

Record Number: 420
Author, Monographic: Couillard, D.//Pedneault, M.
Author Role:
Title, Monographic: Utilisation des boues rouges, résidus de la fabrication de l'alumine par le procédé Bayer
Translated Title:
Reprint Status:
Edition:
Author, Subsidiary:
Author Role:
Place of Publication: Québec
Publisher Name: INRS-Eau
Date of Publication: 1974
Original Publication Date:
Volume Identification:
Extent of Work: 56
Packaging Method: pages et un appendice
Series Editor:
Series Editor Role:
Series Title: INRS-Eau, Rapport de recherche
Series Volume ID: 42
Location/URL:
ISBN: 2-89146-019-7
Notes: Rapport annuel 1974-1975
Abstract: Rapport rédigé pour Alcan Canada Ltd, Arvida
10.00\$
Call Number: R000042
Keywords: rapport/ ok/ dl

Utilisation des boues rouges, résidus de
la fabrication de l'alumine par le
procédé Bayer

INRS-Eau
UNIVERSITE DU QUEBEC
C.P. 7500, Sainte-Foy
Québec G1V 4C7

RAPPORT SCIENTIFIQUE No 42
1974

Rapport rédigé pour
Alcan Canada Limited, Arvida, Canada

par
D. Couillard, M. Pedneault

Utilisation des boues rouges, résidus de
la fabrication de l'alumine par le
procédé Bayer

INRS-Eau
UNIVERSITE DU QUEBEC
C.P. 7500, Sainte-Foy
Québec G1V 4C7

RAPPORT SCIENTIFIQUE No 42
1974

Rapport rédigé pour
Alcan Canada Limited, Arvida, Canada

par
D. Couillard, M. Pedneault

ISBN 2-89146-019-7

DEPOT LEGAL 1974

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés

© 1974 - Institut national de la recherche scientifique

Remerciements

Nous tenons à remercier bien sincèrement les personnes suivantes:

- Lise Raymond, pour sa participation intéressée à la dactylographie de ce texte;
- André Parent, dessinateur à l'INRS-Eau, pour la production graphique de ce rapport;
- Magella Cantin, du Service de documentation de l'INRS-Eau, pour le support apporté à la rédaction finale de ce rapport.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUCTION	3
1.1 Le problème et son importance	4
1.2 Objectifs du présent travail	5
2. THEORIE	9
2.1 La coagulation	10
2.1.1 La théorie chimique	10
2.1.2 La théorie physique	10
2.2 Les mécanismes de la coagulation	15
2.2.1 Compression de la double couche	15
2.2.2 Adsorption qui neutralise la charge	16
2.2.3 Incorporation dans un précipité	17
2.2.4 Adsorption et formation de ponts chimiques	17
2.3 Destabilisation par Al (III) et Fe (III)	18
3. MONTAGE EXPERIMENTAL	20
3.1 Appareil	21
3.1.1 Spectrophotomètre	21
3.1.2 Etalonnage du spectrophotomètre	21
3.2 Equipement auxiliaire	26
3.3 Préparation des solutions	26
3.3.1 Préparation du réactif Vanadate-molybdate	26
3.3.2 Préparation de la solution standard de phosphate	26
3.3.3 Préparation de la solution de phosphate à traiter	26
3.3.4 Préparation de la solution de boue rouge	27
3.3.5 Préparation de la solution d'alun.	27

TABLE DES MATIERES (SUITE)

4.	METHODE EXPERIMENTALE	28
4.1	Introduction	29
4.2	Détermination des phosphates	29
4.3	Détermination du pH optimum et de l'efficacité de la boue rouge activée comme coagulant	30
4.4	Analyse de la boue rouge activée	32
5.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	33
5.1	Résultats de l'étude pour la coagulation	34
5.2	Résultats des analyses	37
5.2.1	Analyse semi-quantitative	37
5.2.2	Effets physiologiques	37
5.2.3	Analyse aux rayons X	42
6.	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	48
7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	50
8.	APPENDICE	57

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Composition typique des bauxites pour la fabrication de l'aluminium	7
1.2	Diverses compositions de boues rouges relevées dans la littérature	8
1.3	Minéraux constituant la bauxite	9
3.1	Caractéristiques des étalons de PO_4	23
3.2	Valeurs pour l'étalonnage du spectrophotomètre	24
5.1	Résultats obtenus lors des essais de coagulation	35
5.2	Analyse semi-quantitative de la boue rouge brut	38
5.3	Analyse semi-quantitative de la boue rouge activée	39
5.4	Normes de qualité internationales et canadiennes pour les eaux de boisson	43

LISTE DES FIGURES

2.1	Schéma d'interaction de la théorie de la double couche électrique	14
3.1	Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre	25
5.1	Efficacité de coagulant en fonction du pH de la solution	36

RESUME

Dans ce projet, on étudie les propriétés de la boue rouge activée produite par la compagnie ALCAN et pouvant être utilisée comme coagulant dans le traitement de l'eau. Présentement, l'alun ($Al_2 SO_4$) est la substance la plus utilisée comme coagulant. L'emploi de la boue rouge pourrait être moins dispendieuse et permettrait l'utilisation de ce sous-produit de la fabrication de l'aluminium. Dans cette étude, il a été démontré par une analyse spectroscopique que la boue rouge activée contenait beaucoup d'alun. Conséquemment, on a étudié l'efficacité de la boue rouge comme coagulant afin de déterminer si:

- a) les propriétés coagulantes de la boue rouge activée sont dues seulement à la présence d'alun. Dans ce cas, l'utilisation serait réduite, à moins que le prix de la boue rouge activée sur le marché soit plus faible que celui de l'alun;
- b) la structure argileuse de la boue rouge est responsable de ses propriétés coagulantes en permettant une absorption de surface. Dans ce cas, la boue rouge activée constituerait un coagulant utile dans le traitement des eaux municipales et industrielles.

Dans le but d'explorer ces champs de recherche, il est indispensable de déterminer l'intervalle de pH pour lequel la boue rouge activée serait le plus efficace, comme coagulant. Une analyse colorimétrique est employée pour évaluer la quantité de phosphate enlevé et pour calculer l'efficacité.

ABSTRACT

In this project, we will be investigating the properties of an activated red mud produced by ALCAN that has been found to act as a coagulant. At present the most common coagulant in use is Al_2SO_4 (alum) and the red mud is seen as a less expensive or more useful substitute. In this study, it has been determined by spectroscopic analysis that the red mud contains a lot of aluminate sulfate (ALUM). Consequently we will investigate the efficiencies of the red mud in order to determine if:

- a) the coagulating properties of the red mud are due only to the presence of the alum and would therefore be impractical unless sold for a much smaller price;
- b) the clay structure enhances the coagulatory properties of the red mud by some surface absorption phenomenon and so would constitute an effective coagulant for industry etc.

In order to do this however, it will be necessary to determine the most effective pH for the operation of the coagulant as pH plays an important role in this process. Colorimetric analysis will then be used to determine the amount of phosphates removed.

1. INTRODUCTION

1. INTRODUCTION

1.1 Le problème et son importance

En septembre 1973 avait lieu une réunion regroupant des représentants de la compagnie "Aluminium du Canada, Ltée", division Recherche et Développement, et des membres de l'Institut National de la Recherche Scientifique, section Eau, dans le but de discuter de l'utilisation possible des boues rouges, résidus de l'extraction de l'alumine, lesquelles s'entassaient depuis des années à Arvida.

Les boues rouges sont un résidu de l'extraction de l'alumine de la bauxite selon le procédé Bayer. Ce procédé consiste en la dissolution de l'alumine dans une solution de soude caustique. Les résidus insolubles constituent les boues rouges. Leur composition varie selon la qualité de la bauxite utilisée mais généralement, le fer et l'aluminium dominent. Les tableaux 1.1, 1.2 et 1.3 donnent quelques compositions de bauxite et de boues rouges relevées dans la littérature.

La production de 1000 kg d'aluminium exige 1890 kg d'alumine¹. L'extraction de 1000 kg d'alumine donne 1000 kg ou plus de boues rouges¹. On a donc approximativement deux tonnes de boues rouges par tonne d'aluminium produit. Or, en 1970, la production mondiale d'aluminium atteignait 9,740,000 de tonnes métriques, dont 962,700 au Canada, 3,607,100 aux Etats-Unis et 732,800 au Japon². On a donc approximativement 20,000,000 de tonnes métriques de boues rouges pour cette année seulement, dont 2,000,000 au Canada.

Par ailleurs, l'alumine est utilisée ailleurs (entre autre, dans l'industrie des réfractaires). En fait, l'extraction de bauxite en 1970 atteignait 59,050,000 de tonnes métriques². Si toute cette bauxite est utilisée pour produire de l'alumine, on a donc 30,000,000 de tonnes métriques de résidus pour 1970.

Ces résidus, qui croupissent sous forme de grands lacs à Arvida, peuvent être utilisés de diverses façons. Un relevé de la littérature nous montre plusieurs brevets d'utilisation déposés en Russie, en Allemagne de l'Est, en France, au Japon, en Tchécoslovaquie.

Les boues rouges sont utilisées sous formes d'agrégats, dans le béton et l'asphalte, fournissant, après cuisson, un matériau solide et léger^{4,5,7,10,15,17,18} et éventuellement, des briques réfractaires^{19,20}. Elles sont utilisées comme catalyseur pour l'hydrogénation à froid⁶, comme colorant pour le béton⁸, pour renforcer des agrégats de fer¹¹, comme adsorbant pour enlever le H_2S ¹² et les oxydes de soufre^{13,22} des gaz. On peut aussi en extraire des composantes réutilisables^{9,14,16,31}.

1.2 Objectifs du présent travail

Des expériences préliminaires ont démontré qu'après traitement approprié, les boues rouges activées peuvent, dans un procédé de traitement physico-chimique, provoquer la floculation et la coagulation en entraînant particulièrement les phosphates. Nous sommes donc intéressés à déterminer l'élément actif à l'intérieur des boues activées. On remarque (tableau 2.2) la présence de composés s'apparentant aux coagulants classiques: l'aluminate de sodium ($Na_2O \cdot Al_2O_3$), la silice activée ($Na_2O \cdot SiO_2$), l'alumine résiduelle^{25,26,27} ou, après réaction avec l'acide sulfurique, les sulfates d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-15 H_2O$) et de fer ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$); mais la certitude en ce sens ne peut être acquise qu'avec une recherche sélective en ce domaine menée en laboratoire. De même, les analyses de boues rouges (tableau 1.2) montrent la présence de certains éléments toxiques. Il faudra étudier les effets de ces toxiques sur l'eau de consommation si on utilise la boue rouge comme coagulant dans les usines de traitements.

