

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université M'HAMED BOUGARA Boumerdès.

Faculté Des Sciences de L'Ingénieur

Département Génie de l'Environnement

Laboratoire de Technologie Alimentaire

MEMOIRE DE MAGISTER

Pour l'obtention du titre de Magister en Génie de l'Environnement

Option : Traitement des Effluents Industriels.

Thème:

**Mise en œuvre de l'oxydation des cyanures libres
dans un réacteur continu à géométrie torique.**

Présenté par :

M^{elle} Abai Nadjat

Devant le jury composé de :

Mr BENRACHEDI Khaled

Mr DJELALI Nacer Eddine

Mr CHERGUI ABDELMALEK

Mr NOURI L'HADI

Mr HALLET FARID

Professeur (UMBB)

Professeur (UMBB)

Maître de conférence A (ENP)

Professeur (UMBB)

Maitre assistant A (UMBB)

Président

Examineur

Examineur

Encadreur

Invité

Année universitaire 2010-2011

Remerciement :

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche de technologie alimentaire de l'université de Boumerdès (LRTA).

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements les plus vifs à Monsieur L' HADI NOURI, Professeur à l'université de Boumerdès, pour m'avoir dirigée dans mon travail et pour son soutien, son écoute et sa patience tout le long de ce travail.

Ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur HALLET FARID, Maître assistant A à l'UMBB, pour ses encouragements, ses conseils fructueux et pour m'avoir co-encadré durant ce travail.

Monsieur K. BENRACHEDI Professeur à l'université de Boumerdès, m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de jury de ce mémoire qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Messieurs N. E. DJELALI Professeur à l'université de Boumerdès et CHERGUI Abdalmalek, Maître de conférences A à l'ENP d'avoir accepté d'être parmi les membres du jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail et surtout M^{elle} Baba khouya, M^{elle} Abed, M^{elle} Hidous, M^{elle} Imerzouken, Mr Tazrouti et a tous ceux et celles qui ont contribué a la finalisation de ce travail de prés ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mon père qui me manque tellement,

A mes très chères, grand-mère et mère,

A mon mari,

A mon frère et ma sœur,

A toute ma famille et ma belle famille,

A tous mes amies et amis sans exception .

التهبسم الرحمن الرحيم

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة أكسدة السيانيدات الحرة بمادة بيروكسيد الهيدروجين في غياب ووجود المحفز (النحاس Cu^{++}) داخل مفاعل طوقي مستمر (مفتوح) بحجم 2.1 لتر.

في بداية الأمر درسنا المزيج بطريقة الناقلية الكهربائية التي تمكننا من تحديد المميزات الأساسية للمزيج والتي تتمثل في زمن المزج وزمن المرور.

استخدمنا المفاعل الطوقي لأكسدة السيانيد ببيروكسيد الهيدروجين. تمت دراسة تأثير النسبة المولية $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ الأولية ، سرعة المزج، إضافة المحفز ومنسوب الدخول والخروج.

الكلمات الدالة:

المفاعل الطوقي، المزيج، السيانيد، الأكسدة، بيروكسيد الهيدروجين، المحفز.

Résumé :

Le but de ce travail est l'étude de l'oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène en absence et en présence du catalyseur (le cuivre Cu^{++}) dans un réacteur torique continu à géométrie de 2,1 litres de volume.

Dans un premier temps nous avons caractérisé l'écoulement et le mélange à l'aide de la méthode conductimétrique qui nous a permis de déterminer les caractéristiques du mélange : le temps de mélange, le temps de circulation.

Le réacteur torique est utilisé pour l'oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène. L'effet du rapport molaire initial $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{CN}^-]$, la vitesse d'agitation, l'ajout du catalyseur (Cu^{++}) et le débit d'alimentation (entrée-sortie) a été étudié.

Mots clés :

Réacteur torique, Distribution des temps de séjour, Cyanure, Peroxyde d'hydrogène, Catalyseur, Oxydation.

Abstract:

The aim of this work is to study the oxidation of cyanide by hydrogen peroxide in the absence and presence of catalyst (copper Cu^{++}) in a continuous reactor of 2.1 liters volume.

Initially we characterized the flow and mixing using the conductimetric method that allowed us to determine the characteristics of the mixture: mixing time, circulation time.

The torus reactor is used for the oxidation of cyanide by hydrogen peroxide. The effect of initial molar ratio $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}]$, stirring speed, the addition of catalyst (Cu^{++}) and the feed rate was studied.

Keywords:

Torus reactor, residence time distribution, mixing, Cyanide, Hydrogen Peroxide, Catalyst, Oxidation.

Abréviations :

d_1 : Diamètre extérieur du mobile d'agitation (mm).
 d_2 : Diamètre intérieur du mobile d'agitation (mm).
 D_t : Diamètre intérieur de la section du réacteur torique (mm).
DTS : Distribution des temps de séjour.
 $E(ts)$: Fonction de distribution des temps de séjour.
FTIR : spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.
 L_t : Longueur moyenne du réacteur torique (mm).
 N : Vitesse de rotation du mobile d'agitation (tr/s).
 N_0 : Nombre de circulation.
 Q : débit entrée-sortie.
 R : le rapport molaire initial.
RCA : un réacteur de type cuve agité.
 Re : Nombre de Reynolds de l'écoulement.
 Rem : Nombre de Reynolds de mélange.
 R_T : Rayon de courbure du réacteur torique (mm).
RTO : réacteur torique ondulé.
RTP : un réacteur plat.
SAD : complexes métalliques de cyanures stables (Strong Acid Dissociable).
 t : temps de réaction.
 t_c : Temps de circulation (s).
TG/DSC : Thermogravimétrie - Calorimétrie Différentielle à Balayage Simultanées STA
 t_m : Temps du mélange (s).
 U : Vitesse instantanée (m/s).
 U_c : Vitesse moyenne de circulation (m/s).
 U_{CO} : vitesse de circulation en mode ouvert.
 U_{Cf} : vitesse de circulation en mode fermé.
 U_E : vitesse d'entrée du fluide
 V_R : Volume du réacteur (litre).
WAD : complexes métalliques de cyanures faiblement stables weak acid dissociable.
XRD : X-ray Diffraction.
XRF : X-ray fluorescence.
 $[CN^-]_0$: concentration initiale en cyanures (mg/L).
 $[H_2O_2] / [CN^-]_0$: rapport molaire des concentrations initiales du H_2O_2 et du CN^- .

Lettres Grecques :

Φ : Angle d'inclinaison des pales du mobile d'agitation (degré).
 ρ : Masse volumique (Kg/m^3).
 μ : Viscosité dynamique (Pa.s).

Sommaire :

Introduction générale.....	01
-----------------------------------	-----------

Partie théoriques

I. Réacteur à géométrie torique (réacteur torique).....	04
I.1. Introduction.....	04
I.2. Travaux antérieurs.....	05
I.3. Définition des paramètres hydrodynamiques.....	08
I.3.1. Distribution des temps de séjour (DTS).....	08
I.3.2. Temps de circulation.....	09
I.3.3. Temps de mélange.....	10
I.3.4. Régime d'écoulement.....	11
I.3.5. Nombre de circulation ($N\theta$).....	12
II. Oxydation des cyanures.....	14
II.1. Introduction.....	14
II.2. Travaux antérieurs.....	14
II.3. Les cyanures.....	18
II.3.1. Généralités.....	18
II.3.2. Les différents types de cyanures.....	21
II.3.2.1. Cyanures libres.....	21
a) Cyanure d'hydrogène :(l'acide cyanhydrique).....	21
b) Cyanures simples.....	23
II.3.2.2. Cyanures complexes.....	25
II.3.2.3. Intoxications aux cyanures.....	26
II.3.2.4. Norme de rejets des cyanures.....	27
II.4. Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2	28
II.4.1. Introduction.....	28
II.4.2. Stabilité et propriétés physiques.....	28
II.4.3. Réactivité du peroxyde d'hydrogène.....	30
II.4.3.1. Réactivité au milieu aqueux.....	30
II.4.3.2. Réactivité en milieu basique.....	31
II.4.3.3. Réactivité en milieu acide.....	32

II.4.3.4. Réactivité en présence de catalyseur.....	32
II.5. L'élimination des cyanures	32
II.5.1. Oxydation des cyanures par chloration.....	34
A. Traitement par l'hypochlorite de sodium NaClO.....	34
B. Traitement par Le chlore gazeux.....	36
C. Traitement par le dioxyde de chlore.....	36
II.5.2. Oxydation par ozonation.....	37
II.5.3. Le procédé SO ₂ -air d'INCO.....	38
II.5.4. Oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène.....	39

Partie pratique

I. Caractérisation de l'écoulement et du mélange dans le réacteur à géométrie torique.....	41
I.1. Objectif de l'étude.....	41
I.2. Dispositif expérimental	41
I.3. Choix de la méthode de caractérisation.....	43
I.4. Mode opératoire.....	43
I.5. Acquisition des données.....	43
I.6. Résultats et discussion.....	43
I.6.1 - Temps de mélange.....	45
I.6.2- Temps de circulation.....	46
I.6.3- La vitesse moyenne de circulation.....	47
I.6.4- Nombre de circulation.....	49
I.7. Conclusion	51
II. Oxydation des Cyanures	52
II.1. Introduction.....	52
II.2. Matériel et méthodes.....	52
II.2.1. Réactifs utilisés.....	52
II.2.2. Méthode d'analyse.....	52
II.2.2.1. Les expériences de l'étude cinétique.....	52
II.2.3. Le dispositif expérimental.....	53
II.3. Résultats et discussions.....	54

II.3.1. Oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène sans catalyseur.....	54
a) Influence du rapport molaire $[H_2O_2]/[CN^-]$ sur l'oxydation des cyanures.....	55
b) Influence de la vitesse d'agitation.....	56
II.3.2. Oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène avec catalyseur.....	57
A. Influence du rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-]$ sur l'oxydation des cyanures.....	59
B. Influence de la vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures.....	60
C. Influence du débit entrée –sortie.....	61
II .4. Conclusion.....	63
Conclusion générale.....	64

Liste des figures :

Partie théorique :

Figure I-1 : Réacteurs toriques.....	4
Figure I-2 : Distribution des temps de séjour dans un réacteur.....	9
Figure I-3 : représentation graphique du temps de circulation et du temps de mélange à partir de la courbe DTS.....	10
Fig. II-1 : influence du pH sur l'état d'équilibre entre l'ion cyanure CN^- et l'acide cyanhydrique.....	23
Figure II-2: Structure moléculaire du H_2O_2	28
Fig. II-3 : Evolution de la concentration en chlorure de cyanogène à différents pH en fonction du temps d'hydrolyse.....	35

Partie expérimentale :

Figure I-1 : Réacteur torique ouvert.....	41
Figure I-2 : Hélice marine à trois pales.....	42
Figure I-3 : Courbe caractéristique de l'évolution de la concentration du traceur dans le réacteur en fonction du temps.....	44
Figure I-4 : Variation du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation.....	46
Figure I-5 : Variation du temps de circulation en fonction du nombre de la vitesse de rotation du mobile d'agitation.....	47
Figure I-6 : Variation de la vitesse moyenne de circulation en fonction de la vitesse d'agitation.....	48
Figure I-7 : Variation du nombre de circulation en fonction du nombre de Reynolds de mélange.....	50
Figure I-8 : Variation du nombre de circulation en fonction de τ/t_c	51
Figure II-1-A : photo du dispositif expérimental.....	53
Figure II-1-B : le dispositif expérimental.....	54

Figure II-2 : pourcentage d'élimination des cyanures en fonction du temps $[H_2O_2] / [CN^-] = 5$, $[CN^-] = 260 \text{ mg/l}$, $N = 142 \text{ tr/min}$, $Q = 33,33 \text{ ml/min}$	55
Figure II-3 : pourcentage d'élimination des cyanures en fonction du temps et du rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-]$, $[CN^-]_0 = 260 \text{ mg/l}$, $N = 142 \text{ tr/min}$, $Q = 33,33 \text{ ml/min}$	56
Figure II-4 : Influence de la vitesse d'agitation sur le pourcentage d'élimination des cyanures, $[H_2O_2] / [CN^-] = 20$, $[CN^-]_0 = 260 \text{ mg/l}$, $Q = 33,33 \text{ ml/min}$	57
Figure II-5 : oxydation des cyanures en présence et en absence de Cu^{++} pour un rapport molaire de $[H_2O_2] / [CN^-] = 20$, $[CN^-] = 260 \text{ mg/l}$, $N = 142 \text{ tr/min}$, $Q = 33,33 \text{ ml/min}$ $[Cu^{2+}] = 30 \text{ mg/l}$	58
Figure II-6 : Influence du rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-]$ sur l'oxydation des cyanures, $[Cu^{++}] = 30 \text{ mg/l}$, $[CN^-] = 260 \text{ mg/l}$, $V = 142 \text{ tr/min}$, $Q = 33,33 \text{ ml/min}$	60
Figure II-7 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures, le rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-] = 20$, $[Cu^{++}] = 30 \text{ mg/l}$, $[CN^-] = 260 \text{ mg/l}$, $Q = 33,33 \text{ ml/min}$	61
Figure II-8 : Influence du débit entrée-sortie sur l'oxydation des cyanures, le rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-] = 10$, $[Cu^{++}] = 30 \text{ mg/l}$, $[CN^-] = 260 \text{ mg/l}$, $V = 142 \text{ tr/min}$	62
Figure II-9 : Influence du débit entrée-sortie sur l'oxydation des cyanures, le rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-] = 30$, $[Cu^{++}] = 30 \text{ mg/l}$, $[CN^-] = 260 \text{ mg/l}$, $V = 142 \text{ tr/min}$	62

Liste des tableaux

Partie théorique :

Tableau I-1 : Résumé des travaux effectués sur des réacteurs toriques.....	7
Tableau I-2 : Les différentes valeurs de N_0	13
Tableau II-1 : Concentration en cyanures dans les eaux usées de différentes activités industrielles (eau brute).....	20
Tableau II-2 : les espèces cyanurées rejetées selon l'industrie.....	20
Tableau II-2 : Les principales caractéristiques du cyanure d'hydrogène.....	22
Tableau II-3 : Classification des cyanures.....	27
Tableau II-4 : Concentrations limites de cyanures.....	28
Tableau II-5: Propriétés physiques fondamentales du H_2O_2	29
Tableau II-6 : Potentiels d'oxydoréduction normaux des composés oxygénés et du chlore.	29
Tableau II-7 : procédés d'élimination des cyanures utilisés industriellement.....	33

Partie expérimentale :

Tableau I-1 : Caractéristiques géométriques du réacteur torique.....	42
Tableau I-2 : Caractéristiques géométriques du mobile d'agitation du type hélice marine...	42
Tableau I-3 : Valeurs expérimentales des différentes caractéristiques déterminées dans le réacteur torique.....	45

Introduction générale

Introduction générale :

Durant ces dernières années, une des priorités principales de l'humanité est la protection de l'environnement .Il a fallu plusieurs années afin de comprendre la nature et l'ampleur des problèmes reliés à la pollution. Dans ce contexte, plusieurs spécialistes, industriels et gouvernements travaillent afin de limiter cette pollution et de contrôler le problème à la source. Il s'agit d'améliorer les procédés industriels, de recycler et de traiter les déchets dès leur production.

La pollution de l'environnement provient principalement des rejets de produits chimiques utilisés dans les industries, tels que les cyanures qui sont considérés comme les produits chimiques les plus toxiques pour l'humanité et la nature. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines industriels tels que l'extraction des métaux précieux, (or et argent), le traitement de surface, l'industrie photographique, la fabrication de plastique, de pesticides et de teinture, etc

Les cyanures peuvent se retrouver dans les rejets industriels sous forme de complexe moins stable (toxique) ou sous forme libre CN^- ou HCN (très toxique). Environ 1,4 millions de tonnes de cyanure d'hydrogène sont produites chaque années dans le monde entier dont 10% de ces cyanures sont convertis en cyanure de sodium et utilisés dans l'extraction d'or et d'argent. Les normes des rejets des cyanures sont parmi les plus sévères ; en Algérie, la concentration dans les rejets est limitée à 0,1mg/l. L'agence de la protection de l'Environnement des Etats-Unis a établi une concentration maximale permise en cyanures de 0,2 mg/l dans les effluents industriels. Par contre, l'Organisation mondiale de la santé, l'union européen et la banque mondiale préconisent respectivement 0,07, 0,05 et 0,05mg/l.

Afin de réduire la concentration en cyanures dans les effluents aux limites autorisées ci-dessus, divers processus industriels ont été développés. Ces méthodes incluent la dégradation naturelle, la biodégradation, la chloration alcaline, oxydation par le SO_2 /air (Inco Process) et l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène.

La biodégradation est en général utilisée pour les très faibles concentrations du fait de la toxicité des cyanures vis-à-vis des bactéries ou, en général de la biomasse utilisée. La chloration alcaline est le processus le plus utilisé mais il tend à être remplacé à cause des sous produits toxiques engendrés lors de l'oxydation, tels que, le $CNCl$ et les organochlorés (produits cancérigènes).

L'oxydation des cyanures par le SO₂-air d'INCO est efficace mais le dioxyde de soufre présente un risque potentiel pour la santé des travailleurs et la salinité des eaux traitées augmente.

L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène est un procédé très intéressant du fait qu'il ne produit pas d'intermédiaires dangereux et qu'il n'enrichit pas l'eau en salinité contrairement aux autres procédés d'oxydations, mais la réaction a une cinétique très lente ce qui nécessite l'ajout d'un catalyseur (ex : le cuivre Cu⁺⁺). Cette utilisation peut poser le problème de son élimination en fin de traitement, et de cette effet plusieurs études tendent à utiliser le peroxyde d'hydrogène par de nouvelles techniques afin d'améliorer la cinétique d'oxydation sans l'ajout de catalyseur.

A ces différentes techniques de traitement, il faut leur associer l'appareillage dans lequel est réalisée cette opération de traitement dans les meilleures conditions hydrodynamiques. Parmi les appareillages utilisés, on trouve les réacteurs agités ou les réacteurs tubulaires, tel que les réacteurs à géométrie toriques (réacteur torique).

Les réacteurs toriques font partie des réacteurs à boucle, qui présentent en raison de leur configuration, plusieurs avantages, comparés aux autres réacteurs classiques, tels que: absence de volume mort, faible puissance dissipée et un mélange radial efficace.

Ils ont été testés, dans différentes applications tels que, la polymérisation, l'hydrolyse enzymatique et l'acétylation des protéines de petit pois.

Le but de notre travail consiste à étudier l'oxydation des cyanures libre par le peroxyde d'hydrogène dans une nouvelle configuration de réacteur à géométrie torique.

Le présent manuscrit comporte deux parties :

➤ Une partie bibliographique, comportant 2 chapitres. Dans le premier chapitre, on a caractérisé le comportement hydrodynamique dans le réacteur à géométrie torique en mode ouvert (Temps de circulation, Temps de mélange, Régime d'écoulement et le Nombre de circulation). Le deuxième chapitre a été d'une part, à l'étude des cyanures, leur origine industriel, les divers composés cyanurés, leur toxicité et leurs normes de rejets, et d'autre part, au peroxyde d'hydrogène et sa réactivité avec les polluants et les différents procédés utilisés pour l'élimination des cyanures.

➤ Une partie expérimentale : qui a porté sur la caractérisation de l'écoulement et du mélange dans le réacteur à géométrie torique ouvert en adoptant la méthode conductimétrique pour la détermination de la distribution des temps de séjours. L'exploitation des courbes expérimentales obtenues permettent de déterminer les temps de circulation et de mélange. Dans le second chapitre, on a étudié l'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène sans et avec catalyseur (cuivre Cu^{++}) dans un réacteur torique ouvert de 2.1 litres, ainsi que l'influence : du rapport molaire initial $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{CN}^-]$, de la vitesse d'agitation (régime d'écoulement) et du débit d'alimentation (les expériences sont faites avec des solutions synthétiques).

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui rassemble les résultats obtenus dans cette étude ainsi que les perspectives qui pourront être envisagées dans le futur.

Partie Théorique

Réacteur à géométrie torique

I. Réacteur à géométrie torique (réacteur torique) :

I.1. Introduction :

Les réacteurs toriques font partie des réacteurs à boucle, qui ont été utilisés, pour leurs avantages, dans différentes applications, biologiques et chimiques.

Le réacteur torique a été entrepris en alternative aux réacteurs classiques, vu qu'il présente des caractéristiques de mélange intéressantes pour d'éventuelles applications industrielles. Son avantage essentiel par rapport aux réacteurs agités réside dans l'inexistence des zones mortes et la faible puissance dissipée (Nouri 1994). Ainsi, il a une conception simple et les conditions d'écoulement sont presque identiques en tous points dans le réacteur (Boesigner et coll 2003), et un mélange radial efficace permettant une répartition uniforme et homogène (Belleville et coll 1992).

Suivant la géométrie recherchée, le réacteur torique est constitué à partir de coudes à 90° reliés ou non par des longueurs droites de même diamètre que les coudes. Le mélange et la recirculation des réactifs dans le réacteur sont assurés par un mobile d'agitation. (Figure I-1).



Figure I-1 : Réacteurs toriques.

I.2. Travaux antérieurs :

Nous rapportons dans l'ordre chronologique les différentes études hydrodynamiques réalisées dans les réacteurs toriques en mode fermé et ouvert.

Tanaka et coll (1989) ont caractérisé l'écoulement et le mélange dans un réacteur à boucle de forme torique en déterminant la vitesse moyenne de circulation et la distribution des pertes de charge. Ils ont établi des relations empiriques reliant les conditions d'agitation aux caractéristiques d'écoulement du fluide dans le réacteur.

Dans un réacteur torique de 2,1L **Belleville et coll (1992)**, ont étudié l'influence de la viscosité de la solution et de la géométrie du mobile d'agitation sur la vitesse moyenne de circulation. D'autre part, ils ont proposé l'utilisation d'un facteur géométrique afin de corrélérer la variation de la vitesse de circulation du fluide en fonction de la vitesse de rotation de l'agitateur. Enfin, ils ont montré qu'en fonctionnement fermé, le réacteur torique présente un mélange radiale efficace induisant peu de volume mort, d'où une extrapolation plus aisée.

