

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



THÈSE
PRÉSENTÉE A
L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE KOUBA-ALGER

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire D'Etude et de Développement des Techniques de Traitement et
D'Épuration des Eaux et de Gestion Environnementale (LEDTEGE)

POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE
DOCTEUR EN SCIENCES

Spécialité : Chimie

OPTION : Génie des procédés

PAR

HALET Farid

**Contribution à l'amélioration des procédés en traitement des eaux cyanurées
par l'oxydation dans divers types de réacteurs.**

Soutenue le, 04/05/2016

Devant le jury :

Mme N. Mimoune,	Professeur,	Ecole Normale Supérieure-Kouba- Alger	Présidente
Mr B. Nadjemi,	Professeur,	Ecole Normale Supérieure-Kouba- Alger	Directeur de thèse
Mr D. Djabali,	Professeur,	Ecole Normale Supérieure-Kouba- Alger	Examinateur
Mr A. Selatnia,	Professeur,	Ecole Nationale Polytechnique- Alger	Examinateur
Mr L. Nouri,	Professeur,	Université M'hamed Bouguerra Boumerdès	Examinateur
Mr A.R. Yeddou	Maître de Conférences A,	Université M'hamed Bouguerra Boumerdès	Invité

2015 / 2016

Abréviations

AC-CG : charbon actif préparé à base marc de café

AC-OS : charbon actif préparé à base de noyaux d'olive

C : concentration de cyanure en un temps t en mol/L, symbole utilisé dans l'étude de l'ordre de la réaction d'oxydation.

C_{CN}^0 : Concentration initiale en cyanure en mg/L

CA : Charbon actif commercial

CA-Cu : Charbon actif commercial imprégné par le cuivre

C_{CA} : Dose en charbon actif commercial en mg/L

C_0 : concentration initiale de cyanure en mol/L, symbole utilisé dans l'étude de l'ordre de la réaction d'oxydation.

E_m : Energie consommée par le mobile d'agitation pour oxyder un gramme de cyanure libre par le peroxyde d'hydrogène

K_{app1} , K_{app2} : Constante apparentes, respectivement, pseudo premier et second ordre

Pi/hélice : point d'injection par rapport à l'hélice

pH_{zc} : pH isoélectrique

pH_i : pH initial

$R = [H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: rapport molaire initiale entre l'oxydant et le polluant