La détermination du principe actif nous permettra de fixer un procédé de transformation des boues rouges, lequel pourrait éventuellement faire l'objet d'une demande de brevet.

Par ailleurs, l'utilisation sur les égouts industriels de ce flocculant présente aussi un intérêt pour le Centre. Il serait souhaitable, pour cet aspect de la recherche, de posséder une usine pilote mobile, afin de pouvoir s'installer sur les terrains des industries concernées et étudier l'efficacité du procédé sur leurs effluents.

Des expériences préliminaires en laboratoire démontrent qu'en plus d'enlever les phosphates d'une solution test, la boue activée provoque une précipitation dans les effluents des écorceurs de l'industrie des pâtes et papiers. Ces expériences devraient se poursuivre et porter sur divers types d'effluents industriels incluant les eaux contenant des huiles émulsifiées, les effluents de tanneries, ceux des raffineries de pétrole, des textiles, des industries alimentaires, et des buanderies, nous fournissant, ainsi, les données de base pour l'installation de l'usine pilote envisagée.

SUBSTANCE	POURCENTAGE
H ₂ O combinée	12 à 30
Al ₂ O ₃ total	40 à 60
SiO ₂ libre et combiné	1 à 15
Fe ₂ O ₃	7 à 30
TiO ₂	3 à 4
F, P ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ , etc...	0.05 à 0.20

TABLEAU 1.1: Composition typique des bauxites pour la fabrication de l'Aluminium¹

SUBSTANCE	POURCENTAGE			
	référence 14	référence 3	référence 9	référence 11
Fe total	27.82			16 à 30
Fe métallique	0.16			
FeO	1.76			
SiO ₂	9.98	17.0	15.8	10 à 16
Fe ₂ O ₃		22.8	32.2	
Al ₂ O ₃	20.60	28.4	25.8	10 à 15
TiO ₂	4.87	4.3		2.5 à 6
CaO	9.41	0.7		20 à 30
MgO	0.36			
MnO	0.15			
Na ₂ O	5.28	10.8	10.3	4 à 7
C	1.30			
S	0.15			
P	0.11			
Cu	0.02			
Pb	trace			
Zn	0.04			
As	0.033			
Ca ₂ O ₃		0.0087		
V ₂ O ₅		0.1		
Sc ₂ O ₃		0.0024		

TABLEAU 1.2: Diverses compositions de boues rouges relevées dans la littérature

SUBSTANCE	POURCENTAGE
Hématite	40 à 45
Diaspore	20
Quartz	5 à 10
Calcite	10 à 20
Rutile	5
Silicates de fer et de magnésium	> 1
Silicates d'aluminium	> 5

TABLEAU 1.3: Minéraux constituant la bauxite

2. THEORIE

2. THEORIE

2.1 La coagulation

Selon la théorie actuelle, certains systèmes colloïdaux thermodynamiquement instables, dits diuturnes, se rassemblent très lentement, alors que d'autres, dits caduques, le font rapidement. L'intérêt d'un flocculant réside dans le fait qu'il transforme un système diuturne en un système caduque selon un procédé appelé fréquemment déstabilisation des colloïdes.

On explique les mécanismes de bases impliqués dans la stabilisation des colloïdes d'au moins deux façons; ce sont:

2.1.1 La théorie chimique

La théorie chimique selon laquelle les colloïdes sont des agrégats d'une structure chimique définie et qui s'appuie sur des interactions chimiques entre coagulants et colloïdes^{32,33}. Selon cette théorie, la coagulation résulte de la précipitation de complexes insolubles issus d'interactions chimiques spécifiques. Par exemple, les phosphates et l'alun obéiraient à la réaction suivante:



2.1.2 La théorie physique

La théorie physique ou théorie de la double couche électrique qui insiste sur l'importance d'une double couche électrique entourant les particules colloïdales en solution, et sur les effets de l'adsorption de contre-ions et la réduction du potentiel zêta dans la déstabilisation des systèmes colloïdaux.

Alors que l'énoncé de la première théorie suffit, la seconde

théorie nécessite de plus amples informations.

Les colloïdes sont porteurs d'une charge électrique qu'on peut déceler par leur mouvement dans un champ électrique (électrophorèse). L'origine de ces charges peut être;

- 1) la dissociation de groupes ionisables sur le colloïde lui-même;
- 2) l'adsorption d'ions de bas poids atomique à la surface du colloïde;
- 3) des déplacements isomorphes à l'intérieur d'un réseau cristallin.

Le signe (la plupart du temps négatif) et la grandeur de cette charge primaire sont influencés par le pH et le contenu ionique de la solution. L'ensemble du système, soient les phases solide et aqueuse, ne possède aucune charge nette. Les charges primaires des particules sont donc contrebalancées dans la phase aqueuse. De là, l'image d'une double couche électrique à l'interface solide-eau.

Cette double couche est constituée de la particule chargée et d'un nombre équivalent d'ions de charge opposée s'accumulant dans l'eau près de la surface de la particule, satisfaisant ainsi les exigences de l'électroneutralité. Ces ions sont attirés par la force électrostatique à la région interfaciale. D'après le modèle de Helmholtz, les charges sont situées sur deux surfaces séparées par une distance constante comme dans un simple condensateur. Gouy a amélioré cette image en introduisant le concept de double couche diffuse. Selon Gouy les ions donnent naissance, près de la surface de la particule, à un gradient de concentration et l'agitation thermique peut les transporter, par diffusion, loin de la particule, où la concentration est moindre. De par la compétition des forces électrostatiques et de l'agitation thermique, la charge est répartie sur une couche diffuse, avec une concentration supérieure à la surface de la particule décroissant graduellement avec la distance depuis l'interface.

Lorsque la solution contient une forte concentration d'ions, la couche diffuse est écrasée de sorte qu'elle s'étend moins loin dans la solution, occupant un volume moindre.

Etant donnée la charge primaire, il existe un potentiel électrique entre la surface de la particule et la solution. Ce potentiel représente la force électrique nécessaire pour amener une charge unitaire de même signe que la charge primaire jusqu'à cette dite charge depuis une distance donnée. Ce potentiel est maximum à la surface de la particule et décroît avec la distance. Lorsque la force ionique de la solution est grande, ce potentiel tombe à zéro sur une très courte distance.

Outre les ions adsorbés en surface, la particule colloïdale est solvatée par une couche monomoléculaire d' H_2O à cause de l'interaction des charges avec le dipole de l'eau. La frontière entre la couche d'eau retenue et la solution s'appelle surface de cisaillement et le potentiel à cette surface est ζ . Ce potentiel est utilisé comme indicateur de stabilité. Le potentiel ζ des particules colloïdales stables est généralement de l'ordre de 50 à 100 mv.

Lorsque deux particules colloïdales semblables s'approchent l'une de l'autre, leurs couches diffuses agissent l'une sur l'autre. L'interaction entre deux particules ayant une charge primaire similaire fait naître une force de répulsion. Le potentiel répulsif V_R entre les deux particules s'accroît à mesure que diminue la distance entre ces particules. Pour les solutions ayant une force ionique élevée (couche contractée) ce potentiel est moindre.

Il existe par ailleurs des forces d'attraction entre les particules, de quelque type qu'elles soient: ce sont les forces de Van der Waals. Elles sont fonction de la nature atomique et de la densité des particules. Contrairement aux forces répulsives, les forces attractives sont totalement indépendantes de la composition

de la phase aqueuse. Ces forces attractives décroissent avec la distance séparant les particules; par conséquent, le potentiel d'attraction V_A décroît lui aussi avec la distance.

On peut donc tirer l'énergie nette d'interaction entre les particules en sommant les potentiels attractifs et répulsifs ($V_R - V_A$). Lorsque cette différence est négative, les particules déstabilisées s'agglomèrent.

Sur la figure 2.1a, on constate qu'avec une faible concentration ionique, une nette répulsion prédomine à compter d'une certaine distance, déterminant une énergie d'activation à dépasser pour provoquer la coagulation. Cette énergie d'activation est fonction de la charge des particules et de la composition ionique de la solution. Pour une force ionique élevée, cette énergie d'activation peut disparaître (figure 2.1b).

Etant donnée la distribution statistique de l'énergie cinétique des particules, certaines particules peuvent avoir une énergie suffisante pour franchir la barrière posée par l'énergie d'activation. Le taux de coagulation dépend alors de la valeur de l'énergie d'activation et de l'énergie cinétique des particules, nous fournissant toute une gamme de systèmes, de diurne à caduque.

Les principaux facteurs d'instabilité d'un tel système sont:

- Le mouvement Brownien, communiqué aux particules en suspension par l'impact de particules invisibles se déplaçant rapidement dans le milieu. Il s'agit essentiellement d'un effet thermique qui tend à rapprocher les particules et les pousse à pénétrer dans le champ de forces entourant chaque particule.
- Les forces de Van der Waals, ou forces de cohésion moléculaire, dont l'intensité augmente quand les particules s'approchent l'une de l'autre. Leur efficacité augmente lorsque la dimension des particules diminue.

