



ETUDE CONCERNANT LA COAGULATION UTILISANT DES EXTRAITS ACIDES DE CENDRES ET DE SCORIES ACIDES♦

**Cristina Modrogan*, Cristina Costache, Oanamari Daniela Orbulet,
G. Apostol, Rodica Stanescu, Ionel Constantinescu**

Politehnica University of Bucharest, nr. 3-5, Polizu, Bucharest, Romania

*Correspondance: c_modrogan@yahoo.com

Abstract: The surface waters contain suspended solids from the erosion of the borders. These solids may be removed through a coagulation step. The authors propose the use of power plant residues instead of classic coagulants. The extracts from acidic slag and flying ashes may be used for the removal of suspended solids from the residual wastewaters resulted in the mineral ores rinsing process. The researches were focused on:

- establishing the possibility of using acid slag extracts (sulfuric and hydrochloric) from Baia Mare and Neferal together with flying ashes as coagulants comparatively to the classic aluminum sulfate coagulant;
- establishing the optimal reaction parameters (mainly pH) for these acid slag extracts.

Keywords: *slag, flying ashes, coagulation, iron (III) chloride, sulfuric extract, hydrochloric extract.*

Résumé : Les eaux de surfaces possèdent des matières suspendues provenant d'un processus d'érosion de bords. Ces matières suspendues doivent être enlevé par une étape de la coagulation. Les auteurs proposent

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

utiliser à la place de coagulants classiques des déchets provenant des thermo centrales.

Les extraits de scories acides et de cendre peuvent être utilisés pour écarter les substances en suspension des eaux résiduelles industrielles provenant du lavage des minéraux. Les recherches effectuées ont poursuivi:

- établissement de la possibilité d'utiliser des extraits acides (sulfuriques et chlorhydriques) des scories métallurgiques de Baia Mare et de Neferal, ainsi qu'une cendre volante comme coagulants comparativement au coagulant classique – sulfate d'aluminium;
- établissement des paramètres optimaux de réaction pour ces extraits acides (le pH de travail).

Mots clé: *scorie, cendre volante, coagulation, chlorure ferrique, extrait sulfurique, extrait chlorhydrique.*

INTRODUCTION

Les eaux usées provenant des exploits minières ont comme contenu sous la forme de suspensions, en état colloïdal ou dissolue, certaines impuretés d'origine minérale ou organique. Toutes les suspensions sont des fines particules, argile, sol, huiles, sels de métaux lourds.

A cause de particules colloïdales il y a des difficultés dans le traitement des eaux captés provenant des eaux de surface aux charges en suspensions et même dans le traitement des eaux usés. Leur existence dans l'eau donne une turbidité et une couleur et en même temps un assez important degré de stabilité à cause des charges électriques de surface. Pour enlever les colloïdes de l'eau il est nécessaire d'utiliser certains réactifs nommés des agents de coagulation (coagulants) que peuvent annuler la charge électrique de colloïdes et alors donnant la possibilité apparaître des formations de plus en plus lourdes, facilement les enlever par sédimentation et filtration.

Les scories représentent des déchets oxydiques résultants de divers activités industrielles et sont des oxydes métalliques surtout de Fe, Al et Si. A la suite il y à la possibilité que ces extraits peuvent être servir comme agents de coagulation pendant les traitement des eaux et des eaux usés.

La cendre provenant d'une thermo centrale se presente sous forme des particules sphériques au diamètre entre 0,5-100 µm et à la couleur grise. Le contenu de cendre inclut Si, Al, Fe, Ca et des quantités réduites de Mg, Na, K et Ti. Les propriétés physiques de la cendre de thermo centrale dépendent d'équipement utilisé pour le collecter. Le contenu chimique de cendre est influence par les caractéristiques géologiques et géographiques du dépôt de charbon, les conditions d'opérer dans l'installation d'où provient. On a déjà mentionné que les scories et le cendre volatile contiennent des oxydes d'aluminium et de fer et alors toutes les deux catégories peuvent être utilisées préparer des coagulants pour le traitement des eaux de surface et le traitement des eaux usées aussi [1].