RCA : réacteur à cuve agitée

RT : réacteur type torique

SAD : complexe métallique de cyanures stables

T : température en °C

US : ultrasons

WAD : complexes métalliques de cyanures faiblement stables

Liste des figures

Figure I-1 : Facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur chimique.	8
Figure I-2. : Avantages du procédé d'intensification	18
Figure I-3 : Les différentes orientations des procédés d'intensification	19
Figure I-4 : Domaines du son en fonction de la fréquence.	23
Figure I-5 : Sites des réactions chimiques en milieu aqueux selon la théorie du « hot-spot ».	24
Figure III-1 : Schéma de réacteur type Cuve agité en batch	39
Figure III-2 : Schéma de réacteur type torique en batch	39
Figure III-3 : Schéma de réacteur type Cuve agité en batch couplé aux ultrasons	40
Figure III-4 : courbe signal de la DTS dans le réacteur torique	42
Figure III-5 : (a) Evolution du temps de mélange et (b) Evolution de la vitesse d'agitation en fonction du nombre de Reynolds de mélange dans un réacteur cuve agitée (RCA)	43
Figure III-6 : (c) Evolution du temps de mélange et (d) de la vitesse d'agitation en fonction du nombre de Reynolds de mélange dans le réacteur type torique (RT)	44
Figure IV-1 : Effet du rapport molaire initial $[\text{NaClO}]_0/[\text{CN}^-]_0$ sur l'élimination des cyanures libres en fonction du temps dans un réacteur torique. $N=400$ tr/min, $C_{\text{CN}^-}^0 = 260$ mg/L ; $\text{pH}=11$; $T=20^\circ\text{C}$	47
Figure IV-2 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des cyanures libres en présence de l'hypochlorite de sodium, dans un réacteur Torique. $C_{\text{CN}^-}^0 = 260$ mg/L ; $[\text{NaClO}]_0/[\text{CN}^-]_0=1$; $\text{pH}=11$; $T=20^\circ\text{C}$	48
Figure IV-3 : Effet de l'air sur l'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène dans deux géométries : (réacteur torique et cuve agitée). $Q_{\text{air}}= 1$ L/min, $N=450$ tr/min, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}_i = 11$.	49
Figure IV-4 : Effet de l'air sur les valeurs de pH de la solution durant l'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène dans deux géométries : (Réacteur torique et cuve agitée). $N=450$ tr/min, $Q_{\text{air}}= 1$ L/min, $T=20^\circ\text{C}$.	49
Figure IV-5 : Effet du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{CN}^-]_0$ sur l'élimination des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène dans un réacteur torique. $C_{\text{CN}^-}^0 = 260$ mg/L ; $\text{pH}=11$, $T=20^\circ\text{C}$, $N=450$ tr/min	51
Figure IV-6 : Effet du rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{CN}^-]_0$ sur l'élimination des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène dans un Réacteur Cuve agité. $C_{\text{CN}^-}^0 = 260$ mg/L ; $\text{pH}=11$, $T=20^\circ\text{C}$; $N=450$ tr/min.	51

Figure IV-7 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des cyanures libres en présence du peroxyde d'hydrogène dans un réacteur torique. $[H_2O_2]_0 / [CN^-]_0 = 5$; $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; pH=11 ; T=20°C	52
Figure IV-8 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène dans un réacteur Cuve agitée. $[H_2O_2]_0 / [CN^-]_0 = 5$; $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; pH=11 ; T=20°C	52
Figure V-1 : Effet du rapport molaire sur la cinétique d'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur $C_{Cu^{2+}} = 30$ mg/L, dans un réacteur torique. $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; N= 450 tr/min ; T=20°C, pH=11.	56
Figure V-2 : Effet du rapport molaire sur la cinétique d'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur $C_{Cu^{2+}} = 30$ mg/L, dans un réacteur Cuve agitée. $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; N= 450 tr/min ; T=20°C, pH=11.	56
Figure V-3 : Comparaison de la cinétique d'oxydation des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur homogène le Cu^{2+} dans les deux réacteurs. $C_{Cu^{2+}} = 30$ mg/L ; N=450tr/min ; $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0=5$; T=20°C ; pH=11	57
Figure V-4 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène dans un réacteur torique. $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0 = 5$; $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; $C_{Cu^{2+}}^0 = 30$ g/L; pH=11, T=20°C.	58
Figure V-5 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des cyanures libres par le peroxyde d'hydrogène dans un réacteur cuve agité. $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0 = 5$; $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; $C_{Cu^{2+}}^0 = 30$ mg/L ; pH=11, T=20°C.	58
Figure V-6 : Quantité de cyanure adsorbé en fonction du temps. $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L , Dose charbon actif 10 g/L, pH = 10,8-11,0, T= 20°C.	60
Figure V-7 : Isothermes d'adsorption des cyanures à 20°C dans les charbons actifs préparés (pH = 10,8-11,0)	61
Figure V-8 : Effet de l'injection de l'air sur l'oxydation des cyanures en présence et absence du charbon actif $C_{CA} = 10$ g/L ; $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; pH=11, T=20°C. Réacteur torique.	63
Figure V-9 : Effet de la dose en CA sur l'oxydation des cyanures en présence d'un débit d'air de 0,8 L/min ; $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; N=450 tr/min ; pH=11 ; T=20°C. Réacteur torique.	64
Figure V-10 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures en présence d'un débit d'air de 0,8 L/min ; $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; $C_{CA} = 20$ g/L ; pH=11 ; T=20°C. Réacteur torique.	64
Figure V-11 : Effet du rapport molaire sur l'oxydation des cyanures en présence du catalyseur CA. N=450tr/min ; $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L ; $C_{CA} = 10$ g/L ; pH=11 ; T=20°C. Réacteur torique.	66

Figure V-12 : Effet du rapport molaire sur l'oxydation des cyanures en présence du catalyseur CA. $N=450$ tr/min ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $C_{CA}=10$ g/L ; $pH=11$; $T=20^\circ C$. Réacteur cuve agitée.

