

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE DE BADJI MOKHTAR
ANNABA



جامعة باجي مختار
عنابة

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Epuration et reconcentration de l'acide
chromique contenant des impuretés métalliques
par un procédé associant l'électrodialyse à
l'échange d'ions**

Option : Applications électrochimiques

Par : BOUTEMINE Nabila

Directeur de thèse : R. DELI MI

Pr. Université de Annaba

Devant le jury

Président : Mr. T. SEHILI

Pr. Université de Constantine

Examineurs : Mr. M. KAMECHE

Pr. Université d'Oran

Mr. A.M. AFFOUNE

Pr. Université de Guelma

Mr. A. SMARA

MC. Université de Annaba

Mr. S. HAZOURLI

MC. Université de Annaba

Année : 2009

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant qui nous a préservés les causes d'être, de savoir et de réussite.

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, dirigé par Monsieur **R. DELIMI**, Professeur à l'université de ANNABA. Qu'il reçoive ici, l'expression de ma plus vive reconnaissance pour son attention discrète, et ses recommandations mesurées qu'ils m'ont permise, à force de persévérance et d'opiniâtreté, de mener à bien ces recherches. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a portée et ses qualités humaines.

Je remercie vivement Mr **T. SEHILI**, Professeur à l'université de CONSTANTINE, de m'avoir honorée en acceptant la présidence du jury.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mr **S. HAZOURLI**, Maître de conférence à l'université de ANNABA, pour ses encouragements, ses aides en mettant à ma disposition le matériel nécessaire et pour l'acceptation d'être examinateur de cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Mr **M. KAMECHE**, professeur à l'université de D'ORAN, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mr **A. AFFOUNE**, Professeur à l'université de GUELMA, pour l'acceptation d'être examinateur de cette thèse.

C'est avec un grand plaisir que je remercie Mr **A. SMARA** Maître de conférences à l'université de ANNABA d'avoir accepté de critiquer cette thèse.

Je n'oublie jamais de remercier tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Résumé

Au cours du temps, les bains de chromage s'appauvrissent en acide chromique et s'enrichissent en impuretés métalliques telles que Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} ce qui rend le bain inutilisable. Sachant que l'acide chromique est relativement cher et très toxique, sa récupération s'impose et présente un intérêt double : économique et environnemental.

Dans ce travail, nous avons étudié la possibilité d'épurer et de reconcentrer l'acide chromique contenant des impuretés métalliques par un procédé hybride qui combine électrodialyse et échange d'ions. L'épuration a été étudiée dans le cas de solution d'acide contenant un seul cation métallique et dans le cas de solution d'acide contenant plusieurs cations métalliques. La concentration, la conductivité, le pH et la différence de potentiel ont été suivis pendant l'opération de l'électrodialyse. L'analyse des résultats a montré que l'association de l'échange d'ions à l'électrodialyse améliore nettement l'efficacité d'épuration. L'influence de la densité de courant et du débit de circulation de la solution sur l'efficacité du procédé a été également étudiée. Pour le mode de fonctionnement en circuit ouvert, les flux de transfert et les taux d'épuration augmentent avec la densité de courant appliquée et le pH de la solution. Cependant, l'augmentation du débit entraîne une diminution des performances du procédé. La concentration dans les compartiments d'alimentation et receveur a une influence sur la formation des dépôts sur l'anode et la membrane et par conséquent sur l'efficacité du procédé.

Les résultats obtenus ont montré qu'il est possible d'épurer à 70 % et sous les conditions opératoires optimales, une solution d'acide chromique, contenant des impuretés métalliques, avec une technique combinant l'échange d'ions à l'électrodialyse. L'application de passages simultanés de la solution à traiter a également permis d'augmenter le taux d'épuration de la solution.

Mots clés : Electrolyse, Acide chromique, Impuretés métalliques, Récupération, Epuration.

Abstract

During the chromic plating of parts, the baths become more and more poor of chromic acid and rich in metallic impurities such as Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} which makes the bath useless. As it is known that chromic acid is relatively expensive and very toxic, its recovery has double interest: economic and environmental.

In this work, we studied the possibility of purifying and concentrating the chromic acid containing metallic impurities by hybrid process combining electro dialysis and ion exchange. The concentration, conductivity, pH and potential difference were followed during the electro dialysis operations. The results show that the association of electro dialysis and ions exchange improves clearly the purification efficiency. The influence of current density and solution flow on the process efficiency was studied, too. For functional mode in the open circuit, the flow and transfer rates increase versus applied current density and solution pH. However, flow increase causes a lessening in process performance. The concentration in the feeding and receiver compartments has an influence on deposit formation of on the anode and the membrane and consequently on the process efficiency.

The obtained results show the possibility to recover (purify) till 70% and under the optimal operationnal conditions, the acid chromic solution, containing metallic impurities with a technique that combine ions exchange and electro dialysis. The application of the simultaneous passage of the treated solution allows also to increase the purification rate.

Key words: Electro dialysis, Chromic acid, Metallic impurities, Recovery, purification.

الملخص

خلال عمليات التلييس الكرومي ينقص حمض الكروم في الحمام شيئا فشيئا وتزداد الشوائب المعدنية مثل Cu^{2+} و Zn^{2+} و Fe^{3+} و Cr^{3+} مما يجعل الحمام غير صالح للاستعمال. كما أن مياه شطف القطع الملبسة بالكروم بدورها تحتوي على حمض الكروم و الشوائب المعدنية. ومن منطلق أن حمض الكروم مكلف و ذو سمية عالية فإن استرجاعه ضرورة ملحة باعتبار أهمية ذلك اقتصاديا و بيئيا. كما أن إعادة استعماله ممكنة بعد التخلص من الشوائب المعدنية و إعادة تركيزه.

في هذا العمل درسنا إمكانية التخلص من الشوائب المعدنية من حمض الكروم و إعادة تركيز هذا الأخير باعتماد تقنية تجمع بين التصفية الكهربائية و التبادل الأيوني. عملية التنقية درست في حالة محلول حمض يحتوي على أيون معدني واحد و في حالة محلول حمض يحتوي على عدة أيونات معدنية. أثناء العملية تابعنا التركيز، الناقلية و pH و فرق الجهد. النتائج المحصل عليها تظهر جليا أن هذه الطريقة ناجعة في تحسين مردودية التنقية. كما درسنا تأثير كثافة التيار و تدفق المحلول على فعالية الطريقة. باعتماد النمط الوظيفي المفتوح، فإن التدفق و نسبة التنقية تزداد بازدياد كثافة التيار المطبق و pH المحلول. مع ذلك، لوحظ أن الزيادة في سرعة التدفق ينتج عنها انخفاض في مردودية العملية. كما أن التركيز في كل من غرفتي التغذية بالمحلول و المستقبل له يتسبب في تكون ترسبات على مستوى المهبط وكذا الغشاء المستعمل ونتيجة لذلك تنخفض فاعلية العملية. النتائج المحصل عليها تبين أنه من الممكن الوصول إلى تنقية محلول لحمض الكروم يحتوي على شوائب معدنية بنسبة تصل إلى 70% في الشروط المثلى للعمل وذلك بالجمع بين التبادل الأيوني و التصفية الكهربائية . تطبيق طريقة المرور المتزامن للمحلول المراد معالجته يسهم أيضا في الرفع من نسبة التنقية.

الكلمات الدالة : التصفية الكهربائية ، حمض الكروم، الشوائب المعدنية، استرجاع، تنقية.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
-----------------------	---

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : CHROME ET ACIDE CHROMIQUE

I. Chrome et acide chromique	3
I.1 Chimie du chrome	3
I.2 Solutions de Cr (VI)	3
I.3 Utilisations de l'acide chromique	5
I.4 Toxicité de l'acide chromique	5
I.5 Chromage électrolytique	6
I.5.1 Prétraitements	6
I.5.2 Principe du chromage réactionnel	7
I.5.3 Rinçage	8
I.5.4 Compositions des bains électrolytiques	9
I.5.5 Contrôle des bains électrolytiques	10

CHAPITRE II : MATERIAUX ECHANGEURS D'IONS ET PROCEDE MEMBRANAIRES

II. Matériaux échangeurs d'ions et procédé membranaires	12
II. 1 Matériaux échangeurs d'ions	12
II. 1.1. Définitions	12
II.1.1.1 Membranes échangeuse d'ions	12
II.1.1.1 Textiles échangeurs d'ions	12
II.1.2. Fonctionnement d'un matériau échangeurs d'ions	12
II.1.3. Classification des matériaux échangeurs d'ions	13
II.1.3.1. MEI et TEI homopolaires	13
II.1.3.2. MEI et TEI bipolaires	14
II.1.3.2. MEI et TEI amphotères	14
II.2.3.4. Membranes mosaïques	14
III.1.4. Mode de fabrication des MEI et TEI	14

II.1.6. Propriétés mécaniques et structurales des membranes échangeuses d'ions et des textiles échangeurs d'ions	15
II.1.5.1 Structure du squelette des membranes échangeuses d'ions	15
II.1.5.2 Structure du squelette des textiles échangeuses d'ions	15
II.1.5.3 La géométrie	16
II.1.5.4 La stabilité thermique et chimique	16
II.1.6. Propriétés physicochimiques des membranes échangeuses d'ions et des textiles échangeurs d'ions	16
II.1.6.1. Capacité d'échange	16
II.1.6.2. Gonflement (teneur en eau)	17
II.1.5.3. Résistance électrique	17
II.1.7. Propriétés spécifiques des membranes échangeuses d'ions	17
II.1.7.1 Potentiel de Donnan et exclusion inique	17
II.1.7.2. Permsélectivité	20
II.1.7.3. Diffusion et autodiffusion	21
II. 1.7.4. Théorie du flux	21
II.1.8. Propriétés physicochimiques des textiles échangeurs d'ions	23
II.1.8.1 Grammage	23
II.1.8.1 Porosité	23
II.2. Procédés membranaires	23
II.2.1. Dialyse ionique	24
II .2.2. Electrodialyse	24
II .2.2.1 Principe	24
II.2.2.2 Applications	25
II.2.2.3. Limites de la technique	26
II.2.3. Electro-electrodialyse	28
II .2.4. Utilisation des textiles échangeurs d'ions	39
II.2.5 Procédés combinant électrodialyse et échange d'ions	30
II.2.5.1 Electro-extraction sur textile échangeurs d'ions	30
II. 2.5.2 Électrodésionisation	31

CHAPITRE III :

ANALYSE DES TRAVAUX D'EPURATION DES EFFLUENTS CHARGES EN IMPURETES METALLIQUE

III. Analyse des travaux portant sur l'épuration des effluents chargés en impuretés métalliques	33
III.1 Cas de l'acide chromique contaminé par les métaux	33
III.1.1 Techniques électrochimiques	33
III.1.1.1 Techniques électromembranaires	33
III.1.1.2 Techniques électrochimiques de séparation	36
III.1.2. Techniques utilisant l'échange d'ions	37
III.1.3. Méthodes chimiques	37
III.1.3.1 Procédé par réduction (déchromation)	38
III.1.3.2 Procédé par précipitation	38
III.1.4 Techniques utilisant des membranes liquides	38
III.1.5 Techniques basées sur l'adsorption	38
III.1.6 Evaporation	38
III.2 Cas des eaux chargées en métaux	40
III.2.1 Précipitation chimique	40
III. 2. 2. Adsorption	40
III. 2. 3. Extraction liquide-liquide	40
III.2.4. Techniques d'échange d'ions	41
III.2.5. Techniques membranaires	42
III. 2. 6. Techniques membranaires couplées à l'échange d'ions	43
Conclusion	46

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

IV. Partie expérimentale	47
IV.1 Matériels et réactifs chimiques	47
IV.1.1 Membranes échangeuses d'ions	47
IV.1.2 Réactifs chimiques	47
IV.1.3. Choix des concentrations	48
IV.2. Montages expérimentaux	48
IV.3. Présentation des différents systèmes et configurations d'électrodialyse étudiés	52
IV.3.1 Electrodialyse avec une cellule à quatre compartiments	53
IV.3.2 Electrodialyse avec une cellule à trois compartiments	53

IV.3.2 Electro dialyse associée à l'échange d'ions. Configuration à trois compartiments	54
IV.4. Mode opératoire	55
IV.4.1. Mesure en circuit ouvert	55
IV.4.2. Mesure en circuit fermé	55
IV.5. Méthodes de dosages	55
IV.5.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A.)	55
IV. 6. Expression des résultats	56
IV. 6.1. Nombre de moles	56
IV. 6.2. Flux de transfert	56
IV. 6. 3 Rendement faradique et nombre de transport	56
IV. 6. 4 Taux d'épuration	57
IV. 6. 5 Facteurs de concentration	57

CHAPITRE V :
EPURATION ET RECONCENTRATION DE L'ACIDE CHROMIQUE
PAR ELECTRODIALYSE

V. 1. Electro dialyse en circuit fermé d'une solution d'acide chromique contenant un seul cation métallique. Configuration à quatre compartiments	58
V. 1.1. Elimination des impuretés métalliques	58
V. 1.1.1. Evolution du nombre de moles en fonction du temps	58
V.1.1.2 .Taux d'épuration et facteur de concentration	59
V.1.1.3. Variation de quelques paramètres physico-chimiques au cours de l'électrodialyse	60
V.1.1.4. Influence de quelques paramètres physico chimiques	61
V.1.1.4.1. Influence de la densité de courant	61
V.1.1.4.2. Influence du débit	64
V.1.2. Reconcentration de l'acide chromique	66
V.1.2.1. Evolution du nombre de moles en fonction du temps	66
V.1.2.2. Facteurs de concentration	67
V.1.2.3. Variation du pH et de la conductivité au cours de l'électrodialyse	68
V.1.2.4. Influence de la densité de courant	69
V.1.2.4.1. Conductivité	69
V.1.2.4.2. Facteurs de concentration	69
V.1.2.4.3. Rendement Faradique	70

V.1.2.5. Influence du débit	71
V.2. Electrodialyse en circuit ferme d'une solution d'acide chromique contenant plusieurs cations métalliques. Configuration à quatre compartiments	72
V. 2.1. Compétition entre les électrotransports des cations métalliques	72
V. 2.2. Taux d'épuration	72
V. 2.3. Facteur de concentration	73
V.3. Electrodialyse en circuit ouvert d'une solution d'acide chromique contenant plusieurs cations métalliques. Configuration à quatre compartiments	73
V.3.1. Influence de la densité de courant	74
V.3.1.1. Flux de transfert des cations métalliques	74
V.3.1.2. Taux d'épuration	75
V.3.2. Influence du débit	76
V.3.2.1. Flux de transfert des cations métalliques	76
V.3.2.2. Taux d'épuration	76
Conclusion	77

CHAPITRE VI :

