

L'INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE ET CHIMIQUE SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DE LA DIATOMITE ALGERIENNE.

Rachida CHERRAK ^{a,b}, Mohammed HADJEL ^a, Nouredine BENDERDOUCHE^b

^a Laboratoire des Sciences, Technologie et Génie des procédés LSTGP,
Département de chimie industrielle,

^a Université des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF d'Oran
USTOMB. Oran, Algérie.

^b Université des sciences Abdel Hamid Ben Badis, INES Mostaganem Algérie.

Email: cher.rachida@yahoo.fr, hadjel100@yahoo.fr.

Reçu le: 03/12/2014

Accepté le : 18/03/2015

Résumé :

La diatomite est un matériau naturel d'origine Algérienne, sous forme de poudre appelé aussi KIESELGUHRS à une couleur blanchâtre et une porosité élevée plus de 72%. La caractérisation texturale et superficielle de la diatomite a été réalisée par plusieurs techniques d'analyse, Diffraction des Rayons X, Microscope Electronique à Balayage MEB, Infrarouge IR et le BET. Les résultats montrent que la diatomite brute est formée de plusieurs constituants et notamment la silice, l'allumine et les carbonates du calcium qui occupent par moment la surface des pores du matériau en question. A cet effet nous avons effectuées des traitements chimique et thermique sur la diatomite naturelle pour améliorer la qualité poreuse et valorisé ce matériau. L'activation chimique a été effectuée par l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Une autre activation thermique à été effectuée à deux températures 800°C et 1000°C. Les résultats obtenus ont montré que cette activation a un effet notable sur le diamètre moyen du pore. Ceci a été vraisemblablement attribué à l'élimination totale des carbonates qui conduit à l'amélioration de la structure poreuse de la diatomite. Des caractérisations des matériaux préparés et traités ont été réalisés au sein de différents laboratoires. Un intérêt particulier a été accordé à la mise en évidence de l'effet de l'activation de la diatomite sur ces caractéristiques en faisant le lien avec les propriétés

adsorbantes, en perspective les matériaux préparés seront utilisés dans le domaine de traitement des eaux.

Mots-clés: *keiselghur/ calcination /traitement acide sulfurique/ traitement acide nitrique/ caractérisation.*

Abstract:

Diatomite is a natural material of Algerian origin in powder form also called kieselguhrs a white coloration and high porosity over 72%, Textural and superficial characterization of diatomite was carried out by several analysis techniques, X-ray diffraction and scanning electron microscope SEM and IR infrared and BET. The results show that crude kieselguhr is formed of several components and in particular silica, alumina and calcium carbonates occupying time the surface of the pores of the material in question. To this end we have made of chemical and thermal treatments on natural porous diatomite to improve the quality and valued these materials, the chemical activation was performed with sulfuric acid and nitric acid. Another thermal activation was conducted at two temperatures, 800 ° C and 1000 ° C. The results showed that this activation has a significant effect on the average pore diameter. This was presumably attributed to the elimination of carbonates which leads to the improvement of the porous structure of the diatomite. These characterizations prepared and processed materials were performed in different laboratories. Particular attention was paid to the identification of the effect of the activation of the diatomite on these features by linking with the adsorbent properties in perspective prepared materials will be used in the water treatment field.

Keywords: *keiselghur / calcination / sulfuric acid treatment / nitric acid treatment / characterization*

1. Introduction

Les kieselguhrs sont des composés de carapace siliceuse de fossiles diatomées déposées depuis des milliers de siècles. Ils ont des structures relativement insolubles et non compressibles avec une porosité élevée. La diatomite algérienne est composée de silice amorphe (86-94% SiO_2) [1], Ce matériau a été utilisé dans l'industrie comme agent de filtration, fertiliseur de sol [2]. La diatomite est impliquée aussi dans la fabrication des céramiques réfractaires [3]. Elle se qualifie comme matériau amical vis-à-vis de l'environnement [4-5]. Cependant, le produit n'est jamais pur dans sa forme originale et il contient diverses impuretés minérales, généralement liés à son origine. Ces impuretés, pouvant causer des désagréments dans les applications industrielles [6]. Par conséquent, il est nécessaire de modifier la matière première avant son utilisation. A cet

L'objectif du présent travail est de valoriser une nouvelle famille des solides mesoporeux très abondante dans notre pays qui est la diatomite.