66

Figure V-13 : Effet de vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures en présence du catalyseur CA ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $C_{CA}=10$ g/L ; $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0=5$; $pH=11$; $T=20^\circ C$. Réacteur torique.

67

Figure V-14 : Effet de vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures en présence du catalyseur CA ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $C_{CA}=10$ g/L ; $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0=5$; $pH=11$; $T=20^\circ C$. Réacteur cuve agitée.

68

Figure V-15 : Comparaison des rendements d'oxydation des cyanures en présence du catalyseur CA dans les deux réacteurs (torique et cuve agitée). $C_{CA}=10$ g/L ; $N=450$ tr/min ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0=5$; $pH=11$; $T=20^\circ C$.

68

Figure V-16 : Effet de vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures en présence du catalyseur CA-Cu ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $C_{CA-Cu}=10$ g/L ; $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0=5$; $pH=11$; $T=20^\circ C$. Réacteur torique.

69

Figure V-17 : Effet de vitesse d'agitation sur l'oxydation des cyanures en présence du catalyseur CA-Cu ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $C_{CA-Cu}=10$ g/L ; $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0=5$; $pH=11$; $T=20^\circ C$. Réacteur cuve agitée.

69

Figure VI-1 : Effet du rapport molaire sur la concentration résiduelle en CN^- en fonction du temps. $N=200$ tr/min ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $pH=11$; $T=20^\circ C$.

72

Figure VI-2 : Effet du rapport molaire sur la concentration résiduelle en CN^- en fonction du temps en présence des US. $N=200$ tr/min ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $f=40$ KHz ; $P=50$ W/cm² ; $pH=11$; $T=20\pm 1^\circ C$.

73

Figure VI-3 : Effet de la présence et l'absence des US sur la concentration résiduelle en CN^- en fonction du temps. $R=[H_2O_2]_0/[CN^-]_0=5$; $N=200$ tr/min ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $f=40$ KHz ; $P=50$ W/cm² ; $pH=11$; $T=20\pm 1^\circ C$.

74

Figure VI-4 : Effet des US sur la concentration résiduelle en CN^- en fonction du temps en présence de $C_{Cu^{2+}}=30$ mg/L. et pour différents rapports molaires. $N=200$ tr/min ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $f=40$ KHz ; $P=50$ W/cm² ; $pH=11$; $T=20\pm 1^\circ C$. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure VI-5 : Effet de la présence et l'absence des US sur la concentration résiduelle en CN^- en fonction du temps en présence de $C_{Cu^{2+}}=30$ mg/L. $N=450$ tr/min ; $C_{CN^-}^0=260$ mg/L ; $f=40$ KHz ; $P=50$ W/cm² ; $pH=11$; $T=20\pm 1^\circ C$. **Erreur ! Signet non défini.**