ELIMINATION DES IMPURETES METALLIQUES DE L'ACIDE CHROMIQUE

VI. 1. Electrodialyse d'une solution d'acide chromique contenant plusieurs cations métalliques. Configuration à trois compartiments	78
VI. 1.1 Electrodialyse en circuit fermé	78
VI. 1.2 Electrodialyse en circuit ouvert	79
VI. 1.2.1 Electrodialyse simple	79
VI. 2. Epuration d'une solution d'acide chromique contenant plusieurs cations métalliques par électrodialyse associée à l'échange d'ions. Configuration à trois compartiments	79
VI. 2. 1. Fonctionnement en simple passage. Configuration à trois compartiments	79
VI.2.1.1 Elimination des impuretés métalliques	79
VI.2.1.2 Influence de quelques paramètres physico chimiques	81
VI.2.1.2.1 Influence de la densité de courant	81
VI.2.1.2.2 Influence du débit	81
VI.2.1.2.3 Influence du pH	82
VI.2.1.2.4 Influence de la concentration initiale des ions métalliques de la solution à traiter	83

VI.2.1.2.5 Influence de la concentration dans le receveur.	84
VI. 2. 2. Fonctionnement en double passage. Configuration à cinq compartiments	86
Conclusion	89

CHAPITRE VII :

ETUDE DE LA FORMATION DU DEPOT SUR L'ANODE ET LA MEMBRANE AU COURS DE L'EPURATION

VII .1 Analyse du dépôt	90
VII. 2 Paramètres influençant la formation du dépôt	91
VII.2.1 Influence de la nature de l'élément	91
VII. 2.3 Influence de la concentration des ions fer	92
VII.2.3 Influence de la densité de courant	93
VII.2.3.1 Dépôt sur l'anode	93
VII.2.3.2 Dépôt sur la membrane CMV	93
VII.2.4 Influence du débit	94
VII.2.5 Influence de la présence du textile	94
VII.2.5.1 Cas où le receveur contient initialement des cations métalliques	94
VII.2.5.2 Cas où le receveur ne contient pas initialement des cations métalliques	94
VII.2.6 Influence de la durée de fonctionnement	95
VII.3 Analyse interprétative	95
VII.3.1 Formation du dépôt sur la membrane	95
VII.3.2 Formation du dépôt sur l'anode	97
Conclusion	98
CONCLUSION GENERALE	99
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	101
ANNEXES	
ANNEXE I	107
ANNEXE II	110
ANNEXE III	112
ANNEXE IV	114

LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre de figure	Page
1	Domaine de prédominance relative des ions du chrome hexavalent à 25° C	5
2	Principe du chromage électrolytique	7
3	Représentation schématique du principe des échanges dans un échangeur de cations	13
4	Exemple de squelette de polystyrène réticulé (cas d'une MEC).	15
5	Exemple de squelette polyacrylique (cas d'une MEA)	15
6	Potentiel de DONNAN à l'interface membrane- solution	18
7	Distribution des ions (cations et anions) entre la MEC et la solution	18
8	Principe de dialyse de Donnan	24
9	Principe de l'électrodialyse	25
10	Profil de concentration à côté d'une MEC	27
11	Diagramme illustrant la polarisation de concentration	27
12	Schéma du principe d'électro-extraction	30
13	Schéma de principe du procédé d'électrodésionisation	31
14	Procédé de séparation des ions par la méthode électrolytique à diaphragme	36
15	Variation de la concentration en ions Na ⁺ à la sortie du compartiment de dilution.	45
16	Évolution de la tension du système en fonction du temps.	46
17	Cellule d'électrodialyse	49
18	Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à quatre compartiments circuit fermé	50
19	Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à trois compartiments circuit ouvert	51
20	Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à trois compartiments circuit ouvert	52

21	Principe de l'épuration et de reconcentration de l'acide chromique par électrodialyse	53
22	Principe de l'épuration de l'acide chromique par électrodialyse	54
23	Principe de l'épuration de l'acide chromique par électrodialyse associé à l'échange d'ions	54
24	Evolution du nombre de mole de cation métallique en fonction du temps ($i : 10\text{mA cm}^{-2}$, 3.2 L/h , 7 h).	59
25	Evolution de conductivité dans les compartiments receveur et alimentation en fonction du temps ($i=10\text{mA/cm}^2$ débit 3.2L/h , durée de l'ED 7 h).	60
26	Variation du pH dans les compartiments receveur et alimentation en fonction du temps (Solution à traiter : $\text{CrO}_3\ 10^{-1}\text{M} + \text{Cu}^{2+}\ 10^{-2}\text{M}$, $i=10\text{mA cm}^{-2}$ débit 3.2L h^{-1} , durée de l'ED 7 h).	61
27	Variation du potentiel en fonction du temps (Solution à traiter : $\text{CrO}_3\ 10^{-1}\text{M} + \text{Cu}^{2+}\ 10^{-2}\text{M}$ $i=10\text{mA cm}^{-2}$ débit 3.2L h^{-1} , durée de l'ED 7 h).	61
28	Evolution du nombre de moles des ions métalliques en fonction du temps à différentes densités de courant. Solution à traiter : $\text{CrO}_3\ 10^{-1}\text{M} + \text{Cu}^{2+}\ 10^{-2}\text{M}$, débit: $3,2\text{ L h}^{-1}$, durée d'ED: 7 h .	62
29	Evolution du flux de transfert dans le compartiment receveur en fonction de la densité de courant (débit 3.2L/h , durée de l'ED 7 h).	63
30	Evolution du nombre de moles des ions métalliques dans le receveur en fonction du temps à différents débit. Solution à traiter : $\text{CrO}_3\ 10^{-1}\text{M} + \text{Cu}^{2+}\ 10^{-2}\text{M}$, densité de courant : 10 mA cm^{-2} , durée d'électrodialyse: 7 h .	65
31	Evolution du flux de transfert dans le compartiment (R) en fonction du débit	66
32	Variations de nombre de mole en Cr (VI) dans les compartiments central et anodique Solution à traiter : $\text{CrO}_3\ 10^{-1}\text{M} + \text{Cu}^{2+}\ 10^{-2}\text{M}$, $i : 10\text{ mA cm}^{-2}$, débit : $3,2\text{ L h}^{-1}$ durée d'électrodialyse: 7 h .	67
33	Evolution de la conductivité dans le compartiment anodique et alimentation en fonction du temps. ($i : 10\text{ mA cm}^{-2}$, débit: $3,2\text{ L h}^{-1}$, durée d'ED : 7 h).	68
34	Variation de la conductivité des chromates en fonction de la densité	69

	dans le compartiment anodique. (débit: $3,2 \text{ L h}^{-1}$ durée d'ED: 7 h).	
35	Diagramme de répartition des espèces de Cr(VI) en solutions en fonction du pH. Cr (Total): 0.1 M.	70
36	Evolution du facteur de concentration de l'acide chromique dans le compartiment anodique en fonction du débit. Solution à traiter : CrO_3 10^{-1}M + Cu^{2+} 10^{-2}M , i : 10 mA cm^{-2} durée d'ED: 7 h.	71
37	Variation du flux de transfert des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} en fonction de la densité de courant appliquée. débit: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, durée d'ED: 7 h.	75
38	Variation du flux de transfert des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} en fonction de débit	76
39	Evolution du nombre de mole des cations en fonction du temps dans le receveur	80
40	Variation du nombre de moles en fonction de la densité de courant	81
41	Variation de la concentration dans le receveur en fonction de la concentration de la solution d'alimentation	84
42	Variation du facteur de concentration en fonction de la concentration dans le receveur	85
43	Variation des taux d'épuration en fonction de la concentration dans le receveur	85
44	Configuration de l'épuration avec double passage de la solution à traiter	86
45	Evolution de la concentration en ions métalliques à l'entrée et à la sortie des compartiments central et anodique. ($i= 20 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q= 0,4 \text{ mL min}^{-1}$, durée de traitements : 7h)	88
46	Courbe Intensité – Potentiel de la membrane CMV	96
47	Schéma interprétatif de la formation du dépôt sur la membrane	97
48	Dépôt sur l'anode	98
49	Courbe d'étalonnage de cuivre	108
50	Courbe d'étalonnage de Zinc	108
51	Courbe d'étalonnage de Fer	108
52	Courbe d'étalonnage de Chrome	109
53	Représentation schématique de la cellule de mesure du courant limite	112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°	Titre de tableau	page
1	Propriétés physiques de CrO ₃	3
2	Normes de rejets (arrêté du 26.9.1985)	6
3	Composition des bains en chromage décoratif	9
4	Composition de bains en chromage dur	9
5	Contamination des bains de chromage et limite acceptable pour un dépôt de qualité	11
6	Effet des contaminants du bain de chromage	11
7	Principaux groupements fonctionnels dans les échangeurs d'ions	13
8	Caractéristiques des matériaux échangeurs	47
9	Réactifs chimiques utilisé	48
10	Les différents systèmes étudiés	52
11	Taux d'épuration de l'acide chromique (10 mA cm ⁻² , 3.L/h, 7 h)	59
12	Nombre de transport des cations métalliques	63
13	Taux d'épuration à différentes densités de courant	64
14	Rendement faradique (R ^F %) à différentes densités de courant	64
15	Taux d'épuration en fonction du débit	68
16	Facteur de concentration de l'acide chromique. (i : 10 mA cm ⁻² , débit : 3,2 L h ⁻¹ , durée d'ED : 7 h).	67
17	Facteur de concentration de l'acide chromique en fonction de la densité débit: 3,2 L h ⁻¹ , durée d'ED: 7 h.	70
18	Rendement Faradique de reconcentration de l'acide chromique. débit: 3,2 L h ⁻¹ , durée d'électrodialyse: 7 h.	71
19	Valeurs de nombre de transport des cations dans les solutions contenant un cation métallique et dans la solution contenant un mélange de cations. i : 10 mA cm ⁻² , débit: 3,2 L h ⁻¹ , d'ED: 7 h.	72
20	Taux d'épuration T ^E (%). (i : 10 mA cm ⁻² , débit: 3,2 L h ⁻¹ , durée d'ED: 7 h).	73

21	Facteur de concentration (F^c) de l'acide chromique. $i : 10 \text{ mA cm}^{-2}$, débit: $3,2 \text{ L h}^{-1}$, durée d'ED: 7 h.	73
22	Conditions opératoires	74
23	Taux d'épuration à différentes densités de courant. débit: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, durée d'ED: 7 h.	76
24	Taux d'épuration en fonction du débit. $i: 20 \text{ mA cm}^{-2}$, durée d'ED: 7 h.	77
25	Taux d'épuration ($i=10\text{mA cm}^{-2}$ débit 5L h^{-1} , durée de l'ED 7 h)	79
26	Taux d'épuration ($i=20\text{mA cm}^{-2}$ débit $0,4\text{mL min}^{-1}$, durée de l'ED 7 h)	79
27	Valeurs des taux d'épuration et de flux de transfert	81
28	Taux d'épuration en fonction du débits	82
29	Taux d'épuration à différentes valeurs du pH.	83
30	Taux d'épuration à différentes concentration de la solution d'alimentation	84
31	Taux d'épuration	88
32	Les conditions opératoires appliquées lors de la formation du dépôt	90
33	Résistance électrique de l'anode	91
34	Les cas ou le dépôt se forme	91
35	Concentration des quantités des cations transférés dans le receveur	93
36	Taux d'épuration à différentes concentration de la solution d'alimentation	95
37	Conditions spectrales du dosage par absorption atomique des cations Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} et Cr(VI) .	107
38	Mesure de la résistance électrique de la membrane CMV avant et après électrodialyse (Cellule à 4 compartiments, 7 h)	110
39	La quantité des ions métalliques retenus par la membrane CMV et du chromate au cours d'électrodialyse (ED à 4 compartiments $Q= 3,2 \text{ L h}^{-1}$ durée d'ED 7 h)	111
40	Conditions opératoires pour le mesure de courant limite	113

41	Variation de la concentration des ions Cu^{2+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment d'alimentation.	114
42	Variation de la concentration des ions Cu^{2+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment receveur.	114
43	Variation de la concentration des ions Zn^{2+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment d'alimentation.	115
44	Variation de la concentration des ions Zn^{2+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment receveur.	115
45	Variation de la concentration des ions Fe^{3+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment d'alimentation.	116
46	Variation de la concentration des ions Fe^{3+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment receveur.	116
47	Variation de la concentration des ions Cu^{2+} avec le temps à différents débits dans le compartiment d'alimentation.	117
48	Variation de la concentration des ions Cu^{2+} avec le temps à différents débits dans le compartiment receveur.	117
49	Variation de la concentration des ions Zn^{2+} avec le temps à différents débits dans le compartiment d'alimentation.	118
50	Variation de la concentration des ions Zn^{2+} avec le temps à différents débits dans le compartiment receveur.	118
51	Variation de la concentration des ions Fe^{3+} avec le temps à différents débits dans le compartiment d'alimentation.	119
52	Variation de la concentration des ions Fe^{3+} avec le temps à différents débits dans le compartiment receveur.	119

Liste des abréviations et symboles

MEI : Membrane échangeuse d'ions

MEC : Membrane échangeuse de cations

MEA : Membrane échangeuse d'anions

TEI : Textile échangeurs d'ions

TEC : Textile échangeuse de cations

TEA : Textile échangeuse d'anions

ED : Electrodialyse

EDIT : Electrodésionisation sur textile échangeurs d'ions

Cpts : Compartiments

Q: Débit (mL min^{-1})

T : Température

F : Constante de Faraday (Cb.eq^{-1})

R : Constante des gaz parfaits,

i: Densité de courant (mA cm^{-2})

I : Intensité de courant (A)

J : Flux de transfert (mole s^{-1})

z_i : Valence de l'ion i

$\bar{\phi}$: Potentiels électriques dans la membrane

ϕ : Potentiels électriques dans la solution

μ^0 : Potentiel chimique standard de l'ion dans la membrane

$\overline{\mu^0}$: Potentiel chimique standard de l'ion dans la solution

$\tilde{\mu}_c$: Potentiels électrochimiques dans la membrane

$\tilde{\mu}_c$: Potentiels électrochimiques dans la solution

C : Concentration dans la solution.

\bar{C} : Concentration dans la membrane

C_E : Capacité d'échange.

G : Grammage

ρ_E : Densité en site échangeurs

ε : Porosité

n^R : Nombre de mole le compartiment receveur

n^E : Nombre de mole à l'entrée

n^S : Nombre de mole à la sortie

C^R : Concentration de la solution dans le compartiment receveur

C^E : Concentration à l'entrée

C^S : Concentration à la sortie

V : Volume de la solution

R^F : Rendement faradique

T^E : Taux d'épuration

F^C : Facteur de concentration

INTRODUCTION GENRRALE

Les activités industrielles génèrent des rejets polluants. Le traitement des effluents industriels et leur valorisation constituent une préoccupation majeure des industriels qui recherchent des solutions sûres, économiques et pratiques, avec une maintenance simplifiée et dont l'équipement puisse être réalisé réellement.

