

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAÂD DAHLAB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



MÉMOIRE DEMASTER
En Chimie Industrielle
Spécialité : Chimie pour les Sciences de l'Environnement

THEME

ÉLIMINATION DU CHROME HEXAVALENT
D'UNE SOLUTION SYNTHETIQUE
EN MODE DISCONTINUE AVEC ELECTRODES EN ACIER
ORDINAIRE ET INOXYDABLE
PAR COUPLAGE
ÉLECTROCOAGULATION-ÉLECTROFLOTTATION

Présenté par: Proposé par:

M^{elle} KENZA BAHLOUL

Pr. A. KHELIFA

Année Universitaire 2010/2011

ملخص

الهدف من دراستنا يتمثل في تطبيق الطريقة الكهروكيميائية لإزالة الكروم(VI) (أيون سام) وهذا عن طريق اختزال كهروكيميائي من كروم(VI) الى كروم(III) متبوعاً بترسيب على شكل هيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$. من أجل دراسة فعالية هذه الطريقة قمنا بإنجاز تجارب على محاليل اصطناعية باستعمال مصعد من الفولاذ و مهبط من الفولاذ الغير مؤكسد , تبين النتائج أن الجمع بين التخثير الكهربائي والتعويم الكهربائي اثبت فعاليته بحيث ان مردود إزالة الكروم (VI) يقدر بنسبة 99%. وترجع هذه الفعالية للمفعول المزدوج لمخثرات الحديد الناتجة عن المصعد و كذلك للفقاعات الناتجة عن المهبط .

وعليه قمنا بدراسة مفعول العوامل التالية : شدة التيار , ال pH الابتدائي, زمن المعالجة , التركيز الابتدائي للكروم ونوع وتركيز الملح المستعمل لزيادة الناقلية وكانت النتائج كالتالي : 99% نسبة ازالة الكروم(VI) وذلك في زمن قدره 40 دقيقة من أجل شدة تيار 66 A/m^2 و الناقلية 15 mS/cm أي 10 غ/ل من KCl. بينت النتائج التجريبية ان الناقلية و شدة التيار لهما تأثير على الطاقة المستهلكة , بحيث انه كلما زادت الناقلية نقصت الطاقة المستهلكة , وكلما نقصت شدة التيار , نقصت الطاقة المستهلكة. الرواسب التي جمعت بعد انتهاء التجربة , قمنا بتجفيفها و تحليلها بواسطة جهاز اشعاع RDX لمعرفة مكوناتها.

كلمات مفاتيح: RDX, الكروم(VI), التخثير الكهربائي, التعويم الكهربائي, الفولاذ,

Résumé

L'objectif de notre étude est l'application d'un procédé électrochimique pour l'élimination du Cr(VI) [ion toxique] par réduction électrochimique de Cr(VI) en Cr(III) puis sa précipitation sous forme d'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$. Pour l'étude de l'efficacité du procédé, des essais ont été réalisés sur une solution synthétique avec l'utilisation de l'acier comme anode et l'acier inoxydable comme cathode. Les résultats montrent qu'un couplage électrocoagulation/électroflottation (EC/EF) est efficace pour l'élimination du Cr(VI) à 99% pendant 50 min de traitement. Cette performance est attribuée à l'effet combiné des coagulants à base de Fer produit au niveau de l'anode et des bulles d'hydrogène produites essentiellement à la cathode. Les effets des paramètres opératoires suivants : pH initial, intensité de courant, temps de traitement, concentration initiale de Cr(VI), la nature et la concentration d'électrolyte support ont été étudiés. Un taux d'élimination de 99,8% du Cr(VI) a été atteint pour une durée de 40 min, avec densité de courant $66 A/m^2$, conductivité de $15 mS/cm$ correspond à 10 g/L de KCl. On a observé également que la consommation d'énergie diminue avec l'augmentation de la conductivité, et la diminution de la densité de courant. La boue raclée après le traitement a subi une caractérisation par les diffractions des rayons X (RDX) afin d'identifier sa composition.

Mots clés : Cr(VI), Électrocoagulation /Électroflottation, acier, RDX.

Abstract

The objective of our study is the application of an electrochemical process for the removal of Cr(VI) [toxicion] by electrochemical reduction of Cr(VI) to Cr(III) then its precipitation in the form of chromium hydroxide $Cr(OH)_3$. For the study of the efficiency of the process, tests were carried out with synthetic solutions by use of steel type anode and stainless steel type cathode. The results show that coupling electrocoagulation/electroflotation (EC/EF) is effective for the elimination of Cr(VI) with 99% for 50 min of treatment. This performance is allotted to the combined effect of Fecoagulant produced at anode and hydrogen bubbles produced at cathode. Effects of the following operational parameters: initial pH, intensity of current, time, initial concentration of Cr(VI) and the nature and the concentration of support electrolyte were studied. A rate of elimination of 99,8% of Cr(VI) was reached for 40 min, with density of current $66 A/m^2$, conductivity of $15 mS/cm$ corresponding to 10 g/L of KCl. It was also observed that the consumption of energy decreases with the increase of conductivity, and reduction of the density of current. After the treatment, mud scraped underwent a characterization by diffractions of x-rays (RDX) in order to identify its composition.

Key words: Cr(VI), Electrocoagulation/Électroflottation, steel, RDX.

SOMMAIRE

Résumé

Sommaire

Liste des figures et des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Composés du chrome et environnement

I. Composés du chrome et leur utilisation	1
I.1. Historique	1
I.2. Propriétés du chrome	1
I.2.1. Propriétés physiques	1
I.2.2. Propriétés chimiques	2
I.2.3. Degrés d'oxydation	2
I.2.4. Propriétés électrochimiques	3
I.3. Chrome et ses composés	3
I.4. Utilisations	5
II. Toxicité du chrome	5
II.1. Impact sur la santé	5
II.2. Impact sur l'environnement	6
II.3. Aspects réglementaires et normatifs algériens relatifs aux rejets d'effluents	7
Conclusion	8

Chapitre II. Procédés de traitement des effluents aqueux de Cr(VI)

Introduction	9
II. 1. Techniques de réduction du chrome VI des effluents industrielles	9
II.1.1. Méthodes de Traitement chimique	9
❖ Traitement par précipitation chimique	9
II.1.2. Méthodes physique de traitement	10
II.1.2.1. Traitement par adsorption	10
II.1.2.2. Traitement par échange ionique	11

II.1.2.3. Traitement sur membranes	11
II.1.3. Méthodes biologiques de traitement	12
II.1.4. Méthodes électrochimiques de traitement	13
II.2. Elimination du chrome VI par électrocoagulation	13
II.2.1. Stabilité du chrome en solution	13
❖ Prédominance du chrome VI selon le pH et la concentration	13
❖ Prédominance et précipitation du chrome III selon le pH et la concentration	15
II.2.2. Mécanisme d'élimination du chrome VI par électrocoagulation	16
Conclusion	17

Chapitre. III Procédés électrochimiques

Introduction	18
III.1. Electrocoagulation	18
III.1.1 Principe de l'EC	19
III.1.2. Choix du matériau d'électrode	20
III.1.3. Mécanisme de coagulation des colloïdes	20
III.1.4 Analyse théorique de l'électrocoagulation avec le fer	21
III.1.4.1. Stabilité du Fer en solution	21
III.1.4.2. Réactions aux électrodes	23
III.1.5. Electrocoagulation à l'échelle industrielle	24
III.1.5.1. Equipements nécessaires à l'électrocoagulation	24
III.1.5.2. Coût, rendement et consommation énergétique d'EC	25
III.1.6. Paramètres influençant l'EC	26
III.1.7. Avantages et inconvénients	27
III.2. Electroflotation	28
III.2.1. Différents types de procédés de flottation	29
III.2.2. Théorie de l'électroflotation	29
III.2.3. Paramètres influençant	30
III.2.4. Avantages d'électroflotation	31
CONCLUSION	31

PARTIE PRATIQUE

Chapitre. V Méthodologie expérimentale

Introduction	32
V.1. Produits utilisées	32

V.2. Dispositif expérimental	32
V.3. Choix de la nature des électrodes	34
V.4. Protocole expérimental	34
V.4.1. Nettoyage des électrodes	34
V.4.2. Préparation de la solution synthétique	34
V.4.3. Techniques d'analyses	35
V.4.3.1. Analyse des échantillons	35
V.4.3.2. Caractérisation des floes formés par diffraction des rayons X (DRX)	36

Chapitre V. Résultats et discussion

Introduction	37
V.1. Descriptif de l'évolution du processus	37
V.2. Paramètres influençant l'EC	39
V.2.1. Influence de la densité de courant et du temps d'EC	39
V.2.1.1. Effet de la densité de courant et du temps d'électrolyse	39
V.2.1.2. Rendement faradique	42
V.2.1.3. Effet de la densité du courant sur l'énergie consommée	44
V.2.2. Effet de la concentration en Cr(VI)	45
V.2.3. Effet du pH initial de la solution	46
V.2.3.1. L'élimination du Cr(VI) à différents pH	47
V.2.3.2. Evolution du pH au cours de l'électrolyse	51
A. Pour différents pH initiaux	51
B. Pour différentes intensités de courant	54
C. Pour différentes concentrations initiales	54
V.2.4. Effet de l'électrolyte support :	55
V.2.4.1. Effet de la nature de l'électrolyte support	56
V.2.4.2. Effet de la concentration de l'électrolyte support	58
V.3. Caractérisation de la boue	60
Conclusion générale	63

Références bibliographiques

Annexes

LISTES DES FIGURES

Figure I.1 : Fragment de chrome.....	1
Figure I.2 : Cristaux de chrome ultrapur.....	1
Figure I. 3 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système chrome/eau à 25 °C.....	4
Figure.II.1 : Domaine de prédominance relative des ions de chrome hexavalent à 25°C.....	14
Figure.II.2 : Influence du pH sur la solubilité du Cr(OH) ₃ hydraté, à 25°C.....	15
Figure III.1: Schéma de principe de l'électrocoagulation avec le fer.....	19
Figure III.2 : Diagramme potentiel-pH du fer.....	22
Figure III.3 Influence du pH sur la solubilité de Fe(OH) ₂ , Fe ₂ O ₃ et de Fe(OH) ₃	23
Figure III.4 : Insertion du procédé d'électrocoagulation dans le processus d'épuration.....	25
Figure III.5: Cellule de flottation à air dissout (DAF).....	29
Figure III.6 : Cellule d'Electroflottation.....	29
Figure IV.1 : Photo de dispositif expérimental.....	33
Figure IV.2 : Schéma du principe du dispositif expérimental avec 2 anodes et une cathode..	33
Figure V.1 : Photos représentant les phénomènes observés au cours de l'EC.....	38
FigureV.2 : Variation du taux d'élimination du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes intensités de courant.....	41
Figure V.3 : Variation de la concentration de Fer en fonction du temps pour différentes intensités de courant.....	41
Figure V.4 : Variation du taux d'élimination du Cr(VI) en fonction de la concentration en Fer pour différentes intensités de courant.....	42
FigureV.5 : Effet de la densité de courant sur l'énergie consommée.....	45
Figure V.6 : Variation du taux d'élimination en fonction du temps pour différentes concentrations de Cr(VI).....	46
Figure V.7 : Variation du taux d'élimination en fonction du pH pour différents temps de traitement.....	47
Figure V.8 : Variation du taux d'élimination en fonction du temps pour différents pH.....	48
Figure V.9 : Evolution du pH en fonction du temps pour différents pH _i	52

figureV.10 : Photos représentant l'évolution du traitement avec $pH_i=2$	53
FigureV.11 : Evolution du pH et du taux d'élimination en fonction du temps pour $pH_i=2$...	53
FigureV.11 Evolution du pH en fonction du temps pour différentes intensités de courant...	54
FigureV.12 : Evolution du pH en fonction du temps pour différentes concentrations de Cr(VI).....	55
FigureV.13 : Variation du taux d'élimination en fonction du temps pour différents électrolytes support.....	57
FigureV.14 Evolution du pH en fonction du temps pour différents électrolytes supports.....	57
Figure V.15 : Variation du taux d'élimination en fonction du temps pour différentes concentrations de KCl.....	59
Figure V.16 : Boue flottante à la surface du réacteur.....	60
Figure V.17 : Boue produite : a) récupérée après traitement ; b) séché à $80^{\circ}C$ pendant 24h...	60
Figure V.18 : diffraction des rayons X de la boue produite.....	61
Figure V.19 :Diffractogramme DRX d'une boue après EC de l'Arsenic	61
Figure V.20 : Images de MEB et d'ADEX pour des sous-produits générés après EC du chrome.....	62
Figure A.2 : Courbe d'étalonnage du Cr(VI)	
Figure A.3 : Variation du taux d'élimination en fonction du temps pour différents concentrations de KCl	
FigureA.4 : L'évolution du pH en fonction du temps pour différents concentrations de KCl	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Propriétés physiques du chrome hexavalent.....	2
Tableau I .2 : propriétés chimiques de chrome.....	3
Tableau I.3. Norme de rejet d'effluents industrielles.....	7
Tableau II.1. Exemples de techniques visant à la réduction des émissions de chrome (INERIS, 2010).....	12
Tableau III.1 : Exemples d'applications du procédé d'électrocoagulation.....	18