- Figure VI-6 :** Effet de la vitesse d'agitation sur la concentration résiduelle en CN^- en fonction du temps en présence de $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}=30 \text{ mg/L}$ et des US. Pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0 =5$; $\text{C}_{\text{CN}^-}^0 = 260\text{mg/L}$; $=40\text{KHz}$; $\text{P}=50\text{W/cm}^2$; $\text{pH}=11$; $\text{T}=20\pm 1^\circ\text{C}$. _____ 76
- Figure VI-7 :** Effet du volume réactionnel sur la concentration résiduelle en CN^- en fonction du temps en présence de $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}=30 \text{ mg/L}$ et des US. Pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0 =5$; $\text{N}=450\text{tr/min}$; $\text{C}_{\text{CN}^-}^0 = 260 \text{ mg/L}$; $=40 \text{ KHz}$; $\text{P}=50 \text{ W/cm}^2$; $\text{pH}=11$; $\text{T}=20\pm 1^\circ\text{C}$. _____ 76
- Figure VI-8 :** Comparaison entre les cinétiques d'oxydation des cyanures à différents rapports molaires en présence des ultrasons et du charbon actif en fonction du temps. $\text{N}=200 \text{ tr/min}$; $\text{C}_{\text{CN}^-}^0 = 260 \text{ mg/L}$; $\text{C}_{\text{CA}}=10 \text{ g/L}$; $=40 \text{ KHz}$; $\text{P}=50 \text{ W/cm}^2$; $\text{pH} =11$; $\text{T}=20\pm 1^\circ\text{C}$. _____ 78
- Figure VII-1 :** Cinétiques de pseudo premier et second ordre sans catalyseur dans le réacteur torique à 450 tr/min , $\text{C}_{\text{CN}^-}^0 = 260 \text{ mg/L}$; à différents rapports molaires, $\text{pH}=11,0$. _____ 81
- Figure VII-2 :** Cinétique de pseudo premier ordre sans catalyseur dans le réacteur cuve agitée à 450 tr/min , $\text{C}_{\text{CN}^-}^0 = 260 \text{ mg/L}$; à différents rapports molaires, $\text{pH}=11,0$. _____ 82
- Figure VII-3 :** Comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes calculées selon les modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre dans les deux types de réacteurs, cas sans catalyseur, à 450 tr/min , $\text{C}_{\text{CN}^-}^0 = 260 \text{ mg/L}$ (10 mM), à différents rapports molaires, $\text{T}=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=11,0$. _____ 84
- Figure VII-4 :** Comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes calculées selon les modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre dans les deux types de réacteurs, en présence du catalyseur Cu^{2+} , à 450 tr/min , $\text{C}_{\text{CN}^-}^0 = 260 \text{ mg/L}$ (10 mM), à différents rapports molaires, $\text{T}=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=11,0$. _____ 86
- Figure VII-5 :** Droites des modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre par rapport au cyanure dans les deux types de réacteurs. $\text{N} = 450 \text{ tr/min}$; $\text{C}_{\text{CN}^-}^0 = 260 \text{ mg/L}$ (10 mM) ; $\text{C}_{\text{CA}} =10 \text{ g/L}$; $\text{pH}=11$, $\text{T}=20^\circ\text{C}$. _____ 87
- Figure VII-6 :** Comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes calculées selon les modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre dans les deux types de réacteurs, en présence du catalyseur CA à 450 tr/min , $\text{C}_{\text{CN}^-}^0 = 260 \text{ mg/L}$ (10 mM), à différents rapports molaires, $\text{T}=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=11,0$. _____ 89
- Figure VII-7 :** Droites des constantes apparentes pseudo ordre 1 par rapport au cyanure dans les réacteurs (type torique et cuve agitée de $1,2\text{L}$). $\text{R}=5$; $\text{C}_{\text{CN}^-}^0 =260 \text{ mg/L}$; $\text{C}_{\text{CA-Cu}}=10 \text{ g/L}$; $\text{pH}=11$, $\text{T}=20^\circ\text{C}$. _____ 91
- Figure VII-8 :** Comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes calculées selon les modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre dans le réacteur cuve agitée combiné aux

US, en présence d'US seul à 200 tr/min, $C_{CN^-}^0 = 260$ mg/L (10 mM), à différents rapports molaires, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=11,0$. _____ 93

Figure VII-9 : Evolution du E_m en fonction du N dans le cas des deux réacteurs (cuve agitée et torique). _____ 94

