

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

**Faculté de technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité** : Génie des procédés

**Option** : Génie de l'environnement

**Intitulé du mémoire**

**Les ferrates : méthode de synthèse et applications dans les traitements des eaux usées**

Présenté par :

**BELHADJ Nadjat**

**BENCHEIKH Hanane**

Encadré par :

**promotrice :M<sup>me</sup>: H.Hamitouche**

Année universitaire : 2019/2020

## Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma très chère maman

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne ou point te remerciée comme il se doit, ton affection me couvre, et ta présence à mes cotés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

Mon très cher papa

Tu as toujours été à mes cotés pour me soutenir et m'encourager vous m'avez donné une éducation digne, ton amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Mes chers frères Amar et ca petite famille, Abdelkader, Amine et le petit Abdelhak, source de joie et de bonheur

Mes amies de l'enfance jusqu'à l'université, surtout mes adorables Rania et Abir, et mes jolies Manel et Hanane : je dis merci pour tous les moments qu'on a passé ensemble, et j'espère que notre amitié dure le plus longtemps possible.

Mes grands parents et toute la famille

Sans oublier ma binôme Hanane pour le parcours que nous avons fait ensemble.

Je vous aime...

*Belhadj Nadjjet*

## Dédicaces

Je dédie ce mémoire de fin d'étude

A ma chère mère,

qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse.

A mon cher père,

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le développement et le respect que j'ai toujours eu pour vous

A mes frères Bilel et Rida, et ma cher sœur Serine,

pour leur affection moral, avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A ma grand-mère, mes oncles et mes tantes, Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A tous les cousins, et les amis que j'ai connus jusqu'à maintenant.

Merci pour leurs amours et leur encouragement.

sans oublier mon binôme Nadjat pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail.

*BENCHEIK Hanane*

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier en premier lieu le Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage et la santé afin d'achever ce présent travail.

Nous tenons à exprimer notre gratitude et nos remerciements pour toutes les personnes ayant contribué à la réalisation ce travail. Nous tenons à avouer sincèrement notre profonde gratitude à notre promotrice

M<sup>me</sup> Houria HAMITOUCHE,

pour avoir bien voulu nous encadrer, d'accorder sa confiance et d'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances scientifiques tout au long de ce travail.

Nous remercions M<sup>elle</sup> Nour El Houda BENNACER, notre Co-promotrice pour son aide, ses conseils et son encouragement dans ce travail.

Nous remercions chaleureusement Mr Omar BOURAS Pour sa précieuse aide à la lecture et à la correction de notre mémoire  
Nous remercions, vivement et profondément les membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

Nous remercions du fond du cœur, nos chères familles. Nos profonds remerciements à tous nos enseignants de département de génie des procédés.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تصنيع كبريتات البوتاسيوم من خلال العملية الجافة ، لتوصيفها واستخدام جزيئة الحديد (VI) كمؤكسد حيوي في معالجة مياه الصرف الصحي. تمثل معالجة المواد العضوية وغير العضوية الصعبة في مياه الصرف تحديًا كبيرًا. لا تستطيع طرق المعالجة التقليدية وحدها إزالة هذه المركبات السامة من مياه الصرف. أظهرت النتائج أن الحديديات فعالة في إزالة الملوثات المستجدة والصيدلانية والمعادن الثقيلة والأصبغ.

## Abstract

The objective of this work is to prepare potassium sulfato-ferrate by the dry process, to characterize them and to use the ferrate (VI) as a bio oxidant in the treatment of wastewater.

The treatment of difficult organic and inorganic substances in wastewater is major challenge. Conventional treatment methods alone cannot remove these toxic compounds from wastewater.

## Résumé

L'objectif de ce travail est préparer les sulfato-ferrates de potassium par voie sèche, les caractériser et les utiliser comme un bio oxydant dans le traitement des eaux usées.

Le traitement des substances organiques et inorganiques difficiles dans les eaux usées est un défi majeur. Les méthodes de traitement conventionnelles ne peuvent à elles seules éliminer ces composés toxiques des eaux usées.

# TABLE DES MATIERS

DEDICACES

REMERCIEMENTS

Résumé

Table de matières

Abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 01

## CHAPITRE I : TRAITEMENT DES EAUX USÉES

I.1 Introduction 03

I.2 Définition des eaux usées 03

I.3. Les différents types d'eaux usées 03

I.3.1. Eaux usées domestiques 03

I.3.2. Eaux usées industrielles 04

I.3.3. Eaux usées pluviales 04

I.3.4. Eaux usées agricole 04

I.3.5 Eaux de drainage 04

I.4. La pollution des eaux usées 05

I.4.1. Pollution minérale 05

I.4.2. Pollution microbiologique 05

I.4.3. Pollution chimique 05

I.4.4. Pollution physique 06

I.5. Composition des eaux 06

I.5.1 Les matières en suspension 06

I.5.2. Les micropolluants organiques et non organiques 06

I.5.3 Les éléments traces 07

I.5.4 Les micropolluants organiques 07

I.5.2.3. Les substances nutritives 07

I.5.2.3.1. L'azote 07

I.5.2.3.2. Le phosphore 07

I.5.2.3.3. Le potassium (K<sup>+</sup>) 07

I.5.2.3.4. Chlore et sodium	08
I.6. Épuration des eaux usées	08
I.6.1. Procédés d'épuration des eaux usées	09
I.6.1.1. Traitement préliminaire	09
I.6.1.1.1 Dégrillage	09
I.6.1.1.2 Dessablage	10
I.6.1.1.3 Déshuilage	10
I.6.1.2 Traitement primaire	10
I.6.1.3. Traitement secondaire (traitement biologique)	11
I.6.1.3.1. Boues activées	11
I.6.1.4 Traitement tertiaire	11
Conclusion	12
<b>CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR LES FERRATES</b>	
II.1. Historique	13
II.2. Le fer et ses composés	14
II.3. Définition des ferrates	14
II.3.1 Les ferrates (IV)	15
II.3.2 Les ferrates (V)	18
II.3.3 Les ferrates (IV)	18
II.4.1 Propriété optique	19
II.4.1.1. Couleur	19
II.4.1.2. Spectres d'absorption dans le visible	19
II.4.1.3. Spectre d'absorption dans l'infrarouge	20
II.4.2 Propriété physique	21
II.4.2.1. Structure	21
II.5 pouvoir d'oxydation	22
II.6. Propriété chimique du ferrate(VI)	22
II.6.1. Décomposition thermique	22
II.6.2 Stabilité	23
II.7. Méthode de caractérisation	24
II.7.1. La spectroscopie infrarouge	24
II.7.2. Méthode de titrage volumétrique	24
II.7.3. Méthodes électrochimiques	24
II.7.4. Méthode de spectroscopie (UV visible)	24

II.7.5. FTIR (La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)	25
II.7.6. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (XRD)	26
II.7.7. Spectroscopie Mössbauer	26
II.7.8. Méthode colorimétrique directe	27
II.8 Méthode de préparation des ferrates	27
II.8.1. Méthode par voie humide	27
II.8.2 Méthode par voie électrochimique	8
II.8.3 Méthode par voie sèche	30
II.8.3.1 Synthèses de ferrate de potassium	31
II.8.3.2 Synthèses de sulfato-ferrate de potassium	32
II.8.3.2.1 Procédé utilisant l'hypochlorite de calcium comme oxydant	32
II.8.3.2.2 Procédé utilisant le chlore comme oxydant	35
II.8.3.3 Synthèse du ferrate de sodium	35
II.9 Un nouveau procédé pour la synthèse du sel de ferrate (VI) de potassium à été développé à l'Université de Nancy, en France, dans le cadre d'un projet de le CEE qui a débité en 2001	36
II.9.1 Les objectifs du dernier plans CEE	37
II.10 Comparaison des méthodes de production de ferrate (VI)	38
II.11. Domain d'utilisation des ferrates	38
II.11.1. Ferrate(VI) Un produit chimique vert	42
II.11.2. Oxydation	42
II.11.3. Désinfection	43
II.12.4. Coagulation	43
II.13.5 Elimination des odeurs par le ferrate (VI)	44
II.14.6. Oxydant dans les traitements des boues	44
II.15.7. Oxydant dans la dégradation des tensioactifs	44

### **CHAPITRE III. LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'APPLICATION DES FERATES DANS TRAITEMENT DES EAUX USÉES**

1. L'élimination du sulfure d'hydrogène et des composés organiques dans les eaux usées municipales à l'aide de ferrate (VI) et de rayonnement ultraviolet.	45
2. L'utilisation de ferrate vert (VI) dans divers traitement des eaux usées de	46

fracturation	
3. L'application pratique du ferrate (VI) pour le traitement de l'eau et des eaux usées approche de l'étude de site	46
4. Elimination du formaldéhyde des eaux usées et de l'air par l'utilisation des UV, du ferrate (VI) et des UV/ferrate (VI)	47
5. Application de ferrate pour le traitement avancé de l'eau et des eaux usées	48
6. Élimination des matières organiques dans le traitement des eaux usées par technologie des ferrates (VI)	48
	49
7. Élimination de l'H <sub>2</sub> S et de la DCO à l'aide des UV, du ferrate et des UV/ferrate des eaux usées municipales.	
8. La double action épuratrice des ferrates.	49
9. Comparaison de la coagulation, de l'ozone et du traitement au ferrate les processus d'élimination de la couleur, de la DCO et de la toxicité de eaux résiduaires textiles complexes.	50
Conclusion	51
CONCLUSION GÉNÉRALE	52
Références bibliographiques	53

## **Liste des abréviations**

**COT** : Carbone Organique Total

**DBO<sub>5</sub>** : Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène.

**EDS** : Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'Energie

**MES** : Matières En Suspension

## Liste des Figures

<b>Figure II.1</b>	Schéma d'un ion ferrate.	14
<b>Figure II.2</b>	Couleurs des ferrates.	19
<b>Figure II.3</b>	Spectres d'absorption visibles de ferrate.	20
<b>Figure II.4</b>	Modes de vibration de la molécule d ferrate.	20
<b>Figure II.5</b>	Trois structures hybrides de résonance de l'ion ferrate(VI) dans une solution aqueuse.	21
<b>Figure II.6</b>	Diagramme potentiel-pH du fer et de l'eau.	23
<b>Figure II.7</b>	Analyse FTIR de BaFeO <sub>4</sub> en utilisant un standard BaSO <sub>4</sub> .	25
<b>Figure II.8</b>	Spectres Mössbauer à température ambiante.	26
<b>Figure II.9</b>	Montage d'une cellule électrochimique de production des ferrates.	29
<b>Figure II.10</b>	La couche intermédiaire Fe (III) qui se forme à travers le processus de formation des ferrates.	30
<b>Figure II.11</b>	Evolution des pastilles de potasse au cours de la réaction.	33
<b>Figure II.12</b>	Procédé d'un mélangeur.	37
<b>Figure II.13</b>	Diverses applications de Ferrate(VI) dans la technologie du traitement de l'eau et des eaux usées.	39

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b>	Les oxydes de fer aux différents états d'oxydation	15
<b>Tableau II.2</b>	Composé des Métaferrate de au degré d'oxydation IV	16
<b>Tableau II.3</b>	Composé des orthoferrates de au degré d'oxydation IV.	17
<b>Tableau II.4</b>	Composé des pentaoxoferrates de au degré d'oxydation IV.	18
<b>Tableau II.5</b>	Potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés dans le traitement de l'eau	22
<b>Tableau II.6</b>	Les rapports des ferrates	31
<b>Tableau II.7</b>	Comparaison des méthodes de production de ferrate(VI)	38
<b>Tableau II.8</b>	Avantages et inconvénients de l'utilisation de différents oxydants et désinfectants actuels	39
<b>Tableau II.9</b>	Avantages et inconvénients de l'utilisation de différents coagulants actuels	41



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est indispensable à la vie, est une ressource précieuse, pas toujours renouvelable et sensible à la dégradation et au gaspillage. Elle n'a pas seulement besoin d'être mobilisée, mais aussi sauvegardée et gérée correctement.

Les eaux usées de l'industrie et des communautés ne devraient pas être libérées directement dans l'environnement naturel, car si elles ne sont pas traitées, elles produiront de graves problèmes environnementaux et de santé publique. Par conséquent, elles on devrait agir directement sur les stations d'épuration qui traitent la pollution contenue dans les eaux usées et rejeté d'eau purifiée conforme aux normes admises, cela est dû grâce à des procédés physico-chimiques et biologiques.

Ces dernières années, Plusieurs techniques de traitement conventionnelles ont été proposées pour l'élimination des polluants dans les eaux usées. Il s'agit notamment de procédés biologiques et de procédés physico-chimiques tels que la coagulation, la floculation et l'oxydation chimique par des agents oxydants tels que le chlore, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène etc. Cependant, ces polluants sont souvent difficiles à traiter avec ces méthodes de traitement conventionnelles.

Le ferrate de potassium ( $K_2FeO_4$ ), pourrait devenir une alternative prometteuse car il a la capacité d'oxyder et de flocculer. Le ferrate (VI) est souvent appelé "oxydant respectueux de l'environnement". Depuis des années, diverses études ont été menées sur l'application du  $K_2FeO_4$  pour la dégradation de divers polluants dans les eaux usées.

Jusqu'à présent, il existe trois méthodes de préparation du ferrate (VI) : l'oxydation par voie sèche, l'oxydation humide et les méthodes électrochimiques.

Le procédé par voie sèche est plus en plus intéressant car il empêche la réaction<sup>4</sup> du ferrate et de l'eau.

De ce fait, l'objectif du travail est d'abord de synthétiser le sulfato-ferrate de potassium par voie sèche, le caractériser et d'utiliser le ferrate (VI) dans le traitement des eaux usées.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

- Le premier chapitre présente le procédé d'épuration des eaux usées, les

compositions, la pollution et les caractéristiques des eaux usées.

- Le second chapitre fournit des informations sur les ferrates, leurs propriétés, leurs préparations et leurs domaines d'utilisation.

- Le troisième chapitre présente une étude bibliographique sur quelques applications des ferrates dans différents domaines.

- Une conclusion

# CHAPITRE I

## TRAITEMENT DES EAUX USÉES

### I.1. Introduction

Le rejet direct des eaux usées dans le milieu naturel perturbe l'équilibre aquatique en transformant le milieu accepteur en égouts, Cette pollution peut se propager à vie. Pour cette raison, il est nécessaire de purifier et d'éliminer autant de déchets que possible des eaux usées. Les rejeter dans l'environnement, affectant ainsi la qualité de l'eau et l'environnement aquatique naturel.

L'épuration consiste à éliminer les plus gros débris organiques ou minéraux, retirer les MES de densité différente de l'eau, tels que les grains de sables et les particules minérales, et aussi à éliminer les pollutions résiduelles qui pourraient être gênantes en aval (germes pathogènes, azote, phosphore etc.).

Elle se fait dans des stations d'épuration qui comportent des installations de traitement des eaux et des dispositifs de traitement des boues produites [1].

### I.2. Définition des eaux usées

Les eaux usées, ou les eaux résiduaires, sont des eaux chargées des résidus, solubles ou non, provenant de l'activité humaine, industrielle ou agricole et parvenant dans les canalisations d'évacuation des eaux usées. Elles représentent, une fraction du volume des ressources en eaux utilisables mais leur qualité très médiocre exige une épuration avant leur rejet dans le milieu naturel **THOMAS O, (1955)** [2].

### I.3. Les différents types d'eaux usées

#### I.3.1. Eaux usées domestiques

Ces eaux sont constituées par les eaux ménagères provenant des usages domestiques et les eaux des vanes (urines et fèces). Des rejets industriels peuvent y être combinés. Ces eaux sont chargées en matières organiques, graisses et produits d'entretiens ménagers [3].