Une nouvelle technologie utilise des scories fondues atomisées mélangées avec le sulfate ferreux pour enlever la turbidité et la couleur même des eaux de surface et des eaux usées. Les scories fondues atomisées proviennent de la technologie d'acier. Ce

type- là de coagulant est propre au traitement des eaux usées provenant d'industrie textile. Si on fait la comparaison de ce type de coagulant et FeCl_3 on peut apprécier que la vitesse de sédimentation du boue résultant de scories est dix fois plus important que celui de FeCl_3 et polychlorure d'aluminium. Le processus de coagulation utilisant les scories arrive à enlever la turbidité, la couleur, COT, DCO, TN et TP à la grande vitesse. La scorie est capable adsorber les substances organiques, les phosphates étant dans l'eau. Etudes chromatographiques des eaux traités avec cette scorie présentent l'efficacité d'enlever les particules aux poids moléculaires bas [5].

NEFERAL est une usine située dans une région industrielle à 4 km près de Bucarest et a 2 km de le plus proche village. Dans cet endroit il y a deux usines utilisant des anciennes technologies pour enlever les métaux lourds comme Pb, Cu, Zn.

Baia Mare est un complexe entrepris comprenant une usine pour les métaux lourds et non ferreux. Tous les déchets provenant de ces deux entreprises représentent des scories au contenu élevé de Al, Fe, métaux lourds.

Le processus de coagulation utilisant le chlorure ferrique, la chlorure d'aluminium, chaux, sulfate d'aluminium et polychlorure d'aluminium est bien étudié et on peut dire que les agents énumérés présentent comme désavantage majeur une importante quantité de la boue. Autres études ont utilisé des polymères synthétiques (hexaméthylène-épichlorhydrin polycondensé, polyéthylendiamine, polyacrylamide ou bien des polymères naturels comme chitosane, des coagulants pareils à l'Al et à la chaux pour enlever la lignine des eaux résiduels. Tous ceux types de coagulants ne sont pas propres a cause de leurs prix même si donnent des bas quantités de la boue vis à vis de coagulants classiques connus. La littérature en domaine présente des essais pour chercher des agents moins cher et on a proposé quelques sorbents comme: le bois, des fibres provenant de cocos, la cendre de thermo centrale, la cendre de canne à sucre [5].

Au Japon les centrales énergétiques donnent à peu près de $7 \cdot 10^9$ kg cendres provenant de la combustion de charbon. Chaque année les surfaces destinées à déposer les cendres sont diminuées. Alors se pose la question chercher des possibles domaines les utiliser: comme matières premières pour le ciment (le ciment présente la résistance à la compression très bonne : 1 MPa) comme aditif ou comme agent de coagulation par l'intermédiaire d'extraits acides comme on se propose dans cet étude. Les cendres contient les suivants oxydes: 50-70% SiO_2 , 24-27% Al_2O_3 , 2-5% Fe_2O_3 , 1-9% CaO [6]. Les réactions entre les oxydes de fer et d'aluminium (présents en cendre) et l'acide sulfurique ou acide chlorhydrique donnent un complexe sulfate ou chlorure étant à la base de processus de la coagulation [7].

Au Japon 50% de la cendre résultante de centrales énergétiques est utilisée (35% est destinée à l'industrie de ciment) et le reste est déposé sur le sol ou dans la mer. Les questions au courant associées à l'évacuation dans la mer sont la stabilité et la densité bas de ces cendres. La plus importante problème pour les chercheurs est augmenter la densité de cendres pour les déposer dans de régions sous aquatiques. La cendre provenant de charbon n'est pas un déchet dangereux et alors il peut être déposé dans la mer [6].

