



Faculté des Sciences de l'Ingénierat

Année 2013

Département de Génie des Procédés

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

**Valorisation de la chaux résiduaire, sous-produit de la fabrication  
d'acétylène, dans le traitement des eaux**

*Option :*

**Génie de l'Environnement**

**Par**

**AYECHE Riad**

**Soutenu le : 03/07/2013**

**DIRECTEUR DE THESE : HAMDAOUI Oualid**

**Professeur**

**Université BM - Annaba**

**DEVANT LE JURY**

**PRESIDENT :** SAMAR Mohamed El-Hadi Professeur Université BM - Annaba

**EXAMINATEURS :** DERRADJI Ahmed Professeur Université BM - Annaba

MEDJRAM Mohamed Salah Professeur Université de Skikda

CHELALI Nacer-Eddine Professeur Université de B. Bou Arréridj

BENOUNIS Messaoud MCA Université de Khenchela

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes parents pour leur soutien, leur aide, leur  
patience et surtout leur amour*

*Ma chère grand-mère*

*Ma femme*

*Et mes petits enfants Hadil et Ayoub*

*Mes sœurs*

*Mes frères*

*Toute la famille Ayeche,*

*La famille Aggoun*

*Tous mes amis sans exception*

## **Remerciements**

*En premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur HAMDAOUI Oualid, Professeur à l'université de Badji Mokhtar-Annaba, pour avoir dirigé ce travail, pour son aide tout au long de ces années de travail commun. Merci pour ces conseils, orientations et ses encouragements qui m'ont permis de progresser, et d'élargir mon champ de vision du travail de recherche.*

*Une très grande reconnaissance va au Professeur SAMAR Mohamed El-Hadi, à l'université de Badji Mokhtar-Annaba, pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury de cette thèse et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.*

*J'adresse également mes sincères remerciements au Professeur DERRADJI Ahmed de l'Université BM-Annaba d'avoir accepté de juger ce travail et d'apporter ses critiques tant contractives.*

*Je remercie chaleureusement le Professeur MEDJRAM Mohamed Salah, de l'université de Skikda, pour avoir bien voulu examiner ce travail et d'apporter ces conseils congruents.*

*Comme je remercie infiniment le Professeur CHELALI Nacer-Eddine, de l'université de Bordj Bou Arréridj, d'avoir accepté de prendre part à l'appréciation de ce travail et d'apporter ses suggestions congruentes.*

*Je tiens également à exprimer ma sincère reconnaissance à l'endroit de monsieur BENOUNIS Messaoud maître de conférence de rang A à l'Université de Khenchela, d'avoir accepté de juger ce travail et d'apporter ses remarques aussi constructives.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.*

## Résumé

L'objectif de ce travail est de valoriser la chaux résiduaire rejetée par l'usine de fabrication d'acétylène, l'Entreprise Nationale des Gaz industriels (ENGI), sise à Annaba. Très soucieux de ce problème, la valorisation de ce rebut chimique demeure une opération fastidieuse et complexe. Devant son importance, sa quantité déversée dans la nature et sa nuisibilité à l'environnement, ce résidu peut se révéler être un véritable problème. C'est en partant de ce constat très pertinent, que nous nous sommes engagés dans ce projet de recherche, qui est notamment, fondé sur une démarche d'intégration de la chaux résiduaire, dans le traitement des eaux. D'emblée, il nous a paru primordial de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de cette chaux résiduaire. Cette dernière a montré des caractéristiques similaires à celles des chaux commercialisées.

De par ses propriétés physico-chimiques intrinsèques, la chaux résiduaire a révélé des résultats excellents et attrayants, dans l'épuration des eaux usées de la ville de Annaba, en l'occurrence, l'élimination des matières en suspension et des matières organiques pour une dose optimale de chaux résiduaire de 850 mg/L. Pour ce qui est des résultats du TH, TH<sub>Ca</sub>, TAC et de la conductivité électrique, leurs minimaux sont obtenus pour une concentration de 125 mg/L de chaux résiduaire, durant le test de décarbonatation. Outre ses qualités clarificatrices, la chaux résiduaire est également très efficace pour la précipitation des métaux lourds.

Tout le savoir-faire auquel nous avons fait appel, le long de cette étude, dans le domaine de l'épuration des eaux usées et la valorisation de la chaux résiduaire, nous a amené à élaborer ce document, qui représente une source indéniable de compétence avérée et d'accompagnement dans le secteur du traitement des eaux.

Mots-clés : Valorisation ; Chaux résiduaire ; Production d'acétylène ; Traitement des eaux.

## **Abstract**

The objective of this work is to promote the sedimentary lime rejected by the plant of manufacturing of acetylene of the National Industrial Gases Company (ENGI), located in Annaba. Very anxious about this problem, the promotion of this chemical scum remains a tiring and complex operation. In front of its importance, its quantity poured out into nature and its harmfulness for the environment, this residue can turn out to be a true problem. It is on the basis of this very appropriate official report, that we got involved in this research plan, which is notably, founded on the incorporation of this sedimentary lime in the treatment of waters.

In emblematic, it seemed primordial to determine the physico-chemical characteristics of this sedimentary lime. This last showed characteristics similar to those of commercialized limes.

All over its intrinsic physico-chemical properties, sedimentary lime revealed excellent and attractive results in the purification of wastewater of the city of Annaba. In this case, the elimination of suspended solids and organic matters is obtained for an optimum dose of residual limes (about 850 mg/L).

The results of TH, TH<sub>Ca</sub>, TAC and electrical conductivity showed that their minimal are acquired for a concentration of 125 mg while using the decarbonation treatment. Besides its clarifying capacity, sedimentary lime is also very efficient for the precipitation of heavy metals.

With all our know-how in the field of the purification of wastewater and the promotion of sedimentary lime, this has led us to develop this document, which is an undeniable source of competence proved and support in the field of water treatment and recovery of waste lime.

**Key words :** Promotion ; sedimentary Lime ; production of acetylene ; treatment of waters.

## ملخص

اتخذنا من الوعي المتزايد من المشاكل المرتبطة بالنفايات الصناعية (الطين الكلسي الناتج من كربيد الكالسيوم) التي تولدها الشركة الوطنية للغازات الصناعية (ش.و.غ.ص.) أثناء تصنيع الأسيتيلين تشجيعا على إيجاد حلول جديدة لثمين هذا المنتج في حماية البيئة، لا سيما في مجال معالجة المياه. وشملت هذه الدراسة في البداية تحديد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لهذه الفضلات الصناعية (الكلس)، وقد اثبتت أنها لديها خصائص مشابهة لتلك التي يملكها الكلس ذو النوعية الجيدة. أثناء هذه الدراسة التي أجريت لتنقية مياه الصرف الصحي لمدينة عنابة، قمنا بتقييم أداء هذا الكلس لإزالة المواد الصلبة العالقة والمواد العضوية، مما أسفر بان الجرعة المثالية المقدرة ب 850 ملغ/لتر تعطي نتائج مشجعة جدا.

كما كشفت النتائج التي تم الحصول عليها خلال **décarbonatation** بنفس المادة أنه تم إنقاص و بشكل واضح الكربونات، الهيدروجينوكربونات و عسورة الماء وذلك بجرعة مثالية تقدر ب 125 ملغ/لتر. وقد تبين أيضا في دراسة أخرى أن هذا الكلس يعتبر مادة جيدة لترسيب المعادن الثقيلة الذائبة في المحاليل المائية. و بذلك أظهرت النتائج التي تحصلنا عليها انه يمكن استخدام الكلس الناتج عن الشركة الوطنية للغازات الصناعية على نحو فعال في معالجة المياه.

الكلمات المفتاحية : ثمين، الكلس، تصنيع الأسيتيلين، معالجة المياه.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Contexte industriel et position du problème</b>	<b>3</b>
I-1. Production d'acétylène	3
I-1.1. Préparation du carbure de calcium	3
I-2. Description du procédé	4
I-2.1. Générateur	4
I-2.2. Traitement de l'acétylène	6
I-2.2.1. Laveur du générateur	6
I-2.2.2. Gazomètre	6
I-2.2.3. Colonne d'absorption de l'ammoniac	6
I-2.2.4. Refroidissement	6
I-2.2.5. Colonne de lavage à l'acide	7
I-2.2.6. Colonne de lavage à la soude	7
I-2.2.7. Compression	7
I-2.2.8. Déshuileur-sécheur	7
I-2.2.9. Remplissage	7
I-2.3. Récupération de l'eau du lait de chaux	8
I-3. Position du problème	8
<b>Chapitre II. Recherche bibliographique sur l'utilisation de la chaux</b>	<b>10</b>
II-1. Introduction	10
II-2. Applications de la chaux dans la protection de l'environnement	10
II-2.1. Traitement des fumées	10
II-2.1.1. Désulfurations	10
II-2.1.2. Captation des acides halogénés	11
a) <i>Déchloruration</i>	11
b) <i>Défluoruration</i>	11
II-2.2. Traitement des déchets ménagers et industriels	11
II-2.3. Traitement des eaux potables et usées	12

II-2.3.1. Préparation de l'eau à usage domestique ou industriel	12
a) <i>Décarbonatation</i>	12
b) <i>Reminéralisation</i>	12
c) <i>Correction du pH</i>	12
II-2.3.2. Traitement des eaux usées	13
a) <i>Coagulation et floculation</i>	13
b) <i>Précipitation des métaux lourds et des phosphates</i>	13
II-2.4. Traitement des boues	14
II-2-4-1. Avant filtration	15
II-2-4-2. Après filtration	15
II-3. Conclusion	16
<b>Chapitre III. Caractérisation du lait de chaux résiduaire</b>	<b>17</b>
III-1. Introduction	17
III-2. Teneur en matières sèches	18
III-3. Répartition granulométrique	18
III-4. Analyse par diffraction des rayons X	21
III-5. Caractérisation de la surface par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique (EDS)	22
III-6. Réactivité chimique de la chaux	24
III-7. Activité chimique de la chaux	26
III-8. Vitesse d'hydratation (réactivité)	27
III-9. Vitesse de sédimentation	29
III-10. Caractérisation physico-chimique du lait de chaux	32
III-10.1. Turbidité	32
III-10.2. pH	33
III-10.3. Conductivité	33
III-10.4. Densité	33
III-11. Analyse de la chaux résiduaire de l'ENGI	33
III-12. Détermination de la teneur de NH <sub>3</sub> dans la chaux	34
III-13. Conclusion	34

<b>Chapitre IV. Epuration des eaux usées de la ville de Annaba par la chaux résiduaire</b>	<b>36</b>
IV-1. Introduction	36
IV-2. Matériel et méthodes	36
IV-2.1. Eau utilisée	36
IV-2.2. Méthodes analytiques de mesure des paramètres physico-chimique	37
IV-2.3. Principe et appareillage	38
IV-2.4. Cinétique de la coagulation-floculation	38
IV-2.4.1. Optimisations des paramètres des mélanges	38
<i>a) Optimisation de la vitesse d'agitation rapide</i>	39
<i>b) Optimisation du temps d'agitation rapide</i>	43
<i>c) Optimisation de la vitesse d'agitation lente</i>	46
<i>d) Optimisation du temps d'agitation lente</i>	50
IV-2.5. Optimisation de la dose de coagulant (chaux résiduaire)	54
IV-2.6. Effet de la dose de chaux sur l'élimination des bactéries	60
IV-3. Conclusion	62
<b>Chapitre V. Décarbonatation à la chaux</b>	<b>63</b>
V.1. Introduction	63
V.2. Etude bibliographique	63
V-2.1. Etapes de la décarbonatation	64
V-2.2. Principe	65
V-2.3. Etude de la décarbonatation à la chaux	66
V-3. Matériel et méthodes	67
V-3.1. Eau étudiée	67
V-3.2. Méthodes analytiques de mesure des paramètres	67
V-3.3. Dispositif expérimental	68
V-3.4. Produits et réactifs	68
V-3.5. Procédure expérimentale de la décarbonatation à la chaux	68
V-4. Résultats et discussion	69
V-5. Conclusion	72

<b>Chapitre VI. Précipitation des métaux lourds par la chaux résiduaire</b>	<b>73</b>
VI-1. Introduction	73
VI-2. Etude bibliographique	75
VI-2.1. Comportement des métaux lourds dans l'environnement	75
VI-2.2. Procédés de transfert liquide-solide	76
VI-2.3. Précipitation aux hydroxydes	76
VI-3. Matériel et méthodes	78
VI-3.1. Préparation des solutions	78
VI-3.2. Dispositif expérimental	78
VI-3.3. Technique analytique	78
VI-4. Résultats et discussion	79
VI-5. Conclusion	82
<b>Conclusion générale</b>	<b>83</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>85</b>

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I-1	Composition et caractéristiques du carbure de calcium [ENGI]	4
III-1	Caractéristiques granulométriques de la chaux résiduaire de l'ENGI	19
III-2	Synthèse des résultats de la réactivité des chaux	26
III-3	Temps nécessaire pour atteindre un pH 4 pour un pH final de 7	27
III-4	Temps nécessaire pour atteindre un pH 4 pour un pH final de 7 en utilisant la chaux de l'ENGI	27
III-5	Evolution de la température en fonction du temps	29
III-6	Caractéristiques physico-chimique des laits de chaux de SIDER et de l'ENGI	33
III-7	Composition de la chaux de l'ENGI	33
IV-1	Caractéristique de l'eau usée étudiée	37
IV-2	Méthodes analytiques de détermination des paramètres physico-chimiques des eaux.	37
IV-3	Caractéristiques et paramètres de traitement de l'eau usée dans le but d'optimiser la vitesse d'agitation rapide	39
IV-4	Caractéristiques et paramètres de traitement de l'eau usée dans le but d'optimiser la durée d'agitation rapide	43
IV-5	Caractéristiques et paramètres de traitement de l'eau usée dans le but d'optimiser la vitesse d'agitation lente	47
IV-6	Caractéristiques et paramètres de traitement de l'eau usée dans le but d'optimiser la durée d'agitation lente	51
IV-7	Caractéristiques et paramètre de traitement de l'eau usée dans le but de déterminée la dose optimal de chaux	56
V-1	Méthodes analytiques	68
V-2	Caractéristiques de l'eau étudiée	70
VI-1	Niveau maximum de contamination par les des métaux lourds dans l'eau de surface et leur toxicité	74

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Schéma du procédé de fabrication de l'acétylène	5
I-2	Schéma de principe de récupération de l'eau de chaux	8
II-1	Schéma-type de la préparation de l'eau à usage domestique ou industriel	13
II-2	Schéma-type du traitement des eaux usées urbaines et industrielle	14
II-3	Schéma-type du traitement des boues	15
III-1	Répartition granulométrique de la chaux résiduaire	20
III-2	Diffractogramme des rayons X de la chaux résiduaire	21
III-3	Photographie MEB de la chaux résiduaire de l'ENGI	22
III-4	Analyse EDS de la chaux résiduaire de l'ENGI	23
III-5	Montage expérimental pour la mesure de la conductivité électrique de l'eau	25
III-6	Evolution de la conductivité électrique en fonction du temps d'une eau distillé traité par $\text{Ca(OH)}_2$ .	25
III-7	Calcul des valeurs de réactivité des chaux vive	29
III-8	Essais de décantation en éprouvette	31
III-9	Courbe de sédimentation du lait de chaux	32
IV-1	Evolution de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation rapide	40
IV-2	Evolution du pH en fonction de la vitesse d'agitation rapide	41
IV-3	Evolution de la conductivité en fonction de la vitesse d'agitation rapide	41
IV-4	Pourcentage d'élimination des MES en fonction de la vitesse d'agitation rapide	42
IV-5	Pourcentage d'élimination de la DCO en fonction de la vitesse d'agitation rapide	42
IV-6	Evolution de la turbidité en fonction du temps d'agitation rapide	44
IV-7	Evolution du pH en fonction du temps d'agitation rapide	44

IV-8	Evolution de la conductivité en fonction du temps d'agitation rapide	45
IV-9	Pourcentage d'élimination des MES en fonction du temps d'agitation rapide	45
IV-10	Pourcentage d'élimination de la DCO en fonction du temps d'agitation rapide.	46
IV-11	Evolution de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation lente	48
IV-12	Evolution du pH en fonction de la vitesse d'agitation lente	48
IV-13	Evolution de la conductivité en fonction de la vitesse d'agitation lente	49
IV-14	Pourcentage d'élimination des MES en fonction de la vitesse d'agitation lente	49
IV-15	Pourcentage d'élimination de la DCO en fonction de la vitesse d'agitation lente	50
IV-16	Evolution de la turbidité en fonction du temps d'agitation lente	51
IV-17	Evolution du pH en fonction du temps d'agitation lente	52
IV-18	Evolution de la conductivité en fonction du temps d'agitation lente	52
IV-19	Pourcentage d'élimination des MES en fonction du temps d'agitation lente	53
IV-20	Pourcentage d'élimination de la DCO en fonction du temps d'agitation lente	53
IV-21	Evolution de la turbidité en fonction de la dose de chaux	56
IV-22	Evolution du pH en fonction de la dose de chaux	57
IV-23	Evolution de la conductivité en fonction de la dose de chaux	57
IV-24	Pourcentage d'élimination des MES en fonction de la dose de chaux	58
IV-25	Pourcentage d'élimination de la DCO en fonction de la dose de chaux	58
IV-26	Pourcentage d'élimination de la DBO <sub>5</sub> en fonction de la dose de chaux	59
IV-27	Evolution des bactéries en fonction de la dose de chaux ajoutée	61
V-1	Evolution du pH en fonction de la quantité de réactif alcalin ajouté	65
V-2	Evolution du pH en fonction de la dose de chaux	70
V-3	Evolution de l'alcalinité en fonction de la dose de chaux	71
V-4	Evolution de la dureté en fonction de la dose de chaux	71

V-5	Evolution de la conductivité en fonction de la dose de chaux	72
VI-1	Interactions subies par les métaux lourds au cours de leur transport en milieu aquatique	76
VI-2	Elimination de Pb(II) en fonction du pH	79
VI-3	Elimination de Zn(II) en fonction du pH	80
VI-4	Elimination de Cu(II) en fonction du pH	80
VI-5	Elimination de Fe(II) en fonction du pH	81
VI-6	Précipitation chimique des métaux par la chaux résiduaire	81

## Liste des abréviations

ASTM	American Society for Testing and Materials
C <sub>U</sub>	Coefficient d'uniformité
DBO <sub>5</sub>	Demande biochimique en oxygène pendant cinq jours
DCO	Demande chimique en oxygène
D <sub>E</sub>	Diamètre effectif
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
ENGI	Entreprise Nationale des Gaz industriels
MEB	Microscopie électronique à balayage
MES	Matière en suspension
OT 63	Temps pour atteindre 63 % de la conductivité maximale (s)
OT 90	Temps pour atteindre 90 % de la conductivité maximale (s)
SPAC	Sédimentation primaire assistée chimiquement
STEP	Station d'épuration des eaux usées
TA	Titre alcalimétrique
TAC	Titre alcalimétrique complet
TH	Titre hydrotimétrique
TH <sub>Ca</sub>	Titre hydrotimétrique calcique
TH <sub>Mg</sub>	Titre hydrotimétrique magnésium
UFC	Unité Formant Colonie

## **Introduction générale**

De grandes quantités de sous-produits industriels sont produites chaque année en Algérie, et une partie importante de ces sous-produits continue à être mise en décharge. En fonction de leurs caractéristiques, ces déchets peuvent représenter une source importante de matières premières, dans le but de remplacer les ressources naturelles.

L'évolution rapide de la législation en matière d'environnement constitue un défi pour l'industrie. Celle-ci doit mettre en œuvre des procédés de traitement, de contrôle et d'élimination des nuisances toujours plus performantes, pour qu'elles améliorent la qualité de leurs rejets.

L'Entreprise Nationale des Gaz Industriels (E.N.G.I.) produit de l'acétylène à partir de la réaction du carbure de calcium avec l'eau. Ce procédé conduit nécessairement à la production en parallèle de la chaux sous forme de lait de chaux. Après décantation, une partie de l'eau contenue dans ce lait de chaux est recyclée, et la bouillie de chaux produite et déchargée dans l'environnement [Ramasamy *et al.*, 2002 ; Cardoso *et al.*, 2009 ; MSDS, 1999 ; Hologado *et al.*, 1992 ]. Ce rejet, très alcalin, a conduit à des catastrophes affectant le sol, l'eau, la faune et la flore [Ramasamy *et al.*, 2002 ; Cardoso *et al.*, 2009 ; Al-Khaja *et al.*, 1992 ; MSDS, 2001].

Une prise de conscience générale de la gravité des problèmes engendrés par ce rejet, nous a incités à mener cette étude pour y remédier. Dans ce but, il s'est avéré nécessaire de résoudre ces problèmes en pensant à utiliser cette chaux résiduaire dans la protection de l'environnement [Ayoub *et al.*, 2011 ; Vandamme *et al.*, 2012 ; Renou *et al.*, 2008 ; Renou *et al.*, 2009 ; Vahedi et Gorczyca, 2001 ; Izaguirre *et al.*, 2011 ; Chen *et al.*, 2009 ; Baltpurvins *et al.*, 1996 ; Fang et Wong, 1999 ; Tadesse *et al.*, 2006]. La chaux offre une solution économique et efficace dans le domaine de la protection de l'environnement, notamment pour le traitement des eaux, des fumées, des déchets urbains et industriels [Lim *et al.*, 2002 ; Hower *et al.*, 1998].

L'objectif de ce travail est d'examiner les possibilités d'utiliser la chaux résiduaire, sous-produit de la fabrication d'acétylène, pour la décarbonatation, la précipitation des ions métalliques, la clarification des eaux usées urbaines et l'enlèvement de la matière organique des eaux. L'utilisation généralisée de ce sous-produit dans le traitement des eaux permettrait d'assurer un très

large débouché, et permet de procéder simultanément à une double action favorable à l'environnement : l'élimination d'un déchet industriel et le traitement des eaux. En outre, il est nécessaire que le sous-produit en question conduise à une performance acceptable et une mise en œuvre économiquement attractive.

Le mémoire de thèse comporte six chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la description du procédé de fabrication d'acétylène et situe le problème dans son ensemble.

Dans le deuxième chapitre, une brève étude bibliographique sur les utilisations de la chaux dans les différents domaines de la protection de l'environnement est présentée.

Dans le troisième chapitre, les principales caractéristiques de la chaux résiduaire ont été déterminées, discutées et comparées avec celles des chaux utilisées dans le traitement des eaux.

Le quatrième chapitre a pour objectif d'évaluer les performances de la chaux résiduaire, sous-produit de la fabrication d'acétylène, dans l'élimination des matières en suspension et l'enlèvement des matières organiques des eaux usées urbaines de la ville de Annaba.

Dans le cinquième chapitre, l'évolution des principales caractéristiques d'une eau lorsqu'elle subit un traitement de décarbonatation par addition de la chaux résiduaire est examinée.

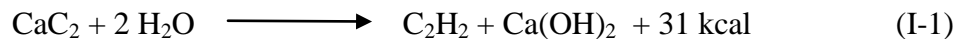
Le sixième chapitre est centré sur l'élimination par précipitation chimique du Pb(II), du Zn(II), du Cu(II) et du Fe(II) par la chaux résiduaire.

## I- Contexte industriel et position du problème

### I-1. Production d'acétylène

L'acétylène joue un rôle très important dans un grand nombre de synthèses industrielles, et sert par ailleurs de combustible dans le chalumeau oxyacétylénique.

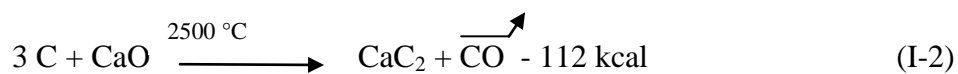
L'acétylène s'obtient à partir de matières purement minérales et très courantes. Pour la fabrication technique de l'acétylène, on se sert généralement de carbure de calcium, qui réagit avec l'eau ou la vapeur d'eau suivant l'équation (I-1), avec un dégagement de chaleur très important. Un kilogramme de carbure de calcium produit environ 300 litres d'acétylène brut, qu'on recueille dans des générateurs spécialement construits au moyen d'un excès d'eau (minimum 10 litres par kilogramme de carbure), puis qu'on refroidit et lave avant de l'utiliser [Meinck *et al.*, 1977 ; Ramasamy *et al.*, 2002 ; Cardoso *et al.*, 2009].



#### I-1.1. Préparation du carbure de calcium

Le carbure de calcium est un produit manufacturé obtenu par la fusion, sous l'arc électrique, de chaux vive et de coke.

La réduction de la chaux par le coke donne naissance au carbure de calcium et au monoxyde de carbone suivant la réaction (I-2) :



La chaux vive est fabriquée par décomposition du calcaire dans des fours à chaux. Le calcaire utilisé doit contenir le moins possible de sulfure et de phosphore de calcium. Ces impuretés se retrouvent par la suite dans le carbure de calcium [Couturier, 1986 ; Desportes, 1972 ; Prévost, 1968].

Le coke métallurgique utilisé pour la fabrication du carbure de calcium doit comporter le minimum de cendres (moins de 7 %) pour limiter au maximum la formation d'impuretés [Whittington, 1996]. La composition et les caractéristiques du carbure de calcium sont présentées dans le Tableau I-1.

**Tableau I-1** : Composition et caractéristiques du carbure de calcium [ENGI].

<b>Formule chimique</b>	CaC <sub>2</sub>
<b>Poids moléculaire</b>	64,10
<b>Composition CaC<sub>2</sub></b>	78 / 82 %
<b>Composition CaO</b>	14 / 20 %
<b>Densité réelle</b>	2,2
<b>Densité apparente</b>	1,1 / 1,2
<b>Teneur en hydrogène phosphoré</b>	0,06 % en volume
<b>Teneur en ferro-silicium</b>	1 % en masse
<b>Granulométrie</b>	25 / 50 mm
<b>Dégagement minimum d'acétylène</b>	300 L/kg (à 700 mmHg et 15°C)

## I-2. Description du procédé

L'installation destinée à la production d'acétylène, dont le débit nominal est de 100 m<sup>3</sup>/h, comprend trois sections : le générateur, le traitement de l'acétylène et le recyclage de l'eau de process (Figure I-1) [Gout, 1993 ; Perrotey, 1968 ; Guérin, 1968 ; Couturier, 1986 ; ENGI].

### I-2.1. Générateur

Le carbure de calcium commercial de granulométrie 25/50 mm est introduit dans le générateur par l'intermédiaire d'une vis sans fin commandée par une transmission mécanique débrayable, elle même commandée par un moteur électrique anti-déflagrant.

Les morceaux de carbure de calcium tombent dans un panier tournant immergé dans l'eau de la cuve. L'entraînement mécanique du panier comporte un agitateur qui brasse en permanence l'eau de décomposition du carbure de calcium. Au contact de l'eau, le carbure de calcium se décompose en acétylène et en hydroxyde de calcium.

L'acétylène qui se dégage passe vers la section de traitement à une température variant entre 55-70°.

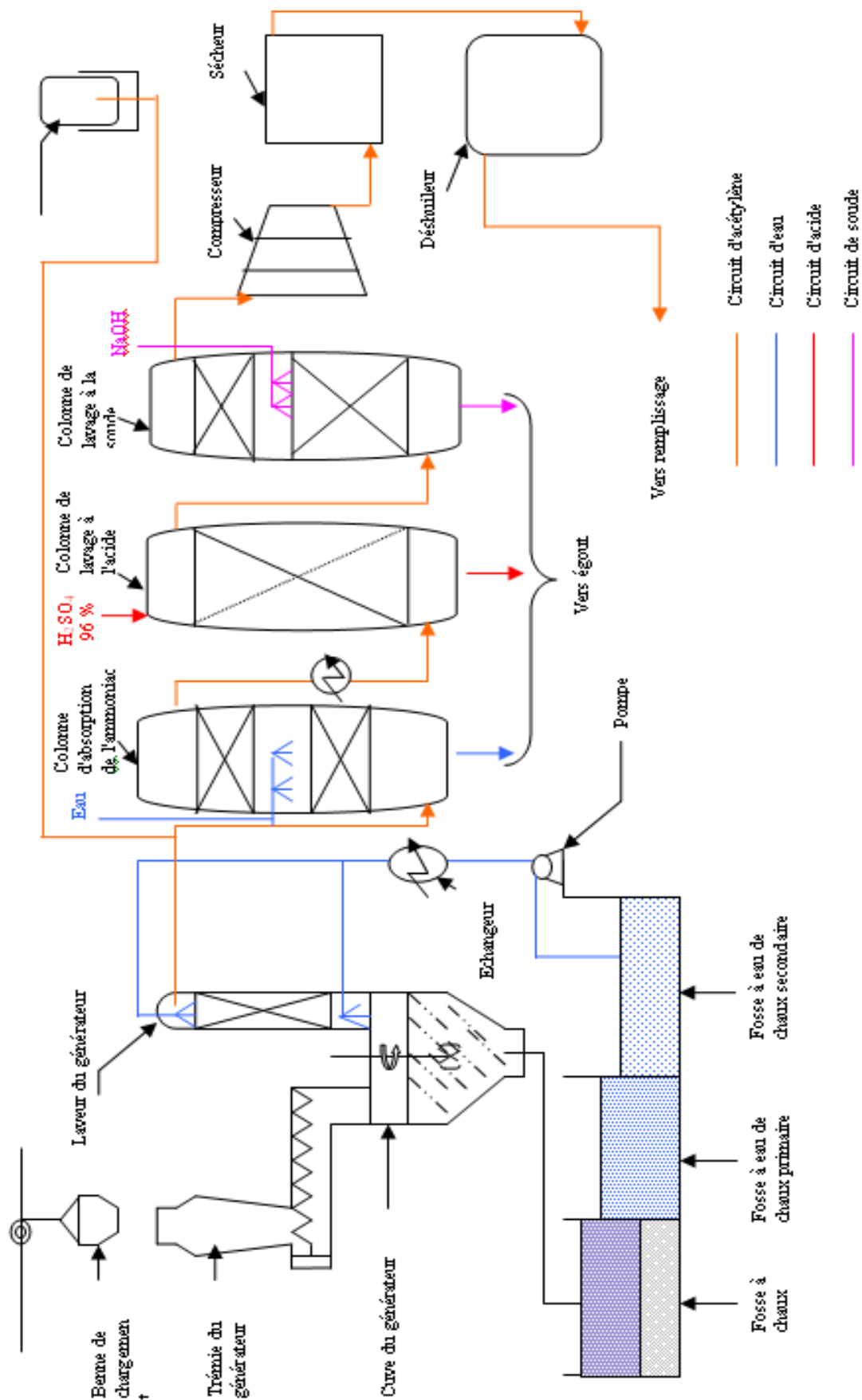
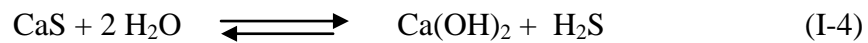
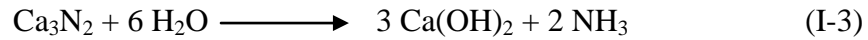


Figure I-1: Schéma du procédé de fabrication de l'acétylène.

## I-2.2. Traitement de l'acétylène

### I-2.2.1. Laveur du générateur

Le laveur du générateur a pour but de débarrasser l'acétylène des traces de chaux et d'absorber l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré générés à partir de la cyanamide calcique et du soufre calcique contenus dans le carbure de calcium, selon les réactions (I-3 et I-4) [Libidif, 1977] :



L'acétylène qui se dégage de la décomposition du carbure de calcium s'échappe à travers le laveur. Le contact acétylène-eau propre étant optimisé par un garnissage d'anneaux Pall. Des gicleurs assurent le débit de l'eau de lavage destinée à l'épuration primaire de l'acétylène.

### I-2.2.2. Gazomètre

A la sortie du laveur du générateur, l'acétylène est canalisé vers le gazomètre à travers un intercepteur hydraulique dont le rôle est s'opposer au retour de l'acétylène stocké dans le gazomètre, c'est en fait un clapet anti-retour.

### I-2.2.3. Colonne d'absorption de l'ammoniac

Cette colonne a pour but d'éliminer les traces d'ammoniac qui pourraient subsister en sortie du laveur.

Au-delà du point de déviation du gazomètre, l'acétylène est envoyé vers la colonne de lavage à l'eau traversée de bas en haut par l'acétylène, à travers un lit d'anneaux Pall (en polyéthylène). L'eau est pulvérisée par un gicleur situé au-dessus du premier lit. Un second lit de garnissage est disposé en partie haute de la colonne pour retenir les gouttes d'eau entraînées par le gaz.

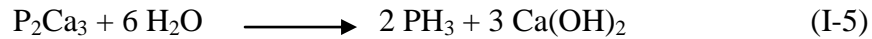
### I-2.2.4. Refroidissement

L'acétylène est refroidi à contre-courant à l'aide d'un débit d'eau froide. Le but de cet échangeur thermique est l'obtention de l'acétylène à une température suffisamment basse pour éviter les risques de polymérisation dans le traitement à l'acide.

**I-2.2.5. Colonne de lavage à l'acide**

Après refroidissement, l'acétylène est canalisé vers la colonne de lavage à l'acide, qu'il traverse de bas en haut à travers un lit garni de scelle de Berl.

A contre-courant d'un débit d'acide sulfurique concentré à 96-97%, le but de ce lavage à l'acide est d'éliminer l'hydrogène phosphoré (PH<sub>3</sub>) contenu dans l'acétylène, causé par la présence de phosphore de calcium dans le carbure de calcium (réaction I-5).

**I-2.2.6. Colonne de lavage à la soude**

Le but de cette colonne est la neutralisation des composés acides (SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S) produits par le lavage à l'acide. L'acétylène sortant au sommet de la colonne de lavage à l'acide est envoyé vers la colonne de lavage à la soude. Il pénètre à la base du garnissage de la colonne où il est lavé par une lessive de soude à une concentration de 10 %. La partie supérieure de la colonne est disposée d'un lit de garnissage qui a pour but de retenir les entraînements de lessive de soude dans l'acétylène.

**I-2.2.7. Compression**

L'acétylène est comprimé dans un compresseur à trois étages. Cette compression a pour objectif d'élever la pression de l'acétylène jusqu'à 25 bars et de permettre son conditionnement en bouteilles.

**I-2.2.8. Déshuileur-sécheur**

Après compression, l'acétylène est chargé de traces d'huile de lubrification du compresseur et saturé de vapeur d'eau à la pression et à la température considérées.

L'acétylène traverse le filtre déshuileur, destiné à retenir les particules d'huile de lubrification, puis il est déshumidifié par passage à travers un sécheur rempli de chlorure de calcium.

**I-2.2.9. Remplissage**

À la sortie du sécheur, l'acétylène est prêt pour procéder au remplissage dans des bouteilles, il est canalisé vers les rompes de chargement pour être conditionné. Le conditionnement est réalisé à une pression de 25 bars et une température de 15°C. L'installation a une capacité de production de 750 m<sup>3</sup>/jour.

### I-2.3. Récupération de l'eau du lait de chaux

L'hydroxyde de calcium qui provient du générateur, appelé lait de chaux, est purgé en permanence et stocké dans une fosse de décantation (Figure I-2). L'eau de chaux issue d'un débordement de la fosse de décantation est stockée dans des fosses à eau de chaux [Walter et Ullmann, 1953 ; Scott et Wood, 2002 ; Ramasamy *et al.*, 2002 ; Cardoso *et al.*, 2009]. Cette eau est réutilisée dans le procédé pour la production et le lavage de l'acétylène à un débit de  $3,1 \text{ m}^3/\text{h}$  et une température de  $30^\circ\text{C}$  [Al-Khaja *et al.*, 1992 ; ENGI].

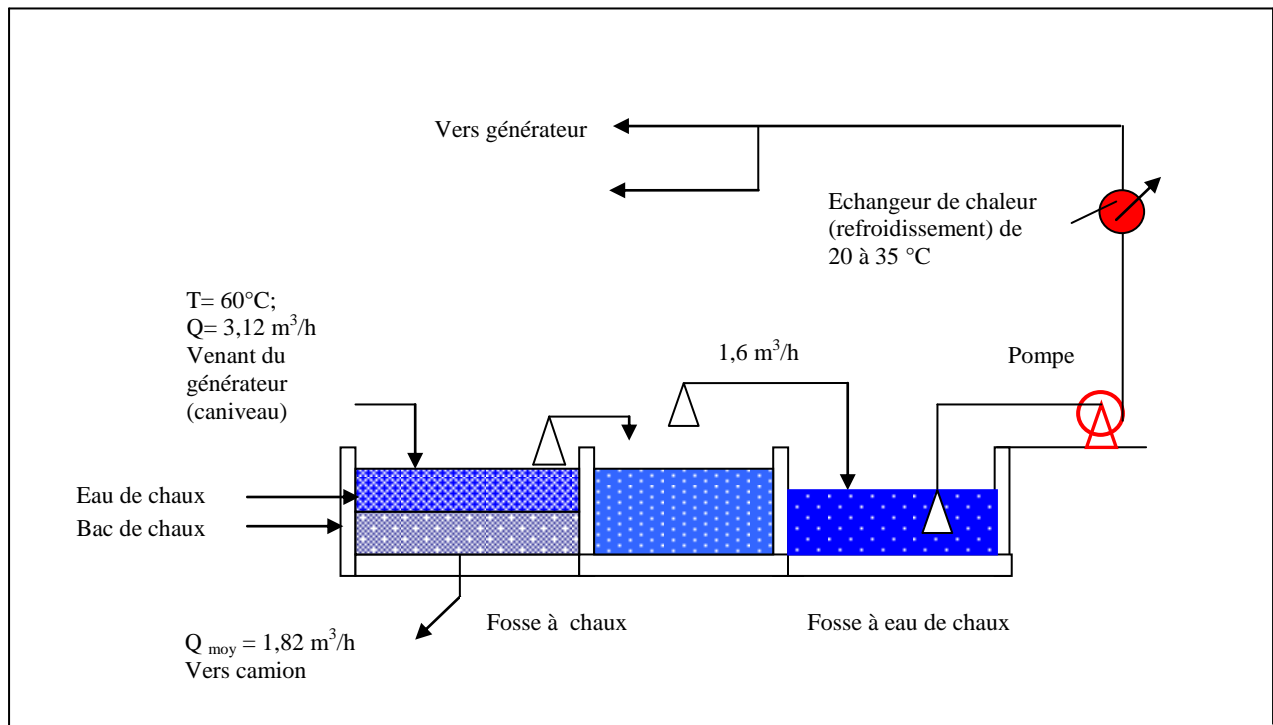


Figure I-2 : Schéma de principe de récupération de l'eau de chaux [ENGI].