Tableau III.2 : Equations d'équilibre de Nernst pour le tracé du diagramme potentiel-pH du fer.....	22
Tableau III.3: Exemples de consommations d'électrodes et électriques lors d'applications industrielles.....	25
Tableau III.4: Comparaison entre l'EC et l'PC pour l'élimination des métaux lourds à partir d'eau usée industrielle.....	26
Tableau IV.1: Réactifs utilisés avec leurs puretés, origines et emploi.....	32
Tableau V.1: Rendements faradiques RF pour différents courants.....	43
Tableau V.2 L'énergie consommée pour différentes densités de courant appliquées.....	44
Tableau V.3. Variation de la concentration de Cr(VI) pour différents pH initiaux.....	48
Tableau V.4. Energie consommée pour différentes concentration d'électrolyte.....	59

LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

EC	: électrocoagulation
EF	: électroflottation
[KCl]	: concentration en chlorure de potassium
F	: constante de Faraday ($F = 96500\text{C/mol}$)
FAD	: flottation à air dissous
kWh	: kiloWatt heure
DBO	: demande biologique en oxygène ($\text{mg O}_2/\text{L}$)
DCO	: demande chimique en oxygène ($\text{mg O}_2/\text{L}$)
ESH	: électrode standard d'hydrogene
MES	: matières en suspension
Ar	: argon
I	: intensité du courant électrique
mA	: milliampère
U	: différence de potentiel
V	: volt
cm	: centimètre
nm	: nanomètre
g	: gramme
mg	: milligramme
kg	: kilogramme
L	: litre
ppm	: partie par million (mg/L)
min	: minute
h	: heure
R	: taux d'élimination
R^2	: coefficient de corrélation

A	: ampère
µm	:micromètre
Abs	: Absorbance.
UV	: Ultraviolet.
R _F	: rendement faradique
pH	: potentiel Hydrogène
\$: dollars
kJ	: kilojoule
INERTS	: Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été d'examiner la faisabilité d'élimination de chrome hexavalent par la combinaison de deux procédés électrochimiques à savoir l'électrocoagulation et l'électroflottation à l'échelle de laboratoire, en système batch avec des électrodes en acier.

Les résultats obtenus montrent que l'arrangement choisi EC/EF s'avère très efficace, ainsi des taux d'élimination allant jusqu'à 99% ont été atteints en un temps réduit (50min), la clarification importante obtenue offre la possibilité de réutilisation de l'eau traitée ce qui affirme les avantages de ce traitement électrochimique.

L'élimination du Cr(VI) semble être gouvernée par trois mécanismes :

- la réduction du Cr(VI) en Cr(III) à l'aide des ions Fe^{2+} aux pH acides ($pH < 5$).
- La précipitation des ions Cr^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} sous forme d'hydroxyde $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ et $Cr(OH)_3$ à l'aide des ions OH^- produites à la cathode aux pH neutre à basique.
- La flottation des floes par les bulles d' H_2 et d' O_2 produites aux électrodes, et de Cl_2

Plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'évaluer leur influence sur la performance du procédé, les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

L'influence de la densité de courant a été étudiée, on a pu constater que l'augmentation de l'intensité de courant augmente la vitesse d'élimination du Cr(VI), ainsi qu'un dégagement intense de bulles a été remarqué ce qui augmente la probabilité de leur contact avec les floes formés et la purification de la solution. Cette augmentation est remarquée de même pour la dissolution anodique importante qui s'avère plus grande que celle calculée par la loi de Faraday. La meilleure intensité donnant une bonne élimination et ne consommant pas beaucoup d'énergie a été trouvée autour de 800 mA pour la configuration de notre réacteur.

Pour l'effet de pH initial, nous avons conclu que la meilleure élimination est obtenue au pH acide, le pH 3 est le meilleur.

Pour l'effet de la concentration initiale sur le traitement EC/EF, nous avons constaté que l'élimination est d'autant plus importante que la concentration initiale est faible.

L'étude de l'influence de la nature de l'électrolyte support sur l'élimination de Cr(VI) a montré qu'en présence des chlorures l'élimination est plus rapide. Tandis que l'étude de l'influence de la concentration de l'électrolyte support sur l'élimination du Cr(VI) ne semble pas avoir un effet significatif au-delà d'une concentration de 0,5g/L où l'élimination est réduite.

Conclusion générale

L'étude technico-économique a montré que la consommation énergétique est réduite lorsque l'intensité de courant est faible et la conductivité de la solution est élevée, pour cela, on a pris une intensité de 800 mA et une conductivité de 15mS/cm (correspond à 10g/L de KCl) comme valeur optimale qui donne une consommation de 1,96 kWh/m³

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la boueraclée après le traitement a montré l'existence des espèces Fe et Cr éliminées de la solution par EC.

Il serait intéressant de poursuivre notre étude en élargissant le champ à d'autres paramètres notamment l'étude du système en écoulement continu, ainsi la possibilité d'éliminer le chrome hexavalent en présence d'autres espèces organiques et/ou inorganiques, tel qu'il se présente dans un effluent réel issu de l'industrie de traitement de surface.

Introduction générale

L'un des défis majeurs face à l'humanité aujourd'hui est de fournir de l'eau propre à la vaste population autour du monde. L'accroissement de la demande en ressources naturelles a multiplié la quantité des rejets produits, ce qui a contaminé gravement nos ressources en eau.

Plusieurs industries, telles que les tanneries, la métallurgie, les traitements de surface, etc., produisent des quantités significatives de déchets liquides riches en élément chrome sous sa forme (VI). Le chrome hexavalent est reconnu comme étant très toxique et cancérigène pour les animaux et l'homme [17]. Ce métal a un effet cumulatif dans la flore et la faune, créant un déséquilibre écologique. La concentration minimale admissible pour le Cr(VI) varie selon les instances et les pays, elle est en général de 0,1 mg/L [4]. Afin de se trouver dans cette limite de concentration, il est important pour les industries de traiter leurs effluents afin de réduire la concentration de l'espèce chromique polluante à des niveaux acceptables.

L'élimination du chrome hexavalent des eaux de rejets industriels est un problème environnemental majeur, puisque les coûts des traitements conventionnels existants sont très élevés. Il y a, donc, un urgent besoin de développer des techniques d'épuration d'eau usées innovantes, plus efficaces, et peu coûteuses.

L'aspect non polluant et les facilités d'automatisation que l'électricité apporte, a permis un développement significatif des techniques électrochimiques de traitement.

L'électrocoagulation a la capacité d'éliminer considérablement les inconvénients des techniques d'épuration classiques. Elle est efficace pour divers polluants, tels que les métaux lourds, les anions de non métaux comme le phosphore et les composés organiques, hydrocarbures, huiles et graisses d'effluents industriels variés [7]. Pour une séparation efficace de la charge polluante, l'électrocoagulation peut être combinée avec l'électroflottation, cette dernière est assurée par la production de bulles de gaz à la cathode lors de l'électrolyse de l'eau.

Le couplage électrocoagulation-électroflottation dans la même cellule, semblent être un procédé de traitement efficaces pour l'élimination du chrome hexavalent. Notre étude consiste à combiner, en même temps, les deux procédés électrocoagulation et l'électroflottation, et mettre en évidence l'effet des paramètres opératoires influents, ce qui permet par la suite de les optimiser.

Introduction générale

Notre étude est ainsi présentée en deux parties :

❖ La première partie est théorique. Elle comporte trois chapitres :

Le premier aborde l'aspect bibliographique du chrome, ses propriétés, ses usages, son impact sur la santé et sur l'environnement.

Le deuxième traite les méthodes classiques utilisées pour le traitement des eaux contaminées par le Cr(VI), ainsi que le comportement du chrome en solution et son élimination par EC.

Le troisième aborde les méthodes électrochimiques de traitement, à savoir le procédé d'électrocoagulation et le procédé d'électroflottation, ainsi que leur combinaison.

❖ La deuxième partie est expérimentale. Elle comporte deux chapitres:

Le quatrième chapitre montre la procédure expérimentale adoptée et les méthodes d'analyses utilisées. Le cinquième chapitre concerne les résultats expérimentaux et leurs interprétations

Cette partie sera suivie d'une conclusion générale, dans laquelle nous présentons les points importants marqués de cette étude.

I. Composés du chrome et leur utilisation :

I.1. Historique :

C'est en 1798 que Vauquelin isola le chrome métallique, sous forme d'une poudre grise, à partir de la crocoïte ou « plomb rouge », minéral de couleur orange, découvert en Sibérie. Il prépara d'abord l'acide chromique, puis l'oxyde Cr_2O_3 qui donnait, avec le borax, des perles vert émeraude. Frappé par les colorations vives des dérivés de ce nouveau métal, Vauquelin proposa le nom de chrome, du grec *chroma* qui signifie couleur.

Kurtz installa, en 1816, à Londres, et en 1822, à Manchester les premières usines préparant des colorants minéraux à base de chrome. En 1818, Zuber créa, en France, la première fabrique de jaune et de vert de chrome pour papiers peints. En 1820, en Allemagne, Köchlin utilisa le bichromate de potassium pour préparer le rouge turc et développa son emploi comme mordant dans la teinture de la laine et du coton. Aux États-Unis, à partir de 1827, Tyson découvrit de nombreux gisements de chromite (le meilleur minéral), et développa l'industrie des bichromates et de leurs applications. En 1844, Pélégot publia des travaux importants sur les sels de chrome et, dix ans plus tard, Bunsen prépara le métal par électrolyse du chlorure de chrome (II). Le chrome est utilisé pour la galvanoplastie depuis 1848, mais son utilisation s'est développée par l'amélioration de la technique en 1924 [1].

I.2. Propriétés du chrome :

Le chrome est un élément de transition situé dans le groupe 6B du tableau périodique. (Figure I.1 et I.2) L'état électronique fondamental est $(\text{Ar}) 3d^5 4s^1$. C'est un métal blanc grisâtre, dur. Par électrolyse, on obtient des dépôts brillants. Il existe plusieurs isotopes, dont 49, 51 et 55 qui sont radioactifs.



Figure I.1 Fragment de chrome[2]



Figure I.2 Cristaux de chrome ultra pur[3]

I.2.1. Propriétés physiques :

Les principales caractéristiques physiques sont indiquées dans le tableau I.1 :

CHAP.I Composés du chrome et environnement

Tableau I.1. Propriétés physiques du chrome hexavalent [2].

	Dichromate de sodium	Dichromate de Potassium	Chromate de Sodium	Chromate de potassium
État physique	Cristaux rouges à rouge-orangé hygroscopiques	Cristaux rouges rouge-orangé	Cristaux Jaunes	Cristaux jaunes
Masse Molaire (g/cm³)	362	249,2	162	194,2
Point de fusion °C	357	398	762-792	975
Point d'ébullition	Se décompose à 400°C	Se décompose à 500 °C	-	-
Densité	2,52	2,67	2,4-2,7	2,73
Solubilité dans l'eau	238 g/100 mL à 0°C 508 g/100 mL à 80° pH=4	11,5 g/100 mL à 20°C pH=4	53 g/100 mL à 20°C (pH=9)	63 g/100 mL à 20 °C solution alcaline

I.2.2. Propriétés chimiques :

Les chromates et les dichromates de sodium ou de potassium sont des produits stables qui ne se décomposent qu'à une haute température, ces composés de chrome hexavalent donnent facilement des hydrates ; tétra- ou déca hydrates pour le chromate, di hydraté pour le dichromate [2].

Les chromates et particulièrement les dichromates sont des agents oxydants puissants qui peuvent réagir vivement avec les substances réductrices, les matières organiques et, d'une façon générale, avec les produits combustibles (papier, tissus et bois) [2]. Les principales caractéristiques chimiques du chrome sont indiquées dans le tableau I.2.

I.2.3. Degrés d'oxydation :

Les propriétés chimiques et toxicologiques du chrome diffèrent nettement selon l'état de la valence du métal. Le chrome métallique [Cr (0)] ne se trouve pas naturellement dans l'environnement. Les composés trivalents [Cr (III)] sont très stables et se trouvent naturellement dans des minerais, tels que la chromite. Le chrome hexavalent [Cr (VI)], deuxième état le plus stable, se trouve rarement de façon naturelle dans l'environnement, excepté dans la crocoïte, et résulte la plupart du temps de sources anthropogènes. Le chrome divalent [Cr (II)] est très instable et s'oxyde rapidement en Cr (III), et les états d'oxydation (IV) et (V) sont essentiellement observés comme intermédiaires lors de la conversion entre les états (VI) et (III) [3].