Déposer les cendres dans la mer suit le mécanisme suivant: la cendre provenant de charbon est mélangée a l'eau de mer et donne une suspension dense de cendre et après on déverse dans un endroit sous aquatique ayant des murs de protection (le transport est hydrauliquement fait jusqu'à la zone de dépôt). C'est la déposition humide [6]. La deuxième méthode à déposer les cendres est la déposition sec ou il y a aussi une étape

de conditionner c'est à dire la cendre à l'eau sont transportés et basculés dans la mer. Dans ce cas la densité de la cendre évacuée dans la zone sous aquatique est limitée et pas bien connue [6].

L'étude a eu comme but investiguer les possibilités d'utiliser les déchets de diverses industries dans le processus de coagulation - floculation remplaçant les coagulants classiques.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

- eau – modèle au contenu de kaolin
- scorie, cendre
- H_2SO_4 96% ($\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$)
- HCl 37 % ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$)

Analyse d'échantillons d'eau

L'eau –modèle simule l'eau de surface provenant de l'environnement. On analyse la turbidité utilisant le spectrophotomètre UV-Vis Cintra 5 GBC Scientific Equipment par comparer l'intensité de la lumière passant par l'épreuve de l'eau à un étalon de turbidité (la suspension de formazine - SREN ISO 7027:2001).

On a déterminé le pH par le pH-mètre L664034 Sper Scientific.

On a déterminé la température directement dans le domaine (-5°C) – ($+40^\circ\text{C}$). La température a été maintenue constante utilisant l'incubateur FOC 225E Velp Scientifica.

Les extraits acides sont préparés de 2 types de scorie et une cendre volatile comme suit:

L'*extrait sulfurique* est obtenu de 100 g scorie respectivement de cendre mélangée avec acide sulfurique 5%, agitée pendant 60 minutes, repos 48 heures pour sédimentation. Le liquide clair est dilué à l'eau au rapport 1/3 [3].

L'*extrait chlorhydrique* est obtenu de 100 g scorie respectivement de cendre mélangée avec acide chlorhydrique 5,7 % agitée pendant 60 minutes, repos 48 heures pour sédimentation. Le liquide clair est dilué à l'eau au rapport 1/3 [3].

L'analyse des extraits acides (utilisant le spectrophotomètre d'absorption atomique Varian Spectra AA 250 Plus) est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1. La composition des extraits acides provenant de la cendre et de scorie

métaux	extrait sulfurique			extrait chlorhydrique		
	scorie de Baia Mare	scorie de Neferal	cendre	scorie de Baia Mare	scorie de Neferal	cendre
Fe (mg/L)	1.47	0.273	1.731	1.74	0.432	0.891
Al (mg/L)	0.123	0.594	1.197	0.1	0.6246	0.5619
Cr (mg/L)	0.057	0.152	0.168	0.189	0.137	0.133
Cd (mg/L)	0.056	0.002	0.006	0.052	0.01	0.002
Mn (mg/L)	1.164	0.819	1.343	1.5	1.013	2.416
Cu (mg/L)	n.d.	0.33	0.420	n.d.	0.441	0.403
Ni (mg/L)	0.028	0.039	0.317	0.025	0.097	0.375
Zn (mg/L)	n.d.	n.d.	0.433	n.d.	n.d.	0.383

Déterminer la dose de coagulant

Pour déterminer la dose de coagulant on utilise le Jar-test, méthode à simuler à l'échelle de laboratoire les procès de l'étape mélange - réaction et de l'étape à décanté qu'on a place dans l'installation industrielle. Comme à la méthode, on introduit dans 6 verres contenant les échantillons de l'eau, des doses de plus en plus augmentées de coagulant, adjuvant de coagulation et réactif pour corriger le pH. On agite dans 2 étapes aux vitesses différentes: 140-160 rot/min pendant 3 minutes et 40-60 rot/min pendant 5 minutes. Après un repos de 15 minutes, on détermine la turbidité et le pH de chaque échantillon. La dose optimale est celle pour laquelle la turbidité est brusquement réduite sous 10 UT. On utilise comme adjuvant de coagulation chaux et polyacrylamide (PAA).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Comparer l'effet produit par la coagulation avec sulfate d'aluminium, extraits sulfuriques, extraits chlorhydriques provenant de scories et de la cendre, au pH = 7,3 et à la température de 15°C (fig.1, 2 et 3) on peut dire que utilisant des extraits acides on réduit le pH de l'eau traité. L'extrait sulfurique provenant de la scorie Neferal réduit significativement la turbidité de l'eau en comparaison avec celui de Neferal, même si il donne une coloration brune pas très intense. Si on ajoute des adjuvants, chaux ou PAA, les performances des extraits sont bien augmentées.