### I-3. Position du problème

Le procédé utilisé, à l'Entreprise Nationale des Gaz industriels (E.N.G.I), pour la fabrication d'acétylène consiste à faire réagir le carbure de calcium avec un excès d'eau. Un tel procédé conduit nécessairement à la production en parallèle de la chaux sous forme de lait de chaux. La quantité de ce sous-produit, considéré comme un déchet industriel, augmente de jour en jour. Ce résidu, sans valeur marchande, pose des problèmes de mise en décharge ou de stockage à long terme. Le rejet de

ce sous-produit à causer des effets écologiques néfastes [Cabrejas *et al.*, 1998 ; APHA, 2005 ; Cardoso *et al.*, 2009 ; Meinck *et al.*, 1977].

Ces constatations nous ont conduits à assigner comme objectif principal à notre travail de valoriser ce sous-produit dans la protection de l'environnement, et plus particulièrement dans le traitement des eaux. La généralisation de l'utilisation de ce produit en traitement des eaux lui assurerait un très large débouché. Encore, il faut que le produit en question conduise à des performances acceptables et à une mise en œuvre intéressante sur le plan économique.

## **II- Recherche bibliographique sur l'utilisation de la chaux**

### **II-1. Introduction**

La chaux est un important produit chimique de base qui est largement utilisé en sidérurgie, en chimie, dans le domaine de la construction et pour la protection de l'environnement. La chaux est probablement un des plus anciens produits chimiques connus par l'homme. La première utilisation a été le blanchiment. Il y a 6000 ans, les Egyptiens l'utilisaient en association avec le plâtre pour la fabrication de mortiers de maçonnerie et d'enduit. Les Grecs, les Romains et les Chinois ont utilisé la chaux pour la construction, l'agriculture, le blanchiment et le tannage des peaux. Jusqu'en 1890 et la découverte du ciment portland, les chaux aériennes et hydrauliques ont été très largement utilisées en construction.

Aujourd'hui, la production recensée de chaux dans le monde est de 118 millions de tonnes par an. La production globale est estimée à 150 millions de tonnes.

La consommation de chaux est de 64 kg par habitant et par an dans les pays industrialisés et de 29 kg par habitant et par an pour l'ensemble des pays pour lesquels des statistiques existent.

Dans ce chapitre, nous rappelons les applications de la chaux dans la protection de l'environnement, notamment pour le traitement des eaux, des fumées et des déchets urbains et industriels.

### **II-2. Applications de la chaux dans la protection de l'environnement**

#### **II-2.1. Traitement des fumées**

Dans les centrales électriques fonctionnant au charbon, lors de l'incinération des déchets ménagers et dans un certains nombres de production industrielle (verrerie, briqueteries,... etc), la chaux neutralise les acides sulfhydriques, chlorhydriques, fluorhydriques et adsorbe la plupart des métaux lourds présents dans les fumées [Lhoist 1].

##### **II-2.1.1. Désulfurations**

Les principales émissions sous forme de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) proviennent de l'utilisation de combustibles fossiles (produits pétroliers, lignites et charbons). D'autres procédés tels que l'incinération des ordures ménagères ou des déchets industriels génèrent également du SO<sub>2</sub> qui, s'il

n'est pas capté, contribue à l'acidification de l'atmosphère et à la formation de pluies acides [Lhoist 1].

La voie utilisée pour capter le SO<sub>2</sub> et le plus souvent la neutralisation au moyen d'un composé alcalin qui abaisse la teneur en composés soufrés des fumées jusqu'au niveau de rejet réglementaire. La captation du SO<sub>2</sub> va former du sulfite de calcium habituellement oxydé en sulfate de calcium. La réaction globale de captation du SO<sub>2</sub> est la suivante :



### II-2.1.2. Captation des acides halogénés

Les deux gaz acides halogénés, HCl et HF, sont fréquemment présents simultanément. La captation de ces polluants a donc souvent lieu dans des installations communes [Lhoist 1].

#### a) Déchloration

Les principales émissions d'acides chlorhydriques (HCl) proviennent de l'incinération des ordures ménagères et des déchets industriels chlorés. Le chlore libéré lors de l'incinération provient surtout des plastiques (PVC) et des papiers carton. La déchloration des fumées s'effectue par neutralisation avec la chaux hydratée selon la réaction (II-3) :



#### b) Défluoruration

Les principales sources d'émission de fluor sont les briqueteries et tuileries, les usines de production de céramiques et les verreries. La défluoruration s'effectue suivant la réaction (II-4) :



## II-2.2. Traitement des déchets ménagers et industriels

La chaux joue un rôle très important (déshydratation, stabilisation et fixation des métaux lourds) dans les différentes opérations de traitement des déchets ménagers et industriels. C'est le moyen le plus sûr de traiter les décharges d'immondices afin de prévenir le développement d'odeurs nauséabondes, la contamination des eaux de lixiviation et la présence d'animaux tels que les rats ou les oiseaux.

### II-2.3. Traitement des eaux potables et usées

La chaux constitue une matière indispensable dans le traitement des eaux potables et usées. Elle surtout est utilisée [Thomazeau, 1981 ; Hue, 2001 ; Carmeuse 1] :

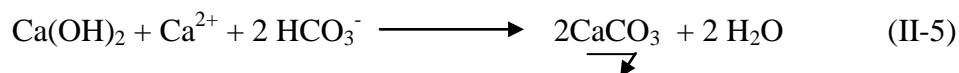
- Pour corriger le pH des eaux trop acides et faire que les métaux dissous s'insolubilisent et précipitent sous forme d'hydroxyde de métal,
- Pour précipiter les phosphates, les sulfates et les fluors sous forme de sels calciques insolubles facilement récupérables,
- Reminéraliser une eau trop douce (agressive vis-à-vis des conduites),
- Décarbonater une eau trop dure (entartrante).

#### II-2.3.1. Préparation de l'eau à usage domestique ou industriel

Le schéma-type de préparation de l'eau à usage domestique ou industriel est présenté sur la Figure II-1.

##### d) Décarbonatation

Ce traitement est appliqué aux eaux hydrogénocarbonatées destinées soit à la distribution (eau potables) soit aux divers procédés industriels (eaux de process). L'apport de la chaux précipite les hydrogénocarbonates dissous dans l'eau sous forme de carbonates insolubles. Avec la chaux, la réaction d'adoucissement tend vers une réduction des hydrogénocarbonates et de la dureté calcique dans une proportion 1 hydrogénocarbonate pour 1 calcium. Le traitement diminue la dureté carbonatée de l'eau et limite ainsi l'entartrage [Gaid, 2005] :



##### e) Reminéralisation

Dans le cas des eaux trop douces, la chaux neutralise l'agressivité de l'acide carbonique dissous en le transformant en hydrogénocarbonate de calcium [Moisse, 1999]. Ce traitement permet d'atteindre l'équilibre calco-carbonique de l'eau :



##### f) Correction du pH

La chaux corrige le pH de l'eau acide. Par rapport aux autres produits basiques, la chaux se révèle plus économique et plus efficace.

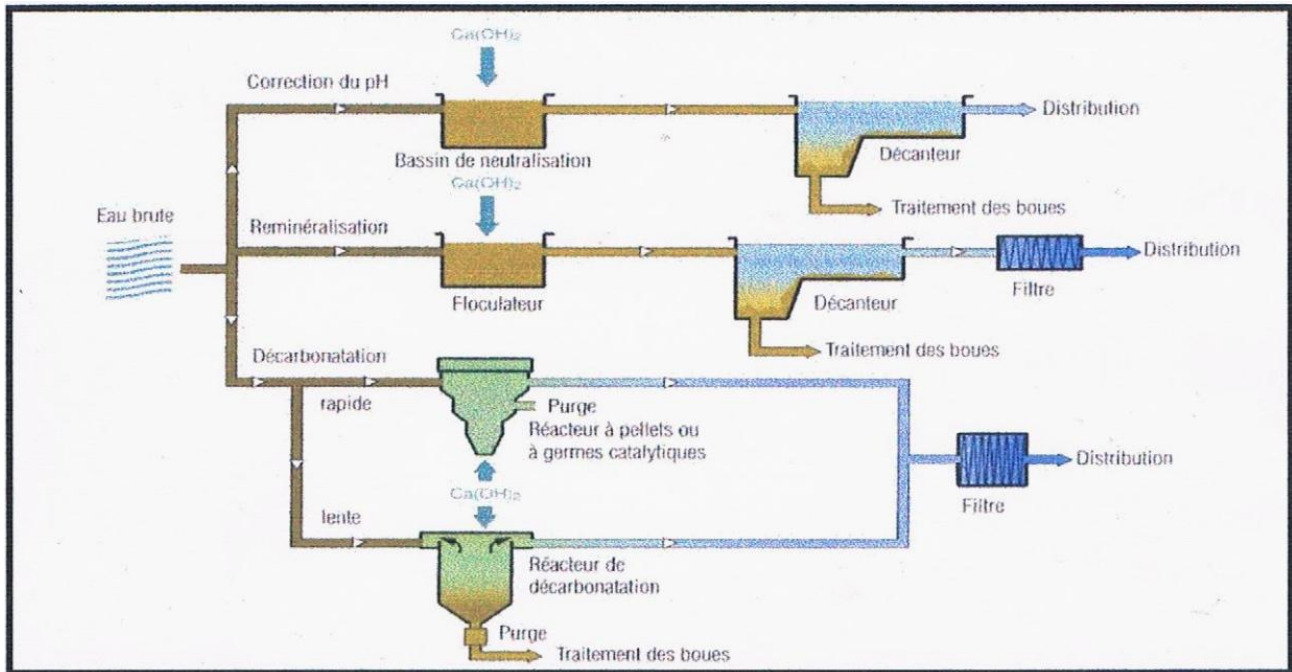


Figure II-1 : Schéma-type de la préparation de l'eau à usage domestique ou industriel.

### II-2.3.2. Traitement des eaux usées

La chaux est un élément essentiel à différents stades de traitements des eaux usées industriels et domestiques. Comme le montre la Figure II-2, elle peut être utilisée dans :

#### c) *Coagulation et floculation*

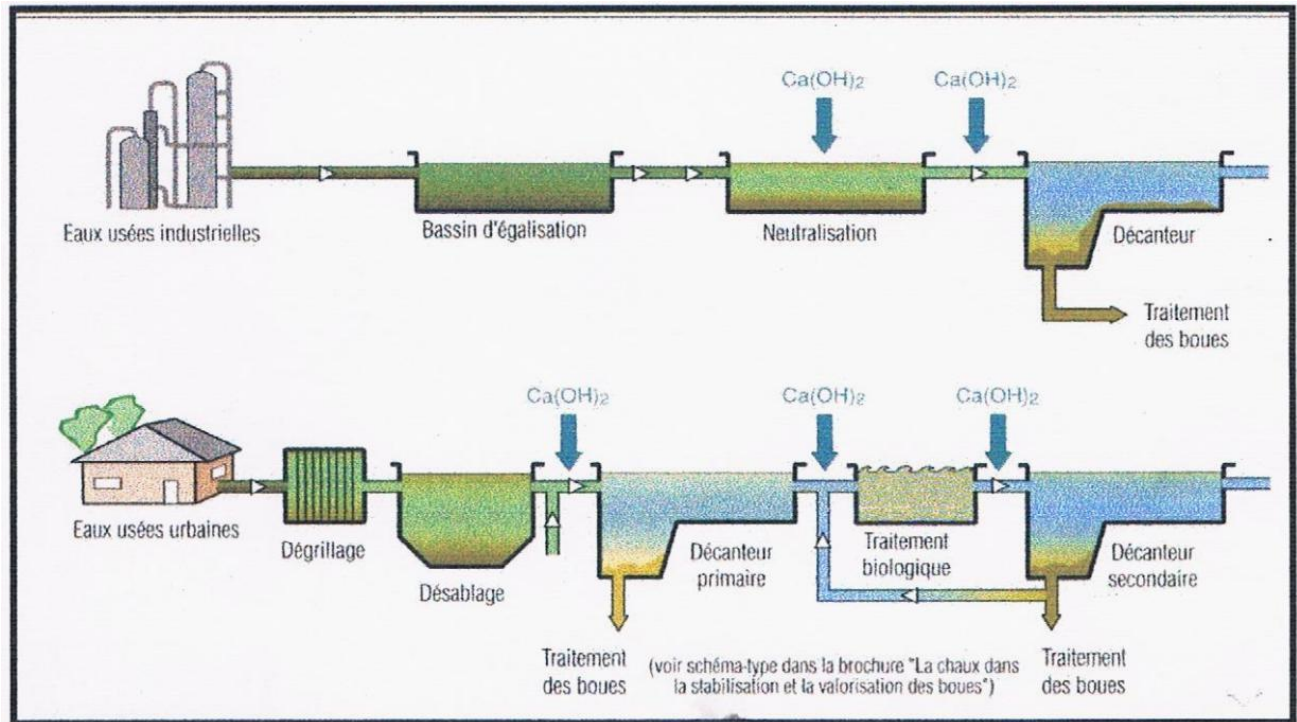
La chaux intervient comme agent de neutralisation des charges électriques généralement négatives des particules colloïdales (coagulation). Elle provoque l'agglomération des particules pour faciliter les séparations par décantation.

L'agent de floculation est composé de chaux à laquelle on peut ajouter un sel métallique et/ou polymère [Aktas *et al.*, 2001 ; Lhost 2].

#### d) *Précipitation des métaux lourds et des phosphates*

L'utilisation de la chaux entraîne la précipitation de la plupart des métaux lourds sous forme d'hydroxydes [Ricou, 1998 ; Barnes *et al.*, 1986 ; Wang *et al.*, 2005a].

Lorsque les eaux usées contiennent des phosphates, la chaux permet de les précipiter en même temps que les métaux lourds.



**Figure II-2 :** Schéma-type du traitement des eaux usées urbaines et industrielles [Lhoist 2].

## II-2.4. Traitement des boues

Le principal objectif du traitement des boues en station d'épuration est d'en réduire le volume pour limiter les quantités à stocker (voire à épandre), et de les stabiliser en utilisant généralement la chaux pour en améliorer les caractéristiques physiques (amélioration de leur tenue en tas) et arrêter la biodégradation (Figure II-3). En effet, leur forte teneur en eau et les fortes populations bactériennes qui s'y retrouvent en font un milieu de culture favorable à la dégradation de la matière organique fraîche et très fermentescible qu'elles contiennent, avec production de mauvaises odeurs [Weiss *et al.*, 1999 ; Carmeuse 2 ; Lhoist 3].

Le problème de l'exploitant d'une station d'épuration consiste à éliminer ces boues dans des conditions économiques acceptables, tout en respectant les contraintes liées à la protection de l'environnement [Lhoist 3].

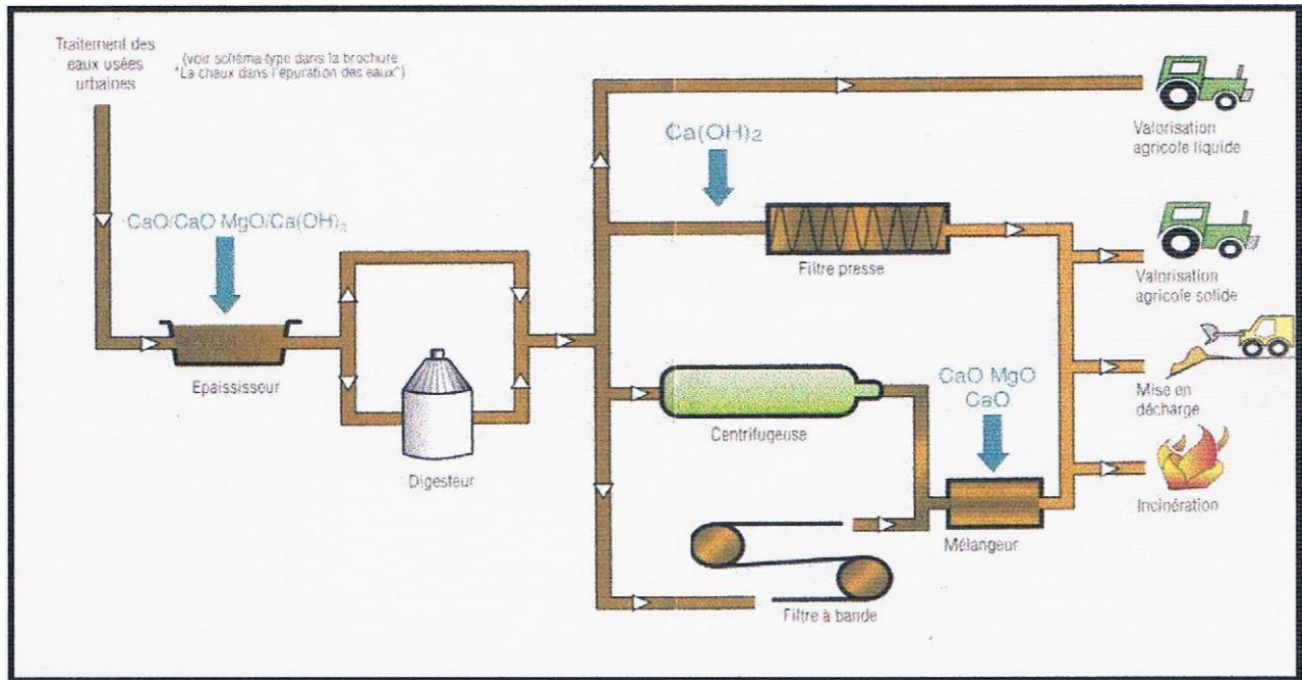


Figure II-3 : Schéma-type du traitement des boues [Lhoist 3].

#### II-2-4-1. Avant filtration

Le conditionnement de la boue liquide à la chaux permet d'augmenter la coagulation des particules colloïdales, la taille des floccs et la teneur en matière sèche. Ce traitement améliore la filtrabilité de la boue et augmente les performances des appareils de déshydratation.

Ce procédé est principalement appliqué lors de l'utilisation de filtre-presse. L'ajout de chaux permet également l'élimination des germes pathogènes par une augmentation du pH et blocage des fermentations, ce qui limite les odeurs.

#### II-2-4-2. Après filtration

La stabilisation à la chaux permet d'augmenter la siccité des boues résiduelles urbaines par élévation de la température et par liaison chimique. De plus, l'ajout de chaux fixe, sous forme insoluble, les ions métalliques (métaux lourds), élimine les germes pathogènes par une augmentation du pH et bloque les fermentations, ce qui limite les odeurs [Fransolet et Genot, 1999].

Le traitement des boues à la chaux confère à celles-ci une grande stabilité dans le temps et une résistance aux facteurs extérieurs. Ce point est capital lorsqu'il s'agit de stocker ces boues dans les décharges [Carmeuse 1].

### **II-3. Conclusion**

La chaux produit déjà connu et utilisé dès la plus haute antiquité a connu dans les dernières années une évolution qualitative. Réactif basique le moins coûteux, il est utilisé dans de nombreux types d'industries depuis la sidérurgie, la chimie, la protection de l'environnement, l'agriculture, la construction, etc....Les travaux de recherche actuellement en cours, conjugués aux contacts entre producteurs et clients, ou utilisateurs potentiels, contribuent à l'apparition de produits à base de chaux de plus en plus sophistiqués, qui répondent aux exigences les plus sévères du marché.

Ce n'est pas sans raison que les américains qualifient ce produit de "versatile chemical", produit chimique aux usages multiples.

## III Caractérisation du lait de chaux résiduaire

### III-1. Introduction

En plus de l'acétylène, d'après l'équation (I-1), on obtient comme sous-produit des quantités considérables de lait de chaux, représentant un volume sensiblement double de celui du carbure de calcium frais. Ces boues ont un aspect blanc pur, gris blanc ou gris cendré, selon les impuretés découlant du mode de fabrication du carbure de calcium [Ramasamy *et al.*, 2002, Meinck *et al.*, 1977]. Donc, on entend par lait de chaux une suspension de particules d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en milieu aqueux. L'appellation de lait de chaux est utilisée lorsque la concentration en solide ou le rapport chaux/eau est supérieur à la solubilité de l'hydroxyde de calcium (1,35 g/L à 0°C) et inférieur à 300 g/L pour laquelle le lait de chaux devient visqueux.

On caractérise un lait de chaux par [Ortegat, 1999 ; Maon-lela, 1999 ; Aggelakopoulou *et al.*, 2011] :

- la concentration en hydroxyde de calcium,
- la vitesse de sédimentation,
- son activité chimique que l'on définit par une mesure de la vitesse de neutralisation d'une solution acide,
- sa pureté (analyse moyenne).

Les propriétés du lait de chaux sont influencées par [Ortegat, 1999] :

- la nature de la chaux de départ,
- le degré de cuisson de la chaux vive,
- la finesse,
- la qualité de l'eau (présence d'ions chlorures et/ou sulfates),
- la température d'extinction,
- l'agitation de la suspension.

Dans ce chapitre, les principales caractéristiques du lait de chaux de l'ENGI sont déterminées, discutées et comparées avec celles des chaux de bonne qualité.

## III-2. Teneur en matières sèches

La teneur en matières sèches influence à la fois les caractéristiques rhéologiques du produit et le prix du produit. Plus la teneur en matières sèches est élevée, plus le produit est visqueux, moins il décante et moins il coûte cher. Il s'agit donc de déterminer une valeur maximale telle que le produit reste facilement pompable.

Pour les qualités commerciales et en fonction des qualités des chaux utilisées pour préparer le lait de chaux, le maximum est de l'ordre de 30 à 35% de matières sèches (en poids) [Ortegat, 1993 ; Cardoso *et al.*, 2009 ; Al-Khaja *et al.*, 1992 ; Rejeseck, 2002].

Pour déterminer la teneur en matières sèches, nous avons introduit 100 mL de lait de chaux bien homogénéisé dans un bécher. L'ensemble est porté à 110°C pendant 48 heures, dans une étuve, jusqu'à poids constante. Les résultats obtenus montrent que la teneur en matières sèches du lait de chaux est de l'ordre de 15,36 %.

## III-3. Répartition granulométrique

La taille des particules influence à la fois les caractéristiques rhéologiques et la réactivité du lait de chaux. Habituellement, la granulométrie est donnée par une valeur moyenne de taille des particules. Le lait de chaux est en général constitué de particules dont la taille varie de 50 à 100  $\mu\text{m}$  [Ortegat, 1993 ; Bechoux, 1999]. Quant à la viscosité, il est une évidence de dire que plus les particules sont fines, plus le lait de chaux aura tendance à être visqueux.

Le diamètre effectif,  $D_E$ , et le coefficient d'uniformité,  $C_U$ , sont deux caractéristiques granulométriques importantes d'un matériau. Le diamètre effectif correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 10% de la masse de l'échantillon. Ainsi, si on sait que 90% (en masse) des grains de l'échantillon ont un diamètre supérieur à  $D_E$ . Le coefficient d'uniformité est le rapport entre le diamètre qui laisse passer 60% des particules et celui qui en laisse passer 10%, soit

$$C_U = \frac{D_{60}}{D_{10}} \text{ [Desjardins, 1990].}$$

Pour mesurer  $D_E$  et  $C_U$ , on pèse une certaine quantité de chaux préalablement débarrassée de toute humidité. Puis, on place cet échantillon sur une série de tamis dont les mailles sont de plus en plus petites. Pour favoriser le tamisage, on fait vibrer la série de tamis. Après, on pèse la quantité de chaux retenue par chaque tamis et en déduit ainsi le pourcentage de l'échantillon qui le traverse. On trace, en utilisant une échelle semi-logarithmique, la variation du pourcentage de l'échantillon dont les grains ont un diamètre inférieur à  $D$  (échelle arithmétique) en fonction du diamètre  $D$  (échelle logarithmique) [Desjardins, 1990]. En utilisant la courbe ainsi obtenue, on peut alors estimer le diamètre effectif,  $D_E$ , et le coefficient d'uniformité,  $C_U$ , du matériau, ainsi que le diamètre moyen des particules de chaux.

Pour réaliser l'expérience, on a effectué le tamisage, au sien du département de Génie Civil, à laide d'un tamis mécanique vibrant comprenant 6 tamis de différentes ouvertures variant de 63 à 315  $\mu\text{m}$  et cela pendant 20 minutes. La quantité requise pour le test et de 500 g (lait de chaux séché à 110°C pendant 48 heures et broyé à l'aide d'un mortier en porcelaine). Le tamisage s'opère sur des tamis normalisés. A la fin de l'opération, on pèse le solide recueilli sur chaque tamis. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III-1.

**Tableau III-1** : Caractéristiques granulométriques de la chaux résiduaire de l'ENGI.

Ouverture du tamis en $\mu\text{m}$	% non cumulés en masse des tamisats	% cumulé de bas ver le haut
<63	3,32	3,32
63-80	8,03	11,35
80-100	27,04	38,39
100-125	22,87	61,26
125-200	15,28	76,54
200-315	13,57	90,11
>315	9,89	100

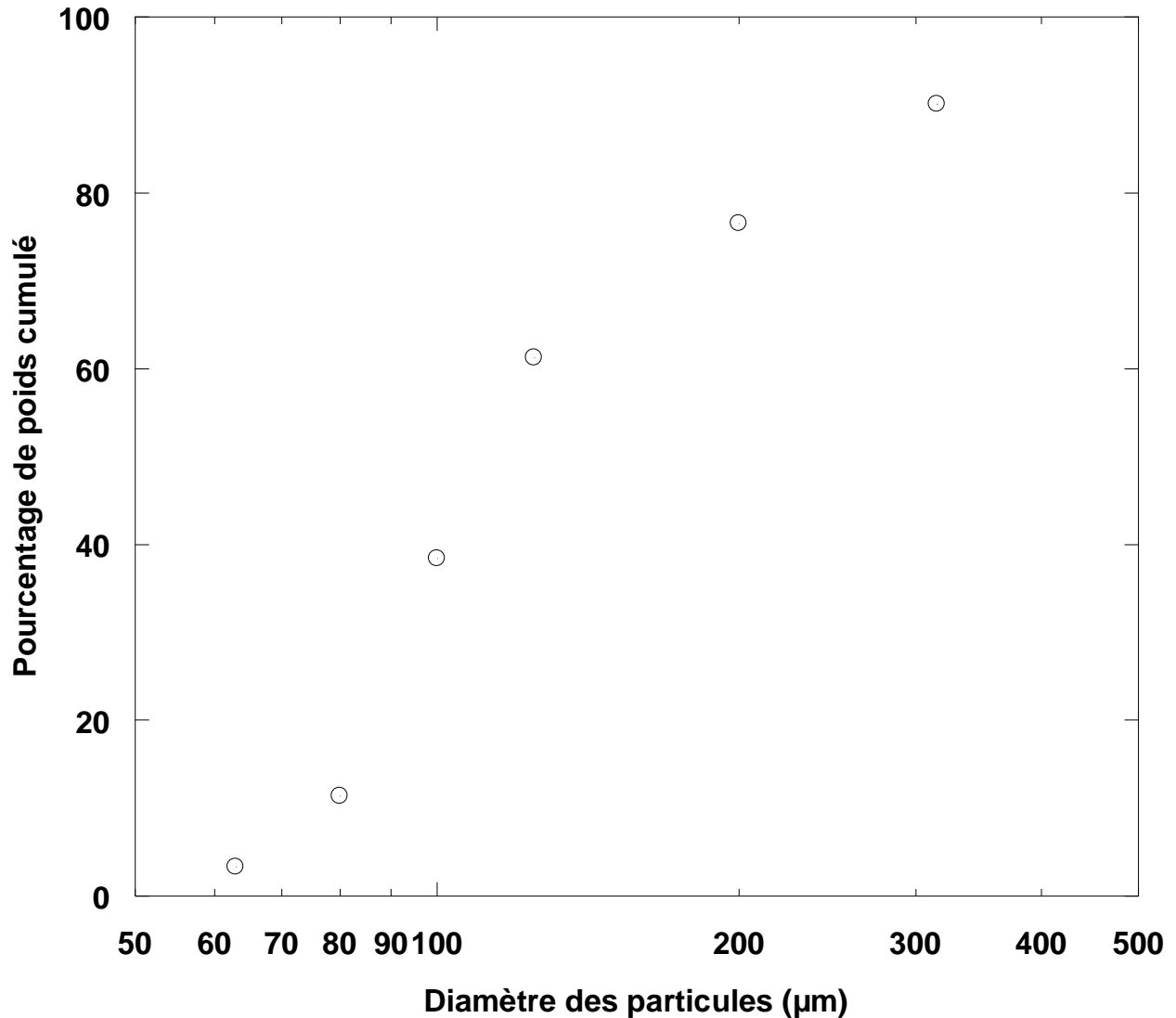


Figure III-1 : Répartition granulométrique de la chaux résiduaire.

On trace, en coordonnées semi-logarithmiques, la courbe présentée sur la Figure III-1. À partir de cette figure, on peut calculer le diamètre effectif et le coefficient d'uniformité de la chaux ( $D_E = 75 \mu\text{m}$  et  $C_U = 2,1$ ).

La tendance centrale de la distribution granulométrique peut être définie par le grain médian. Il correspond au diamètre lu en abscisse sur la courbe cumulative, en regard de l'ordonnée 50% des fréquences pondérales cumulées. C'est donc le grain tel que 50% en poids du matériau étudié est plus gros et 50 % plus petit. Dans notre cas, la valeur moyenne de la taille des particules est de  $118\mu\text{m}$ .

### III-4. Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayons X présenté dans ce travail a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker D8-Advance à monochromateur de quartz et anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1}=1,5405 \text{ \AA}$ ). L'échantillon est fixe et le détecteur tourne à des angles  $\theta$  et  $2\theta$  autour de l'axe du goniomètre. Les acquisitions sont réalisées dans le domaine angulaire  $2\theta = 5 - 90^\circ$  suivant un pas de  $0,05^\circ$  par seconde.

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon par comparaison avec le fichier de la banque de données JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards).

Le diagramme de diffraction des rayons X de la chaux résiduaire, présenté sur la Figure II-2, ne révèle que la présence de calcite  $\text{CaCO}_3$  (JCPDS 05-0586) comme phase cristalline. La présence de calcite explique l'importante perte au feu obtenue dans l'analyse chimique de la chaux résiduaire.

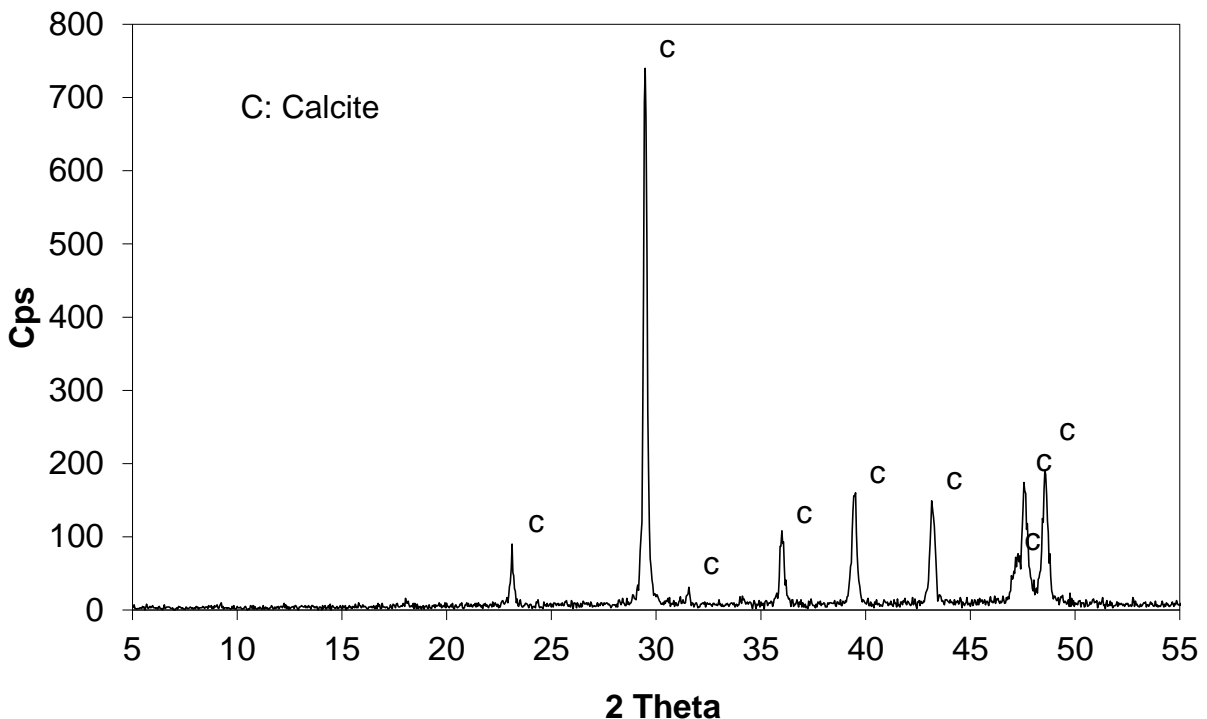
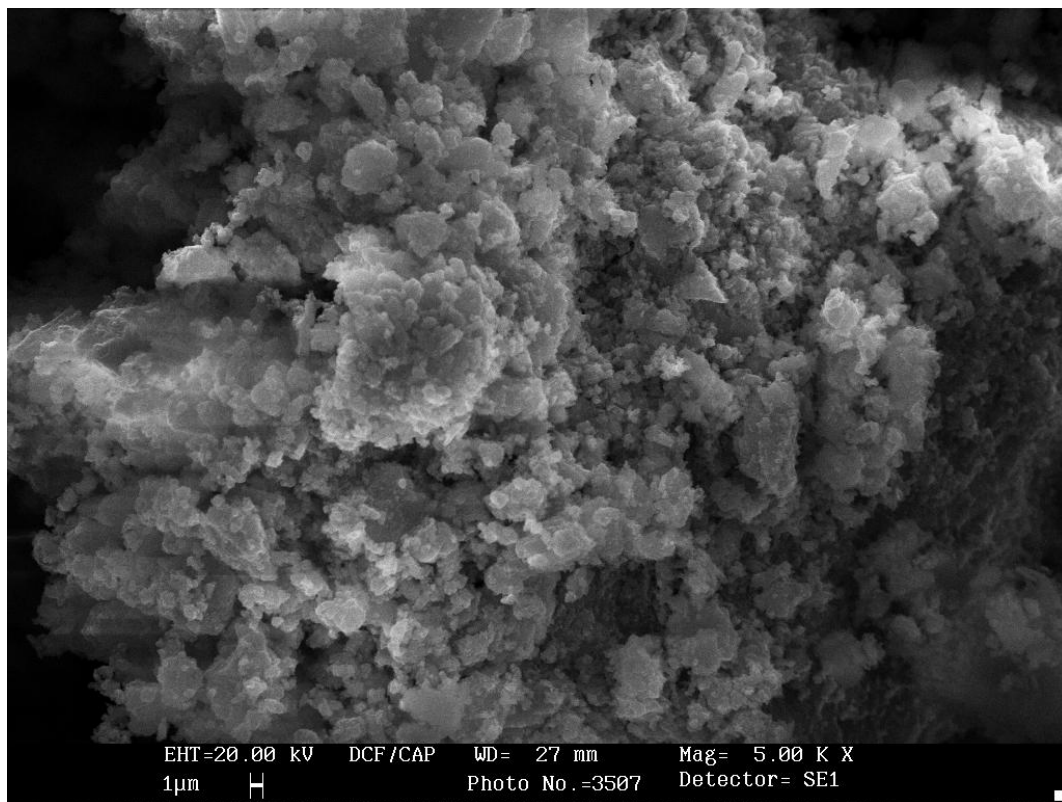


Figure III-2 : Diffractogramme des rayons X de la chaux résiduaire.

### III-5. Caractérisation de la surface par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique (EDS)

L'observation au Microscope Électronique à Balayage (MEB) de la morphologie des particules de chaux résiduaire a été réalisée à l'aide d'un appareil de marque Leo, de type Stereoscan 440 couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) de marque KeveX. Le détecteur de l'analyseur EDS est constitué d'un monocristal de silicium dopé au lithium. L'échantillon a été dégazé avant observation. Cette observation permet de préciser la structure apparente de la chaux résiduaire.

La photographie MEB de la chaux résiduaire (Figure III-3) montre des surfaces relativement hétérogènes. La surface des agrégats présente une texture irrégulière. Selon le spectrogramme EDS de la Figure III-4 (A), les aires de couleur grise claire qui existent partout sur les agglomérats sont des clusters d'hydroxyde de calcium avec des traces de carbone. Le matériau gris foncé indique la présence de Ca, Al, Si, C, S et O (Figure III-4 B).