### **I.3.2. Eaux usées industrielles**

Les eaux industrielles regroupent toutes les eaux qui sont en principe rejetées dans le milieu extérieur, et véhiculent souvent des produits chimiques toxiques (acide sulfurique, du cyanure et divers métaux lourds). Elle se composent : (des eaux des fabrications, eaux de lavage , eaux des service généraux... etc) . Elles posent à l'heure actuelle de multiples problèmes par leurs risques toxiques chez tous les êtres vivants [4].

### **I.3.3. Eaux usées pluviales**

Ce sont des eaux du ruissellement formées après les précipitations. Elles peuvent être particulièrement polluées, surtout en début de pluie par deux mécanismes :

Le lessivage des sols et des surfaces imperméabilisées

- Liquide déposé par temps sur ces surfaces sont entraînées dans le réseau d'assainissement par les premières précipitations qui se produisent
- Par temps sec, les eaux usées du collecteur du réseau s'écoulent lentement, ce qui favorise le dépôt de matières décantables. Lors d'une précipitation, le flux d'eau plus important permet la remise en suspension de ces dépôts [5].

### **I.3.4. Eaux usées agricoles**

L'agriculture reste le plus gros consommateur des ressources en eau [6].

Il existe plusieurs types des pollutions dues aux activités agricoles :

- Apport des eaux de surface de nitrate et de phosphate utilisés comme engrais
- Apport de pesticides chlorés ou phosphorés de désherbants d'insecticides
- Apport de sulfate de cuivre de composés arsenicaux destinés à la protection des plantes [7].

### **I.3.5 Eaux de drainage**

C'est l'eau de lessivage récupérée par le système de drainage après l'irrigation.

Il existe plusieurs types des pollutions causés par activités agricoles :

- Apport aux eaux de surface de nitrates et de phosphates utilisés comme engrais, par suite de lessivage de terres perméables. Ces composés

minéraux favorisent la prolifération des algues qui en abaissent la teneur en oxygène des eaux courantes compromettant la vie des poissons et des animaux aquatiques.

- Apport des pesticides chlorés ou phosphorés, d'insecticides et de désherbants. [7].

#### **I.4. Pollution des eaux usées**

La pollution ou la pollution de l'eau peut être définie comme la dégradation de l'eau en modifiant ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques ; par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques, les déchets industriels.

Selon leurs natures, on distingue divers types de pollutions [8].

##### **I.4.1. Pollution microbiologique**

Les eaux usées contiennent de nombreux microorganismes. La contamination microbiologique est une forme de pollution de l'eau engendrée par la présence de micro-organismes pathogènes tels que des virus, des parasites ou des bactéries qui présentent un risque pour la santé publique. Les microorganismes excrétés avec les matières fécales (flore intestinale normale) est accompagnée d'organismes pathogènes [9].

##### **I.4.2. Pollution chimique**

La pollution chimique qui résulte des rejets chimiques, principalement d'origine industrielle. est regroupée en deux catégories :

- Organiques (hydrocarbures, pesticides, détergents, phénols..) ;
- Minérales (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...) [10].

### **I.4.3. Pollution physique**

Elle est due aux particules ou des déchets dans l'eau capables de colmater le lit d'un cours d'eau (cas des eaux provenant par exemple des mines, d'usines de défilage de bois, de tanneries) [11].

### **I.5. Composition des eaux usées**

La composition des eaux usées varie en fonction de leur source tel que : (industrielle, domestique, etc.). Elles peuvent contenir de nombreuses substances sous forme solide ou dissoute, ainsi que de nombreux micro-organismes. En fonction de leurs caractéristiques physiques, chimiques, biologiques et du danger sanitaire qu'elles représentent, ces substances peuvent être classées en quatre groupes : les micro-organismes, les matières en suspension, les éléments traces minéraux ou organiques, et les substances nutritives. (Samuel Baumont et al, 2004). [12]

#### **I.5.1 Matières en suspension :**

La plupart des matières en suspension sont de nature biodégradable. La plus grande part des microorganismes pathogènes contenus dans les eaux usées est transportée par les MES.

Elles donnent également à l'eau une apparence trouble, un mauvais goût et une mauvaise odeur. Cependant, elles peuvent avoir un intérêt pour l'irrigation des cultures. (Faby, 1997). [13].

#### **I.5.2. Micropolluants organiques et non organiques**

Les traces de polluants sont des éléments qui existent dans les eaux usées en quantité illimitée. La voie de contamination principale, dans le cas d'une réutilisation des eaux usées épurées, est l'ingestion. La préoccupation habituelle est la contamination indirecte. Ainsi, certains micropolluants, comme les métaux lourds ou les pesticides, peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants, et notamment dans les plantes cultivées. Il peut donc y avoir une contamination de la chaîne alimentaire et une concentration de ces polluants dans les organismes. (Baumont et al, 2004). [14].

##### **I.5.2.1. Eléments traces :**

Un grand nombre de métaux lourds trouvés dans les eaux usées urbaines ; les plus abondants (de l'ordre de quelques  $\mu\text{g/L}$ ) sont le fer, le zinc, le cuivre et le

Plomb.

Les autres métaux (nickel, cadmium, manganèse, aluminium, chrome, arsenic, sélénium, mercure, molybdène... etc.) sont présents à l'état de traces. (**Cauchi, 1996**). [15]

#### **I.5.2.2. Micropolluants organiques**

Il existe de nombreux types de micropolluants d'origine organique et variés.

Il est donc difficile d'évaluer leur risque. Ils proviennent de l'utilisation domestique de détergents, pesticides, solvants, et également des eaux pluviales : eaux de ruissellement sur les terres agricoles, sur le réseau routier... etc. Ils peuvent aussi provenir de rejets industriels quand ceux-ci sont déversés dans les égouts ou même des traitements de désinfections des effluents par le chlore (**Xanthoulis, 1993**) [16].

Les pesticides sont les oligo-éléments les plus rigoureusement contrôlés et avant leur mise sur le marché, des études d'impact et de métabolisme doivent être menées. Par contre, le danger représenté par tous les autres polluants organiques est encore mal apprécié actuellement. Les contrôles de routine ne permettent pas de repérer toutes les toxines (**Baumont et al, 2004**) [17].

#### **I.5.2.3. Les substances nutritives**

L'azote, le phosphore, le potassium, et les oligo-éléments, le zinc, le bore et le soufre, dans les eaux usées épurées ou non. D'une façon générale, une lame d'eau résiduaire de 100 mm peut apporter à l'hectare :

- 16 à 62 kg d'azote,
- 2 à 69 kg de potassium,
- 4 à 24 kg de phosphore,
- 18 à 208 kg de calcium,
- 27 à 182 kg de sodium (**Faby, 1997**) [18].

#### **I.5.2.3.1. Azote**

L'azote dans les eaux usées existe sous forme d'ammoniac organique ou dissous. Il est souvent oxydé pour éviter une consommation d'oxygène ( $O_2$ ) dans la nature et un risque de toxicité par l'ammoniaque gazeux dissous ( $NH_3$ ), en équilibre avec l'ion ammoniac ( $NH_4$ ) (**Martin, 1979**) [19].

#### **I.5.2.3.2. Phosphore**

La concentration en phosphore dans les effluents secondaires varie de 6 à 15 mg/l (soit 15 à 35 mg/L en  $P_2O_5$ ). Cette quantité est en général trop faible pour modifier le rendement (**FAO, 2003**) [20].

#### **I.5.2.3.3. Potassium (K<sup>+</sup>)**

Le potassium est présent dans les effluents secondaires à hauteur de 10 à 30 mg/L (12 à 36 mg/L de  $K_2O$ ) et permet donc de répondre partiellement aux besoins des cultures (**Faby, 1997**) [21].

#### **I.5.2.3.4. Chlore et sodium**

Leur origine est :

- Naturelle (mer : 27g/L Na Cl, et terrains salés)
- Humaine (10à 15g/L Na Cl dans les urines/j).
- Industrielle (potasse, industrie pétrolière, galvanoplastie, agroalimentaire) (**Gaujous, 1995**) [22].

Les chlorures et le sodium peuvent également poser problème, notamment en bord de mer, quand les réseaux d'égout drainent des eaux phréatiques saumâtres (**Faby, 1997**). [23]

### **1.6 Épuration des eaux usées**

La méthode de traitement des eaux usées la plus appropriée est une méthode de traitement des eaux usées qui fournit définitivement la qualité chimique et microbiologique requise à certaines fins spécifiques, à bas prix et des besoins d'opération et d'entretien minimaux. Les stations d'épuration des eaux résiduaires,

indépendamment du type de traitement.

Les différents degrés de traitements conventionnels sont :

### **1.6.1 Procédés d'épuration des eaux usées**

#### **1.6.1.1 Traitement préliminaire ( Prétraitement )**

En tête d'une station d'épuration, ces procédés de prétraitement consiste en trois étapes principales, permettent de retenir les matières volumineuses grâce à des grilles (dégrillage), les sables (dessablage), les matières flottantes grossières (écumage) et les liquides moins denses que l'eau (désuilage). Les déchets solides peuvent être déchiquetés (dilacération) par des «pompes dilacératrices », cette opération facilitant leur dispersion (**Desjardins, 1997**) [24].

##### **1.6.1.1.1 Dégrillage**

Le dégrillage et le tamisage permettent d'éliminé de l'eau les déchets insolubles tels que les branches, les plastiques, serviettes hygiéniques, etc. En effet, ces déchets ne pouvant être éliminés par traitement biologique ou physico-chimique, ils doivent être éliminés mécaniquement. A cet effet, les eaux usées traversent un ou plusieurs écrans aux mailles plus serrées [25].

##### Un dégrillage grossier

L'eau brute passe à travers le premier tamis, qui peut éliminer les matériaux de plus de 50 mm de diamètre [26].

##### Un dégrillage fin

Après le relevage le câble passe à travers deux grilles de câbles composées de tiges inclinées de 60 à 80 ° verticalement ou horizontalement. La distance entre les barreaux est de 20 mm et la vitesse de passage moyenne entre les barreaux est comprise entre 0,6 et 1 m / s (**Legube B, 1996**) [27].

#### **1.6.1.1.2 Dessablage**

Le but de l'enlèvement du gravier est d'extraire du gravier, du sable et d'autres particules minérales d'un diamètre supérieur à 0,2 mm contenues dans les eaux usées, Pour éviter les dépôts dans les canaux et les conduits pour protéger les pompes et autres équipements de l'usure. L'eau s'écoule à un débit réduit dans un bassin appelé «dessableur », Ces particules sont ensuite aspirées par la pompe. Le sable extrait peut être lavé avant la mise en décharge pour limiter le pourcentage de matières organiques, Sa dégradation peut provoquer une odeur et une instabilité mécanique du matériau (**Degrément, 1972**) [28].

#### **1.6.1.1.3 Déshuilage**

Généralement, le principe de flottation est utilisé pour éliminer l'huile. Le principe est basé sur l'injection de fines bulles dans la cuve de dégraissage, permettant de faire remonter rapidement les graisses en surface (les graisses sont hydrophobes). Leur élimination se fait ensuite par raclage de la surface.

Il est important de limiter au maximum la quantité de graisse dans les structures en aval pour éviter les blocages des structures, notamment des canalisations par exemple. (**Bonnin, 1977**) [29].

#### **1.6.1.2 Traitement primaire**

Élimine les solides organiques et inorganiques précipitables et les matières flottantes (**FAO, 2003**) [30].

La décantabilité des matières dans un bassin est déterminée par l'indice de Mohlman. Les grandes usines de traitement des eaux usées déterminent chaque jour cet indice pour vérifier le bon fonctionnement du système. À la fin de ce traitement, la décantation de l'eau a permis de supprimer environ 60 % des matières en suspension, environ 30 % de la demande biologique en oxygène (DBO) et 30% de la (DCO).

La partie de BOD5 qui est éliminée est induite par les solides en suspension. En conséquence, la charge organique restante à traiter est réduite. Le matériau enlevé forme un lit de boue appelé boue primaire au fond du bassin de sédimentation. (Bontaux, 1994) [31].

### **1.6.1.3 Traitement secondaire (traitement biologique)**

Les procédés d'épuration secondaire se fait le plus couramment par voie biologique, naturels ou artificiels, impliquant Les micro-organismes aérobies décomposent la matière organique dissoute ou dispersée (Desjardins, 1997).

La dégradation peut se produire par voie aérobie (en présence d'oxygène) ou par voie anaérobie (en l'absence d'oxygène) [32].

#### ➤ **La voie anaérobie**

Comme les réactions s'effectuent à l'abri de l'air, en milieu réducteur. Le carbone organique, après dégradation se retrouve sous forme de CO<sub>2</sub>, biomasse et méthane. Ce type de traitement appelé « digestion anaérobie » n'est utilisé que pour des effluents très concentré en pollution carbonées, de type industriel (basserie, sucrerie, conserverie ...) [33].

#### ➤ **La voie aérobie :**

Si l'oxygène est lié à la réaction. Cette voie est celle qui établi spontanément dans les eaux suffisamment aérée. Découverte du carbone organique sous forme de dioxyde de carbone et de biomasse (Degrémont, 1972) [34].

#### **1.6.1.3.1 Boues activés**

Il consiste à revaloriser les eaux usées en y introduisant un concentré de bactéries diverses. On ajoute à ce mélange un brassage mécanique qui permet l'oxygénation du tout, nécessaire au bon fonctionnement des bactéries et à la dégradation des matières. Ces dernières « mangent » les substances polluantes et les transforment en boue.

#### **1.6.1.4 Traitement tertiaire :**

Ces traitements sont physico-chimiques et biologiques. Ils sont effectués après les traitements primaires et secondaires pour éliminer les nutriments résiduels, les polluants organiques résistants, les métaux et les pigments.

A l'issue des procédés décrit précédemment, les eaux sont normalement rejetées dans le milieu naturel. Dans le cadre d'une réutilisation des eaux usées épurées, les eaux usées nécessitent des traitements supplémentaires, essentiellement pour éliminer les microorganismes qui pourraient poser des problèmes sanitaires. Avon les rejetées ajouter le chlore HCL pur pour élimine les microorganismes [35].

## **Conclusion**

Les eaux usées doivent être traité par les stations d'épuration pour éviter les problèmes environnementaux et de santés publiques.

Tous les procédés de traitement des eaux usées peuvent être divisés en trois parties principales, à savoir l'oxydation, la coagulation et la désinfection. Il existe de nombreux types de produits chimiques qui peuvent être utilisés à ces fins, mais le ferrate (VI) est le seul candidat potentiel qui peut être utilisé pour l'oxydation, la coagulation et la désinfection en même temps. Dans les sections suivantes, l'application de ferrate (VI) pour ces trois processus est discutée en termes de influençant des paramètres tels que les produits, l'efficacité et le pH, nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE II

### GENERALITES SUR LES FERRATES

#### II.1 Historique

Le ferrate a été réalisé en 1702, Un produit de couleur rouge-pourpre a été observé l'apparition pour la première fois par **Stahl** en 1702, lorsqu'il mena une expérimentation en réalisant un mélange de  $\text{KNO}_3$  et de fer puis en dissolvant dans l'eau des résidus en fusion. La solution colorée a été identifiée par la suite comme le ferrate de potassium ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ) [36].

En 1834, **Eckenberg et Becquerel**, ont détecté la même couleur lorsqu'ils ont chauffé des minéraux du fer mélangés avec la potasse [37].

En 1841, **Poggendorff** a noté l'apparition de la couleur pourpre avec l'oxydation anodique d'une électrode de fer dans une solution alcaline forte [38].

Depuis janvier 1841, les recherches de Fremy ont été publiées dans diverses revues et ont prouvé qu'un mélange d'acide ferrique et d'alcali peut être obtenu par des méthodes sèches et humides. Il a synthétisé le ferrate de potassium en calcinant le peroxyde de potassium et l'oxyde ferrique. Sauf pour la méthode sèche. Durant la même période **Fremy** produisit aussi le ferrate de potassium par voie humide en faisant passer du chlore dans une suspension « d'hydrate de peroxyde de fer » dans la potasse très concentrée.

