

Adsorption d'Hg(II) en solution aqueuse par le laitier des hauts fourneaux

Hg(II) Sorption from Aqueous Solution by Blast-furnace Slag

Abdellah Aziz, Abdelkader Iddou* et Mohand Said Ouali

Laboratoire de valorisation des matériaux et traitement des nuisances, Département de chimie, Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur, Université de Mostaganem, B.P. 227, Mostaganem 27000 (Algérie)

L'élimination du mercure en solution aqueuse par le laitier des hauts fourneaux a été étudiée en système statique. L'influence de plusieurs paramètres, tels que la concentration initiale, la masse du matériau et sa granulométrie, et le temps de contact, a été mise en évidence. Il a été établi que l'élimination dépend de la concentration initiale du sorbat et de celle du sorbant. Les expériences ont été menées à pH 4 et selon les conditions opératoires, des taux d'élimination de 84 et 54 p. 100 ont été enregistrés pour les granulométries de 250 et 500 μm respectivement pour une masse de 0,5 g de sorbant. L'équilibre sorbant/sorbat a été bien décrit par le modèle cinétique du pseudo-second ordre et par le modèle d'adsorption de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale du matériau, selon Langmuir, est de 87,72 $\mu\text{g/g}$. Selon les résultats obtenus, le laitier des hauts fourneaux peut constituer un support efficace pour l'élimination du mercure des eaux usées industrielles.

Mots clés : adsorption, Hg(II), laitier des hauts fourneaux, cinétique du pseudo-second ordre

The elimination of mercury in aqueous solution by blast-furnace slag was studied in a static system. The study highlighted the effect of several parameters, such as the initial concentration, the mass of the material and its grain diameter, and the contact time. It was established that the elimination of mercury depends on the initial concentration of the sorbate and the sorbent. The experiments were conducted at pH 4 and according to operating conditions; rates of 84 and 54% elimination respectively were recorded for granular diameters of 250 and 500 μm for a mass of 0.5 g of sorbent. The sorbent/sorbate equilibrium was well described by the pseudo-second order kinetic model and by Langmuir's adsorption model. The maximal adsorption capacity of the material, according to Langmuir, is 87.72 $\mu\text{g/g}$. Based on these results, blast-furnace slag can constitute an effective agent for the elimination of mercury present in industrial wastewater.

Key words: adsorption, Hg(II), blast furnace sludge, kinetics pseudo-second order

Introduction

Les procédés de traitement des eaux comportent souvent une phase d'élimination des polluants par adsorption sur charbon actif. Cette méthode, efficace et commode, nécessite toutefois la régénération périodique du charbon saturé qui est malheureusement très onéreuse.

De nombreuses recherches s'orientent vers l'utilisation de matériaux moins coûteux tels que les matériaux d'origine biologique comme les microalgues (Wilde et Benemann 1993; Aksu et Kutsal 1990), les macroalgues (Vijayaraghavan et al. 2005), les moisissures (Fourest et al. 1994; Tewari et al. 2005), les déchets industriels comme les boues de stations d'épuration (Iddou et Ouali 2005) et les lignines (Celik et Demirbas 2005). Il y a aussi les matériaux inorganiques qui sont très intéressants surtout quand ils sont issus de sous-produits d'industries. C'est le cas, par exemple, des déchets des hauts fourneaux (Rennert et Mansfeldt 2002; Das et al.

2006) dont la composition permet de les utiliser comme support adsorbant, en particulier pour l'élimination des métaux lourds. Ces matériaux présentent aussi, comme d'autres sous-produits industriels tels les cendres, les mêmes propriétés qu'une résine échangeuse d'ions (Dimitrova et Mehandgiev 1998; López-Delgado et al. 1998).

L'élimination des métaux lourds est devenue la préoccupation de tout chercheur. Parmi les métaux les plus toxiques, nous citons le mercure qui a fait l'objet de plusieurs travaux. C'est ainsi que Benhammou et al. (2005) ont proposé l'élimination du Hg(II) en solution aqueuse en utilisant une stevensite ; Banerjee et al. (2004) ont utilisé des cendres brutes et modifiées, et Dias et do Carmo (2006) ont modifié une argile pour une élimination sélective du mercure en solution aqueuse.