CHAP.I Composés du chrome et environnement

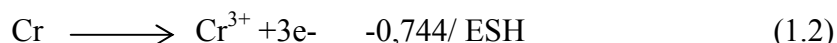
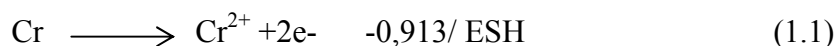
Tableau I.2 : propriétés chimiques de chrome

Numéro atomique	24
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	51.996
Masse volumique à 20°C (g/cm ³)	7.19
Électronégativité	1.66
Température de Fusion (°C)	1875
Acide/base d'oxyde	Acide Fort
Température d'ébullition (°C)	2672
Rayon atomique (Van der Waals) (nm)	0,127
Rayon ionique (nm)	0,061 (+3) ; 0,044 (+6)
Potentiel standard (Cr ³⁺ / Cr) en V	- 0,71
Energie de première ionisation kJ. mol ⁻¹	651,1
État (s) d'oxydation principal	+2, +3, +6

I.2.4. Propriétés électrochimiques :

Le chrome peut se présenter sous plusieurs degrés d'oxydation : +II, +III, +VI

Les potentiels normaux du chrome sont :



Le chrome se passive très facilement en milieu oxydant (par création à la surface d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes insolubles). Cette faculté explique le comportement du chrome qui est à la fois attaquant en milieu acide et/ou réducteur, et qui résiste bien à la corrosion en milieu neutre, basique et/ou oxydant. Le diagramme tension-pH permet de se rendre compte de ce phénomène [5].

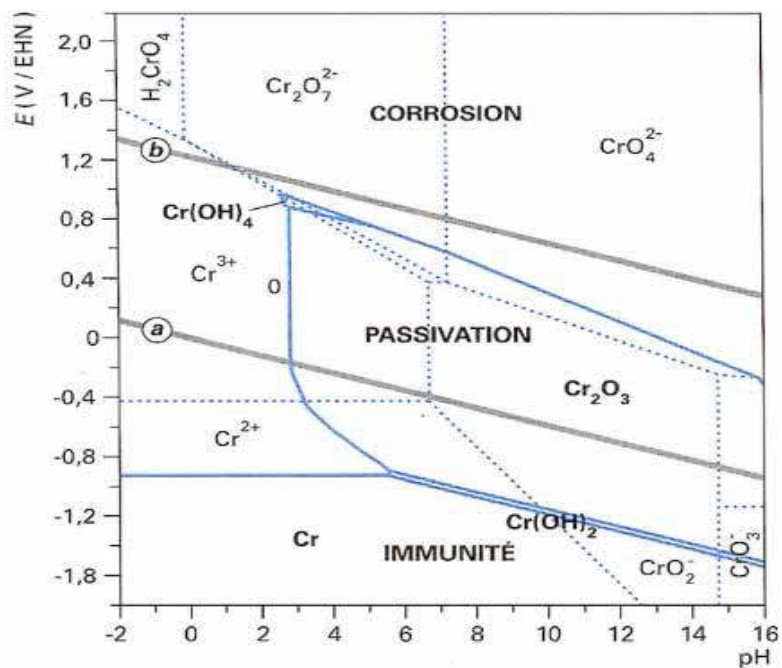
I.3. Chrome et ses composés :

Le chrome a de nombreux composés qu'on peut trouver à l'échelle industrielle sous forme d'alliage ou minéral tel que : ferrochrome (fer et Chrome (50 à 65%), chromel [nickel (90%) et chrome (10%)], Minéral de chromite FeO.Cr₂O₃. Le chrome se présente sous plusieurs formes en fonction de son degré d'oxydation donc :

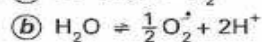
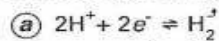
- *chrome (II) ou Bivalents (Cr²⁺)*
 - chlorure chromeux CrCl₂
 - sulfate chromeux Cr SO₄
- *chrome (III) ou Trivalents (Cr³⁺)*

CHAP.I Composés du chrome et environnement

- oxyde chromique Cr_2O_3
- sulfate chromique $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
- *chrome (VI) ou Hexavalents (Cr^{6+})*
 - trioxyde de chrome CrO_3
 - acide chromique H_2CrO_4
- *Anhydrides de l'acide chromique*
 - chromate de sodium Na_2CrO_4
 - chromate de potassium K_2CrO_4
 - chromate de strontium SrCrO_4
- *Bichromates (ou dichromate)*
 - bichromate de sodium $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 - bichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 - bichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



Les tensions sont mesurées par rapport à l'électrode à hydrogène normal
a et **b** sont les limites conventionnelles d'électroactivité de l'eau :



Les courbes sont tracées pour une concentration de 1 mol/l

Figure I. 3 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système chrome/eau à 25 °C [5]

I.4. Utilisations :

Le chrome est un métal résistant à l'abrasion (usure) et à l'oxydation, d'où son large emploi. L'utilisation du chrome et de ses composés a lieu principalement dans le secteur de la métallurgie, de la chimie, du traitement de surface et des matériaux réfractaires. Les usages de ces substances sont répertoriés dans les secteurs suivants [2,4].

- fabrication d'aciers chromés, d'aciers inoxydables et d'alliages ainsi que pour le chromage galvanique.
- Chromage électrolytique pour le revêtement anticorrosion.
- Fabrication de bichromates pour les pigments.
- Utilisation dans le traitement du cuir (tannage).
- Utilisation comme pesticide.
- Dans les briques réfractaires.
- Mordants de teinture.
- Catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac.
- Des complexes organiques de chrome sont utilisés comme colorants pour le processus de développement dans la photographie couleur.
- Dans la conservation du bois.
- La fabrication de vitamine K.

II. Toxicité du chrome :

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome. Le niveau de chrome dans l'air ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$) et dans l'eau ($1 \text{ à } 5 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$) est en général faible. Le niveau de chrome dans l'eau potable est faible ($0,002 \text{ mg/L}$) [53], mais les puits d'eau contaminés peuvent contenir le chrome. Les effets toxiques connus du chrome chez l'homme sont attribuables surtout au chrome hexavalent. On considère le chrome trivalent comme un métal relativement non toxique.

I.1 Impact sur la santé :

Le chrome trivalent (Cr III) est l'état du chrome le plus répandu dans la nature, et il est indispensable pour assurer le métabolisme des lipides, du glucose et des protéines chez l'homme et l'animal. On ne considère pas le chrome trivalent comme un élément toxique; cependant, s'il est présent dans l'eau brute, le traitement par chloration l'oxyde en chrome

CHAP.I Composés du chrome et environnement

hexavalent. On estime que celui-ci n'est pas un élément indispensable au métabolisme et on lui attribue la plupart des effets nocifs connus du chrome chez l'homme.

Les données sur les effets toxiques du chrome hexavalent proviennent presque toutes de l'exposition au lieu du travail. Les lésions les plus importantes apparaissant sur la peau et dans l'appareil respiratoire. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome [6,7]. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Irritations nasale et saignements du nez
- Eruptions cutanées
- Estomac dérangé et ulcères
- problèmes respiratoires
- Système immunitaire affaiblis
- Dommage au foie et aux reins
- Altération du matériel génétique
- Cancer des poumons et même la mort

II.2. Impact sur l'environnement :

La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans ce dernier, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre.

Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation de chrome. Mais lorsque la quantité de chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par les cultures. En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III).

Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des **poissons**, mais des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces peut endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet.

Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs [6].

CHAP.I Composés du chrome et environnement

II.3. Aspects réglementaires et normatifs algériens relatifs aux rejets d'effluents :

Les eaux usées collectées, dans les réseaux urbains ou les eaux usées directement émises par les industries, ne doivent être rejetées dans un milieu récepteur naturel (rivière, lac, littoral marin, ou terrain d'épandage) que lorsqu'elles correspondent à des normes fixées par voie réglementaire.

Le Décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993, du Journal Officiel de la République Algérienne réglementant les rejets d'effluents liquides dans son chapitre I, article 2, définit un rejet comme tout déversement, écoulement, jets, dépôts directs ou indirects d'effluents liquides dans le milieu naturel et fixe, en son annexe, les valeurs limites de ce rejet.

Ces mêmes valeurs viennent d'être renforcées par un nouveau texte réglementaire ; le décret exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006, section 1, article 3. Les valeurs limites maximales de rejet d'effluents fixées par ces deux décrets sont regroupées dans le tableau I.4.

D'après ces normes il s'avère très clair que la législation algérienne a opté des teneurs très sévères pour les rejets industriels liquides surtout dans ce qui concerne la teneur en métaux lourds, à cause de leur toxicité et leur danger sur l'environnement.

Pour le chrome, cette norme prévisionnelle pourrait introduire la notion de chrome total (inférieur à 0,5 mg/L en Cr VI + Cr III) en maintenant pour le chrome hexavalent la teneur maximale de 0,1 mg/L.

Tableau I.3. Norme de rejet d'effluents industrielle.

Élément	Teneur (mg/L)	Élément	Teneur (mg/L)
(*) Chrome VI +	0,1	Cadmium	0,2
(*) Chrome III +	3,0	Cyanures	0,1
Chrome total	0,5	MES	30
Nickel total	0,5	DCO	120
Cuivre total	0,5	DBO5	35
Zinc total	3	Fluor et composés	15
Fer	3	(*) Solvants organiques	20
Aluminium	3	(*) Chlore actif	1
Manganèse	1	Hydrocarbures totaux	10
Plomb total	0,5	Étain total	2
(*) Détergents	2	(*) Tensioactifs anioniques	10
(*) Valeurs fixées par le Décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993.			

Conclusion :

Collectées par le réseau d'assainissement, les eaux usées contiennent de nombreux éléments polluants, provenant de la population, des activités commerciales, industrielles et agricoles et des phénomènes naturels. Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et le dégradent, les eaux usées contenant des composés du chrome doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution. Pour cela, elles doivent subir un traitement convenable pour éliminer toutes les charges polluantes.

Introduction :

Le Chrome VI est déchargé dans l'environnement à partir d'activités telles que la galvanoplastie, finissage en métal, préparation de chromate, tannerie et des industries d'engrais, et des industries qui utilisent des composés de Cr(VI) comme inhibiteurs de corrosion [1-5,7]. Elle est bien connue pour sa toxicité [1-5,7,17,20,32].

Plusieurs méthodes conventionnelles d'élimination de chrome sont utilisées telles que ; l'adsorption, la précipitation chimique, la dégradation biologique, l'échange ionique, et les méthodes électrochimiques [8, 9, 18,32].

II.1. Techniques de réduction du chrome VI des effluents industrielles:

Des mesures peuvent être mises en place pour réduire les émissions de chrome, en particulier sous ses formes hexavalentes, soit par réduction à la source soit par traitement des effluents [4]. Quelques exemples de techniques visant à la réduction des émissions du chrome (VI ou total) sont rapportés dans le rapport INERIS [3] et repris dans le tableau II.1.

II.1.1.méthodes de Traitement chimique :

Les méthodes chimiques incluent la précipitation chimique, l'oxydation chimique, la coagulation, et d'autres réactions chimiques qui impliquent d'échanger ou partager des électrons entre les atomes.

❖ *Traitement par précipitation chimique :*

La précipitation chimique par l'ajout de NaOH ou de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été utilisée par de nombreux chercheurs dans le but d'éliminer les métaux lourds, tels que le Cr(VI). Rodriguez et al [39] et Meunier et al [56] ont fait une étude comparative entre l'électrocoagulation et la précipitation chimique, ils ont conclu que cette dernière est une méthode coûteuse, qui induit une pollution secondaire provoquée par l'ajout de substances chimiques supplémentaires, dont le résultat est la formation d'une boue qui est relativement difficile à traiter. En plus, la précipitation n'est pas capable de ramener les concentrations en métal à des niveaux moins qu'approximativement 5 mg/L ; un procédé de filtration est nécessaire après sédimentation.

La précipitation chimique utilise habituellement les quatre étapes principales suivantes : Le Cr(VI) est d'abord réduit à moins toxique en Cr(III) dans des conditions acide (pH=2) qui est moins soluble, puis les ions de Cr(III) sont alors précipités comme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ au pH

alcalin (pH=9-10) [34], les hydroxydes insolubles du métal sont récupérés sous forme de boue et doivent être asséchés et enfouis correctement.

II.1.2. Méthodes physiques de traitement :

Les méthodes physiques de traitement incluent la décantation, la flottation, la filtration, l'échange ionique, l'adsorption, et d'autres processus qui accomplissent le déplacement des substances dissoutes et non dissoutes sans changer nécessairement leurs structures chimiques.

II.1.2.1. Traitement par adsorption:

Pour le processus d'adsorption, les adsorbants étudiés incluent le bio-adsorbant [56], boue biologique [21], et le charbon actif [16] qui peuvent être utilisés pour le traitement d'effluent contenant du Cr(VI).

❖ *Adsorption sur les boues biologique :*

Iddou et Ouali [21] ont utilisé une boue de station d'épuration biologique après épandage. Ils ont pu réduire les concentrations en Cr(VI) à des niveaux inférieurs à 30 mg/L, avec des taux d'élimination de 90 % au bout de 48 heures. Perrin et Laforest [52] ont étudié la valorisation des boues d'hydroxydes polymétalliques issues d'une station d'épuration des eaux, comme adsorbant afin de fixer des ions Cr(VI) contenus dans les effluents industriels.

Pour l'adsorption sur boue biologique l'inconvénient majeur est le temps de traitement qui est assez lent (72h) pour traiter l'effluent [21] et le traitement supplémentaire de la boue après le traitement d'effluent.

