



RAPPORT :

**Piégeage d'éléments traces lors de la formation
d'hydrotalcite**

Mehwish TANEEZ, Nicolas MARMIER

Janvier 2014

1. Introduction

L'analyse bibliographique du contexte scientifique associé à la formation et au traitement des boues rouges, permet de recenser l'état de l'art concernant la formation des hydrotalcites par réaction entre des boues rouges d'une part et de l'eau de mer d'autre part. Ainsi, outre l'élimination directe en milieu marin, telle qu'elle a été pratiquée à Gardanne (Martinent - Catalot et al. , 2002), le premier exemple de l'assainissement à terre des résidus par mélange avec l'eau de mer semble être celui de l'usine du Queensland. Dans ce cas, l'eau de mer a été utilisée comme fluide de transport pour le pompage vers les lagunes de stockage, dans le but de préserver l'eau douce (Hanahan, 2004). L'assainissement par neutralisation était une conséquence de cette action, mais pas le but premier de l'utilisation de l'eau de mer. En ajoutant de l'eau de mer, les ions hydroxyde, le carbonate et l'aluminate sont éliminés de la solution par une réaction avec Mg^{2+} et Ca^{2+} pour former des matières solides alcalines, en particulier l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}, 4(H_2O)$) et la calcite ($CaCO_3$). Cette solution tamponne le pH dans une gamme de 8 à 9. Il a été démontré que la capacité d'adsorption du phosphate des solides est sensiblement augmentée par la neutralisation de l'eau de mer (Hanahan, 2004), et que les solides ont une capacité de piégeage élevé pour les métaux traces (McConchie et al. , 2002). Ces fonctions sont utiles en ce qui concerne la revégétalisation des zones de résidus de bauxite, et pour la création de divers produits de réutilisation (Tillotson, 2006). L'eau de mer est également utilisée pour neutraliser la liqueur décantée. La neutralisation par simple mélange d'eau de mer avec la liqueur conduit à la formation des précipités blancs colloïdaux en aval du point de rejet (Baseden et Grey, 1976). À l'usine d'alumine Gove, l'hydrotalcite, le carbonate de calcium et l'oxalate de calcium ont été identifiés comme les principales composantes de ces précipités, avec des quantités infimes d'autres sels (Anderson et al. , 2008). D'autres recherches ont conduit à développer une méthode de traitement de l'eau de mer pour répondre aux normes strictes pour l'évacuation vers l'environnement (Haggard et Smith , 2002). Les paramètres d'un intérêt particulier sont le pH, la turbidité et la teneur en métaux traces. En plus de satisfaire aux critères de qualité, des tests d'écotoxicité ont été faits pour fournir une confirmation supplémentaire que l'eau traitée était propre à un rejet dans l'environnement marin.

2. Hydrotalcites et leur stabilité

2.1 Neutralisation par l'eau de mer et formation d'hydrotalcite

La neutralisation de l'eau de mer ne permet pas d'éliminer l'hydroxyde du système, mais convertit les résidus de raffinerie fortement basiques facilement soluble en solides moins solubles et faiblement alcalins. L'alcalinité due aux carbonates et bicarbonates est éliminée principalement par la précipitation de calcite et d'aragonite (McConchie et al. 2000). McConchie et al. (1999), décrit le processus de neutralisation par l'eau de mer comme impliquant principalement la précipitation des ions hydroxydes sous forme de brucite, mais aussi de boehmite, de gibbsite, d'hydrocalumite, d'hydrocalcite, et de p- aluminohydrocalcite .

La plupart de la boehmite, gibbsite, hydrocalumite, hydrotalcite, et p- aluminohydrocalcite était déjà présent dans la boue rouge, cependant, la diminution du pH après neutralisation de l'eau de mer a influencé la poursuite de la croissance des cristaux et l'aluminium est devenu moins soluble. Menzies et al. (2004) ont rapporté la formation d'un précipité blanc contenant de l'hydrotalcite, aragonite et pyroaurite, déterminé par DRX .

La caractérisation détaillée de la boue rouge neutralisée par l'eau de mer a révélé la complexité du système, par l'identification des 15 composantes minérales (DRX). Les principales composantes élémentaires de la boue rouge neutralisée par l'eau de mer, déterminées par digestion acide et ICP- MS, étaient $Fe > Na > Al > Ca > Si > Mg$. Les variations dans les valeurs et les composants du solide sont dues aux différences dans les propriétés minéralogiques, physiques et chimiques de la boue rouge initiale (Hanahan et al. , 2004).

2.2 Stabilité des hydrotalcites

L'hydrotalcite ($Mg_6Al_3(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$) est un matériau en couches constitué de cations métalliques (M^{2+} et M^{3+}) de rayons similaires distribués de façon aléatoire dans les positions octaédriques qui forment des structures brucite-like ($Mg(OH)_2$). La substitution de cations divalents (Mg^{2+}) par des trivalents (Al^{3+}) donne naissance à une couche chargée positivement. Afin de maintenir l'électroneutralité, un nombre approprié d'espèces anioniques est nécessaire pour neutraliser la charge de la couche. Ceci peut être obtenu soit par intercalation des espèces anioniques dans le domaine interlamellaire, ou par adsorption des espèces anioniques sur la surface externe de la surface de l'hydrotalcite. Une variété de composés hydrotalcite existent et sont plus communément appelé hydroxydes doubles lamellaires (LDH), de formule générale $[[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]_x A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, où M^{2+} est un cation bivalent, M^{3+} est un cation trivalent, et A un anion interlamellaire de charge $m-1$. La valeur de x doit être entre 0,17 et 0,33 pour assurer une forme de LDH (Palmer, 2009b; Palmer, 2009c).