1. Techniques expérimentales

2.1. Traitement de la diatomite

2.1.1. Traitement chimique par l'acide sulfurique 0.1N.

La diatomite brute a été traitée par l'acide sulfurique 0.1N pendant 6h (5g de la diatomite dans 100ml de H_2SO_4). Ensuite le mélange est filtré puis neutralisé avec NaOH 0.1N jusqu'à un pH proche de 7,2.

La pâte obtenue est séchée à l'étuve à 105°C pendant 2 heures avant d'être broyée. Le matériau obtenu est nommé « DTAS».

2.2.2. Traitement chimique par l'acide nitrique 0.1N

La diatomite brute a été traitée par l'acide nitrique 0.1N pendant 6 heures (10 g de la diatomite plus 50 ml de HNO_3), le mélange a été maintenu sous agitation à une température 70 °C. La phase solide a été lavée par l'eau distillée chaude, nous avons répéter cette opération plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un pH proche de neutre, la diatomite lavée a été filtrée puis séchée à 105°C pendant 24 heures, Le matériau obtenu est nommé « DTAN».



a) Diatomite traitée par H_2SO_4 et b) diatomite traitée par HNO_3

Fig. 1 : images correspond à la diatomite après le traitement chimique.

1.2.3. Traitement thermique

La Diatomite brute a subi un traitement thermique par calcination à deux températures, à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 hr. Les matériaux obtenus sont nommés **DTT8** et **DTT1** respectivement.



a) Diatomite calciné à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ b) diatomite calciné à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 2 : image correspond de diatomite après le traitement thermique.

3. Résultats et discussions

3.1. Caractérisation de la diatomite

3.1.1. Analyse chimique quantitative

La composition chimique de la diatomite brute et traitée a été déterminée par fluorescence FRX et par microsonde électronique, elle est reportée dans le tableau 1,

Tableau 1 : Analyse chimique FRX (en % massique) de la diatomite brute DB et traitée.

Composition	(%) Massique de diatomites traitées				
	Diatomite brute	Calciner a 800°C	Calciner a 1000°C	Par Acide nitrique	Par Acide sulfurique
SiO ₂	68.017	79.713	80.05	99.21	100
CaO	19.25	9.314	8.62	0.15	0.31
Al ₂ O ₃	7.575	3.300	5.169	0.96	0.87
Fe ₂ O ₃	2.022	1.015	1.135	0.68	0.73
MgO	1.241	1.647	2.972	0.02	0.06
K ₂ O	1.491	0.690	1.046	0.60	0.01
Na ₂ O	0.222	0.153	0.253	0.12	0.06
TiO ₂	0.144	0.213	0.277	0.21	0.25
SO ₃		0.161	0.243	0.04	0.14
P ₂ O ₅		0.183	0.235	0.02	0.01

Après le traitement thermique et chimique de la diatomite brute on remarque une variation notable sur la composition chimique des matériaux traitées, une diminution de la teneur en CaO et une augmentation de la teneur en silice, qui atteindrent les 100% massique dans le traitement par acide sulfurique.

Les impuretés ont été efficacement disparu à partir de la matière première, Donc, les deux traitements sont réussit d'éliminer les carbonate et autre impuretés tel que Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O ...

3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

La figure 3 présente les phases minérales cristallisées de la diatomite à l'état brut et traité.

