

ETUDE DE LA POSSIBILITE DE DEPOLLUTION DES EAUX USEES CONTENANT NICKEL AVEC DES ARGILES.

1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Denisa Nistor^{*}, Ilie Siminiceanu^{**}, Abdelkrim Azzouz^{*},

** University of Bacau, Calea Marasesti 157, RO-5500 Bacau,
Romania, e-mail: dnistor@ub.ro*

*** Technical University "Gh. Asachi", Bd. Mangeron 71,
RO-6600 Iasi, Romania, e-mail: isiminic@ch.tuiasi.ro*

ABSTRACT: This paper contains researches regarding the influence of temperature on the kinetic mechanism of nickel fixation by using cationic clays. The separation of nickel from dilute aqueous systems is studied for environmental protection and nickel recovery. In this paper was studied the fixation of nickel from dilute aqueous solutions by ion exchange with crude clays in direct relation with temperature. The results, showing the direct dependence for ion exchange process with working conditions.

KEYWORDS: *clays, pollution with nickel, temperature influence*

INTRODUCTION

Pendant les dernières décennies, l'environnement a été soumis à une pollution croissante qui a produite des modifications majeures dans la structure et le fonctionnement de l'écosystème.

Les eaux résiduaires déversées, peut être caractérisées par une grande complexité chimique et par une large variabilité quantitative en constituants. Une importante classe des constituants est représentée par des métaux lourds, des métaux nocifs, qui présente une grande toxicité [1 - 3].

Le travail présente des aspects concernant la pollution des eaux avec des métaux nocifs et toxiques. Donc nous nous sommes proposés une étude sur le processus de dépollution des eaux salées avec des cations comme Ni^{2+} en utilisant des argiles de type montmorillonite.

Le présent travail essaie de déterminer l'influence de la température sur le processus d'échange ionique, la cinétique d'échange, utilisant une méthode d'échange ionique avec des argiles.

Les argiles sont des matériaux microporeux. Elles résultent des lents processus géologiques d'altération des minéraux primitifs comme les pyroxènes, les amphiboles, les micas et les feldspaths. Les argiles sont considérées actuellement comme étant des silicates à la structure cristallines monodimensionnelles (fibreuse, telles les ionosilicates et silicates en rubans) ou bidimensionnelles (phyllosilicates ou phyllosilicates).

Les argiles étant des aluminosilicates cristallins présentent la propriété de pouvoir permuter leurs cations avec d'autres cations qui se trouvent dans les solutions aqueuses imprégnantes. Cette propriété est souvent quantifiée par le taux de substitution dans la forme modifiée de l'argile [4 - 6].

MATERIEL ET METHODES

Les échantillons d'argiles ont été collectés du gisement de Valea Chioarului, Roumanie. Ce gisement se caractérise par un sort d'argile très riche en montmorillonite.

Les argiles du gisement ont souffris des processus de purifications, ont été sélectionnées au point de vue de la granulation et puis ont été caractérisées.

Les études d'échange ionique ont concernés des ions des différentes valences, mais dans le présent travail on va présenter l'influence de la température pour l'échange ionique du cation Ni^{2+} (qui se trouve souvent dans les eaux résiduelles).

Les expérimentations se sont déroulées en utilisant un bain thermo staté pour assurer les températures très exactes et un appareille pour la spectrophotométrie en visible type Genius 20.

Pour les expériences ont a préparés des solutions à partir de l'eau distillée et de la selle contenant un seul cation (Ni^{2+}) sous forme d'azotate.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour déterminer l'influence de la température pour le processus d'échange ionique entre la montmorillonite et la solution contenant Ni^{2+} , on a travaillé aux températures différentes: des isothermes à 293 K, 313 K, 333 K, 353K et 363 K.

Les solutions des expérimentations ont été préparées avec une concentration de 0,05M azotate de Ni (II) dans l'eau distillé.

Les temps de contacts des solutions contenant le cation investiguée avec la montmorillonite ont été compris dans un intervalle de 0 à 360 minutes.