Les espèces anioniques intercalées dans la région de la couche intermédiaire sont liées par : (i) les forces coulombiennes entre les couches chargées positivement et les anions chargés négativement, et (ii) une liaison hydrogène entre les groupes hydroxyle des couches anioniques et des molécules d'eau interstitielle (Marcelin et al., 1989; Taylor, 1973). Dans les solutions aqueuses contenant une variété d'anions, l'intercalation d'un anion particulier dépend de l'affinité des anions dans la solution. Cette affinité pour la région de la couche intermédiaire est fonction de la combinaison de la densité de charge des anions et la taille, de sorte que les anions de densité de charge élevée et de plus petits rayons anioniques sont intercalés de manière préférentielle. Dans ce cas, les interactions électrostatiques entre la couche d'hydroxyde chargée positivement et l'anion deviennent plus fortes, ce qui rend par conséquent l'hydrotalcite plus stable. La région de la couche intermédiaire est relativement faible, et donc la taille physique de l'anion dictera s'il est intercalé dans le domaine interlamellaire. La calcination de l'hydrotalcite, à des températures de 350 à 800° C, élimine l'eau entre les couches, les anions intercalaires (anions carbonates) et hydroxyles. Le résultat est la formation d'oxydes de Mg, Al periclase-like. Des études DRX ont montré la transformation de l'hydrotalcite cristallin en un oxyde de magnésium amorphe avec des ions aluminium dispersés comme dans une solution solide (McKenzie, 1983; Zheng et al, 1997). Les anions carbonate dans la structure d'hydrotalcite se décomposent en dioxyde de carbone (CO_2)

et O_2^- , laissant les anions O_2^- retenus entre les couches (Glenister et Thornberg, 1985 ; Volkova et al, 1979) . La décomposition thermique des hydrotalcites est la suivante:

1 . Élimination de l'eau adsorbée :

(a) physio - absorbé sur la surface externe (jusqu'à 100 ° C) ;

(b) l'eau intermédiaire (110-200 ° C) .

2 . déshydroxylation :

(a) perte partielle des groupes OH dans la couche brucite-like (330 ° C) ;

(b) la perte de groupes OH lié à l'anion intercalé (360-380 ° C) .

3 . décarbonatation :

(a) solvatée CO_3^{2-} (345 ° C) ;

(b) le carbonate lié à la surface OH (355 ° C) .

L'analyse thermique utilisant des techniques thermogravimétriques permet de suivre les étapes de perte de masse, avec des températures et des mécanismes associés à déterminer (Frost et al, 2004 ; . Iglesias et al, 2005 .). Les méthodes de thermo- analyse peuvent fournir une mesure de la stabilité thermique de l'hydrotalcite .

Les hydrotalcites avec des ratios bivalents / trivalent ratios de 3 :1 sont thermiquement plus stable que les structures 2:1 et 4:1 correspondants. L'augmentation de la stabilité thermique des hydrotalcites avec une espèce anionique autre que le carbonate est supposée être due à une augmentation du nombre de liaisons hydrogène liée à ces structures. La combinaison de la spectroscopie Raman, DRX, et analyse thermique a permis la détermination du mécanisme impliqué pour l'inclusion de l'arséniate, molybdate, vanadate dans ces hydrotalcites. Le mécanisme prédominant pour l'élimination de ces espèces anioniques de la solution d'adsorption est l'adsorption pour les hydrotalcites de ratios 2:1 et 4:1, et l'intercalation pour les hydrotalcites 3:1 .L'intercalation d'anions molybdate est supposée être due à un mécanisme en 2 étapes.

Par conséquent, il est suggéré que les anions arséniate détectés par spectroscopie Raman pour l'hydrotalcite 2:1 sont dus essentiellement à l'arséniate adsorbé et non intercalé. Il est également proposé que les anions arséniate sont adsorbés à la fois sur la surface externe et intercalés dans la région de la couche intermédiaire pour les structures hydrocalcite 3:1 et 4:1. Pour les anions vanadate, l'hydrotalcite 3:1 est à nouveau la structure la plus stable thermiquement. Cette augmentation de la stabilité thermique est due non seulement à l'intercalation des anions vanadate, mais aussi à la stabilité de la structure des couches hydroxyle. Il a été récemment rapporté (Yang et al. , 2007) que les structures d'hydrotalcite 3 :1 sont plus stables en raison d'une diminution de l'énergie de lamelles dans l'hydrotalcite, par rapport aux structures à 2:1 à 4:1 . La température de décomposition de l'hydrotalcite vanadate 3 :1 est de 380 ° C, par rapport à 344 et 329°C pour les hydrotalcites 2 :1 et 4 :1 , respectivement. La stabilité thermique de l'hydrotalcite 3:1 est le résultat de l'intercalation d'anions de vanadate.

Palmer et al ont étudié les spectres Raman des trois hydrotalcites et ont montré que la concentration en molybdate diminue à mesure que le rapport cationique divalent / trivalent augmente. Ce n'est pas un résultat inattendu puisqu'une charge positive accrue nécessite plus de charges négatives pour former une structure neutre. La caractéristique intéressante de ces résultats est que la forte concentration de molybdate dans l'hydrotalcite 2 :1 n'a pas augmenté sa stabilité thermique. On prévoit que l'intercalation d'oxy-anions peut augmenter la stabilité thermique de la structure d'hydrotalcite en raison d'un vaste réseau de liaisons hydrogène entre l'anion et les groupes hydroxyle dans la couche d'hydrotalcite. Il est donc proposé que l'adsorption est le mécanisme prédominant impliqué pour l'inclusion de molybdate dans la structure hydrotalcite. Il est suggéré que la grande taille de l'anion molybdate limite l'intercalation de cette espèce entre les couches brucite-like, car ils sont physiquement trop grand (Palmer et al. , 2009b).