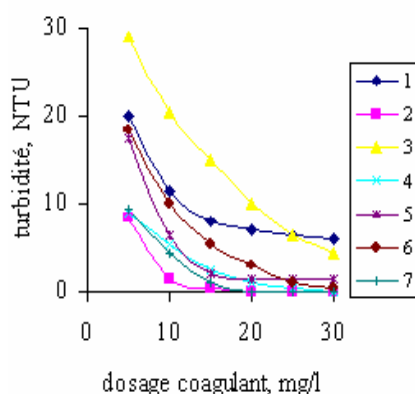


Fig. 1. Coagulation aux divers agents

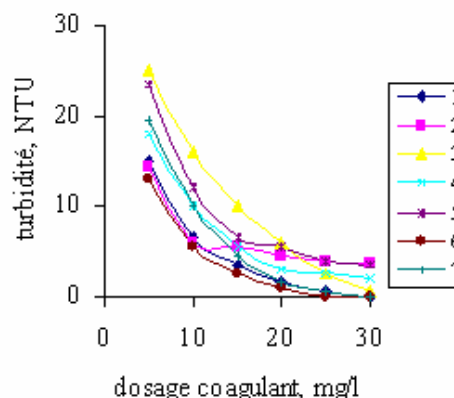


Fig. 2. Coagulation aux divers agents + chaux

Les figures 1, 2, 3 ont les suivantes notations:

Fig.	1	2	3	4	5	6	7
1	Sulfate d'aluminium	Extrait sulfurique scorie Baia Mare	Extrait sulfurique scorie Neferal	Extrait sulfurique cendre de la thermo centrale	Extrait chlorhydrique scorie Baia Mare	Extrait chlorhydrique scorie Neferal	Extrait chlorhydrique cendre thermo centrale
2	Sulfate d'aluminium + chaux	Extrait sulfurique scorie Baia Mare + chaux	Extrait sulfurique scorie Neferal + chaux	Extrait sulfurique cendre de la thermo centrale + chaux	Extrait chlorhydrique scorie Baia Mare + chaux	Extrait chlorhydrique scorie Neferal + chaux	Extrait chlorhydrique cendre thermo centrale + chaux
3	Sulfate d'aluminium + PAA	Extrait sulfurique scorie Baia Mare + PAA	Extrait sulfurique scorie Neferal + PAA	Extrait sulfurique cendre de la thermo centrale + PAA	Extrait chlorhydrique scorie Baia Mare + PAA	Extrait chlorhydrique scorie Neferal + PAA	Extrait chlorhydrique cendre thermo centrale + PAA

