



**UNIVERSITE ABDERAHMANE MIRA - BEJAIA
FACULTE DE TECHNOLOGIE**

DEPARTEMENT DES MINES ET GEOLOGIE

Présenté par

M^r DELLA SADDAM HOUSSEYN

M^r KAALOUL OUSSAMA

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

Géologie

Option : Valorisation des Ressources Minérales

Thème

**Caractérisation et valorisation des déchets industrielle de
l'unité « BCR » Ain El Kebira**

Soutenu le 11 /06 /2015 devant le jury composé de:

Président : M^{me} AIT BRAHAM.L

Examineur: M^{me} ATTIL.S

Encadreur: M^{me} BOUZIDI.N

Année Universitaire: 2014-2015

REMERCIEMENT

REMERCIEMENT

Nous remercions le dieu-puissant qui grâce à son aide nous avons pu finir ce modeste travail.

Nous témoignons toute notre gratitude à l'égard de notre promotrice M^{me}. Bouzidi. Pour ses conseils, ses orientations et son aide durant l'encadrement.

À M^{me}. Attil.S pour toute l'aide scientifique et les encouragements qu'elle nous a fournis.

Un grand merci à Mr DJAMAL de laboratoire M-D-C

A M^r.Tamí, opérateur SAA à l'ORGM BOUMERDES

Nous remercions également le directeur, tous les responsables et personnels technique de l'usine B-C-R « La filiale SANIAK» (Ain el Kébira Sétif) pour leurs aides et leur bon accueil au sein de leur organisme.

Tous les enseignants du département mine et géologie

Que ceux et celles qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail ; l'aimable personnel des laboratoires, les ingénieurs et les techniciens... ce trouvent ici remerciés.

Les membres du jury qui auront la bienveillance d'évaluer et critiquer ce travail.

J'adresse enfin toute ma tendresse à la famille DELLA et KAALOU et tous nos proches.

A tout merci

Dédicaces

- *A mes très chers parents.*
- *A mes chers frères et sœurs et tout la famille*
DELLA
- *A mes très chers amis : Abobaker, Razikou, Rayenne, Zakaria, Ahmed, Oussama, M'hammed, Amine, Hakim, A.Benzamia, Mostafa, Mourad, Yaniss, Sofiane, Hichem, Mohammed, lakhdar, Chardoní, Hmida, Abdessetir, djalal, rachid, Rafik, Lwenas, Hadj, Raouf*
- *A tous mes cousins et cousines*
- *A tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cité.*
- *Et à tous ceux que j'aime et m'aime.*

HOUCINE

Dédicaces

Je dédie ce mémoire de fin d'étude à :

A mes très chers parents.

Mes frères : Abd Nassar, Abd Achraf et ma sœur Takwa,

Et la famille Kaaloul et Ben Saadi.

A tous mes amis :

Rafik. Housseyn. Lilia. Hicham. Nassir. Lamda. Abd Madjid.

Hakim. Asma benzamia, Chardoní, Mourad, hmida, Hwassin,

Djallal el dinne, Abd assitir, Noura, Lounes, Stayka.

Et à tous ceux que j'aime et m'aime.

K. Oussama

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les rejets de BCR Ain el Kebira-Sétif

Introduction	2
I. L'activité de traitement de surface.....	2
I.1 Définition.....	2
I.2 Les différents traitements.....	3
I.3 Description d'un atelier de traitement de surface.....	3
I.3.1 Les bains de traitements.....	4
I.3.2 Les bains de rinçage.....	5
I.4 Les espèces et les polluants.....	5
I.4.1 Généralité sur les rejets : déchets et effluents.....	6
I.4.1.1 Définitions.....	6
I.4.1.2 Déchets et effluents induits.....	6
I.4.2 Origine et nature des polluants.....	7
I.4.2.1 Origine des polluants	7
I.4.2.2 Nature des polluants.....	8
I.5 Toxicité des réactifs-impacts sur l'homme et le milieu naturel	10
I.5.1 Evaluation de la toxicité d'une substance.....	10
I.5.2 Les procédés de valorisation.....	13
I.6 Les procédés d'épuration des eaux usées.....	14
I.6.1 Epuration chimique.....	14
I.6.1.1 Oxydation des cyanures (décyanuration).....	15
I.6.1.2 Réduction des chromates.....	15
I.6.1.3 Neutralisation, précipitation et décantation.....	15

I.6.1.4	Déshydratation.....	18
I.6.2	Echange d'ions.....	18
I.6.3	Autres procédés d'épuration.....	20
I.7.	Le traitement des eaux usées dans la filiale SANIAK.....	20
I.7.1	Détoxication des cyanures.....	20
I.7.2	Neutralisation.....	21
I.7.3	Traitement des eaux de rinçage.....	22
I.7.4	Déshydratation des boues.....	22
I.7.5	Le traitement des effluents.....	22
I.8	Valorisation des boues : (Travaux antérieur).....	24
I.8.1	Procédés de traitement des boues d'hydroxydes.....	24
I.9.	L'épuration biologique et les principaux procédés.....	28
I.9.1	La biofiltration.....	29
I.9.2	Les techniques membranaires (ou microfiltration).....	29
I.9.3	Le lagunage.....	30
I.9.4	La digestion anaérobie (ou méthanisation).....	30

Chapitre II : Présentation de la filiale SANIAK-spa

Introduction.....	31
II.1 La filiale SANIAK.....	31
II.1.1 Objectifs de la filiale.....	31
II.1.2 Certification du système.....	32
II.1.3 Certification produit.....	32
II.1.4 Moyens de production.....	32
II.2 Procédés de fabrication.....	33
II.2.1 Fabrication d'articles de robinetterie.....	33

II.2.2 Traitement de surface.....	33
II.2.3 L'atelier de chromage.....	33
II.2.3.1 La matière première destinée a chromage (Laiton Zn39Cu51Pb3)	33
II.2.3.2 structure et composition de l'atelier de chromage.....	34

Chapitre III : Etude expérimentale

Introduction.....	39
III.1 Prélèvement et préparation des échantillons.....	39
III.2. Caractérisations physico-chimiques	39
III.2.1 PH [NF EN 12176].....	39
III.2.2 Conductivité [NF EN 12176].....	40
III.2.3 Taux D'humidité.....	40
III.2.4 Pertes au feu.....	41
III.3 Caractérisation minéralogique.....	41
III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	41
III.3.1.1Principe.....	42
III.3.2 Analyse par Infra-Rouge (IR).....	43
III.3.2.1 Définition.....	43
III.3.2.2 Domaine de l'infrarouge.....	44
III.3.2.3 Intérêt d'un spectre Infra-Rouge (IR).....	44
III.3.2.4 préparation des échantillons.....	45
III.3.2.5 Le principe fonctionnel.....	45
III.3.3 Analyse par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)	46

III.3.3.1 Mise en solution par attaque acide (HF-HClO ₄) minéralisation [NF X 31-147].....	46
III.3.3.2 Avantages et limites de la méthode.....	47
III.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD)....	48
III.3.4.1 Définition.....	48
III.3.4.2 Principe.....	49
III.4 Caractérisation physico-mécanique des briques confectionnées.....	50
III.4.1 Détermination des limites d'Atterberg.....	50
III.4.1.1 Matériels nécessaire	50
III.4.2 Préparation des éprouvettes	53
III.4.3 Méthodes d'analyses techniques.....	54
III.4.3.1 Calcul des pertes en masses et des retraits au séchage et après cuisson.....	54
III.4.3.2 Masse volumique apparente.....	55
III.4.3.3 Détermination du coefficient d'absorption d'eau.....	56
III.4.3.4 détermination de la résistance à la flexion.....	57
III.4.3.5 Détermination de la résistance à la compression.....	58

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 : caractérisation physico-chimiques.....	59
IV.1.1 pH et conductivité électrique.....	59
IV.1.2 L'humidité et Perte au feu (PF).....	60
IV.2 la caractérisation minéralogique.....	61
IV.2.1 caractérisation quantitative (Teneur en éléments minéraux « SAA »).....	61
IV.2.2 Analyse par infrarouge (IR).....	63

IV.2.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	67
IV.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD).....	75

Chapitre V : Elaboration et caractérisation des briques

Introduction	76
V.1 Caractérisation minéralogique de l'argile de (REMILA-BEJAIA).....	77
V.2 Mélanges de matières premières.....	77
V.3 Résultats de la caractérisation physico-mécanique des briques confectionnées...78	
V.3.1 Calcul du domaine de plasticité	78
V.4 Préparation des éprouvettes.....	81
V.5 Méthodes d'analyses techniques.....	83
V.5.1 Caractéristiques de séchage et de cuisson.....	83
V.5.2 Masse volumique apparente.....	87
V.5.3 Détermination du coefficient d'absorption d'eau.....	89
V.5.4 La résistance à la flexion.....	90
V.5.5 La résistance à la compression.....	93
V.6 Analyse par DRX des produits fini.....	97
Conclusion.....	100
Conclusion générale.....	102

Liste de figures

Chapitre I :

Figure I.1 : structure générale d'un atelier de traitement de surface.....	3
Figure I.2 : Différents types de rejets issus des ateliers de traitement de surface.....	7
Figure I.3 : flux de matière générateur de pollution au sein d'un atelier de traitement de surface.....	8
Figure I.4 : la zone d'épuration chimique SANIAK.....	18
Figure I.5 : les fûts de stockage de boues.....	24
Figure I.6 : endroit de stockage de boues.....	24

Chapitre II

Figure II.1 : matière première de la filial SANIAK (Laiton Zn39Cu51Pb3).....	34
Figure II.2 : La chaîne de chromage.....	35
Figure II.3 : la station d'épuration chimique de traitement des eaux.....	38

Chapitre III : ETUDE EXPERIMENTAL.

Figure III.1 : Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.....	43
Figure III.2 : schéma de principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceaux.....	45
Figure III.3 : spectromètre d'absorption atomique.....	47
Figure III.4 : Principe de la spectrométrie d'SAA.....	48
Figure III.5 : thermobalance SETARAM.....	49
Figure III.6 : Classification de l'argile selon l'indice de plasticité.....	50
Figure III.7 : Appareil de Casagrande.....	51
Figure III.8 : Appareil de la résistance à la flexion.....	57
Figure III.9 : Appareil de la résistance à la compression.....	58

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION.

Figure IV.1 : Spectre infrarouge du sable de moulage (S) a l'état naturel.....	63
Figure IV.2 : Spectre Infrarouge du sable de moulage (S) calciné a 600 C°	64
Figure IV.3 : Spectre Infrarouge du la boue hydroxyde (BH) a l'état naturel.....	64
Figure IV.4 : Spectre Infrarouge du la boue hydroxyde (BH) calciné a 600C°	65
Figure IV.5 : Spectre DRX de la boue hydroxyde a l'état naturel.....	67
Figure IV.6 : Spectre DRX de la boue hydroxyde séché a 100 °C.....	68
Figure IV.7 : Spectre DRX de la boue hydroxyde séché a 200 °C.....	68
Figure IV.8 : spectre DRX de la boue hydroxyde calciné a 300 °C.....	69
Figure IV.9 : Spectre DRX de la boue hydroxyde calciné à 400 °C.....	69
Figure IV.10 : Spectre DRX de la boue hydroxyde calciné à 500°C.....	70
Figure IV.11 : Spectre DRX de la boue hydroxyde calciné à 600°C.....	70
Figure IV.12 : Spectre DRX de sable naturel.....	71
Figure IV.13 : Spectre DRX de sable séché à 100°C.....	71
Figure IV.14 : Spectre DRX de sable séché à 200°C.....	72
Figure IV.15 : Spectre DRX de sable calciné à 300°C.....	72
Figure IV.16 : Spectre DRX de sable calciné à 400°C.....	73
Figure IV.17 : Spectre DRX de sable calciné à 500°C.....	73
Figure IV.18 : Spectre DRX de sable calciné à 600°C.....	74
Figure IV.19 : Analyse ATG/ATD de la boue hydroxyde naturel.....	75

Chapitre V : ELABORATION ET CARACTERATION DES BRIQUES

Figure V.1 : Spectre DRX d'argile de REMILA.....	77
Figure V.2 : Photo de la boue naturelle et calcinée.....	78
Figure V.3 : Représentation de la teneur en eau en fonction du nombre de coups.....	79
Figure V.4 : Classification de laboratoire des sols fins.....	80

Figure V.5 : Spécimens des briques confectionnées cuites à 900 °C et à différent pourcentage d'ajouts (0%, 5% et 10%).....	82
Figure V.6 : Spécimens des briques confectionnées cuites à 900°C et à différent pourcentage d'ajouts (15% et 20%).....	83
Figure V.7 : Evolution de la perte en masse en fonction du pourcentage d'ajouts.....	87
Figure V.8 : Coupe transversale d'un échantillon de brique avec ajout (voir les pores).....	88
Figure V.9 : Evolution de la masse volumique en fonction du pourcentage d'ajouts.....	88
Figure V.10 : détermination du coefficient d'absorption d'eau (C%).....	89
Figure V.11 : Evolution du coefficient d'absorption d'eau en fonction du pourcentage d'ajouts.....	90
Figure V.12 : Essai de la résistance à la flexion.....	90
Figure V.13 : résistance à la flexion (MPa) en fonction du pourcentage d'ajouts(%).....	92
Figure V.14 : Essai de la résistance à la compression.....	93
Figure V.15 : Résistance à la compression en fonction du pourcentage d'ajouts.....	96
Figure V.16 : Spectre DRX de la brique avec 0% d'ajouts après cuisson.....	97
Figure V.17 : Spectre DRX de la brique avec 5% d'ajouts après cuisson.....	97
Figure V.18 : Spectre DRX de la brique avec 10% d'ajouts après cuisson.....	98
Figure V.19 : Spectre DRX de la brique avec 15% d'ajouts après cuisson.....	98
Figure V.20 : Spectre DRX de la brique avec 20% d'ajouts après cuisson.....	99

Liste de tableau

Chapitre I

Tableau I.1 : Les différents bains de traitement.....	4
Tableau I.2 : Liste des polluants par type de traitement.....	9
Tableau I.3 : Effet des différentes sur l'homme et sur l'environnement.....	11
Tableau I.4 : pH de précipitation des métaux.....	17
Tableau. I.5 : résultats des analyses des eaux usées traitées. (Avril 2006).....	21
Tableau I.6 : Description succincte des différentes étapes de la détoxification des effluents...	23

Chapitre II

Tableau II.1 : composition de laiton.....	33
Tableau II.2 : Composition des différents bains de chromage.....	36

Chapitre III

Tableau III.1 : Limite admissible au coefficient d'absorption d'eau.....	57
--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 Résultats de mesure du pH.....	59
Tableau IV.2 : Résultats de mesure de la conductivité électrique.....	59
Tableau IV.3 : Résultat du taux d'humidité.....	60
Tableau IV.4 : Résultat de la perte au feu (PF).....	60
Tableau IV.5 : Teneur en éléments minéraux en mg/l.....	61
Tableau IV.6 : Teneur en éléments minéraux dans la masse séchée.....	63
Tableau IV.7 : Traitement des spectres obtenus par Infrarouge.....	65

Chapitre V

Tableau V.1 : Calcul des teneurs en eau en fonction du nombre de coups.....	79
Tableau V.2 : Calcul de la limite de plasticité.....	80

Tableau V.3 : Composition du mélange (Série 01 à 0% de l'ajout).....	81
Tableau V.4 : Composition du mélange (Série 02 à 05% de l'ajout).....	81
Tableau V.5 : Composition du mélange (Série 03 à 10% de l'ajout).....	81
Tableau V.6 : Composition du mélange (Série 04 à 15% de l'ajout).....	82
Tableau V.7 : Composition du mélange (Série 05 à 20% de l'ajout).....	82
Tableau V.8 : caractéristiques de séchage et de cuisson (série 01 à 0% d'ajouts).....	83
Tableau V.9 : Caractéristique de séchage et de cuisson (séries 02 à 5% d'ajouts).....	84
Tableau V.10 : Caractéristique de séchage et de cuisson (séries 03 à 10% d'ajouts).....	84
Tableau V.11 : Caractéristique de séchage et de cuisson (séries 04 à 15% d'ajouts).....	84
Tableau V.12 : Caractéristique de séchage et de cuisson (séries 05 à 20% d'ajouts).....	85
Tableau V.13 : Retrait apparentes des différentes séries d'échantillon et différente jours.....	85
Tableau V.14 : Masses volumiques apparentes des différentes séries d'échantillons.....	87
Tableau V.15 : pourcentage de variation de la masse volumique apparente par rapport à l'échantillon témoin.....	89
Tableau V.16 : coefficient d'absorption d'eau (0% à 20% d'ajouts).....	89
Tableau V.17 : Essai de flexion (série 01 à 0% d'ajouts).....	91
Tableau V.18 : Essai de flexion (série 02 à 5% d'ajouts).....	91
Tableau V.19 : Essai de flexion (série 03 à 10% d'ajouts).....	91
Tableau V.20 : Essai de flexion (série 04 à 15% d'ajouts).....	92
Tableau V.21 : Essai de flexion (série 05 à 20% d'ajouts).....	92
Tableau V.22 : résistance à la compression (NA 5023) et masse volumique (NA 5023) apparente.....	93
Tableau V.23 : Essai à la compression (série 01 à 0% d'ajouts).....	94
Tableau V.24 : Essai à la compression (série 02 à 5% d'ajouts).....	94
Tableau V.25: Essai à la compression (série 03 à 10% d'ajouts).....	94

Tableau V.26 : Essai à la compression (série 04 à 15% d'ajouts).....	95
Tableau V.27 : Essai à la compression (série 05 à 20% d'ajouts).....	95
Tableau V.28 : Récapitulatif de l'essai à la compression de l'ensemble des échantillons.....	95

Liste des abréviations

Termes	Signification
Ex	Exemple
TS	Traitement de surface
M	Métal
M(OH) _n	L'hydroxyde de métal
Z et n, e	Nombres de valence, électron
CET 1	Centre d'enfouissement technique de classe 1
DCO	Demande chimique en oxygène
MES	Matière en suspension
pH	Potentiel d'hydrogène
Orfée	Orfèvreries et éviers de cuisine
BCR	Boulonnerie, coutellerie et robinetterie
Ech	Echantillon
μS.cm ⁻¹	micro-siemens par centimètre
MTD	meilleures techniques disponibles
SAA	spectroscopie d'absorption atomique
DRX	Diffraction par les rayons X
IR	Infrarouge
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATD	Analyse thermo-différentielle
BH	Boue hydroxyde
S	Sable de moulage
PF	La perte au feu
MS	Matières sèches
Mv	Matière volatile

Δm	La perte en poids
W_l	La limite de liquidité
W_p	La limite de plasticité
I_p	indice de plasticité
w	teneur en eau
M-D-C	Matériaux de construction
P_s	la perte en poids au séchage
P_F	la perte au feu
R_t	Retraits totale
M_v	Masse volumique
C	Coefficient d'absorption d'eau
NA	Normes Algériennes
MATET Tourisme.	Ministère d'Aménagement du Territoire d'Environnement et du



INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale :

Durant ces dernières décennies, l'Algérie a connu un développement économique et démographique important. En conséquence une urbanisation galopante et une croissance anarchique de l'industrie a été constaté, ce qui a induit un impact négatif sur l'environnement. De ce fait, le pays affronte aujourd'hui de nombreux problèmes liés à l'industrie et la protection de l'environnement et en particulier le problème de déchets solides industriels dangereux [1].

Les estimations données par le MATET sont alarmantes : la production de ces déchets est estimée à 325 000 tonnes/an tandis que leurs stocks sont évalués à 2.8Mt [2].

Compte tenu de la législation en vigueur et conformément au principe du pollueur payeur défini dans le cadre du Fonds National de l'Environnement et de Dépollution (FEDEP), chaque industriel est responsable de ses déchets produits, et à ce titre, il est tenu de les traiter.

Cependant, le cadre législatif n'est pas encore suffisamment contraignant puisque les industriels préfèrent encore s'acquitter de la taxe de déstockage plutôt que de traiter leurs déchets.

Le traitement de surface est responsable d'une part importante de la pollution industrielle. L'activité génère entre autre des métaux lourds toxiques en mélange (Nickel, Cuivre, Chrome, etc.) que la réglementation impose leur élimination, avant rejet dans le milieu récepteur. La précipitation sous forme d'hydroxydes est le procédé le plus utilisé et donne des résultats satisfaisants aux regards des seuils de rejet actuels [3].

Les déchets générés par cette activité (boues d'hydroxydes polymétalliques) sont classés comme déchets dangereux selon la réglementation Algérienne en vigueur (boues et gâteaux de filtration contenant des substances dangereuses) qui ne sont pas pris en charge (absence de filières de traitement et de stockage).

A cet effet, nous avons dans le présent travail, choisi une méthode de valorisation susceptible de régler cette problématique. Nous nous sommes intéressés aux déchets issus de traitement de surface des pièces en Inox "Chromage" de la filiale SANIAK groupe BCR ou l'entreprise est tenue de payer une taxe d'incitation au déstockage importante sur le volume de boues stockées au niveau du site de production.

Notre travail est divisé en 5 chapitres :

Le chapitre I nous présenterons les généralités sur les rejets de BCR cas de Ain El Kebira , dans la deuxième partie (chapitre II) nous présenterons l'unité de BCR de Ain-El-Kebira, ses procédés de fabrication, les protocoles expérimentaux utilisés dans la caractérisation de son déchet a savoir : les méthodes chimiques d'analyses, les méthode physiques d'analyses et les méthodes de détermination des propriétés intrinsèques sont présents dans le chapitre III, le chapitre IV sera consacré a la présentation des résultats et leurs discussions, le cinquième chapitre parlera sur la valorisation de ces déchets (boue hydroxyde) dans le domaines de la construction (Briques) nous terminons notre travail par une conclusion générale.



CHAPITRE I

Introduction :

En raison de l'utilisation d'un grand nombre de produits chimiques plus au moins toxiques qui justifie l'application d'une réglementation contraignante, imposant de traiter les effluents et d'en éliminer les métaux lourds par précipitation, ainsi que par le type de réactions mises en jeu dans le processus technologique, les ateliers de traitement de surface constituent un des secteurs industriels les plus polluants, Le poids et l'intérêt du traitement et revêtement de surfaces dans notre économie sont liés à plusieurs caractéristiques particulières de ce secteur.

Ce premier chapitre a pour objectifs de montrer, d'une part, l'étendue des problèmes liés à cette activité en termes d'effluents toxiques et d'autre part de faire le point sur les différentes méthodes de traitement des eaux usées liées à cette activité.

I. L'activité de traitement de surface :

I.1 Définition:

L'activité de traitement de revêtement des métaux regroupe plusieurs familles.

Les plus importantes, en terme de chiffre d'affaires, sont les revêtements électrolytiques, la peinture laquage, la galvanisation, les traitements thermiques et thermochimiques et l'anodisation. D'autres procédés sont utilisés comme la projection thermique, l'émaillage façon, les traitements par dépôt sous vide et par impact.

En résumé, il s'agit de l'ensemble des opérations, de nature physique, chimique ou électrochimiques, permettant la modification de la surface d'une pièce métallique (ou en plastique et autre matériau) en vue d'obtenir une protection contre la corrosion, une amélioration des caractéristiques physiques (recherche d'une dureté superficielle et/ou d'un coefficient de frottement approprié) ou une amélioration de l'aspect.

Certaines opérations (de traitement de surface) sont plus fréquemment effectuées que d'autres. Ainsi l'anticorrosion représente elle seule 40% des opérations contres 20% pour l'usure. Les opérations de traitements de surface visent aussi à mettre en beauté des supports en leur donnant l'éclat de la métallisation. Ces nouvelles générations de traitement résultent autant la réflexion marketing que de la recherche industrielle [4].

I.2 Les différents traitements:

Ils sont regroupés en cinq familles essentielles :

- Les traitements par voie aqueuse (ex : dépôt électrolytique) et voie sèche (ex : dépôt physiques en phase vapeur).
- Les traitements de conversion (ex : oxydation anodique)
- Les peintures.
- Les traitements thermochimiques (traitement à haute température)
- Les traitements mécanique (ex : grenaillage) [5].

I.3 Description d'un atelier de traitement de surface :

Les ateliers de traitement de surface sont composés de suites de cuves dormant des chaînes de production (Figure I.1). Ces dernières correspondent soit à des bains de traitement soit à des bains de rinçage. Les pièces subissent donc une succession de trempages dans des bains de traitement et des bains de rinçages afin de subir le traitement désiré.

L'enchaînement nécessaire au traitement complet d'une pièce constitue une gamme de production.

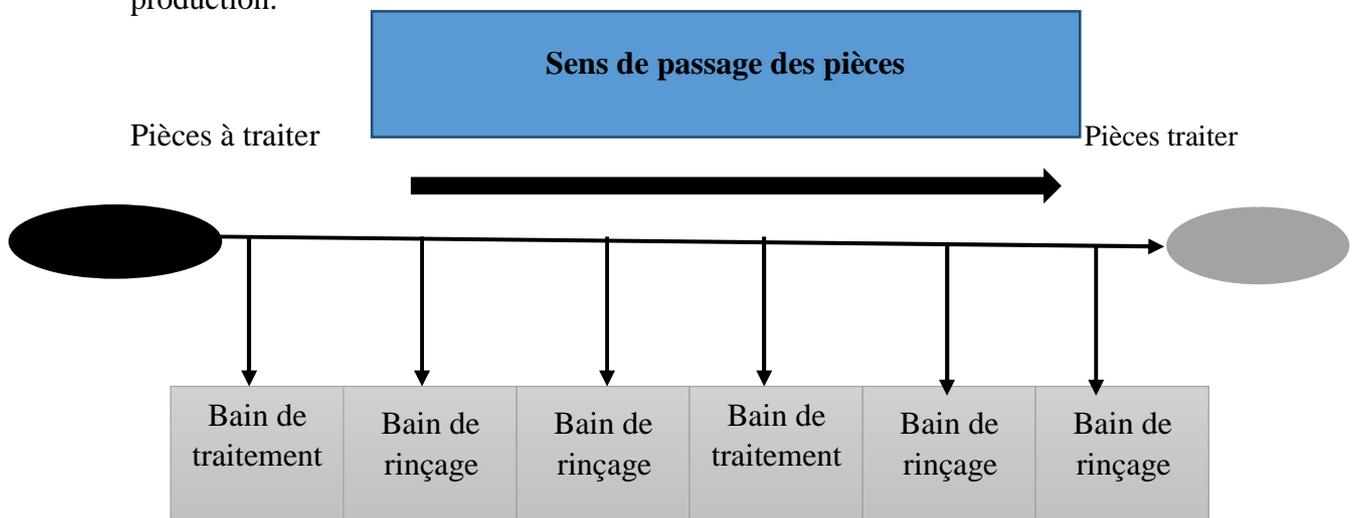


Figure I.1 : structure générale d'un atelier de traitement de surface [6].

Le passage d'un bain à un autre s'effectue à l'aide de différents systèmes de manipulation :

- Le cadre, support sur lequel les pièces sont suspendues. Il est surtout utilisé pour des pièces volumineuses et/ou fragiles.

- Le tonneau, récipient souvent octogonal fermé et mis en rotation. Il est surtout utilisé pour des pièces de petite ou de moyenne taille supportant les frottements dus aux brassages.
- Le panier, récipient clos qui passe d'un bain à un autre sans rotation. Il est utilisé surtout pour les pièces de petite ou de moyenne tailles supportant les frottements (mouvement possible).

Ces systèmes sont manipulés soit manuellement, soit à l'aide de portants guidés automatiquement qui descendent et remontent les pièces des bains puis les font passer d'un bain à l'autre.

I.3.1 Les bains de traitements :

Ils permettent de modifier l'état de surface de la pièce par l'action de différents réactifs en phase aqueuse. Un atelier de traitement de surface est souvent composé de plusieurs types de bains. Nous distinguons les opérations éliminant les éléments gênant et des opérations ajoutant des éléments spécifiques, les premières précèdent généralement les secondes, les deuxièmes sont essentiellement des opérations de dépôt ou de conversion dans le but de communiquer à la pièce des fonctions qu'elle ne possède pas spontanément [7].

Tableau I.1 : Les différents bains de traitement [6].

Classe de traitement	Type de traitement	Propriétés - description
Prétraitement et inter traitement	Dégraissage	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Permet de nettoyer la pièce de toutes traces de graisse ou d'huile afin de la préparer à l'opération suivante. ✓ Agit à l'aide de solvants organiques ou aqueux. ✓ Dégraissage électrolytique, chimique ou par ultrasons.
	Décapage	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Agit par dissolution chimique de la surface de la pièce métallique. ✓ Agit à l'aide d'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique ou fluorhydrique
	Démétallisation	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Permet d'éliminer la couche superficielle de métal sur la pièce. ✓ Traitement chimique ou électrolytique.

	Neutralisation	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Permet de stopper la réaction chimique après traitement. ✓ S'effectue en milieu acide ou basique.
Revêtement de surface	Argenture, dorure, cadmiage, etc.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Revêtements chimiques par utilisation de solutions métalliques acides ou basiques. ✓ Revêtements électrolytiques par réactions de réduction d'un cation métallique $M^{z+} + ze^{-} \longrightarrow M$
Traitement de conversion	Anodisation, Phosphatation, cimentation, Nitruration, etc.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Agit sur la modification physico-chimique de la couche superficielle de la pièce. ✓ Traitements électrolytique, chimique, thermo-chimique ou thermique.

I.3.2 Les bains de rinçage :

Les pièces et leurs supports sont rincés après chaque étape de traitement. Les eaux de rinçages contiennent sous forme diluée les constituants du bain de traitement situé en amont de rinçage [8].

Les bains de rinçage ont différents objectifs :

- Rendre la surface de la pièce propre et apte à être traitée par les produits chimiques de l'opération suivante,
- Diluer le film de liquide polluant entourant la pièce après un bain de traitement afin de limiter la pollution du bain suivant par des produits incompatibles en provenance du bain précédent,
- Arrêter l'effet chimique des produits sur la surface de la pièce afin de rendre la pièce manipulable [6].

I.4 Les espèces et les polluants

Les ateliers de traitement de surface sont consommateurs de grandes quantités de réactifs (produits chimiques) souvent toxiques pour l'homme et le milieu naturel. Malgré les moyens de dépollution mis en jeu, ils sont à l'origine d'une pollution industrielle toxique sous forme liquide, solide et gazeuse. Remis dans un contexte global, la pollution d'origine industrielle représente 20% de la pollution aqueuse totale. Sur ce total, la part due aux traitements de surface ne représente donc que 6% à

8%. Ce chiffre est en constante diminution depuis quelques années notamment grâce aux réglementations et aux techniques de dépollution mises en place.