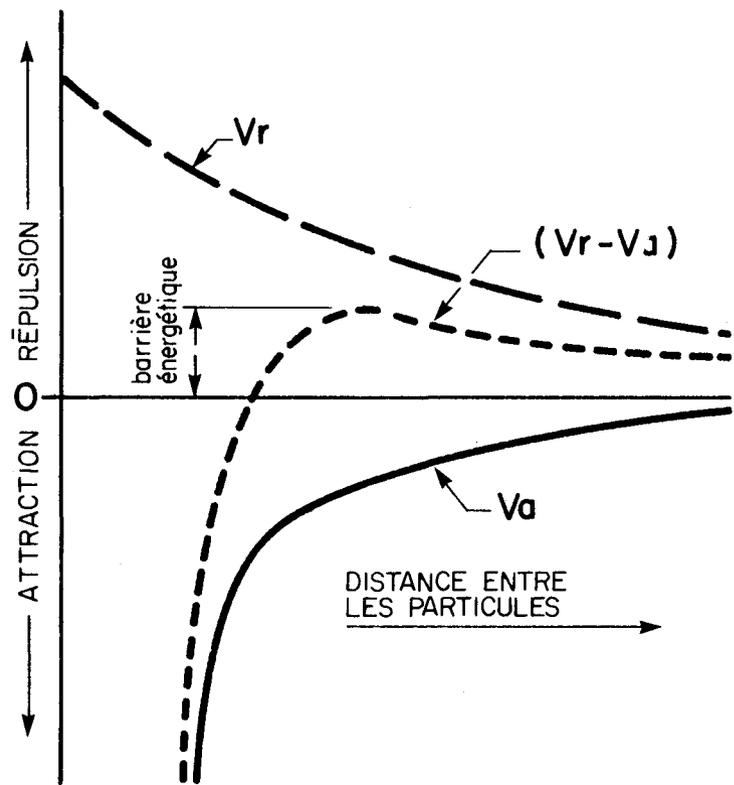


Fig. 2.1.A.

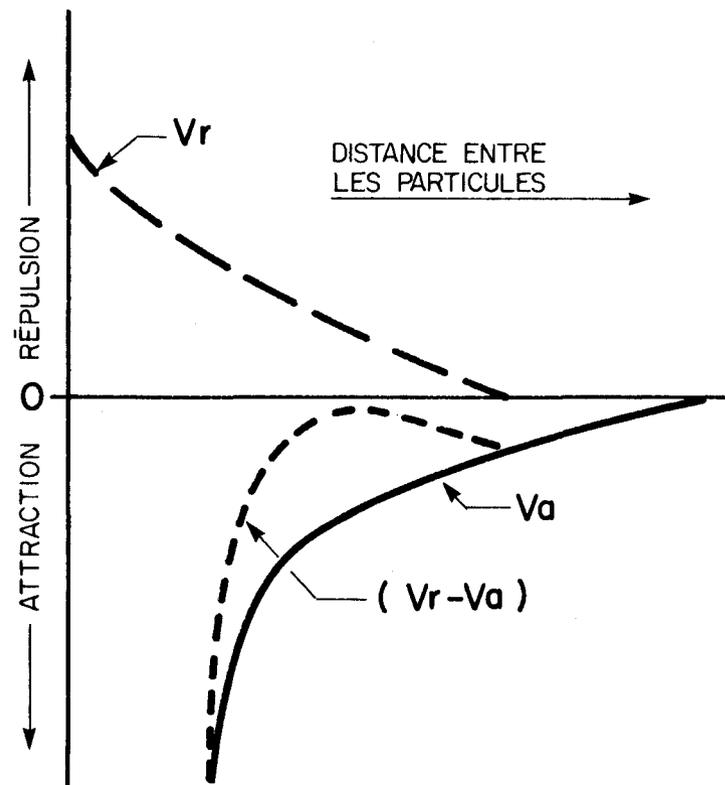


Fig. 2.1.B

Fig.2.1. Schéma d'interaction de la théorie de la double couche électrique.

2.2 Les mécanismes de la coagulation

Lorsque deux particules colloïdales, portant une charge de même signe, s'approchent l'une de l'autre, la possibilité de leur coagulation dépend de la différence entre l'énergie nette d'interaction et l'énergie cinétique.

L'énergie cinétique des particules provient:

- du mouvement Brownien: cette source est la plus importante dans le cas des très petits systèmes (floculation péricinétique);
- de l'agitation turbulente, suffisante pour déstabiliser un système colloïdal à grosses particules, nécessaire pour une coagulation rapide (floculation orthocinétique).

Le rendement de la coagulation peut être amélioré en réduisant l'énergie nette d'interaction. Dans l'étude des mécanismes de déstabilisation, nous verrons comment s'effectue cette réduction.

La déstabilisation des colloïdes peut se produire par quatre mécanismes:

- compression de la double couche;
- adsorption qui neutralise la charge;
- incorporation dans un précipité;
- adsorption et formation de points.

2.2.1 Compression de la double couche

Dans ce cas, les interactions du coagulant sont uniquement électrostatiques. Les ions de charge opposée à la charge primaire des colloïdes, attirés par celle-ci, compressent la double couche et réduisent l'énergie nette d'interaction. Le coagulant utilisé alors est souvent appelé électrolyte indifférent. Dans ce mode de stabilisation, on remarque:

- que la concentration de coagulant est indépendante de la concentration de colloïdes;
- que les concentrations de Na^+ , Ca^{++} et Al^{+++} nécessaires pour la déstabilisation varient à peu près dans le rapport: 1:100:1000.

2.2.2 Adsorption qui neutralise la charge

Si on utilise l'ion dodécylammonium, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$, pour déstabiliser un colloïde négatif, on s'attend au même effet qu'avec l'ion Na^+ , si on se fie au modèle appliqué en a). Pourtant, on note que:

- Na^+ provoque la coagulation à des concentrations de l'ordre 10^{-1}M et $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ à des concentrations se situant autour de $6 \times 10^{-5}\text{M}$;
- avec $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$, une restabilisation se produit lorsqu'on augmente la dose à plus de $4 \times 10^{-4}\text{M}$, phénomène qu'on ne retrouve pas avec Na^+ . Cette restabilisation est accompagnée d'un renversement de charge des colloïdes.

Si les interactions coulombiques étaient le seul mode de déstabilisation, on n'observerait pas de renversement de charge. On doit donc envisager un autre mécanisme, soit une adsorption de molécules ou d'ions de charge opposée à celle des colloïdes. Suite à cette adsorption, la charge primaire du colloïde est neutralisée et peut même être renversée.

Contrairement au cas de la compression de la double couche, la quantité de coagulant dépendra ici de la quantité de colloïdes. En général, le degré d'adsorption croît avec le poids moléculaire et est affecté par le nombre et la nature des groupements fonctionnels de la molécule.

On peut également considérer les interactions coagulant - solvant, coagulant - colloïde et colloïde - coagulant lorsqu'on discute du mécanisme d'action d'un coagulant. Dans le cas de l'ion dodécylammonium, les interactions solvant - coagulant, ou plus précisément

L'absence de ces interactions, sont responsables de l'adsorption. L'ion est repoussé de l'eau à cause de l'absence d'interaction entre l'eau et les groupements CH_2 et à tendance à s'adsorber à l'interface. Le Na^+ n'agit pas de la même façon, parce que les interactions entre Na^+ et H_2O sont fortes.

2.2.3 Incorporation dans un précipité

Lorsqu'on utilise comme coagulant des sels comme $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ou FeCl_3 , ou des oxydes (CaO) ou des hydroxydes ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en concentrations suffisamment élevées pour qu'il y ait précipitation ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3), les particules colloïdales peuvent être incorporées dans ces précipitations lors de la formation du précipité. En première approximation, le taux de précipitation de l'hydroxyde dépend du degré de sursaturation. D'autre part, les particules colloïdales peuvent servir de noyaux pour la formation du précipité, de telle sorte que le taux de coagulation augmente avec la concentration de colloïdes. En d'autres termes, plus il y a de colloïdes, moins il faut de coagulant pour les enlever.

2.2.4 Adsorption et formation de ponts chimiques

Si on utilise un polymère anionique (e.g. le polyacrylamide, PAM) pour déstabiliser un colloïde, on constate:

- qu'il en faut très peu;
- qu'on a restabilisation si on augmente la dose de coagulant.

La Mer a développé un modèle pour expliquer qualitativement le mécanisme de déstabilisation par ces coagulants. D'après ce modèle, un certain nombre de groupements de la molécule s'adsorbent à la surface des colloïdes (sites vacants), alors que le reste de la molécule demeure en solution. Si une autre particule colloïdale rencontre la partie de la molécule en solution, il peut y avoir adsorp-

tion sur une deuxième particule. On forme ainsi un complexe particule - polymère - particule où le polymère sert de pont entre les particules. Si une seconde particule n'est pas disponible, la partie du polymère en solution peut se replier et éventuellement s'adsorber sur d'autres sites vacants de la particule où il s'était originellement adsorbé; le polymère ne sert alors pas de lien. C'est ce qui explique la restabilisation lorsqu'on augmente la concentration de coagulant. On doit remarquer que le colloïde ainsi restabilisé a la même charge que le colloïde original.

Dans certaines conditions, un système colloïdal déstabilisé et aggloméré peut être restabilisé en agitant. On brise alors les ponts et les molécules se replient pour s'adsorber sur un colloïde comme lorsqu'on augmente la dose de coagulant.

Pour ce mécanisme de déstabilisation on devrait observer une proportionnalité entre la surface des colloïdes disponible et la quantité de polymère requise pour la déstabilisation.

2,3 Déstabilisation par Al(III) et Fe (III)

Pour comprendre la capacité qu'ont ces métaux à déstabiliser les particules colloïdales, il faut considérer leur chimie aquatique. D'abord, tous les métaux sont hydratés dans l'eau. En plus des ions aqua-métalliques, les sels de Fe (III) et de Al (III), en concentration inférieure à la saturation, forment des complexes hydroxo-métalliques; monomères, dimères et même polymères, les ions OH^- servant alors de lien.

Considérons maintenant la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s) et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s) dans l'eau. Lorsque la quantité d'hydroxyde dépasse la limite de solubilité, il se produit une série de réactions hydrolytiques, produisant de simples hydroxo-complexes (AlOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) jusqu'à un précipité d'hydroxyde métallique en passant par des polymères hydroxo-métalliques colloïdaux. Les complexes hydroxo-métalliques sont adsorbés aux interfaces alors que les ions aqua-métalliques simples ne le sont pas. Les

procédés de coagulation habituels utilisent des concentrations de Al (III) et Fe (III) excédant la limite de solubilité de leur hydroxyde. La concentration des ions aqua-métalliques simples présents dans ces cas est minime et leur contribution à la déstabilisation est négligeable.

Les dosages requis pour la coagulation suggèrent que la déstabilisation soit due aux polymères, qui sont des intermédiaires à la précipitation éventuelle des hydroxydes. Ces polymères sont adsorbés sur les colloïdes. La relation polymère - colloïde est stoechiométrique.