Nouri (1994) a réalisé une étude comparative des caractéristiques hydrodynamiques et de mélange de trois réacteurs à boucle : deux réacteurs à boucle à géométrie torique, de volume différents et un réacteur à boucle de forme carrée. Plusieurs corrélations empiriques ont été proposées. Il a montré que les principales caractéristiques du mélange ainsi que l'écoulement, de type piston, dans le réacteur torique fermé sont conservés en fonctionnement continu.

Kaoua (2000) a utilisée une méthode conductimétrique pour étudier l'écoulement et le mélange dans un réacteur torique. Elle a caractérisé, globalement, le mélange en utilisant le nombre de circulation $N\theta$ et le produit $N.t_m$. Pour terminer, elle a modélisé le comportement hydrodynamique dans le réacteur fermé, d'une part par le modèle représentatif piston avec dispersion axiale et recirculation totale et d'autre part, par le modèle des mélangeurs en cascade avec recirculation totale.

L'étude hydrodynamique dans les réacteurs toriques, en mode fermé et ouvert, a été faite par **Benkhelifa et coll (2000)**. Pour une gamme de nombre de Reynolds de mélange; (Rem) variant de $15 \cdot 10^4$ à $18 \cdot 10^4$, ils ont caractérisé la distribution des temps de séjours par la méthode conductimétrique. Ils ont constaté que le réacteur torique se comporte lors de chaque circulation à un recteur de type piston, caractérisé par une faible dispersion axiale aussi bien

en mode fermé que ouvert et cela quelque soit le régime d'écoulement, ce qui le rend industriellement intéressant. Ils ont montré qu'en mode ouvert, le rapport entre le temps de passage et le temps moyen de circulation est inférieur à 20 et, d'autre part, le débit d'entrée-sortie influe sur l'écoulement et le mélange. Pour tester les potentialités du réacteur torique, ils ont étudié la mise en œuvre de la transformation des protéines de blé et de lait par des enzymes immobilisées sur des billes.

Atmani (2002) a caractérisé le mélange et l'écoulement dans un réacteur torique en mode continu en déterminant la distribution des temps de séjours à l'aide de la méthode conductimétrique, elle a aussi caractérisé le réacteur agité pour comparer ses performances à celles du réacteur torique.

Boesinger et coll (2003) ont étudié expérimentalement le mélange au sein d'un réacteur torique ondulé (RTO) et comparé ses performances à celles de deux autres réacteurs : un réacteur plat (RTP) et un réacteur de type cuve agité (RCA). L'hydrodynamique a été caractérisée à l'aide d'un modèle piston avec dispersion axiale pour les RTO et RTP. D'autre part, ils ont étudié la cinétique d'une réaction chimique (saponification) dans les différents réacteurs suscités. Ils ont constaté d'une part, que les temps de séjours sont légèrement plus longs dans le RTO en raison d'une plus faible dispersion axiale et d'autre part, une amélioration du taux de conversion à faible puissance dissipé.

Dans un réacteur torique en pyrex, **Rihani et coll (2006)** ont déterminé la distribution des pertes de charge d'un système diphasique gaz-liquide (eau /air). Ils ont testé certains paramètres hydrodynamiques et physico-chimiques, tels que ; la vitesse d'agitation ainsi que le débit d'air injecté. La différence de pression entre la paroi intérieure et la paroi extérieure a été analysée afin de caractériser l'écoulement le long du tore.

Pramparo et coll (2007) ont étudié l'hydrodynamique du mélange dans un réacteur torique en utilisant un logiciel de simulation numérique appelé : computational fluids dynamics CFD. Pour la détermination de la distribution des temps de séjour, ils ont utilisé la méthode conductimétrique à deux points de mesure à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Nasrallah et coll (2007) ont étudié l'influence du type du mobile d'agitation sur les caractéristiques du mélange dans un réacteur torique, en analysant la circulation du fluide en régime turbulent. Ils ont caractérisé, aussi, l'écoulement et le mélange dans le réacteur torique en mode batch et continu, en utilisant le modèle de dispersion axiale.

Imerzoukene (2008) a caractérisée le macro et le micro mélange ainsi que l'écoulement dans un réacteur torique fermé. Elle a utilisée la méthode conductimétrique pour la caractérisation du macro mélange et une méthode chimique test basé sur un système de réaction de type parallèle concurrente, pour la caractérisation du micro mélange.

Rihani et coll (2009) ont caractérisé l'écoulement et l'hydrodynamique d'un système diphasique (air-eau) dans un réacteur torique de 1,14l. L'effet du nombre d'aération et la vitesse de rotation de l'agitateur a été étudié, ils ont constaté que l'homogénéisation du traceur à l'intérieur du réacteur diphasique est achevée après plus de recirculations que ceux obtenus dans un réacteur monophasique et que l'écoulement dépend de la vitesse de rotation de l'agitateur et le nombre d'aération.

Le tableau I-1, rassemble quelques travaux réalisés dans les réacteurs à boucle.

Réacteur	Études effectuées	Mobile utilisé	Référence
Réacteur à boucle fermé rectangulaire	Détermination de la vitesse de circulation	Hélice Marine	Sato et coll. (1979)
Réacteur à boucle rectangulaire	Mesure de la puissance consommée dans un réacteur fermé et ouvert	Turbine à pale inclinée	Murakami et coll(1982).
Réacteur à boucle fermé circulaire	Détermination des caractéristiques du mélange	Turbine à pale droite/inclinée	Tanaka et coll (1989)
Réacteur à géométrie torique fermé.	Modélisation de l'écoulement	Hélice Marine	Belleville et coll (1992)
Réacteurs toriques fermé et rectangulaire fermé.	Caractérisation de l'écoulement et du mélange	Hélice Marine	Nouri et coll (1994)
Réacteur torique fermé et ouvert	Étude expérimentale et modélisation de l'écoulement	Hélice Marine	Benkhalifa et coll(2000)
Réacteur à géométrie torique fermé	Saponification de l'acétate d'éthyle par la soude	-hélice marine -turbine à pâles inclinées	Rihani(2002)

Tableau I-1 : Quelques travaux effectués sur des réacteurs toriques.

I.3. Définition des paramètres hydrodynamiques :

I.3.1. Distribution des temps de séjour (DTS) :

Le concept de la distribution des temps de séjour (DTS) a été introduit par **Danckwerts et coll (1959)** afin d'étudier et caractériser les réacteurs réels. La description du fonctionnement de ces réacteurs peut s'appuyer sur la notion de réacteur idéal, qui fait appel aux deux états limites de macro mélange correspondant aux modèles d'écoulement suivants :

- L'écoulement piston, où toutes les molécules ont le même temps de séjour.
- L'écoulement parfaitement agité, où les temps de séjour sont quelconques et où les compositions et la température sont uniformes en tout point du réacteur.

Dans un réacteur réel les molécules séjournent dans le volume réactionnel pendant des temps différents qui dépendent entre autres de la géométrie du système, des conditions opératoires, des caractéristiques physico-chimiques du fluide, ...etc., et qui peuvent s'écarter notablement du temps de séjour moyen. Il existe donc une distribution des temps de séjours qui rend compte du fonctionnement hydrodynamique des réacteurs au moyen de modèles mathématiques représentatifs adaptés à l'exploitation (**Villiermaux 1993**).

La distribution des temps de séjour $E(t_s).dts$ est définie comme étant la fraction de débit de sortie contenant des molécules d'âges compris entre t_s et t_s+dts . (**Figure I-3**)

$E(t_s)$ est donc la densité de probabilité du temps de séjour t_s dans le débit de sortie et par conséquent :

$$\int_0^{\infty} E(t_s) dt_s = 1 \quad [1]$$

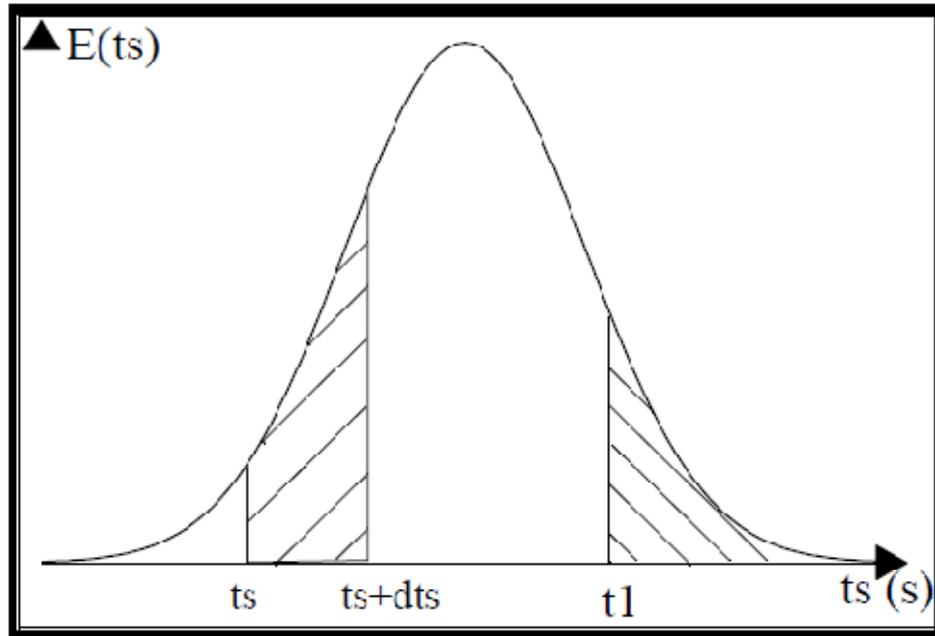


Figure I-2 : Distribution des temps de séjour dans un réacteur. (Trambouze., 2002)

• **Détermination expérimentale de la DTS :**

La méthode des traceurs est très souvent utilisée ; elle consiste à marquer les molécules entrant dans le réacteur et à suivre leur déplacement au sein du réacteur. Pour cela, on utilise une substance radioactive, colorée ou chimique, ayant les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, mais décelable par une propriété physique caractéristique telles que, la conductivité électrique, thermique....etc.

On applique un certain signal à l'entrée du réacteur, telle qu'une injection sous forme impulsion ou échelon, de façon à ne pas perturber l'écoulement, et on mesure à la sortie l'évolution temporelle de la concentration de ce traceur. On en déduit ainsi des renseignements sur le comportement interne du fluide (Villiermaux 1993).

I.3.2. Temps de circulation :

Le temps de circulation (t_c) est défini comme étant le temps moyen nécessaire à un élément fluide pour achever une circulation complète dans le réacteur. Il est fonction de la vitesse d'agitation, des caractéristiques du fluide, de la géométrie du réacteur et du mobile d'agitation.

Le temps de circulation est obtenu dans le réacteur torique à partir de la courbe donnant l'évolution temporelle de la conductivité électrique de la solution, en réponse à une injection de type impulsion d'un traceur (**Figure I-2**). Cette courbe a une forme périodique en raison du passage répété dans le réacteur d'un même élément fluide. Le temps moyen de circulation correspond alors à l'intervalle de temps séparant deux pics successifs.

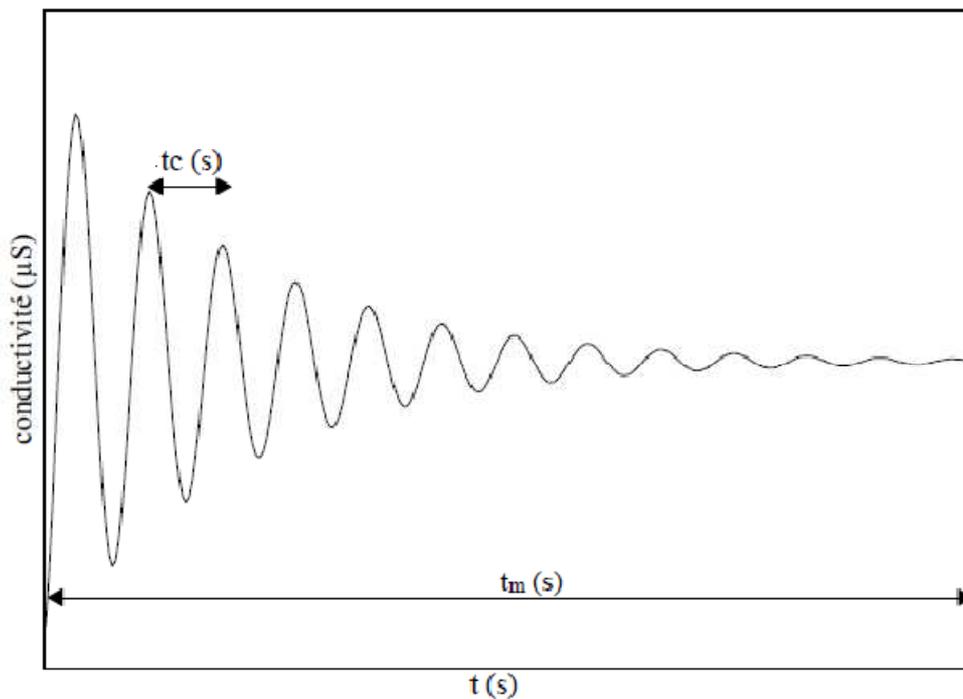


Figure I-3 : représentation graphique du temps de circulation et du temps de mélange à partir de la courbe DTS. (**Roustan 1991**)

I.3.3. Temps de mélange :

Le temps de mélange (t_m) dans un réacteur est définie comme étant le temps nécessaire pour obtenir un mélange d'un degré d'homogénéisation donné dans des conditions d'agitation bien déterminé, c'est-à-dire, c'est l'intervalle de temps entre le début de l'injection du traceur et le moment où la composition de la masse fluide correspond à un degré de mélange choisi (**Figure I-2**). (**Roustan 1991**)

En général, on considère pour la mesure du temps de mélange (t_m) dans les réacteurs un degré d'homogénéisation de 99%, telle que les variations des concentrations ne constituent que 1% de la valeur moyenne de la concentration.

I.3.4. Régime d'écoulement :

Le régime d'écoulement dans le réacteur torique peut être défini en fonction des caractéristiques géométriques et des propriétés du fluide, grâce au nombre de Reynolds d'écoulement Re et au nombre de Reynolds de mélange Rem donnés par les équations suivantes :

$$Re = \frac{U_c \cdot Dt \cdot \rho}{\mu} \quad [2] \quad \text{Et} \quad Rem = \frac{N \cdot d^2 \rho}{\mu} \quad [3]$$

U_c : Vitesse moyenne de circulation (m/s)

ρ : Masse volumique de la solution (kg/m³)

μ : Viscosité dynamique (Pa.S)

Re : Nombre de Reynolds de circulation

Rem : Nombre de Reynolds de mélange

Dt : diamètre du réacteur à boucle (m)

d : diamètre externe du mobile d'agitation (m)

N: Vitesse de rotation du mobile d'agitation (tr/s)

Les réacteurs à boucle semblent être particulièrement adaptés à des systèmes nécessitant des conditions d'écoulement bien définies dans l'ensemble du volume réactionnel. Le régime d'écoulement est l'un des principaux paramètres qui permet d'optimiser les conditions d'agitation et la vitesse de circulation. Les auteurs de diverses études réalisées sur différentes géométries de réacteur à boucle avec différents mobiles d'agitation, à savoir hélice marine et turbine, ont montré qu'il existe une proportionnalité entre la vitesse de circulation U_C et la vitesse d'agitation **Nouri (1994)**. Cette vitesse de circulation est définie expérimentalement par :

$$U_c = \frac{L_t}{t_c} = \frac{2 \cdot \pi \cdot R_t}{t_c} \quad [4]$$

L_t : longueur moyenne du réacteur à boucle : $L_t = 2 \cdot \pi \cdot R_t$ (m)

U_c : Vitesse moyenne de circulation (m/s)

R_t : Rayon moyen du réacteur (m)

t_c : temps nécessaire à un élément fluide pour effectuer une circulation complète dans le réacteur (s)

Nouri (1994) a constaté qu'à partir d'un nombre de Reynolds de mélange (Re_m) supérieur à 4.000, la vitesse moyenne de circulation dans les différents réacteurs toriques varie linéairement en fonction de Re_m . Il a constaté aussi que pour un nombre Re_m donné la vitesse moyenne de circulation est indépendante du diamètre du mobile d'agitation.

D'autres études ont montré que la vitesse moyenne de circulation varie linéairement avec la vitesse d'agitation, quelque soit le type et les caractéristiques géométriques du mobile d'agitation. (**Nouri 1994, Kaoua 2000, Hamani 1999**).

En étudiant l'influence de la viscosité **Nouri (1994)** a constaté que pour une vitesse d'agitation donnée, la vitesse de circulation décroît lorsque la viscosité de la solution augmente.

I.3.5. Nombre de circulation (N_θ) :

Le nombre de circulation N_θ est défini comme étant le rapport entre le temps de mélange et le temps de circulation :

$$N_\theta = t_m / t_c \quad [5]$$

Le N_θ est le nombre de circulation nécessaire pour atteindre un degré d'homogénéisation de 99%. Il permet de caractériser le mélange global dans les réacteurs.

D'après **Nouri (1994)**, le nombre de circulation N_θ en régime turbulent est constant quelque soit le nombre de Reynolds de mélange et les dimensions des mobiles d'agitation. D'autre part, il a constaté que le N_θ est plus faible dans le réacteur parfaitement torique que dans un réacteur torique de forme carrée.

Atmani (2002) a montré que l'introduction d'un débit d'alimentation dans le réacteur torique ouvert influe peu sur les caractéristiques du mélange et que le nombre de circulation est légèrement plus faible dans le réacteur torique ouvert que dans le réacteur fermé.

Le tableau I-2 rassemble différentes valeurs de N_θ relative à différents travaux.

Réacteurs	N_{θ}	Références
Réacteur parfaitement torique (2,1 litres)	14	Nouri 1994
Réacteur parfaitement torique (5,25 litres)	15	Nouri 1994
Réacteur torique de forme carrée (9,1 litres)	40	Nouri 1994
Réacteur torique en mode fermé (5,25 litres)	19	Benkhelifa et coll (2000)
Réacteur en mode ouvert de 5,25 litres.	13,5	Benkhelifa et coll (2000)
Réacteur torique ouvert (14,5 litres)	24 pour $Q=0$ l/h 21 pour $Q=500$ l/h	Atmani 2002
Réacteurs toriques de différents volumes avec différents mobiles d'agitation (2, 4,2 et 13 litres) en mode fermé.	17	Nasrallah (2008)
Réacteurs toriques de différents volumes avec différents mobiles d'agitation (2,4 , 2 et 13 litres) en mode ouvert $\frac{t_{cc}}{t_{cb}} > 0.8$ et $\tau / t_{cc} > 20$	17	Nasrallah (2008)

Tableau I-2 : Les différentes valeurs de N_{θ} .

Oxydation des cyanures

II. Oxydation des cyanures :

II.1. Introduction :

Les cyanures sont produits par certaines bactéries, mycètes, et algues, qui peuvent être trouvés dans les plantes et les nourritures, comme les haricots de lima et les amandes. Bien que les cyanures soient présents en petites concentrations dans ces plantes et ces micro-organismes, leur large présence dans l'environnement est attribuée aux activités humaines. Les composés cyanurés sont intensivement employés dans les industries métallurgiques et les industries minières. (R. R. Dasha et coll 2009)

Les cyanures peuvent se présenter sous forme de cyanure d'hydrogène (liquide ou gazeux) ou de sels de cyanure (Na, K, Ca). Les sels de cyanure peuvent réagir avec des acides inorganiques pour dégager des concentrations importantes de cyanure d'hydrogène.

À une température de 25 °C, le cyanure d'hydrogène est un gaz très toxique qui agit en quelques minutes. L'ingrédient actif des cyanures est l'ion CN^- qui se lie au cytochrome oxydase des mitochondries pour former un complexe stable qui bloque la respiration cellulaire. L'inhalation d'une dose suffisante amène la mort par arrêt respiratoire dû à l'asphyxie métabolique. (J. Lavigne et coll 2004)

Bien que les cyanures puissent être éliminés et récupérés par plusieurs processus (M. Sarla et coll 2004, J. Lavigne et coll 2004), ils sont encore largement discutés et examinés en raison de leurs toxicités potentielles et ces impacts sur l'environnement.

II.2. Travaux antérieurs sur l'oxydation des cyanures :

U. BAKIR OGUTVEREN et coll (1999) ont étudiés la faisabilité d'employer un réacteur électro- chimique qui est composé par des anneaux de graphite Raschig comme électrodes pour éliminer les cyanures des effluents cyanurés. Les méthodes directes et indirectes sont efficaces pour éliminer les cyanures, en mode continu ou en recirculation (en mode fermé). Ils ont constaté que l'énergie consommée durant le procédé d'élimination dépend du degré d'abattement.

Ata Akcil (2003) a étudié l'élimination des cyanures dans les effluents issus de l'extraction d'or par traitement biologique et a comparé le procédé à celui d'un traitement

chimique. D'autre part, il a mis en évidence les avantages d'utilisation du traitement biologique pour l'élimination des cyanures dans les effluents d'extraction d'or, Le bio traitement peut être fiable et économiquement viable. En plus des cyanures, d'autres composés comme le cyanate, le sulfocyanate, l'ammoniaque, et le nitrate peuvent être concernés par le traitement biologique des effluents.

M. Sarla et coll (2004) Ont étudié l'oxydation des cyanures en utilisant les processus chimique et photochimique.

L'oxydation chimique a été étudiée à la température ambiante en utilisant le H_2O_2 comme oxydant et le Cu^{2+} comme catalyseur. L'oxydation photochimique a été étudiée dans un photo-réacteur annulaire de capacité de 1 litre, en combinant l'oxydant (H_2O_2) et les radiations issues d'une lampe UV de 25 Watt de puissance et 254 nm de longueur d'onde. L'effet du catalyseur Cu^{2+} a également été étudié. Ils ont observé que la dégradation des cyanures par H_2O_2 seul était très lente, tandis que les ions de cuivre ont accéléré la réaction, agissant de ce fait en tant que catalyseur. Le cuivre a formé un complexe avec l'ion de cyanure donnant le tetracyanocuprate qui a une plus grande affinité pour le H_2O_2 . L'hydrolyse des cyanates a été également favorisée par les ions de cuivre. À mesure que la concentration d'ions Cu^{2+} augmente, le taux de dégradation des cyanures augmente.

L'oxydation photochimique par H_2O_2 et Cu^{2+} s'est avéré le meilleur système d'oxydation pour la dégradation des cyanures, l'oxydation totale des cyanures CN^- (100 mg/l) a été obtenue en 9 minutes à un pH de 10,0 avec une dose optimal de H_2O_2 de 35.5mM et une concentration de Cu^{2+} de 19 mg/l.