Il ya eu un accroissement d'intérêt pour les ferrates durant les années 1950, La présence de l'état d'oxydation (six) dans les ferrates a été démontrée par diverses méthodes, principalement en raison de son potentiel pour oxyder les composés organiques relativement stables [39].

**Haber et Pick** [40] ont suivi l'influence de divers paramètres du processus sur la formation de ferrate(VI) électrochimique qui a lieu lors de la surcharge de ce type de cellule (Plusieurs chercheurs ont étudié la production chimique de ferrate (VI) avec accompagnement des procédures de purification, les techniques électrochimiques ont été examinées par **Tousek, Helferich et Sharma** [41].

### II.3 Le fer et ses composés

Le fer est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (environ 5%). Dans l'air libre humide, les formes métalliques se corrodent pour former des hydroxycarbonates complexes appelés rouille. Dans la nature, le minerai de fer exploitable est principalement l'hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ , la goethite  $FeO(OH)$  et la limonite  $FeO(OH) \cdot nH_2O$ . Le fer peut exister sous forme élémentaire ( $Fe^0$ ), généralement sous forme de  $Fe(II)$  et  $Fe(III)$  en solution (selon les conditions de pH et d'Eh). Lorsque le degré d'oxydation du fer dépasse trois, le composé correspondant est appelé "ferrate". Le plus connu et le plus étudié est le ferrate (VI). Cependant, de nombreuses études ont également montré la présence de ferrate (IV) et même de ferrate (V). [42]

### II.2 Définition des ferrates

Un ion ferrate est un puissant agent oxydant dans toute la gamme des pH, il possède un potentiel d'oxydation ( $E^\circ Fe^{2+}O_4 / Fe^{3+} = 2,2 V$ ) plus élevé que celui de l'ozone, ( $E^\circ O_3 / O_2 = 2,07 V$ ), du peroxyde d'hydrogène, ( $E^\circ H_2O_2 / H_2O = 1,7 V$ ), du permanganate ( $E^\circ MnO_4^- / Mn^{2+} = 1,50 V$ ), et du chlore ( $E^\circ Cl_2 / Cl^- = 1,36 V$ ).

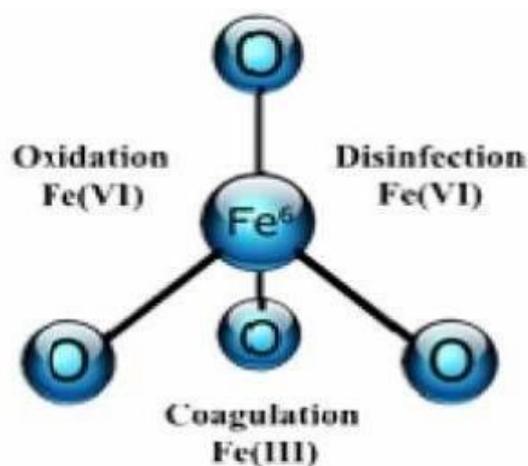


Figure II .1. Schéma d'un ion ferrate

Le fer est l'un des éléments les plus courants présents dans la nature, principalement sous forme de fer élémentaire Fe(0), avec les états d'oxydation +2 et +3, à savoir le ferreux (Fe<sup>II</sup>) et le ferrique (Fe<sup>III</sup>). Les minéraux des oxydes ferreux et ferriques sont la wuestite, l'hématite, la magnétite, la goethite, l'akagameite, etc. (tableau 1) [43].

**Tableau II .1** Oxydes de fer aux différents états d'oxydation

Composé	Nom	Sel
FeO	Oxyde ferreux	Wustite
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde ferrique	Hématite
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Tétraoxyde de trifer	Magnétite
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Oxyde ferrique monohydraté	Goethite
FeOOH	Oxyhydroxide ferrique	Akaganéite
FeO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Hypoferrite	Na <sub>2</sub> FeO <sub>2</sub>
FeO <sup>2-</sup>	Ferrite	NaFeO <sub>2</sub> , KFeO <sub>2</sub>
FeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ferrate(IV)	Na <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub>
FeO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Ferrate(IV)	Na <sub>4</sub> FeO <sub>4</sub>
FeO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ferrate(V)	K <sub>3</sub> FeO <sub>4</sub>
FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ferrate(VI)	Na <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>
FeO <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	Ferrate(VIII)	Na <sub>2</sub> FeO <sub>5</sub>

En addition des trois états d'oxydation stables du fer, à savoir 0, +2 et +3, l'environnement fortement oxydant a provoqué l'apparition d'états d'oxydation plus élevés du fer, à savoir +4, +5, +6, +8 ... etc. Ces états d'oxydation supérieurs du fer sont communément appelés ferrates. Parmi ces ferrates, l'état +6 est relativement stable et facile à synthétiser, d'où, au cours des dernières décennies, un intérêt accru et plusieurs recherches. Les études ont été menées en utilisant l'état +6 du fer. En outre, certaines études in situ ont été menées avec un état d'oxydation du fer de +4 et +5. La réactivité de l'état d'oxydation +5 et +4 du fer est relativement élevée par rapport à l'état +6 [44].

### II.3.1. Les ferrates (IV)

La littérature mentionne les composés au degré d'oxydation IV : métaferrate, orthoferritine et pentoxyde de phosphore. Sont présentés dans les tableaux 1,2,3

**Tableau II.2.** Composés des Métaferrates de degré d'oxydation IV

Les métaferrates	Les métaferrates (IV) alcalino-terreux	Les métaferrates (IV) alcalins
	<p><b>Moeser et Borck (1909)</b> furent les premiers à préparer des composés au-delà en <math>Fe_2O_3</math> et SrO ou BaO.</p>	<p>Il ya deux méthode de synthèse :</p> <p><u>à partie de FeIII</u> : <b>Moeser et Borck (1909)</b> ont oxydé un mélange de <math>Fe_2O_3</math> et de LiOH par le brome en milieux aqueux. La substance noire obtenue est instable et non analysable, il s'agit probablement de <math>Li_2FeO_3</math>.</p> <p><u>à partir de ferrates (VI)</u> : <math>Ag_2FeO_3</math> aurait été obtenu en traitant une solution de ferrate de potassium par le nitrate d'argent.</p>

**Tableau II.2.** Composés des orthoferrates de degré d'oxydation IV.

Les orthoferrates	Les orthoferrates (IV) alcalino-terreux	Les orthoferrates (IV) alcalins
	<p>Le rapport O/Fe = 4</p> <p>Deux méthodes de synthèse.</p> <p><u>à partir de FeIII :</u></p> <p>Un mélange de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Sr(OH)<sub>2</sub>, produit gris contenant 78 % de FeIV sous forme de Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>.</p> <p><u>à partir des métaferrates alcalino-terreux correspondants :</u></p> <p>En chauffant un mélange de BaFeO<sub>3</sub> et de Ba(OH)<sub>2</sub> à 800-900 °C, il est possible d'obtenir de Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> et Fe(OH)<sub>3</sub>.</p>	<p><b>Scholder et al. (1956-b)</b> montrent que par chauffage à 400-600 °C d'un mélange de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Na<sub>2</sub>O (Na/Fe = 4), serait du Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub>.</p> <p>Ceci expliquerait le fait que les solutions de ferrate (IV) présentent la même couleur violette caractéristique des solutions de ferrate (VI).</p>

**Tableau II.3.** Composés des pentaoxoferrates de degré d'oxydation IV.

Les pentaoxoferrates	Le rapport O/Fe est égal à 5 En chauffant $Ba_3 [Fe(OH)_6]_2 \cdot H_2O$ et $Ba(OH)_2$ Il serait obtenu $2Ba_3FeO_5$ , Ce composé, très sensible à l'humidité atmosphérique, serait transformé par l'eau en $BaFeO_4$ et $Fe(OH)_3$ .
----------------------	---

### II .3.2. Les ferrates (V)

$K_3FeO_4$  est le seul sel de fer (V) cité dans la littérature. **Wahl et coll. (1956)** La première synthèse a été réalisée en 1956 en chauffant un mélange de  $Fe_2O_3$  et de  $KOx$  dans de l'oxygène à (400-500) °C. Le composé obtenu n'est pas pur, il est contaminé par  $KFeO_2$  et  $KOx$  [45].

### II .3.3. Les ferrates (VI)

Les ferrates alcalins de potassium, césium et rubidium ont été obtenus à l'état pur cristallisé. Mais les autres ferrates ne sont connus qu'en solution ou bien ils ont été isolés des solutions à l'état solide avec une quantité importante d'impuretés. Les difficultés pour la préparation des ferrates alcalins (VI) purs et cristallisés proviennent essentiellement de leur instabilité.

Des ferrates de rubidium  $Rb_2FeO_4$  et de césium  $Cs_2FeO_4$  ont été synthétisés, mais le prix élevé de l'hydroxyde de rubidium et de l'hydroxyde de césium utilisé pour les préparer rend le développement industriel peu attractif. Quant au ferrate de lithium et de sodium, ils sont très solubles dans l'eau, et il est difficile de les obtenir sous forme solide [46].

Le ferrate (VI) a été décrit pour la première fois en 1702 (**Stahl, 1715**) comme un produit pourpre dans les solutions fortement alcalines. Les ferrates (VI) tels que les sels de potassium, de sodium, de baryum, de lithium, de césium, d'argent, et même un peu de sels d'ammonium tel que le tétraalkylammonium ont été décrits **par** Thompson et al. (1951) ; Delaude et Laszlo (1996) ; Malchus et Jansen (1998) ; Kulikov et al. (1999) [47].

L'insolubilité du ferrate de potassium dans les solutions saturées de KOH permet de le séparer des solutions aqueuses par précipitation.

## II.4 Propriétés des ferrates

### II.4.1 Propriété optique

#### II .4.1.1 Couleur

L'ion ferrate  $\text{FeO}_4^{2-}$  est violet très semblable aux l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ . Les divers ferrates connus ont des teintes variant du rouge bordeaux foncé au violet foncé, suivant les cations associés. Ils sont assez facilement reconnaissables et observé par leur couleur dans les solutions fortement alcalines.



Figure II.2. Couleurs des ferrates.

#### II .4.1.2 Spectres d'absorption dans le visible

Spectres d'absorption et de réductance. Un violet profond couleur apparaissant dans les solutions hautement alcalines contenant du fer lorsqu'il est traité avec des oxydants forts a été trouvé il y a des siècles (Stahl1715). Cette couleur caractéristique est due au dianion de ferrate(VI) tétraédrique,  $\text{FeO}_4^{2-}$ , avec un pic d'absorption à 505-510 nm, comme le montre la **figure 2**, et une extinction molaire de 1100-1300  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  à ces longueurs d'onde. Ce spectre rend ferrate(VI) très distincte des autres formes de fer dissous, et rend la un outil approprié pour l'identification et la quantification du ferrate (VI) lorsque des échantillons sont disponibles pour la dissolution. [48]

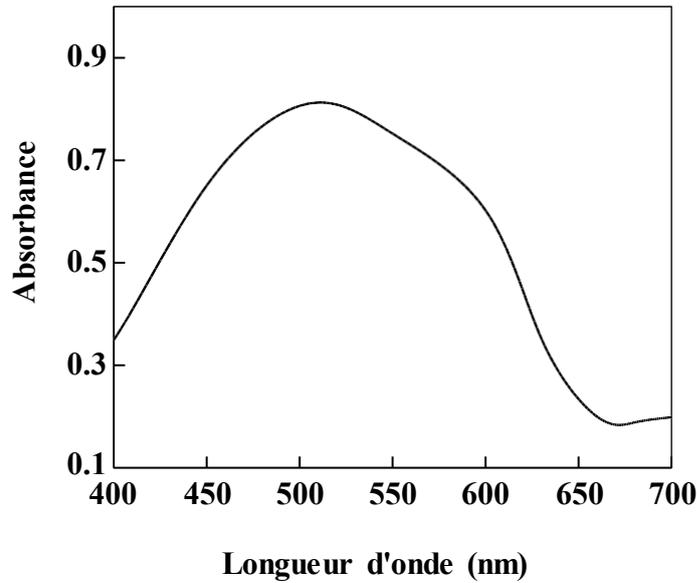


Figure II.3. Spectres d'absorption visibles de ferrate.

#### II.4.1.3 Spectre d'absorption dans l'infrarouge

L'ion ferrate  $\text{FeO}_4^{2-}$  a une structure tétraédrique, comme dans le cas du chromate, l'atome de fer hexavalent est au centre de gravité du tétraèdre. Par spectroscopie d'absorption infrarouge, le ferrate présente des bandes caractéristiques de molécules de type  $\text{XY}_4$ . Cette molécule tétraédrique a quatre modes de vibration comme indiqué ci-dessous figure (II.4) :

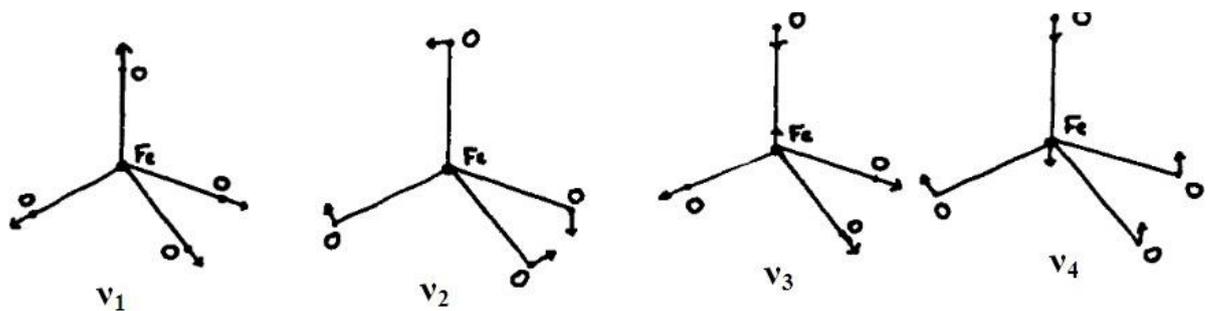


Figure II.4. Modes de vibration de la molécule de ferrate

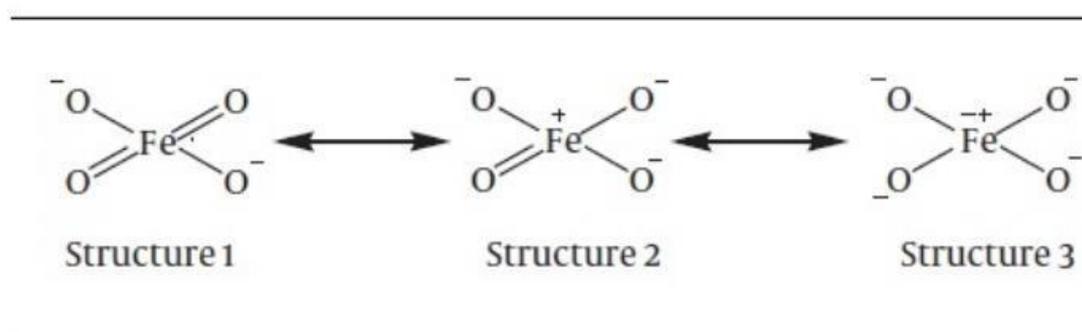
Ces quatre modes de vibration  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont tous actifs en diffusion Raman, alors que seuls  $\nu_3$  et  $\nu_4$  conduisent à une absorption infrarouge (modes de vibration liés à un changement de moment dipolaire).