L'objectif de cet article est d'évaluer la capacité du laitier, déchet des hauts fourneaux, à adsorber les cations métalliques tels que le mercure dont la présence dans les eaux de surface ou même souterraines peut constituer un danger permanent étant donné sa capacité à s'accumuler le long de la chaîne alimentaire.

* Auteur-ressource; iddouaek@yahoo.fr

Matériels et méthodes

Le laitier utilisé dans notre étude provenait des hauts fourneaux du complexe métallurgique d'El-Hadjar (Est algérien). Sa composition a été déterminée par fluorescence aux rayons-X et il a été utilisé sans traitement préalable.

Les solutions de mercure aux concentrations désirées ont été préparées à partir d' $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, H_2O . Des dilutions ont été effectuées lorsque c'était nécessaire pour déterminer les concentrations à l'équilibre. Les quantités de mercure ont été déduites en utilisant un spectrophotomètre d'absorption moléculaire de type PerkinElmer, modèle COLEMAN MAS-50.

Effet de la masse du laitier sur l'élimination d'Hg(II)

Dans le but de déterminer la quantité nécessaire de laitier correspondant à une élimination maximale, on a préparé des suspensions contenant 100 ml de solution d'Hg(II) à 200 $\mu\text{g/l}$ et des masses de laitier variant de 0,1 à 1 g à deux granulométries de 250 et 500 μm (diamètres déterminés après tamisage selon la norme AFNOR NFX11-501/1987).

Le pH des suspensions a été ajusté à 4 par une solution d' HNO_3 (0,1 M). Après agitation de 60 minutes, les suspensions sont centrifugées (1 300 x g) pendant 10 minutes et le surnageant est analysé pour déterminer la concentration résiduelle de l'ion mercurique.

Cinétique d'élimination d'Hg(II)

La concentration initiale choisie pour cette étude est de 500 $\mu\text{g/l}$ et le pH des suspensions est ajusté à 4 par une solution d' HNO_3 (0,1 M). Une masse m (g) du matériau à la granulométrie adéquate (résultats déterminés dans l'effet de la masse du matériau) a été mélangée à 100 ml de solution de mercure. Les suspensions ont été agitées à des temps allant de 5 à 300 minutes à 25 °C. Le surnageant a été analysé après centrifugation pour déterminer la concentration résiduelle du mercure.

Isotherme d'adsorption d'Hg(II)

Les isothermes d'adsorption ont été établies en mettant en contact une masse constante de matériau avec 100 ml de solution de mercure à différentes concentrations (20 à 500 $\mu\text{g/l}$). Les suspensions, après agitation pendant un temps suffisant (déterminé après l'étude cinétique), ont été centrifugées et le surnageant a été ensuite analysé.

Dans tous les cas, les expériences ont été effectuées en duplicata, et les valeurs moyennes ont fait l'objet de considération dans cette étude.

Résultats et discussions

Caractérisation du matériau

La composition chimique moyenne du laitier des hauts fourneaux du complexe El-Hadjar (Est algérien) est présentée dans le Tableau 1. Les valeurs sont exprimées en pourcentage massique. Il apparaît que le laitier est un mélange complexe composé en majorité de chaux (CaO) et de silice (SiO_2). La perte au feu (PF) représente la quantité d'humidité et de matières carbonées susceptibles d'être contenues dans le déchet. La morphologie générale du matériau a montré son hétérogénéité en particulier du point de vue granulométrique (López-Delgado et al. 1998).

Effet de la masse du laitier

La Figure 1 montre que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse du matériau. À partir d'une masse de matériau de 0,5 g, les taux tendent à se stabiliser avec l'apparition d'un palier de saturation au-delà de cette même masse.

Cette figure nous permet aussi de constater que la granulométrie influe sur les taux d'élimination du mercure; c'est ainsi qu'à partir d'une masse de 0,5 g, nous atteignons des taux de l'ordre de 84 et 53 p. 100 respectivement pour les granulométries de 250 et 500 μm . L'effet de la granulométrie sur l'adsorption des métaux lourds, a été mis en évidence par Benguella et Benaissa (2002).

Pour la suite de notre étude, nous choisirons une masse de matériau de 0,5 g à une granulométrie de 250 μm .

