



ETUDE N° 91-0301/3A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**TRAITEMENTS D'EFFLUENTS INDUSTRIELS CONTENANT DES
TRACES DE CYANURES RESIDUELS**

avril 1995

D. PAREAU et G. DURAND - Laboratoire Chimie Industrielle et Nucléaire
Ecole Centrale Paris

RESUME

Le but de cette étude était la mise au point d'un procédé de traitement d'effluents industriels contenant des traces de cyanure résiduel après avoir subi un traitement classique de décyanuration, ceci en vue de s'adapter à d'éventuelles nouvelles normes de rejet.

Ces effluents sont traités par un procédé de séparation/concentration qui permet de rejeter un effluent contenant des cyanures à l'état d'ultra-traces, le concentrat étant recyclé en tête du procédé classique de décyanuration.

Après une étude bibliographique permettant de faire le point sur les techniques de décyanuration existantes, la première étape a été la mise en oeuvre d'une technique analytique permettant d'une part d'atteindre une limite de détection faible et d'autre part une caractérisation des différents types de cyanures (libres ou complexés avec des métaux). On a utilisé la chromatographie ionique couplée à l'irradiation UV.

La deuxième étape a concerné la mise au point du procédé de séparation/concentration proprement dit. La technique utilisée a été celle des membranes liquides émulsionnées. Dérivée de l'extraction liquide-liquide, elle permet la réalisation simultanée des étapes d'extraction et de dés extraction et l'obtention de facteurs de concentration élevés.

Dans un premier temps une étude en régime discontinu a permis de choisir les extractants (le TOPO pour les cyanures libres, l'Aliquat 336 pour les complexes métalliques) ainsi que les conditions optimales d'extraction.

Par la suite une étude en régime continu en mélangeur-décanteur nous a permis de proposer un schéma de procédé. La teneur en cyanure résiduel dans les effluents est alors abaissée d'un facteur 10, tant en ce qui concerne les cyanures libres que les complexes métalliques cyanurés, dont les concentrations passent respectivement de 0,1 à 0,01 mg/L et de 0,3 à 0,03 mg/L.

ABSTRACT

The purpose of this study was to set up a treatment process of industrial effluents containing traces of residual cyanide, after being treated by a conventional oxidation process, in order to assure the adaptability towards new eventual waste standards.

These effluents are treated by means of a separation/concentration process, which allows the discharge of an effluent containing cyanide at a very low level of concentration; the concentrate is then recycled at the top of the conventional treatment of oxidation.

After consulting the literature in order to evaluate the presents techniques of destruction of cyanide, the first step was the elaboration of an analytical technique in order to attain a low detection limit, as well as to characterize different types of cyanides (free or complexed to metals). Thus, ionic chromatography coupled to UV irradiation was used.

The second step consisted of setting up the separation/concentration process itself. The technique of surfactant liquid membranes was used in this purpose. Deriving from the liquid-liquid extraction, this technique offers the advantage of the simultaneous realization of the extraction and stripping steps, and the possibility of high concentration factors.

First of all, the choice of the extractant was determined by a study in batch (TOPO for free cyanide and Aliquat 336 for metallic complexes); consequently, the optimal operating parameters were defined.

Furthermore, a continuous study on a mixer-settler gave birth to a proposition of a process flowsheet. The residual cyanide level was then dropped 10 times, relative to free cyanide as well as to metallic complexes, the concentrations of which fell from 0,1 mg/L to 0,01 mg/L and from 0,3 to 0,03 mg/L.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	p 2
CHAPITRE I: BIBLIOGRAPHIE	p 4
A/ LES CYANURES	p 5
A-I/ LES DIFFERENTS TYPES DE CYANURE	p 5
A-I-1/ Acide cyanhydrique et ion cyanure	p 5
A-I-2/ Les complexes métalliques cyanurés	p 7
A-I-2-a/ Les différents complexes	p 7
A-I-2-b/ La structure des complexes	p 8
A-I-2-c/ Stabilité des complexes	p 8
A-I-2-d/ Courbe de répartition des différents complexes en fonction du pH	p 8
A-I-2-e/ Stabilités relatives en fonction du pH de différents complexes stables	p 11
A-I-2-f/ Les complexes doubles	p 12
A-II/ TOXICITE	p 13
A-II-1/ Acide cyanhydrique et ion cyanure	p 13
A-II-1-a/ Pénétration dans l'organisme	p 13
A-II-1-b/ Mécanisme d'action	p 13
A-II-1-c/ Elimination	p 13
A-II-1-d/ Seuil de toxicité	p 14
A-II-2/ Les complexes	p 14
A-II-3/ La législation	p 16
A-III/ ORIGINE INDUSTRIELLE DES EAUX RESIDUAIRES CYANUREES	p 17
A-III-1/ Industrie de traitement de surface	p 17
A-III-2/ Industrie chimique et photographique	p 17
A-III-3/ Cokerie et industrie sidérurgique	p 18
A-III-4/ Mines d'extraction d'or	p 18
B/ METHODES D'ANALYSE DES CYANURES	p 19
B-I/ POSITION DU PROBLEME	p 19
B-I-1/ Les différentes classes de cyanures	p 19
B-I-2/ La limite de détection	p 19
B-II/ TECHNIQUES D'ANALYSE DES CYANURES	p 20

