

Valorisation de la pyrite en vue de la synthèse de ferrate de potassium et de sulfate ferrique appliqués dans le traitement des eaux potables

Ramaroson Jean de Dieu (1), Andrianaivoravelona Jaconnet Oliva (2), Ralinirina Holisoa Rantsaniaina (2), Rakotosaona Rijalalaina (2), Andrianary Phillipe (2), Randrianarivelo Frédéric (3) et Rajarison Harinaivo (4)

(1) Centre National de Recherches Industrielle et Technologique, Département Matériaux et Génie Civil, BP 6294 Antananarivo 101, Email : ddramaro@yahoo.fr,

(2) École Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, Département Génie chimique, B.P 1500 Antananarivo 101

(3) École Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, Département Sciences et Ingénierie des Matériaux, BP 1500 Antananarivo 101.

(4) Centre National de Recherches Industrielle et Technologique, Département Energétique, Antananarivo

Résumé

La pyrite de formule chimique FeS_2 fait partie des minerais de fer rencontrés abondamment à Madagascar. Par ailleurs, elle présente de nombreuses applications dont quelques uns d'entre elles font l'objet de cette étude. La synthèse du sulfate ferrique à partir de la pyrite est un procédé simple et avantageux (coût, temps, etc.) tandis que celle de l'oxyde ferrique, pour servir la réalisation de la synthèse de ferrate, est un peu compliqué. La synthèse du ferrate VI alcalin est un procédé facile mais demande beaucoup de maîtrise. Elle montre des résultats positifs à une température supérieure à $800^{\circ}C$, pendant trois heures de temps. En-dessous de cette température nous avons obtenu un autre produit à faible pouvoir oxydant que nous avons nommé ferrate IV ou V. Les applications de ces produits dans le traitement des eaux nous révèlent l'avantage du ferrate qui est en même temps coagulant et désinfectant, et du sulfate ferrique qui a la propriété avancée cationique coagulante et un flocculant prouvé par sa puissance de former de gros floes.

Mots-clés : Pyrite, sulfate ferrique, oxyde ferrique, ferrate, traitement des eaux

1. INTRODUCTION

Madagascar dispose d'une variété de substances minérales. L'exploitation de ces dernières peut servir de richesse et de force qui pourra jouer un rôle prépondérant dans la réduction de la pauvreté et la croissance économique du pays. La majorité des exploitations se focalise sur l'extraction des minerais nobles comme le nickel, le cobalt, l'ilménite, etc. qui est déjà un avantage pour le pays. Or, il peut être avantageux aussi de trouver une autre mode de valorisation des autres minerais comme la pyrite.

D'autre part, la croissance de la pollution et les besoins en eau augmentent avec le développement économique et industriel d'un pays. La dégradation de la qualité physico-chimique et biologique de l'eau (lacs, rivières, eau souterraine, mer, etc.) génèrent de nombreuses maladies (comme le choléra, les diarrhées, etc.). Ainsi, une des préoccupations des dirigeants d'un pays pour préserver la santé de sa population, est de disposer des méthodes qui permettent d'atteindre une qualité maximale d'eau. De ce fait, l'activité de traitement des eaux connaît et connaîtra toujours une immense importance.

Ce sont les raisons qui nous ont poussées à effectuer des recherches sur la synthèse du ferrate de potassium et du sulfate ferrique afin d'étudier leur application dans le traitement des eaux potables. Car du moment où la pollution des eaux croît et où les standards de potabilité se durcissent, il faut des réactifs chimiques puissants comme le coagulant/flocculent pour répondre à la demande d'un traitement des eaux destiné à la consommation humaine.

Dans ce sens, le ferrate (VI) est un réactif chimique potentiel, pour détruire les microorganismes, oxyder et dégrader partiellement les impuretés organiques et permettre d'extraire les colloïdes en suspension et les métaux lourds (Aubertin et al, 1996). Le sulfate ferrique est aussi capable d'atteindre une turbidité minimale grâce à sa puissance de former des grands floccs. Il s'agit d'une avancée cationique coagulante et un flocculant adapté à des usages de traitement des eaux potables (Cabana, 2011).

Les objectifs du présent travail sont de:

- Déterminer les paramètres optimales de la synthèse du sulfate ferrique et du ferrate de potassium à partir de la pyrite au laboratoire ;
- Comparer la performance de ces deux produits pour le traitement des eaux potables.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1. Matériels

Différents documents scientifiques et technologiques, nationaux et internationaux ont été utilisés pour la réalisation de ce travail.

Compte tenu du caractère pluridisciplinaire de l'étude, la méthode a été celle de la compilation des différents documents sus-cités, ainsi que les travaux de recherche réalisées aux laboratoires pour la maîtrise du procédé de synthèse du ferrate de potassium et du sulfate ferrique ainsi que les essais de traitement des eaux potables et l'analyse des paramètres de la qualité des eaux.

2.1.1. Synthèse du ferrate alcalin et du sulfate ferrique

Elle a été réalisée au laboratoire de l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo sis à Vontovorona et du Centre National de Recherches Industrielle et Technologique sis à Fiadanana-Tsimbazaza.

Aussi, les divers matériels utilisés pour la réalisation de ce travail sont :

- Les verreries de laboratoires tels que bécher, filtres, fiole, tube à essai, entonnoir, etc.
- Un four (Figure 1) qui résiste à l'attaque de base, stable et réglable et que l'on peut utiliser à une température jusqu'à 1000 °C ou plus.

Les caractéristiques du four sont les suivants:

- ✓ Nom : CARBOLITE
- ✓ Type : CWF 11/5
- ✓ Tension : 220-240V, 2400 watts
- ✓ Phase : 1 (monophasé)
- ✓ Température maximale : 1100°C
- ✓ Ampèremètre : 10 Ampères



Figure 1: Photo de l'extérieur et de l'intérieur du four

- des creusets en acier inoxydable résistants aux actions des bases à haute température.

La caractérisation du minerai a été réalisée au laboratoire minéral de l'OMNIS [Office des Mines Nationales et des Industries Stratégiques] sis à Mahavoky Besarety Antananarivo.

2.1.2. Application dans le traitement des eaux potables

Les essais de floculation (Figure 2) et les analyses des eaux ont été réalisés au laboratoire d'analyse des eaux de la JIRAMA sis à Mandrozeza. Les matériels ainsi utilisés sont :

- Un flocculateur à vitesse réglable entre 0 et 150tr/mn ;
- Béchers de 1litre ;
- Un siphon ;
- Un chronomètre ;
- Matériels pour mesurer le pH, fer, M.O. ;
- Turbidimètre ;
- Agitateur.



Figure 2 : Photo d'un flocculateur de la JIRAMA

2.2. Méthodes

2.2.1. Synthèse du ferrate alcalin et du sulfate ferrique

Le minerai utilisé dans le cadre de ce travail a été collecté dans le District de Mampikony, région de Sofia (Figure 3), dont les coordonnées géographiques sont les suivantes:

- latitude $16^{\circ}05'$ sud,
- longitude $47^{\circ}38'$ Est et d'altitude

Le minerai a été extrait manuellement avec de la pelle et de la bêche.



