

Traitements de déchets minéraux

Edith Antonot

E-mail : Edith.Antonot@netcourrier.com ou edith.antonot@wanadoo.fr

1. Objectifs :

Vous disposez d'une solution notée (S) qui pourrait correspondre à une poubelle obtenue à la fin d'un dosage redox entre une solution de dichromate de potassium et une solution de sel de Mohr, en milieu acide sulfurique, les ions dichromate étant en excès.

La solution (S) a été préparée ainsi (pour un litre) :

- $2,67 \cdot 10^{-2}$ mole de sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$
- 70 mL d'acide sulfurique concentré ($\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) \# 18 \text{ mol/L}$)
- $5,60 \cdot 10^{-3}$ mole de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Le traitement comportera plusieurs étapes :

- élimination de l'excès d'oxydant par traitement à l'aide d'une solution réductrice de sulfite de sodium Na_2SO_3
- précipitation des hydroxydes métalliques à l'aide de soude puis filtration du précipité obtenu
- test de présence d'ions sur le filtrat afin de contrôler le traitement.

Avant de commencer ce traitement, quelques remarques sur la toxicité des produits utilisés.

2. Toxicité des produits utilisés :

2.1. Dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

- pur : T⁺- Très toxique et N – Dangereux pour l'environnement (R 49- Peut causer le cancer par inhalation, R 46- Peut causer des altérations génétiques héréditaires, R 21- Nocif par contact avec la peau, R 25- Toxique en cas d'ingestion, R 26- Très toxique par inhalation, R 37/38- Irritant pour les voies respiratoires et la peau, R 41- Risque de lésions oculaires graves, R 43- Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau, R 50/53- Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique)
- $c \geq 7\%$ (en masse) soit une concentration molaire supérieure à 0,26 mol/L : T⁺ ; R 49-46-21-25-26-37/38-41-43
- $0,5\% \leq c < 7\%$ (en masse) soit une concentration molaire comprise entre $1,7 \cdot 10^{-2}$ et 0,26 mol/L: T ; R 49-46-43

- **0,1% ≤ c < 0,5% (en masse) soit une concentration molaire comprise entre 3,4 · 10⁻³ et 1,7 · 10⁻² mol/L: T ; R 49-46**

Les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement sont limitées (J.O du 3 Mars 98) à 0,1 mg/L de chrome (VI) si le rejet dépasse 1 g/jour.

La manipulation de la solution (S) se fera donc avec des gants.

2.2. Sels de chrome (III) :

Contrairement aux composés de chrome (VI), les sels de chrome(III) ne sont pas cancérogènes dans les tests sur l'animal. Cependant, comme le chrome (VI), le chrome (III) fait partie des substances allergisantes.

Les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement sont limitées (J.O du 3 Mars 98) à 0,5 mg/L de chrome (III) si le rejet dépasse 5 g/jour.

2.3. Hydroxyde de sodium :

- **c ≥ 5% (en masse) soit une concentration molaire supérieure à 1,3 mol/L: C – Corrosif (R 35- Provoque de graves brûlures)**
- **2% ≤ c < 5% (en masse) soit une concentration molaire comprise entre 0,51 et 1,3 mol/L: C – Corrosif (R 34- Provoque des brûlures)**
- **0,5% ≤ c < 2% (en masse) soit une concentration molaire comprise entre 0,13 et 0,51 mol/L: Xi – Irritant (R 36/38- Irritant pour les yeux et la peau)**

L'utilisation de solution de soude molaire et a fortiori de pastilles de soude se fera en portant des gants et des lunettes de protection.

2.4. Sels de fer (III) :

Les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement sont limitées (J.O du 3 Mars 98) à 5 mg/L si le rejet dépasse 20 g/jour.

2.5. Acide chlorhydrique :

- **c ≥ 25% (en masse) soit une concentration supérieure à 9 mol/L: C – Corrosif (R 34- Provoque des brûlures et R 37- Irritant pour les voies respiratoires)**
- **10% ≤ c < 25% (en masse) soit une concentration comprise entre 3 et 9 mol/L: Xi – Irritant (R 36/37/38- Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau)**

L'utilisation de solution d'acide chlorhydrique concentré se fera en portant des gants et des lunettes de protection.