❖ *Adsorption sur des biomasses :*

Dans ce contexte, plusieurs travaux de recherche ont été menés ces dernières années pendant lesquelles toute une variété d'adsorbants a été expérimentée pour l'élimination de Cr(VI). Parmi ces matrices adsorbantes, on cite l'algue verte *Spirogyra* par Gupta [59], les cônes de pin par Ucin et al. [62], les semences d'*Ocimum basilicum* par Melo et D'souza [60], Les fibres végétales marines du *Posidonia oceanica* par Ncibi et al. [57], des biomasses fongiques par Park et al. [61].

❖ *Adsorption sur charbon actif :*

L'adsorbant le plus répandu est le charbon actif, assez similaire au charbon ordinaire. Le charbon actif est traité par chaleur ou par oxydation, il devient extrêmement poreux et peut

absorber ou retenir les impuretés de l'eau. Le charbon actif est principalement employé sous deux formes, charbon actif en granulés (CAG) et charbon actif en poudre (CAP) Vivek et Ganesan [15] ont travaillé sur l'élimination du Cr(VI) par couplage électrocoagulation et adsorption sur charbon actif granulé (GAC). Ils ont conclu que l'addition de GAC comme adsorbant a eu comme conséquence une augmentation remarquable du taux d'élimination du chrome à des densités de courant inférieures avec un temps de traitement réduit, par rapport au processus conventionnel d'électrocoagulation. Les inconvénients principaux de l'adsorption sur charbon actif sont l'efficacité réduite du procédé pour les métaux lourds, régénération et remplacement obligatoire de l'adsorbant, le traitement doit être suivi d'une filtration pour éliminer le charbon [15].

II.1.2.2. Traitement par échange ionique :

Les échangeurs d'ions (également appelés résines) sont des substances granuleuses insolubles, dont la structure possède un radical acide ou basique [64]. Ces substances sont capables de fixer des cations ou des anions minéraux et organiques telles que l'arsenic, le chrome, le nitrate, le calcium, le radium et l'uranium [5].

Quand la concentration en Cr(VI) est basse, l'échange ionique est habituellement adopté. L'imperfection connue de ce processus est le coût élevé des résines, la maintenance des résines, le retraitement des effluents lors du rinçage des résines, l'utilisation d'acide concentré pour la régénération des résines.

II.1.2.3. Traitement sur membranes :

Les membranes sont des barrières filtrantes semi-perméables à fines pellicules. On utilise dans le traitement de l'eau, des membranes synthétiques pour éliminer différents solutés et particules de tailles différentes. Cinq procédés par membranes sont utilisés :

- Microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration : filtration sous pression faible.
- Osmose inverse : filtration sous pression élevée.
- Électrodialyse : filtration sous l'effet d'un potentiel électrique, qui permet la migration et la séparation des espèces ioniques à travers des membranes de polarités différentes

Les techniques de nanofiltration et d'osmose Inverse (OI), permettent d'éliminer avec efficacité le chrome de l'eau. Les inconvénients majeurs de ces traitements sont ; les risques de colmatage des membranes, qui nécessite un prétraitement des eaux avant l'utilisation des procédés membranaires, un nettoyage chimique intensif des membranes qui déterminent leur durée de vie et donc les remplacer, ce qui rend ce traitement un peu cher, le processus est assez lent et son installation est assez compliquée [63].

Tableau II.1.Exemples de techniques visant à la réduction des émissions de chrome (INERIS, 2010),[3].

Secteur d'activité	Milieu de rejet	Meilleures techniques disponibles	Références
Production de chrome métal	Air	Épuration des effluents gazeux provenant des chambres de réaction et des étapes de manipulation des matières premières et des produits par des filtres à manches	Commission Européenne, 2001a
	Eau	Cycles d'eau fermés pour les laveurs humides, et les systèmes de refroidissement. Traitement des eaux usées avec recyclage autant que possible.	
	Déchets	Réutilisation du laitier de chrome alumine comme matière première à l'industrie de l'acier et des réfractaires.	
Chromage de l'acier	Air	Couverture des bains.	Commission Européenne, 2001b
	Eau	Épuration et réutilisation de la solution de passivation. Traitement des eaux résiduaires par précipitation et filtration/floculation.	
Tannage au chrome	Eau	Meilleure efficacité du tannage au chrome : optimisation des conditions du bain pour une meilleure absorption (jusqu'à 80%). Méthodes de tannage au chrome à «haut épuisement» (absorption jusqu'à 90 %). Récupération du chrome des effluents par précipitation et séparation (rendement supérieur à 95%) et réutilisation dans le processus de tannage.	Commission Européenne, 2003
Chromage dur ou décoratif	Air	Réduction des émissions dans l'air par des techniques consistant notamment à recouvrir la solution ou la cuve.	Commission Européenne, 2006
	Eau	Réalisation d'un circuit fermé pour le chrome hexavalent.	
Fabrication de pigments	Eau	Réduction du Cr(VI) en Cr(III), par exemple à l'aide de sulfite ou de sulfate de fer (II), puis précipitation des hydroxydes trivalents. Récupération des résidus de filtration dans le processus de fabrication.	Commission Européenne, 2007

II.1.3. Méthodes biologiques de traitement :

Les méthodes biologiques sont celles qui incluent des organismes vivants, et d'employer des substances organiques, ou parfois inorganiques, pour la nourriture. Ce qui change les caractéristiques chimiques et physiques de la substance organique et/ou inorganique. Plusieurs travaux ont été effectués concernant l'élimination du Cr(VI), dont les plus importants se rapportent à la réduction de l'espèce chromique par des bactéries à un pH acide.

En effet, Shakoori et al. [55] ont isolé des bactéries Gram positif d'un effluent d'une tannerie. Ils ont pu ensuite réduire plus de 78% du Cr(VI) contenu dans un milieu nutritif à pH 9,5 pendant 72 h. Chirwa et Wang [54] ont réussi la réduction, par E. coli, du Cr(VI) en réacteur anaérobie et en présence du phénol comme seule source de carbone à des concentrations variables, la réduction est presque totale à une concentration de 4,5 mg/L au bout de 67 h.

Les inconvénients majeurs de ces traitements pour le chrome sont ; efficacité réduite puisque les ions en métal ne sont pas biodégradables, et traitement lent.

II.1.4. Méthodes électrochimiques de traitement :

Récemment, une méthode électrochimique à savoir l'EC, a attiré une attention significative par sa simplicité opérationnelle pour l'enlèvement de chrome [17]. L'électrocoagulation est une technique qui n'exige pas souvent l'addition supplémentaire de produits chimiques par rapport à la coagulation chimique, et donne lieu à un volume de boue réduit [18, 32]. Des études économiques indiquent aussi un avantage financier comparé aux méthodes conventionnelles [32].

Plusieurs travaux [17, 30-35] ont été effectués concernant l'élimination du Cr(VI) par EC et ont abouti à des taux d'élimination supérieurs à 90% pour des durées de traitement réduites.

II.2. L'élimination du chrome VI par électrocoagulation :

II.2.1. stabilité du chrome en solution :

Pourbaix [10,26] a déterminé, à l'aide des diagrammes E-pH, le domaine de stabilité d'espèces générées par les réactions électrochimiques entre les métaux et l'eau. Parmi ces métaux, le chrome est stable dans l'eau. Il existe un intervalle de pH dans lequel le domaine de prédominance de chrome et le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau ont une partie commune.

Le chrome possède différents degrés d'oxydation, pour cela Pourbaix a établi toutes les réactions, les formules d'équilibre, les limites de prédominance ainsi que la solubilité et la stabilité du chrome suivant leur degré d'oxydation de 0 à +VI. Dans notre étude nous nous intéressons dans le travail du Pourbaix aux espèces de Cr(III) et Cr(VI).

II.2.1.1 La prédominance du chrome VI selon le pH et la concentration :

LeCr (VI) peut exister sous plusieurs formes selon la concentration en chrome dissous et le pH des solutions. Pourbaix a déterminé le domaine de prédominance des ions du chrome hexavalent dans un diagramme (Figure II.1). Les formes qui peuvent exister sont :

- L'ion bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (orange) peut exister dans des solutions où la concentration du Cr(VI) varie entre 5200 et 520 mg/L et des pH entre 0 et 7,2.
- L'acide chromique H_2CrO_4 (rouge-orange) peut exister dans des solutions où la concentration du Cr(VI) varie entre 5200 et $5,2 \times 10^{-6}$ mg/L et des pH inférieurs à 0,75.
- L'ion chromate CrO_4^{2-} (jaune) peut exister dans des solutions où la concentration du Cr(VI) varie entre 5200 et $5,2 \times 10^{-6}$ mg/L et des pH basiques supérieurs à 7.
- L'ion chromate acide HCrO_4^- (orange) peut exister dans des solutions où la concentration du Cr(VI) varie entre 520 et $5,2 \times 10^{-6}$ mg/L et des pH entre 1 et 6,45.

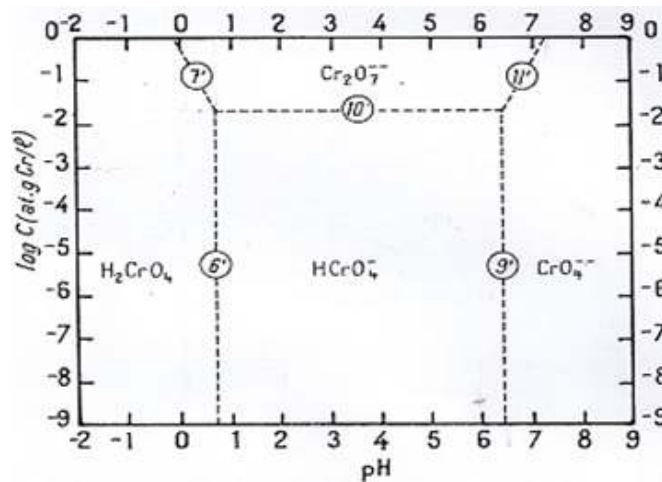
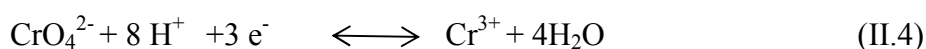
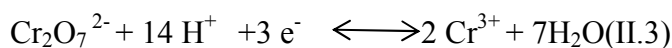
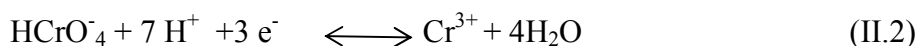


Figure.II.1 : Domaine de prédominance relative des ions de chrome hexavalent à 25°[10]C.

Pour pouvoir éliminer le chrome VI des solutions, une réduction en chrome III est nécessaire, les formes du Cr(VI) peuvent être réduites en plusieurs formes de Cr(III) en fonction de la concentration et du pH. On prend comme exemple la réduction de toutes les espèces de Cr (VI) en ion chromique suivant les équations suivantes :



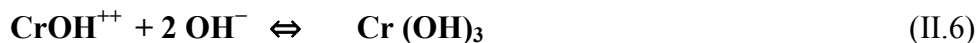
II.2.1.2 Prédominance et précipitation du chrome III selon le pH et la concentration :

Le Cr (III) peut exister sous plusieurs formes selon la concentration des solutions en chrome dissous et le pH. Pourbaix a déterminé le domaine de prédominance des ions du chrome trivalent et leur précipitation dans un diagramme (Figure II.2). Les formes qui peuvent exister sont :

- **Pour $\text{pH} < 3.8$:** l'ion chromique Cr^{3+} prédomine dans des solutions où la concentration du Cr(III) varie entre $5,2 \times 10^6$ et $5,2 \times 10^{-4}$ mg/L, ce dernier se précipitera sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ selon la réaction suivante :



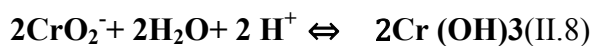
- **Pour $3.8 < \text{pH} < 6.2$:** l'ion chromyle CrOH^{2+} prédomine dans des solutions où la concentration du Cr(III) varie entre $1,6 \times 10^5$ et $5,2 \times 10^{-4}$ mg/L, ce dernier se précipitera sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ selon la réaction suivante :

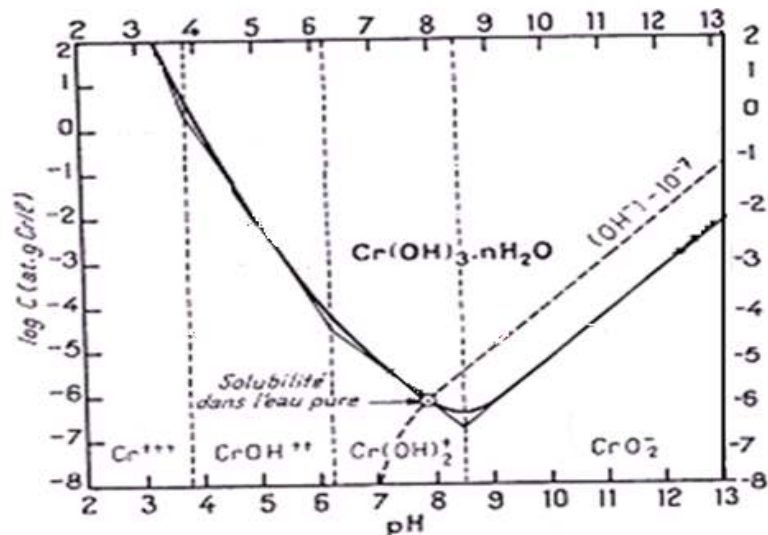


- **Pour $6,20 < \text{pH} < 8,50$:** l'ion chromyle $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ prédomine dans des solutions où la concentration du Cr(III) varie entre 1,64 et $5,2 \times 10^{-6}$ mg/L, ce dernier se précipitera sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ selon la réaction suivante :



- **Pour $8,50 < \text{pH} < 13$:** l'ion chromite CrO_2^- prédomine dans des solutions où la concentration du Cr(III) varie entre 52 et $5,2 \times 10^{-6}$ mg/L, ce dernier se précipitera sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ selon la réaction suivante :




 Figure.II.2 : Influence du pH sur la solubilité du $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hydraté, à 25°C [10]

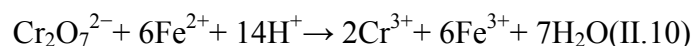
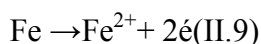
II.2.2.Mécanisme d'élimination du chrome VI par électrocoagulation :

Le processus d'électrocoagulation fait intervenir différents phénomènes physiques et chimiques à savoir, l'oxydation anodique, la réduction cathodique, la coagulation, la migration électro phorétique et l'adsorption [34].