Les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_4$  représentent des vibrations de valence, l'une  $\nu_1$  est simple, tandis que  $\nu_4$  est triplement dégénérée (puisque l'on peut envisager trois manières de faire vibrer un tétraèdre suivant ce mode). Les vibrations  $\nu_2$  et  $\nu_3$  correspondent à des déformations du tétraèdre :  $\nu_2$ , double dégénérée,  $\nu_3$ , triple dégénérée. En fait, ces considérations sont valables pour des molécules pouvant vibrer librement, en particulier ne faisant pas partie d'une structure cristalline, où elles sont gênées par des phénomènes de couplage plus ou moins marqués, mais dont il est difficile de séparer l'influence de celle des vibrations moléculaires proprement dites. Ces remarques seront sans doute mieux applicables à des solutions diluées. Les bandes caractéristiques des ferrates dans le domaine IR sont d'environ 300 et 800  $\text{cm}^{-1}$  [49].

## II .4. 2 Propriété physique

### II .4.2.1 Structure

Des études de spectroscopie aux rayons X sur des cristaux solides tels que  $\text{K}_2\text{FO}_4$  montrent que le ferrate (VI) est formé de quatre atomes d'oxygène, qui sont liés de manière covalente à l'atome de fer central avec un indice d'oxydation de +6. La structure tétraédrique du ferrate (VI) est décrite sur le site confirmé grâce à des études isotopiques de l'oxygène dans un solvant aqueux, on constate qu'il y a quatre atomes d'oxygène autour de l'atome de fer. D'autres études ont montré que les ions ferrate (VI) peuvent avoir trois structures hybrides de résonance avec des atomes d'oxygène. Les structures 2 et 3 sont considérées comme la structure principale [50].



**Figure II.5.** Trois structures hybrides de résonance de l'ion ferrate(VI) dans une solution aqueuse

## II.5 Pouvoir d'oxydation

Le **tableau II.5** montre les potentiels de réduction de plusieurs oxydants couramment utilisés dans les zones de traitement des eaux en solution aqueuse. Selon les rapports, le potentiel de réduction du Fe (VI) à concentration acide est de 2,20 V et le potentiel de réduction à pH alcalin est de 0,57 V. [51]

**Tableau II .5.** Potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés dans le traitement de l'eau

Oxidant	Reaction	E° (V)
Hydroxyl radical	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.80
	$\cdot\text{OH} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$	1.89
Ferrate	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20
	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0.70
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.08
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{OH}^-$	0.88
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.59
Hypochlorite	$\text{HClO}^- + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.48
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.84
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.39
Chlorine	$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
Dissolved oxygen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
Chlorine dioxide	$\text{ClO}_{2(\text{aq})} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{ClO}_2^-$	0.95

## II.6. Propriété chimique du ferrate (VI)

### II.6.1. Décomposition thermique

Le ferrate de potassium (VI) en poudre sèche est stable à température ambiante. Cependant, lorsqu'il est chauffé, il se décompose pour libérer de l'oxygène. Cette décomposition se produit très lentement, commençant à environ 50 ° C et se décomposant complètement à 300 ° C. La décomposition thermique est un processus complexe en plusieurs étapes. On peut supposer, à partir d'observations transitoires, que l'état d'oxydation inférieur du fer (comme Fe (+5) et Fe (+4)) se situe avant la formation du produit final. Produit.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne se forme pas. Ces formes intermédiaires auront également un pouvoir oxydant élevé.

TSAPIN espère altérer la stabilité thermique en présence de traces d'eau. On peut prévoir que l'effet catalytique du Fe (III) sur la décomposition du ferrate peut considérablement compliquer les résultats de l'analyse DSC et de l'analyse

thermogravimétrique. Ces résultats sont importants pour comprendre les données Viking et traiter les futurs échantillons de retour, car ils montrent que la «stérilisation» thermique du sol martien produira plusieurs produits contenant du fer en un seul processus. Cela dépend de manière imprévisible des autres composants du sol et peut également dépendre de la vitesse de chauffage [52].

## II.6.2 Stabilité

Le ferrate de potassium Fe (VI) a des propriétés telles qu'une stabilité élevée.

Selon **Tsapin**, les ferrates (VI) dans la phase liquide sont stables dans des solutions fortement alcalines  $\text{pH} > 10$ .

Dans le diagramme du  $E^\circ$ -pH, où  $E^\circ$  est le potentiel d'oxydation du système, ils sont représentés les zones de stabilité de différentes phases ferrifères (Figure II.8).

Lorsque les sels de ferrates se dissolvent dans l'eau, l'oxygène se dégage et l'hydroxyde ferrique précipite. Cela rend la solution de ferrate instable.



Les solutions de ferrates sont d'autant plus stables qu'elles sont plus diluées [53]

Le taux de décomposition des ferrates dépend fortement de leur concentration initiale des ferrates, du pH ainsi que de la température de la solution [54].

Ont étudié les facteurs qui affectent la stabilité des solutions de ferrates (VI). Ils ont constaté que la stabilité de solution de ferrate (VI) croît avec l'augmentation d'alcalinité et/ou le pH

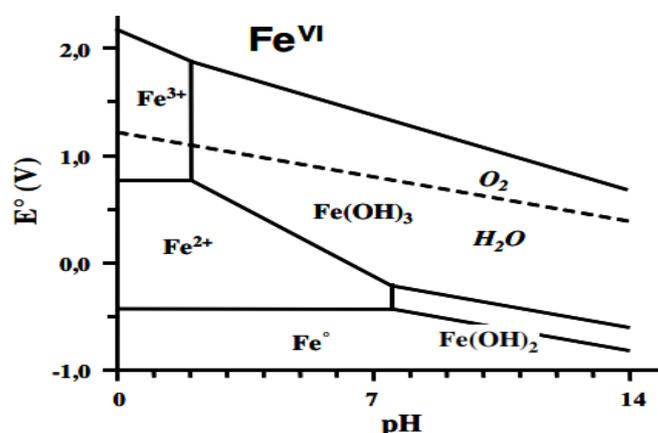


Figure II.6. Diagramme potentiel-pH du fer et de l'eau.

## II. 7. Méthode de caractérisation

### II .7.1 la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est une méthode quantitative pour la détermination du fer (VI) dans les composés ferreux. La forme des spectres est liée à la symétrie de la molécule ou du groupe  $\text{FeO}_4^{2-}$  (structure tétraédrique)

La littérature publiée a révélé qu'il y a deux les principales méthodes de caractérisation des sels de ferrate(VI) en pratique, l'une est la méthode de titrage volumétrique et l'autre la méthode de spectroscopie, et elles sont abordées , et ainsi d'autres méthodes comme suit [55].

### II .7.2. Méthode de titrage volumétrique

Une méthode plus appropriée pour déterminer le taux de ferrate (VI) la concentration est basée sur l'oxydation de un sel de chromite avec ferrate(VI) et le chromate obtenu est titré avec de l'étalon solution de sel ferreux en milieu acide, et de sodium Le sulfonate de diphénylamine est utilisé comme indicateur [56].



### II .7.3. Méthodes électrochimiques

Potentiomètre en 2011 (**Sharma et al**), une nouvelle méthode de titrage potentiométrique utilisant un Pt comme électrode indicatrice a été développé pour la détermination du ferrate(VI) dans la gamme de concentration sub-millimolaire en une solution fortement alcaline. Une électrode Ag/AgCl était la et le réactif de titrage utilisé était le chrome(III) solution d'hydroxyde. Cette méthode a éliminé l'erreur humaine associée à la détection des points terminaux et à une précision accrue des résultats en ce qui concerne le titrage colorimétrique [57].

### II .7.4. Méthode de spectroscopie (UV visible)

C'est la méthode de quantification du ferrate (VI) la plus utile et la plus robuste. La solution aqueuse d'ion ferrate présente une couleur rouge-violet caractéristique, qui correspond à la couleur visible et spectre d'absorption dans le proche infrarouge à environ 500 et 800 nm. D'autres chercheurs ont confirmé le spectre d'absorption du potassium à 505 nm dans l'étude. Parmi une série de méthodes

de spectroscopie d'émission/de luminescence pour la caractérisation du ferrate (VI), l'infrarouge (IR) la spectroscopie a attiré plus d'attention qu'elle ne peut l'être utilisé pour déterminer le ferrate de potassium de manière quantitative ou qualitative. La figure 2 montre deux ferrates des pics IR spécifiques à des nombres d'ondes de 324 et 800  $\text{cm}^{-1}$  [58].

### II.7.5. FTIR (La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pourrait être appliquée à la détermination des concentrations de Fe(VI) Cette norme doit être préparée sous la forme d'un granulé de KBr avec les éléments suivants caractéristiques, il ne réagit pas avec le Fe(VI) et il a un spectre IR distinct qui ne chevauche pas les bandes d'absorption du Fe(VI). L'ajout de  $\text{BaSO}_4$  comme norme pour l'analyse du Fe(VI) dans le  $\text{BaFeO}_4$  a été trouvée l'absorption de  $\text{BaFeO}_4$  à  $780 \text{ cm}^{-1}$ , par rapport à la à  $1079 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{BaSO}_4$ , a connu une croissance linéaire avec la concentration de  $\text{BaFeO}_4$ . La linéarité a permis de quantifier la concentration de  $\text{BaFeO}_4$ .

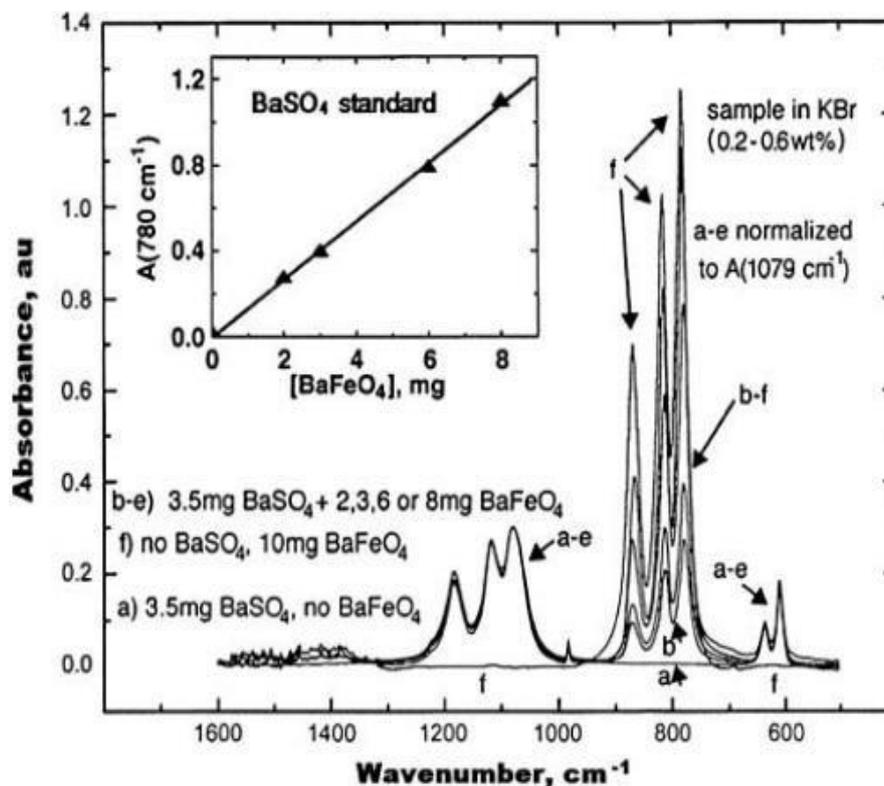


Figure II.7. Analyse FTIR de  $\text{BaFeO}_4$  en utilisant un standard  $\text{BaSO}_4$

## II.7.6. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (XRD)

La composition du matériau, l'atome interne ou la structure moléculaire, et ont été étudiées par diffraction des rayons X sur poudre, Ces échantillons solides ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre. Les balayages ont été effectués dans le choix  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $90^\circ$  avec un intervalle de  $0,02^\circ$ .

## II.7.7 Spectroscopie Mössbauer

Cette méthode permettait de déterminer l'oxydation des états de fer, au choix entre +2 et +6, dans un mélange de composés. Le spectre de Mössbauer détermine les paramètres, y compris le déplacement des isomères, qui varie en fonction de la figure 4 présente les spectres d'échantillons de  $K_2FeO_4$  fraîchement préparés et vieillis. Le site de spectre supérieur représente un échantillon qui a été stocké pour 14 mois dans un conteneur fermé, mais pas bien scellé, à Ce spectre montre que le Fe(VI) a été partiellement réduite à des doublets de Fe(III). Les spectres pourraient être facilement analysés à l'aide d'un programme d'appareillage disponible dans le commerce pour déterminer le pourcentage de Fe (VI) dans l'échantillon.

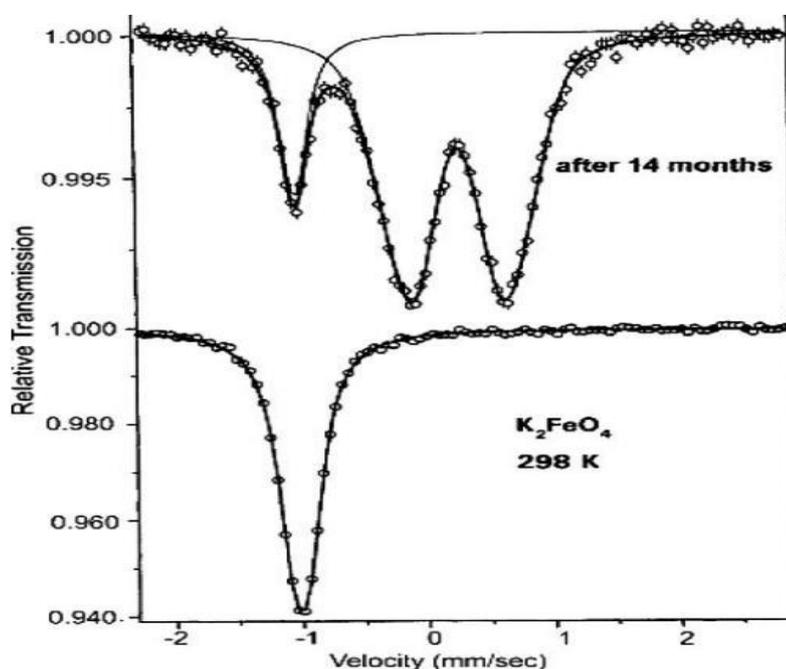


Figure II .8. Spectres Mössbauer à température ambiante.

### **II.7.8 Méthode colorimétrique directe**

Le Fe (VI) solide est stable lorsqu'il est dissous dans une solution alcaline.

À un pH de 10, le Fe (VI) présente un pic d'absorption à 510 nm et un épaulement compris entre 275 et 320 nm [43]. L'absorptivité molaire ( $\epsilon_{510\text{nm}}$ ) du Fe(VI) en solution est égale à  $1150 \pm 25 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , qui peut être utilisé pour la détermination quantitative du Fe(VI). Cette méthode avait été utilisée pour aider les études cinétiques et mécanistiques sur les réactions des Fe(VI) avec des substrats. Toutefois, cette méthode a une limite car plusieurs sels de Fe(VI) comme le  $\text{BaFeO}_4$  ont une faible solubilité dans les solutions aqueuses. En outre, le Fe(VI) dissous les sels en solution aqueuse ont tendance à se décomposer pour donner des oxydes de Fe(III) colloïdaux, qui interfèrent avec les mesures spectrales. Ce problème pourrait être minimisé en préparant des solutions de Fe(VI) dans un tampon de phosphate, qui forme des complexes solubles avec le Fe(III) [59].

### **II.8 Méthode de préparation des ferrates**

En général, il existe trois méthodes de préparation du ferrate(VI), à savoir :

- l'oxydation par voie sèche, par chauffage/fusion de divers minéraux contenant de l'oxyde de fer dans des conditions de fort flux alcalin et d'oxygène,
- une méthode électrochimique, par oxydation anodique utilisant le fer ou un alliage comme anode et NaOH ou KOH comme électrolyte
- l'oxydation humide, par oxydation d'un sel de Fe(III) dans des conditions fortement alcalines et en utilisant l'hypochlorite ou le chlore comme oxydant.

