

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'HAMED BOUGARA BOUMERDES (UMBB)



Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MAGISTER

Thème

**Etude de l'incinération des produits chromés de
l'industrie du cuir de la Tannerie Mégisserie de Rouiba.**

Présenté par :

Monsieur : AKSAS HAMOUCHE

Devant le jury composé de			
Monsieur : AMMADI.M	Professeur	UMBB	Président
Monsieur : LIM.M	Maître de conférence	UMBB	Examineur
Monsieur : SELATENIA.A	Professeur	E.P.E	Examineur
Monsieur : BENRACHEDI. K	Maître de conférence	UMBB	Examineur
Monsieur : LOUHAB.K	Professeur	UMBB	Rapporteur

BOUMERDES 2007

إن الهدف الأساسي من هذا العمل يكمن في تجميع النفايات الصناعية بغرض استخلاص عنصر الكروم من هذه الأخيرة.

من هذه الدراسة نطمح إلى تحقيق هدفين أساسيين هما:
المساهمة في التقليل من التلوث البيئي الناتج عن نفايات مدبغة الروبيرة.
إجراء التجارب بغرض تجميع هذه النفايات التي تحتوي على عنصر الكروم.
عملنا يركز أولاً على استخلاص الكروم من الرماد الناتج من حرق نفايات المدبغة ذلك باستعمال طريقة تيسي وطريقة التمييه. هذه الأخيرة تسمح لنا بأخذ لمحة حول سلوك هذه النفايات على المدى الطويل.
استرجاع الكروم انطلاقاً من هذه النفايات حتمية ذات نمط بيئي واقتصادي.

Résumé

L'objectif initial de ce projet portant sur la valorisation des résidus de la tannerie pour en extraire le chrome.

Ainsi par cette étude, nous visons toujours un double objectif :

- contribuer d'abord à cerner puis réduire les problèmes de pollution de l'environnement liés aux rejets de la TAMEG de Rouiba.
- Faire des essais de valorisation de ces résidus contenant du chrome.

Notre projet s'est axé dans un premier temps sur l'extraction du chrome à partir des résidus d'incinération des déchets de la tannerie (boue, dérayure), par le protocole de Tessier et par lixiviation, ce dernier procédé permet de nous donner un aperçu sur le comportement des déchets cités ci-dessus à long terme.

La récupération du Cr à partir des effluents, résidus et boue des rejets de la tannerie est dictée par des impératifs essentiellement d'ordre écologique et économique.

Mots clefs : valorisation, chrome, extraction, incinération, boue, dérayure, protocole de Tessier, lixiviation.

Summary

The initial objective of this bearing project on the valorisation by-products to extract chromium from it.

Thus by this study, we always have a double objective:

- To initially contribute to encircle then to reduce the problems of pollution of the environment involved in the rejections of the TAMEG of Rouiba.
- To carry out tests of valorisation of these residues containers of chromium.

Our project is axis initially on the extraction of chromium starting from the residues of incineration of waste of the tannery (mud, water-furrow), by the protocol of Tessier and by leaching, this last process makes it possible to give us an outline on the behaviour of waste quoted above in the long run.

The recovery of Cr starting from the effluents, residues and mud of the rejections of the tannery is dictated by requirements primarily of an ecological and economic nature.

Words clefs : valorization, chromium, extraction, incineration, mud, water-furrow, protocol of Tessier, leaching.

D é d i c a c e s

Je dédie ce modeste travail à :

- Ma défunte mère qui j'aurai souhaité qu'elle soit présente ce jour là.**
- Mon père pour son continuel soutien.**
- Mon directeur du mémoire pour son abnégation.**
- Tous mes proches de près où de loin.**
- Tous les enseignants de mon cursus scolaire.**
- Tous mes amis.**

R E M E R C I E M E N T S

Ce n'est pas difficile de remercier tous ceux qui ont participé de près où de loin à ce travail, mais les formules sont nombreuses et les expressions ont toujours été pour moi difficile, en raison d'une certaine sensibilité personnelle. Je commencerais par remercier le **tout puissant** qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour achever ce travail.

Je remercie particulièrement mon directeur de recherche Mr **K. LOUHAB**, professeur à l'université de Boumerdes pour ses bonnes orientations et ses bons conseils.

J'exprime ma gratitude à Mr le professeur **HAMADI** pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger et de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie vivement Mr **LITIM**, maître de conférence à l'université de Skikda de s'être intéresser à ce travail et pour sa participation au jury.

Je remercie Mr **K. BENRACHEDI**, maître de conférence et chef de département environnement à l'université de Boumerdes pour son honorable présence parmi les membres de jury de ce travail.

Ma reconnaissance à Mr **BOUTICHE**, chargé de cours à l'université de Boumerdes d'avoir accepter d'être membre de jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr **M. ELHACHEMI**, professeur à l'université de Boumerdes pour son soutien moral.

Mes remerciements vont également à tous les membres du personnel de laboratoire ORGM et INPED de Boumerdes et surtout Messieurs **TAMINY** chef de laboratoire (ORGM) et **BOUKOUBAL** chef de département plastique (INPED).

Que Monsieur **CHIBANE** qui a exécuté la correction du manuscrit, trouve ici toute ma reconnaissance.

Enfin, on dit souvent qu'il faut garder le meilleur pour la fin et je le crois, ce manuscrit n'aurait certainement jamais vu ce jour sans le soutien moral de mes amis **RACHID** (membre des nations unis) et **NACER**. Ils ont su être patients, temporiser mes révoltes, mes emportements et m'apporter leurs réconforts jusqu'à la finalisation de ce manuscrit. Je leurs en suis extrêmement reconnaissant. J'espère que j'aurai la même patience et le même dévouement envers eux lorsqu'ils en auront besoin.

TABLE DES MATIERES

ABREVIATIONS.....
REMERCIEMENTS.....
INTRODUCTION.....

Chapitre I : Généralités sur la pollution et la dépollution

1.1. Introduction.....
1.2. les différents types de pollution.....
1.2.1. la pollution atmosphérique.....
1.2.2. la pollution du sol.....
1.2.3. la pollution de l'eau.....
1.2.4. la pollution industrielle et urbaine.....
1.2.5. la pollution agricole.....
1.2.6. la pollution thermique.....
2. Impact de la pollution par les métaux lourds.....
2.1. Origine des métaux lourds.....
2.2. Problématique des métaux lourds dans l'environnement.....
2.3. La pollution causée par le chrome.....
3. Les procédés de traitement des déchets pollués en métaux lourds.....
3.1. les procédés de traitement des déchets solides.....
3.1.1. la pyrolyse.....
3.1.2. traitement biologique des déchets industriels.....
3.1.3. le compostage.....
3.1.4. la décharge contrôlée.....
3.1.5. la stabilisation des déchets ultimes.....
3.1.6. le recyclage et la récupération.....
3.1.7. l'incinération.....
3.2. procédés de traitement des eaux polluées en métaux lourds.....
3.2.1. l'extraction liquide-liquide.....
3.2.2. l'échange d'ion.....
3.2.3. l'électrolyse.....
3.2.4. la précipitation chimique.....
3.2.5. l'adsorption.....

Chapitre II : Impact des rejets de la tannerie sur l'environnement

II.1. Impact des rejets de la tannerie sur le milieu naturel.....
II.2. Evaluation de la charge polluante de l'unité de Rouiba.....
II.3. Déchets de la tannerie.....
II.4. Valorisation des déchets de la tannerie.....
II.4.a. les déchets non tannés (peau).....

II.4.a.1. les déchets bruts ou « en poil »	
II.4.a.2. les carnasses	
II.4.a.3. les rognures et refentes	
II.4.b. les déchets tannés	
II.4.b.1. les dérayures et les croûtes d'égalisage	
a/ valorisation par voie humide	
b/ valorisation par voie sèche	
II.4.b.2. valorisation de poussières de ponçage	
II.4.c. valorisation énergétique	
II.4.c.1. bio méthanisation	
II.4.c.2. incinération	
II.4.d. conclusion	

Chapitre III : chrome et les procédés de récupération

III.1. Généralités sur le chrome	
III.1.1. propriétés physico-chimiques	
III.1.2. composés du chrome	
III.1.3. préparation du chrome	
III.1.4. principales utilisations du chrome	
III.2. Toxicité du chrome	
III.2.1. Comportement du chrome	
III.2.1.1. Action du chrome sur la flore microbienne et la faune du sol	
III.2.1.2. Action sur les végétaux	
III.2.2. Action sur la flore et la faune aquatique	
III.2.3. Action sur les micro-organismes	
III.3. Procédés de récupération du chrome	
III.3.a. procédés de récupération du chrome contenant les rejets de la	
tannerie	
III.3.a.1. procédés par précipitation	
III.3.a.2. coagulation	
III.3.a.3. échangeur d'ions	
III.3.a.4. recyclage direct du chrome	
III.3.a.5. la bio sorption	
III.3.b. procédés de récupération du chrome contenant dans les	
déchets	
III.3.b.a. traitement thermique des déchets	
III.3.b.a.1. les processus de traitement thermique	
III.3.b.a.1.1. procédé d'oxycombustion	
III.3.b.a.1.2. procédé de co-incinération	
III.3.b.a.1.3. procédé de pyrolyse	
III.3.b.a.1.4. procédé d'oxydation à haute température par plasma	
III.3.b.a.1.5. procédé d'oxydation en voie humide (ovh)	
III.3.b.a.1.6. l'incinération	

Chapitre IV : l'incinération des déchets

IV.1. Historique et technologie employée.....	
IV.2. définition de l'incinération.....	
IV.3. La normalisation.....	
IV.3.1. La normalisation française sur les déchets, point de vue, but et développement.....	
IV.3.2. La normalisation européenne sur les déchets, les travaux en cours.....	
IV.3.3. Les normes AFNOR « déchets » publiées (1997).....	
IV.4. Conditions d'incinération.....	
IV.4.1. La température.....	
IV.4.2. Le temps de séjour.....	
IV.4.3. La turbulence.....	
IV.5. Les étapes d'une incinération.....	
IV.6. Critères de choix d'une incinération.....	
IV.6.1. Le pouvoir calorifique (PC).....	
IV.6.2. L'humidité du déchet.....	
IV.6.3. Teneur en matière volatile.....	
IV.6.4. Granulométrie du déchet.....	
IV.7. principe de la combustion.....	
IV.8. Les avantages de l'incinération des déchets.....	
IV.9. Les inconvénients de l'incinération.....	
IV.10. Mode de valorisation des produits issus de l'incinération.....	
IV.10.1. Production d'énergie.....	
IV.10.2. Pouvoir calorifique inférieur (P.C.I).....	
IV.10.3. Mâchefers.....	
IV.11. Devenir des polluants inorganiques dans les conditions de combustion rencontrées lors de l'incinération.....	

Chapitre V : les phénomènes physico-chimiques au cours des extractions solides/liquide en milieu aqueux

V.1. Généralités.....	
V.2. Critiques et limites.....	
V.3. L'extraction séquentielle.....	
V.3.1. Quelques définitions.....	
V.3.2. Techniques et conditions d'extraction.....	
V.3.3. L'extraction séquentielle appliquée aux résidus d'incinération.....	
V.3.4. Protocole mis en œuvre.....	
V.4. Paramètres d'extraction.....	
V.4.1. Choix du diluant.....	
V.4.2. Choix de l'agent extractant.....	
V.4.3. Les types d'extractants.....	
V.4.3.1. Les extractants solvatants.....	
V.4.3.2. Les extractants échangeurs d'anions.....	
V.4.3.3. Les extractants échangeurs de cations.....	

V.5. Partage de l'extractant.....
V.6. Partage d'un cation métallique entre les deux phases
V.7. Rendement de l'extraction.....
V.8. L'extraction à PH imposé.....
V.8.1. Généralités sur l'extraction à PH imposé.....
V.8.2. L'alcalinité et l'ANC.....
V.8.2.a. définitions, généralités.....
V.8.2.b. composants influençant le PH d'extraction à l'eau et l'ANC dans les résidus d'incinération
V.8.2.b.1. les mâchefers.....
V.8.2.b.2. les REFID.....
V.8.2.b.3. les cendres sous chaudières.....
V.8.2.c. origine et devenir des polluants métalliques dans les résidus lors d'une extraction à PH imposé.....

Chapitre VI : Effet de la température d'incinération sur les caractéristiques des cendres

VI. 1. Introduction.....
VI.2. Présentation de l'échantillon.....
VI.3. Taux de matières minérales en fonction de température d'incinération.....
VI.4. Composition élémentaire des cendres en fonction de la température.....
VI.5. Effet du temps d'incinération sur la composition de la cendre
VI.6. Effet de la température d'incinération sur la morphologie de la cendre.....
VI.7. Détermination du chrome (+3) et chrome (+6) contenue dans la cendre en fonction de la température d'incinération des déchets tannés.....
VI.8. Interprétation et discussion.....

Chapitre VII : La mobilité du chrome dans les cendres par protocole de Tessier

VII.1. Protocole de Tessier.....
VII.1.1. Fraction échangeable.....
VII.1.2. fraction liée aux carbonates.....
VII.1.3. fraction liée aux oxydes Fe-Mn.....
VII.1.4. Fraction liée à la matière organique.....
VII.1.5. Fraction résiduelle.....
VII.2. Extraction du chrome contenue dans les cendres par protocole de Tessier (en fonction du température d'incinération)
VII.2.1. Extraction du chrome par la première fraction du protocole de Tessier.....
VII.2.1.a. Extraction du chrome par la première fraction (F1), du premier résidu d'incinération, en fonction de la température d'incinération.....

- VII.2.1.b. *Extraction du chrome par la première fraction (F1), du deuxième résidu d'incinération, en fonction de la température d'incinération.....*
- VII.2.2. *Extraction du chrome par la deuxième fraction (F2) de la cendre d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.2.a. *Extraction du chrome par la deuxième fraction (F2), du premier résidu d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.2.b. *Extraction du chrome par la deuxième fraction (F2), du deuxième résidu d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.3. *Extraction du chrome par la troisième fraction (F3) de la cendre d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.3.a. *Extraction du chrome par la troisième fraction (F3), du premier résidu d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.3.b. *Extraction du chrome par la troisième fraction (F3), du deuxième résidu d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.4. *Extraction du chrome par la quatrième fraction (F4) de la cendre d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.4.a. *Extraction du chrome par la quatrième fraction (F4), du premier résidu d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.4.b. *Extraction du chrome par la quatrième fraction (F4), du deuxième résidu d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.5. *Extraction du chrome par la cinquième fraction (F5) de la cendre d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.5.a. *Extraction du chrome par la cinquième fraction (F5), du premier résidu d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.2.5.b. *Extraction du chrome par la cinquième fraction (F5), du deuxième résidu d'incinération, en fonction de la température par protocole de Tessier.....*
- VII.3. *Extraction du chrome des trois extraits de protocole de Tessier.....*

VII.4. Interprétation et discussion des résultats.....	
VII.5. L'extraction séquentielle du chrome (protocole de Tessier).....	
VII.5.1. L'extraction du chrome du premier résidu par les extractions séquentielles (protocole de Tessier).....	
VII.5.2. L'extraction du chrome du deuxième résidu par les extractions séquentielles (protocole de Tessier).....	
VII.6. Concentration du chrome total extrait par les fractions séquentielles.....	

Chapitre VIII : Comportement de la cendre dans l'eau

VIII.1. Introduction.....	
VIII.2. Définition de la lixiviation.....	
VIII.3. Détermination du comportement à la lixiviation.....	
VIII.4. Norme méthodologique XP ENV 12920 (1998).....	
VIII.5. Influence de l'agitation sur la lixiviation.....	
VIII.5.a. extraction du chrome du mélange cendre/eau (sans agitation)	
VIII.5.b. extraction du chrome du mélange cendre/eau (avec agitation)	

Chapitre IX : Extraction du chrome par les acides

IX.1. extraction du chrome par les acides.....	
IX.2. L'extraction du chrome par les acides chlorhydrique et oxalique, en fonction du température d'incinération.....	
IX.3. Extraction du chrome par les acides BHA, CH ₃ COOH, (COOH) ₂ .2H ₂ O, de la cendre obtenue à 1100°C.....	
IX.4. Extraction du chrome par différents acides en fonction du temps	
IX.5. effet de l'extractant acide sur la forme du chrome.....	
IX.6. Discussion.....	

Conclusion Générale.....	
Références Bibliographiques.....	
Annexes	
Glossaire.....	

Abréviations

O.M.S : Organisation Mondiale de la Santé ;
OVH : Oxydation en Voie Humide ;
TAMEG : Tannerie –Mégisserie ;
AFNOR : Association Française de Normalisation ;
P.C : Pouvoir Calorifique ;
P.C.I : Pouvoir Calorifique Inférieur ;
P.C.S : Pouvoir Calorifique Supérieur ;
M.O : Matière Organique ;
B.C.R : Bureau Communautaire de Référence ;
CSC : Cendres Sous Chaudières ;
ANC : Acidic Neutralization Capacity (capacité de neutralisation acide) ;
BNC : basic neutralization capacity (capacité de neutralisation basique) ;
CEN : Comité Européen de Normalisation ;
REFID : Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Déchets ;
SAA : Spectrométrie d'Absorption Atomique ;
UE : Union Européenne.
ICP-AES : inducted conductivity plasma – Atomic Emission Spectrometry ;
MEB : Microscop(i)e Electronique à Balayage ;
MIDI : Mâchefers d'Incinération des Déchets Industriels;

Liste des tableaux

Tableau N° 01 : Origine des métaux lourds.....	
Tableau N° 02 : normes de rejets des installations de déversements industriels.....	
Tableau N° 03 : pollution de la mégisserie de Rouiba.....	
Tableau N° 04 : composition moyenne du collecteur principal et des bains de tannage.....	
Tableau N° 05 : déchets de la tannerie.....	
Tableau N° 06 : composés oxygénés du chrome.....	
Tableau N° 07 : caractère de la combustion en fonction de la valeur du PCI.....	
Tableau N° 08 : quelques protocoles d'extraction séquentielle.....	
Tableau N° 09 : protocoles d'extractions séquentielles à plus de cinq étapes.....	
Tableau N° 10 : protocole d'extraction séquentielle SMT.....	
Tableau N° 11 : résumé du protocole d'extraction séquentielle utilisé.....	
Tableau N° 12 : analyse de déchet tanné.....	
Tableau N° 13 : influence des conditions opératoires sur la composition des cendres...	
Tableau N° 14 : taux de matières minérales en fonction de températures d'incinération des déchets tannés.....	
Tableau N° 15 : composition minéralogique du résidu d'incinération d'un déchet tanné en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 16 : détermination du chrome contenue dans la cendre en fonction du température d'incinération des déchets tannés.....	
Tableau N° 17 : résumé du protocole d'extraction séquentielle utilisée.....	
Tableau N° 18 : concentration et forme du chrome extrait de la cendre par la première fraction en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 19 : concentration et forme du chrome extrait du premier résidu par la première fraction en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 20 : concentration et forme du chrome extrait du deuxième résidu par la première fraction en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 21 : concentration et forme du chrome extrait de la cendre par la deuxième fraction en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 22 : concentration et forme du chrome extrait du premier résidu par la deuxième fraction en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 23 : concentration et forme du chrome extrait du deuxième résidu par la deuxième fraction en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 24 : concentration et forme du chrome extrait de la cendre par la troisième fraction en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 25 : concentration et forme du chrome extrait du premier résidu par la troisième fraction en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 26 : concentration et forme du chrome extrait du deuxième résidu par la troisième fraction en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 27 : concentration et forme du chrome extrait de la cendre par la quatrième fraction en fonction de la température d'incinération.....	
Tableau N° 28 : concentration et forme du chrome extrait du premier résidu par la quatrième fraction en fonction de la température d'incinération.....	

Tableau N° 29 : concentration et forme du chrome extrait du deuxième résidu par la quatrième fraction en fonction de la température d'incinération.....
Tableau N° 30 : concentration et forme du chrome extrait de la cendre par la cinquième fraction en fonction de la température d'incinération.....
Tableau N° 31 : concentration et forme du chrome extrait du premier résidu par la cinquième fraction en fonction de la température d'incinération.....
Tableau N° 32 : concentration et forme du chrome extrait du deuxième résidu par la cinquième fraction en fonction de la température d'incinération.....
Tableau N° 33 : concentration du chrome des trois extraits (1100 °C).....
Tableau N° 34 : concentration du chrome extrait de la cendre par différentes fractions à une température de 1100 °C.....
Tableau N° 35 : concentration et forme du chrome extrait de la cendre par les extractions séquentielles (1100 °C).....
Tableau N° 36 : concentration du chrome extrait du premier résidu par les extractions séquentielles (1100 °C).....
Tableau N° 37 : concentration du chrome extrait du deuxième résidu par les extractions séquentielles (1100 °C).....
Tableau N° 38 : concentration du chrome des trois extraits, extrait par les fractions séquentielles de Tessier.....
Tableau N° 39 : influence du temps du contact cendre/eau sur l'extraction du chrome (sans agitation).....
Tableau N° 40 : influence du temps d'agitation sur l'extraction du chrome.....
Tableau N° 41 : PH initial et final des acides lors de l'extraction du chrome.....
Tableau N° 42 : concentration du chrome extrait par les acides chlorhydrique et oxalique, en fonction de la température d'incinération.....
Tableau N° 43 : extraction du chrome de la cendre d'incinération et de la dérayure par des acides.....
Tableau N° 44 : concentration du chrome extrait par différents acides, en fonction du temps.....
Tableau N° 45 : concentration et la forme du chrome extrait de la cendre par différents acides.....

Liste des figures

- Figure N° 01 : parcours possibles des métaux lourds relargués.....
- Figure N° 02 : caniveaux de l'atelier de production.....
- Figure N° 03 : déchets pour une fabrication de cuirs à dessus.....
- Figure N° 04 : diagramme potentiel-PH du chrome.....
- Figure N° 05 : schéma de traitement par incinération des déchets de la tannerie.....
- Figure N° 06 : taux de matières minérales en fonction de températures d'incinération.....
- Figure N° 07 : taux de Cr_2O_3 en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 08 : spectres (EDX) de chrome contenue dans la cendre en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 09 : spectres (EDX) du chlore contenue dans la cendre en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 10 : spectres (EDX) du sodium contenue dans la cendre en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 11 : spectres (EDX) du calcium contenue dans la cendre en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 12 : microscope électronique à balayage des cendres.....
- Figure N° 13 : taux du chrome dans la cendre et dans les fumées et gaz, en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 14 : taux de chrome, calcium, chlore, sodium contenus dans la cendre, dans la cendre volatilisé et émis dans le gaz, en fonction de la température d'incinération des déchets tannés.....
- Figure N° 15 : concentration du chrome extrait de la cendre, du premier et du deuxième résidu, par la première fraction en fonction de la température.....
- Figure N° 16 : concentration du chrome extrait de la cendre, du premier résidu et du deuxième résidu par la deuxième fraction du protocole de Tessier, en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 18 : concentration du chrome extrait de la cendre, du premier résidu et du deuxième résidu par la troisième fraction du Tessier, en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 20 : concentration du chrome extrait de la cendre, du premier résidu et du deuxième résidu par la quatrième fraction du protocole de Tessier, en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 22 : concentration du chrome extrait de la cendre, du premier résidu et du deuxième résidu par la cinquième fraction du protocole de Tessier, en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 24 : concentration du chrome extrait par les fractions de protocole de Tessier, en fonction de la température d'incinération.....
- Figure N° 25 : concentration du chrome des trois extraits (1100 °C).....
- Figure N° 26 : influence du contact cendre/eau sur l'extraction du chrome (sans agitation).....
- Figure N° 29 : influence du temps d'agitation sur l'extraction du chrome.....
- Figure N° 30 : concentration du chrome extrait de la cendre, obtenue par l'incinération des déchets tannés à 1100°C, par différents acides, en fonction du temps.....
- Figure N° 31 : concentration et forme du chrome extrait par différents acides.....

Les méthodes de recyclage/récupération conservent le déchet dans le circuit de production/consommation et sont assimilables à l'étape de décomposition d'un écosystème naturel.

Les méthodes d'élimination des déchets ont deux objectifs : détruire les déchets pour les ramener sous une forme élémentaire assimilable par l'environnement et/ou confiner les déchets pour empêcher les échanges avec l'environnement. Elle n'agit pas sur la gestion des ressources à l'amont du circuit de production. Ces méthodes sont majoritaires dans tous les pays. La majorité des déchets terminent leur vie en décharge ou en incinérateur. Une part importante de nos ressources sont de nature non renouvelable (fossile).

nous vivons donc dans une société à schéma linéaire. Cela suffit à condamner l'incinération dans le cadre de l'instauration d'un mode de développement dit « durable » requiert un schéma cyclique.

On élimine évidemment pas les déchets, en les enfouissant en décharges. Ces dernières qui sont des lieux de stockage, plus ou moins aménagés, où le déchet continue de vivre, c'est -à- dire de se transformer sous l'effet des bactéries et des intempéries. Elles sont de sources de nuisances (odeurs, envols, rats, hygiène) et de pollution des sols, des eaux superficielles et souterraines ainsi que de l'atmosphère. L'objectif de confinement est, par conséquent, très relativement atteint. De plus, elles occupent un espace (et un volume) croissant (s), ce qui fait qu'on a cherché à les remplacer par les incinérateurs, sous prétexte que le feu a des vertus destructrices (donc de réduction de la masse et du volume des déchets) et hygiéniques. De façon générale, l'impact environnemental d'un matériau doit être déterminé de manière globale, et peut éventuellement faire appel à différents types d'études, pluridisciplinaires en fonction des cibles potentielles considérées :

- *Transfert vers les eaux souterraines : étude du comportement à la lixiviation du matériau et modélisation hydraulique et hydrogéologique.*
- *Transfert vers les eaux de surface : étude du comportement à la lixiviation du matériau et modélisation hydraulique.*
- *Impacts sur la faune et la flore (directs ou indirects)*
- *Impacts sur l'homme (directs ou indirects) : évaluation des risques sanitaires.*

Dans le contexte de la lutte contre cette pollution industrielle, le traitement des déchets générés par les tanneries est une étape principale et nécessaire.

En effet, notre travail repose sur l'application de ce procédé de traitement (incinération) sur les déchets solides résultants de l'opération de tannage (dérayures) de la tannerie – mégisserie de Rouiba, contenant du chrome en grandes quantités.

L'objectif initial de ce projet portant sur la valorisation des déchets tannés pour en extraire les métaux est réitéré et s'appuie sur une recherche bibliographique pratiquement exhaustive. Ainsi, par cette étude, nous visons toujours un double objectif :

- contribuer d'abord à cerner puis réduire les problèmes de pollution de l'environnement liés à la tannerie.*
- Faire des essais de valorisation de ces résidus pouvant contenir des métaux lourds nocifs, à savoir le chrome.*

L'objectif à moyen et long terme est aussi de recycler, en plus du chrome, les différents adjuvants de l'industrie : solvants, acides, bases, colorants,...qui sont rejetés en même temps dans la nature, avec les déperditions économiques que cela induit pour un pays dépendant en ressources minières.

Notre travail constitue un premier élément de recherche visant à améliorer un procédé de décontamination en chrome d'un mélange de cendres de déchets tanné (résidu d'incinération).

Le chrome est l'un des métaux les plus largement utilisé dans l'industrie de la fabrication du cuir (tannage), car il possède un grand nombre de qualité

Des quantités importantes de chrome ont été rejetées dans l'environnement suite au non respect des lois en vigueur, à de la négligence ou à des accidents. Aujourd'hui, beaucoup de sites industriels sont pollués par du chrome.

C'est la forme dite hexavalente qui est la plus problématique car sous cette forme, le chrome est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes si bien qu'une pollution au chrome (VI) d'abord très localisée peut concerner ensuite une zone beaucoup plus vaste.

Ce n'est que récemment que les responsables de l'environnement ont tirés la sonnette d'alarme en faisant un constat dramatique sur la pollution industrielle.

Nous entamerons notre étude par une revue bibliographique qui fera l'objet de six premiers chapitres. Cette revue permettra d'avoir un aperçu sur les différentes recherches concernant la récupération et l'extraction du chrome.

Puis, nous passons à une partie expérimentale, qui fait l'objet de quatre chapitres.

Dans le premier, nous proposons de faire une caractérisation des cendres obtenues par l'incinération des déchets tannés et l'effet de la température sur la composition minéralogique de cette cendre, en déterminant le taux de chrome en fonction de la température d'incinération.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de la mobilité et l'extraction du chrome par protocole dit Tessier (composé de cinq fractions).

Le troisième chapitre sera axé sur la mobilité de chrome par la lixiviation, en déterminant les interactions existantes entre le chrome et les lixiviats.

Dans le quatrième chapitre, nous étudierons l'extraction du chrome par différents acides.

Et enfin, nous regroupons les principaux critères et résultats de la recherche dans la conclusion générale.

Et enfin, nous avons regroupé les principaux critères dans la conclusion générale.

1. GENERALITES SUR LA POLLUTION ET LA DEPOLLUTION

1.1. Introduction

La pollution est une infection contribuant à la dégradation d'un milieu et conduit à une modification des équilibres naturels. La dépollution est le phénomène inverse [1].

On peut désigner sous le terme de polluant, toute substance artificielle produite par l'homme et dispersée dans l'environnement, mais aussi toute modification engendrée par l'homme [2].

Les causes de pollution de l'environnement ne cessent de se multiplier dans le monde. On peut distinguer trois causes essentielles de contamination de la biosphère : la production d'énergie, les activités de l'industrie chimique et les activités humaines.

La circulation des polluants dans la biosphère joue un rôle important. En aucun cas, la contamination de l'environnement ne se limite à un phénomène ponctuel ou localisé. Tôt au tard, les substances toxiques se dispersent rapidement dans l'air, les sols et les eaux, de ce fait, elles se retrouvent souvent loin du point de rejet.

Malheureusement, un grand nombre de molécules organiques et certains dérivés des métaux lourds ne sont pas biodégradables. Plus la stabilité d'un composé est grande, plus importants sont les risques de contamination [2]. On a donc intérêt à faire en sorte que les polluants rejetés soient biodégradables ou le moins stables possibles.

1.2. Les différents types de pollution

1.2.1. La pollution atmosphérique

Par émission polluante dans l'air, « il y a lieu d'entendre l'émission dans l'atmosphère de gaz ou de particules solides ou liquides, corrosifs, toxiques ou odorants, de nature à compromettre la santé publique ou la qualité de l'environnement ou à nuire au patrimoine agricole, forestier ou bâti » [3].

Les sources de cette pollution peuvent être classées en [4] :

- *Pollution d'origine naturelle (volcanique, végétale, animale ou microbienne) ;*
- *Pollution due aux centrales thermiques ;*
- *Pollution due aux transports (terrestres, maritimes, aériens) ;*
- *Pollution due à l'incinération et au traitement des déchets ;*
- *Pollution due à la combustion (foyers domestiques, commerciaux, administratifs et industriels).*

Les principales sources de pollution restantes sont les usines productrices de fer et d'aciers, les hauts-fourneaux, les raffineries de pétrole, les cimenteries et les usines de production d'acides.

1.2.2. La pollution du sol

La pollution du sol correspond à l'accumulation de composés toxiques, matières radioactives, sels, métaux lourds ou agents pathogènes qui, tous, ont des effets nocifs sur la croissance des plantes et la santé des animaux.

La pollution des sols agricoles est généralement une pollution de surface qui est due essentiellement aux fumées des usines, aux gaz d'échappement des véhicules et aux applications d'engrais et de nombreux produits insecticides et fongicides. Les précipitations atmosphériques entraînent également une pollution diverse (métaux lourds sous forme dissoute ou particulaire, gaz carbonique, etc.).

La pollution engendrée par les grandes industries chimiques, implique de nombreux sites dont certains peuvent présenter des pollutions s'étendant sur une surface de un kilomètre carré et une profondeur de dix mètres.

L'amendement ou l'irrigation des terres agricoles par les effluents industriels mène souvent à une pollution par les métaux lourds.

1.2.3. La pollution de l'eau

Un cours d'eau est considéré comme étant pollué lorsque la composition ou l'état de ses eaux sont, directement ou indirectement, modifiés du fait de l'activité de l'homme.

La pollution de l'eau résulte des déchets organiques, détergents présents dans les déchets d'ordures et les eaux d'égouts et les dérivés des hydrocarbures, acheminés par les pétroliers de haute mer, traités dans les usines de raffinage. La contamination des eaux résulte aussi des précipitations atmosphériques entraînant une certaine partie des polluants présents dans l'atmosphère.

L'éventualité sérieuse d'une contamination des eaux est due à la migration des métaux lourds suite à l'amendement agricole par des boues issues de station d'épuration des effluents urbains et industriels.

Une étude menée en 1990 par une équipe de l'U. S. T. H. B [5] sur la pollution de la nappe superficielle de SIDI BEL ABBES a fait ressortir que les teneurs en nitrates des eaux de cette nappe dépassent souvent la norme admise (la concentration maximale admissible pour les nitrates en Algérie est de 50mg/l). cette contamination est due à l'utilisation excessive des engrais azotés dont l'ammonitrate (NH_4NO_3) en agriculture.

La diversification des activités industrielles est à l'origine de la présence dans les eaux de surface de nombreux corps polluants dont les métaux lourds (chrome, mercure, plomb, etc.) ainsi que des matières organiques (industrie agro-alimentaire, papeteries, etc) qui peuvent avoir un effet toxique sur les organismes vivants.

Les risques d'intoxication peuvent résulter de la consommation de poissons ayant concentré, dans leur chair, des sels de métaux lourds accumulés au long de la chaîne alimentaire aquatique, un tel type d'accident provoque plusieurs morts à proximité d'une usine rejetant des effluents contenant du mercure en pleine mer [6]

1.2.4. La pollution industrielles et urbaine

Les rejets industriels laissent accumuler des déchets d'une teneur hautement toxique (essentiellement les métaux lourds), qui peuvent provoquer un désastre incontournable. Ils sont créateurs de diverses nuisances (goûts et odeurs désagréables, difficulté de traitement). Certains sont nécessaires à la vie à très faible dose (oligo-éléments : fluor, bore, métaux) mais présentent des seuils de toxicité très bas. D'autres ont une action particulièrement marquée sur le milieu.

les métaux lourds, Les substances bactéricides, les phénols, perturbent l'épuration aussi bien en station dépurative qu'en rivière. Un grand nombre de polluants (métaux), à la suite de phénomènes d'adsorption ou sédimentation, se trouvent concentrés dans les animaux et les végétaux. Ce type de substances polluantes, même à dose infimes, intervient dans la pollution des eaux et de l'environnement, et qu'il est très difficile de mettre en évidence, en utilisant les procédés habituels d'analyse. Le nombre de ces composés ne cesse de croître avec les progrès de l'industrie chimique moderne.

Un autre phénomène qui contribue aussi dans la pollution est l'incinération. Elle est très utilisée pour la destruction des déchets puisqu'elle a l'avantage de réduire son volume de 70 %.

1.2.5. La pollution agricole

Particulièrement répandues en agriculture et en zootechnie, les pesticides, les engrais chimiques, sont classés parmi les principaux polluants qui peuvent contaminer les eaux souterraines.

1.2.6. La pollution thermique

Ce nouveau type de pollution est causé par les incinérateurs et les rejets d'eaux chaudes provenant des systèmes de refroidissement des centrales électriques ou nucléaires.

2. Impact de la pollution par les métaux lourds

2.1. Origine des métaux lourds

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds de natures différentes : produits agricoles, déchets urbains et industriels, retombées atmosphériques, etc. Le tableau (1) récapitule l'origine de quelques métaux [7].

Métaux	Leurs provenances	(1)	(2)
Chrome Cr	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surface.	*	*
Cadmium Cd	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants.		*
Cuivre Cu	Canalisation d'eau, fabrication de fil électrique, radiateurs d'automobiles.	*	*
Zinc Zn	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles ; galvanisation.	*	*
Nickel Ni	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication des peintures.		*
Mercure Hg	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, fabrication de chlorure de vinyle.		*
Plomb Pb	Canalisation d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures polyvinyle (PVC).		*

Tableau N° 1 : Origine des métaux lourds.

(1) : Oligo-élément nécessaire jusqu'à un certain seuil ;

(2) : Élément toxique et /ou phytotoxique au delà d'une certaine limite.

Les risques de pollution peuvent être immédiats ou être prévisible à long terme ; l'accumulation dans le sol de doses minimales peut entraîner à la longue des effets toxiques. Ils peuvent également être transportés vers les nappes phréatiques après lessivage, être absorbés par les cultures ou encore intoxiquer les organismes du sol (Figure N° 1).

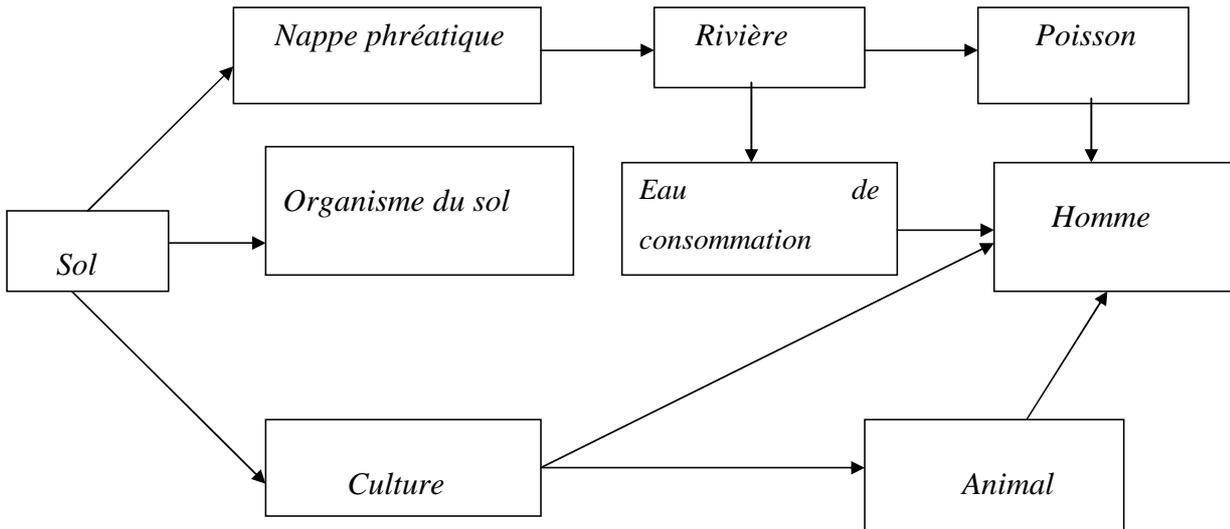


Figure N°1 : parcours possibles des métaux lourds relargués.

2.2. Problématique des métaux lourds dans l'environnement

La contamination par les métaux lourds se fait par trois voies possibles :

- *La pollution directe des sols et des eaux par les rejets industriels ;*
- *Les précipitations atmosphériques : toutes les émissions de métaux toxiques dans l'atmosphère se retrouvent à plus ou moins long terme dans les oueds et la mer ;*
- *Les éruptions volcaniques et les ruissellements des eaux sur les sols entraînent une accumulation des polluants en surface.*

La principale source de la pollution par les métaux lourds est d'origine industrielle et en particulier celle engendrée par les unités de galvanoplastie. Des études ont montré [8] que même si les eaux sont préalablement traités avant leurs rejets, ils contiennent toujours des éléments métalliques à de teneurs supérieures aux normes admises.

Le trafic routier est à l'origine importance contamination atmosphérique par le plomb [9], mais on constate également une contamination non négligeable par le cadmium, le nickel et le zinc [10]. Ces métaux se déposent sur les routes et par suite de précipitations atmosphériques sont entraînés par les eaux de ruissellement.

D'autre part, l'utilisation d'articles contenant des éléments métalliques est à l'origine d'une pollution atmosphérique [11]. D'après une étude de l'organisation mondiale de la santé (O.M.S) [12], l'incinération des plastiques, la récupération du cuivre à partir des radiateurs des automobiles, l'incinération et le recyclage des boues de ferrailles, représentent un pourcentage élevé d'éléments métalliques émis dans l'atmosphère.

3. La pollution causée par le chrome

Le chrome est largement utilisé dans l'industrie du cuir (tannerie) [13].

Ce type d'activité est susceptible d'engendrer la pollution des sols et des eaux des sites industriels eux - même mais aussi des zones avoisinantes qui sont généralement des zones habitables ou des points de captage d'eau potable.

Lorsqu'il est sous la forme trivalente, le chrome présente une toxicité relativement faible et est très peu mobile. C'est son état le plus stable. Par contre, sous la forme hexavalente, le chrome présente une toxicité très importante (cancers, apparition de phénomènes allergiques, ulcération des muqueuses) [13] et une très grande solubilité qui lui confère une très grande mobilité en milieu aqueux [14].