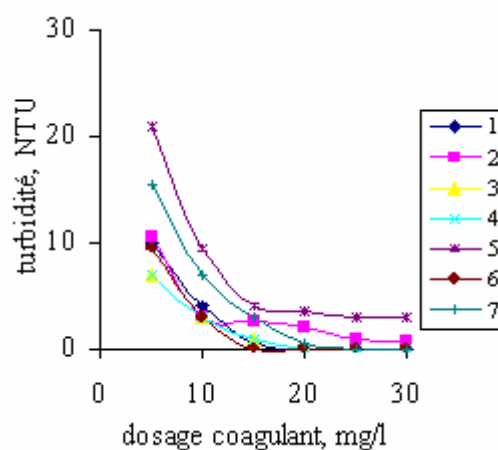


Fig. 3. Coagulation aux divers agents + PAA

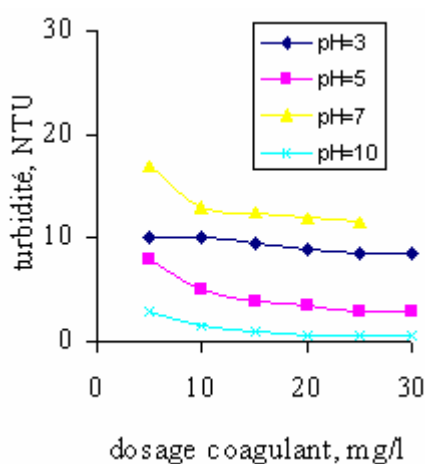


Fig. 4. Coagulation à l'extrait sulfurique scorie de Baia Mare (divers pH)

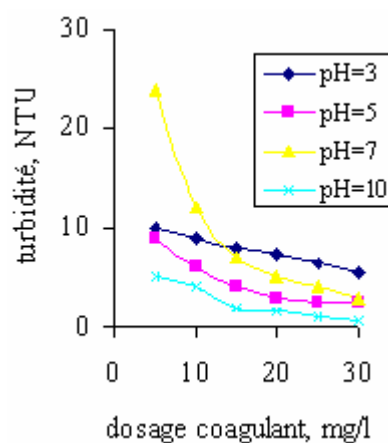


Fig. 5. Coagulation à l'extrait sulfurique cendre (divers pH)

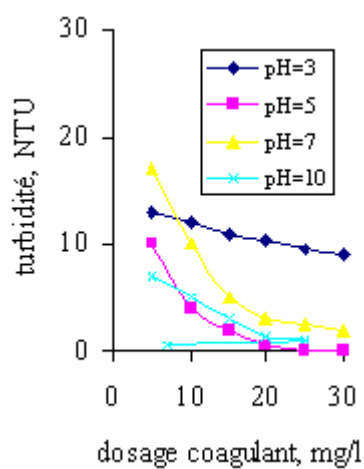


Fig. 6. Coagulation à l'extrait chlorhydrique scorie de Baia Mare (divers pH)

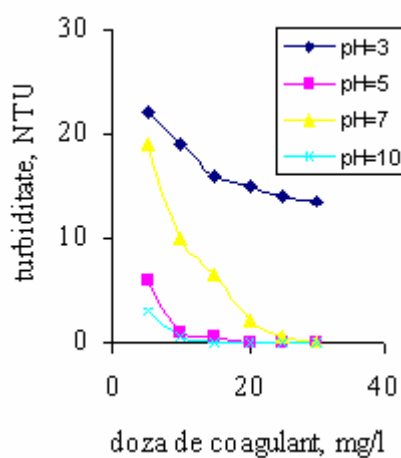


Fig. 7. Coagulation à l'extrait chlorhydrique cendre (divers pH)

Comparer les diagrammes 4 - 7 on peut constater que l'extrait sulfurique provenant de la scorie de Baia Mare et l'extrait sulfurique provenant de la cendre présente l'optimum dans le domaine neutre tandis que celui chlorhydrique de la scorie de Baia Mare et celui provenant de la cendre présente l'optimum aux valeurs de pH entre 5 - 6. Si on ajoute chaux et PAA l'efficacité est augmentée. Si le pH augmente la couleur de l'eau devienne plus intense et à pH = 10 on constate que l'eau devienne rapidement claire à cause d'une coagulation „en block”.

Comparer les diagrammes 1 - 3 on ne peut pas obtenir la dose optimale et alors on a utilisé un modèle empirique à calculer celui-ci.