B-II-1/ Titrage complexométrique	p 20
B-II-2/ Electrochimie	p 20
B-II-2-a/ Utilisation d'électrodes spécifiques	p 20
B-II-2-b/ Ampérométrie	p 21
B-II-2-c/ Autres méthodes	p 21
B-II-3/ Colorimétrie	p 21
B-II-4/ Méthodes indirectes ou couplées	p 22
B-II-4-a/ L'absorption atomique	p 22
B-II-4-b/ Chromatographie ionique	p 23
B-III/ METHODE DE DISSOCIATION DES COMPLEXES CYANURES	p 23
B-III-1/ La distillation	p 23
B-III-2/ Irradiation par ultraviolet	p 24
B-IV/ METHODE D'ANALYSE EN LIGNE	p 26
C/ PROCEDES DE DECYANURATION	p 28
C-I/ PROCEDES DESTRUCTIFS	p 28
C-I-1/ Oxydation	p 28
C-I-1-a/ Oxydation chimique	p 28
C-I-1-a-1/ Chloration	p 28
C-I-1-a-1-a/ Hypochlorite de sodium ou de calcium	p 28
C-I-1-a-1-b/ Le chlore gazeux	p 29
C-I-1-a-1-c/ Dioxyde de chlore	p 29
C-I-1-a-2/ Ozonation	p 30
C-I-1-a-3/ Percomposés	p 31
C-I-1-a-3-a/ Peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	p 31
C-I-1-a-3-b/ Acide de Caro et dipersulfates	p 32
C-I-1-a-4/ Autres oxydants	p 35
C-I-1-a-4-a/ KMnO ₄	p 35
C-I-1-a-4-b/ Mélange SO ₂ -air	p 35
C-I-1-a-4-c/ Oxygène moléculaire	p 35
C-I-1-a-4-d/ Formaldéhyde HCHO	p 35
C-I-1-b/ Oxydation électrochimique	p 36
C-I-1-b-1/ Oxydation anodique	p 36
C-I-1-b-2/ Génération insitu d'hypochlorite de sodium	p 36
C-I-2/ Acidification et combustion	p 37
C-I-3/ Charbon actif et combustion	p 37
C-II/ PROCEDES SEPARATIFS	p 38
C-II-1/ Précipitation	p 38

C-II-2/ Electrodialyse et électroélectrodialyse	p 38
C-II-2-a/ Electrodialyse	p 38
C-II-2-b/ Electroélectrodialyse	p 39
C-II-3/ Echange d'ions	p 39
C-II-4/ Formation d'acide cyanhydrique	p 41
C-II-5/ Extraction liquide-liquide	p 42
D/ EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	p 44
D-I/ GENERALITES	p 44
D-I-1/ Introduction	p 44
D-I-2/ Mécanismes d'action	p 44
D-I-2-a/ Extraction par formation de composés	p 44
D-I-2-b/ Extraction par solvation	p 45
D-I-2-c/ Extraction par formation de paires d'ions	p 45
D-II/ L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE APPLIQUEE AUX SOLUTIONS CYANUREES	p 46
D-II-1/ Les cyanures libres	p 46
D-II-2/ Les complexes métalliques	p 46
D-II-2-a/ Domaine d'application	p 46
D-II-2-b/ Extractants solvatants	p 46
D-II-2-c/ Les amines primaires	p 48
D-II-2-d/ Les amines secondaires	p 52
D-II-2-e/ Les amines tertiaires	p 54
D-II-2-f/ Les sels d'ammonium quaternaire	p 54
D-II-2-g/ Les macrocycles	p 57
D-II-2-h/ Conclusion	p 58
E/ LES MEMBRANES LIQUIDES EMULSIONNEES	p 59
E-I/ PRINCIPE DES MEMBRANES LIQUIDES	p 59
E-II/ LES MEMBRANES LIQUIDES EMULSIONNEES	p 59
E-II-1/ Principe	p 59
E-II-2/ Le transfert à travers la membrane	p 60
E-II-2-a/ Le processus de transfert	p 60
E-II-2-b/ Les différents types de transferts à travers la membrane	p 61
E-II-2-b-1/ La perméation simple ou passive	p 61
E-II-2-b-2/ Perméation simple associée à une réaction chimique irréversible	p 61
E-II-2-b-3/ Diffusion facilitée	p 62