W. Somboonchai et coll (2008) ont étudié la cinétique de l'oxydation des cyanures par l'ozone dans le procédé de production d'amidon de manioc. Des solutions d'amidon de manioc avec des concentrations en cyanure de 10, 20, 30 et 40 mg/l ont été préparées à partir des racines fraîches de manioc. Les expériences ont été exécutées avec un taux de génération de l'ozone de 7,4, 15,0, 22,6, et 30,0 g de O_3 / h.

Les résultats obtenus montrent que dès les 30 premières secondes de la réaction, la concentration en cyanure a brusquement diminuée et au-delà, la vitesse d'élimination est moindre. D'ailleurs, les cyanohydrines, qui ne pourraient pas être oxydés par l'ozone, ne seront pas complètement convertis en cyanure d'hydrogène. La cinétique de l'oxydation des cyanures était du premier ordre en ce qui concerne le cyanure et d'ordre nul avec l'ozone. La constante

de vitesse obtenue à partir de l'équation du premier ordre de l'oxydation des cyanures avec l'ozone était de $2,76 \text{ (minutes)}^{-1}$.

R. R. Dasha et coll (2009) ont décrit le mécanisme de l'élimination des cyanures par le traitement biologique dans les conditions aérobies et anaérobies, ainsi que les avantages de ce traitement par rapport aux autres traitements (chimiques et physiques), et ils ont même inclut les diverses voies microbiennes pour l'élimination. Les espèces microbiennes dégradent les cyanures en produits moins toxiques. Pendant le métabolisme, ces espèces emploient le cyanure comme source d'azote et de carbone, on le convertissant en ammoniacque et carbonate, si les conditions appropriées sont maintenues.

Le traitement biologique peut ne pas être une option viable dans tous les cas. Les activités cataboliques de divers micro-organismes peuvent être combinées et modifiées selon le cyanure inorganiques et les nitriles. Le développement continu et l'application des biotechnologies pour la biodégradation des cyanures sont limités, principalement, par des facteurs physique et économique. Cependant, l'optimisation de l'utilisation de tels systèmes biologiques dans les eaux usées et le sol est exigée. De plus, le développement des processus microbiens est efficace dans des conditions environnementales extrêmes, telles que, un faible pH et une toxicité de contaminant, sont exigés pour assurer une technologie compétitive avec les traitements chimique et physique, actuellement pratiquées pour réduire la pollution contenant les cyanures.

Ibrahim Ismail et coll (2009) ont effectués le traitement d'une solution synthétique d'effluent de galvanisation par l'intermédiaire de la conversion de cyanure de sodium en un complexe stable insoluble.

Une solution synthétique, simulant les eaux usées contaminées, a été chimiquement traitée en utilisant le sulfate ferreux. Cette simple étape a été appliquée avec succès pour éliminer le cyanure des eaux usées de galvanisation. L'étude a été effectuée sur une solution synthétique contenant des ions de cyanure (CN^-) et de zinc (Zn^{++}). Les effets de la vitesse d'agitation, le rapport des ions ferreux sur les ions de cyanure, la concentration d'ions ferreux, la concentration initiale en cyanure, le pH de la solution, la température, le temps de mélange et la concentration d'ions de zinc ont été étudiés. Les résultats ont montré que l'élimination des cyanures augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, le rapport molaire des ions ferreux sur les ions de cyanure ($\text{Fe}^{++}/\text{CN}^-$).

La concentration en cyanure après abattement a atteint la limite exigée par les normes (le Décret environnemental Egyptien 44/2000), qui est de 0,2 mg/l. Les complexes formés ont été analysés et la stabilité du chaque complexe a été étudiée pour différentes valeur de pH après 7 jours de contact. D'autre part, à partir d'une solution standard des eaux usées de la galvanoplastie, contenant 18 mg/l en ions cyanures (CN^-) et de 12 mg/l d'ions zinc (Zn^{2+}), la concentration d'ions cyanures (CN^-) a été réduite à 0,095 mg/l après 15 minutes d'agitation.

L'élimination des cyanures des eaux usées par le natrolite modifié est faite par **M. Noroozifar et coll (2009)**, cette méthode implique l'adsorption des cyanures par une zéolite normale modifiée (natrolite) en employant la technique batch. Pour cette étude, plusieurs techniques spectroscopiques combinées (XRD, XRF, FTIR et TG/DSC) ont été utilisées pour la caractérisation des matériaux zéolites.

L'effet des paramètres tels que, le pH, la quantité d'adsorbant et le temps de contact sur le rendement d'élimination des cyanures ont été étudiés. Ils ont observé que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation des doses de l'adsorbant et le temps de contact, pour un pH fixe de 7,5. Un rendement de 82% a été obtenu aux conditions optimales pour éliminer le cyanure des eaux usées industrielles. Ces données expérimentales obtenues pour des conditions optimales ont été utilisé pour modéliser le comportement d'adsorption des matériaux, en utilisant les six équations d'isotherme (Freundlich, Langmuir, Langmuir – Freundlich, Dubinin –Radushkevich, Redlich –Peterson et Toth). Les résultats ont montré qu'un modèle à trois paramètres, tenant compte de l'hétérogénéité de la surface est l'approche la plus étroite aux données de mesure. D'autre part, les études cinétiques ont montré que la cinétique de second ordre était le modèle approprié.

A. R. Yeddou et coll (2009), ont étudié l'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en présence du charbon actif préparé à partir des grignons d'olives. Ils ont caractérisé l'effet du rapport molaire initial $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{CN}^-]_0$, la concentration initiale du cyanure, la concentration du charbon actif et la température sur l'élimination des cyanures. Les résultats obtenus montrent que la cinétique d'élimination des cyanures libres en absence du charbon actif est très lente, par contre, en présence de charbon actif la cinétique d'élimination est nettement meilleure.

Par ailleurs l'élimination des cyanures a été caractérisée par une cinétique de premier-ordre, et une énergie apparente d'activation de 46,2 kJ/mol en présence du charbon actif, et de 82,7 kJ/mol en absence du charbon actif.

L'élimination des cyanures libres dans les solutions aqueuse par oxydation avec l'air et par l'adsorption combinée a fait l'objet d'étude de **E.Y. Yazıcı et coll (2009)**. Ils ont étudié l'effet de l'air, de l'oxygène pur et du catalyseur sur le taux d'élimination des cyanures. Ils ont constaté que l'oxydation des cyanures par l'air et l'oxygène est très limitée bien qu'elle a tendance à s'améliorer en présence de l'oxygène pur et du catalyseur, tels que, le charbon actif (CA.) et le sulfate de cuivre. Ils ont montré que, la capacité d'adsorption des cyanures par le charbon actif est sensiblement augmentée par l'imprégnation des charbons actifs dans des métaux tels que le cuivre (CA-Cu) et l'argent (CA-Ag). Des essais sur colonne d'adsorption montrent que la capacité de percée d'adsorbants s'est avérée dans un ordre croissant de $CA < AC-Cu < AC-Ag$.

II.3. Les cyanures :

II.3.1. Généralités :

Le terme « cyanure » réfère à la grande famille de produits chimiques dans laquelle chaque membre contient le radical anionique $-C\equiv N$. Les composés capables de libérer du cyanure peuvent être de nature inorganique ou organique. Les composés inorganiques peuvent être simples (par exemple AgCN, KCN) ou complexes (par exemple $A [CN]_y$, $A [M]_x[CN]_y$). Les composés organiques peuvent être des glucosides ou des nitriles. **(R.E .Gosselin et coll 1984)**

Le cyanure peut être un gaz incolore, tels que le cyanure d'hydrogène (HCN) ou le chlorure de cyanogène (CNCl), ou peut prendre une forme cristalline telle que, le cyanure de sodium (NaCN) ou le cyanure de potassium (KCN).

Le cyanure d'hydrogène est un liquide incolore dégageant une odeur caractéristique d'amandes amères et possédant une tension de vapeur de 82,6 kPa à 20 °C; il est complètement miscible avec l'eau. **(R.C. Weast 1985)**.

Le cyanure de potassium, une poudre granuleuse blanche, et le cyanure de sodium, un solide cristallin blanc, sont tous les deux facilement solubles dans l'eau. (**K. Othmer (1979), R.C. Weast 1985**)

Les eaux résiduaires provenant des activités métallurgiques sont les principales sources de cyanures.

- Les usines d'extraction et de récupération des métaux précieux, or et argent, utilisent la cyanuration dans le procédé d'extraction (**N. GOYER 1980**)
- Les usines de placage emploient aussi les cyanures dans leur procédé. L'une des étapes du procédé consiste à plonger le métal ou l'acier dans un bain à base de cyanure alcalin dissous.

Ces usines se retrouvent avec une importante quantité de cyanures à détruire puisque le bassin cyanuré doit être renouvelé à intervalles réguliers (**N. GOYER 1980**). L'acide cyanhydrique et les cyanures sont produits aussi dans plusieurs autres domaines ; tels que

- les procédés photographiques
- les fertilisants
- Les fours à coke
- La cémentation de l'acier
- la fabrication de pigments

Le tableau II-1, reporte les différentes concentrations en cyanures dans les eaux usées pour différentes activités industrielles.

Tableau II-1 : Concentration en cyanures dans les eaux usées de différentes activités industrielles (eau brute) (P. Therrien 1998)

Sources industrielles	Concentration en cyanures (mg /l)
Eaux de l'évaporateur à voie humide d'un haut fourneau	0,2 à 48,5
Eaux de l'évaporateur à voie humide de l'industrie des ferroalliages	0,7 à 5,4
Effluent d'une cokerie-condensat du système de refroidissement	2736
Liqueur de l'unité d'ammoniaque d'une usine de coke	2 à 60
Effluent d'une cokerie	10 à 110
Effluent du procédé de blanchiment de film couleur	71
Extraction du minerai d'or	18,2 à 22,3
Solution de bains de placage de cuivre	15000 à 67000
Solution de bains de placage d'argent	12000 à 60000
Solution de bains de placage de zinc	4000 à 64000

Les espèces de cyanures rejetées et leurs concentrations dans les rejets liquides dépendent de l'industrie et des procédés utilisés. Le tableau III-2 donne l'espèce de cyanure rejetée dans les effluents pour un certain nombre d'industries.

Tableau II-2 : les espèces cyanurées rejetées selon l'industrie (A.R.Yeddou 2010)

Industrie	Espèces cyanurées rejetées
Production de l'acrylonitrile	Cyanure libre
Métallurgie, extraction des métaux	Cyanures libres, complexes métalliques cyanurés
Industrie de traitement de surface	Cyanures libres, complexes métalliques cyanurés
Pyrolyse du charbon (production d'énergie)	Cyanure libre
Industries pharmaceutiques	Cyanure libre, cyanure organique

II.3.2. Les différents types de cyanures :

Les cyanures dans les eaux ou dans les effluents industriels peuvent se présenter sous forme de cyanures libres, de sels, alcalin ou alcalinoterreux ou bien sous forme de complexes. Certains auteurs (**M.M. Botz 2001, C. A. Yaung et coll , A. Smith et coll 1991**) classent les cyanures en cinq espèces :

1. Les cyanures libres ;
2. Les cyanures simples (solubles ou non solubles) ;
3. Les cyanures complexes faiblement stables ;
4. Les cyanures complexes modérément stables ;
5. Les cyanures complexes stables.

II.3.2.1. Cyanures libres : «Cyanures aisément libérables»

Les cyanures sont la somme des ions cyanures CN^- ou de HCN (cyanure d'hydrogène) et des cyanures liés en cyanures métalliques simples KCN ou NaCN , définis selon la Norme internationale ISO 14403:2002(F). (**Norme Marocaine 2006**)

NOTE : Les cyanures organiques ne sont pas inclus.

c) Cyanure d'hydrogène :(Acide cyanhydrique)

L'acide cyanhydrique de formule $\text{H-C}\equiv\text{N}$ a été isolé par Scheele en 1782. Il se présente sous forme d'un liquide (point d'ébullition : $26\text{ }^\circ\text{C}$) ou d'un gaz incolore d'odeur caractéristique d'amande amère, détectable dès 0,58 ppm ; ce seuil de détection olfactive peut varier, jusqu'à 4,5 ppm, selon les sources. (**K.OTHMER 1993, Hydrogen cyanide 2005, R. J. Lewis 2001.**)

Le cyanure d'hydrogène est très soluble dans l'eau et l'éthanol, peu soluble dans l'éther. Il est souvent utilisé en solution aqueuse.

Tableau II-2 : Les principales caractéristiques du cyanure d'hydrogène (H .Roques et coll 1990, K.OTHMER 1993)

Masse molaire	27,03 g/mol
Point de fusion	- 13,2 °C
Point d'ébullition	25,7 °C ou 26°C
Densité (D_4^{20})	0,687
Densité de vapeur (air = 1)	0,94
Tension de vapeur	82,6 kPa à 20 °C
Point d'éclair	- 17,8 °C en coupelle fermée
Auto-inflammabilité	538 °C
Limites d'explosibilité (% en volume dans l'air)	
limite inférieure	5,6%
limite supérieure	40%

A 25 °C et 101,3 kPa.,

Les ions CN^- dans l'eau sont en équilibre avec le HCN, la prépondérance d'une forme ou de l'autre dépend du pH. L'équation (1) décrit cet équilibre.



Le K_a et le pK_a sont respectivement égaux à $6,2 \cdot 10^{-10}$ et 9,21 à 20°C.

La figure II-1 représente l'état d'équilibre entre l'ion cyanure CN^- et l'acide cyanhydrique HCN sous sa forme moléculaire en fonction du pH du milieu :

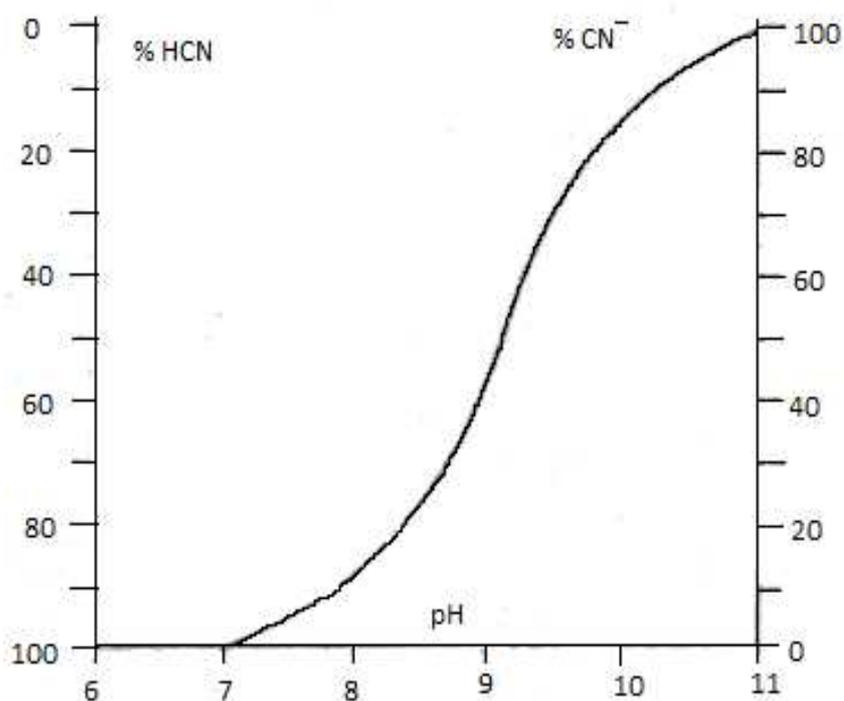


Fig. II-1 : Influence du pH sur l'état d'équilibre entre l'ion cyanure CN^- et l'acide cyanhydrique. (S.A. Zaidi et coll 1985)

Aux faibles pH (inférieur ou égal à 7), la plus grande fraction du cyanure libre existe sous forme moléculaire HCN qui se volatilise facilement à cause de sa tension de vapeur élevée. Aux pH supérieurs à 7, l'équilibre est d'autant plus déplacé sous la forme cyanure que le pH est élevé. A pH supérieur à 11, il n'y a plus de risque de dégagement d'acide cyanhydrique.

Le cyanure d'hydrogène est principalement utilisé pour la fabrication de produits tels que: acrylonitrile, adiponitrile, chlorure de cyanogène, chlorure cyanurique, acrylates et méthacrylates, cyanures, ferrocyanures, agents chélatants (EDTA...). Il est également utilisé en tant qu'insecticide et rodenticide, généralement par fumigation. (K.OTHMER 1993, Hydrogen cyanide 2005)

d) Cyanures simples :

Les cyanures simples se présentent sous la formule chimique brute $\text{M}(\text{CN})_x$, la partie M peut être un alcalin, un alcalinoterreux ou un métal lié avec les cyanures par simple liaison ionique, l'indice x est égale à la valence de l'élément M. (A.R.Yeddou 2010)

La stabilité des cyanures est très variable et dépend essentiellement du métal qui entre dans leur composition. Ainsi, parmi les cyanures simples, les cyanures alcalins et alcalino-terreux sont facilement décomposés par les acides, même les acides faibles, selon une réaction du type :



Cette réaction, très dangereuse, se traduit par la libération de l'acide cyanhydrique très volatil et très toxique.

En solution aqueuse les cyanures, étant des sels faibles, subissent une hydrolyse selon la réaction :



Dans ce cas également, il y a libération d'acide cyanhydrique très volatil qui se traduit par un déplacement d'équilibre. Ainsi, des cyanures en faibles concentrations dans l'eau peuvent s'éliminer lentement par ce phénomène d'hydrolyse. (**H .Roques et coll 1990**)

Les cyanures simples sont des réducteurs qui, par oxydation, donnent naissance à des cyanates beaucoup moins toxiques. C'est cette propriété qui sera utilisée dans beaucoup de procédés de traitement.



Le potentiel normal d'oxydoréduction de cette réaction selon le pH, est le suivant :

$$\text{pH}=0 \quad E_0=0,67 \text{ V}$$

$$\text{pH}=8 \quad E_0=0,20 \text{ V}$$

$$\text{pH}=14 \quad E_0=0,10 \text{ V}$$

Par contre, d'autres cyanures beaucoup plus stables, résistent aux acides forts, c'est le cas notamment de certains cyanures complexes.

II.3.2.2. Cyanures complexes :

Les cyanures métalliques possèdent la propriété de donner très facilement avec d'autres cyanures, des composés d'addition appelés cyanures complexes. Ainsi par exemple, le cyanure de nickel et de potassium donnent selon la réaction :



La variété de ces composés d'addition est extrêmement grande et leurs stabilités aussi diverses que pour les cyanures simples.

Ces cyanures complexes ont des formules très diverses, cependant les cyanures alcalins peuvent être représentés par la formule générale :



Où A représente un métal alcalin (Na^+ , K^+ , NH_4^+) et M est un métal lourd (Fe^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+})

Dans ces cyanures métalliques, l'anion n'est pas le groupe CN^- mais le radical M(CN)_x^{y-} . La réaction de formation peut s'écrire :



On les regroupe en général, en 4 catégories selon le nombre de coordination et la valence du métal lourd (**H .Roques et coll 1990**):

1. $[\text{M(CN)}_6]^{3-}$ ou $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Co}^{+3}$
2. $[\text{M(CN)}_4]^{2-}$ ou $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$
3. $[\text{M(CN)}_2]^-$ ou $\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Au}^+$
4. $[\text{M(CN)}_4]^{3-}$ ou $\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$

L'anion complexe peut subir une dissociation et libérer les cyanures libres (**C. A. Yaung et coll**) ceci dépendra de la stabilité du complexe, de la température et de la lumière (**C. A. Yaung et coll**)

Les anions complexes peuvent être :

- Faible stabilité tel que $[\text{Zn(CN)}_4]^{2-}$ $K=1,26 \cdot 10^{-17}$

- Moyenne stabilité tels que
- | | |
|---------------------------------|-------------------------|
| $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $K=10^{-22}$ |
| $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ | $K=10^{-21}$ |
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ | $K=2 \cdot 10^{-21}$ |
| $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ | $K=3,16 \cdot 10^{-25}$ |
- Forte stabilité tel que
- | | |
|---------------------------------|--------------|
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | $K=10^{-52}$ |
|---------------------------------|--------------|

Les complexes cyanurés peuvent former des sels doubles, notamment avec le potassium et le NH_4^+ (**C. A. Yaung et coll**)

Les cyanures peuvent complexer le cuivre sous les formes $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ en solution alcaline (**M.M Botz 2001**). Les complexes à base de cuivre sont connus pour être bien attaqués par le peroxyde d'hydrogène. Ce qui explique l'utilisation du cuivre comme catalyseur dans l'oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène. (**W. Fresenius et coll 1990**)

II.3.2.3. Intoxications aux cyanures :

L'intoxication par le cyanure existe depuis des siècles sinon des millénaires puisqu'elle est susceptible de se produire suite à l'ingestion de certaines plantes comme l'amande amère, le manioc, les haricots de Java ; les noyaux d'abricots, de prunes, de cerises. L'ère industrielle a entraîné un accroissement important de l'utilisation des sels de cyanure notamment en métallurgie. Enfin, l'utilisation de plus en plus répandue de matériaux synthétiques et de polymères a entraîné un risque accru d'exposition au cyanure à la suite de combustion de ces produits (**Bulletin d'information toxicologique 1997**).

Le tableau II-3 présente les différentes classes des cyanures.

Tableau II-3 : Classification des cyanures:(Ch. Rauber et coll 2008)

Classe	Substances	Caractéristiques
--------	------------	------------------

1	HCN (acide cyanhydrique), cyanogène, sels de cyanure simples (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4).	Intoxication typique aux cyanures, évolution rapide.
2	Chlorure (CNCl) et bromure de cyanogène (CNBr).	En plus, irritation/corrosion de la peau et des muqueuses.
3	Sels de cyanure simples ou complexes, qui ne libèrent pas facilement l'ion CN^- : Cyanure de cuivre (Cu^{1+} et Cu^{2+}), cyanure de cobalt, cyanure d'argent, cyanure de fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}), oxycyanure de mercure.	Evolution atypique, le cyanure n'étant guère libéré.
4	Glycosides cyanogènes	Evolution typique, mais à effet retardé.
5	Nitriles (composés de cyanure organiques), ex. acétonitriles et autres.	Evolution typique, mais à effet retardé. Hépatotoxique et néphrotoxicité.