La toxicité du chrome hexavalent a motivé en grande partie les décisions concernant :

- *La limitation de sa concentration dans les rejets liquides à une teneur maximale de 0,1 mg/l, pour les autres éléments, les normes sont celles données au tableau n°2.*
- *La recherche de procédés qui permettent la récupération et le recyclage du chrome (VI) contenus dans les effluents ainsi que, l'élimination des autres polluants (Ni, Cu, Zn, Fe, ...etc.).*

<i>Elément</i>	<i>Valeur limite (mg/l)</i>	<i>Elément</i>	<i>Valeur limite (mg/l)</i>
<i>Cr (VI)</i>	<i>0,1</i>	<i>Pb</i>	<i>1,0</i>
<i>Cr (III)</i>	<i>3,0</i>	<i>Sn</i>	<i>2,0</i>
<i>Cd</i>	<i>0,2</i>	<i>Al</i>	<i>5,0</i>
<i>Ni</i>	<i>5,0</i>	<i>CN</i>	<i>0,1</i>
<i>Cu</i>	<i>3,0</i>	<i>F⁻</i>	<i>15</i>
<i>Zn</i>	<i>5,0</i>	<i>NO₂</i>	<i>1,0</i>
<i>Nkj</i>	<i>40</i>	<i>PO₄⁻³</i>	<i>2,0</i>
<i>Hg</i>	<i>0,01</i>	<i>Mn</i>	<i>1,0</i>
<i>Fe</i>	<i>5,0</i>	<i>Clore actif</i>	<i>1,0</i>

Tableau N° 2 : Normes de rejets des installations de déversements industriels[15]

3. Les procédés de traitement des déchets pollués en métaux lourds

3.1. Les procédés de traitement des déchets solides

3.1.1. La pyrolyse

La pyrolyse appelée également distillation destructive, est le procédé de décomposition chimique des déchets solides dans une atmosphère réduite en oxygène, on obtient un gaz pauvre (mélange essentiellement constitué de CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O et N_2).

On destine à la pyrolyse les déchets organiques présentant des difficultés lors de leur incinération (corrosion du four, colmatage de la grille et la formation de cendres trop importantes [16]).

3.1.2. Traitement biologique des déchets industriels

Le traitement biologique constitue le mode classique d'épuration de la pollution carbonée et azotée. Les techniques d'épuration biologique reposent sur les conditions qui permettent aux flores microbiennes de se développer, pour assurer la dégradation des matières organiques polluantes à condition cependant qu'elles soient biodégradables. Les traitements biologiques se divisent en deux techniques : aérobie et anaérobie.

3.1.3. le compostage

Le compostage consiste à dégrader les déchets (généralement les matières organiques) par des micro-organismes aérobies. Le principe consiste à placer les déchets sur le sol ou dans des systèmes mécaniques, où ils sont dégradés biologiquement en présence d'azote, de phosphore et de potassium. Après la dégradation, les produits sont mélangés à d'autres additifs et utilisés comme engrais dans l'agriculture.

3.1.4. La décharge contrôlée

C'est le plus ancien mode de traitement, les décharges étaient de simples trous, dans lesquels étaient entassés les déchets, la nature faisant le reste.

C'est un très vaste réacteur biochimique où se retrouvent mélangés des millions de composés chimiques, organiques, et minéraux, qui interagissent les uns avec les autres sous l'influence d'agents naturels (pluies, micro-organismes). Ces réactions aboutissent à une transformation biologique, physique, et chimique des déchets avec libération de liquides et du gaz. Cette transformation se trouve presque achevée en un siècle [17].

Après l'apparition des décharges contrôlées dont l'objectif est de favoriser la décomposition de la matière organique, en ne tassant pas les déchets et en y favorisant la circulation d'air. le recouvrement par du sable est utilisé pour éviter la pénétration des insectes. Quand environ 3m de déchets sont déposés, ils sont recouverts par une fine couche de terre propre. Les eaux de pluie et l'eau contenue dans les déchets eux-mêmes, ne pouvant plus s'évaporer, se sont accumulées au fond des dépôts sous forme de lixiviats où éluats, devenant des polluants potentiels pour les nappes phréatiques, et ce d'autant plus qu'elles se sont souvent chargées au passage de métaux lourds.

Les décharges sont devenues des centres de stockage et sont divisées en trois classes :

A – classe 1 : réservée aux déchets industriels spéciaux ou toxiques.

B – classe 2 : réservée aux déchets ménagers et assimilés.

C – classe 3 : réservée aux déchets inertes.

L'utilisation de ce procédé nécessite certaines exigences :

- Afin de réduire la pollution du sol et des nappes phréatiques, la décharge doit être entourée de matériaux étanches bien entassés.*
- Sélectionner un sol approprié et planter des végétaux sur la décharge pour détourner le drainage qui s'y dirigerait éventuellement.*
- Placer les déchets dans des sites qui ne sont pas sujets ni aux inondations, ni à des niveaux élevés d'eaux souterraines.*
- Une bonne ventilation afin d'éviter l'accumulation du méthane et d'autres gaz qui peut rendre l'ensemble explosif (les gaz sont produits par la décomposition des déchets solides organiques).*

3.1.5. la stabilisation des déchets ultimes

L'expression « déchets ultime » qualifie un résidu qui ne peut plus subir ni valorisation un opérateur industriel. Il doit donc être stocké de manière définitive.

On stabilise ces matière, ni valorisation énergétique dans les conditions de rentabilité suffisante du moment par déchets en les liant à une matrice destinée à les fixer.

A l'heure présente, les matrices les plus développées à l'échelle industrielle sont les liants hydrauliques et les vitrifiants [18].

3.1.6. le recyclage et la récupération

C'est la plus intéressante des méthodes, mais elle présente le plus de problèmes surtout du point de vue rentabilité. En effet, sa réussite dépend du coût des matières recyclées. En premier lieu, les déchets sont triés en utilisant différentes techniques comme le classement par soufflage qui sépare les morceaux légers des morceaux lourds, la séparation magnétique des métaux ainsi que le filtrage et le lavage. Par ces méthodes, des séparations entre les métaux, les verres, le papier, le plastique et d'autres composés peuvent avoir lieu.

3.1.7. L'incinération

Le procédé d'incinération consiste à porter une matière organique à haute température en présence d'oxygène pendant un temps suffisant, pour qu'il y ait oxydation et minéralisation complètes. Les minéraux et métaux contenus dans les déchets à l'entrée du four se retrouvent dans les scories à des degrés divers d'oxydation. L'incinération permet de réduire fortement le volume et le poids des déchets en les transformant en gaz, en chaleur et en matériaux stériles, les cendres et les mâchefers [19].

3.2. Procédés de traitement des eaux polluées en métaux lourds

Le développement technologique du traitement des eaux usées et la valorisation d'effluents industriels ont permis de mettre en œuvre certains procédés tels que : l'extraction liquide - liquide, l'échange d'ions, l'électrolyse, la précipitation et la sorption.

3.2.1 L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide, appelée aussi extraction par solvant, est une méthode de séparation permettant l'isolement des substances présentes dans une solution par transfert sélectif dans une autre solution non miscible à la première.

L'extraction liquide-liquide est basée sur la différence de solubilité d'un même composé dans deux solvants non miscibles. Le plus souvent, l'un des solvants est l'eau et le chloroforme CHCl_3 . Ceci peut conduire l'extraction liquide-liquide à des utilisations industrielles variées comme la concentration d'un élément métallique à partir des solutions d'attaque des minerais. La purification des solutions concentrées obtenues et la séparation puis la récupération d'éléments métalliques présentant un intérêt économique.

3.2.2. L'échange d'ion

L'échange d'ion est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenue dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (échange d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés.

Un échangeur d'ion est un solide, insoluble dans l'eau, qui a la propriété essentielle de pouvoir échanger les ions qu'il contient avec d'autres ions provenant

d'une solution. L'échange d'ion est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques.

Un ion noble (par exemple le cuivre) est récupéré dans la solution et remplacé par un autre sans valeur économique, De façon analogue, un ion nocif (par exemple un cyanure) est retiré de la solution et remplacé par un autre inoffensif (substitution).

Une solution contenant un certain nombre d'ions différents (par exemple Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ tous sous forme de chlorure) est passé à travers une colonne de billes de résines. Les ions sont séparés et émergent par ordre croissant d'affinité pour la résine (séparation).

Des milliers de séparations analytiques ont été ainsi décrites tant en chimie minérale (séparation de métaux, solutions d'attaque de minerais) qu'en chimie organique ou biologique. Il a été possible de réaliser au moyen d'échangeurs d'ions, des séparations très difficiles qui étaient pratiquement impossibles par les autres méthodes : lanthanides, aminoacides, sucres et isotopes. Mais la principale application des échangeurs d'ions est l'épuration de l'eau [20].

3.2.3. L'électrolyse

Les métaux électrolysables présents dans les effluents industriels comme le chrome, le cadmium, le cuivre, l'argent, le nickel, l'étain et l'or, peuvent désormais être éliminés efficacement et intégralement des sources même de la pollution et récupérés grâce à l'électrolyse qui transforme les ions métalliques en métal solide.

3.2.4. La précipitation chimique

La précipitation chimique est le procédé chimique le plus ancien et le plus couramment utilisé. Elle consiste à former par action des réactifs appropriés, des composés insolubles (sulfures, hydroxydes).

Le traitement des eaux chargées en métaux lourds se fait par précipitation des métaux (Cr, Cd, Zn, Hg, Sn... etc) sous forme d'hydroxyde en utilisant la soude caustique ou sous forme de sulfures en utilisant les produits sulfurés. On utilise également du sulfate d'aluminium. Mais cette méthode génère des boues en quantité très importantes et difficile à solubiliser. Ce procédé de décontamination provoque ainsi une autre contamination en aval. C'est un déplacement de la pollution, qui est actuellement abandonné car la gestion des boues est très coûteuse.

3.2.5. L'adsorption

L'adsorption est définie comme étant la fixation de molécules de gaz et de liquide sur une surface solide. Elle comporte de nombreuses applications industrielles, ainsi, l'élimination des métaux lourds par ce procédé a été utilisée sur de nombreux matériaux naturels et synthétiques. Les solides utilisés sont : le gel de silice, les zéolites et l'alumine activée. L'adsorption du cadmium par la chitine [21], la biosorption du cuivre des eaux usées [22], l'adsorption des métaux lourds sur les lichens [23] et l'adsorption du nickel sur les apatites ont été également rapportées dans la littérature [24].

Ainsi, le cadmium, le nickel et le cuivre présentent une affinité pour le charbon actif en grains [25], comme il est utilisé comme adsorbant de la plupart des gaz toxiques et dans l'industrie textile pour la récupération de l'acétone. Les argiles bentoniques adsorbent de nombreux métaux lourds [26].

II.1. Impact des rejets de la tannerie sur le milieu naturel

Les divers produits chimiques utilisés par les tanneries et véhiculés par les rejets, présentent dans leur quasi-totalité des risques de nuisances sur le milieu naturel.

TSOTSOS [27] a noté que la chaux présente dans les effluents de tannerie, combiné au dioxyde de carbone (formé dans les milieux récepteurs lors de la décomposition biologique), produit du carbonate de calcium, qui au retour pose avec les matières en suspension constituées de poils et de cuir, des problèmes d'incrustation dans l'égout.

De plus, certains éléments présents dans les effluents de tannerie, seront directement toxiques pour les organismes végétaux, animaux et microbiens du sol. D'autres vont s'accumuler dans les végétaux ou dans le sol.

Les risques les plus importants sont dus aux métaux lourds, en l'occurrence le chrome et aux sels. Le PH, différents produits toxiques ou insuffisamment biodégradables, les germes pathogènes (en provenance des eaux de la trempe) peuvent également poser des problèmes.

Les risques de pollution du sol se manifeste par la modification de ces propriétés physico-chimiques [28]. Ces derniers sont résumés comme suit :

- *Diminution de la perméabilité à l'eau et à l'air par colmatage provoqué par les substances fermentescibles et non biodégradables ;*
- *Ralentissement possible de la nitrification, particulièrement sensible au chrome, aux sels et au manque d'oxygénation.*

Notons également que les risques de pollution des eaux souterraines sont dus au lessivage des éléments apportés par ces effluents.

La migration du chrome est possible en sol neutre sous forme de complexe, celle en sol acide peut être limitée par son absorption sur l'argile [29].

MOUVET [30] a étudié la contamination par le chrome des rivières recevant des effluents de tannerie en utilisant une méthode basée sur l'utilisation des bryophytes aquatiques en tant que bioindicateurs. Ces organismes végétaux concentrent les métaux à partir de l'eau.

La tannerie étudiée, traite des peaux d'ovins et de caprins et ces effluents ($450 \text{ m}^3 / \text{j}$) sont traités par voie physico – chimique avant rejet en rivière

Le niveau moyen de contamination des bryophytes dans les points non pollués est de 12 mg/ kg et atteint 12600 mg/kg dans les stations situées à 300 mètres en aval de la tannerie étudiée..

II.2. Evaluation de la charge polluante de l'unité de Rouiba

La mégisserie de Rouiba a une capacité de 1000 pièces par jour, génère un rejet de $200 \text{ m}^3/\text{tonne}$ de peaux mises à l'eau et 200 kgs de dérayures, à une moyenne de 200 g de dérayure par pièce, donc soit 200 kilogrammes par jour.

Les effluents rejetés par la tannerie-mégisserie de Rouiba (TAMEG) contiennent des matières en suspension (poils non hydrolysés, chaux non dissoute, hydroxydes métalliques floculé, des matières oxydables (protéines, matières grasses) et des substances toxiques (sulfures, chrome)[31].

Nous résumons la charge polluante de différents ateliers de la mégisserie de Rouiba dans ce tableau.

<i>Atelier</i>	<i>Opération</i>	<i>Contribution majeure en pollution</i>
<i>Rivière</i>	<i>Trempe</i>	<i>Salinité</i>
	<i>Pelain</i>	<i>Sulfure, pollution oxydable et en suspension, alcalinité</i>
<i>Tannage</i>	<i>Picklage - Tannage</i>	<i>Chrome, salinité, acidité</i>
	<i>Déchaulage</i> <i>Confitage</i>	<i>Pollution azotée</i>
<i>Finissage</i>	<i>Ponçage</i>	<i>poussières</i>

Tableau N° 3 : Pollution de la mégisserie de Rouiba

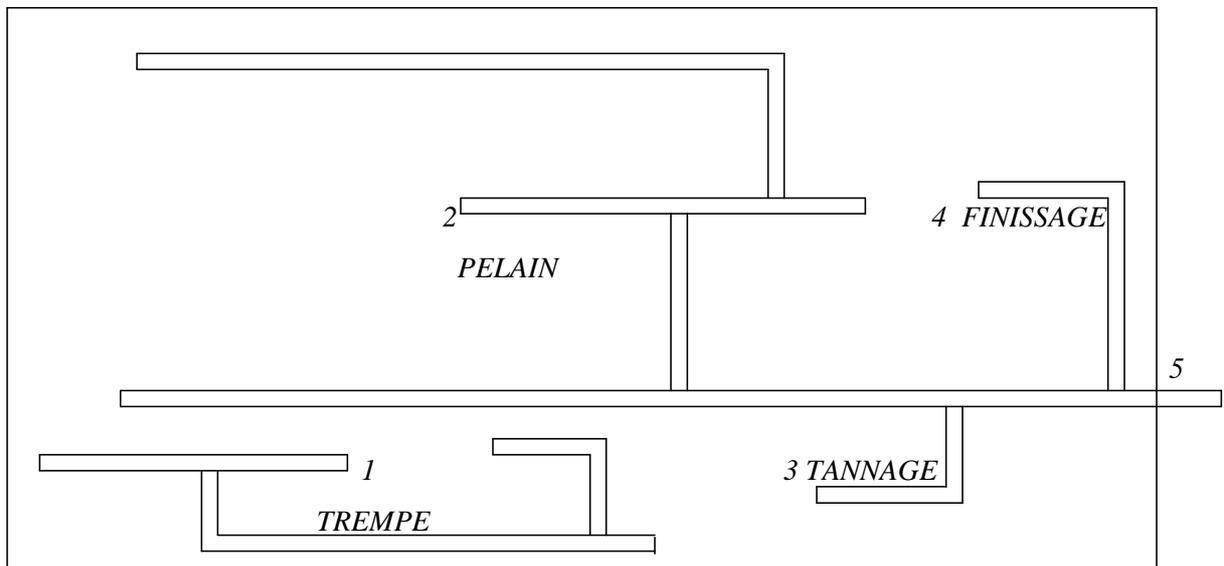


Figure N° 2 : caniveaux de l'atelier de production

La composition chimique moyenne du rejet mixte (de tous les ateliers de transformation du cuir), et celle des bains de tannage est mise en évidence dans le tableau ci-dessous :

Paramètres	Valeur moyenne	
	Bains de tannage	Collecteur principal
Débit moyen m^3/j	9,00	2.000
Température $^{\circ}C$	-	19,30
PH	3,72	8,58
Conductivité ms/cm	29,50	6,00
Chlorures mg/l	24.000	387
Chrome mg/l	5.000	100
Sulfures mg/l	120	138
NTK mg/l	11.580	261
NH_4^+ mg/l	4.240	95
DCO mg/l	25,521	10.100
DBO5 mg/l	non mesurable	1.324
MES mg/l	4,800	3.220
MVS mg/l	3.422	2.000

Tableau N° 4 : Composition moyenne du collecteur principal et des bains de tannage.

Le débit journalier des rejets des bains de tannage est d'environ $9 m^3$ et la charge polluante qui en est déduite se révèle très importante (tableau N°4), notamment en chrome (III) (45 Kg /j) et en matières oxydables (230 Kg /j).

Dans la figure suivante, nous résumons la charge polluante résultante au cours de la transformation des peaux en cuir

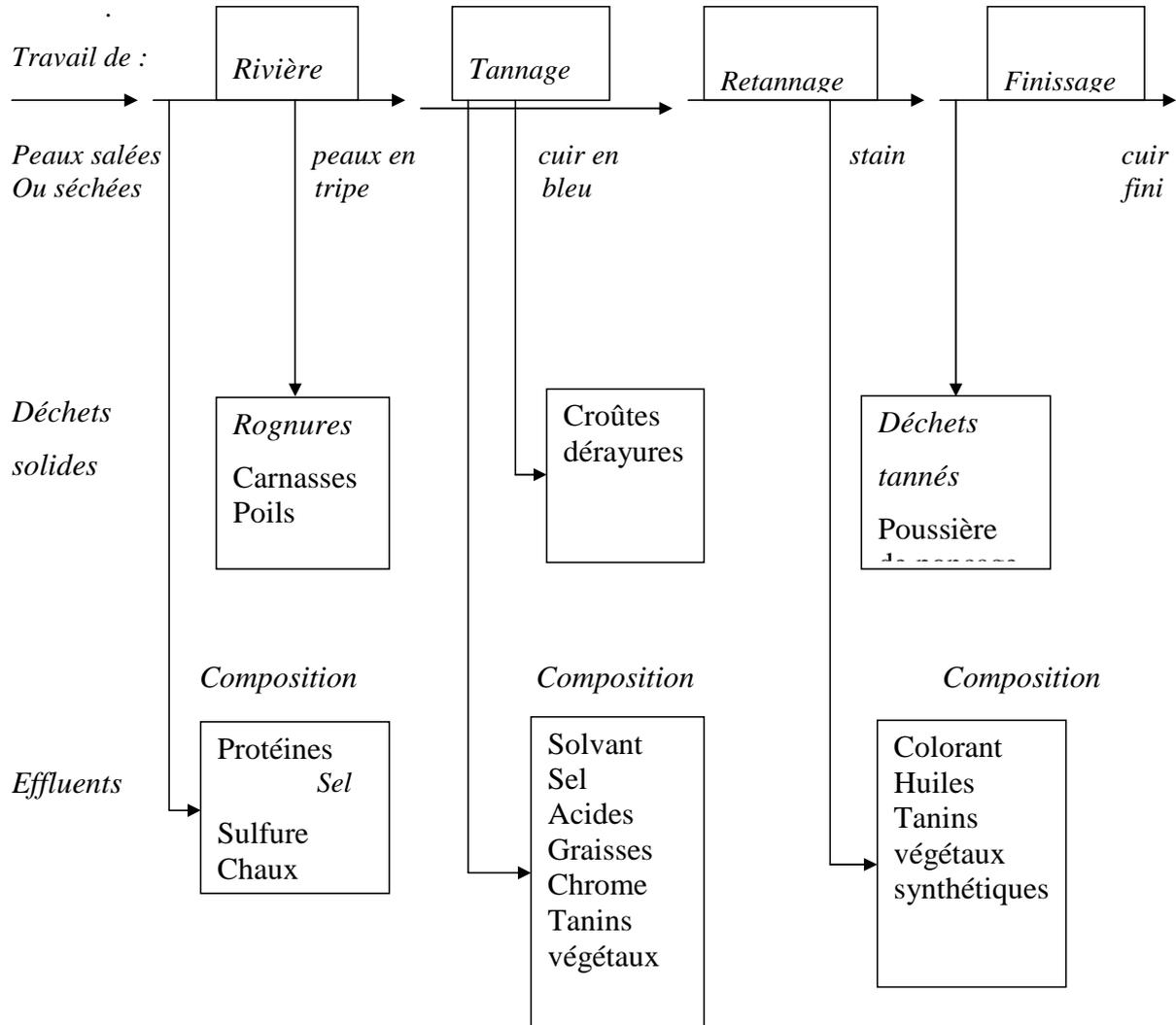


Figure N° 03 : Déchets pour une fabrication de cuirs à dessus.

II.3. Déchet de la tannerie

II.3.1. Nature de déchet

Les déchets de la tannerie sont générés sous deux formes à savoir les déchets tannés et les déchets non tannés.

	% par rapport aux poids des peaux brutes	Humidité moyenne en %	P.C.I. sur brut en Kcal/ kg
<i>Déchets non tannés :</i>			
- déchets en poils	1,5	62	1,550
- carnasses	13,9	80	1,190
- refontes, rognures	4,8	75	1,240
<i>T o t a l</i>	20,2	Moyenne : 77,5	Moyenne : 1,230
<i>Déchets tannés</i>			
- Croûtes chrome	6,9	45	2,310
- Dérayures	6,5	40	2,520
- Croûtes végétales	4,9	45	2,910
- Echantillonnage sur fini	4,7	18	4,260
- Poussières des ponçage	1,0	15	4,620
-			
<i>T o t a l</i>	24,0	Moyenne 37,1	Moyenne 2,940

Tableau N° 5 : Déchets de la tannerie

Selon les résultats illustrés dans le tableau ci-dessus, nous examinons que nous ne pouvons appliquer l'incinération que pour les déchets tannés. Car cette technique ne traite que les déchets contenant moins de 55 % d'eau, la quantité existante, soit 6,170 t /an, représente donc une quantité de chaleur disponible de 1330 Tep.

Par rapport à l'énergie nécessaire à la transformation de 100 000 pieds carrés de peau, c'est à dire environ 30 Tep pour les bovins et 15 Tep pour les ovins, l'énergie récupérable dans les déchets permettait donc la production de 6 850 000 p²/an de bovin et 8 870 000 p²/an de caprins et ovins.

II.4. Valorisation des déchets de la tannerie

II.4. a . Les déchets non tannés (peau)

II.4. a.1. Les déchets bruts ou « en poil »

Ces déchets sont riches en protéines kératiniques et collagéniques ainsi qu'en graisses surtout pour ceux de la mégisserie.

Ils peuvent trouver des utilisations dans l'alimentation animale après traitement adapté, les kératines apportant les acides aminés essentiels à la croissance [32].

II.4.a.2. les carnasses :

Il s'agit des déchets d'écharnage, riches en matières grasses utilisables dans l'industrie des corps gras et les protéines utilisables sous forme de farines alimentaires comme aliment pour le bétail à titre de protéine de complément.

Ces carnasses, associées à d'autres déchets tels que boues d'épuration, poussières de ponçage, sont également utilisées en agriculture comme fertilisants.

II.4.a.3. les rognures et refentes :

Ces déchets sont employés principalement pour la fabrication des colles et des gélatines dont nous trouvons les principales applications dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et photographiques.

II.4.b. les déchets tannés

II.4.b.1. Les dérayures et les croûtes d'égalisage

a / Valorisation par voie humide

Ces déchets subissent un traitement de raffinage qui consiste en une défibrillation en milieu aqueux. Les fibres de cuir obtenues, éventuellement associées à d'autres fibres naturelles ou synthétiques, trouvent leurs utilisations dans les techniques papetières, et dans les industries de la chaussure (semelles premières, contreforts coquillés) et de la maroquinerie (renfort, doublures).

b / Valorisation par voie sèche :

Il s'agit de la valorisation des dérayures, ces dernières qui ont les propriétés d'absorption vis à vis des composés organiques, comme les solvants et les hydrocarbures [33].

Des études réalisées sur les dérayures, ont conduit à l'élaboration d'un produit utilisable pour le nettoyage des sols industriels.

II.4.b.2. Valorisation de poussières de ponçage

Ces poussières trouvent leur utilisation comme engrais en mélange avec des déchets tannés.

II.4.C. Valorisation énergétique

Nous avons essentiellement la biométhanisation et l'incinération.

II.4.C.1. Biométhanisation

La valorisation énergétique des déchets de peaux constitue une alternative intéressante surtout pour les déchets générés en faible tonnage et stockés en mélange, c'est à dire dont le tri pose éventuellement des problèmes. On peut y adjoindre tous les déchets de cuir dont la nature fibreuse a été entamée (poussières de ponçage....etc).

L'exploitation de ce potentiel pour la récupération d'énergie d'une part et la diminution de la charge polluante représentée par les déchets de peaux et par les boues d'autres part, a conduit à l'étude de la biométhanisation.

Le phénomène consiste une fermentation anaérobie de ces résidus par un procédé enzymatique où des bactéries attaquent par étapes successives pour aboutir à la formation de gaz ammoniac (NH₃), d'acides gras à chaînes courtes, d'acides acétiques, du gaz carbonique et d'hydrogène.

Des bactéries dites « méthanigènes » à faible taux de croissance sont capables de produire du méthane selon deux voies :

En partant du gaz carbonique et de l'hydrogène :



En partant de l'acide acétique :



II.4.C.2. Incinération

L'incinération des déchets de tannerie – mégisserie [34] soulève de nombreux problèmes, surtout lorsque nous avons affaire à des déchets hétérogènes et surtout humide. Il est impératif de connaître également les caractéristiques qualitatives et quantitatives des déchets disponibles ; mais ce procédé d'incinération est une solution de facilité pour certains déchets à fort pouvoir calorifique inférieur.

IL a été démontré que l'incinération des déchets d'une tannerie produisait une énergie correspondant à peine à 20 % de la demande en eau chaude pour les opérations de fabrications de la dite tannerie. Ce créneau serait intéressant pour un groupe d'entreprises, c'est à dire pour des capacités de traitement supérieures, ce qui permettrait des gains

substantiels et de sérieuses économies d'échelles pourraient être obtenues avec un amortissement rapide des installations.

II.4.d. Conclusion

Nous pouvons conclure que la valorisation des déchets de tannerie-mégisserie est un problème complexe. Suite à la dispersion des sites de production, les tonnages des déchets générés par ces derniers et leur diversité, imposent souvent aux déchets des traitements locaux. Donc notre préoccupation, c'est de réduire les tonnages de déchets et trouver une meilleure valorisation de ces déchets.

III. CHROME ET LES PROCÉDES DE RECUPERATION

III.1. GENERALITES SUR LE CHROME

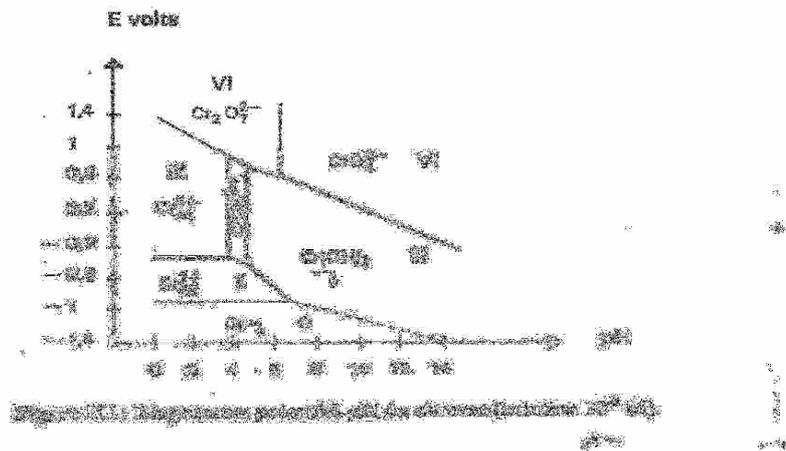
III.1.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Le chrome est assez abondant dans la croûte terrestre (0,02 %). Ses principaux minerais sont la chromite (Cr_2O_3 , FeO) et la crocoïse (PbCrO_4). Les réserves mondiales ont été estimées à 2700 millions de tonnes (2000 en Afrique du sud, 600 au Zimbabwe, le reste en nouvelle Calédonie, au Kazakhstan, en Turquie, au Etats-Unis, Yougoslavie, etc.).

Le chrome de masse atomique égale à 51,996g, de densité 7,14 g/l de température de fusion 1840°C et de point d'ébullition 2642°C , est un élément qui appartient au groupe chimique VIB de la classification périodique. C'est un métal blanc à reflet bleuté, brillant et dur.

III.1.2. Composés du chrome

L'examen du diagramme potentiel-PH (figure N°2) montre que le chrome peut se présenter sous les degrés d'oxydation zéro (chrome), deux (composés chromeux), trois (composés chromiques) et six chromates et bichromates). Les dérivés de valence (+ II) sont très instables et s'oxydent en dérivés (+III).



Les principaux composés du chrome sont [35] :

- L'oxyde chromique (Cr_2O_3) auquel correspondent les sels de chrome trivalent de couleur verte ou violette ;
- Le trioxyde de chrome (CrO_3) solide cristallisé de couleur rouge - orangé qui donne en solution naissance aux acides HCrO_4 et $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, auquel correspondent les sels chromates tels que Na_2CrO_4 et les sels bichromates tels que $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ où le chrome possède un degré d'oxydation égale à (+VI).;

Les composés oxygénés du chrome:

Chromates	CrO_4^{2-}	jaunes
Dichromates	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	oranges
Polychromates	$[\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$	rouge vif
Peroxychromates	HCrO_6^-	violets

Tableau N° III.1 : Composés oxygénés du chrome

III.1.3. Préparation du chrome

Les ions du chrome hexavalent sont générés à partir du trioxyde de chrome CrO_3 , anhydride chromique soluble dans l'eau sous forme d'acide chromique. Le trioxyde de chrome CrO_3 est produit à partir de la chromite (FeO , Cr_2O_3).

A haute température (1000 °C), on effectue la calcination par le carbonate de sodium sous courant d'oxygène selon la réaction [36] :



avec conversion par acidification en bichromate :



Pour obtenir le trioxyde de chrome à partir du bichromate, il existe deux possibilités :

- La réaction avec l'acide sulfurique :



- La conversion électrolytique : par électrolyse d'une solution de $Na_2Cr_2O_7$, en présence d'une membrane échangeuse d'ions, les ions sodium Na^+ migrent dans le compartiment cathodique alors que les ions $Cr_2O_7^{2-}$ restent dans le compartiment anodique. Le trioxyde de chrome est ensuite cristallisé au fur et à mesure qu'on extrait la solution anodique [37].

III.1.4. Principales utilisations du chrome :

Le chrome est utilisé en grande quantité dans l'opération de tannage des peaux, sous forme de sulfate de chrome $Cr_2(SO_4)_3$, afin de les remettre imputrescibles et leurs confier les caractéristiques de souplesse et de résistance à la chaleur. Le chrome est employé aussi comme catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac, sous forme de dioxyde de chrome CrO_2 , dans la fabrication d'aciers chromés, d'aciers inoxydables et d'alliages ainsi que pour le chromage galvanique. Des complexes organiques sont utilisés comme colorants de développement dans la photographie couleur, et des dérivés inorganiques du chrome sont utilisés comme pigments ($PbCrO_4$).

III.2 . Toxicité du chrome

Une substance ne devient donc toxique que lorsqu'elle atteint et dépasse une « concentration-seuil » ou « dose – seuil » dans le milieu où elle est rejetée ou dans l'organisme ou elle est absorbée.

Les problèmes liés à la nuisance et à la tolérance du chrome sont assez complexes. Les sels de chrome trivalent sont beaucoup moins toxiques que ceux du chrome hexavalent,

toutefois BOURA [38] a signalé que le chrome (III) peut être oxydé en chrome (VI) et inversement, ce dernier peut être réduit en chrome (III) aussi bien dans le milieu naturel que dans l'organisme.

Toutefois, SHIVAS [39] rapporte que le potentiel de réduction du Cr (VI) en Cr (III) est tellement important qu'il est fort improbable que l'oxydation du chrome (III) puisse se produire dans l'organisme.

NYHOLM rapporté par SHIVA [39] a montré que l'oxydation du chrome (III) est thermodynamiquement possible à un pH supérieur à 4.

La toxicité relativement faible du chrome (III) relève de sa capacité de former des complexes stables et de sa faible capacité de diffusion à travers les membranes biologiques contrairement à l'ion hexavalent [39].

Les possibilités de passage d'une forme à l'autre conduit souvent à considérer la toxicité du chrome total dont les manifestations dépendent du degré d'oxydation.

III.2.1. Comportement du chrome

Au dessus de pH 5, la mobilité du chrome diminue du fait de précipitation. En dessous de pH 4, le chrome est soluble, mais sa mobilité peut être limitée par adsorption sur la montmorillonite et la kaolinite.

Entre pH 4 et 5, il y a combinaison de l'adsorption et la précipitation [40].

A un PH supérieur à 12, SHIVAS [39] fait remarquer que des ions chromites solubles peuvent se former et être oxydés en présence de manganèse en tant que catalyseur. Cependant, le PH du sol n'atteint jamais ces valeurs (il est souvent compris entre 5 et 9), Ce qui rend l'oxydation du chrome (III) en chrome (VI) impossible.

MOISSEY et al (rapporté par SHIVAS [39]) ont montré que l'introduction de 1000 ppm de chrome (III) dans le sol réduit l'utilisation des ions ammonium et la production des nitrates dans le sol; cependant une teneur en chrome (III) de 10000 ppm bloque complètement les transformations précédentes de l'azote.

III.2.1.1. Action du chrome sur la flore microbienne et la faune du sol

Des études ont montré que la flore microbienne est peu touchée par le chrome.

Par contre, la nitrification serait ralentie à partir d'une dose de 0,1 mg/kg de sol [41].

D'autres tests ont montré que des teneurs en chrome (III) de 50 micromoles pour 10 g de sol provoquent en moyenne 80,7 % d'inhibition de la nitrification [42].

Concernant la faune du sol, une étude [43] portant sur le comportement des vers de terre montre que ces derniers survivent à une concentration limite de 100 ppm de chrome(III) dans leurs intestins.

Des teneurs supérieures entraînent une chute du nombre de ces vers et une diminution de leur taille.

FUJIHARA et al (rapporté par SHIVAS [39] ont montré que des concentrations de 10 - 100 ppm en chrome (III) peuvent affecter les micro-organismes du sol.

Il est à noter que l'introduction du chrome (présent dans les boues), dans le sol est suivi par une disparition momentanée de la population microbienne et ensuite suivi par un retour à la normale (adaptation).

III.2.1.2. Action sur les végétaux

Les éléments métalliques représentent une source d'oligo-éléments pour les plantes lorsqu'ils sont présents à de faibles concentrations. Cependant, les fortes teneurs, laissent encourir un danger phytotoxique et perturbateur de la chaîne trophique avec risque de contamination des eaux souterraines [44].

L'action du chrome sur la croissance des cultures, ainsi que sa concentration dans les parties consommables a été mise en évidence par différentes études.

En Italie [43], la fertilisation avec différents types de déchets tannés n'a pas permis de mettre en évidence une accumulation du chrome dans la végétation bien que le sol s'enrichisse.

En Angleterre [45], l'étude a été menée sur des cultures maraîchères, céréalières et a permis de tester différentes sources de chrome.

Nous citerons les boues d'épuration mixte recevant à la fois des effluents urbains, des effluents de tannerie et un engrais fabriqué à partir des déchets tannés. L'ensemble des essais relève que l'augmentation du chrome dans le sol n'a pas de répercussion sur les parties comestibles des plantes et que la toxicité du chrome n'apparaît qu'à partir d'une teneur de 500 mg/kg de sol.

En France, [46], des cultures de blé et de tomates ont été réalisées sur deux types de sol, l'un acide (PH 5,5), l'autre calcaire (PH 8,3) enrichi soit en oxyde de chrome insoluble, soit en sulfate de chrome soluble.

Les résultats obtenus dépendent de la solubilité du chrome et de la nature du sol.

L'oxyde de chrome est sans effet quelque soit le sol, de même pour le sulfate de chrome en sol calcaire. Par contre, en sol acide, le sulfate de chrome limite la croissance des racines et des parties aériennes ainsi que les rendements.

III.2.2. Action sur la flore et la faune aquatique

En général, la toxicité des éléments métalliques vis à vis du monde aquatique varie suivant plusieurs facteurs dont :

- *La forme sous laquelle se trouve l'élément et les espèces existant dans le milieu récepteur.*
- *Les caractéristiques physiques et chimiques du milieu (dureté de l'eau, PH, turbidité, concentration en oxygène dissous).*

Notons que dans les eaux dures, les métaux lourds tels le chrome, ont une action beaucoup plus toxique que dans une eau douce [47]. La concentration limite en chrome dans les eaux très douces est de 1,3 à 2 mg/l [48].

Concernant la flore aquatique, des essais ont montré que des teneurs en chrome (III) de l'ordre de 1 mg/l provoquent l'arrêt du développement des espèces algales telles que :chlorella, stichococcus [49].

Pour les algues du genre scenedesmus, le seuil de toxicité est de 4 mg/l [48].

Quand à la faune aquatique, et d'après water quality criteria [50] les poissons semblent plus résistants que les autres espèces aquatiques aux sels de chrome.

Toutefois, la toxicité de Cr (III) se manifeste en provoquant la coagulation du mucus au niveau des branchies et du tissu épithélial, pouvant induire la mort de certaines espèces de poissons en quatre jours pour des concentrations de 2 à 100 mg/l en fonction de la dureté de l'eau et de l'espèce testée [50].

A ce titre, des tests de toxicité sur poissons (Danio), ont montré qu'en milieu neutre (PH 7,8), aucune mortalité n'a pu être décelée pour des concentrations allant jusqu'à 10 g/l en Cr (III) (sous forme d'hydroxyde insoluble) alors que les limites deviennent très basses (65 mg/l) en milieu acide (PH 4,5).

Notons aussi que pour les sels chromiques, le seuil de toxicité pour les petits crustacés du genre daphnia est de 42 mg/l [48].

Le chrome (III) a une mobilité limitée dans les organismes vivants. Du fait que c'est un cation à charge triple, il passe difficilement à travers la membrane cellulaire à moins que sa charge nette ne soit réduite par complexation [50].

Il se lie fortement aux protéines et forme à des concentrations suffisantes des liaisons transversales entre les groupes carboxyles des différentes molécules protéiques.

D'autre part, des études portant sur des tests de toxicité sur poissons sur les effluents de la mégisserie de Rouiba, montre l'importante toxicité des bains de tannage dû essentiellement

aux fortes concentrations du chrome dans ces bains. Nous citerons deux études, la première effectuée sur daphnies [51] et la deuxième sur brachydanio rerio [52].

Les taux de toxicité relevés dans les bains de tannage sont respectivement de 598 et 111 équitox, ce qui signifie que des quantités respectives de 1,6 et 9 ml par litre de ces bains causent la mortalité de la moitié de la faune du milieu récepteur.

III.2.3. Action sur les micro-organismes

La toxicité du chrome vis à vis des bactéries est contrôlée par plusieurs facteurs : la teneur en chrome, le type d'organisme, la quantité de matière organique présente et la teneur en oxygène dissous.

Le fonctionnement des stations d'épuration des eaux usées peut être perturbé par la présence des sels chromiques. Ces derniers altèrent les processus biologiques en ralentissant l'activité des enzymes sécrétées par les bactéries pour la biodégradation des matières organiques, ce qui les prive d'éléments nutritifs indispensables à leur croissance et entraîne de ce fait la suspension de leur pouvoir épurateur.

Des tests sur les micro-organismes [53] ont fait remarquer que le chrome (III) inhibe la réaction enzymatique ATP/ADP à 50% de son activité à une concentration de 350 mg/l.

Maintenant sous forme insoluble, le chrome ne présente qu'une faible toxicité vis à vis des boues activées jusqu'à 3% de leur poids sec, mais sa nocivité peut réapparaître par sa redissolution à l'état de cation trivalent [48].

D'autre part, des expériences citées par SHIVAS [39] ont montré que le chrome (III) n'exerce qu'un faible effet de toxicité sur les boues activées jusqu'à 18,4 % de leur poids sec.

LUDVIK (rapporte par SHIVAS [39] signale que l'introduction dans une installation à boues activées (ayant un temps de rétention de 9 heures), de 200 mg/l de chrome ne permet d'éliminer que 70 % en DBO et 60 % en DCO, alors qu'il atteint respectivement 95 et 80 % en présence de 140 mg/l de chrome.