L'industrie de traitement de surfaces est grande consommatrice d'eau en raison des multiples rinçages pendant le procédé. Par exemple, lors du passage des bains de chromage aux bains de rinçage, les pièces chromées entraînent des quantités plus ou moins importantes d'acide chromique et des impuretés métalliques dans les eaux de rinçage. L'acide chromique est l'un des composés les plus dangereux des eaux résiduaires. De plus, il coûte relativement cher. On attache un intérêt tout particulier à sa récupération. Donc le traitement des eaux de rinçage et des bains de traitement épuisés s'impose.

En général, les procédés d'épuration connus sont relativement compliqués qui, en outre ôteraient à la récupération tout caractère de rentabilité, par exemple les méthodes de réduction - neutralisation - précipitation et de cémentation génèrent un important volume de boues (Raetzo, 2002), ce qui conduit à un déplacement de la pollution. L'échange d'ions peut être appliqué à la récupération de l'acide chromique, cependant il présente la contrainte des cycles de régénération (Sengupta et al., 1988). Les techniques de membranes liquides émulsionnées permettent d'extraire rapidement et de concentrer fortement les polluants (Bhowal, 2001). L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la perte d'extractants qui sont des produits chers.

Les techniques électromembranaires semblent être appropriées à l'élimination des impuretés se trouvant dans les effluents industriels (Abdul, 2006; Chen, 2009 ; Frenzel et al., 2005a; Frenzel et al., 2005b, Chan et al., 2007; Vallejo, 2000). De plus, ces technologies de séparation par membranes ont aussi permis de trouver des solutions pour la revalorisation de sous-produits, tout en répondant à des avantages écologiques. Notre travail de recherche se focalise dans cette perspective et a pour objectif d'étudier la possibilité d'épurer et de reconcentrer une solution d'acide chromique par une technique électromembranaire.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (LTEVDI) Université de Annaba.

Cette thèse se compose de sept chapitres :

- Le premier chapitre, représente une revue de littérature sur le chromage et les différentes méthodes utilisées pour sa purification.
- Le deuxième chapitre, est un état de l'art sur les membranes échangeuses d'ions (MEI) et les procédés électromembranaires basées sur leur utilisation.

- Le troisième chapitre, est consacré à une analyse bibliographique des travaux portant sur l'épuration des effluents chargés en impuretés métalliques
- Dans le chapitre IV, on décrira les techniques expérimentales et méthodes d'analyse utilisées dans ce travail.
- Dans le chapitre V, l'électrodialyse est testée comme technique d'épuration et de reconcentration de l'acide chromique. Les différents paramètres qui pourraient influencer l'efficacité du procédé sont étudiés.
- Le chapitre VI, sera consacré à l'épuration de l'acide chromique en utilisant une configuration à trois compartiments en appliquant l'électrodialyse et l'électrodialyse assistée par le textile échangeur d'ions.
- Le dernier chapitre, portera sur l'étude de la formation du dépôt sur l'anode et sur la membrane et les paramètres qui l'influencent.

Enfin nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I :
CHROME ET ACIDE CHROMIQUE

I. CHROME ET ACIDE CHROMIQUE

I.1 Chimie du chrome

Le chrome, de numéro atomique 24, appartient au groupe VIb du tableau périodique. Il est le vingt-cinquième élément en abondance sur la terre. Sa configuration électronique est $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^4, 4s^2$. Sa forme la plus stable correspond à la répartition $3d^5, 4s^1$. Comme tous les éléments de transition, le chrome forme de nombreux complexes colorés et paramagnétiques.

Le chrome se trouve à des états d'oxydation différents, qui sont: - 2, -1,0, +1, +2, +3, +4, +5 et +6. Les états les plus importants sont Cr, Cr(II), Cr (III), et Cr(VI).

On connaît trois oxydes de chrome :

L'oxyde de chrome II CrO ayant une réaction basique. C'est un réducteur fort.

L'oxyde de chrome III Cr₂O₃ qui possède des propriétés amphotères.

L'oxyde de chrome VI CrO₃ qui est un oxyde acide, en solution dans l'eau, on peut trouver, suivant la concentration en CrO₃, des composés différents (Martins et Carpeni, 1953).

Au cours de notre travail nous nous sommes intéressés principalement à des solutions contenant du chrome à l'état d'oxydation VI.

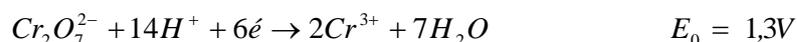
I.2 Solutions de Cr (VI)

Le trioxyde de chrome ou anhydride chromique (CrO₃), aussi nommé acide chromique, est le composé de base des bains de chromage. Il est très hygroscopique (tableau1) et ses solutions ont un caractère acide fort.

Tableau 1 : Propriétés physiques de CrO₃

Poids moléculaire	100,01
Solubilités (%)	61,7 ^{0°C} -67,5 ^{100°C}
Densité (g cm ⁻³)	2,79
Point de fusion (°C)	197

Les solutions de Cr(VI) ont un caractère fortement oxydant

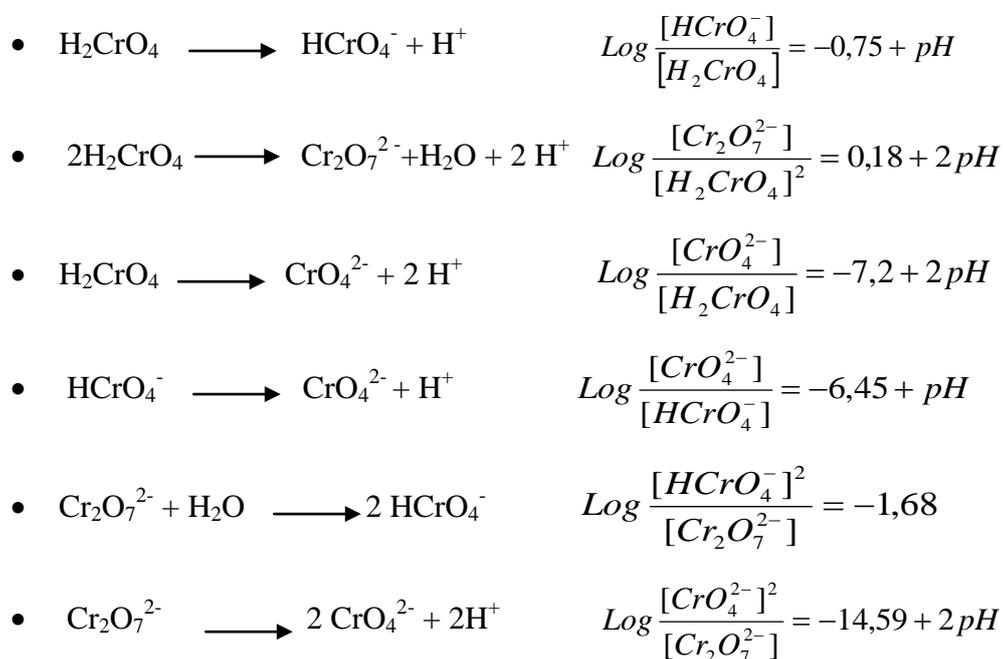


En solution, le Cr(VI) se présente sous forme de différentes espèces anioniques ou neutres chromates (CrO₄²⁻), dichromates (Cr₂O₇²⁻), hydrogénochromates (HCrO₄⁻). De plus, il forme des polychromates H₂Cr_nO_{3n+1} ou n 1 < n < 4, tous dérivés de l'oxyde de chrome (trichromates n = 3, tétrachromates n = 4). Ces anions peuvent être hydratés. Quant aux trichromates et

tétrachromates, ils ne se forment que des solutions contenant un grand excès d'anhydride chromique et souvent de l'acide concentré.

La couleur des monochromates et de leur solution est jaune mais les solutions deviennent de plus en plus rouge brun quand on avance dans la série des polychromates, en passant de l'orangé pour les hydrogénochromates et dichromates au rouge sombre ou rouge brun de plus en plus foncé pour les polychromates

La présence des différents anions de chrome hexavalent est régie par les équilibres ou la prédominance de chaque espèce est en fonction de la concentration totale en chrome et du pH de la solution. Le diagramme d'équilibre (Deltombe, 1963) donne les domaines de prédominance relative de ces formes dissoutes (H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-}) en fonction du pH et de la concentration des solutions (figure 1). Les réactions suivantes concernent l'existence de ces différentes formes en fonction du pH à 25°C (Martins et Carpeni, 1953) :



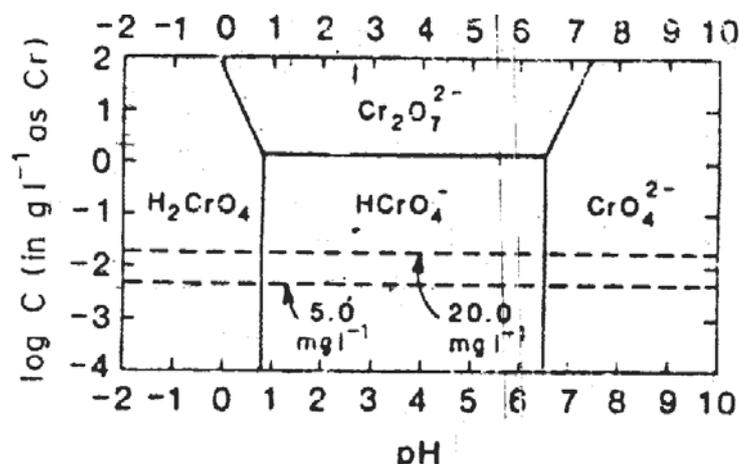


Figure 1 : Domaine de prédominance relative des ions de chrome hexavalent à 25°

I.3 Utilisations de l'acide chromique

L'acide chromique est utilisé dans :

- Le chromage électrolytique: la pièce métallique à couvrir de chrome est placée comme électrode dans une solution d'acide chromique additionnée d'acide sulfurique. Pour une finition brillante, durable, qui résiste à la ternissure, il est recommandé d'améliorer la résistance à l'usure et à la corrosion.
- Ingrédient pour la préservation du bois en tant que fixatif pour lier des biocides au bois.
- Passivation extérieure des surfaces des métaux pour améliorer la résistance à la corrosion.
- Production de bichromate de potassium et de bichromate d'ammonium.
- Production de dioxyde de chrome pour la production de bandes haute fidélité, audio, vidéo et informatique.
- Fabrication d'autres dérivés chimiques de chrome.

I.4 Toxicité de l'acide chromique

Le trioxyde de chrome n'est pas directement inflammable mais il peut donner lieu des réactions violentes avec d'autres composés en raison de son pouvoir oxydant.

Cependant, le trioxyde de chrome chauffé sans ménagement au-dessus de 330°C peut produire par le dégagement de l'oxygène dû à sa décomposition, une déflagration. Son action en tant que trioxyde ou acide chromique sur des composés qui sont susceptibles d'être oxydés

peuvent générer des réactions avec explosion ou incendie. L'intoxication accidentelle provoque essentiellement des symptômes digestifs, le risque de cancer est préoccupant pour les travailleurs des industries de fabrication des chromates et des bichromates.

L'application rapide d'acide ascorbique sur la peau contaminée permet une réduction du chrome VI en chrome III, et limite ainsi la pénétration du chrome VI dans les cellules (Lauwerys, 2002).

Dans le domaine des effluents liquides, les normes pour les rejets sont celles données au tableau 2. Pour le chrome, cette norme prévisionnelle pourrait introduire la notion du chrome total (inférieur à $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ en Cr(VI) + Cr(III) en maintenant pour le chrome hexavalent la teneur maximale de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Pour les rejets sous forme gazeuse, la norme de concentration maximale admissible a été fixée à $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ dans les conditions normales de pression et de température. Pour l'eau potable : $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

Tableau 2 : Normes algérienne de rejets (Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993)	
élément	Teneur mg L^{-1}
Cr(VI)	0,1
Cr(III)	3,0
Cu	3,0
Cd	0,2
Ni	5,0
Zn	5,0
Fe	5,0
Pb	1,0

I.5 Chromage électrolytique

Le chromage est un procédé de revêtement par électrolyse permettant de déposer du chrome métallique sur les surfaces à traiter pour leur conférer les propriétés de ce métal. Ce traitement bien connu, est effectué pour deux applications importantes : le chromage décoratif et le chromage dur, pour lesquelles, la couche déposée ne diffère essentiellement que par son épaisseur.

I.5.1 Prétraitements

Préalablement au dépôt de chrome, les pièces devront subir des traitements préparatoires afin de présenter une surface totalement propre et lisse. Parmi ces traitements nous trouvons :

- Traitement mécaniques : polissage, rodage, rectification, grenailage.
- Dégraissage : chimique ou électrolytique, pour éliminer les graisses utilisées comme lubrifiant et réfrigérant.
- Décapage : son objet est l'élimination de la couche d'oxyde qui se forme au contact de la pièce avec l'atmosphère.
- Dépassivation ou activation: ce traitement est réalisé pour éliminer la couche d'oxyde qui peut subsister à la surface de la pièce après les traitements suivis, c'est en effet un décapage doux. Cette couche fait que la surface passivée n'est pas bonne conductrice. L'opération consiste à immerger les pièces, généralement juste avant dépôt, dans un acide ou mélanges d'acides propres, sans impuretés ni inhibiteur.

I.5.2 Principe du chromage réactionnel

Les dépôts de chrome s'effectuent à partir des solutions acides ou de sels chromiques et chromeux où la pièce à chromer joue le rôle de cathode. Dans le paragraphe I.5.4 les compositions des bains les plus utilisés seront spécifiées.