Le programme de calcul a été réalisé en utilisant l'application MathCAD 2002, et il est constitué en trois sections. La première section est dédiée à l'introduction des données expérimentales sous la forme d'une matrice en trois colonnes, les premières deux étant les variables indépendantes (les dosages des réactifs) et la troisième représente la variable-réponse (la turbidité de l'eau traitée). On a défini aussi une matrice colonne, dans laquelle tous les éléments sont égaux à l'unité. Dans la deuxième section on a défini une équation d'ordre 2; dans laquelle, après quelques essais, on a introduit un terme supplémentaire; on a réalisé une série de changements des variables par définir six termes, X1 – X6, comme des matrices colonnes. À l'aide de ces matrices et de la matrice aux éléments unitaires (définie comme X0), en utilisant aussi la matrice des variables-réponse (turbidités), Y, on a défini un système de 7 équations à 7 variables. On a résolu ce système par la voie matricielle, en utilisant la même application MathCAD 2002, dans la troisième section du programme. En analysant les figures 1 ÷ 7, on peut constater que les meilleurs résultats, dans le processus de coagulation, sont obtenus par l'utilisation des extraits acides de scorie de Baia Mare et des extraits acides de cendre en présence de poly-acryle-amide comme adjuvant. C'est alors pourquoi on a utilisé les données expérimentales en considérant ces extraits pour développer un modèle mathématique empirique. L'équation mathématique proposée est la suivante:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot D + a_2 \cdot Da + a_3 \cdot D \cdot Da + a_4 \cdot D^2 + a_5 \cdot Da^2 + a_6 \sqrt{D + Da}$$

où Y – représente la variable réponse (turbidité)
 D – la dose d'agent de coagulation, mg/L
 Da – la dose d'adjuvant, mg/L.

Les résultats du modèle mathématique proposé sont présentés par les figures 8 - 11.

CONCLUSIONS

Tous les extraits acides réduisent la turbidité assez visible. Si la température est diminuée alors on constate que la vitesse de coagulation est lente et alors il est nécessaire d'augmenter la dose de coagulant pour avoir une turbidité sous 10 UTF.

Les eaux traitées ont une couleur jaune - verdâtre à cause des extraits acides et pour cela on ne peut pas les utiliser pour les eaux de surface, seulement pour des eaux usées à une charge importante aux suspensions.