Si on augmente la dose, on a restabilisation, suivie plus loin de précipitation des hydroxydes avec entraînement des colloïdes. On a donc deux modes de déstabilisation pour Al (III) et Fe (III): adsorption qui neutralise la charge et incorporation dans un précipité.

3. MONTAGE EXPERIMENTAL

3. MONTAGE EXPERIMENTAL

3.1 Appareil

3.1.1 Spectrophotomètre

La concentration en phosphate dans la solution est mesurée avec l'aide d'un spectrophotomètre Bausch and Lomb Spectronic 20. La longueur d'onde utilisée dépend de la précision désirée puisque la sensibilité varie par un facteur 10 entre 400 et 490 m μ . L'ion ferrique cause de l'interférence aux basses longueurs d'onde, particulièrement à 400 m μ . On utilise généralement 470 m μ . Les intervalles de concentration couverts par différentes longueurs d'onde sont:

concentrations mg/l P	longueur d'onde m μ
0.75 @ 5.5	400
2 @ 15	440
4 @ 17	470
7 @ 20	490

La concentration minimum détectable dans les cellules spectrophotométriques de 1 cm est 0.2 mg/l P. Nos concentrations étant comprises entre 0 et 7 mg/l P, la longueur utilisée était 400 m μ .

3.1.2 Etalonnage du spectrophotomètre

On prépare les échantillons à analyser en diluant la solution standard de phosphate dont la préparation sera décrite dans une section prochaine. L'eau d'appoint étant la même pour tous les essais, on peut négliger l'influence possible des phosphates éventuellement contenus dans cette eau.

Comme exemple de préparation d'échantillons, versons 2 ml. de

solution standard contenant 0.150 mg PO_4 /ml dans un flacon volumétrique de 100 ml. Diluons le contenu jusqu'à 100 ml avec de l'eau d'appoint. On obtient une solution à une concentration de 3 mg/l de PO_4 . De la même façon, en prenant des quantités successives de 4, 6, 8, 10 et 12 ml de solution standard et en procédant à la dilution jusqu'à 100 ml, on prépare les étalons (Tableau 3.1).

Ensuite, pour chacun des étalons, on ajoute 20 ml de la solution de vanadate-molybdate à 70 ml de solution d'étalon versé dans un flacon et on dilue jusqu'à 100 ml. La préparation de la solution de vanadate-molybdate sera décrite dans une section prochaine. On laisse reposer environ 10 minutes avant de procéder à la mesure avec le spectrophotomètre.

L'échantillon est maintenant prêt et l'étalonnage de l'appareil se fait en:

- a) sélectionnant la longueur d'onde 400 manomètres;
- b) plaçant la solution contenant l'eau d'appoint seulement dans le support à échantillon;
- c) ajustant la lumière pour que le compteur indique 100% de transmission;
- d) plaçant les échantillons dans le support et en mesurant le pourcentage de transmission. (Tableau 3.2)

La courbe transmission en fonction de la concentration sur papier semi-log est une droite, telle que montrée dans la figure 3.1.

Lors des préparations des étalons, on a utilisé une eau contenant un peu de phosphate. On peut négliger cette quantité parce qu'on mesure une diminution des phosphates dans un échantillon. Une analyse faite à partir d'une eau déminéralisée montre que l'eau de dilution contient environ 1.6 mg/l de PO_4 .

ETALON no	m ^l de solution standard	mg/l PO ₄ en solution
1	2	3
2	4	6
3	6	9
4	8	12
5	10	15
6	12	18

TABLEAU 3.1: Caractéristiques des étalons de PO₄

ETALON no	mg/l PO ₄	POURCENTAGE de TRANSMISSION
1	2	86.5
2	4	75.0
3	6	64.5
4	8	56.5
5	10	49.0
6	12	43.0
eau d'appoint	-	100.0

TABLEAU 3.2: Valeurs pour l'étalonnage du spectrophotomètre

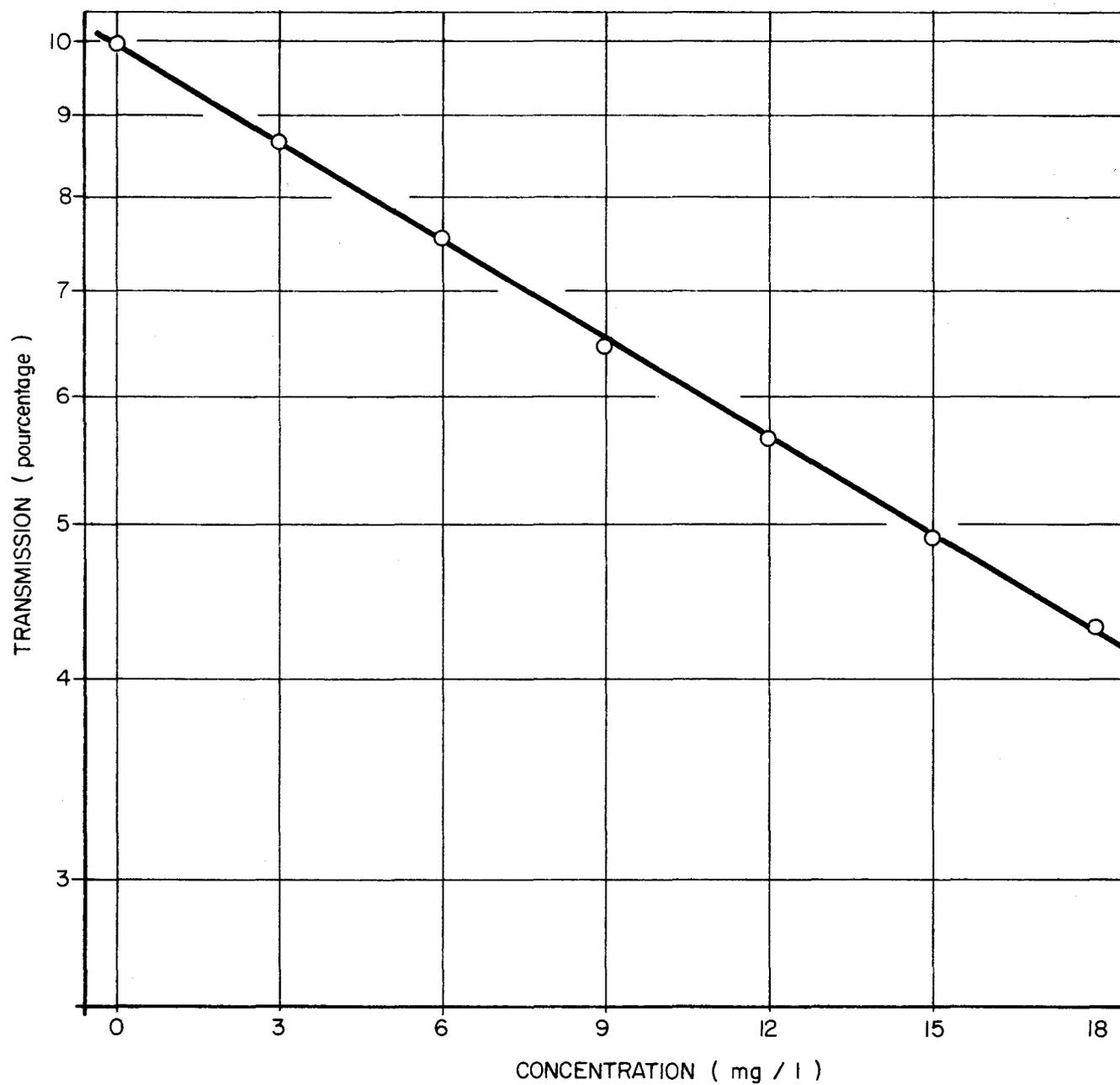


Fig. 3.1. Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre .

3.2 Equipement auxiliaire

Comme équipement auxiliaire, on utilise un agitateur pour six (6) béchers immergés dans un bain d'eau avec contrôle de température. L'agitateur pour les béchers est à vitesse variable (0-100 RPM). De plus, le montage expérimentale comprend un réchaud équipé d'un agitateur magnétique, d'une pompe à vide munie d'entonnoirs à filtration et d'un pH mètre.

3.3 Préparation des solutions

3.3.1 Préparation du réactif Vanadate-molybdate

Dissoudre 25 g. de molybdate d'ammonium $\text{NH}_4\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, dans 350 ml d'eau distillée; c'est la solution A. Préparer la solution B en dissolvant 1.25 g. de métavanadate d'ammonium, NH_4VO_3 , dans 300 ml d'eau distillée en chauffant jusqu'à ébullition. Refroidir et ajouter 330 ml de HCl concentré. Laisser refroidir jusqu'à la température de la pièce. Par la suite, mélanger les solutions A et B dans une bouteille volumétrique et diluer jusqu'à 1 litre.

3.3.2 Préparation de la solution standard de phosphate

Dissoudre 219 mg de phosphate diacide de potassium (KH_2PO_4) dans de l'eau déminéralisée dans un flacon volumétrique et diluer jusqu'à 1 litre. On obtient une solution telle que 1.00 mg = 0.150 mg PO_4 .

3.3.3 Préparation de la solution de phosphate à traiter

Dissoudre 14.663 g. de KH_2PO_4 avec de l'eau déminéralisée dans un flacon volumétrique et diluer jusqu'à 1 litre. On obtient une solution de 10 mg/l de PO_4 .

3.3.4 Préparation de la solution de boue rouge

Mélanger 10 g. de boue rouge avec de l'eau déminéralisée dans un flacon volumétrique et diluer jusqu'à 1 litre. On obtient une solution de 10 mg/ml.

3.3.5 Préparation de la solution d'alun

Dissoudre 10 g. d'alun $\text{AlKSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ avec de l'eau déminéralisée dans un flacon volumétrique et diluer jusqu'à 1 litre. On obtient une solution de 10 mg/ml.

4. METHODE EXPERIMENTALE

4. METHODE EXPERIMENTALE

4.1 Introduction

Les laboratoires de recherche et développement de la compagnie Alcan avaient fait subir une transformation à ces boues rouges qui, d'après leurs affirmations, la rendait apte à servir d'agent coagulant pour l'extraction des phosphates des eaux usées. Outre ces quelques informations, l'Alcan nous remit un échantillon de "boue rouge activée" et, à notre demande, un échantillon de boues rouges.