**Figure III-3** : Photographie MEB de la chaux résiduaire de l'ENGI.

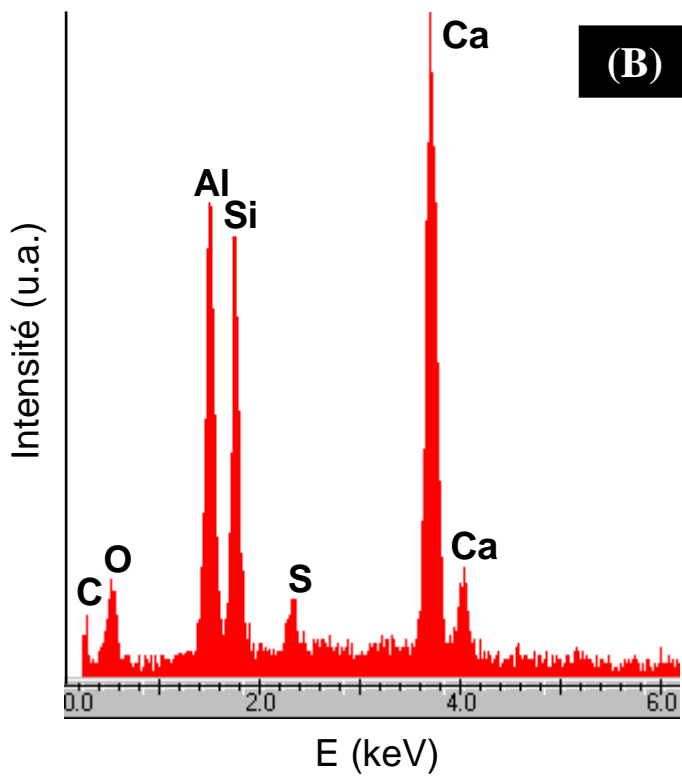
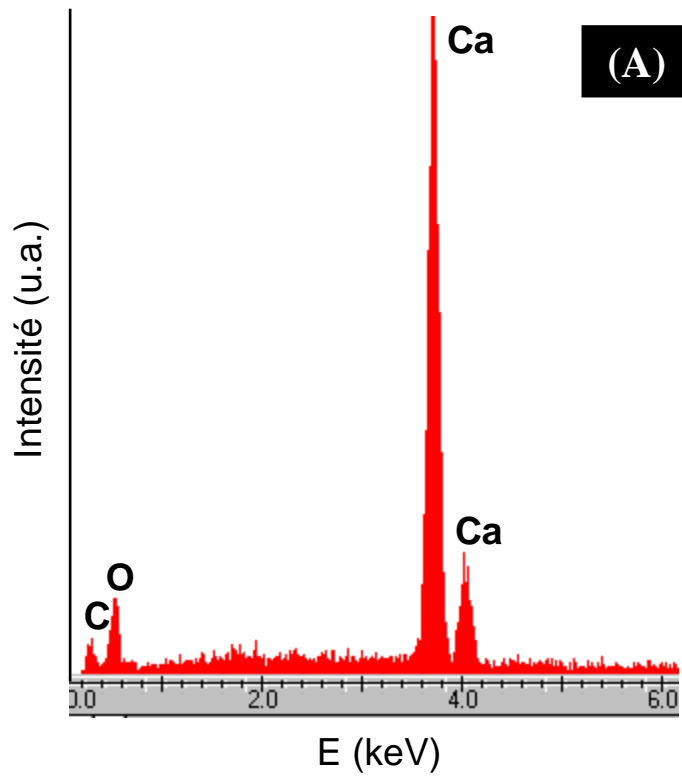


Figure III-4 : Analyse EDS de la chaux résiduaire de l'ENGI.

### III-6. Réactivité chimique de la chaux

La réactivité chimique des laits de chaux est fonction de la vitesse de dissolution des particules en suspension dans l'eau [Maon-lela, 1999 ; Ortegat, 1999]. Cette réactivité peut être appréciée par l'évolution dans le temps de la conductivité électrique d'une eau distillée traitée par  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Cette méthode consiste à mesurer le temps de dissolution de 90 % des particules en suspensions dans l'eau ; on appelle cette mesure OT 90. Il est important de noter que cette mesure de vitesse de solubilisation tend maintenant à se limiter à la mesure de la solubilisation de 63 % des particules en suspension dans l'eau, on parle alors d'OT 63 [Carmeuse 3 ; Ortegat, 1993].

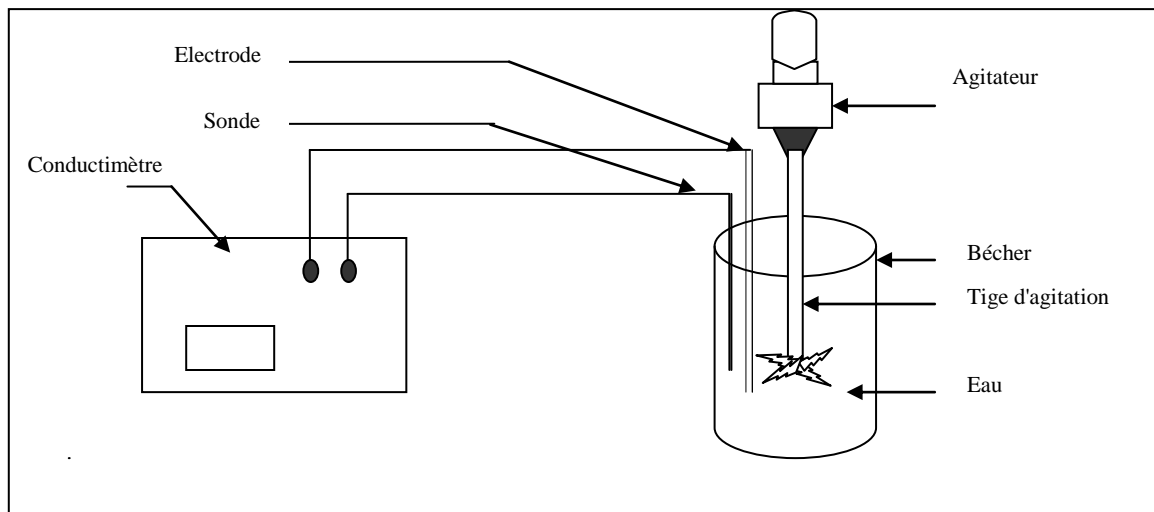
Des essais ont été effectués pour étudier la réactivité chimique de la chaux. Le montage expérimental utilisé est présenté sur la Figure III-5. Nous avons préparé des laits de chaux à 15% (en poids) en utilisant la chaux résiduaire de l'ENGI et la chaux de SIDER qui a une pureté moyenne de 89,28%. Tous les essais ont été effectués en utilisant une eau distillée ayant une conductivité électrique initiale de 2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Le lait de chaux est injecté à l'aide d'une pipette de 1 mL. La conductivité électrique a été mesurée à l'aide d'un conductimètre Phywe. Les solutions sont agitées continuellement et l'évolution de la conductivité électrique en fonction du temps a été notée.

L'évolution dans le temps de la conductivité électrique est donnée sur la Figure III-6. Ce graphique donne deux informations importantes :

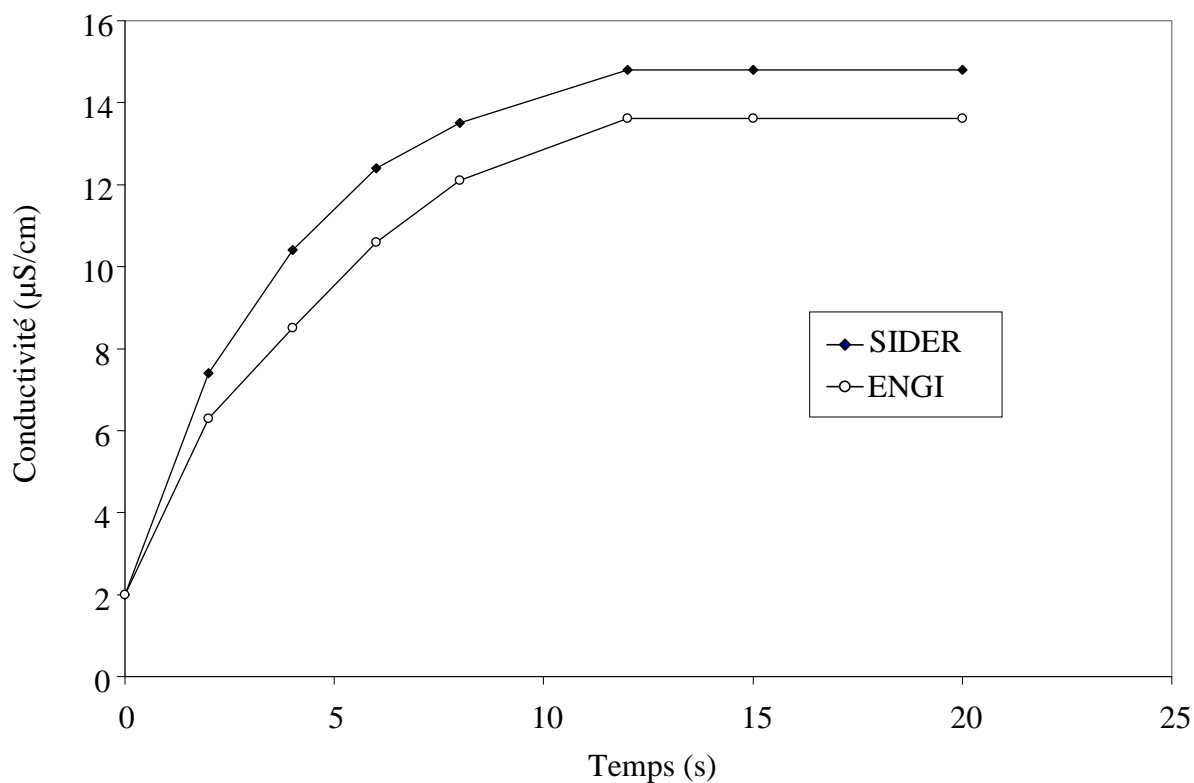
- La conductivité maximale qui est directement influencée par la pureté de la chaux.
- La vitesse de dissolution de la chaux. Cette vitesse est conventionnellement représentée par l'Indice de Solubilité qui est le temps nécessaire pour atteindre 90% de la conductivité maximale. Cette vitesse est directement influencée par la répartition granulométrique des particules de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En effet, la présence de particules de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  d'une taille supérieure à 30-40  $\mu\text{m}$  a une influence négative sur la vitesse de dissolution des particules d'hydroxyde de calcium [Ortegat, 1999]. Cette répartition est elle-même influencée par la qualité de la chaux et de l'eau utilisée.

L'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans le Tableau III-2 alors que la Figure III-6 représente l'évolution de la conductivité en fonction du temps pour les deux types de chaux.

Les résultats obtenus montrent que la chaux résiduaire de l'ENGI est légèrement peu réactive par rapport à la chaux de SIDER. D'un point de vue économique, la chaux résiduaire présente une excellente disponibilité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  comparativement à une chaux synthétisée.



**Figure III-5 :** Montage expérimental pour la mesure de la conductivité électrique de l'eau.



**Figure III-6 :** Evolution de la conductivité électrique en fonction du temps d'une eau distillée traitée par  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

**Tableau III-2** : Synthèse des résultats de la réactivité des chaux.

	<b>Lait de chaux de SIDER de pureté moyenne 89,28%</b>	<b>Lait de chaux de l'ENGI</b>
<b>Conductivité maximale en (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</b>	14,80	13,62
<b>Indice de Solubilité (90% de conductivité maximale en (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>))</b>	13,32	12,25
<b>Temps pour atteindre 90% de la conductivité maximale (s)</b>	7,00	8,70
<b>Temps pour atteindre 63% de la conductivité maximale (s)</b>	3,20	3,70

### III-7. Activité chimique de la chaux

La mesure de l'activité chimique d'une chaux consiste à déterminer la vitesse de neutralisation d'une solution d'acide dilué en fonction de la quantité de chaux ajoutée. A partir de cette relation, elle s'exprime par le temps nécessaire pour que la chaux neutralise la quasi-totalité de l'acide, soit le temps nécessaire pour atteindre une valeur de pH 4 pour un pH final de 7. Ce temps est caractéristique de l'activité chimique de la chaux. Cette méthode a été mise au point au laboratoire de recherche à Hermalle-Sous-Hug [Bechoux, 1993]. Elle consiste à comparer les vitesses de neutralisation d'une solution d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique 0,1 N traitées avec des matériaux à l'état pulvérulent et sous forme de lait de chaux. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau III-3.

Nous avons déterminé les vitesses de neutralisation d'une solution d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique 0,1 N traitées par la chaux résiduaire prélevée de l'Entreprise Nationale des Gaz Industriels (ENGI). Les solutions sont agitées, et le temps nécessaire pour atteindre un pH 4, pour un pH final de 7, est mentionné dans le Tableau III-4.

**Tableau III-3** : Temps nécessaire pour atteindre un pH 4 pour un pH final de 7 [Bechoux, 1993].

	HCl 0,1 N		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 N	
	Ajout direct de chaux pulvérulente	Ajout sous forme de lait de chaux	Ajout direct de chaux pulvérulente	Ajout sous forme de lait de chaux
<b>Chaux vive à haute réactivité</b>	<b>5' 30''</b>	<b>2'</b>	<b>30 - 35'</b>	<b>2' 30''</b>
<b>Chaux vive à faible réactivité</b>	<b>8'</b>	<b>4'</b>	<b>70'</b>	<b>5'</b>
<b>Chaux hydratée</b>	<b>6' 30''</b>	<b>6'</b>	<b>12 - 15'</b>	<b>12'</b>

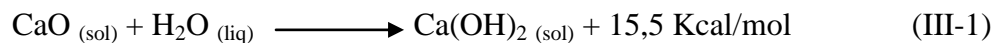
**Tableau III-4** : Temps nécessaire pour atteindre un pH 4 pour un pH final de 7 en utilisant la chaux de l'ENGI.

	HCl 0,1 N		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 N	
	Ajout direct de chaux pulvérulente	Ajout sous forme de lait de chaux	Ajout direct de chaux pulvérulente	Ajout sous forme de lait de chaux
<b>Chaux de l'ENGI</b>	<b>5' 15''</b>	<b>4' 48''</b>	<b>11' 20''</b>	<b>8' 13''</b>

A partir des résultats du Tableau III-4, on remarque que les temps de neutralisation au moyen de la chaux résiduaire sont comparables à ceux de la chaux hydratée utilisée dans les travaux de Bechoux (1993). On constate qu'une chaux hydratée à un comportement identique quelle que soit la forme sous laquelle elle est ajoutée.

### III-8. Vitesse d'hydratation (réactivité)

Un des premiers paramètres importants d'une chaux vive est sa réactivité à l'eau ; cette réactivité, ou vitesse d'hydratation, est mesurée suivant la norme Belge NBN 13-204 et permet de classer les chaux suivant leurs réactivité (Figure III-7). Rappelons que la transformation de l'oxyde de calcium (CaO) en hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub> est fortement exothermique (Réaction III-1).



A partir de la réaction (III-1), le mélange de chaux avec un excès d'eau dans un vase calorifugé permet de déterminer la vitesse de la réaction par mesure de l'élévation de la température du lait de chaux au cours du temps. A partir de cette mesure, on détermine le temps de formation du lait de chaux, ou le temps nécessaire pour réaliser une extinction complète de la chaux vive. Il faudra tenir compte de la température initiale de l'eau et du rapport chaux/eau qui sera utilisé.

La réactivité de la chaux a été déterminée selon la norme NBN 13-204. On procède de la façon suivante :

On détermine l'évolution de la température en fonction du temps d'une solution constituée de 600 mL d'eau déminéralisée et 150 g de chaux, placée dans un calorimètre et mélangée à l'aide d'un agitateur à 300 tr/min. Selon la norme, une chaux est considérée comme étant réactive si le temps au bout duquel la température atteint 60°C (notée T 60) est inférieur à 10 minutes. Dans ce cas, on détermine la réactivité de la chaux par la relation (III-2). Si la température 60°C n'est pas atteinte au bout de 10 min, on exploite la relation (III-3) pour déterminer la réactivité.

La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple à affichage numérique de marque Phywe.

$$R = \frac{(60 - 20)}{t} = \frac{40}{t} \quad ^\circ\text{C}/\text{min} \quad (\text{III-2})$$

$$R = \frac{(T - 20)}{10} \quad ^\circ\text{C}/\text{min} \quad (\text{III-3})$$

T : température pour la chaux n'atteignant pas 60 °C.

t : temps pour la chaux atteignant 60 °C dans l'intervalle 0-10 minutes.

- 1- Chaux peu réactive R : 0 - 3
- 2- Chaux réactive R : 5 - 10
- 3- Chaux très réactive R : 20 - 40
- 4- Chaux hautement réactive R : > 40

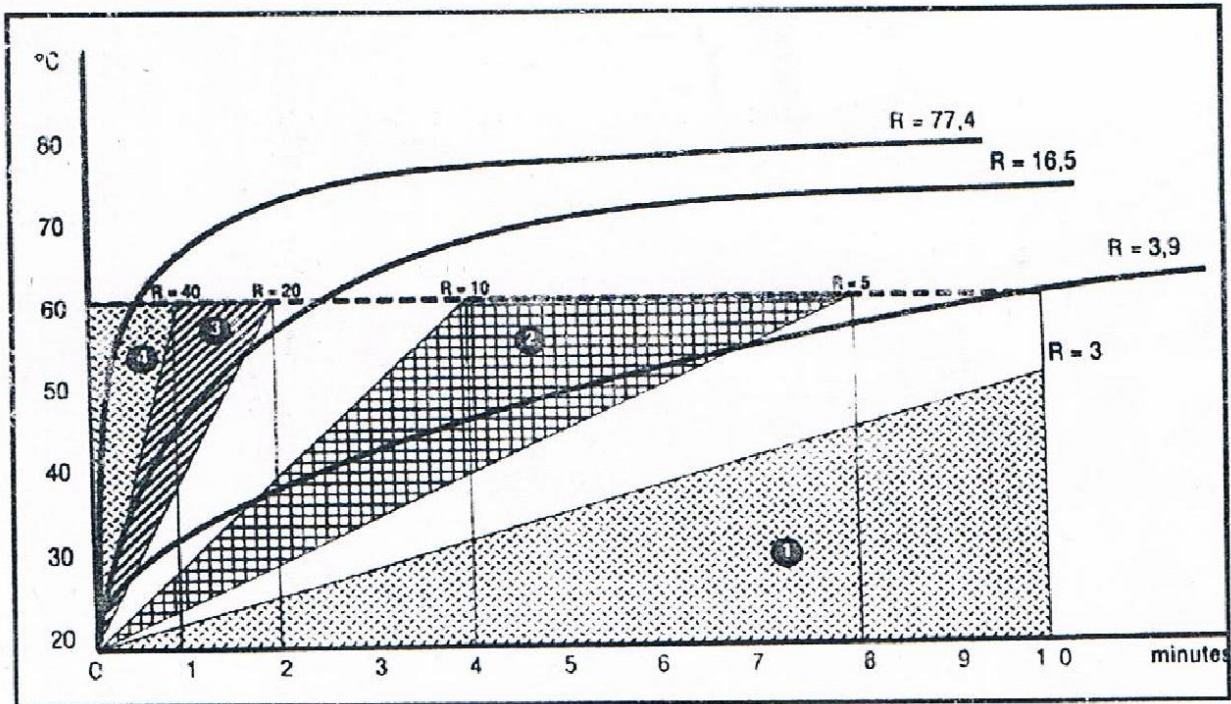
D'après les résultats obtenus, présentés dans le Tableau III-5, la température du mélange formé de 150 g de chaux résiduaire de l'ENGI et de 600 g d'eau atteinte après 10 minutes est de 26,2°C. Donc la valeur de R est calculée en utilisant l'équation III-3.

$$R = \frac{(26,2 - 20)}{10} = 0,62 \quad ^\circ\text{C}/\text{min}$$

L'introduction de cette valeur dans la Figure III-7 indique que la chaux résiduaire de l'ENGI est une chaux éteinte (Ca(OH)<sub>2</sub>).

**Tableau III-5** : Evolution de la température en fonction du temps.

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	10
T (°C)	20,1	23	25,5	26	26,1	26,2	26,2	26,2

**Figure III-7** : Calcul des valeurs de réactivité des chaux vive [Aggelakopoulou *et al.*, 2011]

### III-9. Vitesse de sédimentation

Pour qu'un lait de chaux soit facilement transporté, stocké, pompé et dosé, il faut qu'il ait une viscosité bien étudiée. En effet, trop visqueux, il est difficilement agité (donc maintenu en suspension) et se pompe mal. Par contre, trop liquide, il décante rapidement. Les paramètres qui influencent la viscosité sont [Bechoux, 1993 ; Ortegat, 1999 ; Maon-lela, 1999] :

- La taille des particules : Le lait de chaux est d'autant plus visqueux qu'il est composé de nombreuses très fines particules. Lorsque le lait de chaux est produit en utilisant de la chaux hydratée, la taille des particules du lait de chaux est du même ordre de grandeur que celui de la chaux utilisée. Par contre, lorsqu'on emploie de la chaux vive, la réaction

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$  forme des agglomérats de particules de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dont la taille est influencée par la qualité de l'eau et principalement sa teneur en  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  .... (En effet, plus l'eau contient ce type d'ions, plus les particules auront tendance à être grosses).

- La concentration : l'inconvénient du lait de chaux prêt à l'emploi étant que l'on véhicule de l'eau en même temps que la chaux, on essaye toujours de fabriquer les laits de chaux les plus concentrés possibles.

Il est particulièrement important de maintenir les particules d'hydroxyde de calcium en suspension en vue d'obtenir une solution homogène et par là un dosage correct du réactif.

L'essai de décantation est réalisé dans une éprouvette d'un litre de diamètre intérieur de 6 cm et d'une hauteur d'environ 53 cm. On note la hauteur de l'interface eau-boue en fonction du temps (Figure III-8).

La Figure III-9 illustre les résultats pour le lait de chaux de l'ENGI prélevé à la sortie du générateur d'acétylène. Cette courbe peut être décomposée en quatre régions. La première (section AB) correspond à la durée initiale de floculation ; elle est très courte.

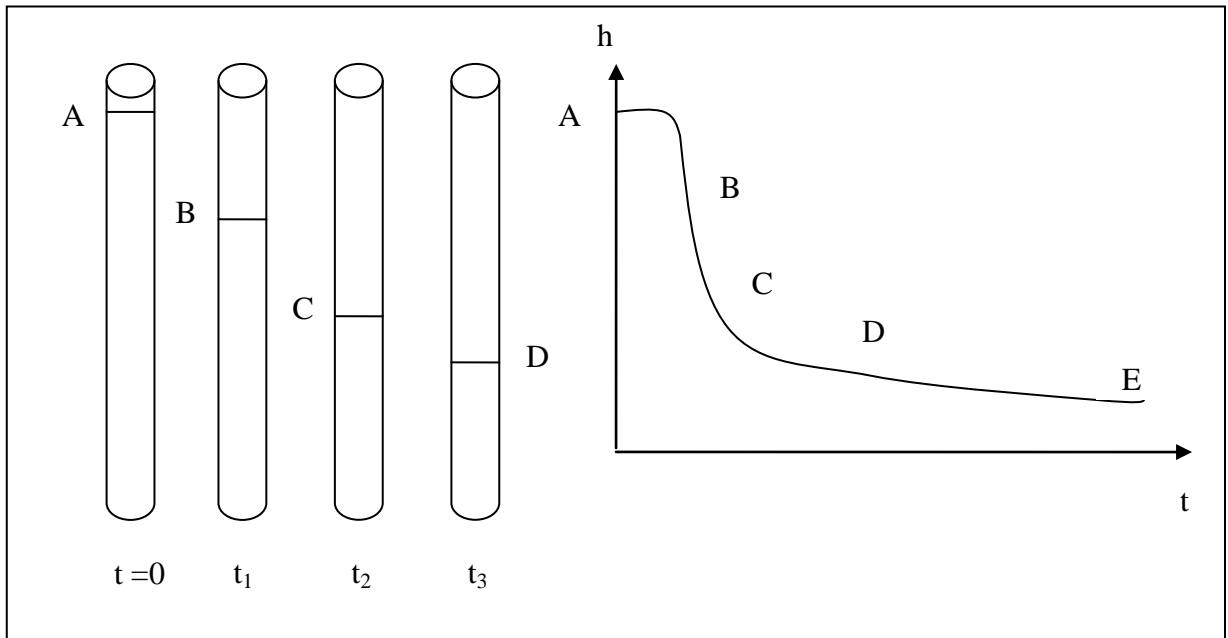
Pendant la seconde (section BC), l'interface eau-boue chute avec une vitesse constante.

$$U = \frac{h_C - h_B}{t_C - t_B} = \frac{1}{A} \frac{V_C - V_B}{t_C - t_B} \quad (\text{III-4})$$

La vitesse  $U$  de décantation de l'interface en éprouvette est différente de la vitesse  $U'$  de décantation des petites particules. En effet, dans l'éprouvette, dès le début de la décantation, la suspension sous l'interface ne contient que les plus petites particules, les grosses descendent à une vitesse supérieure. La suspension sous l'interface n'est donc plus la suspension d'origine. On a donc  $U > U'$ .

Dans la troisième (section CD), la vitesse décroît. A partir du point "C" interviennent des actions perturbatrices, en particulier des interactions entre particules, et la concentration de la phase boue devient importante.

A partir de "D" (section DE), les particules se touchent et forment un réseau semi-rigide. Une évacuation de liquide continue cependant à avoir lieu à travers la masse, en partie à travers le réseau des particules, en partie par des glissements relatifs des couches de boue.



**Figure III-8 :** Essais de décantation en éprouvette.

D'après la Figure III-9, on calcule la vitesse de décantation :

$$U = \frac{h_C - h_B}{t_C - t_B} = 1,41 \text{ mm/min} = 0,0846 \text{ m/h}$$

Le lait de chaux sédimente à une vitesse de 0,0846 m/h. Elle est liée (selon la loi de Stokes) à la dimension moyenne des particules. Par comparaison avec la chaux hydratée dans les travaux de Bechoux (1993) et Ortegat (1999), on constate qu'elle a une vitesse de sédimentation élevée. Cette différence peut être expliquée par :

- la dimension des particules relativement grande,
- la présence des ions chlorures et/ou sulfates.

Les analyses effectuées sur l'eau de chaux, utilisée pour l'alimentation du générateur d'acétylène, ont montré que les concentrations des sulfates et des chlorures sont de 880 et 578 mg/L respectivement. D'autre part, le diamètre moyen de la chaux résiduaire est de 118  $\mu\text{m}$ , ce qui explique la vitesse de décantation élevée du lait de chaux de l'ENGI.

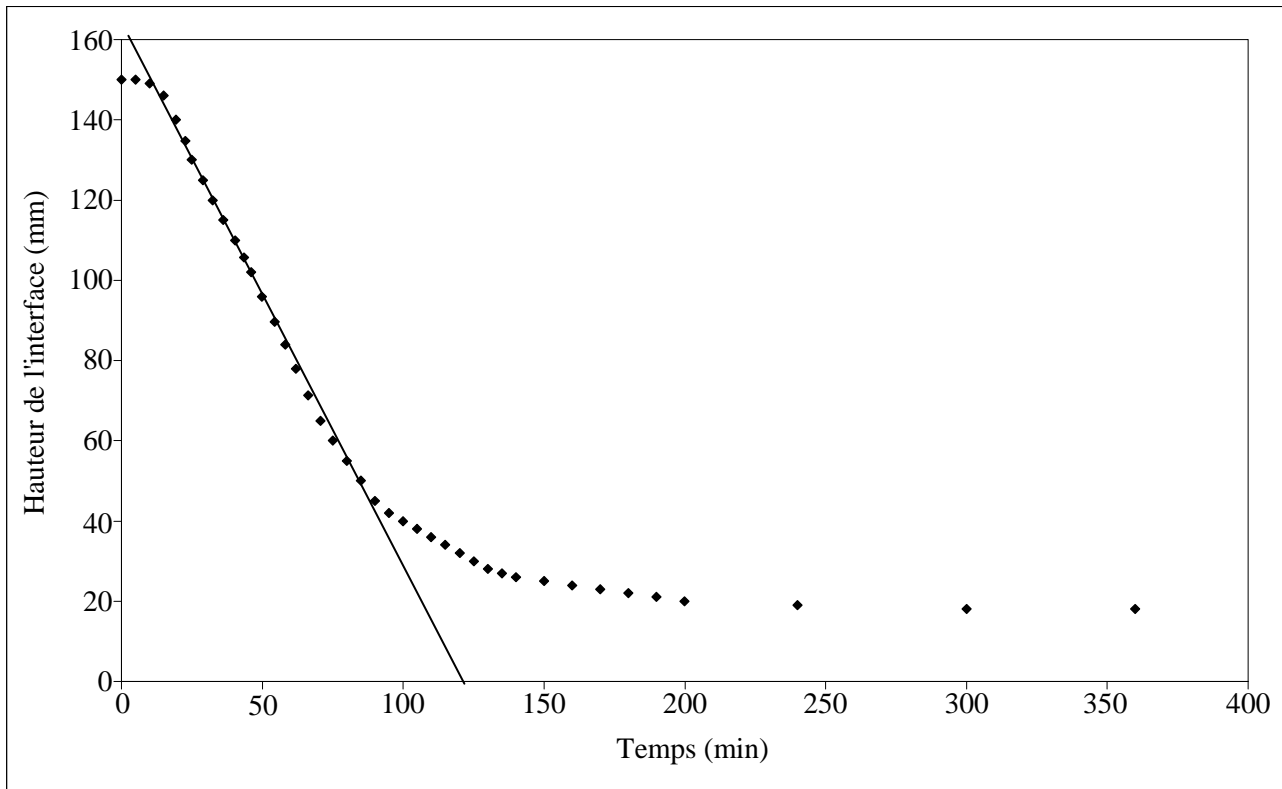


Figure III-9 : Courbe de sédimentation du lait de chaux.

## III-10. Caractérisation physico-chimique du lait de chaux

### III-10.1. Turbidité

La turbidité est mesurée par la méthode néphélométrique normalisée SM 2130B [APHA, 2005]. Un turbidimètre Hach modèle 18900 est utilisé. Son principe est basé sur la mesure de la dispersion des rayons lumineux par la solution. Plusieurs échelles de mesure permettent de déterminer avec précision la valeur de la turbidité. Pour chaque échelle, l'appareil dispose de solution standard de calibrage.

### III-10.2. pH

Le pH est mesuré par la méthode électrochimique normalisée SM 4500-H<sup>+</sup> B [APHA, 2005] à l'aide d'un pH-mètre Hanna Instruments. Lors de la mesure, l'échantillon est homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique.

### III-10.3. Conductivité

La conductivité est mesurée par la méthode normalisée SM 2510B [APHA, 2005] à l'aide d'un conductimètre Phywe. Il est muni d'une cellule dont la constante  $K = 1$  et d'une sonde de compensation de température. Plusieurs échelles de mesure permettent de déterminer avec précision la valeur de la conductivité.

### III-10.4. Densité

La densité est mesurée par des densimètres de laboratoire. Toutes les mesures sont réalisées dans une éprouvette de 100 mL.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des laits de chaux de l'ENGI et de SIDER sont regroupées dans le Tableau III-6.

**Tableau III-6** : Caractéristiques physico-chimiques des laits de chaux de SIDER et de l'ENGI.

Paramètres	ENGI	SIDER
Turbidité (NTU)	17600	-
pH	12,1	12,3
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	10390	7540
Densité	1,043	1,057

## III-11. Analyse de la chaux résiduaire de l'ENGI

L'analyse de la poudre de chaux résiduaire de l'ENGI a été effectuée au laboratoire Central de SIDER. La composition de ce produit est présentée dans le Tableau III-7.

**Tableau III-7** : Composition de la chaux résiduaire de l'ENGI.

CaO %	SiO <sub>2</sub> %	SO <sub>3</sub> %	MgO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CO <sub>2</sub> résiduel %	C %	Perte au feu 1000°C %
67,03	2,06	0,12	0	2,14	2,40	1,28	0,65	24,32

### III-12. Détermination de la teneur de NH<sub>3</sub> dans la chaux

La présence d'ammoniaque est due à l'existence de Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> dans la matière première (carbure de calcium):



A l'ENGI, l'ammoniac est éliminé de l'acétylène, dans le laveur du générateur, par un lavage à l'eau à contre courant. Le mélange (lait de chaux + eau de lavage) est envoyé vers la fosse à lait de chaux. Pour déterminer la teneur de NH<sub>3</sub> dans la chaux, nous avons préparé un lait de chaux à 15 % de matière sèche (poudre de chaux hydratée). L'eau utilisée pour la préparation du lait de chaux est une eau distillée. La solution de lait de chaux est laissée au repos pendant 30 minutes et le surnageant est filtré sur papier filtre Whatman.

Le dosage de NH<sub>4</sub>OH dans 100 mL de filtrat a été effectué, au laboratoire de la raffinerie de Skikda, par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 420 nm (norme NFT 90-015).

La teneur de NH<sub>4</sub>OH dans l'échantillon est de 7,2 ppm. Ce résultat est le reflet de trois analyses. Donc, la teneur de NH<sub>3</sub> dans la chaux résiduaire de l'ENGI est négligeable.

### III-13. Conclusion

Dans ce chapitre, les caractéristiques physico-chimiques du lait de chaux de l'ENGI, prélevé à la sortie du générateur d'acétylène, ont été déterminées. La teneur en matières sèches est de l'ordre de 15,36 %. Le diamètre effectif et le coefficient d'uniformité des particules sont  $D_E = 75 \mu\text{m}$  et  $C_U=2,1$  respectivement. La valeur moyenne de la taille des particules de chaux est de  $118 \mu\text{m}$ . Les analyses par diffraction des rayons X de la chaux ont montré que la chaux résiduaire de l'ENGI est similaire en compositions chimiques et minéralogiques à la chaux industrielle, à l'exception de la présence de carbone dans la chaux résiduaire. Les analyses chimiques élémentaires et morphologiques ont confirmé que les particules de chaux résiduaire diffèrent de celles des chaux industrielles par la présence de formations de carbone. La chaux résiduaire présente une très bonne disponibilité des ions Ca<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup> (réactivité chimique) et une excellente vitesse de neutralisation (activité chimique) des solutions d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique à 0,1 N.

L'essai de réactivité et l'analyse du sous-produit de la fabrication d'acétylène ont montré que c'est une chaux hydratée de 67,03 % de pureté. Le lait de chaux de l'ENGI présente une vitesse de

sédimentation élevée due à sa répartition granulométrique et à la concentration élevée en ions chlorures et sulfates.

Finalement, la chaux résiduaire présente des caractéristiques similaires à celles des chaux de bonne qualité. Ces résultats nous ont incités à examiner les performances de la chaux de l'ENGI dans le traitement des eaux.

## **IV. Épuration des eaux usées de la ville de Annaba par la chaux résiduaire**

### **IV-1. Introduction**

L'eau est une source stratégique limitée qui est non seulement indispensable à l'entretien de la vie sur terre, mais aussi d'une importance pour tous les secteurs socio-économiques. La consommation croissante de l'eau engendre une augmentation des rejets des eaux usées, provoquant la pollution du milieu récepteur, affectant le bien-être des êtres vivants et altérant l'environnement [APHA, 2005 ; Rodier, 1995]. De ce fait, un traitement des eaux usées s'avère indispensable pour l'obtention d'un effluent épuré n'engendrant aucune nuisance, ni à la faune, ni à la flore [Edeline, 1992].

Le traitement des eaux usées en Algérie est en pleine évolution. L'application de traitement biologique secondaire à des eaux usées industrielles et municipales n'est pas largement pratiquée à cause d'un certain nombre de raisons qui incluent les coûts d'investissement élevés et l'absence de l'application rigoureuse des normes environnementales. Dans ce scénario, les meilleures pratiques de gestion qui doivent être utilisées sont en rapport avec les ressources financières et les compétences disponibles [Haydar et Aziz, 2009 ; Ching-Jey, *et al.*, 1988 ; Franceschi, *et al.*, 2002 ; Tatsi, *et al.*, 2003 ; Al-Mutairi, *et al.*, 2004 ; Harrelkas *et al.*, 2009]. La coagulation-floculation-décantation, normalement appelée sédimentation primaire assistée chimiquement (SPAC), est une technique qui semble avoir le potentiel en Algérie pour faire face à la demande évolutive de la protection de l'environnement.

Les eaux usées urbaines de la ville de Annaba sont très polluées et très chargées. Dans ce contexte, notre étude a été focalisée à évaluer les performances de la chaux résiduaire de l'ENGI pour l'élimination des matières en suspension et l'enlèvement des matières organiques de ces eaux usées en utilisant le procédé de coagulation-floculation-décantation.

### **IV-2. Matériel et méthodes**

#### **IV-2.1. Eau utilisée**

Dans cette étude, nous avons utilisé les eaux usées de la ville de Annaba. Les principales caractéristiques de ces eaux sont présentées dans le Tableau IV-1.

**Tableau IV-1** : Caractéristiques de l'eau usée étudiée.

Paramètre	Eau usée		
	Minimale	Moyenne	Maximale
Turbidité (NTU)	55	130	230
pH	7,2	7,5	8,3
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1130	1235	1370
MES (mg/L)	229	541	1187
DCO (mg/L)	437	960	1432
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	59	176	268
CFU/mL	$23 \times 10^5$	$236 \times 10^6$	$117 \times 10^8$

#### IV-2.2. Méthodes analytiques de mesure des paramètres physico-chimiques

Comme le montre le Tableau IV-2, les méthodes analytiques employées pour la mesure des paramètres physico-chimiques mises sont essentiellement celles décrites dans les normes AFNOR et APHA. Les mesures du pH, de la conductivité et de la turbidité sont faites à l'aide d'un pH-mètre Hanna Instruments, d'un conductimètre Phywe et d'un turbidimètre Hach modèle 18900.

**Tableau IV-2** : Méthodes analytiques de détermination des paramètres physico-chimiques des eaux [APHA, 2005 ; AFNOR, 1994].

Paramètre	Méthode	Norme
Turbidité (NTU)	Néphélométrique	SM 2130B
pH	Électrochimique	SM 4500-H <sup>+</sup> B
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Conductimétrique	SM 2510B
MES (mg/L)	Gravimétrique	SM 2540D
DCO (mg/L)	Spectrophotométrique	SM 5220D
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	Manométrique	SM 5210B
CFU/mL	Dénombrement des germes totaux	NF T90-402

### IV-2.3. Principe et appareillage

Le coagulant utilisé au cours de cette étude est la chaux résiduaire, sous-produit de la fabrication d'acétylène. Les tests de coagulation sont effectués au moyen d'un dispositif de floculation (Jar-test) de marque Aqua Lytic. Ce dernier, comprend quatre postes d'agitation à pales. La vitesse d'agitation peut varier de 10 à 300 tr/min. Ce dispositif est spécialement conçu pour les essais de floculation et de formation de floc dans le domaine du traitement des eaux [Santo *et al.*, 2012 ; Colin, 1976 ; Kawamura, 1976 ; Amirtharajah, *et al.*, 1990 ; Lurie et Rebhun, 1997]. Le coagulant (chaux résiduaire) est utilisé sous forme de poudre sans dissolution. Son introduction est faite juste avant l'étape d'agitation rapide (coagulation).