LUDVIK conclue que les effluents de tannerie ayant subi une décantation primaire, ne contiennent pas plus de 15 mg/l de chrome, ce qui ne gêne pas les installations par boues activées.

Tsotsos [54] affirme que la présence de chrome (III) n'affecte pas les processus à boues activées et que celui-ci précipite sous forme d'hydroxyde à un PH compris entre 7,5 et 8.

GAUGLHOFER [54] rapporte que des teneurs en chrome (III) de 100 mg/l n'exercent pas d'effet toxique sur les installations à boues activées et que sa toxicité réapparaît à partir d'une concentration de 500 mg/l.

Aussi, CULVER [55] confirme que des teneurs en chrome (III) supérieures à 100mg/l exercent des actions inhibitrices sur l'épuration dans les installations par les boues activées.

CARRE et al [56] ont mesuré la concentration inhibitrice à 50% de l'activité respiratoire d'une boue activée en présence de chrome (III) et ont observé que sous une forme insoluble, le chrome (III) n'exerce qu'une faible toxicité vis à vis des boues activées et que sa nocivité réapparaît une fois solubilisée.

Les processus de fermentation anaérobie sont également inhibés par la présence d'une présence concentration de chrome qui pose des problèmes pour la digestion ou la stabilisation des matières organiques lors de traitement des boues résiduaires.

Les quelques essais de digestion anaérobie des boues de tannerie portant sur des traitements mixtes avec apport de boues d'origine domestique, ont montré que le chrome est un inhibiteur de la fermentation méthanique [57].

Sur une étude portant sur l'influence du chrome (III) sur le traitement biologique des effluents ménagers, BALLEY et al [58], ont montré que lors de la digestion anaérobie des boues, des teneurs en chrome (III) allant jusqu'à 300 mg/l ne causent pas de difficultés aux digesteurs opérés avec des durées de rétention de 21, 28 et 35 jours.

Cependant pour des durées de rétention de 14 jours, les digesteurs d'essai présentent une réduction dans la production de gaz dès que les additions de chrome furent commencées.

A des concentrations de 70 et 90 mg/l de chrome (III), les volumes de gaz produits sont respectivement de 90 et 75 % de ceux du témoin.

Pour une concentration de 100 mg/l, la production de gaz tombe rapidement à 20 % , ce qui provoque une chute accentuée du PH causant une inhibition complète de l'action de la bactérie du méthane et cessation de la production de gaz.

Enfin, nous pouvons noter que la toxicité du chrome (III) relève de son degré de solubilisation et que les phénomènes de précipitation et d'adsorption jouent certainement un rôle atténuant de sa toxicité.

Toutefois, les teneurs élevées (5g/l en moyenne) déversées après les opérations de tannage des peaux par l'unité de Rouiba, nous amènent à examiner les possibilités de son élimination par voie thermique.

III.3. Procédés de récupération du chrome

III.3.a.. procédés de récupération du chrome contenant les rejets de la tannerie

Les rejets industriels peuvent être classés, suivant leurs concentrations en métaux lourds, en deux catégories :

- *Les déchets et les effluents industriels contenant des quantités de métaux toxiques de plusieurs gammes par litre. Ce sont essentiellement les eaux de procédés ;*
- *Les déchets et les effluents contenant des quantités de métaux toxiques de quelques milligrammes à quelques dizaines de milligramme par litre. Ce sont les eaux usées.*

Pour les eaux de procédés fortement concentrées; on peut utiliser des procédés peu coûteux tels que: la précipitation, l'électrolyse qui permettent de récupérer les métaux jusqu'à des concentration de l'ordre de cent milligrammes par litre.

Les concentrations des métaux lourds dans les eaux usées sont relativement faibles pour justifier économiquement leur récupération, mais plus élevées que les valeurs des normes de vigueur (tableau n°02). La législation de plus en plus sévère interdit leur rejet dans l'environnement et exige la mise en place de divers traitements.

Le traitement des bains usés peut se faire de plusieurs façons, soit en les détruisant (aspect curatif du problème) soit en les recyclant (aspect préventif du problème).

Les technologies de traitement des bains usés et des eaux de rinçage sont très nombreuses à l'heure actuelle. On peut distinguer deux types :

- *Dans les bains usés, la concentration en éléments métalliques est assez élevée et certains métaux peuvent être récupérés par les procédés, par précipitation sous formes d'oxydes. Ainsi le chrome peut être précipité sous forme de chromate ($PbCrO_4$ ou $BaCrO_4$ par exemple). Il s'agit de procédés par précipitation qui génèrent des boues ;*
- *Dans le cas des eaux de rinçage, les techniques de traitement consistent souvent en une concentration préalable des cations métalliques. Il s'agit des échangeurs d'ions, l'osmose inverse, l'électrodialyse, etc.*

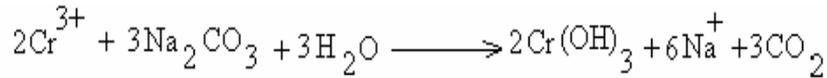
III.3.a.1. Procédé par précipitation

La précipitation est souvent utilisée pour l'élimination des métaux lourds. Le chrome précipite sous forme d'hydroxydes amphotères solubles, dont le comportement dépend de l'alcali utilisé. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux ($Ca(OH)_2$ ou CaO), $Mg(OH)_2$, $NaOH$ ou NH_4OH [60].



Notons que la dissolution de l'hydroxyde du chrome en présence de soude se produit d'après Hartinger à un PH de 9,2.

Les carbonates de sodium peuvent être également utilisés pour précipiter le chrome sous forme d'hydroxyde selon la réaction suivante :



Dans le cas des déchets fortement acides contenant des sulfates, l'emploi d'agents alcalins tel que la chaux entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaires ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Un enlèvement efficace de nombreux métaux peut se faire par précipitation avec des hydroxydes. DEUA et al [61] recommandent l'utilisation de la chaux hydratée et de la chaux vive.

En pratique, la précipitation ne permet en fait qu'un déplacement de la pollution métallique dans le meilleur des cas, et la valeur maximale admissible n'est généralement pas respectée.

III.3.a.2. Coagulation

La charge électrique et la couche d'eau qui entourent les particules hydrophiles tendent à éloigner les particules les unes des autres et, par conséquent, à les stabiliser dans la solution [62]. Le but principal de la coagulation est de déstabiliser ces particules pour favoriser leur agglomération. On peut obtenir cette déstabilisation par :

- Compression du double couche ;
- Adsorption et neutralisation des charges ;
- Emprisonnement des particules dans un précipité ;

- *Adsorption et pontage.*

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et pour produire un floc sont : le sulfate d'alumine, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$, l'aluminate de sodium AlO_2Na , le chlorure d'aluminium $AlCl_3$, le chlorure ferrique $FeCl_3$, le sulfate ferrique $Fe(SO_4)_3$, le sulfate ferreux $FeSO_4$, le sulfate de cuivre $CuSO_4$, et les polyélectrolytes. Si la décantation simple est dopée par un traitement de coagulation – floculation, l'élimination du chrome est encore meilleure.

III.3.a.3. Echangeur d'ions.

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique, et sans altération ou solubilisation. Les ions positifs ou négatifs fixés sur ces radicaux contre des ions de même signe, se trouvent en solution dans le liquide à leur contact. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique, objet de traitement sans modification du nombre total de charges dans ce liquide avant l'échange.

Les échanges d'ions étaient d'abord des terres naturelles (Zéolites), puis des composés synthétiques minéraux (silicoaluminates) et organiques (résines) [63].

Des études faites sur la récupération des effluents de la tannerie par les échangeurs d'ions (résines), à un pH naturel (pH= 4), toutes les résines testés récupèrent une grande quantité de chrome sauf la résine à base forte SB, en effet un maximum de fixation de 55 mg/g est remarqué en utilisant la résine à base faible [64].

III.3.a.4. Recyclage direct du chrome

Cette méthode consiste à récupérer la totalité du bain résiduaire du chrome sans aucun traitement chimiques, sauf des tamisage mécaniques pour éliminer les déchets solides (morceaux de peaux.....), avec des réajustements de la concentration des produits mises en œuvre pour revenir aux doses initialement utilisées [63].

III.3.a..5. La biosorption

Le terme biosorption a été utilisé pour décrire la propriété que possèdent certains matériaux microbiennes à retenir à leur surface des molécules (gaz, ions métallique et molécules organiques), d'une manière plus ou moins réversible [65].

L'équilibre d'adsorption dépend de plusieurs paramètres dont les principaux sont les suivants :

- 1. Caractéristiques intrinsèques de l'adsorbant*
- 2. Caractéristiques intrinsèques de l'adsorbât*
- 3. Le pH du milieu*
- 4. La polarité*
- 5. La température*
- 6. Le nombre des centres d'adsorption par unité de surface*
- 7. La chaleur différentielle d'adsorption (l'énergie de liaison d'une particule adsorbée avec le centre d'adsorption).*

La résistance mécanique constitue l'un des points faibles les plus marquants des biosorbants. La biomasse à l'état naturel se présente sous une forme pulvérulente. Difficile à manipuler et présentant une très faible résistance mécanique [66].

La résistance chimique constitue une autre faiblesse des biosorbants, ceux-ci résistent en effet très mal au traitement aux acides et bases forts. Les biomatériaux mis en jeu dans le phénomène de biosorption sont des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons filamenteux, les algues et les levures [67].

Les avantages que présentent les procédés de traitement des effluents industriels par biosorption et qu'on ne retrouve pas dans les procédés conventionnels sont [68] :

1. La capacité d'adsorber et de concentrer les métaux présents à de faibles concentrations ($< 1 \text{ mg/l}$) dans les solutions.
2. La capacité d'adsorber sélectivement un métal tout en laissant les autres métaux en solution
3. La capacité d'éliminer les métaux en solution en présence de contaminants organiques ou de concentrations élevées «en sels de cadmium, magnésium, potassium, chrome ou sodium.
4. Valorisation facile des métaux adsorbés et possibilité de les recycler
5. Biosorbants disponibles et bon marché

Les procédés d'accumulation des ions métalliques par les cellules microbiennes sont divers. Il peut s'agir d'un phénomène purement physico- chimique ou d'une accumulation dépendante de l'activité métabolique. Les sites de fixations peuvent être externe à la cellule (biopolymères, capsules), en surface cellulaire (paroi) ou interne via le métabolisme cellulaire [69].

III.3.b. procédés de récupération du chrome contenant dans les déchets

III.3.b.a. Traitement thermique des déchets :

Les traitements thermiques sont des traitements par l'action de la Chaleur [70], repose sur différents processus de transformation thermochimique de la matière et de l'énergie. Ces processus mettent en œuvre des transferts de masse et de chaleur [71].

Le traitement thermique répond à plusieurs objectifs :

- diminuer le volume des déchets;
- hygiéniser les déchets;
- concentrer et capter la fraction polluante;
- récupérer de l'énergie [72].

III.3.b.a.1. Les processus de traitement thermique :

III.3 b.a.1.1. Procèdes d'oxycombustion :

Ces procédés, appliqués en traitement thermique des déchets, sont des procédés d'incinération basés sur l'utilisation d'air enrichi ($O_2 > 21\%$), ou bien d'oxygène pur en tant que gaz comburant dans le processus de combustion du déchet.

L'oxycombustion permet la fusion / vitrification simultanée des fractions minérales des déchets [73], et que l'oxycombustion est une voie vers la capture du CO_2 , les produits gazeux majoritaires dans les fumées d'oxycombustion étant H_2O et CO_2 , ce dernier est facilement séparé par condensation de la vapeur d'eau, ouvrant ainsi la voie à sa séquestration du CO_2 [74].

III.3.b.a.1.2. Procèdes de co-incinération :

Par procédé de co-incinération, où tout procédé permettant la combustion simultanée d'un déchet et d'un codéchet ou bien tout procédé basé sur l'utilisation d'installations non dédiées au traitement des déchets, mais dans lesquelles le procédé de transformation matière / énergie mis en œuvre permet l'élimination simultanée de déchets.

Dans la première catégorie, on peut ranger les dispositifs permettant l'introduction de déchets à faible pouvoir calorifique inférieur (PCI) dans des foyers dédiés à la combustion de déchets à moyens ou forts PCI. C'est le cas, par exemple, des foyers équipés de dispositifs d'alimentation séparée en boues tombant sur une grille de combustion [75].

Dans la seconde catégorie, on trouve les installations de co-incinération de déchets, essentiellement les cimenteries, les fours à chaux et les centrales thermiques.

III.3.b.a.1.3. Procèdes de pyrolyse :

La pyrolyse des déchets consiste en un traitement thermique endothermique ($\Delta H > 0$), à température modérée, au cours duquel la fraction organique du déchet est décomposée, en l'absence d'air ou en atmosphère réductrice ($O_2 < 2\%$), pour fournir une phase gazeuse et une phase solide.

Les réacteurs de pyrolyse sont des fours étanches à l'air, donc maintenus en légère surpression. L'ensemble des dispositifs d'introduction ou d'extraction de la charge doivent être conçus de façon à minimiser les entrées d'air parasite.

Deux modes de conduite de la pyrolyse peuvent être appliqués au traitement pyrolytique des déchets :

- a) La pyrolyse lente, ou carbonisation, à température modérée ;
- b) La pyrolyse rapide, à haute température [76].

III.3.b.a.1.4. procédés d'oxydation a haute température par plasma :

Dans ce cas, l'oxydation des déchets a lieu avec un apport externe d'énergie calorifique, celle-ci étant fournie à l'enceinte de traitement par une torche à plasma (plasma d'arc non transféré), fonctionnant en alimentation électrique de puissance et permettant d'atteindre des températures très élevées ($> 4\,000^\circ\text{C}$), cette technique de traitement de déchet par torche à plasma, par les températures élevées mise en œuvre, et la forte réactivité thermochimique du gaz plasmagène utilisé en atmosphère oxydante, permet la destruction thermique poussée de molécules organiques particulièrement récalcitrantes, telles que les composés organochlorés.

III.3.b.a.1.5. procédés d'oxydation en voie humide (ovh) :

Ces procédés de traitement permettent l'oxydation complète de la fraction organique d'un effluent aqueux ou d'une suspension, par sa mise en contact réactionnelle, au sein d'un

réacteur pressurisé, avec un agent oxydant (l'air, oxygène, peroxyde d'hydrogène), sans vaporisation de l'eau incluse.

Ils permettent le traitement de charges organiques comprises entre 1 et 150 g/L. la réaction d'oxydation étant exothermique, le procédé de OVH deviennent auto thermiques à partir de concentration de 15 à 20 g/L en matière organique.

Ce type de procédé est applicable pour des déchets liquides pompables, ayant un taux de matière sèche compris entre 1 et 40 g/L, la taille des particules incluses n'excédant pas 500 µm.

Deux types de procédés peuvent être mis en œuvre :

- *les procédés en conditions sous critiques, (la température est limitée à 300°C, la pression reste inférieure à 150 bar, le milieu réactionnel consiste en un mélange diphasique gaz liquide, l'oxygène et la fraction organique étant peu solubles).*
- *les procédés en condition supercritiques, (la température est comprise entre 375 et 600°C, la pression est voisine de 250 bar, le mélange eau- oxygène est homogène, l'oxygène et la fraction organique, telle que benzène, hydrocarbures, ammoniac...devenant solubles dans le milieu réactionnel.*

III.3.b.a.1.6. L'incinération

Nous allons détailler ce procédé dans le chapitre suivant, en présentant sommairement les techniques de l'incinération.

IV. Historique et technologies employées.

IV.1. Historique de l'incinération des déchets.

C'est en grande – Bretagne, à la fin du siècle dernier, en pleine révolution industrielle que l'on a commencé à incinérer des déchets. Les fours étaient alors de petites tailles et leurs chargements et l'évacuation des cendres s'effectuaient manuellement. Rapidement, l'énergie produite par la combustion est valorisée par des systèmes de chauffage (1898, valorisation à Monaco ; 1928, création de la compagnie parisienne de chauffage urbain).

Au début du siècle, afin de remédier aux deux principaux inconvénients de l'incinération qui sont la fumée dégagée et l'exposition des opérateurs aux flammes, les fours sont équipés de hautes cheminées et d'obturateurs permettant de séparer l'homme du four.

Dans les années trente, les premiers fours véritablement conçus pour l'incinération des déchets apparaissent ; ils sont par exemple munis de grilles mobiles : les déchets sont déversés par une trémie sur un tapis constitué de gradins mobiles qui brassent et font avancer les déchets dans les chambres de combustion. Cela permet une meilleure combustion des déchets et donc une production moindre de polluants. Ces fours à grille vont subir une évolution constante jusqu'à l'époque actuelle (de Tannenberg, 1996) [76].

IV.2. Définition de l'incinération

L'incinération est une technique de traitement des résidus ou d'une fraction de ceux-ci, par processus d'oxydation de la partie combustible du déchet (matière organique) à haute température, dans des fours spéciaux adaptés aux caractéristiques des déchets (hétérogénéité, taux d'humidité, pouvoir calorifique variable...) en la transformant en gaz, en chaleur et en matériaux stériles et inertes, les cendres et les mâchefers [77].

Elle permet la destruction des fractions pathogènes à haute température. Outre, la minéralisation quasi - totale des déchets. Sa principale caractéristique, en terme de traitement, est la réduction de volume et du poids des déchets à éliminer, peuvent respectivement atteindre 90% et 60% du volume et du poids initial des ordures [78].

IV.3. La normalisation.

IV.3.1. La normalisation française sur les déchets, point de vue, but et développements

Face à la nécessité d'apporter des réponses aux problèmes soulevés par la production croissante des déchets et leur élimination, la normalisation joue un rôle important. La réduction de la production des déchets à la source et leur valorisation, traitement ou élimination, doit être considérées comme des éléments nécessaires de la gestion d'un environnement de qualité à moyen terme [79]. L'établissement de référentiel technique par la normalisation facilite la mise en œuvre de la conformité aux exigences réglementaires [80].

Les objectifs de la normalisation sont parmi les suivants :

- *La production d'outils simples, efficaces et rapides, nécessaires aux détenteurs des déchets, du producteur à l'exploitant, pour décider ou non de l'admission des déchets en décharge [81]*
- *La mise en prédique de la méthodologie de détermination du comportement à long terme au travers de normes d'essais adéquates, cela implique toutes les techniques et méthodes d'essais, qui peuvent déjà exister dans des domaines complémentaires mais qui nécessitent dans certains cas une adaptation pour permettre l'application aux déchets et dans d'autres cas l'entière mise au point d'outils spécifiques adaptés [82].*

IV.3.2. La normalisation européenne sur les déchets, les travaux en cours.

Parmi les projets en cours (en France), on peut noter les suivants :

- *L'étude de comportement à la lixiviation (comportement à long terme) avec ses conséquences sur le devenir des procédés de stabilisation - solidification et l'évolution des dispositifs réglementaires [83].*
- *Les tests de lixiviation, pour lesquels il existe une grande divergence de point de vue entre les pays du nord et du sud de l'Europe (WG2) [84] ;*
- *La définition de terminologie : les normes produites seront adoptées sans modification par l'ensemble des instituts de normalisation pour tous les projets concernant les déchets [85].*

IV.3.3. Les normes AFNOR « déchets » publiées (1997).

Les normes françaises disponibles et appliquées en 1997 et concernant les déchets sont les suivantes :

- *norme AFNOR X30-407 : méthodologie pour la détermination du comportement à long terme ; équivalent européen : XP ENV 12920 (cette norme servira de base pour ce travail de magistère) ;*
- *norme AFNOR X30-408 : caractérisation d'un échantillon de déchets ;*
- *norme AFNOR X30-409 : détermination du caractère solide massif granulaire ;*
- *norme AFNOR X30-410 : essai de lessivage d'un déchet solide massif granulaire ;*
- *norme AFNOR X30-411 : guide d'élaboration de procédures d'échantillonnage ;*
- *norme AFNOR X30-412 : plan - type de rédaction d'une norme présentant une méthode de caractérisation de la perméabilité d'un matériau ;*
- *norme AFNOR X30-417 : guide d'orientation pour le choix d'un test de lixiviation ;*
- *norme AFNOR X30-419 : essai d'altération au contact d'une solution aqueuse non renouvelée et visant des conditions stationnaires ;*
- *norme AFNOR X31-210 : essai de lixiviation (base normative pour l'analyse des résidus d'incinération) ;*
- *norme AFNOR X31-211 : essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification ;*
- *norme AFNOR X31-212 : détermination du caractère solide massif.*

IV.4. Conditions d'incinération

En fonction de la qualité du déchet à traiter et du résidu qu'il est souhaitable d'obtenir, les conditions d'incinération pourront être très différentes, mais une bonne combustion est régie par la règle dite des " 3 T " [86]:

1. *La température ;*
2. *Le temps de séjour ;*
3. *La turbulence.*

IV . 4 . 1 . La température :

La température minimale est de 850 °C pour les déchets industriels sans caractéristiques particulières et de 1100 - 2000 pour les déchets spéciaux , dans tous les cas, la température de poste combustion devra atteindre au minimum 850 °C pour éviter les odeurs [87].

La température doit être bien maîtrisée , en faisant varier la charge thermique et le débit d'air de combustion. Le mauvais réglage de l'un ou l'autre de ces paramètres peut générer des émissions de fumées dont la composition pourrait dépasser les normes fixées par la réglementation en vigueur. Ainsi un défaut d'oxygène provoquera une émission de particules imbrûlées. Ce qui augmentera le taux de poussières à l'entrée du système d'épuration des fumées et génère une émission de gaz toxique par combustion incomplète du carbone (CO). Par ailleurs, le non respect des températures sur un incinérateur de produits chlorés de type PCB (polychlorobiphényles) peut conduire à la formation excessive de molécules très toxiques de type furannes ou dioxines [88].

IV.4.2. Le temps de séjour

Pour les solides, se sont la taille du four (diamètre, longueur) et sa vitesse de rotation qui définiront le temps de séjour, dépassant généralement l'heure.

Il est de 2s dans le poste de combustion, c'est le temps durant lequel les gaz sont maintenus à cette température [89].

D'après l'auteur (Jaques), la répartition des déchets à l'entrée du four et en particulier le ratio solide/liquide est aussi important. Il faut en effet respecter en fait deux temps de séjour très différents : celui des fumées qui, jusqu'à la sortie de la chambre de combustion est de l'ordre de quelques secondes, et celui des solides qui conduiront à la formation des mâchefers et qui est de l'ordre de 1 à 2 h.

En pratique, le temps de séjour moyen est déterminé par la relation [90]:

$$T = V / Q$$

Avec :

Q : le débit en volume de gaz produit par la charge incinérée.

V : le volume de la chambre de combustion.

IV.4.3. La turbulence

La turbulence permet le mélange intime des combustibles et de l'air comburant, tout en évitant les imbrûlés.

La réglementation impose que les gaz de combustion soient portés pendant au moins 2 s à une température de 850 °C en présence d'au moins 6% d'oxygène.

Ces gaz ne doivent pas contenir plus de 100 mg/Nm³ de monoxyde de carbone (CO).

Les mâchefers en sortie de four ne doivent pas receler plus de 5% d'imbrûlés [91].

IV.5. Les étapes d'une incinération :

L'incinération se déroule en trois (03)phases [92]:-

- 1. Une phase de séchage avec évaporation de l'eau ;*
- 2. Une phase de vaporisation des matières organiques à partir de 200°C ;*
- 3. Une phase de gazéification et de combustion du résidu carboné, les matières volatiles émises brûlent à partir de 850°C.*

IV.6. Critères de choix d'une incinération:

Les principaux paramètres qui conditionnent le choix d'un incinérateur pour brûler les déchets sont respectivement [93] :

- 1- Le pouvoir calorifique des déchets;*
- 2- Leur humidité;*
- 3- Leur teneur en matières volatiles;*
- 4- La nature des cendres ;*
- 5- Leur granulométrie.*

IV.6.1 - Le pouvoir calorifique (PC) :

La caractéristique essentielle pour une élimination des déchets par incinération est le Pouvoir calorifique inférieur (PCI) : exprimé en Joule / Kg (ou en K Cal/Kg), il indique la quantité de chaleur lors de la combustion complète d'une unité de masse du corps.

En pratique le PCI représente l'énergie qui se dégage au cours de la combustion, sans tenir compte de la chaleur de condensation de la vapeur d'eau contenue dans les fumées. Et le pouvoir calorifique supérieur (PCS) la comprend.

Voici un tableau qui donne le caractère de la combustion en fonction de la valeur du PCI du déchet.

	<i>Combustion facile Avec appoint</i>	<i>Combustion facile Sans appoint</i>	<i>Combustion difficile</i>
<i>Déchets solides (PCI en Kcal/ Kg)</i>	<i>Entre 2000 et 4000</i>	<i>> 4000</i>	<i>< 2000</i>
<i>Déchets liquides (PCI en Kcal/Kg)</i>	<i>Entre 2000 et 6000</i>	<i>> 6000</i>	<i>< 2000</i>
<i>Déchets gazeux (PCI EN kcal/Kg)</i>	<i>Entre 1000 et 6000</i>	<i>> 6000</i>	<i>< 1000</i>

Tableau N° 7 : Caractère de la combustion en fonction de la valeur du PCI.

Nous estimons en général qu'un déchet dont le P.C.I. sur brut est inférieur à 2000 Kcal/Kg n'est justiciable d'une incinération que dans la mesure où, pour des raisons d'environnement, il est nécessaire de procéder à sa destruction[94].

IV.6. 2. L'humidité du déchet :

Dès que l'on dépasse 50 à 55 % d'humidité, la combustion directe perd de son intérêt car une partie très importante de la chaleur de combustion est utilisée pour sécher le déchet.

IV.6.3. Teneur en matière volatile :

La forte teneur en matière volatile de la plupart des déchets supérieure en général à 90% pour les déchets susceptibles d'être incinérés, est responsable d'un dégagement violent de chaleur et de gaz dans le foyer, nécessitant une combustion en deux étages avec apport d'air secondaire pour brûler les gaz qui se dégagent.

IV.6.4. Granulométrie du déchet

La taille du déchet conditionne le choix de la technique d'incinération. En effet s'il apparaît possible d'utiliser un four (à lit fluidisé) pour incinérer des poussières de ponçage ou de dérayures sèches (déchets du cuir), la taille des déchets de peaux de moutons rend impossible leur aliment et leur traitement dans un tel type d'incinérateur.

IV.7. Principe de la combustion

La combustion désigne la réaction d'oxydation complète des déchets avec l'air préchauffé injecté dans le four.

Les molécules organiques constituant essentiellement la part combustible des déchets comportent du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et dans une moindre mesure de l'azote, du chlore, du sodium, du potassium, et du soufre.

La combustion s'effectue de façon étagée au fur et à mesure de l'échauffement de la matière qui se décompose progressivement.

L'humidité contenue dans le déchet s'élimine par évaporation. Puis les chaînes organiques macromoléculaires se rompent en formant des molécules plus petites. Certaines sont des gaz inertes ou combustibles qui s'échappent du déchet en décomposition.

Ces derniers (CO, H₂, CH₄, SO₂...) s'oxydent immédiatement au contact de l'air et constituent les flammes. Celles-ci permettent de poursuivre l'échauffement des déchets et des intermédiaires formés. De nouvelles molécules plus courtes se forment.

Les composés chlorés, libèrent des atomes de chlore qui réagissent pour former de l'acide chlorhydrique gazeux. Il en est de même pour le fluor qui génère de l'acide fluorhydrique en proportion nettement inférieure.

Les métaux s'oxydent et sont entraînés en partie à l'état gazeux ou fixés sur les poussières formées et dénommées cendres volantes avec les fumées.

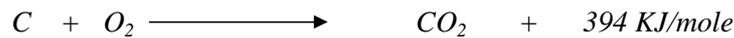
Une autre partie demeure dans la matière en cours d'oxydation qui évolue progressivement vers l'état de mâchefer [95].

De la masse incandescente des déchets, les chaînes organiques se réduisent progressivement pour arriver au carbone qui finit par s'oxyder. On obtient en sortie des mâchefers qui représentent en moyenne 25 % de la masse entrante.

Il reste néanmoins des composés organiques non dégradés et non éliminés désignés par le terme d'imbrûlés qui doivent rester en concentration inférieure à 5%.

Nous citerons quelques réactions de combustion (qui sont nombreuses) dont l'aspect exothermique est prépondérant dans la formation et l'entretien de la flamme [96] :

Pour la combustion du carbone :



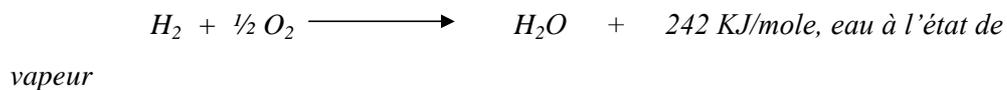
Et aussi :



Et si la quantité d'air est suffisante, c'est à dire s'il y a un excès d'air



Pour la combustion de l'hydrogène, on a :



Le soufre , s'il en existe, est brûlé lui aussi suivant :

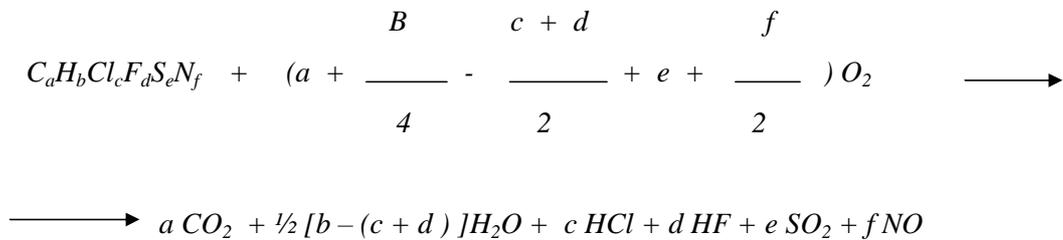


Les halogènes :



Enfin, l'azote organique peut donner lieu, lui aussi, à la formation d'oxyde de l'azote.

A l'aide de ces données stœchiométriques, on peut figurer par une équation chimique l'ensemble des réactions de la combustion [97] :



La plus grande partie des gaz contenus dans les fumées est constituée par N, CO₂ et H₂O ainsi que par de l'oxygène en excès. Les autres gaz, généralement fixés par adsorption sur les poussières rejetées par la cheminée, n'existent qu'en faible proportion, suffisante cependant pour qu'il soit nécessaire de prendre leur caractère polluant en considération.

Les déchets sont introduits dans l'incinérateur en vrac soit par un système manuel, soit par un système automatique.

Les déchets bruts sont globalement constitués de matières organiques ou combustibles, de matières minérales et d'eau sous forme libre, d'imbibition et d'eau liée de composition.

IV.8. Les avantages de l'incinération des déchets

- *Importante réduction volumétrique , puisque les cendres et mâchefers résiduels ne représentent que 10 à 20 % du volume initial ;*
- *Adaptation aux gros gisements ;*
- *Rapidité de traitement(pas de pré- traitement) ;*
- *Pas de production de méthane ;*
- *Concentre leurs principaux polluants dans les résidus d'épuration des fumées, qui sont ensuite captés et traités, évitant ainsi leur dispersion dans l'air ;*
- *Détruit les polluants biologiques (microbes, virus ou germes, sources d'épidémies) ;*
- *Produit de l'énergie qui peut permettre à l'usine de s'autoalimenter. La vapeur peut aussi approvisionner des réseaux de chauffage urbain, des bâtiments publics, ou être transformée en électricité. Cette valorisation réduit le recours aux énergies fossiles et constitue une source d'énergie renouvelable ;*
- *Récupération des métaux possibles ;*
- *Dépolymérisation de certains déchets industriels, leur faisant perdre ainsi leur toxicité ;*
- *Combustible dont le coût est souvent raisonnable, surtout pour les cimenteries, en utilisant des déchets comme combustibles de substitution, avec une préférence pour les huiles usagés et les pneumatiques, qui ont un pouvoir calorifique très élevé.*

IV.9. Les inconvénients de l'incinération

- *Les coûts de l'investissement et de fonctionnement sont importants, ce qui peut être gênant pour les petites unités ;*
- *Un lieu de dépôt des cendres et mâchefers avant enlèvement doit être prévu ;*
- *L'incinération dégage cinq types de produits : de l'eau, des gaz (CO, NO...), de la poussière minérale (cendre et mâchefers), des métaux lourds (chrome, plomb, mercure) et des molécules organiques (carbone, HCl, HF, et les trop fameuses dioxine issues des résidus chlorés, peu biodégradables et cancérigènes) ;*

- *Le problème des eaux (ruissellement, lavage des installations, vapeur issue de l'incinération, ...etc) doit aussi être pris en compte et obéit à des règles strictes ;*
- *L'incinération s'accompagne de productions de fumées et donc d'odeurs, ce qui lui donne une mauvaise image. L'élimination des cendres volantes et des résidus de traitement des fumées doit être assurée ;*
- *Plus de la moitié des polluants se retrouvent dans les cendres volantes, qui représentent environ 5% du poids initial des déchets, donc le traitement des fumées et récupération de ces polluants est indispensable.*

IV.10. Mode de valorisation des produits issus de l'incinération

IV.10.1. Production d'énergie

La production d'énergie sert à alimenter les besoins d'un chauffage collectif ou d'industries de proximité. Elle peut être d'ordre électrique (obligation de rachat de toute l'énergie électrique produite). Dans tous les cas, elle permet une économie des sources d'énergie plus nobles et permet de réduire les coûts de traitement des déchets pour la collectivité.

IV.10.2. Pouvoir calorifique inférieur (P.C.I)

La qualité énergétique est définie par le P.C.I où quantité de chaleur produite par la combustion. Elle s'exprime en thermies par tonne (th/t) où (K cal/Kg).

IV.10.3. Mâchefers

Mélange de métaux, d'imbrûlés, d'eau, ...etc. les mâchefers ont été longtemps utilisés comme équivalent - sable dans les infrastructures routières, ainsi que pour la réalisation des pistes de stades (les cendrées).

Certains d'entre eux avaient un potentiel polluant. Aujourd'hui, ils ne sont valorisés qu'après analyse chimique et classification : V (Valorisables immédiatement), M (valorisables après Maturation) où S (Stockables en centre d'enfouissement de classe 2).

IV.11. Devenir des polluants inorganiques dans les conditions de combustion rencontrées lors de l'incinération.

Le devenir des polluants inorganiques (métaux lourds) présents dans les résidus d'incinération est en grande partie lié aux formes chimiques sous lesquelles les métaux seront effectivement présents dans les résidus [98].

Les conditions de formation de ces différentes espèces chimiques dépendent principalement des conditions de combustion que l'on trouve dans les fours d'incinération et des comportements thermiques des éléments métalliques considérés (ou encore de la thermodynamique des réactions de combustion).

Cahill et Newland (1982) ont proposé une classification des espèces métalliques susceptibles d'être incluses dans la matrice ou déposées en surface des résidus en fonction de leur point d'ébullition.

Cette classification est surtout valable pour les cendres volantes ou les cendres sous chaudière, mais s'applique aussi aux MI et aux REFI, avec quelques modifications liées au traitement des acides par les réactifs de neutralisation pour ce dernier type de résidu.

Si le point d'ébullition d'un métal est bas ($< 1550^{\circ}\text{C}$), ce métal se déposera en surface selon un processus de volatilisation/condensation et sera facilement extractible (Cd, Pb par exemple).

Si le point d'ébullition est haut ($> 1550^{\circ}\text{C}$), les métaux seront inclus dans la matrice et faiblement mobilisables (Mn, Si, Al, par exemple).

Ces auteurs proposent quatre classes d'éléments selon leurs caractéristiques thermodynamiques :

- classe I : Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Si, Sr, Ti. Sous forme d'oxydes principalement, ces éléments sont transportés mécaniquement par les flux gazeux dans la matrice des résidus ;

- classe II : As, Cd, Ga, Pb, Sb, Zn, Se. Ces éléments se déposent à la surface des particules selon un processus de volatilisation (dans le four, lors de la combustion des déchets) puis de condensation (dans les refroidisseurs ou lors de l'extinction des mâchefers) ;

- classe III : Hg, Cl, Br. Toujours sous forme de gaz, ces éléments ne se condensent pas après leur volatilisation et se retrouvent dans les résidus une fois ces gaz neutralisés.

- classe IV : Cs, Cu, Nu, U, V. Ces éléments ont des caractéristiques mêlant celles de la classe I et de la classe II :

Cahill et Newland (1982) ont montré que les métaux lourds sont, dans les cendres volantes, sous forme d'oxydes, de sulfures ou de chlorures, les éléments plus particulièrement associés aux chlorures étant Pb, Sb, Cd, As, Zn, Ni (point d'ébullition $< 1000^{\circ}\text{C}$).

Plus récemment, Fernandez et al. (1992) ont déterminé les enthalpies libres de réaction (G°) en fonction de la température de formation des oxydes et des chlorures pour un métal donné (Métal + O₂ + HCl et Métal + O₂) aux températures de combustion (four) et dans les filtres. Ils ont mis ainsi en évidence trois groupes de métaux qui rejoignent les classes de Cahill et Newland :

- groupe 1 : $.G^{\circ}\text{oxydes} > .G^{\circ}\text{chlorures}$ à toutes les températures (id. classe I). Les oxydes sont plus stables que les chlorures ; il n'y a pas de phénomène de volatilisation/condensation (ex. : Al).

- groupe 2 : formation spontanée de chlorures à toutes les températures (ex. Pb, Zn, Ag) (id. classe II). Les chlorures sont plus stables que les oxydes et les points d'ébullition sont inférieurs à 1550°C et en général inférieurs à $850\text{-}950^{\circ}\text{C}$ (température du four). Avec une pression de vapeur assez élevée, ces métaux peuvent être transportés sous forme de chlorures jusqu'au refroidissement des gaz.

- groupe 3 : la stabilité de tel ou tel composé n'est pas clairement définie car soit l'augmentation du ΔG° avec la température est identique pour les chlorures et les oxydes (ex. Mn), soit il existe plusieurs états d'oxydation entraînant des situations complexes (ex. Fe, compétition entre Fe^{2+} et Fe^{3+}) (id. classe IV).

Il existe donc pour ces auteurs trois types de stabilité relatives des composés métalliques lors de l'incinération dépendant de la stabilité thermodynamique des oxydes et des chlorures. Les oxydes, plus stables que les chlorures sont transportés mécaniquement dans la matrice des cendres et assurent l'alcalinité des résidus. Les chlorures subissent le processus de formation /volatilisation/ condensation en surface des grains et sont très solubles.

Verhulst et al. (1996) ont montré le comportement de la plupart des métaux lourds dans des conditions variables de combustion des déchets par les calculs des équilibres thermodynamiques. Les conditions optimales de combustion dans le four correspondant à un milieu oxydant, les métaux les plus communs dans les résidus se rencontrent sous différentes spéciations en fonction des températures dans le four :

- Hg : le mercure est volatilisé complètement au dessus de 100°C sous la forme de $HgCl_2(g)$, et sous la forme de $Hg(g)$ au dessus de 700°C .
- Cd : le cadmium est volatilisé sous la forme de $CdCl_2(g)$ à partir de 300°C , et sous la forme de $Cd(g)$ au delà de 1000°C .
- Zn : le $ZnCl_2(s)$ est stable à faible température, puis se transforme en $ZnO(s)$ vers 280°C avec un début de formation de $ZnCl_2(g)$ dont la concentration augmente avec la température. Environ 20% du zinc total est volatilisé à 800°C .
- Pb : lors de la combustion, on observe la formation de chlorures et d'oxydes volatiles. La vaporisation commence vers 300°C sous forme de $PbCl_2(g)$ et est

complète vers 430°C. Au dessus de 800°C, il y a décomposition de $PbCl_2(g)$ en $PbO(g)$ et $PbCl(g)$. Au dessus de 1000°C, on observe la présence de $Pb(g)$.

- Cu : les espèces $CuCl_2$ et CuO sont stables jusqu'à 700°C. Au delà, il y a formation de $Cu_3Cl_3(g)$ jusqu'à 900°C, et de $CuCl(g)$ au dessus de 900°C.
- Fe, Mg, Al et Ti : Ces éléments sont stables sous forme d'oxydes à toutes températures. Les formes chlorures sont minoritaires.

Dans la réalité, il existe des zones de réduction dans un four. L'influence de ces conditions réductrices est surtout évidente pour le cuivre et dans une moindre mesure le plomb pour lesquels les températures de volatilisation augmentent sensiblement.

En condition de combustion normale, les oxydes (CaO , MgO , Na_2O , K_2O), quand ils sont majoritaires peuvent transformer le soufre en sulfates stables qui n'interviennent pas sur la thermodynamique des éléments métalliques. Mais localement, il peut y avoir présence de sulfures. La présence de sulfures peut modifier les conditions idéales d'incinération : à faibles températures, ils se transforment en sulfates métalliques stables qui gênent la formation des chlorures et quelquefois des oxydes. En général, les sulfures augmentent la température de volatilisation des chlorures de 200 à 300°C (pour Cd, Zn, Pb).

Chen et al. (1998) ont simulé les conditions de combustion en faisant varier les concentrations en oxygène, chlore, soufre et hydrogène susceptibles d'exister dans un four.