Remarque : Une ambiguïté persiste sur la nature de la pollution prise en compte dans ces chiffres. En effet, aucune précision n'est apportée dans la littérature sur la composition de la pollution aqueuse d'origine industrielle et celle due à l'activité du traitement de surface. La comparaison que nous effectuons doit donc être utilisée avec beaucoup de précautions.

I.4.1 Généralité sur les rejets : déchets et effluents

I.4.1.1 Définitions :

La notion de déchet est très différente suivant l'approche que l'on adopte (réglementaire, environnementale, économique ou fonctionnelle) [9]. Nous considérons, dans notre approche générale du déchet, l'approche réglementaire française qui définit le déchet comme << tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destiné à l'abandon>>[10].

Une distinction toute particulière est faite concernant les rejets liquides et gazeux que l'on définit comme <<*effluents*>> lorsqu'ils sont plus ou moins pollués en sortie de processus industriel et avant traitement ou valorisation [11].

Deux modes de traitements de déchets et des effluents peuvent être choisis :

- **En externe :** s'il est effectué à l'extérieur de l'entreprise c'est-à-dire le producteur de déchets fait appel à une entreprise spécialisé.
- **En interne :** s'il est effectué directement sur le site de production de déchet [6].

I.4.1.2 Déchets et effluents induits :

En général, un atelier e traitement de surface est composé d'une chaine de production et d'une ou plusieurs installations de traitement des eaux usées. Cette composition entraine différents types de rejets qui nous ont amené à différencier la notion de déchet de la notion d'effluent.

- Les rejets liquides et gazeux traités ou non en sortie d'atelier et rejetés dans le milieu naturel sont appelés effluents.
- Les rejets solides ou liquides, non rejetés dans le milieu naturel mais envoyés soit en centre de traitement agréé, soit en centre d'enfouissement technique de classe 1 (CET 1) sont désignés comme déchets liquides ou solides [6].

Afin d'illustrer ces définitions, les différents types de rejets sont illustrés sur la figure I.2.

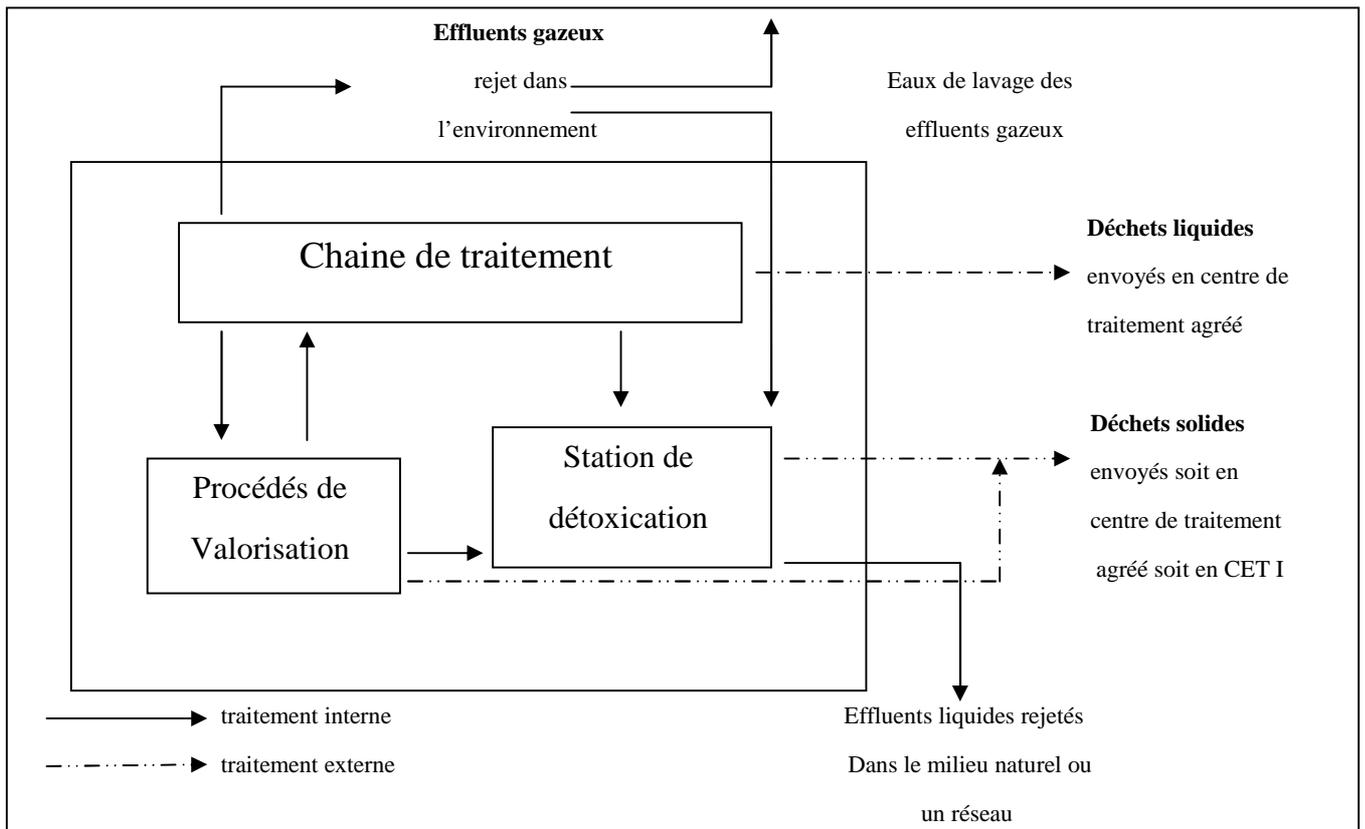


Figure I.2 : Différents types de rejets issus des ateliers de traitement de surface [6].

I.4.2 Origine et nature des polluants :

I.4.2.1 Origine des polluants :

Les différentes sources potentielles de pollution sont énumérées ci-dessous :

❖ Entretien des bains :

Les bains doivent être entretenus, ce qui génère des produits polluants, lorsque ces bains sont utilisés ils doivent être renouvelés ou traités.

❖ Gaz d'aspiration :

Certains bains de traitement peuvent contenir de substances volatiles et peuvent donc libérer des gaz toxiques.

❖ **Sols et installations annexes :**

Les sols reçoivent les égouttages, projections et fuites accidentelles, lorsqu'ils sont lavés, les eaux de lavage sont polluées.

❖ **Eluant :**

Lorsque le procédé d'épuration sur les résines est pratiqué, les éluant de génération sont chargés en polluants qu'il faut traiter.

Les différents flux de pollution sont portés sur la figure I.3, ci-dessous :

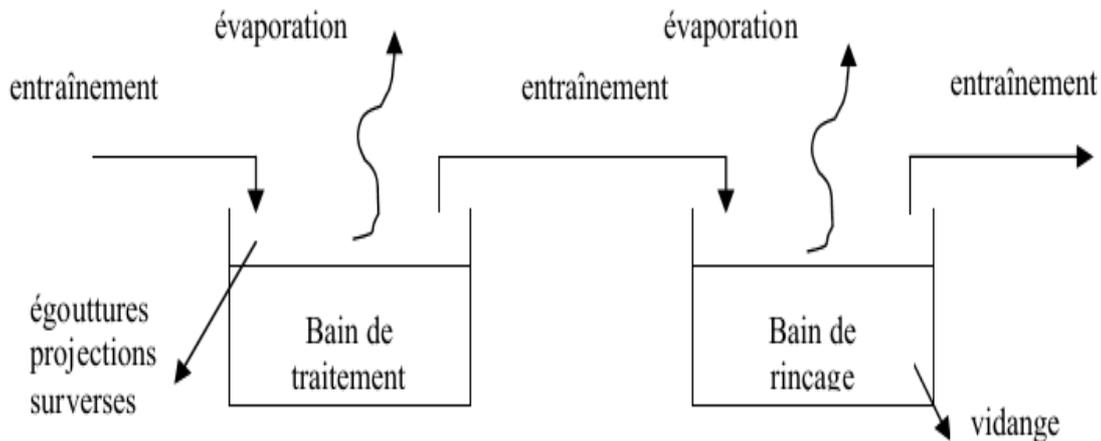


Figure 1.3 : flux de matière générateur de pollution au sein d'un atelier de traitement de surface.

I.4.2.2 Nature des polluants :

Tous les bains utilisés pour ces opérations comportent dans leur composition, des produits plus au moins toxiques, certains d'entre eux sont absolument nécessaires (métaux lourds) pour réaliser les dépôts métalliques par exemple, d'autres sont quasiment indispensables pour conférer des propriétés particulières aux dépôts ou permettre le traitement de certains substrats (cyanure, les additifs organiques, etc.).

Les différents types de polluants engendrés, sont cités dans le tableau I.2, ci-après :

Tableau I.2 : Liste des polluants par type de traitement [8].

	Précipitation			Traitements	Opérations après traitements
Nature des polluants potentiels	Dégraissage	Décapage	Polissage	Métaux lourds Chrome VI Cyanures Phosphore Fluorures Acidité et Alcalinité DCO	Chrome VI Acidité Métaux lourds Alcalinité et cyanures phosphore
	Alcalinité Cyanures Métaux lourds Hydrocarbures DCO Phosphore MES	Acidité ou alcalinité Métaux lourds Fluorures Phosphore Mes	Acidité Phosphore Chrome VI Métaux lourds DCO		
Commentaires	Les bains de dégraissage chimique et électrolytiques sont alcalins et peuvent contenir diverses substances polluantes dont des cyanures pour certains dégraissages électrolytiques	Bains généralement fortement acides, en fonctionnement ils se chargent des métaux lourds provenant des pièces traitées.	Les polissages électrolytiques et chimiques sont réalisés dans des solutions acides qui peuvent contenir des polluants tels que le chrome VI et les métaux lourds.	Bains contiennent des substances polluantes telles que : les ions métalliques. Complexant (dont les cyanures), acidité et alcalinité, additifs et sels jouent le rôle d'électrolytes support ou de tampon PH.	Les bains de passivation sont acides et contiennent en général du chrome VI. Les dépôts non conformes sont éliminés <<strippés>> dans des solutions en général acides ou parfois alcalines voire cyanurées.

Les espèces chimiques utilisées pour les opérations de traitement se retrouvant par la suite dans les eaux polluées en sortie de la chaîne de production sont :

Les acides, les bases, les matières organiques (huiles, graisses, mouillant, etc.), les métaux (nickel, chrome, argent, fer, silicium, carbone, manganèse, soufre, etc.) les cyanures ou dérivés (CN⁻, SCN), les fluorures, les matières organo-halogénés (huiles

chlorées, solvants de dégraissage), les matières phosphorées, les matières azotées (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-), les autres sels (chlorure, sulfate, potassium, calcium, etc.) [6].

La majorité de ces produits ont un caractère toxique pour l'homme et pour l'environnement que nous allons détailler dans le paragraphe ci-après :

I.5 Toxicité des réactifs-impacts sur l'homme et le milieu naturel :

Elle désigne une substance naturelle ou de synthèse, minérale ou organique, que l'homme introduit dans un biotope donné dont elle était absente ou encore dont il modifie et augmente les teneurs lorsqu'elle est spontanément présente. Ces substances, pouvant être absorbées par voie foliaire ou racinaire chez les plantes, par inhalation, ingestion ou contact chez les animaux, présentent une nocivité pour les êtres vivants en provoquant une intoxication des organismes affectés en perturbant telle ou telle fonction vitale et en pouvant entraîner la mort [12].

Les êtres vivants présentent des troubles physiologiques variés selon les quantités absorbées et la durée d'exposition à une substance toxique. On peut donc définir trois types de toxicité :

- i) **Toxicité aiguë** : provoquant la mort ou de très graves troubles physiologiques après un court délai suite à l'absorption d'une dose assez importante ;
- ii) **Toxicité subaiguë ou sublétale** : Une proportion significative de la population peut survivre à l'intoxication même si tous les individus présentent des signes cliniques découlant de l'absorption ;
- iii) **Toxicité à long terme ou chronique** : L'exposition de très faibles concentrations des substances polluantes, dont la répétition d'effets cumulatifs finit par provoquer des troubles plus insidieux [13].

I.5.1 Evaluation de la toxicité d'une substance :

Le degré de résistance des organismes vivants à une substance nocive est évalué à l'aide de tests toxicologiques. Les mécanismes d'action d'un composé chimique sur un organisme vivant sont liés à sa spéciation, c'est-à-dire aux formes chimiques sous lesquelles il se présente. La spécification d'un composé est fonction des propriétés physicochimiques sous du milieu tel PH et les conditions d'oxydoréduction. On détermine le potentiel toxique d'une telle substance en caractérisant son action auprès

d'une population. L'estimation de la mortalité provoquée par une substance toxique dans des conditions expérimentales standardisées sur un échantillon d'une population d'une espèce de référence permet l'évaluation des diverses formes de toxicité du composé toxique donné. Plusieurs types d'essais visant à évaluer la toxicité aiguë, sublétales et chroniques existent. Cependant, la durée actuelle de la plus part des tests (96 heures) permet surtout de déterminer la toxicité aiguë et sublétales [13].

Avant d'énumérer les différents effets de chaque produit (tableau I.3), il est nécessaire de rappeler certaines notions [6] :

Effet tératogène : qui produit des malformations chez l'embryon.

Effet cancérogène ou cancérigène : une substance est cancérogène si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, en petites quantités elle peut produire un cancer ou une augmentation de la fréquence.

Effet mutagène : toute substance ou préparation qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée peut produire des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence.

Bioaccumulation : accumulation de substance toxique dans les organismes vivants.

Les différents effets de chaque produit, sont énumérés dans le tableau I.3 suivant :

Tableau I.3 : Effet des différentes sur l'homme et sur l'environnement [14] :

Espèces chimiques	Forme	Effet écologique	Effets possible sur l'homme
Argent	<ul style="list-style-type: none"> • Insoluble • Soluble • Colloïdale 	Toxicité aiguë fort à c > 0,1 mg/l	Intoxication chronique Trouble digestif Coloration de la peau Décoloration de la peau et des ongles
Aluminium	<ul style="list-style-type: none"> • Insoluble • Soluble • Colloïdale 		Bioaccumulation (cœur, cerveau) Cardiomyopathie Encéphalopathie Démence sénile
Cadmium	En suspension Dissous sous forme ionique libre ou complexe	Toxicité aiguë sur les organismes et les algues à partir de 0,1 mg/l Accumulation dans la chaîne trophique	Toxicité aiguë Cumulatif Atteintes rénales Troubles hépato-digestifs Trouble sanguins Déformations osseuses

			(fissuration) Troubles nerveux (paralysie) Inhibiteur des réactions liées à la respiration et aux systèmes enzymatiques.
Chrome	En suspension $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Dissous, Cr^{VI} présent sous la forme ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{CrO}_3\dots$).		CrO_3 : -Inhibiteur des réactions liées à la respiration. Agent mutagène modifiant les bases de l'ADN. -Ralentissement de croissance, atteintes hépatique et rénale.
Cuivre	En suspension Dissous (Cu^+ et Cu^{+2}) complexé	Toxique à des doses inférieures au mg/l Diminution de l'activité photosynthétique Altération des branchies des poissons, retard dans leur ponte	Gastro-entérites. Cirrhose du foie Nécroses Scléroses
Nickel	En suspension Dissous ionique Complexes (cyanuré, EDTA)	Toxicité pour des doses de 1mg/l chez les algues et poissons Effet sur la reproduction	Effet cancérigène et tératogène Effet mutagène Toxicité aiguë (troubles digestifs, céphalées, asthénie). Toxicité chronique (allergène pour la peau, asthme, rhinite, urticaire,...)
Plomb	En suspension Dissous Pb^{+2}	Toxicité aiguë dès 0,1mg/l. Concentration dans la chaîne alimentaire. Saturnisme chez les oiseaux	Bioaccumulation. Saturnismes (atteinte neurophysiologique, troubles rénaux cardio-vasculaire). Hématopoïétique.
Etain	En suspension (oxydes). Organostannique Dissous (Sn^{+4} et Sn^{+2})		Atteinte possible du système nerveux
Zinc	Insoluble (hydroxyde). Soluble (amines, EDTA) Colloïdal	Toxicité aiguë pour le milieu aquatique à partir de quelques mg/l. Perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien	Atteinte du système nerveux. ZnCl_2 : irritation des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales, ulcérations cutanées. ZnO : eczémas, fièvres, lésions pulmonaires à forte dose.
Cyanures	Composées chimiques ayant comme radical CN^-	La dose toxique varie de 0,01 à quelques mg/l suivant la forme	Toxicité aiguë (mort ou arrêt respiratoire). Toxicité chronique

	associé à un métal (fer, cuivre, nickel, zinc, cadmium, or)	NaCN et KCN sont inhibiteur du transfert de l'oxygène du sang dans les tissus chez les poissons. Au contact d'un acide dégage un gaz très toxique et mortel.	(céphalées, vertiges, angoisses, anorexie,...). Empêche la fixation de l'oxygène ; atteint le système nerveux central puis paralyse les centres respiratoires. Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
Acides et bases		Limite le développement de la flore aquatique	Modification du métabolisme des êtres vivants. Déshydratation des tissus.

I.5.2 Les procédés de valorisation

Les procédés de valorisation ont pour objet de limiter les quantités de déchets produits soit par extraction de la part active de l'effluent, soit par élimination du contaminant et régénération ou recyclage du flux. La quantité d'espèces chimiques arrivant en station d'épuration physico-chimique sera moins importante ce qui d'une part favorisera son fonctionnement et d'autre part diminuera la quantité de boues produites. Ces technologies sont donc à envisager en priorité avant tout traitement physico-chimique.

Il existe différents types de procédés de valorisation qui peuvent être incorporés directement dans l'atelier de production au niveau de la chaîne de traitement de surface. Ces technologies sont souvent apposées sur les baignoires statiques ou courants ou entre les baignoires de traitement et les baignoires de rinçage.

Les procédés les plus fréquemment utilisés pour la valorisation des effluents de traitement de surface sont regroupés en plusieurs catégories.

• Les techniques électriques

- Electrolyse simple

• Les techniques électromembranaires

- Electrodialyse
- Electrolyse à membrane
- Electro-électrodialyse

• Les techniques membranaires

- les techniques de filtration
- ultrafiltration
- microfiltration
- nanofiltration
- l'osmose inverse

• Procédés d'échanges

- résines échangeuses d'ions
- résines adsorbantes

• Autres procédés

- centrifugation
- extraction liquide/liquide
- évaporation
- séparateur gravitaire
- etc... [6].

I.6 Les procédés d'épuration des eaux usées :

Pour que les eaux de rejet soient conformes, il faut éliminer les espèces toxiques qu'elles contiennent et séparer les matières décantables.

Les procédés d'épuration les plus utilisés sans le cadre de traitement de surface sont :

L'épuration chimique et l'échange d'ions :

I.6.1 Epuration chimique :

Les eaux sont traitées chimiquement au moyen des traitements suivants :

1. Oxydation des cyanures.
2. Réduction des chromates.
3. Neutralisation, précipitation des métaux lourds et décantation.

4. Déshydratation [8].

I.6.1.1 Oxydation des cyanures (décyanuration) :

C'est la réaction qui permet d'oxyder les cyanures en cyanates, le plus souvent par chloration alcaline par l'hypochlorite de sodium. L'oxydation est également possible par des permanganates, l'acide persulfurique (acide de Caro), le peroxyde d'hydrogène ou par ozonation.

I.6.1.2 Réduction des chromates :

La déchromatation consiste en la réduction en milieu acide du chrome VI en chrome III beaucoup moins toxique. Le réducteur le plus utilisé est le bisulfite de sodium.

D'autres réducteurs peuvent être utilisés [5] :

- L'anhydride sulfureux (SO_2)
- Le sulfite de sodium (Na_2SO_3)
- L'hyposulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)
- L'hydrosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

I.6.1.3 Neutralisation, précipitation et décantation :

A/ La neutralisation :

Cette étape a pour objectif :

- * De ramener l'effluent acide ou basique dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur ($6,5 < \text{PH} < 8,5$) [15], car si le pH est en dehors de la zone autorisée, nous avons le risque d'avoir des teneurs élevée de métaux en solution.
- * De transformer les métaux lourds solubles en composés insolubles ce qui permet leur élimination par décantation, sédimentation ou éventuellement filtration [8].
- * D'éliminer certains anions (phosphates, sulfates, fluorures) [6].

Après neutralisation, les ions des métaux initialement en solution, se trouvent sous forme insoluble [8].

B/ La précipitation :

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles [16-20]. Soixante-quinze pour cents 75% des usines d'électroplacage emploient la précipitation en tant qu'hydroxydes, carbonates ou sulfures [17].

La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. Les métaux concernés sont : Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn.

La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux (CaO ou Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, NaOH et NH₄OH selon la réaction générale suivante :



Le principe de base de la précipitation des métaux en prenant pour exemple l'utilisation de l'hydroxyde de sodium pour l'enlèvement de métaux en présence de chlorure [19].

Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaité, est le traitement à la chaux, pour sa relative simplicité et le faible coût du produit. Les métaux solubles se préparent et se concentrent sous forme d'hydroxydes métalliques insoluble.

La plupart des métaux d'intérêt (cobalt, cuivre cadmium, nickel, manganèse, etc.) précipitent à un pH > 6-7, permettant une certaine séparation du fer ferrique qui précipite à un pH < 5. [8-24,25]

Certaines limitations existent cependant pour la précipitation par formation d'hydroxydes [19].

- Les précipités d'hydroxydes tendant à se rompre si le pH de la solution change.
- L'élimination des métaux par précipitation des hydroxydes dans un mélange peut être difficile dans certains cas puisque la solubilité minimale des différents métaux se trouve à des différentes valeurs de pH.
- La présence d'agents complexant inhibe l'élimination des métaux.

- Les cyanures interfèrent avec l'enlèvement des métaux.
- Le chrome de valence six n'est pas récupérable.

Les pH de précipitation des principaux métaux sont répertoriés dans le tableau ci-après :

Tableau I.4 : pH de précipitation des métaux. [8]

Ion	Début de précipitation à pH=	Précipitation quantitative à pH=	Redissolution à pH=	Précipitation (1)	Valeur de base pour la précipitation quantitative (2) mg/l
Fe ³⁺	2,8	3,5	-	NKS	2
Sn ²⁺	3,9	Colloïdal	10,6	N	-
Al ³⁺	4,3	4,8	8,5	NKS	2
Cr ³⁺	5,5	6,3-6,5	9,2	NS	2
	5,5	6,3-6,5	-	K	
Cu ²⁺	5,8	7,5	-	NK	1
	5,8	8,5	-	S	
Zn ²⁺	7,6	8,3	>11	N	3
	7,6	8,3	-	K	
	7,6	7,9	>11	S	
Ni ²⁺	7,8	9,3	-	NKS	3
Pb ²⁺	7,0	9,5	-	NK	1
	5,5	6,5	9,0 colloïdal	S	
Cd ²⁺	9,1	9,5-9,8	-	NK	3
	7,0	7,2	-	S	
Ag ⁺	9,5	Colloïdal		N	
	9,25			S	-

(1)N = lessive de soude, K=chaux, S=carbonate de sodium (2) Encore en solution

C/ Décantation :

Les composés insolubles qui constituent les boues sont séparés par l'action de la pesanteur sur les particules.

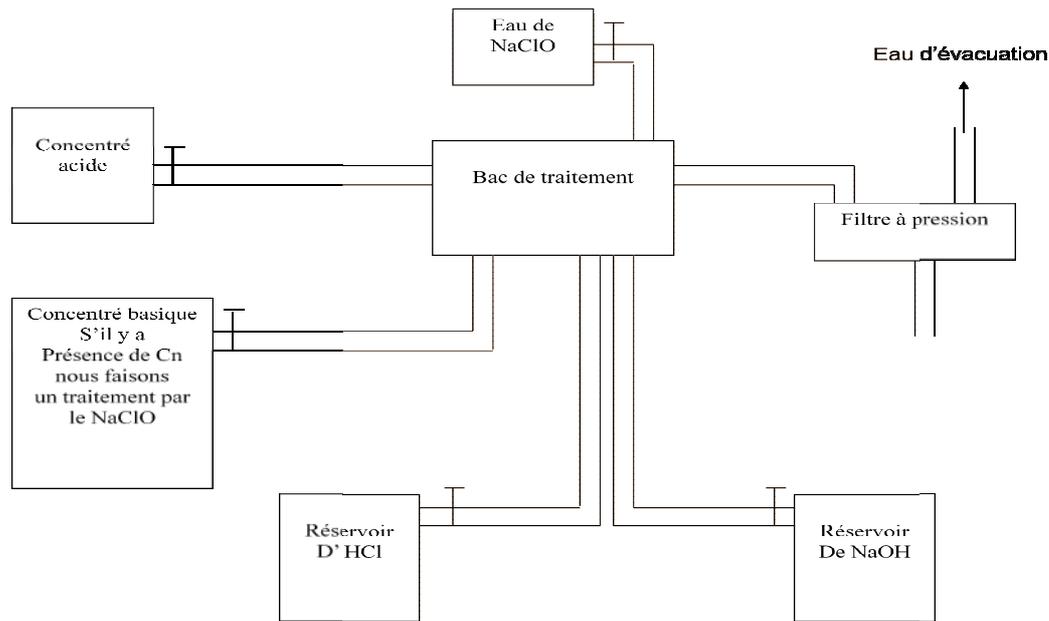


Figure I.4 : la zone d'épuration chimique SANIAK [17].

I.6.1.4 Déshydratation :

La déshydratation s'opère par voie naturelle (soleil) ou par voie mécanique (filtration sous pression) [20].

Le traitement par filtre presse de la boue d'hydroxyde de métal à des pressions avoisinant les 15 bars peut engendrer un gâteau de filtration final comportant 15 à 35% de solides [21].

I.6.2 Echange d'ions :

Les métaux concernés sont : Cd, Cr(VI), Cu, Pb, Hg, Ni, Se et Zn.

Les résines échangeuses d'ions sont souvent utilisées pour l'adoucissement de l'eau avant son utilisation dans les ateliers de traitement de surface, elles peuvent être mise en œuvre pour traiter les eaux de rinçage avant recyclage. Elles permettent de piéger sélectivement certains métaux et éléments minéraux.

Elles se caractérisent par la capacité d'échange exprimée en équivalent par litre de résine. Celle-ci se sature progressivement avec le passage de l'effluent à traiter à travers la résine (mise en œuvre sous forme de média filtrant). Un cycle de régénération est donc nécessaire pour rétablir la capacité initiale. Les eaux de régénération (acide ou basique) sont éliminées en centre de traitement [22].

Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est-à-dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises [23].

Dans le cadre de traitement de surface, les eaux cyanurées et alcalines sont recyclées après passage :

- Sur un échangeur de cations fortement acide qui fixe tous les cations libres (Na^+ , Ca^{2+}), mais pas les métaux lourds impliqués dans les complexes cyanurés stables.
- Puis sur un échangeur d'anion moyennement basiques qui retient les complexes cyanurés ($\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ etc.),
- Enfin sur un échangeur d'anion fortement basique qui retient tous les autres anions (CN^- , CO_3^{3-}).

Les eaux **acides et chromatées** sont recyclées après passage :

- Sur un échangeur de cations fortement acide qui retient tous les cations métalliques (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+})
- Sur un échangeur d'anions moyennement basique qui retient les anions d'acides forts (Cr^{VI} , SO_4^{2-} , Cl^- etc.).

Les ions polluants sont piégés sur les échangeurs et l'eau épurée réutilisée (comme eau de rinçage par exemple) [8].

Les résines échangeuses d'ions sont employées pour éliminer et recycler les métaux des eaux résiduaires générés par les industries de traitement de surface, des engrais et des pigments avec des taux d'éliminations supérieurs à 90% [18].

La technique des résines échangeuses d'ions est économiquement avantageuse dans le traitement des solutions faiblement concentrées (<1 mg/l). Au-delà de cette limite, il faut s'orienter vers les procédés d'osmose inverse ou l'électrodialyse [18].

Le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions diluées en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues.

La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté [6].

I.6.3 Autres procédés d'épuration :

Nous pouvons citer les procédés suivants, qui sont cependant les moins répandus :

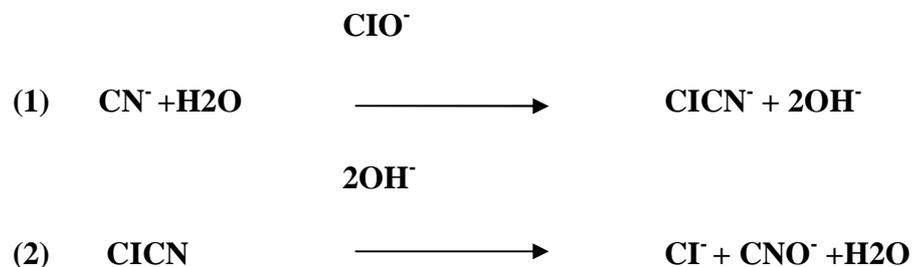
- L'électrolyse et l'électrodialyse [24].
- L'électro-électrodialyse, l'ultrafiltration et l'évaporation [6].
- L'osmose inverse [25].

I.7. Le traitement des eaux usées dans la filiale SANIAK :

L'épuration des eaux usées est réalisée conformément aux procédés classiques de traitement des eaux résiduaires de traitement de surface « Epuration chimique et l'échange d'ions » avec l'utilisation de l'hypochlorite de sodium comme agent de neutralisation des cyanures selon les étapes suivantes :

I.7.1 Détoxication des cyanures [6] :

La réaction s'effectue les deux étapes :



La réaction globale est alors ;



En un excès d'oxydant, les cyanates formés (CNO^-) sont transformés en carbonates et en Azote, inoffensifs.

La réaction chimique est quasiment instantanée pour un $\text{pH} > 12$.

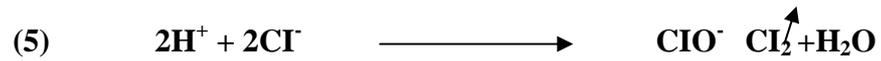
Elle diminue rapidement lorsque le pH diminue (seuil critique $\approx 10,5$). Au-dessous de ce pH, le chlorure de cyanogène va se former (très toxique et stable).

Finalement intervient l'hydrolyse en carbonates d'ammonium.



Remarque:

Un excès d'eau de l'hypochlorite de sodium peut engendrer une réaction avec l'acide chlorhydrique au moment de la neutralisation suivent la réaction ci-dessous :



L'oxydation total des cyanures (CN⁻) est indiquée par la sonde « redox » située au niveau de l'armoire de commande de l'installation, son principe de mesure est basée sur le changement du potentiel du a la transformation CN⁻/CNO⁻ en plus du contrôle par sonde de la destruction presque des cyanures, le laboratoire effectue un contrôle qualitatif de l'absence ou de la présence des cyanures [33].