Simultanément au dépôt, il se produit un important dégagement d'hydrogène lié à la réduction des protons et à la faible surtension de cette réaction sur le chrome. Le phénomène d'électrolyse qui se produit au cours de l'électrolyse, peut être schématisé sur la figure (2) :

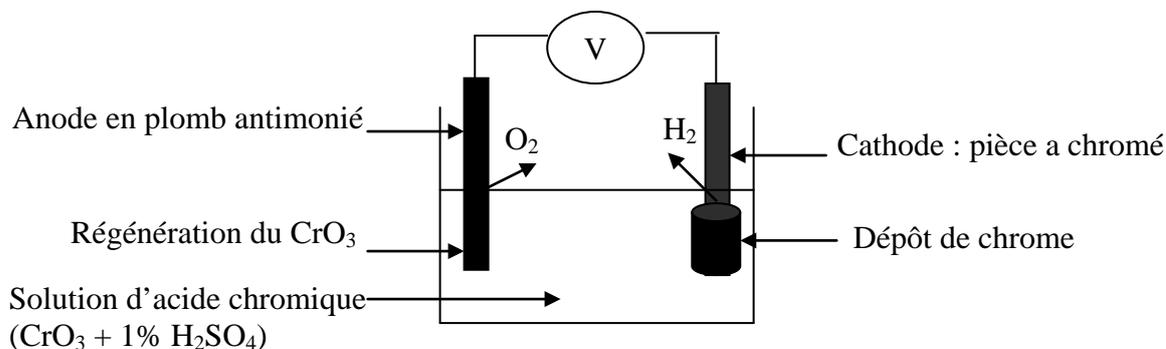
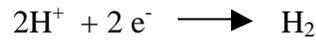


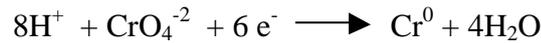
Figure 2 : Principe du chromage électrolytique

A la cathode, il se produit les trois réactions suivantes :

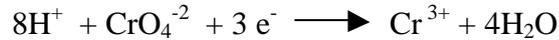
- La réduction des protons avec dégagement d'hydrogène,



- La réduction du chrome hexavalent en chrome métallique

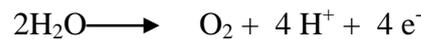


- La réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent :



A l'anode, généralement insoluble et le plus souvent en alliages de plomb (Pb-Sb ou Pb-Sn), il se produit les réactions suivantes :

- L'oxydation de l'eau (dégagement d'oxygène) :



- L'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent c'est à dire régénération de l'acide chromique :



Le fonctionnement du bain se traduit donc par le dépôt du chrome d'une part et l'appauvrissement de la solution en acide chromique d'autre part.

I.5.3 Rinçage

Les pièces une fois chromées sont rincées abondamment dans des bains contenant principalement de l'eau. Les opérations de chromage exigent une importante qualité du rinçage, principalement dans le chromage décoratif.

Généralement, il y a un premier bain de rinçage, nommé bain mort, suivi de plusieurs rinçages courants successifs à eau perdue ou bien recyclée. Ce bain mort sert de tampon entre la cuve de chromage et les autres rinçages

L'efficacité du rinçage est définie par le critère de qualité de rinçage qui est défini par le rapport entre la concentration du bain de travail et celle de la dernière étape du rinçage. Il existe plusieurs méthodes de rinçage :

- Le rinçage en cascade avec deux ou plusieurs compartiments ayant une circulation à contre courant du passage des pièces. L'évacuation de l'eau de rinçage la plus polluée est réalisée dans la première étape après le bain de chromage.
- Rinçage statique est un pré-rinçage. Il réduit la concentration du liquide entraîné et donc diminue le débit du rinçage qui suit. Il n'est pas alimenté en continu mais périodiquement renouvelé. Par exemple, l'installation d'un bassin de rinçage statique à la suite de bain de chromage permet de récupérer la quasi-totalité de la solution de

placage entraînée par les pièces. Il suffit de purifier l'eau de rinçage avant de la renvoyer dans le bain de chromage pour remplacer l'eau évaporée.

- Rinçage par aspiration
- Combinaison des protocoles antérieurs

I.5.4 Compositions des bains électrolytiques

Il y a trois grands types de bains utilisés pour le dépôt de chrome dur et décoratif. Ces bains diffèrent entre eux essentiellement par la nature du catalyseur utilisé pour obtenir la réduction cathodique du chrome hexavalent. La nature du catalyseur permet d'obtenir des dépôts ou des conditions d'exploitation différentes : le choix du type de bain sera fonction des caractéristiques globales que l'on recherche. Les tableaux suivants donnent quelques compositions et conditions d'exploitation de ces bains en chromage décoratif (Morisset, 1961).

Tableau 3 : Composition des bains en chromage décoratif

Type de bain	Composition (g L ⁻¹)					T (C°)	i (A dm ⁻²)
	CrO ₃	SO ₄ ²⁻	SiF ₆ ²⁻	Sr ²⁺	K ⁺		
Bain concentré.....	500	5				40	10
Standard.....	250	2,5				50	20
Autorégulé.....	250	1	2	4	14	45	15
Non fissuré.....	450	2,5	1			45	20
Micro fissuré.....	175	0,35	3			45	15

Tableau 4 : Composition de bains en chromage dur

Type de bain	Composition (g L ⁻¹)					T (C°)	i (A dm ⁻²)
	CrO ₃	SO ₄ ²⁻	SiF ₆ ²⁻	Sr ²⁺	K ⁺		
Bain au sulfate	250	2,5				50-55	30-60
Bains fluorés.	250	2,5	4-10	2-4		50-55	30-80

Le plus couramment utilisé dans l'industrie est le bain d'acide chromique à l'acide sulfurique (bain au sulfate).

D'une manière plus générale on utilise des concentrations en acide chromique allant de 150 à 400 g L⁻¹. Le rapport, en poids, $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{CrO}_3}$ étant de $\frac{1}{100}$; mais pouvant varier dans les limites de $\frac{1}{80}$ à $\frac{1}{120}$. Dans cette gamme de concentrations les bains dilués, à faible teneur en acide chromique ont des rendements supérieurs, quant à l'énergie électrique dépensée et à la quantité de métal déposé. Les bains les plus concentrés, à forte teneur en acide chromique ont, par contre, une meilleure conductibilité, ce qui nécessite un voltage moindre et ils sont moins sensibles aux impuretés introduites par les bacs de lavage et aux changements de composition dus à l'entraînement de liquide à la sortie des pièces du bain. Les bains dilués (250 g L⁻¹ de CrO₃) demandent ainsi une surveillance plus attentive et un réglage plus soigné. Ils sont des bains régulièrement utilisés dans le chromage dur ; les bains concentrés (400 g L⁻¹ de CrO₃) étant plutôt l'apanage des bains de chromage décoratif. Ils ont une pénétration un peu meilleure.

Les bains acides chromiques- acide sulfurique donnent d'excellents résultats. Ils sont, en outre, les plus stables et les plus faciles à manipuler.

Suivant la nature du dépôt à rechercher, on peut faire varier la concentration en acide chromique. D'autres facteurs qui influent également sur la qualité du dépôt à savoir la température et la densité de courant, sont à déterminer en fonction de la concentration en acide chromique.

I.5.5 Contrôle des bains électrolytiques

Au cours du temps, les bains de chromage et de rinçage vieillissent en diminuant notablement leur efficacité. Le bain de chromage s'appauvrit en acide chromique, s'enrichit en Cr(III) et en impuretés métalliques qui proviennent du substrat et des bains de prétraitement. Moins de 10% du chrome utilisé est alors déposé sur les pièces, le reste est perdu.

Il est recommandé que la somme des concentrations de tous les cations métalliques (y compris le chrome trivalent) n'excède pas 15 g L⁻¹ (Benaben, 1997). Donc la composition chimique des bains de chromage varie au cours des opérations. Ces variations qui se produisent d'une manière continue doivent néanmoins demeurer entre certaines limites (tableau 5) de manière à assurer la continuité de qualité des dépôts de chrome. Pour un bon fonctionnement, il est nécessaire de connaître la teneur en acide chromique du bain qu'on la repère régulièrement par la mesure de la densité du bain et qu'on la détermine avec précision par une analyse chimique

hebdomadaire. Ces mesures permettent de rétablir la concentration primitive par addition de la quantité nécessaire d'acide chromique.

Tableau 5 : Contamination des bains de chromage et limites acceptables pour un dépôt de qualité

procédé	Contaminants	Limite (g L ⁻¹)
Chromage dur	Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺	4-15
Chromage décoratif	Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ³⁺	3-8
Anodisation chromique	Al ³⁺ , Cr ³⁺	2-5

Les bains de rinçage, initialement de l'eau de distribution, se chargent en acide chromique, en Cr(III) et en métaux entraînés par les pièces chromées. Leur composition est une dilution de celle de bain de chromage souvent (100 fois).

Ces contaminants, affectent la qualité du dépôt avec une augmentation des arborescences et nodules aux fortes densités de courant, une diminution du pouvoir couvrant et de répartition, un risque de piqûres, etc. (tableau 6).

Tableau 6 : Effet des contaminants du bain de chromage

Impuretés	effet
Fe ³⁺	Augmentation de la résistance au flux de courant Diminution du brillant Augmentation de la tendance à se rouiller. Aspect rugueux avec piqûres. Diminution de l'adhésion, chrome cassant pour des taux de 10 g L ⁻¹ . Interférences avec des catalyseurs fluorés.
Cr ³⁺	Réduction du pouvoir de recouvrement Même effet que le fer.
Cu ²⁺	Réduction du pouvoir de recouvrement plus important qu'avec le fer.
Al ³⁺	Moins nuisible que le fer. Contribue à la pollution
Zn ²⁺	Couvrement arc-en-ciel. Interférence avec le recouvrement.
Ni ²⁺	Contribue à l'effet d'accumulation du métal. Favorise la génération de Cr(III)

CHAPITRE II :
MATERIAUX ECHANGEURS D'IONS ET PROCEDES
MEMBRANAIRES

II. MATERIAUX ECHANGEURS D'IONS ET PROCEDES MEMBRANAIRES

II.1. Matériaux échangeurs d'ions

II. 1.1. Définitions

II.1.1.1 Membrane échangeuse d'ions

Une membrane échangeuse d'ions (MEI) est constituée d'une matrice polymère, fonctionnalisée par des entités ioniques qui assurent la fonction d'échangeurs d'ions. Le plus souvent la matrice consiste en un polymère hydrophobe, tel que le polystyrène, le polyéthylène ou le polysulfone, ponté pour former une trame plus résistante. Le degré d'enchevêtrement détermine souvent la stabilité mécanique. La fonctionnalisation par les entités ioniques fixe la perméabilité et a un effet sur les propriétés mécaniques (la matrice peut même être rendue soluble dans certaines conditions en étant insoluble au départ).

Les membranes cationiques sont uniquement perméables aux cations et portent un groupement fonctionnel négatif. Les membranes anioniques sont uniquement perméables aux anions et portent un groupement fonctionnel positif. Les groupes fonctionnels de la membrane sont appelés ions fixés. Le contre-ion ou ion compensateur est l'ion de signe opposé à celui du groupement fonctionnel. Le co-ion est l'ion de même signe que celui du groupement fonctionnel.

II.1.1.2 Textiles échangeurs d'ions

Les textiles échangeurs (TEI) obtenus par greffage de groupements fonctionnels ionisables, sur un polymère tronc qui peut être de la cellulose, du polypropylène ou de polyester. Les fonctions d'échange d'ions peuvent être soit des échangeurs de cations forts ou faibles, soit des échangeurs d'anions forts ou faibles, soit des groupements complexants.

II.1.2 Fonctionnement d'un matériau échangeur d'ions

Lorsque un matériau échangeur d'ions (membrane ou textile) est au contact d'une solution d'électrolyte et solidaire de la matrice polymère qui permet au matériau de faire une sélection des ions mis en mouvement grâce à un champ électrique et selon la nature des groupements fixes (charges), les ions traversent la membrane ou sont arrêtés. Les ions échangeables, les contre-ions, sont de signe opposé au groupe fonctionnel fixé sur le matériau et peuvent circuler de site en site. Les ions de même signe, les co-ions, sont normalement rejetés du matériau par répulsion électrostatique mais une forte concentration de la solution au contact de la membrane amène parfois certains d'entre eux à tout de même y pénétrer.

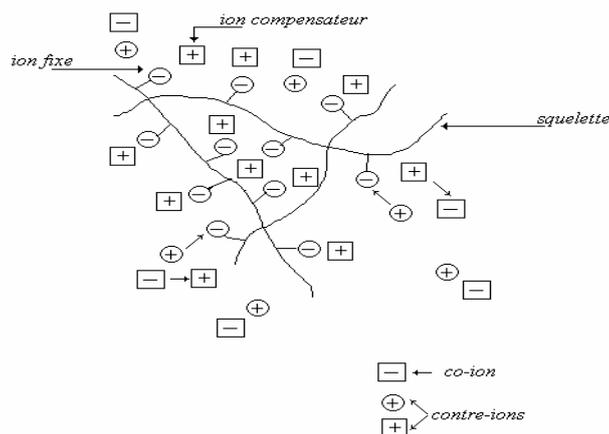


Figure 3 : Représentation schématique du principe des échanges dans un échangeur de cations (Brun, 1989).

Les groupements fonctionnels utilisés comme sites échangeurs, sont portés dans le tableau 7. Ils confèrent à l'échangeur (membrane ou textile) un caractère acide ou basique, fort ou faible.

Tableau 7 : Principaux groupements fonctionnels dans les échangeurs d'ions

	Groupement	Caractère de la membrane
MEC et TEC	Sulfonique : $-\text{SO}_3^-$	Acide fort
	Phosphorique : $-\text{PO}_3^{2-}$	Acide faible
	Carboxylique : $-\text{COO}^-$	Acide faible
	Arséniate : $-\text{AsO}_3^{2-}$	Acide faible
MEA et TEA	Ammonium quaternaire: $-\text{NR}^{3+}$	Base forte
	Amine tertiaire NHR_2^+ , NH_2R^+	Base faible

II.1.3. Classification des matériaux échangeurs d'ions

Suivant leur nature et leur fonctionnalisation on peut classer les membranes et les textiles échangeurs d'ions en :

II.1.3.1. MEI et TEI homopolaires

Les membranes et les textiles homopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions.

- Les membranes et les textiles échangeurs de cations ou cationiques (MEC et TEC) contiennent des groupes fonctionnels chargés négativement.

- Les membranes et les textiles échangeurs d'anions ou anioniques (MEA et TEA) ne portent que des sites chargés positivement.

II.1.3.2. MEI et TEI bipolaires

Les membranes et les textiles bipolaires résultent de l'accolement de deux membranes ou de deux textiles échangeurs d'ions de perméabilité opposée. Leur description ne peut être dissociée de l'application à laquelle elles sont employées : dans le cas des membranes bipolaires la dissociation des molécules d'eau en protons et ions hydroxyles sous l'effet d'un champ électrique dans le but de les recombinaison avec les anions et les cations pour obtenir un acide et une base à partir d'un sel.

II.1.3.3. MEI et TEI amphotères

Dotés de sites chargés positivement et négativement qui sont entremêlés de telle sorte qu'ils deviennent indiscernables

II.1.3.4. Membranes mosaïques

Echangeurs hétérogènes comprenant des plages de sites positifs et négatifs disposées les unes à côté des autres et perpendiculaires au plan de la membrane.

II.1.4 Mode de fabrication des MEI et TEI

Il existe trois méthodes de préparation des membranes et des textiles

-La méthode chimique : c'est la méthode la plus utilisée pour le greffage des monomères des deux matériaux échangeurs d'ions (MEI et TEI). Elle consiste à greffer sur un latex contenant des noyaux aromatiques des groupements fonctionnels désirés par des réactions radicalaires ou par oxydation thermique ou par ozonisation.