Effet de la cinétique d'élimination

D'après la Figure 2, la cinétique d'élimination du mercure par le laitier présente une allure caractérisée par une zone d'élimination très rapide située en deçà de 60 minutes indiquant que les cations métalliques occupent progressivement les sites d'adsorption à la surface du matériau (Cestari et al. 2004). Une stabilisation des résultats est observée au-delà de 120 minutes; les quantités adsorbées tendent à se stabiliser pour atteindre un plateau entre 240 et 330 minutes. Le temps que nous estimions nécessaire pour atteindre une stabilité des résultats est de 300 minutes. Des temps plus élevés n'ont montré aucun effet notable (résultats non présentés). Les mêmes observations ont été rapportées par Chen et al. (2005) dans le cas de systèmes binaires et ternaires (Hg-Pb-Cd) et par Gupta et al. (2004) dans le cas de l'adsorption d'Hg sur une résine synthétique.

TABLEAU 1. Composition chimique moyenne du laitier des hauts fourneaux du complexe El-Hadjar

Composant	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	PF ^a
% (massique)	40,54	4,32	36,97	0,29	0,08	5,53	6,27	5,83

^aPF : perte au feu

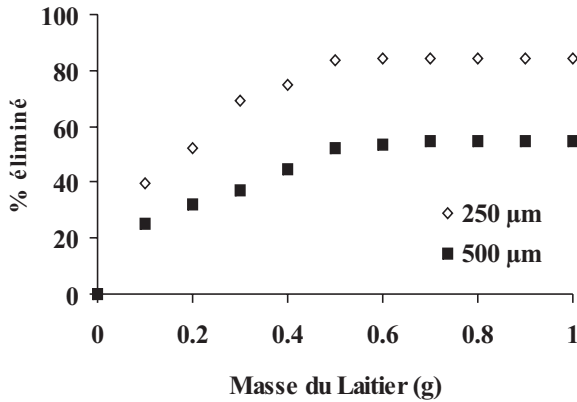


Figure 1. Influence de la masse du matériau à différentes granulométries sur l'adsorption d'Hg(II) (pH 4, $V_{\text{solution}} = 100$ ml, $T = 298$ K, $C_i = 200$ µg/l).

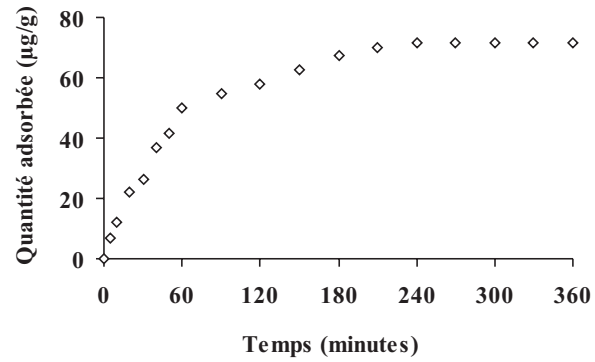


Figure 2. Cinétique d'adsorption d'Hg(II) sur le laitier (pH 4, $V_{\text{solution}} = 100$ ml, $T = 298$ K, $C_i = 500$ µg/l, $C_{\text{adsorbant}} = 5$ g/l).

Plusieurs modèles cinétiques sont développés afin de mettre en évidence les paramètres intrinsèques des cinétiques d'adsorption. L'adsorption des métaux lourds peut être modélisée en utilisant les équations du pseudo-premier ordre (Équation 1) (Lagergren [1898] cité par Ho et MacKay [1998]) et du pseudo-second ordre (Équation 2) (Ho et McKay 1998; Ho et Mckay 2000).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2)$$

où q_e et q_t représentent les capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t respectivement (µg/g); k_1 et k représentent les constantes de vitesse du pseudo-premier et second ordre respectivement (min^{-1} et $\text{g} \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

À la vue des résultats (Figures 3 et 4), nous constatons que l'élimination du mercure par le support minéral suit les deux modèles cinétiques mais avec une bonne adéquation joint au modèle cinétique du pseudo-second ordre donnant un très bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$). Le modèle pseudo-second ordre est aussi basé sur la capacité d'adsorption sur le matériau considéré et est en accord avec une chimisorption (Ho et McKay 1998).

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs (Tableau 2) montre que la constante de vitesse k_1 est du même ordre de grandeur dans tous les cas malgré l'origine du sorbant et la concentration initiale du sorbat, qui apparemment, influent sur ce paramètre.