#### **II.8.1 Méthode de synthèse des ferrates par voie humide**

La méthode chimique humide comprend l'oxydation de l'ion ferrique par une solution d'hypochlorite de sodium (de préférence de grande pureté, c'est-à-dire supérieure à 12 %) en présence d'hydroxyde de sodium qui peut donner le ferrate de sodium (VI), suivie d'une recristallisation avec de l'hydroxyde de potassium qui donne le ferrate de potassium (VI). En milieu fortement alcalin.

La méthode par voie humide, considérée comme la plus pratique, reste cependant très coûteuse [60].

### II.8.2 Méthode de synthèse des ferrates par voie électrochimique

Le ferrate a été préparé électrochimiquement pour la première fois en 1841 par oxydation anodique d'une électrode de fer dans des solutions fortement alcalines, comme cela a été démontré ailleurs. Le principe de base de la production de ferrate(VI) par la méthode électrochimique était la dissolution de l'anode de fer dans le processus d'électrolyse ayant une solution électrolytique fortement alcaline. Ainsi, la préparation du ferrate consiste en une anode de fer sacrificielle dans une cellule d'électrolyse contenant des solutions fortement alcalines de NaOH ou de KOH ayant un courant électrique servant à oxyder le fer dissous en ferrate(VI) (Figure 1) [61]. Les réactions anodiques et cathodiques possibles sont

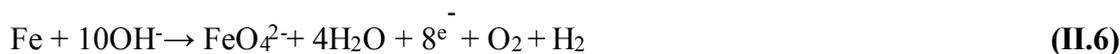
Réactions à l'anode :

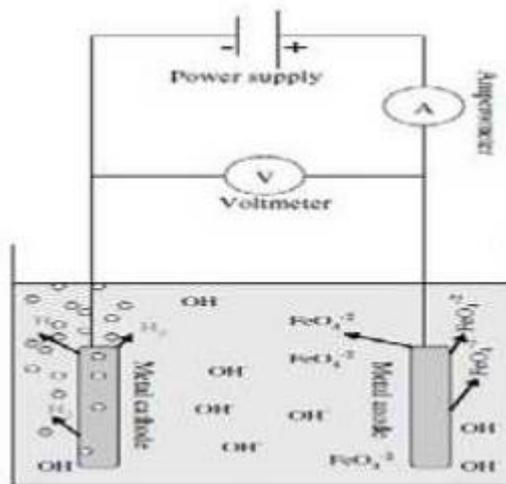


Réaction à la cathode :



Réaction totale :





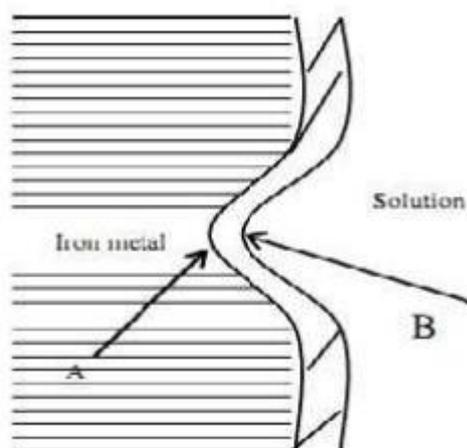
**Figure II.9.** Montage d'une cellule électrochimique de production des ferrates.

Quelques étapes Ils peuvent être

Décrit comme suit :

1. La formation d'espèces intermédiaires.
2. La formation du ferrate.
3. La formation d'une couche de passivation qui empêche la production de ferrates.

**Shao et al.** [62] suggèrent que les réactions intermédiaires qui se déroulent avant la production des ferrates, sont décrites par les réactions (5) et (6). A ce stade, une couche d'oxyde de Fe(III) se forme à la surface de l'anode, correspondant au (point A) figure I.6, c'est le résultat des deux réactions suivantes :  $\text{Fe (0)} \rightarrow \text{Fe (II)} + 2e^-$  (5)  $\text{Fe (II)} \rightarrow \text{Fe (III)} + e^-$  (6) Les charges pourraient migrer de cette couche de passivation, mais peuvent rencontrer une résistance. La dissolution électrochimique peut avoir tendance à se produire sur certains sites actifs, au niveau où la couche d'oxyde est plus mince, puis les sites actifs, se développent en micro trous (point B), comme nous pouvons voir dans la figure 6. Au niveau de point B, les réactions pouvant avoir lieu sont données par les équations (7) et (8).



**Figure II.10.** La couche intermédiaire Fe (III) qui se forme à travers le processus de formation des ferrates

Malgré les inconvénients posés de méthode électrochimique par l'emploi de solvants toxiques, un tel mode de synthèse est difficilement applicable industriellement. En effet, il est fastidieux à mettre en œuvre et conduit à de faible rendement. C'est pourquoi, une nouvelle méthode de synthèse originales de ferrates(VI) alcalino-terreux a été mise en point par le laboratoire selon) le brevet international W091/07352).

### II.8.3 Méthode de synthèse des ferrates par voie sèche

L'avantage de cette méthode est d'éviter la réaction entre le ferrate et l'eau.

L'oxydation sèche est une ancienne méthode de préparation du ferrate, et comme le processus de synthèse peut provoquer une explosion à des températures élevées, il est considéré comme dangereux et difficile.

Lorsque le ferrate de potassium ou de sodium (VI) a été préparée soit par d'un mélange de calcination et le peroxyde de potassium à 350-3701°C, ou par l'oxydation de l'oxyde de fer par le peroxyde de sodium à une température de 3701°C, dans les conditions d'un flux continu d'oxygène sec (exemple de dioxyde de carbone). Le produit résultant a été considéré comme contenant du  $\text{FeO}_5^{4-}$  anions, qui a été instantanément hydrolysés pour former un ion tétraédrique  $\text{FeO}^{2-}_4$  lorsqu'ils se sont

dissous dans l'eau, qui se traduit par une solution rouge-violet.

Ce procédé de préparation des ferrates a surtout attiré l'attention comme technologie verte dans le but de recycler divers composés résiduels du fer [63]

De plus, chacune de ces réactions peut être utilisée pour obtenir des rendements élevés en ferrate (VI) sans utiliser de longues procédures de production de ferrate humide. Malgré les avantages, il faut mentionner qu'en raison de la faible stabilité thermique du ferrate basique, la synthèse par voie sèche à une température supérieure ou égale à 500 °C semble convaincante.

De plus, la nature explosive du milieu réactionnel rend le processus de synthèse à haute température dangereux [64].

### II.8.3.1 Synthèses de ferrates de potassium

**Wahl et al. (1956)** préparent le ferrate de potassium Le ferrate de potassium est préparé en chauffant un mélange de  $Fe_2O_3$  et de KOH dans l'air ou sous un courant d'oxygène. ( $1/2 < x < 1$ ) est partiellement formé et provoque une oxydation. La température et le rapport (K / Fe) jouent un rôle important. Sous oxygène à 450 °C, pour différentes valeurs de ce rapport, les composés suivants se forment :

**Tableau II.6** Rapports des ferrates

K/Fe = 1	Ferrite	K vert
K/Fe = 2	Ferrate	K
K/Fe = 3	Ferrate (V)	noir

Utilise un mélange particulière contenant un réactif de nitrate ou nitrite alcalin et d'oxyde de fer pour produire des ferrates alcalins (IV) et (VI). Le mélange de réactifs est chauffé entre (780 et 1100) °C dans une atmosphère déficiente en oxygène pendant 5 à 180 minutes pour produire au moins le ferrate (IV) et (VI). Le rapport molaire du nitrate ou du nitrite au composé de fer est d'environ 4 à 8.

**Thompson, 1985-b** a inventé une autre méthode sèche pour préparer les ferrates. Selon le brevet, les ferrates des métaux alcalins (IV) et (VI) est produit par les méthodes suivantes :

1. La réaction de l'oxyde de fer avec un oxyde ou un peroxyde de métaux alcalins sous haute température et atmosphère d'oxygène.
2. La réaction du fer avec un peroxyde alcalin dans une atmosphère d'oxygène à haute température.

Les composés de métaux alcalins utilisés dans les deux réactions de production de ferrates sont ceux du potassium. Le rapport molaire de l'oxyde de fer au composé alcalin utilisé dans la réaction (1) est d'environ 1/8, tandis que pour la réaction (2), il est de 1 / 2,5. Dans les deux cas, les réactifs solides sont broyés et mélangés dans un rapport adapté à la réaction souhaitée en étapes simultanées ou séquentielles. Le produit obtenu par la réaction est un solide noir, qui contient un sel de métal alcalin d'acide ferrique (IV) et d'autres produits, y compris un sel de métal alcalin d'acide ferrique (VI). Il a un rendement élevé et est soluble dans l'eau pour produire l'ion ferrique  $\text{FeO}_4^{2-}$ . [65]

### **II.8.3.2 Synthèses du sulfato-ferrate de potassium**

La synthèse est basée sur l'idée que l'on peut stabiliser le groupe  $\text{FeO}^{2-}_4$

En remplaçant une partie des atomes de fer par des cations avec une structure électronique de gaz rare.

De plus, comme  $K_2X O_4$  est un isomorphisme de  $K_2FeO_4$ , il est plus facile d'insérer des cations étrangers dans le réseau cristallin de type  $K_2FeO_4$  d'entité est  $K_2(\text{Fe.X})_4$ .

#### **II.8.3.2.1 Procédés utilisant l'hypochlorite de calcium comme oxydant**

Le procédé est basé sur l'oxydation chimique sèche de sels ferreux ou de fer en milieu alcalin fort à température ambiante, et la migration des ions est assurée par l'eau constitutive de divers réactifs.

Le mélange poudreux composé de sel ferreux ou de fer, d'oxydant de type hypohalite et d'alcali fort (eau de soude ou potasse) est introduit dans le réacteur rotatif, et le ferrate obtenu directement sous forme cristalline est situé à la surface de

la pastille basique.

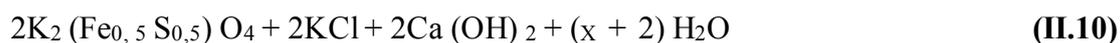
Neveux (1993) a développé une méthode de synthèse original qui a abouti à la formation de sulfato-ferrate de potassium  $K_2(Fe, S)O_4$ , qui est stable dans le temps. La réaction est effectuée à température ambiante et consiste à mélanger trois réactifs solides :

- Le sulfate ferreux heptahydraté  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  comme sel de fer de départ.
- L'hypochlorite de calcium  $Ca(ClO)_2$  comme oxydant,
- La potasse KOH comme base.

L'équation de réaction est :



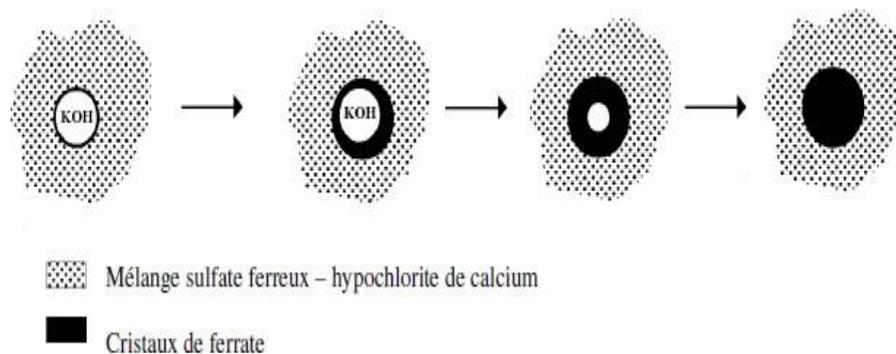
↓



En fonction de la réaction solide-solide entre les différents réactifs, le processus de synthèse prend une à deux heures.

Lorsque le mélange de sulfate ferreux et d'hypochlorite de calcium entre en contact avec la surface des particules d'engrais potassiques, des cristaux de ferrate se forment en permettant aux ions de migrer du mélange réactionnel à travers les particules de KOH (15%) et l'eau d'hydratation du sulfate ferreux alors que les cristaux continuent à entourer le noyau formé par chaque particule.

La réaction se poursuit jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de potasse au centre du culot. Les particules récupérées après tamisage et séchage sont creuses et violettes. La figure montre l'évolution des particules au cours de la réaction [66].



**Figure II.11.** Évolution des pastilles de potasse au cours de la réaction.

**Le brevet de Kneip *et al.* (2005) de Young et Thompson** améliore le procédé de synthèse de sulfato-ferrate de métaux alcalins du **brevet français d'Evrard *et al.* (1999)**.

Le procédé de préparation du ferrate de métal alcalin comprend les étapes suivantes :

1. Préparer un mélange réactionnel contenant au moins un sel de fer, un hypochlorite de métal alcalin ou alcalino-terreux et un hydroxyde de métal alcalin,
2. Chauffez le mélange préparé entre 45 et 75 ° C.
3. Récupération du ferrate de métal alcalin formé à l'étape 2.

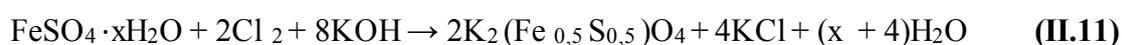
L'étape (2) permet de vérifier l'humidité du milieu réactionnel. De plus, elle évite une étape de déshydratation plus longue, qui fait partie de la méthode décrite dans le brevet français (**Evrard *et al.*, 1999**) [67].

#### **II.8.3.2 Procédée utilisant le chlore comme oxydant**

Toutefois ce procédé, qui fait appel à un oxydant chloré solide, en l'occurrence  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , est de mise en œuvre très onéreuse Le principal objectif de la présente invention est de remplacer  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  par un autre oxydant moins coûteux Conformément à l'invention, ce résultat est obtenu avec un procédé de synthèse par voie solide des ferrâtes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, caractérisé par le fait que l'oxydant est du chlore gazeux [68].

L'hypochlorite de calcium a été remplacé par le chlore en raison de ce que le chlore par son faible coût améliore la rentabilité économique de la synthèse.

Plus précisément, la synthèse des ferrâtes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, selon le procédé proposé, consiste à une mise en contact de trois substances à la fois à savoir deux phases solides, respectivement un sel de fer et un hydroxyde des métaux alcalins ou alcalino-terreux, et une phase gazeuse, en l'occurrence du chlore. La réaction de synthèse peut être écrite comme suit :



La synthèse est conduite à température ambiante et sa réaction globale est exothermique, son produit contient environ 60 % de fer hexavalent [69]

### II.8.3.3 Synthèse du ferrate de sodium

Wallace et **Fleck (1921)** observent qu'après chauffage de cinq grammes d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 550 °C, pendant quatre heures, dans un creuset couvert en fonte, il se forme une suspension aqueuse avec un précipité de couleur pourpre qui se transforme au cours de temps (ou après ajout d'eau) en hydroxyde ferrique ; selon eux le précipité pourpre correspond probablement au ferrate de sodium.

**D'Ans et Löffler (1930)** montrent qu'après chauffage à 900 °C du mélange résultant de la réaction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec du NaOH se forment le ferrite de sodium  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  et le ferrate de sodium  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  [69].

#### Avantage concurrentiels

- Procédé compétitif et propre
- Préparation des ferrates en lit fluidisé, solution phénoménologique et technique du procédé industriel à grande échelle
- Rendement plus élevé que par voie humide
- Coûts d'investissement et de production plus faibles
- Ferrates stabilisés et donc plus facilement transportables

## **II.9 Un nouveau procédé pour la synthèse du sel de ferrate(VI) de potassium a été développé à l'Université de Nancy, en France, dans le cadre d'un projet de la CEE qui a débuté en 2001**

Les matières premières utilisées sur place sont le sulfate ferreux, l'hydroxyde de potassium et l'hypochlorite de calcium (ou chlore). Dans ce processus, un mélange de trois solides est placé dans un mélangeur, où le sel de ferrate de potassium (VI) est stabilisé.