2.6. Acide sulfurique :

- **c ≥ 15% (en masse) soit une concentration supérieure à 1,8 mol/L: C – Corrosif (R 35- Provoque de graves brûlures)**
- **5% ≤ c < 15% (en masse) soit une concentration comprise entre 0,5 et 1,8 mol/L: Xi – Irritant (R 36/38- Irritant pour les yeux et la peau)**

3. Traitement des oxydants :

3.1. Composition de la solution (S) :

$$E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V} \quad E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Ecrire les demi-équations redox correspondant aux deux couples précédents, puis en déduire la réaction ayant lieu entre les ions dichromate et fer (II).

Sachant que cette réaction est totale, calculer les concentrations en ions dichromate, chrome (III) et fer (III) théoriques dans (S).

3.2. Action de la solution de sulfite de sodium sur (S) :

L'excès de dichromate sera traité par une solution de sulfite de sodium Na_2SO_3 à 100 g/L.

On donne : $\text{pK}_a(\text{SO}_{2\text{aq}}/\text{HSO}_3^-) = 1,9$ $\text{pK}_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$

Sous quelle forme se présentera la solution de sulfite de sodium en milieu très acide tel que la solution (S) ?

$E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_{2\text{aq}}) = 0,17 \text{ V}$

Ecrire la demi-équation redox correspondant à ce couple puis la réaction que donnent les ions dichromate lorsque l'on verse une solution de sulfite de sodium dans (S).

La fin de réaction sera repérée par le changement de couleur d'un indicateur redox : le diphénylaminosulfonate de sodium (ou de baryum) qui est tel que son potentiel standard est de 0,84 V, la forme oxydée Ind_{ox} étant violette et la forme réduite Ind_{red} étant incolore.

Sachant que les ions dichromate ont une coloration orange, les ions chrome (III) une coloration verte intense, les ions fer (III) une coloration brune, quel changement de couleur permettra de repérer l'équivalence.

Placer dans un erlenmeyer un volume de 100 mL (prélevé avec une pipette ou une fiole jaugée) de solution (S), 6 à 8 gouttes de solution de diphénylaminosulfonate de sodium ou de baryum (la coloration peut n'apparaître qu'après quelques secondes) puis verser à l'aide d'un compte-gouttes la solution de sulfite de sodium jusqu'au virage.

Soit (S') la solution ainsi obtenue. La conserver pour la suite du traitement.

3.3. Applications :

Le traitement des déchets chimiques au lycée Louis Vincent à Metz à l'aide de l'unité de traitement des déchets chimiques (à voir sur le site du lycée) comporte comme première étape la réduction des oxydants dans la cuve C_1 à l'aide d'une solution réductrice à 100 g/L de sulfite de sodium, en milieu acide, l'ajout de solution réductrice étant réalisé avec une pompe et contrôlé par une mesure du potentiel de la solution.

Dans une entreprise de retraitement des déchets, on utilise souvent comme solution réductrice des bains de décapage de tôles, riches en fer (II), ce qui permet d'optimiser le retraitement en utilisant un déchet réducteur pour traiter un déchet oxydant.

4. Elimination de l'acide excédentaire et précipitation des hydroxydes :

4.1. Principe :

Les effluents d'une installation industrielle ne doivent pas avoir une température supérieure à 30°C et d'autre part leur pH doit être compris entre 5,5 et 8,5 (9,5 s'il y a neutralisation alcaline).

Le traitement industriel des rejets présentant une acidité excessive et des sels métalliques consiste à ajouter de la chaux (Ca(OH)_2), base forte, qui permettra de neutraliser l'acide excédentaire et de précipiter les hydroxydes et qui présente de plus l'avantage de former en présence d'ions sulfate du sulfate de calcium particulièrement insoluble (constituant du plâtre) qui adsorbe en partie les ions métalliques.

Ici vous utiliserez comme titrant de la soude car le précipité sera obtenu plus rapidement et vous rechercherez tout d'abord sur une prise d'essai de 5 mL de (S') la quantité de soude molaire nécessaire pour obtenir un pH voisin de 9 à 9,5 (domaine choisi parce qu'il permet de précipiter le maximum de sels métalliques sous forme d'hydroxydes).