Afin d'identifier "l'élément actif" du coagulant fourni par ALCAN, une série d'expériences ont été entreprises par le centre INRS-Eau afin de déterminer le mode de déstabilisation et d'identifier le dit "élément actif" par comparaison avec des coagulants au comportement connu. Le présent chapitre porte sur le protocole suivi dans la détermination du pH optimum pour la précipitation des phosphates, étude comparative de l'alun et de la boue rouge activée.

4.2 Détermination des phosphates

Dans une solution diluée d'orthophosphate, le molybdate d'ammonium réagit en conditions acides pour former l'acide molybdophosphorique. En présence de vanadium, la couleur jaune vanadomolybdophosphorique apparaît. L'intensité de la couleur est proportionnelle à la concentration de phosphate en solution.

Les substances suivantes peuvent influencer les résultats:

- 1) Positivement, si l'échantillon est chauffé:
 - a) arsenic
 - b) silice

- 2) Négativement:
 - a) arsenate
 - b) fluorure
 - c) thorium
 - d) bismuth
 - e) sulfure
 - f) thiosulfate
 - g) thiocyanate
 - h) molybdate en excès

- 3) L'ion ferreux donne une coloration bleue si la concentration de Fe (II) est supérieure à 100 mg/l.

- 4) L'influence des sulfures peut être éliminée au moyen d'une solution de brome dans l'eau.

- 5) Les ions suivants n'ont pas d'influence jusqu'à 1000 mg/l: Al, Fe (III), Mg, Ca, Ba, Sr, Li, Na, K, NH_4^+ , Cd, Mn, Pb, Hg (I), Hg (II), Sn (II), Cu, Ni, Ag, U, Zr, AsO_3^- , Br^- , $\text{CO}_3^{=}$, CN^- , IO_3^- , SiO_4 , NO_3^- , NO_2^- , $\text{SO}_4^{=}$, $\text{SO}_3^{=}$, pyrophosphate, molybdate, tétraborate, sélénate, benzoate, citrate, oxalate, lactate, tartrate, formate et salicylate.

- 6) Les chlorures agissent à 75 mg/l, si l'acide nitrique est utilisée dans le test.

Etant données les faibles concentrations de phosphates à mesurer, toute la vaisselle doit être nettoyée avec du HCl chaud et rincée soigneusement avec de l'eau distillée. On doit éviter les détergents commerciaux contenant des phosphates. Il est préférable de réserver la vaisselle exclusivement pour la détermination du phosphate et de la laver après usage.

4.3 Détermination du pH optimum et de l'efficacité de la boue rouge activée comme coagulant

L'étude de la possibilité d'utilisation de la boue rouge activée dans

Le traitement des phosphates doit débiter par la détermination du pH optimum pour la précipitation des phosphates. Les essais décrits dans cette section ont pour but d'estimer cet intervalle de pH optimum. Le protocole expérimental suivi est le suivant:

- a) préparer 6 béchers de 1 litre chacun;
- b) ajouter 1 ml de solution de phosphate à 499 ml d'eau d'appoint. On utilise l'eau d'appoint afin de faciliter l'ajustement du pH, croyant que les tampons naturels dans l'eau d'appoint stabiliseront le pH;
- c) ajuster le pH, en ajoutant une faible quantité de HCl concentré ou de NaOH à 0.5 N; agiter avec un agitateur magnétique. Le pH étant ajusté avant l'addition de coagulant, on le fait plus basique que voulu de sorte que l'addition de coagulant acide le déplacera à la valeur désirée;
- d) les solutions sont maintenues à la température du laboratoire, soit à environ 20°C.;
- e) on ajoute 0.5 ml de coagulant (boue rouge activée) à chaque bécher et on mesure le pH;
- f) on agite violemment à 100 RPM pendant deux (2) minutes, puis à une vitesse inférieure (40 RPM) pendant trois (3) minutes;
- g) on accorde une (1) heure pour la floculation;
- h) puis on filtre deux fois les solutions sur du papier à analyse qualitative afin d'enlever toute matière floculée;
- i) l'échantillon filtré est maintenant prêt à être traité pour l'analyse avec le spectrophotomètre. Pour chacun des échantillons filtrés, on ajoute 20 ml de réactif vanadate-molybdate à 70 ml de l'échantillon versé dans un flacon et on dilue jusqu'à 100 ml. On laisse reposer environ 10 minutes avant de mesurer la transmission de la lumière avec le spectrophotomètre;
- j) une fois que le pourcentage de transmission de la lumière est mesurée, on évalue avec la figure 3.1 la concentration de PO_4 contenu dans l'échantillon. Connaissant la quantité de PO_4 dans l'échantillon au départ, on calcule l'efficacité du coagulant avec la formule suivante:

$$\text{efficacité (\%)} = \left[\frac{\text{quantité de PO}_4 \text{ enlevée}}{\text{quantité de PO}_4 \text{ au début}} \right] \times 100$$

4.4 Analyse de la boue rouge activée

Parallèlement à l'étude sur la coagulation, on a entrepris une étude analytique de la boue rouge activée, ainsi que de la boue rouge brute afin de faire le lien entre les deux. L'étude analytique a été faite par diffraction aux rayons X et a été effectuée au ministère des Richesses Naturelles, Centre de recherches minérales, du gouvernement du Québec.

5 RESULTATS EXPERIMENTAUX

5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.1 Résultats de l'étude sur la coagulation

L'application du protocole expérimental décrit au chapitre précédent à permis d'obtenir les résultats reproduits au tableau 5.1 Pour compléter ce tableau, on a effectué les calculs de la quantité de phosphates enlevés et de l'efficacité du coagulant de la manière suivante: soit le premier échantillon, qui a donné un pourcentage de transmission lu sur le spectrophotomètre égale à 39.9%. A partir de la courbe d'étalonnage, on lit que cet échantillon contient 19.4 mg/l de PO_4 . La quantité de phosphates dans l'échantillon originale étant de 20 mg/l, on calcule que la quantité de phosphate enlevée par le coagulant et le traitement est de 0.6 mg/l. Avec l'aide de ces chiffres, on calcule l'efficacité de coagulant définie par la formule:

$$\left[\begin{array}{c} \% \text{ d'efficacité} \\ \text{du} \\ \text{coagulant} \end{array} \right] = \left[\frac{\text{quantité de } PO_4 \text{ enlevée}}{\text{quantité de } PO_4 \text{ dans l'é-}} \right] \times 100 = \frac{0.6}{20} \times 100 = 3\%$$

chantillon original

Le tableau 5.1 reproduit tous les résultats obtenus lors des essais sur la coagulation.

A partir des données du tableau précédent, on a tracé la figure 5.1 représentant l'efficacité du coagulant (boue rouge activée) en fonction du pH de la solution.

D'après cette figure, le pH optimum de la solution pour la coagulation avec la boue rouge activée se situe entre 6.5 et 7.0. Il est toutefois difficile de conclure précisément à cause d'inexactitudes dans le contrôle du pH et des variations de l'effet de la boue rouge activée sur le pH des différents échantillons.

essai no	quant. sol.	conc. PO ₄	pH	Temp.	quant. coag.	% trans.	PO ₄ dans l'échant.	PO ₄ enlevé	effic.
	ml.	mg/l		°C	ml	%	mg/l	mg/l	%
#1	500	20	7.2	20	.4	39.9	19.4	0.6	3.0
#2	500	20	7.5	20	.4	42.1	18.2	1.8	9.0
#3	500	20	7.7	20	.4	43.0	17.6	2.4	12.2
#4	500	20	7.9	20	.4	43.0	17.6	2.4	12.2
#5	500	20	8.1	20	.4	43.3	17.5	2.5	12.5
#6	500	20	6.9	20	.4	47.5	15.8	4.4	21.0
#7	500	20	6.9	20	.4	46.3	16.0	4.0	20.0
#8	500	20	7.5	20	.4	41.0	18.6	1.4	7.0
#9	500	20	7.7	20	.4	41.5	18.5	1.5	7.5
#10	500	20	7.9	20	.4	43.1	17.6	2.4	12.0
#11	500	20	6.6	20	.4	42.0	18.3	2.7	13.5
#12	500	20	7.0	20	.5	45.7	16.2	3.8	19.0