Liste des tableaux

Tableau I.1. : Comparaison entre les différents réacteurs _____	13
Tableau I-2 : Comparaison des diverses techniques de mise en œuvre _____	15
Tableau II-1. : Procédés d'élimination des cyanures _____	31
Tableau III-1 : Caractérisation des charbons actifs _____	36
Tableau III-2 : caractéristiques géométriques du réacteur cuve agité en mode batch _____	40
Tableau III-3 : caractéristiques géométriques du réacteur torique en mode batch _____	40
Tableau III-4. Valeurs de quelque paramètre hydrodynamique des deux réacteurs étudiés ____	43
Tableau V-1 : Modèle cinétique d'adsorption des cyanures _____	61
Tableau V-2 : Modèles des isothermes d'adsorption des cyanures _____	62
Tableau VI-1 : taux d'élimination des ions cyanurés pour les différents réacteurs pour différentes combinaison (H_2O_2 , US et CA) _____	77
Tableau VII-1 : Valeurs des constantes apparentes dans les deux types de réacteurs étudiés sans catalyseur _____	80
Tableau VII-2 : Valeurs des constantes apparentes dans les deux types de réacteurs étudiés (torique et cuve agitée) en présence de Cu^{2+} et $N=450\text{tr/min}$ _____	85
Tableau VII-2 : Valeurs des constantes apparentes dans les deux types de réacteurs étudiés (torique et cuve agitée) en présence de CA et $N=450\text{tr/min}$ _____	88
Tableau VII-3 : Valeurs des constantes apparentes dans les deux types de réacteurs étudiés (torique et cuve agitée) en présence de CA-Cu et $R=5$. _____	90
Tableau VII-4 : Valeurs des constantes apparentes dans le réacteur cuve agitée couplet au US étudiés en présence des ultrasons seuls _____	92
Tableau VII-5 : Valeurs des constantes apparentes dans le réacteur cuve agitée couplet au US étudiés en présence des ultrasons et catalyseurs Cu^{2+} et $N=450\text{tr/min}$ _____	92

Table des matières

RESUMES	III
DEDICACES	VI
ABREVIATIONS	VIII
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES TABLEAUX	XIII
TABLE DES MATIERES	XIV
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	6
CHAPITRE I : LES REACTEURS CHIMIQUES	7
I.1/ DESCRIPTION DES REACTEURS	7
I.2/ CLASSIFICATION DES REACTIONS ET DES REACTEURS CHIMIQUES	8
I.2.1. CLASSIFICATION DES REACTIONS CHIMIQUES	8
I.2.2. CLASSIFICATION DES REACTEURS CHIMIQUES	9
I.3/ LES DIFFERENTS TYPES DE FONCTIONNEMENT DE REACTEURS	11
I.3.1. REACTEUR DISCONTINU	11
I.3.2. REACTEUR CONTINU TUBULAIRE	12
I.3.3. REACTEUR CONTINU PARFAITEMENT AGITE	12
I.4/ COMPARAISON DES DIVERS TYPES DE REACTEURS	12
I.5/ REACTEURS CATALYTIQUES ET MISE EN ŒUVRE DES CATALYSEURS	13
I.6/ CRITERES DE CHOIX DE REACTEUR	15
I.7/ AMELIORATION DES PROCEDES	17
I.7.1. LE REACTEUR TORIQUE	20
I.7.1.1/ Description	20
I.7.1.2/ Travaux antérieurs :	20
I.7.2. LES ULTRASONS	22
I.7.2.1/ Les ondes ultrasonores	23
I.7.2.2/ La production des radicaux libres	23
CHAPITRE II : LES CYANURES ET LES PROCEDES DE LEUR ELIMINATION	25
II.1/ GENERALITES SUR LES CYANURES	25