### IV-2.4. Cinétique de la coagulation-floculation

#### IV-2.4.1. Optimisations des paramètres des mélanges

Afin de pouvoir optimiser les conditions de travail durant l'opération de coagulation-floculation, il s'avère important de gérer les étapes d'agitations lente et rapide. L'expérience montre que le mélange rapide exige une forte agitation pendant un laps de court temps pour disperser le coagulant et faciliter les réactions chimiques qui constituent la phase initiale de la coagulation. Généralement, il varie entre 80 et 250 tr/min pour un temps de mélange de 1 à 5 min [Tan *et al.*, 2007 ; Lahoussine-Turcaud *et al.*, 1992 ; Rahni et Legube, 1996 ; Wais-Mossa, 1991 ; Leentvaar *et al.*, 1978]. Il convient, dans le but de faciliter la floculation, d'assurer une agitation contrôlée dans la plage de vitesse d'agitation de 20 à 60 tr/min. En effet, les vitesses inférieures à 20 tr/min favorisent la sédimentation du floc ainsi formé, alors que son maintien en suspension est indispensable pour faire adsorber les autres particules sur sa surface. En revanche, les vitesses supérieures à 60 tr/min empêchent le floc de se développer [Mollah *et al.*, 2001 ; Julien *et al.*, 1994]. En règle générale, les meilleurs résultats sont obtenus par floculation du type moyen, correspondant à une vitesse de brassage entre 30 et 40 tr/min. Dans ses limites, on préfère généralement les vitesses les plus élevées lorsqu'on a affaire à des eaux très troubles, et les vitesses faibles lorsqu'il s'agit d'eau colorée ou de faible turbidité. La floculation doit se poursuivre pendant un laps de temps allant de 10 à 30 min. Parfois, on a opté au prolongement de la durée de floculation jusqu'à plus d'une demi-heure [Sukenic *et al.*, 1988 ; Labanda et Liorens, 2007 ; Sansalone et Kim, 2008].

*a) Optimisation de la vitesse d'agitation rapide*

Compte tenu de l'importance des conditions hydrodynamiques qu'il faut étudier au préalable, afin de favoriser la formation des floccs au sein de la masse d'eau à traiter, il y a lieu de mettre en exergue deux conditions essentielles : il s'agit de la vitesse d'agitation et la durée du mélange [Rossini *et al.*, 1999]. Bien que d'autres facteurs chimiques comme le pH et l'alcalinité de l'eau à traiter influencent également le processus de coagulation-floculation. L'optimisation des vitesses d'agitation est capitale pour ce travail [Camp, 1968 ; Letterman *et al.*, 1973 ; Amirtharajah et Mills, 1982 ; Déjardins, 1990].

Pour optimiser la vitesse d'agitation rapide, nous sommes amené dans un premier temps à proposer les autres paramètres comme le temps d'agitation rapide et la vitesse et le temps d'agitation lente [Bratby, 1981 ; Cochran et Cox, 1962]. Les caractéristiques de l'eau usée étudiée et les paramètres de traitement sont présentés dans le Tableau IV-3.

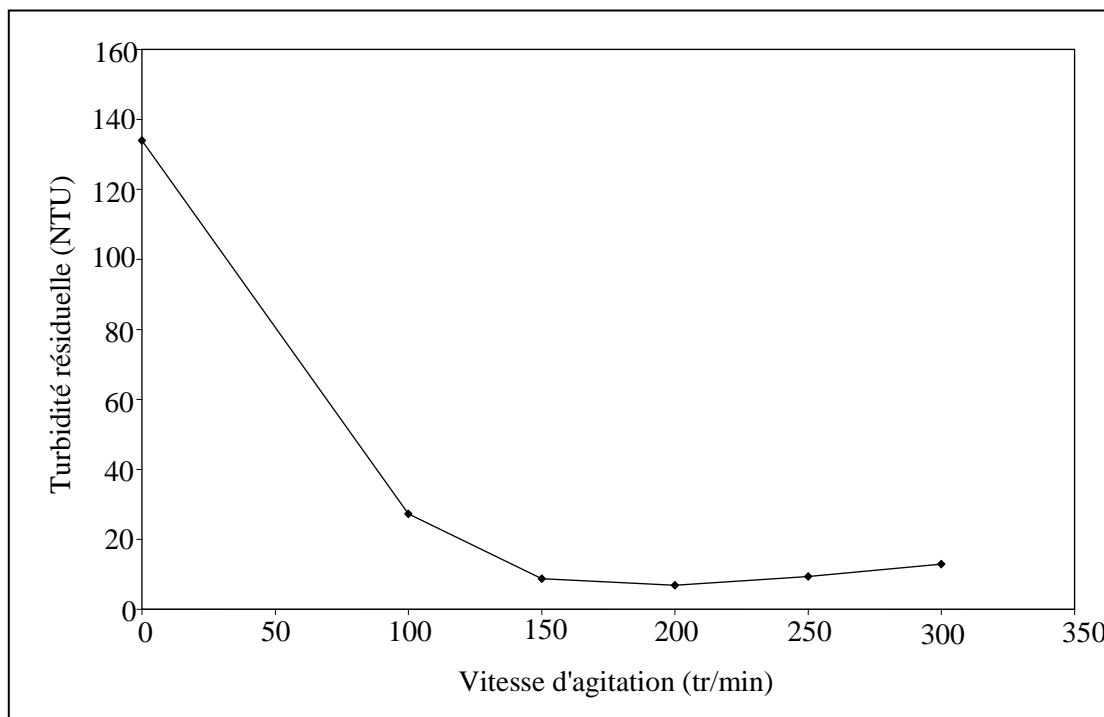
**Tableau IV-3 :** Caractéristiques et paramètres de traitement de l'eau usée dans le but d'optimiser la vitesse d'agitation rapide.

Paramètre		Valeur
Turbidité	(NTU)	134
MES	(mg/L)	629
DCO	(mg/L)	758
pH	-	7,6
Conductivité	( $\mu$ S/cm)	1238
Température de l'eau	°C	22
Dose de chaux proposée	(mg/L)	600
Temps d'agitation rapide proposé	(s)	120
Vitesse d'agitation lente proposée	(tr/min)	60
Temps d'agitation lente proposé	(min)	20
Temps de décantation	(min)	30

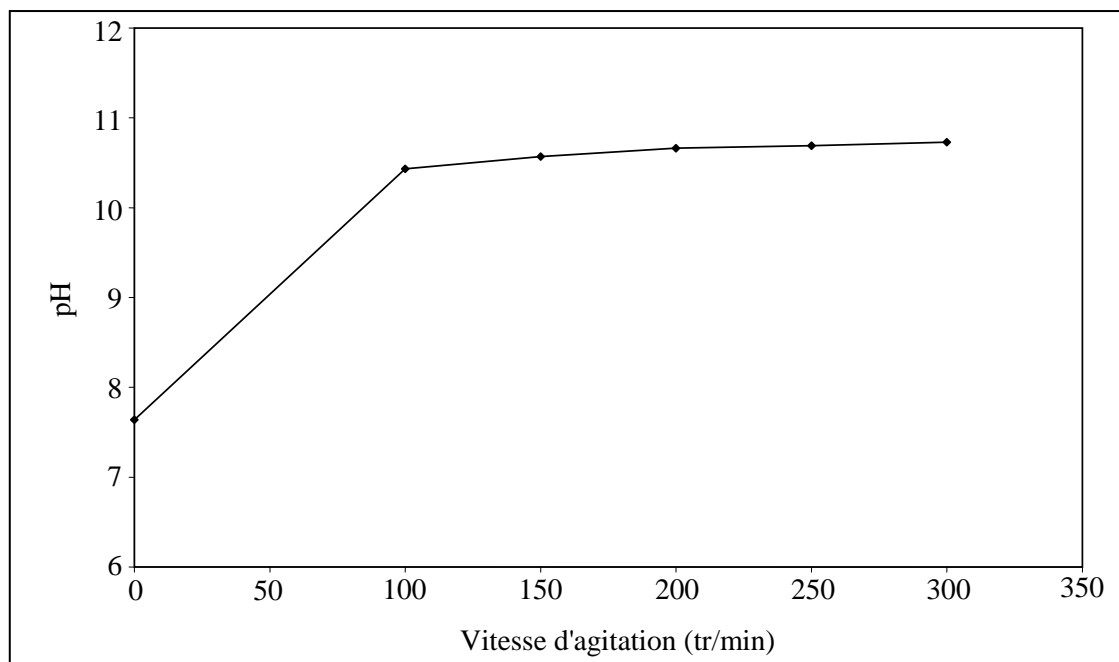
Les résultats expérimentaux de l'évolution de la turbidité résiduelle en fonction de la vitesse d'agitation rapide sont présentés sur la Figure IV-1. Il est clair que la réduction de la turbidité augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation de 100 à 200 tr/min. Le meilleur résultat est obtenu pour une vitesse de 200 tr/min correspondant à une turbidité résiduelle de 6,9 NTU. Des valeurs plus élevées de la vitesse provoquent une fragmentation des floccs formés illustrée par les remontées sur la courbe de turbidité résiduelle. Pour ce qui est du pH et la conductivité présentés sur

les Figures IV-2 et IV-3 respectivement, on observe une augmentation en fonction de la vitesse d'agitation.

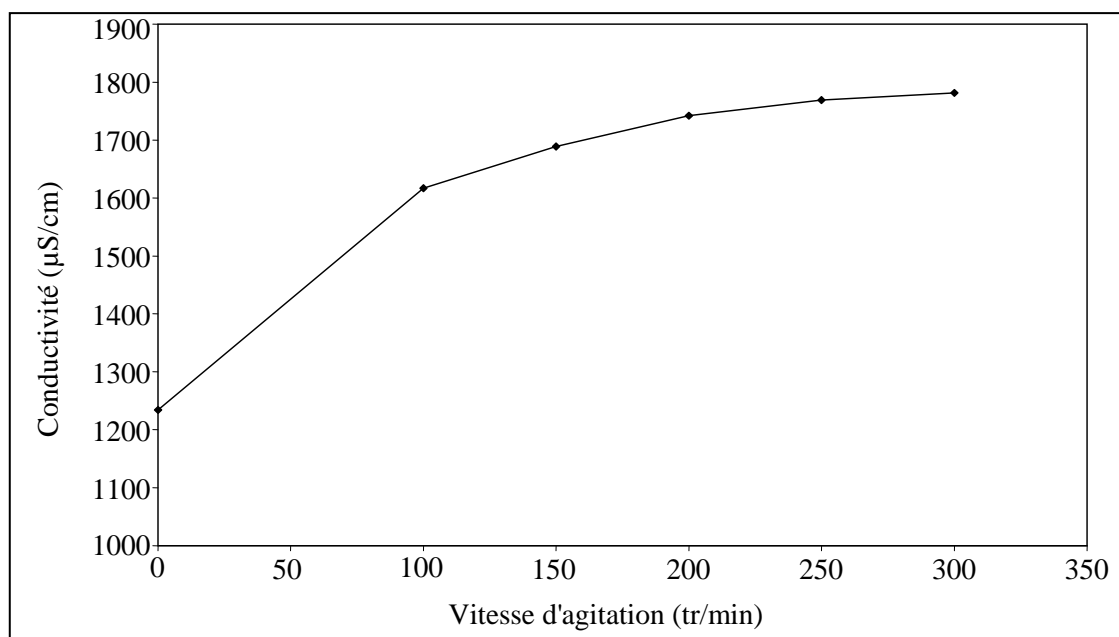
Les rendements sur la DCO et les MES sont présentés afin de vérifier l'influence de la vitesse d'agitation rapide sur l'enlèvement des matières organiques et l'élimination des matières en suspension. D'après les Figures IV-4 et IV-5, nous avons constaté qu'au fur et à mesure que la vitesse augmente, les rendements deviennent remarquables. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des vitesses de 200 et 250 tr/min avec des rendements de 54 et 88 % pour l'enlèvement de la matière organique (DCO) et l'élimination des matières en suspension respectivement.



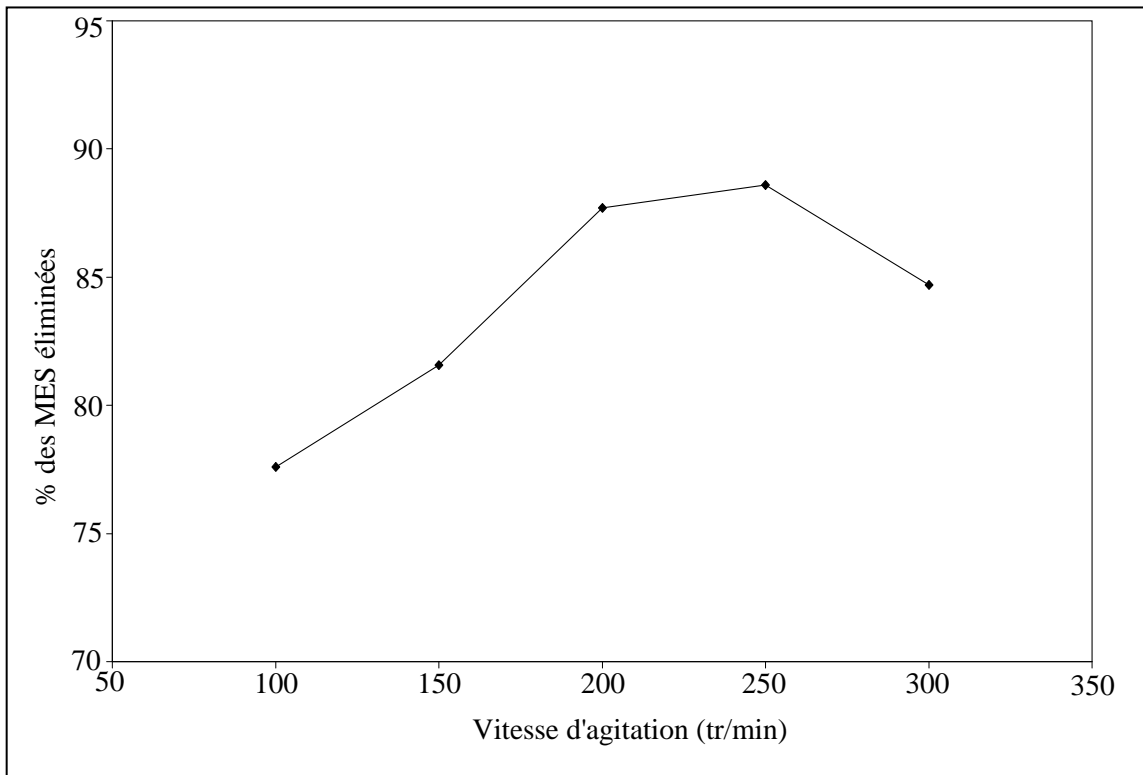
**Figure IV-1** : Evolution de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation rapide.



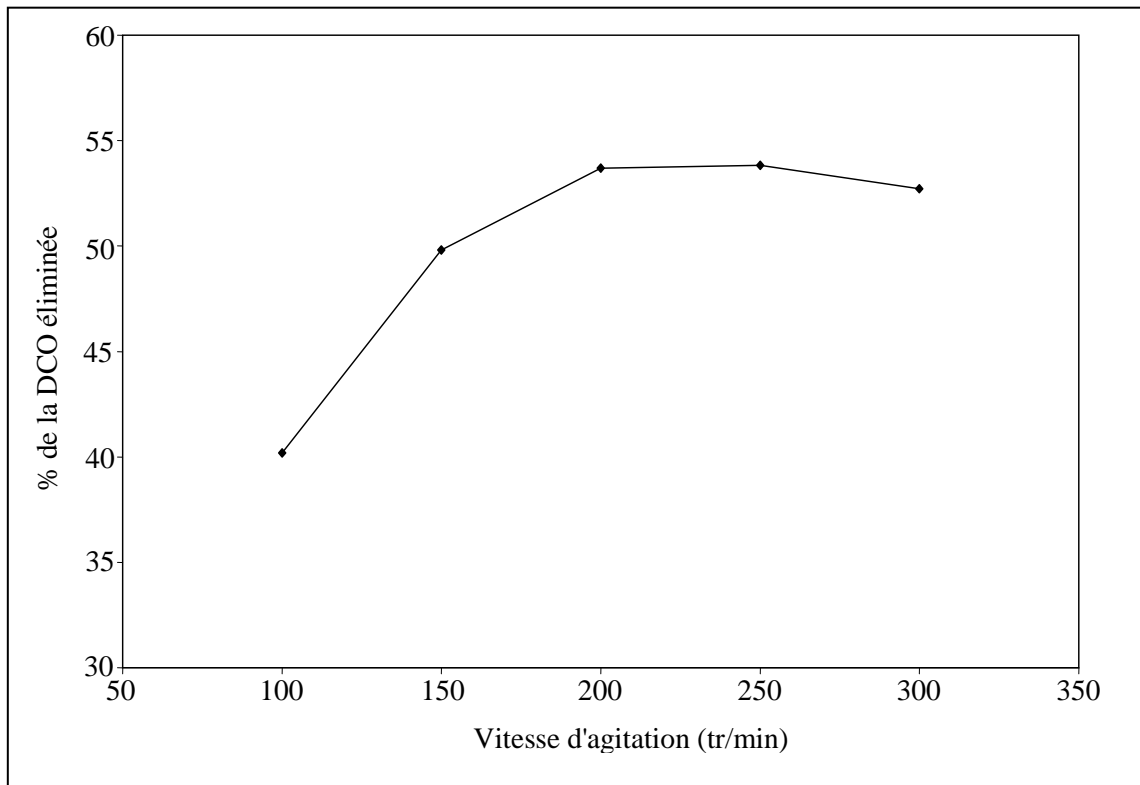
**Figure IV-2 :** Evolution du pH en fonction de la vitesse d'agitation rapide.



**Figure IV-3 :** Evolution de la conductivité en fonction de la vitesse d'agitation rapide.



**Figure IV-4 :** Pourcentage d'élimination des MES en fonction de la vitesse d'agitation rapide.



**Figure IV-5 :** Pourcentage d'élimination de la DCO en fonction de la vitesse d'agitation rapide.

On peut conclure que les vitesses de 200 et 250 tr/min sont parfaites pour avoir une bonne clarification. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par d'autres auteurs [James *et al.*, 2003 ; Lahoussine-Turcaud *et al.*, 1992 ; Leentvaar *et al.*, 1978 ; Vrale et Jorden, 1971 ; Gaudreault *et al.*, 2005]. Par conséquent, une vitesse d'agitation rapide de 200 tr/min a été choisie pour la suite de cette étude.

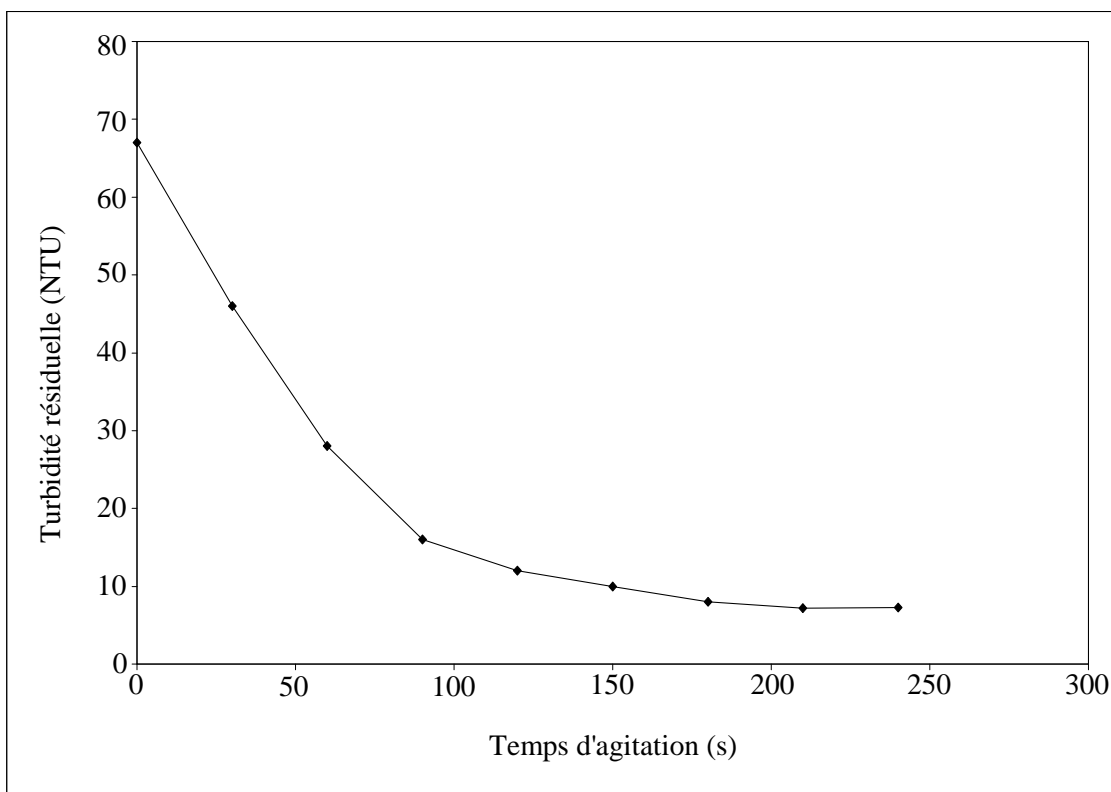
#### **b) Optimisation du temps d'agitation rapide**

Après avoir optimisé la vitesse d'agitation rapide qui est de 200 tr/min, il devient indispensable d'optimiser la durée d'agitation. Il a été constaté que le temps d'agitation rapide présente un grand avantage pour la déstabilisation des colloïdes et faire agglomérer les micro-flocs [Mhaisalker *et al.*, 1991 ; Vrale et Jorden, 1971 ; Letterman *et al.*, 1973]. Les caractéristiques de l'eau usée et les paramètres de traitement sont présentés dans le Tableau IV-4. Dans ce cas, on a fixé la vitesse à 200 tr/min et on a varié le temps d'agitation de 30 à 240 secondes. En outre, les autres paramètres sont fixés avant qu'ils soient optimisés ultérieurement [Cochran et Cox, 1962].

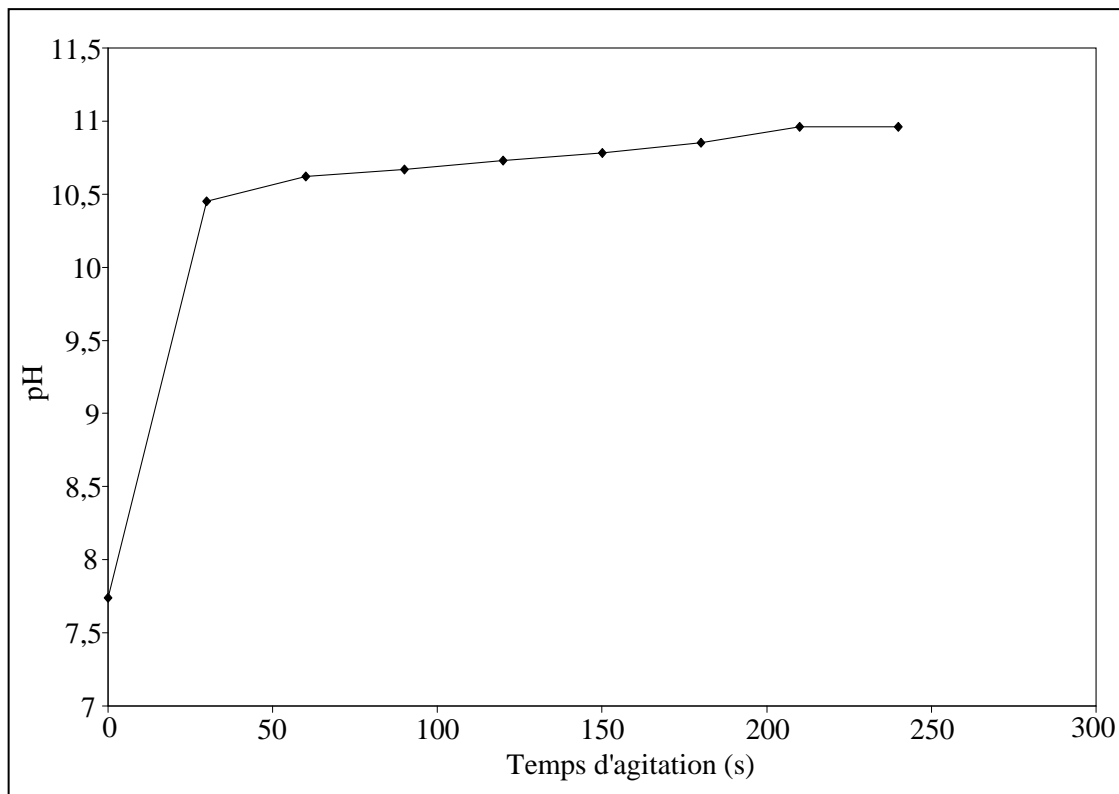
**Tableau IV-4 :** Caractéristiques et paramètres de traitement de l'eau usée dans le but d'optimiser la durée d'agitation rapide.

Paramètre		Valeur
Turbidité	(NTU)	67
MES	(mg/L)	468
DCO	(mg/L)	837
pH	-	7,7
Conductivité	( $\mu$ S/cm)	1364
Température de l'eau	$^{\circ}$ C	19
Dose de chaux proposée	(mg/L)	600
<b>Vitesse d'agitation rapide optimisée</b>	<b>(tr/min)</b>	<b>200</b>
Vitesse d'agitation lente proposée	(tr/min)	60
Temps d'agitation lente proposé	(min)	20
Temps de décantation	(min)	30

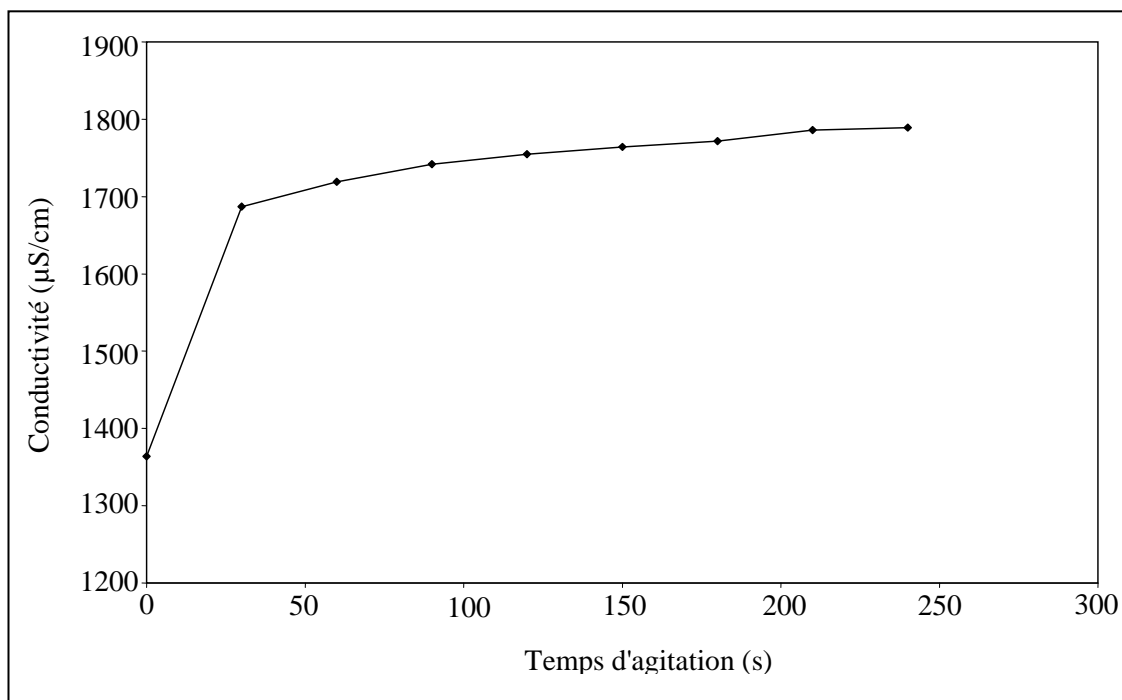
Les Figures IV-6 à IV-10 illustrent les résultats obtenus. Ces figures montrent que l'élimination de la turbidité augmente au fur et à mesure que la durée du traitement est prolongée. Pour un temps de 180 s (3 min), une turbidité résiduelle de l'ordre 7,2 NTU est obtenue.



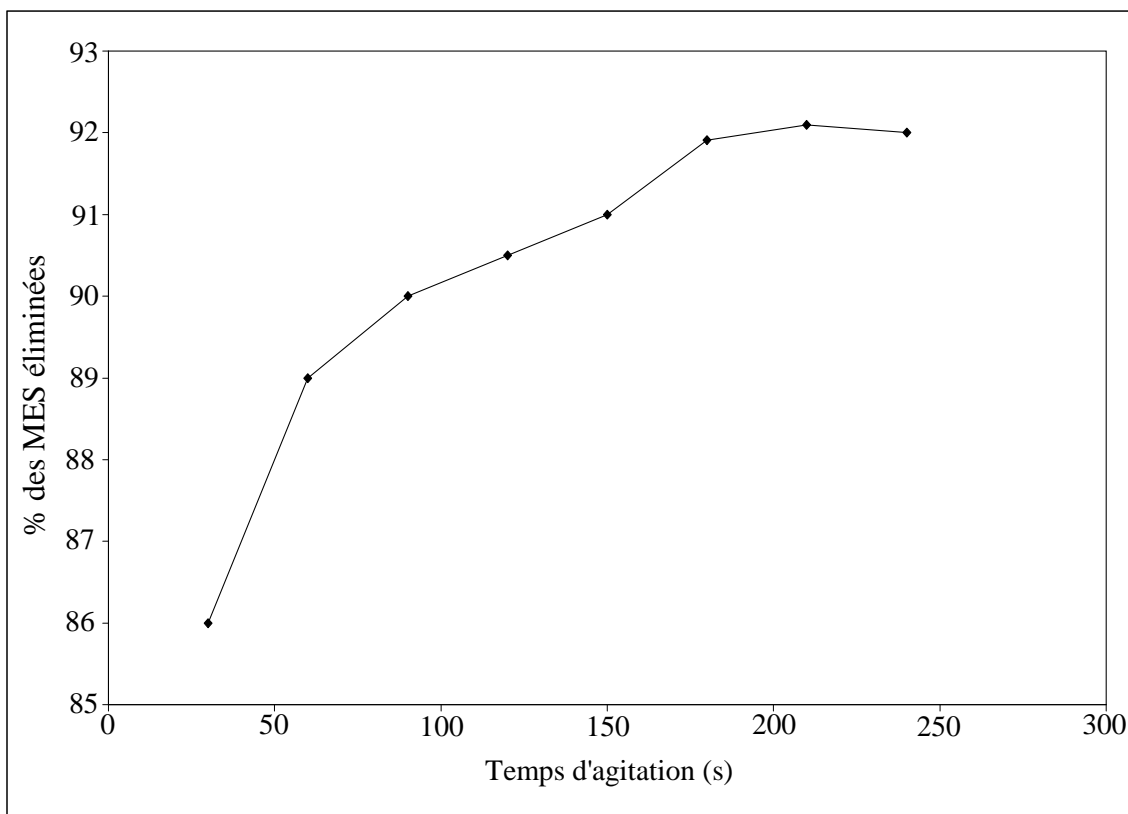
**Figure IV-6 :** Evolution de la turbidité en fonction du temps d'agitation rapide.



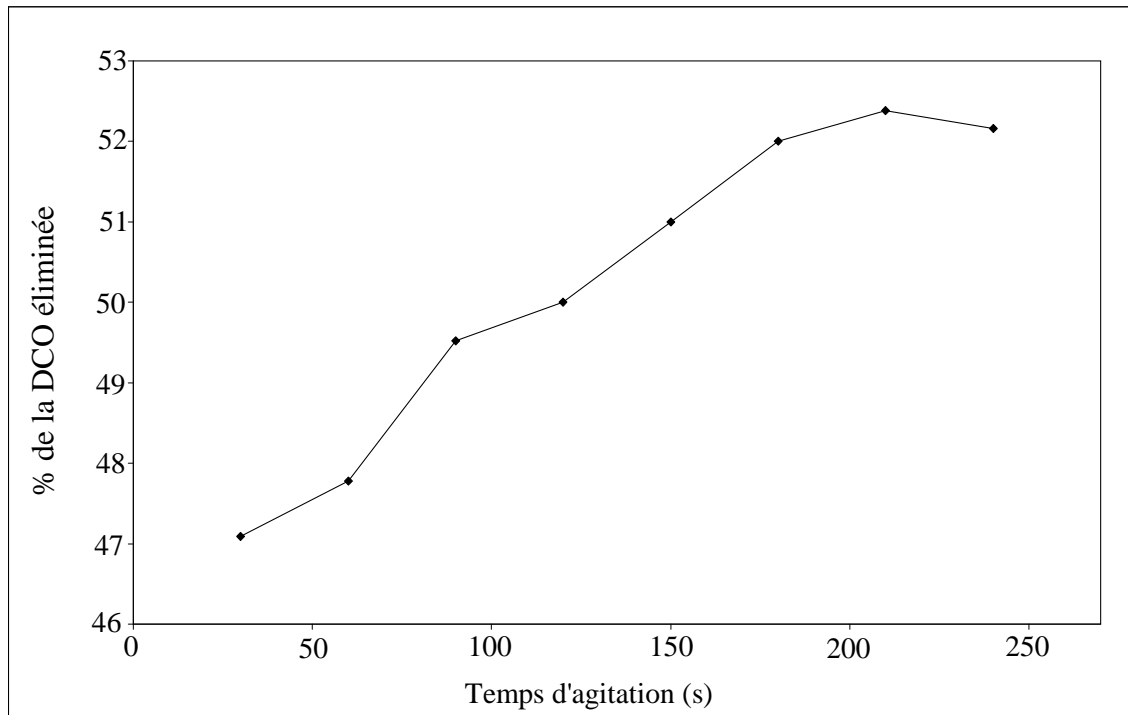
**Figure IV-7 :** Evolution du pH en fonction du temps d'agitation rapide.



**Figure IV-8 :** Evolution de la conductivité en fonction du temps d'agitation rapide.



**Figure IV-9 :** Pourcentage d'élimination des MES en fonction du temps d'agitation rapide.



**Figure IV-10** : Pourcentage d'élimination de la DCO en fonction du temps d'agitation rapide.

En ce qui concerne le pH, il reste presque constant pour toute la gamme étudiée. Pour la DCO et les MES, nous avons remarqué, qu'un temps d'agitation de 180 s peut donner des valeurs satisfaisantes de rendement de clarification. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un temps de contact de 210 s correspondant à des pourcentages de clarification de l'ordre de 92,10 % pour l'élimination des matières en suspension et de 52,05 % pour l'abattement de la DCO. De ce fait, le temps optimum d'agitation rapide est de 210 s.

### c) Optimisation de la vitesse d'agitation lente

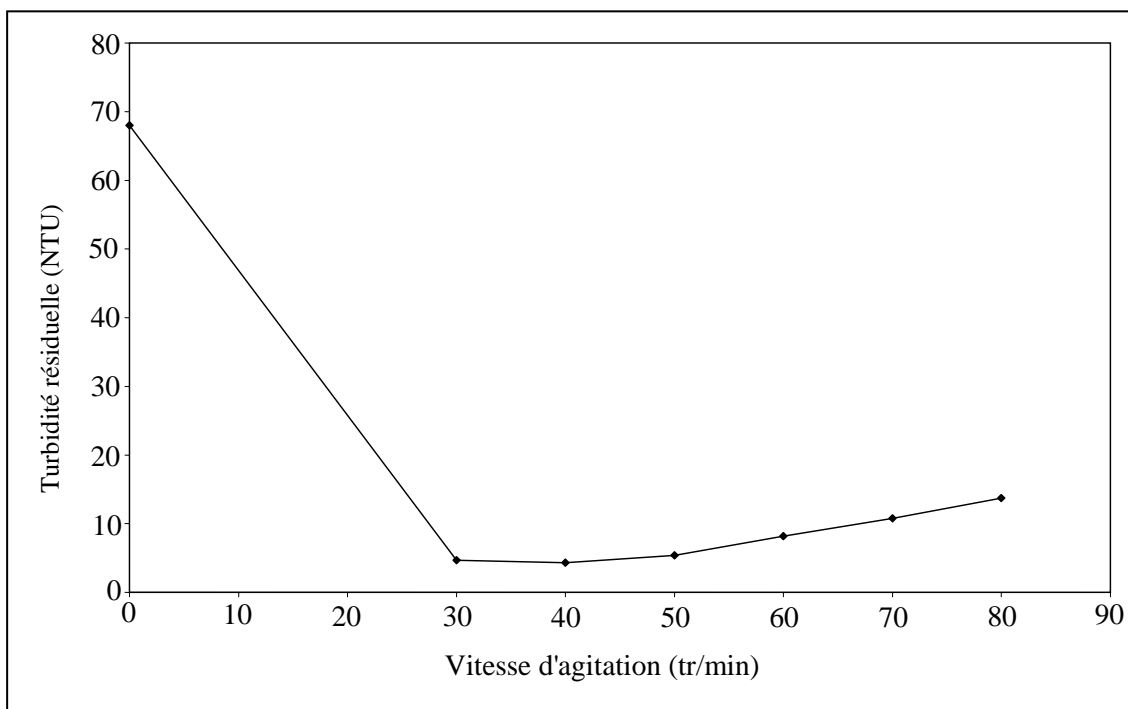
Nous avons aussi étudié la vitesse de floculation (agitation lente). Ce paramètre est très important dans l'étude de la coagulation-floculation [Francoise *et al.*, 1982 ; Suleyman *et al.*, 1995 ; Bernhardt *et al.*, 1993]. La plage de vitesse étudiée varie de 30 à 80 tr/min. Les caractéristiques de l'eau usée et les paramètres de traitement sont présentés dans le Tableau IV-5.

**Tableau IV-5** : Caractéristiques et paramètres de traitement de l'eau usée dans le but d'optimiser la vitesse d'agitation lente.