I.7.2 Neutralisation

Une fois l'oxydation des cyanures terminée, la solution résultante est neutralisée par l'ajout de contenu du bac acide puis éventuellement par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH 7.

Les eaux usées traitées répondant aux exigences réglementaires [15] comme l'affirment les résultants des analyses (**tableau. II.4**) et sont rejetées directement dans le milieu naturel.

Tableau. I.5 : résultats des analyses des eaux usées traitées. (Avril 2006)

Elément a contrôlé	Limite réglementaire (Norme [16])	résultats des analyses
Température C°	30	26.9
pH	5,5-8,5	7.57
CN mg/l	0.1	0.009
Cr mg/l	0,5	0.01
Cu mg/l	0,5	0.01
Zn mg/l	3	0,17
P mg/l	10	0,52
Fe mg/l	5	0.00
Ni mg/l	0,5	0,013

DCO mg/l	120	12
MES mg/l	30	08
DBO ₅	35	9.04

I.7.3 Traitement des eaux de rinçage

L'échange d'ions est bien adapté à la régénération en continu des eaux de bains de rinçage.

Les eaux de régénération des échangeurs d'ions sont reliées directement à la station d'épuration chimique.

I.7.4 Déshydratation des boues

La neutralisation des eaux après décyanuration conduit à la formation des boues dites physico-chimique, qui renferment la quasi-totalité de la pollution particulaire et colloïdale enlevée à l'eau, ainsi que les quantités de réactions ajoutés qui se retrouvent dans les boues sous forme d'hydroxydes métalliques ou de précipités minéraux (carbonates, phosphates , etc.).

Ces boues vont subir une déshydratation mécanique par un filtre dans l'objectif est:

- La séparation des phases (solide, liquide).
- L'augmentation de la siccité des gâteaux de filtration, permettant leur autocombustibilité en incinération.
- De faire aux exigences plus sévères de mise en décharge [27].

I.7.5 Le traitement des effluents

La détoxification des effluents par procédés physico-chimiques est le type de traitement le plus répandu. Il peut intervenir soit seul soit en complément d'un traitement par procédés de valorisation. Les techniques de détoxification bien connues dans le milieu de la chimie et du traitement de surface présentent néanmoins quelques inconvénients

➤ **Avantage :**

- Bonne connaissance des procédés.
- Simplicité des procédés.

- Bonne adaptabilité des traitements.

➤ **Inconvénient :**

- production de boues qui entraîne des coûts d'élimination.
- consommation importante de réactifs (coûts).
- perte de matière première.
- difficulté de traiter des bains complexes (réglage des systèmes difficile lors d'effluents de compositions variées) [6].

Tableau I.6 : Description succincte des différentes étapes de la détoxification des effluents.

Etapes de la Détoxification	Objectifs	Réactifs les plus couramment utilisés	Produits obtenus
Décyanuration	Destruction des cyanures par oxydation	<ul style="list-style-type: none"> • Hypochlorite de sodium (eau de javel) NaClO, • Acide persulfurique (acide de Caro) H₂SO₄, • peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) 	<ul style="list-style-type: none"> • CNO⁻ • CO₂, NH₃ • CNO⁻
Déchromatation	Réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent.	<ul style="list-style-type: none"> • Bisulfite de sodium Na₂SO₃, • Anhydride sulfureux SO₂, 	• Cr ₂ (SO ₄) ₃
Dénitrification	Destruction par oxydation	<ul style="list-style-type: none"> • Hypochlorite de sodium (eau de javel) NaClO, • Acide persulfurique (acide de Caro) H₂SO₄, 	• NO ₃ ⁻
	Destruction par réduction	<ul style="list-style-type: none"> • Bisulfite de sodium Na₂SO₃, • Acide sulfamique 	
Précipitation des Métaux	Transformer les métaux lourds, les phosphates et les fluorures solubles en composés insolubles qui permet leur élimination par décantation et filtration.	<ul style="list-style-type: none"> • Soude NaOH, • Chaux Ca(OH)₂, • Carbonate de sodium Na₂CO₃, • chlorure de calcium (CaCl₂) 	<ul style="list-style-type: none"> • hydroxydes • hydroxydes • carbonates • pour F⁻, PO₄³⁻ et SO₄²⁻, on obtient des CaX
Mise à pH (neutralisation)	Ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur	<ul style="list-style-type: none"> • Soude NaOH, • Chaux Ca(OH)₂, • Acide (sulfurique en général) • CO₂. 	
Floculation	Grossir les particules formées lors de la précipitation afin de faciliter leur élimination	• Polymères organiques anioniques	
Décantation	Séparer les matières en suspension et les hydroxydes		

	métalliques du liquide		
Filtration Filtration	Déshydrater les boues sortant du décanteur avant leur envoi en décharges agréées		



Figure I.5 : les fûts de stockage de boues. **Figure I.6 :** endroit de stockage des boues [17].

I.8 Valorisation des boues : (Travaux auterieur)

Introduction :

Les boues d'hydroxydes issues des traitements des effluents liquides et des bains usés de galvanoplastie peuvent contenir beaucoup d'éléments tels que le chrome, cadmium, cobalt, cuivre, manganèse, molybdène, nickel, plomb, sélénium et le zinc auxquels il faut ajouter le fer et l'aluminium (déchet Muli métaux).

I.8.1 Procédés de traitement des boues d'hydroxydes :

A: Procédé du Montana college of Mineral Science and Technol. (Butte Montana USA)

Twidwell a testé à l'échelle laboratoire puis pilote (50 kg/jour) un procédé comprenant les étapes suivantes :

1. Solubilisation par attaque à l'acide sulfurique.
2. Précipitation et séparation de Fe sous forme de jarosite (sulfate double de Fe et K, $[(KFe_3(OH)_6(SO_4)_2)]$).
3. Extraction par solvant du Cu.
4. Extraction par solvant de Cd et Zn.
5. Précipitation du Cr^{6+} sous forme de chromate de Pb.

6. Récupération du Ni par cristallisation.

Une analyse préalable des boues est nécessaire en vue de sélectionner le traitement le plus approprié car d'autres techniques sont disponibles (Twidwell et al. Phule et al.), telles que :

- ✓ L'élimination du Cr et du Fe par précipitation sous forme de phosphate.
- ✓ Récupération de Cu et Zn par électrodéposition.
- ✓ Récupération du Co par cémentation.
- ✓ Précipitation de Ni par cristallisation (sulfate ou oxalate).
- ✓ Traitement de finition sur résine échangeuse d'ions et/ou précipitation de sulfures.

B : Programme ofzs :

Foster décrit un programme autrichien (ofzs) et présente une analyse des coûts d'investissement et opératoires des procédés européens de traitement de boue d'hydroxydes suivants :

- ✓ Procédé MAR (Suède).
- ✓ Procédé GOLDSCHMIDT (Allemagne).
- ✓ Procédé développé par TNO (Hollande).
- ✓ Procédé ZVSMM (Allemagne).

Le programme autrichien est une adaptation des résultats obtenus à l'échelle laboratoire en Allemagne ZVSMM (Amsonet et al.) Ces procédés, ainsi que le procédé hollandais (Van Veen, Tels et Van Wijk), sont principalement axés sur des extractions sélectives des métaux par solvant.

Au préalable, les boues sont oxydées par injection de peroxyde d'hydrogène (transformation du FeII en FeIII) puis lixiviées par une solution d'acide sulfurique diluée. Les taux moyens de dissolution des métaux sont :

- Cuivre = 85-90 %.
- Zinc = 85-90 %.
- Nickel = 90-100 %.
- Fer = 40-80 %.
- Calcium = 5 % environ.

En fin de traitement, les métaux sont récupérés sous forme de métal (Cu), de sels [FeCl_3 , ZnSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$] et le volume initial des boues est réduit de 50%. Ce procédé est applicable à des boues d'hydroxydes qui contiennent très peu de chrome.[6]

C : Procédé développé par Bend Research :

Dans ce procédé de récupération du cuivre, du chrome et du nickel, à partir des boues d'hydroxydes, la technologie des membranes liquides supportées (MLS) est retenue pour séparer sélectivement les métaux. Les autres estiment que la commercialisation de ce procédé réduirait de 90% le volume et la toxicité des boues générés par les techniques de précipitation aux hydroxydes (Huang et Koseoglu).

D : procédé Recontek :

Rajcevik (Recontek Inc, San Diego) décrit un procédé hydro métallurgique, basé sur des techniques éprouvées, pouvant traiter 4000 tonnes par mois de déchets issus des industries du traitement de surface et de l'électronique.

Les résidus, classés en quatre catégories sont préalablement traités :

- a) Les solutions alcalines composées essentiellement de liquides de refroidissement de composition moyenne suivante ($\text{PH} > 9$) :
- Eau : 90-95%.
 - Sulfate de sodium : 2-4 %.
 - Chlorure de sodium : 1-2%.
 - Métaux : $< 0,1$ %.
 - Hydroxyde de sodium : 1-2 %.

Le volume de ces résidus est réduit de 75 à 80 % par évaporation d'eau dans un réacteur vitrifié.

- b) Les solutions acides mixtes qui contiennent des métaux et des acides libres (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , ect.) ont un PH compris entre 1 et 4.
- * Métaux (Cu, Ni, Zn) : 3-5 %.
 - * Eau : 65-70 %
 - * Chlorures : 5-10 %.
 - * Sulfates : 1-3 %.
 - * Acide libre : 3-6%.

Le prétraitement consiste à transformer les composés chlorés en composés sulfates par addition d'acide sulfurique. Le mélange initial est chauffé à reflux à 109 °C dans un réacteur vitrifié surmonté d'une colonne à garnissage et d'un condenseur.



L'acide nitrique, éventuellement présent, est décomposé en N_2 et H_2O . En sortie du condenseur on obtient un acide chlorhydrique concentré commercialisable.

Après filtration la solution riche en sulfate est stockée en vue d'un traitement ultérieur. Les solides sont renvoyés dans la filière de traitement des boues. En présence de solutions chromées, le chrome VI est réduit en chrome III par addition de SO_2 puis précipité sous forme d'hydroxyde. Après filtration et séchage le sel de chrome est commercialisé.

- c) Les boues de neutralisation (hydroxydes) contenant de 75 à 80 % d'eau.
- d) Les boues sèches (20-30 % d'eau) [18].

E : Procédés de valorisation des boues d'hydroxydes polymétalliques comme trappeurs de polluants :

La directive européenne dite IPPC (n°2008/CE) (Integrated pollution prevention and control) impose aux industries à fort potentiel de pollution d'utiliser des meilleures techniques disponibles (MTD) afin d'atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement dans l'Union Européenne. A ce titre, La réglementation française ne prescrit pas l'utilisation d'une ou plusieurs MTD mais insiste sur l'évaluation des performances au regard des MTD. Afin d'aider les industriels, les MTD de référence sont regroupées, de façon non exhaustive, par secteurs d'activité dans des guides techniques élaborés au niveau européen, les BREFs. De plus, la directive IPPC présente dans son annexe IV, douze considérations à prendre en compte pour la sélection d'une technique comme MTD.

Le procédé << Val-Boue >> mis au point dans le cadre d'un projet de recherche consiste en l'utilisation des boues d'hydroxydes métalliques comme piègeur de polluant. Ce procédé consiste à mettre en suspension de la boue d'hydroxyde polymétallique dans une cuve contenant des effluents industriels contaminés par le Cr

VI. L'ensemble des expériences réalisées ont montré que les résultats d'adsorption sont très encourageants. Par ailleurs, le procédé proposé est simple d'utilisation.

PERRIN Loïc et AL ont montré que les boues industrielles testées peuvent, par adsorption, éliminer le CrVI. L'étude cinétique a démontré que la composition chimique de la boue, la masse de boue et la concentration initiale en polluant n'influence pas la cinétique de sorption. Seule la masse de boue en suspension a une importance significative et à partir de 500 mg de boue, des rendements de 90 % sont obtenus en 20 min de mise en contact.

Le mécanisme d'adsorption correspond à la chimisorption (isotherme de type L). Cette propriété est rapprochée de celle des hydroxydes doubles lamellaires. En effet, il a été montré que la plus part des HDL donne des isothermes de type L. la présence d'hydroxydes doubles lamellaires dans la boue qui pourrait donner les bonnes capacités d'adsorption de la boue [26].

1.9 L'épuration biologique et les principaux procédés

La voie biologique pour traiter la pollution est, de loin, la plus utilisée pour restaurer la qualité de l'eau en la débarrassant de ses principales substances polluantes, pourvu qu'elles soient biodégradables et que l'eau ne contienne pas de toxiques pour l'écosystème dépolluant.

L'épuration biologique consiste à mettre les eaux usées (et donc la matière organique qu'elles contiennent) au contact d'une masse microbienne. Cette masse microbienne peut être active en présence d'oxygène (voie aérobie) ou en son absence (voie anaérobie). Composée essentiellement de bactéries et de protozoaires, celle-ci va se nourrir de la matière organique et la dégrader. Elle reproduit dans des bassins (ou réacteurs biologiques) un phénomène qui se serait déroulé naturellement dans les milieux récepteurs naturels (e.g. rivières et lacs). A l'issue de ce processus, la pollution se retrouve sous forme de boues et/ou sous formes de produits et sous produits de la réaction biologique qui peuvent être dissous ou gazeux. Dans tous les cas, il faudra, avant rejet dans le milieu naturel, procéder à la séparation de la phase liquide (l'eau épurée) et de la phase solide (les boues). Suivant la technologie utilisée, les cultures microbiennes peuvent être libres (e.g., boues activées) ou fixées afin de limiter, voire

d'éliminer les difficultés liées à la séparation des phases liquide et solide (e.g., biofiltres). On distingue ainsi :

Les boues activées.

Parmi les procédés biologiques industriels de traitement des eaux usées utilisés actuellement, le traitement aérobic par boues activées constitue la filière prépondérante, tant par le nombre de stations (environ les deux tiers) que par leur capacité d'épuration (environ les trois quarts). Cette technologie est en particulier employée par la quasi-totalité des agglomérations de plus de 5 000 habitants et par certaines industries. A raison de plusieurs grammes par litre, les micro-organismes évoluent dans une solution maintenue en agitation et alimentée en oxygène par brassage ou insufflation. L'eau usée est amenée en continu et le temps de séjour dans le réacteur biologique varie de quelques heures à quelques jours. La principale étape limitante de cette technologie est la séparation de la phase liquide et solide (séparation de l'eau épurée et des boues) et le traitement des boues qui sont produites en grande quantité.

I.9.1 La biofiltration :

Cette technique est surtout utilisée pour le traitement des eaux urbaines lorsque se pose un problème d'encombrement. Elle utilise comme support un matériau granulaire qui assure d'une part, la rétention des matières en suspension par filtration et d'autre part, la fixation d'une biomasse épuratoire. L'air est insufflé par le bas ; l'eau peut être introduite par courant ascendant ou descendant suivant la technique utilisée. Les micro-organismes adhèrent à chaque grain sous la forme d'un film biologique épurateur ou biofilm.

I.9.2 Les techniques membranaires (ou microfiltration) :

Principalement utilisées pour l'épuration des eaux industrielles (papeterie, mécanique, agro-alimentaire), elles incluent de nombreuses technologies différentes. Elles peuvent, par exemple, être constituées de fibres creuses assemblées en éléments cylindriques et permettent de retenir des éléments de très faible taille, en particulier la biomasse lorsque cette technologie est utilisée conjointement à une dépollution biologique. Ces techniques présentent l'avantage principal d'être très compactes et de ne pas nécessiter d'étape de décantation. Toutefois, leur inconvénient réside dans la possibilité de se colmater relativement facilement.

I.9.3 Le lagunage :

Le lagunage naturel est un procédé d'épuration extensif, consistant à faire séjourner les eaux usées dans plusieurs bassins successifs (trois en général, dont le dernier est planté de végétaux), de grande taille, peu profonds (moins de 1,50 m) et étanches.

L'élimination de la pollution organique, et pour partie, des germes infectieux, est obtenue par des micro-organismes et des plantes. Il peut être aérobie, anaérobie ou mixte. Le lagunage peut aussi être utilisé comme procédé de " finition " en aval d'une station d'épuration, essentiellement pour obtenir un abattement des germes infectieux (avant rejet des eaux traitées dans une zone de baignade par exemple)

I.9.4 La digestion anaérobie (ou méthanisation) :

C'est un processus biologique anaérobie (i.e., en absence d'oxygène) conduisant à la production de gaz carbonique et de méthane (qui peut être valorisé en combustible). Elle est essentiellement utilisée dans l'industrie agroalimentaire car elle est particulièrement adaptée pour le traitement du type d'effluent produit. Utilisant différentes configurations de réacteurs (Cf. Section I.4.3.1), l'eau à traiter traverse un réacteur fermé relié à un stockage de gaz [28].

Conclusion :

L'épuration d'un effluent par une technique de précipitation ne conduit pas à une diminution effective de la pollution mais au transfert d'une pollution liquide vers une pollution solide (boue).

Le prochain chapitre sera consacré à la présentation de l'entreprise et le procédé de fabrication de ces différents produits, ainsi une étude détaillé de traitement de surface « Chromage des pièces, cas de la filiale Orfée groupe BCR » où nous allons étudier les bains de traitement , les procédés d'épuration des eaux usées et la charge polluante (caractérisation, tonnage et destination)

Introduction

Chromage de robinetterie creuse 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, nous sommes intéressés de près à ce type de déchets mais avant dans le vif du sujet, une connaissance de l'entreprise est utile [17].

II.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.1.1 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.1.2 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.1.3 Certification des produits :

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.1.4 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.

Activités :

- Production et commercialisation des produits de robinetterie.
- Commercialisation des éviers.

II.2 Procédés de fabrication

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

II.2.1 Fabrication d'articles de robinetterie

Elle est réalisée par multiples opérations que sont: fonderie, découpage, polissage, le lavage, chromage, l'estampage, l'emballage.

II.2.2 Traitement de surface

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

II.2.3 L'atelier de chromage

II.2.3.1 La matière première destinée a chromage (Laiton Zn39Cu51Pb3)

KME produit 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 KME utilisée st présentée sur le tableau II.2 ci-dessous :

Tableau II.1 : composition de laiton [17].

	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.1 : matière première de la filiale SANIAK (Laiton Zn39Cu51Pb3) [17].

II.2.3.2 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 et le stockage temporaire des déchets liquides provenant des baignoires galvaniques.

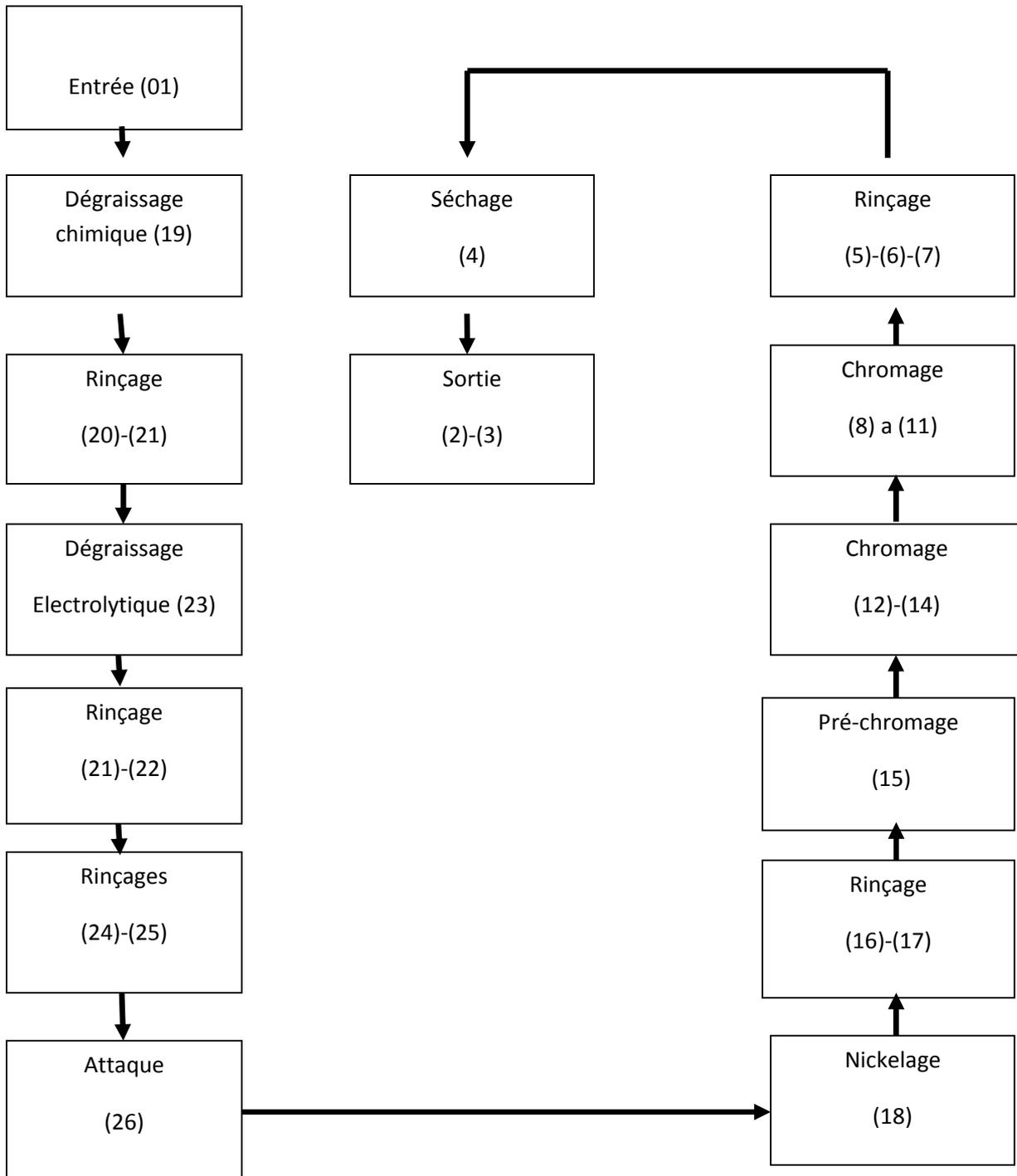


Figure II.2 : La chaîne de chromage (SANIAK) [17].

Tableau II.2 : Composition des différents bains de chromage [17].

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 < 5 μ), 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).</p> <p>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. L'épaisseur du dépôt est mince (< 1 μ) étant donnée la courte durée du traitement.	V=1200 L	<p>KCN=80 +- 5g/l</p> <p>Cr⁺ = 3 - 3,25 g/l</p>

	L'aspect des pièces est blanc métallique.		
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 μ/mn a 15 A/dm². 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/dm² 	V=3000 L.	<p>KCN=100 a 110 g/l</p> <p>Cr⁺ =25-33 g/l</p>
Déschromage	Bain de déschromage est prévu pour éliminer l'argent déposé sur le nickel.il s'agit d'un bain cyanuré travaillant par électrolyse	V=450 L.	<p>KCN=100 g/l</p> <p>Cr⁺=25-33 g/l</p>

La présence des contaminants écourte la durée de vie des bains et leur efficacité, la récupération de l'eau de lavage est rendue difficile et est à l'origine du rebut de pièces.

Les bains de nickelage et chromage fonctionnent à base des ondes.

L'eau utilisée dans la préparation des bains galvaniques doit être passée par un préfiltre à base de charbon actif, contenant du gravier et de quartz de différentes dimensions.

Ce filtre retient les matières en suspension et les fines particules qui pourraient gêner l'échange d'ions.

L'eau passe ensuite par les résines échangeuses d'ions afin d'avoir une conductivité de l'ordre de 50 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

De toutes les façons, une eau avec un TH de 15 à 20 F° et un TAC de 10 à 15 F° est acceptée pour la préparation des bains de processus et pour leur lavages.

L'atelier de chromage dispose deux fosses de stockage temporaire des déchets provenant des bains galvaniques reliés directement aux bacs de traitement acides et basiques de la station d'épuration chimiques des eaux.

La première reçoit les solutions fortement acides tandis que la deuxième reçoit les solutions alcalines et cyanurées.

Le volume d'eaux résiduaire dépend de la quantité et de la surface des pièces chromées.

Le traitement d'eaux résiduaire s'effectue au niveau de la station d'épuration chimique de traitement des eaux (Figure II.2).



Figure II.3 : la station d'épuration chimique de traitement des eaux [17].



CHAPITRE III

Introduction :

La détection d'une espèce chimique ou biochimique ainsi que l'évaluation de sa quantité ou de sa concentration peuvent être faites soit à l'aide d'instruments d'analyse tels que la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) ou les divers spectromètres.

Nous présenterons ici succinctement les différentes techniques d'analyse et de caractérisation que nous avons utilisées au cours de notre travail. Le propos de ce chapitre est donc de présenter l'ensemble de ces techniques expérimentales utilisées.

III.1 Prélèvement et préparation des échantillons

Les échantillons que nous avons utilisé dans ce travail, est un rejet industriel (boue hydroxyde de couleur verte, et sable de couleur jaune), prélevée des conteneurs de centre de stockage de l'unité BCR « Ain EL-KEBIRA ».

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :

- Concassage,
- Séchage pendant 72h à l'air libre,
- Broyage,
- Homogénéisation et quartage,
- Tamisage (Tamis de 63 μm).

III.2. Caractérisations physico-chimiques :

III.2.1 PH [NF EN 12176] [29] :

La mesure dépend de la siccité de la boue, Si l'échantillon de boues est suffisamment liquide (<50 g/kg de matière sèche), la mesure doit être directe. Dans le cas contraire, la mesure peut être effectuée après dilution avec de l'eau.

Prélever une masse de matière sèche de 2g, ajouter de l'eau distillée pour que la masse totale soit de $100 \pm 1\text{g}$ et effectuer une agitation mécanique pendant 1h, Deuxième étape consiste

filtration des solutions placer un entonnoir sur un bécher haut placer un filtre sur l'entonnoir et filtrer la solution.

Rincer abondamment l'électrode entre chaque échantillon.

Les résultats des mesures sont effectués à 0.01 unité de pH près.

L'appareillage est un pH mètre de type HANNA Instruments (pH 211 « micro processor pH mètre »).

III.2.2 Conductivité [NF EN 12176] :

La conductivité est une grandeur qui permet d'évaluer la concentration en ions d'une solution.

Toute espèce chargée est susceptible de transporter de courant électrique au sein d'une solution qui est transporté par déplacement des charges positives (cations) dans le sens du champ électrique, vers le pôle négatif. Les anions (charges négatives) circulent en sens inverse.

Elle dépend de la :

- Concentration des ions.
- Température de la solution.
- La mobilité des ions.

La mesure de la conductivité permet d'évaluer approximativement la minéralisation globale de l'eau. [30]

L'analyse de la conductivité a été faite sur les échantillons qui ont servi à la mesure du pH.

Le matériel utilisé est un conductimètre de marque INOLAB (WTW Conductivity Meter).

III.2.3 Taux D'humidité :

L'humidité d'un matériau représente la quantité d'eau libre qu'il contient. Le principe de la détermination consiste à sécher dans une étuve ($103 \pm 02^\circ\text{C}$) des échantillons de masses connues de matériau humide (m_0) pendant 24h, l'évolution des masses est suivie par pesée jusqu'à l'obtention des masses m_1 constante. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\text{Humidité (\%)} = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100$$

III.2.4 Pertes au feu :

La perte au feu (PF) est réalisée sur chaque prise d'essai de 1gr séchée préalablement à 105°C et mise dans un four porté à une température de 600°C pendant 01 heure. La programmation de la température à été réalisée comme suit :

- Montée de température à 600°C pendant 02 heures.
- Maintien de la température à 600°C pendant 1 heure (palier).

Nous pesons l'échantillon et nous déterminons le poids P1. Après refroidissement dans un dessiccateur [31]. La perte au feu est calculée par la relation suivante :

$$PF\% = [(P0 - P1) / P1] \times 100$$

III.3 Caractérisation minéralogique :

III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse minéralogique des matériaux cristallisés. Elle s'applique sur des poudres ou des échantillons massifs pour déterminer la nature des phases minérales et de la quantifier, elle sert à la détermination de la nature des phases minérales et à leurs quantifications. Actuellement la diffraction des rayons x intervient dans la quasi-totalité des thématiques et constitue un complément indispensable aux observations optiques, microscopiques ou spectroscopiques.

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Rongten le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale. [32]

La condition de la réflexion est donnée par l'équation de Bragg :

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

Avec n : ordre de la diffraction (entier) ;

λ : La longueur d'onde des rayons x ;

Θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants, il dépend que du réseau du cristal ;

d : La distance inter réticulaire entre deux plans diffractants d'un cristal ;

❖ III.3.1.1 Principe :

La méthode générale consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique ($0,1 \text{ \AA} < \lambda < 10 \text{ \AA}$) de longueur d'onde $1,54051 \text{ \AA}$, produit par une anticathode de cuivre, à mesurer l'angle par rapport au rayonnement incident des rayons X diffractés et l'intensité des rayonnements X diffractés au moyen d'un compteur à scintillation. Celui-ci tourne autour du même axe que l'échantillon mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence Θ , l'angle mesure par le déplacement du compteur sera donc de 2Θ .

Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les fiches d'une base de données faisant correspondre les distances inter réticulaires d aux angles 2Θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

L'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise d'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi quantitatives, en considérant que l'intensité d'une raie est proportionnelle à la quantité de la substance correspondant dans l'échantillon. Cependant, les substances mal cristallisées ou amorphes ne pourront pas être observées par cette technique.