E-II-2-b-4/ Transport réactif	p 62
E-II-2-b-5/ Co-transport	p 63
E-II-2-b-6/ Contre-transport	p 63
E-II-2-b-7/ Diffusion contre le gradient	p 63
E-II-3/ Procédé de séparation par MLE	p 63
E-II-3-a/ Principe du procédé	p 64
E-II-3-b/ Paramètres	p 65
E-II-3-c/ La coalescence de l'émulsion	p 65
E-II-4/ La coalescence des émulsions	p 66
E-II-4-a/ La coalescence chimique	p 66
E-II-4-b/ L'électrocoalescence	p 66
E-II-4-b-1/ Principe	p 66
E-II-4-b-2/ Utilisation dans l'industrie pétrolière	p 67
E-II-4-b-3/ L'électrocoalescence appliquée aux MLE	p 69
E-II-5/ Conclusion et exemples d'applications	p 73
E-III/ APPLICATION DES MLE AU TRAITEMENT D'UNE SOLUTION CYANUREE	p 74

CHAPITRE II: DOSAGE DES CYANURES p 77

A/ GENERALITES	p 78
A-I/ POSITION DU PROBLEME	p 78
A-II/ TECHNIQUE CHOISIE	p 79
B/ L'IRRADIATION	p 81
B-I/ DISPOSITIF EXPERIMENTAL	p 81
B-II/ CONDITIONS EXPERIMENTALES	p 81
B-II-1/ Choix du complexe	p 81
B-II-2/ Analyse des cyanures	p 82
B-II-3/ Conditions de pH	p 82
B-III/ OPTIMISATION DES PARAMETRES INFLUENCANT L'EFFICACITE DE L'IRRADIATION	p 83
B-III-1/ Concentration en H_3PO_2	p 83
B-III-2/ Temps de séjour	p 84
B-III-2-a/ Perte d'acide cyanhydrique	p 85
B-III-2-b/ Recombinaison des ions cyanure et du fer	p 86
B-III-3/ Influence du pH	p 86
B-III-4/ Intensité d'irradiation	p 87

B-III-5/ Irradiation en milieu acide	p 88
B-III-5-a/ Solutions de ferri ou ferrocyanure	p 88
B-III-5-b/ Mélange de cyanure libre et de ferricyanure	p 89
B-III-6/ Irradiation en milieu basique	p 89
B-IV/ IRRADIATION D'UN MELANGE DE DIFFERENTS COMPLEXES ET DE CYANURES LIBRES	p 90
B-IV-1/ Composition des solutions	p 90
B-IV-2/ Conditions expérimentales et hypothèses	p 91
B-IV-3/ Résultats	p 92
 C/ LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE	 p 93
C-I/ PRINCIPE	p 93
C-I-1/ La séparation	p 93
C-I-2/ Le système de détection	p 93
C-II/ OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DETECTION	p 94
C-II-1/ Conditions initiales et problèmes	p 94
C-II-2/ Stabilité de l'électrode de référence au cours du temps	p 95
C-II-2-a/ Coloration de la solution contenue dans l'électrode	p 95
C-II-2-b/ Stabilité au cours du temps	p 95
C-II-3/ Etude voltampérométrique	p 97
C-II-3-a/ Conditions expérimentales	p 97
C-II-3-b/ Influence de l'EDA	p 98
C-II-3-c/ Comportement vis-à-vis des cyanures	p 99
C-II-3-d/ Conclusion	p 101
C-II-4/ Dosage des ions cyanures	p 101
C-II-4-a/ Conditions expérimentales	p 101
C-II-4-b/ Allure des pics et limite de détection	p 101
C-II-4-c/ Stabilité de la réponse au cours du temps	p 102
C-II-4-d/ Linéarité de la réponse	p 103
 D/ ANALYSE DE SOLUTIONS COMPLEXES	 p 105
D-I/ CONDITIONS EXPERIMENTALES	p 105
D-I-1/ Composition des solutions	p 105
D-I-2/ Hypothèses	p 105
D-I-3/ Conditions expérimentales	p 106
D-II/ RESULTATS	p 106