Pour réaliser la cinétique d'échange ionique ont a effectués des mesures de 10 en dix minutes, sur les isothermes, en déterminant la concentration des ions métalliques de Ni^{2+} . Après que le temps programmé (dix minutes) de contact entre l'argile et la

solution cationique (la solution du métal toxique de nickel) passe, la suspension a été filtrée et puis analysée.

On a utilisés la méthode d'analyse spectrophotométrique, sur un spectrophotomètre type Genius 20 à une longueur de onde $\lambda = 440 \text{ nm}$.

Les informations obtenues par la spectrophotométrie ont a permis de réaliser et présenter des courbes d'évolution cinétique de l'échange ionique.

Pour l'évaluation des possibilités de l'argile à échanger les cations des métaux indésirables, on a calculé la capacité d'échange ionique pour le cation étudié.

Pour le cation Ni^{2+} , on a calculé la capacité d'échange ionique en utilisant les équations suivantes (équations 1 et 2):

$$\text{CEI} = \frac{e}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{m_i - m_f}{E_{gM^{2+}}} \quad (2)$$

e – représente le nombre de milliéquivalents du échange ionique ;

m – représente la masse d'argile.

On doit faire un rapport entre la capacité d'échange ionique et la capacité maximale exprimé en pourcentage, l'équation (3) :

$$T = \frac{\text{CEI}}{\text{CME}} \cdot 100 \quad (3)$$

On présente le tableau des dates qui conduisent aux courbes cinétiques.

Les résultats obtenus pour le taux d'échange de la montmorillonite et la cinétique pour la température de 293 K, sont présentés dans la fig. 1.

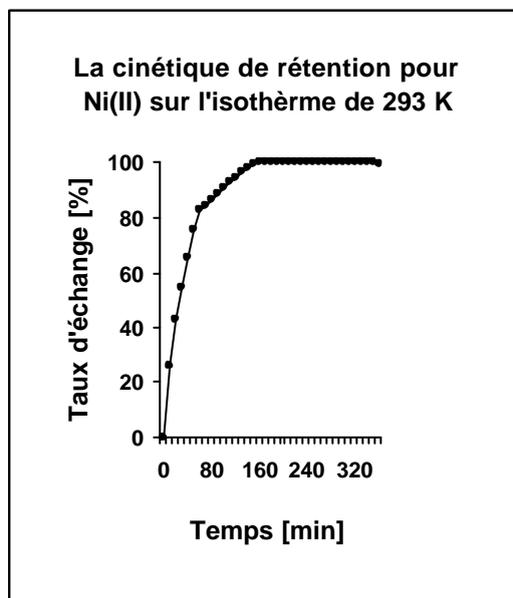


Fig. 1. La cinétique d'échange ionique argile - solution contenant du métal toxique: Ni^{2+} , sur l'isotherme de 293K

Tableau 1. La capacité d'échange ionique de la montmorillonite pour Ni^{2+} , sur les isothermes de 293 K, 313 K, 333 K, 353 K et 363 K