Les effets sur la spéciation des métaux lourds les plus communs (Cr, Cd, Cu, Pb et Zn) sont les suivants :

- dans un système de combustion «métal + oxygène», les oxydes sont la forme dominante.
- dans un système «métal + oxygène + chlore», les chlorures métalliques deviennent majoritaires ;

- en cas d'ajout de soufre au système précédent, tous les métaux à l'exception du plomb sont sous forme de sulfates métalliques en dessous de 727°C (1000K) et sous formes d'oxydes au dessus de 727°C (température habituelle des fours d'incinération des déchets) ;

- en augmentant la température, on diminue la concentration du chlorure de plomb mais on augmente la concentration des autres chlorures métalliques.

Tabaries (1995) a mis en évidence le fait que les oxydes majoritaires (CaO, MgO, K₂O et Na₂O) sont liés dans les résidus à des silico-aluminates de calcium (par exemple, l'anorthite CaO.Al₂O₃.2SiO₂). Ces oxydes sont les produits de la calcination des formes carbonatées de ces éléments lors du passage des déchets dans le four. Ils sont très peu solubles en milieu aqueux et leurs températures de fusion et de vaporisation sont très élevées (i.e. température de fusion de 1544°C pour CaO.SiO₂).

IV.12. Incinération des déchets tannés

L'incinération des déchets tannés se traduit par une combustion des matières organiques, et conduit à la formation d'un résidu de cendres ne contenant que des matières minérales.

L'incinération des déchets contenant du chrome impose d'autres précautions élémentaires pour éviter un transfert de pollution au niveau de l'air (fumées) (décharges ultimes des cendres). Dans ce contexte, BRAFORD [99] a montré que les chromates peuvent être produits lors de l'incinération des déchets tannés de basses températures allant de 315 à 650 °C et des temps d'incinération de 15 min à 2 heures.

Dans les conditions précises, à savoir : une température comprise entre 450 et 600 °C, un PH alcalin et en présence d'un excès permanent d'oxygène, il est possible de transformer en totalité le chrome présent dans les déchets tannés en chrome hexavalent (tableau n° 08).

<i>Température</i>	<i>PH</i>	<i>Excès d'air</i>	<i>Etat d'oxydation du chrome</i>
<i>< 600 °C</i>	<i>Alcalin</i>	<i>+</i>	<i>Chrome hexavalent</i>
<i>> 800 °C</i>	<i>Neutre où acide</i>	<i>—</i>	<i>Chrome trivalent</i>

Tableau N° 8 : influence des conditions opératoires sur la composition des cendres.

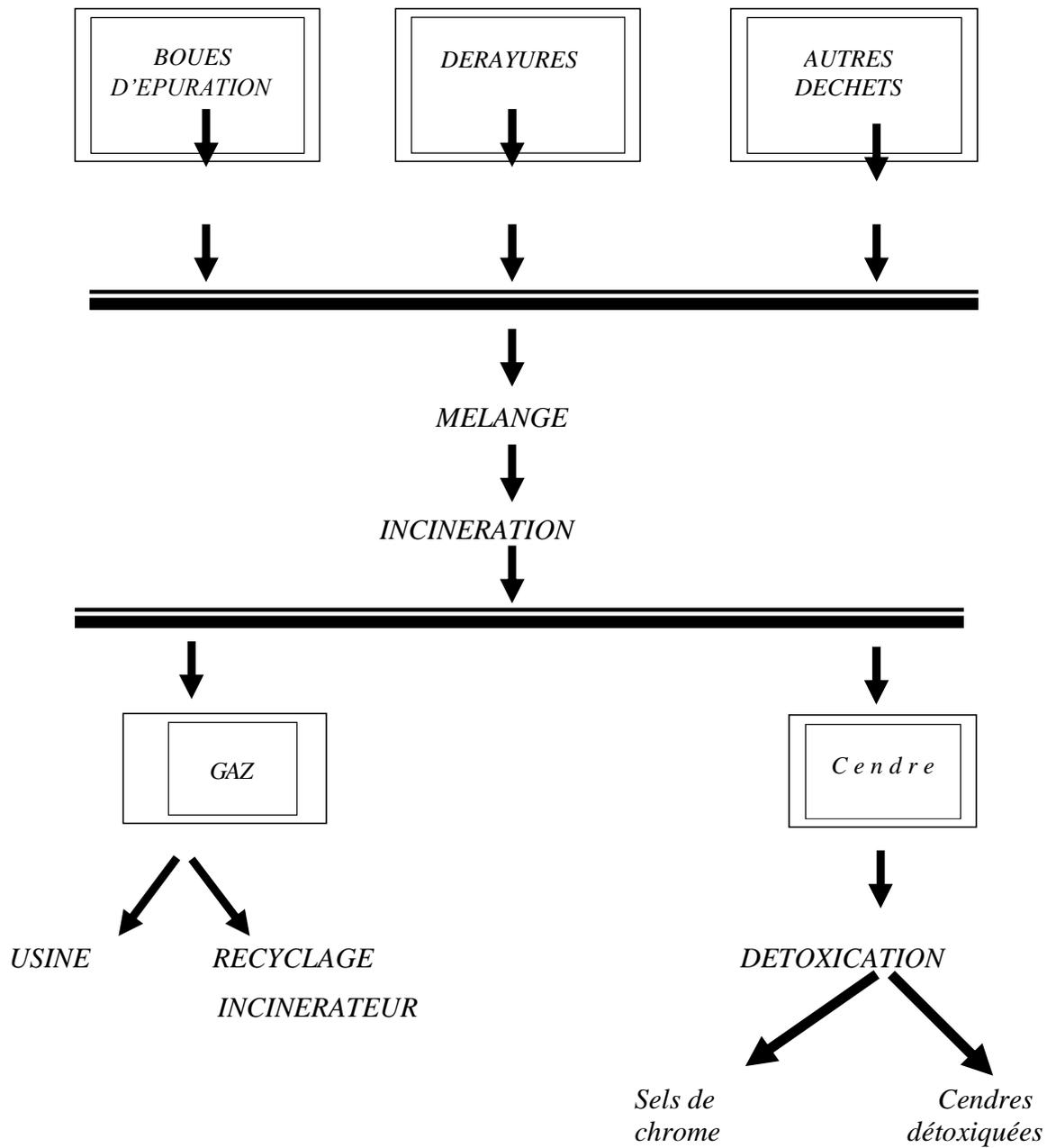


Figure N° 6 : Schéma de traitement par incinération des déchets de la tannerie

V. Les phénomènes physico-chimiques au cours des extractions solide/liquide en milieu aqueux (lixiviation).

V.1. Généralités

Le principe de l'extraction solide/liquide est la mise en contact d'un matériau et d'un liquide, ce qui entraîne la dissolution d'une partie des constituants du matériau. Les facteurs influençant le taux de dissolution de ces constituants sont [99]:

- des facteurs physiques : la taille et la forme des particules, l'homogénéité du matériau, le temps d'exposition, le flux du lessivant (ratio liquide/solide et force ou vitesse d'agitation dans le cas d'une lixiviation), la température, le temps d'extraction ;

- des facteurs chimiques : l'établissement d'un équilibre de solubilité où interviennent le contrôle cinétique de la dissolution, le potentiel de lessivage des constituants, les processus de sorption et de précipitation ;

- des facteurs biologiques (van der Sloot et al., 1997).

Lors d'une extraction solide/liquide réalisée avec de l'eau (selon la norme de lixiviation X31-210), les facteurs non imposés au manipulateur sont peu nombreux. Seuls le flux du lessivant et la température pourront être choisis [100]. Sur des extractions réalisées sur des matériaux granulaires comme les résidus d'incinération des déchets, le ratio solide/liquide doit être suffisamment important pour permettre l'agitation, mais pas trop grand pour permettre la détection des composés dissous dans l'eau par des méthodes analytiques standards. La plupart des procédures européennes répètent l'extraction plusieurs fois sur le même échantillon en changeant le fluide extractant (l'eau) à chaque fois.

La plupart des réactions de dissolution entrant en jeu dans les extractions solide/liquide avec de l'eau (lixiviation) sont rapides. Cela permet l'utilisation des constantes d'équilibres pour décrire le système de lessivage. Cependant, d'autres réactions peuvent être lentes, comme les réactions de sorption ou de précipitation.

Dans le cas de lixiviation selon la norme X31-210, on considère que l'état est stationnaire et que les équilibres thermodynamiques sont atteints (vander sloot et al ; 1997) [99].

Ce type d'extraction solide/liquide a servi par le passé à caractériser les résidus d'incinération dont la composition peut varier de façon importante d'une usine à l'autre (Polyak et al ; 1994 ; Tabaris, 1995) [101], mais également à mettre en évidence différents paramètres importants, notamment la taille des particules (Buchholds et Landsberger, 1993 ; Jeris et al., 1994 ; Fallman, 1997) [102]. Ainsi la diminution de la taille des particules va de pair avec une augmentation de la concentration en polluants métalliques solubilisés lors de la lixiviation. Les conditions de conservation et le pH des échantillons de lixiviats ou le vieillissement des résidus influent beaucoup sur les résultats des lixiviations (Meima et Comans, 1997) [103]. Le conditionnement des éluats immédiatement après les extractions (acidification) est donc primordial.

Tabaris (1995) [104] a mis en évidence les principaux phénomènes en jeu lors d'une lixiviation réalisée sur des REFID selon le protocole de la norme AFNOR X31-210 : il y a ainsi solubilisation très rapide des chlorures alcalins, des alcalino-terreux et des réactifs de neutralisation des fumées en excès, puis des hydroxydes et de l'anhydrite.

V.2. Critiques et limites.

La lixiviation selon la norme X31-210 est une méthode d'extraction simple et rapide à mettre en œuvre avec peu de moyens. C'est pour cette raison qu'elle est l'outil de base pour l'étude de fraction soluble des déchets. Cette méthode comporte cependant quelques inconvénients et limites dans son application :

- *compte tenu de la taille de l'échantillon à analyser, on peut se poser le problème de la représentativité des résultats pour des résidus granulaire tels que les mâchefers (s'ils ne sont pas broyés) ;*
- *le nombre de lixiviation successive, limité à deux ne peut pas solubiliser la totalité des composés ;*

- elle n'est pas représentative des conditions naturelles de stockage des déchets ultimes et donc des risques réels de relargage de polluants dans l'environnement ;
- c'est le résidu et non l'opérateur qui impose les conditions du milieu d'extraction (pH, force ionique...).

V.3. L'EXTRACTION SEQUENTIELLE

V.3.1. Quelques définitions

L'extraction chimique consiste en la mise en solution d'un ou de plusieurs éléments présents dans un échantillon solide [103]. Si plusieurs solutions d'extraction chimiquement différentes sont utilisées successivement sur un même échantillon, il s'agit d'une extraction séquentielle.

La mobilité se définit comme la capacité d'un élément à changer de phase, c'est à dire dans le cas présent, de passer de la phase solide de l'échantillon à la phase liquide de la solution extractante. La mobilité est donc fonction de plusieurs facteurs tels que la composition et la concentration de la solution extractante, le rapport de masse et/ou de volume échantillon solide/solution extractante, la durée de l'extraction, la température....

Enfin, la spéciation est la répartition d'un élément entre les différents compartiments d'un échantillon solide tels qu'ils ont été définis par le protocole d'extraction séquentielle (Lebourg, 1996) [105].

V.3.2. Techniques et conditions d'extraction.

Les multiples protocoles d'extraction séquentielle mis en œuvre dans la littérature envers des types d'échantillons découlent pour la plupart de celui présenté par Tessier et al. (1979) [106].

L'extraction séquentielle selon Tessier et al. (1979) [106] a pour but de déterminer les métaux liés aux phases suivantes, dans l'ordre des extractions de plus en plus efficaces, ou en fonction des conditions de PH.

- *les métaux échangeables selon des phénomènes de sorption - désorption de surface, dont la mobilité est liée à des modifications de la composition ionique de la solution extractante ;*
- *les métaux liés aux carbonates, dont la mobilité a lieu en conditions réductrices.*
- *Les métaux liés à la matière organique, dont la mobilité a lieu en conditions oxydantes (dégradation de la M.O).*
- *Les métaux liés à la fraction résiduelle, contenus dans la structure cristalline.*

Voici quelques exemples des principaux réactifs utilisés dans les extractions séquentielles (tableau n° 09) :

<i>Fraction</i>	<i>Conditions d'extraction</i>	<i>Type (s) de réactif (s)</i>	<i>Tessier et al.,1979</i>	<i>Jervis et al.,1995</i>	<i>Landsberger et al., 1995</i>
<i>F1 : métaux échangeables</i>	<i>Sorption - désorption</i>	<i>-sol ionique -concentrée -complexant</i>	<i>MgCl₂ 1M</i>	<i>CH₃COONH₄</i>	<i>MgCl₂ 1M</i>
<i>F2 : métaux liés aux carbonates</i>	<i>Conditions acides</i>	<i>-acide faible</i>	<i>CH₃COONa 1M à pH=5 avec CH₃COOH</i>	<i>CH₃COONH₄ 1M à pH=5 avec CH₃COOH</i>	<i>CH₃COONa 1M à pH=5 avec CH₃COOH</i>
<i>F3 :métaux liés aux oxydes de Fe</i>	<i>Conditions réductrices</i>	<i>-solution réductrice.</i>	<i>NH₂OH-HCl 0,04M dans CH₃COOH à 25% (v/v)</i>	<i>NH₂OH-HCl 0,04M dans CH₃COOH à 25% (v/v)</i>	<i>NH₂OH-HCl 0,04M dans CH₃COOH à 25% (v/v)</i>
<i>F4 :métaux liés à la M.O.</i>	<i>Conditions oxydantes</i>	<i>-solution oxydante</i>	<i>HNO₃0,02M + H₂O₂ CH₃COONH₄ 3,2M dans HNO₃ 20% (v/v)</i>	<i>HNO₃0,02M + H₂O₂ CH₃COONH₄ 3,2M dans CH₃COOH 20% (v/v)</i>	<i>HNO₃0,02M + H₂O₂ CH₃COONH₄ 3,2M dans HNO₃ 20% (v/v)</i>
<i>F5 :métaux liés à la matrice</i>	<i>Attaque de la matrice cristalline</i>	<i>-acide fort</i>	<i>HClO₄ concentré + HF concentré (3fois), HCl 12N jusqu'à dissolution complète</i>	<i>HClO₄ concentré + HF concentré (3fois), HCl 12N jusqu'à dissolution complète</i>	<i>Analyse du solide par fluorescence X</i>

Tableau N° 9 : quelques protocoles d'extraction séquentielle.

Le protocole de Tessier a été mis au point pour être applicable sur des sédiments fluviaux et marins et a été repris tel quel ou légèrement modifié par de nombreux auteurs sur les mêmes types d'échantillons (Lopez-Sanchez et al., 1993 ; Lopez-Sanchez et al., 1996 ; Perin et al., 1997 ; Teixeira et al., 1997) [107]. Il a également été adapté à l'extraction des métaux dans des échantillons de sols (Bermond et Yousfi, 1997) [108].

L'extraction appliquée à des échantillons de sols pour la détermination des métaux à l'état de traces a fait l'objet de travaux de normalisation dans de nombreux pays (Van der Sloot et al., 1997) [99], mais en mettant en œuvre en général une seule extraction avec des solutions salines favorisant les échanges ioniques (NH_4NO_3 , CaCl_2 , NaNO_3 ...) et/ou des complexants (EDTA, DTPA...) (Martin et al., 1987 ; Leibourg, 1996) [109]. On parle alors d'extraction simple.

Il existe également dans la littérature des références d'extractions séquentielles effectuées sur des échantillons se rapprochant plus, de par leurs compositions, à des résidus d'incinération d'ordures ménagères comme les poussières atmosphériques (Harison et al., 1981) [110], les cendres de combustion de charbon (Teixeira et al., 1992 ; Langenfeld et al., 1995 ; Teixeira et al., 1997) [111], ou des déchets ménagés (prudent, 1993, prudent et al., 1996) [112].

Certaines réserves ont été émises sur le concept même d'extraction séquentielle. Les critiques portent principalement sur la bonne sélectivité des différentes étapes de l'extraction ainsi que sur l'adaptabilité du protocole à des sédiments et des sols de provenances et donc de compositions très variées. Il pourrait également y avoir, lors de la mobilisation d'une forme chimique d'un métal, une redistribution de ce métal dans les différentes fractions (Matin et al., 1987 ; Nirel et Morel, 1990) [113]. Cependant, ces restrictions ont fait l'objet de réponses mettant en évidence la pertinence des protocoles d'extractions séquentielles sur les sédiments. Les erreurs introduites par ces biais seraient négligeables (Tessier et Campbell, 1991) [114].

V.3.3. L'extraction séquentielle appliquée aux résidus d'incinération.

L'extraction séquentielle a été également appliquée à des résidus d'incinération des dérayures. Ici encore, la plupart des protocoles décrits dans la littérature découlent de celui de Tessier et al.(1979) [106]. Cependant, la matrice générale des résidus d'incinération des dérayures de la tannerie étant manifestement différente de celle des échantillons de sédiments ou de sol [115], une certaine réserve semble indispensable dans le vocabulaire à employer ainsi que dans l'interprétation des résultats. Ainsi, les termes utilisés pour chaque fraction doivent être revus : on parlera par exemple de métaux libérés en conditions réductrices plutôt que de métaux liés aux oxydes de fer et de manganèse, ou de métaux libérés en conditions oxydantes plutôt que de métaux liés à la matière organique .

De nombreux auteurs ont cependant appliqué le protocole classique en cinq étapes de Tessier, avec quelques modifications mineures, sur des résidus d'incinération comme les mâchefers (Francis et white, 1987 ; Schneider et Stegemann, 1991) [116], les cendres volantes (installation sans traitement des fumées) (Wadge et Hutton, 1987 ; Buchholz, 1993 ; Buchholz et Landsberger, 1993) [117], et les refioms (Sawell et Constable,1989; Jervis et al., 1995) [118].

Quelques auteurs mettent en œuvre des extractions séquentielles sur des résidus d'incinération avec plus de cinq étapes. Ainsi, Kirby et Rimstidt (1993) [119] réalisent huit extractions successives : « métaux solubles dans l'eau, échangeables avec le calcium, échangeable avec l'argent, solubles dans l'acide, liés à la matière organique, inclus dans des oxydes de fer amorphe, inclus dans les oxydes de fer cristallins et résiduels ». Ces auteurs divisent la fraction « échangeable » en utilisant des solutions de forces et compositions ioniques différentes. Polyak et al. (1994) [101] effectuent sept étapes d'extraction : « métaux échangeables liés aux carbonates, liés aux oxydes de manganèse, liés à la matière organique, liés aux oxydes de fer peu cristallisés, liés aux oxydes de fer, liés aux silicates ou aux métaux

résiduels ». Dans ce cas, c'est la fraction « liée aux oxydes » qui est divisée en trois fractions différentes avec l'intercalation de la fraction liée à la matière organique (tableau n°10).

En dehors de toutes considérations sur le vocabulaire employé, la multiplication du nombre d'étapes d'extraction pose ici le problème de leur bonne sélectivité [120].

<i>Kirby et Rimstidt, 1993</i>		<i>Polyak et al., 1994</i>	
<i>Fractions</i>	<i>réactifs</i>	<i>Fractions</i>	<i>Réactifs</i>
<i>soluble dans l'eau</i>	<i>eau déionisée</i>		
<i>échangeable avec le Ca</i>	<i>Ca(NO₃)₂ 0,5M</i>	<i>Fraction échangeable</i>	<i>NH₄NO₃ 1M</i>
<i>échangeable avec l'Ag</i>	<i>AgNO₃ 0,5M</i>	<i>Fraction liée aux carbonates</i>	<i>NH₄OAc 1M à pH=6 avec CH₃COOH</i>
<i>soluble dans l'acide</i>	<i>CH₃COOH 0,5M + Ca(NO₃)₂ 0,1M</i>	<i>fraction liée aux oxydes de Mn</i>	<i>NH₂OH-HCl 0,1M + NH₄OAc 1M à pH=6 avec HCl</i>
<i>lié à la matière organique</i>	<i>Na₄P₂O₇ 0,1M</i>	<i>fraction liée à la matière organique</i>	<i>(NH₄)₂EDTA 0,025M</i>
<i>inclus dans les oxydes de Fe amorphes</i>	<i>(NH₃)₂C₂O₄ 0,175M + H₂C₂O₄ 0,1M</i>	<i>fraction liée aux oxydes de Fe mal cristallisés</i>	<i>ammonium-oxalate 0,2M</i>
<i>inclus dans les oxydes de Fe cristallins</i>	<i>Na₂EDTA 0,1M + NH₂OH-HCl 0,3M</i>	<i>fraction liée aux oxydes de Fe cristallisés</i>	<i>ac. ascorbique 0,1M + ammonium-oxalate 0,1M + ammoniaque</i>
<i>résiduel</i>	<i>HNO₃ concentré + HF</i>	<i>fraction résiduelle (silicates)</i>	<i>HNO₃ concentré + HClO₄ concentré</i>

Tableau N° 10 : protocoles d'extractions séquentielles à plus de cinq étapes.

Enfin, on peut mentionner l'existence de la procédure d'extraction séquentielle préconisée par le SMT (Standards, Measurement and Testing), de l'UE, à Bruxelles, anciennement BCR (Bureau Communautaire de Référence) qui comporte trois étapes (tableau 07). Cette méthode a été mise au point, au vu des multiples protocoles différents utilisés dans la littérature, pour fournir aux laboratoires européens un protocole normalisé. Ce protocole s'apparente à celui de Tessier et al. (1979) [115] dans une version simplifiée. Le protocole SMT a été prévu initialement pour être utilisé sur des échantillons de sédiments de rivières ou d'origine marine (Marin et al., 1997 ; Quevauviller et al., 1997) [121], mais il est applicable à d'autres types d'échantillons pour des études environnementales et sur la spéciation chimique des métaux.

Ce protocole est particulièrement bien adapté à des échantillons très pollués en métaux lourds (Lopez-Sanchez et al., 1993) [107]. Des exercices d'intercalibration au niveau européen ont montré une bonne reproductibilité (Davidson et al., 1994 ; Marin et al., 1997 ; Quevauviller et al., 1997) [122]. Hubscher (1998) [123] l'a adapté à des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères avec de bons résultats.

Fractions	Conditions d'extraction	Réactifs
Métaux acido-solubles	Conditions acides	CH ₃ COOH 0,11M pendant 16h.
Métaux liés aux oxydes et hydroxydes de Fe et de Mn	Conditions réductrices	NH ₂ OH-HCl 0,1M à pH=2 avec HNO ₃ pendant 16h.
Métaux liés à la matière organique	Conditions oxydantes	- H ₂ O ₂ (30%) à pH=2 avec HNO ₃ pendant 1h à 20°C, puis pendant 2h à 85°C - CH ₃ COONH ₄ à pH=2

		avec HNO ₃ pendant 16h
--	--	-----------------------------------

Tableau N° 11 : protocole d'extraction séquentielle SMT.

V.3.4. Protocole mis en œuvre.

Le protocole d'extraction séquentielle choisi pour les divers échantillons de résidus étudiés ici découle également de celui de Tessier et al. (1979) [107]. Ce protocole a été choisi car il est utilisé, avec quelques nuances, dans la majorité des publications récentes traitant d'extractions séquentielles sur des résidus d'incinération. Il favorise la comparaison des résultats.

Les similitudes de composition entre les mâchefers et des roches naturelles (roche ignée ou basaltique), pour les phases principales, permettent de penser qu'une extraction séquentielle en 5 étapes peut s'adapter à ce genre de résidu. En ce qui concerne les REFID, leur composition particulière (phase soluble très importante, réactif en excès imposant un pH élevé à la première solution extractante...) peut poser quelques problèmes. Néanmoins, les multiples expériences effectuées ont montré des résultats cohérents, en accord avec la littérature ou avec d'autres extractions solide/liquide.

Voici le protocole utilisé pour 2 g de résidus broyés au broyeur à couteaux (d'après CNIM, 1995) [100] . Entre parenthèse et entre guillemets, sont mentionnées les phases correspondantes pour des sédiments. Le tableau n°12 résume ce protocole :

- fraction 1 (F1), métaux mobilisés par sorption - désorption avec une solution ionique concentrée («métaux situés sur la couche de surface») : 50 mL de MgCl₂ 1M, à température ambiante, sous agitation continue pendant 1h30.

- fraction 2 (F2), métaux mobilisés en condition acide («métaux liés aux carbonates, hydroxydes et oxydes de surface») : 50 mL d'acétate de sodium (CH₃COONa) 1M, à température ambiante, sous agitation continue pendant 5h ; le pH est ajusté à 5 avec de l'acide acétique (CH₃COOH).

- fraction 3 (F3), métaux mobilisés en condition réductrice («métaux liés aux oxydes de fer et de manganèse») : 100 mL d'hydroxylamine chlorhydrique ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 0,04M dans un milieu
- acétate (CH_3COOH 25% (v/v)), à la température de 95°C, sous agitation occasionnelle pendant 3h.

- fraction 4 (F4), métaux mobilisés en condition oxydante («métaux liés à la matière organique») : 40 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 30% (m/m), à la température de 85°C, sous agitation occasionnelle pendant 3h ; puis ajout de 25 mL d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 3,2M. L'ensemble est ramené à 35 mL avec de l'eau milliQ, à température ambiante (phase de refroidissement), sous agitation occasionnelle pendant 30min.

- fraction 5 (F5), métaux mobilisés par destruction de la matrice, en milieu acide fort et concentré («métaux inclus dans la matrice cristalline») : le protocole est le même que celui de la minéralisation, à savoir 40 mL «d'eau régale» (1/3 HNO_3 concentré, 2/3 HCl concentré) sous agitation continue à température ambiante pendant 12h (phase de contact). Le mélange est ensuite porté à 70°C pendant 30min sous agitation occasionnelle (phase de préchauffage).

- Enfin, on chauffe à 105°C sous agitation occasionnelle pendant 3h (phase de minéralisation). Après évaporation partielle de l'eau régale, on ramène le volume de liquide à environ 30-35 mL avec de l'eau milliQ.

Tableau récapitulatif du protocole d'extraction séquentielle

<i>Fraction</i>	<i>Conditions d'extraction</i>	<i>Réactifs</i>	<i>Température</i>	<i>Temps d'extraction</i>	<i>Mode d'agitation</i>	<i>pH observés</i>
<i>F1</i>	<i>Sorption-désorption</i>	<i>50mL de MgCl₂ 1M</i>	<i>Température ambiante</i>	<i>1h30</i>	<i>Agitation continue</i>	<i>8,0 – 9,0</i>
<i>F2</i>	<i>Condition acide</i>	<i>50mL de CH₃COONa à pH=5 avec CH₃COOH</i>	<i>Température ambiante</i>	<i>5h</i>	<i>Agitation continue</i>	<i>5,0-5,1</i>
<i>F3</i>	<i>Condition réductrice</i>	<i>100mL de NH₂OH-HCl 0,04M dans CH₃COOH 25% (v/v)</i>	<i>95°C</i>	<i>3h</i>	<i>Agitation occasionnelle</i>	<i>2,1-2,6</i>
<i>F4</i>	<i>Condition oxydante</i>	<i>- 40mL de H₂O₂ (30%) - 25mL de CH₃COONH₄ 3,2M</i>	<i>- 85°C -température ambiante</i>	<i>- 3h - 30 min.</i>	<i>Agitation occasionnelle</i>	<i>6,1-6,7</i>
<i>F5</i>	<i>Dissolution de la matrice</i>	<i>eau régale (1/3 HNO₃ concentré + 2/3 HCl concentré)</i>	<i>-température ambiante - 70°C - 105°C</i>	<i>- 12h - 30 min. - 3h</i>	<i>Agitation occasionnelle</i>	<i><0</i>

Tableau N° 12 : résumé du protocole d'extraction séquentielle utilisé.

L'extraction est réalisée dans des béchers en Téflon. L'agitation, quand elle est continue, se fait avec un agitateur magnétique et un barreau aimanté. Le chauffage, quand il y a lieu, est réalisé dans un bain de sable. Après chaque phase d'extraction, la fraction est filtrée sur filtre plan de porosité 0,45 μm , puis le résidu est rincé avec environ 40 mL d'eau milliQ.

Le liquide de rinçage est ajouté à l'extrait initial après filtration. Le volume total est mesuré pour le calcul des concentrations (en g.kg-1 ou mg.kg-1).

V.4. Paramètres d'extraction

L'extraction est conditionnée par différents paramètres physiques tels que la température et l'agitation, et dépend aussi d'un certain nombre de paramètres chimiques liés à la phase organique (concentration et nature de l'extractant, nature du diluant) et la phase aqueuse (concentration et nature des ions métalliques) [124].

V.4.1. Choix du diluant

Les extractants sont généralement des composés organiques à poids moléculaires élevés ou des liquides visqueux ou même solides. Ils doivent être dissous dans un diluant organique qui devra avoir les propriétés suivantes :

- *la plupart des diluants organiques utilisés en extraction liquide - liquide sont exempts d'atomes fortement donneurs, ainsi ils de liaisons de coordination avec le métal. On peut les classe suivant leur nature :*

a) non polaire (hydrocarbures aliphatiques) ;

- b) polaire et polarisable (hydrocarbures aromatiques, halogénés) ;*
- c) non polaire mais polarisable (hydrocarbures aromatiques, halocarbures) ;*
- d) polaire, polarisable et susceptible d'établir des liaisons hydrogène (CHCl₃).*

Ils peuvent agir à travers des forces dispersives, d'interaction de dipôles et parfois à travers des liaisons Π ou H .

- Ce diluant doit avoir une grande inertie chimique, une faible volatilité et une densité suffisamment différente de celle de l'eau pour permettre une bonne séparation des phases. Les solvants les plus utilisés sont : les alcools volumineux, les composés substitués chlorés et les solvants polaires de grande constante diélectrique [125].

V.4.2. Choix de l'agent extractant

Le choix de l'extractant est une opération très délicate, celui-ci doit répondre à plusieurs critères parmi lesquels on cite :

- Très grande sélectivité ;*
- Très bonne stabilité ;*
- Faible solubilité dans la phase aqueuse ;*
- Très grande solubilité dans la phase organique ;*
- Solubilité élevée du complexe extractant- métal dans la phase organique ;*
- Vitesse d'extraction et de réextraction rapide ;*
- Faible coût ;*
- Faible toxicité.*

Certains de ces critères n'ont aucune importance dans la récupération des métaux.

Les travaux de chimistes analystes ont permis de sélectionner des réactifs appropriés au dosage des ions minéraux, leurs travaux ont constitué un guide précieux pour la recherche de nouveaux extractants.

Cependant, ces réactifs forment des complexes de solubilité insuffisante dans les diluants organiques, en outre, les analyses ne reculent plus devant l'emploi des réactifs exotiques, onéreux ou même toxiques.

C'est ainsi que des réactifs utilisés couramment en chimie analytique ont conduit à des extractants de très grande importance en hydrométallurgie. Le meilleur exemple est la salicylaldoxine, qui a conduit à l'hydroxy-2nonyl-5 benzophénone connue sous le nom de Lix 65 N, qui est très utilisé pour l'extraction du cuivre.

Le choix de l'extractant pour l'extraction d'un ion métallique dépend énormément de la composition de la phase aqueuse.

V.4.3. Les types d'extractants

Le choix des types de l'extractants est dicté par la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse. Généralement, on distingue trois grandes classes d'extractants :

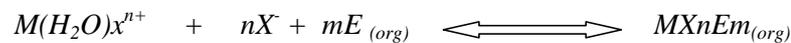
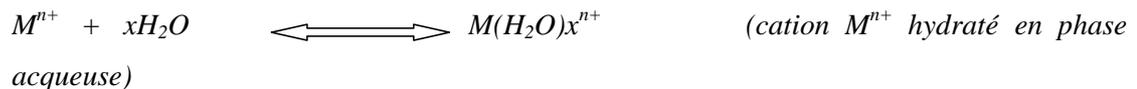
V.4.3.1. Les extractants solvatants

Ce sont des composés plus ou moins basiques possédant un atome de soufre, d'azote, de phosphore ou d'oxygène (groupements donneurs) sans hydrogène labile. On les appelle aussi extractants neutres en raison de leurs propriétés extractives des sels métalliques neutres

Ce sont des bases de Lewis hydrophobes donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les cations métalliques de la phase aqueuse. L'extractant se

substitue aux molécules d'eau (molécules d'hydratation) du cation, et solate le métal. Celui-ci est alors coextrait avec un anion minéral sous forme de complexe neutre.

Dans le cas d'un extractant E , d'un cation métallique M^{n+} et d'anion X qui lui est associé en phase aqueuse, l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



$X^- = (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, \text{ etc})$

la constante d'extraction est :

$$K_{ex} = [MX_nE_{m(org)}] / [M^{n+}] [X^-]^n [E_{(org)}]^m$$

D'après cet équilibre, l'extraction est d'autant plus efficace que les concentrations en extractants et en anions sont élevées. On distingue deux subdivisions de solvatants :

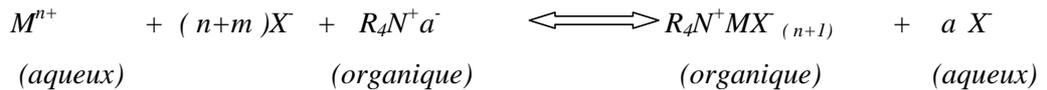
- liaison carbone - oxygène (éthers insolubles, alcools et cétones à longue chaîne carbonée).
- Liaison phosphore - oxygène (phosphonates, phosphinates et oxyde de phosphine).

Ces complexes anioniques ne peuvent être extraits, que s'il existe dans le milieu des cations à caractère organique marqué capable de s'associer aux complexes anioniques pour donner une paire d'ions soluble dans la phase organique. C'est le cas des sels d'ammonium.

IV.4.3.2. Les extractants échangeurs d'anions

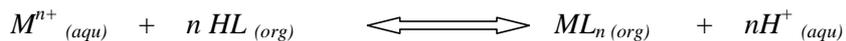
Ils sont aussi appelés extractants par formation de paires d'ions, utilisés pour extraire des ions métalliques susceptibles de former avec des anions des complexes anioniques. Ce sont les cations ammonium, arsonium et phosphonium substitués.

Les plus utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires (R_4N^+):



IV.4.3.3. Les extractants échangeurs de cations

Ces sont des échangeurs liquide de cations appelés également extractants acides, la réaction d'extraction est :



HL désigne l'extractant acide.

On distingue :

1 – Les extractants acides : non chélatants carboxyliques et sulfoniques de longue chaîne carbonée. Le mécanisme d'extraction est une simple échange de cation, ils sont les moins utilisés en raison de leur importante solubilité ainsi que celle de leurs sels en phase aqueuse.

2 – Les extractants chélatants : Ce sont des molécules possédant d'une part, un groupement fonctionnel acide et d'autre part, un atome donneur de doublets électroniques. Ils fonctionnent comme échangeurs de cations et comme agents solvatants. Ils ont l'avantage d'extraire les ions métalliques en milieu très acide. Ils ont trouvé une très grande application en hydrométallurgie, et particulièrement la famille commercialisée sous le nom (Lix), employée dans l'extraction du cuivre (Lix 65N) et du Nickel (Lix 64 N) [126],[127].

3 – Les organophosphorés : Ce type d'extractant a fait de nombreuses études en particulier le D_2EHPA utilisé dans l'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique ; il est également utilisé pour l'extraction du cuivre et du cobalt [128].

On trouve également le mélange d'acides mono et di-(octylphényl)phosphorique [129], l'octylpyrophosphorique et les alkyldithiophosphoriques.

D'après la composition de l'acide phosphorique et ses caractéristiques essentielles, seuls les extractants de la dernière classe peuvent être utilisés pour l'extraction des métaux lourds de l'acide phosphorique.

V.5. Partage de l'extractant

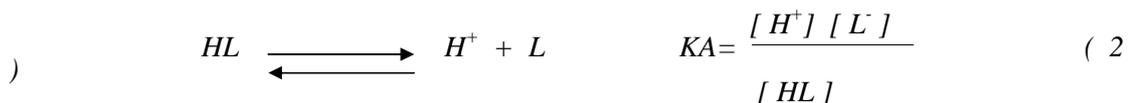
Supposons que l'extractant se trouve en phase organique sous forme moléculaire HL lequel, en présence d'une phase aqueuse, se partage entre les deux phases, l'équilibre est défini par la constante de partage P_{HL}



Où : HL aqueux et HL organique.

Les espèces surlignées sont en phase organiques et les non surlignées en phase aqueuse.

Dans la phase aqueuse, l'extractant se trouve sous une forme dissociée :



Un autre équilibre doit être considéré en phase organique. Lorsque celle-ci est constituée d'un solvant apolaire, peu basique et peu solvatant, il y a formation d'un polymère d'extractants :



on appelle coefficient de distribution de l'extractant : D_{HL} , le rapport de la concentration de l'extractant sous toutes ses formes, en phase organique, à sa concentration sous toutes ses formes en phase aqueuse.

En négligeant la formation des paires d'ions organiques et en phase aqueuse, le coefficient de distribution de l'extractant, s'exprime ainsi :

$$D_{HL} = \frac{[(HL)_n] + [HL]}{[HL] + [L]} = \frac{P_{HL} [HL]^{n-1} \times K_n + P_{HL}}{1 + \frac{KA}{[H^+]}}$$

$$D_{HL} = \frac{P_{HL} (1 + K_n [HL]^{n-1})}{1 + \frac{KA}{[H^+]}} \quad (4)$$

Si la formation d'agrégats est négligeable, ceci est vrai pour de faibles concentrations de l'extractant en phase organique, le coefficient de distribution de l'extraction s'exprimera ainsi :

$$D_{HL} = \frac{P_{HL}}{1 + \frac{KA}{[H^+]}} \quad (5)$$

$$[H^+]$$

La variation de D_{HL} en fonction du PH s'exprime par :

$$\text{Log } D_{HL} = \text{Log } P_{HL} - \text{Log} \left[1 + \frac{K_A}{[H^+]} \right] \quad (6)$$

Si le PH de la phase aqueuse est inférieur au PK_A de l'extractant, alors :

$$\text{Log } D_{HL} = \text{Log } P_{HL} + PK_A$$

Dans le cas contraire :

$$\text{Log } D_{HL} = \text{Log } P_{HL} + PK_A - PH$$

En hydrométallurgie, on a intérêt à choisir un extractant acide répondant aux critères suivants :

Le PK_A devant être supérieur au PH de la phase aqueuse à traiter, la relation (5) donne :

$$\text{Si } PK_A > PH + 1 \quad D_{HL} > 0,9 P_{HL}$$

$$\text{Si } PK_A > PH + 2 \quad D_{HL} > 0,99 P_{HL}$$

Si l'extractant n'est pas un acide faible en phase aqueuse, la base conjuguée doit être suffisamment hydrophobe pour minimiser les pertes de l'extractant.

V.6. Partage d'un cation métallique entre les deux phases

Dans le cas le plus simple, la réaction d'extraction est :



La constante d'extraction s'écrit :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n] \times [H^+]^n}{[M^{n+}] \times [HL]^n} \quad (8)$$

$$D_M = K_{ex} \frac{[HL]^n}{[H^+]^n} \quad (9)$$

$$\log D_M = \log K_{ex} + n \log [HL] + n [PH] \quad (10)$$

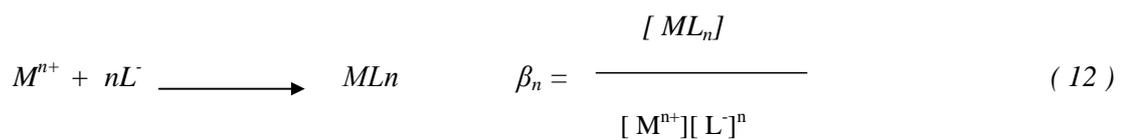
La relation (7) est la réaction globale d'extraction.

En effet, K_{ex} est un produit de constantes relatives aux équilibres suivants :

- le partage de l'extractant donné par (1)
- la constante d'acidité donnée par la relation (2)
- le partage du complexe ML_n

$$P_{ML_n} = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n]_{aq}} \quad (11)$$

La dissolution du complexe en phase aqueuse



ce qui donne :

$$P_{ML_n}$$

$$K_{ex} = \frac{P_{MLn}}{P_{HL}^n} \times \beta_n \times K_A^n \quad (13)$$

Et par conséquent, le coefficient de distribution du cation métallique est calculé par la formule (14).

$$D_M = \frac{P_{MLn}}{P_{HL}^n} \cdot \beta_n \cdot K_A^n \cdot \frac{[HL]^n}{[M^+]^n} \quad (14)$$

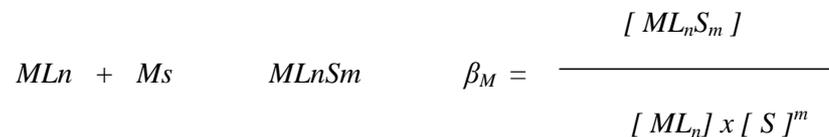
L'extraction est plus efficace quand :

- la constante de partage du métal est élevée.
- La constante de partage de l'extractant est faible.
- Le complexe est stable.
- Le solvant est chargé en extractant.
- Le PH est élevé.

a) Réactions compétitives avec le complexant du métal

1) Réactions compétitives en phase organique

Si dans la phase organique on a en plus de l'extractant des composés basiques, on aura formation des composés d'addition



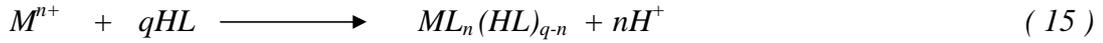
$$D'M = K_{ex} \frac{[HL]^n}{[H^+]^n} [S]^m \beta_M \quad (14)$$

$$D'M = D^{\circ} \cdot [S]^m \cdot \beta_M \quad \text{Log} DM = \text{Log} D^{\circ} M + \text{Log} \beta_M + m \text{Log} [S]$$

Où S est composé basique.