II.3.2.4. Norme de rejets des cyanures :

Les cyanures sont parmi les composés chimiques les plus toxiques, ils peuvent être dangereux par simple contact. Ils peuvent affecter le système respiratoire ainsi que le système nerveux.

La norme de rejet Algérienne tolère une concentration en ions cyanures de 0,1mg/l. (**journal officiel 1993**) les Etats Unis tolèrent, selon les états, entre 0,2 et 2mg/l. Le Canada entre 0,1 et 1,5 mg/l. (**A.R.Yeddou 2010**)

Les différentes concentrations limites de cyanures dans différents milieux sont énumérées dans le tableau II-4

Tableau II-4 : Concentrations limites de cyanures

Milieu	Secteur	Concentrations limites
vie aquatique	poissons	0,005mg/l (G.LEDUC 1978)
homme	eau potable	0.05 mg/l (Ministère de la santé et du bien-être social 1978.)

II.4.Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 :

II.4.1. Introduction :

Le peroxyde d'hydrogène découvert par Thénard en 1818, fait partie des peroxocomposés qui se caractérisent pour avoir des "ponts peroxydes" $-O-O-$. Le peroxyde d'hydrogène $H-O-O-H$ ou H_2O_2 peut être considéré comme la molécule de base de ces composés. (**M. M.MURILLO 2004**). En effet, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est le composé le plus simple de cette série, avec deux liaisons O-H qui se trouvent dans deux plans presque perpendiculaires (**Figure II-2**).

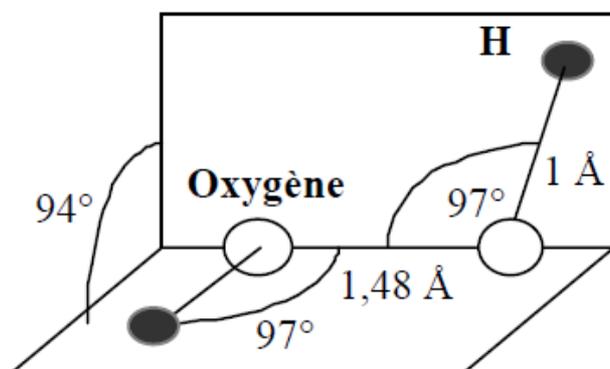


Figure II-2: Structure moléculaire du H_2O_2 (Doré, 1989).

C'est un produit industriel important en raison notamment de son pouvoir oxydant.

II.4.2. Stabilité et propriétés physiques :

Le peroxyde d'hydrogène se présente comme un liquide incolore à température ordinaire, dont la viscosité est supérieure à celle de l'eau. Le tableau IV-1 résume quelques propriétés physiques du H_2O_2 . Commercialement on trouve des solutions aqueuses de H_2O_2

dont la concentration est exprimée en % poids : 30, 35, 50 et 70% correspondent à 1,114; 1,132 ; 1,195 et 1,288 g/ml comme poids spécifique, respectivement (**Degrémont, 1989**).

Tableau II-5: Propriétés physiques fondamentales du H₂O₂ (Doré, 1989).

Masse molaire, g/mol	34,016
Densité à 4°C, g/ml	1,465
Température de fusion, °C	-0,89
Température d'ébullition, °C	151,4
Chaleur spécifique d'évaporation, kJ mol ⁻¹	46,65
Chaleur de décomposition à 25°C, kJ/mol	98,02
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$	
Constante de dissociation, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HO}_2^- (\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+$	$2,4 \cdot 10^{-12}$

Le potentiel d'oxydoréduction du H₂O₂ est placé après ceux des radicaux OH• et l'ozone, comme on peut voir au Tableau II-6.

Tableau II-6 : Potentiels d'oxydoréduction normaux des composés oxygénés et du chlore (Degrémont, 1989)

	Eo, (volt)
$\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,76
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36

Malgré ce plus faible potentiel d'oxydation, le H_2O_2 est une source importante de radicaux OH^\bullet qui peuvent être utilisés dans l'oxydation de la matière organique des boues et d'autres polluants.

A température ordinaire, le peroxyde est métastable et se décompose facilement avec formation d'eau et libération d'oxygène :



Cette décomposition est lente en solution diluée dans l'eau ultra-pure, à condition que la solution soit conservée à l'abri de la lumière. En milieu non exempt de solutés, les sels dissous catalysent la décomposition du peroxyde, ce qui explique la relation entre la pureté et la stabilité. En général, les ions hydroxydes et les métaux lourds sont catalyseurs de la décomposition tandis que les protons et les ions phosphates, tartrates et salicylates stabilisent les solutions probablement par la formation de complexes (H.Roques 1990).

II.4.3. Réactivité du peroxyde d'hydrogène

II.4.3.1. Réactivité au milieu aqueux

Les propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène sont dues aux ponts O-O qui ont une liaison instable et donc faible entre deux groupes symétriques de même électronégativité (on a un potentiel normal d'oxydoréduction de 1,77 V à pH=0, donc élevé). Comme tous les peroxydes il peut participer à de nombreuses réactions radicalaires s'il est associé à un catalyseur afin d'activer la production de radicaux libres par rupture de la liaison peroxydique. (M. M.MURILLO 2004)

Le comportement du peroxyde d'hydrogène dans l'eau est dû à son caractère acide faible et à ses pouvoirs oxydant et réducteur.

a) H_2O_2 comme un acide faible :

Le peroxyde d'hydrogène réagit en milieu aqueux comme un acide faible en produisant des ions H_3O^+ :

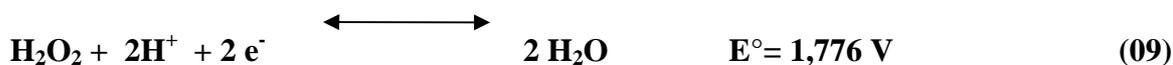


La constante de dissociation de H_2O_2 à 25°C est de $2,4 \cdot 10^{-12}$. (M.M.MURILLO 2004)

b) H₂O₂ comme un amphotère d'oxydoréduction :

➤ Le H₂O₂ se comporte comme un oxydant:

- Equilibre en milieu acide

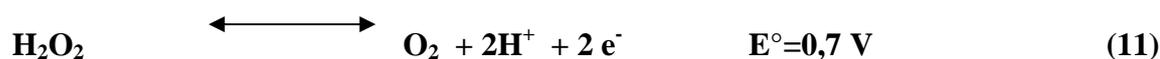


- Equilibre en milieu basique

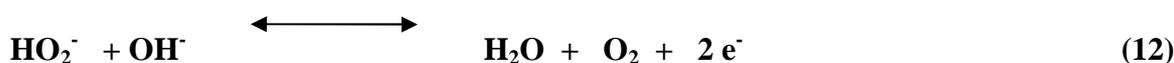


➤ Comme un réducteur :

- Equilibre en milieu acide



- Equilibre en milieu basique

**II.4.3.2. Réactivité en milieu basique**

En milieu basique le H₂O₂ réagit avec un ion hydroxyle pour donner un ion perhydroxyde OOH⁻ selon l'équation suivante (13) :



L'anion perhydroxyle OOH⁻, très réactif, réagit spontanément avec une autre molécule de peroxyde en absence d'autres réactifs selon la réaction



Cette réaction explique donc l'instabilité toujours observée en milieu basique ainsi que le dégagement d'oxygène.

Une importante utilisation due au peroxyde d'hydrogène dans ces conditions concerne la décyanuration, ou l'attaque du radical perhydroxyle provoque initialement la rupture d'une des trois liaisons de l'anion cyanure CN⁻ et la formation d'un anion cyanate CNO⁻, le pH habituel est voisin de 11. (H. Roques, 1990)

II.4.3.3. Réactivité en milieu acide :

En milieu très acide l'équilibre de la réaction (équation 14) est totalement déplacé vers la gauche. De plus, la solvation des protons par le peroxyde conduit à une structure très stable ayant un très fort caractère électrophile. Seules les molécules qui ont un caractère nucléophile très fort (acides, cétones) vont réagir avec H_2O_2 dans ces conditions. (**M. MURILLO 2004**)

II.4.3.4. Réactivité en présence de catalyseur :

L'activation du peroxyde d'hydrogène est l'une des voies les plus prometteuses d'utilisation de ce composé. Elle conduit à la production d'entités radicalaires comme HO_2^\bullet et OH^\bullet dont le potentiel normal d'oxydo-réduction vaut 2,80 Volts (**A.R.Yeddou 2010**). Cette valeur très élevée permet l'oxydation de nombreux composés organiques réfractaires (par exemple les phénols) (**R.M.Liou 2005**) ; pour activer la réaction de décomposition radicalaire de H_2O_2 , on utilise généralement les sels ou les oxydes métalliques. (**M.R. Maurya et coll 2002, A.R.Yeddou 2010**)

L'un des catalyseurs les plus utilisés est le Fe^{++} , le couple H_2O_2/Fe^{++} étant appelé réactif de fenton, il est très puissant comme oxydant, et efficace pour des pH acides (**M.Sarla et coll 2004, H. Feng 2004**).

Le cuivre est aussi utilisé pour l'oxydation des matières organiques par le peroxyde d'hydrogène. **A.R.Yeddou, 2010** a montré son efficacité pour des pH basiques, ce qui fait de lui un catalyseur de choix quant à l'oxydation des cyanures. (**M. Sarla et coll 2004**)

II.5. Elimination des cyanures :

Le cyanure et le composé de base de l'acide cyanhydrique (HCN) sont des substances très toxiques. La toxicité repose sur le fait que ces deux substances forment des complexes très stables avec des ferments (enzymes) qui contiennent des métaux lourds et que l'action des ferments est donc bloquée. C'est pour cette raison que la suppression du cyanure des eaux usées est absolument indispensable.

La décyanuration est l'étape de destruction des cyanures contenus dans les eaux usées cyanurées concentrées ou diluées.

Les méthodes de traitement les plus couramment utilisées dans le contrôle des teneurs en cyanures sont la chloration, l'ozonation, le procédé SO₂-air d'INCO et le procédé au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Ces méthodes permettent de transformer les cyanures, hautement toxiques, en cyanates qui le sont beaucoup moins toxiques [**Degrémont 1989**].

La décontamination des eaux usées qui contiennent du cyanure est la suite de réactions partielles décrites ci-dessous :

- oxydation du cyanure en chlorure cyanurique
- hydrolyse du chlorure cyanurique en cyanate
- oxydation du cyanate en dioxyde de carbone et en azote.

Le tableau II-7 rassemble les différents procédés utilisés pour l'élimination des cyanures dans l'industrie.

Tableau II-7 : Procédés d'élimination des cyanures utilisés industriellement (**T.I. Mudder , M.M.Botz**) :

procédés	Elimination complexes cyanures - fer	Elimination cyanures (WAD)	Application dans les boues (métallurgie)	Application en solution
SO ₂ /Air	X	X	X	X
Peroxyde d'hydrogène	X	X		X
Chloration alcaline	X	X		X
Charbon actif	X	X		X
Traitement biologique	X	X		X
Récupération des cyanures		X	X	X
Élimination naturelle	X	X	X	X

II.5.1. Oxydation des cyanures par chloration :

La destruction des cyanures par la chloration est une technique industrielle établie depuis longtemps. Cette technique de traitement englobe 3 procédés différents utilisant comme agents oxydants :

- L'hypochlorite de sodium ou de calcium,
- Le chlore gazeux,
- Le dioxyde de chlore

D. □ Traitement par l'hypochlorite de sodium NaClO :

La décyanuration consiste à transformer les cyanures toxiques notamment les ions CN^- en ions cyanates selon les réactions suivantes :

La réaction s'effectue en deux temps:



La réaction globale est alors :



Avec un excès d'oxydant, les cyanates formés (CNO^-) sont transformés en carbonates et en azote, inoffensifs. La réaction chimique est quasiment instantanée pour un $\text{pH} > 12$.

La cinétique d'oxydation des cyanures en cyanates est fortement dépendante du pH du milieu réactionnel. Elle est très grande pour des $\text{pH} > 10$ et pratiquement instantanée au-delà de $\text{pH} = 11$. Cependant, elle chute rapidement lorsque le pH descend au dessous de 10.

(H .Roques et coll 1990)

Dans ses conditions, l'ajout de l'hypochlorite entraîne la formation d'un produit volatil très toxique : le chlorure de cyanogène (CLCN).

Par opposition, la réaction d'hydrolyse du chlorure de cyanogène est fortement dépendante du pH comme le traduit la figure II-3.

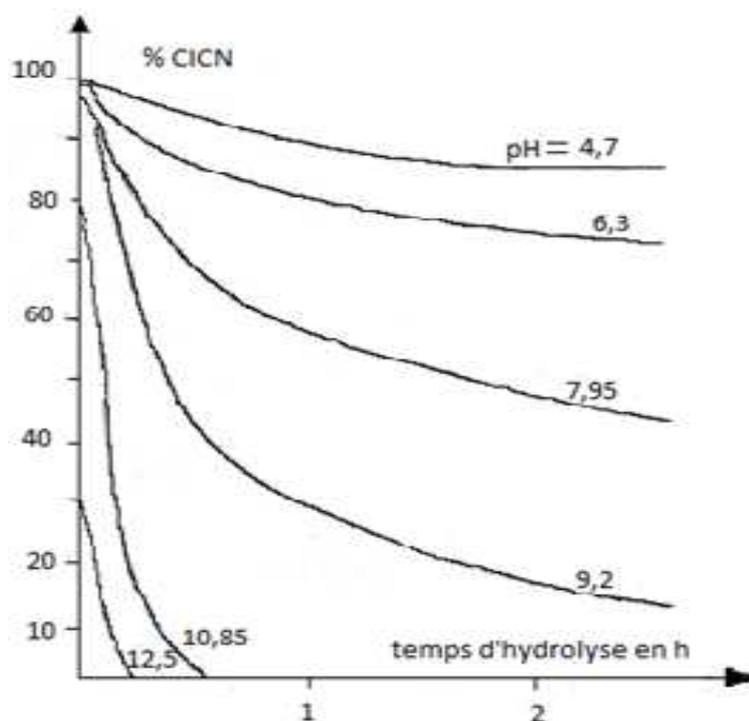


Fig. II-3 : Evolution de la concentration en chlorure de cyanogène à différents pH en fonction du temps d'hydrolyse (**W.E. Bekenn 1972**)

L'oxydation de complexes cyanurés métalliques par chloration dépend de leur stabilité. Ils ne seront oxydés que s'ils se dissocient en ions cyanures libres. Par cette méthode, les cyanures de zinc, de cadmium et de sodium sont rapidement neutralisés. Mais pour certains cyanures, comme celui de cuivre, le temps de réaction doit être prolongé jusqu'à 1 heure, quant au cyanure de nickel, son oxydation est rarement complète et elle nécessite des temps de chloration très longs. (**M. Kieszkowski 1968, J.P. Zumbrunn 1971**)

Les cyanures complexes de fer (ferri et ferrocyanures) présentent des constantes de dissociation très faibles et leur stabilité est telle qu'ils ne se décomposent pas et ne s'oxydent pas dans les procédés de chloration (**M. Kieszkowski 1968**), de même M. Simon (1971) note que les ferrocyanures et les complexes argent-cyanures et or-cyanures ne sont pas détruits par chloration.

La mise en œuvre de l'oxydation des cyanures par l'hypochlorite de sodium dans l'industrie est aisée (**A.Vidonne 2006**), et la régulation est facile.

L'apport en salinité supplémentaire est important et une ventilation efficace est nécessaire.

E. Traitement par Le chlore gazeux :

Les cyanures sont partiellement oxydés en cyanate (CNO^-) ou complètement oxydés en dioxyde de carbone et en azote gazeux. Pour ce faire, on introduit du chlore gazeux et de l'hydroxyde de sodium dans la solution contaminée.

L'oxydation donne lieu aux réactions suivantes (**J. GREEN 1972**)



La réaction (18) est rapide et elle est indépendante du pH, La réaction (19) est lente et demande un milieu très basique. L'oxydation des cyanates en CO_2 et en N_2 est très lente à des pH plus grands que 10, mais elle est relativement plus rapide à des pH plus bas que 9. Donc, l'oxydation complète des cyanures demande un contrôle sévère du pH.

Ce sont sensiblement les mêmes réactions qui se produisent dans le traitement avec l'hypochlorite de sodium dans la solution des cyanures (**G-E. MAPSTONE 1977**). Le coût du traitement est plus élevé, mais la manipulation est beaucoup moins dangereuse. Le problème majeur associé à la chloration alcaline survient lorsqu'on est en présence de complexes métalliques. Dans ce cas, les complexes ne sont pas complètement décomposés et le métal, libéré par l'oxydation, précipite (**P. Therrien 1998**). Ce précipité se retrouve au fond de la solution et l'usine doit aussi s'en débarrasser.

De plus, lorsque l'effluent a une concentration élevée en cyanures, il y a possibilité de dégagement de gaz toxiques de chlorure de cyanogène.

F. Traitement par le dioxyde de chlore :

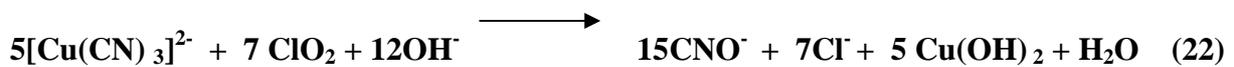
Le dioxyde de chlore oxyde le cyanure simple en cyanate et/ou anhydride carbonique et azote.

Les conditions alcalines accélèrent fortement la réaction d'oxydation du dioxyde de chlore avec les cyanures. Cependant, la décomposition alcaline excessive de dioxyde de chlore en chlorate peut se produire à pH au-dessus de 10.

Dans les solutions neutres et alcalines au-dessous d'un pH de 10, une moyenne de 2,5 mg/l du poids de dioxyde de chlore oxyde 1 mg/l d'ion cyanure en cyanate. La formation de chlorure de cyanogène n'a pas été observée pendant l'oxydation du cyanure par le dioxyde de chlore. (H .Roques et coll 1990)



Les complexes de cyanure contenant Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , et Cd^{2+} se dissocient assez facilement et sont détruits par le dioxyde de chlore suivant les réactions ci-dessous :



Le dioxyde de chlore oxyde également le sulfocyanate en sulfate et cyanate. Dans les solutions neutres, une moyenne de 3,5 mg/l de dioxyde de chlore oxyde 1 mg/l de l'ion sulfocyanate.



II.5.2. Oxydation par ozonation :

L'ozone est un agent oxydant puissant qui présente l'avantage d'éviter de faire apparaître des produits secondaires après détoxication des eaux traitées. De plus, ce réactif présente une toxicité bien inférieure à celle du chlore. L'ozonation en continu d'un effluent cyanuré entraîne des réactions d'oxydation consécutives dont la première est une oxydation directe en cyanate.

Un excès d'ozone, permet la décomposition des cyanates en azote et bicarbonate ou carbonate. L'ozone n'est pas un réactif spécifique des cyanures mais il est susceptible d'oxyder un grand nombre de matières organiques que l'on peut rencontrer dans les effluents industriels.

Réaction avec les cyanures :



Si on utilise un excès d'ozone, l'oxydation sera totale et donc on obtiendra :



L'oxydation des cyanures par ozonation présente plusieurs avantages, parmi les avantages de cette opération, on peut citer :

- Son application in vitro, qui ne nécessite pas d'additifs.
- Pas de risque de production de sous produit chloreux comme le CNCl.
- Permet l'oxydation des complexes cyanurés de zinc, de cuivre et de nickel.

(F.R.Carrillo-pedroza 2000)

Parmi ces inconvénients, on peut citer :

- ❖ Le cout élevé de l'installation de ce procédé qui réside dans le générateur de l'ozone.
- ❖ La non oxydation des cyanures après l'étape de cyanate, à moins d'utiliser un excès d'ozone. **(syndicat général 2002, H .Roques et coll 1990)**

II.5.3. Le procédé SO₂-air d'INCO :

Le procédé SO₂-air d'INCO oxyde les cyanures en cyanates au cours d'une réaction chimique requérant l'apport de dioxyde de soufre, d'oxygène et d'ions cuivre. Ce dernier est utilisé comme catalyseur **(Gouvernement du Québec 2002)** selon l'équation suivante :



Le principal avantage de ce procédé est la courte durée du traitement qui varie entre 20 et 90 minutes. Par contre, le dioxyde de soufre présente un risque potentiel pour la santé des travailleurs et nécessite beaucoup de précautions lors de sa manutention et de son entreposage.

II.5.4. Oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène :

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant propre, il n'ajoute rien à la charge polluante et après réaction il ne laisse aucun résidu. C'est un liquide qui présente une parfaite miscibilité avec les effluents traités, il est d'une grande souplesse d'utilisation.

Le peroxyde d'hydrogène réagit avec les cyanures selon le processus réactionnel suivant :



L'oxydation de l'ion cyanure à pH alcalin (10,5-11,0) conduit à l'ion cyanate (Eq 28) qui est ensuite hydrolysé lentement à pH 7 (Eq 29).

La réaction d'oxydation des cyanures en cyanates a une cinétique très lente lorsque les ions cyanures sont associés aux cations alcalins (potassium et sodium) et rapide dans le cas du zinc et du cadmium et très rapide dans le cas du cuivre. C'est en fait pour cette raison cinétique que les sels de cuivre sont utilisés comme catalyseur pour l'oxydation des cyanures (**H.Roques et coll 1990**). L'action catalytique du cuivre est expliquée par la formation de l'anion complexe tétracyanocuprate $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ qui aurait plus d'affinité pour le peroxyde d'hydrogène que les autres ions cyanures simples ou complexes.

Le procédé d'oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène catalysé par le cuivre soluble est très utilisé pour le traitement des effluents cyanurés (**M.Botz et coll 2005, H.Knorre et coll 1984**). En général, il faut entre 2 et 8 grammes de H_2O_2 par gramme de cyanures éliminés et une concentration de Cu^{++} de 10 à 50 mg/l selon la concentration des cyanures. Ce procédé permet d'éliminer les cyanures libres, les cyanures complexes(WAD) et une partie des cyanures (SAD) (**M. Botz et coll 2005**). L'opération se fait à pH basique entre 9 et 11.

Ce procédé est très intéressant du fait qu'il ne produit pas d'intermédiaires dangereux et qu'il n'enrichit l'eau en salinité contrairement aux autres procédés d'oxydation, néanmoins il nécessite l'élimination du cuivre soluble après traitement ou on doit préconiser une précipitation et une décantation du cuivre sous forme d'hydroxyde (**H .Roques et coll 1990 et A.R. Yeddou 2010**).