| Nr. Crt. | t [min] | CME [meq/g] | CEI [meq/g] | T à 293 K [%] | T à 313 K [%] | T à 333 K [%] | T à 353 K [%] | T à 363 K [%] |
|----------|---------|-------------|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 0 | 3.6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 10 | 3.6 | 0.945 | 26.25 | 35.42 | 46.54 | 59.72222 | 60.354 |
| 3 | 20 | 3.6 | 1.557 | 43.25 | 48.24 | 57.65 | 75.2778 | 76.54 |
| 4 | 30 | 3.6 | 1.967 | 54.65 | 60.24 | 65.67 | 86.27778 | 87.35 |
| 5 | 40 | 3.6 | 2.253 | 65.35 | 70.25 | 75.57 | 96.61111 | 97.35 |
| 6 | 50 | 3.6 | 2.723 | 75.65 | 78.25 | 86.45 | 99.16667 | 99.16667 |
| 7 | 60 | 3.6 | 2.967 | 82.41 | 84.36 | 98.01 | 99.99722 | 99.99722 |
| 8 | 70 | 3.6 | 3.043 | 84.53 | 87.56 | 99.75 | 99.99722 | 99.99722 |
| 9 | 80 | 3.6 | 3.118 | 86.62 | 90.54 | 99.82 | 99.99722 | 99.99722 |
| 10 | 90 | 3.6 | 3.187 | 88.54 | 94.25 | 99.91 | 99.99722 | 99.99722 |
| 11 | 100 | 3.6 | 3.258 | 90.51 | 96.24 | 99.98 | 99.99722 | 99.99722 |
| 12 | 110 | 3.6 | 3.331 | 92.53 | 98.43 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 13 | 120 | 3.6 | 3.396 | 94.35 | 98.99 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 14 | 130 | 3.6 | 3.465 | 96.25 | 99.54 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 15 | 140 | 3.6 | 3.531 | 98.1 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 16 | 150 | 3.6 | 3.573 | 99.25 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 17 | 160 | 3.6 | 3.588 | 99.67 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 18 | 170 | 3.6 | 3.595 | 99.87 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 19 | 180 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 20 | 190 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 21 | 200 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 22 | 210 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 23 | 220 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 24 | 230 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 25 | 240 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 26 | 250 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 27 | 260 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 28 | 270 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 29 | 280 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 30 | 290 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 31 | 300 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 32 | 310 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 33 | 320 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 34 | 330 | 3.6 | 3.5999 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 | 99.99722 |
| 35 | 340 | 3.6 | 3.5999 | 99.97222 | 99.97222 | 99.97222 | 99.97222 | 99.97222 |
| 36 | 350 | 3.6 | 3.5888 | 99.68889 | 99.68889 | 99.68889 | 99.68889 | 99.68889 |
| 37 | 360 | 3.6 | 3.577 | 99.36111 | 99.36111 | 99.36111 | 99.36111 | 99.36111 |

Un autre expérimente a été effectué à la température de 313 K.

Le diagramme suivant, fig. 1, présente les valeurs pour la capacité d'échange ionique de la montmorillonite pour le cation Ni^{2+} , cation totalement indésirable dans les eaux, (ayant des propriétés toxiques bien connues), sur l'isotherme de 313 K.

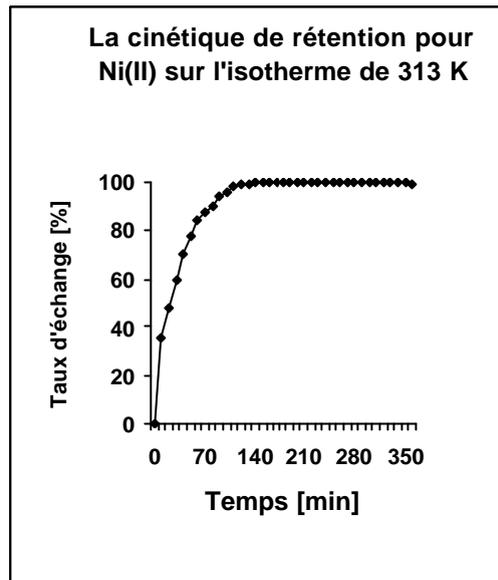


Fig. 2. La cinétique d'échange ionique argile - solution contenant du métal toxiques: Ni^{2+} , sur l'isotherme de 313K

Pour la température de 333 K on a effectués des autres séries des expériences, en obtenant les résultats suivants.

Le diagramme qui montre l'évolution en temps pour la rétenteur du métal toxique este représenté dans la fig. no. 3.

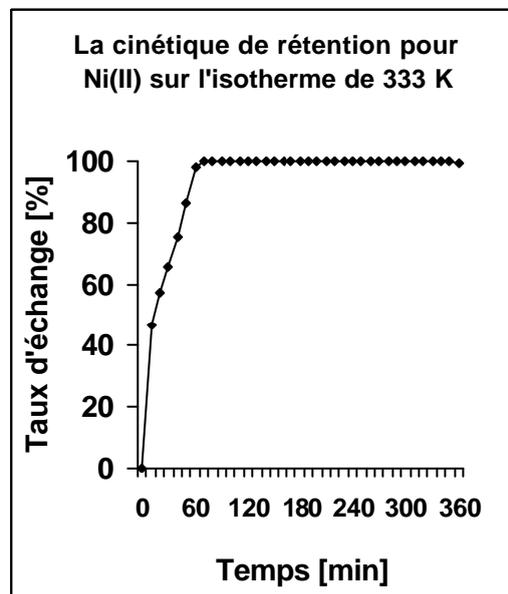


Fig. 3. La cinétique d'échange ionique argile - solution contenant du métal toxiques: Ni^{2+} , sur l'isotherme de 313K