Isotherme d'adsorption d'Hg(II)

Pour apprécier l'élimination des métaux lourds (dans notre cas le mercure) par les supports adsorbants (dans notre cas le laitier des hauts fourneaux), l'approche la plus exploitée est l'établissement d'une isotherme d'adsorption. Elle consiste à représenter la variation de la quantité éliminée du sorbat (Hg) par unité de masse du sorbat, en fonction de la concentration résiduelle du sorbat en solution. Comme le montre la Figure 5, l'isotherme d'adsorption du mercure est de type Langmuir selon la classification de Brunauer (Brunauer 1945) et de type L selon la classification de Giles (Giles et al. 1960). Du graphe de cette isotherme, la capacité maximale d'adsorption du mercure par le laitier des hauts fourneaux est de l'ordre de 71,77 µg/g. Une variation du pH de la suspension à l'équilibre, est observée et elle est dépendante de la concentration initiale du cation métallique. L'augmentation du pH à l'équilibre, (résultats non présentés) peut être expliquée par une éventuelle compétition entre l'Hg(II) et les ions H_3O^+ (Benguella et Benaisa 2002).

TABLEAU 2. Comparaison des résultats obtenus avec quelques études utilisant le modèle cinétique pseudo-premier ordre

Étude	Élément	Concentration initiale	Matériau	$k(\text{min}^{-1})$
Mishra et al. (1996)	Hg(II)	$1,0 \times 10^{-6}$ mol/l	Oxy-hydroxyde de zirconium	$8,44 \times 10^{-2}$
Namasivayam et Senthilkumar (1997)	Hg(II)	20 mg/l	Hydroxydes de Fe(III)/Cr(III)	$9,80 \times 10^{-2}$
Cette étude	Hg(II)	500 µg/l	Laitier des hauts fourneaux	$1,61 \times 10^{-2}$

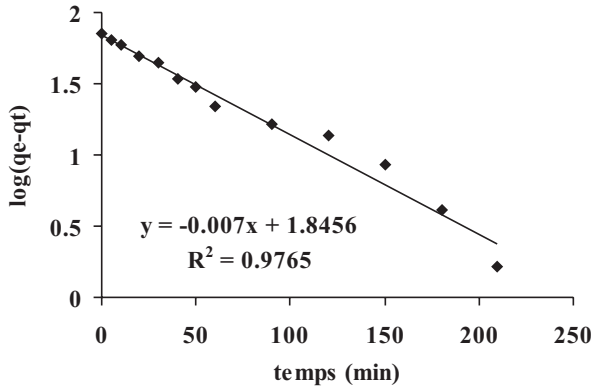


Figure 3. Représentation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption d'Hg(II) sur le laitier (pH 4, $V_{\text{solution}} = 100$ ml, $T = 298$ K, $C_i = 500$ $\mu\text{g/l}$, $C_{\text{adsorbant}} = 5$ g/l).

Pour modéliser les résultats des isothermes d'adsorption, il existe plusieurs modèles mathématiques parmi lesquels, le plus utilisé est celui de Langmuir (Langmuir 1918). L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur du coefficient de corrélation R^2 ; plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquations avec le modèle considéré.

Le modèle linéarisé de Langmuir (Équation 3) est exprimé par :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m b} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

où q représente la quantité du métal adsorbé à l'équilibre par gramme de sorbant ($\mu\text{g/g}$) ; C_e est la concentration résiduelle du cation métallique à l'équilibre ($\mu\text{g/l}$) ; q_m et b sont les constantes du modèle de Langmuir.

Le tracé de la variation de $(1/q)$ en fonction de $1/C_e$ est une droite avec un coefficient de corrélation de

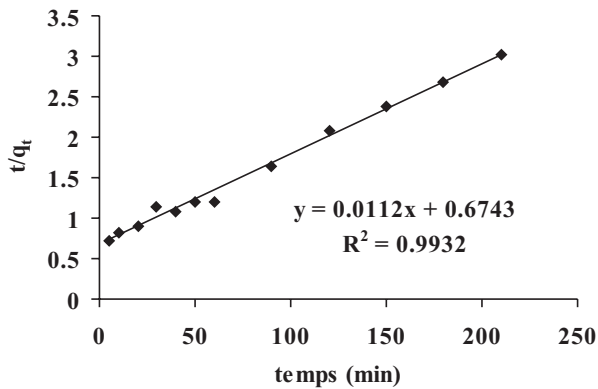


Figure 4. Représentation du modèle cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption d'Hg(II) sur le laitier (pH 4, $V_{\text{solution}} = 100$ ml, $T = 298$ K, $C_i = 500$ $\mu\text{g/l}$, $C_{\text{adsorbant}} = 5$ g/l).