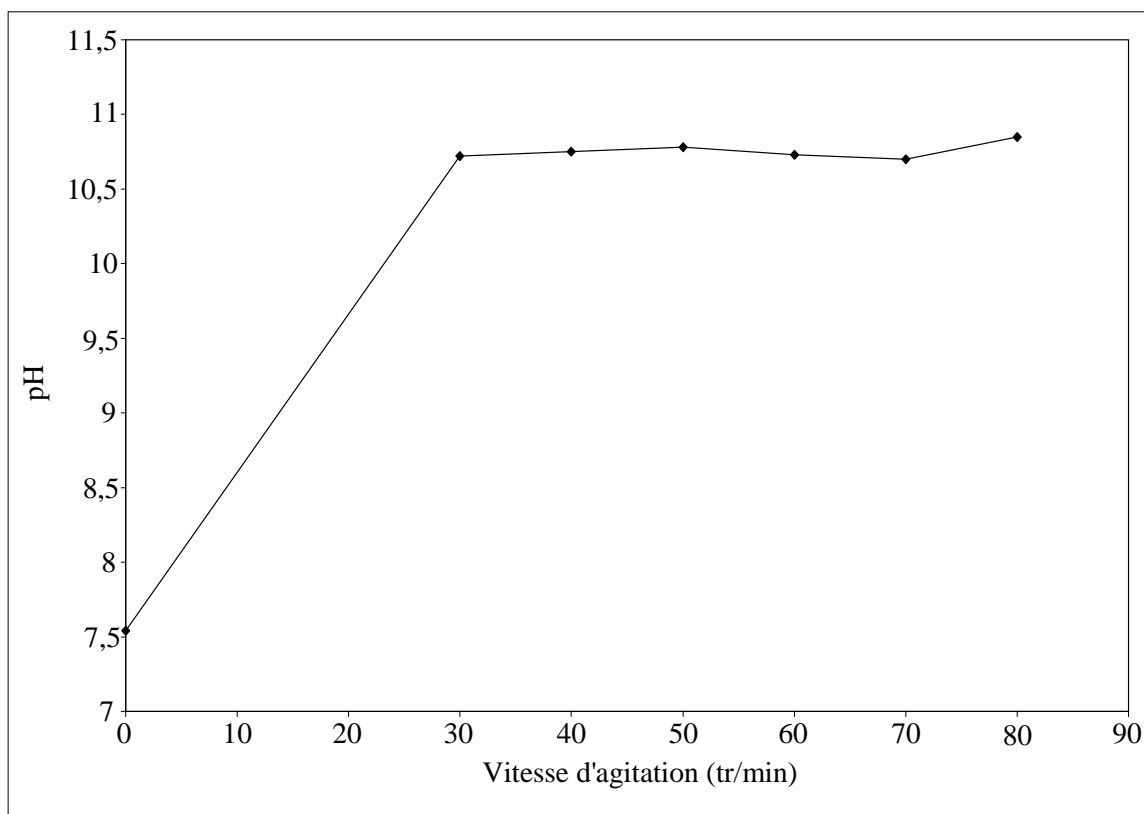
Paramètre		Valeur
Turbidité	(NTU)	68
MES	(mg/L)	532
DCO	(mg/L)	784
pH	-	7,5
Conductivité	( $\mu$ S/cm)	1287
Température de l'eau	°C	22
Dose de chaux proposée	(mg/L)	600
<b>Vitesse d'agitation rapide optimisée</b>	<b>(tr/min)</b>	<b>200</b>
<b>Temps d'agitation rapide optimisé</b>	<b>(s)</b>	<b>210</b>
Temps d'agitation lente proposé	(min)	20
Temps de décantation	(min)	30

Les résultats expérimentaux de l'évolution de la turbidité résiduelle en fonction de la vitesse d'agitation lente sont présentés sur la Figure IV-11. On constate qu'une faible vitesse (30 tr/min) est suffisante pour assurer une meilleure agglomération des particules fines et colloïdales déstabilisées. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une vitesse de 30 à 40 tr/min correspondant à des turbidités résiduelles de l'ordre de 5 NTU. Par contre, une vitesse d'agitation assez forte conduit à une rupture des floccs. Les Figures IV-12 et IV-13 donnant l'évolution du pH et de la conductivité en fonction de la vitesse de floculation montre que ce paramètre n'a pas d'influence significative.

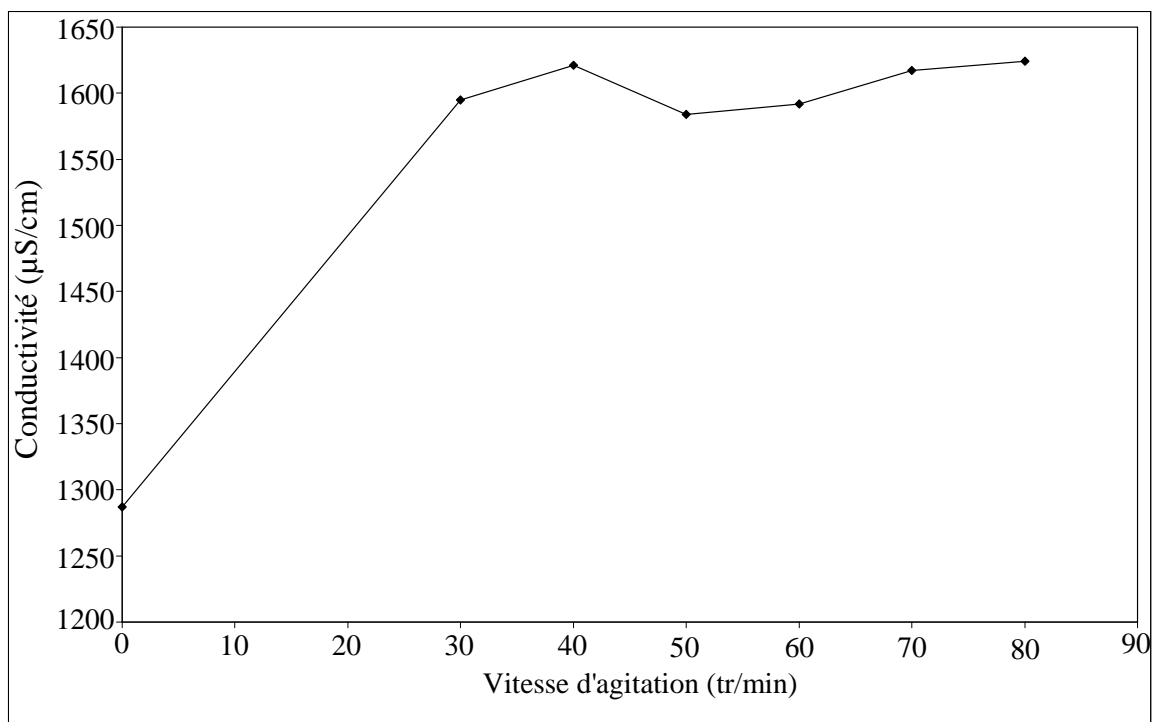
Selon les résultats illustrés sur les Figures IV-14 et IV-15, les rendements d'enlèvement des MES et de la DCO sont très satisfaisants pour des vitesses d'agitation de 30 et 40 tr/min. Nous avons donc opté pour une valeur de 40 tr/min comme vitesse optimale d'agitation lente (floculation).



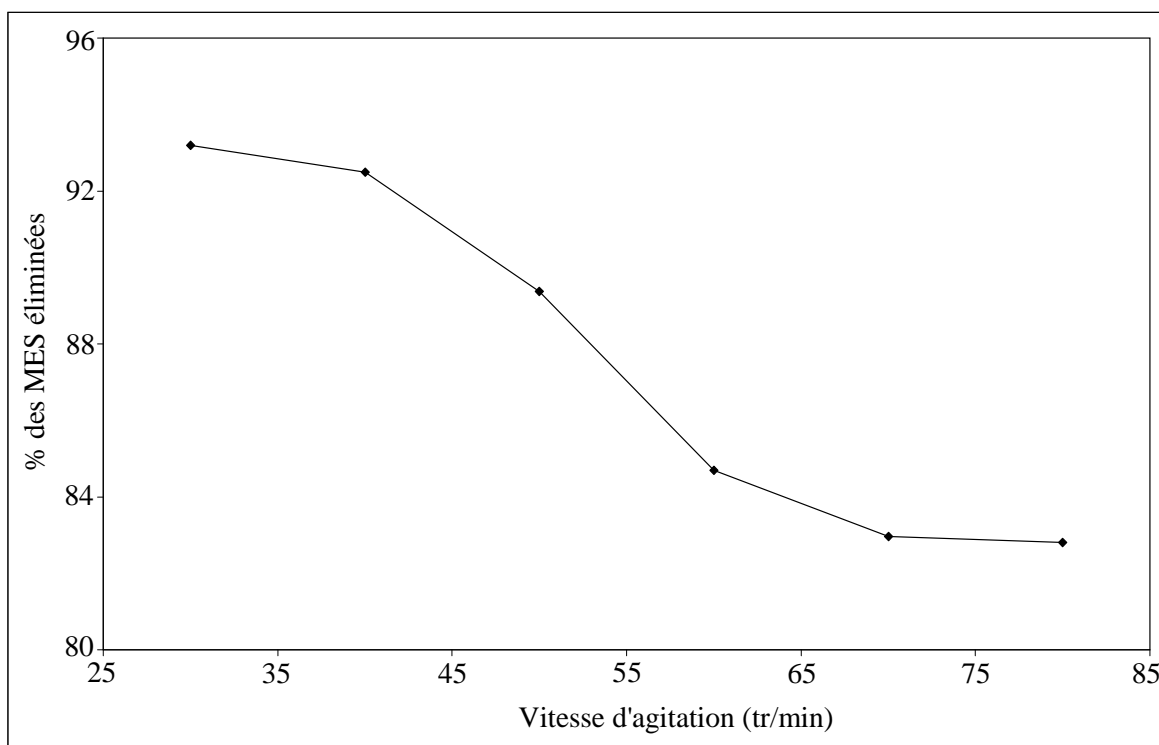
**Figure IV-11 :** Evolution de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation lente.



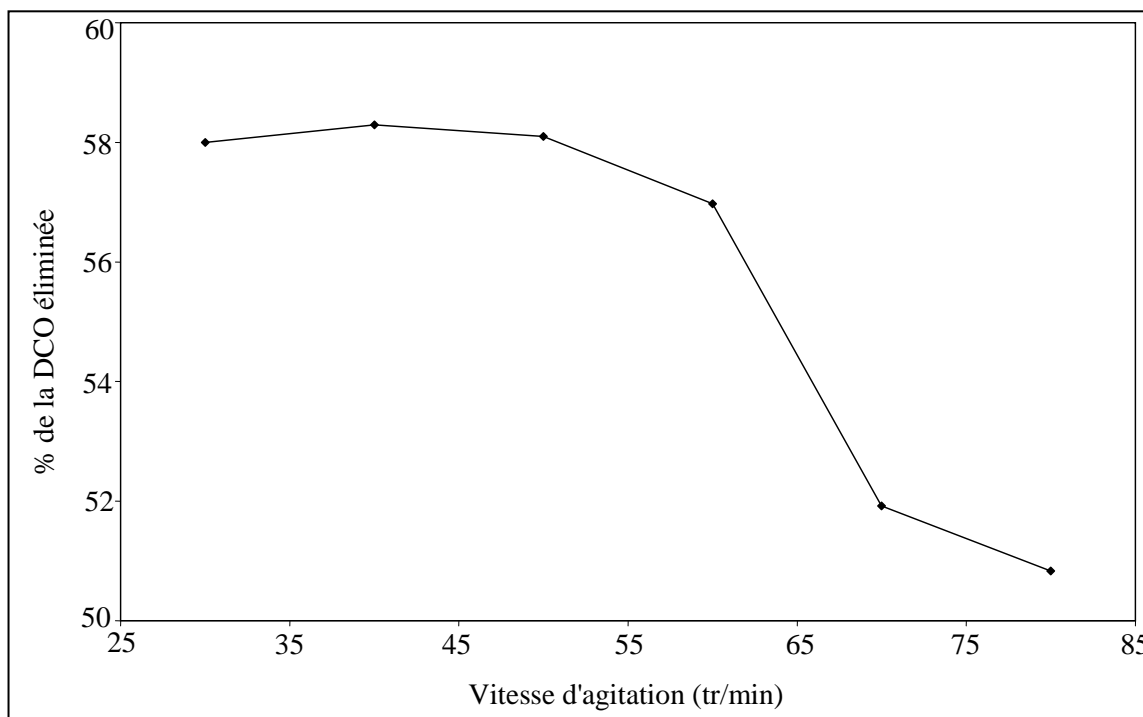
**Figure IV-12 :** Evolution du pH en fonction de la vitesse d'agitation lente.



**Figure IV-13 :** Evolution de la conductivité en fonction de la vitesse d'agitation lente.



**Figure IV-14 :** Pourcentage d'élimination des MES en fonction de la vitesse d'agitation lente.



**Figure IV-15 :** Pourcentage d'élimination de la DCO en fonction de la vitesse d'agitation lente.

#### **d) Optimisation du temps d'agitation lente**

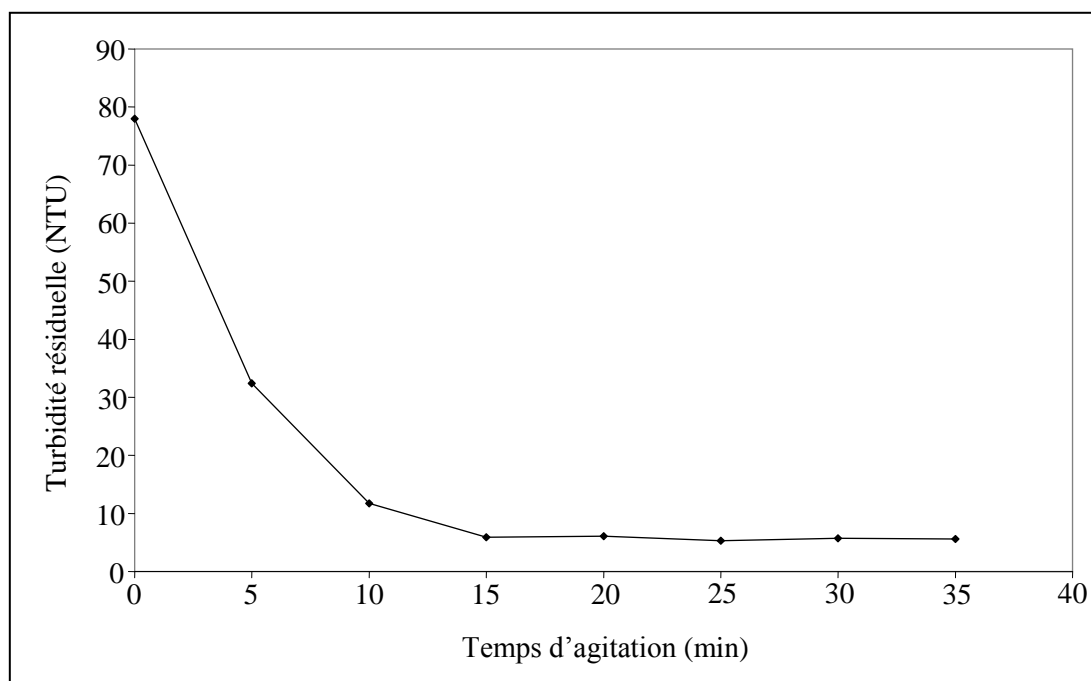
le temps de mélange lent joue un rôle très important quant à la formation des agrégats dans l'étape de floculation [Cardot, 1999 ; Guibal *et al.*, 2006]. La plage de temps étudié dans notre travail, varie de 5 à 35 min avec un incrément de 5 minutes. Les paramètres de traitement et les caractéristiques de l'eau étudiée sont enregistrés dans le Tableau IV-6.

L'évolution de la turbidité résiduelle de l'eau traitée en fonction du temps de floculation, présentée sur la Figure IV-16, montre que la qualité de l'eau s'améliore de façon très nette en allongeant le temps d'agitation de 5 à 15 min. Un rendement d'enlèvement des matières en suspension de 95% est obtenu pour un temps d'agitation lente de 15 min (Figure IV-19).

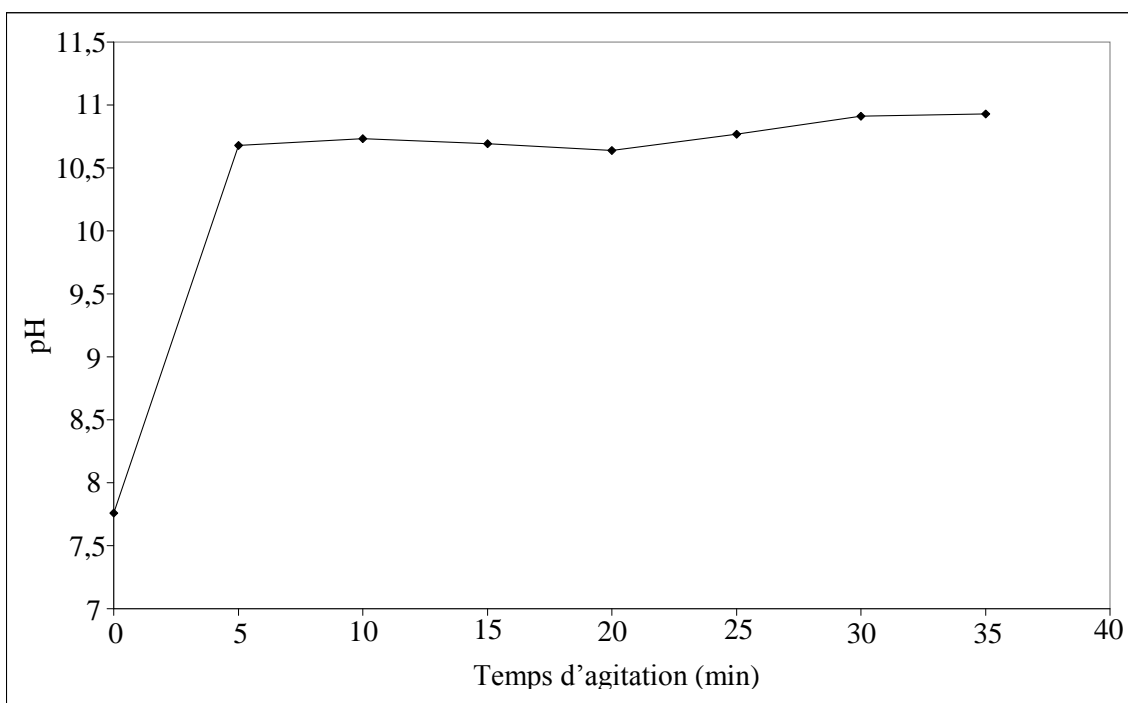
La Figure IV-20, qui représente la variation de la DCO en fonction du temps d'agitation lente, montre qu'il faut une durée plus élevée que celle obtenue pour les MES afin d'avoir de meilleurs rendements. Après 25 min d'agitation lente, un pourcentage d'abattement qui dépasse les 62 % est obtenu. Le pH ainsi que la conductivité restent presque constants sur toute la gamme étudiée (Figure IV-17et IV-18).

**Tableau IV-6 :** Caractéristiques et paramètres de traitement de l'eau usée dans le but d'optimiser la durée d'agitation lente.

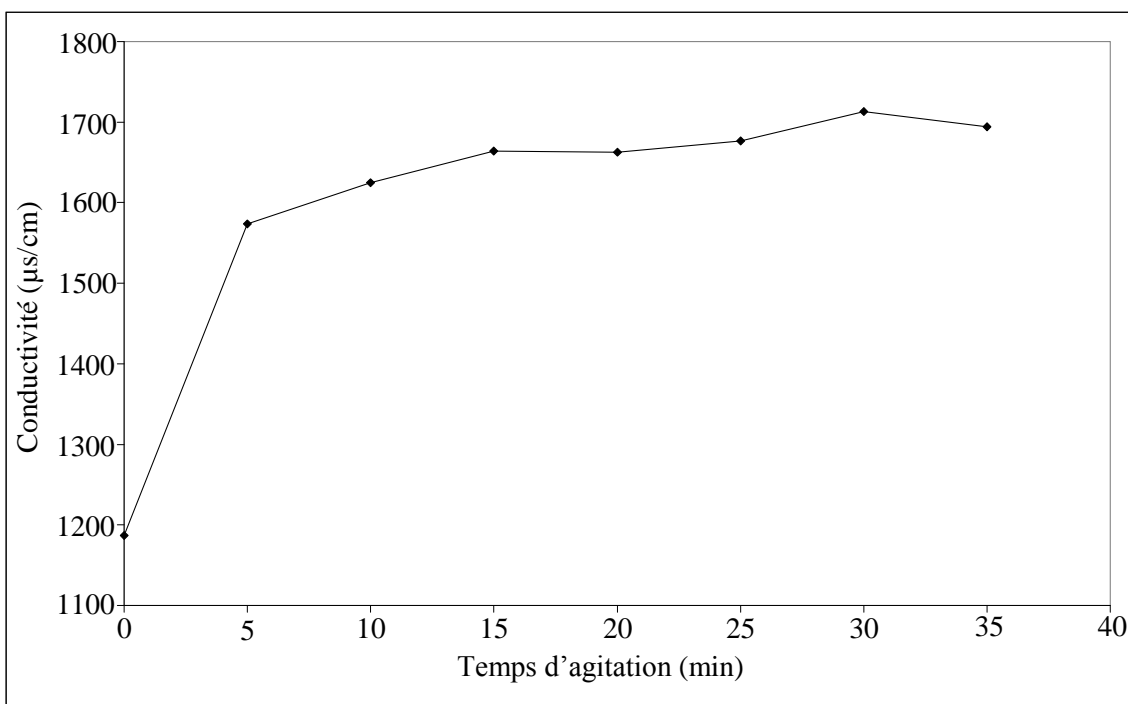
Paramètre		Valeur
Turbidité	(NTU)	78
MES	(mg/L)	647
DCO	(mg/L)	814
pH	-	7,7
Conductivité	( $\mu$ S/cm)	1187
Température de l'eau	°C	22
Dose de chaux proposée	(mg/L)	600
<b>Vitesse d'agitation rapide optimisée</b>	<b>(tr/min)</b>	<b>200</b>
<b>Temps d'agitation rapide optimisé</b>	<b>(s)</b>	<b>210</b>
<b>Vitesse d'agitation lente optimisée</b>	<b>(tr/min)</b>	<b>40</b>
Temps de décantation	(min)	30



**Figure IV-16 :** Evolution de la turbidité en fonction du temps d'agitation lente.



**Figure IV-17 :** Evolution du pH en fonction du temps d'agitation lente.



**Figure IV-18 :** Evolution de la conductivité en fonction du temps d'agitation lente.

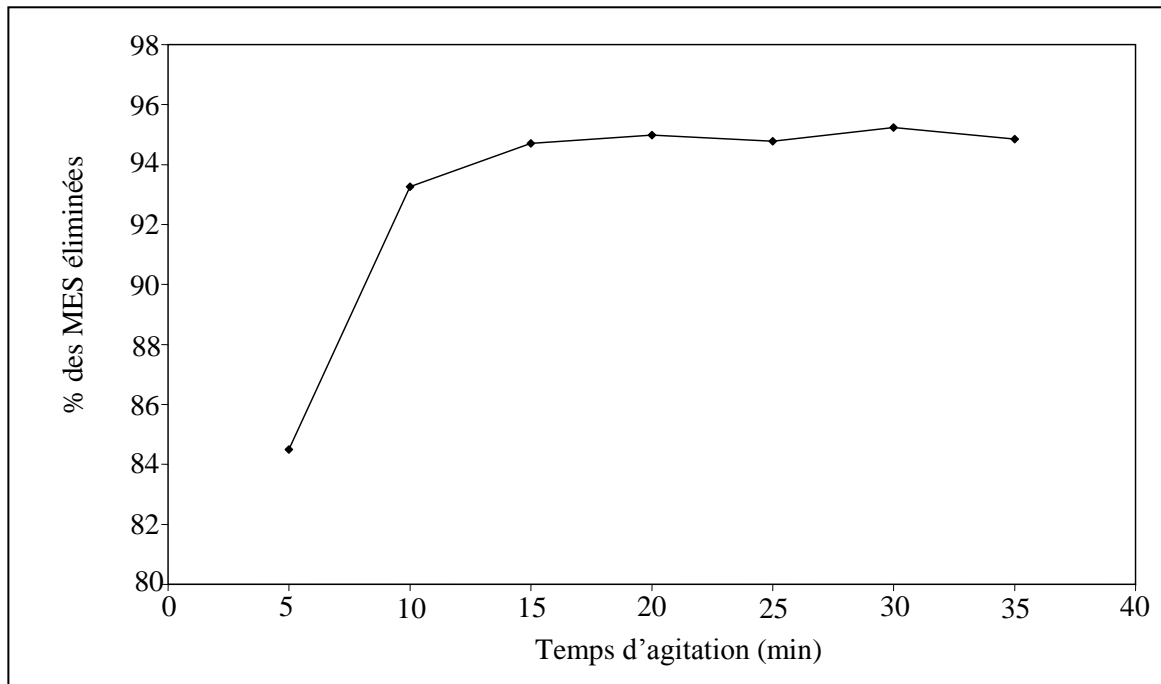


Figure IV-19 : Pourcentage d'élimination des MES en fonction du temps d'agitation lente.

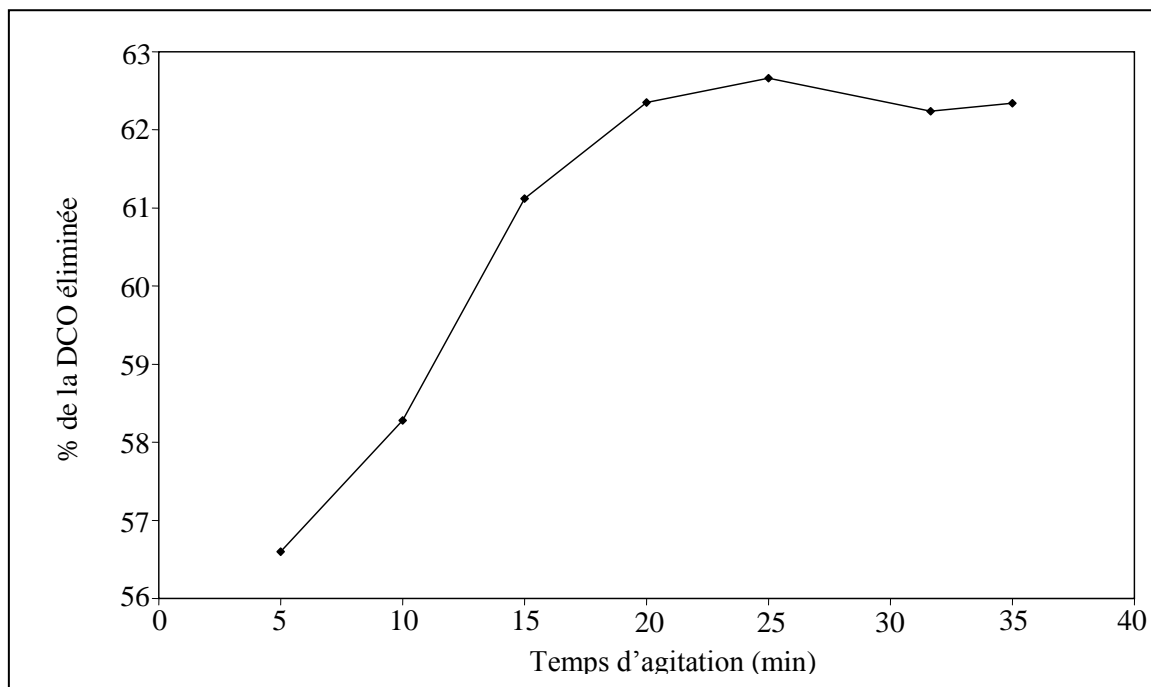


Figure IV-20 : Pourcentage d'élimination de la DCO en fonction du temps d'agitation lente.

Toutes les constatations mentionnées précédemment montrent que la durée optimale de l'agitation lente et de 25 min.

En conclusion, tous les paramètres d'agitations rapide et lente pour le traitement de l'eau usée urbaine de la ville de Annaba par coagulation-floculation-décantation, en utilisant la chaux résiduaire de l'ENGI, ont été optimisés. Les conditions optimales pour avoir une bonne clarification sont :

- Mélange rapide (coagulation) : 200 tours par minute pendant 210 secondes ;
- Mélange lent (floculation) : 40 tours par minute pendant 25 minutes ;
- Décantation pendant 30 minutes.

#### **IV-2.5. Optimisation de la dose de coagulant (chaux résiduaire)**

La dose de coagulant est un paramètre à prendre en compte. Une dose excessive entraîne une augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante. La quantité de coagulant est un paramètre difficile à déterminer. Des théories ont été élaborées sur les charges électriques nécessaires pour déstabiliser les colloïdes et on a mesuré un potentiel, appelé potentiel zêta, à partir duquel apparaît un floc [Manikavasagam *et al.*, 2008 ; Akshaya *et al.*, 2012 ; Ebeling *et al.*, 2003].

La principale difficulté est de déterminer la quantité optimale de ce réactif à injecter en fonction des caractéristiques de l'eau usée. À l'heure actuelle, il n'existe pas de modèle de connaissance simple qui permet de déterminer le taux de coagulant en fonction des différentes variables affectant le procédé [Ovenden et Xiao, 2002 ; Guibal *et al.*, (2006)]. La détermination de la quantité de coagulant est effectuée par analyse journalière au laboratoire, à l'aide d'un essai expérimental appelé Jar-test. Cet essai consiste à mettre des doses croissantes de coagulant dans des récipients contenant la même qualité d'eau à traiter. Après un certain temps, on procède sur l'eau décantée à toutes les mesures utiles de qualité de l'eau. La dose optimale est donc déterminée en fonction de la qualité des différentes eaux comparées [Verma *et al.*, 2010 ; Ahmad *et al.*, 2007 ; Carlos *et al.*, 2012]. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite l'intervention d'un opérateur. On voit ici l'intérêt de disposer à l'avenir d'un moyen automatique pour effectuer cette détermination. La théorie qui explique les différents mécanismes de déstabilisation des particules colloïdales n'est pas suffisamment développée qu'on puisse résoudre un problème aussi complexe [Netter, 1998 ; Pétilot, 1995 ; Dejardins, 1990].

Le Tableau IV-7 présente les caractéristiques de l'eau à traiter et les paramètres de traitement déjà optimisés. Les essais sont réalisés à température ambiante sur l'eau usée urbaine de la ville de Annaba. La dose de chaux est variée de 400 à 1000 mg/L.

L'effet de la dose de chaux sur l'élimination de la turbidité est représenté sur la Figure VI-21. Il est évident à partir de cette figure que la suppression de la turbidité a été améliorée en augmentant la dose de chaux dans la gamme 400-850 mg/L. Un rendement maximum de 96% a été obtenu pour une dose de coagulant de 850 mg/L. Aux faibles doses, l'enlèvement est mal fait. Cette zone correspond aux plages de concentration où une mauvaise formation du floc est notée. Bien que les phénomènes de déstabilisation des particules colloïdales par la chaux soient très rapides et précèdent la formation du précipité, il n'y a aucune décantation. Probablement que dans ces conditions, même s'il y a eu une déstabilisation des colloïdes, les surcharges négatives empêcheraient les floccs de se former. À des doses supérieures à 850 mg/L de chaux, la turbidité résiduelle est légèrement augmentée.

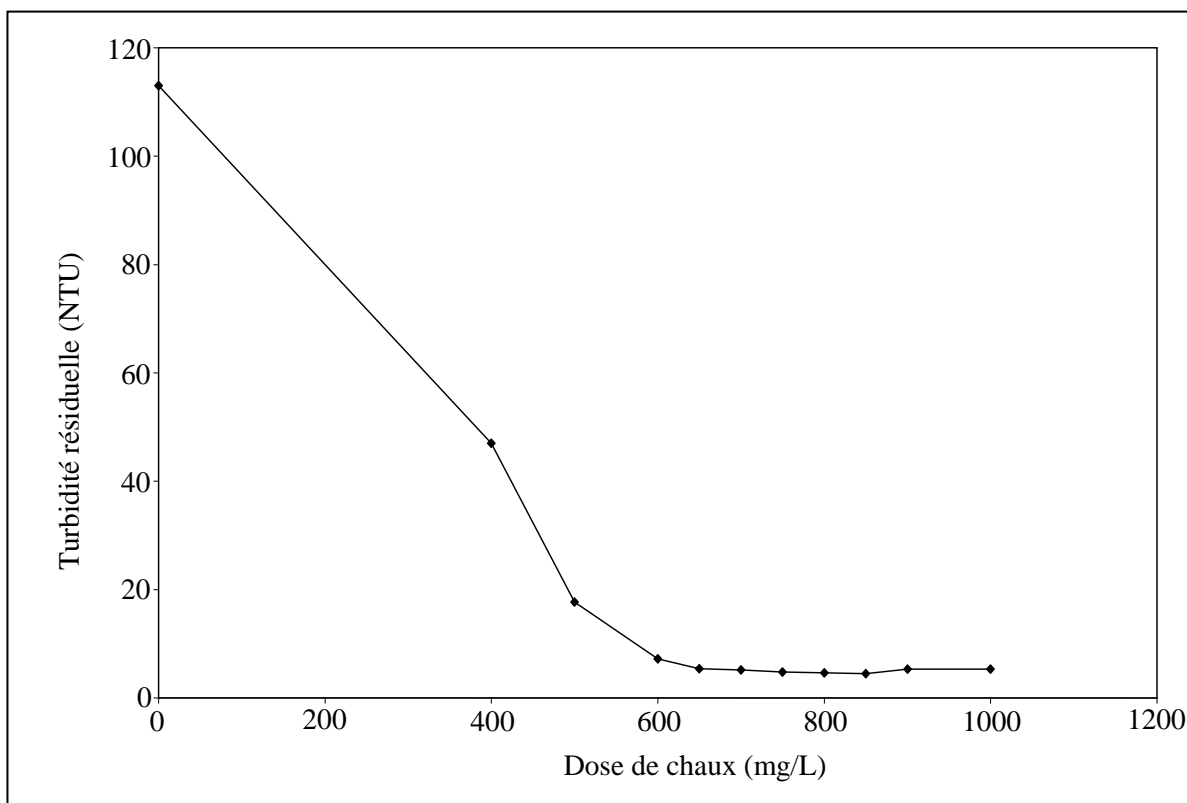
Le pH de l'eau traitée augmente avec la dose de chaux résiduaire (Figure IV-22). La courbe donnant l'évolution de la conductivité en fonction de la quantité de chaux ajoutée (Figure IV-23) montre que l'augmentation de la dose de chaux engendre une augmentation de la conductivité de la solution.

Les rendements sur les matières particulaires et organiques sont présentés afin de vérifier les performances de la chaux sur l'enlèvement de ces derniers et de les comparer à ceux obtenus sur l'élimination de la turbidité. D'après la Figure VI-24, on constate que l'élimination des matières en suspension est proportionnelle à la quantité de chaux ajoutée dans toute la gamme étudiée. Les meilleurs résultats sont obtenus dans la gamme 800 à 1000 mg/L et un pourcentage d'élimination d'environ 98 % est atteint. Pour une dose de chaux de 850 mg/L, on obtient une concentration résiduelle des MES de 13,3 mg/L. La norme des effluents traités en Algérie pour les MES est de 35 mg/L [OJRA, 2006]. Dans ce cas, la dose optimale de chaux résiduaire a réussi à atteindre la norme pour les MES.

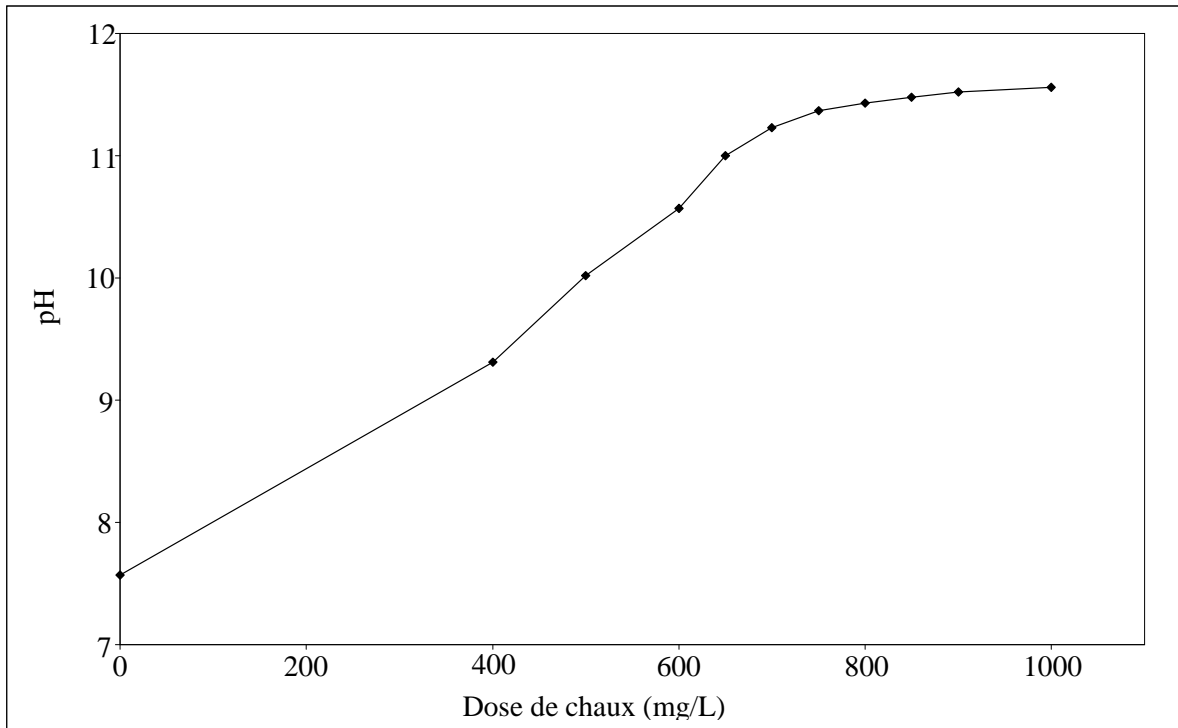
Les résultats obtenus sur la coagulation de la matière organique de l'eau usée d'après les Figures IV-25 et IV-26 montrent que l'enlèvement de la matière organique augmente avec la dose de chaux. Aux faibles doses, l'enlèvement se fait mal. Cette zone correspond aux plages de concentrations où une mauvaise formation du floc est observée.

**Tableau IV-7 :** Caractéristiques et paramètre de traitement de l'eau usée dans le but de déterminée la dose optimal de chaux.