2.3 Stabilité des hydrotalcites formées en mer par le rejet de l'usine de Gardanne

La bibliographie précise une grande stabilité thermodynamique des hydrotalcites (températures de dégradation supérieures à 300°C), et également une grande stabilité dans l'eau de mer, milieu dans lequel elles se forment naturellement à partir des boues rouges, comme c'est le cas lors des rejets de l'usine de Gardanne. Leur stabilité peut dépendre des anions échangés au cours de diverses réactions chimiques quand la composition du milieu change (essentiellement quand la concentration en espèces dissoutes anioniques augmente) et augmente avec la présence d'éléments comme les arseniates ou les vanatates, ce qui confirme leur bonne capacité à piéger des polluants. La bibliographie indique donc que les hydrotalcites se forment naturellement au contact d'une eau de mer, et qu'un changement de composition de la solution de contact peut modifier leur stabilité, en l'augmentant la plupart du temps lorsque des espèces anioniques autres que les carbonates sont présentes dans la solution. Rien n'indique donc dans la littérature que dans un milieu à composition chimique contrôlée comme l'eau de mer, où les carbonates, chlorures et sulfates sont les espèces anioniques majoritaires, on puisse observer une dégradation de la structure des hydrotalcites.

3. Evaluation quantitative du piégeage de métaux par les hydrotalcites

A notre connaissance, aucune étude n'existe dans la littérature sur la mesure des quantités de métaux pouvant être piégés au cours de la formation des hydrotalcites. Ces données, la plupart du temps exprimées en Kd (coefficient de distribution, égal à la quantité de métal présent dans la phase solide en mol/kg divisée par la quantité de métal présent dans la phase liquide à l'équilibre en mol/l) sont disponibles pour les matières en suspension (MES) ou sédiments, mais pas encore pour l'hydrotalcite. Ainsi, la plupart des calculs d'impact ne tiennent pas en compte cette capacité de l'hydrotalcite à piéger certains éléments. La littérature nous indique cependant qu'il existe une forte affinité de l'hydrotalcite pour les anions arseniates, vanatates et molybdates, précisément ceux qui sont peu ou pas retenus par les MES et les sédiments et qui se retrouvent avec des teneurs élevées en solution.

La littérature laissant supposer la grande stabilité de l'hydrotalcite en milieu marin, ces quantités d'éléments seront piégées sur le long terme à l'intérieur de la structure de l'hydrotalcite. Les éléments cationiques, dont l'affinité est plus grande pour les MES et les sédiments, devraient quant à eux n'être que peu impactés par la formation des hydrotalcites, le piégeage éventuel de MES par les hydrotalcites au cours de leur précipitation ne modifiant pas leur K_d apparent.

Le travail expérimental présenté ici a donc pour objectif de confirmer certains résultats et hypothèses de la littérature en mesurant directement au laboratoire la quantité d'un nombre significatif d'éléments piégés par co-précipitation lors de l'interaction d'effluents réels prélevés sur le site Alteo de Gardane avec une eau de mer reconstituée.

3.1 préparation des échantillons d'effluent

3 échantillons moyens du flux vers mer ont été prélevés les 16, 17 et 18 Décembre. La constitution de ces échantillons a été réalisée à raison d'un tiers par poste de 8h, pour compléter le volume total de 2 litres. Il est à noter que pendant la période d'échantillonnage, la conduite vers mer n'envoyait pas de résidu solide les 16 et 17, et transition le 18. Il n'y a donc que très peu de solide dans les 2 premiers échantillons, et une relativement faible concentration dans le 3^{ème}. Ces échantillons restent cependant une base représentative de l'Effluent Futur, puisque le projet en cours consiste principalement à épurer ce flux de ses matières en suspension.

Les 3 échantillons ont été expédiés le Jeudi 19 vers Nice, réceptionnés de 20. Les expériences ont commencées le 23 et les analyses ont été terminées le 14 Janvier.

3.2 . traitement des effluents à l'eau de mer

La composition de l'eau de mer synthétique (préparée dans de la verrerie en pyrex) utilisée pour traitée les effluents est donnée dans le tableau 1 suivant:

Tableau 1: composition de l'eau de mer synthétique

KBr	0,1 g
KCl	0,7 g
CaCl ₂ ,2H ₂ O	1,47 g
Na ₂ SO ₄	4,0 g
MgCl ₂ ,6H ₂ O	10,78 g
NaCl	23,5 g
NaHCO ₃	0,2 g
Eau MilliQ ultra pure	1 litre

Les différentes étapes de l'expérience ont été les suivantes :

1. Décantation des échantillons d'effluent
2. Filtration de la phase aqueuse à 0.45µm
3. Mesure du pH et du sodium dans le surnageant. Les résultats sont donnés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2: pH et concentration en Na dans les surnageant des effluents

	Effluent 1	Effluent 2	Effluent 3
PH	12.87	12.75	12.80
Na (g/l)	3.871	3.784	3.825

4. Garder des échantillons du surnageant 1 pour des analyses ultérieures
5. Prendre des aliquots des 3 échantillons de surnageant et les mélanger avec de l'eau de mer synthétique à une dilution de 1:20 (40ml de surnageant 1 pour 800ml d'eau de mer synthétique).
6. Agitation de mélange pendant 2 heures.
7. Centrifugation et filtration du solide précipité.
8. Garder des échantillons du surnageant 2 pour des analyses ultérieures
9. Séchage du solide au four à 40°C, pesée du solide sec et digestion acide du solide sec

Les masses de solide obtenues et les quantités de solide utilisées pour la dilution acide sont présentées dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3: masses de solide obtenues et quantités de solide utilisées pour la dilution

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Solide précipité	0.5341g	0.4132g	0.4120g
Quantité utilisée pour la digestion acide	0.25g	0.25g	0.25g

Lors de la digestion acide, les 0.25g de solide formé ont été dissous dans 1ml d' HNO₃ , puis dilués jusqu'à un volume final de 10ml avec de l'eau ultra-pure Milli-Q.