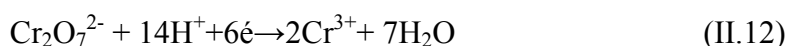
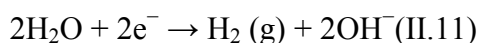
Le traitement par électrocoagulation consiste en une dissolution électrochimique d'une anode métallique suivie de phénomène de coagulation au sein de la solution. La méthode la plus simple de traitement du chrome des eaux usées consisterait à baisser le pH à 2-3 pour la réduction acide du Cr(VI) en Cr(III), puis l'augmentation du pH pour une précipitation du Cr(III) sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Comme on a déjà démontré, plusieurs ions de Cr peuvent exister en solution selon le pH et la concentration de la solution, pour bien expliquer le mécanisme d'élimination du Cr(VI) par EC, on a pris l'exemple de l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

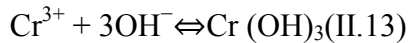
L'ion ferreux (Fe^{2+}) généré par électroxydation de l'anode en fer peut réduire le Cr(VI) en Cr(III) sous conditions acides et est lui-même oxydé en ion ferrique (Fe^{3+}) selon:



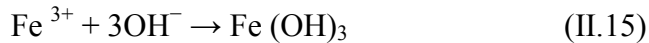
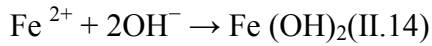
En plus, l'électrolyse de l'eau et la réduction de Cr(VI) en Cr(III) se produit à la cathode selon



L'ion Cr^{3+} est ensuite précipité en tant que $\text{Cr}(\text{OH})_3$ avec l'ion OH^- produit lors de la réduction de l'eau à la cathode selon :



Les ions métalliques et les ions OH^- produits à la surface de la cathode réagissent dans l'eau et forment plusieurs hydroxydes qui précipitent à la fin. Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} précipitent selon :



L'hydrogène, produit comme une conséquence de la réaction de réduction à la cathode, transporte tous les précipités formés à la surface de la solution par flottation.

Conclusion :

Les eaux usées industrielles issues des unités de traitements de surfaces sont caractérisées par des teneurs élevées en métaux lourds tels que le chrome (VI) qui est connu par sa toxicité. Les méthodes électrochimiques, en particulier l'EC, peuvent constituer une alternative prometteuse pour le traitement de ces rejets.

L'électrocoagulation couplée à l'électroflottation, peut être une technique très efficace, moins encombrante et moins coûteuse.

Introduction :

L'électrochimie est l'étude des processus dynamiques ayant lieu près ou loin des électrodes. Ces processus incluent le transport des réactifs à quelques Angströms de l'électrode, où il y a transfert d'électrons ou des réactifs, adsorption des réactifs et des produits intermédiaires sur la surface, et en suite transport des produits loin de l'électrode. Les réactions électrochimiques sont fréquemment complexes mais sont à la base des phénomènes physiques, tels que la corrosion, l'immunité, la passivation, la stabilité et la réactivité des colloïdes. Plusieurs techniques électrochimiques ont été développées telles que l'électrocoagulation, électrofloculation, électroflottation, électrodésinfection, électrooxydation. Etc.[41]

III.1. Electrocoagulation :

L'électrocoagulation est une technique électrochimique, au cours de laquelle les matières dissoutes et en suspension peuvent être efficacement éliminées d'une solution par électrolyse [8]. Ces dernières années, les processus d'électrocoagulation à échelle réduite ont trouvé une place dans l'industrie de traitement de l'eau, s'avérant être des technologies fiables et efficaces, bien qu'ils exigent une plus grande compréhension technique pour leur capacité d'être entièrement exploitées. Récemment, la recherche a visé une compréhension quantitative des mécanismes relativement complexes d'élimination des polluants par électrocoagulation [9]

Tableau III.1 : Exemples d'applications du procédé d'électrocoagulation [29].

<i>Applications du procédé d'électrocoagulation</i>	<i>Références</i>
- Effluents d'industries agroalimentaires	Beck et al., 1974
- Emulsions d'origine pétrolière	Cenkin et Belevstev, 1985 ; Biswas et Lazarescu, 1991
- Eaux usées d'industries papetières	Joffé et Knieper, 2000
- Effluents avec colorants dans l'industrie textile	Do et Chen, 1994 ; Wilcock et al., 1996
- Effluents contenant des détergents synthétiques	Novikova et al., 1982
- Production d'eau potable à partir d'eaux naturelles	Vik, 1982
- Effluents d'industries minières avec métaux lourds	Jenke et Diebold, 1984 ; Gnusin et al., 1985
- Particules minérales en suspension	Renk, 1988 ; Donnini et al., 1994 ; Matteson et al., 1995
- Effluents issus d'unités de traitement de surfaces	Belongia, 1999
- Eaux usées contenant du fluor	Mameri et al., 1998

III.1.1 Principe de l'EC :

Un courant, en général continu, est imposé à une suspension colloïdale contenue entre deux électrodes. L'anode, faite d'un métal oxydable, libère des ions métalliques par électro-dissolution. Ceux-ci s'hydrolysent au contact d'ions hydroxydes produits à la cathode et forment des hydroxydes métalliques insolubles capables d'agréger les colloïdes en suspension. Ce mécanisme d'électrocoagulation est illustré sur la Figure (III.1), pour une anode en fer libérant par électrolyse des ions Fe^{2+} .

Habituellement, les colloïdes sont chargés négativement. Le champ électrique tend alors à les concentrer au voisinage de l'anode par effet d'électrophorèse. Simultanément, les hydroxydes de fer libérés par l'anode se retrouvent en très forte concentration à l'interface anode-électrolyte, avant d'être diffusés dans la suspension. La rencontre frontale entre les hydroxydes de fer et les colloïdes augmente la probabilité de leur coagulation par rapport à un traitement classique par ajout de produits chimiques [18].

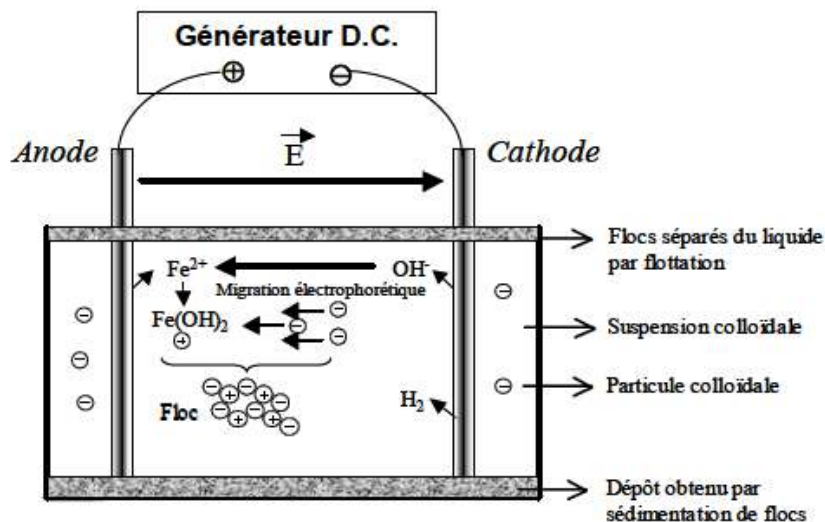


Figure III.1: Schéma de principe de l'électrocoagulation avec des électrodes en fer.[48]

Notons que le pH de la suspension doit être neutralisé (entre 6 et 8) de manière à favoriser la formation d'hydroxydes métalliques. Les floccs d'hydroxydes métallique-colloïdes obtenus sont ensuite séparés du liquide purifié par électroflottation ou sédimentation. L'électroflottation est la conséquence de l'ascension des bulles de gaz qui entraînent les floccs par flottation. En effet, l'électrolyse de l'eau génère des microbulles d'hydrogène à la cathode et dans une moindre quantité d'oxygène à l'anode. L'intérêt de la flottation est que la vitesse de remontée de l'ensemble floccs-bulles est bien plus importante que la vitesse de

décantation des floccs. La taille du clarificateur après le réacteur d'électrocoagulation est réduite.

En général, la flottation est surtout observée avec des électrodes en aluminium. Les floccs issus d'anode en fer sont plus denses et ont plutôt tendance à décanter. Cela explique que sur des installations industrielles qui utilisent des électrodes en fer, on choisit de travailler en décantation ; alors qu'avec l'aluminium, on essaie au contraire de favoriser la flottation [19].

III.1.2. Choix du matériau d'électrode :

Mollah et al. [18] ont démontré que plusieurs métaux (acier, cuivre, zinc, alliages d'aluminium, bronze, etc.) produisent une électrocoagulation efficace. Ils en concluent que le matériau le moins cher et le plus facilement accessible devait être utilisé.

L'aluminium et le fer répondent à ces critères. Néanmoins, l'aluminium présente l'inconvénient d'être plus soluble que le fer. La quantité d'aluminium résiduelle après électrocoagulation peut s'avérer supérieure à celle autorisée par les normes de rejets européennes [18]. Le fer semble aussi plus avantageux en raison de son innocuité. Liu et al. [22] ont affirmé que le coût de traitement avec des électrodes en Fer est moins cher (0.1 \$/kg DCO éliminé) qu'avec l'Aluminium (0.3 \$/ kg COD éliminé), de plus les ions d'aluminium pourraient en effet avoir des effets toxiques sur la santé [30].

III.1.3. Mécanisme de coagulation des colloïdes :

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, de la suspension particulaire, et la rupture des émulsions a été décrit dans de larges étapes et peut être récapitulé comme suit:

1. Compression de la double-couche diffuse autour de l'espèce chargée, qui est réalisée par les interactions des ions produits par la dissolution de l'électrode sacrificatoire, due au passage du courant par la solution.

2. La neutralisation de la charge de l'espèce ionique présente en eau usagée, qui est provoquée par les contre-ions, produits par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificatoire. Ces contre-ions réduisent suffisamment la répulsion électrostatique interparticules, de sorte que l'attraction de Van der Waals prédomine, de ce fait entraînant la coagulation.

3. Formation de floccs, qui sont comme une conséquence de la coagulation, crée une couverture de boue qui prend au piège et lie les particules colloïdales qui n'ont pas été

complexées. Ces floes sont séparés de la solution par électroflottation au cours de traitement [13,21].

III.1.4. Analyse théorique de l'électrocoagulation avec le fer :

Pourbaix [26] a déterminé, à l'aide d'un diagramme, le domaine de stabilité d'espèces générées par les réactions électrochimiques entre les métaux et l'eau. La superposition de diagrammes relatifs au fer et à l'eau, permet par une méthode graphique simple, de prévoir les réactions électrochimiques et chimiques mises en jeu ainsi que leur sens d'évolution pour une concentration donnée en fer dissous.

III.1.4.1. Stabilité du Fer en solution :

En se basant sur les degrés d'oxydation du fer (0, +II et +III), Pourbaix a supposé que dans l'eau, les espèces prédominantes issues du fer $\text{Fe}_{(s)}$ sont : $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$. Le Tableau (III.2) répertorie les réactions entre ces espèces et leurs équations d'équilibre électrochimique respectives pour une température de 25°C. Le diagramme potentiel-pH du fer, présenté sur la Figure (III.2), est tracé pour une concentration en fer dissous de 10^{-2} mol.L⁻¹. Les numéros et les lettres indiqués sur la Figure (III.2) font référence au Tableau(III.2).

D'après le diagramme pour le fer, on distingue trois zones :

- la zone de stabilité thermodynamique du métal dite d'immunité ;
- la zone de corrosion où il y a une attaque du métal avec formation d'ions (libres ou complexes) ;
- la zone de passivation où la surface du métal se recouvre d'une couche d'hydroxydes de fer en absence d'agitation.