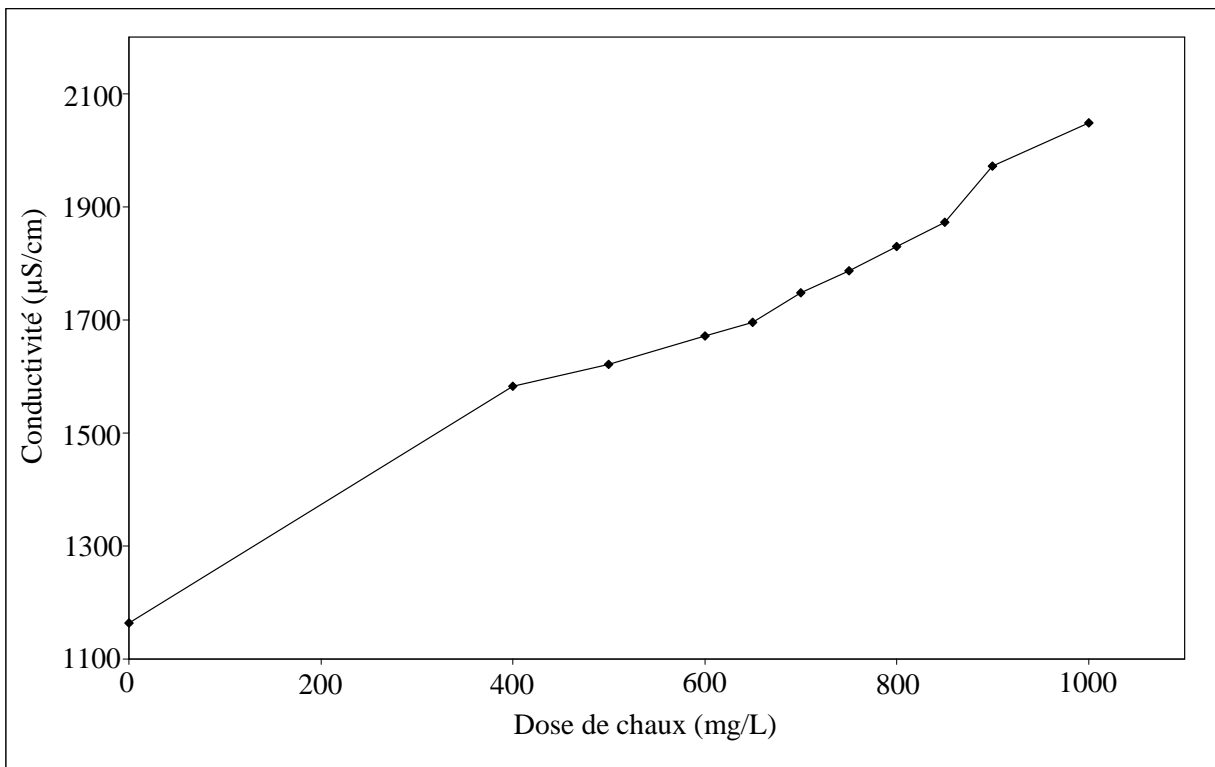
Paramètre		Valeur
Turbidité	(NTU)	113
MES	(mg/L)	741
DCO	(mg/L)	629
DBO <sub>5</sub>	(mg/L)	258
pH	-	7,5
Conductivité	( $\mu$ S/cm)	1164
Température de l'eau	°C	20
<b>Vitesse d'agitation rapide optimisée</b>	<b>(tr/min)</b>	<b>200</b>
<b>Temps d'agitation rapide optimisé</b>	<b>(s)</b>	<b>210</b>
<b>Vitesse d'agitation lente optimisée</b>	<b>(tr/min)</b>	<b>40</b>
<b>Temps d'agitation lente optimisé</b>	<b>(min)</b>	<b>25</b>
Temps de décantation	(min)	30



**Figure IV-21 :** Evolution de la turbidité en fonction de la dose de chaux.



**Figure IV-22 :** Evolution du pH en fonction de la dose de chaux.



**Figure IV-23 :** Evolution de la conductivité en fonction de la dose de chaux.

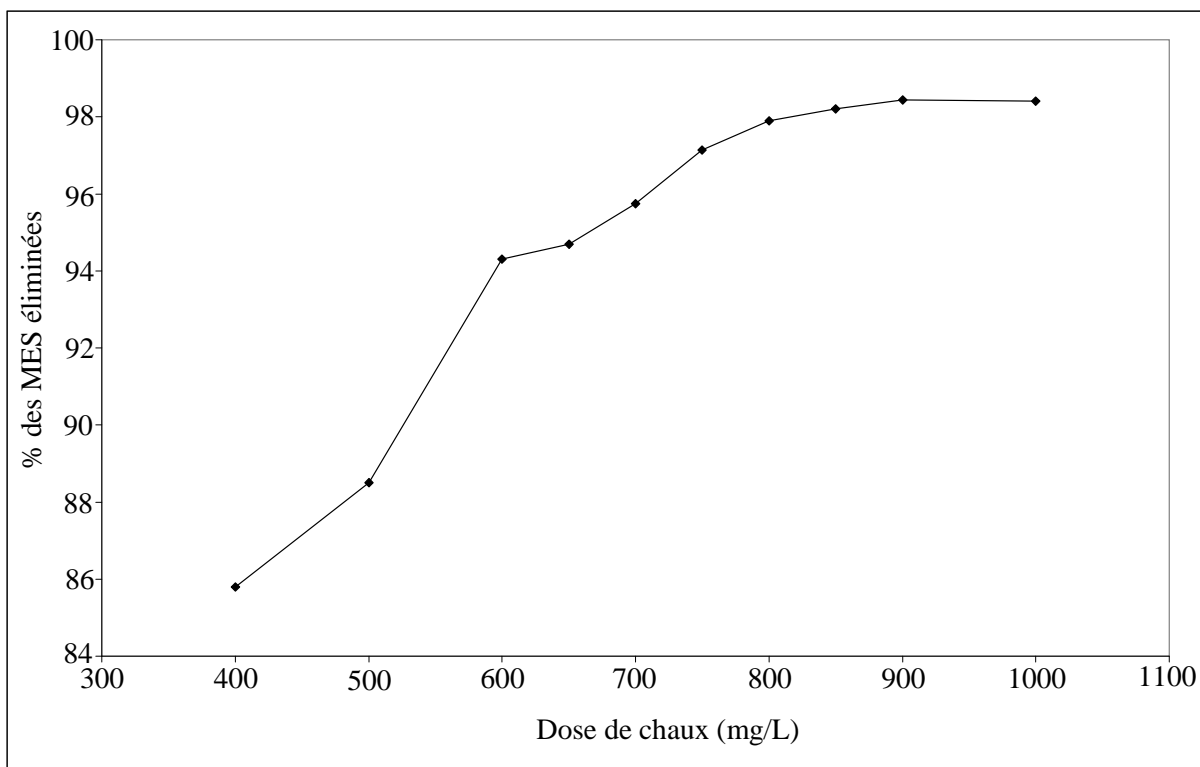


Figure IV-24 : Pourcentage d'élimination des MES en fonction de la dose de chaux.

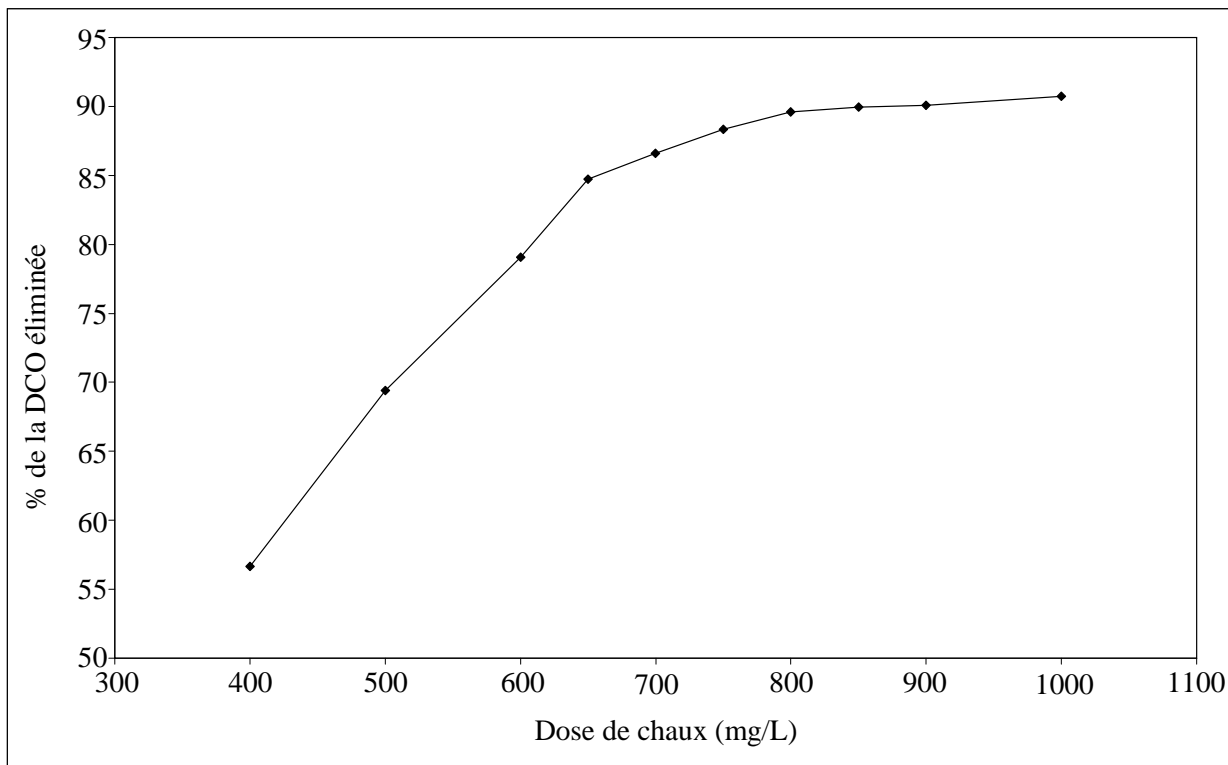
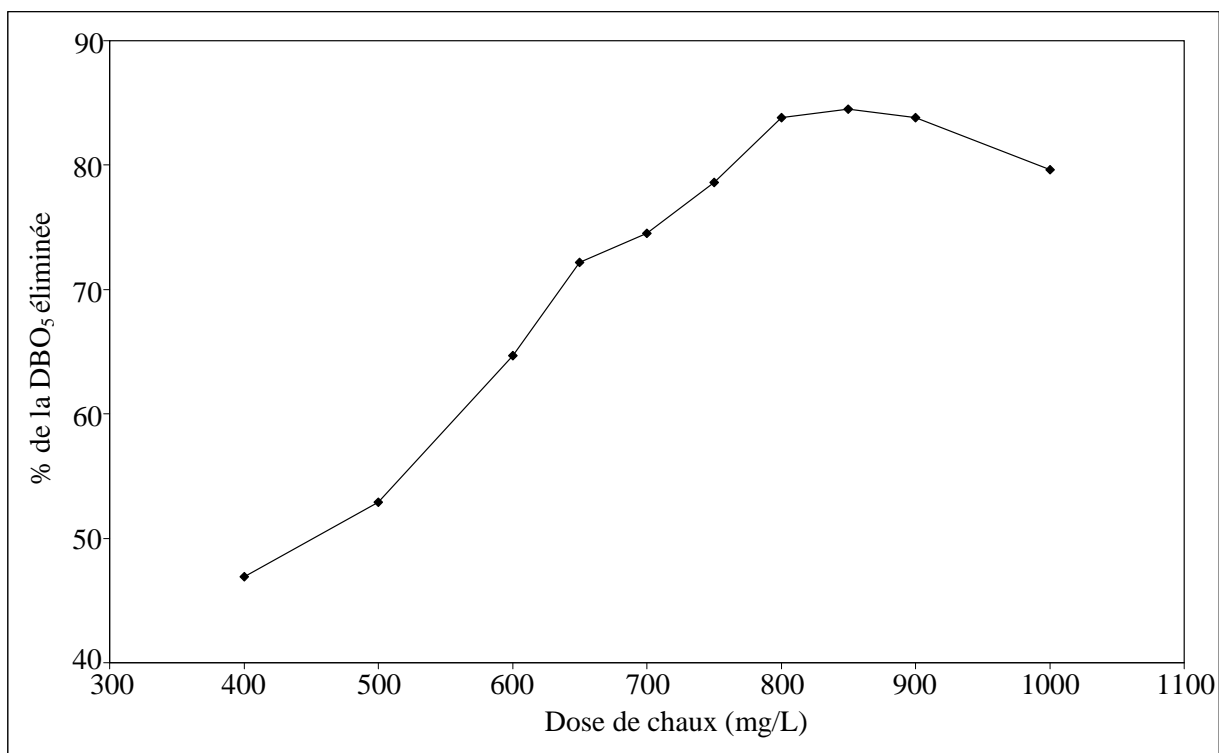


Figure IV-25 : Pourcentage d'élimination de la DCO en fonction de la dose de chaux.



**Figure IV-26 :** Pourcentage d'élimination de la DBO<sub>5</sub> en fonction de la dose de chaux.

L'optimum de l'élimination de la matière organique est aussi obtenu pour une concentration de 850 mg/L de chaux. Une dose supérieure à cette concentration optimale se traduit par une augmentation des valeurs résiduelles de la DBO<sub>5</sub>. Le rendement de l'élimination de la DCO augmente avec la quantité de chaux ajoutée dans l'intervalle 400 à 750 mg/L. Par contre, dans l'intervalle de concentration 800 à 1000 mg/L, il semble que la DCO résiduelle reste constante.

Donc, on peut conclure que la dose optimale de chaux résiduaire nécessaire pour l'épuration de l'eau usée urbaine de la ville de Annaba est de 850 mg/L. Cette concentration correspond à une turbidité résiduelle de 4,5 NTU, une quantité résiduelle de MES de 13,3 mg/L, une DCO de 63,21 mg/L et une DBO<sub>5</sub> de 40,00 mg/L avec un pH de 11,5 et une conductivité de 1872  $\mu$ S/cm. Ces valeurs correspondent à des rendements optimaux de 98,20, 90,00 et 84,50 % pour les matières en suspension, la DCO et la DBO<sub>5</sub> respectivement. D'autre part, le rendement optimal d'élimination de la turbidité correspondant à cette dose optimale de chaux est de 96,00 %.

Les normes concernant les rejets d'eaux usées en Algérie sont une DCO de 120 mg/L et une DBO<sub>5</sub> de 35 mg/L [OJRA, 2006]. Les résultats obtenus montrent qu'après traitement l'effluent répond à la norme concernant la DCO. Par contre, le traitement obtenu pour la dose optimale de

chaux (850 mg/L) n'a pas réussi à satisfaire la norme de rejet pour la DBO<sub>5</sub> en Algérie qui est de 35 mg/L [OJRA, 2006].

#### **IV-2.6. Effet de la dose de chaux sur l'élimination des bactéries**

Les analyses bactériologiques de l'eau ont pour but de mettre en évidence la présence de bactéries qui limitent son aptitude à certains types d'utilisations, notamment d'ordre hygiénique. L'utilisation de la chaux dans des processus de purification d'eau est connue pour réduire les concentrations des bactéries. La présente étude traite l'effet bactéricide de la chaux résiduaire utilisée comme coagulant pour l'épuration des eaux usées de la ville de Annaba.

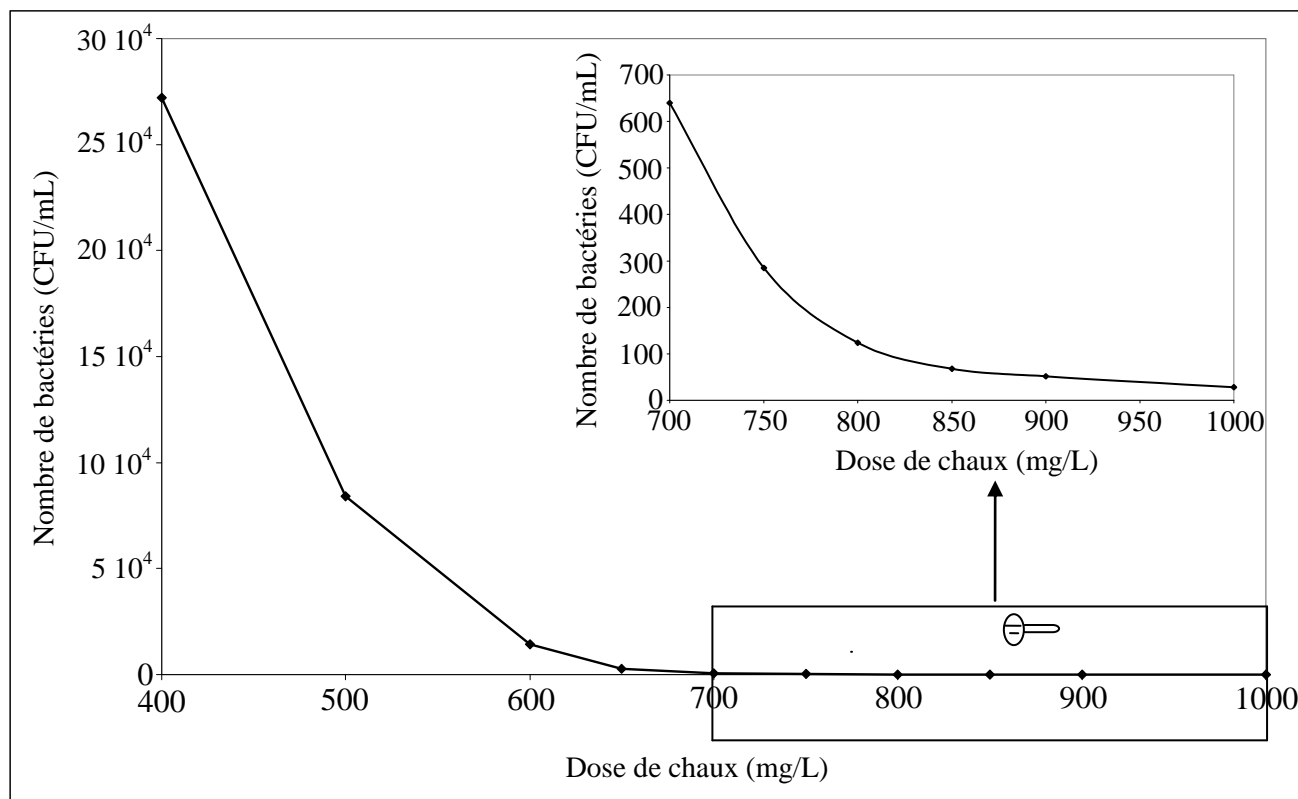
L'effet bactéricide de la chaux est important car les bactéries sont non seulement enlevées physiquement par coagulation et floculation, mais elles sont également détruites [Van Vuuren *et al.*, 1967 ; Grabow *et al.*, 1969 ; Aloui, *et al.*, 2009 ; Moosvi et Madamwar, 2007].

Notre objectif est d'étudier l'efficacité d'élimination des bactéries présentes dans les eaux usées de la ville de Annaba par coagulation-floculation en utilisant la chaux de l'ENGI comme coagulant.

L'analyse bactériologique est réalisée sur les solutions traitées par la chaux, et qui ont subi une décantation de 30 minutes et une filtration sur un papier-filtre Whatman. Le mode opératoire est celui décrit dans les normes AFNOR (NF T 90-401,1984).

L'effet de la dose de chaux résiduaire sur l'enlèvement des bactéries des eaux usées de la ville de Annaba est présenté sur la Figure IV-27. De cette figure, il en ressort que l'efficacité d'enlèvement des bactéries augmente avec l'augmentation de la dose de chaux ajoutée. Pour des doses de chaux de 850 et 1000 mg/L, le total de bactéries résiduelles est de 68 et 28 CFU/mL respectivement.

Concernant les normes microbiologiques des rejets d'eaux usées, le nombre de coliformes fécaux ou de streptocoques, selon l'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement, doit être inférieur à 10 CFU/mL [White, 1992]. Cette norme est également en conformité avec les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé [WHO, 1989]. A cet effet, les normes microbiologiques ne sont pas atteintes et un traitement de désinfection finale est nécessaire.



**Figure IV-27 :** Evolution des bactéries en fonction de la dose de chaux ajoutée.

Après le traitement de clarification des eaux usées de la ville de Annaba par la dose optimale de chaux résiduaire (850 mg/L), le pH et la conductivité de l'effluent sont de 11,5 et 1872  $\mu\text{S}/\text{cm}$  respectivement. La norme pour les rejets d'effluents traités concernant le pH est compris entre 6,5-8,5 [OJRA, 2006]. Par conséquent, les valeurs de la  $\text{DBO}_5$ , du pH et du nombre de bactérie dans l'effluent d'eaux usées de la ville de Annaba traité par la dose optimale de chaux résiduaire (850 mg/L) sont plus élevées que les normes. De ce fait, un ajustement de pH et un traitement secondaire semblent nécessaires.

### **IV-3. Conclusion**

Dans cette étude, tous les paramètres de traitement (agitations rapide et lente) de l'eau usée urbaine de la ville de Annaba par coagulation-floculation-décantation, en utilisant la chaux résiduaire de l'ENGI, ont été optimisés. Les conditions optimales pour avoir une bonne clarification sont une vitesse d'agitation de 200 tours par minute pendant 210 secondes pour le mélange rapide (coagulation), une vitesse d'agitation de 40 tours par minute pendant 25 minutes pour le mélange lent (floculation) et un temps de décantation de 30 minutes.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination de la turbidité croît avec l'augmentation de la dose de chaux, tandis que le pH et la conductivité augmentent avec la dose de chaux. L'élimination des matières en suspension est proportionnelle à la quantité de chaux ajoutée dans toute la gamme étudiée. Les meilleurs résultats sont obtenus dans la gamme 800 à 1000 mg/L et un pourcentage d'élimination d'environ 98 % est atteint. Pour une dose de chaux de 850 mg/L, on obtient une concentration résiduelle des MES de 13,3 mg/L.

L'optimum de l'enlèvement de la matière organique est aussi obtenu pour une concentration de 850 mg/L de chaux. Les rendements optimaux obtenus pour cette dose sont de 90 et 84,5 % pour la DCO et la DBO<sub>5</sub> respectivement.

La dose optimale de chaux résiduaire nécessaire pour l'épuration de l'eau usée urbaine de la ville de Annaba est de 850 mg/L. Cette concentration donne une turbidité résiduelle de 4,5 NTU correspondant à un rendement de 96 %, une quantité résiduelle de MES de 13,3 mg/L, une DCO de 63,21 mg/L et une DBO<sub>5</sub> de 40,00 mg/L avec un pH de 11,5 et une conductivité de 1872 µS/cm. Ces valeurs correspondent à des rendements optimaux de 98,2, 90 et 84,5 % pour les matières en suspension, la DCO et la DBO<sub>5</sub> respectivement.

D'autre part, l'efficacité d'enlèvement des bactéries augmente avec l'augmentation de la dose de chaux ajoutée. Pour des doses de chaux de 850 et 1000 mg/L, le total de bactéries résiduelles est de 68 et 28 CFU/mL respectivement.

En conclusion, la chaux résiduaire de l'ENGI présente d'excellentes performances pour l'épuration des eaux usées urbaines.

## V. Décarbonatation à la chaux

### V.1. Introduction

Parmi les ions présents en grandes quantités dans les eaux naturelles, certains peuvent former des sels plus ou moins solubles qui vont précipiter en leur sein en entraînant éventuellement des particules en suspension [Achour, 1997]. Le tartre formé à partir des eaux naturelles peu minéralisées est en général constitué principalement de carbonate de calcium, le sel le moins soluble [Burget et Berce, 2005 ; Gaid *et al.*, 2005]. Les dépôts obtenus résultent de l'élévation de la température de l'eau, du dégazage entraîné par certains procédés industriels ou des interactions entre l'eau et les matériaux avec lesquels elle est en contact [Greenwald, 1941 ; Burget et Berce, 2005 ; Kamgaing et Dorange, 2005]. Ces dépôts diminuent les échanges thermiques et parfois conduisent à l'obstruction des conduites ou des installations [Hort *et al.*, 1998 ; Salengros, 1998].

Pour lutter contre l'entartrage des installations, les industriels utilisent des procédés divers. Les traitements appliqués sont soit électriques, soit magnétiques, soit chimiques [Burget et Berce, 2005 ; Dore, 1989]. Les solutions chimiques qui peuvent être apportées sont des traitements de décarbonatation, de déminéralisation, d'adoucissement ou des injections d'acide ou de produits de synthèse ayant un effet inhibiteur [Hamdaoui *et al.*, 1999 ; Gaid *et al.*, 2005 ; Moisse, 1999].

Le traitement de décarbonatation à la chaux s'applique au prétraitement des eaux de chaudière, au traitement des eaux de distribution urbaine initialement très dures et au conditionnement des eaux des circuits de réfrigération en circuit fermé [Delire *et al.*, 1999 ; Delire et Mouyart, 2003].

Cette étude a pour objectif de suivre l'évolution des principales caractéristiques de l'eau lorsqu'elle subit un traitement de décarbonatation par addition d'une certaine quantité de chaux.

### V-2. Etude bibliographique

Le procédé de la décarbonatation par la chaux s'est sans cesse développé pour devenir l'un des modes de traitement le plus répandu [Gaid *et al.*, 1999]. L'objectif de la décarbonatation est d'adoucir l'eau par précipitation du calcium et de carbonate sous formes de carbonate de calcium, ce qui se traduit également par une diminution de l'alcalinité et de la dureté [Gaid *et al.*, 2005].

### V-2.1. Etapes de la décarbonatation

Bien que la théorie de la décarbonatation ait été souvent décrite, nous pensons utile toutefois d'en rappeler les grandes lignes. Comme pour tout phénomène de précipitation les étapes cinétiques seront [Roques, 1990] : la période de germination, la période de précipitation proprement dite et la séparation des précipités formés.

La précipitation du carbonate de calcium suit les mêmes règles que celles des autres composés. Elle comporte généralement deux phases successives : la germination et la croissance [Leroy, 1994]. La germination consiste en l'apparition d'une phase stable au sein d'une solution qui est initialement dépourvue. Les germes de précipitation peuvent alors croître par dépôts successifs d'ions de même nature sur leur surface [Gache et Gal, 1998]. On distingue généralement plusieurs modes d'apparition des germes initiaux selon la réaction chimique considérée et selon que l'apparition des germes a lieu au voisinage immédiat d'un solide constitué d'un autre composé que le carbonate de calcium (germination hétérogène) ou au sein même de l'eau sans le contact d'une surface solide quelconque (germination homogène) [Elfil *et al.*, 1998]. L'énergie de germination apparaît donc très supérieure à l'énergie de croissance qui deviendra prépondérante dès qu'une phase solide de carbonate de calcium existe au sein de l'eau [Leroy, 1994]. Dedieu *et al.* (1994) indiquent qu'en général la germination hétérogène est beaucoup plus rapide que la germination homogène. Ils ont montré que la théorie de la germination homogène est inutilisable et que l'étape cinétiquement limitante dans un processus de précipitation est la germination hétérogène.

L'étude menée par Hort *et al.* (1995) a montré que :

- L'apport de  $\text{CaCO}_3$  cristallisé provoque la germination immédiate et une accélération de la vitesse de précipitation proportionnelle à la quantité de semence introduite.
- L'apport de  $\text{CaCO}_3$  amorphe, préparé en milieu partiellement organique, provoque aussi une germination mais d'autant plus différée que la quantité introduite est faible. La vitesse de précipitation est alors inférieure à ce que l'on aurait obtenu en germination spontanée.
- Pour toutes les semences cristallisées, la germination forcée est exclusivement hétérogène et tout le dépôt se forme à la surface de la semence.

Couffin *et al.* (1995) confirment l'idée que la germination conduisant à la précipitation est essentiellement hétérogène.

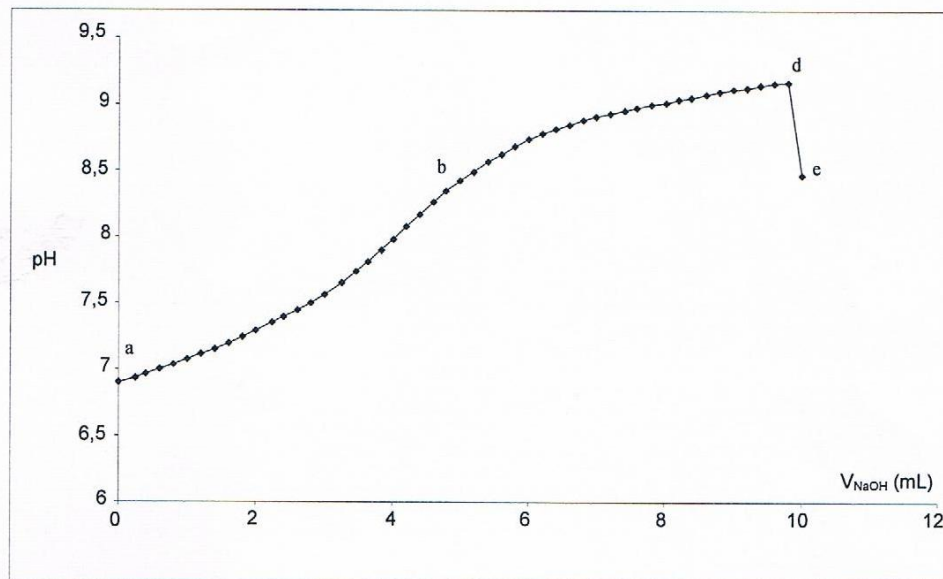
Tous ces travaux vont dans le sens de l'affirmation du caractère essentiellement hétérogène de la germination.

D'après Dedieu *et al.* (1994) l'étape de la croissance cristalline peu classiquement se subdiviser en :

- Un processus de transfert diffusionnel à la traversée de la couche limite. Il peut être modélisé par la loi de FICK dans la mesure où on peut clairement identifier les ions transportés.
- Une cinétique dite de « réactions de surface », terme vague qui cache l'ignorance dans laquelle on se trouve.

## V-2.2. Principe

Considérons une eau à laquelle on apporte des ions  $\text{OH}^-$  par exemple par ajout de soude ( $\text{NaOH}$ ). Si on relève la variation du pH en fonction de la quantité de soude ajoutée, on obtient une courbe qui a l'allure représentée sur la Figure V-1 [Couffin *et al.*, 1996]. Le pH s'élève régulièrement de sa valeur initiale  $\text{pH}_i$  (point a), en passant par un point d'inflexion (point b), jusqu'à une valeur maximale 'd' à laquelle on observe un brusque décrochement (d-e) qui peut atteindre 0,15 ou 0,20 unité pH, et qui s'accompagne de l'apparition d'un trouble dans la solution correspondant à l'amorçage d'une précipitation de  $\text{CaCO}_3$ . La même opération peut se faire par apport de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  comme une décarbonatation à la chaux.



**Figure V-1** : Evolution du pH en fonction de la quantité de réactif alcalin ajouté [Couffin *et al.*, 1996].

### V-2.3. Etude de la décarbonatation à la chaux

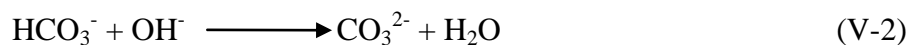
La décarbonatation est obtenue par addition d'une certaine quantité de chaux à l'eau à traiter. La chaux est le réactif alcalin le plus utilisé pour apporter les ions  $\text{OH}^-$  à la fois pour des raisons de commodité et pour des raisons économiques [Gaid *et al.*, 1999 ; Bontoux, 1993]. Ce traitement abaisse les titres en calcium et en magnésium de l'eau par précipitation sous forme de carbonate et d'hydroxyde respectivement [Berne, 1991]. Dans ce cas, on élimine simultanément la dureté calcique et éventuellement la dureté magnésienne et les hydrogénocarbonates et carbonates (TAC) qui lui sont associés, d'où le nom du procédé qui est basé sur les réactions suivantes [Salengros, 1996 ; Desjardins, 1990 ; Foyen, 1993 ; Thomazeau, 1981 ; Delire, 1999] :

- 1) Si l'eau traitée contient du  $\text{CO}_2$  agressif, la première étape sera une neutralisation selon :

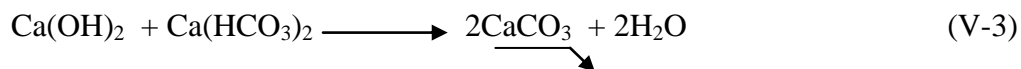


Durant cette étape la dureté calcique augmente jusqu'à ce que la neutralisation soit complète.

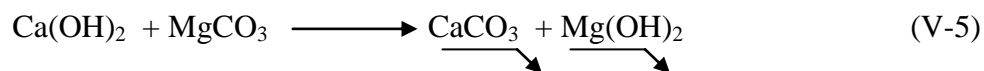
- 2) À l'issue de la neutralisation du  $\text{CO}_2$ , on peut considérer que le système est ramené à l'équilibre et y demeurera pendant la précipitation ultérieure de  $\text{CaCO}_3$ . Cette phase de précipitation qui fait suite à la phase de germination correspond à l'équation de principe :



Que l'on peut également écrire sous sa forme équivalente :



puis, avec un excès de chaux :



Si les doses de réactif sont exactement ajustées, on réduit l'alcalinité de l'eau à la solubilité théorique du système  $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$  qui est comprise entre 2 et 3 °f dans les conditions usuelles de concentration et de température.

Pour atteindre un résultat optimal de décarbonatation, le calcul de la dose  $D$  de chaux [en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] peut être basé, en général, sur la relation :

$$D \text{ (g / m}^3\text{)} = 7,4 \times (C + \text{TAC} + \text{TH}_{\text{Mg}}) \quad (\text{V-6})$$

Avec :  $C$  : teneur en  $\text{CO}_2$  libre en °f (4,4 mg/L pour 1°f)

TAC et  $\text{TH}_{\text{Mg}}$  sont le titre alcalimétrique complet et la dureté magnésienne (°f)

Hort *et al.* (1995) ont signalé que la présence de  $\text{Mg}^{2+}$  provoque des perturbations très importantes dans la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  :

- Augmentation très nette du temps de germination ;
- Diminution de la vitesse de précipitation ;
- Changement de la variété cristalline formée.

### V-3. Matériel et méthodes

#### V-3.1. Eau étudiée

Pour cette étude, nous utilisons l'eau de robinet de la ville de Annaba. Les échantillons sont prélevés au niveau du Laboratoire de Génie de l'Environnement du Département de Génie des Procédés.

#### V-3.2. Méthodes analytiques de mesure des paramètres

Comme le montre le Tableau V-1, les méthodes employées pour les mesures physico-chimiques mises en œuvre dans cette étude, sont essentiellement celles décrites dans les normes AFNOR [Afnor, 1994].

Les mesures du pH et de la conductivité sont faites respectivement à l'aide d'un pH-mètre Hanna instruments et d'un conductimètre Phywe.

**Tableau V-1** : Méthodes analytiques [Afnor, 1994].

PARAMETRES	METHODES	NORMES
Alcalinité (TA et TAC)	Titrimétrie	NF T90-036
Dureté (TH)	Complexométrie	NF T90-003
Calcium (TH <sub>Ca</sub> )	Complexométrie	NF T90-016
Magnésium (TH <sub>Mg</sub> )	-	TH – TH <sub>Ca</sub>
pH	Electrochimique	NF T90-008
Conductivité	Conductimétrie	NF T90-031

### V-3.3. Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé est formé d'un moteur d'agitation Janke & Kunkel RW20 équipé d'une tige d'agitation avec propulseur à quatre lames. La filtration de l'eau est réalisée en utilisant du papier filtre Whatman.

### V-3.4. Produits et réactifs

La chaux utilisée au cours de cette étude est le sous-produit de la fabrication d'acétylène. Le lait de chaux est prélevé à la sortie du générateur d'acétylène de l'Entreprise Nationale des Gaz Industriels (ENGI) de Annaba. La chaux est séchée dans une étuve à une température de 105°C pendant 48 heures. La poudre de chaux utilisée dans ce travail, dont la granulométrie moyenne est de 118 µm, est directement ajoutée à l'eau à traiter.

Nous avons utilisé du CaCO<sub>3</sub> sous forme de poudre de marque Cheminova. Le but de cet apport de carbonate de calcium est de provoquer une germination immédiate est d'accélérer la vitesse de précipitation.

### V-3.5. Procédure expérimentale de la décarbonatation à la chaux

Les essais de décarbonatation à la chaux sont réalisés selon la méthode Degrémont n°707 [Degrémont, 1989]. La chaux est introduite directement dans l'eau à traiter en même temps que 5 g de CaCO<sub>3</sub>. Les solutions sont agitées pendant 5 minutes. Les effluents décantés sont filtrés à l'aide d'un papier filtre puis caractérisés suivant les différents paramètres.

## V-4. Résultats et discussion

Le traitement de décarbonatation à la chaux est réalisé sous agitation à 200 tr/min pendant 5 min. L'introduction de la chaux résiduaire et de  $\text{CaCO}_3$  s'effectue juste avant l'agitation. La vitesse d'agitation choisie a fait l'objet d'essais préliminaires [Hamdaoui, 1997]. Le temps d'agitation est similaire à celui utilisé dans la méthode Degrémont n°707 [Degrémont, 1989].

Les principales caractéristiques de l'eau étudiée pour ces essais sont présentées dans le Tableau V-2.

Les Figures V-2 à V-5 illustrent les résultats obtenus en utilisant des doses de chaux variant de 25 à 200 mg/L. Les résultats obtenus pour la décarbonatation de l'eau montrent qu'une précipitation a eu lieu. L'eau retenue pour cette étude possède une dureté permanente exprimée par la différence TH-TAC. La dureté magnésienne est inférieure à la dureté permanente. Il suffit alors de considérer que tous les ions  $\text{HCO}_3^-$  sont affectés à  $\text{Ca}^{2+}$ . La différence  $\text{TH}_{\text{Ca}}$ -TAC exprime la dureté permanente calcique de l'eau considérée. On remarque que le pH et le TA augmentent avec la dose de chaux. La courbe donnant l'évolution du TAC en fonction de la quantité de chaux ajoutée présente un minimum pour une dose de 125 mg/L. L'évolution du TH avec la dose de chaux présente aussi un minimum marqué pour la même dose (125 mg/L).

Le  $\text{TH}_{\text{Ca}}$  évolue de la même manière que le TH. Il n'en est pas de même pour le  $\text{TH}_{\text{Mg}}$ , il est directement influencé par la quantité de chaux ajoutée. Au départ, le  $\text{TH}_{\text{Mg}}$  diminue légèrement avec la dose de chaux, mais quand l'opération continue la précipitation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  engendre une diminution plus marquée. On voit en effet que le  $\text{TH}_{\text{Ca}}$  augmente pendant que le  $\text{TH}_{\text{Mg}}$  diminue, quand le pH croît. C'est à dire qu'en surdosant la chaux, le pH atteint est élevé et l'élimination du magnésium est plus poussée. L'évolution de la conductivité avec la quantité de chaux ajoutée présente à son tour un minimum marqué.