Un autre objectif du plan est de développer une méthode de synthèse du ferrate de sodium solide (VI), qui a un coût de production plus faible en raison des coûts de matière plus faibles nécessaires à sa préparation: utilisez de la soude caustique au lieu de l'hydroxyde de potassium et de l'hydroxyde de sodium.

L'hypochlorite de sodium (ou chlore gazeux) remplace l'hypochlorite de calcium. Le but ultime est de développer une meilleure technologie, qui peut être moins chère et plus facile à mettre en œuvre.

Le résultat de ce travail a été breveté. Quatre thèses de doctorat (6) ont étudié en profondeur ce processus, y compris les propriétés et la stabilité des produits ferrates, les méthodes d'identification et leurs applications potentielles. Un nouveau produit a produit un dérivé solide du fer (VI), le ferrate de potassium (VI).

Le procédé utilise du sulfate ferreux, de l'hydroxyde de potassium et de l'hypochlorite ou du chlore comme matières premières. Le ferrate de potassium (VI) est stabilisé avec du sulfate et le sous-produit est un sel de fer (III) non toxique, qui est utilisé comme coagulant dans le traitement de l'eau

Le travail consiste à concevoir un nouveau procédé à sec qui utilise du sulfate ferreux (un dans la métallurgie et les processus de production de dioxyde de titane) comme matière première.

Le procédé consistait à mélanger un ensemble de poudres dans un réacteur rotatif dans la salle température (figure 12). Une poudre de mélange contenait un sel de fer (par exemple, une poudre de sulfate ferreux), un alcali fort (pastilles d'hydroxyde de potassium), et un oxydant dans la forme solide (poudre d'hypochlorite de calcium).

La réaction a commencé à la chambre température et a utilisé une petite quantité d'eau, qui provenait des réactifs.

La cristallisation du ferrate de potassium (VI) a commencé à la surface de l'hydroxyde de potassium et a progressé jusqu'au cœur de ces granulés. La couleur du potassium l'hydroxyde est passé du blanc au violet profond et la progression de l'oxydation a été contrôlée par la spectroscopie Mössbauer.

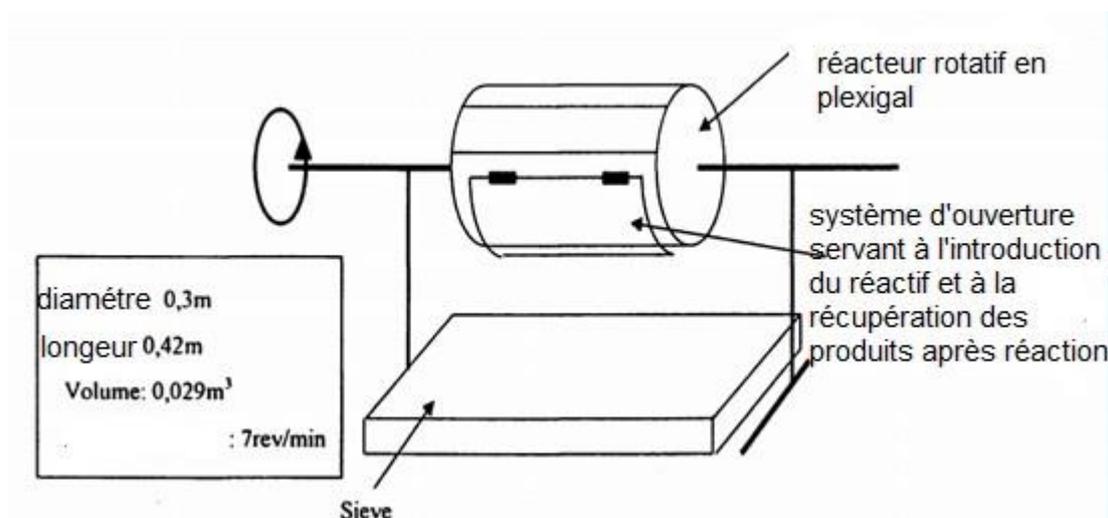


Figure II.12. Procédé d'un mélangeur.

### II.9.1 Objectifs du dernier plan CEE

Un consortium de huit universités et partenaires industriels a achevé un nouveau projet CEE :

1. Produire une grande quantité de ferrate de potassium pour la recherche d'application, l'usine pilote utilise la technologie de mélange de poudre susmentionnée.
2. Développer une nouvelle technologie à lit fluidisé, qui devrait être plus facile, plus sûre et plus performante que la technologie existante.
3. Utilisez des matières premières moins chères (comme la soude caustique, le chlore ou l'hypochlorite) pour développer le processus.
4. Recherche approfondie sur l'application de l'eau potable dans le traitement des eaux usées municipales, le traitement des eaux usées industrielles et d'autres domaines où des oxydants forts peuvent être utilisés.
5. Recueillir des données pertinentes sur les produits chimiques ou les systèmes alternatifs réellement utilisés dans le traitement de l'eau. [70].

## II.10 Comparaison des méthodes de production de ferrate (VI)

Ferrate de sodium ( $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ) et ferrate de potassium ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ) sont des fers hexavalents utilisés dans le traitement de l'eau et des eaux usées. Le ferrate de sodium porte différent par rapport aux autres fers hexavalents.

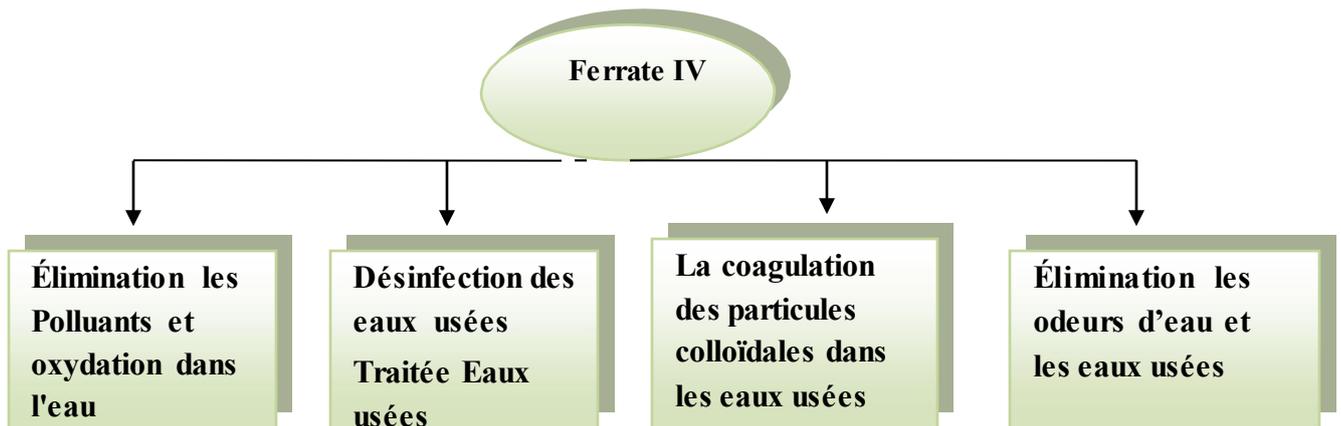
**Tableau II.7.** Comparaison des méthodes de production de ferrate(VI)

( $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ )	( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ )
<ul style="list-style-type: none"><li>• la capacité de rester en solution dans un environnement saturé par l'hydroxyde de sodium.</li><li>• nécessaire pour obtenir une poudre sèche.</li><li>• l'obtention d'une poudre sèche de ferrate de sodium soit très difficile en raison des problèmes mentionnés dans les sections précédentes.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• l'insolubilité dans l'eau dans un environnement saturé en potassium l'hydroxyde (KOH) permet une séquestration et une isolation faciles de l'eau.</li><li>• produire et stocker pendant de longues périodes qui pourrait ensuite être utilisé à grande échelle dans les l'industrie du traitement des eaux usées.</li></ul>

## II .11. Domaine des utilisations des ferrates

Les applications de Ferrate (VI) en général se situent dans différents domaines de recherche, à savoir l'assainissement de l'environnement (c'est-à-dire oxydant, coagulant, désinfectant, antifouling oxydant, etc.) matériau de cathode pour les piles (c.-à-d. pile au super fer) ; oxydant de synthèse vert (c.-à-d. synthèse organique sélective) ; et source de fer hypervalent (c.-à-d. plusieurs recherches biochimiques visant à utiliser un oxydant plus puissant) [71].

Toutes les applications des ferrates (VI) sont présentées dans la **figure 13**



**Figure II .13.** Diverses applications des ferrates (VI) dans la technologie du traitement de l'eau et des eaux usées

Tous les avantages et inconvénients de l'utilisation du ferrate(VI) comme oxydant, et désinfectant et coagulant sont présentés dans les tableaux 5 et 6.

**Tableau II.8.** Avantages et inconvénients de l'utilisation de différents oxydants et désinfectants actuels

Oxydants et Désinfectants	Avantages	Inconvénients
<b>Chlorine (Cl<sub>2</sub>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible coût.</li> <li>• la possibilité de le stockage à long terme du chlore en bouteilles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La possibilité de produisant de dangereux des sous-produits tels que trois halométhane.</li> <li>• la toxicité pour l'eau et le traitement des eaux usées.</li> <li>• le personnel des usines, et la nécessité de traité au déchlorate eaux usées avant en libérant dans l'environnement.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacité élevée et la vitesse élevée de</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilité des quelques kystes</li> </ul>

<p><b>Ozone (O<sub>3</sub>)</b></p>	<p>l'oxydation et la désinfection.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• la conversion de l'ozone en l'oxygène après processus de désinfection</li> <li>• non toxique sous-produits</li> <li>• capacité d'odeur et de goût l'enlèvement.</li> </ul>	<p>restants<sup>3</sup> et les virus après processus de désinfection</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• l'oxydation par l'ozone exige des l'équipement</li> <li>• le prix élevé de l'ozone production</li> <li>• production de solides les sous-produits</li> <li>• la corrosion dans l'équipement d'eau et les eaux usées traitement</li> </ul>
<p><b>Ferrate(VI) (FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacité excessive de l'oxydation et la désinfection</li> <li>• des sous-produits non toxiques</li> <li>• la capacité des colloïdes la coagulation des particules</li> <li>• la capacité de coagulation, oxydation et la désinfection simultanément</li> <li>• nécessitant une plus petite le traitement des eaux usées plante</li> <li>• faible le coût de la demande</li> <li>• la capacité des</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible taux de ferrate(VI) le taux de production</li> <li>• le manque de stabilité pour le stockage à long terme</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• métallique et inorganique</li> <li>• l'enlèvement.</li> </ul>	
--	--	--

**Tableau II.9.** Avantages et inconvénients de l'utilisation de différents coagulants actuels.

<b>Coagulants</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Fe(III)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible résidu après processus de coagulation haute efficacité pour les colloïdes</li> <li>• l'élimination des particules</li> <li>• efficace pour des pH de 4 à 6 et 6,8 à 9,2</li> <li>• faible coût.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produire des produits non solubles solides dans l'eau</li> <li>• généralement pour obtenir de meilleurs la performance doit ajouter les composés alcalins.</li> </ul>
<b>Al<sup>3+</sup></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contrôle aisé du processus de coagulation.</li> <li>• faible la production de boues</li> <li>• efficace pour les pH compris entre 6,5 et 7,5 (pH neutre).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produire des produits non solubles solides dans l'eau</li> <li>• faible choix du pH à atteindre la plus haute performance.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sous-produits non toxiques,</li> <li>• Capacité de coagulation,</li> <li>• l'oxydation et la désinfection</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible taux de ferrate(VI) taux de production</li> <li>• l'absence de stabilité à long terme stockage.</li> </ul>

<b>Ferrate VI</b>	simultanément <ul style="list-style-type: none"> <li>• nécessitant les petites eaux usées de traitement</li> <li>• faible le coût de la demande</li> <li>• la capacité des métaux lourds et l'élimination inorganique.</li> </ul>	
-------------------	---	--

#### II.4.1. Ferrate (VI) Un produit chimique vert

Le procédé ferrate (VI) ne contient absolument pas de sous-produits toxiques. Par conséquent, l'ensemble du traitement est appelé «traitement vert» et le ferrate (VI) est appelé «produit chimique vert». En raison de ses caractéristiques multifonctionnelles uniques et de sa nature plus verte, il est conçu comme l'un des produits chimiques de la prochaine génération et peut être largement utilisé dans l'assainissement des environnements aquatiques à l'avenir.

De plus, le ferrate(VI) est un nouveau désinfectant et coagulant pour le traitement de l'eau, il peut répondre aux normes strictes de l'eau maintenues par les différents des organismes de régulation.

Avec les produits chimiques actuellement utilisés tels que le chlore libre, les chloramines et l'ozone pourrait être remplacé par le ferrate(VI). (De plus, contrairement à l'ozone, le ferrate(VI) ne réagit pas avec l'ion bromure. Cela empêche finalement la formation de bromate cancérigène dans le traitement de l'eau contenant du bromure. [72].

#### II.4.2. Oxydation

En milieu acide (pH inférieur à 2), le ferrate (VI) est plus forte que tout autre oxydant, y compris l'ozone .Cependant, il ne signifie pas que le ferrate(VI) n'a pas la capacité de produire des l'oxydation des composés à des niveaux de pH plus élevés. Bien que, dans les conditions neutres ou semi-alcalines ferrate(VI) n'est pas meilleur que l'ozone ou le chlore pour oxyder les polluants ou désinfecter l'eau et des eaux

usées, il a la capacité d'éliminer une grande partie des polluants ou des microorganismes. [73]

Diverses études démontrent la capacité de Ferrate (VI) à éliminer certains polluants dans l'eau et les eaux usées. On sait que le ferrate (VI) est capable d'éliminer un large choix de composés organiques et inorganiques. [74]

A indiqué que l'oxydation par le ferrate (VI) est une méthode appropriée pour éliminer les composés carboxyliques des eaux usées des industries chimiques. D'autres études ont montré que les acides aminés, le phénol et les 1,2-diols peuvent être éliminés par le ferrate (VI) [75]

Le pourcentage d'oxydation de ces composés dépend de la dose de ferrate(VI), Ainsi, un excès de ferrate accroît l'efficacité de l'abattement des concentrations organiques. Dans plusieurs études, les pourcentages maximaux d'oxydation par des ferrates ont été atteints lorsque les rapports molaires des ferrates sur les impuretés organiques étaient de 3 à 5. [76]

#### **II.4.3. Désinfection**

La désinfection qu'on ajoute à l'eau potable pour réduire ou éliminer la présence de microorganismes, tels les bactéries et virus, et à contrôler les précurseurs d'odeur

Les données scientifiques montrent que les avantages de la chloration de l'eau potable (réduction des maladies) surpassent les risques sanitaires que peuvent poser les THM et autres sous-produits. Bien qu'il existe d'autres désinfectants, les spécialistes continuent de privilégier le chlore [77].

#### **II.4.4. Coagulation**

Il en résulte une réduction des frais d'exploitation consommés pour l'élimination de la sédimentation, ce qui peut être considéré comme l'un des avantages de l'utilisation du ferrate de potassium comme coagulant. Un autre avantage est la déstabilisation des particules colloïdales en moins d'une minute alors que les particules ferriques et ferreuses il faut environ 30 minutes aux sels pour obtenir le même résultat.

D'autres études ont également démontré la capacité du ferrate de potassium à éliminer les substances radioactives des eaux usées.