En effectuant la superposition des diagrammes fer-eau, on observe que les ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ et les hydroxydes de fer $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$, $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$, sont compris dans la zone de stabilité thermodynamique de l'eau. Ainsi, ils existent dans l'eau sous la forme d'espèces stables. Les ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ n'existent qu'à pH acide. A pH basique, ils s'hydrolysent pour former les hydroxydes de fer $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$, $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ insolubles (constante de solubilité à 20°C : $K_{S(\text{Fe(OH)}_2(s))} \cong 1,6 \times 10^{-14}$ et $K_{S(\text{Fe(OH)}_3(s))} \cong 10^{-36}$).

CHAP. III Procédés électrochimiques

Le potentiel standard du fer est -0,44 V/ESH. Il est situé en dessous du domaine de stabilité cinétique de l'eau pour un pH inférieur à 7. Ainsi, le fer réduit l'eau en milieu très acide avec un dégagement d'hydrogène. A pH neutre ou basique, la ligne de potentiel $U_a - 0.2$ V est dans la zone d'immunité. Le fer est alors pratiquement sans action sur l'eau. L'oxydation de l'ion ferreux par de l'oxygène formé à l'anode est possible. Une oxydation lente par l'air peut conduire en milieu acide à :



Et en milieu basique à :

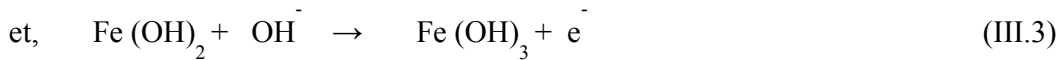


Tableau III.2 : Equations d'équilibre de Nernst pour le tracé du diagramme potentiel-pH du fer.

Pour le fer	
Equilibres	E _{eq} (en Volt)
(1) $\text{Fe}_{(s)} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^-$	$-0,44 + 0,03 \log c$
(2) $\text{Fe(OH)}_{2(s)} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+_{(aq)} \leftrightarrow 2\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$-0,06 - 0,059\text{pH}$
(3) $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	0,77
(4) $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)} \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_{2(s)}$	$6,45 - 0,5 \log c$
(5) $\text{Fe(OH)}_{3(s)} + \text{e}^- + 3\text{H}^+_{(aq)} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$1,006 - 0,177\text{pH} - 0,059 \log c$
(6) $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3\text{OH}^-_{(aq)} \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_{3(s)}$	$1,33 - 0,33 \log c$
(7) $\text{Fe(OH)}_{3(s)} + \text{e}^- + \text{H}^+_{(aq)} \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_{2(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$0,245 - 0,059\text{pH}$
Pour l'eau	
(a) $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$	$-0,059\text{pH}$ (si $p_{\text{H}_2} = 1 \text{atm}$)
(b) $\text{O}_2 + \text{e}^- + 4\text{H}^+_{(aq)} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$1,23 - 0,059\text{pH}$

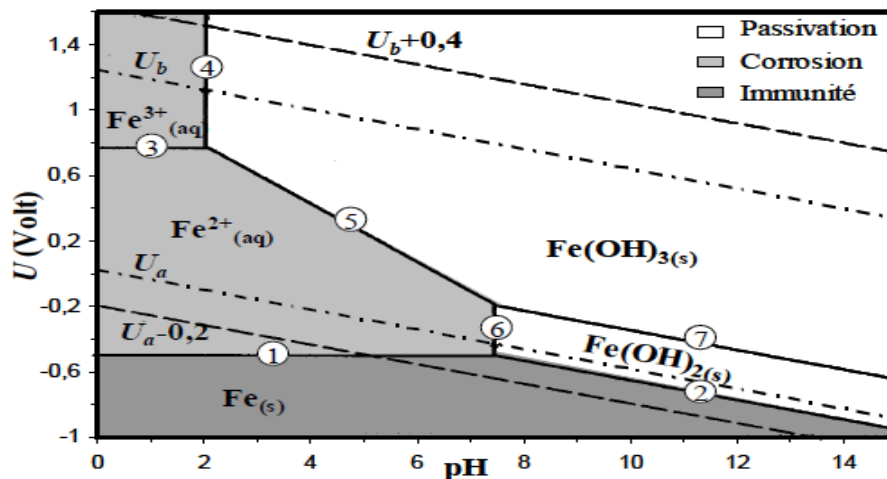
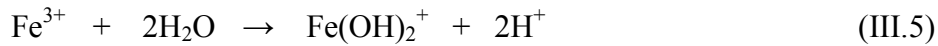
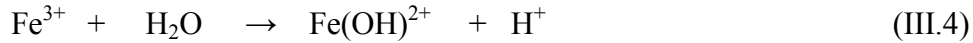


Figure III.2 : Diagramme potentiel-pH du fer dans les conditions standard avec une concentration en fer de 10^{-2} mol.L⁻¹

Pourbaix [26], a également démontré l'influence de pH sur l'existence d'autres ions selon la concentration de la solution. D'après la figure III.3 on peut constater que les ions qui précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sont Fe^{2+} ($\text{pH} > 10$) et HFeO_2^- ($\text{pH} < 10$) ; et les ions qui précipitent sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sont Fe^{3+} , Fe_2O_3 ($\text{pH} > 2$). Cependant, les ions Fe^{3+} peuvent subir une hydratation ; et suivant le pH de la solution, des espèces telles que $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, peuvent être présentes et précipitent en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Les réactions sont:



Les résultats des analyses de XRD établi par Gomes *et al.* [28] du résidu ont confirmé la présence de la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dans le procédé d'EC comme sous-produits. Ils ont rapporté que même la goethite ($\gamma\text{-FeOOH}$) est produite dépendant du pH de l'environnement. À l'état acide, ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a été formé, dans des conditions légèrement et fortement basiques, $\gamma\text{-FeOOH}$ et Fe_3O_4 ont été formés, selon les réactions suivantes :

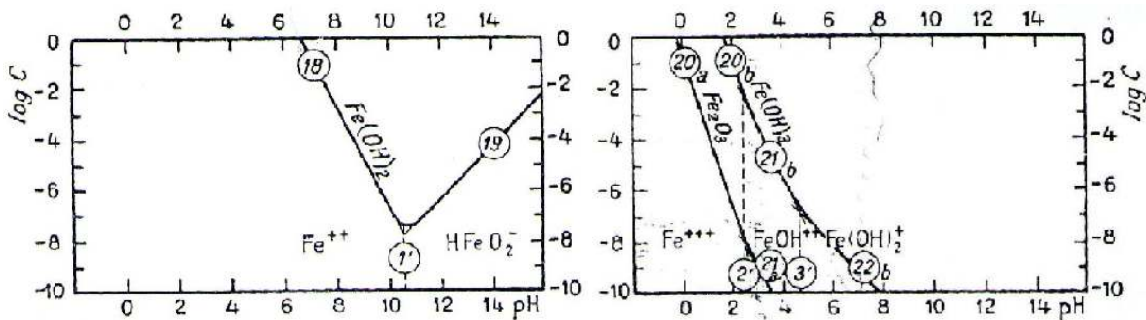
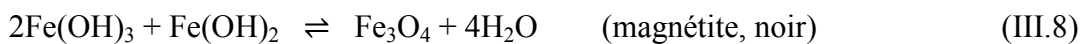
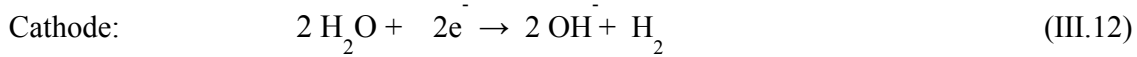
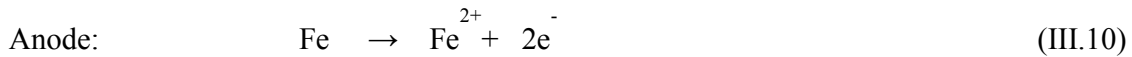


Figure III.3 influence du pH sur la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 et de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [26]

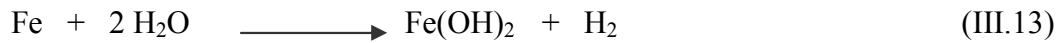
III.1.4.2. Réactions aux électrodes :

D'après le diagramme précédent de Pourbaix [26] et selon Mollah *et al.* [18], deux mécanismes peuvent être proposés pour décrire les réactions d'électrolyse aux électrodes :

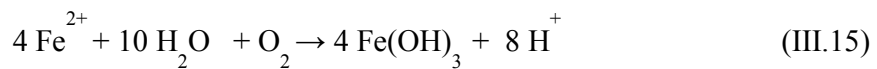
Mécanisme 1:



Total:



Mécanisme 2:



▪ Total:



Le premier mécanisme suppose que la production d'oxygène face à celle de l'ion ferreux est négligeable. Au contraire, dans le second, suffisamment d'oxygène serait formé à l'anode pour oxyder les ions ferreux en hydroxyde ferrique.

L'hypothèse de formation de précipités sous la forme $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ et $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ est commode pour l'écriture des réactions précédentes mais elle est simplificatrice. L'hydrolyse du fer conduirait plutôt à des formes polymérisées complexes.

III.1.5. Electrocoagulation à l'échelle industrielle :

III.1.5.1. Equipements nécessaires à l'électrocoagulation :

La Figure (III.4) présente un cas général, à l'échelle industrielle, d'un processus d'épuration incorporant un réacteur d'électrocoagulation à recirculation. Différents systèmes et équipements sont requis en amont et en aval du réacteur d'électrocoagulation. Après homogénéisation, l'effluent est pompé dans le réacteur. Le pH de l'effluent traité est ensuite réglé dans un réservoir agité. Les systèmes de cuve de rétention et de cuve agitée permettent un dégazage complet des floes pour garantir une sédimentation rapide. Après la cuve de neutralisation de pH, l'ajout d'un polymère organique anionique à très faible concentration est souvent conseillé pour accélérer la vitesse de sédimentation dans le

clarificateur. La boue obtenue en sous verse est envoyée dans un épaisseur de boues, puis dans un filtre pour récupérer les solides. Le filtrat est réinjecté dans le circuit d'alimentation.

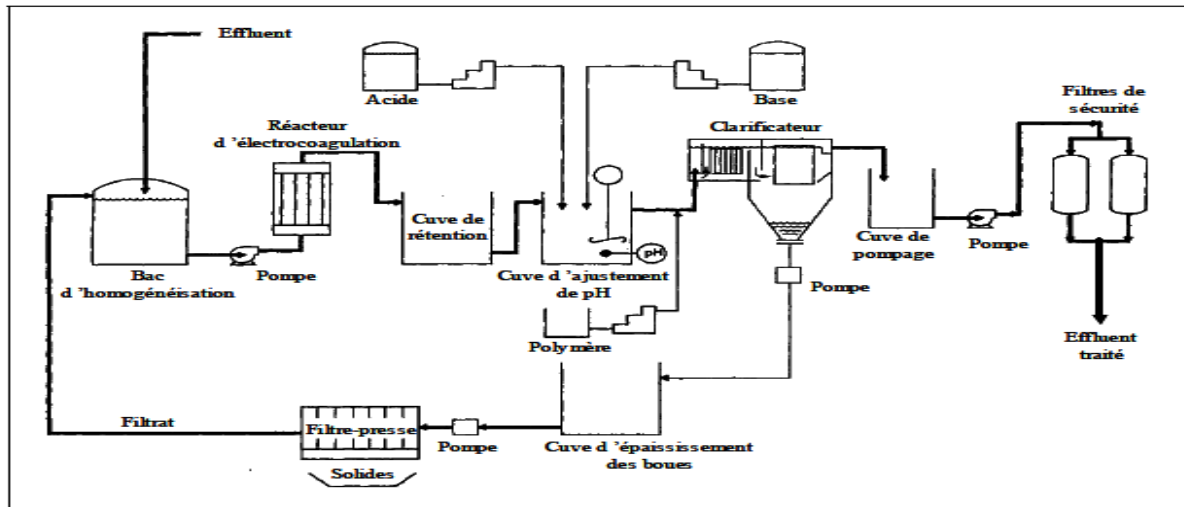


Figure III.4 : Insertion du procédé d'électrocoagulation dans le processus d'épuration [39]

III.1.5.2. Coût, rendement et consommation énergétique d'EC :

Les installations industrielles existantes montrent que l'électrocoagulation permet d'atteindre des rendements d'épuration importants sur certains polluants. Le Tableau (III.3) présente quelques exemples d'application du procédé d'électrocoagulation avec des électrodes en fer. Rodriguez et al. [39] ont fait une étude technique-économique entre l'électrocoagulation et la précipitation chimique ils ont conclu que l'EC est une méthode moins coûteuse que la précipitation chimique (tableau III.4).

Tableau III.3: Exemples de consommations d'électrodes et électriques lors d'applications industrielles [39].