Les évolutions du TAC, du TH, du  $\text{TH}_{\text{Ca}}$  et de la conductivité sont similaires et on note toujours une coïncidence entre les minimaux relatifs à chaque paramètre.

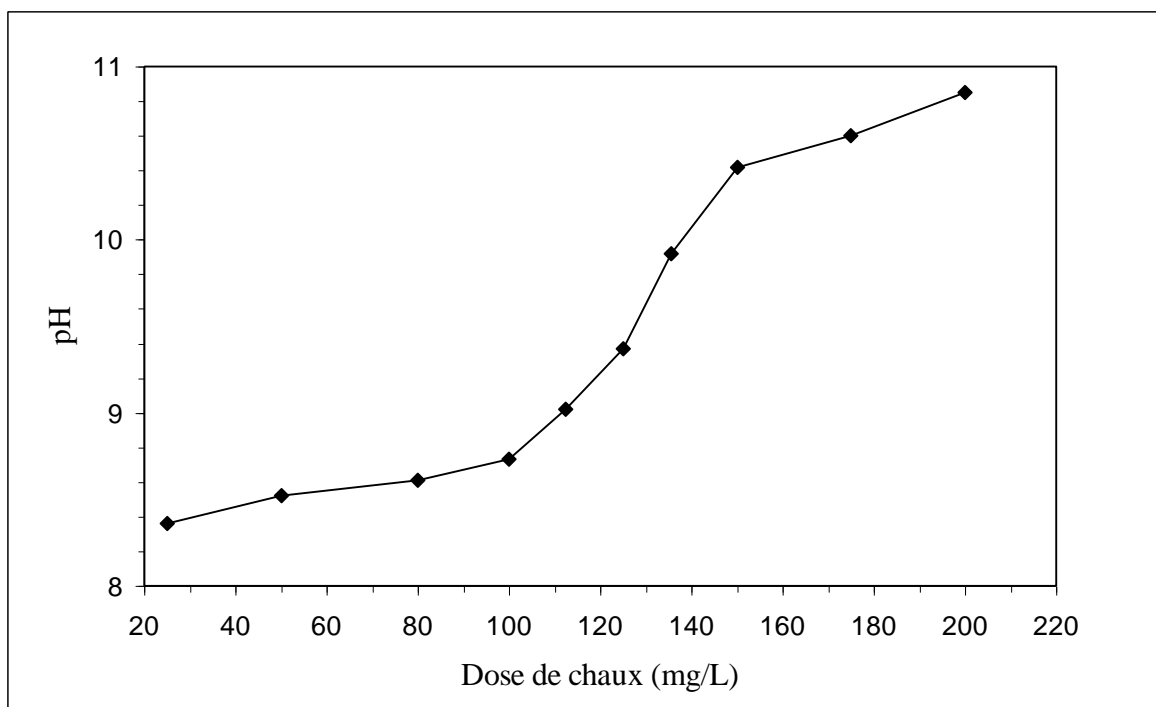
Une décarbonatation optimale est obtenue pour une dose de 125 mg/L. Cette valeur est intermédiaire aux valeurs de 165 et 85 mg/L évoquées par Hamdaoui *et al.* (1999). La concentration optimale correspond à un TAC minimal de 3°f. A ce TAC minimal correspond une valeur de TA de 1,5°f, cela nous permet de retrouver la propriété classique au minimum de solubilité.

$$\text{TAC} = 2 \text{ TA} \quad (\text{V-7})$$

Le procédé par addition de chaux en présence de  $\text{CaCO}_3$  a permis de réduire la dureté de l'eau à 11,4 °f.

**Tableau V-2 :** Caractéristiques de l'eau étudiée.

TA	(°f)	0
TAC	(°f)	10,5
TH	(°f)	18,2
$\text{TH}_{\text{Ca}}$	(°f)	12,45
$\text{TH}_{\text{Mg}}$	(°f)	5,75
pH		8,0
Conductivité	( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	436



**Figure V-2 :** Evolution du pH en fonction de la dose de chaux.

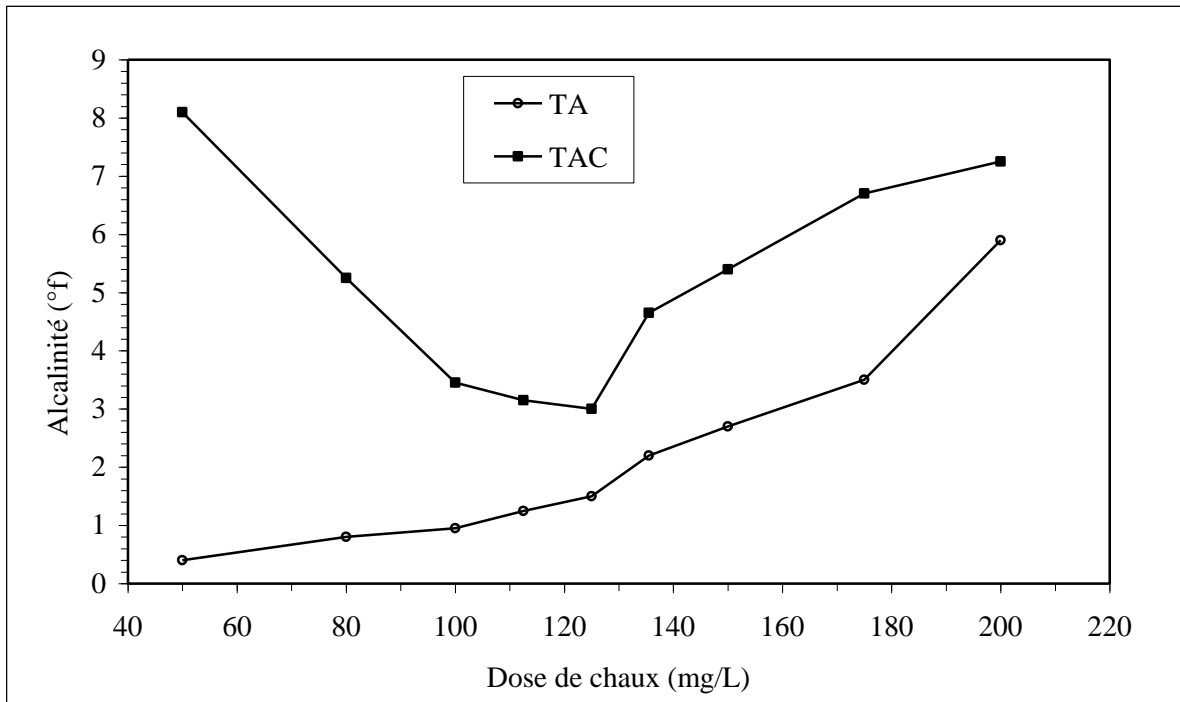


Figure V-3 : Evolution de l'alcalinité en fonction de la dose de chaux.

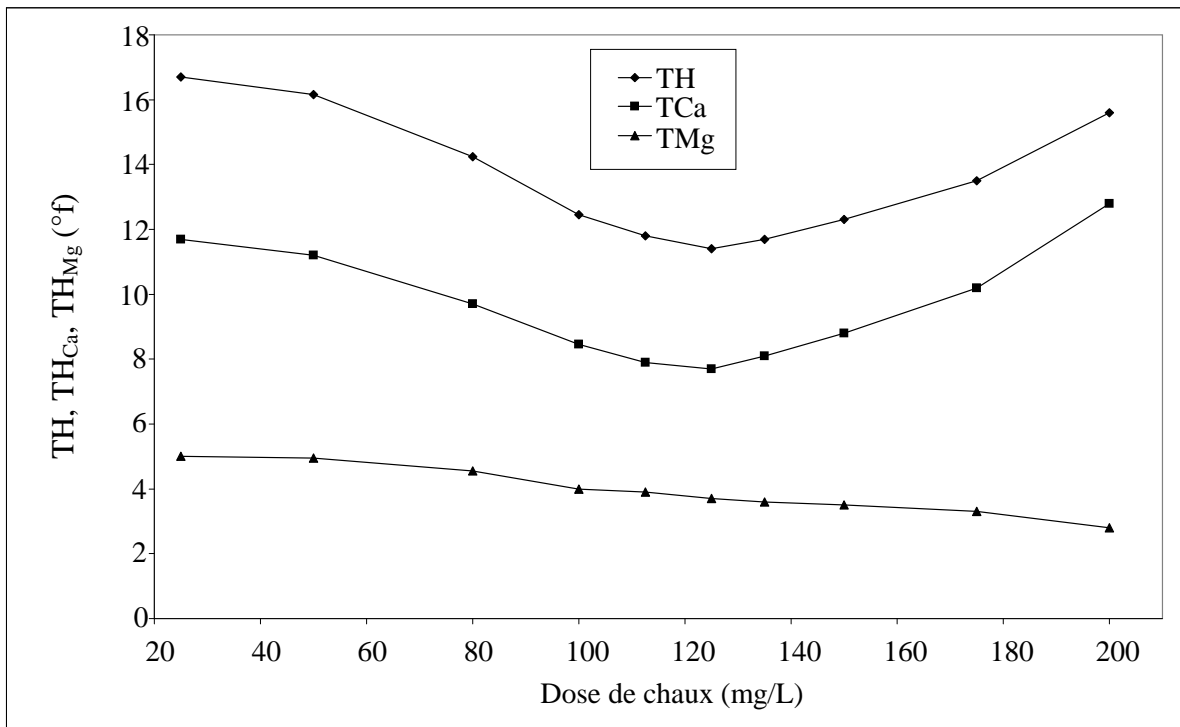
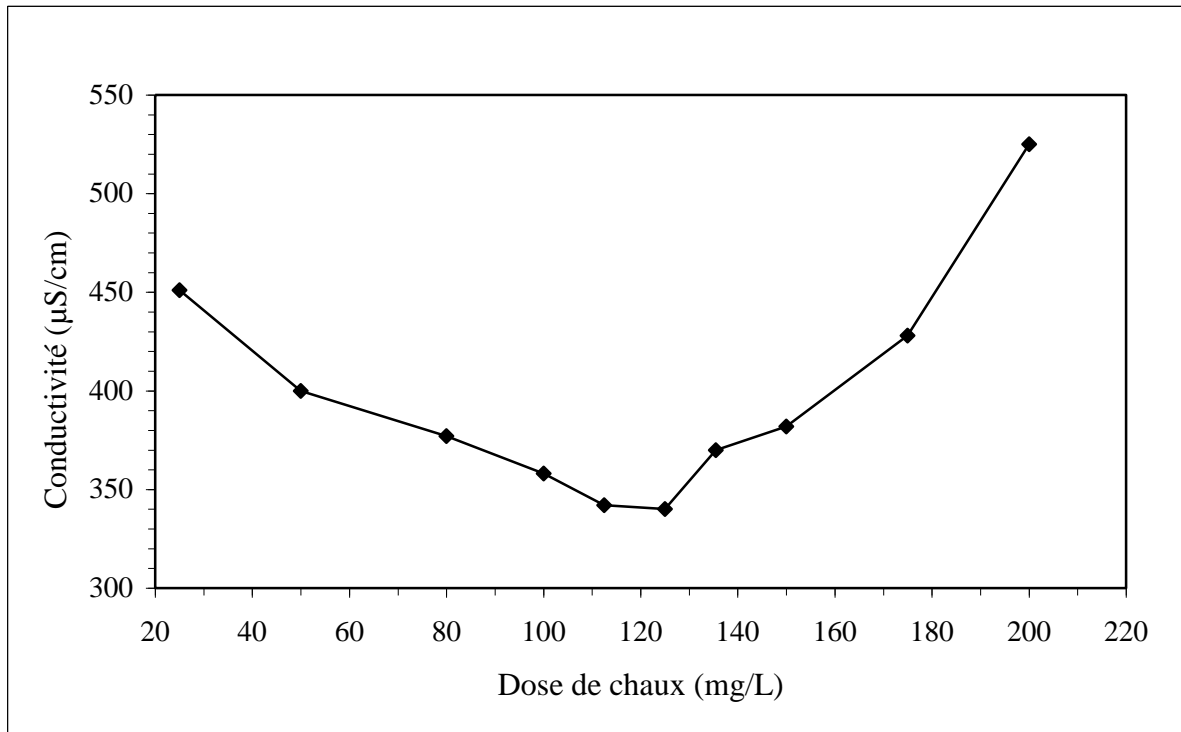


Figure V-4 : Evolution de la dureté en fonction de la dose de chaux.



**Figure V-5 :** Evolution de la conductivité en fonction de la dose de chaux.

La dose de chaux théorique (80,72 mg/L) calculée à partir de l'équation (V-6) est inférieure à la dose optimale trouvée lors des essais. Bien entendu, cette équation s'entend pour un produit à 100 %. En fait, la chaux utilisée est impure et plus au moins carbonatée.

## V-5. Conclusion

La précipitation du carbonate de calcium comporte généralement deux étapes : la germination et la croissance. Il est important d'ajouter du  $\text{CaCO}_3$  destiné à favoriser la germination hétérogène. Pour obtenir une bonne décantation par la chaux, il faut ajouter autant de chaux qu'il y a d'hydrogencarbonates et de  $\text{CO}_2$ .

L'étude de la décarbonatation par la chaux en présence de semence de  $\text{CaCO}_3$  a permis de suivre l'évolution des divers paramètres. Le TH, le  $\text{TH}_{\text{Ca}}$ , le TAC et la conductivité présentent des minimaux marqués qui coïncident avec la même dose optimale de chaux. Cette dose est fonction de la pureté de la chaux utilisée. Pour les échantillons que nous avons prélevés, il paraît qu'elle est de l'ordre de 125 mg/L.

En conclusion, la chaux résiduaire de l'ENGI est efficace pour le traitement de décarbonatation.

## VI. Précipitation des métaux lourds par la chaux résiduaire

### VI-1. Introduction

L'augmentation de la demande en eau et l'évolution de la législation sur les rejets nécessitent le traitement des eaux polluées par des produits industriels. Le problème se pose en particulier pour les eaux chargées en métaux dont les traces sont très nuisibles car toxiques.

Rejetés dans les cours d'eaux, les effluents chargés en métaux lourds, provenant de différents secteurs de l'industrie, représentent une menace constante pour la faune et la flore aquatique, même à des teneurs extrêmement faibles [PCD, 2005]. En effet, par bio-accumulation, ils peuvent d'une part détruire ces espèces en entravant, par conséquent, la capacité d'auto-épuration des eaux et, d'autre part, inhiber l'activité des micro-organismes comme c'est le cas dans les stations de traitement biologique [Permo, 1981 ; Thomazeau, 1981].

Il est actuellement bien établi que la plupart des métaux lourds constituent des poisons fatals lorsque leurs composés sont ingérés par l'homme au-delà de certaines doses. En effet, parce que leur élimination est souvent impossible, leur bio-accumulation dans différents organes humains et autres organismes vivants est le mécanisme principal de leur action destructive irréversible. Donc, si les métaux sont ingérés au delà de la concentration autorisée, ils peuvent causer un sérieux désordre de santé (Tableau VI-1) [Baize, 2000 ; EPD, 2005 ; PCD, 2005]. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux usées contaminées par des métaux lourds avant leur décharge dans l'environnement [Kurniawan *et al.*, 2006].

Différentes techniques de traitement des eaux usées chargées par des métaux lourds ont été développées ces dernières années. Divers traitements comme la précipitation chimique, la coagulation-floculation, la flottation, l'échange ionique et la filtration sur membrane peuvent être utilisés pour enlever les métaux lourds de l'eau usée polluée [Martin *et al.*, 2012 ; Lee *et al.*, 2007 ; Fabiani, 1989 ; Tucker, 1992 ; Ngah et Hanafiah, 2008 ; Lefers *et al.*, 1987].

Les agents de précipitation les plus courants sont l'hydroxyde de sodium et la chaux [Aziz *et al.*, 2008 ; Barakat, 2010]. Cette dernière est moins coûteuse et produit généralement des précipités plus compacts et donc plus faciles à récupérer.

Masschelein (1993) a noté que l'élimination par coprécipitation des métaux lourds, éventuellement toxiques dans les phases biologiques du traitement des eaux usées, est possible. Il ressort de cette étude, réalisée à des pH de 9 à 10,5, que les pourcentages d'abattement varient de 98 à 100% pour le plomb, de 85 à 96% pour le zinc et de 92 à 99 % pour le cuivre.

Ce travail a pour objectif l'élimination par précipitation chimique du Pb(II), Zn(II), Cu(II) et Fe(II) en utilisant la chaux résiduaire de l'ENGI et de déterminer les plages de meilleur pH de précipitation.

**Tableau VI-1** : Niveau maximum de contamination par les métaux lourds dans l'eau de surface et leur toxicité [Kurniawan *et al.*, 2006].

Métaux lourds	Toxicité	Concentration maximales dans les effluents (mg/L)		
		EPA <sup>a</sup> (USA)	EPD <sup>b</sup> (Hong Kong)	PCD <sup>c</sup> (Thailand)
Cr(VI)	Mal de tête, nausée, diarrhée, vomissement, cancérigène	0,05	0,05-2,0	0,25
Cr(III)	Dépression, léthargie, signes neurologiques comme ataxie et soif accrue	0,1	-	0,75
Zn(II)	Domages de foie, la maladie de Wilson, insomnie	1,00	0,60-5,0	5,00
Cu(II)	Domages de rein, désordre rénal, carcinogène	0,25	0,05-4,0	2,00
Cd(II)	Dermatite, nausée, asthme chronique, carcinogène	0,01	0,001-0,2	0,03
Ni(II)	Dépression, léthargie, signes neurologiques comme ataxie et soif accrue	0,2	0,1-4,0	1,00

<sup>a</sup> Environmental Protection Agency (EPA), The USA.

<sup>b</sup> Environmental Protection Department (EPD), Hong Kong.

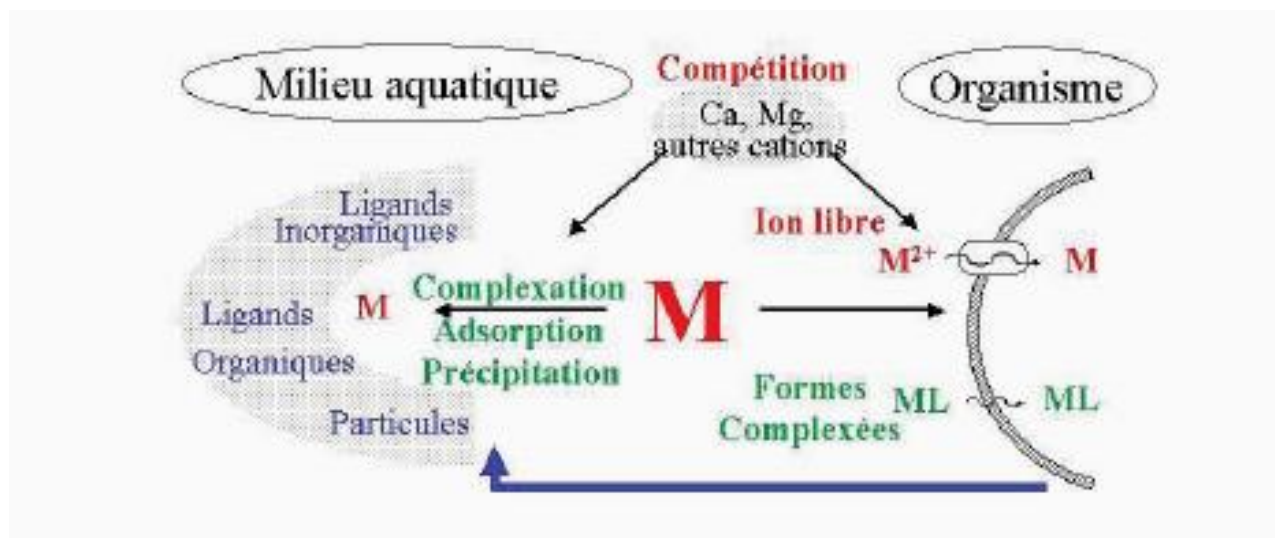
<sup>c</sup> Pollution Control Department (PCD), The Ministry of Natural Resources and Environment, Thailand.

## VI-2. Etude bibliographique

### VI-2.1. Comportement des métaux lourds dans l'environnement

Dans l'eau, les métaux lourds sont présents sous forme hydratée ( $M^{2+}$ ), complexée par des ligands organiques (acides fulviques et humiques) ou inorganiques ou sont adsorbés sur des particules (Figure VI-1).

Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (pH, potentiel redox, lumière, température, dureté, force ionique, teneur en ligands organiques et inorganiques...) agissent sur le degré de dissociation entre les formes complexées et ioniques. La complexation avec des ligands organiques et minéraux ainsi que la compétition avec d'autres cations divalents ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) influencent notamment le devenir des métaux (Figure VI-1) [Gilbin, 2002 ; Tessier et Turner, 1995]. De surcroît, le ruissellement peut également être responsable de la dissolution et de la mise en suspension de cristaux précipités, du transport de la forme dissoute présente dans la lame d'eau, du métal adsorbé sur les particules de sol érodées ainsi que de leur désorption. La majeure partie des métaux lourds rejetés dans l'eau se retrouve sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber sur la matière organique, les argiles et sur les oxydes et hydroxydes de manganèse et de fer [Stumm et Morgan, 1996 ; Stoeppler, 1992 ; Rejsek, 2002]. D'ailleurs, une quantité importante des métaux présents dans les eaux de surface se retrouve et s'accumule finalement dans les sédiments des rivières, des estuaires et des zones côtières où ces métaux se lient à des ligands inorganiques et organiques, réduisant ainsi leur mobilité et biodisponibilité. Néanmoins, un relargage ultérieur des métaux reste possible depuis les sédiments contaminés en fonction des conditions physico-chimiques du milieu [Stoeppler, 1992 ; Apte et Batley, 1995]. Par exemple, dans les sols, le zinc et le cuivre s'accumulent en surface sous des formes stables par adsorption sur la matière organique et migrent peu en profondeur. Leur comportement dans le sol est fortement dépendant du pH, du potentiel redox du sol, de sa capacité d'échange cationique, de la nature, distribution et vitesse de décomposition de la matière organique, de la présence d'oxydes, des proportions en sables, limons et argiles [Tessier et Turner, 1995].



**Figure VI-1:** Interactions subies par les métaux lourds au cours de leur transport en milieu aquatique [Gilbin, 2002 adapté de Turner et Tessier, 1995].

## VI-2.2. Procédés de transfert liquide-solide

Ces procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisée vers une phase solide. La récupération finale du métal implique alors des opérations parfois complexes de décantation, flottation et filtration. D'une façon générale, ces procédés de transfert liquide-solide sont relativement mal adaptés à un recyclage continu des métaux, mais ils ont, par contre, l'avantage d'être assez simples à conduire [Tünay *et al.*, 1994].

Les travaux actuels visent à étendre leurs possibilités vers les concentrations résiduelles en métaux les plus faibles possibles de façon à satisfaire les spécifications d'épuration des eaux usées de plus en plus exigeantes.

## VI-2.3. Précipitation aux hydroxydes

La précipitation consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide tels que la filtration, la sédimentation ou encore la flottation [Kurniawan, 2002 ; Charentanyarak, 1999 ; Papadopoulos *et al.*, 2004]. Cette opération implique toujours l'ajout d'un réactif de précipitation réalisant la transformation chimique souhaitée. La

précipitation est depuis longtemps utilisée pour le traitement des solutions fortement chargées en métaux.

L'ajustement de pH aux conditions basiques est le paramètre principal qui améliore de manière significative l'élimination des métaux lourds par la précipitation chimique [Andrus, 2000]. En raison de sa disponibilité dans la plupart des pays, l'hydroxyde de calcium ou chaux est généralement utilisé comme un agent de précipitation. D'autres avantages de la précipitation par la chaux est la simplicité du processus et le besoin en équipement peu coûteux [Lefers *et al.*, 1987 ; Benefield et Morgan, 1999].

La précipitation par la chaux a été utilisée dans les travaux de Chareerntanyarak (1999) pour l'élimination des métaux lourds tels que des cations de Zn(II), de Cd(II) et de Mn(II) avec une concentration initiale en métal de 450, 150 et 1085 mg/L respectivement. Malgré la variation de leur concentration initiale, une élimination presque complète a été réalisée pour tous les métaux à pH 11.

Après l'ajustement de pH aux conditions basiques, les ions métalliques dissous sont convertis en phase solide insoluble par l'intermédiaire d'une réaction chimique avec un agent de précipitation tel que la chaux [Wang *et al.*, 2005a]. Typiquement, le métal est précipité de la solution sous forme d'hydroxyde [Tünay, 2003]. Le mécanisme d'enlèvement du métal lourd par précipitation chimique est présenté par l'équation (VI-1) [Wang *et al.*, 2005b] :



Où le  $M^{2+}$  et  $OH^{-}$  représentent les ions métalliques dissous et le précipitant respectivement, alors que  $M(OH)_2$  est l'hydroxyde insoluble du métal. Dans la pratique, le phénomène est beaucoup plus complexe et des écarts très importants peuvent être observés entre la réalité industrielle et les estimations. Le pH de précipitation maximale de tous les métaux ne coïncidant pas. On est contraint de rechercher une zone optimale du pH réactionnel qui peut évoluer de 7 à 11 suivant les valeurs minimales recherchées pour l'élimination des métaux les plus nuisibles [Boegilin, 2008]. Aux pHs très élevés, les hydroxydes métalliques se comportent comme des acides et se dissocient en ions  $MO^{-}$ . Ceci se traduit, pour ces métaux, par des gammes optimales de pH qui peuvent différer assez fortement d'un métal à l'autre. Pour cela, on procède à plusieurs précipitations successives, à des pH échelonnés, en vue d'une récupération sélective des différents métaux [Boeglin, 2008]. De plus, ces équilibres de solubilité peuvent être déplacés par la présence d'agents complexants tels que  $NH_4^{+}$  et  $CN^{-}$  que l'on retrouve dans les bains de traitement de surface. La présence de ces complexants requiert alors un traitement préliminaire visant à en réduire la quantité.

## VI-3. Matériel et méthodes

### VI-3.1. Préparation des solutions

Les solutions de cuivre, zinc, plomb et fer sont préparées dans de l'eau distillée à 200 mg/L. Les solutions métalliques utilisées dans ce chapitre sont préparées à partir de :

- chlorure de plomb (II) ( $\text{PbCl}_2$ ),
- chlorure de zinc (II) ( $\text{ZnCl}_2$ ),
- sulfate de cuivre (II) ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ),
- sulfate de fer (II) ( $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ).

La chaux utilisée est le sous-produit de la fabrication d'acétylène de l'ENGI. Elle est introduite dans les solutions à traiter sous forme de poudre après un long séchage à 105°C.

### VI-3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'un réacteur agité de 500 mL de capacité. L'agitation du réacteur est réalisée grâce à un agitateur mécanique Janke & Kunkel RW20 équipé d'une tige d'agitation avec propulseur à quatre lames inclinées à 45°. Le pH est mesuré par un pH-mètre Methrom.

Tous les essais ont été réalisés sous agitation à 200 tr/min pendant 5 min. La régulation du pH est faite par ajout de la quantité nécessaire de chaux résiduaire. Un temps de décantation de 30 min a été choisi avant que le surnageant de chaque récipient soit recueilli et filtré à travers des filtres Whatman de 0,45  $\mu\text{m}$ . Plusieurs dilutions sont faites afin de pouvoir déterminer la concentration résiduelle du métal par spectroscopie d'absorption atomique.

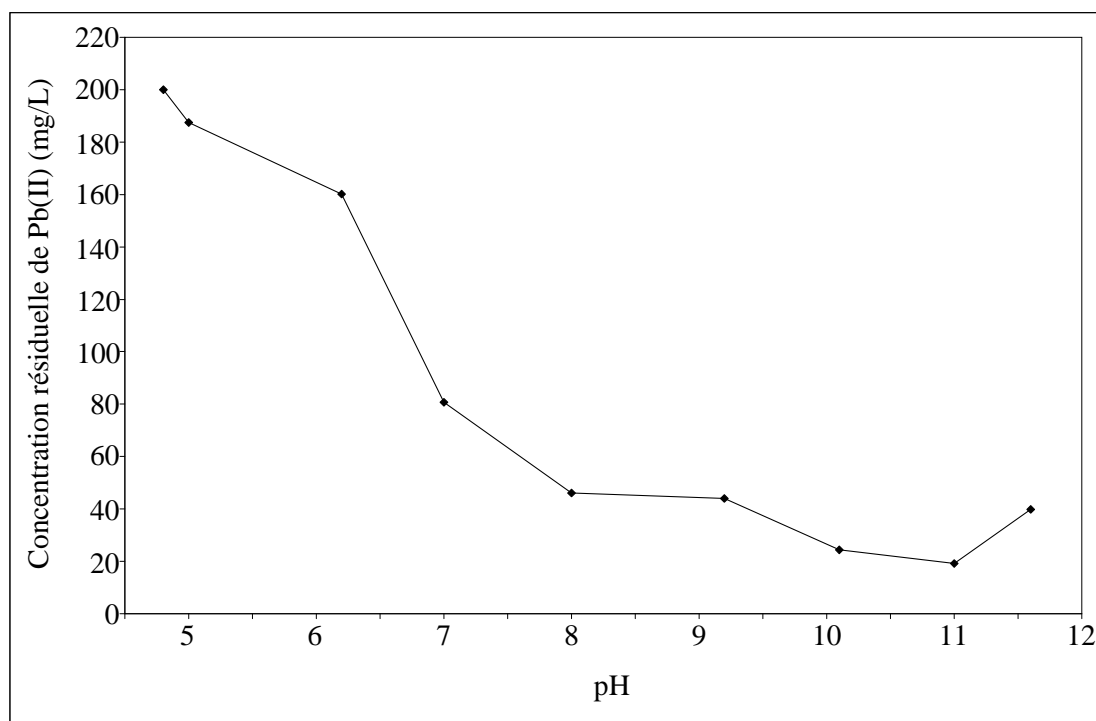
### VI-3.3. Technique analytique

Les concentrations résiduelles des métaux ont été analysées par un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin-Elmer A310 assisté par ordinateur. Les courbes d'étalonnage des différents métaux ont été tracées à des longueurs d'onde de 283,3 nm pour le plomb, 213,9 nm pour le zinc, 324,8 nm pour le cuivre et 248,3 nm pour le fer.

## VI-4. Résultats et discussion

Les Figures VI-2 à VI-5 illustrent les résultats de l'enlèvement du Pb(II), Zn(II), Cu(II) et Fe(II) par la chaux résiduaire de l'ENGI. La Figure VI-6 donne les quantités de plomb, de zinc, de cuivre et de fer éliminées par précipitation en fonction du pH.

Il ressort des résultats des Figures VI-2 à VI-6 que le plomb, le zinc, le cuivre et le fer ont sensiblement le même mode de précipitation, puisque les formes des courbes sont très semblables. Il semble que ces métaux s'insolubilisent et précipitent sous forme d'hydroxyde de métal [Carmeuse 2 ; Degrémont, 1989 ; Fabiani, 1989 ; Lhoist 2 ; Masschelein, 1999 ; Tucker, 1992].



**Figure VI-2 :** Elimination de Pb(II) en fonction du pH.

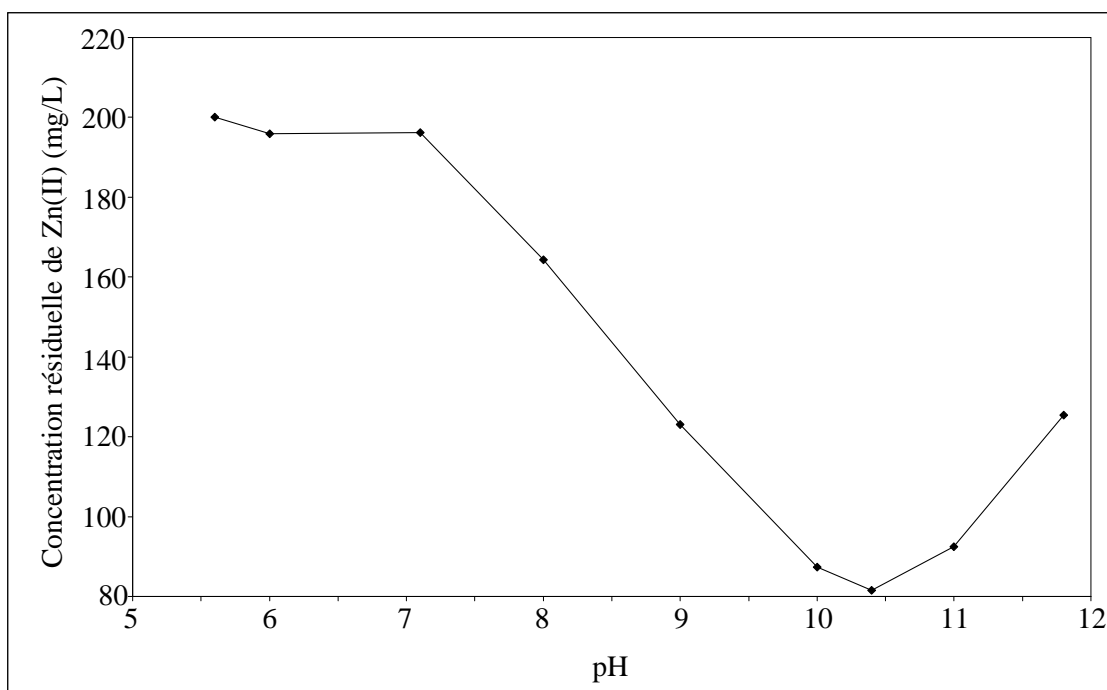


Figure VI-3 : Elimination de Zn(II) en fonction du pH.

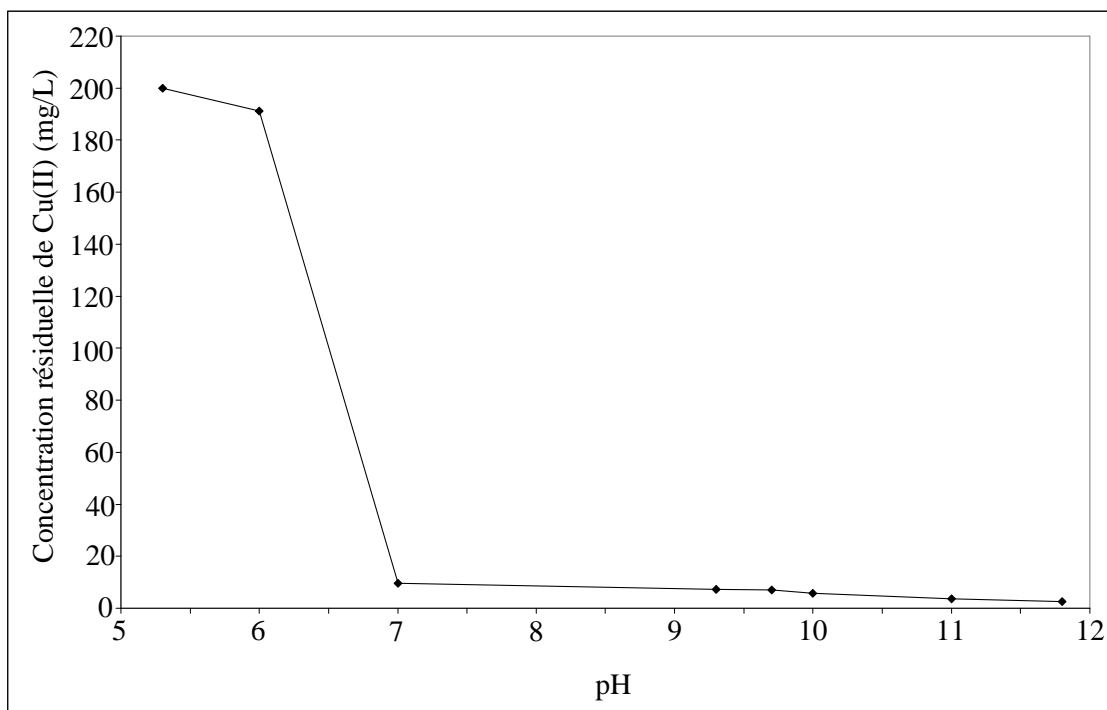


Figure VI-4 : Elimination de Cu(II) en fonction du pH.

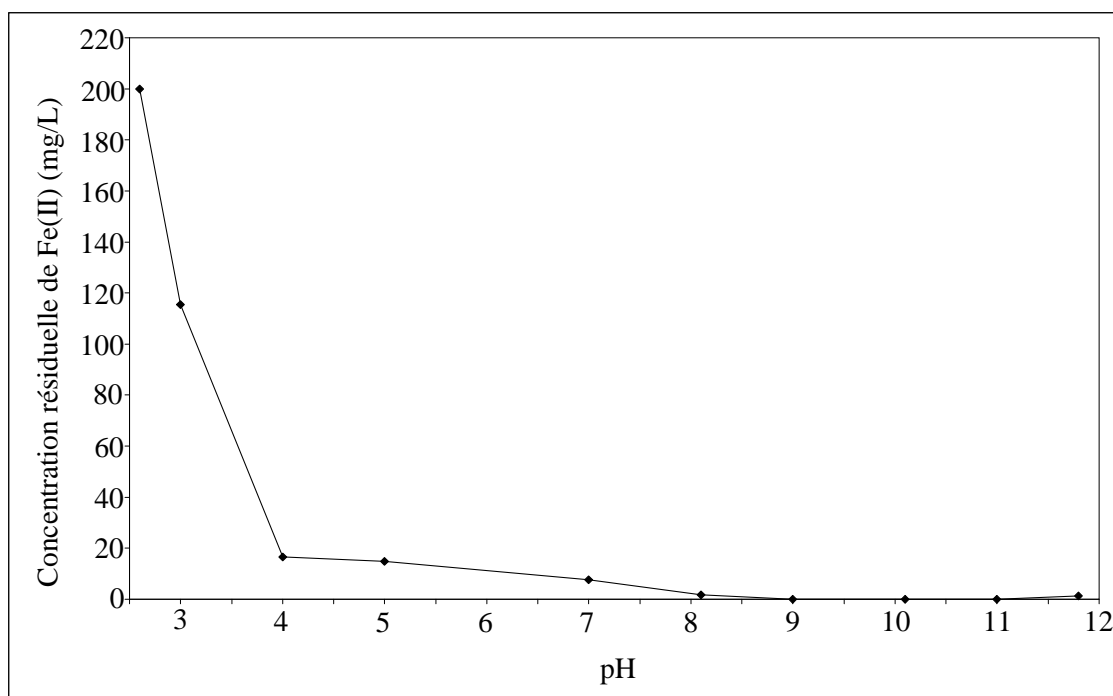


Figure VI-5 : Elimination de Fe(II) en fonction du pH.