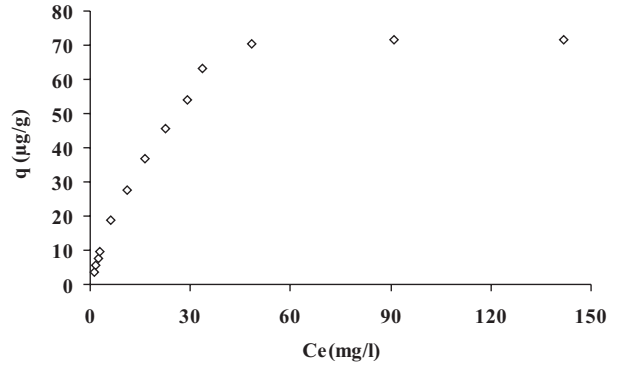


Figure 5. Isotherme d'adsorption d'Hg(II) sur le laitier (pH 4, $V_{\text{solution}} = 100$ ml, $T = 298$ K, $C_{\text{adsorbant}} = 5$ g/l).

$R^2 = 0,985$ (Figure 6) dont la pente et l'ordonnée, à l'origine, sont utilisées pour calculer les paramètres du modèle de Langmuir (q_m et b). La capacité maximale d'adsorption (q_m) est égale à 87,72 $\mu\text{g/g}$ et l'énergie d'adsorption est égale à 5,03 10^2 l/ μg .

Une autre caractéristique du modèle de Langmuir peut être calculée; il s'agit du paramètre d'équilibre R_L exprimé par :

$$R_L = \frac{1}{1 + bq_m C_0} \quad (4)$$

où C_0 est la concentration initiale du mercure la plus élevée (mg/l).

La valeur de R_L indique la nature du processus d'adsorption qui peut être non favorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou bien irréversible ($R_L = 0$).

Dans cette étude, la valeur de R_L , comprise entre 0 et 1 ($R_L = 0,312$), indique que le processus d'adsorption est très favorable.

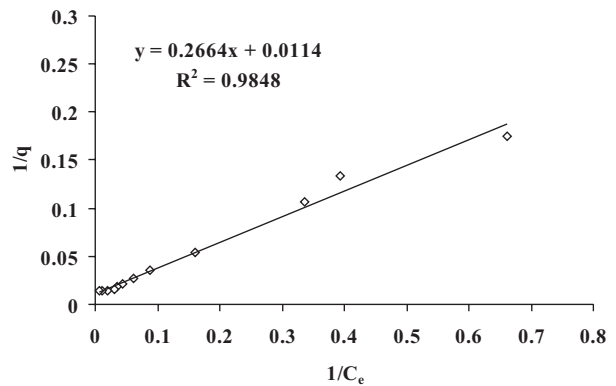


Figure 6. Isotherme d'adsorption d'Hg(II) sur le laitier selon le modèle de Langmuir (pH 4, $V_{\text{solution}} = 100$ ml, $T = 298$ K, $C_{\text{adsorbant}} = 5$ g/l).

Conclusion

Le laitier des hauts fourneaux est un bon candidat pour l'élimination du mercure en solution aqueuse dans les conditions de l'étude. L'influence de la granulométrie et de la concentration du sorbant a été mise en évidence et la cinétique d'adsorption s'est révélée être du pseudo-second ordre. L'isotherme d'adsorption d'Hg(II) sur le laitier est bien décrite par le modèle d'adsorption de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale est de 87,72 µg/g ; le processus prédominant est celui d'une adsorption qui lui-même est fonction de la composition et de la granulométrie du sorbant ainsi que de la concentration du mercure en solution.

La valeur du paramètre d'équilibre R_L combinée à celles de l'isotherme de Langmuir (b et q_m) indiquent que le laitier des hauts fourneaux possède un bon potentiel pour l'adsorption du mercure en solution aqueuse.