10. Garder les échantillons digérés à l'acide pour des analyses ultérieures

3.3. analyse des échantillons

Le détail des échantillons analysés est donné ci-dessous :

- Echantillon 1** Surnageant 1 avant formation du précipité
- Echantillon 2** Surnageant 1 avant formation du précipité
- Echantillon 3** Surnageant 1 avant formation du précipité
- Echantillon 4** digestion du solide formé
- Echantillon 5** digestion du solide formé
- Echantillon 6** digestion du solide formé
- Echantillon 7** Surnageant 2 après formation du précipité
- Echantillon 8** Surnageant 2 après formation du précipité
- Echantillon 9** Surnageant 2 après formation du précipité
- Echantillon 10** Blanc pour la digestion acide
- Echantillon 11** Blanc pour la digestion acide

Les mesures en éléments présents dans les échantillons 1 à 3 correspondront donc aux quantités totales en élément avant réaction avec l'eau de mer, les mesures en éléments présents dans les échantillons 4 à 6 aux quantités piégées, après dilution à 1/20, par co-précipitation dans la phase solide, et les mesures en éléments présents dans les échantillons 7 à 9 aux quantités restant en solution, après dilution à 1/20, après la formation du solide. Les mesures effectuées sur les blancs (comprenant les solutions d'eau de mer reconstituée et nécessaires à l'attaque acide, échantillons 10 et 11) serviront à déceler une éventuelle contamination provenant de l'eau de mer synthétique et des autres produits chimiques utilisés au cours de l'expérience.

L'ensemble des analyses est présenté dans les tableaux 4 à 14 suivants. Dans ces tableaux, la Limite de quantification (LQ) est calculée en tenant compte de la dilution nécessaire aux mesures. L'incertitude est exprimée avec un intervalle de confiance à 95% sur la base de deux répliques.

Dans le cas de Cr, les échantillons ne semblent que contenir du Cr(VI) même si pour des questions de limite analytique cela ne colle parfois pas très bien avec le total. Le Cr(VI) a été analysé par ajouts dosés. La spéciation du chrome n'a pas pu être effectuées pour les échantillons digérés dans l'acide, la technique analytique ne supportant pas une matrice de ce

type . Pour Se et Ti, il y avait un nombre important d'interférents présents, nous avons donc pris l'isotope le moins interféré pour l'analyse.

Tableau 4. Résultats des analyses dans l'échantillon 1

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification (LQ)	Unités
Al	ICP MS	738	54	0.06	mg/L
As	ICP MS	1044	3	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	<LQ		1	µg/L
Cd	ICP MS	1.9	0.4	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	115	6	1	µg/L
Cr (VI)	HPLC-ICP MS	101	6	1	µg/L
Cr(III)	HPLC-ICP MS	<LQ		2	µg/L
Cu	ICP MS	4.4	0.5	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	12	1	1	µg/L
Mo	ICP MS	1538	91	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	<LQ		0.1	µg/L
Se	ICP MS	135	4	1	µg/L
Ti	ICP MS	5	1	0.5	µg/L
V	ICP MS	5407	165	0.15	µg/L
B	ICP MS	510	13	1	µg/L

Tableau 5. Résultats des analyses dans l'échantillon 2

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification	Unités
Al	ICP MS	691	23	0.06	mg/L
As	ICP MS	664	35	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	<LQ		1	µg/L
Cd	ICP MS	1.2	0.4	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	76	6	1	µg/L
Cr (VI)	HPLC-ICP MS	63	3	1	µg/L
Cr(III)	HPLC-ICP MS	<LQ		2	µg/L
Cu	ICP MS	3.8	0.6	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	4	1	1	µg/L
Mo	ICP MS	1142	74	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	<LQ		0.1	µg/L
Se	ICP MS	98	2	1	µg/L
Ti	ICP MS	2.0	0.5	0.5	µg/L
V	ICP MS	2985	218	0.15	µg/L
B	ICP MS	383	33	1	µg/L

Tableau 6. Résultats des analyses dans l'échantillon 3

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification	Unités
Al	ICP MS	720	75	0.06	mg/L
As	ICP MS	382	15	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	<LQ		1	µg/L
Cd	ICP MS	1.28	0.09	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	83	7	1	µg/L
Cr (VI)	HPLC-ICP MS	69	1	1	µg/L
Cr(III)	HPLC-ICP MS	<LQ		2	µg/L
Cu	ICP MS	3.4	0.5	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	2.1	0.8	1	µg/L
Mo	ICP MS	1102	79	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	<LQ		0.1	µg/L
Se	ICP MS	94	1	1	µg/L
Ti	ICP MS	1.9	0.4	0.5	µg/L

V	ICP MS	2712	265	0.15	µg/L
B	ICP MS	386	15	1	µg/L

Tableau 7. Résultats des analyses dans l'échantillon 4

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification	Unités
Al	ICP MS	1381	100	0.06	mg/L
As	ICP MS	1428	125	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	5.8	0.2	1	µg/L
Cd	ICP MS	11	3	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	35	2	1	µg/L
Cu	ICP MS	4.1	5	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	17.6	16	1	µg/L
Mo	ICP MS	40	3	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	5.6	1	0.1	µg/L
Se	ICP MS	34	7	1	µg/L
Ti	ICP MS	14	3	0.5	µg/L
V	ICP MS	3289	173	0.15	µg/L
B	ICP MS	43	1.4	1	µg/L