Figure 3: Localisation du lieu de collecte du minerai de fer (source, www.routard.com)

Après extraction, le minerai a été analysé pour déterminer sa composition. Ensuite, nous avons passé à la préparation qui consiste au tamisage et au lavage du minerai.

La synthèse du ferrate a été réalisée par la voie sèche (Figure 4), qui permet de produire un ferrate à l'état solide à bon rendement et stable hermétiquement (Delaude, 1996 ; Ostrosi, 2007; Maghraoui, 2012 ; Abdellah, 2012).

Nous avons commencé la synthèse du ferrate par la fabrication de l'oxyde de fer. Le schéma du procédé de synthèse de l'oxyde de fer à partir de la pyrite est le suivant (André, 1931) :

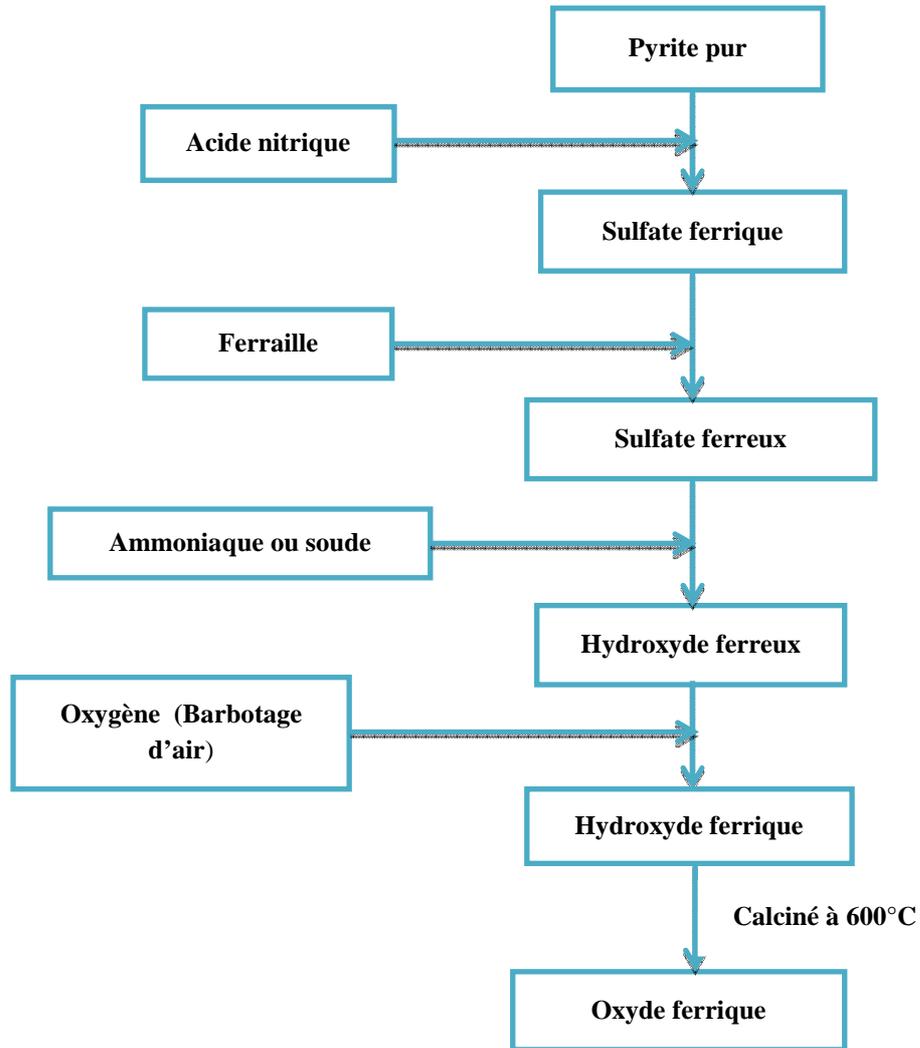


Figure 4 : Schéma du procédé de synthèse de l'oxyde de fer

Remarque: Il convient de signaler que sur ce schéma, le sulfate ferrique est un produit intermédiaire pour la fabrication de l'oxyde de fer.

Ensuite, nous avons porté le mélange oxyde ferrique/potasse/nitrate de potassium à haute température.

Le sulfate ferrique et le ferrate de potassium ainsi obtenus ont été analysés et utilisés pour les essais de traitement des eaux potables (Aubertin et al 1996 ; Sharma, 2002).

Nous avons ensuite comparé la performance de ces deux produits par rapport à celle du sulfate d'alumine du point de vue caractéristiques physico-chimiques, bactériologiques et au niveau de la dose optimale.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Caractéristiques du minerai

Les résultats des analyses chimiques complètes du minerai brut sont résumés sur le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Résultats des analyses chimiques complètes de notre échantillon brut.

Constituants	Teneur [%]
Humidité	6,62
Perte au feu	1,50
SiO ₂	9,38
Fe ₂ O ₃	27,84
TiO ₂	0,12
CaO	0,28
MgO	1,22
Al ₂ O ₃	6,39
Somme OH	34,35

On observe sur ce tableau que la teneur en fer est de l'ordre de 28 %. On constate aussi la présence non négligeable d'impuretés telles que la silice (9%) et l'alumine (6%).

C'est pourquoi, nous avons effectué la purification du minerai (Figure 5) avant la synthèse.



Figure 5 : Photo du minerai de fer brut

3.2. Synthèse du ferrate de potassium

Neuf (9) essais ont été réalisés pour la synthèse du ferrate de potassium. Nous avons fait varier au cours de ces essais la température, la durée (le temps) et le rapport oxyde de fer/potasse/nitrate de potassium.

3.2.1. Effets de la variation de la température

Les produits obtenus se trouvaient de plus en plus foncés en augmentant la température. De couleur bleue turquoise à la température de 600 °C, ils virent au noir-violacé à la température de 850 °C (Tsapin et al, 2000).

Les résultats des essais sont résumés sur le tableau 2 ci-dessous:

Tableau 2 : Résultats de l'effet de la variation de la température

Température (°C)	600	650	700	750	800	850
Nom du produit obtenu	Ferrate IV ou V	Ferrate IV ou V	Ferrate IV ou V	Ferrate IV ou V	Ferrate	Ferrate
Couleur du produit obtenu	Vert olive	Vert foncé	Vert foncé vert le noir	Vert plus foncé vers le noir	Noir-violacé	Noir-violacé

La figure 6 ci-dessous nous montre l'évolution de l'oxydation du fer ferrique en ferrate VI par rapport à la variation de la température, après une analyse visuelle et qualitative effectuée. .