CHAPITRE III: EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	p 108
NOTATIONS	p 109
INTRODUCTION	p 110
A/ LES CYANURES LIBRES	p 110
A-I/ LES EXTRACTANTS	p 110
A-II/ RESULTATS	p 111
A-II-1/ Conditions expérimentales	p 111
A-II-2/ Résultats	p 112
A-II-2-a/ TOA	p 112
A-II-2-b/ Primène JMT	p 112
A-II-2-c/ TBP	p 113
A-II-2-d/ TOPO	p 113
A-III/ MECANISME D'EXTRACTION	p 114
A-III-1/ Equilibre d'extraction	p 114
A-III-2/ Résultats	p 114
A-III-3/ Influence du pH	p 116
B/ LES COMPLEXES METALLIQUES CYANURES	p 117
B-I/ CHOIX D'UN EXTRACTANT	p 117
B-I-1/ Le TOPO	p 117
B-I-1-a/ Conditions expérimentales	p 117
B-I-1-b/ Résultats	p 117
B-I-2/ La TOA	p 118
B-I-2-a/ Conditions expérimentales	p 118
B-I-2-b/ Résultats	p 118
B-I-3/ L'Aliquat 336	p 118
B-I-3-a/ Conditions expérimentales	p 119
B-I-3-b/ Résultats	p 119
B-II/ CONDITIONS EXPERIMENTALES	p 120
B-II-1/ Désextraction	p 120
B-II-2/ Influence de l'anion sur l'efficacité d'extraction de l'Aliquat 336	p 121
B-III-3/ Les conditions d'extraction	p 122
B-III/ EXTRACTION D'AUTRES COMPLEXES METALLIQUES	p 123

B-III-1/ Ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	p 124
B-III-2/ Cyanure de cuivre $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	p 125
B-III-3/ Cyanure de zinc $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	p 126
B-III-4/ Cyanure de nickel $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	p 127
B-III-5/ Cyanure d'argent $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	p 128
B-III-6/ Conclusion	p 128
CONCLUSION	p 129
CHAPITRE IV: MEMBRANES LIQUIDES EMULSIONNEES: ETUDE EN DISCONTINU	p 130
NOTATIONS	p 131
INTRODUCTION	p 132
A/ PRESENTATION DU PROCEDE DE SEPARATION ET CONCENTRATION PAR MLE	p 132
A-I/ COMPOSITION DES DIFFERENTES PHASES	p 132
A-I-1/ La phase externe	p 132
A-I-2/ La membrane	p 133
A-I-2-a/ Les extractants	p 133
A-I-2-b/ Le surfactant	p 133
A-I-3/ La phase interne	p 134
A-II/ VOLUMES RESPECTIFS DES DIFFERENTES PHASES	p 134
A-III/ MECANISMES DE TRANSFERT A TRAVERS LA MEMBRANE	p 134
A-IV/ MISE EN OEUVRE DU PROCEDE D'EXTRACTION PAR MLE	p 135
A-IV-1/ Emulsification	p 135
A-IV-2/ Transfert	p 136
A-IV-3/ Coalescence de l'émulsion	p 136
A-IV-3-a/ Coalescence chimique	p 136
A-IV-3-b/ Electrocoalescence	p 136
A-IV-4/ Dosages	p 137
B/ OPTIMISATION DES PARAMETRES CHIMIQUES ET OPERATOIRES	p 138
B-I/ TEST D'EFFICACITE DU SYSTEME	p 138
B-I-1/ Cyanure libre	p 138
B-I-2/ Ferricyanure	p 139