Tableau 8. Résultats des analyses dans l'échantillon 5

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification	Unités
Al	ICP MS	1442	121	0.06	mg/L
As	ICP MS	1266	4	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	2.0	0.4	1	µg/L
Cd	ICP MS	2.7	0.1	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	23	1	1	µg/L
Cu	ICP MS	2.9	0.4	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	3.4	05	1	µg/L
Mo	ICP MS	26.9	0.6	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	7.3	0.3	0.1	µg/L
Se	ICP MS	29	5	1	µg/L
Ti	ICP MS	9	2	0.5	µg/L
V	ICP MS	2030	76	0.15	µg/L
B	ICP MS	99	18.0	1	µg/L

Tableau 9. Résultats des analyses dans l'échantillon 6

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification	Unités
Al	ICP MS	1667	146	0.06	mg/L
As	ICP MS	685	81	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	1.2	0.3	1	µg/L
Cd	ICP MS	2.2	0.3	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	31	1	1	µg/L
Cu	ICP MS	2.5	0.5	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	2.4	0.4	1	µg/L
Mo	ICP MS	30	1	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	13.2	0.5	0.1	µg/L
Se	ICP MS	29	2	1	µg/L
Ti	ICP MS	8	1	0.5	µg/L
V	ICP MS	2110	130	0.15	µg/L
B	ICP MS	4.6	0.4	1	µg/L

Tableau 10. Résultats des analyses dans l'échantillon 7

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification	Unités
Al	ICP MS	1.9	0.1	0.06	mg/L
As	ICP MS	5.7	0.5	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	1.0	0.9	1	µg/L
Cd	ICP MS	0.20	0.06	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	5.1	2	1	µg/L
Cr (VI)	HPLC-ICP MS	5.1	0.4	1	µg/L
Cr(III)	HPLC-ICP MS	<LQ		2	µg/L
Cu	ICP MS	0.9	0.6	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	0.8	0.7	1	µg/L
Mo	ICP MS	63	5	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	0.22	0.04	0.1	µg/L
Se	ICP MS	5	1	1	µg/L
Ti	ICP MS	0.4	1	0.5	µg/L

V	ICP MS	200	34	0.15	µg/L
B	ICP MS	17	0.7	1	µg/L

Tableau 11. Résultats des analyses dans l'échantillon 8

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification	Unités
Al	ICP MS	1.0	0.2	0.06	mg/L
As	ICP MS	4.9	0.4	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	0.2	0.6	1	µg/L
Cd	ICP MS	0.03	0.06	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	3.0	2	1	µg/L
Cr (VI)	HPLC-ICP MS	3.0	0.2	1	µg/L
Cr(III)	HPLC-ICP MS	<LQ		2	µg/L
Cu	ICP MS	0.1	0.2	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	0.2	3	0.1	µg/L
Mo	ICP MS	46	1	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	0.30	0.04	0.1	µg/L
Se	ICP MS	4.4	0.4	1	µg/L
Ti	ICP MS	0.1	2	0.5	µg/L
V	ICP MS	133	17	0.15	µg/L
B	ICP MS	15	5.0	1	µg/L

Tableau 12. Résultats des analyses dans l'échantillon 9

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification	Unités
Al	ICP MS	0.52	0.09	0.06	mg/L
As	ICP MS	3.8	0.5	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	0.1	0.6	1	µg/L
Cd	ICP MS	0.1	0.01	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	3.4	0.8	1	µg/L
Cr (VI)	HPLC-ICP MS	3.4	0.3	1	µg/L
Cr(III)	HPLC-ICP MS	<LQ		2	µg/L
Cu	ICP MS	0.1	0.7	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	0.1	0.1	0.1	µg/L
Mo	ICP MS	46	2	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	0.12	0.03	0.1	µg/L
Se	ICP MS	3.2	0.9	1	µg/L
Ti	ICP MS	0.1	0.2	0.1	µg/L

V	ICP MS	108	26	0.15	µg/L
B	ICP MS	18	113	1	µg/L

Tableau 13. Résultats des analyses dans l'échantillon 10

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification	Unités
Al	ICP MS	0.084	0.005	0.06	mg/L
As	ICP MS	0.29	0.03	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	<LQ		1	µg/L
Cd	ICP MS	1.0	0.1	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	1.3	0.4	1	µg/L
Cu	ICP MS	1.7	0.4	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	10	2	1	µg/L
Mo	ICP MS	0.18	0.01	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	0.29	0.03	0.1	µg/L
Se	ICP MS	<LQ		1	µg/L
Ti	ICP MS	2.8	0.5	0.5	µg/L
V	ICP MS	0.4	0.1	0.15	µg/L
B	ICP MS	13	1	1	µg/L

Tableau 14. Résultats des analyses dans l'échantillon 11

Paramètres	Techniques	Résultats	Incertitude	Limite de quantification	Unités
Al	ICP MS	0.106	0.006	0.06	mg/L
As	ICP MS	0.43	0.05	0.25	µg/L
Ba	ICP MS	<LQ		1	µg/L
Cd	ICP MS	1.4	0.2	0.05	µg/L
Cr total	ICP MS	9.8	0.4	1	µg/L
Cu	ICP MS	2.7	0.4	0.1	µg/L
Fe	ICP MS	46	5	1	µg/L
Mo	ICP MS	1.2	0.1	0.1	µg/L
Pb	ICP MS	1.25	0.06	0.1	µg/L
Se	ICP MS	<LQ		1	µg/L
Ti	ICP MS	3	1	0.5	µg/L
V	ICP MS	0.5	0.1	0.15	µg/L
B	ICP MS	20	3	1	µg/L

4. Interprétation des résultats et conclusions

Afin de pouvoir comparer entre elles les différentes concentrations obtenues au cours des analyses, et ainsi pouvoir proposer un bilan de masse pour tous les éléments analysés, il est nécessaire de tenir compte de toutes les dilutions intervenues au cours du processus expérimental avant analyses. Ainsi, pour pouvoir comparer la concentration en élément dans le surnageant de l'effluent (échantillons de 1 à 3) et celles obtenues dans le surnageant 2 (échantillons de 7 à 9) il faudra multiplier ces dernières valeurs par le coefficient de dilution, soit 20.