Cela a pour effet d'augmenter l'efficacité de l'extraction. Ce type d'extraction est appelé « SYNERGISME » (exemple D₂HPA – TOPO). Parfois, il constitue un moyen

efficace pour réaliser une séparation quantitative, l'extraction lui même à certaines concentrations assure ce type d'extraction.

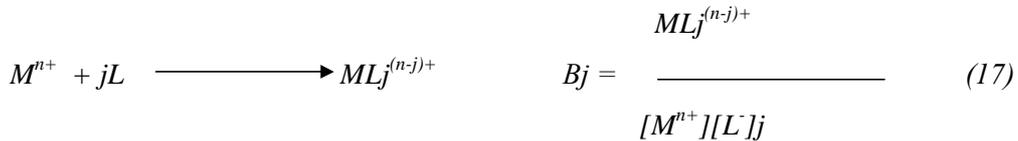


$$\text{Log } DM = \text{Log } K_{ex} + q \text{Log } [HL] + nPH \quad (16)$$

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{ex} + q \text{Log } [HL] + nPH$$

2) Réactions compétitives en phase aqueuse

L'extraction peut former avec le métal en phase aqueuse, des complexes de Types $ML_j^{(n-j)+}$, ($1 \leq j \leq n$).



$$D_M = D_M^\circ \frac{1}{1 + \beta'_1(L) + \beta'_2(L)^2 + \dots + \beta'_n(L)^n}$$

parfois, le métal formé par hydrolyse, des hydroxydes $M(OH)_j^{(n-j)+}$ et on trouve la même expression :

$$D_M = D_M^\circ \frac{1}{1 + \beta'_1(OH) + \beta'_2(OH)^2 + \dots + \beta'_n(OH)^n} \quad (18)$$

la formation des complexes et des hydroxydes en phase aqueuse diminue le partage du métal.

V.7. Rendement de l'extraction

Le coefficient de distribution mesure l'efficacité de l'extraction, cependant, il ne peut pas rendre compte des volumes de chaque phase. C'est pourquoi, on introduit le rendement

d'extraction R défini comme étant le rapport de la quantité totale de matière extraite par la phase organique à la quantité initiale de matière en phase aqueuse. On l'exprime généralement en pour-cent (%) et il est défini comme suit :

$$R (\%) = \frac{DM. \frac{V_{org}}{V_{aq}}}{1 + Dx \frac{V_{org}}{V_{aq}}} \cdot 100$$

V.8. L'EXTRACTION A pH IMPOSE.

Après une présentation de la bibliographie disponible sur le test d'extraction jusqu'à un pH imposé, également appelé «extractions à pH imposé» ou «extraction à pH-stat» (terme anglo-saxon), nous nous attarderons plus particulièrement sur les définitions de l'ANC (Acidic Neutralization Capacity ou capacité de neutralisation acide) ainsi que sur les phases minérales responsables de la basicité des résidus d'incinération. Nous décrirons également les différents protocoles d'extraction à pH imposé utilisés.

Nous discuterons et comparerons en fonction des différents protocoles utilisés.

VI.8. 1. Généralités sur l'extraction à pH imposé.

Le processus de relargage de polluants issus des résidus d'incinération d'ordures met en œuvre des phénomènes complexes influencés par de nombreux facteurs comme la chimie des éléments majeurs, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la complexation, le rapport liquide/solide, le temps de contact ou l'activité biologique.

Il existe des publications internationales antérieures au protocole défini dans la norme XP ENV 12920 et qui peuvent constituer une base de travail pour la détermination du comportement à long terme des résidus d'incinération. Ainsi Kramer (1989) [130] propose un «protocole de décision pour la caractérisation des métaux lessivables dans les déchets industriels».

Ce protocole en trois points se caractérise comme suit :

- le premier point tentera de répondre à la question suivante : «si la totalité d'un métal donné, constituant du déchet, se libère (ou se lessive) sous sa forme la plus toxique, y aura-t-il contamination du milieu environnant avec risque de toxicité ?». La réponse à cette question implique la connaissance de la composition élémentaire du déchet, ou, dans l'optique de la norme XP ENV 12920, de sa carte d'identité, ainsi que l'évaluation de la toxicité du matériau.

- Si on répond par l'affirmative au premier point, le deuxième point met en œuvre une série de tests d'extraction afin de préciser quelle quantité et sous quelle forme le métal précédemment cité peut se libérer dans l'environnement. Kramer (1989) [130] propose ainsi une série de tests d'extraction à pH maintenu et d'extraction séquentielle en deux fractions.

- Si la quantité de métaux libérés lors des tests effectués au deuxième point est susceptible de constituer effectivement un danger pour l'environnement, le troisième point propose de déterminer sous quelle forme (ou spéciation, ici au sens «état chimique») se libèrent les métaux pris en compte. Si la forme chimique (métal sous forme libre, complexée...) implique un caractère toxique, il convient alors de réaliser des tests d'écotoxicologie.

Kramer (1989) [130] insiste sur le fait qu'une batterie de tests doit être réalisée sur un déchet représentant a priori un danger de contamination pour l'environnement afin de caractériser ce potentiel polluant. C'est sur cette même hypothèse que Sawell et Constable (1989) [128] puis Stegemann et Schneider (1991) [132] ont bâti leurs travaux pour l'analyse de résidus d'incinération d'ordures :

Sawell et Constable (1989) [130] qui travaillent sur des mâchefers, des cendres sous chaudière et des cendres volantes avec ou sans traitement de fumée, proposent comme série de tests :

- ✎ une attaque totale à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique afin de connaître la composition élémentaire des résidus,*
- ✎ des tests de lixiviations successives (ratio L/S = 20, avec agitation, pendant 18h) afin de relier les résultats des autres tests à une base normative officielle (Sequential Batch Extraction Procédure),*
- ✎ des tests d'extraction séquentielle, donnant des informations sur le potentiel polluant et le comportement au stockage et dans le temps des résidus.*

Stegemann et Schneider (1991) [132] en travaillant uniquement sur des mâchefers, ont complété cette procédure par :

- des analyses de résidus solides par fluorescence X afin de déterminer les concentrations totales en métaux et en ions majeurs;*
- une extraction séquentielle afin de déterminer les quantités de métaux disponibles par lessivage selon les conditions de stockage ou de valorisation ;*
- un test d'ANC (Acid Neutralization Capacity), qui permet, avec le test d'influence du pH en conditions stationnaires, d'étudier le rôle du pH dans le relargage des polluants ;*
- des tests normalisés allemand (DIN 38414) et suisse (TVA), utilisés comme base réglementaire.*

D'une façon générale, le concept de la «batterie de tests» pour caractériser les résidus d'incinération de déchets ainsi que leur comportement dans le temps en fonction de scénarios est maintenant communément accepté.

Au niveau européen, les travaux de standardisation (CEN) portant, d'une part sur la caractérisation des déchets et d'autre part sur la mise en conformité et le suivi sur le terrain, mettent en évidence le fait que les mécanismes de relargage d'éléments polluants issus de résidus d'incinération de déchets ne peuvent être déterminés par un test unique . Ainsi, la batterie de tests proposés par Van der Sloot comporte, entre autre, des tests d'extraction à

pH maintenu, ce test donnant des informations sur les possibilités de dissolution des éléments mineurs.

En France, l'extraction à pH maintenu est préconisée par l'ADEME dans la «procédure d'évaluation des procédés de stabilisation» et développée actuellement par la société POLDEN INSAVALOR.

VI.8.2. L'alcalinité et l'ANC (Acidic Neutralization Capacity).

VI.8.2. a. Définitions, généralités.

La lixiviation à pH maintenu est le type même de test qui permet de déterminer l'alcalinité ou l'ANC (Acidic Neutralization Capacity) d'une solution et par extrapolation d'un matériau.

Plusieurs définitions existent dans la littérature : les définitions s'appliquent en premier lieu aux eaux naturelles où l'ANC est déterminée par titrage de l'échantillon avec un acide fort jusqu'à un point d'équivalence choisi (généralement après la seconde acidité de l'acide carbonique). L'ANC est la somme des charges des espèces inactives en solution. Elle s'exprime en faraday par kilogramme (F.kg-1), mais l'unité la plus commune est (abusivement) la mole par kilogramme (mol.kg-1). On parle là aussi de réserve alcaline ou d'alcalinité.

Les capacités de neutralisation des acides (ou des bases) peuvent être définies par rapport à un état de référence qui correspond à un des points d'équivalence pour les protons.

L'ANC mesure la concentration de toutes les espèces qui présentent moins de protons que l'état de référence choisi, moins la concentration de toutes les espèces qui possèdent des protons en surplus. En prenant comme exemple un système HA/A⁻ et pour état de référence l'état

(HA, H₂O), on a :

$$ANC = [A^-] + [OH^-] - [H^+]$$

Dans un système carbonaté comportant les espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} (cas des eaux naturelles), on obtient pour le système de référence (H_2CO_3 , H_2O) :

$ANC = \text{alcalinité} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$ (d'après Sigg et al., 1992) [132].

Cette définition est extrapolable à des résidus d'incinération de déchets ménagers : elle exprime alors la capacité d'un matériau à résister à un changement de pH (Chandler et al., 1997) [133], ou également la quantité de protons « consommés » par le résidu pour atteindre un pH donné (Yan et al., 1999) [134].

L'ANC sera alors souvent confondue, à tort, avec le pouvoir tampon..

D'une façon plus générale et toujours dans le cas des résidus d'incinération, l'ANC est le nombre de milliéquivalents (ou de moles) d'acide fort (en général nitrique) par kilogramme de résidu nécessaire pour maintenir le pH d'une solution en contact avec les résidus à une valeur donnée pendant un temps donné [135]. Il s'ajoute alors une notion de dissolution de phase solide et de vitesse de dissolution, à la différence de la thermodynamique habituelle.

Chandler et al. (1997) [133] ont précisé que la plupart des auteurs considèrent que l'ANC est le nombre de milliéquivalents d'acide nitrique nécessaire pour descendre le pH de 1 gramme de résidu à la valeur de 4,3 qui correspond au pH d'une eau carbonatée.

D'autres prennent cependant comme référence la valeur de pH = 7 avec pour exemple d'application un volume de 45 L d'une solution d'eau acidifiée à l'acide carbonique (pH = 4,3) nécessaire pour faire diminuer de pH = 12 à pH = 7 un gramme de mâchefer.

L'ANC peut correspondre également au terme « réserve alcaline » proposé par certains auteurs (Derie, 1993) [136], même si au sens strict cela est inexact.

La définition de l'ANC a également été précisée, dans le cadre de l'étude du potentiel polluant de résidus d'incinération par Johnson et al. (1995) [137] comme la somme des concentrations des principaux composés cationiques soustraite à la somme des concentrations des composés anioniques, au pH de lixiviation à l'eau distillée (ANC_{tot}), ou à un pH imposé (ex : $ANC_{7,5}$ à pH = 7,5). Cette définition se rapproche alors de celle proposée pour les eaux naturelles. Ainsi, pour des mâchefers, on aura par exemple :

- au pH naturel de lixiviation à l'eau distillée (pH = 11 à 12,5), l'ANC_{tot} correspond à la somme des (hydr)-oxydes, silicates et carbonates principalement ; on ne tient pas compte des composés mineurs et de la protonation des anions organiques :

$$ANC_{tot} = [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + 3[Al^{3+}] + 3[Fe^{3+}] - [Cl^-] - 2[SO_4^{2-}] - 3[PO_4^{3-}]$$

- à pH = 7,5 les hydroxydes et les composés solubles et alcalins de silicates hydratés et carbonatés ne paraissent plus car les pKa sont inférieurs :

$$ANC_{7,5} = [OH^-] + [HCO_3^-] - [H^+]$$

D'une façon générale, les courbes dites «d'ANC» montrées ici présenteront le pH d'une série d'extractions à pH imposé en fonction du nombre de moles de protons par kilogramme de résidu . Protocoles expérimentaux).

V.8.2.b. Composants influençant le pH d'extraction à l'eau et l'ANC dans les résidus d'incinération.

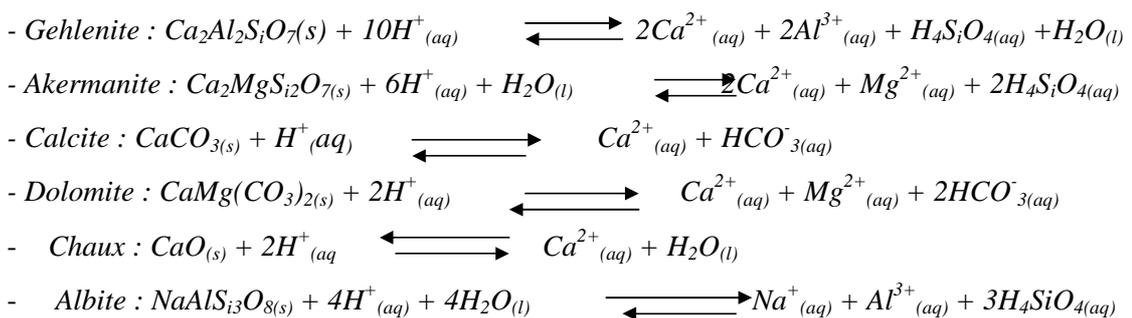
V.8.2.b.1. Les mâchefers.

Lors d'une extraction solide/liquide à l'eau réalisée avec des mâchefers, le pH initial se situe en général entre 10,5 et 12,5. Ce pH très basique est dû principalement à la présence d'hydroxyde de calcium formés par l'hydrolyse de CaO. Ainsi, un pH élevé lors d'une extraction solide/liquide à l'eau sur des mâchefers sera le témoin d'une bonne combustion des déchets (formation d'oxydes plus importante) [133].

Yan et al [138] ont précisé quelles phases minérales jouent plus particulièrement un rôle dans l'ANC de mâchefers d'incinération des déchets..

Ils ont réalisé des expériences et des modélisations d'extractions à pH imposé sur des mâchefers sur une échelle de pH allant de pH = 12 à pH = 4 (une extraction à pH imposé à chaque pH entre ces deux valeurs, avec un pas de une unité). Les fractions réagissant principalement sont d'une part l'hydroxyde de calcium et le carbonate de calcium et d'autre part des oxydes/hydroxydes de silice et d'aluminium. Les phases minérales à base de calcium et de carbonates contribuent largement à l'ANC (et au pH élevé des extractions à l'eau). Les contributions des phases silicatées et des silico-aluminates sont plus complexes à mettre en évidence, car il existe des interactions multiples entre ces phases et beaucoup d'équilibres de solution entrent en jeu. Yan et al.[138] mettent aussi en évidence l'existence de phases dites «secondaires» (néoformées après dissolution des phases principales ou «primaires» et reprécipitation sous d'autres formes) jouant des rôles importants dans l'ANC.

Voici quelques phases primaires et les réactions de neutralisation qu'elles engendrent dans des extractions à pH imposé (en milieu acide) [134] :



Yan et al.[139] ont montré l'intérêt de poursuivre les extractions à pH imposé sur un temps relativement long.. Une titration à pH imposé pendant un temps court (quelques heures) sous-estime quelque peu l'ANC car on observe des réactions relativement lentes de dissolution de phases composant le résidu. Le facteur clé de l'ANC est la précipitation puis la redissolution des phases minérales contenant du calcium. Pour des mâchefers, il y a nécessité d'extraire à un pH maintenu pendant 200 heures pour atteindre 90% de l'ANC. Si l'extraction ne dure que 24 heures, seulement 60 à 80% de l'ANC sont atteints. Cependant, ces réactions lentes n'ont qu'une influence minime sur la capacité tampon des mâchefers [134].

Meima et Comans (1999) [140] ont précisé que le pH des lixiviats de mâchefers est contrôlé majoritairement d'une part par les minéraux à base de calcium et d'autre part par la pression partielle en CO₂ de l'atmosphère en contact avec les résidus qui entraîne la carbonatation des mâchefers. Cependant, les minéraux aluminés solubles et les sulfates jouent également un rôle dans ce phénomène. Ces mêmes auteurs ont montré que des extractions à pH imposé comprenaient deux étapes : la première, de 24h environ, suffit pour atteindre l'équilibre dans les dissolutions des éléments. La seconde étape, qui peut durer plus d'une semaine, correspond à la néoformation de minéraux. Dans la simulation du comportement à long terme, la première étape est primordiale et peut suffire à l'étude des principaux mécanismes entrant en jeu dans le comportement à long terme des résidus.

Ces résultats et ce qu'ils impliquent ont inspiré, parmi d'autres, le CEN (Comité Européen de Normalisation) qui développe actuellement un protocole expérimental d'extraction paramétrique à pH imposé avec des temps d'extraction de plusieurs jours (minimum 48h).

V.8.2.b-2. Les REFID.

La plupart des REFID sont très alcalins et, par conséquence, la majorité des pH des lixiviats observés lors d'extraction à l'eau se situent entre 11 et 12,5. La capacité tampon des REFID est en général équivalente à l'alcalinité. Le pH alcalin est imposé par les hydroxydes de calcium, de sodium et/ou de potassium. Les proportions respectives de ces

hydroxydes dépendent principalement du type de traitement de fumées et du réactif de neutralisation utilisé [133]. Le pH naturel des lixiviats (lixiviations à l'eau) de REFID est en général imposé par le réactif de neutralisation employé dans le procédé (ou process) de neutralisation des fumées ainsi que par les produits de ces neutralisations. Nous avons vu dans le chapitre 2 que les REFID issus d'un traitement à l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) impliquent un pH proche de 12,5 lors des lixiviations. Les REFID subissant un traitement à l'hydrogénocarbonate de sodium aboutissent à un pH de lixiviation à l'eau proche de 10,4 (REFID NaSH).

V.8.2.b.3. Les cendres sous chaudières.

Chandler et al.[133] précisent que plus les fumées ont un parcours long après la combustion (chaudières, refroidisseurs, économiseurs), plus les particules ont le temps de s'enrichir en SO_2 par sorption (sulfatation). Ce phénomène a tendance à faire diminuer l'ANC des cendres sous chaudière. Les ANC observées sur les cendres sous chaudière étant souvent équivalentes à celles de mâchefers, elles ne seront pas étudiées ici.

V.8.2.C. Origine et devenir des polluants métalliques dans les résidus lors d'une extraction à pH imposé.

Les tests d'extraction à pH maintenu ont été utilisés avec succès pour caler des modèles mathématiques et informatiques simulant les processus géochimiques de relargage des polluants (logiciel MINTEQA par exemple). Cela a plus particulièrement permis de mettre en évidence les spéciations des polluants métalliques dans les résidus d'incinération et par conséquence les phases minérales passant en solution en fonction du PH [141].

VI. Effet de la température d'incinération sur les caractéristiques des cendres.

VI.1. Introduction

Bien que le processus de combustion puisse effectivement réduire le volume des déchets, les cendres générées peuvent présenter un risque significatif pour l'environnement à cause des substances dangereuses telles que les métaux toxiques et les hydrocarbures aromatiques mutagènes qu'elles peuvent contenir.

Les caractéristiques des cendres sont généralement influencées par les propriétés physiques et chimiques du déchet initial et notamment des conditions de combustion (RAMESH et KOSINSKI, 2001).

L'étude en détail des propriétés physiques et chimiques des cendres est nécessaire afin de comprendre les mécanismes de relargage des polluants qu'elles contiennent.

Dans ce contexte, une étude établie par MAZOUAK et al , a montré que les cendres formées par incinération des déchets tannés, à des températures élevées de l'ordre de (1000 °C, 1100°C) sont homogènes.

Après une présentation de la bibliographie sur l'incinération et ses résidus, nous nous attarderons plus particulièrement sur la composition de la cendre en fonction de la température d'incinération de notre échantillon.

VI.2. Présentation de l'échantillon

Notre échantillon est un déchet tanné, formé des dérayures, qui proviennent de l'égalisage en profondeur des cuirs après tannage au chrome et se présentent de petits copeaux. Obtenu de la Tannerie-Mégisserie (TAMEG) de Rouiba. L'analyse microscopique de ce déchet est présentée dans le tableau ci-dessous :

Les méthodes utilisées pour la détermination des paramètres d'analyse sont détaillées dans l'annexe 1.

<i>Paramètre</i>	<i>Pourcentage (%)</i>
<i>Humidité</i>	<i>53,51</i>
<i>Cendre</i>	<i>14,32</i>
<i>Oxyde de chrome</i>	<i>4,21</i>
<i>TNK</i>	<i>14,54</i>
<i>Grasse</i>	<i>0,09</i>
<i>Ca</i>	<i>0,34</i>
<i>Mg</i>	<i>0,33</i>

Tableau N° 13 : Analyse de déchet tanné.

L'incinération des déchets tannés se traduit par une combustion des matières organiques, et conduit à la formation d'un résidu de cendres ne contenant que des matières minérales.

La plupart des déchets issus de la fabrication du cuir, et principalement ceux obtenus postérieurement à l'opération de tannage ont un pouvoir calorifique inférieur (ou P.C.I) intéressant, situé entre 4 000 et 5 000 Kcal/kg de déchet brut (entre 5 000 et 8 000 Kcal/kg de déchet sec).

L'incinération des déchets contenant du chrome impose d'autres précautions élémentaires pour éviter un transfert de pollution au niveau de l'air (fumées) (décharges ultimes des cendres). Dans ce contexte, BRAFORD [142] a montré que les chromates peuvent être produits lors de l'incinération des déchets tannés de basses températures allant de 315 à 650 °C et des temps d'incinération de 15 min à 2 heures.

Dans les conditions précises, à savoir : une température comprise entre 450 et 600 °C, un PH alcalin et en présence d'un excès permanent d'oxygène, il est possible de transformer en totalité le chrome présent dans les déchets tannés en chrome hexavalent (tableau n° 14).

Température	PH	Excès d'air	Etat d'oxydation du chrome
< 600 °C	Alcalin	+	Chrome hexavalent
> 800 °C	Neutre ou acide	—	Chrome trivalent

Tableau N° 14 : Influence des conditions opératoires sur la composition des cendres.

BRAFORD [142] fait remarquer que l'utilisation de température d'incinération allant de 760 °C à 980 °C conduit surtout à une présence préférentielle de chrome (III) dans les cendres. A des températures plus élevées, c'est le chrome hexavalent qui est à nouveau produit.



A la lumière de ces résultats, nous nous sommes proposés de tester les possibilités d'incinération des déchets tannés et d'extraire le chrome à partir des cendres.

Comme il a été signalé antérieurement, Il existe plusieurs types d'incinérateurs, mais en ce qui concerne les déchets envisagés (déchets tannés), il est possible de limiter le choix d'un équipement aux matériels suivants :

- Incinérateurs à sole fixe ;
- Incinérateurs à gille fixe ;
- Incinérateurs rotatifs ;
- Incinérateurs à lit fluidisé.

Les conditions de travail les plus favorables aux déchets de tannerie – mégisserie sont les suivantes [86]:

- 1. Température :800 °C minimum ;*
- 2. Excès d'air supérieur à 90 % ;*
- 3. Récupération des gaz de combustion dans une chaudière conçue spécialement pour permette un nettoyage fréquent et facile des tubes de fumées. La température de ces dernières ne devant pas descende en dessous de 200 °C, afin d'éviter les problèmes de corrosion.*

Les quantités de chaleurs récupérables en moyenne sont de :

- 1,5 . 10⁶ Kcal/tonne de déchets pour la tannerie ;*
- 2,15 . 10⁶ Kcal/tonne de déchets pour la mégisserie.*

Ces résidus sont riches en chrome, il est en effet possible, par un réglage approprié du PH et de la température de combustion (milieu alcalin et température voisine de 600 °C) de transformer lors de l'opération, le chrome trivalent présent et insoluble en chrome hexavalent facilement lessivable. Après réduction à l'état de chrome III et ajustement de la basicité, ce chrome est directement recyclable en tannerie. L'avantage est donc double:

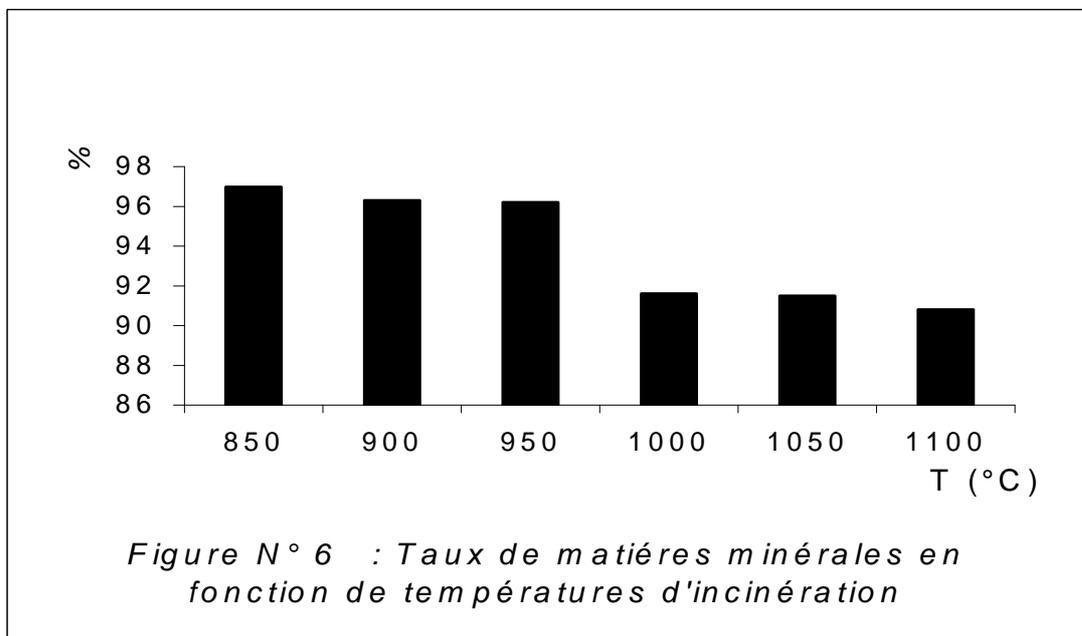
- récupération du chrome donc économie de produit,*
- cendres déchromées, faible volume, donc accès en décharge facilité ou valorisation.*

VI.3. Taux de matières minérales en fonction de températures d'incinération

Nous mettons 50 grammes de déchets tannés dans un four à moufle, puis nous l'incinérons à différentes températures, pendant deux heures du temps. La quantité de matière minérale obtenue pour chaque température est mise en évidence dans le tableau ci-dessous :

Température (°C)	Taux de matières minérales (%)
850	97
900	96,3
950	96,2
1000	91,6
1050	91,5
1100	90,8

Tableau N°15: Taux de matières minérales en fonction de températures d'incinération des déchets tannés.



VI.4. Composition élémentaire des cendres en fonction de la température d'incinération:

La composition chimique élémentaire est définie par la nature et la proportion des éléments chimiques contenus dans les déchets/matériaux.

Les cendres étudiées ont été caractérisées et analysées plusieurs fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Les masses des échantillons étaient en moyenne de un gramme.

La composition minéralogique (exprimés sous forme d'oxydes), en fonction de la température de résidu d'incinération de déchet tanné, déterminée par le moyen de la fluorescence X est présentée ci-après dans le tableau N° 16.

Normalisé à : 100 %		P.A.F : 6,1 %					
Analyse	Formule du composé	850 °C	900°C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
Na	Na ₂ O	38,381	36,408	33,719	34,291	25,081	27,550
Mg	MgO	0,094	0,434	0,046	0,532	0,202	0,420
Al	Al ₂ O ₃	0,161	0,276	0,220	0,295	0,338	0,356
Si	SiO ₂	0,243	0,299	1,038	0,895	1,074	1,237
P	P ₂ O ₅	0,200	0,578	0,537	0,562	0,406	0,669
S	SO ₃	4,355	3,510	3,439	3,077	6,790	5,220
K	K ₂ O	0,099	0,147	0,102	0,600	0,569	0,677
Ca	CaO	2,474	2,017	1,435	2,023	4,352	4,028
Cr	Cr ₂ O ₃	29,907	35,081	38,123	43,791	46,714	49,019
Cl	Cl	17,707	14,796	14,847	7,592	7,697	3,924
Fe	Fe ₂ O ₃	0,273	0,344	0,383	0,127	0,618	0,767
Zn	ZnO	0,004	0,007	0,004	0,103	0,026	0,026
Sr	SrO	0,002	0,003	0,007	0,012	0,033	0,007

Tableau N° 16 : Composition minérale du résidu d'incinération d'un déchet tanné en fonction de la température (%).

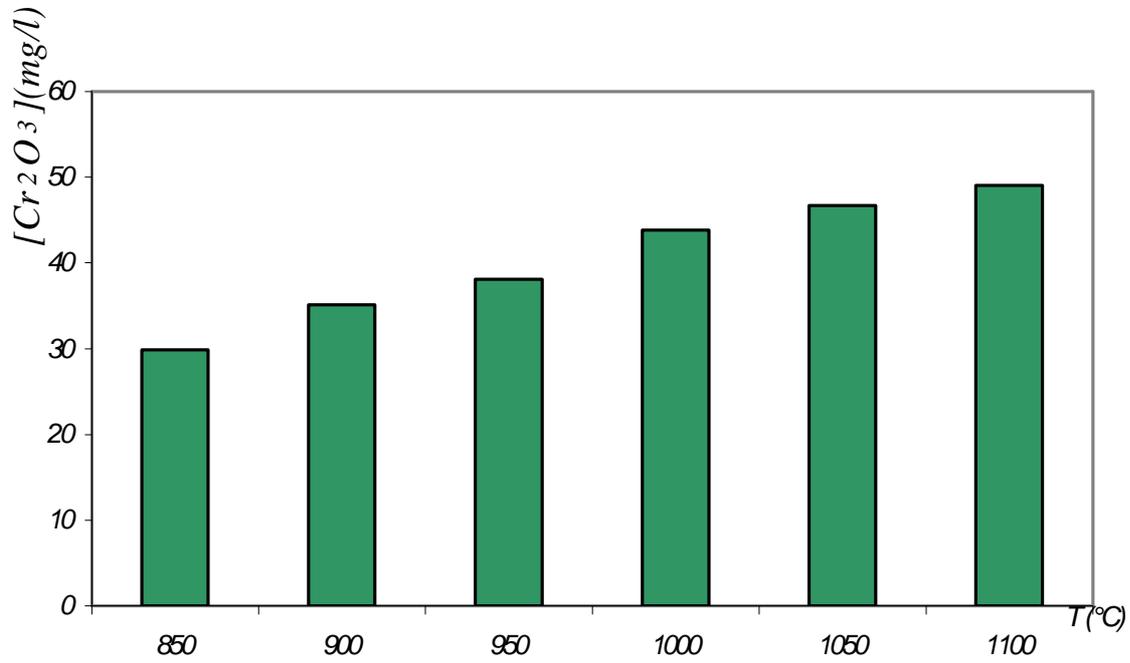
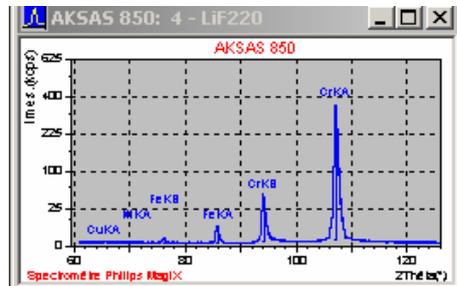
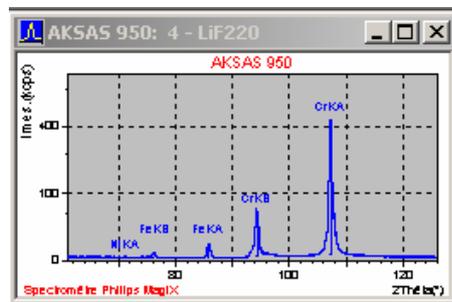


Figure N° 7 : Taux de Cr_2O_3 en fonction du température d'incinération

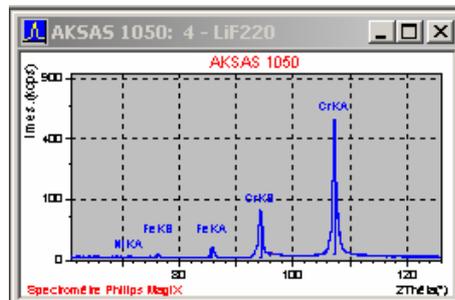
Figure N° 8 : Spectres (EDX) de chrome contenue dans la cendre en fonction de la température d'incinération (850°C, 950°C, 1050°C).



(a)



(b)



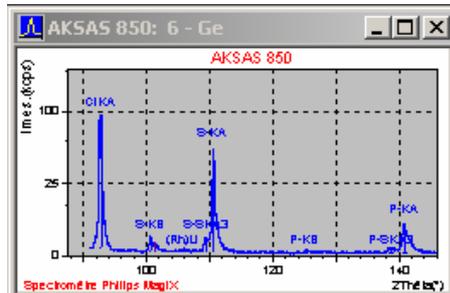
(c)

(a) : Spectre de chrome à 850 °C.

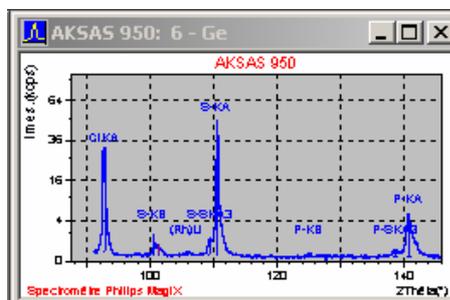
(b) : Spectre de chrome à 950 °C.

(c) : Spectre de chrome à 1050 °C.

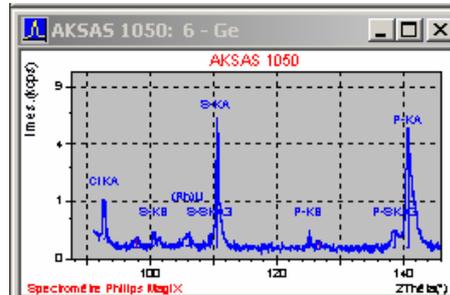
Figure N° 9 : Spectres (EDX) du chlore contenue dans la cendre en fonction de la température d'incinération (850°C, 950°C, 1050°C).



(a)



(b)



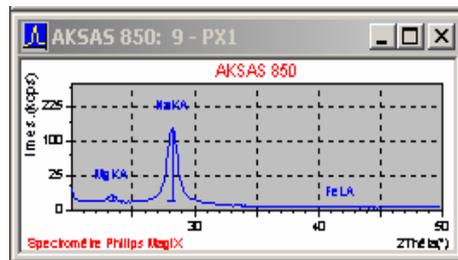
(c)

(a) : Spectre de chrome à 850 °C.

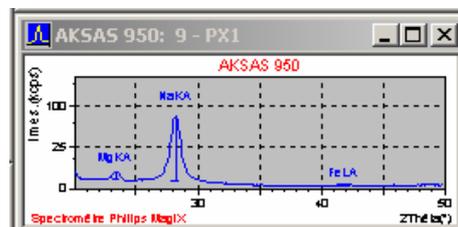
(b) : Spectre de chrome à 950 °C.

(c) : Spectre de chrome à 1050 °C.

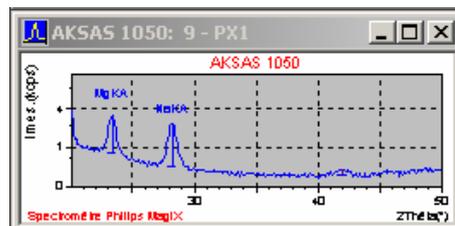
Figure N° 10 : Spectres (EDX) du sodium contenue dans la cendre en fonction de la température d'incinération (850°C, 950°C, 1050°C).



(a)



(b)



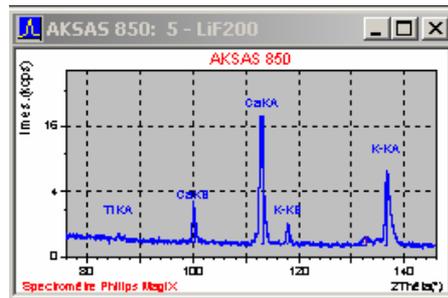
(c)

(a) : Spectre de chrome à 850 °C.

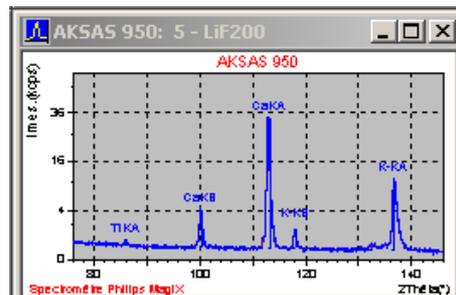
(b) : Spectre de chrome à 950 °C.

(c) : Spectre de chrome à 1050 °C.

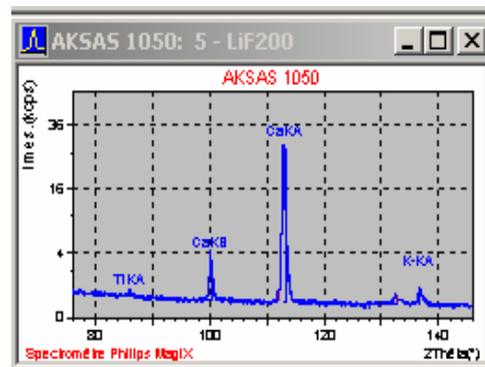
Figure N° 10 : Spectres (EDX) du sodium contenue dans la cendre en fonction de la température d'incinération (850°C, 950°C, 1050°C).



(a)



(b)



(c)

(a) : Spectre de chrome à 850 °C.

(b) : Spectre de chrome à 950 °C.

(c) : Spectre de chrome à 1050 °C.

VI.5. Effet du temps d'incinération sur la composition de cendre

La composition de la cendre obtenue par l'incinération des déchets tannés pendant une heure et deux heures de temps sous température de 950 °C, est mise en évidence (voire figure n° 12), à savoir : après une heure d'incinération, le pique d'oxyde de chrome (Cr₂O₃) diminue et le pique de chromate de sodium (Na₂CrO₄) apparaît. Ce phénomène s'explique par la transformation de la forme du chrome du Cr (+3) vers le Cr(+6), suivant la réaction suivante :



VI.6. Effet de la température d'incinération sur la morphologie de la cendre.

les figures 1A, 1B et 1C présentent les photographies de la cendre obtenue par l'incinération des déchets tannés à différentes températures, par microscopie électronique à balayage JOEL 200 CX (B . E . M) (Laboratoire IAP de Boumerdes). Ces photographies mettent en évidence un matériau angulaire ressemblant à des scories. Il s'agit de particules poreuses avec des vésicules. Cela implique donc des surfaces spécifiques importantes pour du matériau granulaire. Cette surface spécifique importante implique donc une surface de réaction importante lors des différents tests d'extraction par différents solvants.

L'apparition des particules poreuses avec les vésicules devient plus remarquable avec l'augmentation de la température d'incinération [143].