-La méthode radiochimique : elle est généralement réalisée en deux étapes :

La première consiste à greffer des composés aromatiques sur des supports inertes comme le polyéthylène ou le polytétrafluoroéthylène sous l'influence d'un rayonnement (x , électronique ou γ).

La seconde consiste à fonctionnaliser les noyaux aromatiques par voie chimique

-La méthode photochimique : l'existence de fonctions photosensibles (réagissant aux rayonnements UV) telle que la fonction cétone dans une matrice polymère permet la fabrication de monomères. C'est le cas de la fixation de l'acrylonitrile sur la polyvinylcétone par exemple.

II.1.5. Propriétés mécaniques et structurales des membranes et des textiles échangeurs d'ions

II.1.5.1 Structure du squelette des membranes échangeuses d'ions

Pour maintenir la structure de l'échangeur, les chaînes macromoléculaires sont reliées entre elles par des ponts, l'ensemble formant un réseau tridimensionnel plus ou moins réticulé.

Le squelette est généralement un polymère de synthèse résultant de la copolymérisation de styrène ou d'acrylate avec un agent réticulant, le divinylbenzène (DVB), qui donne une matière plastique malléable, transparente (Figure 4 et 5).

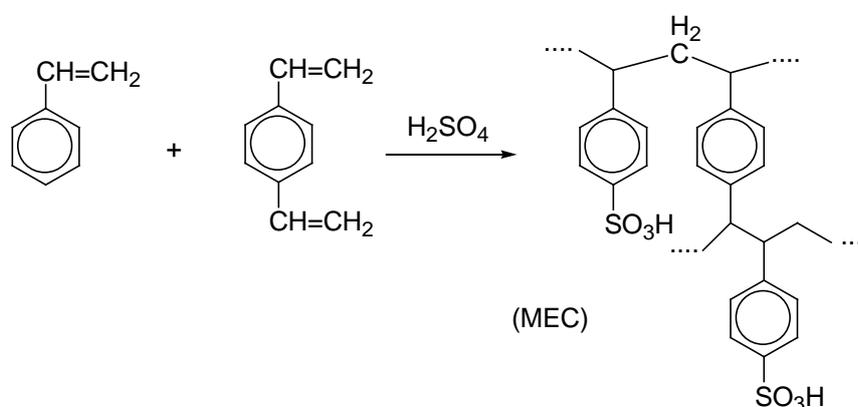
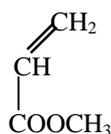


Figure 4 : Exemple de squelette de polystyrène réticulé (cas d'une MEC).

acrylate de méthyle



co-polymère acrylate de méthyle - DVB

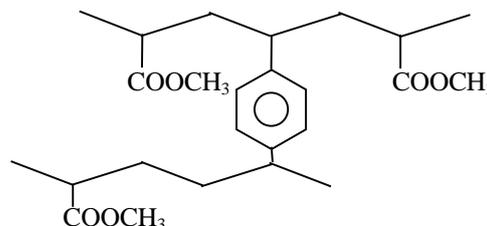


Figure 5 : Exemple de squelette polyacrylique (cas d'une MEA)

Ces types de matrices macromoléculaires confèrent donc aux membranes échangeuses d'ions un caractère hydrophobe.

II.1.5.2 Structure du squelette des textiles échangeurs d'ions

Elle peut être de deux sortes :

- Squelette cellulosique** : le polymère tronc sur laquelle sont greffées les fonctions d'échange, est constitué d'un matériau cellulosique pouvant être une fibre native (coton, lin, chanvre, ramie) ou une fibre de dérivé cellulosique (viscose, acétate, triacétate de cellulose). La cellulose conserve ses caractéristiques intrinsèques, en particulier une excellente

hydrophilie, une bonne résistance aux solutions acides et alcalines froides diluées ainsi qu'aux agents oxydants.

b) Squelette polypropylène : le polymère tronc est constitué par les fibres de polypropylène qui ont l'avantage d'être chimiquement inertes et de résister aux acides et aux bases fortement concentrés. Le polypropylène peut être obtenu par voie fondue et présente un caractère hydrophile.

II. 1.5.3 Géométrie

Ces deux types de matériaux échangeurs d'ions existent sous des formes films: les membranes se présentent de 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur dont la surface peut atteindre plusieurs mètres carrés. Les textiles échangeurs d'ions sont plus épais que les membranes leur épaisseur peut atteindre 8 mm.

II. 1.5.4 Stabilité thermique et chimique

La structure doit rester stable vis-à-vis de la température et de certains milieux chimiques, basiques, oxydants.

D'une façon générale, les membranes ne permettent pas de travailler à des températures supérieures à 50°C, et toutes ne présentent pas la même résistance face aux agents chimiques. Il existe néanmoins une membrane échangeuse de cations à base de copolymère fluoré particulièrement résistante, utilisée dans les piles à combustible comme conducteur protonique. La structure de cette membrane reste stable jusqu'à des températures de 80°C et résiste également à la soude concentrée.

Les textiles résistent à des températures plus élevées de l'ordre de 100°C, à l'exception des textiles échangeurs d'anions de caractère acide forts et textiles échangeurs de cations de caractère acide forts qui sont détériorés au-dessus de 80°C.

II.1.6 Propriétés physicochimiques des membranes échangeuses d'ions et des textiles échangeurs d'ions

II.1.6.1 Capacité d'échange

Représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse déshydratée. Autrement dit, c'est le nombre de sites ioniques fixes exprimé en milliéquivalents par gramme d'échangeur sec sous forme Na^+ pour les MEC et TEC et Cl^- pour les MEA et TEA.

Cette caractéristique est donnée par le fournisseur mais qui doit être vérifiée avant chaque utilisation.

$$C_E = \frac{n}{m_s} \quad (1)$$

C_E : Capacité d'échange en milliéquivalents par gramme de membrane sèche sous forme Na^+ .

n : Nombre de contre-ions en méq

m_s : Masse en gramme d'échangeur sec.

II.1.6.2 Gonflement (teneur en eau)

Le gonflement des matériaux échangeurs d'ions (MEC et TEI) est dû à la pénétration du réseau macromoléculaire qui forme la structure de la membrane par le solvant. En particulier, l'eau est retenue par les sites échangeurs à caractère hydrophile. Le gonflement est limité par la réticulation chimique entre les chaînes polymériques hydrophobes qui constituent la trame du matériau. Le gonflement est favorisé par : (Hellferich, 1952)

- La polarité du solvant.
- Une forte capacité d'échange.
- Une forte tendance à la solvation des sites fixes ionisés.
- Une dissociation complète de l'échangeur.
- Une forte solvation des contre-ions.
- Une faible valence des contre-ions.

II.1.6.3 Résistance électrique

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein du matériau échangeur d'ions. Elle détermine le besoin en énergie électrique pour l'utiliser dans un procédé membranaire. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation. Elle est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrique (Chakravarti, 1981).

La conductivité κ d'un échangeur est liée à sa résistance électrique R par la relation suivante :

$$k = \frac{e}{R S} \quad (2)$$

Où e est l'épaisseur de l'échangeur et S sa section

II.1.7 Propriétés spécifiques des membranes échangeuses d'ions

II.1.7.1. Potentiel de Donnan et exclusion ionique :

Prenons l'exemple d'une membrane échangeuse de cations pour expliciter le phénomène d'exclusion ionique. La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan (Donnan, 1911). L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente. Du fait de la concentration des charges fixes négatives, comparativement plus grande dans la membrane, les cations sont attirés par la membrane et ont une concentration plus élevée dans la membrane que dans la solution adjacente. Par contre la concentration des co-ions est supérieure dans la solution que dans la membrane (exclusion de Donnan). Il apparaît donc une différence de concentration des anions et des cations entre la membrane (riche en *cations*) et la solution adjacente (riche *en anions*). Puisque l'électroneutralité est requise à tout point de la membrane et de la solution, la diffusion des ions entraîne la création d'un espace de charges qui vient contrecarrer le gradient de concentration: un équilibre s'établit ainsi entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre.

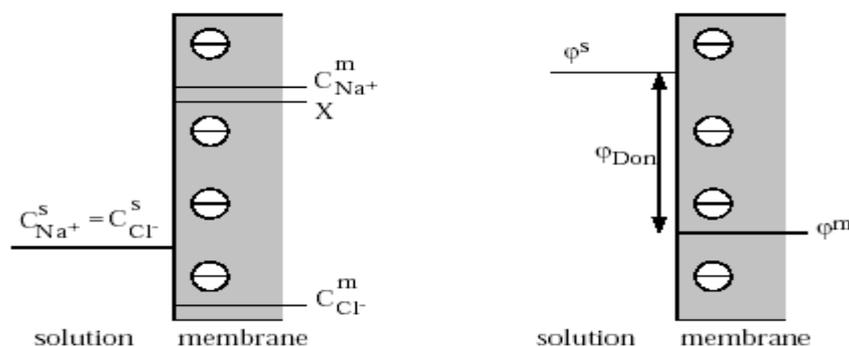


Figure 6 : Potentiel de Donnan à l'interface membrane- solution (Krol, 1997)

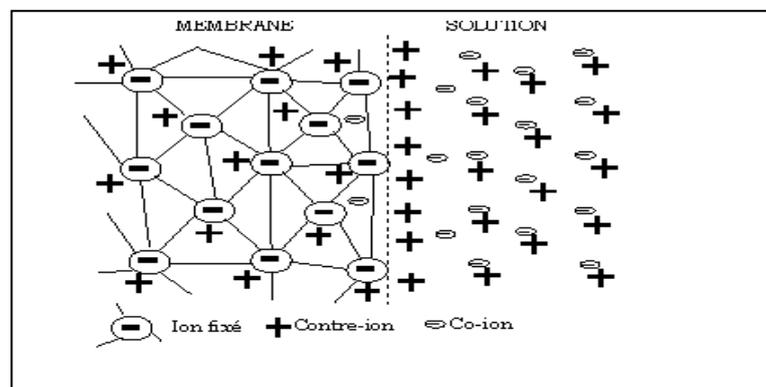


Figure 7 : Distribution des ions (cations et anions) entre la MEC et la solution

Le potentiel de Donnan ne peut pas être directement mesuré. Il peut être seulement évalué en faisant intervenir la thermodynamique. Les potentiels électrochimiques du cation « c » de valence z_c dans la membrane, $\bar{\mu}_c$ et dans la solution $\tilde{\mu}_c$ s'écrivent :

$$\bar{\mu}_c = \bar{\mu}^0 + RT \ln \bar{a}_c + z_c F \bar{\phi} \quad (3)$$

$$\tilde{\mu}_c = \mu^0 + RT \ln a_c + z_c F \phi \quad (4)$$

Où $\bar{\mu}^0$ et μ^0 représentent respectivement le potentiel chimique standard de l'ion dans la membrane et dans la solution. Les activités du cation dans la solution et dans la membrane sont notées par a_c et \bar{a}_c respectivement .

et $\bar{\phi}$ et ϕ sont les potentiels électriques dans la membrane et dans la solution. R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue (K) et F est la constante de Faraday (96500 Cb.eq⁻¹)

A l'équilibre, les potentiels électrochimiques sont égaux. En faisant l'hypothèse que les potentiels chimiques standards sont identiques et en assimilant l'activité des ions à leur concentration (car nous sommes dans un milieu dilué, l'expression du potentiel de Donnan s'écrit :

$$\bar{\phi} - \phi = \frac{RT}{z_c F} \cdot \ln \frac{C_c}{\bar{C}_c} \quad (5)$$

Ce potentiel peut aussi s'écrire pour l'anion, par analogie, tel que :

$$\bar{\phi} - \phi = \frac{RT}{z_a F} \cdot \ln \frac{\bar{C}_a}{C_a} \quad (6)$$

Ainsi, on a :

$$\frac{1}{z_a} \cdot \ln \frac{\bar{C}_a}{C_a} = \frac{1}{z_c} \cdot \ln \frac{C_c}{\bar{C}_c} \quad (7)$$

$$\left(\frac{\bar{C}_a}{C_a} \right)^{\frac{1}{z_a}} = \left(\frac{C_c}{\bar{C}_c} \right)^{\frac{1}{z_c}} \quad (8)$$

Lorsque la concentration est faible en solution, $\frac{C_c}{\bar{C}_c}$ tend vers 0.

D'après l'équation (8), $\frac{\bar{C}_a}{C_a}$ tend aussi vers zéro. Donc, la concentration en anion dans la membrane \bar{C}_a tend elle aussi vers zéro. Le co-ion « a » ne peut pratiquement pas pénétrer dans la membrane ; c'est la traduction mathématique du principe de l'exclusion de Donnan. Ce phénomène d'exclusion est à l'origine de la permsélectivité. Une membrane soumise à une différence de potentiel se comporte comme un conducteur ionique sélectif aux cations (MEC) ou aux anions (MEA).

II.1.7.2 Permsélectivité

La permsélectivité φ décrit l'aptitude d'une membrane à favoriser la migration d'un type d'ion (contre-ion) tout en empêchant la migration des ions de signe contraire (co-ion). Ce n'est pas une constante caractéristique de la membrane : elle dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations. Elle est donnée pour chaque ion par l'expression suivante :

$$\varphi = \frac{\bar{t} - t}{1 - t} \quad (9)$$

t et \bar{t} sont les nombres de transport de l'ion considéré respectivement dans la solution et dans la membrane. Dans une membrane idéalement permsélective, en application du principe du Donnan, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane. Le courant est entièrement transporté par les contre-ions. Donc, on a $\varphi = 1$.

Le nombre de transport d'un ion mesure la fraction de courant transporté par cet ion. L'expression du nombre de transport est :

$$\bar{t} = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_{tot}^*} \quad (10)$$

i_i est la densité de courant transporté par l'ion i (exprimée en $A \cdot m^{-2}$) et i_{tot}^* la densité de courant transporté par l'ensemble des ions en solution.

Cette densité de courant i_i , est reliée au flux d'ion correspondant, (J exprimé en $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$) par l'expression :

$$i_i = z_i \cdot F \cdot J_i \quad (11)$$

L'expression du nombre de transport d'un ion i dans la membrane parmi j ions est donc :

$$\bar{t}_i = \frac{z_i J_i}{\sum (z_j \cdot J_j)} \quad (12)$$

Par ailleurs, par définition, la vitesse de l'ion i dans un champ électrique E s'écrit :

$$\vec{v} = u_i \cdot \vec{E} \quad (13)$$

Où u_i est la mobilité de l'ion i . De plus, la densité de flux J_i s'écrit :

$$\vec{J} = \vec{v}_i C_i \quad (14)$$

Donc on a :

$$\vec{J}_i = u_i C_i \vec{E} \quad (15)$$

En introduisant l'expression de J_i dans (12), on obtient finalement l'expression du nombre de

transport :

$$t_i = \frac{\overline{u_i \cdot z_i \cdot C_i}}{\sum_i \overline{u_i \cdot z_i \cdot C_i}} \quad (16)$$

II.1.7.3 Diffusion et autodiffusion

Si une membrane échangeuse d'ions est placée entre deux solutions d'un même électrolyte, les ions la traversent. Si les concentrations sont différentes de part et d'autre de la membrane, il y a diffusion ionique, le transfert s'effectuant de manière à équilibrer les potentiels chimiques du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré. Si les concentrations sont identiques, un phénomène d'autodiffusion est constaté : il a lieu en respectant un bilan de transfert de matière nul à travers la membrane. Lorsque les concentrations de part et d'autre de la membrane sont trop différentes le phénomène de diffusion peut être limitant pour l'électrodialyse.