Pour les analyses effectuées après digestion des solides formés (échantillons 4 à 6), il faudra tenir compte qu'une partie seulement du solide formé à partir des 40ml du surnageant 1 a été utilisé, et que le volume total après digestion a été ramené à 10ml, et non 40. Il faudra donc diviser les valeurs obtenues par le facteur de concentration (égal à l'inverse du coefficient de dilution) calculé de la façon suivante :

- **Effluent 1** : $(0.25/0.5341) \times 4 = 1,87$ (facteur de concentration)
- **Effluent 2** : $(0.25/0.4132) \times 4 = 2,42$ (facteur de concentration)
- **Effluent 3** : $(0.25/0.4120) \times 4 = 2,43$ (facteur de concentration)

Toutes les valeurs de concentrations corrigées des dilutions sont reportées dans les tableaux 15 à 17 suivants.

Tableau 15. Bilan de masse pour l'effluent 1

Element	Quantité totale dans l'effluent	Quantité piégée dans le solide	Quantité restant en solution	Unités	% piégés dans le solide
Al	738	738	38	mg/L	100
As	1044	764	114	µg/L	73
Ba	<LQ	3.1	20.0	µg/L	
Cd	1.9	5.9	4	µg/L	
Cr total	115	18.7	102	µg/L	16
Cu	4.4	2.2	18	µg/L	
Fe	12	9.4	16.0	µg/L	
Mo	1538	21.4	1260	µg/L	1
Pb	<LQ	3.0	4 .4	µg/L	
Se	135	18.2	100	µg/L	13
Ti	5	7.5	8.0	µg/L	
V	5407	1758	4000	µg/L	32
B	510	43	481	µg/L	

Tableau 16. Bilan de masse pour l'effluent 2

Element	Quantité totale dans l'effluent	Quantité piégée dans le solide	Quantité restant en solution	Unités	% piégés dans le solide
Al	691	596	20	mg/L	86
As	664	523	98	µg/L	79
Ba	<LQ	0.8	4	µg/L	
Cd	1.2	1.1	0.6	µg/L	
Cr total	76	9.5	60	µg/L	12
Cu	3.8	1.2	2.3	µg/L	
Fe	4	1.4	3.8	µg/L	
Mo	1142	11.1	920	µg/L	1
Pb	<LQ	3.0	6	µg/L	
Se	98	12	88	µg/L	12
Ti	2.0	3.7	2.0	µg/L	
V	2985	839	2660	µg/L	28
B	383	41	320	µg/L	

Tableau 17. Bilan de masse pour l'effluent 3

Element	Quantité totale dans l'effluent	Quantité piégée dans le solide	Quantité restant en solution	Unités	% piégés dans le solide
Al	720	686	10.4	mg/L	95
As	382	282	76	µg/L	74
Ba	<LQ	0.5	2.0	µg/L	
Cd	1.28	0.9	2.0	µg/L	
Cr total	83	12.7	68	µg/L	15
Cu	3.4	1.0	2.0	µg/L	
Fe	2.1	1.0	2.8	µg/L	
Mo	1102	12.3	920	µg/L	1
Pb	<LQ	5.4	4.4	µg/L	
Se	94	11.9	64	µg/L	13
Ti	1.9	3.3	2.0	µg/L	
V	2712	868	2160	µg/L	32
B	386	25	363	µg/L	

Ces résultats nous indiquent que les bilans de masses des différents éléments sont globalement respectés, aux incertitudes expérimentales près. Il est à noter que la bibliographie (e.g. Hohl and Stumm) indique que pour ce type de processus expérimental, l'erreur globale obtenue sur la valeur de la concentration finale est généralement situé autour de 10%, les manipulations, dilutions, séparations de phases, et les sources d'erreur expérimentales associées, étant nombreuses. On remarque également que pour les éléments les moins concentrés (Ba, Cd, Cu, Fe, Pb, Ti) les valeurs de concentration obtenues sont toutes très proches de la limite de contamination, mais également des valeurs de concentration obtenues dans les blancs. Il sera donc difficile de conclure sur le bilan de masse de ces éléments. Pour les autres éléments, la dernière colonne du tableau propose un pourcentage d'élément retenu dans le solide précipité. La valeur proposée est minorante, calculée à partir de la concentration donnant le pourcentage d'élément fixé le plus bas.

5. Conclusion

On remarque qu'au cours de la formation de solide, un certain nombre d'éléments restent piégés par co-précipitation dans le solide, ce qui confirme certaines informations provenant de la littérature. Ce piégeage est particulièrement efficace pour Al (plus de 86%), As (plus de 70%) et V (30% en moyenne). La faible quantité de Mo retenue est par contre surprenante au regard

de ce qui pourrait être attendu au regard de la littérature, et pourrait indiquer que sont incorporation dans la structure de l'hydrotalcite peut être limitée dans les conditions expérimentales présente. On constate également la quantité importante de solide formé au cours de l'expérience, garantissant un piégeage efficace des éléments polluants, qui disposeront de suffisamment de solide pour être retenus, sans observer de phénomène de saturation. La stoichiométrie du solide formé, l'hydrotalcite, nous indique également que la part de l'eau de mer dans la masse totale de solide précipité n'est pas négligeable, et peut correspondre à jusqu'à 30% de la masse totale du solide.