Cependant, il est intéressant de signaler qu'il est possible de régénérer le matériau par une élution acide. Les résultats préliminaires ont donné un taux de récupération de 80 p. 100, ce qui laisse prévoir une concentration du sorbat et une récupération du sorbant pour un autre cycle d'utilisation.

Références

- Aksu Z, Kutsal T. 1990. A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *C. vulgaris*. Environ. Technol. 11:979–987.
- Banerjee SS, Joshi MV, Jayaram RV. 2004. Removal of Cr(VI) and Hg(II) from aqueous solutions using fly ash and impregnated fly ash. Separ. Sci. Technol. 39:1611–1629.
- Benguella B, Benaissa H. 2002. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. Water Res. 36:2463–2474.
- Benhammou A, Yaacoubi A, Nibou L, Tanouti B. 2005. Study of the removal of mercury(II) and chromium(VI) from aqueous solutions by Moroccan stevensite. J. Hazard. Mater. 117:243–249.
- Brunauer S. 1945. The adsorption of gases and vapors. Princeton University Press, Princeton, NY.
- Celik A, Demirbas A. 2005. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes. Energy Sources 27:1167–1177.
- Cestari AR, Vieira EFS, Lopes ECN, da Silva RG. 2004. Kinetics and equilibrium parameters of Hg(II) adsorption on silica-dithizone. J. Colloid Interf. Sci. 272:271–276.
- Chen JZ, Tao XC, Xu J, Zhang T, Liu ZL. 2005. Biosorption of lead, cadmium and mercury by immobilized *Microcystis aeruginosa* in a column. Process Biochem. 40:3675–3679.
- Das B, Prakash S, Reddy PSR, Misra VN. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. Resour. Conserv. Recycl., in press.
- Dias NL, doCarmo DR. 2006. Study of an organically modified clay: Selective adsorption of heavy metal ions and voltammetric determination of mercury(II). Talanta 68:919–927.
- Dimitrova SV, Mehandgiev DR. 1998. Lead removal from aqueous solutions by Granulated blast-furnace slag. Water Res. 32:3289–3292.
- Fourest E, Canal C, Roux JC. 1994 Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* et *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. FEMS Microbiol. Rev. 14:325–332.
- Giles CH, Mac Ewan TH, Nakhwa SN, Smith DJ. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids. J. Chem. Soc. 111:3973–3993.
- Gupta VK, Singh P, Rahman N. 2004. Adsorption behavior of Hg(II), Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution on Duolite C-433: a synthetic resin. J. Colloid Interf. Sci. 275:398–402.
- Ho YS, McKay G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Process Saf. Environ. 76:332–340.
- Ho YS, McKay G. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Res. 34:735–742.
- Iddou A, Ouali MS. 2005. Étude de l'élimination de Cr(VI) par une boue biologique après épandage. Water Qual. Res. J. Canada 40:184–190.
- Lagergren S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska vetenskapsakademiens Handlingar 24:1–39.
- Langmuir I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc. 38:2221–2295.
- López-Delgado A, Pérez C, López FA. 1998. Sorption of heavy metals on blast-furnace sludge. Water Res. 32:989–996.
- Mishra SP, Singh VK, Tiwari D. 1996. Radiotracer technique in adsorption study: Part XIV. Efficient removal of mercury from aqueous solutions by hydrous zirconium oxide. Applied Radiat. Isotopes 47:15–21.
- Namasivayam C, Senthilkumar S. 1997. Recycling of industrial solid waste for the removal of mercury (II) by adsorption process. Chemosphere 34:357–375.
- Rennert T, Mansfeldt T. 2002. Sorption and desorption of iron–cyanide complexes in deposited blast furnace sludge. Water Res. 36:4877–4883
- Tewari N, Vasudevan P, Guha BK. 2005. Study on biosorption of Cr(VI) *Mucor hiemalis*. Biochem. Eng. J. 23:185–192.
- Vijayaraghavan K, Jegan J, Palanivelu K, Velan M. 2005. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. Chemosphere 60:419–426.
- Wilde EW, Benemann JR. 1993. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. Biotechnol. Adv. 11:781–812.

Reçu : le 31 juillet 2006; accepté : le 19 mars 2007