<i>Effluents traités</i>	<i>Réacteurs utilisée</i>	<i>Consommations</i>	<i>Abattements</i>	<i>Références</i>
<i>Eaux résiduaires urbaines</i>	<i>Réacteur lamellaire bipolaire en série, débit : 400 équivalents-habitants</i>	<i>0,24 kWh.m⁻³ 100 g fer.m⁻³</i>	<i>DCO : 95 % MES : 95 % Phosphate : 95 %</i>	<i>Damien, 1992</i>
<i>Effluents de cuivrage et électrozingage</i>	<i>Réacteur lamellaire, polaire débit : 10 m³/h</i>	<i>2 à 10 kWh.m⁻³</i>	<i>Zinc > 99 % MES > 90 %</i>	<i>Michel, 1996</i>
<i>Effluents imprimerie carton : encres</i>	<i>Réacteur à anode tournante débit : 1 à 3 m³/h</i>	<i>8 kWh.m⁻³ 150g fer.m⁻³</i>	<i>DCO >90 % MES >99% Métaux >99%</i>	<i>E.D.F., 2003</i>
<i>Effluents industrie textile : teintures, pigments</i>	<i>Réacteur lamellaire bipolaire débit : 1à3 m³/h</i>	<i>1 à 2 kWh.m⁻³ 300g fer.m⁻³</i>	<i>DCO : 60 à 80 % Colorants : 78 à 99 %</i>	<i>Martinetti et Sainctavit 1997</i>

Tableau III.4: Comparaison entre l'EC et l'PC pour l'élimination des métaux lourds à partir d'eau usée industrielle [39]

Paramètre	Précipitation Chimique	Electrocoagulation
Débit introduit	12.5 L/h	12.5 L/h
capacité annuel	110 m ³ /ans	110 m ³ /ans
Matériel utilisé	Hydroxyde de sodium (NaOH)	plaques d'Aluminium (Al)
Coût de matériel	0.25 €/L (NaOH-1M)	4 €/kg (plaques-Al)
Matériel utilisé / m ³	40 L (NaOH-1M) / m ³	1 kg (Al) / m ³
Coût de matériel/ m ³	10 €/m ³	4 €/m ³
Coût de matériel annuel	1,100 €/ans	440 €/ans
Besoin d'énergie	60 Wh (agitateur, pompe)	125 Wh (réacteur-EC)
Besoin d'énergie / m ³	4.8 kWh/m ³	10 kWh/m ³
Coût annuel d'énergie	106 €/ans (0.2 €/kWh)	220 €/ans (0.2 €/kWh)
Coût annuel de traitement	1,206 €/ans	660 €/ans
Coût de traitement / m ³	11 €/m ³	6 €/m ³

III.1.6. Paramètres influençant l'EC :

- **Influence de pH:**

Le pH de la solution détermine la spécification d'ions métalliques, l'état d'autres espèces en solution et la solubilité de produits formés. Ainsi, le pH de la solution influence le rendement global et l'efficacité d'électrocoagulation. Le pH de la solution peut être aisément changé.

- **Conductivité :**

La conductivité de l'électrolyte a aussi un impact sur le procédé d'EC; si elle est trop faible, la résistance de l'eau au passage de courant est forte, la consommation énergétique est très importante [31].

- **Densité de courant :**

La densité de courant est un paramètre critique dans l'électrocoagulation, car c'est le seul paramètre qui peut être commandé directement. La densité de courant détermine directement le dosage de coagulant et le taux des bulles générées [32]. Les sources

bibliographiques rapportent une densité de courant allant de 10 à 150 A.m⁻². Les densités de courant élevées sont désirables pour les processus de séparation impliquant des cellules de flottation ou larges bacs de lavage, alors que les densités de courant faibles sont convenables pour l'EC [33].

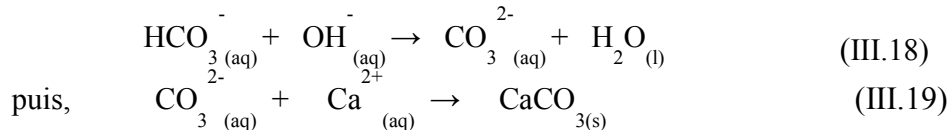
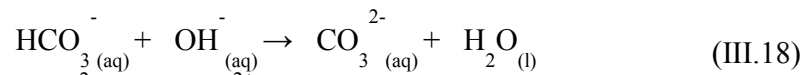
III.1.7. Avantages et inconvénients :

❖ Avantages :

- L'EC présente un équipement simple et facile à utiliser, capable de résoudre la plupart des problèmes liés à la pollution des eaux.
- Pas ou peu d'addition de produits chimiques donc pas d'apport de salinité
- L'eau traitée par EC a des propriétés appréciables : goût, couleur et odeur.
- L'EC produit des boues plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la décantation, la flottation et la déshydratation plus aisées et diminue le volume des boues [12]. Ce qui réduit le temps et le coût de traitement des boues.
- L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tels que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites [35], le chrome et les ions fluorures [4, 25,34].
- Comparée à la coagulation/floculation traditionnelle, l'EC a en théorie l'avantage d'éliminer les particules colloïdales les plus petites : les particules chargées les plus petites ont une plus grande probabilité d'être coagulées à cause du champ électrique qui les met en mouvement.
- L'EC permet un abattement important de virus et d'autres microorganismes par rapport à la coagulation chimique, vraisemblablement lié au fait de champ électrique dans le cas d'élimination partielle de virus par microfiltration, un prétraitement par EC permet d'avoir une efficacité relative déjà aux faibles concentrations de fer dissous comparée à la coagulation chimique
- Elle est affective pour l'élimination d'un grand type de polluants.
- L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.

❖ Inconvénients:

- Les « électrodes sacrificatoires » sont dissoutes dans l'eau usée comme une conséquence d'oxydation, et nécessitent d'être régulièrement remplacées.
- la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité. Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire. La présence de certains ions tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes.
- une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate dans la solution provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode selon les réactions suivantes:



En augmentant ainsi, la résistance de la cellule. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité. Il est aussi important de prévoir un nettoyage chimique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé.

- L'utilisation de l'électricité peut revenir chère en certains lieux, un panneau solaire relié à l'unité peut suffire pour mener à bien le procédé d'EC.

III.2. Electroflotation :

Beaucoup de processus de traitement environnementaux et industriels se basent sur la séparation solide-liquide. Traditionnellement, les particules sont éliminées par sédimentation, cependant la sédimentation a des limites pour les particules de faible densité cela nécessite à développer des procédés efficaces. Une méthode est appliquée connue sous le nom de « **flottation** », au cours de laquelle les particules de faible densité flottent plutôt qu'elles sédimentent [12].

III.2.1. Différents types de procédés de flottation :

- **Flottation à air dissous :**

Le processus de flottation est connu comme la flottation à air dissous si les microbulles sont produites en introduisant l'air comprimé dans l'eau [41]. Elle consiste à former un ensemble [particules + bulles d'air + réactif] plus léger que l'eau, donc flottant [45].

Le système se compose d'une source d'air comprimé (compresseur), cellule de coagulation-flottation comme il est montré dans la figure (III.5) [41].

- **Electroflottation :**

L'électroflottation fait appel, quant à elle, à la production des microbulles de gaz par électrolyse de l'eau entre deux électrodes, comme il est montré dans la figure (III.6).

L'électroflottation est actuellement utilisée essentiellement pour l'épuration des effluents de l'industrie alimentaire, textile, métallurgie, galvanoplastie, usage électrochimique, etc. [41].

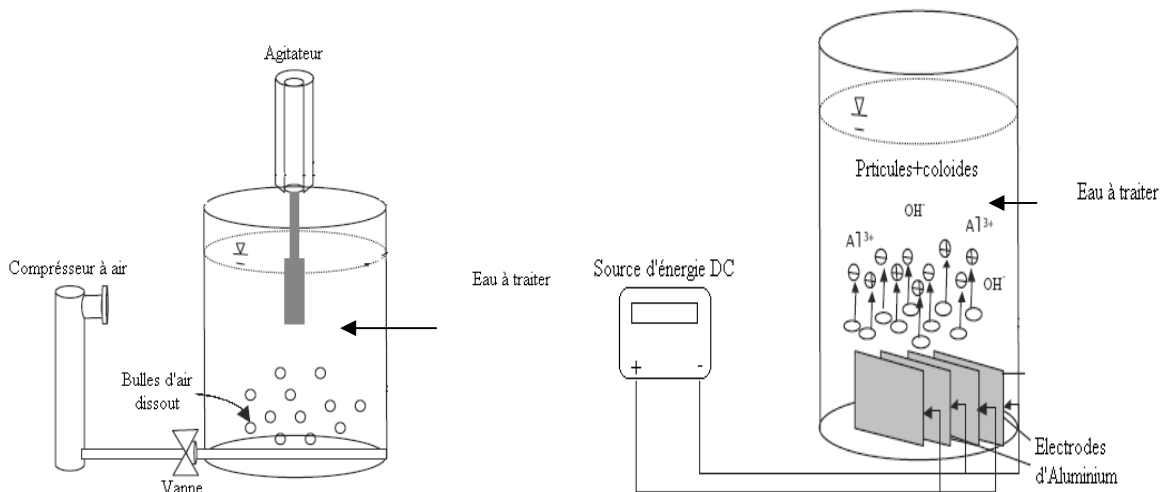


Figure III.5: Cellule de Flottation à Air Dissous (DAF)

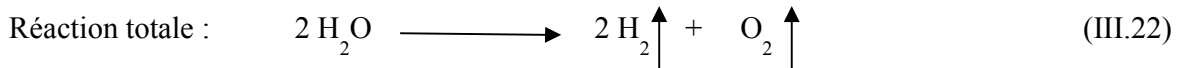
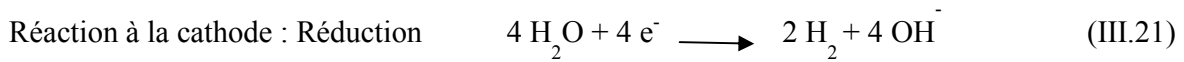
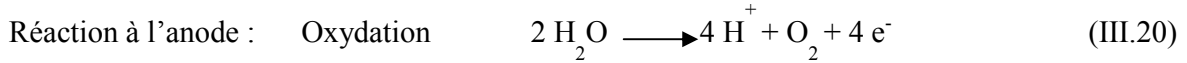
Figure III.6 : Cellule d'Electroflottation

III.2.2. Théorie de l'électroflottation :

C'est un procédé de flottation dans lequel les bulles de gaz sont produites par l'électrolyse de l'eau entre deux électrodes appropriées, ce procédé consiste à fixer de fines bulles de gaz sur les agrégats solides à séparer de manière à former un assemblage moins dense que l'eau favorisant ainsi la séparation [44]. Et dans le cas des électrodes en fer, les ions Fe^{+2} générés par l'anode neutralisent les charges négatives des particules polluantes et forment

des floccs, tandis que la cathode génère les bulles d'hydrogène H_2 [45]. Pendant que les bulles d'hydrogène montent dans la solution, les floccs et les hydrophobes adhèrent à l'extérieur des bulles et sont maintenus à la surface et, alors le liquide reste limpide [41].

Les réactions chimiques ayant lieu à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :



Les dimensions des bulles formées à la surface des électrodes varient entre 22 et 50 μm de diamètre selon les conditions expérimentales. Habituellement, plus les bulles sont petites, plus l'efficacité de la flottation est haute. C'est simplement parce que de plus petites bulles peuvent fournir une plus grande superficie spécifique et s'adhèrent facilement aux solides après collision. Par conséquent, la génération des bulles finement dispersées est fortement désirée pour tous les processus de flottation [45].

III.2.3. Paramètres influençant :

Les paramètres qui influent sur l'électroflottation sont la taille des bulles formées, le matériau d'électrode et aussi bien que les conditions essentielles de fonctionnement telles que la densité de courant et le pH.

- **Matériau d'électrode :**

Des métaux et des alliages sont habituellement choisis comme cathodes pour l'évolution d'hydrogène dans l'EF. Pour la plupart des cas, l'acier inoxydable est un bon choix parce qu'il est bon marché et aisément disponible. Le nickel est connu pour avoir le plus grand potentiel pour l'évolution d'hydrogène. Par conséquent, l'utilisation d'une cathode de nickel peut minimiser la consommation d'énergie. Le titane est cher, mais il est très stable. Par conséquent, ce métal peut être choisi comme cathode dans le traitement des eaux usagées corrosives [45].

- **Influence du pH :**

Dans la technique d'électroflottation, le pH initial de la solution joue un rôle primordial sur la formation et la stabilité des colloïdes et des suspensions, et sur la taille des bulles de gaz dégagées (O_2 , H_2). En effet, les bulles d'hydrogène sont les plus petites à pH neutre, et les

bulles d'oxygène augmentent en taille avec le pH, ce qui influe sur l'efficacité du procédé [44].

- **Influence de l'intensité de courant :**

La densité de courant est un facteur très important dans le procédé d'EF ; en effet, il contrôle à la fois le flux de dégagement gazeux et la taille des bulles obtenues [44]. Une baisse du diamètre des bulles de gaz a été constatée lors de l'augmentation de la densité de courant [41].