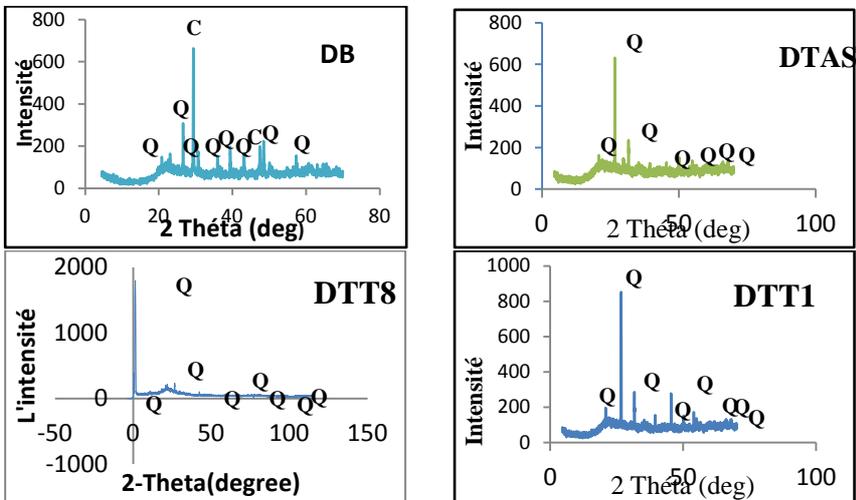


Fig 3 : spectre de diffraction X de la diatomite brute ; traitée thermique à 800 °C traitée acide DTAS ; traitée thermique 1000 °C

Le spectre de diffraction des rayons X montre que la diatomite brute constituée d'une phase amorphe en silice et de la silice sous forme de quartz, et de la calcite et la dolomite, La bande amorphe est probablement due à la formation en verre de SiO₂. Les pics à 2theta = 21°, 27°, 31°, 40°, 47° et 57° sont les pics caractéristiques de la diatomite brute [7,8]. Des spectres similaires ont été trouvés lors de la caractérisation d'une diatomite Marocaine [9]. Les signaux des rayons X correspondant à la forme CaCO₃ ont été complètement disparus [9, 10,11].

3.1.3. Caractérisation morphologique (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage a révélé que la diatomite est essentiellement constituée de particules circulaires poreuses avec plusieurs diamètres, de 0.09 à 0.5 µm (opale des carapaces de diatomées centriques)

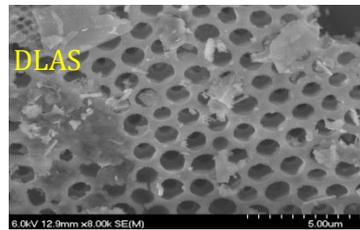
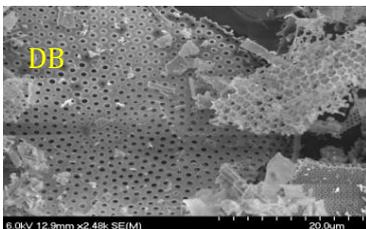


Fig 4 : Observation au MEB de la diatomite brute DB



Fig 6 : Observation au MEB de la diatomite traitée acide nitrique DTAN.

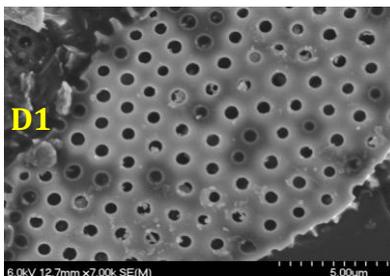


Fig 7: Observation au MEB de la diatomite traitée thermique à 800°C (D8)

Les figures 5et 6 prouvent que le traitement acide de la diatomite brute cause des changements importants dans sa surface spécifique, ainsi dans la distribution du volume du pore.

Fig 5: Observation au MEB de la diatomite traitée acide sulfurique (DLAS)

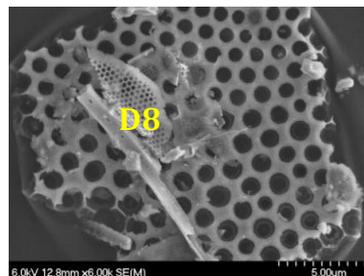


Fig 8: Observation au MEB de la Diatomite traitée thermique à 1000°C(D1)

Après décarbonation, spécifiquement à, 800°C et 1000°C dans les figures 7 et 8, on observe une nouvelle distribution du volume du pore et l'agrandissement des diamètres des particules poreuses.

Tableau 2 : Le diamètre moyen de pore et la surface spécifique de diatomite brute et traitée

Adsorbants	DB	DTAS	DTT8	DTT1
S_{BET} (m^2/g)	26.29	18.22	7.174	2.42
V_m (cm^3/g)	6.039	4.184	1.65	0.55
\emptyset_{moy} (Å°)	27.491	35.7249	44.017	49.693

D'après le tableau 2 on observe la diminution du volume du pore et de la surface spécifique qui décroît de 26 à 2 m^2/g tandis que le diamètre moyen de pore augmente. Ce changement est dû à l'agrandissement des pores après l'activation chimique et thermique [12, 13,14]. Ce phénomène a déjà été observé par Khraisheh et autres à une température de 980°C.