Les analyses par DRX sont effectuées au laboratoire de LTMGP de l'université A/Mira de Bejaia à l'aide d'un diffractomètre de type PANALYTICAL-Philippe

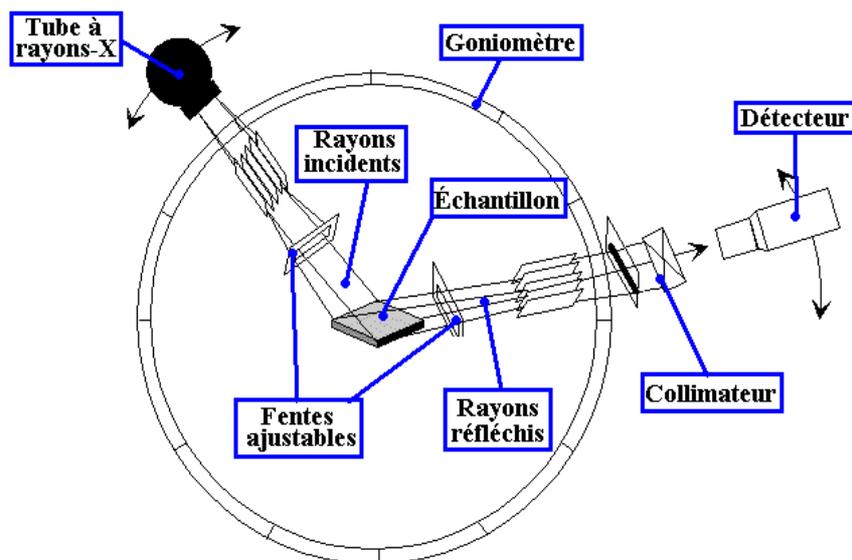


Figure III.1 : Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X. [32]

III.3.2 Analyse par Infra-Rouge (IR)

• I.3.2.1 Définition :

La technique Infra-Rouge (IR) vient compléter l'analyse par diffraction des rayons X dans l'étude des matériaux mal cristallisés. Cette méthode d'analyse est non destructive pour l'échantillon. Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert par Frédéric Wilhem Herschel en 1800. La première hypothèse sur l'existence d'une relation entre le spectre IR et la structure chimique appartient à Abney et Festing qui, en 1881, ont montré que les différents groupes fonctionnels se caractérisent par des bandes en infrarouge, de sorte que l'apparition de certaines bandes dans le spectre correspond nécessairement à la présence de certains groupes fonctionnels dans la molécule.

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse exploitée surtout dans l'identification des groupements fonctionnels présents dans une molécule organique. Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, nous constatons pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations et de rotation caractéristique des différentes liaisons chimiques. Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce point.

III.3.2.2 Domaine de l'infrarouge :

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

- Région comprise entre 4000 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} facile à interpréter, cette région représente le domaine des vibrations de valences caractéristiques des fonctions principales.
- Région située entre 1500 cm^{-1} et 600 cm^{-1} complexes appelés zone des empreintes digitales, utilisée le plus souvent pour des comparaisons des spectres des produits avec des témoins.

III.3.2.3 Intérêt d'un spectre Infra-Rouge (IR) :

L'intérêt principal d'une étude d'une molécule organique par IR est :

- L'analyse qualitative : Les spectres infrarouges peuvent identifier des substances pures, ou détecter et identifier des impuretés, le spectre d'absorption IR d'un composé pur consiste en une sorte d'empreinte digitale de ce corps ainsi pour identifier une substance pure, il suffit d'établir son spectre IR et de le comparer à ceux des divers composés possibles.
- L'analyse quantitative : Pour calculer la concentration de la substance à analyser ou à étudier, nous utilisons la loi de BEER LAMBERT.

$$\text{Log } I_0/I = \xi \cdot C \cdot L$$

Avec: I_0/I : L'absorbance.

L : L'épaisseur de la cellule à échantillon (cm).

ξ : Coefficient d'extinction ($\text{mole}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

D'après la loi de BEER LAMBERT, nous constatons que l'intensité du pic est proportionnelle à la concentration de la substance à étudier c'est-à-dire, plus la concentration est grande plus l'intensité du pic augmente, plus la concentration est faible plus l'intensité de pic diminue.

III.3.2.4 préparation des échantillons :

Nous préparons une poudre (concentration entre 3 à 5% de déchet) en broyant finement le produit solide avec le Bromure de Potassium KBr, préalablement étuvé à $102\pm 03^{\circ}\text{C}$. La poudre est ensuite placée dans un moule qui est inséré dans une presse avec laquelle le produit est comprimé en forme de pastille, sous une pression de 10 tonnes pendant 03 mn.

❖ III.3.2.5 Le principe fonctionnel :

Le principe fonctionnel est commun aux deux types de spectrométries:

Une source de lumière IR émet un rayonnement qui est affaibli en fonction des fréquences qui traversent l'échantillon. Le rayonnement résultant est enregistré et transformé électroniquement en un spectre. Il est impératif que la source de rayonnement émette continûment dans l'ensemble de la zone des fréquences présentant un intérêt. Le détecteur a la charge de saisir le rayonnement sortant et de transformer les signaux optiques en signaux électriques. Le plus utilisé est le détecteur dit DTGS (sulfate de tri glycine deutérium).

Tandis que la source lumineuse et le détecteur sont identiques dans les deux types d'appareils, la mesure de l'absorption du rayonnement dépendant de la fréquence ainsi que le traitement si le signal est fondamentalement différent. Le schéma de principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau. [33]

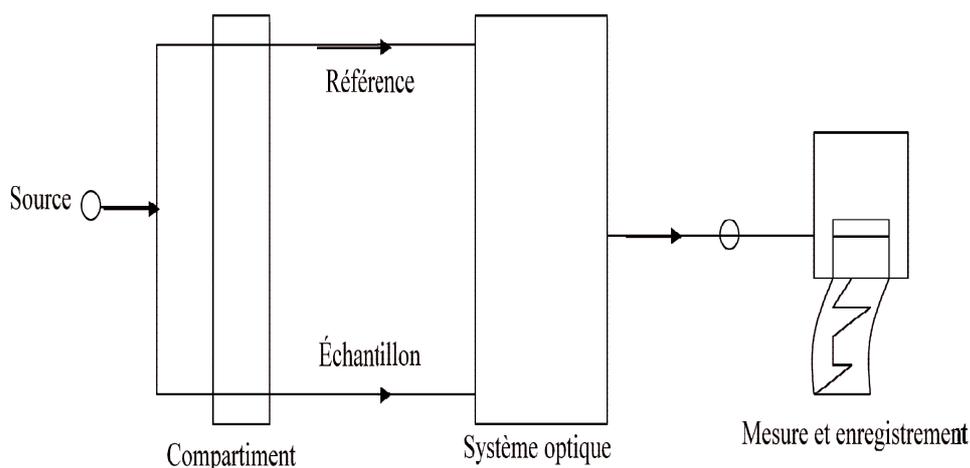


Figure III.2 : schéma de principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceaux. [33]

III.3.3 Analyse par Spectrométrie d’Absorption Atomique (SAA)

C’est la Détermination de la teneur en éléments minéraux par spectroscopie d’absorption (SAA) (Analyse chimique quantitative et qualitative) Pour éviter les effets de matrice sur la stabilité des échantillons dilués, les analyses doivent être faites le plus tôt possible après la fin de la préparation des échantillons.

III.3.3.1 Mise en solution par attaque acide (HF-HClO₄) : minéralisation [NF X 31-147] :

L’analyse des éléments suivants : Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn par spectrométrie d’absorption ou d’émission atomique nécessite une mise en solution des échantillons à étudier, pour cette manipulation. Prendre ensuite le creuset a 550 °C pendant 5 heures. [32]

Elle est réalisée a partir de 10 ml d’acide fluorhydrique 40% (HF) et 3 ml d’acide perchlorique 70% (HClO₄).laisser évaporer a sec sur une plaque chauffante a 160°, et récupérer le résidu par 1 ml d’acide nitrique 65%(HNO₃)

Rajouter en plus 10 ml d’eau distillée une laissant 30 minutes de contact à froid. Porter 1 heure sur la plaque chauffante a 60 °C pour dissolution à chaud du résidu. Transférer le mélange obtenu dans une fiole de 100 ml par filtration sur papier et ajuster au trait de jauge avec de l’eau distillée.

➤ **Remarque :**

Quelques éléments minéraux dépassent largement les limites de détection de l’appareil, à cet effet, nous avons pris une masse initiale de 0.1g au lieu de 0.5g, les valeurs doivent se trouver dans les limites hautes et basses définies par les cartes de contrôles, en cas de dépassement des dilutions sont effectuées.

Le matériel utilisé est **la SAA spectromètre thermo elemental avec logiciel SOLAAR.**



Figure III.3 : spectromètre d'absorption atomique.

Afin de comparer les résultats obtenus à ceux de la réglementation en vigueur (**mg/kg de MS**), on doit réaliser la conversion suivante :

✚ L'expression des résultats en mg/kg de MS

$$\text{mg. kg}^{-1} \text{ M} = \frac{\text{mg. l}^{-1} \text{ M. V}}{m}$$

Ou :

M : Métal.

mg.l⁻¹ : valeur lue par SAA.

V : Volume du flacon jaugé (ml).

m : Masse de la boue pesée (g).

III.3.3.2 Avantages et limites de la méthode :

Cette méthode est peu chère car elle ne demande pas une technique complexe. Cependant elle reste très quantitative et ne permet pas toujours de connaître les éléments contenus dans l'échantillon. De plus elle nécessite un étalonnage à chaque nouvelle manipulation et demande ainsi beaucoup de temps. [34]

Dans l'absorption atomique avec flamme (air/acétylène ou protoxyde d'azote/acétylène), (échantillon d'eau qui contient les éléments métalliques recherchés, est dispersé en nuage de fines gouttelettes dans la flamme. Les métaux ainsi libérés forment un plasma d'atomes libres (figure (III.4)).

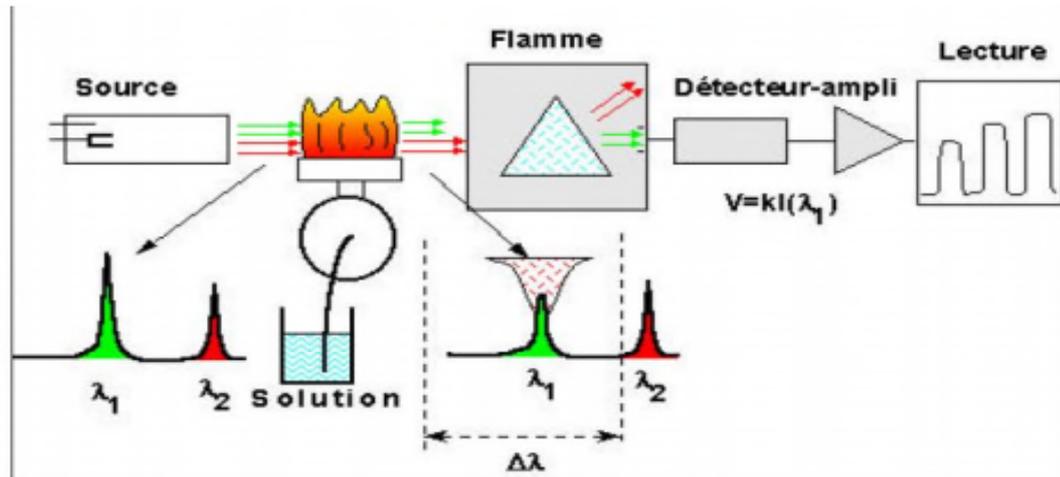


Figure III.4 : Principe de la spectrométrie d'SAA. [35]

Dans le cas de l'atomisation sans flamme, obtenue par voie électrique, les volumes utilisés sont plus faibles. Le dispositif d'atomisation est constitué d'un tube de graphite que l'on chauffe à une température comprise entre 1500 et 2 800 °C. Il a pour objectif de produire une vapeur atomique à partir de l'échantillon d'eau.

III.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD)

❖ III.3.4.1 Définition :

L'analyse (ATG-ATD) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température qui peut aller de 20 à 1200°C en présence de gaz inerte (Azote).

L'échantillon à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de températures tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse.

L'étude thermique été réalisée sur un appareil SETARAM TG-DTA 92, sous un flux d'azote dans un intervalle de température compris entre 20 et 1000°C, avec une vitesse de montée 20°C/min.

❖ III.3.4.2 Principe :

L'appareillage est constitué principalement d'une thermobalance, connecté par un circuit électrique à une unité d'acquisition de données assistée par ordinateur, qui permet d'enregistrer et de tracer des thermogrammes d'un échantillon solide préalablement broyé sous forme de poudre fine. Ces courbes représentatives Poids / Température, sont sous l'aspect de plusieurs paliers (ou le poids est constant malgré la variation de la température).

Chacun d'eux correspond à une perte en poids due à l'évaporation d'éléments plus ou moins volatils, tels que l'eau d'hydratation (à 100°C), l'eau de constitution (à partir de 200°C), les matières organiques (200°C – 500°C) et à des changements de structures tel que la décarbonation. La perte en poids Δm , est donnée par la relation suivante : [36]

$$\Delta m \text{ (mg)} = m_0 - m$$

m_0 : poids en mg de l'échantillon avant la mise à calcination.

m : poids en mg de l'échantillon après la mise à calcination.



Figure III.5 : thermobalance SETARAM. [36]

III.4 Caractérisation physico-mécanique des briques confectionnées:

III.4.1 Détermination des limites d'Atterberg

Le mélange d'argile avec l'eau présente trois états différents : états liquide, plastique et solide. Il en résulte le phénomène de consistance, qui peut être modifié en fonction de la teneur en eau du mélange. [37]

Les limites de liquidité et de plasticité (W_L et W_P), fixent conventionnellement le passage d'un état à un autre. Elles sont déterminées avec des essais effectués sur une fraction d'argile passant au travers du tamis 400 μm .

Nous introduisons à partir de ces deux teneurs en eau, l'indice de plasticité I_p . Ce dernier représente l'intervalle des teneurs en eau pour laquelle, les limites de liquidité et de plasticité constituent les bornes supérieures et inférieures de l'état plastique du matériau.

L'indice de plasticité est défini par la relation :

$$I_p = W_L - W_P$$

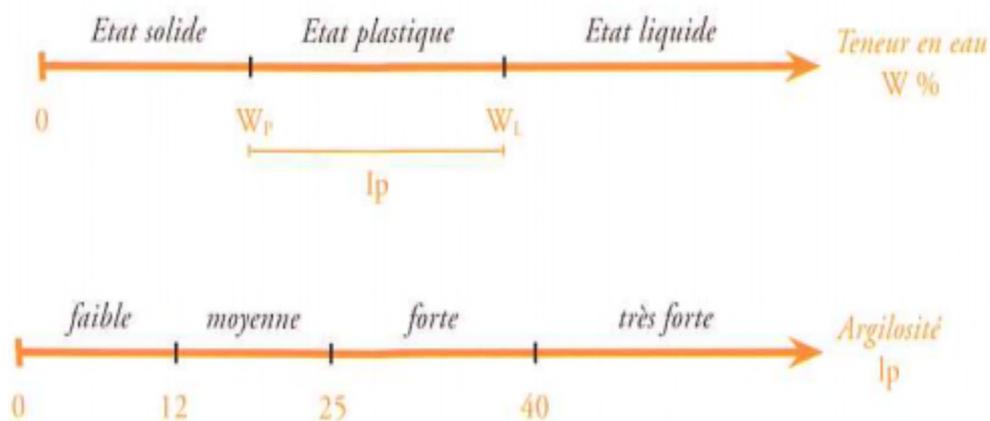


Figure III.6 : Classification de l'argile selon l'indice de plasticité

III.4.1.1 Matériels nécessaire :

- Tamis à mailles carrées de 400 μm d'ouverture.
- Bac de manutention.
- Récipient.
- Etuve.
- Balance.
- Plaque en verre.

✓ Appareil de Casagrande :

Il est constitué d'une coupelle normalisée, montée sur un support métallique avec manivelle, le tout étant fixé sur le socle en bois. L'ensemble permet de faire tomber la coupelle d'une hauteur de 10mm sur le bloc de bois dur. Chaque choc entraînera la fermeture progressive de la rainure pratiquée dans l'échantillon de l'argile à l'aide de l'outil de rainure. Les caractéristiques géométriques de l'appareil sont précisées dans la norme NF P94-051. [38]

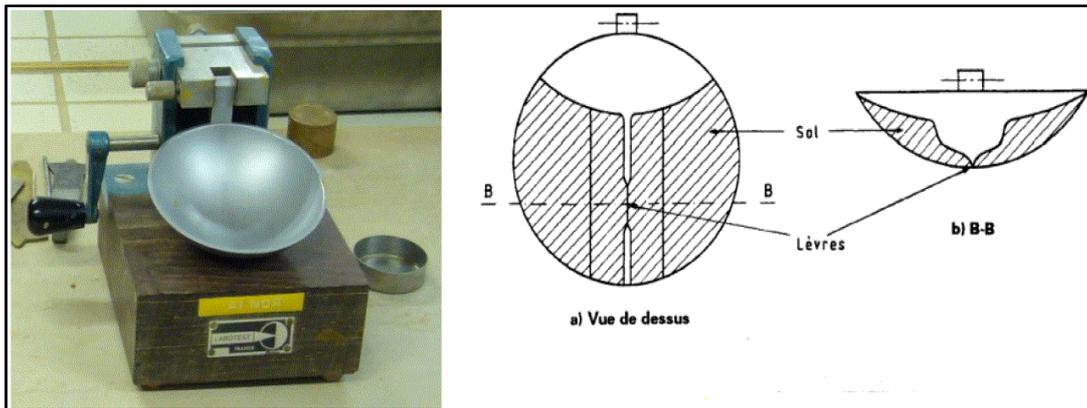


Figure III.7 : Appareil de Casagrande.

✓ Mode opératoire :

a. Détermination de la limite de liquidité W_L :

- ❖ Prendre 200g d'argile et les mouiller avec de l'eau jusqu'à l'obtention d'une pâte molle.
- ❖ L'échantillon préparé est mis en place à l'aide d'une spatule, sur l'appareil de Casagrande de façon homogène. L'épaisseur au centre est de 15 à 20mm, le porteur étant sensiblement horizontal.
- ❖ A l'aide de l'outil à rainurer, on creuse une rainure dans la pâte contenu dans la coupelle, puis on tourne la manivelle afin de provoquer le choc de celle-ci sur le bloc de bois dur. On observe le fond de la rainure et on compte le nombre de chocs nécessaires pour que celle-ci se referme sur 1 cm environ.
- ❖ Recommencer l'opération 4 à 5 fois avec des teneurs en eau différents et telles que le nombre de chocs à chaque essai soit compris entre 15 et 35 :
 - Si le nombre de choc est inférieur à 15, laisser sécher un peu.
 - Si le nombre de choc est supérieur à 35, humidifier légèrement et bien homogénéiser l'argile et reprendre l'essai.

- Pour chaque essai, on détermine la teneur en eau w par la manière suivante :
 - Prélever un peu l'échantillon de chaque opération.
 - Peser immédiatement soit P .
 - Mettre à l'étuve à 105 C° jusqu'à obtention d'un poids stable (24h).
 - Peser l'échantillon sec à la sortie de l'étuve.
 - Calculer la teneur en eau w par la relation :

$$w = [(P-T)-(P_d-T) / (P_d-T)] \times 100$$

w : teneur en eau (exprimé en %)

T : poids de la tare

P : poids de l'échantillon humide, y compris la tare

P_d : poids de l'échantillon sec, y compris la tare

La détermination de la limite de liquidité se fait à partir de la représentation graphique de la teneur en eau w mesurée à chaque essai, en fonction du logarithme du nombre de coups correspondants.

Par définition, la limite de liquidité est la teneur en eau qui correspond à la fermeture de la rainure sur 1 cm de longueur en 25 chocs. Elle peut être lue sur le graphique pour les 25 coups.

b. Détermination de la limite de plasticité (W_p) :

Il faut sécher l'échantillon, ensuite faire une boulette de pâte à la grosseur d'une noisette et faire un cylindre roulant sur la plaque en verre propre lisse et sèche.

Par définition la limite de plasticité est la teneur en eau du cylindre qui se brise lorsque son diamètre atteint 3mm. Le cylindre doit avoir 10 à 15 cm de longueur.

S'il se brise avant d'atteindre les 3mm, La teneur en eau est trop faible.

S'il ne se brise pas en le soulevant en son milieu de 15 à 20mm, diminuer la teneur en eau.

La limite de plasticité est atteinte si la rupture se fait pendant ce soulèvement. Cette teneur en eau est déterminée selon la procédure décrite pour la détermination de la teneur en eau.

III.4.2 Préparation des éprouvettes de brique :

Le mélange « argile et résidu » a été remué afin d'assurer une bonne homogénéisation ainsi qu'une mixture intime des grains d'argiles avec celles du résidu. Des briques de dimensions (16x4x4) centimètre ont été préparées à l'aide de malaxeur dans le laboratoire (M-D-C) département de génie civil de l'université de Béjaia. Cette phase préparatoire très importante est traitée très rigoureusement.

On additionne à l'ensemble argile-résidu la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une pâte plastique. On prend une quantité de cette pâte, on l'enfonce dans le moule préalablement huilé pour éviter que la pâte ne colle aux parois, On la presse convenablement pour remplir le moule, on arase l'excédent, ensuite on procéda au démoulage après le séchage.

Les mesures de masses prises pour chaque échantillon sont basées sur 1200 g de poudre d'argile ou sur une quantité correspondante de masse sèche. Des échantillons de briques pleines ont été confectionnés à l'aide des équipements de laboratoire. Chaque moule avec cette quantité nous donne 3 éprouvettes de dimensions (16x4x4) cm.

Les pourcentages d'ajouts sont de 0%, 5%, 10%, 15% et 20% pour la BH.

Les échantillons ainsi formés ont été séchés à l'air libre au laboratoire pendant 72h pour être séchés dans l'étuve à 105 C° jusqu'à ce que le poids soit constant (l'opération a pris trois jours). Le séchage a pour but d'éliminer lentement l'eau de mouillage sans déformer le produit. Lorsque le séchage des briques s'effectue mal, il peut y'avoir des déformations, des fissurations et autres obstacles. En effet la réalisation d'une cuisson d'un produit céramique cru, c'est-à-dire n'ayant pas encore perdu une bonne partie de l'eau qu'il contient, conduit a risque de fissuration et d'éclatement.

Ces échantillons sont ensuite cuits dans un four a moufle (four électrique) a une température de 2 °C/min jusqu'à 600°C (procéder a une cuisson lente au départ afin d'assurer une incinération des matières organique sans inflammation) ensuite a 5°C/min jusqu'à 900°C.

L'extinction du four est réalisée après une heure de temps. Les brique sont restées dans le four pour une durée de temps afin d'assurer un refroidissement progressif et d'éviter le choc thermique.

La cuisson permet de consolider thermiquement un produit en un corps dense. C'est la dernière étape de constitution de la brique et elle est très complexe. Cette étape est très

délicate : Il faut soumettre le bloc d'argile à un échauffement régulièrement croissant jusqu'à la température de cuisson. Durant ce processus, la brique subit une série de modifications chimiques et physiques qui lui permettent de former des liaisons fortes.

Vient ensuite la phase de refroidissement qui doit être elle aussi progressive. La cuisson est une étape essentielle qui détermine la qualité de la brique. Le matériau a alors atteint ses propriétés de résistance mécanique, porosité, absorption d'eau...

Jusqu'à 120°C, l'eau restante dans la masse des briques après séchage commence à s'évaporer. Une progression lente de température doit être respectée afin de laisser à la vapeur d'eau le temps de s'échapper. De 350°C à 500°C, l'eau contenue dans les associations macromoléculaires de l'argile dite l'eau zéolithe s'évapore à son tour. Elle doit être libérée progressivement et s'altérer. La aussi, la lenteur du réchauffement permet de diminuer le risque d'éventuels incidents.

A partir de 600°C une hausse un peu plus rapide de la température devient moins risquée.

Après refroidissement total, nous procédons à la détermination du retrait à la cuisson, de perte au feu, du poids volumique et du coefficient d'absorption d'eau sur l'ensemble des échantillons de briques confectionnées à différents pourcentages d'ajouts.

Toutes les éprouvettes font l'objet d'un examen visuel : couleur, forme...

III.4.3 Méthodes d'analyses techniques

Une fois les éprouvettes de brique avec ajouts des différents pourcentages d'ajouts sont confectionnées, ces échantillons seront soumis à de différents essais.

III.4.3.1 Calcul des pertes en masses et des retraits totaux au séchage et après cuisson :

Les échantillons ont été pesés et mesurés au séchage et à la fin de la cuisson. En outre, la perte en poids au séchage (P_S) et la perte au feu (P_F) ont été déterminés selon les équations suivantes :

$$\%P_S = \frac{W_p - W_s}{W_s} * 100$$

$$\%P_F = \frac{W_s - W_f}{W_s} * 100$$

$$\%Rt = \frac{Lp - Lf}{Lp} * 100$$

Avec :

Wp : poids de la brique à l'état plastique (après façonnage)

Ws : poids de la brique au séchage

Wf : poids de la brique après la cuisson

Lp : Longueur de la brique à l'état plastique (après façonnage).

L_F : Longueur de la brique après cuisson.

III.4.3.2 Masse volumique apparente :

C'est la masse d'un corps par unité de volume apparent en état naturel, après passage à l'étuve à 105 °C notée M_v et exprimée en (g/cm³, Kg/m³, t/m³).

Elle est caractérisée par la moyenne arithmétique des masses volumiques mesurées sur au moins 3 éprouvettes selon la norme algérienne NA 5022.

$$Mv = \frac{Mvi}{3}$$

La masse volumique de chaque éprouvette est donnée par la formule :

$$Mvi = \frac{Mi}{Vi} * 100$$

Avec :

Mvi : masse volumique de l'éprouvette.

Mi : masse de l'éprouvette.

Vi : Volume de l'éprouvette.

- **Mode opératoire :**

La masse volumique des briques est calculée sur la base des briques séchées auparavant et sur la base des dimensions du corps rectangulaire. Afin de déterminer la masse à sec, on sèche les différentes briques à 105 °C environ, jusqu'à ce que le poids soit constant, ensuite on pèse les briques après refroidissement 0,1% près. Soit M la masse de cette éprouvette. On mesure géométriquement le volume de l'éprouvette. Soit V ce volume.

III.4.3.3 Détermination du coefficient d'absorption d'eau :

L'essai a pour objet la détermination d'un critère permettant d'apprécier le pouvoir d'absorption d'un matériau au contact de la brique d'assemblage. L'essai est exécuté sur un échantillon composé de 3 produits au minimum.

Le coefficient C d'absorption d'eau de chaque brique est conventionnellement exprimé par la formule :

$$C = \frac{M}{S * \sqrt{t}} * 100$$

Avec :

M : masse d'eau en gramme absorbée par la brique depuis le début de l'immersion.

S : surface de la face immergée exprimée en cm².

t : temps en minutes écoulé depuis le début de l'immersion. Dans les conditions de l'essai (t=10minutes)

La formule précédente d'écrit alors :

$$C = 31,6 * \left(\frac{M}{S}\right)$$

- **Mode opératoire :**

On sèche les briques à l'étuve à 100-105°C jusqu'à ce que le poids soit constant, on pèse ces dernières et on note leur masse puis on les immerge suivant une face à enduire de façon que celle-ci soit à 5mm au-dessous du niveau de l'eau. On retire les briques de l'eau au bout de 10 minutes et on les essuie avec un linge humide. Ensuite on les pèse pour déterminer la masse d'eau absorbée.

Les limites admissibles de C des produits céramiques sont données sur le tableau IV.8 [39]. Plus C est petit, plus l'adhérence est bonne.

Tableau III.1 : Limite admissible au coefficient d'absorption d'eau

Nature du produit	$C \leq \%$
Brique pleine	30
Brique pleine filée à l'étireuse horizontale	40
Brique pleine ordinaire ou pressée	60
Brique creuse	15

III.4.3.4 Détermination de la résistance à la flexion

Pour faire les technique d'analyse mécanique on a fabriqué d'autres séries de brique pour le retrait avec les mêmes procédées de confection de la brique précédent.

- **Mode opératoire**

L'essai consiste à soumettre le plan d'une éprouvette de dimensions (16x4x4) cm à une charge uniforme au moyen d'un vérin doté d'indicateurs de charge (capteurs de force) pour la lecture des forces appliquées. Le but de l'essai est la détermination de la résistance à la flexion sous l'action des forces appliquées perpendiculairement au plan de l'éprouvette.

La rupture de chaque éprouvette en flexion est effectuée en augmentant progressivement la charge appliquée.



Figure III.8 : Appareil de la résistance à la flexion.

III.4.3.5 Détermination de la résistance à la compression

La norme algérienne NA 5023 a pour objet de déterminer la résistance à la compression des briques. L'essai est effectué sur 6 éprouvettes.

- **Mode opératoire**

Avant l'épreuve de résistance à la compression, on élimine les arêtes résultantes du moulage. Les briques ayant plus de 6% d'humidité par rapport à la masse doivent être séchées à des températures supérieures à 60°C jusqu'à obtention d'une teneur en humidité de 2 à 3%.

Effectuer l'essai sur les demis éprouvettes obtenues après la rupture à la flexion. L'épreuve de la résistance à la compression doit être réalisée par une machine à essais de compression.

La compression doit être appliquée toujours en sens perpendiculaire sur la surface sur laquelle reposera la brique.

Les demis éprouvettes sont comprimées par leurs surfaces de poses sous une section de (4x4) cm, en augmentant la charge appliquée jusqu'à la rupture.



Figure III.9 : Appareil de la résistance à la compression.



CHAPIRE IV

IV.1 : caractérisation physico-chimiques

L'ensemble des paramètres ont été comparés à ceux de l'arrêté français du 18 février 1994 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux qui définit les valeurs limites d'acceptation en centre de stockage de boue d'épuration.

IV.1.1 pH et conductivité électrique :

Afin de mesurer la conductivité électrique et le pH, La Boue Hydroxyde et le sable de moulage sont mis à calcination à différentes températures de 100°C jusqu'à 600°C pendant une heure, ensuite ils sont mis à solution avec l'eau distillé et filtrage pour arriver à mesurer le pH et la conductivité électrique.

Les résultats de mesure de pH sont portés sur le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 Résultats de mesure du pH.

Echantillon	Naturel	à 100 C°	à 200 C°	à 300 C°	à 400 C°	à 500 C°	à 600 C°
BH	5,41	5,57	5,62	5,12	5,12	4,95	4,91
S	7,29	7,06	6,46	6,41	6,39	6,30	6,24
T°	17,6	17,7	17,7	17,5	17,5	17,7	17,6

Le pH de l'eau distillé égal 5.52

Nous constatons que le pH est légèrement basique mais il est toujours dans les limites $4 < \text{pH} < 13$.

Les résultats des conductivités électriques sont reportés dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Résultats de mesure de la conductivité électrique.

Echantillon	Naturel	à 100 C°	à 200 C°	à 300 C°	à 400 C°	à 500 C°	à 600 C°
BH ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1053	988	387	356	687	3550	3600
S ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	23,9	31,4	61,8	68	72	76	82
T°	18,9	19,2	18,9	20,5	19	19	19

Nous observons des valeurs de conductivité élevées, qui varient entre $1053 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $3600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Et des valeurs de conductivité faible pour le sable de moulage, qui varient entre $23,9$ et $82 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ceci est dû à une forte minéralisation des boues hydroxydes.

Cette minéralisation est dû principalement aux bains de traitement contenant des sels minéraux (exemple : chlorures de nickel) et les procédés de traitement des eaux usées qui sont de type physico-chimique (les réactifs de détoxification et de neutralisation).