II.2/ LES DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX CYANUREES	26
II.2.1. OXYDATION BIOLOGIQUE	28
II.2.2. OXYDATION CATALYTIQUE	28
II.2.3. OXYDATION ELECTROLYTIQUE	28
II.2.4. OXYDATION CHIMIQUE	29
II.2.5. OXYDATION PHOTOLYTIQUE	30
PARTIE EXPERIMENTALE	31
<hr/>	
CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES	32
<hr/>	
III.1/ REACTIFS UTILISES	33
III.2/ METHODES D'ANALYSES CHIMIQUES	33
III.3/ CHARBONS ACTIFS, PREPARATION ET CARACTERISATION	34
III.4/ LES REACTEURS UTILISES	38
III.4.1. CARACTERISTIQUES TECHNIQUES	38
III.4.2. CHOIX DU POINT D'INJECTION DES REACTIFS	41
III.4.3. DETERMINATION DE QUELQUES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES (T_M , T_C , R_{EM})	41
III.5/ ETUDE DE L'OXYDATION	44
CHAPITRE IV : ESSAIS D'OXYDATION SANS CATALYSEUR	45
<hr/>	
IV.1/ ESSAIS D'OXYDATION EN PRESENCE DE L'HYPOCHLORITE DE SODIUM	46
IV.2/ Essai d'oxydation en présence de l'air voir la police	48
<hr/>	
IV.3/ ETUDE DE L'OXYDATION EN PRESENCE DU PEROXYDE D'HYDROGENE	50
IV.3.1. EFFET DU RAPPORT MOLAIRES INITIAL $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$	50
IV.3.2. EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION	51
CHAPITRE V : ESSAIS D'OXYDATION EN PRESENCE DU CHARBON ACTIF ET /OU DE CATALYSEURS (HOMOGENE ET HETEROGENE)	54
<hr/>	
V.1/ ETUDE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE EN PRESENCE DU Cu^{2+} (MODE HOMOGENE)	55
V.1.1. EFFET DU RAPPORT MOLAIRES $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$	55
V.1.2. EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION SUR L'ELIMINATION DES CYANURES LIBRES	57
V.2/ ETUDE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE EN PRESENCE DE CHARBON ACTIF (MODE HETEROGENE)	59
V.2.1. ESSAIS D'ADSORPTION DES CYANURES LIBRES SUR DIFFERENTS CHARBONS ACTIFS	59
V.2.1.1. Cinétique d'adsorption	59
V.2.1.2. Isothermes d'adsorption	61
V.2.2. ESSAIS D'OXYDATION PAR L'OXYGENE DE L'AIR EN PRESENCE DU CHARBON ACTIF CA	63
V.2.3. ESSAIS D'OXYDATION PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE EN PRESENCE DES (CATALYSEURS) CA	65
V.2.3.1. Effet du rapport molaire sur la cinétique d'oxydation	65
V.2.3.2. Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'oxydation	67
V.2.4. OXYDATION PAR H_2O_2 CATALYSEE PAR LE CHARBON ACTIF IMPREGNE AU CUIVRE CA-CU	69

**CHAPITRE VI : ESSAIS D'OXYDATION EN PRESENCE DE CATALYSEURS COMBINEE
AUX ULTRASONS** **71**

VI.1/ OXYDATION DES CYANURES PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE SEUL A DIFFERENTS RAPPORTS MOLAIRES	72
VI.2/ OXYDATION DES CYANURES PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE COMBINEE AUX ULTRASONS SANS CATALYSEUR	73
VI.3/ OXYDATION COUPLEE AUX ULTRASONS AVEC CATALYSEUR HOMOGENE Cu^{2+}	74
VI.3.1. EFFET RAPPORT MOLAIRE $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$ EN PRESENCE DE Cu^{2+} ET US	74
VI.3.2. EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION	75
VI.3.3. EFFET DU VOLUME REACTIONNEL	76
VI.4/ OXYDATION COMBINEE AUX ULTRASONS AVEC CATALYSEUR HETEROGENE	77

**CHAPITRE VII : DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DE LA REACTION
D'OXYDATION ET DE L'ENERGIE CONSOMMEE DANS LES REACTEURS ETUDIES** **79**