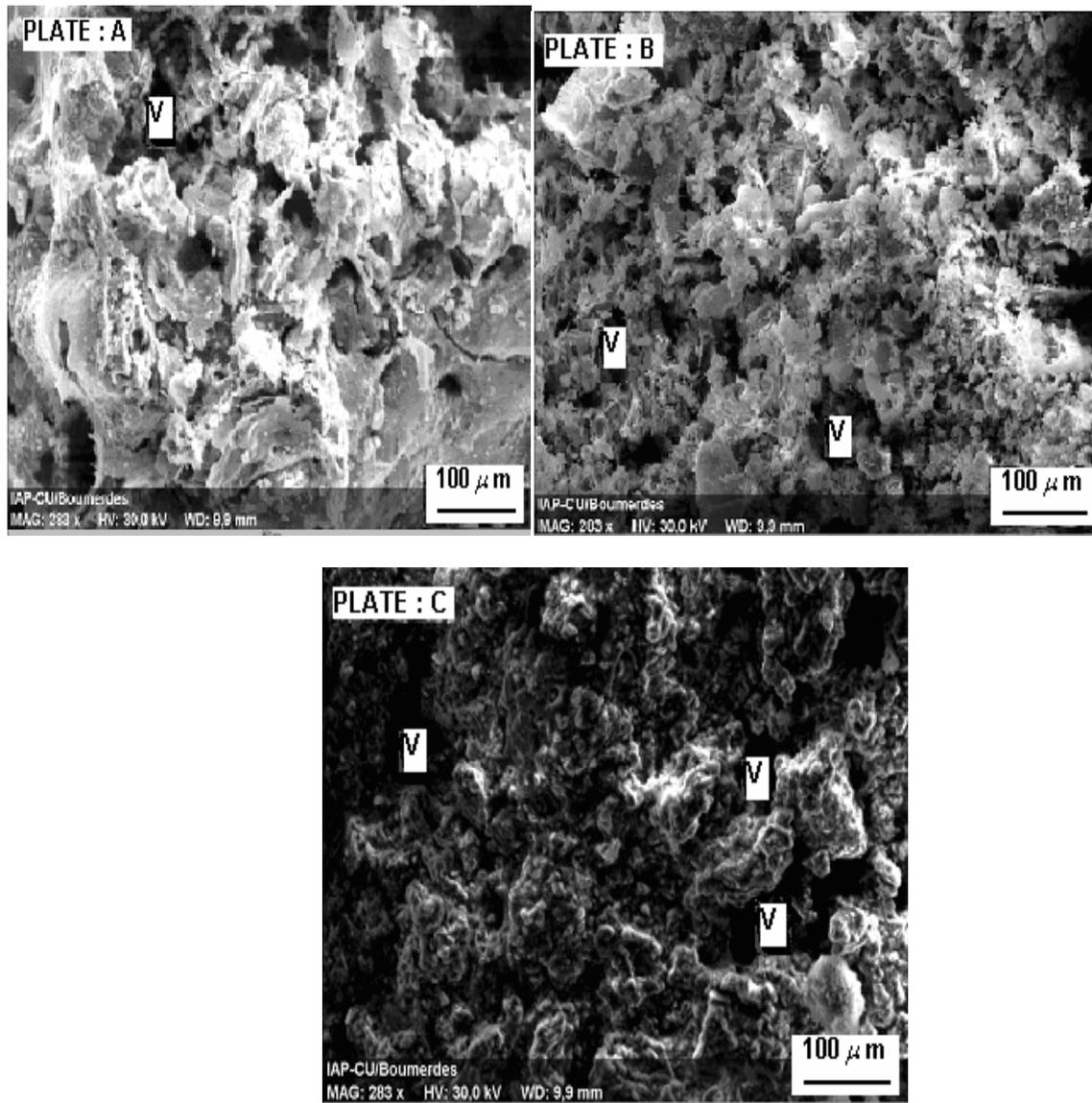


Figure N° 12 : Photographie au microscope électronique à balayage, d'une cendre obtenue de l'incinération des déchets tannés à différentes températures (V = Vaisseaux)

PLATE A : Température d'incinération = 850 °C ;

PLATE B : Température d'incinération = 950 °C ;

PLATE C : Température d'incinération = 1050 °C.

VI. 7. Détermination du chrome (+3) et chrome(+6) contenu dans la cendre en fonction de la température d'incinération des déchets tannés.

La quantité du chrome totale et du chrome (+6) contenue dans la cendre des déchets tannés à différentes températures est mise en évidence dans le tableau suivant :

Température d'incinération °C	Q (mg/g) (a)	Cr (VI) (mg/g) (b)	% Cr(VI) (c)	Cr (III) (mg/g) (d)	% Cr (III) (e)
850	170	52.7	31	117.3	69
950	182	5.09	28	131	72
1050	200	44	22	156	78
1150	213.5	42.6	19.9	188.9	81.5

Tableau. N° 16 : Détermination du chrome contenu dans la cendre en fonction du température d'incinération des déchets tannés

(a) : Quantité du chrome contenue dans un gramme de cendre ;

(b) : Quantité du chrome (VI) contenue dans un gramme de cendre ;

(c) : Taux du chrome (VI) dans la cendre ;

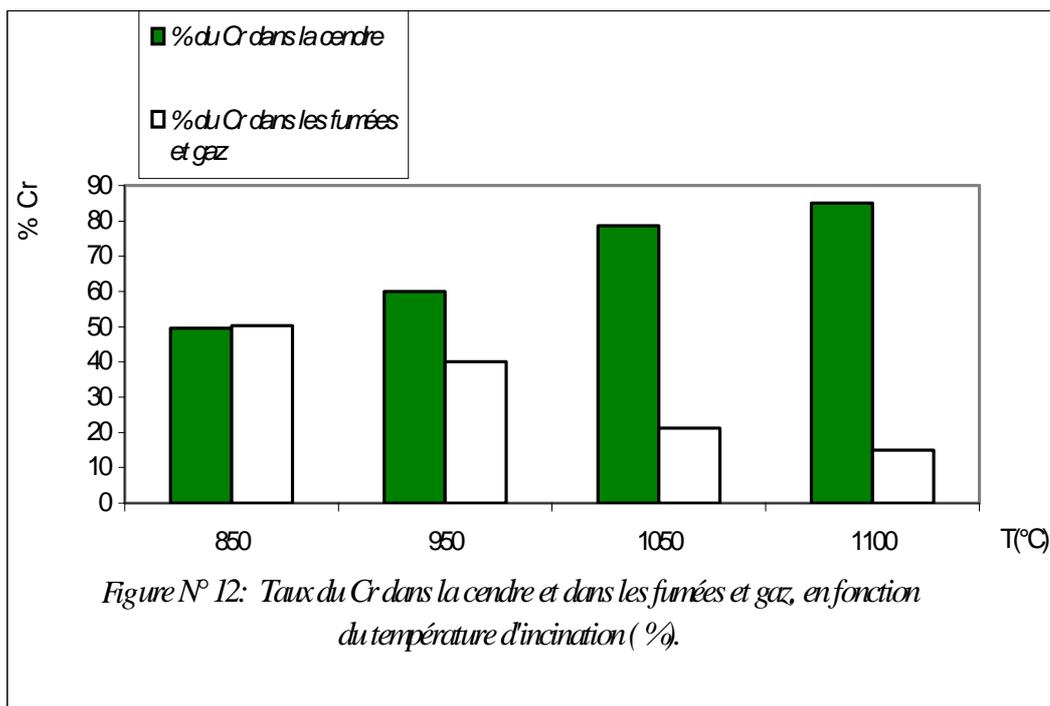
(d) : Quantité du chrome (III) contenue dans un gramme de cendre ;

(e) : Taux du chrome (III) dans la cendre.

VI.8. Interprétation et discussion

La figure ci-dessous représente simultanément la qualité du chrome dans la cendre et dans les fumées et gaz, obtenue à différentes températures d'incinération. la quantité du chrome qui se trouve dans la fumée et dans le gaz est déduite par la différence entre la quantité du chrome dans les déchets tannés (avant incinération) et la quantité du chrome contenue dans la cendre (voire tableau).

La quantité du chrome (VI) contenu dans la cendre est déterminée par l'utilisation de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$, en excès, afin de s'assurer de la précipitation totale du chrome (III) et par dosage par absorption atomique, nous avons déterminé la concentration du chrome (VI). D'après les résultats expérimentaux, le chrome se trouve volatilisé dans les fumées et dans le gaz sous forme de CrO_2Cl_2 pour des basses températures (850 °C), plutôt en grande quantité dans la cendre pour la température de 1100 °C. Ce phénomène est dû probablement à l'existence du chlore dans les déchets tannés qui perturbe la formation du métal chrome.



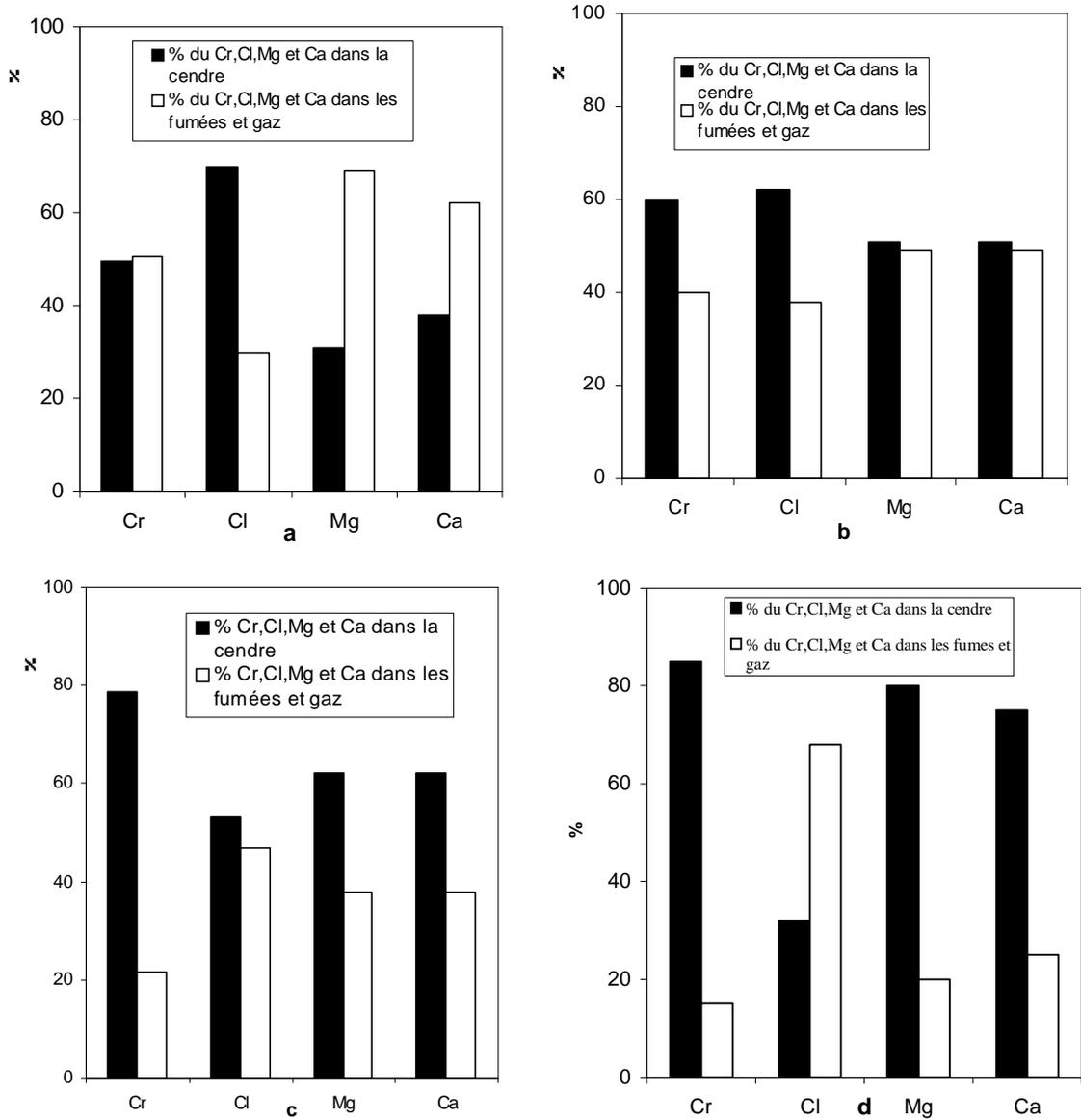


Figure N° 14 : Taux de Chrome, Chlore, Magnésium et Calcium contenus dans la cendre, volatilisé ou émis dans le gaz obtenue par différentes températures d'incinération des déchets tannés.

(a) : Température d'incinération = 850°C ;

(b) : Température d'incinération = 950°C ;

(c) : Température d'incinération = 1050°C ;

(d) : Température d'incinération = 1150°C.

Les essais d'augmentation des températures d'incinération tableau (15) montrent que le taux d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) dans les cendres augmente avec la température d'incinération. Ces résultats, nous amènent à déduire l'existence d'une quantité du chrome, évaporée dans les fumées à basses températures, faute d'une mauvaise combustion des déchets (combustion incomplète) ou adsorbé sur les imbrûlés. Ces deniers, dont la teneur diminue, au fur et à mesure que la température augmente.

Les taux de Cr_2O_3 obtenus sont de 29,907 % et 49,019 % respectivement pour les températures de 850 °C et 1100 °C.

Les analyses par diffraction RX (Laboratoire Génie des Matériaux, Université de Boumerdes) de la cendre brute du déchet solide du cuir :dérayure, mettent en évidence les phases minérales suivantes :

Les éléments majeurs présents dans la cendre brute sont :

- le sodium, exprimé par l'oxyde de sodium (38,381 % et 27,550 % successivement pour les températures 850 °C et 1100 °C ;
- le chlore, 17,707 % et 3,924 % pour les températures de 850 °C et 1100 °C ;
- le chrome, exprimé en oxyde de chrome (Cr_2O_3) (29,907 % et 49,019 %) successivement pour les températures (850 °C et 1100 °C).

Les taux élevés de sodium et du chlore, présentes dans la cendre d'incinération des dérayures provient des opérations antérieures de transformation des peaux en cuirs:

- de conservation des peaux par l'utilisation de chlorure de sodium (NaCl) et des opérations de rivière tels que l'épilage-pelanage (Na_2S), ainsi que celles de neutralisation (NaOH , HCl , NH_4Cl)

La quantité convenablement considérée du chrome provient principalement de l'opération de tannage (élément principal dans cette opération).

Pour déterminer la mobilité et la répartition du chrome dans les déchets tannés, nous avons préféré d'appliquer sommairement le protocole de Tessier et al.

VII.1. Protocole de Tessier

Pour l'extraction du chrome, nous avons mis en œuvre le protocole de Tessier, car il est utilisé avec quelques nuances, dans la majorité des publications récentes traitant d'extractions séquentielles sur des résidus d'incinération. Il favorise la comparaison des résultats.

Les fractions, généralement sélectionnées pour déterminer la spéciation du chrome ainsi que les réactifs utilisés à cette fin, sont présentées dans ce qui suit :

VII.1. 1. Fraction échangeable

Elle se résume dans l'existence d'un mécanisme d'adsorption des métaux. La variation dans la composition ionique de l'eau peut influencer sur les processus de cet échange [144].

En effet, la libération des métaux faiblement liés par des liaisons électrostatiques est favorisée par échange ionique avec des cations tels que : Cr^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , . Pour extraire la fraction échangeable, l'acétate de sodium (1M, PH 8.2) ou le chlorure de magnésium (1M, PH 7.0) sont parfois utilisés.

VII.1. 2. Fraction liée aux carbonates

Des concentrations significatives de métaux peuvent être associées avec les carbonates, cette fraction est sensible aux variations de PH [144].

Pour extraire les métaux liés à cette fraction, l'acétate de sodium (1M, PH 5.0 ajusté par de l'acide acétique) est utilisé [145]. Ce réactif solubilise les carbonates et libère les métaux, tout en préservant la matière organique.

L'importance de la durée d'extraction est soulignée pour éviter l'attaque des métaux liés aux oxydes Fe-Mn.

VII.1. 3. Fraction liée aux oxydes Fe-Mn

Ces oxydes possèdent un pouvoir adsorbant très marqué pour les métaux. Les complexes métalliques d'adsorption sont instables thermo dynamiquement sous des anaérobies, c'est la raison pour laquelle la fraction retenant ces métaux est parfois désignée phase modérément réductible. Le chlorhydrate d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) en milieu acétique et la dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) à PH acide (PH= 2) ont été expérimentés. Le premier réactif a été retenu car la dithionite de sodium s'est avérée moins performante, à cause de la précipitation du métal extrait et de la nécessité de purifier le réactif. La durée d'extraction doit être inférieure à six heure, sous peine de dissoudre les métaux présents dans les fractions suivantes [146].

VII.1. 4. Fraction liée à la matière organique

Les métaux peuvent être aussi liés à la matière organique. Dans un environnement oxydant, cette dernière est détruite et libère les métaux retenus. L'emploi de l'acétate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) évite la ré adsorption des métaux libérés sur des fractions non altérées [147]. Concernant le protocole de Tessier, l'emploi de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30% v/v) en milieu acide (HNO_3 , PH \approx 2) a été retenu suivi de l'ajout d'acétate d'ammonium [145]. Un chauffage est préconisé dans cette étape.

VII.1. 5. Fraction résiduelle

Après libération des métaux dans les quatre fractions précédentes, le solide résiduel peut contenir, encore, des métaux traces. Ces derniers ne sont mobilisables en solution. Leur libération exige une procédure de minéralisation. Cette dernière peut s'opérer digestion acide : HF/ HNO_3 ou HF/ HClO_4 [148].

Les acides perchlorique et fluorhydrique ont été utilisé par Tessier et al, en raison du rôle oxydant du premier et de la libération des métaux par le second.

Ce protocole utilise pour 1 g de déchets (dérayure), s'inscrit dans cinq fractions résumées dans le tableau N°18.

Fraction I (F1) : métaux liés ou mobilisés par sorption – désorption.

Fraction II (F2) : métaux mobilisés en conditions acides.

Fraction III (F3) :métaux mobilisés en conditions réductrices.

Faction IIII (F4) : métaux mobilisés en conditions oxydantes.

Fraction V (F5) :métaux mobilisés par destruction de la matrice.

<i>Fraction</i>	<i>Conditions d'extraction</i>	<i>Réactifs</i>	<i>Température</i>	<i>Temps d'extraction</i>	<i>Mode d'agitation</i>	<i>PH observé</i>
<i>F1</i>	<i>Sorption désorption</i>	<i>25 ml MgCl₂ 1M</i>	<i>ambiante</i>	<i>1h 30</i>	<i>Continue</i>	<i>8 - 9</i>
<i>F2</i>	<i>Conditions acides</i>	<i>25 ml de CH₃COONa PH=5 avec CH₃COOH</i>	<i>ambiante</i>	<i>5 h</i>	<i>Continue</i>	<i>5,0 - 5,1</i>
<i>F3</i>	<i>Conditions réductrices</i>	<i>50mlNH₂OH-HCl 0,04M dans CH₃COOH 25% (v/v)</i>	<i>95°C</i>	<i>3 h</i>	<i>Occasionnelle</i>	<i>2,1 - 2,6</i>
<i>F4</i>	<i>Condition oxydante</i>	<i>20ml H₂O₂ (30%) 12,5ml de CH₃COONH₄ 3,2M</i>	<i>- 85°C - ambiante</i>	<i>- 3 h - 30 min</i>	<i>Occasionnelle</i>	<i>6,1 - 6,7</i>
<i>F5</i>	<i>Dissolution de la matrice</i>	<i>Eau régale 1/3 de HNO₃ conc 2/3 de HCl conc</i>	<i>- ambiante - 70 °C - 105 °C</i>	<i>- 12 h - 30 min - 3 h</i>	<i>Occasionnelle</i>	<i>< 0</i>

Tableau N° 18 : résumé du protocole d'extraction séquentielle utilisée

VII. 2. Extraction du chrome contenu dans les cendres par protocole de Tessier
(en fonction du température d'incinération)

l'extraction est réalisée dans des béchers en Téflon. L'agitation, quand elle est continue, se fait avec un agitateur magnétique et un barreau aimanté. Le chauffage, quand il y a lieu, est réalisé dans un bain de sable. Après chaque phase d'extraction, la fraction est filtrée sur filtre plan de porosité 0,45 μ m, puis le résidu subira à la même fraction. La concentration du chrome dans les extraits est déterminée par une analyse des traces des métaux (absorption atomique), et les résultats sont mis en évidence dans les tableaux ci-après.

VII. 2. 1. Extraction du chrome par la première fraction du protocole de Tessier

Cette fraction consiste à mettre en contact 1g de cendre (résidu d'incinération des déchets tannés) avec 25 ml de chlorure de magnésium ($MgCl_2$ 1M), à température ambiante, sous agitation continue pendant 1h30.

<i>Température</i>	<i>850</i>	<i>900</i>	<i>950</i>	<i>1000</i>	<i>1050</i>	<i>1100</i>
<i>Concentration du chrome (mg/l)</i>	<i>166,66</i>	<i>214,28</i>	<i>261,90</i>	<i>404,76</i>	<i>500,01</i>	<i>752,38</i>
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	<i>08,33</i>	<i>10,71</i>	<i>13,09</i>	<i>20,24</i>	<i>25,00</i>	<i>37,61</i>
<i>% Cr (+6)</i>	<i>57,14</i>	<i>22,22</i>	<i>63,63</i>	<i>76,47</i>	<i>85,71</i>	<i>92,50</i>
<i>% Cr (+3)</i>	<i>42,86</i>	<i>77,78</i>	<i>36,37</i>	<i>23,53</i>	<i>14,29</i>	<i>07,50</i>

Tableau N° 19 : Concentration et forme du chrome extrait de la cendre par la Première fraction en fonction de la température.

VII.2. 1. a. Extraction du chrome par la première fraction, du premier résidu d'incinération, en fonction de la température d'incinération.

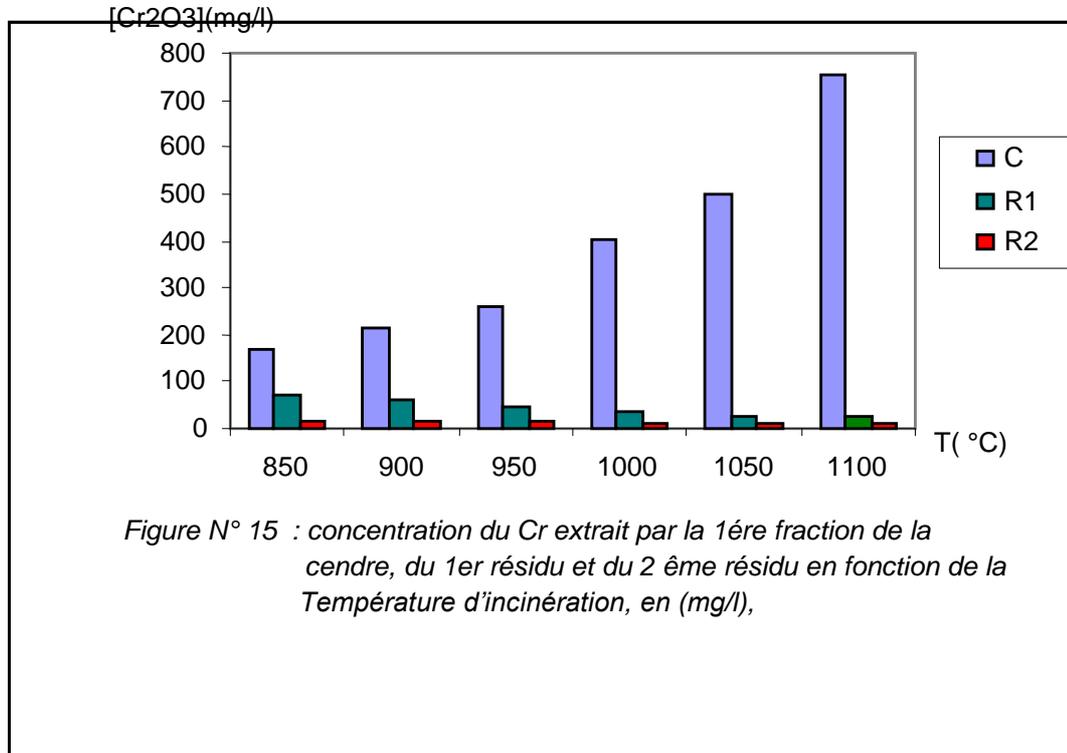
<i>Température</i>	850	900	950	1000	1050	1100
<i>Concentration du chrome (mg/l)</i>	73,80	61,90	45,23	35,71	23,80	23,80
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	03,69	03,09	02,26	01,78	01,19	01,19
<i>% Cr (+6)</i>	70,20	69,87	52,39	29,34	23,99	24,46
<i>% Cr (+3)</i>	29,80	30,13	47,61	75,66	76,01	75,54

Tableau N° 20 : Concentration et forme du chrome extrait du premier résidu
Par la première fraction en fonction de la température.

VII.2.1.b. Extraction du chrome par la première fraction (F1), du deuxième résidu d'incinération, en fonction de la température d'incinération.

<i>Température</i>	850	900	950	1000	1050	1100
<i>Concentration du chrome (mg/l)</i>	17,06	17,04	14,62	12,26	09,81	09,35
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	0,85	0,85	0,73	0,61	0,49	0,47
<i>% Cr (+6)</i>	38,17	29,36	15,29	35,17	20,69	17,93
<i>% Cr (+3)</i>	61,83	70,64	84,71	64,83	79,31	82,07

Tableau N° 21 : Concentration et forme du chrome extrait du deuxième résidu Par la première fraction en fonction de la température.



VII.2.2. Extraction du chrome par la deuxième fraction (F2), de la cendre d'incinération, en fonction de la température d'incinération.

Cette fraction consiste à mettre en contact 1g de cendre (résidu d'incinération des déchets tannés) avec 25 ml d'acétate de sodium (CH_3COONa) 1M, à température ambiante, sous agitation continue pendant 5h ; le PH est ajusté à 5 avec de l'acide acétique (CH_3COOH).

Température	850	900	950	1000	1050	1100
Concentration du chrome (mg/l)	917,13	924,06	934,28	947,10	961,58	981,91
Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)	45,85	46,20	46,71	47,35	48,07	49,09
% Cr (+6)	31,61	28,19	34,82	51,23	17,94	10,89
% Cr (+3)	68,39	71,81	65,18	48,77	82,06	89,11

Tableau N° 22 : Concentration et forme du chrome extrait de la cendre par la deuxième fraction en fonction de la température.

VII.2. 2. a. Extraction du chrome par la deuxième fraction (F2), du premier résidu d'incinération, en fonction de la température d'incinération.

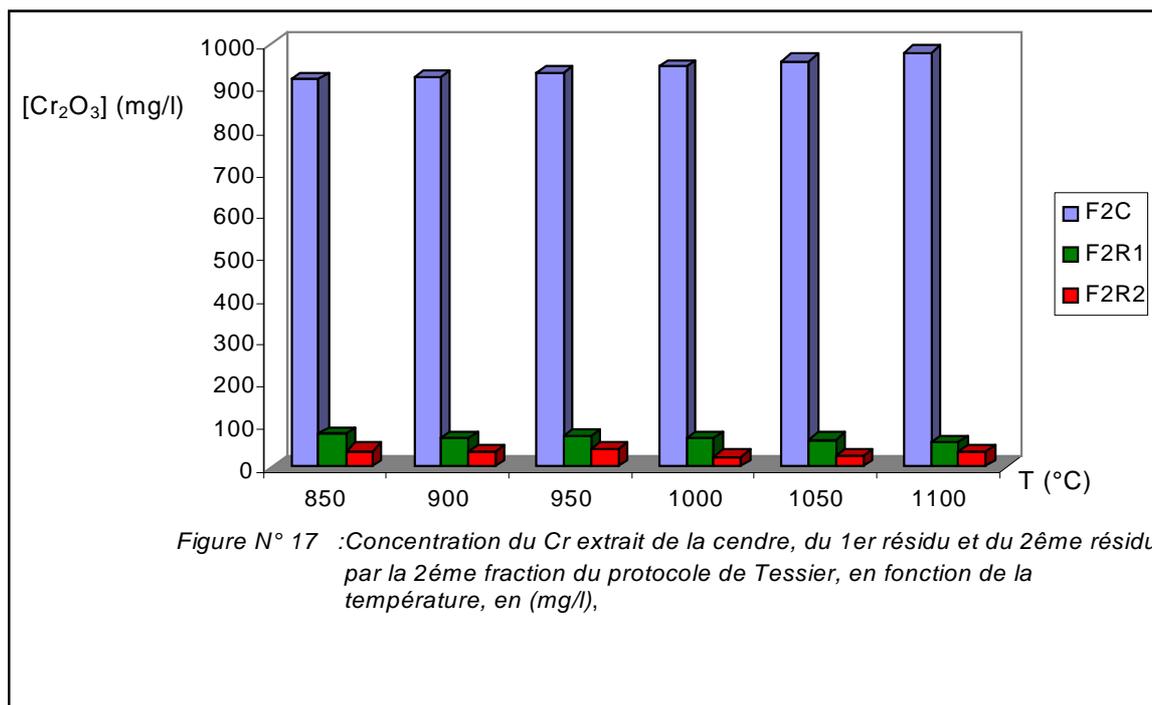
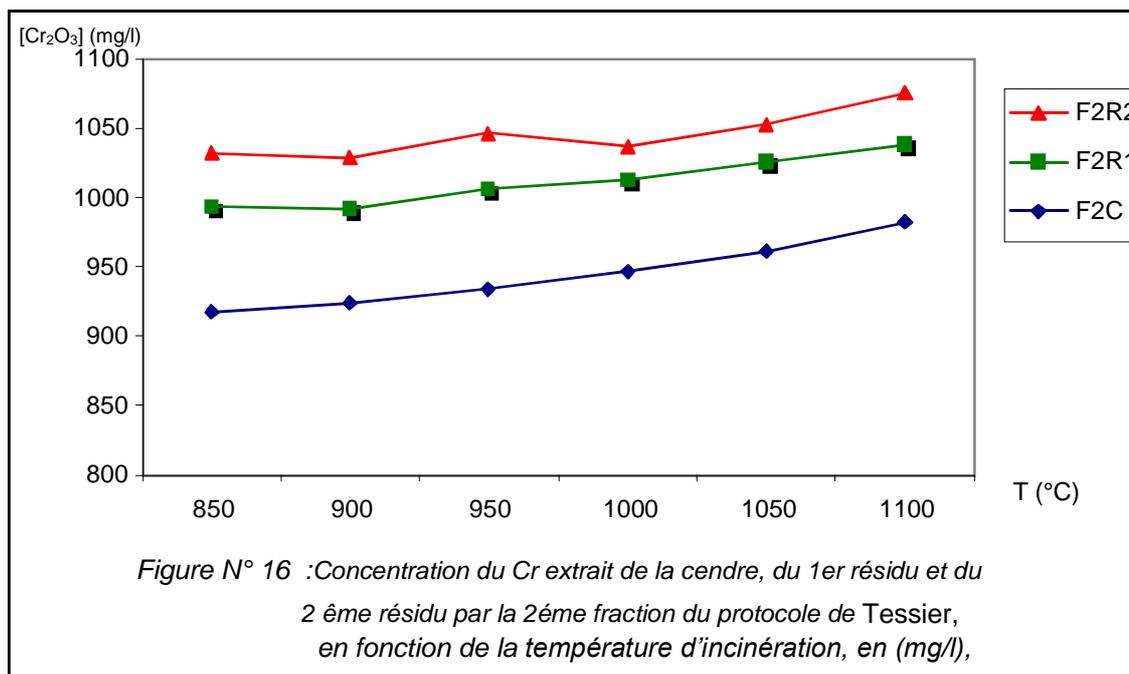
<i>Température</i>	850	900	950	1000	1050	1100
<i>Concentration du chrome (mg/l)</i>	76,19	67,83	72,04	66,15	63,63	57,19
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	03,80	03,39	03,60	03,30	03,18	02,85
<i>% Cr (+6)</i>	68,63	55,04	51,91	43,18	36,15	24,16
<i>% Cr (+3)</i>	31,37	44,96	48,09	56,82	63,85	75,84

Tableau N° 23 : Concentration et forme du chrome extrait du premier résidu par la deuxième fraction en fonction de la température d'incinération.

VII.2. 2.b. Extraction du chrome par la deuxième fraction (F2), du deuxième résidu en fonction de la température d'incinération.

<i>Température</i>	<i>850</i>	<i>900</i>	<i>950</i>	<i>1000</i>	<i>1050</i>	<i>1100</i>
<i>Concentration du chrome (mg/l)</i>	<i>39,14</i>	<i>37,27</i>	<i>40,11</i>	<i>23,06</i>	<i>27,40</i>	<i>36,56</i>
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	<i>01,95</i>	<i>01,86</i>	<i>02,00</i>	<i>01,15</i>	<i>01,37</i>	<i>01,82</i>
<i>% Cr (+6)</i>	<i>76,18</i>	<i>73,09</i>	<i>66,64</i>	<i>59,01</i>	<i>65,13</i>	<i>46,17</i>
<i>% Cr (+3)</i>	<i>23,82</i>	<i>26,91</i>	<i>33,36</i>	<i>40,99</i>	<i>34,87</i>	<i>53,83</i>

Tableau N° 24 : Concentration et forme du chrome extrait du deuxième résidu par la deuxième fraction en fonction de la température d'incinération.



VII.2. 3 .Extraction du chrome par la troisième fraction (F3), de la cendre d'incinération, en fonction de la température d'incinération.

Cette fraction consiste à mettre en contact 1g de cendre (résidu d'incinération des déchets tannés) avec 25 ml d'hydroxylamine chlorhydrique ($\text{NH}_2\text{OH-HCl}$) 0,04 M dans un milieu acétate (CH_3COOH 25%, à la température de 95°C, sous agitation occasionnelle pendant 3h.

Température	850	900	950	1000	1050	1100
Concentration du chrome (mg/l)	307,03	413,37	590,00	648,37	817,21	930,95
Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)	15,35	20,66	29,5	32,41	40,86	46,54
% Cr (+6)	88,18	84,31	81,98	73,06	68,58	67,36
% Cr (+3)	11,82	15,69	18,02	26,94	31,42	32,64

Tableau N° 24 : Concentration et forme du chrome extrait de la cendre par la troisième fraction en fonction de la température d'incinération.

VII.2. 3. a .Extraction du chrome par la troisième fraction, du premier résidu en fonction de la température d'incinération.

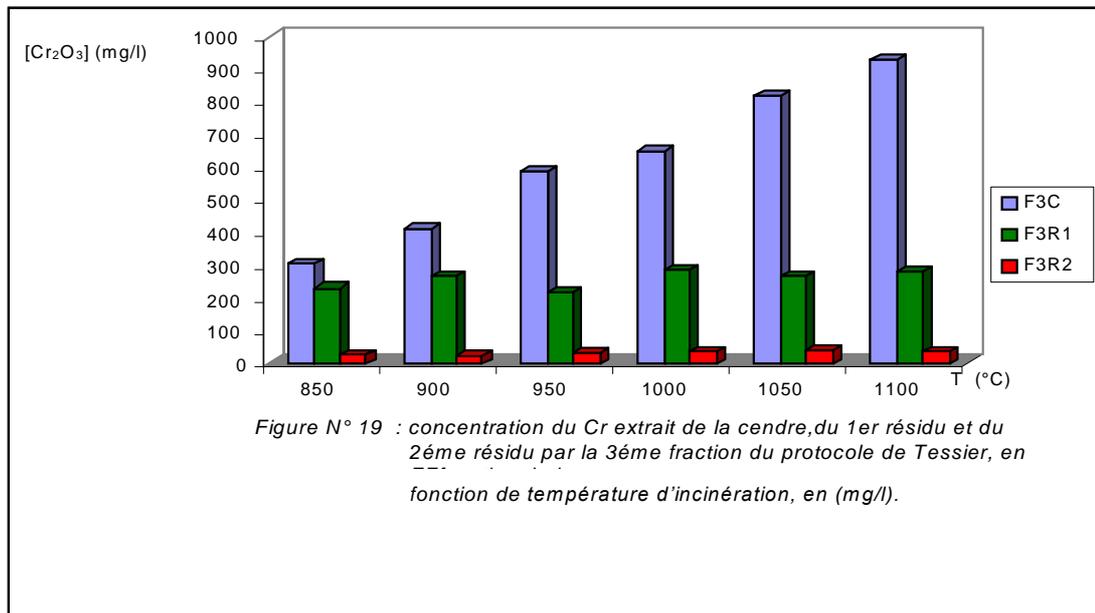
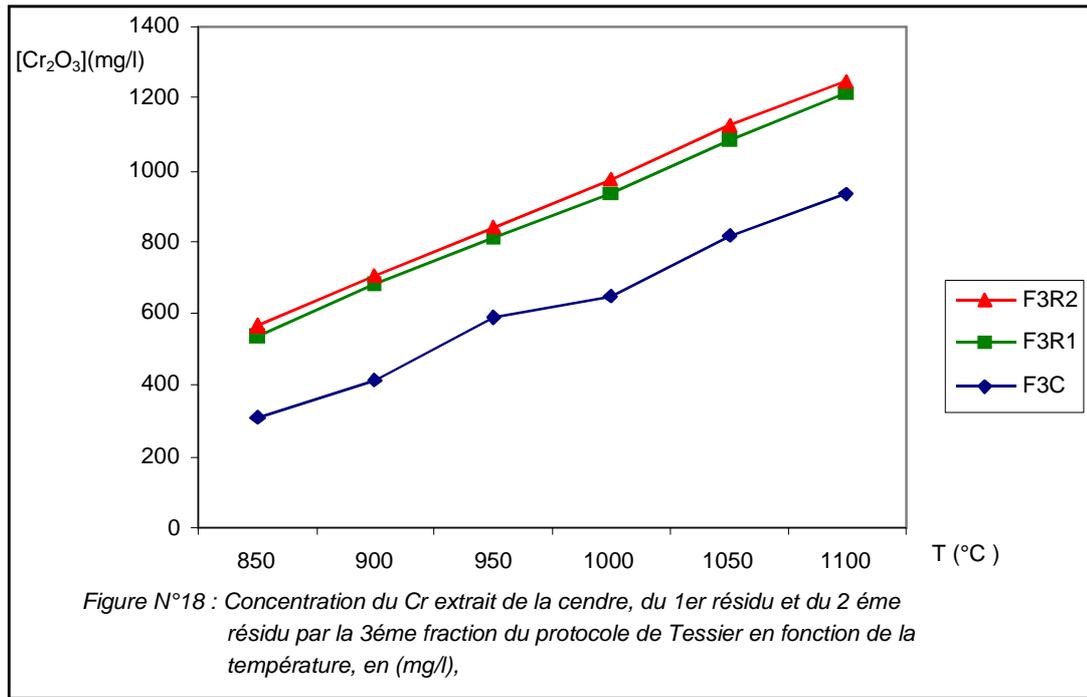
<i>Température</i>	850	900	950	1000	1050	1100
<i>Concentration du chrome (mg/l</i>	231,07	267,26	218,57	286,50	269,14	281,29
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	11 ;55	13,36	10,92	14,32	13,48	14 ,06
<i>% Cr (+6)</i>	82,26	58,84	63,25	62,09	65,32	61,05
<i>% Cr (+3)</i>	17,74	41,16	36,75	37,91	34,68	38,95

Tableau N° 25 : Concentration et forme du chrome extrait du premier résidu par la troisième fraction en fonction de la température.

VII.2. 3. b .Extraction du chrome par la troisième fraction, du deuxième résidu en fonction de la température d'incinération.

<i>Température</i>	850	900	950	1000	1050	1100
<i>Concentration du chrome (mg/l)</i>	28,05	24,76	31,55	37,13	41,02	36,49
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	1,40	1,28	1,58	1,86	2,05	1,82
<i>% Cr (+6)</i>	81,07	69,74	63,23	84,27	74,65	76,26
<i>% Cr (+3)</i>	18,93	30,26	36,77	15,73	25,35	23,74

Tableau N° 26 : Concentration et forme du chrome extrait du deuxième résidu par la troisième fraction en fonction de la température.



VII.2. 4 .Extraction du chrome par la quatrième fraction (F4) , de la cendre d'incinération, en fonction de la température d'incinération.

Cette fraction consiste à mettre en contact 1g de cendre (résidu d'incinération des déchets tannés) avec 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 30%, à la température de 85°C, sous agitation occasionnelle pendant 3h ; puis ajout de 12,5 ml d'acétate d'ammonium (CH_3COONH_4) 3,2 M. L'ensemble est ramené à 17,5ml avec de l'eau à température ambiante (phase de refroidissement), sous agitation occasionnelle pendant 30 min.

Température	850	900	950	1000	1050	1100
Concentration du chrome (mg/l)	171,23	296,21	370,93	581,06	640,11	714,28
Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)	8,56	14,81	18,54	29,05	32,00	35,71
% Cr (+6)	56,47	69,42	68,57	69,84	63,05	73,56
% Cr (+3)	43,53	30,58	31,43	30,16	36,95	26,44

Tableau N° 27 : Concentration et forme du chrome extrait de la cendre par la quatrième fraction en fonction de la température.

VII.2. 4 .a. Extraction du chrome par la quatrième fraction (F4), du premier résidu, en fonction de la température d'incinération.

<i>Température</i>	<i>850</i>	<i>900</i>	<i>950</i>	<i>1000</i>	<i>1050</i>	<i>1100</i>
<i>Concentration du chrome (mg/l)</i>	<i>110,56</i>	<i>153,65</i>	<i>186,62</i>	<i>194,23</i>	<i>214,95</i>	<i>296,31</i>
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	<i>5,52</i>	<i>7,68</i>	<i>9,33</i>	<i>9,71</i>	<i>10,74</i>	<i>14,81</i>
<i>% Cr (+6)</i>	<i>63,06</i>	<i>85,26</i>	<i>76,06</i>	<i>65,45</i>	<i>79,23</i>	<i>80,09</i>
<i>% Cr (+3)</i>	<i>36,94</i>	<i>14,74</i>	<i>23,94</i>	<i>34,55</i>	<i>20,77</i>	<i>19,91</i>

Tableau N° 28 : Concentration et forme du chrome extrait du premier résidu par la quatrième fraction en fonction de la température.

VII.2. 4 .b. Extraction du chrome par la quatrième fraction (F4), du deuxième résidu, en fonction de la température d'incinération.