Partie Expérimentale

Caractérisation de
l'écoulement et du mélange
dans le réacteur torique

II. Caractérisation de l'écoulement et du mélange dans le réacteur à géométrie torique :

I.1. Objectif de l'étude :

La première partie de notre travail a pour but la caractérisation, en mode ouvert, de l'écoulement et du mélange dans un réacteur torique de 2,1 litres muni d'un mobile d'agitation de type hélice marine à trois pales.

La caractérisation de l'écoulement et du mélange dans ce réacteur a été faite à partir de l'analyse des courbes de distribution des temps de séjour, en utilisant la méthode conductimétrique.

I.2. Dispositif expérimental :

Le réacteur torique utilisé pour cette étude est un réacteur à boucle de forme parfaitement circulaire de 2,1 litres de volume (**Figure I-1**). Il est constitué de quatre coudes en PVC à 90°, reliés par des brides et formant un espace réactionnel torique. Ce dernier peut être utilisé en mode fermé ou en mode ouvert.

Le mélange et la recirculation du fluide réactionnel sont assurés par un mobile d'agitation à débit axial de type hélice marine à trois pales (**Figure I-2**).

La rotation du mobile d'agitation est entraînée par un moteur de type Heidolph, à vitesse variable et affichage digital.

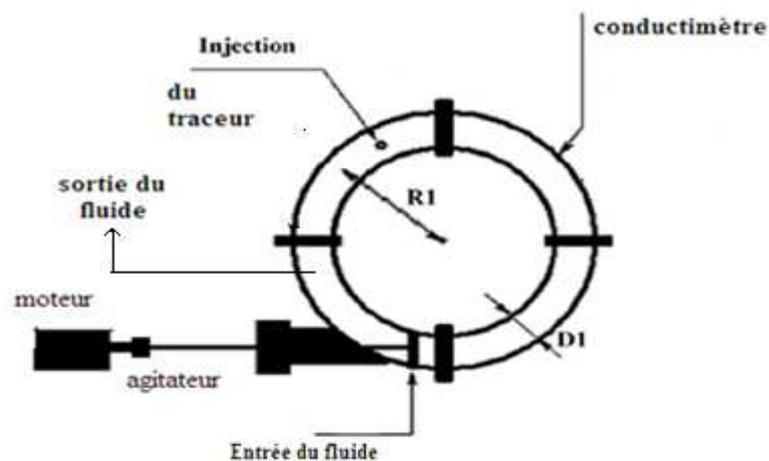


Figure I-1 : Réacteur torique ouvert.

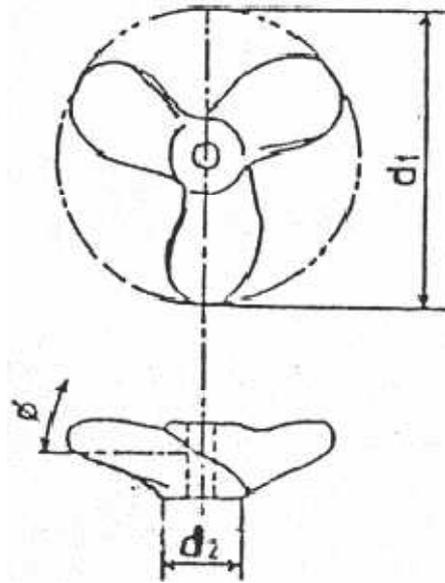


Figure I-2 : Hélice marine à trois pales

Les caractéristiques géométriques du réacteur et celles du mobile d'agitation sont données dans les tableaux I-1 et I-2.

Tableau I-1 : Caractéristiques géométriques du réacteur torique.

V_R (litre)	D_t (mm)	L_t (mm)	R_t (mm)
2,1	55	884	135

V_R : Volume du réacteur.

D_t : Diamètre de tube du réacteur torique.

L_t : Longueur moyenne du réacteur torique.

R_t : Rayon de courbure des coudes.

Tableau I-2 : Caractéristiques géométriques du mobile d'agitation du type hélice marine.

Type de mobile	d_1 (mm)	d_2 (mm)	ϕ
Hélice marine à trois pales	42,5	12	45°

d_1 : diamètre extérieur du mobile d'agitation.

d_2 : diamètre de la tige du mobile d'agitation.

ϕ : angle d'inclinaison des pales.

I.2. Choix de la méthode de caractérisation :

La méthode conductimétrique est choisie pour son utilisation simple, d'une part, et nécessitant des capteurs simples et des produits accessibles commercialement, D'autre part, Cette technique consiste à mesurer la conductivité électrique du fluide après y avoir introduit une petite quantité d'électrolyte fort (acide, base). La conductivité électrique étant directement proportionnelle à la concentration de l'électrolyte injecté. Cette mesure permet l'obtention de l'évolution temporelle de la concentration du traceur au sein du réacteur.

I.3. Mode opératoire :

L'étude de la caractérisation du mélange a été effectuée avec de l'eau comme un fluide de travail. À l'aide d'une seringue on injecte sous forme d'impulsion 1ml de traceur (solution de la soude 8 N). Le traceur ainsi injecté est détecté à l'intérieur du réacteur par une sonde conductimétrique.

On a procédé pour cette étude à différentes vitesses d'agitation allant de 200 à 800tr/min et à différents débits entrée-sortie de 4,8l/h à 43,8 l/h.

I.4. Acquisition des données :

Pour chaque vitesse d'agitation et chaque débit, l'évolution de la concentration du traceur dans le réacteur est enregistrée par une centrale d'acquisition de données grâce à un logiciel d'exploitation (ByteWedge) et visualisée en temps réel sur l'écran d'un microordinateur. Le traitement consiste à convertir les données en un format permettant la représentation graphique des courbes de l'évolution de la concentration et leur traitement ultérieur.

I.5. Résultats et discussion :

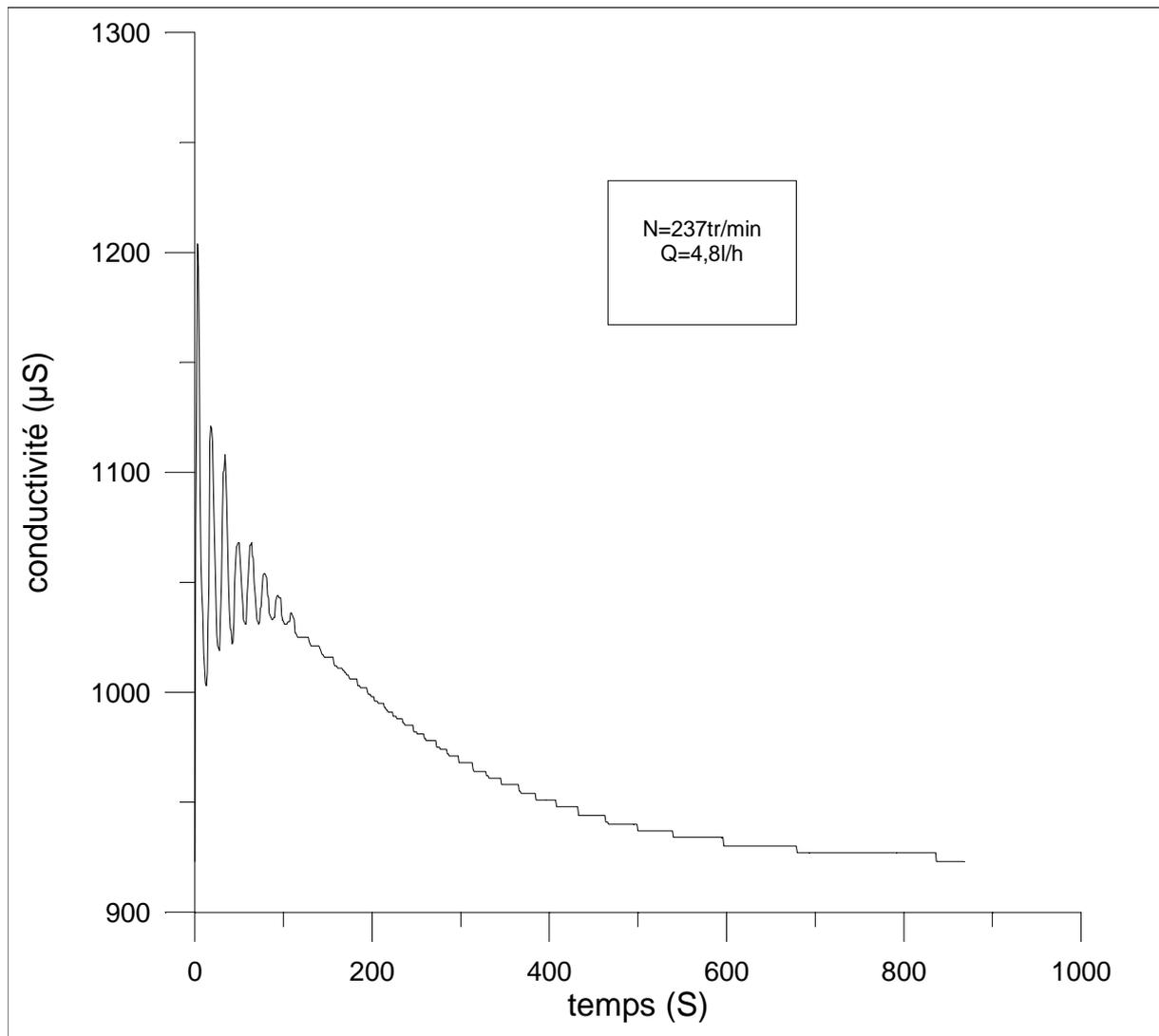
Les courbes de l'évolution de la concentration obtenues sont semblables à celle présentée dans la figure I-3 et l'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau I-3.

Durant la détermination expérimentale des courbes, on a remarqué qu'à grande vitesse d'agitation ($N > 800$ trs/min) la détermination des temps de circulation t_c devient difficile, c'est-à-dire, le temps de circulation est de même ordre de grandeur que le temps

correspondant à l'injection du traceur et par conséquent, les courbes résultantes sont difficilement exploitables.

La figure I-3 représente la concentration du traceur dans le réacteur torique en fonction du temps.

Figure I-3 : Courbe caractéristique de l'évolution de la concentration du traceur dans le réacteur en fonction du temps.



Le tableau I-3 rassemble les valeurs expérimentales des différentes caractéristiques du réacteur torique en mode ouvert.

Tableau I-3 : Valeurs expérimentales des différentes caractéristiques déterminées dans le réacteur torique.

Q(l/h)	N (tr/min)	Rem	Re	t_m	t_c	t_m/t_c	Uc(m/s)
4,8	237	7134,7	3107,5	1163	15	77,53	0,0565
	354,96	10685,78	5830	986	8	123,25	0,106
	585	17610,94	7755	850	6	141,66	0,141
	762	22939,38	11660	797	4	199,25	0,212
10,14	237	7134,7	3575	805	13	61,92	0,065
	360,6	10855,56	7755	716	6	119,33	0,141
	609	18333,44	11660	550	4	137,5	0,212
	799,8	24077,31	13310	500	3,5	142,86	0,242
15,6	237	7134,7	3905	700	12	58,33	0,071
	399,6	11748,24	9295	584	5	116,8	0,169
	624	18345,6	13310	480	3,5	137,14	0,242
	807	23725,8	15565	460	3	153,33	0,283
25,2	237	7134,7	4664	607	10	60,7	0,0848
	399,6	11748,24	10362	500	4,5	111,11	0,1884
	624	18345,6	15565	440	3	146,66	0,283
	807	23725,8	18645	400	2,5	160	0,339
33,6	237	7134,7	5170	487	9	54,11	0,094
	399,6	11748,24	11660	400	4	100	0,212
	624	18345,6	18645	365	2,5	146	0,339
	807	23725,8	23320	303	2	151,5	0,424
43,8	237	7134,7	5830	438	8	54,75	0,106
	399,6	11748,24	13310	350	3,5	99	0,242
	624	18345,6	23320	265	2	132,5	0,424
	807	23725,8	26400	255	1,75	145,71	0,48

I.5.1 - Temps de mélange :

L'étude de la variation du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation est représentée par la figure I-4. Nous avons constaté, pour un débit de 4,8 l/h le temps de mélange diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Pour une vitesse d'agitation de 237 trs/min, le temps, de mélange est de l'ordre de 1163s, alors que pour une vitesse d'agitation supérieure, de l'ordre de 800 trs /min, le temps de mélange atteint une valeur de l'ordre de 797s. Cette diminution est attribuée à l'effet de la turbulence engendrée par le mobile d'agitation, et par conséquent, une homogénéisation plus rapide du milieu. Par ailleurs nous avons constaté aussi que ce temps de mélange diminue avec l'augmentation du débit entrée-sortie, qui favorise plus la dilution du traceur et par conséquent une diminution du temps de mélange.

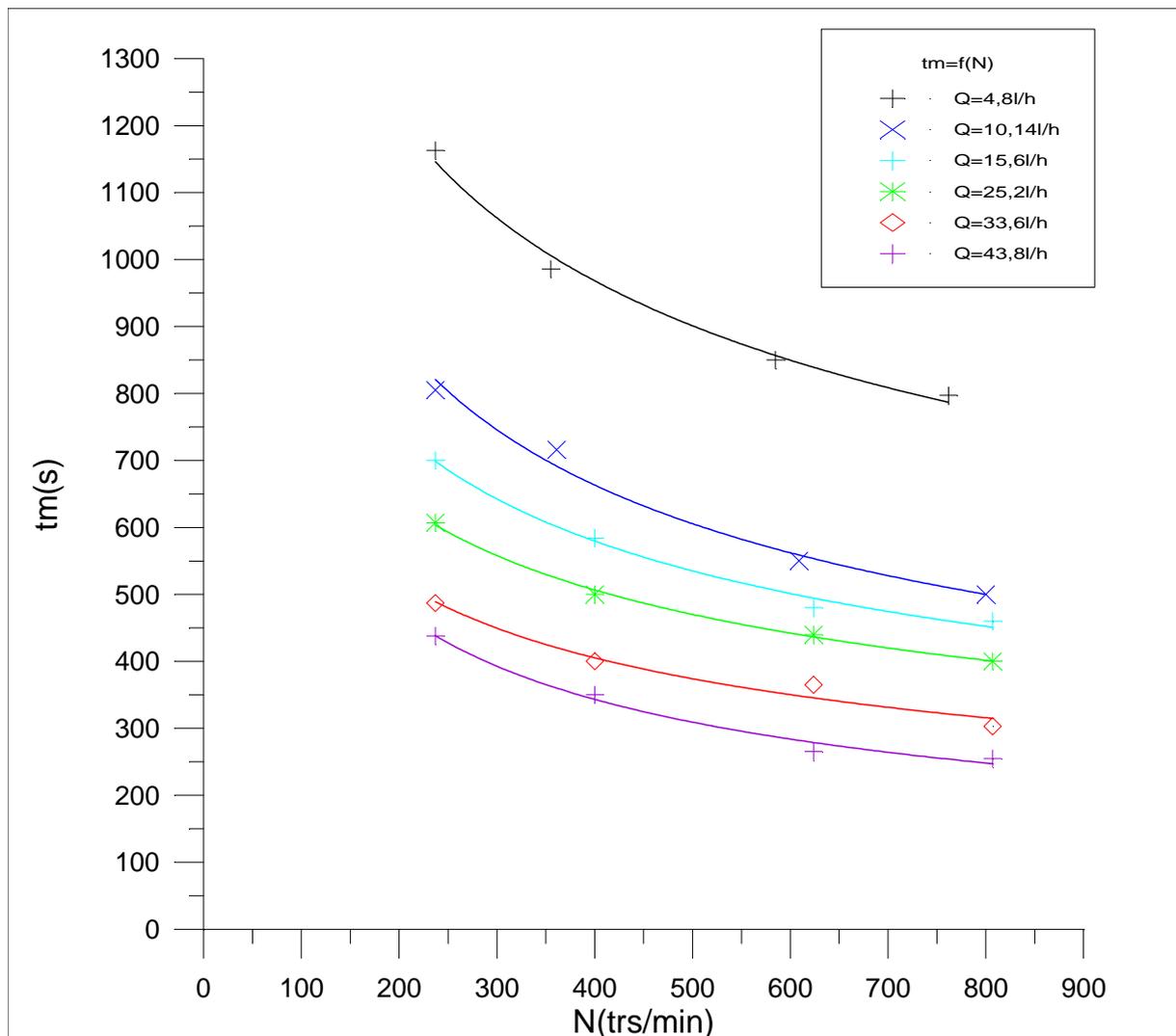


Figure I-4 : Variation du temps de mélange en fonction de la vitesse d'agitation.

I.5.2- Temps de circulation :

D'après la figure I-5 donnant la variation du temps de circulation en fonction de la vitesse d'agitation (N), nous avons constaté que ce dernier décroît avec l'augmentation de N. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Kaoua (2000), Benkhalifa (2000) et Nasrallah (2007). D'une manière similaire au temps de mélange, le temps de circulation diminue avec l'augmentation du débit entrée-sortie. Ceci peut être expliqué par l'apport de l'énergie cinétique du fluide à l'entrée, d'où une augmentation de la vitesse de circulation, et par conséquent une diminution des temps de circulation dans le réacteur.

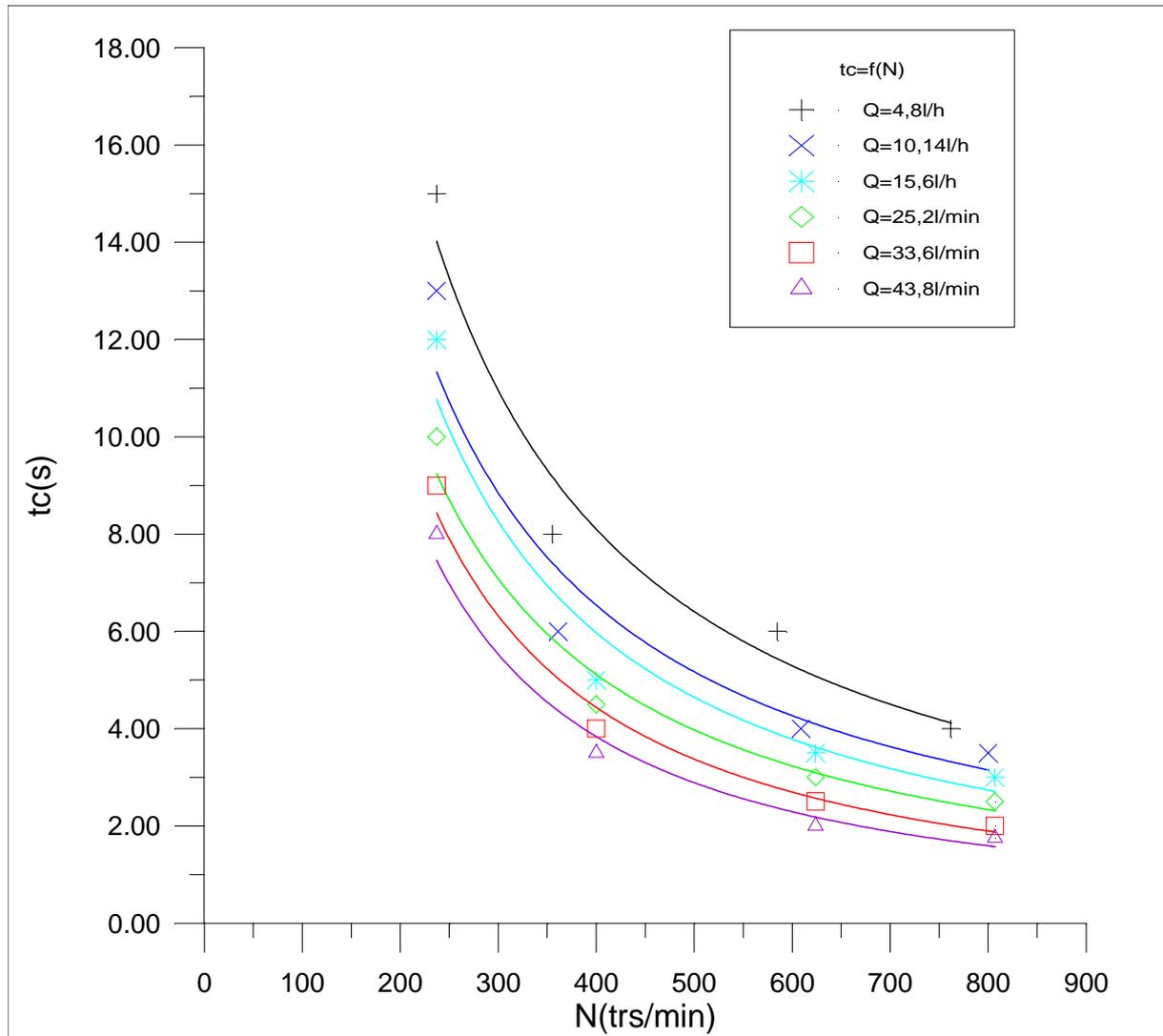


Figure I-5 : Variation du temps de circulation en fonction du nombre de la vitesse de rotation du mobile d'agitation.