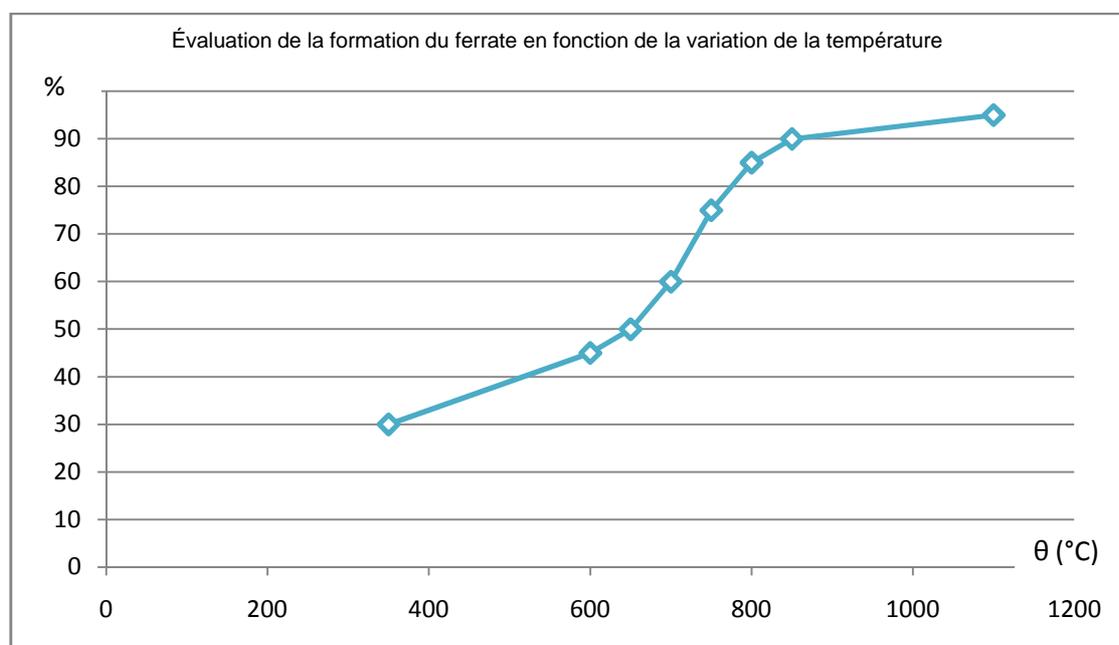


Figure 6: Evolution de l'oxydation du fer ferrique en ferrate VI par rapport à la variation de la température

Les résultats des essais montrent que la température est essentielle dans la synthèse du ferrate. Après plusieurs essais de production, nous avons pu constater que, plus la température est élevée plus nous évoluons vers la formation du ferrate. Ceci est expliqué par le fait que, la température mettait les produits à l'état fondu qui, par la suite augmentait la surface de contacts entre les matières premières utilisés et la vitesse de réaction. C'est la raison de l'obtention du ferrate à l'état d'oxydation IV ou V lorsque la température demandée n'est pas encore atteinte. Nous n'avons pas obtenu le ferrate à l'état d'oxydation VI qu'à partir de 800°C, une température déjà très élevée.

3.2.2. Effets de la variation du temps

Comme la température, nous avons constaté les effets de la variation du temps dans la synthèse du ferrate de potassium. Ils sont résumés dans le tableau 3 suivant :

(+) indique la positivité (ou la réussite) du produit obtenu, et leur nombre présente sont effcience par rapport au temps.

Tableau 3 : Résultats de l'effet de la variation du temps

Temps	2 heures	3 heures	4 heures
Ferrate IV ou V	++	+++	+++
Ferrate VI	++	+++	+++

La courbe ci-dessous (Figure 7) nous éclaircis bien le tableau : l'abscisse c'est le temps et l'ordonnée est la proportion estimée par rapport au temps de réaction. Ce graphe est repéré, après une analyse visuelle et qualitative effectuée.

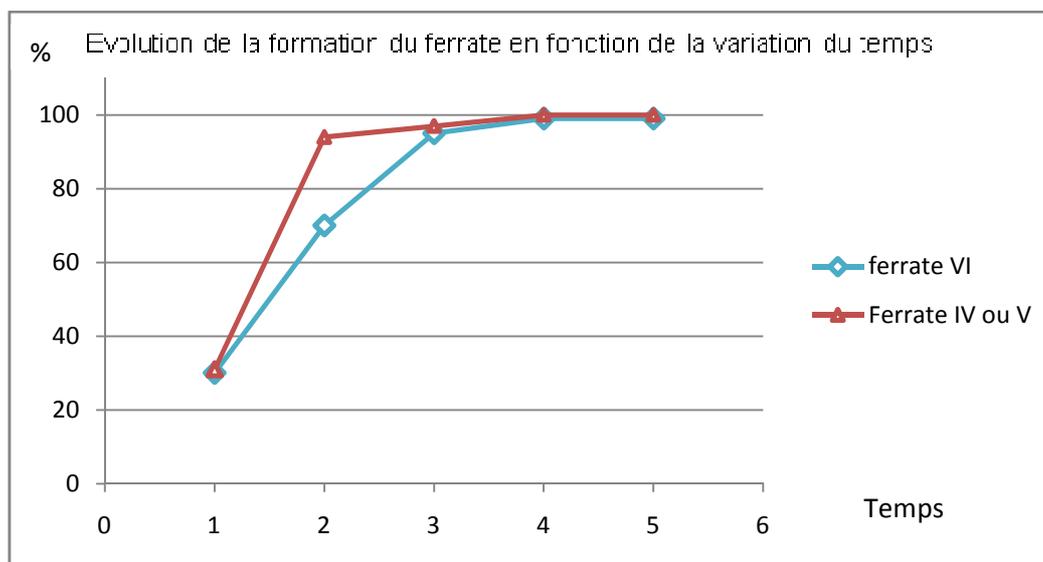


Figure 7 : Effet de la variation du temps dans la synthèse du ferrate

La figure nous indique que lorsque le seuil du temps est atteint, c'est-à-dire au point où la réaction est totale, il n'est plus nécessaire de gaspiller le temps pour allongé la réaction, cela minimise aussi la dépense d'énergie. Dans nos essais, l'aboutissement au fer IV ou V est réalisé en 2 heures tandis que le fer VI n'est pas obtenu qu'au bout de 3 heures.

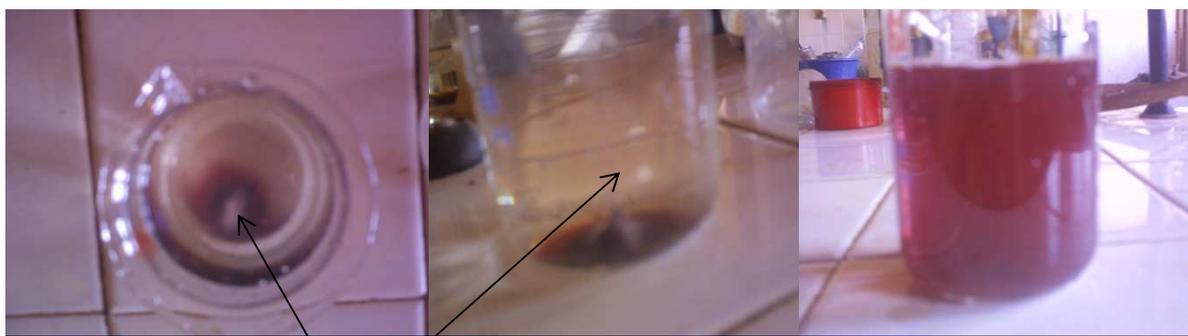
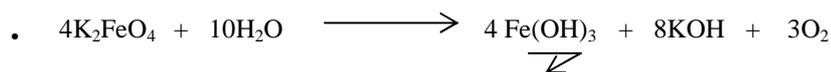
3.2.3. Effet de la variation de la ration molaire

Sur les trois ratios à savoir 1 :4, 1 :5 et 1 :6 que nous avons utilisés au cours des essais, nous n'avons pas trouvé une grande différence sur le résultat obtenu, seulement le ratio 1:4 a montré une petite différence quelquefois mais ceci ne se trouve pas dans un grand intervalle par rapport aux autres.