<i>Température</i>	<i>850</i>	<i>900</i>	<i>950</i>	<i>1000</i>	<i>1050</i>	<i>1100</i>
<i>Concentration du chrome (mg/l</i>	<i>81,26</i>	<i>86,69</i>	<i>91,23</i>	<i>97,65</i>	<i>100,02</i>	<i>117,63</i>
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	<i>4,06</i>	<i>4,33</i>	<i>4,56</i>	<i>4,88</i>	<i>5,00</i>	<i>5,88</i>
<i>% Cr (+6)</i>	<i>74,23</i>	<i>76,68</i>	<i>81,69</i>	<i>89,09</i>	<i>87,87</i>	<i>91,28</i>
<i>% Cr (+3)</i>	<i>25,77</i>	<i>23,32</i>	<i>18,31</i>	<i>10,91</i>	<i>12,13</i>	<i>8,72</i>

Tableau N° 29 : Concentration et forme du chrome extrait du deuxième résidu par la quatrième fraction en fonction de la température.

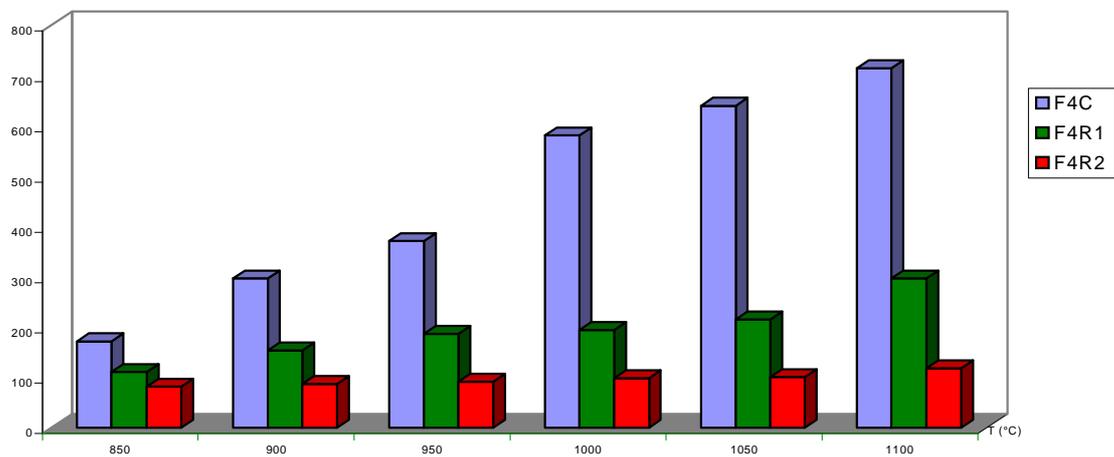


Figure N° 20 : concentration du Cr extrait de la cendre, du 1er résidu et du 2ème résidu par la 4ème fraction du protocole de Tessier, en (mg/l).

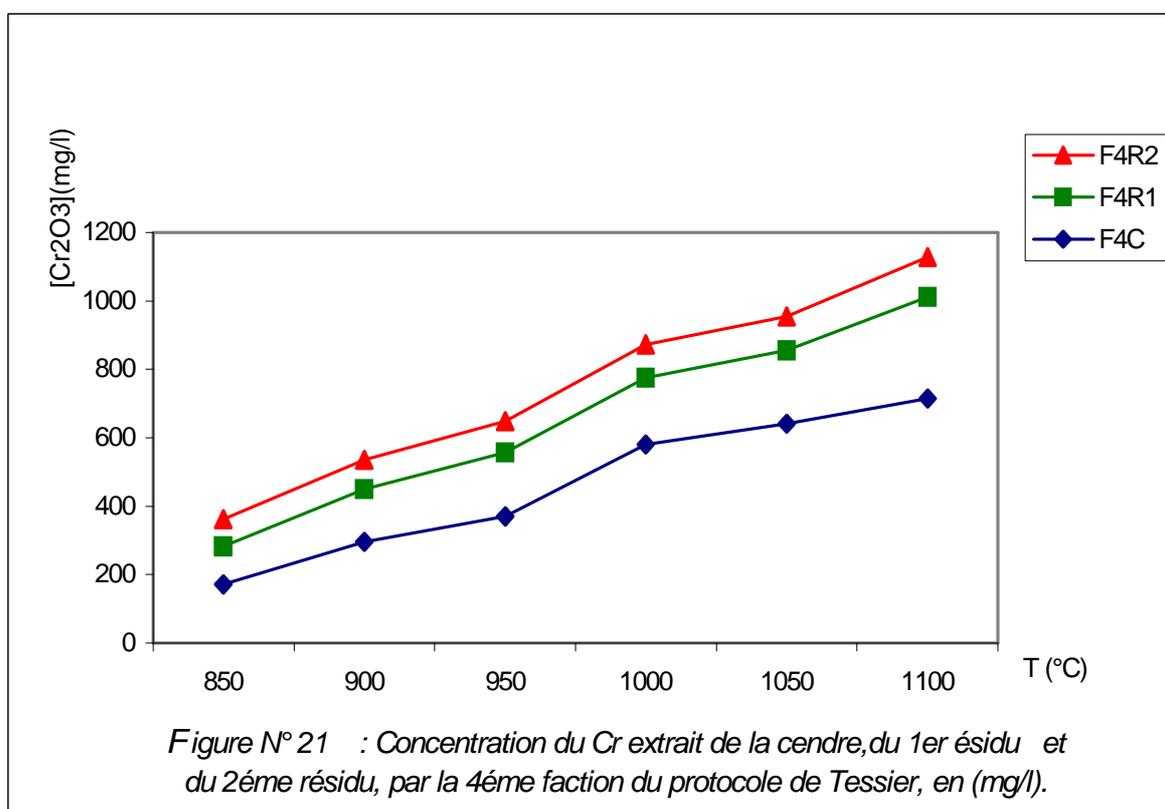


Figure N° 21 : Concentration du Cr extrait de la cendre, du 1er résidu et du 2ème résidu, par la 4ème fraction du protocole de Tessier, en (mg/l).

VII.2. 5 .Extraction du chrome par la cinquième fraction (F5), de la cendre d'incinération, en fonction de la température d'incinération.

Cette fraction consiste à mettre en contact 1g de cendre (résidu d'incinération des déchets tannés) avec 20 ml d'eau régale (1/3 HNO₃, 2/3 HCl) sous agitation continue à température ambiante pendant 12h (phase de contact). Le mélange est ensuite porté à 70 °C pendant 30 min sous agitation occasionnelle (phase préchauffage). Enfin, on chauffe à 105 °C sous agitation occasionnelle pendant 3h (phase de minéralisation).

Température	850	900	950	1000	1050	1100
Concentration du chrome (mg/l)	531,89	620,65	710,00	726,51	841,06	957,14
Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)	26,59	31,03	35,5	36,32	42,05	47,85
% Cr (+6)	89,42	75,75	73,86	87,69	72,86	66,66
% Cr (+3)	10,89	24,25	26,14	12,31	27,14	33,34

Tableau N° 29 : Concentration et forme du chrome extrait de la cendre par la cinquième fraction en fonction de la température d'incinération.

VII.2. 5.a .Extraction du chrome par la cinquième fraction (F5), du premier résidu en fonction de la température d'incinération.

<i>Température</i>	850	900	950	1000	1050	1100
<i>Concentration du chrome (mg/l)</i>	305,69	321,65	298,08	263,86	291,96	311,25
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	15,28	16,08	14,90	13,19	14,59	15,56
<i>% Cr (+6)</i>	55,96	63,54	71,42	69,32	68,88	52,01
<i>% Cr (+3)</i>	44,04	36,46	28,58	30,68	31,12	47,99

Tableau N° 30 : Concentration et forme du chrome extrait du premier résidu par la cinquième fraction en fonction de la température.

VII.2. 5.b.Extraction du chrome par la cinquième fraction (F5), du deuxième résidu, en fonction de la température d'incinération.

<i>Température</i>	850	900	950	1000	1050	1100
<i>Concentration du chrome (mg/l)</i>	102,36	113,69	118,43	123,72	136,64	143,65
<i>Quantité du chrome dans 1g de cendre (mg)</i>	5,11	5,68	5,92	6,19	6,83	7,18
<i>% Cr (+6)</i>	46,52	41,23	53,26	59,68	61,82	71,41
<i>% Cr (+3)</i>	53,48	58,77	46,74	40,32	38,18	28,59

Tableau N° 31 : Concentration et forme du chrome extrait du deuxième résidu par la cinquième fraction en fonction de la température.

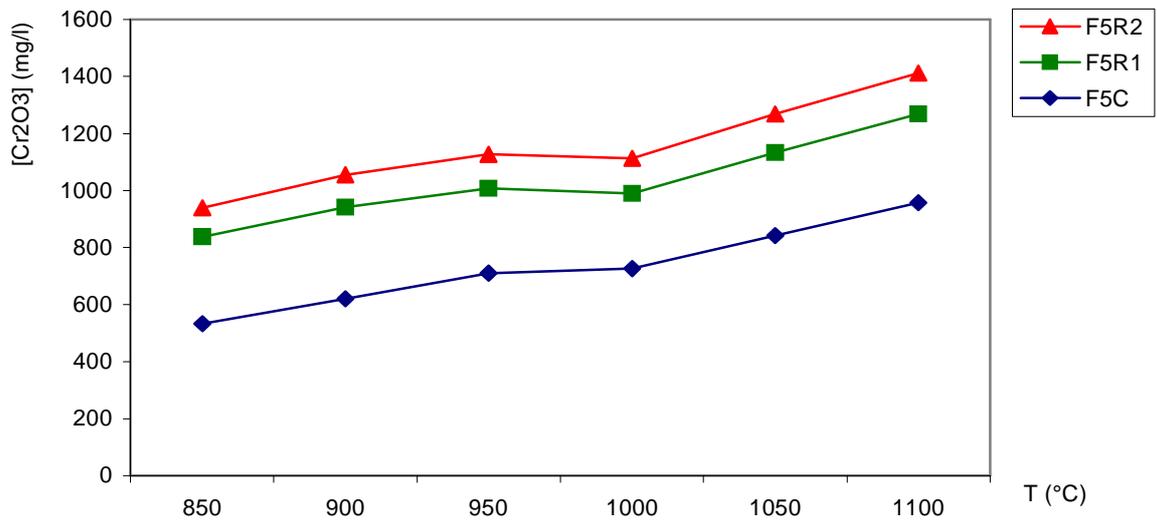


Figure N° 22: Concentration du Cr extrait de la cendre, du 1er résidu et 2ème résidu par la 5ème fraction de protocole de Tessier, en (mg/l).

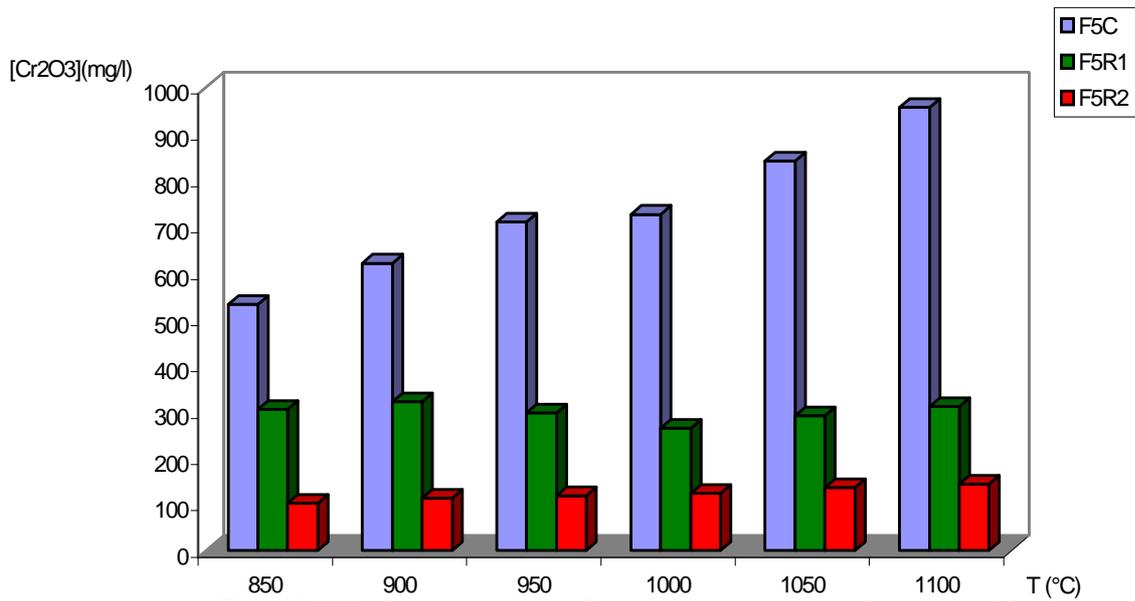


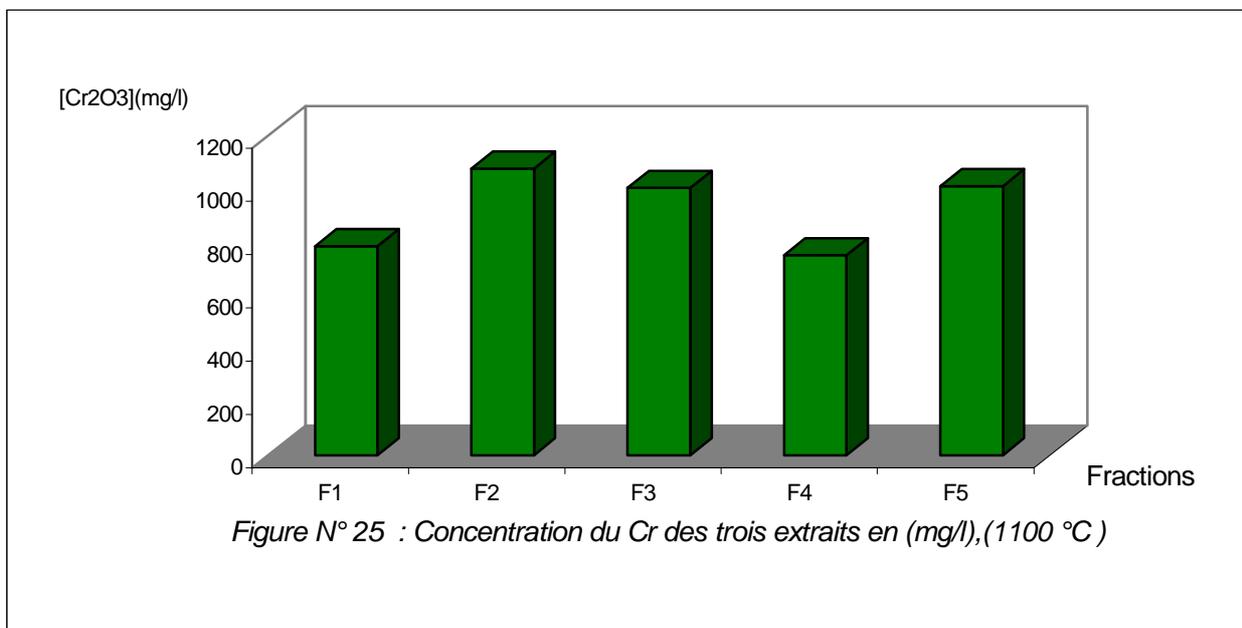
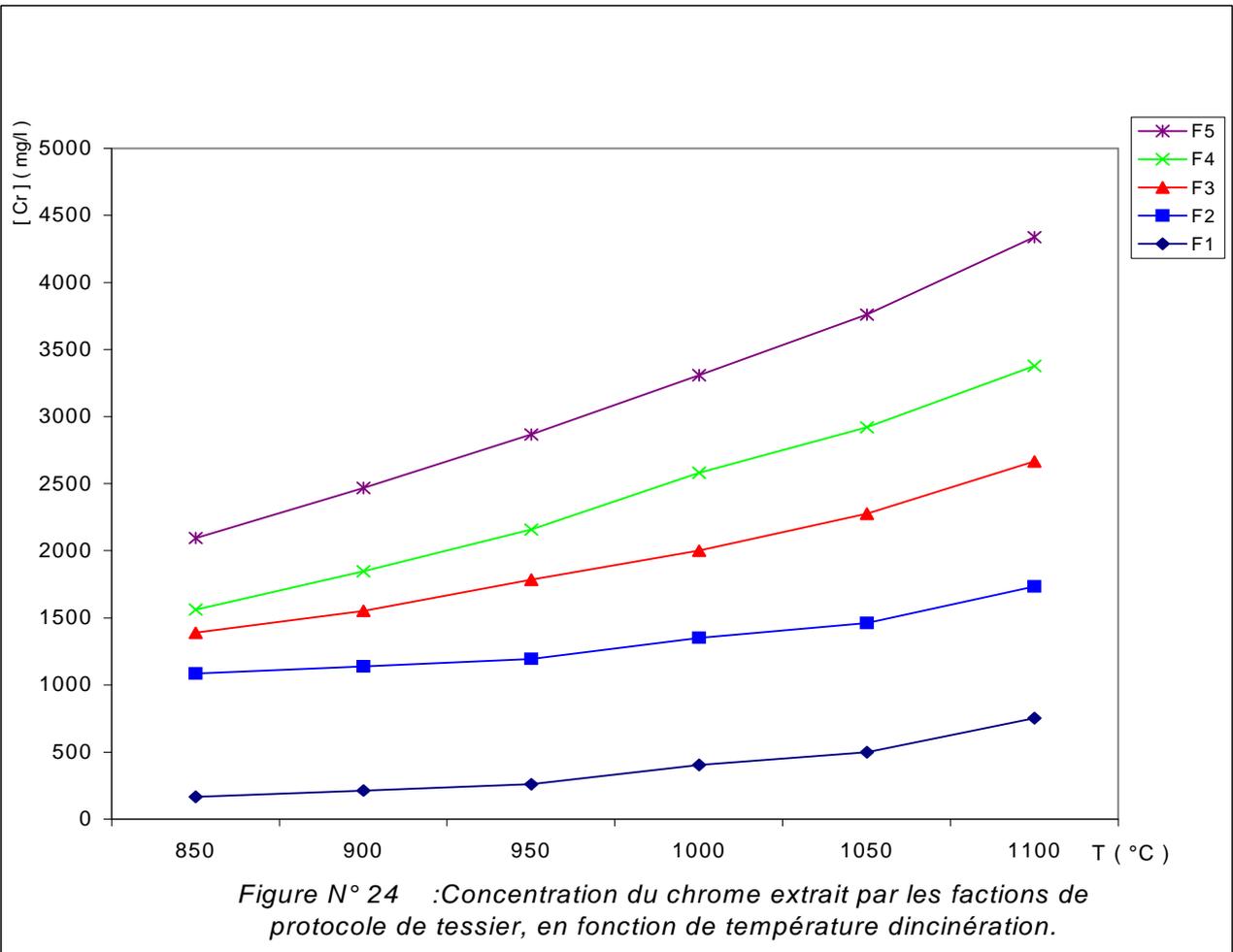
Figure N° 23: Concentration du Cr de la cendre, du 1er résidu et du 2ème résidu par la 5ème fraction du protocole de Tessier, en (mg/l).

VII.3. Extraction du chrome des trois extraits par les fractions de protocoles de Tessier

La concentration du chrome total des trois extraits à savoir : la cendre, le premier résidu et le deuxième résidu, extrait par les fractions de protocoles de Tessier, est mis en évidence dans le tableau ci-après :

	<i>Concentration du chrome (mg/l)</i>			
<i>Faction</i>	<i>Cr extrait à partir de la cendre (F_X)</i>	<i>Cr extrait à partir du premier résidu (F_{XR1})</i>	<i>Cr extrait à partir du 2ème résidu (F_{XR2})</i>	<i>Cr des trois extraits (F_X+F_{XR1}+F_{XR2})</i>
<i>F1</i>	752,38	23,80	09,35	785,53
<i>F2</i>	981,91	57,19	36,56	1075,66
<i>F3</i>	930,95	46,58	27,18	1004,71
<i>F4</i>	28	26,71	09,56	750,55
<i>F5</i>	857,14	101,62	52,07	1010,83

Tableau N° 32 : Concentration du Cr des trois extraits en (mg/l), (1100 °C)



VII.4. Interprétation et discussion des résultats

Les résultats d'analyse après chaque extraction, mettent en évidence ce qui suit :

- Le chrome est présent dans toutes les fractions, et en concentration élevée à la température de 1100 °C.

<i>Fraction</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>F4</i>	<i>F5</i>
<i>Rôle de fraction</i>	<i>Echangeable</i>	<i>Acido-soluble</i>	<i>Réductible</i>	<i>Oxydable</i>	<i>Résiduelle</i>
<i>Concentration du Cr (mg/l)</i>	752,38	981,91	930,95	714,28	857,14
<i>Concentration du Cr (mg/g)</i>	39,29	53,73	50,22	45,03	25,26
<i>Pourcentage du Cr (% Cr)</i>	18,44	25,20	21,50	21,10	11,85

Tableau N° 33 : Concentration du chrome extrait de la cendre par différentes fractions à une température de 1100 °C.

- Le chrome est mobilisé en grande proportion dans la deuxième fraction (fraction acide), cette concentration significative du chrome peut être associée aux carbonates, notamment dans la cendre d'incinération des déchets tannés.

Pour l'extraction du chrome lié à cette fraction, l'acétate de sodium (1M, PH=5,0 ; ajusté par de l'acide acétique) est utilisé. Ce réactif solubilise les carbonates, libère le chrome et ne donne pas de précipités (à haute température) avec les ions Cr^{3+} , par suite de la formation d'un complexe acétique soluble dans l'eau.

- La concentration significative du chrome dans la troisième fraction (fraction réductible) (930,95 mg/l), est correspond à la concentration du chrome lié et associé aux différents oxydes, ces deniers qui possèdent un pouvoir adsorbant très marqué pour le chrome et pour tous les métaux.

Ces complexes métalliques d'adsorption sont instables thermodynamiquement sous des conditions anaérobies, c'est la raison pour laquelle la fraction retenant ces métaux est désignée phase modérément réductible.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine ($NH_2OH.HCl$) en milieu acétique et la dithionite de sodium ($Na_2S_2O_4$) en milieu oxalique à PH acide ($PH \approx 2$), ont été expérimentés. Le premier réactif a été retenu car la dithionite de sodium s'est avérée moins performante, à cause de la précipitation du métal existant et de la nécessité de purifier le réactif.

- La concentration considérée du chrome dans la cinquième fraction (F5), correspond à la fraction du chrome n'ayant pas été extraite au cours des étapes précédentes, c'est une fraction résiduelle sert à la destruction de la matrice pour mobiliser les métaux liés à cette dernière.

Ces métaux ne sont pas mobilisables en solution, sous des conditions environnementales normalement rencontrés. Leur libération exige une procédure de minéralisation (voir annexe .

La minéralisation peut s'opérer soit par fusion alcaline, soit par digestion acide : HF/HNO_3 où $HF/HClO_4$ [148].

Les acides perchloriques et fluorhydriques ont été utilisé par Tessier et al, en raison du rôle oxydant du premier et de la libération des métaux par le second.

Dans notre cas, pour pouvoir détruire le fond géochimique, nous avons utilisé l'eau régale (1/3 HNO_3 , 2/3 HCl).

HNO_3 : représente l'acide oxydant.

HCl : représente l'acide fort, avec l'anion Cl^- peut se former le complexant.

- La concentration du chrome dans la première fraction (F1) (fraction échangeable) est de 752,38 mg/l, qui représente le chrome mobilisé par sorption-désorption : la libération du chrome faiblement lié par des liaisons électrostatiques est favorisée par échange ionique avec le cation Mg^{2+} .

Pour extraire le chrome (la fraction échangeable), le chlorure de magnésium (MgCl_2) (1M, $\text{PH}=7,0$) est utilisé.

- La concentration du chrome dans la quatrième fraction (F4) est moins importante, mais non négligeable, elle est de 714,28 mg/l. Elle représente le chrome associé à la matière organique : ligands organiques.

Dans un environnement oxydant, la matière organique est détruite et libère les métaux retenus.

L'emploi de l'acétate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$), évite la réadsorption des métaux libérés sur des fractions non altérées et n'attaque pas les silicates [147].

La dissolution des matières humiques par des agents alcalins, n'est généralement pas recommandée, car beaucoup de métaux précipitent à PH élevé.

VII.5. L'extraction séquentielle du chrome (protocole de Tessier)

L'extraction séquentielle, c'est de mettre en successive, sur le même échantillon (cendre) plusieurs solutions d'extractions, ces dernières qui sont chimiquement différentes. Les résultats d'analyse par absorption atomique, sont présentés dans le tableau ci-après :

Faction	F_{1+2}	F_{1+2+3}	$F_{1+2+3+4}$	$F_{1+2+3+4+5}$	F_{1+3}	F_{1+3+4}	$F_{1+3+4+5}$
Concentration du Cr (mg/l)	1008,73	976,09	842,11	1030,81	523,17	538,07	906,29
Qtité du Cr dans 1g de cendre (mg)	65,56	63,44	54,73	67,00	34,00	34,97	58,90
% Cr (+3)	38,92	43,86	78,38	43,12	77,14	69,71	11,73
% Cr (+6)	61,08	56,14	21,62	56,82	22,86	30,29	88,27
Fraction	F_{2+3}	F_{2+3+4}	$F_{2+3+4+5}$	F_{3+4}	F_{3+4+5}	F_{4+5}	
[Cr] (mg/l)	903,81	911,07	1016,73	406,87	913,00	893,26	
Qtité du Cr dans 1g de cendre (mg)	58,74	59,21	66,08	26,44	59,34	58,06	
% du Cr (+3)	43,07	47,01	36,48	42,83	08,16	12,99	
% du Cr (+6)	56,93	52,99	63,52	57,17	91,84	87,01	

Tableau N° 34 : Concentration et forme du chrome extrait de la cendre par les extractions séquentielles en (mg/l), (1100 °C).

VII.5.1. Extraction du chrome du premier résidu de la cendre par les extractions séquentielles (protocole de Tessier).

Faction	$F_{(1+2)RI}$	$F_{(1+2+3)RI}$	$F_{(1+2+3+4)RI}$	$F_{(1+2+3+4+5)RI}$	$F_{(1+3)RI}$	$F_{(1+3+4)RI}$	$F_{(1+3+4+5)RI}$
Concentration du Cr (mg/l)	161,50	202,13	139,28	314,21	98,13	101,21	77,82
Quantité du Cr dans 1g de cendre (mg)	10,49	13,13	09,05	20,42	06,37	06,57	05,05
Fraction	$F_{(2+3)RI}$	$F_{(2+3+4)RI}$	$F_{(2+3+4+5)RI}$	$F_{(3+4)RI}$	$F_{(3+4+5)RI}$	$F_{(4+5)RI}$	
Concentration du Cr (mg/l)	183,02	120,00	171,08	21,39	101,26	111,65	
Quantité du Cr dans 1g de cendre (mg)	11,89	07,80	11,12	01,39	06,58	07,25	

Tableau N° 35 : Concentration du chrome extrait du 1^{er} résidu par les extractions séquentielles.

VII.5.2. L'extraction du chrome du deuxième résidu de la cendre par les extractions séquentielles (protocole de Tessier).

<i>Faction</i>	$F_{(1+2)R2}$	$F_{(1+2+3)R2}$	$F_{(1+2+3+4)R2}$	$F_{(1+2+3+4+5)R2}$	$F_{(1+3)R}$	$F_{(1+3+4)R2}$	$F_{(1+3+4+5)R2}$
<i>Concentration du Cr (mg/l)</i>	86,03	48,00	103,47	76,04	63,09	62,20	83,02
<i>Quantité du Cr dans 1g de cendre (mg)</i>	05,59	03,12	06,72	04,94	04,10	04,04	05,39
<i>Fraction</i>	$F_{(2+3)R2}$	$F_{(2+3+4)R2}$	$F_{(2+3+4+5)R2}$	$F_{(3+4)R2}$	$F_{(3+4+5)R2}$	$F_{(4+5)R2}$	
<i>Concentration du Cr (mg/l)</i>	48,37	29,18	36,03	18,09	72,37	72,06	
<i>Quantité du Cr dans 1g de cendre (mg)</i>	03,14	01,89	02,34	01,17	04,70	04,68	

Tableau N° 36 : Concentration du chrome extrait du 2ème résidu par les extractions séquentielles en (mg/l), (1100 °C).

XII.6. Concentration du chrome total extrait par les fractions séquentielles.

La concentration du chrome extrait de la cendre, du premier résidu et du deuxième résidu, par les extractions séquentielles du protocole de Tessier est récapitulée dans le tableau suivant () :

<i>Fraction</i>	ΣF_1	$\Sigma F_{(1+2)}$	$\Sigma F_{(1+2+3)}$	$\Sigma F_{(1+2+3+4)}$	$\Sigma F_{(1+2+3+4+5)}$
<i>[Cr] (mg/l)</i>	785,75	1256,26	1226,22	1084,86	1421,06

Tableau N° 37: concentration du chrome des trois extraits, extrait par les fractions séquentielles de Tessier.

VIII.1. Introduction

De façon générale, l'impact environnemental d'un matériau doit être déterminé de manière globale, car le risque majeur de la pollution des cendres réside dans l'entraînement, par les eaux, d'éléments polluants contenus dans les déchets, et peut éventuellement faire appel à différents types d'études, pluridisciplinaires, en fonction des cibles potentielles considérées :

- *Transfert vers les eaux souterraines et les eaux de surface : étude du comportement à la lixiviation du matériau ;*
- *Impact sur la faune et la flore (directs ou indirects) ;*
- *Impact sur l'homme (directs ou indirects) : évaluation des risques sanitaires.*

VIII.2. Définition de la lixiviation :

La lixiviation d'un solide correspond à l'extraction d'un ou plusieurs éléments /composés solubles, fixés sur une matrice solide par l'eau ou par un solvant spécifique [Lassin et al.,2002].

L'essai de « lixiviation » est actuellement l'outil le plus répandu pour apprécier l'impact des déchets sur l'environnement à travers le solvant. Il permet également d'identifier les principaux paramètres contrôlant le relaguage.

De nombreux essais de lixiviation existent. Ces tests présentent chacun un domaine d'application bien défini et un choix plus ou moins arbitraire des paramètres de lixiviation (durée de lixiviation, lixiviant utilisé, PH, rapport liquide/solide, agitation, dimension de l'échantillon...) (BAE, 1998). On peut distinguer deux types d'essais de lixiviation qui diffèrent par les phénomènes mis en évidence(BRONS-LAOT, 2002) :

- 1 . Les essais en batch principalement utilisé pour évaluer l'influence spécifique de certains paramètres : température, PH, durée de lixiviation...*
- 2 . les essais en colonne employés dans l'intention de simuler les conditions du terrain : écoulement du fluide, transfert de masse et mécanismes de dissolution.*

VIII.3. Détermination du comportement à la lixiviation

La notion de « comportement » peut se définir comme la manière dont un déchet ou plus généralement une matrice réagit ou évolue sous l'influence de contraintes extérieures.

Le comportement à la lixiviation d'un déchet correspond donc à la manière dont ce déchet va relarguer ou non ses constituants sous l'influence des conditions d'exposition de ce déchet.

VIII.4. Norme méthodologique XP ENV 12920 (1998)

L'objectif de cette norme est de fournir une méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées, c'est-à-dire dans un scénario d'élimination ou d'utilisation sur une période de temps donné.

Cette méthodologie vise à garantir la prise en compte des propriétés spécifiques du déchet et des conditions du scénario.

La méthodologie se compose des sept étapes suivantes :

1. Définition du problème et de la solution recherchée

- *Que veut-on étudier et que cherche-t-on ?*

2. Description du scénario

- *Conditions normales et exceptionnelles d'exposition du déchet dans le scénario étudié*
- *Identification et hiérarchisation des facteurs d'influence prédominants (et paramètres associés)*

3. Description du déchet

- *Propriétés physique, chimiques, minéralogiques et mécaniques*

4. Détermination de l'influence de paramètres (physiques, chimiques, etc.) sur le comportement à la lixiviation (i.e. le relarguage)

- *Mise en œuvre d'essais permettant d'étudier l'influence des paramètres identifiés à l'étape 2 sur les caractéristiques du déchet (étape 3) et notamment son relarguage*

5. *Modélisation du comportement à la lixiviation*

- *Mise en équation des phénomènes influençant les propriétés du déchet dans le scénario et donc son relarguage*

6. *Validation du modèle comportemental*

- *Vérifier la cohérence des résultats du modèle mathématique avec ceux issus de l'exposition du déchet dans le scénario*

7. *Conclusion*

VIII. 5. Influence de l'agitation sur la lixiviation.

Pour déterminer le comportement de résidus d'incinérations de déchet tanné à la lixiviation, nous avons effectué quelques essais, tels que nous avons pris 01 gramme de résidus d'incinération de dérayure (de chaque température), nous l'avons émergé dans 25 ml d'eau et nous avons cherché à déterminer l'effet du temps du contact et d'agitation sur l'extraction du chrome. L'agitation, quand elle est continue, se fait avec un agitateur magnétique et un barreau aimanté (à température ambiante). Après chaque phase d'extraction, la fraction est filtrée sur filtre plan de porosité de 0,45 μm , puis le résidu est rincé avec 25 ml d'eau. Le précipité obtenu sur le papier filtre au cours de la filtration est réintroduit dans le récipient pour la poursuite de la lixiviation. Le nouveau volume du lixiviat est ajouté, le récipient est refermé et la nouvelle séquence de lixiviation commence. Une fois que le temps prévu pour le contact est écoulé, la solution de lixiviation est récupérée après agitation et filtrée à 0,45 μm . ensuite, on analyse le chrome par la méthode d'adsorption atomique ICP – AES (laboratoire ORGM de Boumerdes).

Ainsi les résultats trouvés sont présentés dans les tableaux (37), (38) et (39), ci après :

VIII.5. a . Extraction du chrome du mélange cendre/eau (sans agitation).

Nous avons mis en contact 01gramme de cendre, issue de différentes températures d'incinération et à des durées différentes. Puis par absorption atomique, nous avons déterminé la concentration du chrome, que nous mettons en évidence dans ce tableau.

		<i>Concentration du Chrome en (mg/l)</i>						
		<i>Temps du contact solide – liquide (heure)</i>						
<i>Température (°C)</i>	<i>2h</i>	<i>4h</i>	<i>6h</i>	<i>8h</i>	<i>10h</i>	<i>12h</i>	<i>14h</i>	<i>16h</i>
<i>850</i>	<i>88,91</i>	<i>112,03</i>	<i>79,83</i>	<i>116,13</i>	<i>430,2</i>	<i>441,30</i>	<i>449,62</i>	<i>471,18</i>
<i>900</i>	<i>119,04</i>	<i>166,66</i>	<i>190,47</i>	<i>192,62</i>	<i>500,01</i>	<i>516,82</i>	<i>521,17</i>	<i>541,37</i>
<i>950</i>	<i>95,23</i>	<i>252,38</i>	<i>210,61</i>	<i>253,07</i>	<i>511,42</i>	<i>531,17</i>	<i>564,01</i>	<i>578,91</i>
<i>1000</i>	<i>119,04</i>	<i>142,85</i>	<i>187,38</i>	<i>267,39</i>	<i>539,65</i>	<i>552,63</i>	<i>578,26</i>	<i>621,39</i>
<i>1050</i>	<i>166,66</i>	<i>114,28</i>	<i>227,51</i>	<i>287,63</i>	<i>561,91</i>	<i>593,21</i>	<i>602,23</i>	<i>659,94</i>
<i>1100</i>	<i>98,90</i>	<i>121,30</i>	<i>263,87</i>	<i>291,03</i>	<i>612,03</i>	<i>628,15</i>	<i>637,53</i>	<i>698,86</i>

Tableau N° 37 : influence du temps du contact cendre/eau sur l'extraction du chrome
(sans agitation).

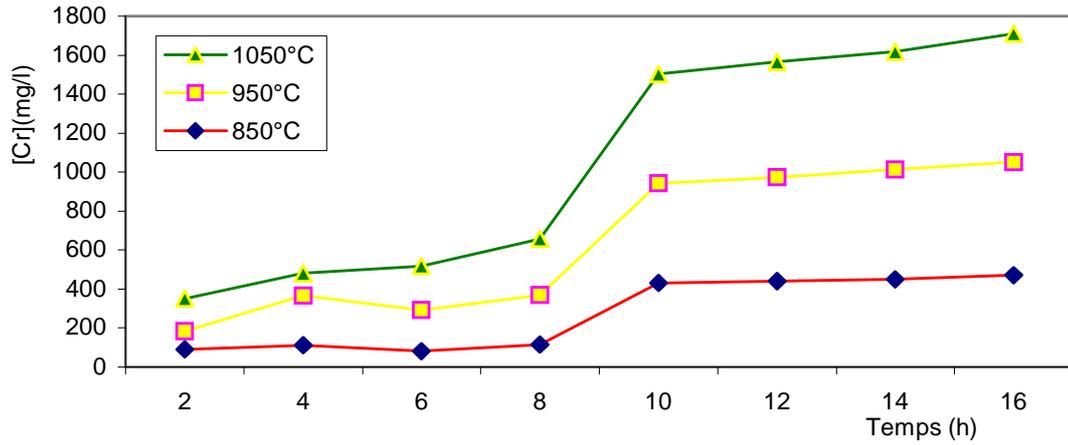


Figure N° 26 :Influence du temps du contact cendre/eau sur l'extraction du chrome (sans agitation).

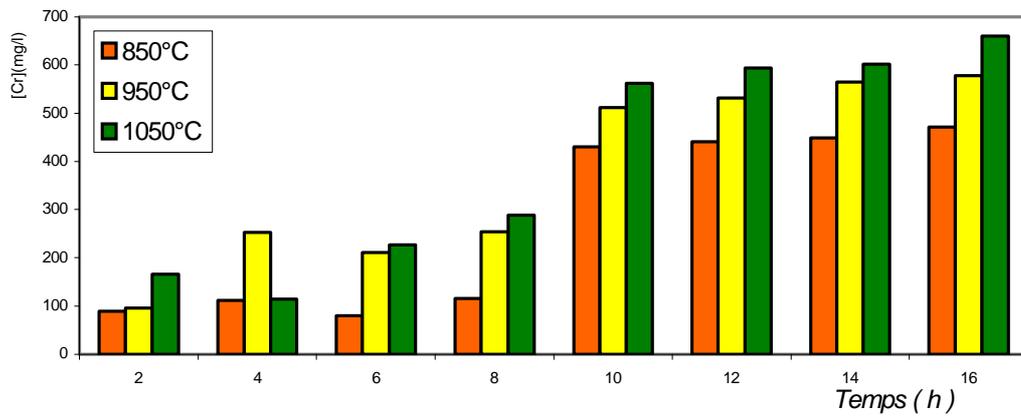


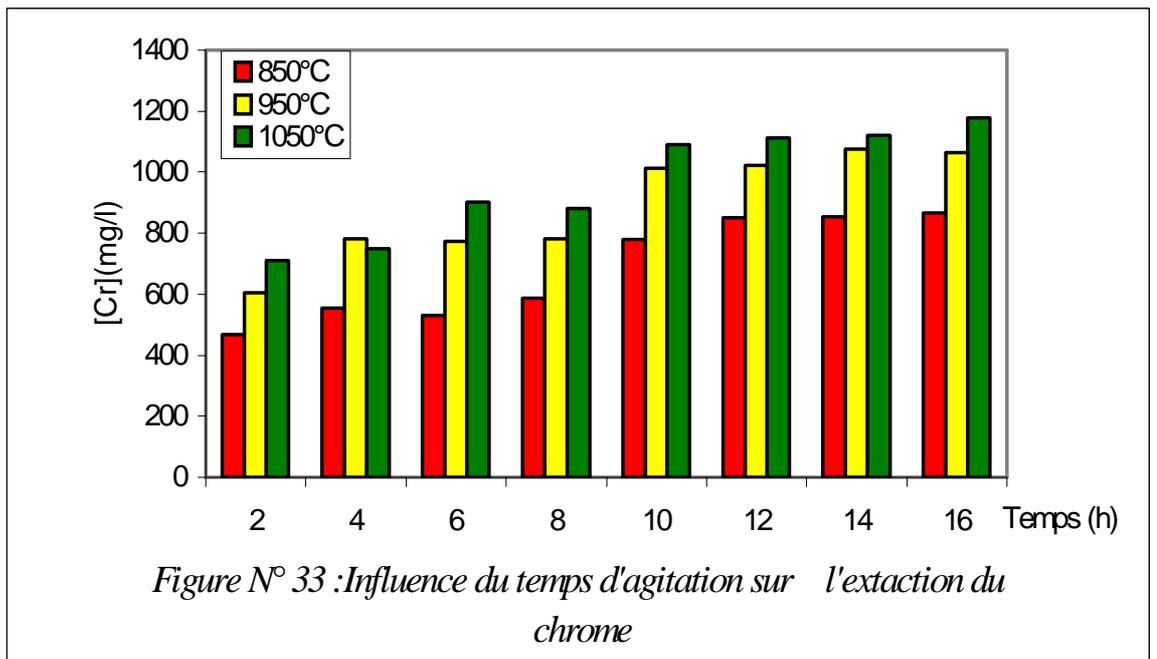
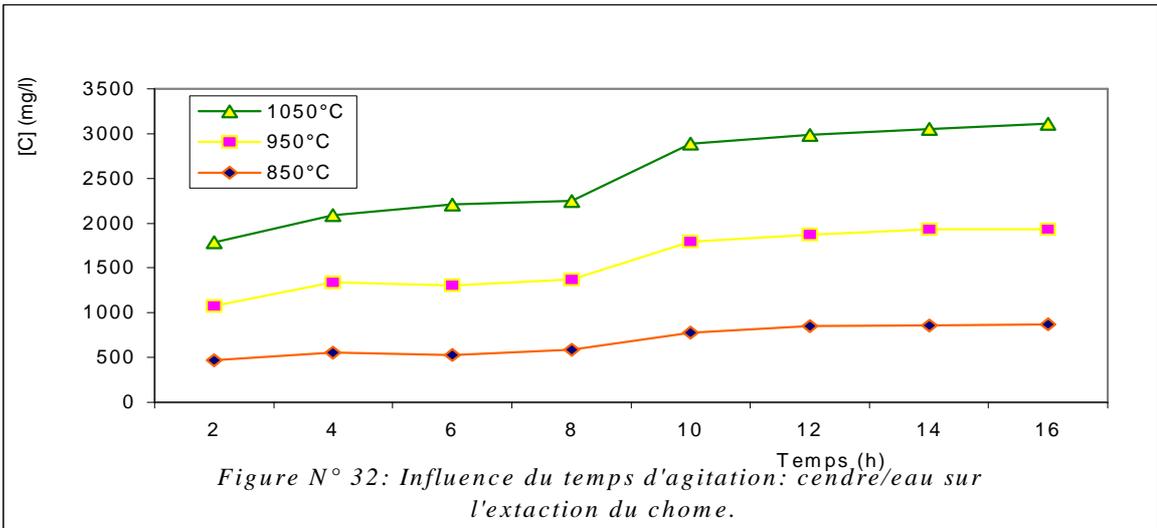
Figure N°27 :Influence du temps du contact cendre/eau sur l'extraction du chrome (sans agitation).