#### **II.4.5. Élimination des odeurs par le ferrate (VI)**

Composés malodorants tels que le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), les mercaptans, l'ammoniac, etc. sont formés lors d'activités microbiennes en condition anaérobie dans la collecte et le traitement des eaux usées systèmes. Parmi les différents composés malodorants, l'hydrogène Le sulfure est le plus important, notamment en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine à court et à long terme [78].

#### **II.4.6 Oxydant dans les traitements des boues**

Le traitement au ferrate permet de réduire le dégagement d'odeurs désagréables des boues. Celui-ci peut, en effet, oxyder les composés soufrés et ammonies. La qualité des boues traités par du ferrate et aussi améliorée par l'inactivation des microbes pathogènes, la réduction de leur volume et leur plus facile déshydratation. Avec sa puissance d'oxydation, le ferrate peut réduire les composés organiques dangereux dernièrement identifiés comme disperseurs d'endocrine [79].

#### **II 4.7. Oxydant dans la dégradation des tensioactifs**

Les agents tensioactifs, appelés aussi surfactants sont des composés organiques dotés d'un groupe hydrophobe et d'un groupe hydrophile. Les tensioactifs sont contenus dans les produits pharmaceutiques, la nourriture, les textiles, les cosmétiques et les détergents. Les tensioactifs ne sont pas directement toxiques, mais ils altèrent l'arrangement des particules en suspension et la dissolution de l'oxygène atmosphérique dans les eaux naturelles. Le ferrate peut être utilisé pour oxyder les tensioactifs cationiques en produits non toxiques [80].

## CHAPITRE III

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'APPLICATION DES FERRATES DANS LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES

Les ferrates utilisés dans le traitement des eaux usées comme un moyen unique, ou combiné avec un autre procédé de traitement.

QUELQUES TRAVEAUX DE RECHERCHES :

Le ferrate utilisé dans le traitement des eaux usées comme un moyen unique, ou combiné avec un autre procédé de traitement.

QUELQUE TRAVEAUX DE RECHERCHES :

#### **1. Elimination du sulfure d'hydrogène et des composés organiques dans les eaux usées municipales à l'aide de ferrate (VI) et de rayonnement ultraviolet.**

Les réacteurs anaérobies font partie des systèmes de traitement des eaux usées les plus importants qui sont capables d'éliminer les composés organiques récalcitrants. Les réacteurs anaérobies présentent de nombreux avantages par rapport aux réacteurs aérobies, tels qu'une efficacité élevée d'élimination des polluants, une faible consommation d'énergie et une production de boues moindre. Par conséquent, les réacteurs anaérobies sont utilisés pour une grande variété d'eaux usées industrielles.

**Talaiekhosani et al.** ont rapporté que dans la méthode d'électrolyse, la quantité la plus élevée de production de ferrate (VI) était observée lorsque la solution d'hydroxyde de sodium 14M était utilisée. Les problèmes liés à la corrosion se sont avérés importants dans les tuyaux en béton et leur étude vise à évaluer l'efficacité de l'utilisation des ferrates(VI) et les méthodes UV dans l'élimination du sulfure d'hydrogène méthode d'électrolyse.

Les conditions optimales pour obtenir la meilleure élimination de l'hydrogène sulfuré et de la DCO sont un pH inférieur à 2, un temps de séjour moyen de 60 minutes et une température maximale de 50°C. Il a été également conclu que l'utilisation des rayons UV en plus du ferrate (VI) améliore l'efficacité de l'élimination.

L'utilisation du rayonnement UV et d'une combinaison UV/ferrate (VI) pour éliminer le sulfure d'hydrogène montre que la combinaison des deux méthodes permet d'éliminer presque 100 % du sulfure d'hydrogène en seulement 30 minutes [81].

## **2. Utilisation de ferrate vert (VI) dans divers traitement des eaux usées de fracturation**

**Hongjing Han et al.** ont utilisé les ferrates pour traiter les eaux usées de fracturation afin d'explorer une nouvelle approche de traitement.

Ces multiples actions incluant la démulscification par oxydation, la viscoréduction et l'élimination de la DCO sont les suivantes, il proposé comme un mécanisme possible.

Les conditions optimales de traitement ont été déterminées comme étant de 40 °C, un pH de 10, une concentration de ferrate de potassium de 5 mg/L, et une durée de 30 min. La viscosité a été réduite de 1,10 cp, le taux d'élimination de la DCO a augmenté de 46% de 1337 mg/L et la DCO a diminué de 52,3 % [82].

## **3. Application pratique du ferrate (VI) pour le traitement de l'eau et des eaux usées approche de l'étude de site**

L'article présente l'application pratique du ferrate (VI) pour le traitement des eaux usées proches du site. Nous sommes confrontés à l'omniprésence des micropolluants dans notre environnement quotidien.

Des recherches ont été signalées utilisant le ferrate(VI) pour traiter les micropolluants émergents dans les processus de purification de l'eau. Les études ont révélé que le ferrate (VI) peut tuer une grande quantité de micro-organismes et/ou oxyder les impuretés organiques et inorganiques, éliminer les matières particulaires en suspension/colloïdales et réduire considérablement les concentrations de phosphate dans le traitement des eaux usées.

De faible doses de ferrates (VI) pour le traitement de l'eau potable ont permis d'obtenir un pourcentage d'élimination des particules de 93 % pour l'eau brute et de 97 % pour l'eau ozonisée en termes de données de comptage des particules.

Aucune neutralisation du pH n'a été nécessaire après le dosage du taux de fer(VI).  
Par rapport

à l'utilisation de l'ozonation et de la coagulation du  $\text{FeCl}_3$ , le ferrate(VI) a apporté des avantages supplémentaires pour éliminer 10 % de metformine, de benzotriazole et d'acesulfam. En outre, l'eau traitée au ferrate(VI) n'a pas généré de bromate, contrairement à l'eau ozonée. Pour le traitement des eaux usées,

**Jia-Qian Jiang, Cécile Stanford, Michael Petri** ont démontré que les ferrates (VI) peuvent atteindre les objectifs d'élimination de la TP, de la DCO, de la DBO et des MES des eaux usées brutes avec une très faible gamme de doses, de 0,1 à 0,2 mg Fe/L.

Cela permettra de réduire la demande de produits chimiques et la production de boues, ce qui devrait permettre de réaliser des économies substantielles dans le traitement des eaux usées [83].

#### **4. Elimination du formaldéhyde des eaux usées et de l'air par l'utilisation des UV, du ferrate (VI) et des UV/ferrate (VI)**

Cet article présente élimination du formaldéhyde des eaux usées et de l'air par l'utilisation des UV, du ferrate (VI) et des UV/ferrate (VI).

La pollution de l'environnement est une question qui préoccupe à la fois le public et les gouvernements. Pour cette raison, trouver des méthodes efficaces et économiques pour améliorer la qualité des eaux usées effluents a attiré beaucoup d'attention parmi les chercheurs.

Le formaldéhyde est un composé chimique récalcitrant, et fréquemment rejeté dans l'environnement par les eaux usées industrielles ou les gaz de cheminée. Le formaldéhyde, en tant que composé mutagène et tératogène, est considéré comme cancérigène pour l'homme. Parmi les méthodes d'élimination de formaldéhyde d'un flux d'air par des procédés chimiques, il est absorbé dans un flux d'eau dans un contacteur tel qu'un lit à garnissage. Ensuite, en utilisant un oxydant tel que le chlore, l'ozone ou l'ammoniac, le formaldéhyde est absorbé dans un courant d'eau dans un contacteur tel qu'un lit tassé.

Le chlore est un oxydant efficace et peu coûteux. Cependant, une telle réaction

d'oxydation produit plusieurs polluants secondaires.

**Talaiekhzani et al** trouve que l'ozone et le dioxyde de chlore ne produisent aucun sous-produit dangereux, ils sont très coûteux.

L'étude actuelle montre que le temps d'électrolyse optimal pour la production de ferrate (VI) pour éliminer presque tout le formaldéhyde est d'environ 1 mg/l. bien que l'augmentation des températures de 25 à 50 °C augmente l'élimination du formaldéhyde de 69% à 97%, l'utilisation d'une combinaison d'UV et de ferrate (VI) améliore l'élimination du formaldéhyde près de 100% en 35 minutes [84].

## **5. Application de ferrate pour le traitement avancé de l'eau et des eaux usées**

Le traitement des matières organiques et inorganiques récalcitrantes présentes dans les eaux usées constituent un défi majeur. Les traitements biologiques conventionnels ne sont pas capables, à eux seuls, d'éliminer ces composés toxiques des eaux usées.

Pour surmonter ces problèmes, des procédés d'oxydation avancée (PAO) ont été utilisés pour minéraliser complètement ou transformer les matières organiques en composés plus simples, qui peuvent ensuite être traités par des procédés biologiques. Cependant, les PAO classiques entraînent la génération de sous-produits, dont on sait qu'ils sont plus toxiques.

**Ansaf V.Karim** observe que Parmi les différents PAO, le ferrate gagne en popularité en raison de ses avantages tels que son potentiel d'oxydation élevé, l'absence de formation de sous-produits et ses produits finaux non toxiques. Le produit final généré agit également comme un coagulant, ce qui améliore l'efficacité de l'élimination [85].

## **6. Élimination des matières organiques dans le traitement des eaux usées par technologie des ferrates (VI)**

Ce document présente l'effet du Fe(VI) sur les effluents secondaires municipaux provenant de deux les stations d'épuration des eaux usées différents, les chercheurs ont fait des expériences en laboratoire avec du Fe(VI) et du chlore pour comparer les performances de ces réactifs en ce qui concerne l'élimination de la matière

organique et des composés phosphatés réactifs

Pour une inactivation bactérienne à 100 %, une faible concentration de Fe(VI) ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) était suffisante et, à cette concentration, 40 % de (DCO) et l'élimination de 20 % du (COT).

L'application du traitement au chlore a également entraîné une inactivation de 99,9 %, mais seulement une élimination d'environ 30 % de la DCO et de 2 % du COT pourrait être obtenue à des concentrations plus élevées.

En raison de ces propriétés montre que le Fe(VI) pourrait également éliminer efficacement les phosphates réactifs des effluents.

La comparaison entre l'effet du Fe(VI) et du chlore, deux substances chimiques ont été efficaces pour l'inactivation des bactéries et l'élimination de la DCO, mais en ce qui concerne le COT a montré des performances supérieures [86].

## **7. Élimination de l' $\text{H}_2\text{S}$ et de la DCO à l'aide des UV, du ferrate et des UV/ferrate des eaux usées municipales**

**Amirreza Talaiekhosani et al.** dans Leurs objectif dans cet article est de comparer les méthodes UV, ferrate (VI) et UV/ferrate (VI) pour l'élimination du sulfure d'hydrogène et de la demande chimique en oxygène (DCO) des eaux usées municipales en continu.

Ils ont constatés que l'utilisation du ferrate (VI) comme étant unique était la méthode la moins efficace pour éliminer les polluants, avec 41 % d'élimination de  $\text{H}_2\text{S}$  et 48 % et de la DCO dans les eaux usées, Les UV ont une plus grande capacité à éliminer le sulfure d'hydrogène et la DCO des eaux usées, par rapport aux UV/ferrate (VI) et au ferrate (VI) unique [87].

## **8. La double action épuratrice des ferrates**

Eawag et al. ont étudiés les potentialités de l'ion ferrate de façon comparable avec l'ozone, pour l'oxydation de micropolluants organiques dans les effluents et évalué les doses nécessaires à une précipitation des phosphates.

Ils ont fait élimination les micropolluants réactifs contenus dans les eaux usées par les ferrates puis l'oxydation des micropolluants et les résultats montre que par les ferrates est moins efficace que par l'ozone, car d'après la comparaison de

l'oxydation d'un certain nombre de micropolluants à groupes fonctionnels riches en électrons en fonction de la dose de ferrates ou d'ozone montre que seule le 17 $\alpha$ -éthinyloestradiol est éliminé avec la même efficacité par les deux oxydants, mais l'oxydation des autres composés testés a été plus faible par les ferrates comparativement à l'ozone.

Pour obtenir une oxydation presque totale, les doses d'ion ferrate doivent être trois fois supérieures à celles de l'ozone.

Les ferrates [Fe(VI)] se réduisent en Fe(III) par dégradation spontanée et lors l'oxydation des micropolluants et des autres composants des eaux usées. Le Fe(III) est quant à lui utilisé de longue date dans le traitement des eaux usées pour la précipitation chimique des phosphates

Ils ont travaillé avec une dose de ferrates de 7,5 mg Fe/l s'est avérée suffisante pour ramener la teneur en phosphates en dessous du seuil de 0,8 mg P-PO<sub>4</sub>/l qui correspond à un rendement de précipitation d'environ 80%. Les doses de ferrates nécessaires à la précipitation des phosphates sont supérieures à celles nécessaires à l'oxydation totale des micropolluants

d'après leurs études ont constatés que le ferrate est très adapté à l'oxydation des micropolluants contenus dans les eaux usées, s'ils sont l'effet présentent une moindre efficacité que l'ozone au niveau de l'oxydation, ils permettent une précipitation simultanée des phosphates.

L'analyse des coûts devrait d'autre part tenir compte pour les ferrates de l'économie réalisée grâce à la précipitation simultanée des phosphates de même qu'au moindre investissement nécessité par l'installation technique par rapport à l'ozone [88].

## **9. Comparaison de la coagulation, de l'ozone et du traitement au ferrate les processus d'élimination de la couleur, de la DCO et de la toxicité de eaux résiduaires textiles complexes**

**S. N. Malik et al.** ont étudié la performance comparative de la coagulation, de l'ozone, de la coagulation, ozone, coagulation et de ferrate de potassium pour éliminer la DCO, la couleur et la toxicité d'un textile très pollué, les eaux usées ont été évaluées.

Il est très difficile d'éliminer les colorants solubles présents dans les eaux usées des textiles par coagulation. Par conséquent, il est important de combiner

le processus de coagulation avec d'autres processus comme le PAO pour obtenir un rejet d'effluents acceptable en particulier en ce qui concerne la couleur et la DCO.

Effet du prétraitement à l'ozone sur la couleur et l'élimination de la DCO, L'efficacité de la DCO et de l'élimination de la couleur varie de 10-38% et 22-52%, respectivement. Il n'y a pas eu d'augmentation significative de l'efficacité du processus après 45 minutes de temps de réaction à une dose d'ozone de 0,3 g/h, ce qui a entraîné 52 % de couleur et 38 % de suppression de la DCO.

Dans l'effet de la coagulation + ozone + coagulation prétraitement sur la couleur et l'élimination de la DCO, les processus de prétraitement combiné s'est avéré efficace pour la DCO et l'élimination de la couleur avec une DCO maximale et élimination de la couleur de 72 % et 80 % à la dose de prétraitement.

Les chercheurs constatés que le ferrate comme étant unique n'était pas efficace pour la couleur et Suppression de la DCO. Toutefois, en combinaison avec le  $\text{FeSO}_4$  (1-10 ml) de ferrate a montré la plus forte élimination de colorant et de la DCO l'efficacité, L'effet de prétraitement des ferrates sur la couleur et l'élimination de la DCO des eaux résiduaires textiles. Donc l'efficacité de l'élimination augmente de augmenter les doses de ferrate jusqu'à 40 mg avec 3 ml  $\text{FeSO}_4$  (1 M) (DCO et élimination de la couleur de 83 % et 96,5 %, respectivement) ; à des doses de ferrate plus élevées DCO et colorant.

L'effet du traitement au ferrate sur la couleur et l'élimination de la DCO, l'efficacité de l'enlèvement diminue. Il est plausible que lorsque la dose de ferrate de potassium était supérieure à 40 mg  $\text{L}^{-1}$  plus d'ions ferriques ont été produits, ce qui a entraîné l'augmentation de couleur.