Ensuite vous calculerez la masse de soude en pastilles nécessaire pour traiter le reste de la solution (S') et vous filtrerez le précipité d'hydroxyde obtenu en conservant le filtrat (F).

4.2. Expérience :

Placer dans un bécher une prise d'essai $E = 5$ mL de solution (S') et environ 50 mL d'eau déminéralisée.

Placer dans une burette une solution de soude molaire.

Suivre le dosage par pH-métrie en versant la solution de soude molaire par fractions de 0,5 mL afin de déterminer le volume V_e de soude molaire nécessaire pour atteindre un pH compris entre 9 et 9,5.

En déduire la quantité (en mole) d'hydroxyde de sodium nécessaire pour traiter le reste de solution (S') puis la masse m correspondante ($M(\text{NaOH}) = 40$ g/mol).

Peser cette masse et la verser dans la solution (S') en maintenant une agitation magnétique (**réaction exothermique, attention aux éventuelles projections, gardez vos lunettes de sécurité !**)

Laisser ensuite décanter la solution puis filtrer sur Büchner et récupérer le filtrat (F).

Remarque importante :

Il est possible que le précipité soit très fin donc très difficile à filtrer.

On peut alors ajouter un peu d'hydroxyde de calcium (une spatule par exemple) et on constatera que le précipité s'agglomère rapidement (voir plus haut l'intérêt d'utiliser de l'hydroxyde de calcium dans le traitement industriel des déchets).

4.3. Applications :

Dans l'unité de traitement des déchets chimiques au lycée Louis Vincent (à voir sur le site du lycée), la précipitation se fait à l'aide d'une suspension de lait de chaux en cuve C₂, l'apport de lait de chaux étant réalisé à l'aide d'une pompe et contrôlé grâce à une sonde de pH. La décantation se fait dans la cuve D.

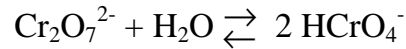
5. Tests de contrôle :

5.1. Vérification du pH du filtrat :

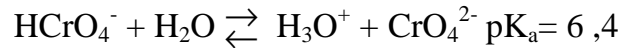
Vérifier au papier pH que le milieu est bien basique (pH # 9 à 9,5).

5.2. Vérification de l'absence d'ions chrome (VI) dans le filtrat (F) :

Les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont en équilibre dans l'eau avec des ions hydrogénochromate HCrO_4^- .



L'ion hydrogénochromate est un acide faible, sa base conjuguée étant l'ion chromate CrO_4^{2-} .



En présence d'ions argent, les ions chromate forment un précipité rouge brique de chromate d'argent. Ecrire l'équation-bilan correspondant à cette précipitation. Cette précipitation sert d'indicateur de fin de réaction pour un dosage connu. Lequel ?

Placer dans un tube à essai, un peu de filtrat (F) et ajouter quelques gouttes de solution de nitrate d'argent à environ 0,05 mol/L. A quoi correspond le précipité obtenu ?

5.3. Comparaison des quantités de fer (III) dans la solution (S) et dans le filtrat (F) :

La méthode utilisée sera la méthode au thiocyanate.

Les ions Fe^{3+} donnent en milieu acide des complexes rouges avec les ions thiocyanate. Cependant ces complexes sont peu stables dans le temps, la coloration dépend de la concentration en Fe^{3+} , de la présence de nombreux ions (Cl^- , SO_4^{2-} ...), du pH.. Les ions du chrome n'interfèrent pas.

Diluer la solution (S) au 1/100. Préparer 200 mL de solution diluée notée (D).

Préparer deux fioles de 50 mL comme suit :

- **Fiole F₁** : 20 mL de solution (D) + environ 5 mL d'acide chlorhydrique concentré + 12 mL de solution de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+ + \text{SCN}^-$) à 150 g/L et compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée.
- **Fiole F₂** : 20 mL de filtrat (F) + environ 5 mL d'acide chlorhydrique concentré + 12 mL de solution de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+ + \text{SCN}^-$) à 150 g/L et compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée.

Comparer les colorations des deux fioles. Mesurer les absorbances A_1 et A_2 des 2 fioles à $\lambda = 480$ nm.

Conclusion ?