III.2.4. Avantages d'électroflottation :

- ❖ Les unités d'électroflottation sont relativement simples, de petites dimensions et n'occupent pas beaucoup d'espace [45].
- ❖ Les appareils d'EF exigent peu de maintenance et elles sont moins coûteuses que les appareils de flottation traditionnelle [29].
- ❖ Les bulles de gaz produites par EF sont très fines et bien dispersées. Cela augmente la surface de contact entre les particules en suspension et les bulles ce qui améliore la séparation des petites particules comparativement à la flottation classique et d'autres procédés de séparation [29].
- ❖ En variant le pH et la densité de courant on peut contrôler la concentration et la taille des bulles de gaz et donc augmenter la probabilité de collision entre les bulles et les particules.

CONCLUSION :

L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse à anodes solubles. En imposant un courant électrique entre les électrodes, et selon la nature des anodes, qui sont en général soit des plaques de fer ou d'aluminium, des ions de fer (Fe^{2+}) ou d'aluminium (Al^{3+}) sont libérés. Cette technique s'adapte au traitement des effluents liquides chargés en métaux lourds, colorants, matière organique et colloïdes. L'EF est avérée plus intéressante à cause de ces nombreux avantages par rapports aux méthodes classiques.

La séparation de la boue floculée par EC peut être accompagnée par flottation ou par précipitation, quoique l'expérience montre que les bulles d'hydrogène dégagées à la cathode par EC peuvent faire flotter les floes formés. Donc la combinaison de l'électrocoagulation avec l'électroflottation peut présenter d'autres avantages tels que la neutralisation de charge négative de polluant par l'ion Fe^{2+} produit à l'anode, la formation des ultrafines bulles de gaz et la séparation des floes coagulés par flottation.

Introduction :

Notre travail s'intéresse à l'étude d'élimination d'un métal lourd très toxique qui est le chrome Hexasvalant par couplage électrocoagulation /électroflottation, comme un procédé de traitement. Le dispositif choisi comprend trois électrodes : deux anodes placées verticalement et une cathode placée horizontalement, le réacteur servira comme lieu de déroulement de traitement simultané par EC/EF, où l'agitation est effectuée par le dégagement continu de bulles de gaz à la cathode. Les expériences sont réalisées en mode discontinu (batch), avec des électrodes en acier, et de température ambiante.

IV.1. Produits utilisées :

Le tableau (IV.1) rassemble les réactifs utilisés au cours des essais expérimentaux

Tableau IV.1: Réactifs utilisés avec leurs puretés, origines et emploi.

Produit	Formules	Pureté	Origine	Utilisation
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	99%	Panreac	• Cr(VI)
1,5-DiphenylCarbazide	$C_{13}H_{14}N_4O$	/	/	• Réactif de dosage Cr(VI)
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%	Prolabo	• Ajustement du pH
Acide chlorydrique	HCl	36%	Chiminova	• Décapage des électrodes et ajustement du pH
Acétone	CH_3COCH_3	99,5%	Panreac	• Réactif pour dosage Cr(VI)
Acide sulfurique	H_2SO_4	99%	Panreac	• Réactif pour dosage Cr(VI)
Chlorure de potassium	KCl	99,5%	Panreac	• Support Electrolytique

IV.2. Dispositif expérimental :

Le dispositif est constitué des éléments suivants :

- Un bac en verre de dimensions :(15cm x 10 cm x 24 cm).
- Deux électrodes en acier (15cm x 5cm) placées verticalement en tant qu'anodes et une électrode en acier inoxydable placée horizontalement (13 cm x 5.4 cm) en tant que cathode en bas de réacteur.
- Générateur du courant continu de type ELEKTROLYSER (10 A -15V)
- pH-mètre de type HANNA instruments
- Conductimètre de type HANNA instruments.
- Milliampèremètre
- Chronomètre

La cellule expérimentale est composée de deux anodes plongée verticalement de surface immergée pour chaque électrode de 50 cm^2 et la distance les séparent est de 4 cm. La cathode est placée horizontalement en bas de la cellule, de surface $70,2 \text{ cm}^2$, et maintenue à l'aide de supports en plexiglas. La distance entre les deux anodes et la cathode est 5 cm, le volume de la solution introduit dans la cellule est de 2,4 L. Ces paramètres seront maintenus constants pour toutes les expériences.

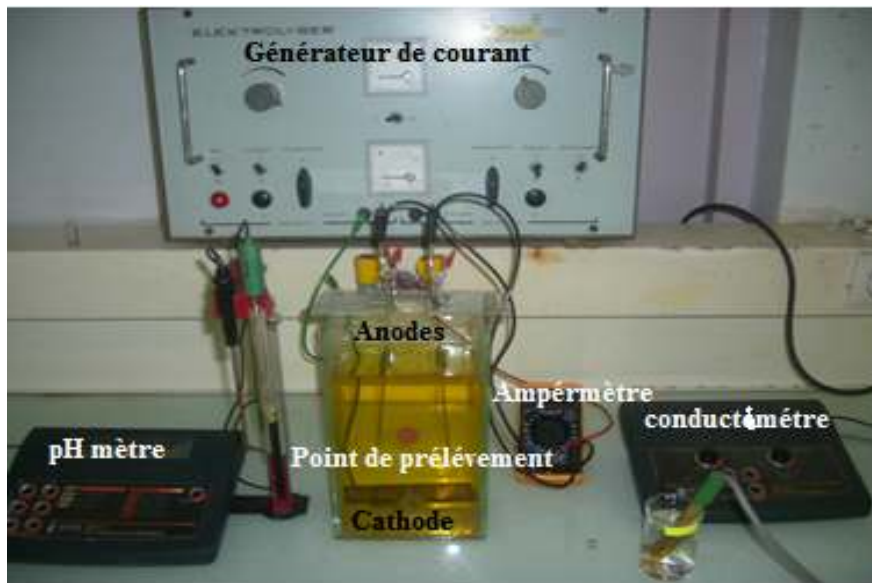


Figure IV.1 : photo de dispositif expérimental.

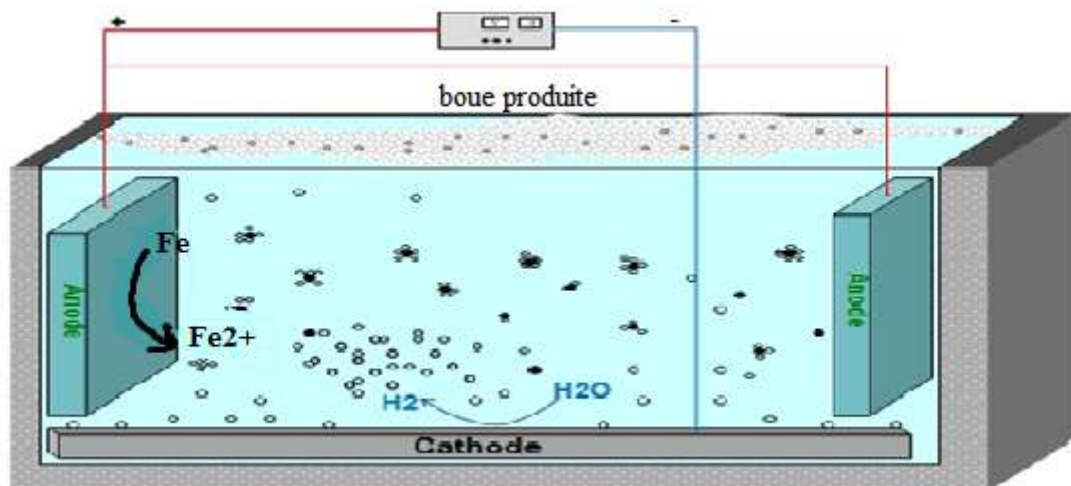


Figure IV.2 : schéma du principe du dispositif expérimental avec 2 anodes et une cathode.

IV.3. Choix de la nature des électrodes :

Le matériau d'électrode détermine le cation introduit en solution. Les électrodes les plus utilisées sont les plaques d'aluminium et de fer [11]. Plusieurs travaux [17, 30-35] basés sur l'élimination du Cr(VI) par EC ont utilisé des plaques en fer comme électrodes.

Aber et al. [35] ont bien étudié l'effet de la nature de l'anode sur l'efficacité d'EC pour l'élimination du Cr (VI). Pour cela ils ont utilisé des électrodes en fer et en aluminium, ils ont trouvé que pour 30 min de traitement l'efficacité d'élimination a atteint 15% pour l'aluminium et 99% pour le fer. L'explication la plus fréquente c'est que les ions Fe^{2+} produits par oxydation de l'anode en Fer réduit le chrome (VI) en chrome (III), contrairement aux ions Al^{+3} qui ne peuvent pas réduire le chrome (VI) en chrome (III).

C'est pour cela que nous avons utilisé des plaques d'acier ordinaire (99% Fer et 0,03 Carbone) comme anode pour toutes nos expériences.

IV.4. Protocole expérimental :

IV.4.1. Nettoyage des électrodes :

L'un des facteurs influant l'efficacité du procédé est l'état des électrodes, ces dernières doivent être propres. Pour ce faire, nous devons les nettoyer avant chaque essai afin d'éviter toutes sortes d'impureté, le nettoyage s'effectue comme suit :

- ✓ Polissage à l'aide d'un papier abrasif (pour éliminer la couche de passivation après chaque essai).
- ✓ Rinçage avec de l'eau distillée.
- ✓ Décapage dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl à 10%)
- ✓ Rinçage avec de l'eau distillée.

V.4.2. Préparation de la solution synthétique :

La solution synthétique de Cr(VI) est préparée à partir d'une solution de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), le volume introduit dans la cellule est de 2,4 L. Pour préparer une solution à une concentration de 100 mg/L de Cr(VI), nous dissolvons 0,2827 g de $K_2Cr_2O_7$ dans 2,4 L d'eau distillée. La solution doit être bien agitée jusqu'à la dissolution totale de $K_2Cr_2O_7$. Ensuite, on ajoute l'électrolyte support pour augmenter la conductivité de la solution, pour nos expériences on a utilisé le chlorure de potassium (KCl).

Le pH initial a été modifié en utilisant une solution 1 N de HCl (milieu acide) ou une solution de NaOH 1N (milieu basique).

IV.4.3 Techniques d'analyses :

Après l'introduction de la solution à traiter, de concentration connue, dans le réacteur, le pH est ajusté à sa valeur initiale choisie, à l'aide du pH mètre et des solutions d'acide ou de soude. Les deux électrodes après les avoir nettoyées et pesées, sont plongées et fixées dans le réacteur. Ensuite, elles sont reliées au générateur de courant à l'aide des fils électrique, à travers un ampèremètre. Une fois le courant est appliqué, on suit l'évolution du temps à l'aide d'un chronomètre, et chaque 10 min on prélève des échantillons d'environ 10 mL à l'aide d'une seringue. On procède à une filtration sous vide sur des filtres de 0,2 μm après prélèvement. Le but étant d'éliminer les particules interférentes (Fe^{3+} et Fe^{2+}) et stopper le processus d'interaction coagulant-polluant. Des dilutions pour les échantillons sont faites quand c'est nécessaire pour rester dans la limite de détection de la méthode utilisé. Après le traitement, les électrodes sont nettoyées avec de l'eau distillée, séchées avec un papier absorbant et pesée.

IV.4.3.1. Analyse des échantillons :

Pour bien montrer l'efficacité de l'EC, nous avons procédé à différentes analyses :

❖ Mesure du pH et de la conductivité :

L'EC modifie le pH initial de la solution ainsi que sa conductivité, alors qu'il été nécessaire de les mesurer avant et après traitement pour voir réellement l'effet de l'EC sur ces deux paramètres. Les mesures sont effectuées immédiatement sur les échantillons prélevé.

❖ Mesure de l'absorbance du Chrome(VI) :

La détermination de la concentration du Chrome(VI) est faite par colorimétrie au complexe Chrome(VI)-diphénylcarbazine (dont la méthode est développée en Annexe 1) selon [25], à l'aide d'un spectrophotomètre de type UV-VIS 8500 TECHCOMP à double faisceaux, avec une cuve en verre de longueur 1 cm.

Lors du dosage, le chrome hexavalent réagit avec le diphényl-carbazide pour former, en milieu acide, un complexe variant de rose à violet dont l'absorbance est proportionnelle à la concentration du chrome hexavalent. L'intensité de Ce complexe a été mesurée à une longueur d'onde de 540 nm. La limite de détection du Cr (VI) par cette méthode est 0,1 mg/L.

Les résultats sont exprimés en termes de taux d'élimination R % qui est donné par :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} 100 \quad (\text{V.1})$$

C_0 : concentration initiale en mg /L

C : concentration dans le réacteur en mg/L à l'instant t

❖ **Mesure de la consommation de fer par la loi de Faraday :**

La loi de Faraday permet de quantifier théoriquement la quantité de fer libéré par le passage du courant entre les électrodes [29]. Les mesures des masses (pesées) des électrodes ont été effectuées en utilisant une balance analytique de type Sartorius (max 202 g).

V. 4. 3.2. Caractérisation des floes formés par diffraction des rayons X (DRX):

Les floes produits au cours d'EC sont déshydratés et séchés dans l'étuve à 105°C pendant 24 h, après ils sont broyée sous forme de poudre, que nous avons caractérisé par diffractions aux rayons X pour identifier sa composition chimique.

Les analyses par DRX ont été effectuées au sein de Laboratoire National de l'Environnement et du Développement Durabla (ONEDD) de Ben Aknoun.