II.1.7.4 Théorie du flux (Hellferich, 1952).

- *Flux de diffusion proprement dit*

La première équation de Fick $J = -D \frac{dC}{dx}$ (17)

Peut également s'écrit $J = -M \frac{d\mu}{dx}$ (18)

Où μ est le potentiel chimique, et M un coefficient phénoménologique qui exprime la

proportionnalité entre la force $X = \frac{d\mu}{dx}$ et le flux J .

Si la force X qui agit sur une particule lui confère une vitesse V , on définit une mobilité par le

rapport $B = \frac{V}{X}$ (19)

Le flux, égal au produit de la concentration C par la vitesse V peut donc s'écrire :

$$J = CV = CBX = -CB \frac{d\mu}{dx} = -M \frac{d\mu}{dx} = -D \frac{dC}{dx} \quad (20)$$

On en déduit :
$$M = BC \quad \text{et} \quad D = BC \frac{d\mu}{dC} \quad (21)$$

En remarquant que
$$\frac{C}{dC} = \frac{1}{d \ln C} \quad (22)$$

Il vient
$$D = B \frac{d\mu}{d \ln C} \quad (23)$$

Si l'on explicite le potentiel chimique $\mu = \mu^0 + RT \ln \gamma C$, où γ est le coefficient d'activité, on

a :
$$\frac{d\mu}{d \ln C} = RT \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right) \quad (24)$$

En milieu idéal ou assez dilué,
$$\frac{d \ln \gamma}{d \ln C} = 0$$

Et les équations (23) et (24) entraînent
$$\frac{d\mu}{d \ln C} = \frac{D}{B} = RT \quad \text{d'où} \quad D = BRT \quad (25)$$

Dans ces conditions, le flux J s'écrit
$$J = -\frac{DC}{RT} \frac{d\mu}{dx} \quad (26)$$

$$\frac{d\mu}{dx} = RT \left[\frac{d \ln \gamma}{dx} + \frac{d \ln C}{dx} \right] = \frac{RT}{C} \left[C \frac{d \ln \gamma}{dx} + \frac{dC}{dx} \right] \quad (27)$$

Soit en portant cette valeur dans (26),
$$j_{diff} = -D \left[\frac{dC}{dx} + C \frac{d \ln \gamma}{dx} \right] \quad (28)$$

L'équation (28) est donc l'expression du flux dû à la diffusion proprement dite.

- **Flux dû aux effets électriques**

Soient, u la mobilité de l'ion, z sa valence et $\frac{d\phi}{dx}$ le gradient de potentiel électrique.

Le transfert par effet électrique est donné par
$$J_{el} = -uzFC \frac{d\phi}{dx} \quad (29)$$

Soit, en tenant compte de la relation de Nernst-Einstein
$$u = \frac{D}{RT} \quad (30)$$

$$J_{el} = -DzC \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \quad (31)$$

- **Flux dû à la convection**

Si le milieu d'imbibition des pores de la membrane se déplace selon une vitesse V , le flux de convection d'une espèce dissoute à la concentration C s'écrit :
$$J_{conv} = CV \quad (32)$$

- **Flux total**

Le flux total est donc égal à la somme de ces trois flux partiels et l'on obtient la relation

$$J = -D \left[\frac{dC}{dx} + C \frac{d \ln \gamma}{dx} + zC \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right] + CV \quad (33)$$

II.1.8. Propriétés spécifiques des textiles échangeurs d'ions

II.1.8.1 Grammage :

Le grammage est défini comme la masse de textile en gramme par unité de surface. La connaissance de l'épaisseur du textile permet de calculer la densité (équation 34). Le grammage G (g m^2) est donné par la relation suivante :

$$G = \frac{m}{S} \quad (34)$$

Le grammage du TEI est un paramètre important qu'il faut bien contrôler lors de la fabrication.

$$\rho_E = \frac{C_E \times G}{d} \quad (35)$$

La densité en sites échangeurs d'ions des textiles fabriqués varie donc à la demande en fonction de l'épaisseur voulue en sachant qu'actuellement on ne dépasse pas 150 méq L^{-1} avec une épaisseur maximale de 8 mm et un grammage maximal de 1200 g m^{-2} .

II.1.8.2 Porosité :

La porosité est définie comme la fraction de volume du matériau qui n'est pas occupée par la matière. La porosité est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_0 - (V_t - V)}{V_0} \quad (36)$$

V_0 : volume d'une colonne de textile

V : volume d'eau

V_t : volume totale (textile + eau).

II.2 Procédés membranaires

Les procédés membranaires peuvent être classés suivant la nature des membranes utilisées et celle des forces d'entraînement (la gravité, la pression, gradient de concentration, ou un champ électrique) sans oublier le comportement électrochimique des solutés à séparer.

Leur principe est fondé sur le transfert de matières contenues dans un fluide, en utilisant des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport à l'énergie électrique.

Dans cette partie nous décrirons seulement les procédés qui utilisent les membranes ioniques.

II.2.1 Dialyse ionique

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est sélectivement perméable tout en étant perméable au solvant. La dialyse est donc une méthode de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane. Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane.

La dialyse sert à extraire les matières indésirables d'un fluide, la séparation s'effectuant en fonction de la masse moléculaire dans le sens concentration élevée vers concentration faible.

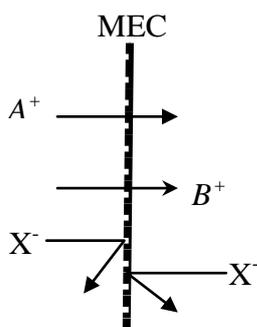


Figure 8 : Principe de dialyse de Donnan

II.2.2 Electrodialyse

II.2.2.1 Principe

L'électrodialyse est un procédé électrochimique qui permet d'extraire les ions contenus dans une solution. L'extraction se fait par migration des ions à travers des membranes sélectives. Sous l'effet d'un courant appliqué dans les deux extrémités, les cations sont attirés vers l'électrode négative (cathode) et les anions vers l'électrode positive (anode). En raison de la sélectivité des membranes ; c'est-à-dire les cations peuvent uniquement traverser les membranes cationiques et les anions les membranes anioniques, on obtient le diluât et le concentrât.

Si l'on place sur le trajet des ions une série de membranes permselectives, les unes aux anions, les autres aux cations, alternativement, la migration est limitée dans les compartiments formés par cette série de barrières. Certains s'appauvrissent tandis que d'autres, au même temps, s'enrichissent en espèces ioniques. Ce procédé est appelé électrodialyse (par analogie à

la dialyse qui se fait, ici, sous l'impulsion du champ électrique. Un schéma explicatif (figure 9) permet de mieux comprendre le phénomène et les flux de transfert qui agissent pendant l'électrodialyse.

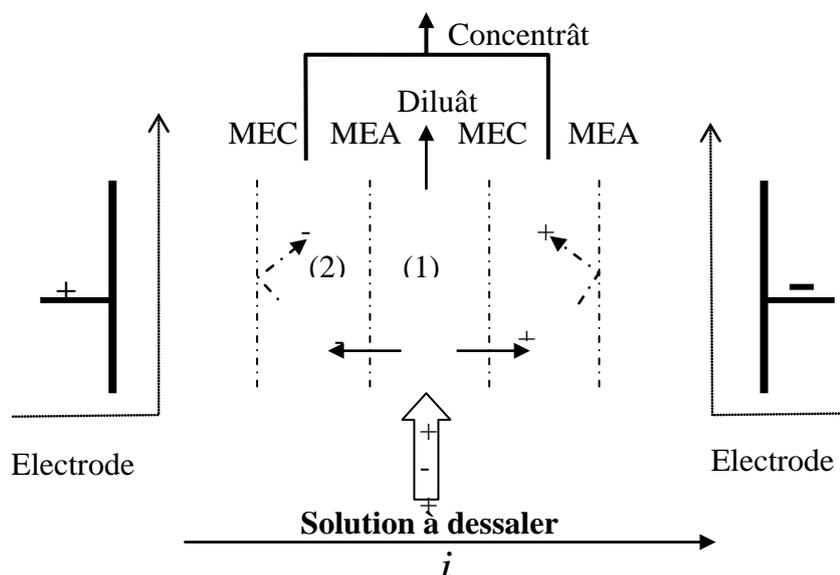


Figure 9 : Principe de l'électrodialyse

Les membranes sélectives aux anions (MEA) et aux cations (MEC) sont disposées alternativement entre deux électrodes situées aux extrémités du module. Une cellule élémentaire est constituée de deux compartiments (1) et (2). Lors du passage du courant électrique i , les cations sont attirés par le pôle négatif : ils peuvent quitter le compartiment (1) en migrant à travers la MEC mais sont piégés dans le compartiment (2) à cause de la MEA. Les anions migrent en sens inverse. Donc, le compartiment (1) dans lequel arrive l'effluent brut s'appauvrit progressivement en espèces ioniques (la solution qui en résulte est appelée diluât) tandis que le compartiment (2) s'enrichit en ces mêmes ions (la solution qui en résulte est appelée concentrât).

Les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas modifiées et se retrouvent dans le diluât. Les électrodes sont maintenues au contact de circuits indépendants seulement destinés à assurer la conduction électrique. Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre-pressé.

II.2.2.2 Applications

L'électrodialyse est une technique utilisée pour la concentration, la dilution voire l'épuisement ionique de solutions. Il existe des installations de dessalement d'eau de mer à

grande échelle en Arabie Saoudite ou dans les zones où les eaux souterraines sont saumâtres aux USA et en Russie. Dans, ce domaine l'électrodialyse classique est concurrencée par l'osmose inverse. Pour le dessalement des eaux saumâtres, cette technique est plus rentable car elle permet de traiter de beaucoup plus grandes quantités d'eau pour un coût énergétique identique (Scott K. et Hughes, 1996). Par contre, l'électrodialyse est intéressante pour la production de sels. La technique consiste à concentrer l'eau de mer pour augmenter sa teneur en sel avant d'extraire ce dernier. Ceci entraîne une augmentation de la pression osmotique au point de rendre l'osmose inverse difficile à mettre en œuvre. Une opération d'électrodialyse est plus appropriée.

D'autre part, l'électrodialyse occupe une large place dans l'industrie agroalimentaire pour traiter les co-produits. Elle est utilisée pour désacidifier les jus de fruits (Smagghe, 1992 ; Audinos et al. 1985), pour purifier les mélasses de sucrerie (Houssiau J., Pieck, 1976) et pour le dessalement de lactosérum et comme base pour les préparations de laits infantiles (Pierrard, 1976 ; Pierrard et Bonnin, 1975). Enfin de nombreux procédés sont proposés depuis une dizaine d'années pour contribuer au recyclage d'effluents de tanneries (Yamane, 1965), de bains d'acides, d'eaux de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques (Leitz , 1972 ; Chlanda, 1976).

II.2.2.3 Limites de la technique

La capacité de séparation de certains ions dans un mélange est non seulement déterminée par les propriétés des membranes échangeuses d'ions mais aussi par des paramètres opératoires liés directement au module membranaire : ce sont la densité de courant et la densité de courant limite. Une définition de ces paramètres permet d'expliquer les phénomènes auxquels tout procédé membranaire est confronté par la polarisation de concentration et le colmatage. Le colmatage, difficile à contrôler et aux conséquences quasi irréversibles est souvent dû à l'adsorption de polyélectrolytes ioniques souvent contenus dans les solutions à traiter : ces composés pénètrent partiellement ou totalement dans la membrane entraînant une baisse de la perméabilité sélective (permsélectivité) par occupation des sites échangeurs d'ions.

- ***Polarisation de concentration (polarisation primaire)***

Lors du passage du courant, il s'établit rapidement un profil de concentration lié aux différences de mobilité dans la solution et dans la membrane. Cette dernière conçue pour que les nombres de transport des contre-ions à transférer soient plus grands dans la membrane que dans la solution. Cela se traduit, à l'interface membrane/solution, par des gradients de concentration dans les couches limites laminaires. Côté diluât, on assiste à une décroissance de

la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu côté concentrât : c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique.

La croissance graduelle de la concentration dans la zone interfaciale entre la membrane et le liquide génère un flux diffusionnel de l'interface membranaire vers la solution.

Dans le cas de l'électrodialyse, la polarisation de concentration est déterminée essentiellement par la densité de courant limite (i_{lim}) donnée par l'expression (37).

$$i_{lim} = \frac{z_i F D_i C_i}{\delta(t-t)} \quad (37)$$

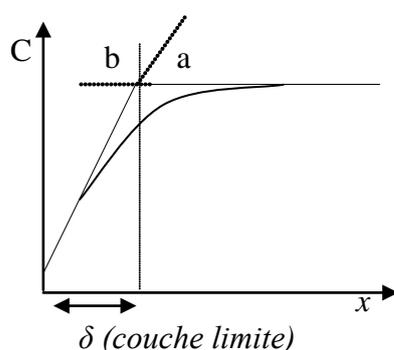


Figure 10 : Profil de concentration à côté d'une MEC.

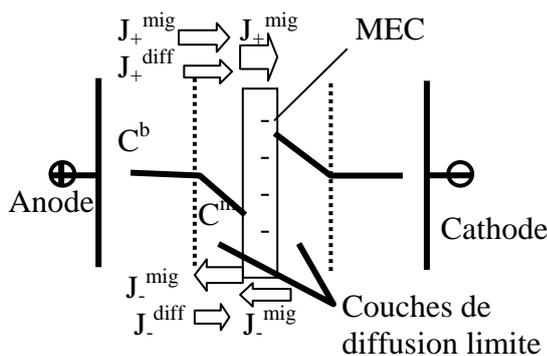


Figure 11 : Diagramme illustrant la polarisation de concentration

▪ Colmatage des membranes

Le colmatage est le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, qui provoque la décroissance continue et progressive du flux. Le type de séparation et le type de membrane déterminent l'étendue du colmatage. La cause peut être une matière organique (Delimi, 1995) ou minérale, ou encore le

dépôt de particules solides. Pour certaines solutions, le colmatage dépendra de paramètres physiques ou chimiques comme la concentration, la température, le pH, la force ionique des solvants et des composés, et le choix du matériau membranaire. Le colmatage est un problème difficile à éliminer complètement puisqu'il est inhérent à la conception des procédés membranaires. Mais une prévention et une réduction sont possibles.