IV.1.2 L'humidité et Perte au feu (PF) :

Nous avons introduit les échantillons des masses connues du déchet séché à l'air libre dans l'étuve (100 et 200°C) pendant 24 heures et dans un four à moufle (300 jusqu'à 600°C) pendant une heure, l'évolution des masses est suivie par pesée jusqu'à l'obtention des masses constants.

Les résultats du taux d'humidité (%) sont portés sur tableau IV.3, ci-dessous :

Tableau IV.3 : Résultat du taux d'humidité.

Echantillon	à 100°C	à 200°C	à 300°C	à 400°C	à 500°C	à 600°C
BH %	61	63,5	65,65	66,89	67,5	67,9
S %	0,2	0,9	1,15	1,71	2	2,48

Les résultats de la perte au feu (%) sont portés sur tableau IV.4, ci-dessous :

Tableau IV.4 : Résultat de la perte au feu (PF)

Echantillon	à 100°C	à 200°C	à 300°C	à 400°C	à 500°C	à 600°C
BH %	39,33	36,07	34,35	33,6	32,5	32,9
S %	0,	0,6	1,65	1,8	2	2,48

Nous avons constaté que les échantillons de boues calcinés ont un taux d'humidité très important qui varie entre 61% et $67,9\%$ et qui représente l'eau de séchage et calcination qui se dégage vers 100°C , ce taux élevé est justifié par la déshydratation mécanique sur filtre-pressé à plateaux et le repos à l'air libre pendant un temps de séjour de plus d'un mois dans le bac à boue avant leur stockage dans le site approprié.

Nous avons remarqués aussi que la perte en masse est assez importante, elle représente les matières volatiles solvants, graisses, mouillants, etc. utilisés dans les différents bains de dégraissage dans la chaîne de traitement de surface.

IV.2 la caractérisation minéralogique

IV.2.1 caractérisation quantitative (Teneur en éléments minéraux « SAA »)

Les résultats d'analyses par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) a permis de caractériser la composition minéralogique de nos échantillons de boues hydroxyde (BH).

Les résultats d'analyses sont portés sur le tableau V.5, ci-dessous :

Tableau IV.5 : Teneur en éléments minéraux (mg/l).

Elément (mg/l)	Ni	Cd	Cu	Zn	Cr	Total
Boue hydroxyde a 600 C°	16,6053	0,0867	122,4374	3,6480	203.93	346.7074

Afin de comparer ces valeurs a celles fixées par la réglementation en vigueur, il ya lieu de convertir ces mesures de (mg/l) au mg/kg de MS selon l'étape suivante :

➤ calcul de Chrome

On veut trouver la concentration en Cr dans la boue (en mg/kg de MS).

La quantité dans 100,0 ml de la solution est de :

203.93 mg/l. 100,0 ml équivalent a 203.93 mg/l. 0,1000 l ou encore.

20,393 mg de Cr dans l'échantillon.

Comme la prise d'essai est de 0,1g de boue, on a donc : (20,393 mg de Cr/0,1g de boue séchée)

On a alors une concentration de :

$$\frac{20,393 \text{ mg de Cr}}{0,1\text{g de boue séchée}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} == 20,393 \text{ g Cr/kg de MS.}$$

➤ **Calcul de nickel**

On veut trouver la concentration en Ni dans la boue (en mg/kg de MS).

La quantité dans 100,0 ml de la solution est de :

16,6053 mg/l. 100,0 ml équivalent a 16,6053 mg/l. 0,1000 l ou encore.

1,66053 mg de Cr dans l'échantillon.

Comme la prise d'essai est de 0,1g de boue, on a donc : (1,66053 mg de Cr/0,1g de boue séchée)

On a alors une concentration de :

$$\frac{1,66053 \text{ mg de Ni}}{0,1\text{g de boue séchée}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} == 1,66053 \text{ g Ni/kg de MS.}$$

➤ **Calcul de Cadmium**

On a alors une concentration de :

$$\frac{0,00867\text{mg de Cd}}{0,1\text{g de boue séchée}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} == 0,00867\text{g Cd/kg de MS.}$$

➤ **Calcul de cuivre**

On a alors une concentration de :

$$\frac{12,24374\text{mg de Cu}}{0,1\text{g de boue séchée}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} == 12,24374\text{g Cu/kg de MS.}$$

➤ Calcul de zinc

On a alors une concentration de :

$$\frac{0,36480\text{mg de Cu}}{0,1\text{g de boue séchée}} \times \frac{1000\text{ g}}{1\text{ kg}} == 0,36480\text{g Zn/kg de MS.}$$

Tableau IV.6 : Teneur en éléments minéraux dans la masse séchée.

Elément (g/kg)	Ni	Cd	Cu	Zn	Cr	Total
Boue hydroxyde a 600 C°	1,66053	0,00867	12,24374	0,36480	20,393	34,67074

IV.2.2 Analyse par infrarouge (IR)

Nous avons analysé un échantillon brut de la boue hydroxyde après l'avoir calciné à

T = 600 C° pendant 1h, et la même chose pour le sable de moulage.

Les spectres obtenus sont représentés dans la figure IV.1, figure IV.2, figure IV.3, figure IV.4.

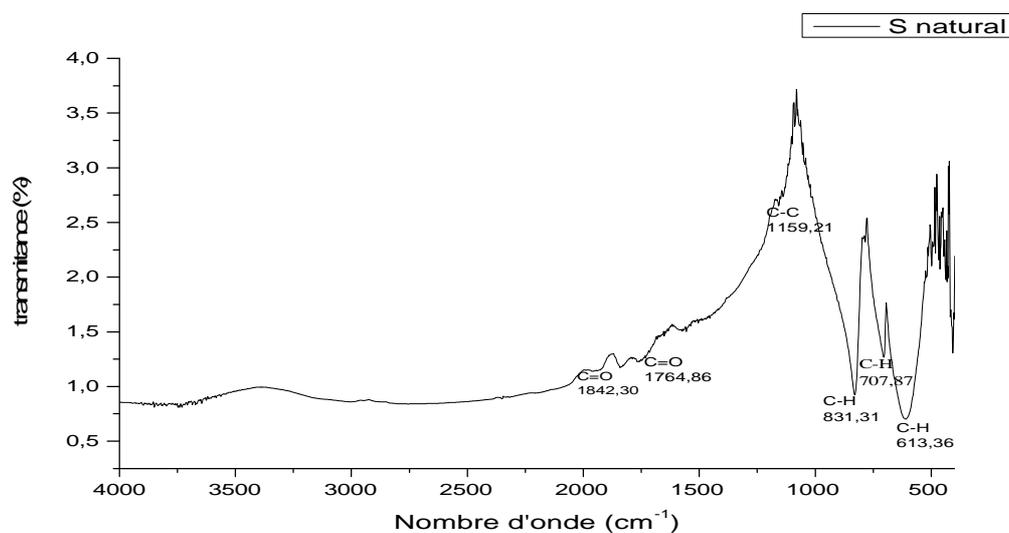


Figure IV.1 : Spectre infrarouge du sable de moulage (S) à l'état naturel.

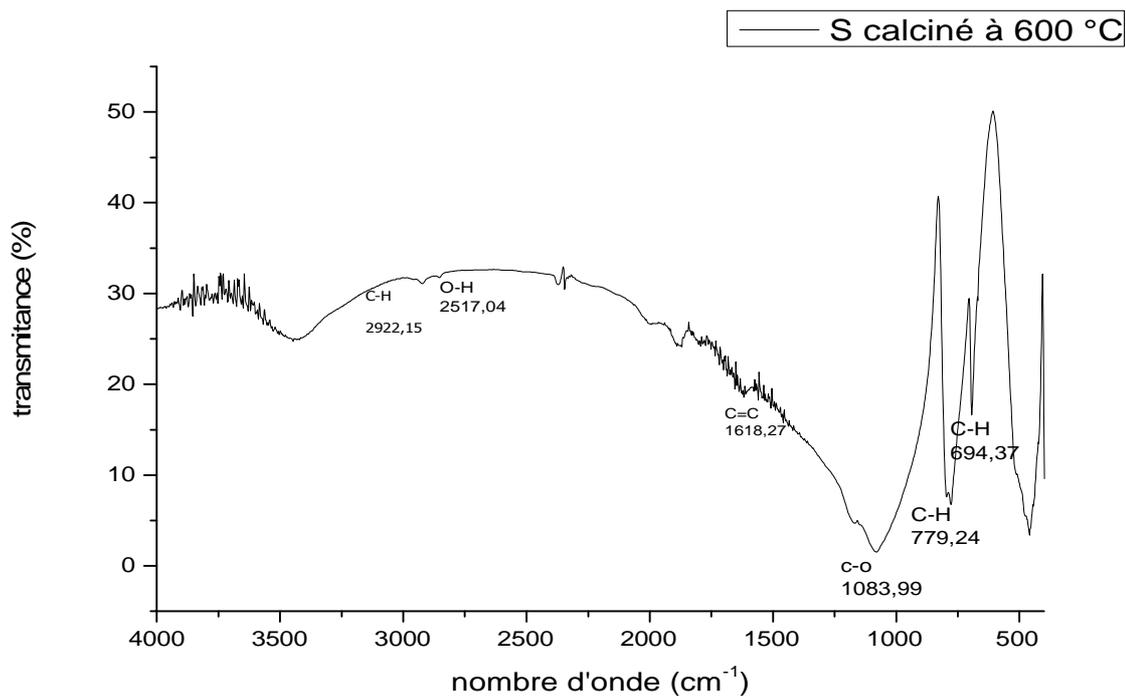


Figure IV.2 : Spectre Infrarouge du sable de moulage (S) calciné a 600 C°.

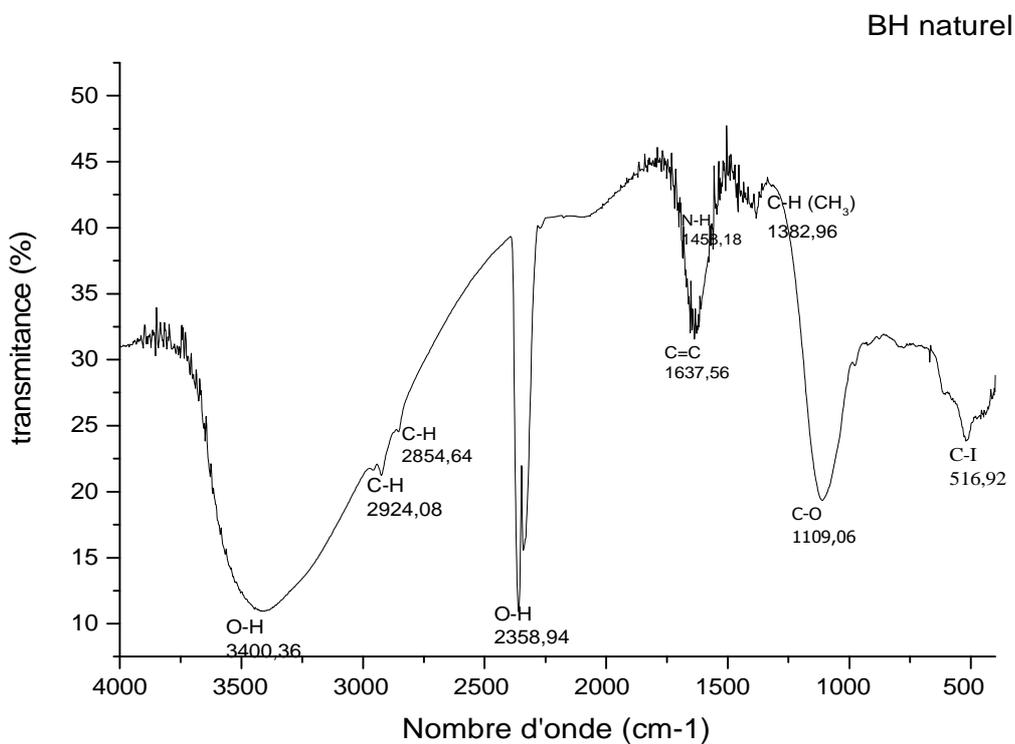


Figure IV.3 : Spectre Infrarouge du la boue hydroxyde (BH) a l'état naturel.

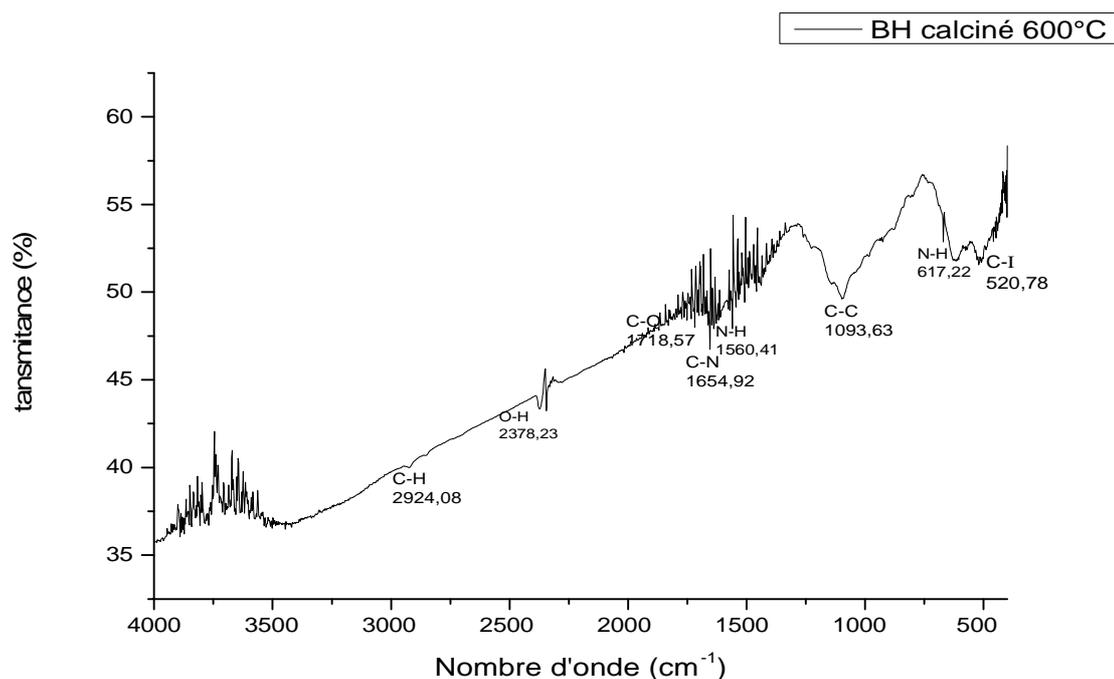


Figure IV.4 : Spectre Infrarouge de la boue hydroxyde (BH) calcinée à 600°C.

Tableau IV.7 : Traitement des spectres obtenus par Infrarouge.

Figure	fonction	Bande transmittance	Remarque
BH naturel	O-H	3400,36	Vibration d'élongation d'une bande forte de (O-H)
		2358,94	Vibration d'élongation d'une bande faible de (O-H)
	C-H	2924,08	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H)
	C-H	1458,18	Vibration de déformation d'une bande faible de (C -H)
	C-H	1382,96	Vibration de déformation d'une (2) bande faible de (C -H)
	C=C	1637,56	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C=C)
	C-O	1109,06	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (C-O)
	C-I	516,92	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (C-I)
	C-H	2924,08	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H)
	O-H	2378,23	Vibration d'élongation d'une bande faible de (O-H)

BH calciné à 600 C°	C-O	1718,57	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-O ester)
	C-N	1654,92	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-N)
	N-H	1560,41	Vibration de déformation d'une bande faible de (N-H amine ou amide)
	C-C	1093,63	Vibration de déformation d'une bande moyenne de (C-C)
	N-H	617,22	Vibration d'élongation d'une bande faible de (N-H)
	C-I	520,78	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-I)
Sable naturel	C=O	1842,30	Vibration d'élongation d'une (2) bande moyenne de (C=O anhydride)
		1764,86	Vibration d'élongation d'une (2) bande faible de (C=O anhydride)
	C-C	1159,21	Vibration d'élongation d'une (2) bande faible de (C-C)
	C-H	831,31	Vibration de déformation d'une bande moyenne de (C-H)
	C-H	707,87	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H)
	C-H	613,36	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (C-H)
Sable calciné à 600 C°	C-H	2922,15	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H)
	O-H	2517,04	Vibration d'élongation d'une bande faible de (O-H acide carboxylique)
	C=C	1618,27	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C=C)
	C-O	1083,99	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (C-O)
	C-H	779,24	Vibration de déformation d'une (2) bande moyenne de (C-H)
	C-H	694,37	Vibration de déformation d'une bande moyenne de (C-H)

D'après les résultats portés dans le tableau IV.7, nous constatons que notre déchet contient les groupements fonctionnels suivant : C-O, O-H, C-H qui appartiennent au charbon actif qui est utilisé pour la purification des bains de traitement « Nickel » entrainé dans les eaux usées se retrouvant par la suite dans la boue hydroxyde. Nous trouvons aussi N-H qui appartient à la composition de notre déchet suite à l'utilisation de ce dernier dans la zone d'épuration « Détoxification des cyanures ».

IV.2.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode a pour objectif la détermination des distances interreticulaires et l'identification des principales phases cristallisées présentées dans le déchet ainsi que la caractérisation de l'arrangement des réseaux cristallins.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X sont illustrés dans les figures IV.5, figure IV.6, figure IV.7, figure IV.8, figure IV.9, figure IV.10, figure IV.11, figure IV.12, figure IV.13, figure IV.14, figure IV.15, figure IV.16, figure IV.17, figure IV.18.

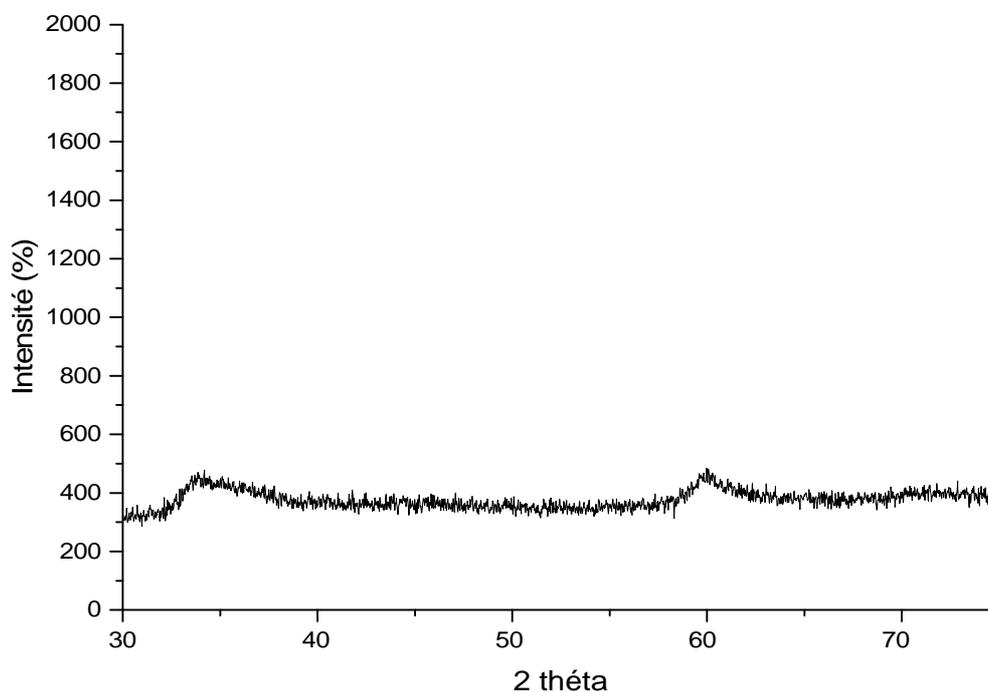


Figure IV.5 : Spectre DRX de la boue hydroxyde à l'état naturel.

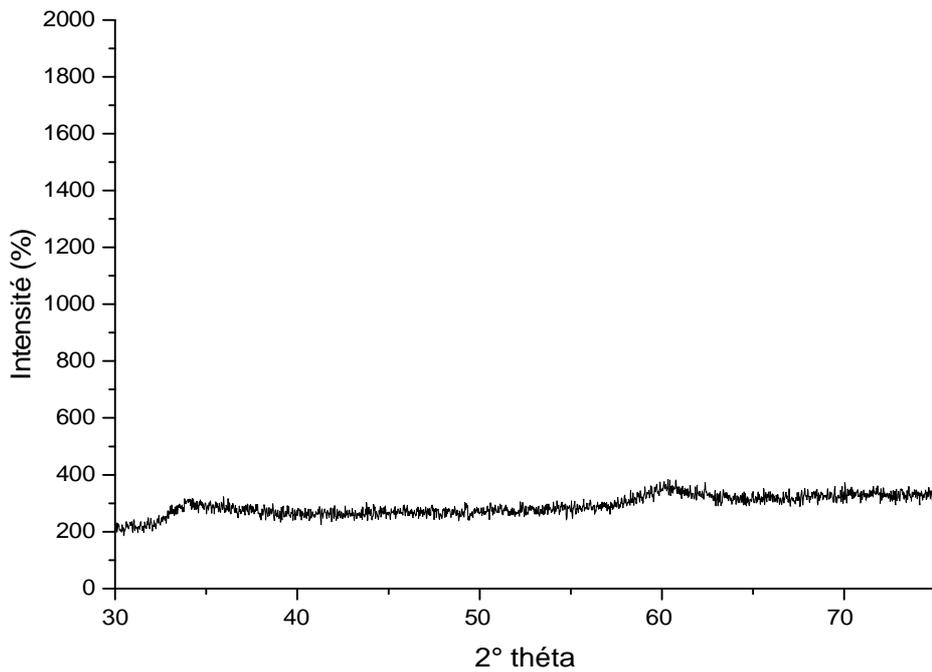


Figure IV.6 : Spectre DRX de la boue hydroxyde séché a 100 °C.

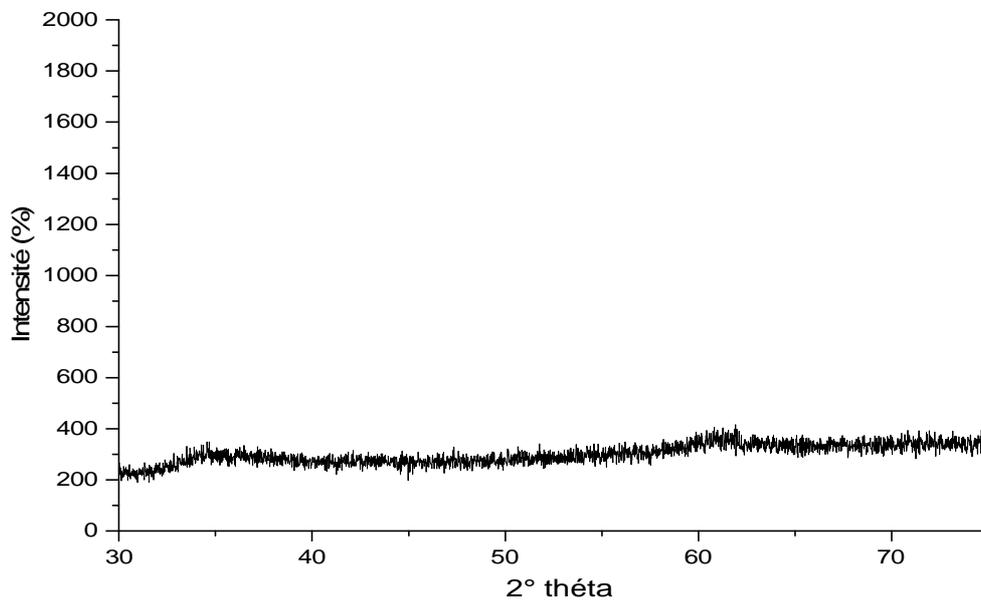


Figure IV.7 : Spectre DRX de la boue hydroxyde séché a 200 °C.

Sur les figures IV.5 IV.6 IV.7 on remarque des courbes amorphes, absence des piques, et non apparition des phases minéralogique, les graphes ne sont pas identifiables et cela est peut être due à la présence major des matières organique.

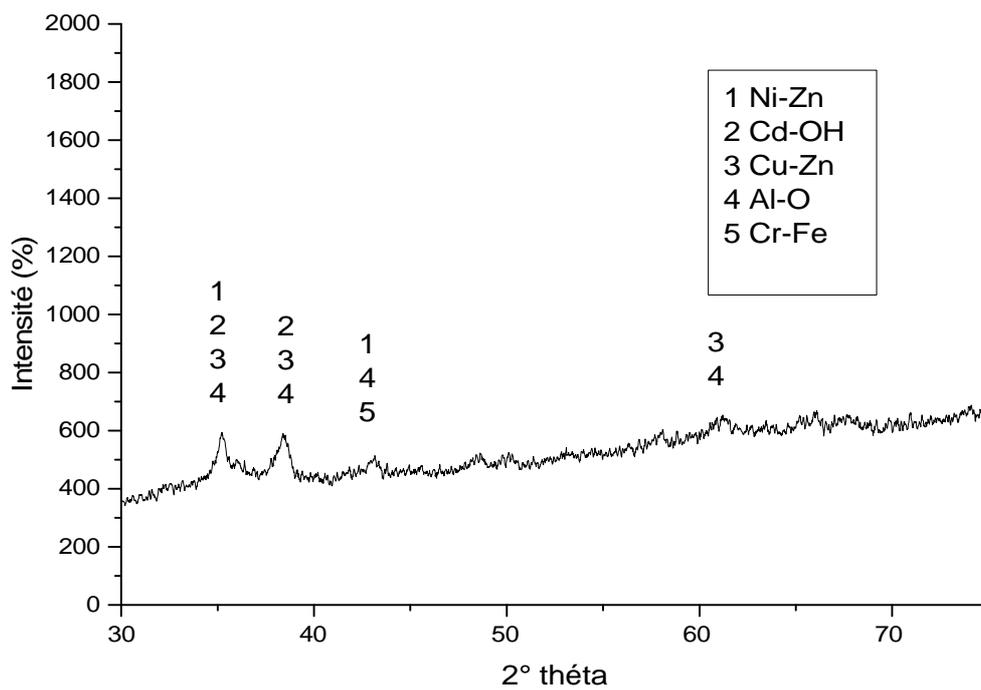


Figure IV.8 : spectre DRX de la boue hydroxyde calciné a 300 °C.

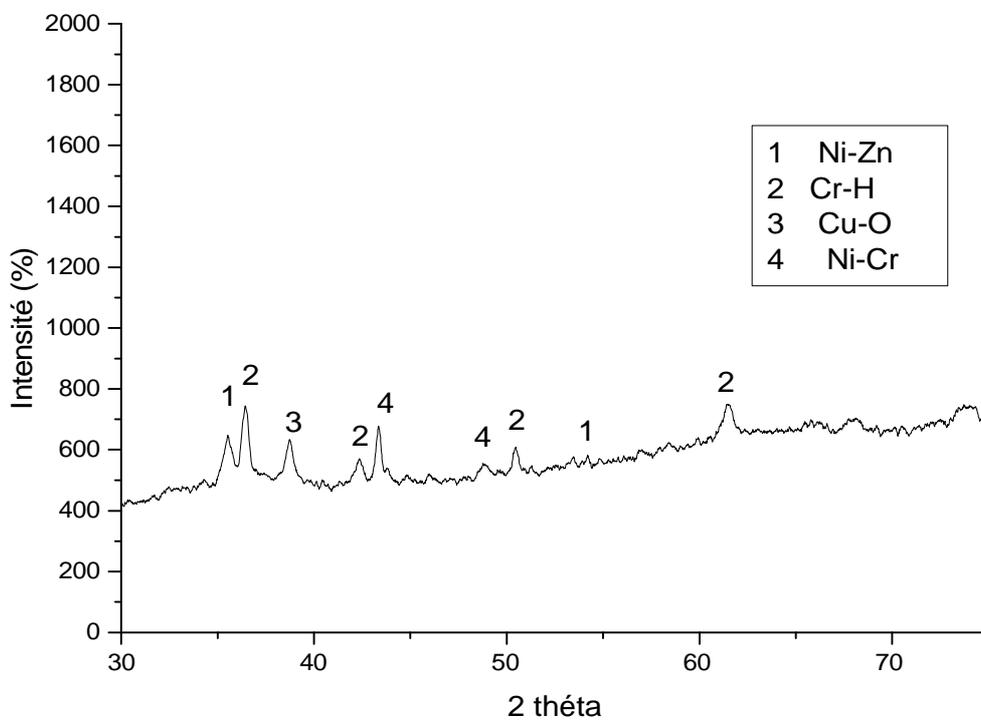


Figure IV.9 : Spectre DRX de la boue hydroxyde calciné à 400 °C.

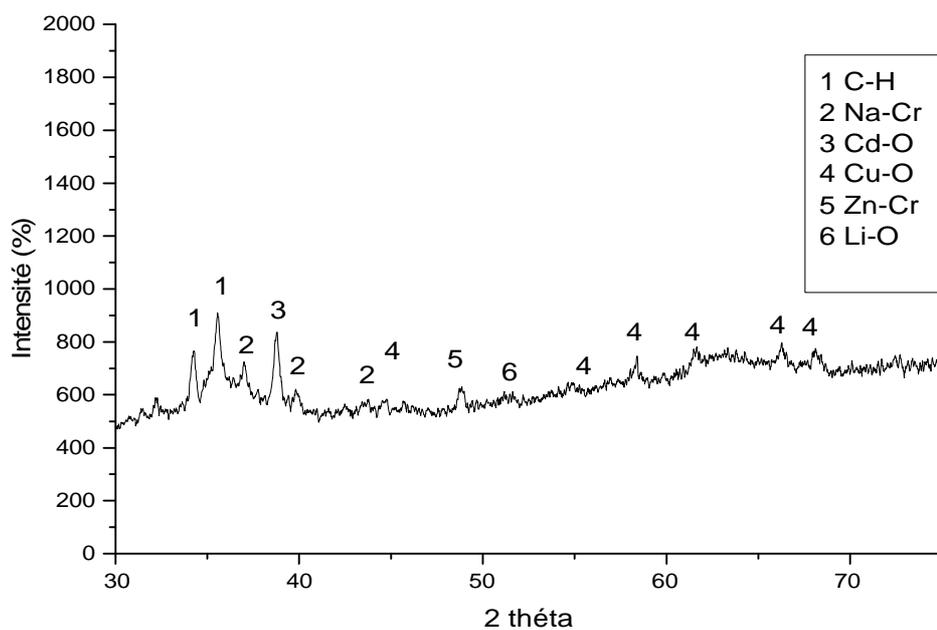


Figure IV.10 : Spectre DRX de la boue hydroxyde calciné à 500°C.