I.5.3- La vitesse moyenne de circulation :

La vitesse moyenne de circulation est déterminée à partir du temps de circulation selon la relation suivante :

$$U_c = \frac{L_t}{t_c} = \frac{2.\pi.R_t}{t_c}$$

L_t: longueur moyenne du réacteur à boucle : $L_t = 2.\pi.R_t$ (m)

U_c: Vitesse moyenne de circulation (m/s)

Rt: Rayon moyen du réacteur (m)

tc: temps nécessaire à un élément fluide pour effectuer une circulation complète dans le réacteur (s)

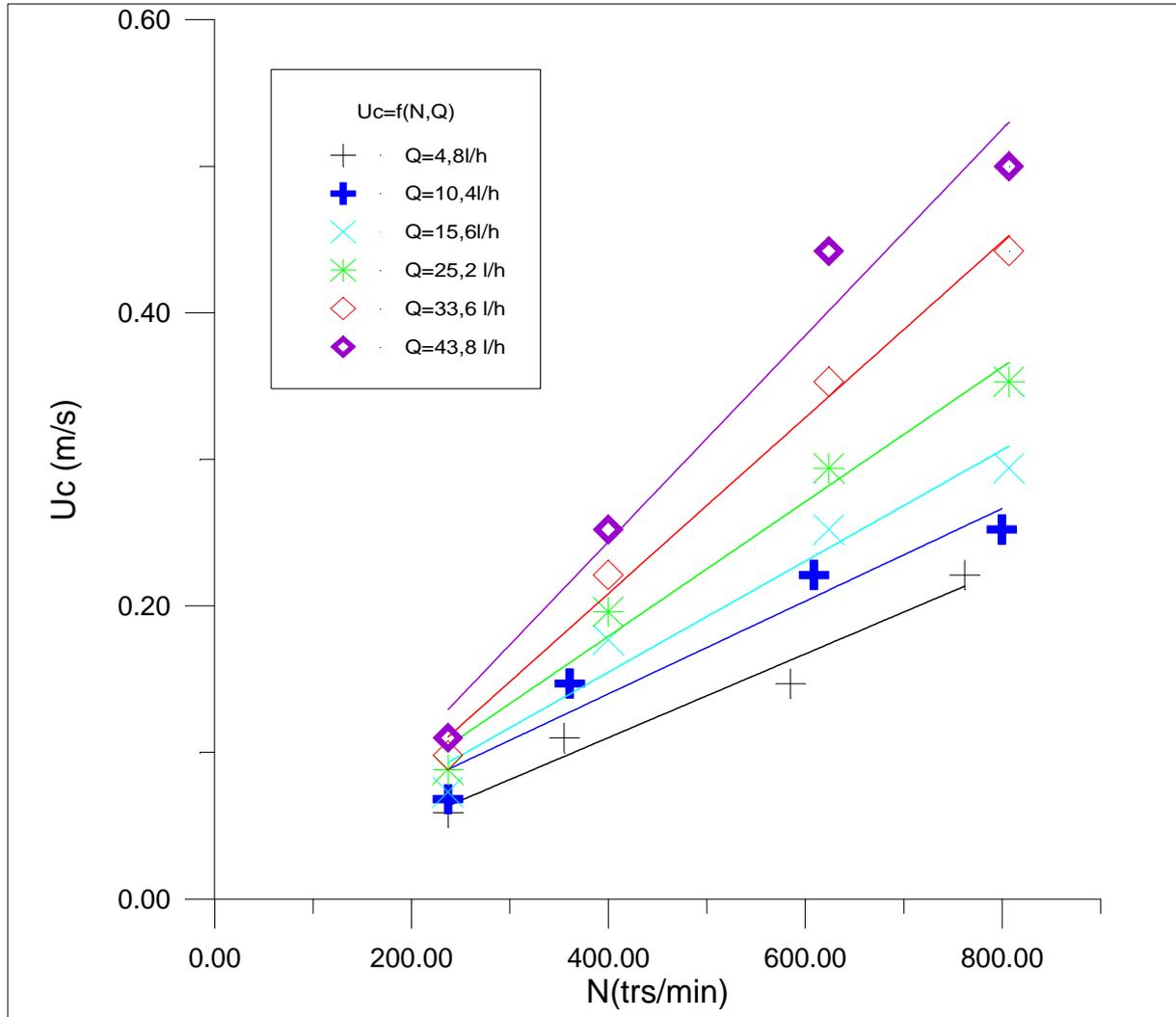


Figure I-6 : Variation de la vitesse moyenne de circulation en fonction de la vitesse d'agitation.

On constate que la vitesse moyenne de circulation augmente d'une façon linéaire avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, ainsi que le débit entrée-sortie, d'où pour un débit de 4,8 l/h, $U_c = 0,016N$ par contre pour un débit de 43,8 l/h, $U_c = 0,038N$. ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation du débit et par conséquent la vitesse d'entrée du fluide dans le réacteur à une influence sensible sur la vitesse de circulation du fluide dans le réacteur.

D'une façon générale la vitesse de circulation dans le réacteur torique, en mode ouvert, peut s'écrire sous la forme suivante :

$$U_{CO} = U_{Cf} + U_E$$

Telles que :

U_{CO} : vitesse de circulation en mode ouvert.

U_{Cf} : vitesse de circulation en mode fermé.

U_E : vitesse d'entrée du fluide $U_E=Q/S=4Q/\pi Dt^2$

$$U_{CO}= U_{Cf} = 4Q/\pi Dt^2$$

I.5.4- Nombre de circulation:

Plusieurs auteurs. **Kaoua (2000)**, **Benkhalifa (2000)** et **Nasrallah (2008)** ont caractérisé le mélange et la qualité du mélange dans les réacteurs toriques par le nombre de circulation qui est défini par:

$$N\theta = \frac{t_m}{t_c}$$

tm: temps de mélange (s)

tc: temps de circulation (s).

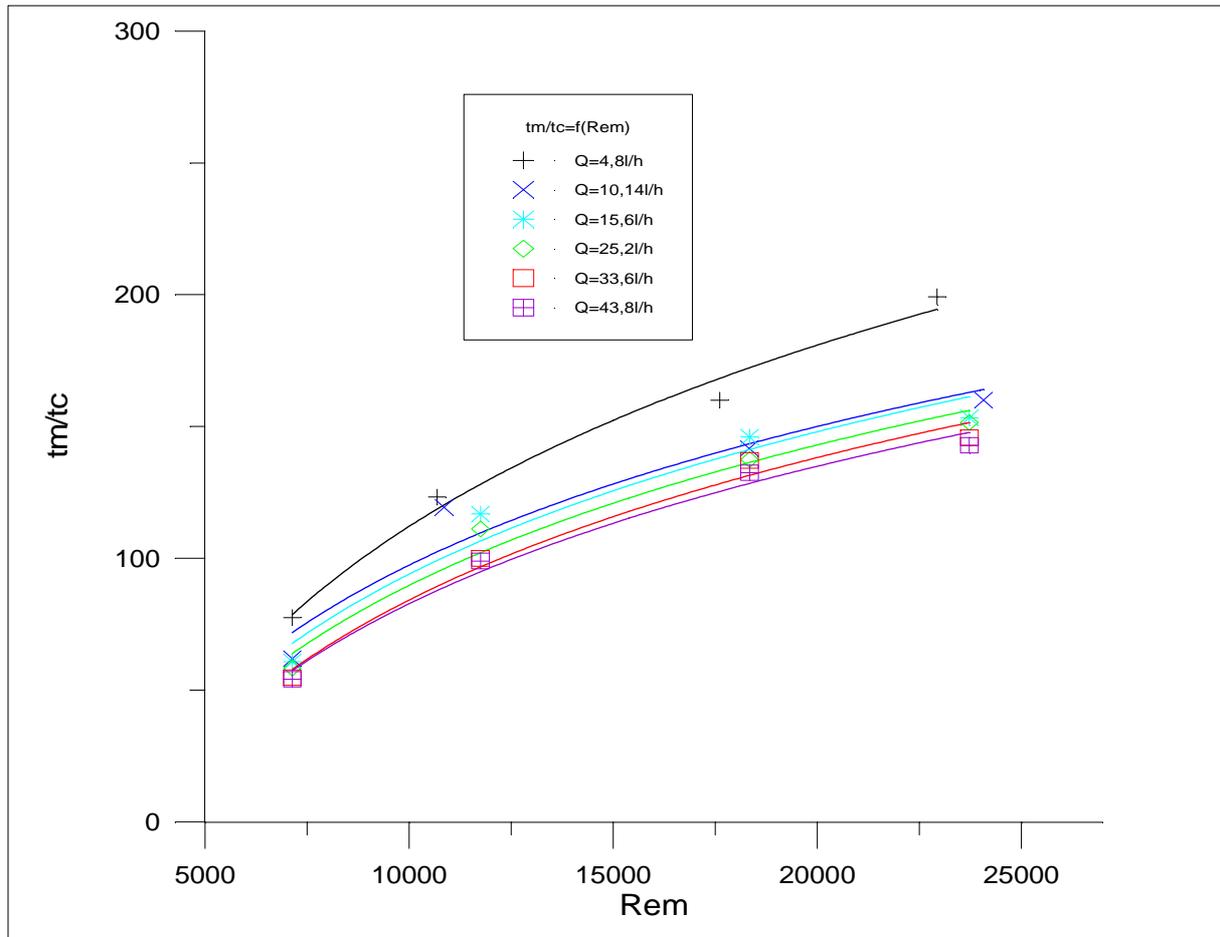


Figure I-7 : Variation du nombre de circulation en fonction du nombre de Reynolds de mélange.

D'après la figure I-7, donnant la variation du Nombre de circulation en fonction du nombre de Reynolds de mélange (Re_m), nous constatons qu'à partir d'un certain régime de mélange ($Re_m > 20000$), le rapport t_m/t_c tend vers une valeur constante et cela quelque soit le débit entrée-sortie. Par ailleurs, l'augmentation du débit a sensiblement une influence sur le nombre de circulation N_θ , ainsi on constate que plus le débit augmente plus le N_θ diminue.

Par ailleurs, afin de mettre en évidence l'effet du débit entrée-sortie nous avons représenté le nombre de circulation N_θ en fonction de τ/t_c , ou τ est le temps de passage ($\tau = V_R/Q$), qui est un paramètre important pour la comparaison du comportement du réacteur en mode ouvert et fermé. On peut considérer d'après la figure I-8 que pour $\tau/t_c \geq 200$, N_θ tend vers une valeur, relativement constante de l'ordre de 150. Ceci peut être expliqué, par le fait que plus τ/t_c est grand et plus le comportement du mélange dans le réacteur torique ouvert est similaire à celui d'un réacteur fermé.

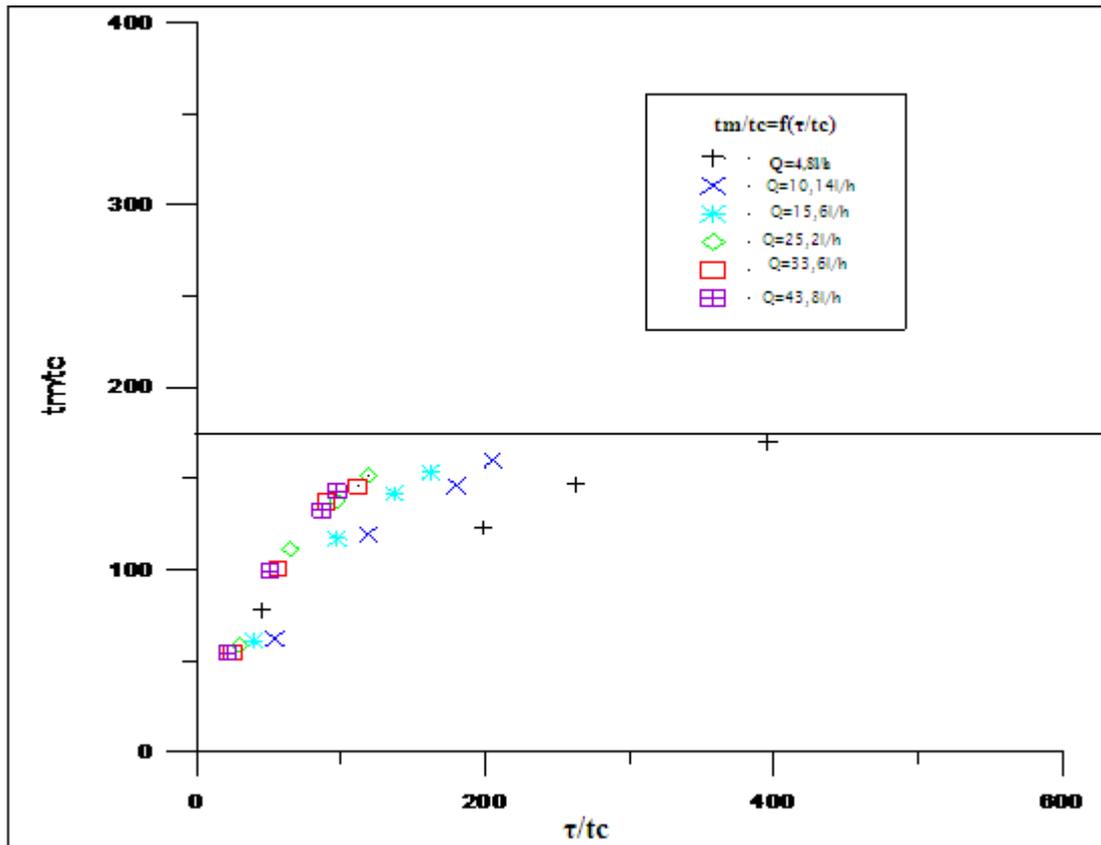


Figure I-8 : Variation du nombre de circulation en fonction de τ/t_c

I.6. Conclusion :

L'objectif de ce travail réside dans la caractérisation de l'écoulement et du mélange dans un réacteur torique en mode ouvert par la méthode conductimétrique, dont la circulation du fluide est assurée par un mobile d'agitation.

Nous avons constaté que pour un débit d'entrée-sortie donné, les temps de mélange et de circulation diminuent avec la vitesse d'agitation et donc du nombre de Reynolds de mélange (Re_m).

Par ailleurs, l'effet du débit entrée-sortie, semble avoir un certain effet sur les caractéristiques du mélange. Nous avons constaté que, pour une condition d'agitation donnée, les temps de mélange et de circulation diminuent avec l'augmentation du débit d'alimentation.

Nous avons remarqué qu'à partir d'une certaine valeur de $\tau/t_c > 200$, les caractéristiques du mélange dans un réacteur torique ouvert sont similaires à celles d'un réacteur fermé.

OXYDATION DES CYANURES

II. OXYDATION DES CYANURES

II.1. Introduction :

Cette partie du travail expérimental consiste à étudier l'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène dans un réacteur torique en mode continu. On a réalisé le suivi de la concentration des cyanures libres en fonction du temps ainsi que le pourcentage d'élimination. D'autre part, nous avons utilisé le Cu^{++} comme catalyseur pour améliorer la cinétique d'oxydation des cyanures. L'influence des paramètres suivants a été étudiée : le rapport molaire initial $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{CN}^-]$, la vitesse d'agitation (régime d'écoulement), l'ajout du catalyseur, le débit d'alimentation.

II.2. Matériel et méthodes :

II.2.1. Réactifs utilisés :

- Solution de cyanures : elle est préparée à base de KCN solide pur à 99% ;
- NaOH 0,1N est utilisé pour la préparation de la solution de KCN à 0,01N et de concentration massique à 260 mg/l ;
- Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à 30% ;
- Le catalyseur Cu^{++} : est apporté sous la forme de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solide pur à 99% ;
- AgNO_3 à 0,1N : est utilisé dans l'analyse chimique des cyanures libre ;
- KI pur : est utilisé comme indicateur coloré dans l'analyse.

II.2.2. Méthode d'analyse :

Dans ce travail on a analysé les cyanures libres par titrage au nitrate d'argent en présence de KI comme indicateur coloré. L'analyse des cyanures se fait à pH supérieur ou égale à 11 afin d'éviter la formation de gaz HCN qui est dangereux pour l'homme. Le pH est mesuré par un pH-mètre JENWAY 3510.

II.2.2.1. Les expériences de l'étude cinétique :

Les expériences consistent à suivre l'oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en fonction du temps. On mesure la concentration des cyanures à des intervalles de temps déterminés.

Les paramètres étudiés sont :

- ❖ L'influence du rapport molaire initial $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$
- ❖ L'influence de la vitesse d'agitation
- ❖ L'influence du catalyseur
- ❖ L'influence du débit d'alimentation.

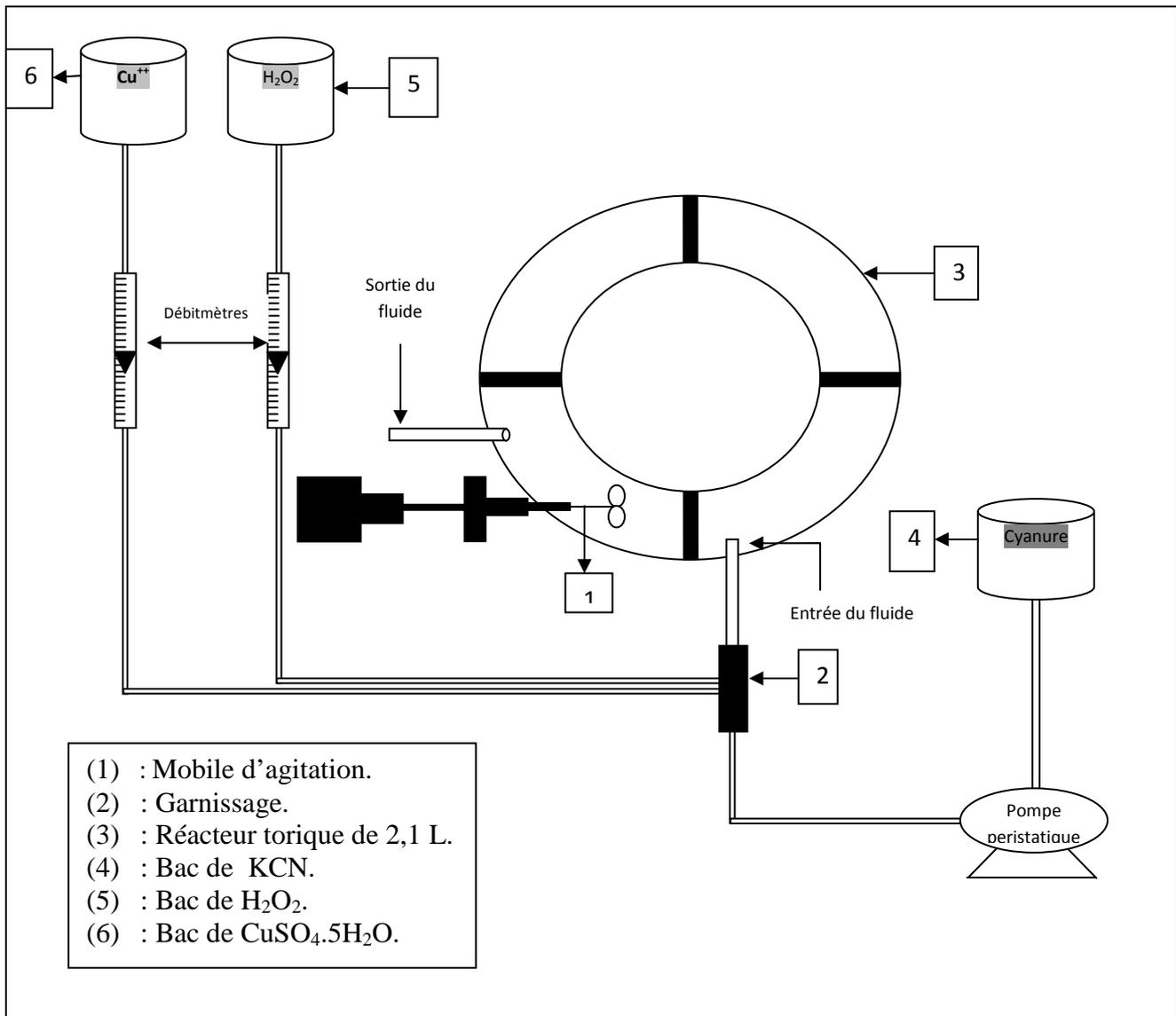
II.2.3. Le dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé dans toutes les expériences consiste en un réacteur torique de 2,1 litres. Le mélange et la recirculation du fluide réactionnel sont assurés par un mobile d'agitation à débit axial (hélice marine à trois pales), la rotation du mobile d'agitation est entraînée par un moteur de type Heidolph.

L'alimentation du réacteur torique par la solution des cyanures est assurée par une pompe péristatique, les doses du peroxyde d'hydrogène ainsi que le CuSO_4 sont alimentées en continu. (**Figure II-1**)



Figure II-1-A : photo du dispositif expérimental.



II.3. Résultats et discussions :

II.3.1. Oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène sans catalyseur :

L'objectif de cette étape est d'étudier l'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène dans un réacteur continu à géométrie torique.

La figure II-2 illustre les résultats d'oxydation des ions cyanures par le peroxyde d'hydrogène sans catalyseur pour un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-] = 5$, et pour une concentration initiale de cyanure de 260 mg/l. Le débit d'alimentation de la solution des cyanures est de 33,33 ml/min et la vitesse d'agitation est de 142 trs/min, la température et le pH sont maintenus, respectivement, à 20°C et 13,13.

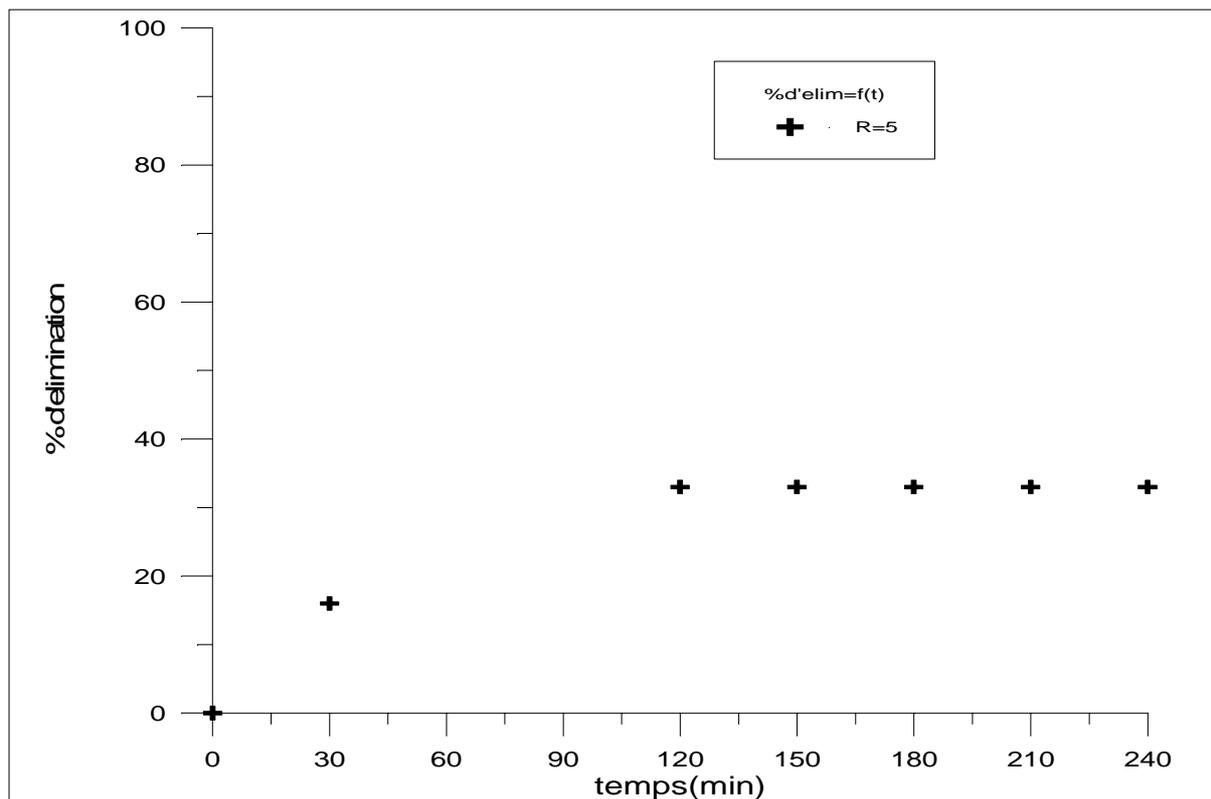


Figure II-2 : Pourcentage d'élimination des cyanures en fonction du temps

$[H_2O_2] / [CN^-] = 5$, $[CN^-] = 260$ mg/l, $N = 142$ trs/min, $Q = 33,33$ ml/min, $pH = 13,13$, $T = 20^\circ C$.