6 Références

- Anon, 1982. Thixotropic Sludge Deposition esp. Red Mud: Giuliani Chem GmbH.
- Anderson, J., Smith, M., Zeiba, M., Clegg, R., Peloquin, G., Vellacott, S., 2008. Implementing seawater neutralisation at Gove. In: Armstrong, L. (Ed.), 8th International Alumina Quality Workshop. AQW Inc., Darwin, 301–306.
- Apak, R., Atun, G., Guclu, K., Tutem, E., Keskin, G., 1995. Sorptive removal of cesium-137 and Sr-90 from water by unconventional sorbents. 1. Usage of bauxite wastes (red muds). *J. Nucl. Sci. Technol.* 32, 1008–1017.
- Apak, R., Guclu, K., Turgut, M.H., 1998. Modeling of copper(II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud. *J. Colloids Interf. Sci.* 203, 122–130.
- Baseden, S., Grey, D., 1976. Environmental study of the disposal of red mud waste. *Marine Pollut. Bull.* 7 (1), 4–7.
- Berube, Y.G., De Bruyn P.L., 1968. Adsorption at the rutile solution interface: I thermodynamic and Experimental study. *J Colloid Interface Sci.* 27, 305-318.
- Borges, A.J.P., Hauser-Davis, R.A., Oliveira, T.F., 2011. Cleaner red mud residue production at an alumina plant by applying experimental design techniques in the filtration stage. *J. Clean. Prod.* 19, 1763–1769.
- Breeuwsma, A., Lyklema, J., 1973. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite (α -Fe₂O₃). *J Colloid Interface Sci.* 43, 437-448.
- Chevdoev, D., Ostap, S., Le, T., 2001. Surface properties of red mud particles from potentiometric titration. *Colloids Surf. A* 182 (1–3), 131–141.
- Cooling, D.J., Hay, P.S., Guilfoyle, L., 2002. Carbonation of bauxite residue. In: Chandrashekar, S. (Ed.), Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop. AQW Inc., Brisbane, 185–190.
- de Souza, K.C., Antunes, M.L., Couperthwaite, S.J., da Conceição, F.T., de Barros, T.R., Frost, R., 2013. *J Colloid Interface Sci.* 396, 210-214.
- Frost, R.L., Erickson, K.L., 2004. Thermal decomposition of synthetic hydrotalcites reevesite and pyroaurite. *J. Therm. Anal. Calorim.* 76 (1), 217–225.
- Genc, H., Tjell, J.C., McConchie, D., Schuiling, O., 2003. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. *J. Colloids Interf. Sci.* 264, 327–334.
- Glenister, D.J., Thornberg, M.R., 1985. Alkalinity of red mud and its application for the management of acidic waste. *Chemica* 85, 100–113.
- Guilfoyle, L., Hay, P., Cooling, D., 2005. Use of flue gas for carbonation of bauxite residue. In: McKinnon, A. (Ed.), Proceedings of the 7th International Alumina Quality Workshop. AQW Inc., Perth, pp. 218–220.

- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminum industry waste. *Water Res.* 35, 1125–1134.
- Fois, E., Lallai, A., Mura, G., 2007. Sulfur dioxide absorption in a bubbling reactor with suspensions of Bayer red mud. *Industr. Eng. Chem. Res.* 46 (21), 6770–6776.
- Hanahan, C., et al., 2004. Chemistry of seawater neutralization of bauxite refinery residues (red mud). *Environ. Eng. Sci.* 21 (2), 125–138.
- Haggard, N., Smith, H.D., 2002. Supernatant liquor neutralisation with seawater and Bayer tailings mud via deep cone thickener. In: Chandrashekar, S. (Ed.), *Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop. AQW Inc., Brisbane.* 174–179.
- His, C.K.D., Langmuir, D., 1985. Adsorption of Uranyl onto ferric oxyhydroxides; application of the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1931-1941.
- Ho, G.E., Newman, P.W.G., Mathew, K., De Potter, H., 1985. Neutralisation of bauxite residue with copperas. *Chemeca* 85, 103–108.
- Hohl, H., Stumm, W., Interaction of Pb²⁺ with hydrous gamma-alumina. *J Colloid Interface Sci.* 55, 281-288.
- Iglesias, A.H., Ferreira, O.P., Gouveia, D.X., Souza Filho, A.G., de Paiva, J.A.C., Mendes Filho, J., Alves, O.L., 2005. Structural and thermal properties of Co-Cu-Fe hydrotalcite-like compounds. *J. Solid State Chem.* 178 (1), 142–152.
- Khaitan, S., Dzombak, D.A., Lowry, G.V., 2009. Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residues. *Environ. Eng. Sci.* 26 (00), 1–9.
- Khaitan, S., Dzombak, D.A., Lowry, G.V., 2009. Mechanisms of neutralization of bauxite residue by carbon dioxide. *J. Environ. Eng.-ASCE* 135 (6), 433–438.
- Koumanova, B., Drame, M., Popangelova, M., 1997. Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process. *Res. Cons. Recycl.* 19, 11–20.
- Kumar, S., Kumar, R., Bandopadhyay, A., 2006. Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries. *Resour. Conserv. Recycl.* 48, 301–314.
- Leoni, F., Penco, C., 2002. Bauxite residue desulphurisation system (BRDS) at Eurallumina. In: Chandrashekar, S. (Ed.), *Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop. AQW Inc., Brisbane,* pp.162–167.
- Liang, L., Morgan, J.J., 1990. Coagulation of Iron oxide particles in the presence of organic materials-application of surface chemical model. *ACS Symp. Ser.* 416, 293-308.
- Liu, Y., Lin, C., Wu, Y., 2007b. Characterization of red mud derived from a combined Bayer process and bauxite calcination method. *J. Hazard. Mater.* 146 (1–2), 255–261.
- Lumsdon, D.O., Evans, L.J., 1994. Surface complexation model parameters for Goethite (α -FeOOH). *J Colloid Interface Sci.* 164, 119-125.
- Mahadevan, H., Chandwani, H.K., Prasad, P.M., 1996. An appraisal of the methods for red mud disposal under Indian conditions. In: Banerjee, G.N., et al. (Ed.), *Proc. Of Nat. Sem. on Bauxites and Alumina (BAUXAL-96).* Allied Publishers, New Delhi, India, pp. 337–347.
- Martinet-Catalot, V., Lamerant, J.-M., Tilmant, G., Bacou, M.-S., Ambrost, J.P., 2002. Bauxaline: a new product for various applications of Bayer process red mud. In: Schneider, W. (Ed.), *Light Metals. TMS, Columbus,* 125–131.