3.2.4. Stabilisation du ferrate de potassium (Sharma et al, 1999 ; Tsapin et al, 2000 ; Ostrosi, 2007)

- *Stabilisation du ferrate*

L'étude de la stabilité du ferrate a déjà pris plusieurs décennies. Le ferrate est un produit instable, surtout en milieu acide, c'est pourquoi, on le conserve toujours en milieu fortement basique (jusqu'à un pH de 13 à 14). Lorsque les sels de ferrates VI se dissolvent dans l'eau, de l'oxygène se dégage et de l'hydroxyde ferrique se précipite comme l'indique la réaction ci-dessous :



Dégagement de l'O₂

Figure 8: Photo montrant le dégagement de l'O₂ lors de la dissolution du ferrate VI (à l'extrême gauche et à gauche) et photo de la solution de ferrate moins concentrée (à droite) :

A l'état liquide, le ferrate est instable (Figure 8), mais lorsque on le met en milieu fortement basique, la solution peut tenir sa stabilité jusqu'à 9 heures. A l'état solide, conserver hermétiquement et à l'abri du soleil et de l'humidité, le ferrate peut tenir jusqu'à plusieurs mois (la littérature nous dit jusqu'à 9 mois).

- *Ferrate de baryum*

Le ferrate peut être aussi conservé aussi longtemps en le transformant en ferrate de baryum selon la réaction suivante :



Le transformant en ferrate de baryum nous aide non seulement sur sa stabilité mais aussi de déterminer le rendement du ferrate obtenu (Tableau 4) et la détection de sa présence.

Tableau 4 : Rendement du ferrate

Type de produit	Masse de départ	Masse du BaCl ₂	Couleur du précipité obtenu	Masse du précipité	Rendement
Ferrate VI	7g	3,5g	Précipité gris	1,5g	21,43%
Ferrate IV ou V	7g	3,5g	Précipité gris	1,3g	18,57%

Le rendement est de l'ordre de 21,43% pour le ferrate VI et de 18,57% pour le ferrate IV ou V.

La Figure 9 illustre les diverses étapes.

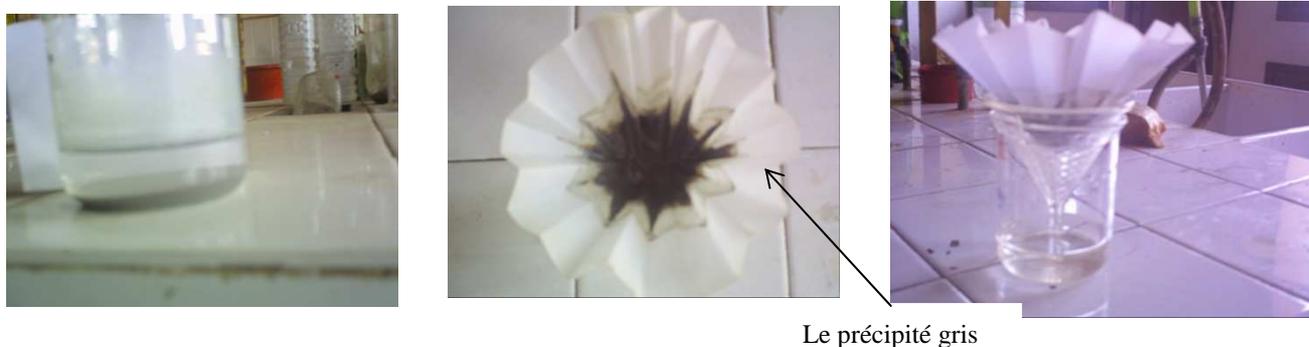


Figure 9 : Transformation du ferrate de potassium en sulfate de baryum

3.3. Synthèse du sulfate ferrique

3.3.1. Procédé de synthèse

Les pyrites finement pulvérisées sont mélangées petit à petit dans un bécher de 1000 ml avec de l'acide nitrique. Pour 40g de pyrite, nous avons ajouté 200 ml de l'acide nitrique. Ce rapport est obtenu après l'ajout de l'acide nitrique jusqu'à la disparition total de la pyrite dans le milieu. Après plusieurs essais, nous avons constaté que la réaction est totale au bout de quelques minutes (15 à 30mn selon le rapport des matières premières de départ).

L'acide nitrique doit être versé délicatement en le répartissant 4 ou 6 fois pour éviter tout risque d'accident. La réaction se fait à une température de 80°C. La manipulation doit se faire avec précaution car pendant la réaction, une grande ébullition se produit et des fumées rouges se dégagent fortement. Le mélange doit être agité de temps à autre.

Au bout de quelques minutes, la disparition de la fumée rouge nous signale que la réaction est complète. Nous avons alors ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique pour éliminer intégralement toutes les traces d'acide nitrique résiduelles.

A la fin de la réaction, nous avons obtenu des produits de couleur jaune pâle, pâteux, d'odeur piquante.

Si la réaction est réussie, nous devons obtenir du sulfate ferrique pure jusqu'à 90 à 100%. Après pesage, le produit obtenu est solubilisé jusqu'à 50 à 60 % avec l'eau distillé, il est ensuite filtré. A la fin de toute manipulation, nous obtenons une solution de sulfate ferrique aux alentours de 50%, colorée en rouge-brun (Figure 10).



Figure 10: Sulfate ferrique avant la solubilisation (à gauche) et après solubilisation et filtration (à droite).

3.3.2. Analyse qualitative

L'analyse qualitativement est effectuée afin de vérifier l'efficacité de la réaction en identifiant la présence du fer III et de l'ion sulfate SO_4^{2-} dans le milieu final. Le protocole et le résultat sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 51 : Analyse qualitative de sulfate ferrique

Élément à identifier	Réactifs d'analyse	Protocole	Résultat	Photo d'identification
Fe^{3+}	Solution 0,1M de thiocyanate d'ammonium NH_4SCN	Dans un tube à essais contenant 1 ml de la solution ferrique, ajouter quelque goutte de 0,1 M de thiocyanate d'ammonium	Coloration rouge vif due par complexation	

SO_4^{2-}	Nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Acide HCl 6M	Ajouter 1ml d'acide HCl 6M dans 1ml de solution sulfatée. Rajouter ensuite 10 gouttes de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.	Précipité blanc de BaSO_4	
--------------------	---	---	------------------------------------	---

3.4. Application des produits obtenus pour le traitement des eaux potables

3.4.1. Origine et caractéristiques de l'eau brute

L'eau brute utilisée pour le test des produits obtenus a été prélevée dans la rivière d'Andromba, située dans la commune d'Alakamisy Fenoarivo, district d'Antananarivo Atsimondrano, Région d'Analamanga.