TABLEAU 5.1: Résultats obtenus lors des essais sur la coagulation

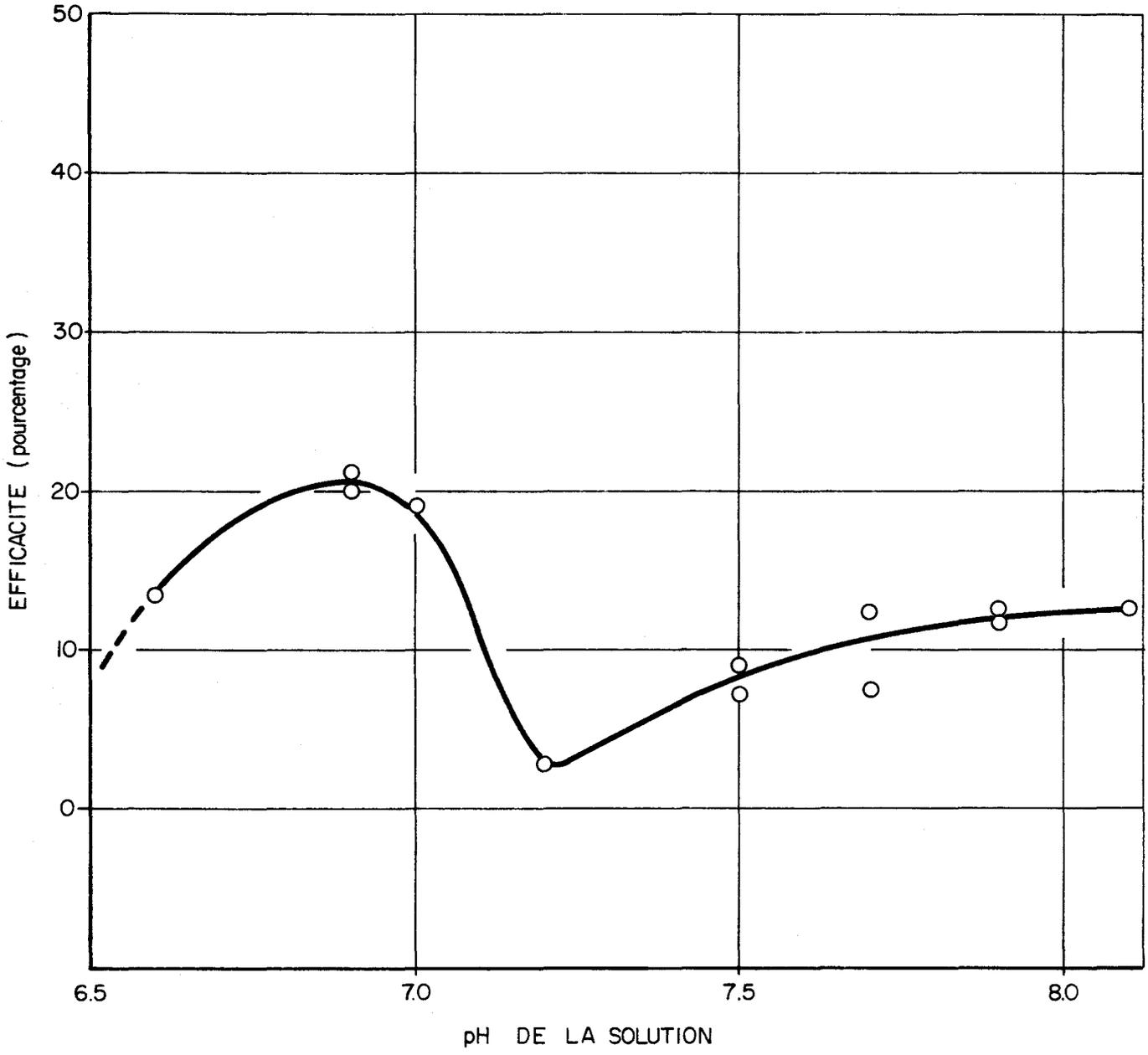


Fig. 5.1 . Efficacité du coagulant en fonction du pH de la solution .

5.2 Résultats des analyses

5.2.1 Analyse semi-quantitative

Les résultats des analyses semi-quantitatives de la boue rouge non traitée, résidu immédiat de la fabrication de l'aluminium et de la boue rouge activée, sont respectivement présentés aux tableaux 5.2 et 5.3.

Ces deux tableaux montrent la présence de plusieurs éléments, dont quelques-uns comme le plomb et le chrome sont toxiques même sous forme de traces. Pour chacune des substances listées au tableau 5.3, nous allons décrire succinctement les effets physiologiques possibles sur l'être humain.

5.2.2 Effets physiologiques

A) Le sodium et le calcium; une forte concentration de sodium dans l'eau de consommation peut provoquer des problèmes aux personnes souffrant de troubles cardio-vasculaires et renaux. Pour des raisons de santé et de goût, Hebbard³⁴ recommande qu'une eau d'alimentation ne contienne pas plus de 10 mg/l de Na. A propos de l'élément calcium, une forte concentration dans l'eau peut provoquer la formation de calculs³⁵. Bien que plusieurs autres effets physiologiques dus à la présence d'une forte quantité de Ca dans l'eau aient été rapportés dans la littérature, il n'y a jamais eu de relation "cause à effet" de bien prouvée et, aujourd'hui, les limites dans la concentration sont plutôt dictées par les problèmes qu'apporte une eau chargée en Ca pour les lavages et surtout dans les bouilloires domestiques.

B) La silice et l'aluminium; ces deux éléments sont présents dans les substances utilisées dans le traitement des eaux afin de diminuer la turbidité et le fer dans l'eau de consommation³⁶. Pour ces deux substances, on n'a pas observé d'effets physiologiques sur les êtres humains³⁷. De plus, il est prouvé que la plus grande partie de l'alu-

SUBSTANCES	DOMAINE DE VARIATION (pourcentage)
Al, Ca, Fe, Na, Si	5 - 20
Ti	2 - 10
Zr	0.1 - 1
Cr, Sr, V	0.05 - 0.5
Ba, Mg	0.01 - 0.1
Pb	0.005 - 0.05
Mn, Ni	0.001 - 0.01
Li, Sn	<0.001

TABLEAU 5.2: Analyse semi-quantitative de la boue rouge brute

SUBSTANCES	DOMAINE DE VARIATION (pourcentage)
Na	5 - 20
Ca, Si	1 - 5
Al, Fe	0.5 - 2
Ti	0.1 - 1
Zr	0.01 - 0.1
Cr, Mg, Mn, Sr	0.005 - 0.05
Ba, V	0.001 - 0.01
Cu, Li, Ni, Pb	<0.001

TABLEAU 5.3: Analyse semi-quantitative de la boue rouge activée

minium ingéré n'est pas absorbé au niveau du canal alimentaire et il est rejeté dans les déchets humains³⁸.

C) Le fer et le titane; ces deux substances ne causent pas de problèmes physiologiques chez l'être humain³⁹. La limite de 0.3 mg/l recommandée par le WHO International Standard⁴⁰ est plutôt basée sur des considérations de goût et d'esthétique. Pour le titane, il semble inerte dans le corps humain et il ne paraît pas être absorbé par l'intestin.³⁸

D) Le zirconium et le chrome; le zirconium est un élément très important sur terre et il dépasse en pourcentage les quantités de cuivre, de plomb et de zinc. Cet élément ne semble pas toxique et Rothstein⁴¹ l'a testé sur un animal pendant deux (2) ans sans problèmes. Par contre, le chrome est toxique, et cette toxicité se manifeste après que le processus d'accumulation dans l'organisme est amorcé.

E) Le magnésium, le manganèse et le strontium; ces trois éléments ne semblent pas toxiques^{38,42,43} et les limites recommandées par le "Drinking Water Standards of the USPHS"⁴⁰ pour le manganèse sont plutôt basées sur des critères de goût et d'esthétique.

F) Le baryum et le vanadium; jusqu'à l'année 1962, il n'existait aucun critère pour la concentration limite du baryum dans l'eau de consommation. A partir de cette année, on fixa la limite à 1 mg/l pour prévenir les effets possibles du baryum sur le coeur et les vaisseaux sanguins^{44,45}. En effet, le baryum a la caractéristique de stimuler les muscles, spécialement le muscle cardiaque. Pour le vanadium, on a démontré que le taux de cholestérol diminuait⁴⁶ pour les utilisateurs d'une eau de consommation contenant des traces. En effet, l'élément V inhibe la synthèse du cholestérol et accélère son catabolisme.

G) Le cuivre et le lithium; le cuivre n'est pas cumulatif⁴⁷ et la majeure partie du cuivre absorbé par l'organisme humain est rejeté.

Le facteur important dans la limitation de cette substance dans l'eau de consommation est le goût désagréable qu'elle donne à l'eau⁴⁸. En effet, une concentration aussi faible que 5 mg/l de cuivre rend une eau complètement inapte comme boisson⁴⁹. De plus, comme la boue rouge activée est susceptible d'être utilisée comme traitement des eaux usées qui seront, par la suite, versées dans un cours d'eau, il faut signaler que le cuivre inhibe la photosynthèse ainsi que la respiration chez les macro-organismes et chez les micro-organismes. Pour le lithium, il existe peu de renseignements et on ne peut dire dans quelle mesure cet élément est toxique. Hibbard³⁴ recommande une concentration ne dépassant pas 5 mg/l, mais il ne dit pas pourquoi il propose cette valeur au lieu d'une autre.

H) Le nickel et le plomb; la toxicité du nickel sur l'homme paraît très faible et il n'existe aucune donnée dans la littérature permettant de conclure qu'il y a déjà eu intoxication humaine par cet élément³⁸. Tout de même, Sawyer et Brown⁵⁰ rapportent la formation de calculs due à la présence de trace de cette substance dans une eau de consommation.

Par contre, le plomb est peut-être l'élément qui nous causera le plus de problème si la boue rouge est utilisée comme coagulant dans le traitement des eaux de consommation et même dans le traitement des eaux usées. En effet le plomb est un poison cumulatif pour les être humains; il agit au niveau de la biosynthèse et du métabolisme osseux^{38,50}. On ne peut plus définir précisément la quantité de plomb que peut ingérer sans danger une personne parce que cette quantité limite varie de personne en personne^{50,51,52,53}. Dans la littérature, on rapporte des cas d'empoisonnement avec une eau contenant seulement 0.042 mg/l de plomb^{54,55,56,57}. Par contre, Weyrauch et Muler⁵⁸ rapportent des essais avec une eau d'alimentation contenant de 0.01 à 0.16 mg/l de plomb pendant une longue période, sans avoir observé des symptômes d'empoisonnement. On peut donc penser que certaines personnes sont plus sensibles à l'intoxication au plomb contenu dans l'eau d'alimentation que d'autres.

Le tableau 5.4 reproduit les normes canadiennes⁶⁰ et internationales⁶¹ pour l'eau de boisson. Advenant le cas où la boue rouge activée serait utilisée dans le traitement des eaux d'alimentation, il faudra se référer à ce tableau dans l'évaluation de la qualité de l'eau sortant du système de traitement.

5.2.3 Analyse aux rayons X

On a soumis la boue rouge non-traitée et traitée à une analyse par diffraction aux rayons X. Les résultats indiquent que la boue non traitée contient de l'hématite⁵⁹ (Fe_2O_3) et de la Goethite ($\text{FeO}\cdot\text{OH}$) avec une possibilité de présence de Nosépite artificielle. En plus, l'échantillon montrait la présence de calcite (CaCO_3), d'Anatase (TiO_2), de Rutile (T_2O_2), d'un peu de Boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$), de Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et d'Ilménite (FeTiO_3). On peut aussi affirmer la présence possible d'une faible quantité de Graphite avec d'autres composés qu'on a pas identifiés.

On a soumis l'échantillon de boue non-traitée au chauffage jusqu'à 850°C et on a fait une autre analyse qui nous a montré la présence de magnétite (Fe_3O_4), de péromakite et d'autres composés en quantités importantes.

L'analyse aux rayons X de la boue rouge activée a montré qu'elle est constituée en majeure partie d'alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$). D'autres substances non identifiées et en faibles quantités composent cette poudre; on peut penser à la présence possible de Na_2SO_4 , NaF et de CaSO_4 . Les certificats des analyses sont présentés en appendice.