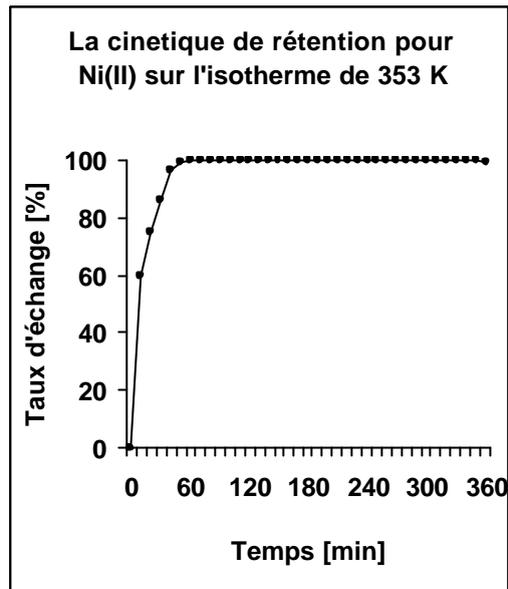


Fig. 4. La cinétique d'échange ionique argile - solution contenant du métal toxiques: Ni^{2+} , sur l'isotherme de 353K

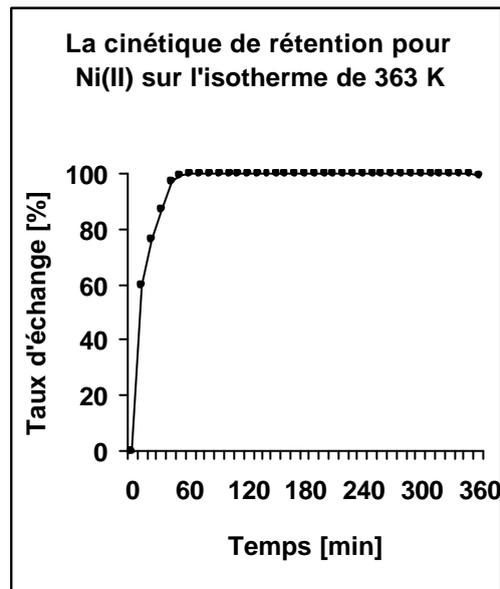


Fig. 5. La cinétique d'échange ionique argile - solution contenant du métal toxiques: Ni^{2+} , sur l'isotherme de 363K

Les informations apportées par les déterminations qui ont été réalisées dans des conditions isothermes, ont permis de conclusionner que la température utilisée à une grande importance pour l'échange ionique. Dans la figure 6, sont présentées les courbes qui caractérisent le processus d'échange ionique.

En considèrent les informations que la figure 6 les apporte, on peut affirmer que parmi les cinquièmes températures essayées, pendant le travail, la température de 353 K est la meilleure.