Les coordonnées géographiques du point de prélèvement des échantillons sont les suivantes :

- 18°58' latitude Sud ;
- 47°24' longitude Est ;
- altitude 1318 m.



Figure 11: Image satellitaire (Google Earth) de la partie du lieu de prélèvement des échantillons d'eau , consultée le 23/10/2014, [<http://www.gosur.com/map/>]

Les prélèvements des échantillons ont été effectués durant le mois de Septembre (du 2 au 26 Septembre 2014).

Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau brute sont résumées dans le tableau 6 ci-dessous. L'analyse a été réalisée auprès du laboratoire de contrôle qualité de l'eau de la JIRAMA Mandroseza (DQO Mandroseza).

Tableau 62 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de la rivière d'Andromba

Paramètres	Unités	Eau collectée le 2 Septembre	Eau collectée le 26 Septembre	Norme de potabilité
Température	°C	24,6	23,9	/
Turbidité	NTU	266	236	<5
pH	/	7,34	7,19	6,5-9,0
Conductivité	µS/cm	57,3	37,5	<3000
Matières minérales	mg/l	40	35	/
Dureté TH	mg/l	3,2	2,7	50
Dureté calcique THca	mg/l en CaCO ₂	1,9	1,5	/
TA/TAC	mg/l	0/2,2	0/1,6	200
M.O	mg/l	2,6	2,44	2,0
NH ₄ ⁺	mg/l	0,443	0,235	0,50
Fer	mg/l	1	1	0,50
Cl ⁻	mg/l	8,52	8,52	250
SO ₄ ²⁻	mg/l	3,89	31,392	250
NO ₂ ⁻	mg/l	0,036	0,296	0,10
NO ₃ ⁻	mg/l	0,571	5,050	50

Nous avons constaté que seule, la turbidité dépasse largement la norme de potabilité pour les deux échantillons.

3.4.2. Le Jar-Test

Le principe consiste à apprécier la qualité ou la grandeur des floccs formés au cours de la floculation/coagulation ainsi que la turbidité minimale après l'ajout d'une certaines quantités d'agents coagulant/floculant sur un certain volume d'échantillon d'eau.

Nous avons d'abord comparé les résultats de la performance des produits synthétisés au cours de ce travail par rapport au sulfate d'alumine, produit classique utilisé par la JIRAMA pour le traitement des eaux potables à Madagascar. En effet, le sulfate ferrique (fer III), le ferrate de couleur vert (fer IV ou V) et le ferrate de couleur violet (fer VI) sont tous des produits nouveaux chez la JIRAMA d'après le personnel du laboratoire.

Tous les traitements ont été réalisés à partir de la méthode habituelle du laboratoire.

Les résultats du Jar-Test de chaque produit sont représentés dans les graphiques suivants (Figures 12, 13, 14 et 15).

- *Sulfate d'alumine*

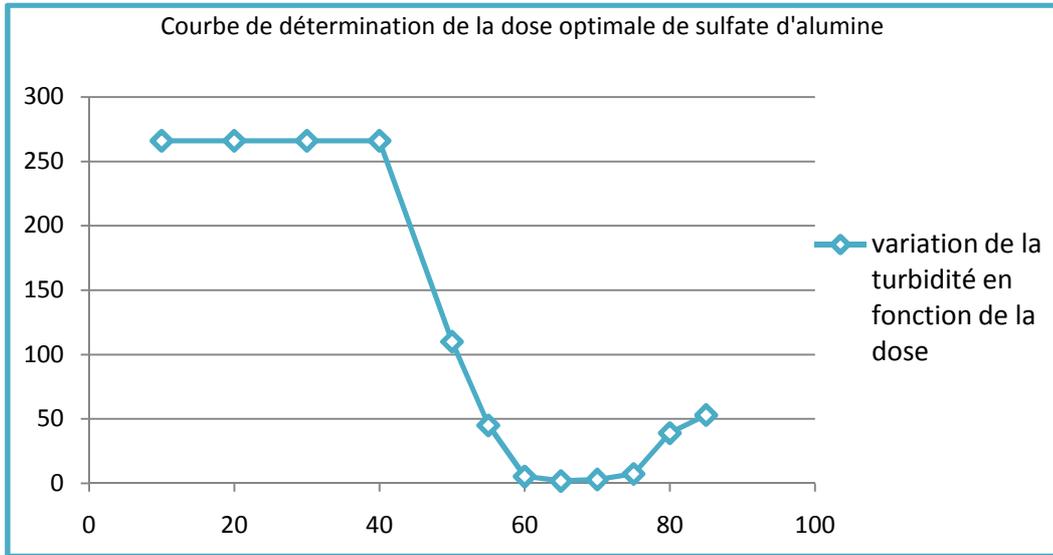


Figure 12 : Courbe de détermination de la dose optimale du sulfate d'alumine

D'où, la dose optimale de sulfate d'alumine est localisée à 65mg/l.

- *Sulfate ferrique*

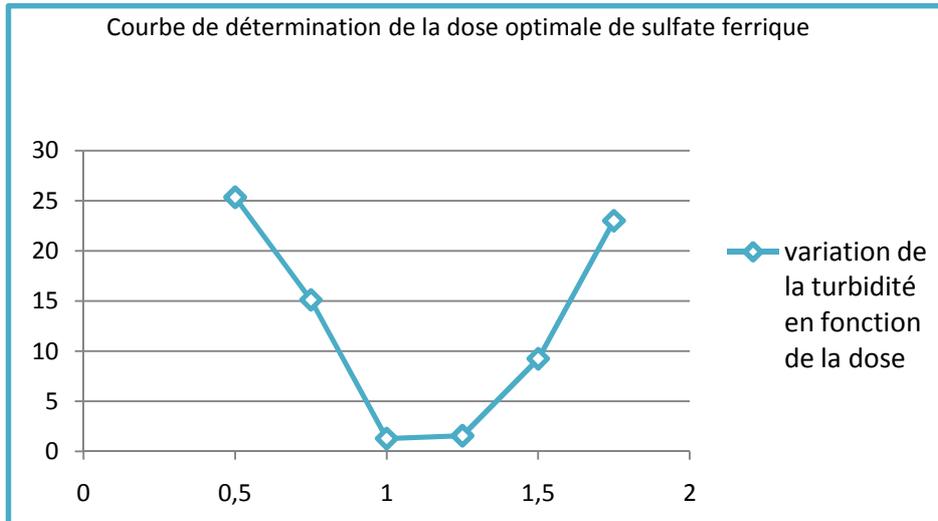


Figure 13 : Courbe de détermination de la dose optimale du sulfate ferrique

La dose optimale du sulfate ferrique est localisé à 1ml pour 1l d'eau.