TABLEAU 5.4: NORMES DE QUALITE INTERNATIONALES ET CANADIENNES POUR LES
EAUX DE BOISSON

Description	substance	objectif (mg/l)		acceptable (mg/l)		limite (long terme) (mg/l)	
		(CAN)	(OMS)	(CAN)	(OMS)	(CAN)	(OMS)
1. physique	couleur vraie	--	--	--	5	15	50
	turbidité ^(e)	--	--	5	5	--	25
	pH	--	--	6.5-8.3	7.0-8.5	6-9	6.5-9.2
2. toxique	arsenic (As)	nd*		0.01	--	0.05	0.05
	cadmium (Cd)	nd		< 0.01	--	0.01	0.01
	mercure (Hg)	nd		--	--	0.005	0.001
	plomb (Pb)	nd		< 0.05	--	0.05	0.1
	sélénium (Se)	nd		< 0.01	--	0.01	0.01
	cyanure (CN)	nd		0.01	--	0.2	0.05
	baryum (Ba)	nd		< 1.0	--	1.0	--
	chrome (Cr ⁺⁶)	nd		< 0.05	--	0.05	--
	argent (Ag)	nd		--	--	0.05	--
	bore (B)	nd		< 5.0	--	5.0	--
	fluor (F)	1.2		1.2±0.1	0.8-1.5	1.5	--
	nitrate + nitrite (N)	< 10.0		< 10.0		10.0	--

<u>Description</u>	<u>substance</u>	<u>objectif</u>	<u>acceptable</u> (CAN)	<u>limite</u> (CAN)	<u>limite à court terme</u> (US - 3 jours)
3. pesticides	aldrin	--	nd *	0.017	0.05
	chlordane	--	nd	0.003	0.06
	DDT	--	nd	0.042	1.4
	dieldrin	--	nd	0.017	0.05
	endrin	--	nd	0.001	0.01
	heptachlor	--	nd	0.018	0.1
	époxyde d'heptachlor	--	nd	0.018	0.05
	lindane	--	nd	0.050	2.0
	méthoxychlor	--	nd	0.035	2.8
	phosphates organiques carbarnates	--	nd	0.10	2.0
	toxaphène	--	nd	0.005	1.4
	herbicides	--	nd	0.10	--

Description	substance	objectif		acceptable		limite
		(CAN)	(OMS)	(CAN)	(OMS)	
4. chimique	ammoniaque (N)	0.01	--	0.5	--	--
anions	phosphates (PO ₄)	< 0.2	--	0.2	--	--
	sulfates (SO ₄)	< 250	200	500	400	--
	sulfures ^(j) (H ₂ S)	nd*	--	0.3	--	--
	chlorures (Cl ⁻)	< 250	200	250	600	--
	ion uranyl (UO ₂)	< 1.0	--	5.0	--	--
cations	calcium (Ca ⁺⁺)	< 75	75	200	200	--
	magnésium (Mg ⁺⁺)	< 50	30	150	150	--
	fer (total) (Fe ⁺⁺ , ⁺⁺⁺)	< 0.05	0.1	0.3	1.0	--
	cuivre (Cu)	< 0.01	.05	1.0	1.5	--
	manganèse (Mn)	< 0.01	.05	0.05	0.5	--
	zinc (Zn)	< 1.0	5	5.0	15	--

Description	substance	objectif		acceptable		limite	
		(CAN)	(OMS)	(CAN)	(OMS)	(CAN)	(OMS)
4. chimique (suite) organique	détergents (MBAS) anioniques	< 0.2	0.2	0.5	1.0	----	
	matière organique (CCE + CAE)	< 0.05	--	0.2	--	----	
	phénols	nd*	0.001	0.002	0.002	----	
divers	solides dissous	< 500	500	1,000	1,500	----	
	dureté totale (CaCO ₃)	< 120	100	--	500	----	
5. micro- biologique	coliformes (MPN ou MFC) fécaux	10/100 ml		100/100 ml		1,000/100 ml	
* valeur non déterminée							

6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

A ce point de nos recherches, les conclusions et recommandations qui s'imposent sont:

Le comportement du coagulant étudié semble similaire à celui de l'alun. Nous supposons que le dit élément actif est l'alun et que l'interférence des composés associés est négligeable du point de vue coagulation.

Il convient par ailleurs de rechercher les possibilités de contamination par un (des) toxique (s) éventuellement présent (s) dans la fraction non identifiée. En effet, l'identification de ces produits est préalable à l'utilisation de la boue rouge comme coagulant.

Puisque l'ALCAN ne nous a pas révélé son mode d'activation, nous supposons qu'il s'agit d'une extraction à l'acide sulfurique chaude, suivie d'une cristallisation et d'une évaporation. Il est effectivement possible d'extraire de l'alun à partir de la bauxite par l'action de l'acide sulfurique. Mais alors, surtout en utilisant la boue rouge et non la bauxite, on obtient une fraction appréciable de déchets insolubles dans l'acide et le problème de disposer de ces déchets demeure. Il conviendrait, dès lors, de mettre au point le procédé d'extraction le plus efficace et le moins coûteux, et d'en déterminer l'efficacité.

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. KIRK; OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", Second ed., vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., N.Y. 1963 pp. 929 - 941.
2. NATIONS UNIES, "Annuaire statistique 1971", 23ième édition, Bureau de statistique de l'Organisation des Nations Unies, Département des affaires économiques et sociales, N.Y. 1972.
3. ZAZUBIN, A.I.; BARSHCHEVSKAYA, A.N.; POTAPOVA, G.M., "Complex Reprocessing of Red Mud", Tr. Inst. Met. Obogashch, Akad. Nauk Kaz. SSR 25, 3 - 7, 1967 (Russ).
4. KLOECKNER; HUMBOLDT; DEUTZ, A.G., "Expanded Clay", Fr 1,503,121 (C1 C04b), 24 nov. 1967, Gr Appl. 06 dec. 1965, 2 pp.
5. SANTT, R., "Vitreous, Cellular Additives for Concrete", Fr. 1,526,207 (C1 C04b), 24 mai 1968, Appl. 12 avril 1967, 5 pp.
6. ISHII, T.; SANADA, Y., TAKEYA, G., "Activity Test of Hydrogenation Catalysts under high Pressure by Differential Thermal Analysis", Kogyo Kagaku Zasshi 1968, 71 (11), 1783 - 1787 (Japan).
7. KLIEMCHEN, R.; SCHAACK, W.; RAMM, H.; BRENDL, R.; REISNER, K.H., "Lightweight Aggregates for the Building Industry", Ger. (East) 63,324 (C1 C04b) 05 aug. 1968, Appl. 19 July 1967, 2 pp.
8. FOERSTER, H., "Concrete Color Composition", Ger (East) 57,543 (C1 C04b) 20 aug. 1967, Appl. 22 Nov. 1966; 2 pp.
9. RIESEL, W.; PETERS, R.; WEISER, H., "Recovery of Powdered Fillers From the Red Mud Waste Liquors Obtained in the Production of Alumina from Bauxite According to the Bayer Process", Ger.(East) 62,820 (C1C01fb), 20 July 1968, Appl. 25 Oct. 1967; 2 pp.

10. TACKEN, J., "Expanded Granules of Clay", Fr. 1,540,632 (C1C04b) 27 sept. 1968, Ger. Appl. 12 Oct. 1966, 2 pp.
11. NOVAK, J.; RUZICKOVA, Z.; VEJNAR, P., "Pelletization of Powdered Iron Ores", Czech. 129,262 (C1C21b), 15 Oct. 1968, Appl. 16 June 1967, 2 pp.
12. SHULTZ, F.G.; BERBER, J.S., "Hydrogen Sulfide Removal from Hot Producer Gas with Sintered Absorbents", J. Air Pollut. Contr. Ass., 1970, 20 (2), 93 - 6 (Eng.).
13. LAND, G.W., "Trials of Additives for Sulfur Dioxide Removal in Industrial Plants", Combustion, 1969, 41 (6), 30 - 3.
14. HATARASCU, O.; SCHIEBER, F.; STOICOVICI, E.; MITRAN, V., "Metallurgical Utilization of Red Mud (from Aluminium manufacture)" Metalurgia (Bucharest) 1970, 22 (4), 253 - 6 (Rom).
15. YUAN, H.C.; HSUW, W. et al, "Gamma-Ray Induced Polymerization of Unsaturated Polyester in Red Mud", Large Radiat. Sources Ind. Processes, Proc. Symp. Util. Large Radiat. Sources Accel. Ind. Process. 1969, 383-97 (Eng.).
16. SAI, Z., "Recovery of Useful Materials from Red Muds in Alumina Manufacturing", Japan 7,025,762 (C1 15 a 93) 26 Aug. 1970, Appl. 30 Aug. 1967, 3 pp.
17. KUBOVICS, I.; KAPOLYI, L.; KASZANITZKY, F.; SZABO, A., "HolocrySTALLINE, Polishable Artificial Stones", Ger. Offen 2,016,752 (C1. C04b) 05 nov. 1970, Appl. 17 Apr. 1969, 24 pp.
18. LOWE, E.J.; WILSON, A.; LUBETKIN, S. "Stony Bodies for Road Surfacing", Ger. Offen. 2,058,576 (C1 C04b) 09 June 1971, Brit. Appl. 28 Nov. 1969, 20 Apr. 1970, 14 pp.