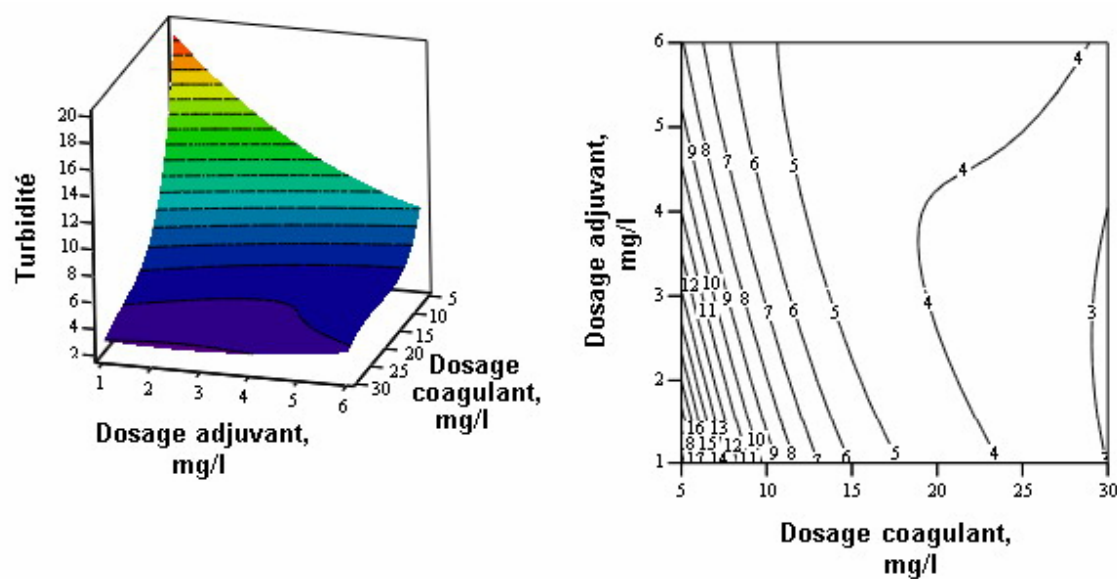


Fig. 8. L'extrait chlorhydrique Baia Mare + PAA

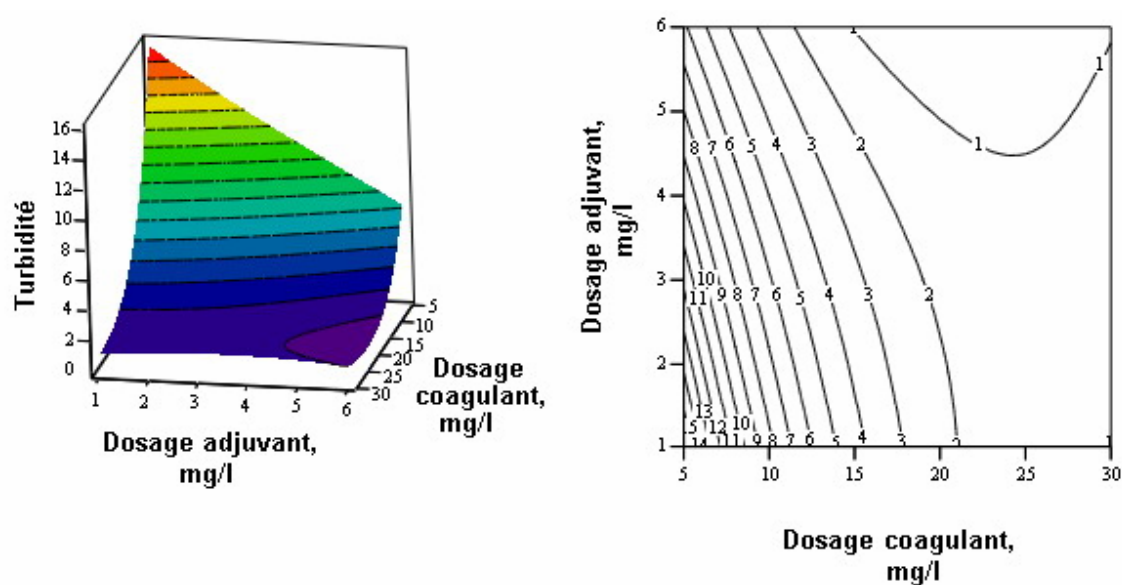


Fig. 9. L'extrait chlorhydrique cendre + PAA

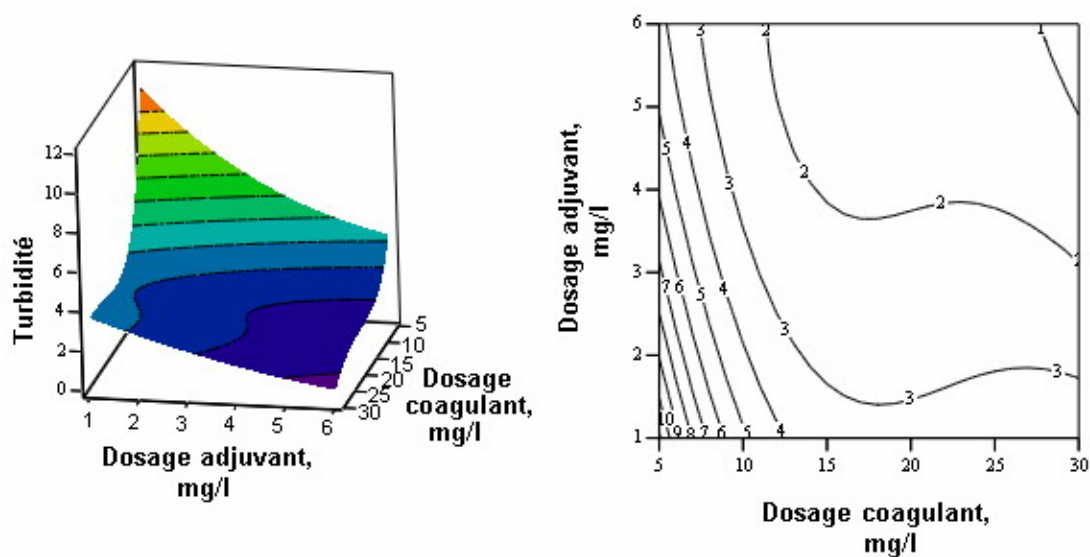


Fig. 10. L'extract sulfurique Baia Mare + PAA

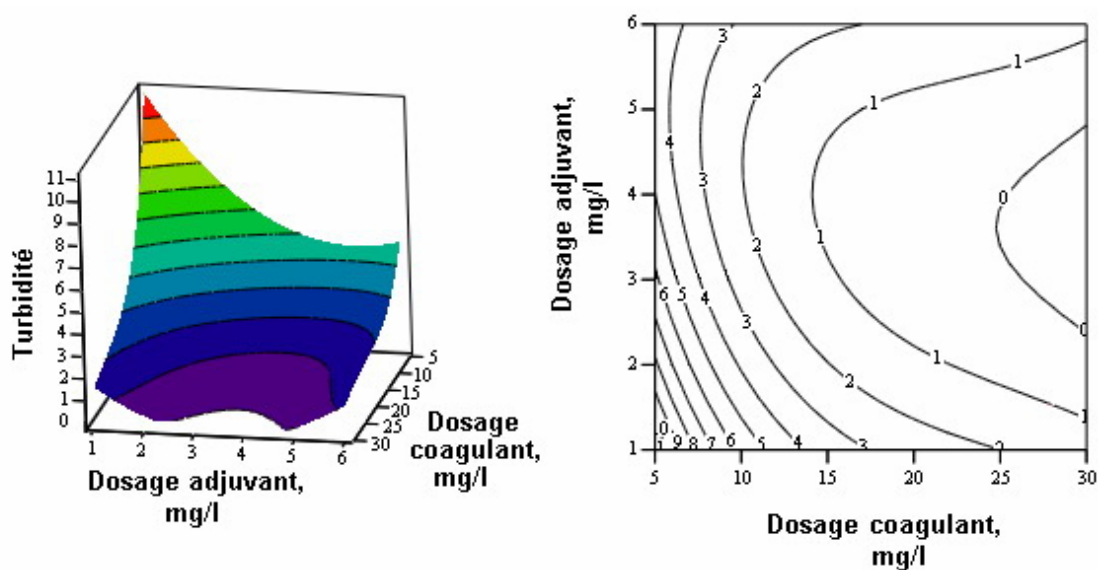


Fig. 11. L'extract sulfurique cendre + PAA

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Fan, M., Brown, R.C., Wheelock, T.D., Cooper, A.T., Nomura, M., Zhuang, Y.: Production of a complex coagulant from fly ash, *Chemical Engineering Journal*, 2005, **106**, 269–277

2. Ludwig, B., Khanna, P., Prenzel, J., Beese, F.: Heavy metal release from different ashes during serial batch test using water and acid, *Waste Management*, **2005**, 25, 1055–1066
3. Govoreanu, R., Apostol G., Stefan, S., Costache, C., Stanescu, R., Lányi, Sz., Constantinescu, I.: Optimizing study on coagulation process based upon empirical models – CD-ROM of the RICCE 11; Bucharest, Romania, September **1999**, (in romanian)
4. Pak, D., Chang, W.: Color and suspended solid removal with a novel coagulation technology, *5th European Meeting on chemical industry and environment*, 3-5 May, **2006**, Vienna/Austria
5. Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M.: Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly aluminium chloride and bagasse fly ash, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 260, 17–28
6. Horiuchi, S., Kawaguchi, M., Yasuhara, K.: Effective use of fly ash slurry as fill material, *Journal of Hazardous Materials*, **2000**, 76, 301–337
7. Fan, M. et al.: The kinetics of producing sulfate-based complex coagulant from fly ash, *Chemical Engineering and Processing*, **2003**, 42 (12), 1019-1025
8. Asuman Korkusuz, E., Baklioglu, M., Demiren, G.N.: Comparison of the treatment performances of blast furnace slag based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater, *Ecological Engineering*, **2005**, 24, 187–200