En supposant que les interférences sont négligeables et que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour les absorbances A_1 et A_2 , calculer la concentration molaire en fer dans le filtrat puis sa concentration massique. ($M(\text{Fe}) = 55,85$ g/mol).

5.4. Applications :

Les teneurs en ions métalliques dans les filtrats dans les installations de retraitement de déchets sont contrôlées par **émission atomique en utilisant une torche à plasma (I.C.P)**.

La méthode d'analyse par émission atomique repose sur l'étude des raies émises par les atomes passés dans un état excité, sous l'effet de températures élevées. La

désexcitation s'accompagne de l'émission de radiations de fréquences caractéristiques de l'élément analysé et d'intensité dépendant de la concentration en élément dans l'échantillon.

La torche à plasma permet d'obtenir des températures élevées voisines de 9000 K. Les spectromètres d'émission atomique peuvent doser plusieurs éléments au sein d'un même échantillon soit simultanément soit séquentiellement.

Si les teneurs en ions métalliques sont conformes aux normes de rejet, les filtrats, après un éventuel ajustement du pH peuvent être rejetés.

Il reste donc à considérer le problème posé par les boues. Si les déchets chimiques solides (boues de stations d'épuration, cendres d'incinérateurs ...) sont placés sans précaution dans une décharge, l'eau de pluie peut provoquer une dissolution partielle de certains composés et entraîner ceux-ci vers la nappe phréatique. On appelle ce phénomène la **lixiviation**.

Pour éviter ce problème on procède à des **tests de lixiviation** sur les déchets afin de déterminer si ceux-ci doivent être **stabilisés (enrobage à l'aide de matières inertes)**. Si leur composition le justifie, ils sont ensuite stockés dans des **décharges spéciales dites "décharges contrôlées"**. Celles-ci sont situées sur des sites géologiques particuliers où une couche imperméable du sous-sol permet de protéger les nappes phréatiques. Elles sont par ailleurs équipées d'un système de captage des eaux de ruissellement.

L'épandage des effluents ou des boues résiduaires est conditionné (J.O du 3 Mars 98):

- par l'innocuité des produits épandus pour le sol et le sous-sol, les eaux superficielles et souterraines et les chaînes trophiques
- par l'efficacité agronomique des produits épandus
- par l'efficacité épuratoire du sol et du couvert végétal.

L'arrêté d'autorisation fixe les dispositions à respecter. Il tient compte du code national des bonnes pratiques agricoles annexé à l'arrêté interministériel du 22 novembre 1993, le cas échéant complété par l'arrêté préfectoral prévu par le décret n°93-1038 du 27 août 1993 relatif à la protection des eaux contre la pollution par les nitrates d'origine agricole.

L'épandage d'effluents ou de boues contenant des substances qui, du fait de leur toxicité, de leur persistance ou de leur bioaccumulation, sont susceptibles d'être dangereuses pour l'environnement est interdit. Néanmoins, les boues résiduaires contenant des métaux à l'état de traces peuvent être épandues si leurs conditions d'utilisation satisfont aux spécifications des titres 4.3 et 7.1 de la norme NF-U-44-041 relative aux boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines.

Note destinée aux professeurs

Par élève, il faut :

- 100 mL de solution (S) pour le traitement et un peu de supplément pour le test sur les ions fer (III)
- quelques cm³ de solution de sulfite de sodium Na₂SO₃ à 100 g/L
- une dizaine de gouttes de solution de diphénylaminosulfonate de sodium ou de baryum à 0,5 % dans l'eau
- environ 50 mL de soude molaire
- environ 10 g de soude en pastille
- un peu de solution de nitrate d'argent à 0,05 mol/L
- environ 50 mL de solution de thiocyanate de sodium à 150 g/L
- environ 15 mL d'acide chlorhydrique concentré

J'ai obtenu comme absorbances : $A_1 = 1,10$ environ et $A_2 = 0,04$ environ.

J'ai trouvé dans un vieux manuel de microanalyse minérale que les ions chrome (III) forment des complexes violets avec l'acide oxalique et les ions oxalate, la référence donnée étant des annales de chimie de 1940 ! Je n'ai pas réussi à obtenir un mode opératoire précis et l'ajout d'acide oxalique dans les solutions (S) (S') et (F) n'a pas donné de coloration exploitable.