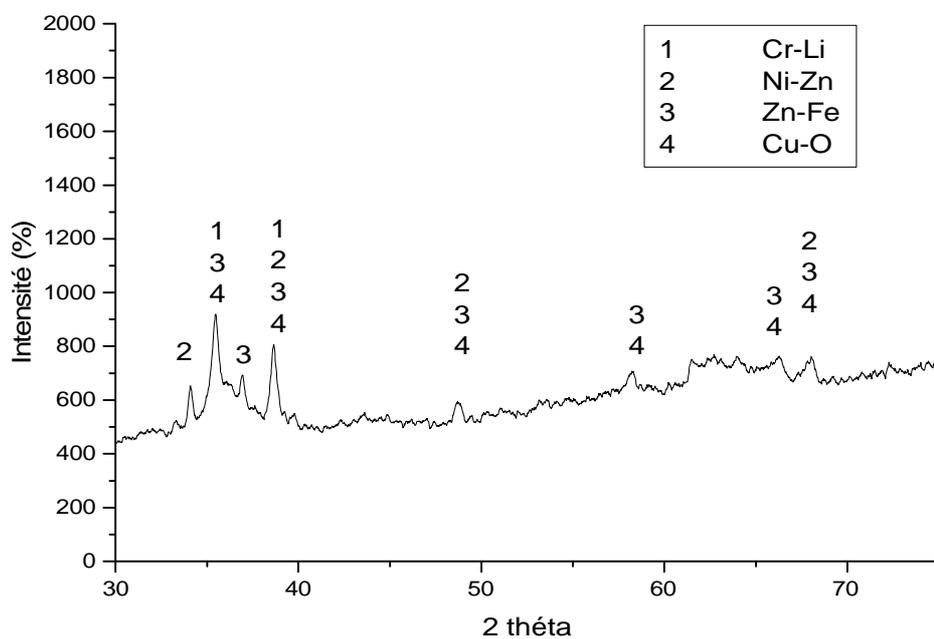


Figure IV.11 : Spectre DRX de la boue hydroxyde calciné à 600°C.

La composition minéralogique par diffraction des rayons X a été déterminée sur les échantillons calcinés à différentes températures (100 °C, 200°C, 300°C (séchage)) ,400°C, 500°C, 600 °C. Au vu des résultats, il apparaît des différences en qualité des minéraux. En effet, nous avons enregistré la présence de Cu, Ni, Cr, Cd, Zn dans tous les spectres.

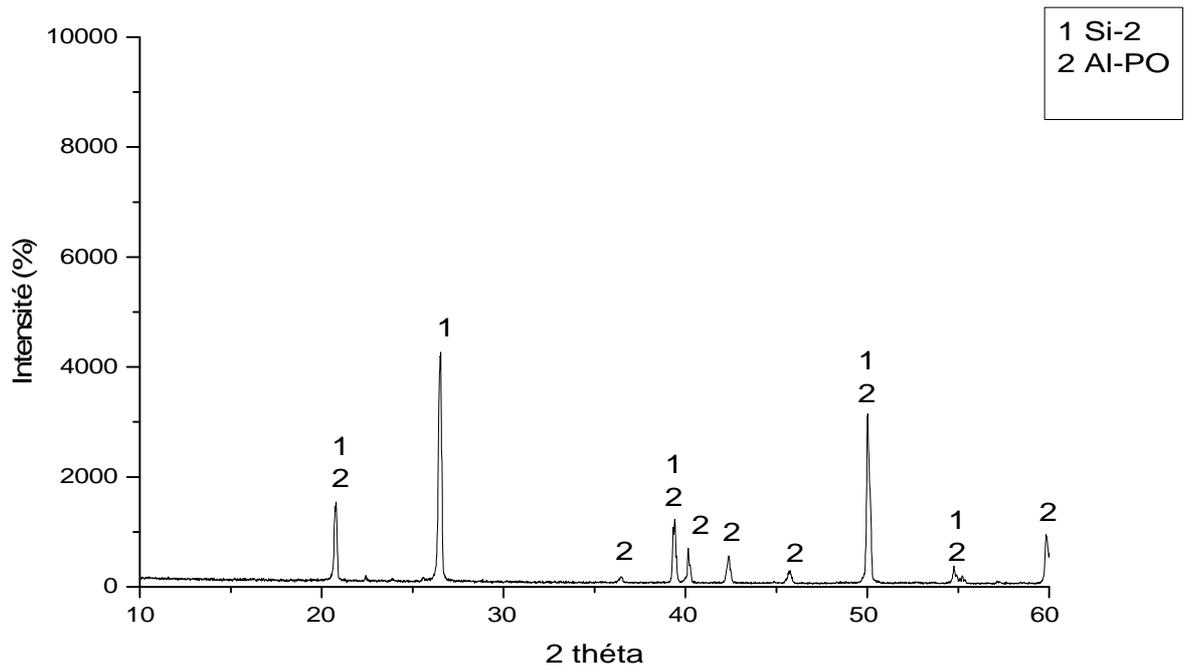


Figure IV.12 : Spectre DRX de sable naturel.

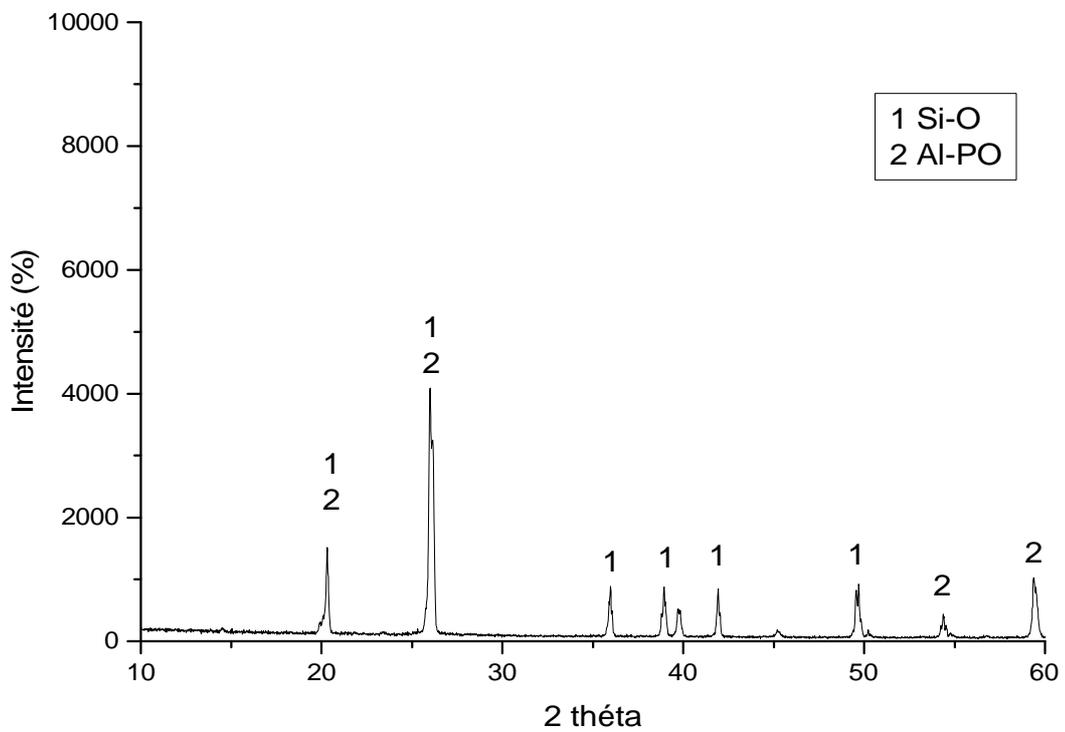


Figure IV.13 : Spectre DRX de sable séché à 100°C.

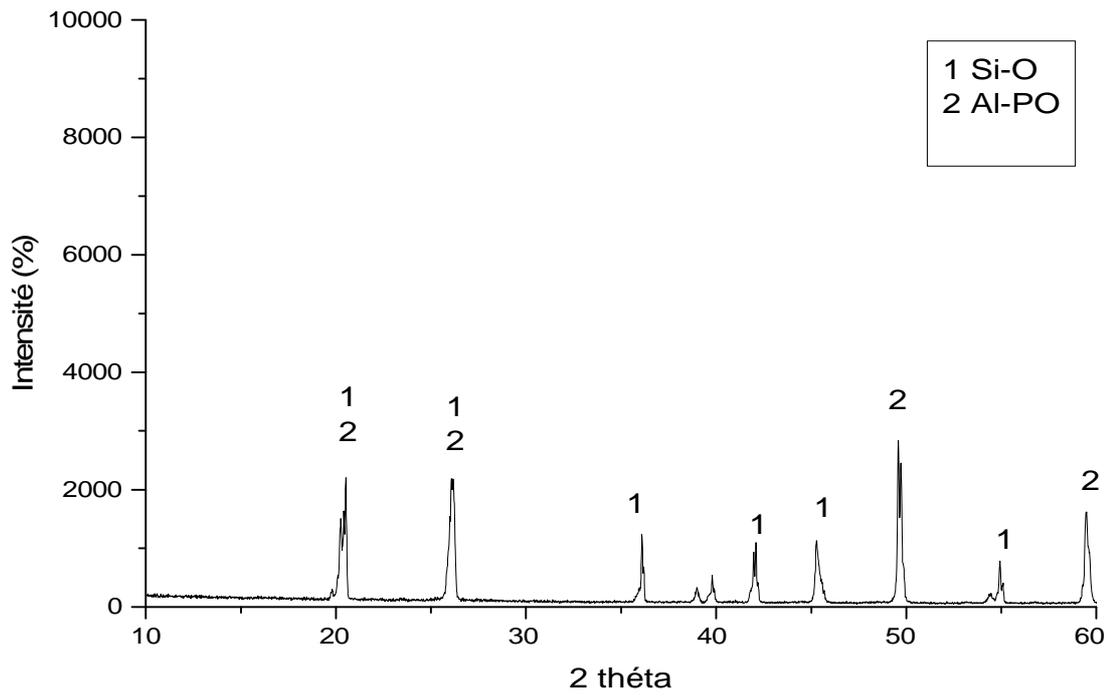


Figure IV.14 : Spectre DRX de sable séché à 200°C.

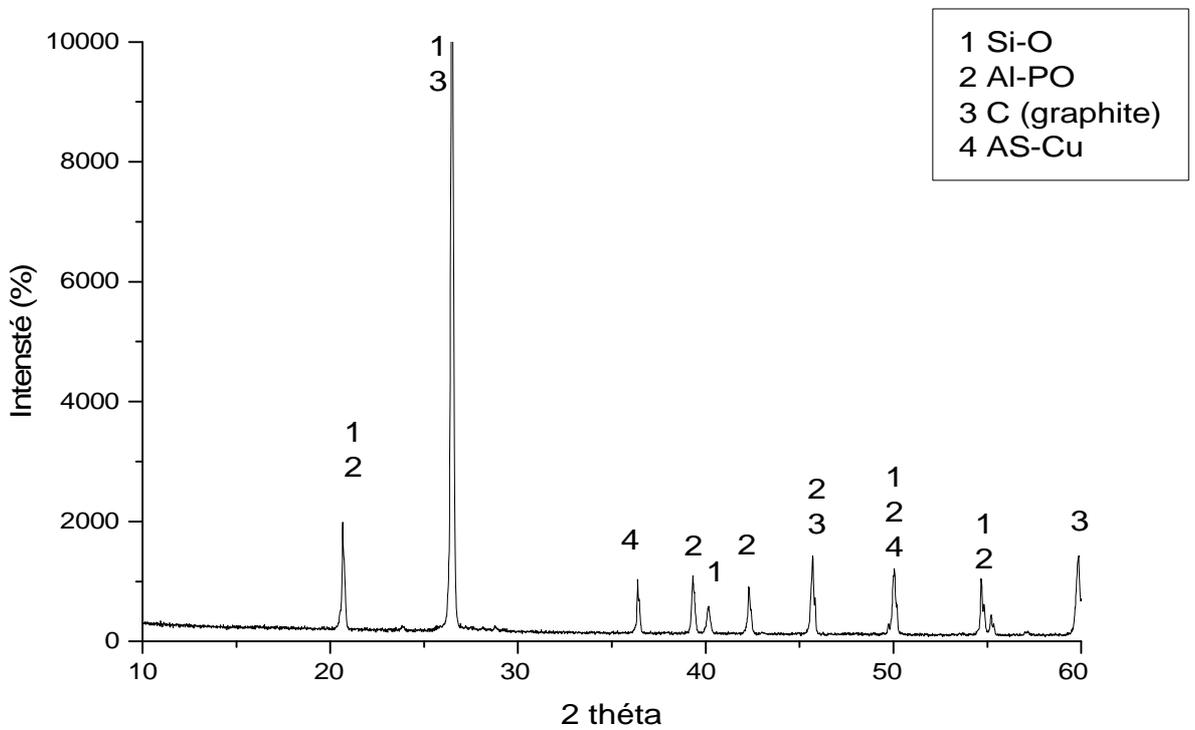


Figure IV.15 : Spectre DRX de sable calciné à 300°C.

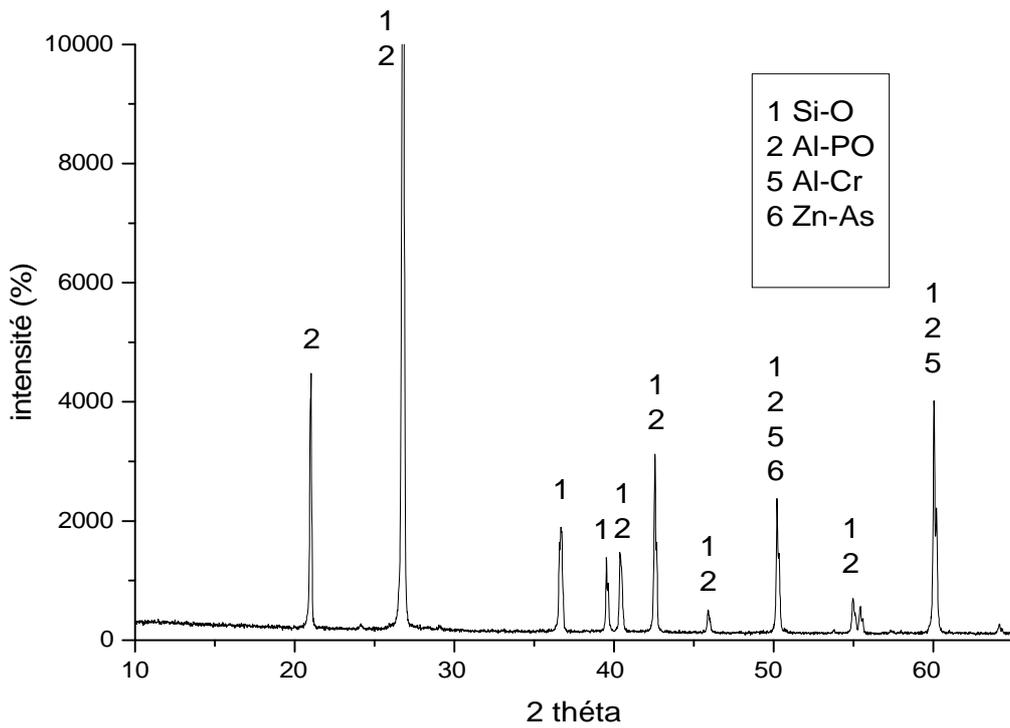


Figure IV.16 : Spectre DRX de sable calciné à 400°C.

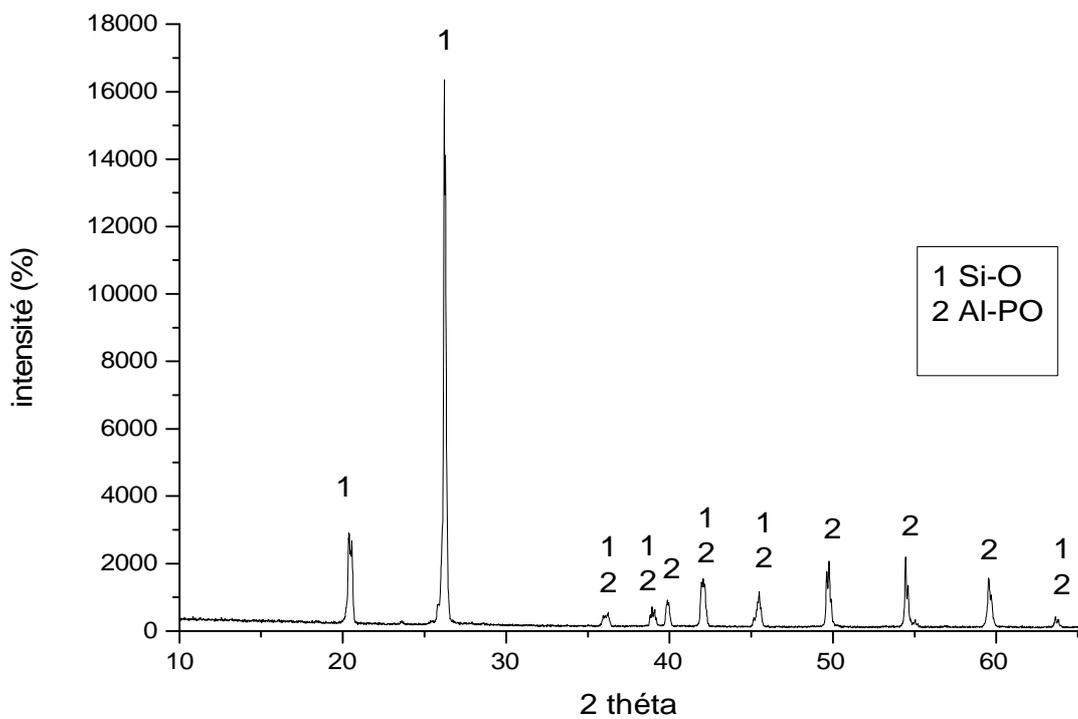


Figure IV.17 : Spectre DRX de sable calciné à 500°C.

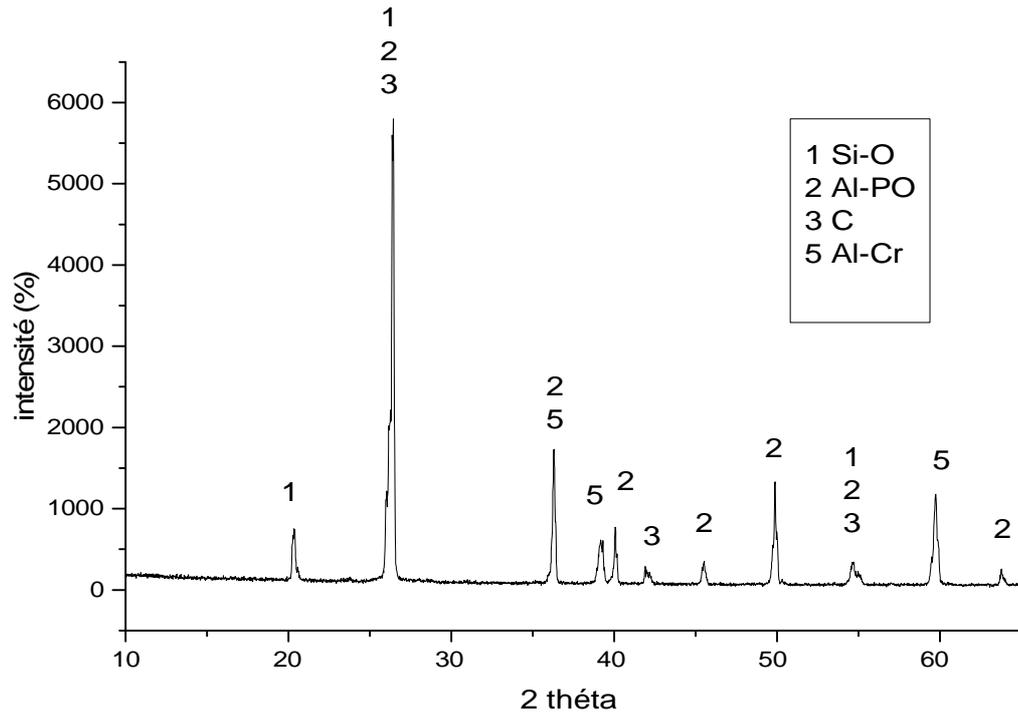


Figure IV.18 : Spectre DRX de sable calciné à 600°C.

La composition minéralogique par diffraction des rayons X a été déterminée sur les échantillons calcinés à différentes températures (100 °C, 200°C, 300°C (séchage)), 400°C, 500°C, 600 °C. Au vu de résultats, il apparaît des différences en qualité des minéraux. En effet, nous avons enregistré la présence de quartz SiO_2 et AlPO_4 dans tous les spectres.

IV.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD)

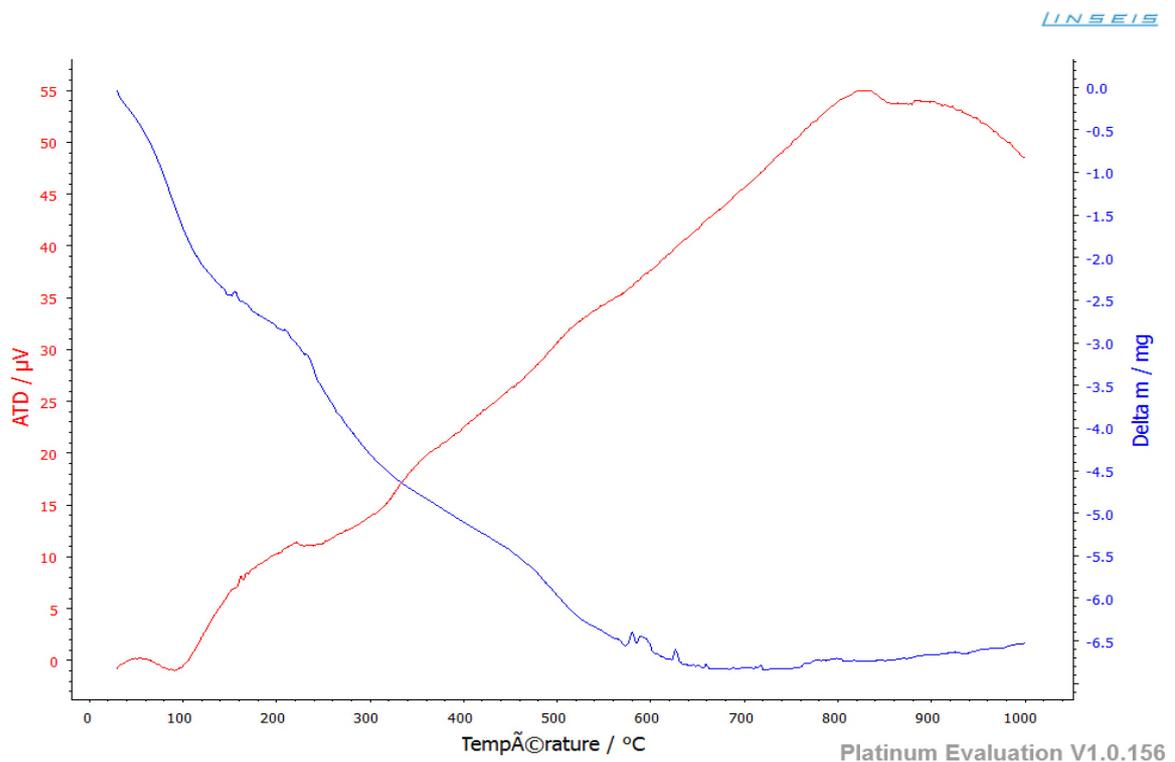


Figure IV.19 : Analyse ATG/ATD de la boue hydroxyde naturel.

Discussion :

- ❖ L'ATG révèle la perte de masse de la BH en fonction de l'élévation de la température.
 - Une perte de 5% est enregistrée à 100°C relative aux pertes des eaux d'hydratation.
 - Une perte de 20% est enregistrée à 170°C relative aux pertes des matières organiques.
 - Une perte de 50% est enregistrée à 550°C relative à la combustion des matières organiques associées à l'eau substitution.
 - Une perte de 3% est enregistrée jusqu'à 1000°C relative aux transformations des phases du chrome, nickel, cuivre et zinc.
 - ❖ L'ATD révèle la présence de pics endothermique à 100°C, relatif au départ de l'eau d'hydratation, un autre pic exothermique entre 100°C et 170°C caractéristique de la combustion des matières organiques.
- D'autres pics apparaissent à 570°C, qui est attribuées aux bruits de fond de l'appareil ATG/ATD.



CHAPITRE V

Introduction :

La brique (matière première) présente des caractéristiques qui sont fonction de celles des composants. Ces derniers sont essentiellement :

1. Argiles plastiques : des mélanges d'argiles (silicates d'alumine ; exemple smectite, kaolinite, chlorite ...) et/ou de limons offrant la plasticité à la pâte.
2. Dégraissant : réduisent la plasticité de la pâte. Ce sont essentiellement les argiles cuites (chamottes), la silice, Le quartz et le rebut de cuisson.
3. Fondants : aidant à la cuisson en réduisant la température de fusion. Ce sont généralement les oxydes (oxyde de fer et oxyde de calcium...).
4. Eau : pour l'obtention de la pâte.

La raison de la diversité des performances apportée par les produits, se traduit par une plus grande complexité des textes réglementaires à prendre en compte pour la fabrication de ces produits. Nous avons mentionné en particulier les normes des essais effectués dans cette étude, car il serait long et hors de propos de citer toutes les normes qui gèrent les produits de terre cuite.

Différents types de résidus industriels sont utilisés dans le but de produire des matériaux poreux. La capacité d'isolation de la brique augmente avec la porosité croissante dans le corps d'argile.

Notre travail consiste à utiliser des rejets industriels dans le but de valoriser les déchets mis en décharge pour préserver l'environnement.

Le travail consiste à étudier les aspects suivants :

- La couleur du produit.
- Le retrait au séchage et à la cuisson.
- La perte au feu.
- La masse volumique.
- Le coefficient d'absorption d'eau.
- La résistance à la flexion.
- La résistance à la compression.

V.1 Caractérisation minéralogique de l'argile de (REMILA-BEJAIA)

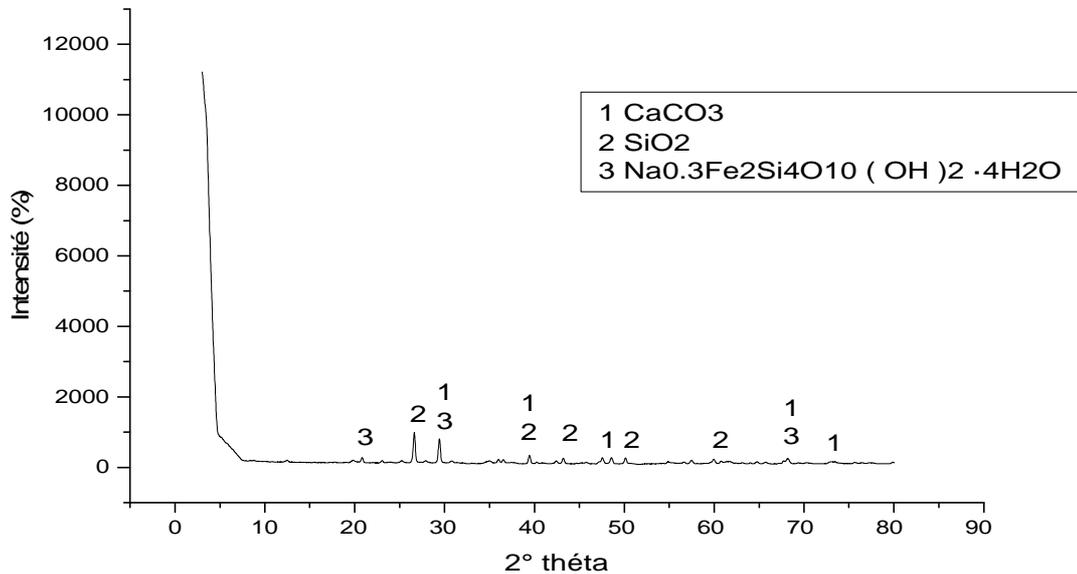


Figure V.1 : Spectre DRX d'argile de REMILA.

La diffraction par les rayons X nous a permis d'identifier les phases minérales présentes dans l'argile utilisée, nous remarquons la présence de quartz, calcite et des feldspaths sodique respectivement CaCO₃, SiO₂, Na_{0.3}Fe₂Si₄O₁₀(OH)₂·4H₂O

V.2 Mélanges de matières premières :

Les pourcentages pris dans les essais sont exprimés en masse par rapport à la quantité totale d'argile sèche.

Cinq séries d'échantillons ont été préparées pour les essais selon le pourcentage d'addition de résidu. La série 01 est la brique standard d'argile (0% d'ajouts) qui servira de témoin.

Les séries 2, 3, 4 et 5 contiennent des additions de résidu de 5%, 10%, 15% et 20% respectivement.

La boue hydroxyde utilisée avait subi une préparation mécanique et thermique (broyage et tamisage à 0,8mm) et calcinée dans un four à moufle à 600 °C pendant 1h.



Figure V.2 : Photo de la boue naturelle et calcinée.

Le façonnage plastique des éprouvettes a été réalisé avec difficulté au premier lieu à cause de la présence de fractions grossières dans l'argile utilisée. Le broyage assez fin ($\leq 1\text{mm}$) était l'opération à ne pas éviter pour améliorer les propriétés de façonnage.

Le résidu a été séché dans l'étuve pendant 24h afin d'assurer l'exactitude des pourcentages. Selon l'addition de résidu, le changement de la plasticité du corps d'argile a été mesuré. A cette fin, le calcul de la plasticité de chaque mélange a été effectué.

V.3 Résultats de la caractérisation physico-mécanique des briques confectionnées :

V.3.1 Calcul du domaine de plasticité :

Afin d'étudier l'effet de l'ajout sur la porosité de la brique ; différents quantités de résidu sont ajoutées à l'argile.

Selon l'addition du résidu, le changement de plasticité du corps d'argile sera mesuré.