19. TANBER, E.; HILL, R.K.; CROOK, D.N.; MURRAY, M., "Red Mud Residues from Alumina Production as a Raw Material for Heavy Clay Products", J. Aust. Ceram. Soc. 1971, 7(1), 12 - 17.
20. MAGYAROSY, I.; KOCHIS, B. (Hung.), "Preparation of Red Muds of Hungarian Alumina Plants for Metallurgical Purposes without the Use of Thermal Energy", Femip. Kut. Intez. Kozlem. 1971, 10, 73 - 81 (Hung.)
21. FESHCHENKO, Z.I.; SKOBEEV, I.K.; SERGEEVA, V.N., "Physicochemical Characteristics of Red Mud Samples", Obogashch. Met. Polez. Iskop. 1970, 77 - 81, (Russ).
22. MYERS, J.G.; FIELD, J.H., "Absorbent for Removing Sulfur Oxides from Gases", U.S. 3,580,702 (Cl. 23-25; B01c) 25 May 1971, Appl. 10 Sept. 1968, 6 pp.
23. ROSENTHAL, H., "Effects of Red Mud on Embryos and Larvae of the Herring Clupea Barengus", Helgolaender Wiss. Meeresunters, 1971, 22(3-4), 366 - 76, (Ger).
24. "Alumina Residue Provides Useful Products", Iron Age 208:24, D 23 1971.
25. AMES, L.L. Jr.; DEAN, R.B., "Phosphorus Removal from Effluents in Alumina Columns", bibliog. WPCF J 42:161-72 pt 2 May 1970.
26. AMES, L.L., "Evaluation of Operation Parameters of Alumina Column for the Selective Removal of Phosphorous from Waste Waters and the Ultimate Disposal of Phosphorous as Calcium Phosphate", Abstract, Pub. Works, 101:134 Mr 1970.
27. YEE, W.C., "Selective Removal of Mixed Phosphates by Activated Alumina", bibliog. Am. Water Works Assoc. J 58:239-47 F 1966.

28. "Bauxite: New Italian Process Salvages Red Muds", Light Metal Age, 24:21 April 1966.
29. "Outlook for Alumina and Bauxite", Diag. Light Metal Age, 23:6 August 1965.
30. SOLIMAR, K.; KENYERES - SUKE, S., "Derivatographic Determination of Mineral Composition of Red Muds", Proc. Conf. Appl. Phys. Chem. Methods Chem. Anal., Budapest, 1966, 3, 395-410.
31. TSAI, Jui-Hsiung, "Separation of Useful Compounds from Waste Red Mud of the Aluminium Industry", U.S. 3, 574, 537 (C1 23-110; C 01b), 13 April 1971, Appl. 18 Dec. 1967, 2 pp.
32. BLACK, A.P. "Basic Mechanisms of Coagulation", American Water Works Ass. Journal, 52 (4), 492-501, (1960).
33. "State of the Art of Coagulation", Rapport présenté à: "annual-Conference on Coagulation" Juin 23, (1970).
34. HIBBARD P.L., "The Significance of Mineral Matter in Water"., Jour. AWWA., 21, 884, (1934).
35. KOVALEV, M.M., "The Nature of Calculosis", Chem. Abs., 48, 12287, (1954).
36. KAUFFMANN, W., "The Influence of Small Amounts of Copper and an Active Form of Silica on Precipitation of Iron" Water Pollution Abs, 22, août, (1949).
37. BADO, A.A., "Composition of Water and Interpretation Analytical Results"., Jour. AWWA., 31, 1975, (1939).
38. BROWNING, E., "Toxicity of Industrial Metals"., Butterworths, London, Angleterre, (1961).

39. BALAVOINE, P., "Sensibility of the Taste to Toxic Salts", Jour. AWWA., 52, 661 (1960).
40. ANON., "International Standards for Drinking Water" World Health Organization, Genève, (1958).
41. ROTHSTEIN, A., "Toxicology of the Minor Metals", Univ. of Rochester, AEC Project, UR-262, 5 juin, (1953).
42. STEYN, D.G. et REINACH, N., "Water Poisoning in Man and Animal", Onderstepoort Jour. of Veterinary Science and Animal Industry, 12, Janvier, (1939).
43. NEGUS, S.S. "The Physiological Aspects of Mineral Salts in Public Water Supplies". Jour. AWWA, 30, 242, (1938).
44. STOKINGER, H.E. et WOODWARD, R.L., "Toxicological Methods for Establishing Drinking Water Standards", Jour. AWWA., 50, 515, (1958).
45. DERBY, R.L., HOPKINS, O.C., GULLANS, O., BAYLIS, J.R., BEAN, E.L. et MALONEY, F., "Water Quality Standards". Jour. AWWA. 52, 1159, sept. (1960).
46. STOKINGER, H.E., "Effects of Trace Amounts of Vanadium". Conf. on Physiol. Aspects of Water Quality Wash. D.C., sept 8-9, (1960).
47. ANON., "Water Quality and Treatment"., 2 édition AWWA. (1950).
48. HALE, F.E., "Relation of Copper and Brass Pipe to Health", Water Works Eng. 95, 240, (1942).
49. KEHOE, R.A., CHOLAK, J. et LARGENT, E.J., "The Hygienic Significance of the Contamination of Water with Certain Mineral Constituents"., Jour. AWWA., 36, 645, (1944).

50. FUCHESS, H., BRUNS, H. et HAUPT, H., "Danger of Lead Poisoning From Water Supplies"., Jour. AWWA., 30, 1425, (1938).
51. WRIGHT, W., SAPPINGTON, C.O. et RANTOUL, E., "Lead Poisoning from Lead Piped Water Supplies.", Jour. AWWA., 21, 845, (1929).
52. SPITTA, A., "The Presence of Heavy Metals in Food-Stuffs and Its Hygienic Importance", Water Pollution Abs., 7, mai, (1934).
53. KEHOE, R.A., "Exposure to Lead", Jour AWWA., 40, 101, (1948).
54. FAIRHALL, L.T. "Toxic Contaminants of Drinking Water". Jour. NEWWA., 55, 400, (1941).
55. CHALMERS, J.N.M., "Observations on Non-Industrial Lead Poisoning", Jour. AWWA., 33, 1304, (1941).
56. WILLIAMS, H.B., "Chronic Lead Poisoning"., Jour. AMA, 112, 534 (1939).
57. KRUSE, W. et FISHER, M., "Lead Poisoning Through Drinking Water"., Jour. AWWA., 28, 551, (1936).
58. WEYRAUCH, F. et MULER, H., "On Lead in Drinking Water"., Jour. AWWA., 28, 442, (1936).
59. DEER, W.A., HOWIE, R.A. et ZUSSMAN, J., "An Introduction to the Rock-Forming Minerals". John Wiley and Sons, Inc., New York, (1966).
60. MINISTERE DE LA SANTE NATIONALE ET DU BIEN ETRE SOCIAL, "Normes de qualité canadiennes pour les eaux de consommation". Publication H48-1096F, Ottawa, (1969).
61. ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE. "Normes de qualité internationales pour les eaux de boisson", Genève, (1972).

8. APPENDICE

Certificats des analyses

MINISTÈRE
DES RICHESSES NATURELLES
CENTRE DE RECHERCHES MINÉRALES
HOTEL DU GOUVERNEMENT



DEPARTMENT
OF NATURAL RESOURCES
MINERAL RESEARCH CENTRE
PARLIAMENT BUILDINGS

CERTIFICAT No 73-2301
CERTIFICATE

Québec, le 24 août 1973.

1 Echantillon soumis par INRS - Eau
Sample submitted by a/s M. Denis Couillard
Ch. B-2-32
Complexe Scientifique

ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE

73-2301

5% à	20%	Na
1% à	5%	Ca, Si
0.5% à	2%	Al, Fe
0.1% à	1%	Ti
0.01% à	0.1%	Zr
0.005% à	0.05%	Cr, Mg, Mn, Sr
0.001% à	0.01%	Ba, V
<0.001%		Cu, Li, Ni, Pb

Le Directeur:.....
Joseph Gagnon



NOUS CONSERVONS
LES ÉCHANTILLONS 1 AN
LES CERTIFICATS 2 ANS.

WE KEEP ON FILE
THE SAMPLES FOR 1 YEAR
THE CERTIFICATES FOR 2 YEARS.

MINISTÈRE
DES RICHESSES NATURELLES
CENTRE DE RECHERCHES MINÉRALES
HOTEL DU GOUVERNEMENT



DEPARTMENT
OF NATURAL RESOURCES
MINERAL RESEARCH CENTRE
PARLIAMENT BUILDING

CERTIFICAT No 73-2301
CERTIFICATE

P.

Québec, le 15 octobre 1973

1 Echantillon soumis par INRS - Eau
Sample submitted by a/s M. Denis Couillard
Ch. B-2-32
Complexe Scientifique

DIFFRACTION-X

73-2301, 1-oz.

$Al_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 24H_2O$ majeur

$Na_2SO_4 \cdot NaF$ possible

$CaSO_4$ possible

Autre (s) composé (s) non identifié (s) en faible (s)
quantité (s).

Le Directeur:.....
Joseph Gagnon

NOUS GARANTISSONS
LES ÉVALUATIONS 1 AN
LES ÉVALUATIONS 2 ANS
.....
EN CAS DE PERTE
THE EVALUATION FOR 1 YEAR
EVALUATION FOR 2 YEARS

MINISTÈRE
DES RICHESSES NATURELLES
CENTRE DE RECHERCHES MINÉRALES
HOTEL DU GOUVERNEMENT



DEPARTMENT
OF NATURAL RESOURCES
MINERAL RESEARCH CENTRE
PARLIAMENT BUILDINGS

CERTIFICAT No 73-4651
CERTIFICATE

P.

Québec, le 15 octobre 1973

¹ Echantillon soumis par
Sample submitted by

INRS - Eau
a/s M. Denis Couillard
Ch. B-2-32
Complexe Scientifique

DIFFRACTION-X

73-4651

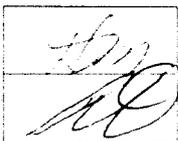
Hématite et Goethite avec Nosépite artificielle (probable)
Calcite, Anatase et Rutile, (Boehmite et Gibbsite) (peu),
Ilménite (peu) probable avec autre (s) composé (s) non
identifié (s) en faible quantité, Graphite (possible mais
incertain).

Par chauffage à 0 850°C le produit donne de la magnétite
et de la péromakite avec autre (s) composé (s) non
identifié (s) en quantité (s) notables.

ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE

5%	à	20%	Al, Ca, Fe, Na, Si
2%	à	10%	Ti
0.1%	à	1%	Zr
0.05% ...	à	0.5%	Cr, Sr, V
0.01% ...	à	0.1%	Ba, Mg
0.005% ..	à	0.05%	Pb
0.001% ..	à	0.01%	Mn, Ni
<0.001%		Li, Sn

Le Directeur:.....
Joseph Gagnon



NOUS GARANTISSONS
LES ÉCHÉANCES 1 AN
LES GARANTISSONS 2 ANS.

WE GUARANTEE
THE NUMBER FOR 1 YEAR
THE CERTIFICATE FOR 2 YEARS.