Il existe plusieurs types de colmatage :

- Le colmatage rapide qui résulte d'un phénomène d'adsorption. Il peut intervenir en un temps très court : un moyen de détection simple est de mouiller la membrane avec le liquide d'alimentation sans appliquer de pression. Si une décroissance marquée du flux est observée en sortie, cela indique une forte probabilité de colmatage rapide causé par des composés présents dans l'alimentation et rapidement adsorbés dans les pores de la membrane testée.

- Le colmatage cumulatif est une lente dégradation du flux transmembranaire pendant une série d'expériences. Il peut réduire le flux du perméat de moitié à plus ou moins longue échéance. C'est souvent le résultat de la décomposition progressive des composés au contact de la membrane et d'un réarrangement en une couche stable difficile à supprimer.

- Le colmatage destructif est, comme son nom l'indique, totalement irréversible. Une substance présente dans l'alimentation, parfois même à très faible concentration, ayant une affinité pour le matériau de membrane, est habituellement responsable du colmatage. Certains composés peuvent lentement s'adsorber sur la membrane et peuvent changer irréversiblement la structure de la membrane.

II.2.3 Electro-électrodialyse

Appelée aussi électrolyse à membrane, couple les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse en intercalant une membrane échangeuse d'ions entre deux électrodes. Elle permet d'associer les réactions d'oxydoréduction aux électrodes et le transfert inversible des ions au travers des membranes semi-perméables (membranes anioniques ou cationiques). Si cette technique permet de concentrer les solutions, elle permet aussi d'éliminer ou de générer certains produits. En électro-électrodialyse, la cellule unitaire se compose de deux électrodes (une anode et une cathode), d'une ou deux membranes ioniques et d'espaceurs. Le choix de la membrane (anionique et/ou cationique) dépend de la nature de l'espèce à faire migrer. Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, les réactions mises en jeu sont respectivement :

- à l'anode (oxydation) : $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$
- à la cathode (réduction) : $2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

Ainsi, l'électro-électrodialyse d'un sel permet de régénérer l'acide et la base correspondants. Dans une cellule à deux compartiments, le procédé produit classiquement la base pure côté cathodique, tandis qu'on obtient en sortie du compartiment anodique l'acide en mélange avec le sel non converti. Dans une cellule à trois compartiments, l'acide obtenu à l'anode est pur.

II.2.4 Utilisations des textiles échangeurs d'ions

Le principe de fonctionnement des textiles échangeurs d'ions, se révèle semblable à celui des résines synthétique, de plus la nature de substrat (cellulose) permet aux TEI de combiner à la fonction d'échange, des fonctions de filtration jusqu'à quelque microns. Les textiles échangeurs d'ions ont potentiellement un vaste champ d'application, allant de la conception de vêtement de protection à l'épuration d'effluents de centrale nucléaire (Chatelin et al., 1987) :

- Vêtements : fabrication de blouses de travail antiacides ou et antibases.
- Epuration de l'air : extraction des vapeurs à caractère acide ou basique, produits de fermentation aminés, ionisation des gaz dilués (Sugo et al. 1994).
- Epuration des eaux et des effluents : c'est le domaine où les TEI ont été le plus amplement expérimentés. Parmi les principaux secteurs d'applications nous citerons l'hydrométallurgie et la galvanoplastie : détoxification, recyclage des effluents, récupération des métaux, confinement des boues d'hydroxydes (Combes, 1980)
- L'industrie chimique et pharmaceutique : déminéralisation, catalyse supportée, extraction de macro ions (ITF magazine).
- Le nucléaire : décontamination des traces radioactives, retraitement des déchets (Sandeaux et al., 1990)

Les textiles échangeurs peuvent, en outre, être associés avec d'autres procédés séparatifs:

- Couplage TEI / résine : la disposition des TEI en amont des résines échangeuses d'ions permet l'élimination des macro- ions avant le passage de l'effluent sur résine.
- Couplage électrodialyse / et ou électrolyse /TEI dans les deux cas, les TEI sont placés en aval, l'objectif est de capter la fuite ionique par les TEI dès que le fonctionnement de la technique électrochimique n'est plus économiquement valable (solutions diluées).
- Couplage ultrafiltration/ TEI et TEI/ osmose inverse : dans ce dernier cas, l'insertion des TEI avant osmose inverse devrait permettre d'éviter un encrassement prématuré des membranes et de prolonger leur durée de vie.

II.2.5 Procédés combinant électrodialyse et échange d'ions

Deux techniques sont issues de la combinaison des propriétés d'échange des textiles et des membranes échangeuses d'ions. Il s'agit de l'électrodésionisation et de l'électropermutation, nommée plus généralement électro-extraction. Ces techniques ont été mises en œuvre pour le traitement des solutions faiblement concentrées.

II.2.5.1 Electro-extraction sur textile échangeurs d'ions

Ce procédé a été mis en œuvre au laboratoire (Deejan, 1997) en suivant le principe de fonctionnement schématisé par la figure 12. Le compartiment central où circule la solution (M^+ , X^-) à traiter (compartiment diluât), est garni d'un textile échangeur de cations. Le TEC est pris en sandwich entre deux membranes échangeuses de cations. Les deux MEC délimitent le compartiment diluât. Les ions M^+ présents en solution se fixent dans un premier temps sur les échangeurs (textile + membrane) initialement sous forme protonée, et sont ensuite échangés contre les protons. Le transfert vers le compartiment diluât, est lié à leur migration du compartiment avoisinant l'anode. Sous l'effet du champ électrique les ions M^+ migrent facilement dans le textile puis dans la membrane et se concentrent dans le compartiment avoisinant la cathode, où ils peuvent soit se déposer, soit se concentrer selon la nature du cation M^+ et l'objectif désiré.

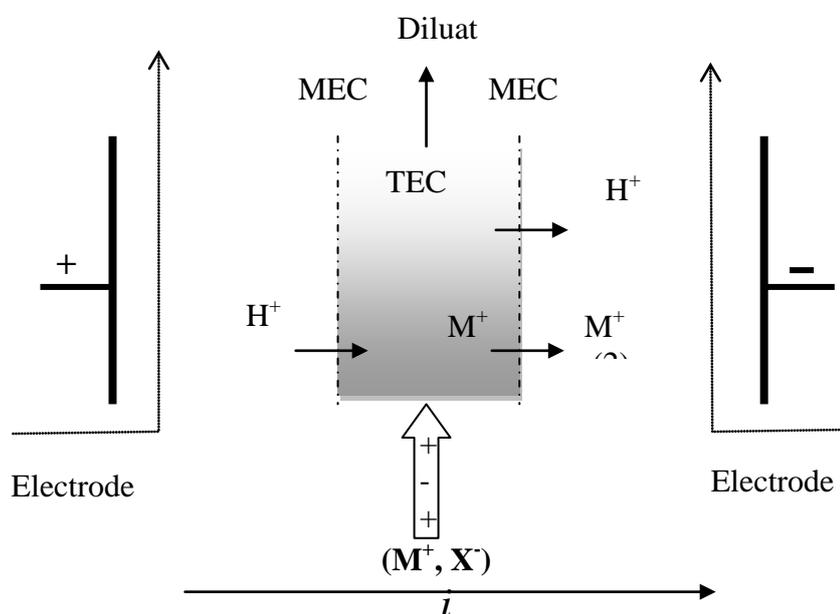


Figure 12: Schéma de principe de l'électro-extraction

L'électro-permutation sur textile échangeur d'ions peut être réalisée en une seule étape (électro-extraction continue) ou en deux étapes successives (électro-extraction discontinue) :

✓ L'électro-extraction continue

Le procédé se fait alors en une seule étape pendant laquelle la fixation des cations M^+ apportés par la solution en circulation, la régénération par voie électrochimique des échangeurs ioniques et le transfert des cations M^+ se font simultanément (Ezzahar,1996).

✓ L'électro-extraction discontinue

Ce procédé se compose de deux étapes : La première est une étape d'épuration des solutions par fixation des ions M^+ sur les échangeurs ioniques en absence de champ électrique. La circulation de la solution est arrêtée dès que la fuite en ions M^+ dépasse un certain seuil de concentration. La seconde est une régénération proprement dite. Sous l'effet d'un champ électrique, les protons ou autres ions extractants, viennent remplacer les ions M^+ sur les TEI et les MEC ; les ions M^+ sont alors transférés.

II. 2.5.2 L'électrodésionisation

L'électrodésionisation continue (EDIT) est un nouveau procédé hybride de séparation associant l'électrodialyse et textiles échangeurs d'ions.

Le principe de l'électrodésionisation sur textiles échangeurs d'ions, se révèle semblable à celui d'électrodésionisation sur résine. La figure13 illustre ce principe

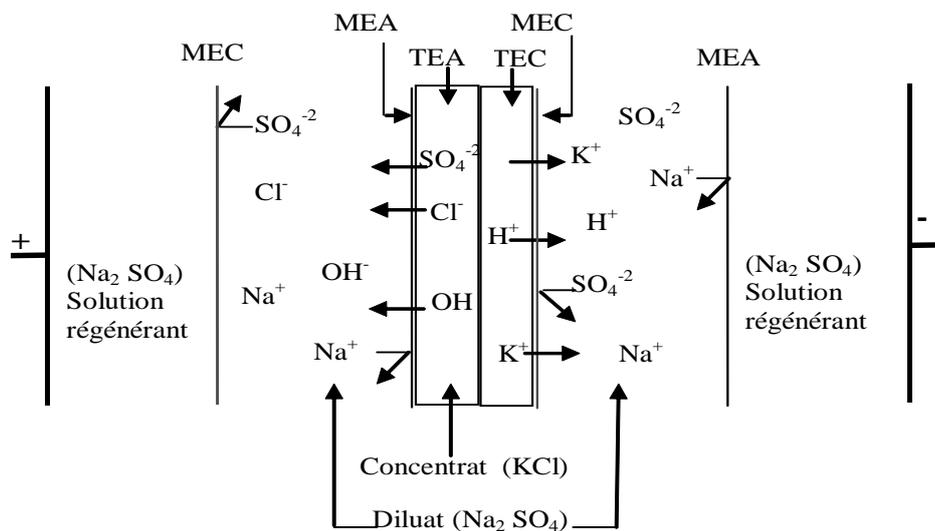


Figure 13 : Schéma de principe du procédé d'électrodésionisation (Song et al., 2007).

La solution à déminéraliser s'écoule dans les compartiments de dilution de l'électrodialyseur, contenant les deux types de textiles cationique et anionique. Sous l'effet du champ électrique les ions présents en solution migrent facilement dans le textile, puis dans les membranes et se concentrent dans les compartiments de concentration.

CHAPITRE III :
ANALYSE DES TRAVAUX PORTANT SUR L'EPURATION
DES EFFLUENTS CHARGES EN IMPURETES
METALLIQUES

III. ANALYSE DES TRAVAUX PORTANT SUR L'ÉPURATION DES EFFLUENTS CHARGES EN IMPURETES METALLIQUES

III.1 Cas de l'acide chromique contaminé par les métaux

III.1.1 Techniques électrochimiques

Dans tous les cas, il y a séparation des compartiments anodiques et cathodiques. Pour maintenir la séparation efficace par l'action du champ électrique, ces séparateurs se répartissent selon deux principes :

- séparation des compartiments anodiques et cathodiques par des membranes échangeuses d'ions. (Techniques électromembranaires)
- séparation des compartiments anodiques et cathodiques par un diaphragme. (pots en céramique ou membrane plastique).

III.1.1.1 Techniques électromembranaires

Patrick et Snyder (1983) ont appliqué une méthode qui combine l'électrolyse et la dialyse. La membrane utilisée est de type acide perfluorosulfonique. Le Cu (II) et le Cr (III) ont été ajoutés en tant qu'impuretés à l'acide chromique. La technique de couplage de la dialyse de Donnan avec l'électrolyse est évaluée par la régénération des solutions d'acide chromique contaminées par le cuivre. L'électrolyse transforme le chrome Cr (III) réduit à la forme Cr (VI), un dialyseur monté en série augmente simplement l'efficacité de l'élimination du cuivre. Ils ont constaté une légère fuite, d'environ 6 à 9% en anion, indiquée par la couleur jaune de Cr (VI). Ils ont justifié l'avantage de la combinaison de la dialyse et l'électrolyse par rapport à l'électrolyse à membrane par le transport du courant prédominant des ions H^+ par rapport à Cu^{2+} et Cr^{3+} pendant l'électrolyse.

Dans une étude sur l'électrotransport du Cr(VI) à travers une membrane échangeuse d'anions en utilisant une cellule à trois compartiments, Vallejo et al., (2000) ont bien illustré l'effet de la concentration de CrO_3 sur le transport, ce dernier dépend fortement de la formation des ions polychromate à l'intérieur de la membrane. La concentration de la solution de l'acide chromique diluée a donné une faible valeur de nombre de transport de Cr(VI). Les espèces chargées sont volumineuses ce qui peut modifier la permselectivité de la membrane. Pour diminuer la fuite en proton, ils ont proposé deux solutions : la première est l'augmentation de la température afin de désordonner la structure de l'eau à l'intérieur de la membrane, cependant l'augmentation de $t_{Cr(VI)}$ n'est pas trop élevée. La seconde solution est le contrôle du pH du compartiment anodique (donneur). Le nombre de transport $t_{Cr(VI)}$ varie de 0,15 à pH = 1,2 (correspondant à 0,1 M CrO_3) à 0,5 à pH = 2, mais, pour obtenir une solution

d'acide chromique pur, cette alternative doit être suivie par une conversion de chromate de sodium en acide chromique.

Ahmed et al., (2001) ont travaillé sur une cellule de laboratoire pour la régénération de la solution usée d'électrodéposition de chrome dur. La cellule d'électrolyse se compose d'un réservoir rectangulaire divisé en deux compartiments séparés par une membrane échangeuse d'ions (Nafion-117), et l'utilisation d'une anode en plomb et une électrode de diffusion de gaz comme cathode. Le résultat indique la possibilité de diminuer la consommation d'énergie, avec un meilleur taux d'élimination. Ils ont constaté que le processus de déplacement des impuretés métalliques est lent, comparé à la réoxydation de chrome trivalent à l'anode. En outre les taux de déplacement augmentent avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué, et de la concentration initiale. Le dépôt du métal sur l'électrode poreuse entraîne des limitations cinétiques et une augmentation de la résistance ohmique.