Des études ont déjà prouvé que la DCO et la L'efficacité de l'élimination de la colorant diminue lorsque la dose de ferrate de potassium était supérieure à une certaine valeur .[89].

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif du travail est de préparer les sulfato-ferrates de potassium par voie sèche, les caractériser et les utiliser dans le traitement des eaux usées.

Le ferrate (VI) est un composé contenant du fer à l'état d'oxydation +6. En raison de la polyvalence du Fe (VI) (oxydants, flocculant, désinfectants, agent de blanchiment, désulfurant...etc.), leur importance dans le traitement de l'eau potable et des eaux usées industrielles.

Les Ferrates (VI) permettent une nouvelle conception de traitement d'urgence de l'eau pour les populations touchées par les répercussions des catastrophes naturelles.

Il est considéré comme :

- ✓ Un oxydant bien accueilli par l'environnement.
- ✓ Un puissant agent oxydant.
- ✓ Il peut agir à la fois comme oxydant et comme coagulant.

## Références bibliographiques

- [1] **Gaid A., (1984)**, « Épuration biologique des eaux usées urbaines tome I », édition OPU,Alger.
- [2] **Thomas O., (1955)**, Météorologie des eaux résiduaires, Tec et Doc, Ed Lavoisier, Cedeboc, 135-192 p.
- [3] **Madjouri H., Amouria H. (2007)**, Contribution au traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation en irrigation Étude site- S.T.E.P de Touggourt. Mém. D.E.A. Traitement des eaux et du fluide. Univ. D'Ouargla.85p.
- [4] **Bouziani M. (2000)**, la pénurie aux maladies; édition Ibn-khaldoun, P260.
- [5] **Regsek F, (2002)**, analyse des eaux, aspect réglementaire et techniques, Edition scérén CRDPA quaine, Bordeaux
- [6] **Salem A., (1990)**, Rapport national de l'Algérie , stratégie de la gestion des eaux dans le bassin méditerranéen, bureau d'étude d'ingénierie et de services BEIS Alger, P11-147.
- [7] **Richarde C., (1996)**, les eaux; les bactéries; les hommes et les animaux; Edition Elsevier; Paris , P138.
- [8] **Tekfi K., (2006)**, « étude des performances épuratoires d'une station d'épuration des boues activées », mémoire pour l'obtention de diplôme de DEUA. Option traitement et épuration de l'eau, département hydraulique, université Tlemcen.
- [9] **Baumont S, Camard J P, Lefranc A, Franconi A, (2004)**, Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, pp 220.
- [10] **Traité de l'environnement**, Technique de l'ingénieur, Volume G1210
- [11] **Vaillant J. R., (1974)**, Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires: eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles, Edition, Eyrolles, Paris.

- [12] **Baumont S., Camard J-P., Lefranc A., Franconie A., (2004)**, Réutilisation des eaux usées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.
- [13] **wikimemoires.net (2019)**, Les eaux usées: Définition, origine et composition.
- [14] **Baumont S., Camard J-P, Lefranc A., Franconie A., (2004)**, Réutilisation des eaux usées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.
- [15] **Cauchi, Hyvrard, Nakache, Schwartzbrod, Zagury, Baron, Carre, Courtois, Denis, Dernas, Larbaigt, Derangere, Martigne, Seguret. (1996)**, Dossier : la réutilisation des eaux usées après irrigation.
- [16] **Xanthoulis, 1993** , VALORISATION AGRONOMIQUE DES EAUX USEES DES INDUSTRIES AGRO-ALIMENTAIRES
- [17] **Baumont S., Camard J-P, Lefranc A., Franconie A., (2004)**, Réutilisation des eaux usées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.
- [18] **Faby J.A., Brissaud F, (1997)**, L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation.
- [19] **Martin G. (1979)**, Le problème de l'azote dans les eaux. Ed technique et documentation, Paris, 279p.
- [20] **FAO. (2003)**, L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation. FAO Irrigation and Drainage paper, 65p.
- [21] **Faby J.A., Brissaud F., (1997)**. L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation.
- [22] **Gaujous, (1995)**, La pollution des milieux aquatiques, Ed. Lavoisier, Techniques et documentation, Paris, 217p.
- [23] **Faby J.A., Brissaud F., (1997)**, L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation.
- [24] **Desjardins R, (1997)**, Le traitement des eaux. 2ème édition. Ed. Ecole polytechnique Lausanne.

- [25] **Desjardins R., (1997)**, Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> édition. Ed. Ecole polytechnique Lausanne
- [26] **Desjardins R., (1997)**, Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> édition. Ed. Ecole polytechnique Lausanne.
- [27] **Legube B., (1996)**, « le traitement des eaux superficielle pour la production d'eau potable », agence de l'eau loir –Bretagne.
- [28] **Degrémont, (1989)**, Mémento technique de l'eau : vol. 1, 9<sup>ème</sup> édition. Edition Technique et Documentation Lavoisier, 592p
- [29] **Bonin J., (1977)**, « Hydraulique urbain », 5<sup>ème</sup> édition Eyrolles Paris, 228p
- [30] **FAO. (2003)**, L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation. FAO Irrigation and Drainage paper, 65p
- [31] **Bontaux j, (1994)**, « Introduction à l'étude des eaux résiduaires industrielle », 2<sup>ème</sup> édition Lavoisier technique et documentation, 225p.
- [32] **Desjardins R., (1997)**, Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> édition. Ed. Ecole polytechnique Lausanne.
- [33] **Hatem Dhauadi,2008**, Les procédés biologiques d'épuration , Traitement des Eaux Usées Urbaines , Université Virtuelle de Tunis
- [34] **Degrémont Mémento, (1972)**, « technique de l'eau ». Paris.
- [35] **Céline Pernin, (2003)**, Épandage de boues d'épuration en milieu sylvo-pastoral. Étude des effets in situ et en mésocosmes sur la mésofaune du sol et la décomposition d'une litière de chêne liège (*Quercus suber* L.) Ecole doctorale: Sciences de l'environnement, MARSEILLE (AIX-MARSEILLE III).
- [36] **Stahl G.E.**, "Opusculumchimicophysico-mHalaeMagdeburgiae", p. 742, 1715

[37] **Tousek J.**: «Electrochemical production of sodium ferrate» Coll.Czech Chem.Commun.27.pp.914-919, 1962.

[38] **Poggendorf J.C** «Pogg. Ann; 54», p.161, 1841.

[39] **J.G. Ibanez, M. Tellez-Giron, D. Alvarez and E. Garcia-Pintor, Laboratory Experimentson**: «The electrochemical remediation of the environment. Part Microscale production of ferrate», J. Chem. Educ., 81251-254, 2004.

[40] **J.G. Ibanez, M. Tellez-Giron, D. Alvarez and E. Garcia-Pintor, Laboratory Experimentson**: «The electrochemical remediation of the environment. Part Microscale production of ferrate», J. Chem. Educ., 81251-254, 2004.

[41] **I. Tsapin, M. G. Goldfeld, G. D. McDonald, and K. H. Nealson** , **Iron(VI): Hypothetical Candidate for the Martian Oxidant Icarus 147**, 68–78 (2000) ,p71

[42] (**Valorisation du sulfate ferreux dans la synthèse de ferrates (VI) alcalins et leurs applications dans le traitement des eaux**, Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, 208 pages, Nancy 1998.)

[43]**Mohammad Alsheyab, Jia-Qian Jiang, Cecile Stanford** “**Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions**”, Desalination 254 (2010) 203–208

[44] **Sharma et al.; Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation ACS Symposium Series**; American Chemical Society: Washington, DC, 2016. P164

[45] **Über alkali-oxo-metallate (V) der elemente chrom, mangan, eisen und kobalt**, Bull, Soc. Chem. Fr., 7, pp. 1112-1114, 1965.

[46] **Preparation and purification of potassium ferrate VI**, J. Am. Chem. Soc., 73, pp. 1379-1381, 1951.

- [47] **Sharma, V. K.; Perfiliev, Y.; Zboril, R.; Machala, L.; Wynter, C. Mössbauer Spectroscopy Characterization. In Mossbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Industry, and Nanotechnology; Sharma, V. K., Klingelhofer, G., Nishida, T., Eds.; John Wiley Inc.: 2013; Chapter 24, pp 505–520.**
- [48] **Becharud Nicole**, « Contribution a l'étude analytique des ferrates », rapports du commissariat de l'énergie atomique R 2895, Paris VIII, Jia-Qian Jiang, Barry Lloyd "Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment", *Water Research* 36 (2002) 1397–1408
- [49] **320 D. Ghernaout and M.W. Naceur** / *Desalination and Water Treatment* 30 (2011) 319–332
- [50] **A. I. Tsapin, M. G. Goldfeld, G. D. McDonald, and K. H. Neelson** ; Iron(VI): Hypothetical Candidate for the Martian Oxidant , *Icarus* 147, 68–78 (2000) p 74
- [51] **H. Hrostowski, A. Scott**, *J.Chem. Phys.*, 18, p.105, 1960.
- [52] **A. Hooker**, *Chem. And Met. Eng.*, 23, p. 961, 1920
- [53] **Schreyer J.M., Thompson G.W., Ockerman, L. T.**, «Potassiumferrat(VI), Inorg.S ynthesis», 4, pp. 164-169, 1953.
- [54] **Lee Y.H., M. Cho., Kim J.Y., Yoon J.**, «Chemistry of ferrate (Fe(VI)) in aqueous solution and its application as a green chemical» , *J.Ind.Eng.Chem.*,10,pp.161-171,2004
- [55] **Vicenteperez S, Losada J, Hernandez P. Ferrate(VI)– oxidimetry standardization of reagent with standard iron(II)Ftitration of aniline. Anales QuimB** 1985;81: 93–9.
- [56] **Zhiyong Luo , Meagan Strouse , Jia-Qian Jiang & Virender K. Sharma**

(2011): Methodologies for the analytical determination of ferrate(VI): A Review, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 46:5, 453-460

[57] **Jiang J.Q., Lloyd B.**, «Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment», Water Research, 36, pp. 1397- 1408, 2002.

[58] **Zhiyong Luo , Meagan Strouse , Jia-Qian Jiang & Virender K. Sharma** (2011): Methodologies for the analytical determination of ferrate(VI): A Review, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 46:5, 453-460)

[59] **Johnson M.D., Sharma V.K.**, "Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants", Inorg.Chim.Acta, 293, pp. 229-233, 1999.

[60] **Sharma.;** **Ferrites and Ferrates:** Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2016.p166

[61] **Shao, H.B., Wang, J.M., He, W.C., Zhang, J.Q., Cao, C.N.**,« EIS analysis on the anodic dissolution kinetics of pure iron in a highly alkaline solution». Electrochem.Comm. 7,1429–1433.2005

[62] **Shao, H.B., Wang, J.M., He, W.C., Zhang, J.Q., Cao, C.N.**,« EIS analysis on the anodic dissolution kinetics of pure iron in a highly alkaline solution». Electrochem.Comm. 7,1429–1433.2005

[63] **Sharma.;** **Ferrites and Ferrates:** Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2016.p183

[64] **Lee Y.H., M. Cho., Kim J.Y., Yoon J.**,«Chemistry of ferrate (Fe(VI)) in aqueous solution and its application as a green chemical»,

J.Ind.Eng.Chem.,10,pp.161 171,2004.

[65] **Jiang J.Q., Lloyd B.**, «Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment», Water Research, 36, pp. 1397- 1408, 2002

[66] **Nathalie Neveux Schmitt; Omer Evrard; Voie de synthèse originale de ferrates (VI) alcalins stabilisés et leurs applications potentielles dans le traitement des eaux**, Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, Nancy 1993.

[67] **Evrard OmerGerardin ReneSchmitt NathalieEvrard Jean-Luc, 1991, Ferrates of alkaline or alkaline earth metals, their preparation and their industrial application**, Brevet, No. WO9107352, Date de publication: 30 mai 1991.

[68] **Rosell A.O., 1895, The ferrates, J. Am. Chem. Soc.**, 17(10), pp. 760-769, 1895. Wallace T., Fleck A., 1921, Some properties of fused sodium hydroxide, J. Chem. Soc., 119, pp. 1839-1860, 1921)

[69] **(OSTROSI. Etleva,)** «Synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant», Thèse de doctorat, institut national polytechnique de lorraine, 2007)

[70] **N. Neveux (2008)**, New Processes for Alkali Ferrate Synthesis , In Ferrates; Sharma, V.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2008

[71] **Sharma; Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2016.p183**

[72] **Sharma et al.; Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation ACS Symposium Series;**

American Chemical Society: Washington, DC, 2016.p185

[73] ] **Y. Chen, Y. Xiong, Z. Wang, Y. Chen, G. Chen, Z. Liu**, UV/ferrate (VI) oxidation of profenofos: efficiency and mechanism, *Desalin. Water Treat.* 55 (2) (2015) 506–513.

[74] (**A. Talaiekhosani** / *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 1828–1842 1829)

[75] **Y. Chen, Y. Xiong, Z. Wang, Y. Chen, G. Chen, Z. Liu**, UV/ferrate (VI) oxidation of profenofos: efficiency and mechanism, *Desalin. Water Treat.* 55 (2) (2015) 506–513

[76] ] **P. Kajitvichyanukul, N. Suntronvipart**, Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method, *J. Hazard. Mater.* 138 (2) (2006) 384–391.

[77] (**A. Talaiekhosani** / *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 1828–1842 1831)

[78] **Amirreza Talaiekhosania, Mohammad Reza Talaieib , Shahabaldin Rezaniac,d, (2017)** , An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater

[79] **Kim H., Sharma V.K.**« Innovative [Iron(VI)] technology in sludge treatment» , *Proceed.Int.Symp.,Prague,pp.83-92,2004*

[80] **Eng Y.Y., Sharma V.K., Ray A.K.**, “Ferrate (VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant”, *Chemosphere*, 63, pp. 1785-1790, 2005.

[81] **Amirreza Talaiekhosani.**, Hydrogen sulfide and organic compounds removal in municipal wastewater using ferrate (VI) and ultraviolet radiation. *Environmental Health Engineering and Management Journal* (2017).

- [82] **Hongjing Han.**, Green Ferrate(VI) for Multiple Treatments of Fracturing Wastewater: Demulsification, Visbreaking, and Chemical Oxygen Demand Removal. *Molecular Sciences* (2019).
- [83] **Jiang, J.-Q.**, Practical application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment – Site study’s approach. *Water-Energy Nexus* (2018).
- [84] **Talaiekhosani, A.**, Formaldehyde removal from wastewater and air by using UV, ferrate(VI) and UV/ferrate(VI). *Journal of Environmental Management* (2016).
- [85] **Ansaf v.Karim.** application de ferrate pour le traitement avancé de l’eau et des eaux usées. *Advanced oxidation processes - application –trends and prospects.* (2019).
- [86] **E. Gombos** (2013), Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate (VI)-technology, *Microchemical Journal* 107 , p115–120
- [87] **Amirreza Talaiekhosani et al** (2016) *Removal of H<sub>2</sub>S and COD Using UV, Ferrate and UV/Ferrate from Municipal Wastewater.* *Journal of Human, Environment and Health Promotion.* pp. 1-8. ISSN 2476-5481.
- [88] **Eawag News 68f/(Février 2010), Saskia Zimmermann**, environnementaliste, La double action épuratrice des ferrates , effectuée une thèse de doctorat au sein du département «Ressources aquatiques et eau potable » de l’Eawag. Coauteurs : Yunho Lee, Urs von Gunten .
- [89] **Malik, S. N., Ghosh, P. C., Vaidya, A. N., Waindeskar, V., Das, S., & Mudliar, S. N. (2017).** Comparison of coagulation, ozone and ferrate treatment processes for color, COD and toxicity removal from complex textile wastewater. *Water Science and Technology*, 76(5), 1001–1010. doi:10.2166/wst.2017.062