D'après cette courbe, on constate que durant les 120 premières minutes, la vitesse d'oxydation des cyanures est relativement faible. Sous les conditions opératoires suscitées le taux d'oxydation est de 33,33 % après 120 min, au delà de ce temps, la concentration des cyanures libres devienne constante. En comparant ces résultats à ceux des travaux antérieurs, on constate que ce taux d'oxydation est obtenu dans un temps inférieur à celui trouvé par A.Yeddou 2010 dans un réacteur agité fermé et dans les mêmes conditions opératoires.

c) Influence du rapport molaire $[H_2O_2]/[CN^-]$ sur l'oxydation des cyanures:

L'étude de l'effet du rapport molaire $[H_2O_2]/[CN^-]$ sur l'oxydation des cyanures a été réalisée dans le réacteur torique dans les mêmes conditions de température, de pH, d'agitation, et de débit entrée-sortie qu'auparavant.

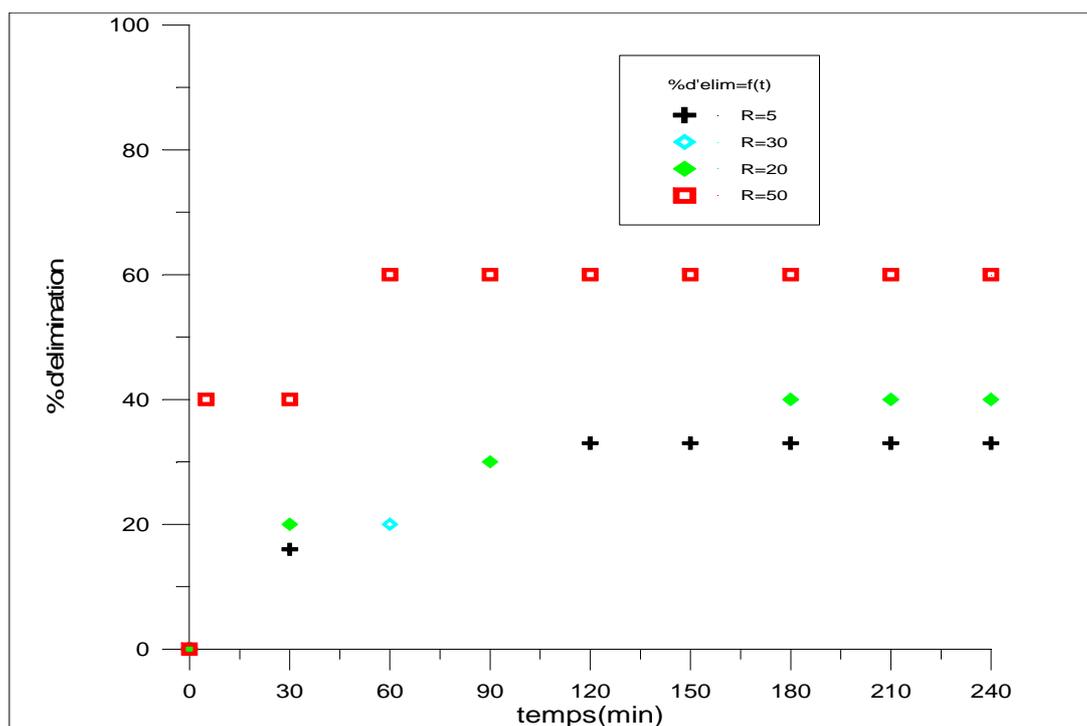


Figure II-3 : Pourcentage d'élimination des cyanures en fonction du temps et du rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-]$, $[CN^-]_0 = 260$ mg/l, $N = 142$ tr/min, $Q = 33,33$ ml/min, $pH = 13,13$, $T = 20^\circ C$.

On constate d'après la courbe II-3, que l'augmentation du rapport $[H_2O_2]/[CN^-]$ favorise le taux d'oxydation des cyanures libres dans le réacteur. Pour les rapports molaires de $[H_2O_2]/[CN^-]$ de 5, 20, 30 et 50, les taux d'oxydation correspondant varient entre 33 et 60% et cela après seulement 100 min.

d) Influence de la vitesse d'agitation:

L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures a été étudiée pour deux vitesses d'agitations, 142 et 418 trs/min et pour un rapport molaire initial $[H_2O_2] / [CN^-] = 20$.

On constate d'après la courbe de la variation du taux d'abattement des cyanures libres en fonction du temps (Fig II-4), que quelque soit la vitesse d'agitation, le taux d'abattement est de l'ordre de 40% après 180min d'oxydation. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité du mélange dans le réacteur torique et par conséquent, la faible énergie consommée par le mobile d'agitation.

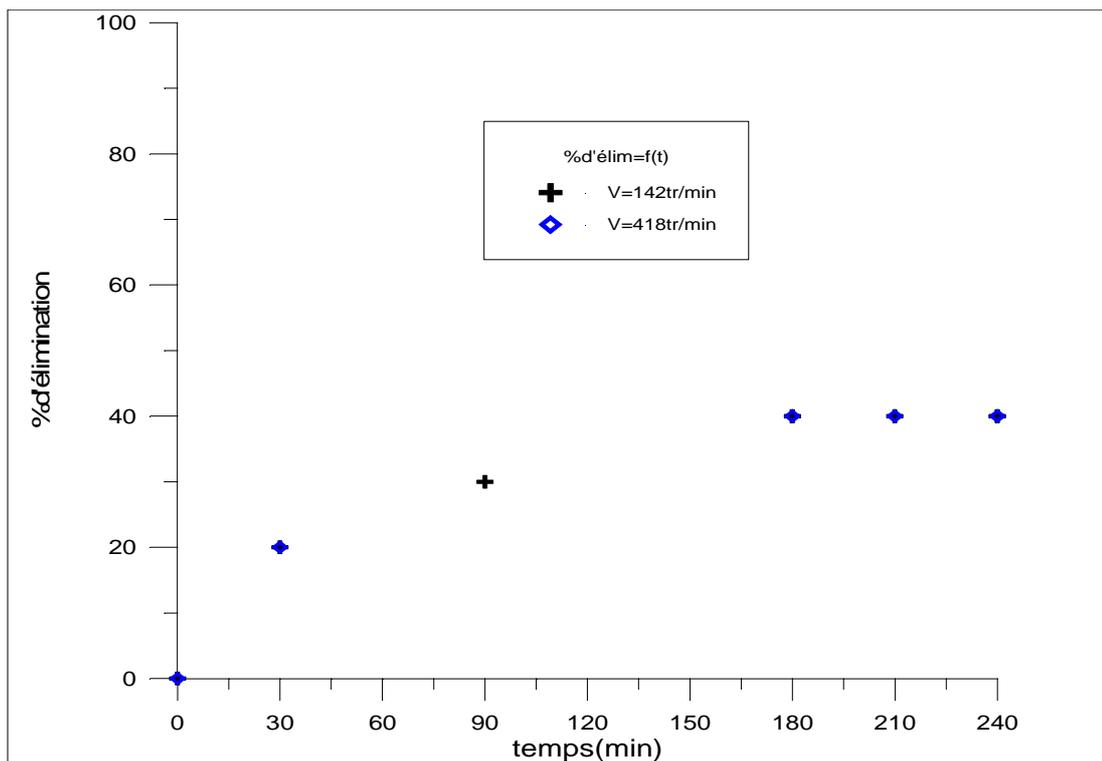


Figure II-4 : Influence de la vitesse d'agitation sur le pourcentage d'élimination des cyanures, $[H_2O_2] / [CN^-] = 20$, $[CN^-]_0 = 260\text{mg/l}$, $Q=33,33\text{ml/min}$, $\text{pH}=13,13$, $T=20^\circ\text{c}$.

II.3.2.Oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène avec catalyseur :

Afin de mettre en évidence, l'effet de l'ajout d'un catalyseur au peroxyde d'hydrogène, lors de l'oxydation des cyanures libres, nous avons utilisé le cuivre (Cu^{++}) comme catalyseur pour cette partie d'étude.

La figure II-5 illustre l'évolution du taux d'élimination des ions cyanures lors de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en présence et en absence du catalyseur Cu^{++} pour un rapport molaire $[H_2O_2]/[CN^-] = 20$.

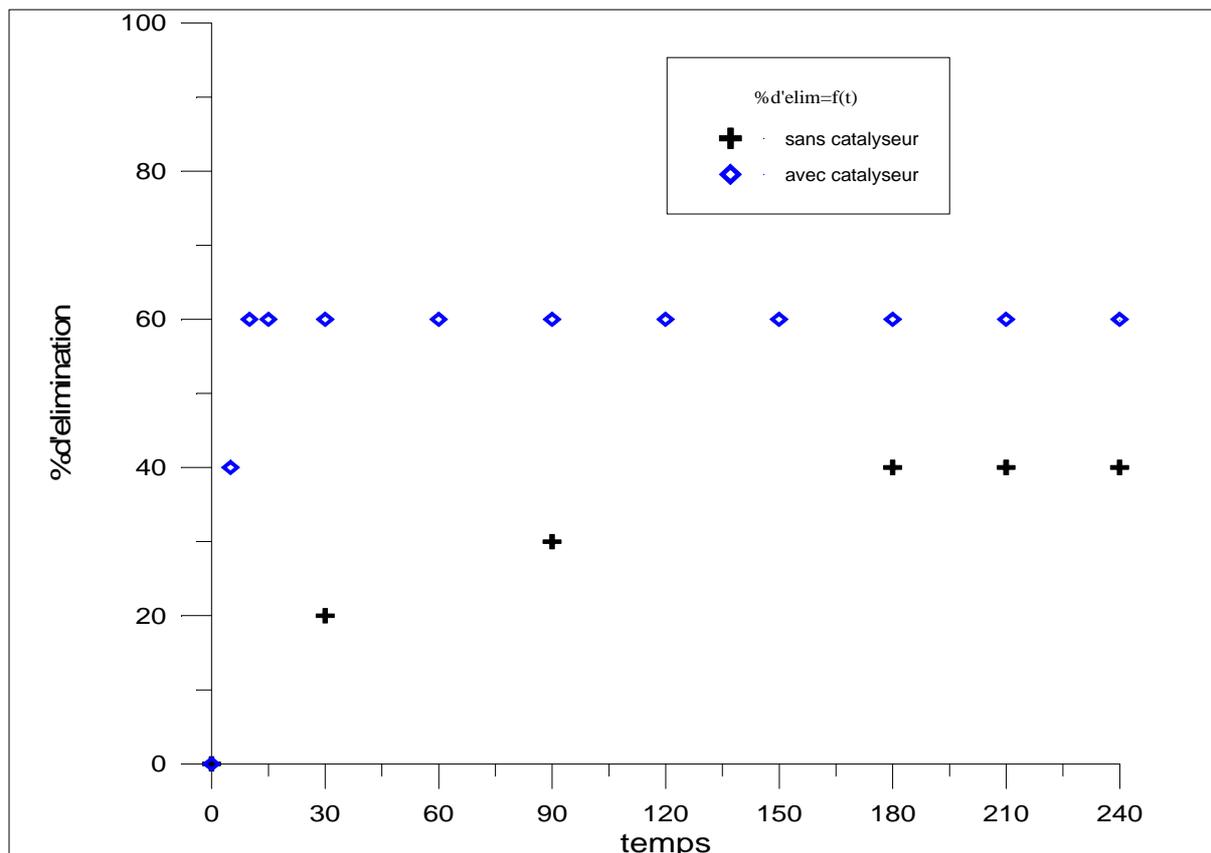
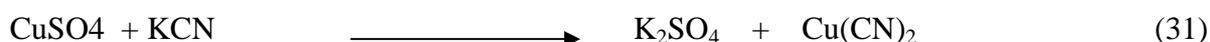


Figure II-5 : oxydation des cyanures en présence et en absence de Cu^{++} pour un rapport molaire de $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-] = 20$, $[\text{CN}^-] = 260 \text{ mg/l}$, $N = 142 \text{ tr/min}$, $Q = 33,33 \text{ ml/min}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 30 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 13,13$, $T = 20^\circ\text{c}$.

Dans les mêmes conditions opératoires, tels que le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ et la concentration initiale en cyanures libres, on constate que les taux d'abattement des cyanures en présence d'une concentration de Cu^{2+} de 30 mg/l , est de l'ordre de 60% pour un temps d'oxydation de 15 min . par contre, sans catalyseur le taux d'abattement est d'environ 40% pour un temps de 180 min . A partir de ces résultats, nous estimons qu'en présence d'un catalyseur, nous avons amélioré le taux d'abattement de 20% et nous avons réduit le temps d'oxydation de l'ordre de 18 fois (180%).

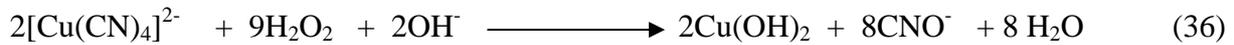
En référence aux travaux antérieurs de **S.H.Roques 1990**, **M. Sarla et al 2004** le catalyseur Cu^{++} forme avec les ions cyanures le tetracyanocuprate $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ qui a une forte affinité pour le H_2O_2 (**S.H.Roques 1990**), ce qui expliquerait l'effet catalytique du cuivre.

Les équations de formation du $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ sont présentées, ci-dessous (**A.R.Yeddou 2010**, **Sarla et al 2004**) :





L'équation d'oxydation du $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ par le peroxyde d'hydrogène est la suivante :



A la fin de la réaction on a constaté la formation de très fins précipités de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ de couleur brun noir. Ce qui a été également signalé par A.R.Yeddou 2010.

D. Influence du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ sur l'oxydation des cyanures:

A fin d'optimiser le taux d'oxydation des cyanures libres, nous avons jugé utile de voir l'influence des autres paramètres expérimentaux, tels que le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$, la vitesse d'agitation et de débit entrée sortie dans le réacteur torique.

D'après la figure II-6 nous constatons que, pour une concentration en Cu^{++} , l'augmentation du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ de 5 à 50 améliore la cinétique d'élimination des cyanures libres.

Pour un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ égal à 5 nous avons obtenu une élimination de 40% après 90min d'oxydation, tandis que, pour des rapports molaires $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ de 30 et 50 nous avons obtenu un taux d'élimination de 80% respectivement après 60 et 30 min d'oxydation.

En comparant cette valeur optimale du taux d'élimination à celles des autres travaux antérieurs, nous constatons que cette valeur reste relativement inférieure à celle déterminé par (A.R.Yeddou 2009), où le taux d'élimination dans un réacteur agité est de 100% ;

Ce faible taux d'élimination est dû probablement au faible temps de séjour dans le réacteur torique et par conséquent au débit d'entrée- sortie qui reste relativement élevé, pour que l'oxydation soit complète.

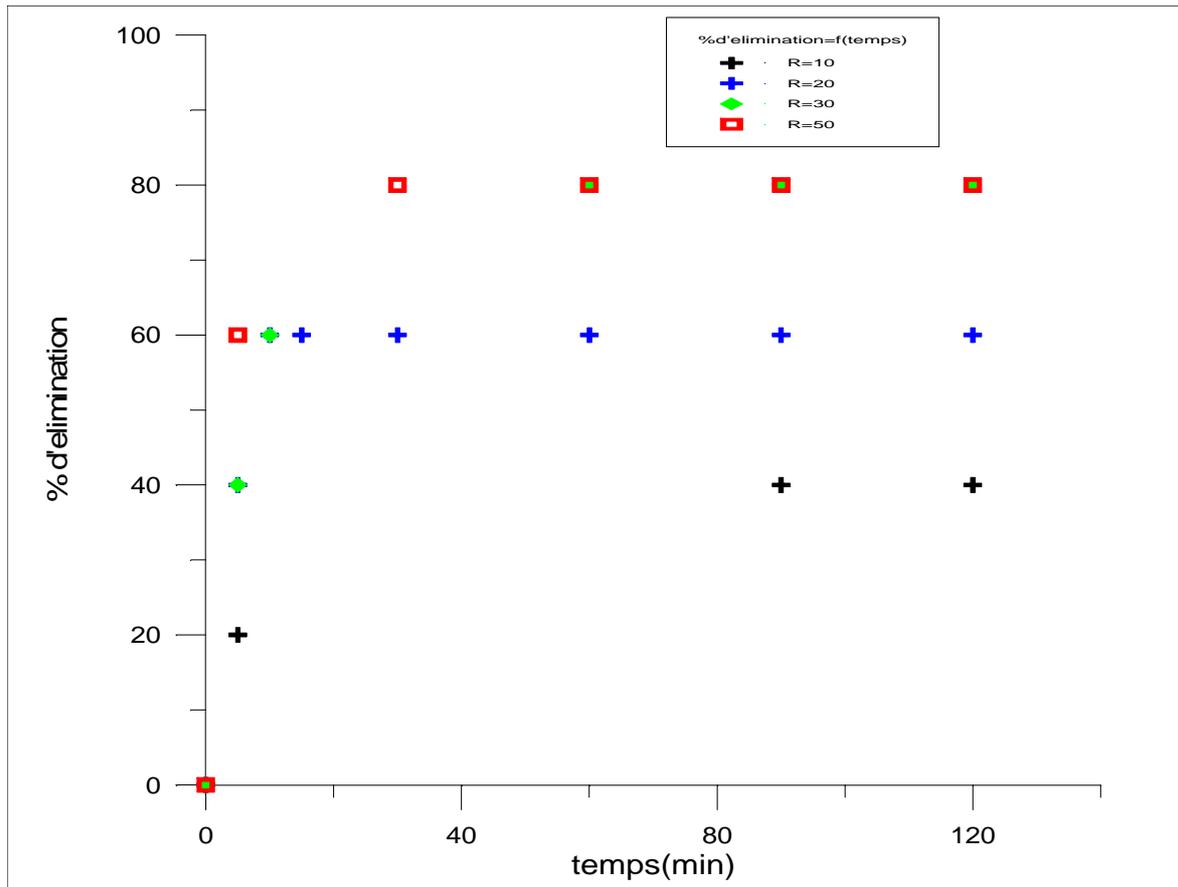


Figure II-6 : Influence du rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-]$ sur l'oxydation des cyanures, $[Cu^{++}] = 30 \text{ mg/l}$, $[CN^-] = 260 \text{ mg/l}$, $N = 142 \text{ tr/min}$, $Q = 33,33 \text{ ml/min}$, $\text{pH} = 13,13$, $T = 20^\circ\text{C}$.

E. Influence de la vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures :

L'influence de la vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures pour un rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-] = 20$ et une concentration de Cu^{++} de 30 mg/l est illustrée sur la figure II-7.

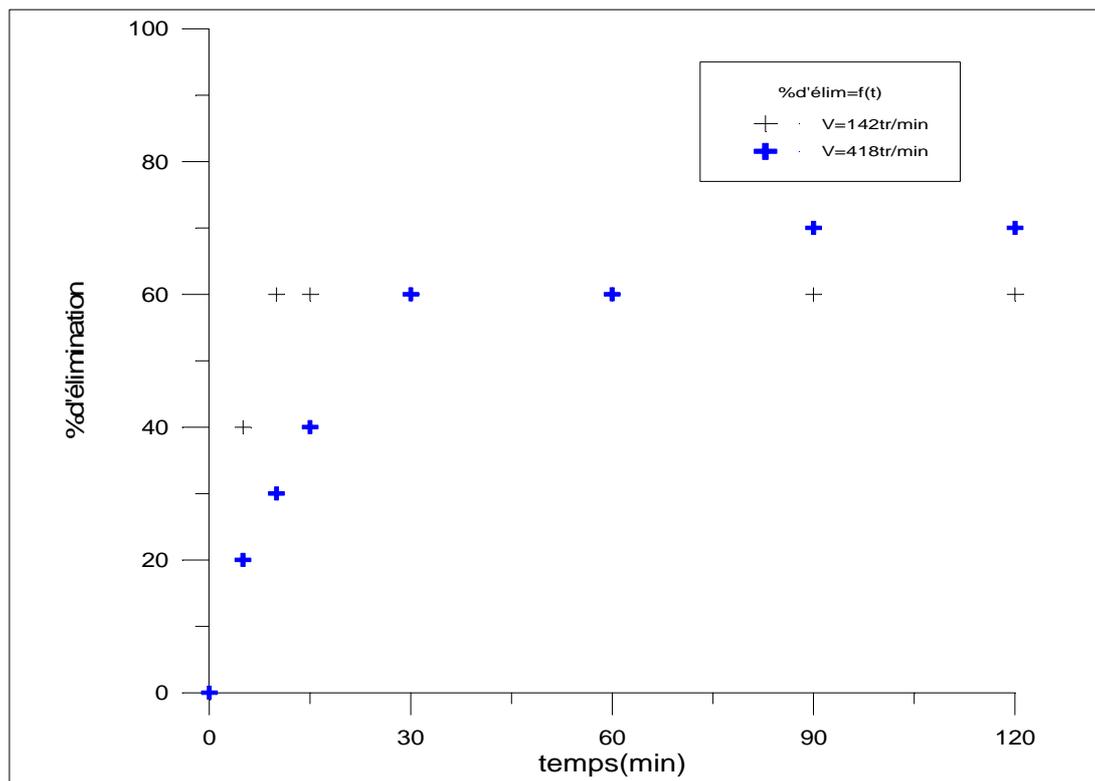


Figure II-7: Influence de la vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures, le rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-] = 20$, $[Cu^{++}] = 30 \text{ mg/l}$, $[CN^-] = 260 \text{ mg/l}$, $Q = 33,33 \text{ ml/min}$, $\text{pH} = 13,13$, $T = 20^\circ\text{C}$.