VII.1/ DETERMINATION DES CONSTANTES DES VITESSES D'ELIMINATION DES CYANURES	80
VII.1.1. OXYDATION PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE SANS CATALYSEURS	80
VII.1.2. OXYDATION PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE EN PRESENCE DE CATALYSEURS Cu^{2+}	85
VII.1.3. OXYDATION PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE EN PRESENCE DE CATALYSEURS CA ET CA-CU	87
VII.1.4. OXYDATION PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE DANS UN REACTEUR CUVE AGITEE COMBINE AUX ULTRASONS	92
VII.2/ DETERMINATION DE L'ENERGIE CONSOMMEE	93

CONCLUSION GENERALE **94**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **94**

Résumés

:

يهدف هذا العمل إلى المساهمة في تحسين عمليات إزالة مركبات السيانيد من النفايات السائلة بطريقة الأكسدة الكيميائية في نوعين من المفاعلات السيانيد

الذهب السطحية . تعتبر النفايات لسيانيد هذه الأنشطة الصناعية عالية السمية.

المفاعلات المستخدمة في تفاعلات الأكسدة الكيميائية بنظام غير مستمر وهم : قمنا بدراسة تأثير بعض العوامل على

حركة أكسدة السيانيد الحر في المحاليل المائية وهي: والنسب بين كميتي المتفاعلات، ووجود الحوافز (+2

)، ومعالجة المزيج الصوتية المستهلكة في العملية.

أظهرت نتائج دراسة حركة تفاعل أكسدة الملوث في المفاعلين أنّ كفاءة إزالته قد . وتميّز المفاعل الحلقي بكفاءة أكبر في أكسدة الملوث لإزالته وبانخفاض الطاقة المستهلكة لإزالة غرام واحد من الملوث.

الرئيسية: السيانيد،
الصوتية.

Résumé

Le présent travail se veut être une contribution à l'amélioration des procédés de traitement des eaux cyanurées par l'oxydation chimique dans deux types de réacteurs. Les cyanures sont rejetés par les industries, notamment, métallurgiques (extraction de l'or et de l'argent) et de traitements de surface. Ils sont considérés comme des effluents très toxiques.

Les deux types de réacteurs utilisés ont deux géométries différentes à savoir torique et cuve agitée qui fonctionnent en mode batch. L'influence de la vitesse d'agitation, du rapport molaire initial $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$, de l'absence et de la présence des catalyseurs (Cu^{2+} , charbon actif et charbon actif imprégné), l'application des ultrasons ainsi que la consommation d'énergie sur la cinétique et le rendement d'oxydation des cyanures libres ont été étudiés pour chaque réacteur.

L'utilisation de ces deux réacteurs a montré que : la cinétique et le rendement de l'élimination des cyanures ont été améliorés dans le réacteur à géométrie torique. La consommation d'énergie dans ce réacteur par gramme de cyanure éliminé est beaucoup plus faible par rapport à celle de la cuve agitée.

Mots clés : Elimination des cyanures, oxydation, réacteur torique, réacteur agité, catalyseur, cinétique, consommation énergétique, ultrason.

Abstract

The present work aims to be a contribution to improving water treatment processes cyanide by chemical oxidation in two types of reactors. The cyanide are released by industries, especially metallurgy (extraction of gold and silver) and surface treatments that are considered highly toxic effluents.

Both types of reactors used have two different geometries namely torus and stirred tank and operate in batch mode. The influence of the stirring speed, the initial molar ratio $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$, absence and presence of catalysts (Cu^{2+} , activated carbon and impregnated activated carbon), the application of ultrasound and energy consumption on the oxidation kinetics and yield free cyanide were studied for each reactor.

The use of these two reactors showed that the kinetics and yield of removing cyanides has been improved in the torus reactor. Energy consumption per gram of cyanide eliminated in the reactor is much lower compared to that in the stirred tank reactor.

Key words: cyanides removal, oxidation, torus reactor, stirred tank reactor, catalyst, kinetic, energy consumption, Ultrasound.