Conclusion

Les propriétés physico-chimiques, texturales et structurales d'un matériau minéral KIESELGUHR de la region oranaise ont été examinés par plusieurs techniques analytiques DRX, MEBet BET. Dans le but

d'améliorer les propriétés adsorbante du matériau étudié, deux traitements, chimiques par l'acide sulfurique et nitrique et thermique à des températures de 800°C et 1000°C. Le produit naturel est constitué par des composés allumino-silicaté et d'autres dont les carbonates de calcium occupant la majorité de la surface des pores du matériau brute. L'activation thermique de la diatomite brute a augmenté la teneur en SiO₂ de 68% à 79.7% et à 80% respectivement. L'activation Chimique de la diatomite brute a permis d'atteindre des taux très élevés en silice de 99% et 100% respectivement. Après l'activation, le keiselghur présent à améliorer nettement sa porosité qui est confirmé par le tableau 2. La diatomite peut être utilisée comme un adsorbant de bonne qualité dans le domaine de traitement des eaux.

Références Bibliographique:

- [1] D.A.C. Manning, Introduction to Industrial Minerals, Chapman & Hall, London, 1995.
- [2] Suzan s. Ibrahim *, Ali q. Selim heat treatment of natural diatomite, physicochem. Probl. Miner. Process. 48(2), 2012, 413-424

- [3]S. B. Hanna*, S. S. Ibrahim , M. M. S. Wahsh1 and T. S. Mansour Diatomic heat insulating material combined by ceramic bond African Journal of Engineering Research Vol. 2(2), pp. 26-38, April 2014
- [4]K.R. Engh, in: M. Howe-Grant (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 8, fourth ed., Wiley, New York, 1993
- [5]K. Agdi, A. Bouaid, A. Martin Esteban, P. FernandezHernando, A. Azmani, C.Camara, J. Environ. Monit. 2 (2000) 420.
- [6]Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite Hallah Ahmad Alyosef a, Suzan Ibrahim, JuliaWelscher c, Alexandra Inayat c, André Eilert d, Reinhard Denecke d,Wilhelm Schwieger c, Tom Münster e, Gert Kloess e,Wolf-Dietrich Einicke a, Dirk Enke aInternational Journal of Mineral Processing 132 (2014) 17–25
- [7]Yilmaz, B., Ediz, N., 2008. The use of raw and calcined diatomite in cement .Cem. Concr. Compos. 30, 202–211.
- [8]Breese, R.O.Y., 1994. Diatomite. In: Carr, D.D. (Ed.), Industrial Minerals and Rocks. SMME, Colorado, USA, pp.397-412
- [9]H.Sahraoui, S.Abouarnadasse, K.Elkamel, A.Nadiri, A.Yakoubi,(2003), étude de l'activité catalytique d'une diatomite naturelle marocaine dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, Ann. Chim. Sci. Mat. 28 (2003) 91–105.
- [10] Al-Ghouti, M. A.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J. and Ahmad, M. N. (2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. Journal of Environmental Management, 69 (3), 229-238.
- [11]Hadjadj A.O, R.Belabbesa, M.Belkadi, M.H.Guermouche.Characterization and performances of an Algerian diatomite-based gas chromatography support, applied surface Science, 240, (2005)131-139.

- [12] Al-Ghouti M., A.; Khraisheh M.A.M; Allen S.J. and Ahmad M.N. (2005). Effect of OH and Silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Research*, 39, 922-932.
- [13] Y.-C. Chiang, P.-C. Chiang, C.-P. Huang, *Carbon* 39, 523 (2001).
- [14] S. Chevalier, R. Franck, J.F. Lambert, D. Barthomeuf, H. Suquet, Characterization of the porous structure and cracking activity of Al-pillared saponites, *Appl. Catal. A: Gen.* 110 (2) (1994) 153–165.