- Marcelin, G., Stockhausen, N.J., Post, J.F.M., Schutz, A. 1989. Dynamics and ordering of intercalated water in layered metal hydroxides. *J Phys. Chem.* 93 (11), 4646–4650.
- McConchie, D., Clark, M., Davies-McConchie, F., 2002. New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud). In: Chandrashekar, S. (Ed.), *Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop*. AQW Inc., Brisbane, 327–332.
- McConchie, D., Clark, M., Hanahan, C., Davies-McConchie, F. 3rd Queensland Environmental Conference: Sustainable Solutions for Industry and Government, Brisbane, QLD, Australia, 2000, p. 201.
- McConchie, D., Clark, M., Hanahan, C., Fawkes, R. , 1999. The use of seawater neutralized bauxite refinery residues (red mud) in environmental remediation programs. *Min. Met. Mater. Soc.*1, 391-400.
- McKenzie, R.M., 1983. The adsorption of molybdenum on oxide surfaces. *Aust. J. Soil Res.* 21 (4), 505–513.
- Menzies, N.W., Fulton, I.M., Morrell, W.J., 2004. Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation. *J Environ. Qual.* 33(5), 1877-1884.
- Palmer, S.J., Soisonard, A., Frost, R.L., 2009b. Determination of the mechanism(s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio. *J Colloids Interf. Sci.* 329, 404–409.
- Palmer, S.J., Frost, R.L., Nguyen, T., 2009a. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: anion binding in layered double hydroxides. *Coord. Chem.Rev.* 253, 250–267.
- Palmer, S.J., Reddy, B.J., Frost, R.L., 2009c. Characterisation of red mud by UV–vis–NIR spectroscopy. *Spectrochim. Acta A* 71A (5), 1814–1818.
- Power, G., Gräfe, M., Klauber, C., 2011. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy.* 108, 33-45.
- Pradhan, J., Das, J., Das, S., Thakur, R.S., 1998. Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. *J. Colloids Interf. Sci.* 204, 169–172.
- Santona, L., Castaldi, P., Melis, P., 2006. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *J. Hazard. Mater.* 136, 324–329.
- Smith, P.G., Penniford, R.M., Davies, M.G., Jmieson, E.J., 2003. Reactions of carbon dioxide with tri-calcium aluminate. In: Young, C., et al. (Ed.), *Fifth International Symposium on Hydrometallurgy*. TMS, Vancouver, pp. 1705–1715.
- Soner Altundogan, H., Attundogan, S., Tumen, F., Bildik, M., 2000. Arsenic removal by red mud. *Waste Manag.* 20, 761–767.
- Sposito, G., 1981. The operational definition of zero point of charge in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 292-297.
- Sposito, G., 1998. On Points of zero charge. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2815.
- Sturt, A., 2008. Effect on aluminium solubility when acid is used to neutralise residue. In: Armstrong, L. (Ed.), *Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop*. AQW Inc., Darwin, pp. 93–95.
- Su, C., Suarez, D.L., 1997. In situ infrared speciation of adsorbed carbonate of aluminum and iron oxides. *Clays Clay Miner.* 45 (6), 814–825.
- Tamura, H., Tanaka, A., Mita, K.-y., Furuichi, R., 1999. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion exchange capacity. *J Colloid Interface Sci.* 209, 225-231.

- Taylor, H.F.W., 1973. Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineral. Mag.* 39 (304), 377–389.
- Tillotson, S., 2006. Phosphate removal: an alternative to chemical dosing. *Filtr. Sep.* 43 (5), 10–12.
- USGS, 2009. Mineral Commodity Summaries: Bauxite and Alumina. United States Government Printing Office, Washington. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/mcs-2009-bauxi.pdf>).
- Volkova, N.S., Tsekhovol'skaya, D.I., Eremin, N.I., 1971. Role of impurities during silica removal from aluminate solutions. *Tsvetnye Metally* 44 (11), 31–34.
- Wang, S., Ang, H.M., Tade, M.O. 2008. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere* 72, 1621–1635.
- Yang, Z., Gu, S., Wu, G., 2007. Method for Separating Bayer Process Red Mud by High Temperature Sedimentation. China Aluminium Ind. Co. Ltd.
- Yang, Z., Zhou, H., Zhang, J., Cao, W., 2007. Relationship between Al/Mag ratio and the stability of single layer Hydrotalcite. *Acta Phys. Chim. Sinica.* 23 (6), 795–800.
- Zheng, K., Gerson, A.R., Addai-Mensah, J., Smart, R.S.C., 1997. Influence of sodium carbonate on sodium aluminosilicate crystallization and solubility in sodium aluminate solutions. *J. Cryst. Growth* 171 (1–2), 197–208.