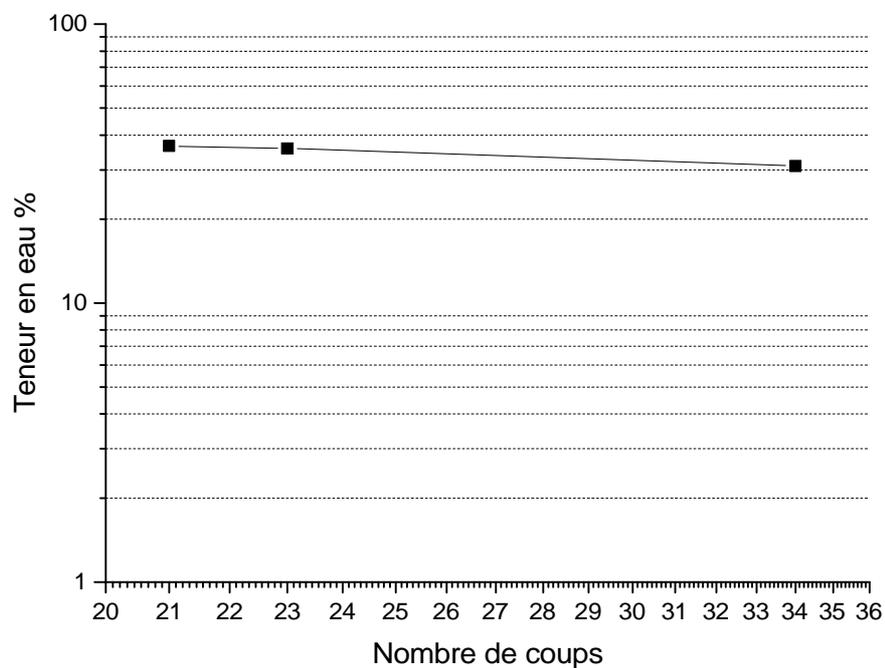
Tableau V.1 : Calcul des teneurs en eau en fonction du nombre de coups.

N° Tare	4	5	3
Poids total humide w (g)	31.5	30.6	32.9
Poids total sec W_d (g)	29.3	28.3	30
Poids de la tare (g)	22.2	22	21.9
Poids net d'eau (g)	2.2	2.3	2.9
Poids sec (g)	7.1	6.3	8.1
Teneur en eau w%	31	36.5	35.8
Nombre de coups	34	21	23

$$W_L = W (N/25)^{0,121}$$

$$W_L = (W_{L1} + W_{L2} + W_{L3})/3$$

On aura : $W_1(\%) = 33.61$

**Figure V.3** : Représentation de la teneur en eau en fonction du nombre de coups.

A partir du graphe on aura $W_1 \approx 33,61 \%$.

Tableau V.2 : Calcul de la limite de plasticité.

N° Tare	2	29	11
Poids total humide w (g)	26,7	24,72	24,1
Poids total sec Wd (g)	26,2	21,4	23,56
Poids de la tare (g)	22,8	24,14	20,9
Poids net d'eau (g)	0,5	0,58	0,54
Poids sec (g)	2,4	2,74	2,66
Limite de plasticité W_p %	20,83	21,17	20,30

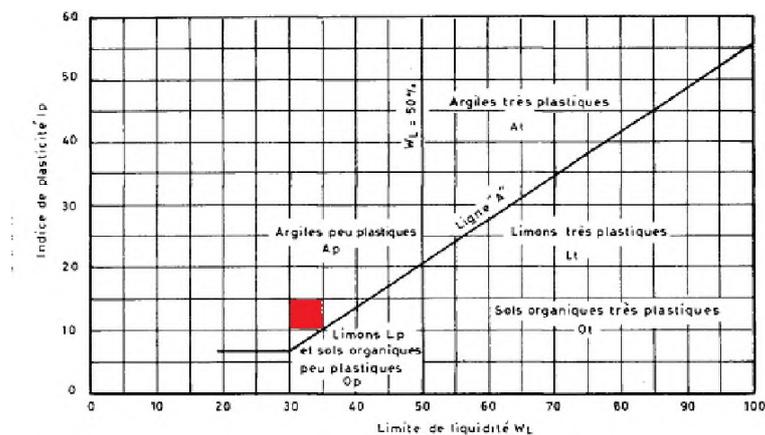
$$W_p = (W_{p1} + W_{p2} + W_{p3}) / 3$$

On aura : $W_p(\%) = 20.76\%$

- **Indice de plasticité :**

$$I_p = W_L - W_p$$

$I_p = 13 \%$

**Figure V.4** : Classification de laboratoire des sols fins.

D'après le diagramme de plasticité montré dans la figure V.4, classification de laboratoire des sols fins, on conclut que l'argile utilisé est peu plastique.

V.4 Préparation des éprouvettes

Les tableaux (V.3 à V.7) suivant donnent la composition du mélange de chaque série aux différents pourcentages sus cités (03 éprouvettes pour chaque échantillon) :

Tableau V.3 : Composition du mélange (Série 01 à 0% de l'ajout).

	A % de BH	
	% par masse	Masse (g)
Masse sèche d'argile	75	1200
Ajout (%)	0	0
Eau	25	400
Masse totale	100	1600

Tableau V.4 : Composition du mélange (Série 02 à 05% de l'ajout).

	A 5% de BH	
	% par masse	Masse (g)
Masse sèche d'argile	70,58	1200
Ajout (%)	4,70	80
Eau	24,70	420
Masse totale	99,98	1700

Tableau V.5 : Composition du mélange (Série 03 à 10% de l'ajout).

	A 10% de BH	
	% par masse	Masse (g)
Masse sèche d'argile	66,66	1200
Ajout (%)	8,88	160
Eau	24,44	440
Masse totale	99,98	1800

Tableau V.6 : Composition du mélange (Série 04 à 15% de l'ajout).

A 15 % de BH		
	% par masse	Masse (g)
Masse sèche d'argile	63,15	1200
Ajout (%)	12,63	240
Eau	24,21	460
Masse totale	99,99	1900

Tableau V.7 : Composition du mélange (Série 05 à 20% de l'ajout).

A 20 % de BH		
	% par masse	Masse (g)
Masse sèche d'argile	60	1200
Ajout (%)	16	320
Eau	24	480
Masse totale	100	2000

**Figure V.5** : Spécimens des briques confectionnées cuites à 900 °C et à différent pourcentage d'ajouts (0%, 5% et 10%).



Figure V.6 : Spécimens des briques confectionnées cuites à 900°C et à différent pourcentage d'ajouts (15% et 20%).

V.5 Méthodes d'analyses techniques

Une fois des éprouvettes de brique avec ajouts des différents métaux lourds sont confectionnées, ces échantillons seront soumis à de différents essais.

V.5.1 Caractéristiques de séchage et de cuisson :

Les caractéristiques de séchage et de cuisson des différents échantillons sont données dans les tableaux V.8 à V.13.

A cause de l'eau ajoutée dans le mélange de la brique ; celle-ci subit un retrait au séchage ensuite à la cuisson. L'élimination de cette eau entraîne une première perte en poids au séchage selon l'argile utilisée, ensuite une deuxième perte en poids après la cuisson.

Tableau V.8 : caractéristiques de séchage et de cuisson (série 01 à 0% d'ajouts).

	Façonnage	Séchage	Cuisson
Humidité de façonnage (%)	25		
Poids moyen (g)	462,66	368,45	315,13
Dimensions (cm)	16x4x4	14,4x3,39x3,37	14,35x3,35x3,33
Perte en poids (%)		20,36	31,88
Perte au feu (%)			14,47

Tableau V.9 : Caractéristique de séchage et de cuisson (séries 02 à 5% d'ajouts).

	Façonnage	Séchage	Cuisson
Humidité de façonnage (%)	24,70		
Poids moyen (g)	487,33	390,66	328,79
Dimensions (cm)	16x4x4	14,31x3,36x3,30	14,29x3,37x3,31
Perte en poids (%)		19,83	32,53
Perte au feu (%)			15,83

Tableau V.10 : Caractéristique de séchage et de cuisson (séries 03 à 10% d'ajouts).

	Façonnage	Séchage	Cuisson
Humidité de façonnage (%)	25		
Poids moyen (g)	502,66	405,63	339,79
Dimensions (cm)	16x4x4	14,58x3,40x3,48	14,61x3,41x3,50
Perte en poids (%)		19,30	32,40
Perte au feu (%)			16,23

Tableau V.11 : Caractéristique de séchage et de cuisson (séries 04 à 15% d'ajouts).

	Façonnage	Séchage	Cuisson
Humidité de façonnage (%)	25		
Poids moyen (g)	502	410,28	338,13
Dimensions (cm)	16x4x4	14,55x3,45x3,47	14,52x3,43x3,46
Perte en poids (%)		18,27	32,64
Perte au feu (%)			17,58

Tableau V.12 : Caractéristique de séchage et de cuisson (séries 05 à 20% d'ajouts).

	Façonnage	Séchage	Cuisson
Humidité de façonnage (%)	25		
Poids moyen (g)	519	429,02	348,61
Dimensions (cm)	16x4x4	14,67x3,47x3,49	14,63x3,46x3,47
Perte en poids (%)		17,33	32,83
Perte au feu (%)			18,74

Tableau V.13 : Retrait apparentes des différentes séries d'échantillon et différente jours.

	3 jours	7 jours	14 jours
0%	10.3125	10.25	10.18
5%	10.6875	10.625	10.5625
10%	8.6875	8.6875	8.625
15%	8.605	8.605	8.575
20%	8.5625	8.5625	8.5

➤ **Interprétation des résultats :**

A la sortie du four les échantillons ont une couleur jaune avec des tâches rose clair, et c'est la couleur réelle de la brique fabriquée avec l'argile d'Oued Remila, elle perd sa clarté proportionnellement en fonction de pourcentages d'ajouts jusqu'à une couleur marron foncé à 20%. La couleur en général est fonction : des ions de fer (Fe^{3+} ou Fe^{2+}), des inhibiteurs (calcium) et des colorants additionnels (chrome, manganèse).

En cuisson oxydante, une forte teneur en fer conduit au rouge-brun. Une abondance de $CaCO_3$ favorise la couleur jaune.

La cuisson réductrice ou haute température conduit à une couleur verdâtre à marron jusqu'à noir.

La couleur des produits de terre cuite (poteries, tuiles, briques) peut être déterminée par les pourcentages massiques suivantes :

% massique $Al_2O_3 / Fe_2O_3 < 3$: tesson rouge.

% massique $Al_2O_3 / Fe_2O_3 > 3$ et < 5 : tesson rose.

% massique $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CaO} < 0,5$ et haute T° oxydante : tesson jaune.

Pour l'argile utilisée, le pourcentage de CaCO_3 est très élevé, Ce qui a favorisé la couleur jaune.

La totalité de la perte de masse des échantillons étudiés est entre 14 et 19%. (Figure V.8). Les valeurs trouvées restent toujours dans les normes ($< 25\%$). La perte en masse est proportionnelle au pourcentage d'ajouts. Cela peut être expliqué par la combustion de la matière organique et de sa disparition du corps de la brique. Cette perte de masse a donné naissance à des produits plus poreux et plus légers.

Le retrait totale à connu une légère variation entre 8,5% et 10,5% en fonction des pourcentages d'ajouts et en fonction de jours et cela est dû à la teneur en eau qui est proportionnellement relative avec le pourcentage d'ajouts.

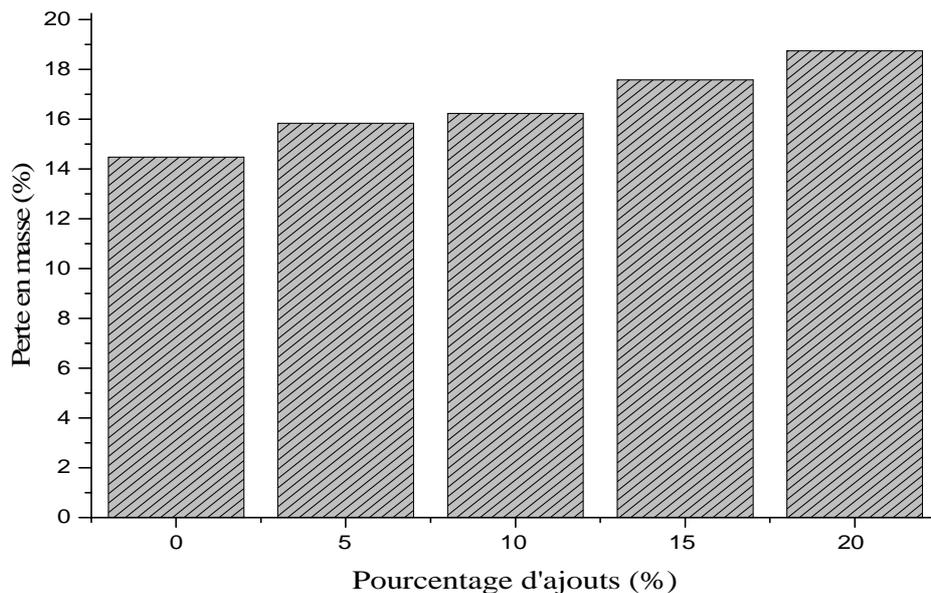


Figure V.7 : Evolution de la perte en masse en fonction du pourcentage d'ajouts.

V.5.2 Masse volumique apparente :

➤ Interprétation des résultats :

Le tableau V.14 donne les masses volumiques apparentes calculées pour chacune des séries d'échantillons.

Tableau V.14 : Masses volumiques apparentes des différentes séries d'échantillons.

Masse volumique (g/cm^3) aux pourcentages	0%	5%	10%	15%	20%
BH	1,70	1,71	1,73	1,81	1,90

En général le poids volumique peut être diminué en réduisant le poids du tesson. Le poids spécifique du tesson de la brique peut être augmenté en mélangeant à l'argile des matières inorganiques. Ces substances ne se disparaissent pas durant la cuisson, ce qui provoque une augmentation de la masse des briques finies avec une légère augmentation de volume.

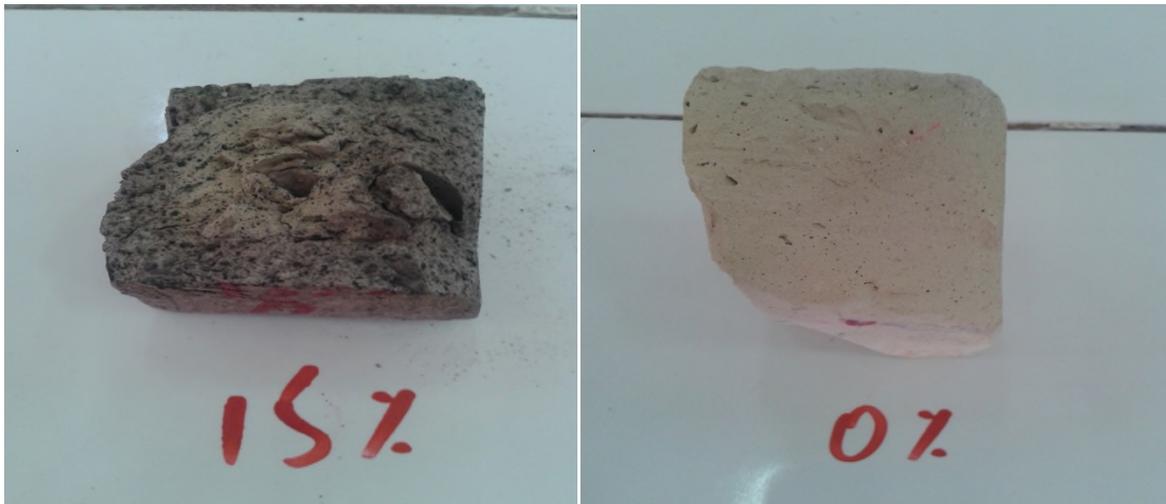


Figure V.8 : Coupe transversale d'un échantillon de brique avec ajout (voir les pores).

Effectivement nous avons constaté que la masse volumique apparente augmenté avec l'augmentation de l'ajout BH (Figure V.10). La raison d'une telle tendance est que le résidu n'a pas été brûlé pendant la cuisson. On obtient donc des éprouvettes plus lourdes que celles de la série témoin avec une densité de pores moins importante (Figure V.9).

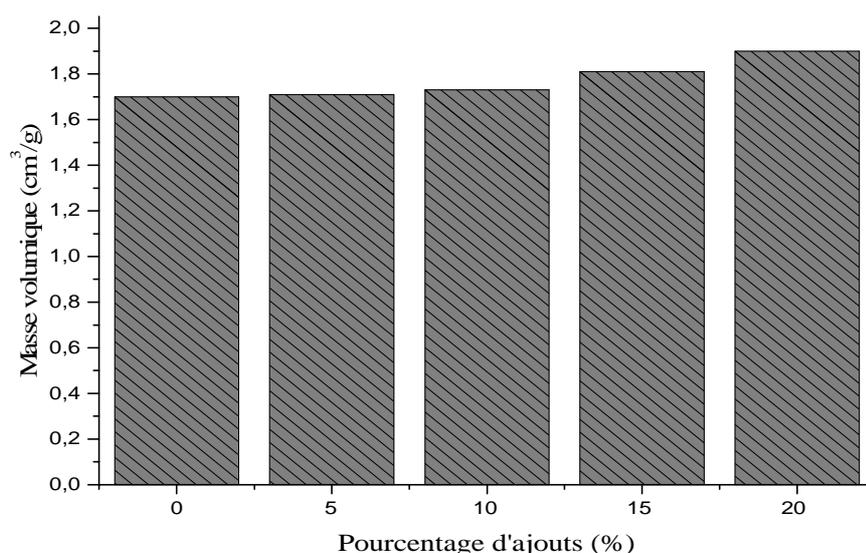


Figure V.9 : Evolution de la masse volumique en fonction du pourcentage d'ajouts.

Le tableau V.15 représente le pourcentage de variation de la masse volumique apparente des échantillons avec ajouts par rapport à l'échantillon témoin (aux différents pourcentages).

Tableau V.15 : pourcentage de variation de la masse volumique apparente par rapport à l'échantillon témoin.

% de variation de la masse volumique	0%	5%	10%	15%	20%
BH	10.81	10.36	11.38	12.39	12.78

V.5.3 Détermination du coefficient d'absorption d'eau :

Les tableaux V.16 donnée les résultats obtenus pour les séries d'échantillons réalisées au laboratoire.

Tableau V.16 : coefficient d'absorption d'eau (0% à 20% d'ajouts).

Composition	C%
0%	33,21

5%	38,37
10%	39,13
15%	40,06
20%	41,74



Figure V.10 : détermination du coefficient d'absorption d'eau (C%).

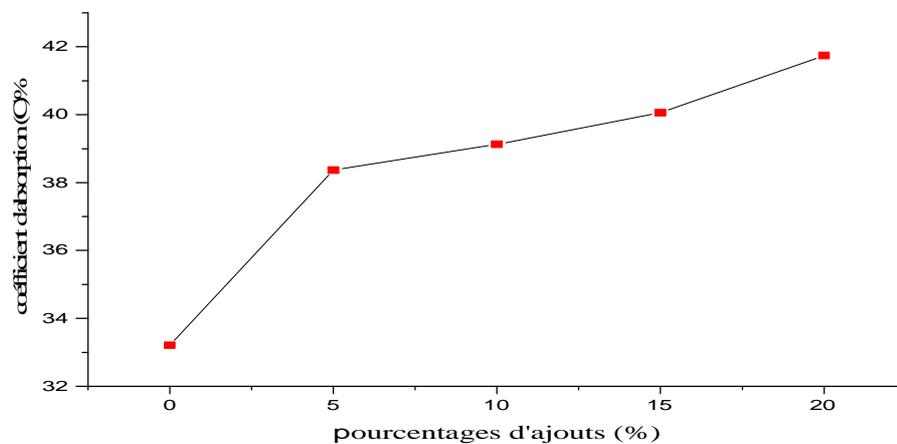


Figure V.11 : Evolution du coefficient d'absorption d'eau en fonction du pourcentage d'ajouts.

➤ **Interprétation des résultats :**

L'ajout de la matière inorganique fait augmenter le coefficient d'absorption d'eau (figure V.12) dans les séries de 5% et 10% à cause des métaux lourds dans notre l'échantillon, mais dans les séries 15% et 20% la matière inorganique fait diminuer le coefficient à cause de

l'augmentation de la quantité d'ajouts élevé par rapport de la limite à plasticité, donc la brique avec ajouts absorbe plus d'eau contenue dans la brique. Cette caractéristique constitue un avantage.

V.5.4 La résistance à la flexion



Figure V.12 : Essai de la résistance à la flexion.

Les tableaux V.17 à V.21 présentent la résistance à la flexion de chacune des séries d'échantillons confectionnées.

Tableau V.17 : Essai de flexion (série 01 à 0% d'ajouts).

	Numéro d'éprouvette	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance à flexion moyenne (MPa)
Série 01 à 0% d'ajout	1	3,0	2,8
	2	2,3	
	3	3,1	

Tableau V.18 : Essai de flexion (série 02 à 5% d'ajouts).

	Numéro d'éprouvette	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance à flexion moyenne (MPa)

Série 02 à 5% d'ajout	1	3,05	3,033
	2	2,95	
	3	3,25	

Tableau V.19 : Essai de flexion (série 03 à 10% d'ajouts).

	Numéro d'éprouvette	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance à flexion moyenne (MPa)
Série 03 à 10% d'ajout	1	3,15	3,266
	2	3,4	
	3	3	

Tableau V.20 : Essai de flexion (série 04 à 15% d'ajouts).

	Numéro d'éprouvette	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance à flexion moyenne (MPa)
Série 04 à 15% d'ajout	1	2,5	2,516
	2	2,7	
	3	2,35	

Tableau V.21 : Essai de flexion (série 05 à 20% d'ajouts).

	Numéro d'éprouvette	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance à flexion moyenne (MPa)
Série 05 à 20% d'ajout	1	2,25	2,083
	2	1,9	
	3	2,1	

Pour illustrer ces résultats, nous avons procédé au tracé des diagrammes des résistances à la flexion en fonction du pourcentage d'ajout de rejet BH (figure V.14).

➤ **Interprétation des résultats :**

La résistance à la flexion des séries d'échantillons augmente avec l'augmentation du pourcentage d'ajouts jusqu'à la série de 15%. Cela est dû à l'absence de plasticité entre l'argile et l'ajout car la quantité de l'ajout est plus élevée.

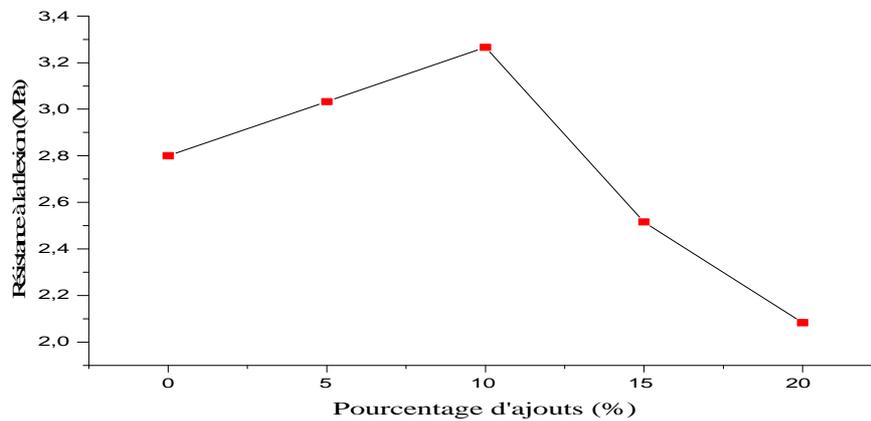


Figure V.13 : résistance à la flexion (MPa) en fonction du pourcentage d'ajouts(%).

V.5.5 La résistance à la compression



Figure V.14 : Essai de la résistance à la compression.

Dans le tableau V.22, nous donnons les limites de variation de la résistance à la compression et la masse volumique des briques en terre cuite.

Tableau V.22 : résistance à la compression (NA 5023) et masse volumique (NA 5023) apparente.

	Résistance à la compression (MPa)	Masse volumique apparente (Kg/cm ³)
Brique pleine ou perforée	10 à 40	1,6 à 1,8

Les essais ont été effectués sur 03 éprouvettes pour chaque série et les résultats sont donnés par les tableaux V.23 à V.27

Tableau V.23 : Essai à la compression (série 01 à 0% d'ajouts).

	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la compression moyenne (MPa)
Série 01 à 0% d'ajouts	2,60	2,3005
	2,625	
	1,75	
	1,70	
	2,55	
	2,578	

Tableau V.24 : Essai à la compression (série 02 à 5% d'ajouts).

	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la compression moyenne (MPa)
Série 01 à 5% d'ajouts	2,55	2,7818
	2,70	
	2,938	
	2,85	
	2,803	
	2,85	

Tableau V.25: Essai à la compression (série 03 à 10% d'ajouts).

	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la compression moyenne (MPa)
Série 01 à 10% d'ajouts	3,10	3,0563
	3,10	
	3,135	
	3,06	
	2,90	
	3,043	

Tableau V.26 : Essai à la compression (série 04 à 15% d'ajouts).

	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la compression moyenne (MPa)
Série 01 à 15% d'ajouts	1,05	1,1166
	1,123	
	1,279	
	1,027	
	1,23	
	0,991	

Tableau V.27 : Essai à la compression (série 05 à 20% d'ajouts).

	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la compression moyenne (MPa)
Série 01 à 20% d'ajouts	0,80.2	0,6308
	0,60	
	0,727	
	0,51	
	0,538	
	0,608	

La figure V.16 donne l'évolution de la résistance à la compression en fonction du pourcentage d'ajouts.

Tableau V.28 : Récapitulatif de l'essai à la compression de l'ensemble des échantillons.

	0%	5%	10%	15%	20%
Résistance (MPa)	2,3005	2,7818	3,0563	1,1166	0,6308

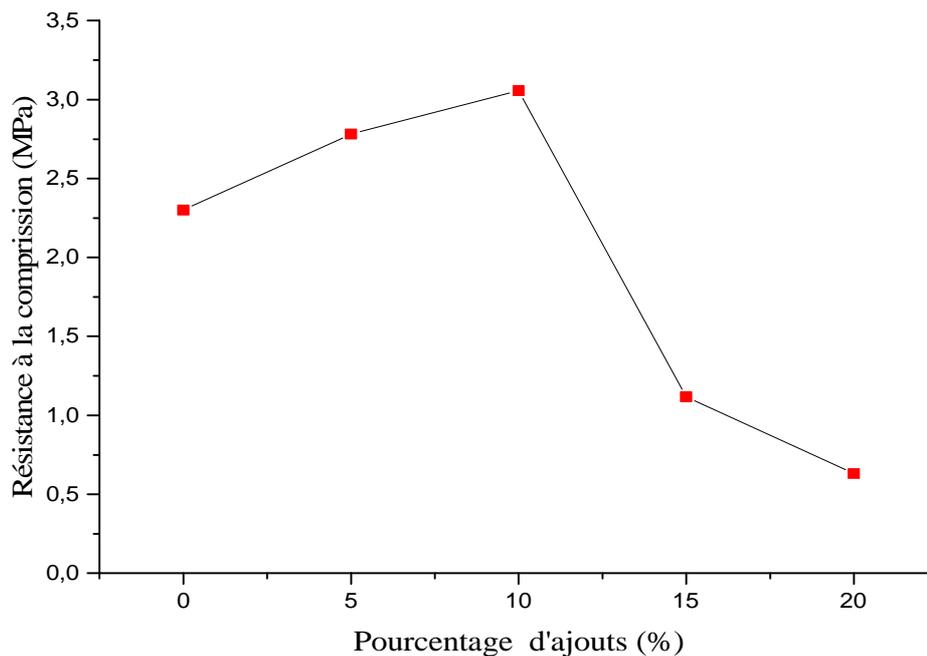


Figure V.15 : Résistance à la compression en fonction du pourcentage d'ajouts.

➤ **Interprétation des résultats :**

La résistance à la compression est influencée par la variation du pourcentage d'ajouts.

L'ajout d'une matière inorganique (présence des métaux) qui durcissait et forme des pores pleins pendant la cuisson donne naissance à des briques plus compacte, plus lourdes et plus résistantes.

La résistance à la compression augmente en augmentant le pourcentage d'ajouts et atteint le sommet à 10% d'ajouts, ensuite elle diminue à 15% et à 20% et cela est relative à l'indice de plasticité car plus IP est grand plus le gonflement par humidification de la terre et son retrait par dessiccation seront importants. Enfin, cet indice précise aussi les risques de la déformation du matériau et donne une indication sur sa compressibilité.

Généralement la brique est considérée comme élément de maçonnerie, elle est conçue pour être utilisée pour la construction des bâtiments et non pas comme élément porteur. La brique utilisée habituellement dans la construction présente des résistances aux compressions plus importantes que ce qu'elle peut bien supporter.

Nous pouvons à partir de ces résultats préconiser le pourcentage d'ajouts jusqu'à 10% car à cette limite, il présente une importante résistance à la flexion et à la compression et à 15% les échantillons présentes une grande chute.

Les résultats obtenus poussent à appuyer l'usage de ces rejets comme ajout dans la fabrication de la brique.

V.6 Analyse par DRX des produits fini

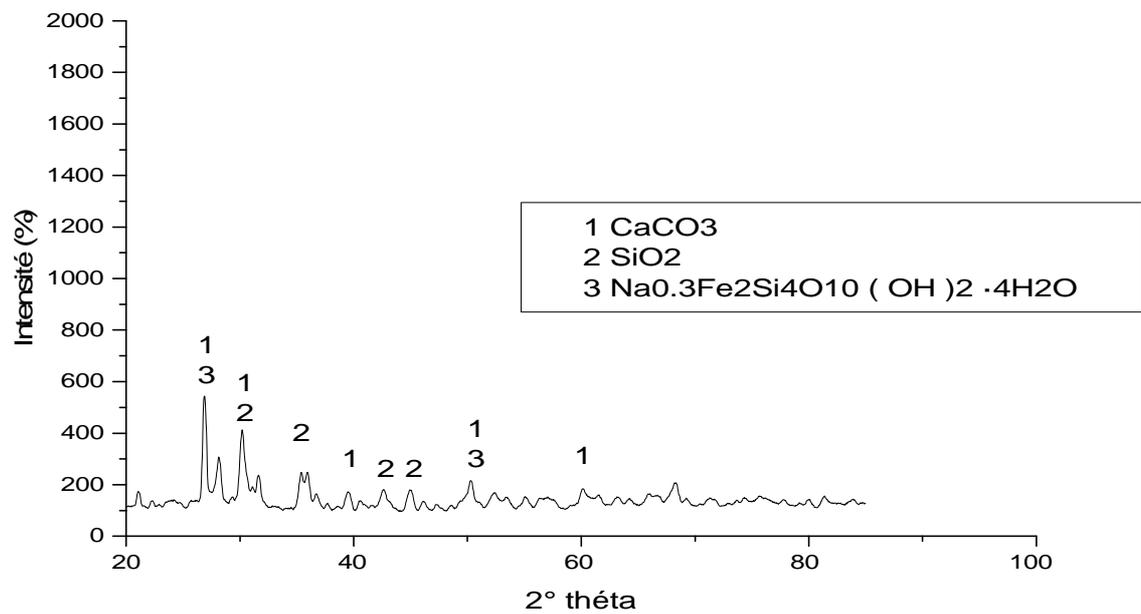


Figure V.16 : Spectre DRX de la brique avec 0% d'ajouts après cuisson.