VIII.5.b. Extraction du chrome du mélange cendre/eau (avec agitation)

Nous répétons le même procédé cité ci-dessus, mais dans ce cas sous agitation, et nous déterminons les concentration du chrome.

		<i>Concentration du Chrome en (mg/l)</i>						
		<i>Temps du contact solide – liquide (heure)</i>						
<i>Température (°C)</i>	<i>2h</i>	<i>4h</i>	<i>6h</i>	<i>8h</i>	<i>10h</i>	<i>12h</i>	<i>14h</i>	<i>16h</i>
<i>850</i>	<i>469,11</i>	<i>553,33</i>	<i>529,45</i>	<i>587,31</i>	<i>780,36</i>	<i>851,01</i>	<i>854,29</i>	<i>867,67</i>
<i>900</i>	<i>619,05</i>	<i>683,48</i>	<i>711,64</i>	<i>733,99</i>	<i>856,91</i>	<i>894,36</i>	<i>882,90</i>	<i>900,58</i>
<i>950</i>	<i>606,65</i>	<i>783,55</i>	<i>774,62</i>	<i>781,98</i>	<i>1014,37</i>	<i>1021,41</i>	<i>1076,89</i>	<i>1065,66</i>
<i>1000</i>	<i>658,69</i>	<i>695,48</i>	<i>765,64</i>	<i>802,78</i>	<i>1057,37</i>	<i>1059,34</i>	<i>1093,01</i>	<i>1073,97</i>
<i>1050</i>	<i>728,57</i>	<i>707,49</i>	<i>829,74</i>	<i>847,57</i>	<i>1075,24</i>	<i>1089,46</i>	<i>1104,86</i>	<i>1154,02</i>
<i>1100</i>	<i>710,93</i>	<i>749,45</i>	<i>901,4</i>	<i>879,89</i>	<i>1091,07</i>	<i>1113,42</i>	<i>1120,80</i>	<i>1178,42</i>

Tableau N° 38 : Influence du temps d'agitation sur l'extraction du chrome.



Nous avons mis en exergue dans ce mémoire, l'importance vitale des matières premières et des dépendances économiques qu'elles peuvent induire.

Parallèlement à la remise en question des modes de production et de consommation, les scientifiques ont pris conscience de l'importance des équilibres écologiques, menacés par les pollutions des tanneries.

Par ailleurs, la récupération des métaux, notamment le chrome, à partir des déchets du tannage s'avère économiquement rentable, pour peu que le processus soit conduit correctement.

Nous cherchons donc à mieux utiliser les procédés en activité, à éviter toute perte en énergie, et en matières premières, et aussi à réduire au maximum la pollution des milieux récepteurs.

La solution la plus en vue pour ces trois problèmes consiste en une généralisation des circuits de recyclage et de récupération, d'où un rendement (taux) de transformation maximale et une perte minimale.

L'Algérie, pays dépendant économiquement à plus d'un titre, continue à importer sans discernement du chrome qui, de plus, n'est pas utilisé au maximum puisque les résidus ne sont ni récupérés ni recyclés. Les déchets tannés rejetés tels qu'ils, doivent contenir des quantités appréciables du chrome. Sans compter l'incidence écologique évidente.

Notre travail consistera, après l'étude bibliographique qui a cerné tous les aspects, à nous mettre en rapport constant avec les industries du cuir, pour leur proposer la solution de récupération du chrome par voie thermique (incinération).

Au même temps, c'est une contribution à l'étude de la récupération du chrome contenu dans les déchets tannés de la tannerie de Rouiba (TAMEG), les procédés mis en œuvre sont basés sur l'extraction du chrome par le protocole de Tessier, par lixiviation et par les acides.

Les résultats trouvés mettent en évidence ce qui suit :

- *L'incinération réduit le volume des déchets dans les décharges (jusqu'à 85%) et permet la récupération des métaux nocifs à partir des cendres et les réutiliser dans les industries.*
- *Le taux du chrome extrait augmente avec l'augmentation de la température.*
- *La spéciation et la forme du chrome sont en fonction des paramètres suivants (température, pH, l'extractant).*
- *Le chrome est extrait en quantités importantes avec les fractions acides. (jusqu'à 90% par rapport au chrome contenu dans les cendres).*

A partir des tests de lixiviation, la mobilité du chrome dans le solvant augmente par l'agitation et le temps de la mise en contact.

Donc le protocole de Tessier est impératif pour l'extraction du chrome total à partir des résidus d'incinération des déchets de la tannerie.

Nos recherches s'effectueront, dans un premier temps à l'échelle du laboratoire, puis directement sur le site (in situ), en influant sur le processus de tannage. De plus cette technique (incinération) permet le recyclage des solvants, sels, acides et autres adjuvants, cela augmentera d'autant plus la rentabilité du procédé.

En perspective :

- *Notre travail repose sur une simple extraction, alors le chrome extrait ne représente pas la totalité du chrome contenu dans les cendres. Raison pour laquelle, nous faisons appel à la continuité d'extraction, en répétant cette dernière à plusieurs prises (trois extractions au minimum), afin de permettre l'extraction totale du chrome. Cette dernière s'avère une fois que la couleur de la cendre devienne blanche.*
- *En outre, nous recommandons d'essayer l'extraction avec d'autres protocoles et produits, dans le but de déterminer le meilleur extractant du chrome.*
- *De réutiliser ce chrome extrait dans le tannage, et de le comparer au tannage par le chrome normal.*
- *D'après ci-dessus, nous constatons qu'il est intéressant de faire un traitement des fumées, afin d'obtenir une atmosphère pure et récupérer les métaux pour les réutiliser dans les processus industriels.*

- [1]- Anonyme, *dictionnaire de la langue française. Encyclopédie :Noms propres. Alpha* (1991).
- [2]- Anonyme, *dictionnaire Encyclopédia universalis France S.A.*(1997).
- [3]-DETRIE. J.P et JARRAULT.P., « *Les industries, leurs productions, leurs nuisances ; la pollution atmosphérique* », (1969), ED. Dunod., Paris, PP 597.
- [4]-VENIER.J., « *l'environnement* », (1992), Ed. Presses Universitaires de France.
- [5]- BOUBENNA., « *Pollution de l'eau* », Edil Inf Eau, (Novembre 1993), *Bulletin de liaison Eau*, N° = 01.
- [6]-RENE COLAS., « *La pollution des eaux* », (1976).Ed. Presse Universitaire de France, Paris
- [7]- JUSTE. C., « *Valorisation agricole des boues issues du traitement des eaux usées urbaines* », (1979), Trib. Cebedeau, 432, pp 461-467.
- [8]- KLEIN.L.A ., LAND. M et NASH. N . , J.Watt, PCF., (1974), 46 (12), 2653-2662.
- [9]- GALLOO. J.C et GUILLERMO. R., *Analysis.*, (1989), 17 (10), 576-580.
- [10]- LEQUIME. B ., *colloque sur la pollution de l'air par le transport.*, (juin 1987), Paris.
- [11]- VIALA. A , BOURBON. D., SAUVRE. J.M., SEGUY. M., SCHREIBER. E et VANDAELE .J., (1979), *Rev. Pollut. Atmosphérique F.R.A.*, 82, 159
- [12]- O.M.S., « *The Hazards to health of persistant substances in water* » (April 1972) HELINSKI, 159.
- [13]- ALEXEFF. G. V., STAIN K., PARTER..P., ZEISC.L., POPEJOY.G., MURCHISUN. G., (1989), *Science and Total Environment.*, 86, 159-68.
- [14]-LOSI. M. E. AMRHEIN. C. FRANKENBERGER. Jr. WT., « *Environmental biochemistry of chromium* », (1994), *Reviews of enironmental and Toxicology*, 136, 91 – 121.
- [15]- BENABEN. P., « *chromage* », *Technique de l'Ingénieur.*, M 1615.
- [16]- LINAK.W.P et WENDT.J.O.L., “*Toxic metal emissions from incineration: mechanisms and control*“. *Prog. Energy combust. Sci.*,(1993). 145-185.
- [17]- SONG.Y, WILSON.MJ, MOON HS et BAIN.DC. *Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in paticle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. Appl, Geochem*, 1999,14: 621-633.
- [18]- CHALOT.G., „*chimie anlrique quantitative*“, (1974), Tome I, Ed. Masson.

- [19]-MANTELET.J., "vaporiser les métaux lourds pour les séparer des résidus". *Technologie internationales*. 56 (1999).37-38.
- [20]- Arden.T.V. et Dardel. F (1986). *Echange d'ions. Opérations chimiques unitaires, techniques de l'ingénieur 3 – J 2860*.
- [21]- Benaessa. M et Ozil. P (1996). *Biosorption du cadmium par la chitine, mise en évidence par M E B. Premier séminaire maghrébin sur l'eau, université Mouloud Mammeri (Algérie)*.
- [22]- Mckay. G., HO. Y.S and J.C.Y.Ng (1999). *Biosorption of copper form waster waters. Review. Separation and purification methods 28(1), 87- 125*.
- [23]- Frenzel. R.W., Witmer. Starky. G.W and E.E. (1990). *Heavy metal concentrations in a bichen of MT. Rainier and olympic National parks, Washington, U.S.A. Bull. Environ. Contam. Toscol. 44 :158-164, New york (U S A)*.
- [24]- Rachedi. M . H., Bahja. K., zineh., Hamad. A, M. (1999). *Adsorption de l'octaéthylporphirine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. J. Chim, phyus 96, 706 –724*.
- [25]- Boudries. N. (1990). *Biosorption de métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister, E.N.P Alger (Algérie)*.
- [26]- LIANB. C.N, TABATABAI. M.A., "Effet of trace elements on nitrification in soils.". *J. Eniron.Qual.7. N°2. 291-293. 1987*.
- [27]- TSOTSOS.D. « *Tannerie: Ashort survey of the methods applied for waste water treatments* ». *Water. Sci. Tech. Vol 18.split. P 69 – 76, 1986*.
- [28]- CARRE.M.C., VULLIERMET.A., VULLIERMET.B. « *Tannerie et environnement* ». *Edition C.T.C. Lyon 1983*.
- [29]- CARRE .M.C., VULLIERMET.A., VULLIERMET.B. "Tannerie et environnement" *Edition C.T.C. LYON 1983*.
- [30]- MOUVET.C. "Pollution par les métaux lourds en particulier le chrome". *Trib.Cébédeau.33. N° 445. 527 – 538. 1986*.
- [31]- ALOY.M., FOLACHIER.A. "Tannerie et pollution " *Edition C.T.C. LYON 1976*.
- [32]- VULLIERMET.B et M. ALOY, "Valorisation énergétique des résidus et sous produits de tannerie" *Technicuir, n°6, 1981, pp. 126-131*.

- [33]- BOCARD.C et FOLACHIER.M. "procédés pour absorber des hydrocarbures ou des solvants organiques". C.T.C et I.F.P, 1977.
- [34]- BRUNT.MJ et APERT.F. " les déchets source d'énergie". Paris, 1981, P.228.
- [35]- COTTON.F.A., WILKINSON.G., « *Advanced Inorganic Chemistry* », (1988), 5^{ème} édition.
- [36] : BENABEN. P., « *Chromage* », *Technique de L'ingénieur.*, M 1615.
- [37] : BONNEMAY.M, ROYON.M, CATONNE.M.,« *la récupération et le recyclage des déchets métalliques* », (Octobre 1979), *économie des matières premières*,35 – 40.
- [38] : BOURA. L E. « *Nocivité des produits chimiques utilisés en Tannerie- Mégisserie* ». T. C. N°4. Lyon 1993.
- [39]- SHIVAS. S.A. « *The environmental effects of chromium in tannery effluents.* » *Jacla.* 73. N° 8. 370 – 377. 1978.
- [40]- GRIFFIN. NO. FROST. *J.Environ. Sci. Health. A . 12. N° 8. 431 – 449.*
- [41]- GUEGUENT. « *Mémoire sur le chrome.* » 1974 – 1975.
- [42]- LIANB. C.N., TABATABAI. M.A. « *Effect of trace éléments on nitrification in soils.* » *J. Environ. Qual.*7. N° 2. 291 – 293. 1978.
- [43]- LOSI.M.E , AMRHEIN.C., FRANKENBERGER. Jr.WT. « *Environmental and biochemistry of chromium* », (1994), *Reviews of Environmental contamination and toxicology*, 136, 91 – 121.
- [44]- BENMOUSSA. H. « *Inhibition de la nitrification : cas de quelques toxiques minéraux et organiques* ». Thèse de 3^{ème} cycle. Université de Rennes France 1983.
- [45] - STEKES. R. L., CORMING. D.R., EARL.N.J.
« *the effects of soil chromium (III) on the growth and chromium absorption of various plants.*» *JALCA.* 76. N°3. 102 – 125. 1981.
- [46]: Moulinier. H., MAZOYER. R. « *Contribution à l'étude de l'action du Cr sur la croissance des végétaux* ». ANN. 19. N°5. 553 – 567. 1968.
- [47]- WEINER. R « *Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux.* » Ed. EYROLLES, PARIS 1975.
- [48]- MEINK.F., STOOF.H., KOHL SCHUTTER.H. « *les eaux résiduaires industrielles.*» Ed. MASSON et Cie. Paris 1970.

- [49]- HUYTUE.B., CABRIDENC.R., LEPAILLEUR.H « Etude de la toxicité des sels de Cr vis-à-vis des micro-organismes responsables de l'épuration. » « Terre et eaux.66. 13 – 17. 1971.
- [50]- LAVESQUE. « les micro-polluants minéraux dans les eaux superficielles. » rapport N° 5. Cr – Cu – Ni. 1974.
- [51]- « Etude de la toxicité des effluents de l'Enipec de Rouiba. Toxicité sur crustacées ». S. LEBSIR et H.MOHAMED- BAKOUCHE : projet de fin d'étude des Ing. Génie Environnement E. N. P. 1988.
- [52]- « quantification de la pollution engendrée par la Tannerie- mégisserie de Rouiba. Essais de toxicité sur poissons. »
S. BOULEKSACHE : projet de fin d'étude des Ing. Génie environnement E.N.P. 1989.
- [53] : SEMSARI.S. Impact écotoxicologique du Cr (3) et des sulfures présents dans les effluents de tannerie : Application à l'unité de Rouiba. » Thèse de Magister U.S.T.H.B. 1992.
- [54]- TSOTSOS.D. « Tannerie : A short survey of the methods applied for waste water treatments ». Water. Sci. Tech. Vol 18.split. P 69 – 76, 1986.
- [55]- GAUGLHO FER.J. « Investigation of the influence of chromium (III) compounds on biological waste treatment. » Das. Leder. 26 – 101 - 105.1975.
- [56]- Culver. H.R « joint treatment of chromium wastes and municipal sewage. » chemical-Engineering process symposium.Paris.Maine. U.S.A. 352 , 362. 1971.
- [57]- BARCELOUX. D.G., « Chromium », (1999), Clin.Toxicol., 37 (2), 173 – 94.
- [58]- Aloy.M.,FOLACHIER.A.,VULLIERMET.B « Tannerie et pollution » Edition C.T.C. Lyon 1976.
- [59]- BALLEY.D., DORELL. J.J.D., ROBINSON. K.D., EGHAM. B.L.M.R.A.
« l'influence du Cr (III) sur le traitement biologique des effluents ménagers. »
Technique des industries du Cuir N°9. 1970.
- [60]- DEUA. J.G, BOSQUI. F.L et LANOUILLE. K.H, Environ. Sci. Technol., (1972), 6, 518 – 522.
- [61]- BLAIS. J.F, S. DUFRESNE et G. MERCIER.,(1999), Rev.Sci. Eau., 2 (4), 687-711.
- [62]- LUMBROSO.R, « procédés chimique de récupération sur résines échangeuses d'ions », (Avril 1978), Galvano organique –traitement de surface N° 161.
- [63]- CHNNABASAPPA.K.C., « Use of reverse osmosis for valuable by-products recovery », (1970), Chem.Eng.Prog.Symp.Ser. 67, 250 -259.

- [64]- SASTRE.M, SAHMOUNE. A, BRUETTE. J.P et LEROY. J.F., *Solv.Extr. Ion. Exch.*, 7, 395.
- [65]- SEMSARI.S, « *Impact écotoxocologique du chrome (III) et des sulfures présents dans les effluents de tannerie. Application à l'unité de tannerie-mégisserie de Rouiba* ». Thèse de magister. U.S.T.H.B. 1992.
- [66]- DOZOL.J.F, CASAS.J et SASTRE.A.M., *Sep.Sci.Technol.* 28 (11&12),1993.
- [67]- ROETS.S.D., « *The developpement of a simplified flotation system for the treatment of tannery wastes.* » *JACLA*. Vol 79. 297 -311.1984.
- [68]-KENNEDY. SK, XALKER.W et FORSLUND.B. « *Speciation and characterization of heavy metal contaminated soils using computer controlled scanning electron microscopy* *Environmental forensics*, 2005, 3: 131-143.
- [69]- ABANADES.S, FLAMANT.G et GAUTHIER.D., « *Modelling of heavy metal vaporization from a mineral matrix.*” *The journal of hazardous materials*.
- [70]- JACHIMIAK.B et DARTOY.J., « *l'incinération des déchets industriels, nuisances et environnement*, Avril 1977, pp .28-31.
- [71]- ANRED.,« *la valorisation des déchets de tannerie et mégisserie* ». C.T.C., 1982,60 p.
- [72]- Cerdan J.P. (1995) *La vitrification des cendres d'incinération d'ordures ménagères. Techniques, Sciences, Méthodes* 5(mai), 413-415.
- [73]- Buchholz B.A. (1993) *Elemental characterization of municipal solid waste incinerator ash and its leachates using neutron activation analysis and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Ph. D.*, 318pp, University of Illinois.
- [74]- CREED. (1994) *Plate-forme expérimentale de traitement de mâchefers de Brest. 18pp, rapport CREED.*
- [75]- ADEME. (1997) *L'incinération des déchets ménagers et assimilés en centres collectifs en France en 1993. ADEME.*
- [76]-TANNENBEG.P (1996) *Incinération ; comment faire la part du feu ? L'environnement Magazine* 1545 (mars 1996), 25-35.
- [77]- GUERIN. LOIC., « *Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration de tests de mobilité en vue de leur stockage ou de leur valorisation.*» Thèse de Doctorat. (2000). Université de Toulon et du Var.
- [78]- GUERIN. LOIC., *Thèse de Doctorat. (2000).Université de Toulon et du Var.p19.*

- [79]- BELEVI .H and BACCINI.P. (1989). *Long term behavior of municipal solid waste landfills. Waste Management & Research* 7, 43 – 56.
- [80]- COMBES C. (1996). *Les enjeux de la normalisation française sur le comportement à long terme des déchets ultimes. (AFNO). Maison des collectivités locales. Déchets ultimes stabilisés, législation et réglementation, techniques de stabilisation responsabilité ultimes, dossier documentaire (04/04/96), pp. 8-16.*
- [81]- AFNOR.. (1997). *Gestion des déchets. Paris, 656 pp., AFNOR.*
- [82]- AFNOR. (1992).*norme AFNOR X 31- 211 D2CHETS, essais de lessivage, In normalisation française, pp. 13.*
- [83]- AFNOR. (1994). *Norme AFNOR X31-211 Déchets, essais de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. normalisation 13 pp.*
- [84]- DEMMICH. J. (1995)., «*Gestion des résidus issus d'usines d'incinération* ». *Techniques, Sciences, Méthodes, 5(mai), 417-421.*
- [85]- AFNOR. (1994) *norme AFNOR X31-211 Déchets, essais de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Normalisation,*
- [86]- ALOY.M. « *L'incinération des déchets de la fabrication du cuir* », C.T.C. LYON. *Technicuir. Avril 1984.*
- [87]- ADEME. (1997) *L'incinération des déchets ménagers et assimilés en centres collectifs en France en 1993. ADEME.*
- [88]- BRUN.M.J. et APPERT.F., « *les déchets source d'énergie* ». Paris, 1981, p.228.
- [89]- ROBERT. G., « *Traité de gestion des déchets solides. Chap.6. 3ème partie.*
- [90]- JAQUE., JERVIS R.E., KRISHNAN. S.S.,VELA L.D., GIENN PRINGLE.T., and XINGLE L. (1995). *Biological incinerator emissions of toxic inorganic, their residues and their availability. Analyst* 120, 651-657.
- [91]- CERDAN J.P. (1995)., « *La vitrification des cendres d'incinération d'ordures ménagères.* » *Techniques, Sciences, Méthodes* 5(mai), 413-415.
- [92]-VULLIERMET.B and ALOY.M, *Technicuir, N° 6, 1981, pp.126-131.*
- [93]- JACQUES .T., 2005. *Centre collectif de traitement des déchets industriels spéciaux. Technique de l'ingénieur.Paris. G.200-7.*
- [94]- CUNNINGHAM.J.D et keeny.D.R., 1975-J. *Environ. Qual, vol 4, N°4, PP:455-460.*

- [95]- OLLIVIER.J., PASCUAL.C., SPEBER . J et le Cloarec.P. (1995)., “méthodologie de caractérisation d'un stock de mâchefer d'incinération d'ordures ménagères. Techniques.Sciencen méthode 4 (avril 1997), 27 – 34.
- [96]- JOCEL., Directives 2000/76/CE du parlement European et du conseil 2000 sur l'incinération des déchets.
- [97]- MICHEL. M., “Valorisation des déchets et des sous produits industriels.” 1981.
- [98]- CAHILL C.A. and NEWLAND L.W. (1982). Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes. *Inten. Environ. Anal. Chem.*11. 227 – 239.
- [99]- Van der Sloot H.A., Heasman L., and Quevauviller ph. (1997). Harmonization of leaching/extraction tests. Amsterdam, 281pp, Elsevier.
- [100]-PASCUAL. C, BOOS. B, TROESCH. O et HERMANN. M. (1994). “Etude de l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un stock de machefers. *Environnement &Technique* n° 140 (Octobre). 375-381.
- [101]- Polyak K., Bodog I., and Hlavay J. (1994) Determination of chemical species of selected trace elements in fly ash. *Talanta* 41 (7), 1151 – 1159.
- [102]-BUCHHOLZ.B.A. and LANDSBERGER S. (1993). Trace metal analysis of size-fractionated municipal solid waste incinerator fly ash and its leachates. *Journal of Environmental Science and Health, part, A, Environmental Science and Engineering* 28. 423 – 441.
- [103]-MEIMA J.A .and COMANS R..N.J .(1997).,Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environmental Science &Technology* 31(5), 1269-1276.
- [104]- TABARIES. F. (1995)., « Contribution à la paregenése et des traitements des résidus solides issus de l'incinération des déchets ménagers et industriels, Th., 189pp, Université de Toulon et du Var.
- [105]- LEBOURG A. (1996)., « Etude de l'extraction des métaux en traces de sols pollués en vue de la détermination de leur biodisponibilité ». Th., 154 pp, Université des Sciences et Technologie de Lille.
- [106]-TESSIER. A., CAMPBELL.P.G.C and BISSON M.(1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals. *Analytical Chemistry* 51(7), 844 – 851.
- [107]- LOPEZ-SANCHEZ.J.F., RUBIO.R and RAURET. G. (1993) Comparison of two sequential extraction procedures for trace partitioning in sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51, 113 – 121.

- [108]- BERMOND A.P et YOUSFI. I. (1997) *Etude de la validité de comparaison fondée sur l'application de procédures d'extractions séquentielles appliquées à des échantillons de terre. Environmental Technoklogy* 18, 219 – 224.
- [109]- MARTIN. J.M., NIREL.P and THOMAS. A.J. (1987) *Sequential extraction techniques : promises and problems. Marine Chemistry* 22, 313 – 341.
- [110]- HARISSON. R.M., LAXEN. D.P.H and WILSON. S.J. (1981) *Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dusts and roadside soils. Environmental Science & Technology* 15(11), 1378 – 1383.
- [111]- TEIXERA F.C., SANCHEZ.J.D., FERNANDES I.D., FORMOSO M.L.I., PEGORINI. J and PESTANA M.H.D. (1997) *Apreliminary study of metals in sediments from areas influenced by coal processing and steelindustry activities- Baixo Jacui region, RS-Brasil. Environmental Technology* 18(6), 581 – 592.
- [112]- PRUDENT. P., DOMEIZEL.M and MASSIANI. C.(1996) *Chemical sequential extraction as decision-making tool : application to municipal solid waste and its individual constituents. The Science of the Total Environment* 178, 55 – 61.
- [113]- NIREL P.M.V. and MOREL. F.M.M. (1990) *Pitfalls of sequential extractions. Water Rresearch* 24(8), 1055 – 1056.
- [114]- TESSIER.A .and CAMPBELL P.G.C. (1991), « Pitfalls of sequential extractions » by P.M.V. Nirel and F.M.M. Morel, *Wat, Res.*24, 1055 – 1056 (1990). *Water Research* 25 (1), 115 – 117.
- [115]- URE. AM., 1996. “Single extraction schemes for soils analysis and related applications”. *Sci. Total Eniron.* ; 178 : 3 – 10.
- [116]- SCHNEIDER. J. and STEGEMANN J.A. (1991). *Leachability of bottom ash from a municipal waste incinerator. Laboratorium fur isotopentechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe.* 26 pp, 12 02 01 p 16A 1/91.
- [117]- BUCHHOLZ B.A. (1993) *Elemental characterization of municipal solid waste incinerator ash and its leachates using neutron activation analysis and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Ph.D.,318pp, University of Illinois.*
- [118]- JERVIS. R.E., KRISHNAN S.S.,Ko M.M.,VELA L.D., GLENN PRINGLE. T., CHAN A.C and XING. L. (1995). *Biological incinerator emissions of toxic inorganic, their residues and their availability. Analyst* 120, 651 – 657.
- [119]- KIRBY. C.S. and RIMSTIDT. J.D. (1993). *Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. Environmental Sciences &Technology* 27(4),562 – 660.

- [120]- POLYAK. K, BODOG. I and HLAAY.J. (1994)., « détermination of chemical species of selected trace elements in fly ash. *Talanta* 41(7), 1151-1159.
- [121] : MARIN. B., VALLADON .M., POLVE. M and MONACO. A. (1997) *Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma- mass spectrometry.* *Analytica chhimica Acta* 342, 91 – 112.
- [122]- QUEVAUVILLER. PH., RAURET.G., LOPEZ-SANCHEZ. J.F., RUBIO. R., URE and MUNTAU. H. (1997). *Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure.* *The Science of the Total Environment* 205, 223 – 234.
- [123]- HUBSCHER.V. (1998) *Valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Comparaison d'études d'impact sur le terrain et en laboratoire (lysimètres), Th., 213 pp.* Université de Strasbourg L.
- [124]- SAOUD. A., 2002- *Méthodes et procédés de purification de l'acide phosphorique. Mémoire de Magister en Chimie des hydrocarbures, UMBB, 124 p.*
- [125]- MITICHE. L, 2002. "Extraction et transport à travers une membrane liquide du chrome hexavalent à l'aide de ligands organophosphores et de polyethers". *Mémoire de Magistér en chimie appliquée, UMMTO, 117p.*
- [126]- LOOS. C et NESJOVIE. (1986)., "Préparation et propriétés de fixation des hexacyanoferrates (II) de zinc et de nickel. *Thèse de doctorat, Université ParisVI (France).*"
- [127]- HARRACHE. Z, "Séparation et récupération des métaux à partir des déchets industriels". *Mémoire de Magistér. U.M.M.T.O, 122p.*
- [128]- JEANJEAN.J and FEDOROFF.M, (1995), " Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite. *Journal. Radioanal.Nucl.Chem., Letters* 201, 529-539.
- [129]- MECHERIE.M.O, SAHMOUNE. A, HADIOUI.M, (2000). *Utilisation de l'interaction de cations métallique avec des matériaux fixateurs en vue de la décontamination des effluents. Premier séminaire méditerranéen sur l'eau et l'environnement. Université Mentouri Constantine (Algérie).*
- [130]- Kramer .J.R. (1989). *Characterization of leachable metals in industrial wastes : a suggested decision protocole. Liquid &solid waste, analytical methods, environmental socio-economics, a decade of sharing results, 246 – 253.*
- [131]- SAWELL. S.E. and CONSTABLE. T.W. (1989). *The national incinerator testing and evaluation program : characterization of residues from a refuse derived fuel*

- combustion system and a modular municipal waste incinerator, International Conference on Municipal Waste Incineration, Hollywood, 2B – 45 – 62.*
- [132]- SIGGLE L., STUMM. W, et BEHRA. P. (1992). *Chimie des milieux aquatiques*. Paris, 391 pp, Masson.
- [133]- VAN DER SLOOT. H.A., KOSSON D.S., EIGHMY T.T., COMANS R.N.J and HJELMAR O. (1994). *Approach towards international standardization : a concise scheme for testing of granular waste leachability*. In *Environmental aspects of construction with waste materials (e.d. Goumans J.J.J.M., van derSloot H.A., and Aalbers Th.G.)*, pp.453 – 463. Elsevier Science.
- [134]- YAN J., BAVVERMAN C., MORENO L and NERETNIEKS I. (1999). *Neutralising processes of municipal solid waste incineration bottom ash in a flow-through system*. *The Science of the TOTAL Environment* 227, 1 – 11.
- [135]- LEWIN K., BLAKEY N.C., TURELL J., BRADSHAW K., RUSSELL A., HARISON J., VAN Der SLOOT H and COLLINS R. (1996) *Properties and utilisation of incineration residues*. *Energy Technology Support Unit (ETSU)*.
- [136]- DERIE. R. (1993) *Réactivité des cendres volantes d'incinérateurs de déchets ménagers :expériences de percolation en laboratoire*. *Tribune de l'eau* 564/4 (juil/aout), 11 – 18.
- [137]- JOHNSON .C.A., BRANDENBERGER.. S and BACCINI P. (1995). *Acid neutralizing capacity of municipal waste incinerator bottom ash*. *Environmental Science & Technology* 29(1), 142 – 147.
- [138]-YAN J., MORENO L and NERETNIEKS I (1998b). *Neutralizing processes in leaching of solid waste : modeling of interactions between solid waste and strong acid*. *Journal of Environmental Science and Health A33(6)*, 923 –950.
- [139]- YAN. J., BAVVERMAN. C., MORENO. L and NERETNIECKS. I. (1998a). *Evaluation of the time-dependant neutralizing behaviour of MSWI bottom ash and steel slag*. *The Science of the Total Environment* 216, 41 – 54.
- [140]- MEIMA.. J.A. and COMANS. R.N.J.(1999). *The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering*. *Applied Geochemistry* 14. 159- 171.
- [141]- VAN DER SLOOT . HA., DE GROOT.GJ,WIJKSTA.J and LEEDERS.P (1989). *Leaching characteristics of incinerator residues and potential for modification of leaching*. *Municipal waste combustion, 2B-1-2B-19*.
- [142]-

[143]-

[144]-MULLIGAN. CN, YONG. RN, GIBBS. BF. *Remédiation technology for metal-contaminated soils and ground water :an evaluation. Eng. Geol., 2001, 60 : 193 – 207.*

[145]-TESSIER. A, CAMPBELL. PGC, BISSON.M. « *sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals* ». *Anal. Chem., 1979, 51 : 844 –851.*

[146]-URE.AM. « *Single extraction schemes for soils analysis and related applications. Sci. Total. Environ., 1996, 178 : 3-10.*

[147]-BELZILE.N, LECOMTE.P, Tessier.A. « *Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. Environ. Sci. Technol., 1989, 23 :1015-1020.*

[148]-MEDEL. J, STRESKO. V et POLAKOVICOVA. J. « *Efficiency of décomposition procedures for the determination of some elements in soils by atomic spectroscopic methods* ». *Fres. J. Anal. Chem., 1998, 360 :219 –224.*

1. Carnasses :

Morceaux de tissu sous-cutané, de graisses et de chairs séparés du reste de la peau au cours de l'opération mécanique d'écharnage.

2. Collagène :

Protéine fibreuse, principal élément constitutif du derme des peaux de mammifères.

3. Mégisserie :

Industrie de transformation des petites peaux (ovins, caprins) en cuir.

4. Tannerie :

Industrie de transformation des peaux, autres que celles d'ovins et de caprins, en cuir.

5. Cuir en bleu :

Cuir à l'état humide tanné au chrome n'ayant pas subi les opérations de corroyage

6. Spéciation :

La répartition d'un élément entre les différents compartiments d'un échantillon solide tels qu'ils ont été définis par le protocole d'extraction séquentielle (Lebourg, 1996).

7. Mobilité :

La capacité d'un élément à changer de phase, c'est-à-dire dans le cas présent, de passer de la phase solide de l'échantillon à la phase liquide de la solution extractante.

8. pouvoir calorifique inférieur P.C.I

Caractérise les combustibles, il se définit par la quantité de chaleur produite par la combustion totale de l'unité de masse de combustible considérée, lorsque l'eau produite se retrouve à l'état de vapeur.

L'unité est la thermie par tonne ($1\text{th/t} = 4185 \text{ KJ/t}$ ou $4,184 \text{ KJ/Kg}$).

9. pouvoir calorifique supérieur P.C.S

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) qui comprend la chaleur de condensation de la vapeur d'eau contenue dans les fumées et le pouvoir calorifique inférieur (PCI) qui ne la comprend pas ; le PCS suppose donc que l'eau se retrouve totalement à l'état liquide dans les produits de combustion, le PCI suppose que l'eau s'y retrouve à l'état vapeur.

La différence $\theta_s - \theta_f$ entre le PCS et le PCI correspond à la chaleur de vaporisation de l'eau dans les conditions standard de température et de pression.

10. Les mâchefers

Les mâchefers sont les résidus de combustion récupérés sous le four (voir notre animation). Ils sont majoritairement minéraux mais sont contaminés par des métaux lourds et de nombreux polluants organiques. Il semble que les améliorations portées aux techniques de combustion détournent une quantité croissante de polluants vers les mâchefers.

11. Scorie :

Résidu solide provenant de la fusion de minerais métalliques, de l'affinage de métaux, de la combustion de la houille, etc.

12. Cendres volantes

Les cendres volantes sont les particules fines issues de la combustion. Elles sont retenues par des filtres, ce qui a pour effet secondaire de ne laisser passer que les plus fines d'entre elles, c'est-à-dire les plus dangereuses, celles qui pénètrent les alvéoles pulmonaires. Elles sont également contaminées par des substances toxiques.

13. REFIDI

Les Refidi sont les Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Déchets Industriels. Il s'agit du produit de la neutralisation des gaz acides et polluants par des réactifs comme la chaux ou le bicarbonate de calcium. Les Refidi sont par définition très toxiques. On inclut souvent les cendres volantes dans les refidi dans le bilan des incinérateurs.

14. DIOXINES

Les dioxines sont les déchets les plus dangereux car elles s'avèrent facilement assimilables et accumulables par le corps humain et ont un caractère cancérogène reconnu. Outre le cancer, les dioxines provoquent des malformations à la naissance et détraquent notre système hormonal (diabète, maladies du cœur...) et immunitaire (faible résistance aux maladies infectieuses...).

15. Matières en suspension (MES)

Matières solides de diverses natures en suspension dans un liquide et susceptibles d'être séparées de celui-ci par filtration ou centrifugation.

16. Aquifère:

Se dit d'une couche du sous-sol contenant de l'eau (nappes d'eau sous terrains).

17. Biodégradable:

Capacité d'une substance à être décomposée en particules simples (dioxyde de carbone, eau...) par l'action de micro-organismes ou de champignons.

18. Biodégradation:

Action de décomposition de la matière en particules simples (dioxyde de carbone, eau...) par des micro-organismes ou des champignons. (Voir "[Matières organiques](#)".)

19. Chrome hexavalent

Le chrome hexavalent (ou Cr^{VI}) peut former six liaisons avec d'autres atomes. Utilisé dans divers procédés industriels (traitement des métaux, tannerie, papeterie, teinturerie, etc.), ses sels sont solubles et fortement toxiques (troubles intestinaux, nerveux, dermatologiques, respiratoires...). Le chrome trivalent (Cr^{III}), en revanche, n'est pas toxique et est même considéré comme un oligo-élément pour les êtres humains (substances minérales indispensables à notre organisme).

20. Composés organiques volatils

Composés chimiques très volatils (hydrocarbures, solvants...), impliqués dans la pollution de l'atmosphère. Ils proviennent pour l'essentiel des transports et de l'industrie. Les COV réagissent avec les oxydes d'azote (NO_x) sous l'action des rayons ultraviolets pour former l'ozone (O₃) troposphérique (présente dans les basses couches de l'atmosphère); on parle de "phénomène de pollution photochimique".

21. Déchets industriels banals (DIB)

Déchets issus de l'industrie et du commerce mais assimilable aux ordures ménagères et ne présentant pas un caractère dangereux. Par exemple palettes, cartons, films en plastique....

22. Déchets industriels spéciaux (DIS)

Déchets issus de l'industrie et du commerce présentant un caractère dangereux pour le milieu naturel ou les êtres vivants.

23. Déchets ménagers

Déchets produits par les ménages: ordures ménagères, produits collectés dans les déchetteries (encombrants, déchets de jardin.....).

24. Déchets ultimes

Selon la loi du 13 juillet 1992 sur les déchets, est considéré comme ultime "un déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux" (définition reprise dans l'article L 541-1 du Code de l'environnement). Cette loi réserve l'entrée des décharges aux seuls déchets ultimes à partir du 1er juillet 2002.

25. Ecolabel:

Marque figurant sur un produit et attestant de ses qualités écologiques. Il existe des écolabels officiels, décernés par les pouvoirs publics (par exemple la Marque NF Environnement en France, l'Ecolabel européen, le Cygne Blanc scandinave...). Certains fabricants et distributeurs créent eux-mêmes leurs propres écolabels, qui n'ont pas de reconnaissance officielle.

26. Ecosystème

Ensemble formé par la biocénose (les animaux et végétaux vivant en équilibre dynamique) et le biotope (conditions physiques d'habitat offertes à une population animale Et végétale donnée).

27. Effluents:

Produit liquide, solide ou gazeux émis dans l'environnement.

28. Lixiviats:

Se dit des "jus" issus des déchets lors de leur séjour en décharge.

29. Matières organiques

Substances composées essentiellement d'atomes de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote (les tissus vivants, le pétrole et ses dérivés...). Les matières organiques sont généralement biodégradables.

30. Matière première secondaire

Matière ayant déjà subi une transformation par un premier processus (et considérée comme déchet à l'issue de ce premier processus) et qui peut être utilisée comme matière

première dans un autre processus. Le recyclage suppose la transformation du déchet en matière première secondaire: collecte, tri, préparation...

31. Métaux lourds

Métaux d'une densité supérieure à 5 (plomb, mercure, cuivre...), qui peuvent être toxiques à partir d'un certain seuil (dose).

32. Valorisation

Récupération d'une partie de la valeur d'un déchet: recyclage, incinération avec récupération d'énergie, etc. La valorisation s'oppose à l'élimination des déchets (stockage, incinération sans récupération d'énergie...).