- *Ferrate IV ou V*

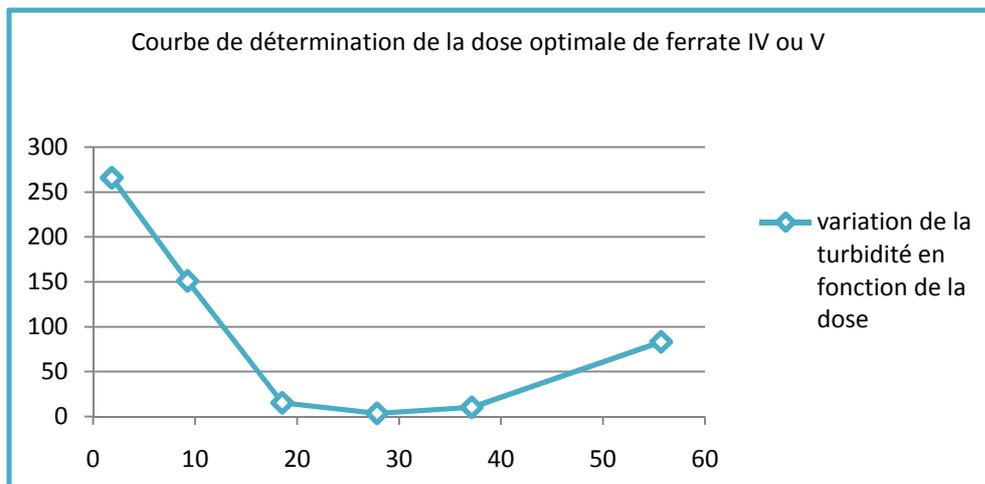


Figure 14 : Courbe de détermination de la dose optimale du ferrate IV ou V

- Ferrate VI

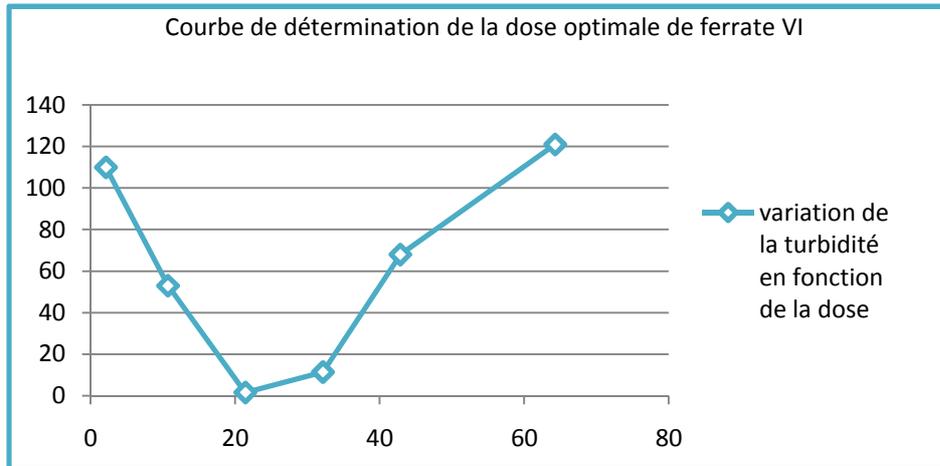


Figure 15 : Courbe de détermination de la dose optimale du ferrate VI

Les doses optimales du ferrate IV ou V et du ferrate VI sont respectivement de 27,86 mg/l et 21,43mg/l.

3.4.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau traitée

Après les essais de clarifications, nous avons effectué l'analyse de l'eau qui présente la turbidité optimale. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 7: Résultat d'analyse physico-chimique de l'eau traitée, prélevé le 02 septembre 2014

Paramètres	Unités	Norme à respecter	S.A.	S.Fe.	Ferrate IV ou V	Ferrate VI
Température	°C	/	24,4	24,2	23,8	24,3
Turbidité	NTU	<5	1,80	1,28	3,50	1,57
pH	/	6,5-9,0	8,31	8,33	8,51	8,30
Conductivité	µS/cm	<3000	1366	2860	2860	1400
M.M	mg/l	/	1155	2648	2120	945
Dureté TH	mg/l	50	3,8	2,0	3,5	3,2
Dureté calcique THca	mg/l en CaCO ₂	/	1,7	1,4	0,6	1,8
TA/TAC	mg/l	200	29,4/47	12/14,0	22,4/34,6	3,0/10,3
M.O	mg/l	2,0	2,5	2,0	2,3	1,9
NH ₄ ⁺	mg/l	0,50	2,534	2,529	2,524	0,00
Fer	mg/l	0,50	0,60	0,60	0,40	0,36
Cl ⁻	mg/l	250	55,38	28,4	121,41	18,10
SO ₄ ²⁻	mg/l	250	459,12	897,45	305,40	146,89
NO ₂ ⁻	mg/l	0,10	0,131	0,447	2,360	0,135
NO ₃ ⁻	mg/l	50	27,271	141,70	63,690	14,230

Les résultats obtenus montrent que le sulfate ferrique est le plus performant, On a obtenu la turbidité la plus basse avec ce produit. Au cours des essais de traitement, c'est avec ce produit qu'on a obtenu le plus grand floc. Visuellement, les eaux sont toutes limpides sauf celles traitées avec du ferrate IV ou V qui ont une trace de couleur jaune.

Nous avons aperçu aussi dans les résultats des essais de floculation, la forte présence d'ammoniac, de nitrite, de nitrate et de sulfate dans l'eau. Ces valeurs dépassent largement le seuil de la norme autorisée surtout pour le sulfate d'alumine, le sulfate ferrique et le ferrate IV ou V. On a constaté que la valeur de ces paramètres a augmenté au cours du traitement. L'apport est dû à l'utilisation de l'ammoniac comme agent de rectification du pH, pour le sulfate d'alumine et le sulfate ferrique. La rectification du pH est nécessaire car les floes ne se forment qu'à partir du pH = 7 à 8.

Pour celle du ferrate IV ou V, l'apport est dû à l'insuffisance de la température au cours de la synthèse du produit, le KNO_3 s'est décomposé en KNO_2 au lieu de K_2O .

C'est pour ces raisons que nous avons effectué le deuxième essai de traitement. La prise d'échantillon a été faite le 26 Septembre 2014. Nous avons utilisé la chaux pour la correction du pH. La dose optimale déterminée pour avoir de taille de floes optimale est la suivante (Tableau 8):

Tableau 8: Dose de la chaux et pH de floculation

Type de produit	Sulfate ferrique	Sulfate d'alumine
Taux de chaux (en g/l)	10 g/l	2 g/l
pH	11 à 12	8 à 9

Les résultats de l'analyse de l'eau traitée sont représentés dans le tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9: Résultat d'analyse physico-chimique de l'eau traitée, prélevée le 26 septembre 2014

Paramètres	Unités	Norme à respecter	Sulfate d'alumine	Sulfate ferrique.	Ferrate IV ou V (avec chaux)	Ferrate IV ou V (sans Chaux)	Ferrate VI
Température	°C	/	23,6	23,9	23,6	23,5	23,7
Turbidité	NTU	<5	1,92	1,30	2,15	2,57	1,61
pH	/	6,5-9,0	7,19	7,05	8,12	8,54	8,17
Conductivité	µS/cm	<3000	848	1009	541	728	567,3
M.M	mg/l	/	728	953	486	656	449,2
Dureté TH	mg/l	50	45	27	19	5,0	3,7
Dureté THca	mg/l en CaCO ₂	/	4,5	9,1	5,7	1,5	1,7
TA/TAC	mg/l	200	0/2,6	0/1,7	0/6,1	3/15,7	0/1,8
M.O	mg/l	2,0	2,0	1,3	2,6	1,9	0,9
NH ₄ ⁺	mg/l	0,50	0,020	0,013	0,038	0,021	0,016
Fer	mg/l	0,50	0,10	0,05	0,12	0,12	0,023
Cl ⁻	mg/l	250	125,1	9,23	5,68	6,39	5,68
SO ₄ ²⁻	mg/l	250	159,36	169,05	14,6	9,35	7,18
NO ₂ ⁻	mg/l	0,10	0,026	0,049	2,332	2,350	0,039
NO ₃ ⁻	mg/l	50	3,552	15,05	78,14	97,854	2,235