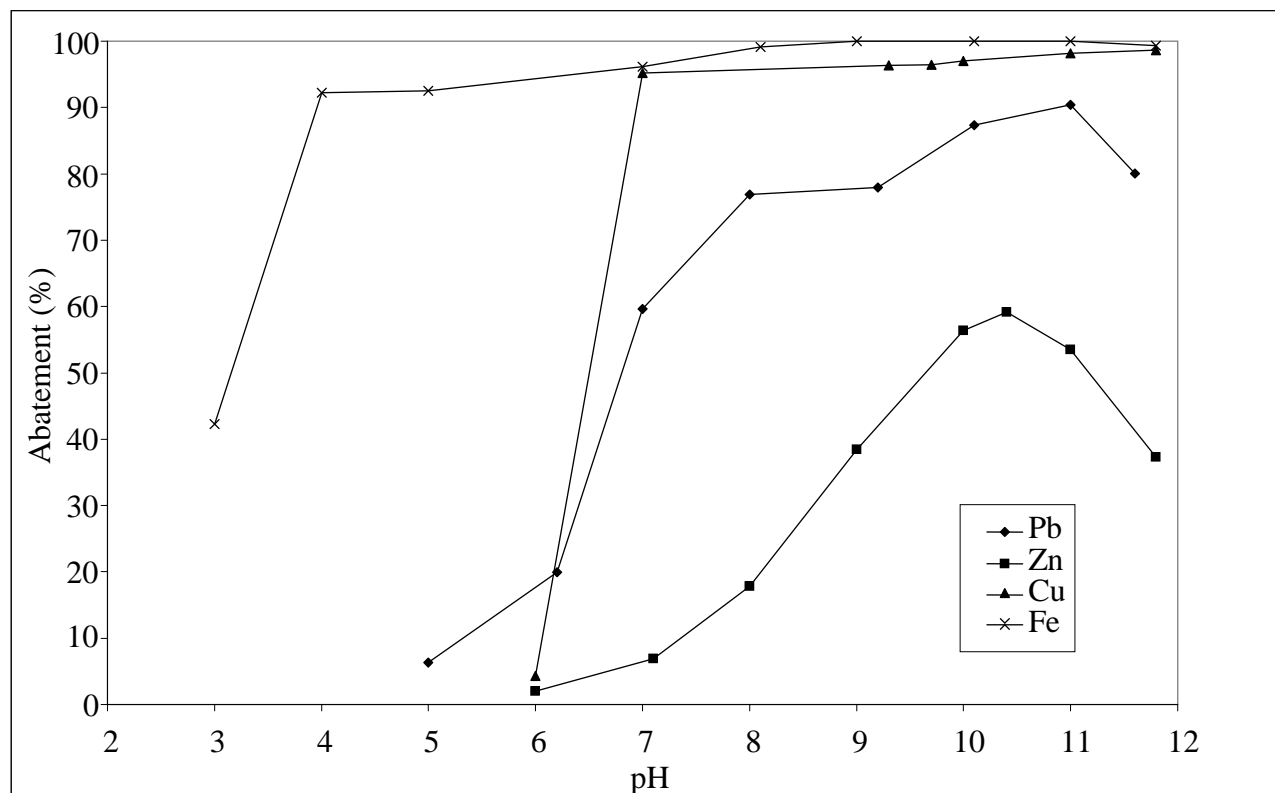


Figure VI-6 : Précipitation chimique des métaux par la chaux résiduaire.

La courbe donnant l'évolution du pourcentage d'élimination du zinc en fonction du pH présente un maximum pour un pH de 10,4. L'efficacité de l'élimination du zinc par précipitation chimique à la chaux est plus faible par rapport aux autres métaux. L'évolution de la précipitation du plomb avec le pH présente aussi un maximum pour un pH de 11. Il n'en est pas de même pour le cuivre, l'élimination de ce métal augmente avec l'accroissement du pH pour toute la gamme étudiée. L'évolution du pourcentage d'abattement du fer augmente avec l'augmentation du pH dans l'intervalle 3 à 11. La légère diminution de la précipitation de ce métal pour un pH de 11,8 est due à la formation de l'anion  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  en équilibre avec le précipité amorphe ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

Les optimaux d'élimination du zinc et du plomb sont de 59,20 et 90,44 % respectivement. Ces optimaux correspondent à des pH de 10,4 pour le zinc et de 11 pour le plomb. Pour le cas du cuivre, les pH optimaux n'ont pu être observés. L'élimination du métal croît avec le pH. Un abattement total (100%) du fer est observé pour une plage étroite de pH 9 à 11.

Une meilleure élimination des métaux est observée pour des pH de 10 à 11 pour le zinc, de 9,2 à 11,6 pour le plomb, de 4 à 11,8 pour le fer et de 7 à 11,8 pour le cuivre.

## **VI-5. Conclusion**

L'étude de l'élimination des métaux par précipitation chimique par addition de la chaux résiduaire de l'ENGI, menée en réacteur fermé, a permis de déterminer les plages de meilleur pH de précipitation.

Les optimaux d'abattement du plomb, du zinc, du cuivre et du fer sont de 90,44, 59,20, 98,67 et 100 % respectivement. Ces optimaux correspondent à des pH de 11 pour le plomb, 10,4 pour le zinc, 11,8 pour le cuivre et 9 à 11 pour le fer.

Les zones optimales de pH pour précipiter le plomb, le zinc, le cuivre et le fer sont de 9,2 à 11, 10 à 11, 7 à 11,8 et 4 à 11,8 respectivement.

Finalement, nous pensons avoir mis en évidence les performances que l'on peut attendre de l'utilisation de la chaux, sous-produit de la fabrication d'acétylène, pour l'élimination par précipitation chimique des métaux lourds.

## **Conclusion générale**

Le procédé utilisé, à l'Entreprise Nationale des Gaz Industriels de Annaba (ENGI), pour la fabrication de l'acétylène conduit à la production en parallèle de la chaux sous forme de lait de chaux. Ce résidu, sans valeur marchande, pose des problèmes de mise en décharge ou de stockage à long terme. Le rejet de cette chaux résiduaire a conduit à des catastrophes affectant le sol, l'eau, la faune et la flore. En partant de ce cas industriel, l'objectif de ce travail était de valoriser ce sous-produit dans le domaine du traitement des eaux.

Dans un premier temps, nous avons procédé à l'étude des principales caractéristiques de la chaux résiduaire. De cette étude, il en ressort que les particules de chaux sont extrêmement fine (la taille moyenne des particules est de 118  $\mu\text{m}$ ). Le diamètre effectif et le coefficient d'uniformité des particules sont  $D_E = 75 \mu\text{m}$  et  $C_U = 2,1$  respectivement. Les analyses chimique et par diffraction des rayons X indiquent que la chaux résiduaire est similaire à la chaux utilisée industriellement, à l'exception de la présence de carbone dans la chaux résiduaire. Aussi, les analyses morphologique et chimique élémentaire par microscopie électronique à balayage et EDS ont montré que les particules de chaux résiduaire ne diffèrent de celles de la chaux industrielle que par la présence de carbone. La chaux résiduaire présente une teneur en matières sèches de 15,36%, une pureté moyenne de 67,03%, une très bonne réactivité chimique, une excellente activité chimique et une vitesse de sédimentation élevée. Ces résultats montrent que les caractéristiques de la chaux résiduaire de l'ENGI sont similaires à celles des chaux de bonne qualité. En se basant sur les résultats obtenus, il en ressort que la chaux résiduaire est susceptible d'être utilisée dans le traitement des eaux.

La chaux résiduaire est jugée comme efficace pour le traitement des eaux usées de la ville de Annaba pour une dose optimale de 850 mg/L. L'efficacité de l'élimination de la turbidité, des MES, de la DCO et de la  $\text{DBO}_5$  est de 96, 98,2, 90 et 84,5% respectivement. La turbidité résiduelle de l'effluent traité est de 4,5 NTU avec un total de bactéries résiduelles de 68 CFU/mL. Les normes Algériennes de qualité des effluents pour les MES et la DCO ont été atteints après le traitement. Toutefois, la  $\text{DBO}_5$ , le nombre de bactéries et le pH sont élevées, ce qui nécessite un ajustement du pH et un traitement secondaire de l'effluent d'eaux usées de la ville de Annaba.

Les essais de décarbonatation par la chaux résiduaire menés en présence de semence de  $\text{CaCO}_3$  en utilisant des doses croissantes de chaux révèlent que le TH, le  $\text{TH}_{\text{Ca}}$ , le TAC et la conductivité présentent des minimaux marqués qui coïncident avec la même dose optimale de chaux qui est de 125 mg/L.

L'étude de l'élimination des métaux par précipitation chimique à la chaux résiduaire a permis de déterminer les plages de meilleur pH de précipitation. Ainsi, les optimaux d'abattement du plomb, du zinc, du cuivre et du fer sont de 90,44, 59,20, 98,67 et 100% respectivement. Ces optimaux correspondent à des pH de 11 pour le plomb, 10,4 pour le zinc, 11,8 pour le cuivre et 9 à 11 pour le fer.

Enfin, nous pensons avoir mis en évidence les performances que l'on peut attendre de l'utilisation de la chaux résiduaire, sous-produit de la fabrication d'acétylène, dans l'épuration des usées urbaines de la ville de Annaba, la décarbonatation et la précipitation des métaux.

Puisque la chaux résiduaire de l'ENGI de Annaba présente d'excellentes performances dans l'épuration des eaux usées, la décarbonatation et l'élimination des métaux, il serait intéressant et nécessaire d'étudier les possibilités d'utiliser ce sous-produit dans d'autres phases du traitement des eaux, dans le traitement des gaz de fumées, dans la stabilisation et la valorisation des boues ainsi que dans d'autres domaines.

## Références bibliographiques

### A

Achour, S. (1997). Optimisation des étapes de clarification au cours du traitement des eaux de surface algériennes, *Tribune de l'eau*, Vol.47, N°587/3, pp.35-39.

Afnor. (1994). Recueil des normes françaises, *Qualité de l'eau*. Edition Afnor.

Aggelakopoulou, E., Bakolas, A., Moropoulou, A. (2011). Properties of lime–metakolin mortars for the restoration of historic masonries, *Applied Clay Science*, Vol.53, N°1, pp.15-19.

Ahmad, A.L., Wong, S.S., Teng, T.T., Zuhairi, A. (2007). Optimization of coagulation–flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.145, N° 1–2, pp.162-168.

Akshaya, K.V., Rajesh, R.D., Puspendu, B. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environmental Management*, Vol.93, N°1, pp.154-168.

Aktas, E.S., Imre, S., Ersoy, L. (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater, *Water Research*, Vol.35, N°9, pp.2336–2340.

Al-Khaja, W.A., Madany, I.M., Al-Sayed, M.H., Darwish, A.A. (1992). drying shrinkage properties of cement mortars containing carbide lime waste, *Resources, conservation and recycling*, Vol.6, N°3, pp.179–190.

Al-Mutairi, N.Z., Hamoda, M.F., Al-Ghusain, I. (2004). Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant, *Bioresource Technology*, Vol. 95, N°2, pp.115–119.

Aloui, F., Kchaou, S., Sayadi, S. (2009). Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, N°1, pp.353-359.

Amirtharajah, A., O'Melia, C.R., in: W.F. Frederick (1990). *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, 4th edition, American Water Works Association, McGraw-Hill Inc., New York, pp.269–366.

Amirtharajah, A., Mills, P. (1982). Rapid mix design for mechanism of alum coagulation, *Journal of American Water Works Association*, April, 210-216.

Andrus, M.E. (2000). A review of metal precipitation chemicals for metal-finishing applications, *Metal Finishing*, Vol.98, N°11, pp.20-23.

Apte, S., Batley, G.E. (1995). Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters and sediments: non electrochemical approaches. In: *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Edited by A. Tessier and D.R. Turner. New York, John Wiley and Sons, pp.259-306.

APHA (American Public Health Association), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), Standard methods for the examination of water and wastewater, twenty-first ed, 2005, Washington, D.C.

Ayoub, G.M., Hamzeh, A., Semerjian, L. (2011). Post treatment of tannery wastewater using lime/bittern coagulation and activated carbon adsorption, *Desalination*, Vol.273, N°2-3, pp.359-365.

Aziz, H.A., Adlan, M.N, Ariffin, K.S. (2008). Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone, *Bioresource Technology*. Vol.99, N°6, pp.1578–1583.

## **B**

Baize, D. (2000). Teneurs totales en ‘métaux lourds’ dans les sols français. Résultats généraux du programme ASPITET, *Le courrier de l’environnement de l’INRA*, N°39, pp.12-23.

Baltpurvins, K.A., Burns, R.C., Lawrance, G.A. (1996). Heavy metals in wastewater: Modelling the hydroxide precipitation of copper(II) from wastewater using lime as the precipitant, *Waste Management*, Vol.16, N°8, pp.717-725.

Barakat, M.A., (2010). New trends in removing of heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, Vol.4, pp.361-377.

Barnes, D., Bliss, P.J., Gould, B.W., Vallentine, H.R. (1986). *Water and Wastewater Engineering Systems*. Longman Scientific and Technical, UK.

Bechoux, E. (1999). La production de chaux - principales caractéristiques, *Tribune de l'eau*, Vol .52, N°597/1. Janvier- Février. pp.3-9.

Bechoux, E. (1993). Technique de dosage en continu de la chaux applicables au traitement des eaux usées. *Tribune de l'eau*, Vol. 46, N°562/2. Mars- Avril. pp.29-38.

Benfield, L.D., Morgan J.M. (1999). Chemical precipitation, in: R.D. Letterman (Ed.). *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill Inc., NY, pp.10.1-10.57.

Berne, F. (1991). *Traitement des eaux : Epuration des eaux résiduaires de raffinage*, Editions Technip, 311p.

Boeglin, J.C. (2008). *Traitements Physico-Chimiques de la pollution soluble*, traité Environnement, *Techniques de l’Ingénieur*, G 1 271, pp.1-18.

Bontoux, J. (1993). Introduction à l’étude des eaux douces - eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson, *Qualité & santé*, Edition CEBEDOC - Editeur-Technique et documentation - Lavoisier, 2<sup>e</sup> édition, liège.

Bratby, J.R. (1981). Interpreting laboratory results for the design of rapid mixing and flocculation systems, *Journal of American Water Works Association*, Vol.73, N°6, pp.318-325.

Burget, L., Berce, J.C. (2005). Le tartre dans l'industrie, *l'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, N°281, aout-sept. pp.57-62.

## C

Cabrejas, P., Lefoulon, C., Lismonde, B. (1998). La question de la pollution par la chaux, *Spelunca*, N°71, 3<sup>e</sup> trimestre, pp. 44-45.

Camp, T.R. (1968). Floc volume concentration, *American Water Works Association. Journal*. Vol.60, N°6, pp.656-673.

Cardoso, F.A., Fernandes, H.C., Pileggi, R.G., Cincotto, M.A., John, V.M. (2009). Carbide lime and industrial hydrated lime characterization, *Powder Technology*. Vol.195, pp.143–149.

Cardot, C. (1999). Les traitements de l'eau : Procédés physico-chimiques et biologiques, *Ellipses Edition Marketing S.A.*

Carlos, E.S., Vítor, J.P.V., Cidália, M.S.B., Amit, B., Eva, K., Rui, A.R.B. (2012). Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chemical Engineering Journal*, Vol.183, pp.117-123.

Carmeuse 1. (2000). Chimie minérale, Belgique. 1 Vol., 20p.

Carmeuse 2. (2000). Les applications de la chaux dans la protection de l'environnement, Belgique.

Carmeuse 3. (2000). Aquacal : le lait de chaux prêt à l'emploi, Belgique.

Charentanyarak, L. (1999). Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Water Science and Technology*. Vol.39, N°10-11, pp.135-138.

Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., Tyrer, M. (2009). Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide, *Water Research*, Vol.43, N°10, pp.2605-2614.

Ching-Jey, K., Gary, A., Curtis, B. (1988). Factors affecting coagulation with aluminum sulfate-I, *Water Research*, Vol.22, N°7, pp.853–862.

Cochran, W.G., Cox, G.M. (1962). *Experimental Designs*. Wiley, New York.

Colin, F. (1976). Etude fondamentale de la coagulation et de la floculation de suspension, *Documents IRCHA*, p 56.

Couffin, N., Hort, C., Moulin, P., Praderie, M., Rola, M., Roques, H. (1996). Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, 5<sup>e</sup> partie : Entartrage et charge superficielle des cristaux. *Tribune de l'eau*. Vol.49, N°582, pp.57-69.

Couffin N., Dedieu, L., Martin-Domonguez, A., Roques, H. (1995). Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, 3<sup>ème</sup> partie : Evaluation du risque d'entartrage par la méthode du pH critique, *Tribune de l'eau*, Vol.48, N°577/5, pp.3-12.

Couturier, J.P. (1986). Comment fabrique-t-on le carbure de calcium ? *Revue trimestrielle des spéléologues du grand sud-ouest*, N°37, septembre, pp.17-20.

## **D**

Dedieu, L., Hort, C., Martin-dominguez, A., Rola, M., Roques, H. (1994). Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1<sup>ère</sup> partie : Généralités et méthode d'étude L.C.G.E, *Tribune de l'eau*, Vol.47, N°571/6, sept.-oct. pp.3-19.

Degrémont (1989). Mémento technique de l'eau, 9<sup>e</sup> édition, pp.146-151.

Dejardins, R. (1990). Le traitement des eaux, *Editions de l'école polytechnique de Montréal*, 2<sup>e</sup> édition, Montréal.

Delire, C., Mouyart, M. (2003). Station de traitement de pic au vent décarbonatation en lit fluidise, *Tribune de l'eau*, N°625/5, sept-oct. pp.21-26.

Delire, C., Borzyk, W., Simonens, F., Mouyart, M. (1999). Décarbonatation en lit fluidisé, *Tribune de l'eau*, N°600-601/4-5, juillet-aout & sept-oct. pp.28-28.

Desportes, B. (1972). Du carbure de calcium, de l'acétylène et de la lampe à carbure, *SCV Activités*, N°26, pp.35-38.

Dore, M. (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux, *Editions Technique et Documentation-Lavoisier*, Paris.

## **E**

Ebeling, J.M., Sibrell, P.L., Ogden, S.R., Summerfelt, S.T. (2003). Evaluation of chemical coagulation–flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge *Aquacultural Engineering*, Vol.29, N°1-2, pp.23-42.

Edeline, F. (1992). L'épuration physico-chimique des eaux – Théorie et technologie, *Edition CEBEDOC – Editeur -Technique et documentation - Lavoisier*, 2<sup>e</sup> édition, liège.

Elfil, H., Martin-dominguez, A. Roques, H. (1998). Contribution a l'étude des phénomènes d'entartrage. 9<sup>ème</sup> partie : étude des conductions de germination a 30 °C de température, *Tribune de l'eau*, Vol.51, N°592/2, juillet-aout. pp.37-62.

ENGI. Manuel Opérateur de l'unité Acétylène, ENGI. Annaba.

EPD. (2005). Environmental Protection Department, Hong Kong, Technical memorandum standards for effluents discharged into drainage and sewerage systems, inland and coastal water.

**F**

Fabiani, C. (1989). Metal removal from aqueous wastes by means of membrane hybrid processes, *Récents Progrès en Génie des Procédés*. Vol.4, pp.211-216.

Fang, M., Wong, J.W.C. (1999). Effects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting, *Environmental Pollution*, Vol.106, N°1, pp.83-89.

Foyen, J. (1993). Technique de traitement de l'eau : indice sur la dégradation des matériaux. Coagulation-floculation, décontraction à la chaux, échangeurs d'ions, *Brochure du conservatoire National des Arts et Métiers*, France.

Franceschi, M., Girou A., Carro-Diaz, A.M., Maurette, M.T., Puech-Costes, E. (2002). Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method, *Water Research*, Vol.36, N°14, pp.3561-3572.

Francoise, R. J., Van Haute, A. A. and Winderichx, N. (1982). Influence of process parameters on flocculation and floc characteristics, *Proc. Wat Filtration*, Belgium, Antwerp, April. K.V.I.V.

Fransolet, G., Genot, J. (1999). L'utilisation de la chaux dans la déshydratation et la stabilisation des boues issues des stations de traitement d'eau potable, *Tribune de l'eau*. Vol.52, N°597/1. Janvier-Février. pp.27-35.

**G**

Gache, N., Gal, J.Y. (1998). Mécanismes de formation du tartre : 1. sur l'existence du complexe non chargé  $\text{CaCO}_3^\circ$ , *Tribune de l'eau*, vol. 51, N°596/6, novembre.-décembre. pp.3-16.

Gaid, K., Philipot, J.M., Water, V., Goguel, F. (2005). Le procédé ACTINA : la décarbonatation catalytique appliquée aux eaux potables et aux eaux industrielles, *l'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, N°281, avril. pp.57-62.

Gaid, K., Ravarini, P., Pillot, J.P. (1998). L'usine d'eau potable de Chamblan, *l'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, N°215, octobre. pp.111-114.

Gaudreault, R., Ven, T.G.M, Whitehead, M.A. (2005). Mechanisms of flocculation with poly(ethylene oxide) and novel cofactors, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.268, N°1-3, pp.131-146.

Gilbin, R. (2002). Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires - Spéciation, Biodisponibilité et Toxicité, *Thèse des Universités de Montpellier I et de Genève (Suisse)*. 192 pp.

Gout, J.L., (1993). 1893: Découverte du procédé de fabrication du carbure de calcium. -Propriétés chimiques de l'acétylène. -Propriétés physiques de l'acétylène. -Fabrication industrielle du carbure. - La lampe Gossart et Chevalier. -La bavure cavernicole, N°19, 15 mars, pp.5-8.

Grabow, W.O.K., Nora, A., Grabow and Burger, J.S. (1969). The bactericidal effect of lime flocculation/flotation as a primary unit process in a multiple system for the advanced purification of sewage works effluent, *Water Research*, Vol.3, pp.943-953.

Greenwald, I. (1941). The dissociation of calcium and magnésium carbonate and bicarbonates, *Journal of Biological Chemistry*, Vol.141. pp.789-794.

Guérin, H. (1968). Acétylène, *Encyclopedia Universalis*, Vol.1, pp 127-131.

Guibal, E. (2006). Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan), *Reactive & Functional Polymers*, Vol.67, N°1, pp.33-42.

## **H**

Hamdaoui, O., Ouchefoun, M., Zerdaoui, M. (1999). Sur la décarbonatation par la chaux des eaux de surface, *Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé*. Vol.4. N°1. pp.53-65.

Hamdaoui, O. (1997). Etude, Traitement et conditionnement des eaux industrielles destinées au circuit de refroidissement des cheminées de l'aciérie à oxygène N°1, SIDER – Annaba, *Thèse de Magister*, 1 Vol. 211p.

Harrelkas, F., Azizi. A., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Pons, M.N. (2009). Treatment of textile dye effluents using coagulation–flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon, *Desalination*, Vol.235, N°1-3, pp.330-339.

Haydar, S., Aziz, J.A. (2009). Characterization and treatability studies of tannery wastewater using chemically enhanced primary treatment (CEPT)—A case study of Saddiq Leather Works, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.163, N°2-3, pp.1076-1083.

Hologado, M.J., Rives, V., San Román, S., Mater J. (1992). Acetylene manufacturing: a route to supports for methane oxidative coupling catalysts, *Journal of Materials Science Letters*, Vol.11, N°24, pp.1708–1710.

Hort, C., Martin-domínguez, A., Rola, M., Roques, H. (1998). Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 8<sup>ème</sup> partie : Influence des matières en suspension, *Tribune de l'eau*, Vol.592, N°2, mars.-avril. pp.45-60.

Hort, C., Martin-domínguez, A., Rola, M., Roques, H. (1995). Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 4<sup>ème</sup> partie : Etude de l'étape de germination, *Tribune de l'eau*, Vol.48, N°578/6, nov.-déc. pp.3-27.

Hower, J.C., Graham, U.M., Wong, A.S. (1998). Influence of flue–gas desulfurization systems on coal combustion by-product quality at Kentucky power stations burning high-sulfur coal *Waste Management & Research*. Vol.17, N°8, pp.523–533.

Hue, R. (2001). Le point sur la normalisation appliquée aux produits de traitement des eaux destinées la consommation humaine, *L'eau, l'industrie, les nuisances*, N°244, Août-Sept, pp.61-62.

**I**

Izaguirre, A., Lanas, J., Álvarez, J.I. (2011). Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents, *Cement and Concrete Composites*, Vol.33, N°2, pp.309-318.

**J**

James, M.E., Philip, L.S., Sarah, R.O., Steven, T.S. (2003). Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge, *Aquacultural Engineering*, Vol.29, N°1-2, pp.23-42.

Julien, F., Gueroux, B., Mazet, M. (1994). Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique préformés, *Water Research*, Vol.28. N°12, pp.2567-2574.

**K**

Kamgaing, T., Dorange, G. (2005). Une autre façon de traiter les eaux dures ferrugineuses ou manganifères des nappes calcaires, *Tribune de l'eau*, Vol.635, N°3. pp.19-26.

Kawamura S. (1976). Considération on improving flocculation, *Journal American Water Works Association*. Vol.68, pp.328–336.

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S. (2006). Physico-Chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, Vol.118, pp.83-98.

Kurniawan, T.A. (2002). A research study on Cr(VI) removal from electroplating wastewater using chemically modified low-cost adsorbents and commercial activated carbon, *Sirindhorn International Institute of Technology (SIIT)*, Thammasat University, Pathumthani, ISBN 974-570-828-3 (Master thesis).

**L**

Labanda, J., Liorens, J. (2008). Wool scouring waste treatment by a combination of coagulation-flocculation process and membrane separation technology, *Chemical Engineering and Processing*, Vol.47, N°7, pp.1061–1068.

Lee, M., Paik, I.S., Kim, I., Kang, H., Lee, S. (2007). Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate *Journal of Hazardous Materials*, Vol.144, N°1-2, pp.208-214.

Leentvaar, J., Werumeus Buning, W.G., Koppers, H.M.M. (1978). Physico-chemical treatment of municipal wastewater coagulation-flocculation, *Water Research*, Vol.12, pp.35-40.

Lefers, J.B., Van Den Broeke, W.F., Venderbosch, H.W., De Niet, J., Kettlari, A. (1987). Heavy metal removal from waste water from wet lime (stone)-gypsum flue gas desulfurization plants, *Water Research*, Vol.21, N°11, pp.1345-1354.

Leroy P. (1994). Mécanisme de la précipitation du carbonate de calcium, *Tribune de l'eau*, Vol.47, N°567/7, jan,-fév. pp.37-42.

Letterman, R.D., Quon J.K., Gemmel R.S. (1973). Influence of rapid mix parameters on flocculation, *Journal American Water Works Association*, Vol.65, pp.716-725.

Lhoist 1. La chaux dans le traitement des gaz de fumées Belgique.

Lhoist 2. La chaux dans l'épuration des eaux. Belgique.

Lhoist 3. La chaux dans la stabilisation et la valorisation des boues, Belgique.

Lididif, N.N. (1977). Chimie et technologie de la synthèse organique de base et pétrochimique, Tome 1, MIR, Mousco (Livre en Arabe), pp. 126-137.

Lim, S., Jeon, W., Lee, J., Lee, K., Kim, N., (2002). Engineering properties of water/wastewater-treatment sludge modified by hydrated lime, fly ash and loess. *Water Research*. Vol.36, pp.4177-4184.

Lurie, M., Rebhun, M. (1997). Effect of properties of polyelectrolytes on their interaction with particulates and soluble organics, *Water Sciences and Technology*. Vol.36, N°4, pp.93-101.

## M

Manikavasagam, K., Nishant, D., Pradyumna, P., Tapas, N. (2008). Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation-flocculation process as pretreatment, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.154, N°1-3, pp.721-730.

Maon-lela, J.C. (1999). Préparation et mise en œuvre des laits de chaux sur site d'utilisation. *Tribune de l'eau*, Vol 52, N°597/1. Janvier- Février. pp.13-20.

Martin, W.A., Larson, S.L., Nestler, C.C., Fabian, G., Connor, G.O., Felt, D.R. (2012). Hydrated lime for metals immobilization and explosives transformation: Treatability study, *Journal of Hazardous Materials* Vol.215-216, pp.280-286.

Masschelein, W.J. (1999). Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Editeur : Cebedoc.

Masschelein, W.J. (1993). Traitements physico-chimiques des eaux usées, *Tribune de l'Eau*. Vol.46. N°562, pp.34-41.

Meinck, F., Stooff, H., Kohlschutter, H. (1977). Les eaux résiduaires industrielles, *Masson*, 2<sup>e</sup> éditions, pp.332-334.

Mhaisalker, V.A., Paramasivam, R., Bhole, A.G. (1991). Optimising physical parameters of rapid mix design for coagulation-flocculation of turbid waters; *Water Research*, Vol.25, N°1, pp.43-52.

Moisse, R. (1999). La chaux et les marbres de filtration dans la minéralisation de l'eau, *Tribune de l'eau*, Vol 52, N° 597/1. pp.21-27.

Moosvi, S., Madamwar, D. (2007). An integrated process for the treatment of CETP wastewater using coagulation, anaerobic and aerobic process, *Bioresource Technology*, Vol.98, N°17, pp.3384-3392.

Mollah, M.Y., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L. (2001). Epuration physico-chimique des rejets liquides de l'industrie textile (zone industrielle d'el jadida-maroc), *Hazard Mater*, Vol.84, pp.29-41.

MSDS (Calcium hydroxide, Material Safety Data Sheet). Airgas, USA, 1999.

MSDS (Calcium hydroxide, Material Safety Data Sheet). Praxair, Canada, 2001.

## N

Netter, C. (1998). Détermination automatisée de la DBO<sub>5</sub> : validation de la mesure d'oxygène dissous en flacon ouvert, *l'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, Vol.216, pp.40-42.

Ngah, W.W.S., Hanafiah, M.A.K.M., (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresour Technology*, Vol.99, pp.3935-3948.

## O

OJRA (Official Journal of People's Democratic Republic of Algeria), Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006, N°26, pp 4-9, Dimanche 24 Rabie El Aouel 1427 Correspondant au 23 avril 2006.

Ortegat, B. (1999). Caractéristiques des laits de chaux prêts à l'emploi, *Tribune de l'eau*, Vol.52, N°597/1. pp.2-35.

Ortegat, B. (1993). Le lait de chaux prêt à l'emploi, *Tribune de l'eau*, Vol.46, N° 562/2. pp.13-15.

Ovenden, C., Xiao, H. (2002). Flocculation behaviour and mechanisms of cationic inorganic microparticle/polymer systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.197, N°1-3, pp.225-234.

## P

Papadopoulos, A., Fatta, D., Parperis, K., Mentzis, A., Harambous, K.J., Loizidou M. (2004). Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods, *Separation and Purification Technology*, Vol.39 N°3, pp.181-188.

Perrotey, J. (1968). Calcium, *Encyclopedia Universalis*, Vol.3, 3<sup>e</sup> publication, octobre 1970, pp.752-753.

Permo, (1981). La pratique de l'eau. Usages domestiques collectifs et industriels. *Editions du Moniteur*, Paris.

Pétillot, F., (1995). La mesure ultrarapide de la DCO avec minéralisation par micro-ondes, *l'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, Vol.179, pp.60-62.

PCD. (2005). Pollution Control Department, Thai Ministry of Natural Resources and Environment, Water quality standards.

Prévost, C. (1968). Alcynes, *Encyclopedia Universalis*, Vol.1, pp.608-611.

## **R**

Rahni, M., Legube, B. (1996). Mécanisme de la précipitation de l'acide salicylique par coagulation par le fer ferrique, *Water Research*, Vol.30. N°5, pp.1149-1160.

Ramasamy, P., Periathamby, A., Ibrahim, S. (2002). Carbide sludge management in acetylene plants by using vacuum filtration, *Waste Management and Research*. Vol.20, N°6, pp.536-540.

Rejsek, F. (2002). Analyse des eaux - Aspects réglementaires et techniques. *Editions SCERN EDITEUR- Sciences et techniques de l'environnement - Biologie technique*, Bordeaux.

Renou, S., Poulain, S., Givaudan, J.G., Moulin, P. (2008). Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, Vol.313, N°1–2, pp.9-22.

Renou, S., Poulain, S., Givaudan, J.G., Moulin, P. (2009). Amelioration of ultrafiltration process by lime treatment: Case of landfill leachate, *Desalination*, Vol.249, N°1, pp.72-82.

Ricou, P. (1998). Procédés d'élimination d'ions métalliques sur cendres volantes de charbon et sur mélanges cendres/chaux, *Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes*, 301p.

Rodier, J. (1995). l'analyse de l'eau, 8<sup>e</sup> édition CEBEDOC, Liège.

Roques, H. (1990). Fondements Théoriques du traitement Chimique des eaux, *Editions Technique et documentation – Lavoisier*, Paris.

Rossini, M., Garcia, garrido, J., galluzzo, M. (1999). Optimization of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters, *Water Research*, Vol.33, N°8, pp.1817-1826.

## **S**

Salengros, P. (1998). Eaux naturelles, agressives ou incrustantes évaluations et graphisme, *Tribune de l'eau*, Vol.51, N°592/2, pp.45-60.

Salengros, P. (1996). Réflexions sur la détermination du T.A.C. des eaux naturelles, *Tribune du Cebedeau*, Vol.49, pp.43-47.

Santo, C.E., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Bhatnagar, A., Kumar, E., Boaventura, R.A.R. (2012). Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant, *Chemical Engineering Journal*, Vol.183, pp.117-123.

Sansalone, J.J., KIM, J.Y. (2008). Suspended particle destabilisation in retained urban stormwater as a function of coagulation dosage and redox conditions, *Water Research*, Vol.42. pp.909-922.

Scott, A., Wood, A. (2002). Pigments — making PCC from carbide lime waste, *Chemical Week*. Vol.164, N°36, pp28-34.

Stoepler, M. (1992). Hazardous Metals in the Environment. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. Amsterdam : Elsevier, pp177–230.

Stumm, W., Morgan, J. (1996). Aquatic Chemistry – Chemical equilibria and rates in natural waters. *Third Edition, John Wiley and Sons*, New York, 1022p.

Sukenik, A., Bilonvic, D., Shelef, G. (1988). Flocculation of Microalgae in Brackish and Sea Waters, *Bimass*. Vol.15, pp.187-199.

Suleyman, A., Muyibi, M., Lilian, M. (1995). Optimizing physical parametres affecting coagulation of turbid water with moringa oleifera seeds, *Water Research*, Vol.29, N°12, pp.2689-2695.

## **T**

Tadesse, I., Isoaho, S.A., Green, F.B., Puhakka, J.A.,( 2006). Lime enhanced chromium removal in advanced integrated wastewater pond system. *Bioresource Technology*, Vol.97, pp.529-534.

Tatsi, A.A., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Samara, P. (2003). Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates, *Chemosphere*. Vol.53, pp.737-744.

Tessier, A., Turner, D.R. (1995). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems, New York : John Wiley and Sons. 679p.

Thomazeau, R. (1981). Stations d'épuration. Eaux potables-Eaux usées, *Editions Technique et Documentation*, Paris.

Tucker, F. (1992). Removal of chromate from aqueous streams by ultrafiltration and precipitation. *Journal of American Chemical Society*, pp.84-89.

Tünay, O., Kabdasli, N.I. (1994). Hydroxide precipitation of complexed metals. *Water Research*, Vol.28, N°10, pp.2117-2124.

Tünay, O. (2003). Developments in the application of chemical technologies to wastewater treatment, *Water Science & Technology*, Vol.48, N°11/12, pp.43–52.

**V**

Vahedi, A., Gorczyca, B. (2001). Application of fractal dimensions to study the structure of flocs formed in lime softening process, *Water Research*, Vol.45, N° 2, pp.545-556.

Vandamme, D., Foubert, I., Fraeye, I., Meesschaert, B., Muylaert, K. (2012). Flocculation of *Chlorella vulgaris* induced by high pH: Role of magnesium and calcium and practical implications, *Bioresource Technology*, Vol.105, pp.114-119.

Van vuuren, L.R.J., Stander, G. J., Henzen, M.R., Meiring, P.G.J., Van blerk, S.H.V. (1967). Advanced purification of sewage works effluent using a combined system of lime softening and flotation. *Water Research*, Vol.1, pp.463-474.

Vrale, L., Jorden, R.M. (1971). Rapid mixing in water treatment, *Journal of American Water Works Association*, Vol.63, pp.52-58.

Verma, S., Prasad, B., Mishra, I.M. (2010). Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.178, N°1-3, pp.1055-1064.

**W**

Wais-Mossa, M.T. (1991). Etude de l'adsorption de composées humiques sur flocs d'hydroxydes métalliques préformés: influence de paramètres physico-chimiques et des sels, *Thèse de doctorat*, limoges.

Walter, F., Ullmann, F. (1953). Acetylen in Enzyklopädie der technischen Chemie, *Urban & Schwarzenberg*, 3 Edition. Tome III, pp.43-65.

Wang, L.K., Vaccari, D.A., Li, Y., Shammas, N.K. (2005a). Chemical precipitation, *Handbook of Environmental Engineering*, Vol.3, pp.141-197.

Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammas (Eds.), (2005b). Physicochemical Treatment Processes, *Humana Press*, New Jersey, Vol.3, pp.141-198.

Weiss, B., Roche, N., Potier, O., Pons, M,N., Cecile, J.L., Prost, C. (1999). Nouvelle utilisation de la respirométrie en ligne pour la gestion d'une station d'épuration à boues activées. *Techniques Sciences et Méthodes*, Vol.4, pp.78-95.

White, G.C. (1992). Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, third ed., Van Nostrand Reinhold, New York.

Whittington, B.I. (1996). The chemistry of CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> relating to the Bayer process. *Hydrometallurgy*, Vol.43, pp.13-35.

WHO (World Health Organization), (1989). Guidelines for Drinking-Water Quality: Health Criteria and other Supporting Information, Second Edition, Vol.2. World Health Organization, Geneva.