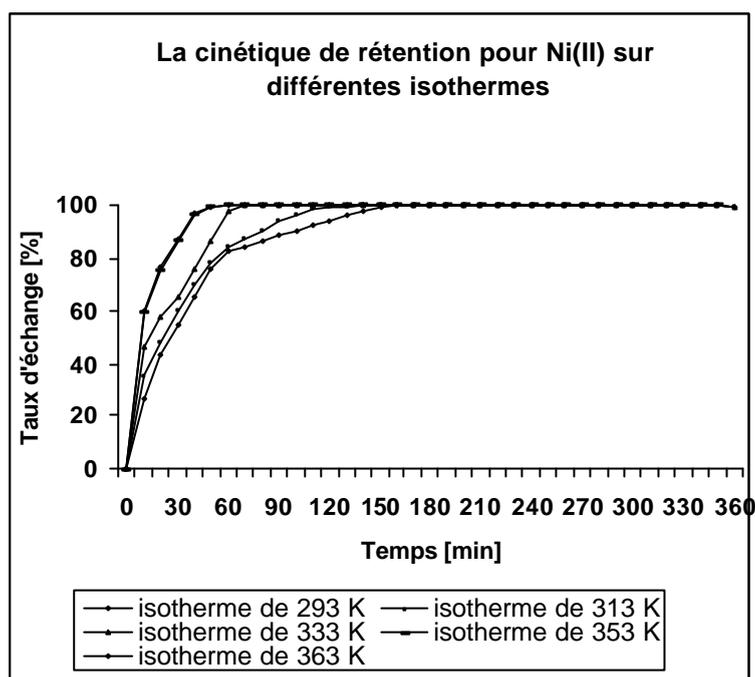


Fig. 6. La cinétique d'échange ionique argile - solution contenant du métal lourds et toxiques (Ni^{2+}) sur différentes isothermes

CONCLUSIONS

La montmorillonite est une argile qui se trouve en Roumanie et qui présente des certaines propriétés pour l'échange ionique. Elle peut être utilisée avec des résultats positifs dans les dépollutions des eaux impures, qui contiennent des métaux nocifs et lourds.

Analysant comparativement les dates expérimentales obtenues on peut affirmer que la température a une grande importance pour le rétenteur du nickel (II).

Les études d'échange à différentes températures ont concernés que les paramètres utilisés pendant les expériences ont une grande importance.

La capacité d'échange ionique augmente en temps pour le cation polluant Ni^{2+} , mais il y a des raisons pratiques et économiques qui doivent être analysées.

Une température par exemple de 293 K ou de 313 K ne conduise pas à un degré de dépollution suffisant de point de vue du pourcentage ou de point de vue du temps nécessaire de faire l'échange ionique. Aussi en analysant les températures élevées, on voit que à 353 K le processus d'échange est pratiquement finit et il n'est pas nécessaire de passer à la température de 363 K pour ce processus. La température de 353 K peut être considéré la température optimale pour l'échange ionique dans ce cas.

Les expériences démontrent aussi, que les méthodes classiques de dépollution des eaux infestées par des métaux lourds et toxiques peut être substituer par des méthodes nouvelles qui donnent des bons résultats et qui utilisent des matières premières pas chères et ayant la provenance dans notre pays. Avec les argiles on peut neutraliser totalement la pollution avec des métaux lourds grâce à la propriété d'échange ionique, manifestée par l'argile étudiée: la montmorillonite.

BIBLIOGRAPHIE

1. Azzouz, A., Sajin, T. : *Materiale zeolitice în tehnologii noi*, Ed. Tehnica-Info, Chisinau, **2002**,
2. Azzouz, A., Messad, D., Nistor, D. : Vapor Phase Aldol Condensation over Fully Ion-Exchanged Montmorillonite - Rich Catalysts, *Applied Catalysis*, **2002**, accepted for publication
3. Azzouz A., Siminiceanu I., Nistor D., et autres, Pontage des argiles type montmorillonite avec des polycations de type Al_3 , *Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliqué*, **2002**, p. 289-292
4. Nistor D., Azzouz A., Siminiceanu I., Contribution à la préparation et la caractérisation d'argiles modifiées pour des processus de dépollution. 2. Conception et réalisation d'une installation de calcination „in situ” pour l'étude des propriétés acido-basiques des matériaux microporeux, *Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliqué*, **2002**, p. 293-294
5. Nistor D., Azzouz A., Siminiceanu I. : Obținerea argilelor modificate chimic, “*Agricultural and Food Science Processes and Technologies*”, Sibiu, 31 oct – 1 nov. **2002**, vol **2**, p. 170-177
6. Nistor D., Siminiceanu I., Azzouz A. : Researches of Manufacturing and Testing of Modified Clays, Catalytic Oxidation of Phenol over Mixed Pillared Clays, “*Agricultural and Food Science Processes and Technologies*”, Sibiu, 31 oct – 1 nov. **2002**, vol **2**, p. 182-187

Received: 12.15.2002