B-II/ OPTIMISATION DES DIFFERENTS PARAMETRES	p 139
B-II-1/ Paramètres chimiques	p 139
B-II-1-a/ Concentration du surfactant	p 139
B-II-1-a-1/ Etude du taux de rupture de l'émulsion	p 139
B-II-1-a-2/ Influence du surfactant sur le transfert du ferricyanure	p 141
B-II-1-b/ pH de la phase externe	p 142
B-II-1-c/ Concentration en cyanure	p 143
B-II-1-d/ Influence des anions	p 144
B-II-1-e/ Concentration en Aliquat 336	p 147
B-II-1-f/ Concentration en TOPO	p 148
B-II-2/ Paramètres opératoires	p 149
B-II-2-a/ Rapport des volumes	p 149
B-II-2-a-1/ $V_o/V_{int} = 2, V_{ext}/V_{em} = 5$	p 149
B-II-2-a-2/ $V_o/V_{int} = 2, V_{ext}/V_{em} = 2,5$	p 150
B-II-2-b/ Vitesse d'agitation durant le transfert	p 151
B-II-2-b-1/ Stabilité de l'émulsion	p 151
B-II-2-b-2/ Transfert	p 151
B-III/ CONCLUSION	p 152
C/ EXTRACTION PAR MLE DE SOLUTIONS CYANUREES	p 153
C-I/ LES COMPLEXES	p 153
C-I-1/ Ferrocyanure	p 153
C-I-2/ Cyanure de cuivre	p 154
C-I-3/ Cyanure de nickel	p 156
C-I-4/ Cyanure de zinc	p 157
C-I-5/ Cyanure d'argent	p 159
C-I-6/ Conclusion	p 160
C-II/ LES CYANURES LIBRES	p 162
C-III/ EXTRACTION D'UNE SOLUTION CONTENANT UN MELANGE DE CYANURE LIBRE ET DE COMPLEXES	p 162
C-IV/ TRAITEMENT D'UNE SOLUTION CYANUREE SANS MAINTIEN DU PH AU COURS DU TRANSFERT	p 165
C-IV-1/ Modification de la composition de la phase interne	p 166
C-IV-2/ Augmentation du volume de phase organique	p 166
D/ ELECTROCOALESCENCE	p 169
D-I/ ESSAIS PRELIMINAIRES	p 169
D-II/ ELECTROCOALESCEUR	p 169

D-II-1/ Cellule d'électrocoalescence	p 169
D-II-2/ Générateur haute tension et haute fréquence	p 170
D-II-3/ Influence de divers paramètres sur l'efficacité de la coalescence	p 171
D-II-3-a/ Mode opératoire	p 172
D-II-3-b/ Influence de la tension superposée	p 173
D-II-3-c/ Influence de la fréquence	p 173
D-II-3-d/ Influence de la durée de l'électrocoalescence	p 175
D-II-4/ Cellule d'électrocoalescence utilisable en régime continu	p 175

CHAPITRE V: MEMBRANES LIQUIDES EMULSIONNEES: ETUDE EN CONTINU

p 177

INTRODUCTION

p 178

A/ MELANGEUR-DECANTEUR

p 178

A-I/ APPAREILLAGE

p 178

A-I-1/ Le mélangeur p 178

A-I-2/ Le décanteur p 179

A-II/ CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT

p 179

A-II-1/ Composition des phases p 179

A-II-2/ Les débits p 180

A-II-3/ Agitation p 181

B/ ETUDE HYDRODYNAMIQUE

p 182

B-I/ CONDITIONS EXPERIMENTALES

p 182

B-II/ RESULTATS DE L'ETUDE HYDRODYNAMIQUE

p 182

B-II-1/ Définitions et équations p 182

B-II-2/ Résultats et commentaires p 183

B-II-3/ Variation de volume de l'émulsion p 185

 B-II-3-a/ Généralités p 185

 B-II-3-b/ Paramètres influençant le gonflement p 185

 B-II-3-c/ Le gonflement en mélangeur-décanteur p 187

B-III/ CONCLUSION

p 187

C/ TRAITEMENT D'UNE SOLUTION CYANUREE

p 188

C-I/ CONDITIONS EXPERIMENTALES

p 188

C-I-1/ Composition de la solution p 188

C-I-2/ Procédure expérimentale	p 188
C-II/ RESULTATS	p 189
C-II-1/ Résultats hydrodynamiques	p 189
C-II-2/ Résultats de la décyanuration et commentaires	p 191
D/ CONCLUSION ET PROPOSITION D'UN SCHEMA DE PROCEDE	p 194
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	p 197
ANNEXES	p 201
BIBLIOGRAPHIE	p 218