Après remplacement de l'ammoniaque par la chaux, les paramètres nitrite et nitrate de l'eau traitée par le ferrate IV ou V persiste encore. Il est difficile de les éliminer parce que c'est le réactif coagulant utilisé lui-même qui apporte ces éléments dans l'eau traitée. Leurs présences dans l'eau n'ont jamais été acceptables, ils peuvent provoquer des conséquences graves sur la santé humaine. En plus, visuellement l'eau traitée par le ferrate IV ou V présente une trace de couleur jaune qui n'est pas du tout agréable à voir. Donc, le fer IV ou V n'est pas convenable pour le traitement des eaux potables.

Pour les autres produits, les paramètres se sont améliorés par rapport au premier essai de traitement. L'eau traitée avec le sulfate d'alumine et le sulfate ferrique présentent une valeur assez grande en SO_4^{2-} . Toutefois, ils sont encore au-dessous de la norme, ceci peut s'expliquer par la présence de sulfate dans le réactif de départ.

Certains paramètres (comme la conductivité, les matières minérales, etc.) ont augmenté par rapport à la teneur de départ par l'effet du réactif ajouté pendant le traitement. Mais ces valeurs respectent toujours la norme, donc ne provoquent aucun risque pour la santé humaine.

Du point de vue physico-chimique, le ferrate et le sulfate ferrique ont donné de bons résultats qui peuvent concourir le sulfate d'alumine, produit classique utilisé actuellement par la JIRAMA pour le traitement des eaux potables.

La dose des réactifs utilisée au cours du traitement est donnée dans le tableau 10 suivant.

Tableau 10: Résumé de la dose des réactifs lors du traitement des eaux

Type de produit	Sulfate d'alumine.	Sulfate ferrique	Ferrate de potassium
Dose	60mg/l	1ml/l	21,43mg/l
Dose de chaux accompagnée	5ml (2g/l)	2ml (10g/l)	sans

D'après ce tableau 10, 1 ml de sulfate ferrique suffisait à clarifier 1 litre d'eau, contre 60mg/l pour le sulfate d'alumine, même si le sulfate ferrique demande de dose de lait de chaux beaucoup plus concentrée que celle du sulfate d'alumine.

C'est identique pour le ferrate, la dose ajoutée pour clarifier 1 litre d'eau est inférieure à celle du sulfate d'alumine. En plus, la chaux est inutile pour le ferrate, sauf si le taux de fer dans l'eau est très élevé. Ainsi, elle sert à diminuer le taux de fer dans l'eau.

Nous avons vu précédemment dans les résultats d'analyses physico-chimiques que le ferrate et le sulfate ferrique peuvent concourir le sulfate d'alumine dans le traitement des eaux. Ils présentent même quelques atouts supplémentaires au niveau de certains paramètres, surtout au niveau des matières organiques. En effet, ces deux produits sont capables de produire des floccs plus grands que le sulfate d'alumine. Ceci est repéré aussi au niveau de la turbidité. Le système de formation des floccs se passe comme le montre le schéma ci-dessous (Figure 16):

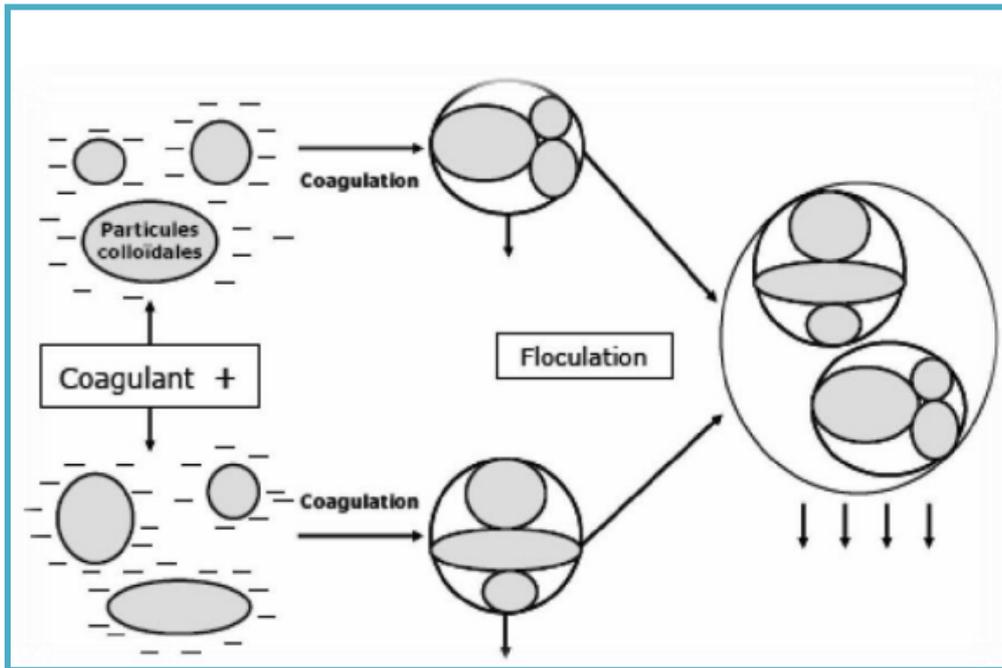


Figure 16: Système de coagulation/floculation (Cabana 2011)

Donc d'après ce schéma, c'est le sulfate ferrique qui arrive à plus cohérer les particules colloïdales dans l'eau, ensuite le ferrate par rapport au sulfate d'alumine.

3.4.4. Résultats de l'analyse bactériologique de l'eau traitée

Pour le traitement bactériologique des eaux, nous avons effectué 4 types de traitements :

- eau traitée avec le sulfate d'alumine sans hypochlorite ;
- eau traitée avec le sulfate d'alumine additionné d'hypochlorite ;
- eau traitée avec le sulfate ferrique sans hypochlorite ;
- eau traitée avec le ferrate seul.

Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau 11 suivant :

Tableau 113: Résultat de l'analyse bactériologique des eaux traitées

Type de produit	Norme	Eau brute	Sulfate d'alumine		Sulfate ferrique	Ferrate
			sans Hyp	. + Hyp		
<i>Coliformes totaux à 37°C/100ml</i>	0/100ml	1,5.10 ²	1.10 ¹	<1	8	4
<i>Escherichia coli à 44°C/20 ml</i>	0/100ml	2.10 ²	1.10 ¹	<1	<1	<1
<i>Streptocoques fécaux /100ml</i>	0/100ml	2.10 ²	1.10 ²	<1	6	<1
<i>Anaérobie sulfito-réducteur/20ml</i>	<2/20ml	in	in	<1	<1	<1

Avec : in : indénombrable, <1 : Absence ; Hyp : hypochlorite

D'après ces résultats, le sulfate d'alumine permet d'éliminer à peu près 40% des germes résiduelles dans l'eau, le sulfate ferrique arrive à éliminer jusqu'à 70% des germes mais le ferrate a presque éliminé toutes, jusqu'à 99% des germes. Ainsi, ce résultat a prouvé l'avantage du ferrate dans le traitement des eaux potables qui ne nécessite pas d'hypochlorite pour la désinfection de l'eau.