On observe, contrairement à l'oxydation des cyanures libres sans catalyseur que, la vitesse d'agitation a une influence sur l'oxydation en présence de catalyseur tel que le Cu^{++} , le taux d'élimination en présence de Cu^{++} passe de 60% à 70%, respectivement pour des vitesses d'agitation de 142 et 418 trs /min.

F. Influence du débit entrée – sortie :

L'étude de l'influence du débit entrée – sortie sur l'oxydation des cyanures a été réalisée pour les rapports molaires $[H_2O_2] / [CN^-]$ de 10 et de 30. Nous constatons, d'après les figures II-8 et II-9 que, l'augmentation du débit entrée-sortie a un effet négatif sur le taux d'élimination des cyanures libres. D'une autre manière ceci peut être expliqué le fait qu'une augmentation de débit induit un temps de séjour faible et par conséquent le H_2O_2 n'est pas totalement consommé par la réaction.

Afin d'améliorer le taux d'élimination dans le réacteur, il faut que le débit entrée-sortie doit être ajusté de sorte que le rapport τ/t_c est supérieur à 200, ce qui correspond à des conditions d'agitation similaire à un réacteur torique fermé.

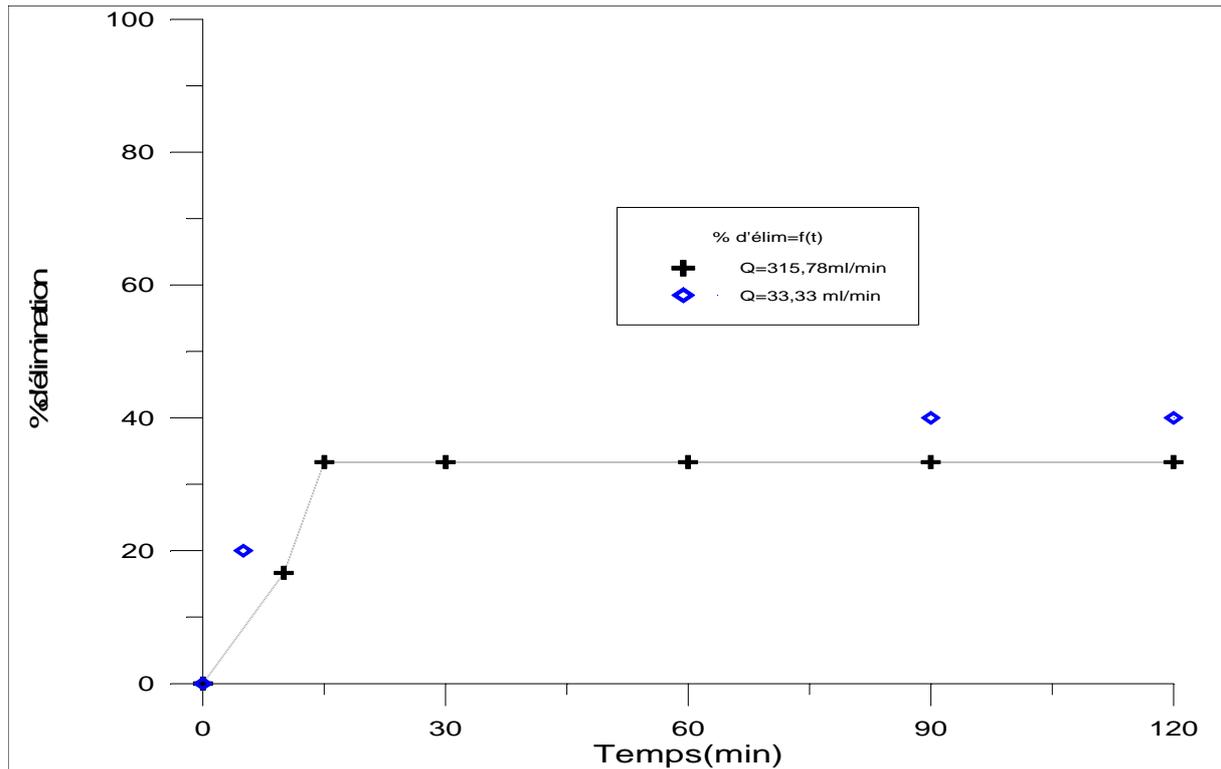


Figure II-8: Influence du débit entrée-sortie sur l'oxydation des cyanures, le rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-] = 10$, $[Cu^{++}] = 30 \text{ mg/l}$, $[CN^-] = 260 \text{ mg/l}$, $N = 142 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 13,13$, $T = 20^\circ \text{c}$.

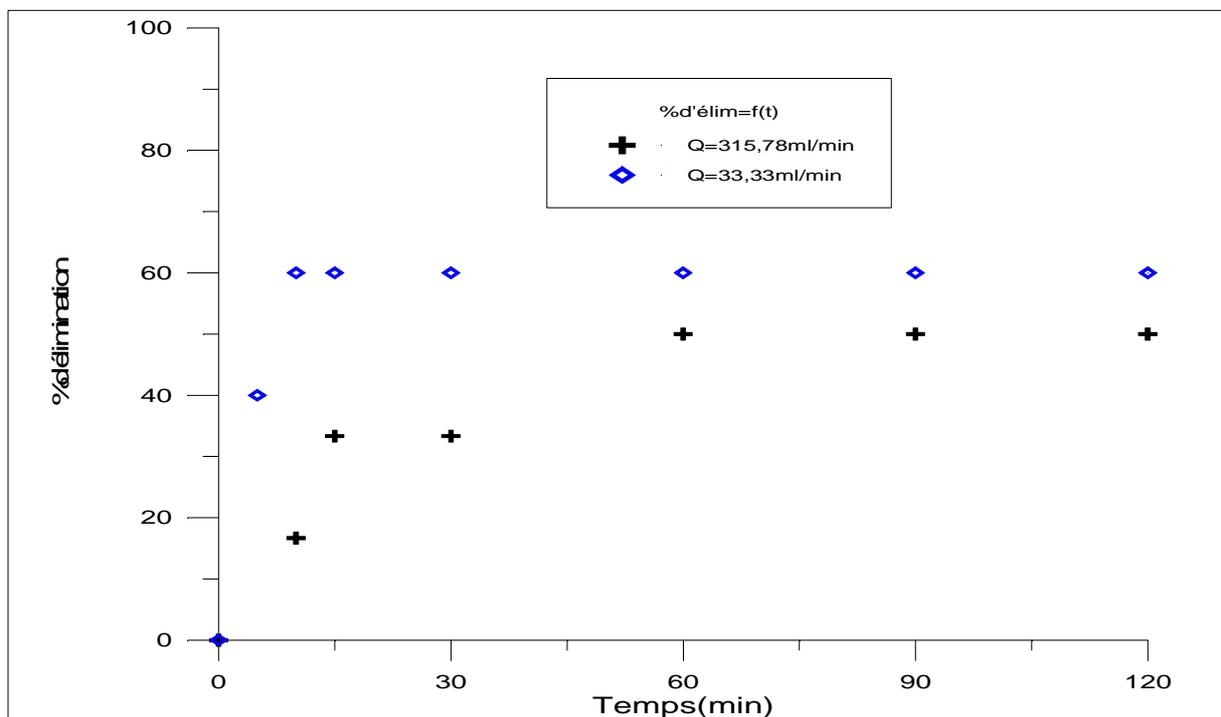


Figure II-9: Influence du débit entrée-sortie sur l'oxydation des cyanures, le rapport molaire $[H_2O_2] / [CN^-] = 30$, $[Cu^{++}] = 30 \text{ mg/l}$, $[CN^-] = 260 \text{ mg/l}$, $N = 142 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 13,13$, $T = 20^\circ \text{c}$.

II .4. Conclusion :

Dans cette partie, nous avons étudié la mise en œuvre de l'oxydation des cyanures libres, par le peroxyde d'hydrogène dans une nouvelle configuration de réacteur à géométrie torique, en absence et en présence de catalyseur (Cu^{++}).

Concernant l'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène, en absence de catalyseur, les résultats obtenus montrent que nous avons obtenu un taux d'élimination de 33,33 % au bout de 120 min, pour un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ égal à 5, le taux d'abattement est de même ordre de grandeur que celui obtenu par A.R.Yeddou 2010 dans un réacteur agité après 3,5h d'oxydation. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de mélange dans le réacteur à géométrie torique.

D'autre part, l'étude de l'effet du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ montre que, une augmentation de ce dernier a permis d'améliorer le taux d'abattement et de réduire le temps d'oxydation. Ce taux d'élimination est passé de 33,33% pour un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ égal à 5 à 40% pour un rapport molaire égal à 50.

En présence de catalyseur, nous avons constaté que l'ajout de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur a amélioré le taux d'élimination des cyanures libres et réduit le temps d'oxydation dans le réacteur à géométrie torique. Dans ces conditions le taux d'oxydation a atteint 80% pour un rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ égal à 50, soit une 100% d'amélioration du taux d'élimination par rapport à une oxydation sous catalyseur.

Finalement, l'étude a porté sur l'effet de la vitesse d'agitation et le débit entrée-sortie dans le réacteur. Les résultats obtenus, montrent qu'une augmentation de la vitesse d'agitation a un effet peu significatif sur le taux d'élimination, par contre une augmentation du débit entrée-sortie a un effet négatif sur la réaction d'oxydation.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce mémoire, nous avons pour objectif la mise en œuvre de l'oxydation des cyanures libres dans un réacteur continu à géométrie torique de 2,1 litres de volume.

La caractérisation hydrodynamique de l'écoulement et du mélange au sein du réacteur torique a été étudiée ainsi que l'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène en présence et en absence de catalyseur (cuivre Cu^{++}) dans ce réacteur.

Pour la caractérisation de l'écoulement et du mélange nous avons utilisé la méthode conductimétrique afin d'analyser l'évolution la concentration du traceur au sein du réacteur. Nous avons constaté que pour un débit d'entrée-sortie donné, les temps de mélange et de circulation diminuent avec la vitesse d'agitation et donc du nombre de Reynolds Rem , et que le débit d'entrée-sortie a un effet sur les caractéristiques du mélange, d'où pour une condition d'agitation donnée les temps de mélange et de circulation diminuent avec l'augmentation du débit d'entrée-sortie.

Aussi, nous avons montré que les caractéristiques du mélange dans un réacteur torique ouvert sont similaires à celles d'un réacteur fermé à partir d'une certaine valeur de $\tau / t_c > 200$.

Enfin, le réacteur torique ouvert a été utilisé pour l'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène. Nous avons montré que l'utilisation du réacteur torique a amélioré la cinétique d'oxydation, en comparant nos résultats avec celles trouvées dans des travaux antérieurs. En absence du catalyseur, la cinétique d'oxydation des cyanures libres est très lente, elle est améliorée par l'augmentation des rapports molaires initiaux $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CN}^-]$ (5-50) mais elle reste toujours assez lente, la vitesse d'agitation n'influe pas sur cette oxydation.

En présence du catalyseur, nous avons constaté que l'ajout du catalyseur a nettement amélioré le taux d'abattement ainsi que la cinétique d'oxydation d'où on a obtenu une amélioration de 100%. Nous avons montré que la vitesse d'agitation a un effet significatif sur le taux d'élimination, au contraire du débit d'entrée-sortie qui a un effet négatif sur l'oxydation.

Références Bibliographique

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE :

Akcil Ata : “Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments”, *Biotechnology Advances* 21, 2003, 501– 511.

Atmani F: “Etude d’un réacteur torique ouvert comparaison avec un réacteur agité continu». Thèse de magister. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB). (2002).

Bakir Ogutveren. U, Toru. E and Koparal .S : “removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment”, *Wat. Res.* Vol. 33, No. 8, pp. 1851±1856, 1999

Bekenn .W.E : “industrial finishing & surface coating”, *Neckar water Eng. Ltd*, 1972, 6, 30.

Belleville P. Legrand J. : “Influence de la viscosité de la solution et de la géométrie sur les caractéristiques de l’agitation dans un réacteur torique”. *Tec-Doc.* 6,19, 20-25. (1992).

Belleville P., Nouri L. and Legrand J.: “Mixing characteristics in the torus reactor”. *Chem. Eng. Tec.* 15, 282-289. (1992).

Benkhelifa H. : “Etude du réacteur torique : modélisation et application à la transformation des protéines”. Thèse de doctorat, Ecole centrale de Nantes. (2000).

Boesinger C., Le Guer Y. and Legentilhomme P. : “Etude expérimentale du mélange réactif au sein d’un réacteur torique ondulé”. *Chem. Eng. Journal.* 81, 1-11. (2003).

Botz. M. M: “Overview of Cyanide Treatment Methods”, *Mining Environmental Management*, Mining Journal Ltd ., London, UK, pp 28-30,May 2001 .

Botz. M, Mudder. T, Akcil. A : “cyanide treatment : physical,chemical and biological processes (chapter 28)”. In *advances in gold ore processing*, Ed M. Adams, Elsevier Ltd., Amsterdam, 2005, pp. 672-702.

Carrillo-pedroza. Nava-Alonso. F.R, Uribe-Salas. F.A: “cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings :reaction kinetics”, *Minerals Engineering* ,2000,13 (5) ,541-548 .

Christoskova. St, Stoyanova .M : “Catalytic oxidation of cyanides in an aqueous phase over individual and manganese-modified cobalt oxide systems”, Journal of Hazardous Materials 165 ,2009, 690–695

Danckwerts P.V. : “ The effect on incomplete mixing on homogeneous reactors ”. Chem. Eng. Sci, 8, 93-99. (1959).

Dégrement : “Mémento technique de l’eau”, Dégrement ,9eme édition, 1989.

DORE. M : “Chimie des Oxydants et Traitement des Eaux”. Technique et Documentation Lavoisier.1989.

Feng. H, Le-Cheng. L: “ Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process”, journal of zhejiang univ SCI, 2004,5 ,198-205.

Gosselin, R.E., Smith, R.P. et Hodge, H.C : Clinical toxicology of commercial products. 5e édition. Williams and Wilkins, Baltimore, MD 1984.

GOYER. N : Rapport sectoriel: bureau d'étude sur les substances toxiques, Environnement Québec, octobre 1980

Gouvernement du Québec : “Bilan annuel de conformité environnementale / Secteur minier 1997” Québec ,2002.

GREEN. J : “Metal finishing journal, août, 129 (1972)

Hamani S. : “Caractérisation de l’écoulement et du mélange dans un réacteur torique”. Mémoire de magister. Ecole Militaire Polytechnique. (1999).

Imerzoukene F : “Caractérisation du micromélange dans un réacteur à géométrie torique” Mémoire de magister. UNIVERSITE M’HAMED BOUGARA –BOUMERDES (2008)

Ismail Ibrahim, Abdel-Monem Nabil, Fateen Seif-Eddeen, Abdelazeem Waleed : “Treatment of a synthetic solution of galvanization effluent via the conversion of sodium

cyanide into an insoluble safe complex ”, Journal of Hazardous Materials 166 ,2009, 978–983

Jocelyn Lavigne, Lucie-Andrée Roy, Luc F. Lefebvre : “Les cyanures : Cyanure d’hydrogène”, Guide toxicologique pour les urgences en santé environnementale ; section B – 1 ; Institut national de santé publique du Québec, Direction de santé publique de Montréal 2004.

Journal officiel de la république Algérienne N° 93-160 du 10 Juillet 1993.

Kaoua G. : “Caractérisation et modélisation de l’écoulement dans un réacteur à boucle de forme torique”. Thèse de magister. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB). (2000).

Kieszkowski. M : “Traitements de surface”, 1968, 83-84,7.

KIRK-OTHMER : “Encyclopedia of chemical technology ”, vol. 7, 4e ed. New York, John Wiley and sons, 1993, pp. 765-775.

Knorre. H and Griffiths. A : “Cyanide detoxification with hydrogen peroxide using the Degussa process”. In Proc. Conference on cyanide and the environment, Tucson, Arizona, 1984, pp 519-530.

Liou Rey- May, Chen Shih-Hsiung, Hung Mu-Ya, Hsu Chin-Shan, Lai Juin-Yih : “Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the heterogenous oxidation of phenol in aqueous solution”, chemosphere, 2005, 59,117-125.

Maurya.M.R, Titinchi. S.J.J, Chand. S, Mishra. I.M : “ Zeolite-encapsulated Cr(III) , Fe(III) , Ni(II), Zn(II), Bi(III) salpn complexes as catalysts for the decomposition of H₂O₂ and oxidation of phenol”, journal of molecular catalysis A : chemical , 2002 , 180 , 201-209.

Murakami Y., Hirotsu T., Ono S., Eitoku H. and Nishijima T.: “Power consumption and pumping characteristics in a loop reactor”. Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev, Japan. 21. 273-276. (1982).

MURILLO MURILLO Misael: “Caractérisation de l’effet d’un traitement au peroxyde d’hydrogène sur une boue : application à la réduction de la production de boue” Thèse de Doctorat, Génie des procédés de l’environnement, INSA de Toulouse, 2004, 165 pages, No. D’ordre 757.

Mudder T.I., M.M.Botz : “cyanide and society : a critical review”, The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 2004,4(1) ,62-74.

MAPSTONE. G-E : “Environmental Engineering conference Camberra”, juin, 123 (1 977).

Nasrallah N : “ l’acétylation des protéines de pois : comparaison des réacteurs torique et agité à l’échelle pilote” Thèse de doctorat,2008.

Nasrallah N., Legrand J., Bensmaili A., Nouri L. : “Effect of impeller type on the mixing in torus reactors”J. Chemical Engineering and Processing 47 .2175–2183. (2008).

Noroozifar Meissam, Khorasani-Motlagh Mozghan, Ahmadzadeh Fard Parisa “Cyanide uptake from wastewater by modified natrolite zeolite–iron oxyhydroxide system: Application of isotherm and kinetic models”, Journal of Hazardous Materials 166, 2009, 1060–1066.

Norme Marocaine, “Qualité de l’eau : Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par analyse en flux continu” ISO 14403 Indice de classement NM 03.7.239, 2006.

Nouri L. : “Etude des performances du réacteur torique. Application à l’hydrolyse enzymatique des protéines végétales”. Thèse de doctorat. Ecole centrale de Nantes (1994

Rajesh Roshan Dasha, Abhinav Gaur, Chandrajit Balomajumder : “Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment”Journal of Hazardous Materials 163, 2009, 1–11.

Rihani. R, Bensmaili A. : “Etude cinétique de la réaction de saponification dans un réacteur torique”. ACPE3., 231-221. (2001).

Rihani R., Bensmaïli A ., Kaïdi F., Belhamel M. : “ étude de la distribution des pertes de charge des systèmes diphasiques dans un réacteur torique en pyrex” revue des energies Renouvelables Vol.9 N°3. 355-361. (2006).

Rihani R., Legrand J., Bensmaili A. : “ Mixing in milli torus reactor under aerated conditions”. *Chemical Engineering and Processing* 48 .1012–1019. (2009).

Roques. S .H: “Fondements théoriques du traitement chimique des eaux” volume 2, édition Technique et Documentation, Lavoisier, 1990, Paris.

Roustan M. and Pharmond J. C. : “Agitation-mélange”. *Technique de l'ingénieur, Traité de génie mécanique*, A-5900.1- A-5900.20. France. (Novembre 1991).

Sarla .M, Pandita. M, Tyagib. D.K, Kapoor. J.C: “ Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process”, *Journal of Hazardous Materials* B116, 2004, 49–56

Sato Y., Murakami Y., Hirose T., Hashiguchi Y., Ono S. and Ichikama M.: “Flow pattern, circulation velocity and pressure loss in loop reactor”. *J. chem. Eng.* 12, Japan. 448453. (1979).

Simon. M : “la technique de l'eau”, 1971, 292,31.

Smith. A, Mudder .T, *The Chemistry and treatment of cyanidation wastes*, Mining Journal Books Ltd., 1991, London.

Somboonchai. W, Nopharatana. M, Songkasiri. W: “ Kinetics of cyanide oxidation by ozone in cassava starch production process”, *Journal of Food Engineering* 84, 2008,563–568.

Tanaka M., Sendai T. and Hosagai K.: “Flowing characteristics in a circular loop reactor”. *Chem. Eng. Res. Dev*, Japan. 67, 423-427. (1989)

Therrien Pascale “Mise Au Point De Matériaux D'Électrode Pour L'Électrooxydation Des Cyanures” Mémoire en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (*M-Sc.*) université Sherbrooke, Québec, Canada, décembre 1998.

Trambouze P. and Enzen J.P. : “les réacteurs chimique de la conception à la mise en oeuvre”, Ed : Technip, Paris, (2002).

Villiermaux J. : “Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs”. Ed : Tec-Doc, Lavoisier, Paris, (1993).

Vidonne . A: “Le problème des eaux résiduaires en atelier de traitement de surface” conférence « le zéro rejet liquide »,11 mai 2006, université de Franche-comté, IUT Besançon.

Weast. R.C : CRC handbook of chemistry and physics. 66e édition. CRC Press, Boca Raton, FL 1985.

Yaung. C.A, Jordan. T.S : “Cyanide Remediation : Current And Past Technologie”,10th Annual Conference On Hazardous Waste Research, pp 104-129.

Yazıcı .E.Y, Deveci .H, Alp .I : “Treatment of cyanide effluents by oxidation and adsorption in batch and column studies ”, Journal of Hazardous Materials 2009.

Yeddou. A.R: “Etude physico-chimique de traitement des eaux cyanurées par oxydation catalytique” Thèse de doctorat en chimie, option génie des procédés .l'école normale supérieure de Kouba Alger ,2010.

Yeddou Ahmed Reda, Nadjemi Boubakeur, Halet Farid , Ould-Dris Aissa, Capart Richard : “Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones”, Minerals Engineering 2009.

Zaidi. S.A, Schmidt. J.W, Simovic : “science et technique de l'eau”, 1985, 18,43. Hydrogen cyanide : CHEMINFO n° 521, Canadian Centre for Occupational Health and Senior services (CCOHS), 2005.

Zumbrunn. J.P: “chimie et industrie,genie chimique”, 1971, 104, 2573.