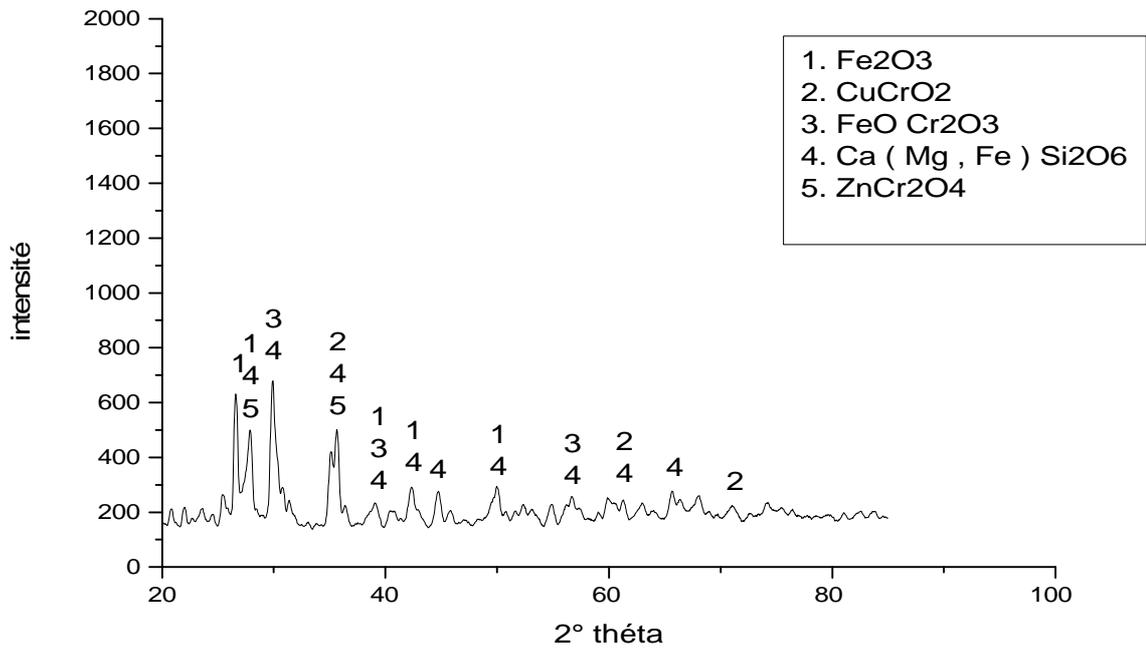


Figure V.17 : Spectre DRX de la brique avec 5% d’ajouts après cuisson.

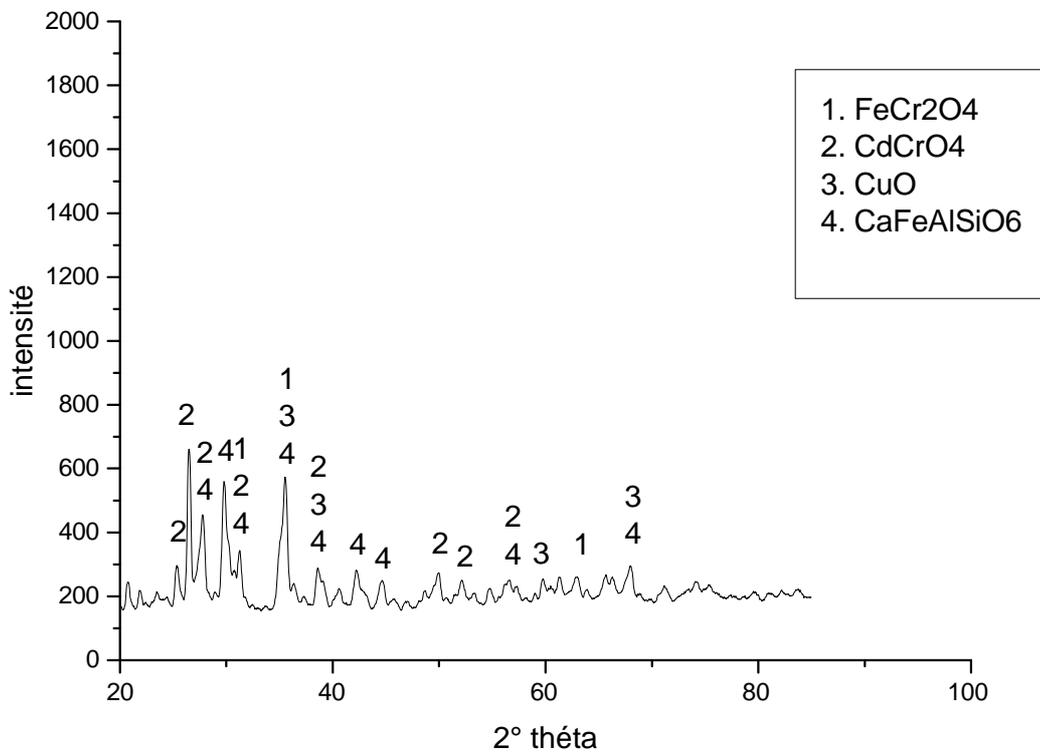


Figure V.18 : Spectre DRX de la brique avec 10% d’ajouts après cuisson.

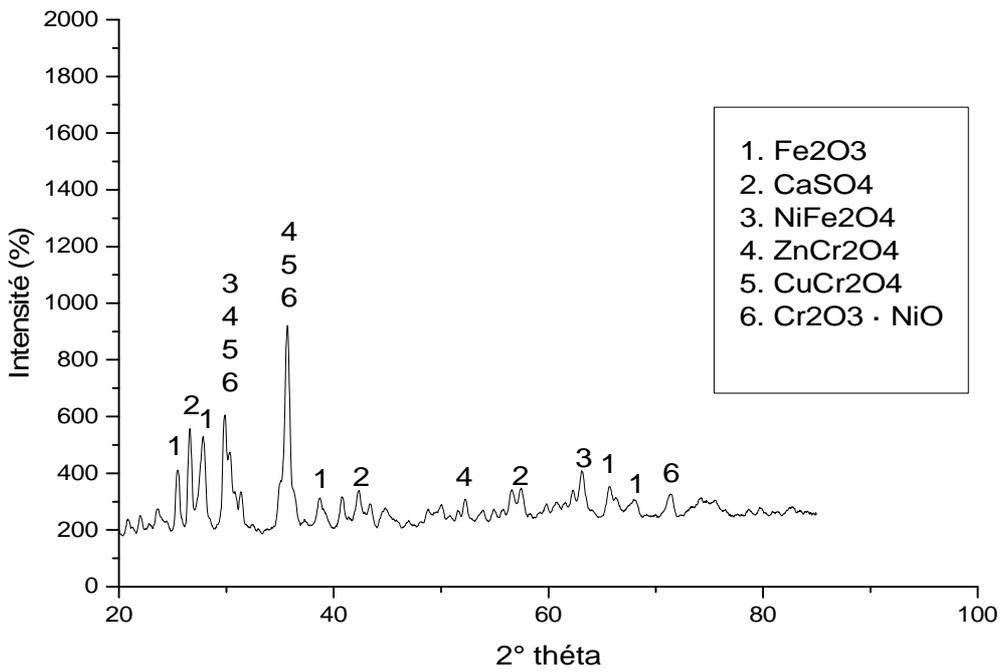


Figure V.19 : Spectre DRX de la brique avec 15% d’ajouts après cuisson.

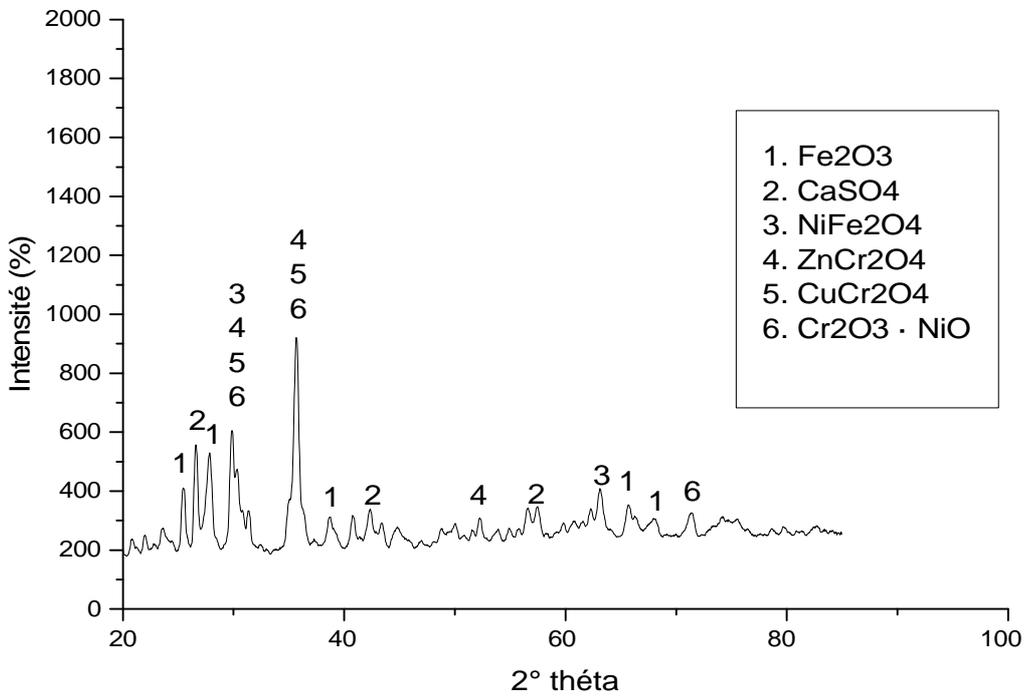


Figure V.20 : Spectre DRX de la brique avec 20% d’ajouts après cuisson.

Les résultats obtenus par DRX montrent que les éléments contenus dans l’ajout (Cr, Cu, Fe, Zn, Ni) ont bien pénétré dans la composition des briques et qui forment de nouveaux

relations chimique avec la composition d'argile (calcite, quartz et feldspath). Effectivement on remarque l'apparition de la magnétite (Fe_2O_3) dans presque tous les produits finis.

Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier les effets d'utilisation des ajouts (les boues hydroxyde) sur les caractéristiques physico-mécaniques de la brique de construction.

Les critères suivants ont été examinés :

- Plasticité en utilisant les limites d'Atterberg.
- Capacité d'absorption d'eau et masses volumiques apparentes
- Résistance à la flexion et à la compression des briques cuites
- Aspect et couleur des produits après la cuisson.
- Propriété chimique avant et après la cuisson.

Le processus de fabrication de la brique est assez long depuis sa confection jusqu'à sa cuisson. Il dure pratiquement une semaine (03 jours pour le séchage à l'air libre, 24 heures de séchage dans l'étuve et deux journées pour la cuisson dans le four à moufle et le refroidissement)

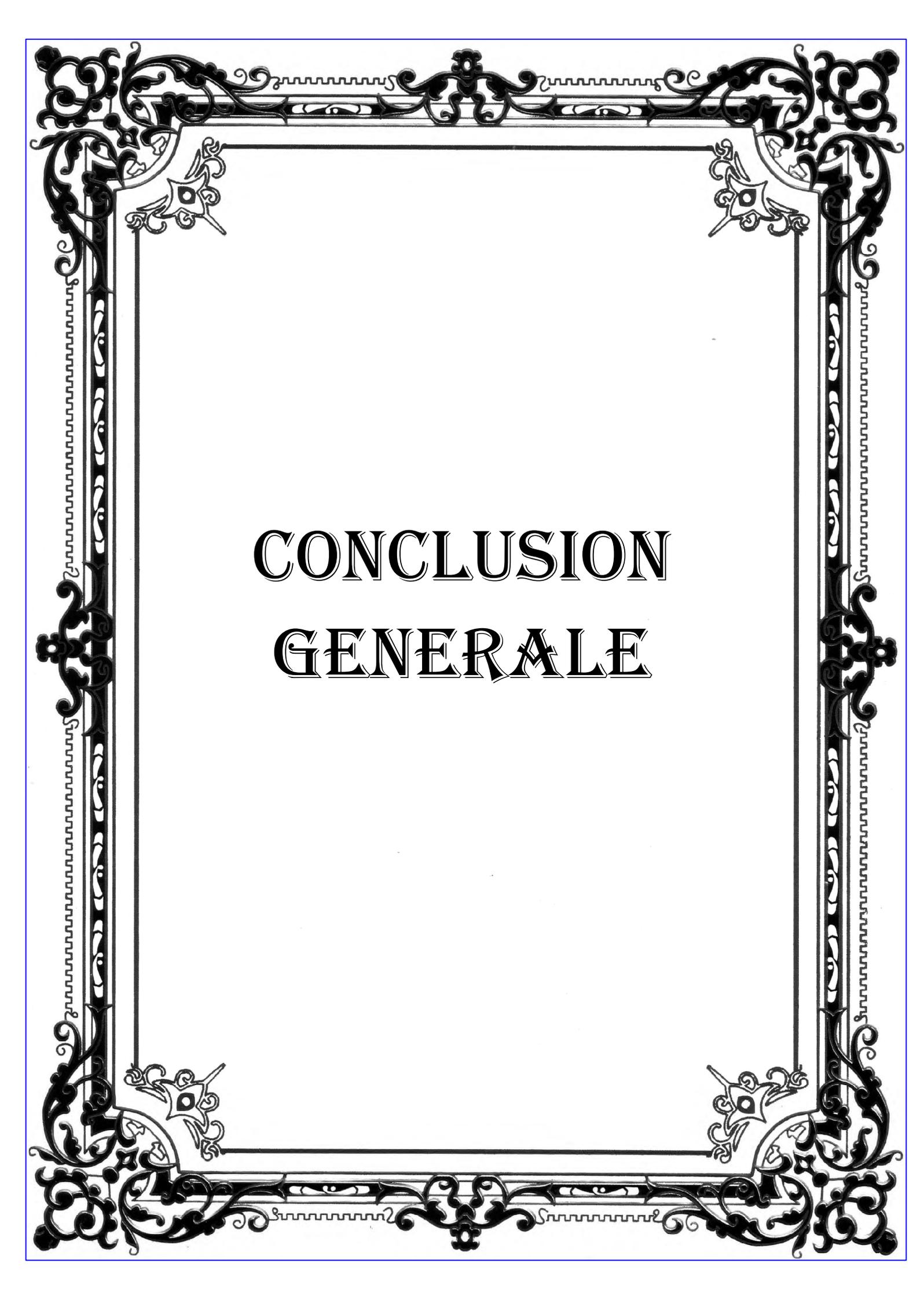
Après démoulage des échantillons de briques confectionnées, ces dernières ont une belle allure et elles sont bien compactes. Et après séchage et cuisson de ces briques, nous n'avons observé aucun défaut apparent (fendillement ou boursoufflage).

Dans cette partie d'étude nous avons obtenu des produits avec une multitude de pores pleins dans leurs structures. Ces pores ont été créés par la pénétration des ions de Cr et Cu et qui sont réactés avec la calcite et le quartz présent dans l'argile et on a observé aussi la formation de la magnétite (Fe_2O_3).

En fonction de la porosité il est possible de juger les autres propriétés du matériau telles que : la masse volumique, la capacité d'absorption d'eau, la résistance et la conductivité thermique. En conséquent nous tirons les conclusions suivantes :

- La plasticité varie avec l'augmentation du pourcentage d'ajouts.
- La perte en poids au séchage est proportionnelle aux pourcentages d'ajouts, du fait de l'augmentation de la teneur en eau exigée pour le façonnage plastique.
- Une augmentation proportionnelle entre le pourcentage d'ajout et la perte au feu. La raison principale d'une telle tendance est la combustion des matières organiques contenues dans BH. Ces derniers brûlent et laissent des petits pores.

- Le retrait au séchage et le retrait total à la fin de la cuisson sont proportionnels aux pourcentages d'ajouts.
- Le coefficient d'absorption d'eau augmente en fonction du pourcentage d'ajouts, ce qui améliore l'adhérence du mortier au crépi.
- La masse volumique augmente avec l'augmentation du pourcentage d'ajouts.
- La résistance à la compression a varié en fonction des pourcentages d'ajouts, elle atteint le sommet à 10% ensuite elle diminue à des valeurs très faibles.



**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion

Le secteur du traitement de surfaces produit un tonnage important de boues hydroxydes métalliques lors de la dépollution de leurs effluents liquides chargés en métaux lourds. Généralement les boues polymétalliques (sans espèces majoritaires) sont très peu valorisées du fait de leur versatilité importante en teneur métallique et sont donc, pour la plupart d'entre elles envoyées en centre d'enfouissement.

Notre étude concerne la valorisation de ces boues dans le domaine de génie civil plus précisément dans la fabrication des briques et leurs effets sur les caractéristiques physico-mécaniques du produit fini.

Ce travail s'inscrit globalement dans une démarche visant d'une part à préserver l'environnement et d'autre part à utiliser des matières renouvelable. Actuellement la réglementation en vigueur dans plusieurs pays se fixe un double objectif : valoriser les déchets afin de limiter les quantités mises en décharge et préserver les ressources naturelles en matières premières.

Différents paramètres expérimentaux (spectroscopie d'absorption atomique, diffraction par rayons X, infrarouge, analyse thermogravimétrique et analyse thermo différentielle) ont été étudiées ainsi que l'humidité et la perte au feu, ont montré que la BH contient une grande quantité de matière organique et des métaux lourds (Cr, Ni, Cu, Fe, Zn, Cd) ce qui nous a conduit à procéder une mise à calcination à 600°C de la BH à fin d'éliminer le maximum de matières organiques et d'eau à fin de l'utiliser comme ajout.

Au terme de ce travail, étape dans laquelle nous avons jumelé l'aspect théorique et pratique, nous avons aboutit à des conclusions satisfaisantes suites aux résultats obtenus, jugés très signifiants :

- L'ATD révèle la présence de pics endothermique à 100°C, relatif au départ de l'eau d'hydratation, un autre pic exothermique entre 100°C et 170°C caractéristique de la composition des matières organiques. Ce qui justifié les résultats obtenu de l'humidité et de la perte au feu.
- L'analyse par infrarouge montre que la BH contient les groupements fonctionnels suivant : C-O, O-H qui appartiennent au charbon actif. Nous trouvons aussi N-H qui appartient à la composition de notre déchet.

- L'analyse de la composition minéralogique par diffraction des rayons X sur les échantillons calcinés à différentes températures (100 °C, 200°C, (séchage)), 300°C, 400°C, 500°C, 600 °C, montre l'apparition des différences en qualité des minéraux. En effet, nous avons enregistré la présence de Cu, Ni, Cr, Cd, Zn dans presque tous les spectres.
- L'analyse par spectroscopie d'absorption atomique montre la présence des métaux lourds (Cr, Zn, Fe, Ni, Cu, Cd) avec des concentrations élevés.
- L'ajout des BH au mélange d'argile augmente la teneur en eau exigée pour le façonnage.
- Le retrait au séchage des échantillons a augmenté avec l'ajout des BH.
- La résistance à la compression des échantillons cuits varie avec la variation du pourcentage d'ajouts : elle augmente à 5 % d'ajouts et atteint le sommet à 10 %, puis elle diminue de 15 à 20 %. Nous pouvons préconiser le pourcentage d'ajouts jusqu'à 10 % pour atteindre le maximum de résistance à la compression possible et limiter la chute.

Notre souhait à terme est que cette étude expérimentale, contribue au développement durable de l'infrastructure économique de notre pays. Cette préoccupation concerne aussi la valorisation du sable moulage et les crasses de fours dans d'autres filières, Il s'agit d'un déficit à relever dont les retombées économiques et écologiques sont considérables.

Références Bibliographique :

- [1] : OUZIR.M. ,2008.Gestion écologique des déchets solides industriels, Cas d'étude la ville d'Arziw, Université de M'sila.247p.
- [2] : LAMENDOUR.A, Compte-rendu, « Mission préparatoire – Algérie/ Déchets », Juillet 2007, Alger.10 p.
- [3] : Rapporté par : TATANGELO.A. 2006. Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes métalliques obtenues : Application aux effluents de traitement de surface, 293p. Thèse doctorale : école nationale : SAINT-ETAIENNE, sur le site : site.ense.fr.
- [4] : OUARRAOU.E et CHARNY.J.P., 2005. Le traitement de surface, DRIRE Picardie.46p.
- [5] : RIGARD.J, GIRARD. L-M., 1998. Traitement de surface, épuration des eaux, Editions SITS, 287p.
- [6] : LAFOREST.V., 1999. Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents, applications aux ateliers de traitement de surface, thèse doctorale : l'institut national des sciences appliquées de LYON et l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne.293p.
- [7] : DERUELLE.J, 1998. Précipitation des surfaces, technique de l'ingénieur, tome M5, n°M1435, 4p traitement de surface, CETIM << centre technique des industries mécanique>>, 156p.
- [8] : DEBRAY.B., 1997. Système d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels précieux, thèse : INSA de Lyon-ENSM.SE, n°97 ISAL0058.316p.
- [9] : LOI française du 15 juillet 1975 relative à l'élimination et la récupération des matériaux, loi n°75-633, J.O du 16 juillet 1975.
- [10] : NAVARRO.A., 1995. Gestion des déchets, Lamy Environnement –les déchets, LAMY.
- [11] : rapporté par les services de l'Agence de l'Eau Artois Picardie avec la collaboration de la DRIRE Nord-Pas de Calais, de la DRIRE Picardie et de l'association ACORE, Guide Technique – Quand les toxiques se jettent à l'eau... La version " Quand les toxiques se jettent à l'eau. 112p.
- [12] : POTVIN.R, 2004. Réduction de la toxicité des effluents des mines de métaux de base et précieux à l'aide de méthodes de traitement biologique rapport de synthèse environnementale présenté comme exigence partielle du doctorat en science de l'environnement. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 50p.
- [13] : KHAYATI. A., 2004. Traitement des rejets liquides émanant des industries de traitements de surfaces et leur réutilisation dans les circuits des chaînes selon le principe <<rejet zéro>>. Desalination 167 (2004) 87-99, 13p.
- [14] : Degrémont, 1991. Water treatment Handbook, Lavoisier Publishing, 1459p.

- [15] : PATTERSON.J.W., 1975. Wastewater treatment technology; Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.
- [16]: PATTERSON.J.W, ALLEN.H.E, SCALA.J.J, 1977. Carbonate precipitation for heavy metal pollutants. J.Wat. Pollut. Control Fed., 49.2397-2410 p.
- [17] : document interne à l'entreprise, 2011.laboratoire de la chimie, documentation SANIAK du groupe BCR de Ain Kebira.
- [18] : KOLLER.E., 2009.Traitement des pollutions industrielles: Eau, Air, Déchets, Sols et boues, 2^{ème} édition DUNOD, l'USINE NOUVELLE, série environnement et sécurité, 570p.
- [19] : KEHILA.Y, GOURINE.L., 2010.Rapport pays sur la gestion des déchets solides en Algérie, 33p.
- [20] : SUEZ Environnement, 2006. Grands savoirs environnementaux Industriels : comment réduire les impacts sur l'environnement, 25p.
- [21] : ADEME., FNADE. INERTEC., 2006. Retour d'expérience sur la filière française, stabilisation/solidification-stockage de déchets dangereux, 13p.
- [22] : Etude Record 02-0508/1a., 2004. Devenir des terres polluées et dépolluées excavées et éliminées hors site, Etat des réglementations et des conditions d'applications sur le terrain dans divers pays Européen, 181p.
- [23] : AMAT.S., AMEIL.B., et AL..., 2003.Guide de valorisation et traitement des déchets en Picardie, 2^{ème} édition, 224p.
- [24] : TREBOUET.D., BERLAND.A., SCHLUMPF.J.P., JAOUEN.P. Et QUEMENEUR.F., 1998.Traitement de lixiviats stabilisés de décharge par des membranes de nanofiltration, Revue des sciences de l'eau/ Journal Of Water Science, vol. 11, N° 3, p. 365-382.
- [25] : FNADE.? ADEME., 2003.Eco-profil du stockage des déchets dangereux en sites collectifs en France, 15p.
- [26] : rapporté par : PERRIN.L, BOURGOIS.J. et LAFOREST.V, 2010. Faisabilité de la valorisation des BHPM comme piègeur de polluant (Cr^{VI}) et validation comme MTD, Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, Alexandrie, Egypte.7p.
- [27] : KOLLER.E. 2009. Traitement des pollutions industrielles : Eau, Air, Déchets, Sols et boues, 2^{ème} édition DUNOD, l'USINE NOUVELLE, série environnement et sécurité, 570 p.
- [28] : Victor Alcaraz Gonzalez. Estimation et commande robuste non-linéaires des procédés biologiques de dépollution des eaux usées : application a la digestion anaérobie, (2001). Doctorat de l'Université de Perpignan.
- [29] : Rapporté par : CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, 2010. Détermination du pH : méthode électrométrique : MA.100-pH 1.1, Rév.2, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 11p.

[30] : Rapporté par : CHEKOUR.L, 2011. Travaux pratiques biophysiques, Université de Mentouri de Constantine, Faculté des sciences biologiques, 38p.

[31] : K.MOUSSACEB, Optimisation du système de gestion de l'homogénéisation du cru et du processus technologique de fabrication du ciment dans le système carrière usine de fabrication, Application aux cimenteries algériennes. (LTMGP) Université de Bejaia, 2007, 58 p.

[32] : Agence Française de Normalisation Qualité des sols : Sols, sédiments, boues de station d'épuration. Mise en solution d'éléments métalliques en traces (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) par attaque acides n°X31-151, 1993, p. 7-7.

[33] : N.Kerboua, K.Bouras, D.Chebli, N.Gharzouli, encadré par : Dr, L.Sibous, Des rapports sur les méthodes spectrales, présentés par les post-gradués de Sétif, 1998, 98 p.

[34] : Folco Laverdière, Anja Holstein, Laurent Thiebaut, Robert Mallee, Guillaume Gravejat, Benjamin Desclozeaux, Dossier Couplage : Les principales méthodes d'analyse, 1999, p5.

[35] : TEFIANI. VALETTE, L'eau, élément fondamental, p333-336

[36]: Bhatti,J,I. A Review of the application of thermal analysis to cement-admixture systeme Thermochemica Acta, 1991, V°02, 313p.

[37] : J.Costet, G.Sanglerat. Cours pratique de mécanique des sols. Plasticité et calcul des tassements. Tomel, 3° Edition Donod, 1983.

[38] : R.Dupain, R.Lanchon, J-C.Saint-Arroman. « Granulats, Sols, Ciments et Béton. Caractérisation des matériaux de génie civil par des essais de laboratoire ». Editions Casteilla, Paris, 1984.

[39]: I.Demir. "effet of organic residues addition on the technological properties of clay bricks". In Waste Management, n°28, pp 622-627, 2008. Eddition ELSEVIER

Abstract :

The chemical purification of waste water for surface treatment of metals generates sludge called « metal hydroxide sludge or or polymetallic » in their composition containing heavy metals (Nickel, Copper, Chrome) with concentrations well above the regulatory standards.

We worked on the chemical wastewater treatment sludge from an Algerian industry (Orfée-BCR) which produces stainless steel products and kitchen sinks. We are interested in its surface treatment workshop that deals with chrome and nickel plating of stainless steel parts.

To answer this preoccupation, we proceeded to their physico-chemical characterization, their mineral content then we proceeded to the characterization of raw materials for manufacture of brick to finally come to value those sludges of hydroxides in the production of bricks and study its behavior and its influence on the physico-mechanical characteristics of the bricks.

For this reason, increasing amounts of hydroxide sludge (5%, 10%, 15%, 20%) were mixed with the clay to form bricks. The physico-mechanical characterization of the latter, shows that the test pieces to 10% proved effective additions, accordingly, sludge metal hydroxides can be used as additions in the manufacture of building bricks.

Keywords :

Hydroxide sludge, purification, surface treatment, characterization, valuation, brick, Additions.

Résumé :

L'épuration chimique des eaux usées de traitement de surface des métaux génère des boues dite « boue d'hydroxyde métallique 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 (Orfée-BCR) qui produit des articles en inox et éviers de cuisine. Nous nous sommes intéressés à son atelier de traitement de surface qui s'occupe du chromage et de nickelage des pièces en inox.

Pour répondre à cette préoccupation, nous avons procédé à leur caractérisation physico-chimique, leur teneur en éléments minéraux puis nous avons procédé à la caractérisation des matières premières pour la fabrication de brique pour enfin arrivé à valoriser ces boues d'hydroxydes dans la fabrication des briques et d'étudier son comportement et son influence sur les caractéristiques physico-mécanique sur des briques .

Pour cette raison des quantités croissantes des boues hydroxydes (5%, 10%, 15%, 20%) ont été mélangées avec l'argile pour former des briques. La caractérisation physico-mécanique de ces derniers montre que les éprouvettes à 10% d'ajouts avérées efficaces, En conséquences, les boues hydroxydes métallique peuvent être utilisés en tant qu'ajouts dans la fabrication des briques.

Mots clés :

Boue hydroxyde, épuration, traitement de surface, caractérisation, valorisation, brique, ajouts.

الملخص :

التنقية الكيميائية للمياه القذرة الناتجة عن معالجة السطح تنتج أوحال تسمى "أوحال هيدروكسيد المعدن أو متعددة المعادن". تحتوي في تركيبها على معادن ثقيلة (النيكل, الكروم, النحاس) و التي في تركيزها تتجاوز بكثير المعايير القانونية.

عملنا على أوحال التنقية الكيميائية الناتجة عن صناعة جزائرية (أورفي- ب.س.ر) تنتج مواد من الفولاذ الغير قابل للصدأ و أحواض المطبخ, اهتمنا بورشة معالجة السطح و التي تقوم بإضافة طبقة من الكروم على المواد المصنوعة من الفولاذ الغير قابل للصدأ.

للإجابة على هذا الإنشغال, قمنا بتمييزها فيزيائيا و كيميائيا, محتواها المعدني, ثم انتقلنا إلى تمييز المواد الخام اللازمة لصناعة القرميد, للوصول في النهاية إلى تثمين هذه الأوحال الهيدروكسيدية في صناعة القرميد ودراسة سلوكها وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية القرميد.

لهذا السبب, قمنا بزيادة كميات متفاوتة من الأوحال هيدروكسيد (5%, 10%, 15%, 20%), و خلطها مع الطين لتشكيل القرميد. التمييز الفيزيائي و الميكانيكي لهذه العينات يبين أن الأصناف ذات 0% من الإضافات أثبتت فعاليتها, نتيجة لذلك, أوحال هيدروكسيد المعادن يمكن استخدامها كإضافات في إنتاج قرميد البناء

الكلمات المفتاحية:

أوحال هيدروكسيد, تنقية, معالجة السطح, تمييز, تثمين, قرميد, إضافات.