Concernant le sulfate ferrique, le résultat est aussi intéressant car il ne demande pas beaucoup d'hypochlorite pour désinfecter l'eau. Ceci s'explique par le fait de son état très acide par rapport au sulfate d'alumine qui peut tuer une partie des germes pathogènes lors de son ajout dans l'eau à traiter, et par sa puissance pour former de gros floccs par rapport aux deux autres réactifs qui lui permet d'éliminer par adsorption la plupart des germes pathogènes avec les matières en suspension.

La réaction du ferrate (VI) avec l'eau traitée montre que:

- ✓ la formation d'hydroxyde ferrique engendre un épisode de piégeage et de coagulation/floculation,
- ✓ la réaction engendre un dégagement d'oxygène qui confère des propriétés oxydantes,
- ✓ la décomposition de l'ion ferrate produit un milieu basique propice à la précipitation des métaux lourds.

4. CONCLUSION

En se référant sur les données bibliographiques que nous avons recueillies, les résultats des travaux que nous avons effectués au laboratoire nous ont permis de déduire que le ferrate et le sulfate ferrique synthétisés à partir du minerai de fer tel que la pyrite peuvent être utilisés dans le traitement des eaux.

La synthèse du sulfate ferrique à partir du minerai de fer (pyrite) est un procédé simple mais demande beaucoup de précautions. Un quart d'heure suffit pour obtenir le sulfate ferrique. L'application de ce dernier dans le traitement des eaux (eau de la rivière d'Andromba) est très praticable car il réduit presque 99% de la turbidité de l'eau en éliminant la totalité des matières organiques et des matières en suspension dans l'eau par la précipitation de gros floccs. Il arrive aussi à éliminer environ 70 à 80% des germes pathogènes dans l'eau.

Durant la synthèse du ferrate de potassium, nous avons obtenu un type de produit (coloré en bleu turquoise) que nous avons le nommé ferrate IV ou V, parce qu'après analyse qualitative, nous avons pu constater que son état d'oxydation a augmenté mais pas jusqu'à l'état VI, ceci est dû par l'insuffisance de la température (<800°C) et du temps de réaction. Par ailleurs, ce produit peut être accompagné de nitrite comme sous-produit

par l'insuffisance de la décomposition du KNO_3 en K_2O . Son application dans le traitement des eaux est alors non acceptable car la présence du nitrite dans l'eau a des effets néfastes sur la santé humaine.

Après plusieurs essais au laboratoire, nous avons parvenu à synthétiser le ferrate VI de potassium à une température supérieure ou égale à 800°C . La réaction de synthèse est totale au bout de trois heures. Le ferrate VI de potassium est coloré en noir-violacé, sa stabilité est faible car en contact avec l'air, il se décompose très vite. Son application sur le traitement des eaux est satisfaisante aux normes de potabilité. Non seulement, il joue le rôle de coagulant puissant en précipitant les matières en suspension mais il joue aussi le rôle de désinfectant puissant en détruisant la totalité des microorganismes pathogènes dans l'eau.

La comparaison effectuée sur les trois produits (ferrate de potassium, sulfate ferrique et sulfate d'alumine,) a montré l'avantage et l'efficacité du ferrate dans le traitement des eaux par rapport au sulfate ferrique et le sulfate d'alumine. Ces deux derniers produits demandent l'accompagnement d'autres produits (l'hypochlorite et la chaux) pour rendre l'eau potable tandis que le ferrate réagit seul pour arriver à remplir les conditions de potabilité physico-chimique et bactériologique demandées par la norme. En plus, la quantité de ferrate ajoutée pour traiter 1 litre d'eau brute est inférieure à celle du sulfate d'alumine. Mais, il ne faut pas nier que les ferrates présentent des problèmes liés à leur stabilité et des difficultés liées aux méthodes de préparation, au rendement et à la réduction du coût de production.

Or, le sulfate ferrique apporte plus d'avantage concernant l'abattement des matières colloïdales dans l'eau en les cohérant pour former de gros floccs. En plus, il présente les avantages particuliers sur le coût de production car sa préparation est simple, ne nécessite pas de température élevée ni de réactifs difficile à trouver.

Ainsi, notre projet de proposer deux types de réactifs, dont chacun présente ces avantages particuliers, peut être bien placé pour remplacer le sulfate d'alumine, qui déjà prenait plusieurs décennies de place dans le traitement des eaux à Madagascar. Ce projet peut alors nous servir une suite d'éventuelle application à l'échelle industrielle.

BIBLIOGRAPHIE

Aubertin N., Neveux N., Gerardin R. et Evrard O. (1996). « Synthèse de sulfato-ferrate de potassium et son efficacité dans les traitements eaux », *Revue des sciences de l'eau*, pp 17-30.

Ben Abdellah M. (2012). « Synthèse et caractérisation de Ferrate (VI) de métaux alcalins par le procédé électrochimique », *Journal international de recherche Modern Engineering (IJMER)*, pp 4521-4523.

Cabana H., (2011). « La coagulation, la floculation et l'agitation : usine de traitement des eaux potables », Communication personnelle.

Delaude L. et Laszlo P., (1996) «A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate (VI) ». *J. Org.*

El Maghraoui A. «Synthesis and Characterization of Ferrate (VI) Alkali Metal by Wet Method», *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)* Vol.2 pp-4521-4523, Dec. 2012.

Fondation de l'eau potable sûre, (2011). « Traitement des eaux conventionnel : coagulation et filtration ». Communication de la Fondation de l'eau potable sûre

Lloyd B. et Jia-Qian J., (2001). «Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment», Department of Civil Engineering, University of Surrey

Ministère chargé du développement durable, (2010). « L'alimentation en eau potable », Cahier pédagogique de l'établissement.

Ostrosi E., (2007). « Synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant », Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. Université de Lorraine.

Rasetrarharison M. T., (2010) « Monographie des gisements de fer à Madagascar », Mémoire de Diplôme d'Études Approfondies en Génie Minéral, Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure Polytechnique.

Razafimahefa A. et Razafindramboa B. (2013) « Caractérisation et étude du traitement des pyrites de Betaitra, d'Ambalanjanakomby et d'Antalaha », Mémoire d'Ingénieur. Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure Polytechnique.

Rivalta F. (2014) «Sodium ferrate continuous production method», PhD. Isa Cicchi PhD Patent n° 2013 A 001804.

Sharma V. K. (2002). « Potassium ferrate VI: an environmentally friendly oxidant», Advances in Environmental Research 6, pp 143 - 156.

Svanks K., (1976). «Oxidation of ammonia in water by ferrates (vi) and (iv) », Associate Professor Department of Chemical Engineering Edits