Le traitement de solution sulfochromique a été étudié par Persin et Molenat (2002). Ce traitement consiste à appliquer l'électrodialyse en deux étapes. La première étape consiste à utiliser une cellule d'électrodialyse à deux compartiments séparés par deux membranes juxtaposées, anionique et cationique. Cette étape a pour but de réoxyder le Cr(III) en Cr(VI). La membrane cationique (Nafion 117) a été insérée pour minimiser le transfert osmotique de l'eau et le transport des sulfates à travers la membrane anionique (IONAC 3475). La deuxième étape concerne la déminéralisation de la solution issue de la première étape en utilisant une cellule à deux compartiments séparés par la membrane Nafion 450. Les résultats de ces expériences montrent qu'au bout de 9 heures, le pourcentage d'élimination de Cr(III) est de 85 à 95%. En ce qui concerne l'élimination des cations métalliques, le Cu^{2+} et Al^{3+} présentent des taux d'élimination très élevés par rapport aux cations Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} . En outre, ces auteurs ont remarqué que le transfert des trois cations métalliques Cu^{2+} et Al^{3+} et Mg^{2+} devient moins rapide après trois heures de traitement. Ils ont attribué cette diminution au phénomène de colmatage des membranes.

Roualdes et al., (2002) ont utilisé une technique membranaire basée sur l'électrotransport des anions chromate à travers une membrane échangeuse d'anions pour régénérer l'acide chromique. La membrane a été synthétisée spécialement pour être utilisée dans les procédés de récupération de l'acide chromique. Le nombre de transport des anions chromate à travers la membrane est compris entre 0,135 et 0,155. Cette valeur est faible et l'électrotransport des anions chromate nécessiterait une consommation d'énergie relativement élevée et un temps assez long.

La possibilité de régénérer des solutions des bains de chromage a été étudiée par Sánchez et al., (2006), ils ont appliqué une technique électromembranaire en utilisant un réacteur. Les membranes céramiques utilisées dans cette étude ont été synthétisées à partir d'un mélange d'alumine et de caolin. La régénération de l'acide chromique a été effectuée à 1200 et à 1300°C. Les résultats montrent que dans les deux cas la régénération est importante et présente un taux de 90%.

Jeanmonod et al., (1993) ont effectué la régénération de l'acide chromique à l'aide de la technique d'électrolyse à membrane. L'anolyte et le catholyte sont séparés par une membrane échangeuse d'ions. Le Cr(III) est oxydé à l'anolyte en Cr(VI) et les autres impuretés telles que Fe^{2+} et Zn^{2+} sont transférés de l'anolyte vers le catholyte et précipités sous forme d'hydroxydes.

Dans le but de régénérer l'acide chromique, Ahmed et Chang (2002) ont testé l'électrolyse à membrane. La membrane employée est du type Nafion 117. Les mobilités des ions Fe^{3+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} ont été déterminées. La séparation (ou l'élimination) proprement dite n'a pas été étudiée.

Pour mettre l'accent sur l'efficacité du pilote d'électrodialyse, Nataraj et al., (2007), ont étudié la variation du potentiel appliqué, le pH, le débit et la concentration initiale du chrome de la solution à traiter. Ils ont trouvé des résultats satisfaisants avec des faibles concentrations initiales inférieures à 10 ppm. Ils ont adopté la méthode de Cowan et Brown pour déterminer la densité du courant limite. Ils ont également suivi durant leurs expériences la consommation d'énergie.

Chen et al., (2009) ont proposé un système d'électrodialyse à double passage pour la concentration et la purification des chromates des bains de chromage en utilisant des membranes sélectives aux ions monovalents. A $\text{pH}=2,2$ les chromates (HCrO_4^-), dans un premier passage et avec d'autres ions monovalents, ont été concentrés à 191%. L'augmentation de la densité de courant, le débit et l'aire de surface de la membrane peut augmenter le taux de récupération des espèces de chrome. Quand le pH est ajusté à 8,5, les espèces de chromates sont présentes sous forme bivalente (CrO_4^{2-}) et retenues dans le compartiment concentrât. Par contre, les ions monovalents ont été séparés par un deuxième passage à travers la membrane.

De nombreux chercheurs (Korzenowski et al., 2008 ; Khan et al., 2007 ; Huang et al., 2003 ; Huang et al., 2002 ; Costa et al., 1998) ont consacré leurs travaux sur des techniques membranaires pour la purification et la récupération du chrome des bains de traitement de surfaces.

III.1.1.2 Techniques électrochimiques de séparation

En ce qui concerne cette technique, les cations métalliques migrent de l'anolyte vers le catholyte, tandis que les anions, en particulier ceux correspondant au chrome hexavalent, s'ils sont présents dans le catholyte, migrent du compartiment cathodique vers le compartiment anodique. En même temps, il va y avoir oxydation dans le compartiment anodique du chrome trivalent en chrome hexavalent. Une bonne méthode consiste à placer la solution à purifier dans le compartiment anodique et à alimenter le compartiment cathodique avec, par exemple, les eaux de rinçage (Grange, 1995).

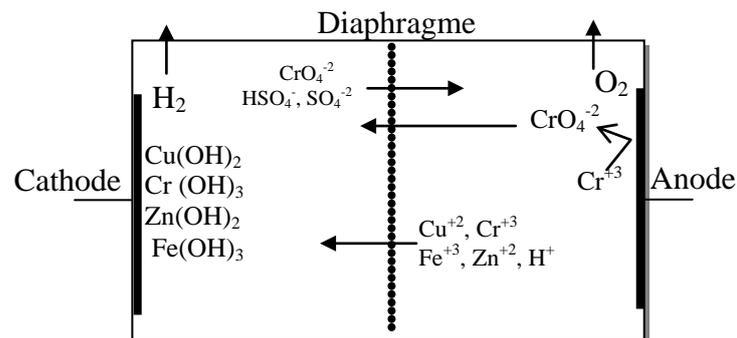


Figure 14 : Procédé de séparation des ions par la méthode électrolytique à diaphragme (Paumelle, 1995)

Pison (1983) a étudié la régénération du bain de chromage par passage d'une solution de l'acide chromique dans une ou plusieurs cellules d'électrodialyse à flux continu. Des compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par des membranes poreuses résistantes aux concentrations élevées d'acide chromique 380 à 420 g L⁻¹ et sulfurique 300 à 380 g L⁻¹ et à des températures de 80°C à 90°C. La concentration de Cr (III) a nettement diminué de 250 g L⁻¹ à 16,4 g L⁻¹ en dessous de la limite à 20 g L⁻¹. Le rendement d'oxydation de chrome augmente lorsque la concentration du Cr(III) augmente. Cette technique permet de réduire la teneur des impuretés aux valeurs suivantes : 1,05 g L⁻¹ (fer), 12 g L⁻¹ (cuivre), 4 g L⁻¹ (nickel). Ces teneurs des impuretés ne provoquent pas de variations sensibles de l'adhérence des dépôts électrolytiques. L'inconvénient de ce procédé est qu'une quantité non négligeable d'acide chromique est perdue par diffusion à travers les membranes poreuses du compartiment anodique vers le compartiment cathodique où il est réduit en chrome trivalent et se retrouve ainsi éliminé lors du renouvellement du catholyte.

Jegadeean et al., (2004) ont indiqué dans leur étude sur le déplacement des cations contenus dans une solution d'acide chromique à travers une membrane céramique de l'anolyte

vers le catholyte, que le transfert du cuivre, nickel, zinc est possible mais celui du Fe(II), Fe(III), et Cr (III) pose un problème. Ils ont proposé un dispositif qui se compose de deux chambres séparées par une membrane céramique, la chambre cathodique contient une solution de monophosphate de sodium. Les résultats obtenus montrent que le facteur concentration des ions fer augmente jusqu'à 63% sous une tension de 5 - 7,5 V, et une température de 45°C - 55°C. Au dessus de la valeur 7,5 V le facteur de concentration des impuretés diminuent jusqu'à 30%.

Pour régénérer les bains de chrome, une technique est utilisée avec succès aux Etats-Unis (Vittonato et Legube, 1996). Il s'agit de l'électrolyse compartimentée. La purification consiste à recirculer le bain de chromage dans les compartiments anodiques. Les anions de chrome hexavalent retournent dans le compartiment anodique. La concentration dans l'anolyte peut atteindre 200 g L⁻¹. Les cations métalliques migrent au travers le diaphragme et sont collectés dans les compartiments cathodiques sous forme de précipités d'hydroxyde.

III.1.2 Techniques utilisant l'échange d'ions

La cinétique de l'extraction de l'acide chromique dilué par l'échange d'ions a été étudiée par Henry (1999) dans un système discontinu. Il a utilisé un modèle cinétique basé sur le contrôle de diffusion du film pour décrire l'extraction total de Cr(VI). Il a montré que ce modèle de vitesse concorde convenablement aux données expérimentales de vitesse. En outre, des essais expérimentaux en colonne ont été réalisés au moyen d'une résine anionique de taille comprise entre 20 et 50 mesh avec une solution d'alimentation contenant 0,2 g L⁻¹ de CrO₃. Des lits de hauteurs de 15, 25 et 35 cm et des débits compris entre 1,02 cm s⁻¹ et 2,38 cm s⁻¹ ont été employés dans ces expériences. Une expression de vitesse de force motrice linéaire basée sur le contrôle de vitesse de diffusion du film a été introduite dans les équations de modélisation pour des fins de simulation de la performance de la colonne. Des résultats satisfaisants ont été obtenus.

Cavaco et al., (2007) ont traité un effluent issu de l'industrie de chromage contenant plusieurs ions métalliques tels que Cr, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ et Pb²⁺ par un procédé basé sur l'échange d'ions sur résine. Deux types de résine ont été testés, Diaion CR11 et Amberlite IRC86, pour l'élimination de Cr(III). Les résultats trouvés ont montré que les deux résines testées sont efficaces pour l'élimination de Cr(III).

III.1.3 Méthodes chimiques

Ces méthodes s'appliquent de préférence, à des solutions à retraiter par volumes déterminés à l'avance. Le principe de ces méthodes est basé sur la constatation que le chrome hexavalent en solution est sous forme anionique alors que la quasi-totalité des métaux polluants est sous forme cationique (Weiner, 1975). En augmentant le pH de la solution d'acide chromique, ces cations auront tendance à précipiter sous forme d'hydroxyde tandis que le chrome hexavalent restera en solution. On peut ainsi classer les divers procédés de détoxication d'acide chromique des eaux résiduaires de rinçage des bains de chromage électrolytique :

III.1.3.1 Procédé par réduction (Déchromatation)

La déchromatation consiste en la réduction en milieu acide du chrome hexavalent en chrome trivalent moins toxique. Le chrome trivalent peut ensuite être précipité à l'état d'hydroxyde avec les autres métaux lors de l'étape de neutralisation. Le réducteur le plus utilisé est le bisulfite de sodium. La réaction mise en jeu est :



D'autres agents réducteurs peuvent être utilisés parmi lesquels : le sulfate ferreux, l'anhydride sulfureux, sulfite de sodium et le pyrosulfite de sodium.

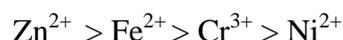
III.1.3.2 Procédé par précipitation

La précipitation de l'acide chromique par des composés de baryum, sous forme de chromate de baryum très peu soluble, s'effectue mieux en solution faiblement alcaline, comme composés de baryum on utilise l'hydroxyde de baryum, les chlorures ou les carbonates de baryum solide.

III.1.4 Techniques utilisant des membranes liquides

Hepworth et Beckstead (1989) ont entrepris la possibilité de récupérer le chrome des eaux d'électrodéposition par la séparation de Cr(III) et de Fe(II) en utilisant des extractants DEHPA et DMOO. Les tests faits sont les suivants :

- le premier test, avec DEHPA 20%, l'ordre d'extraction est :



- le deuxième test, avec DEHPA 20% combiné avec 10% DMOO, l'ordre d'extraction est : $\text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$
- le troisième test, solvant organique constitué par 10% DHPA et 20 % de DMOO dilué, l'ordre d'extraction des métaux : $\text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$.

Ils ont constaté que la meilleure séparation est lorsque la gamme du pH est plus basse.

III.1.5 Techniques basées sur l'adsorption

Lalvani et al., (1998) ont étudié l'électrotransport du chrome hexavalent et trivalent, aussi bien que d'autres cations métalliques Pb^{2+} , Zn^{2+} . L'utilisation des électrodes en charbon, sous courant relativement élevé 100 A et 160 A, et à la température 60°C provoque une évaporation. Les résultats montrent qu'aux basses valeurs de pH la fixation est très faible (aucun cation n'est adsorbé), par contre au pH élevé, on observe une certaine prise de cations métalliques. D'autre part, le charbon actif commercial (RC), a montré que l'élimination des cations métalliques : plomb, zinc et chrome trivalent est facile. Un adsorbant fortement sélectif de charbon (C.A.) produit par la vaporisation des tiges de graphite, élimine les anions du chrome hexavalent, par contre la prise des cations métalliques y compris le chrome (III) est insignifiante. Cet adsorbant pourrait être employé pour séparer le chrome hexavalent toxique de la forme trivalente dans les solutions usées d'électrodéposition de chrome.

L'écorce d'eucalyptus a été testée pour l'élimination de chrome hexavalent contenu dans des eaux résiduaires des ateliers de traitement de surface. Sarin et Pant (2005) ont travaillé sur des solutions synthétiques contenant le Cr(VI), Cr(III), Mg^{2+} , et Ca^{2+} . L'influence des paramètres tels que la concentration en chrome hexavalent, le pH, et le temps de contact, sur l'extraction de chrome hexavalent a été étudiée. Les résultats ont été bien adaptés par l'isotherme de Freundlich. Ils ont trouvé que l'augmentation du temps de contact, et la concentration de chrome (VI) entraînent l'augmentation de taux d'élimination. Il a atteint 99% pour Cr(VI) à la concentration de 200 mg L⁻¹ et pH=2. La capacité d'adsorption s'est avérée égale à 45 mg par g d'adsorbant, à la concentration de Cr(VI) 250 mg L⁻¹.

Ajmal et al., (1996) ont utilisé la sciure de bois traité au phosphate pour l'adsorption des chromates. Ils ont trouvé que cette sciure présente une capacité de sorption remarquablement élevée du Cr(VI). L'adsorption des chromates dépend du pH. Pour une concentration initiale en Cr(VI) dans l'intervalle 8-50 mg L⁻¹ et à pH égal à 2, une adsorption égale à 100% a été observée. Le Cr(VI) adsorbé sur la sciure traitée au phosphate est récupéré à 87% en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium à 0,01M.

III.1.6 Evaporation

Il existe également un autre procédé appelé procédé par évaporation qui permet de concentrer l'acide chromique. Ce procédé est basé sur l'évaporation atmosphérique ou sous vide. Ce procédé ne permet pas l'élimination des impuretés métalliques d'où la nécessité d'un traitement préalable par échange d'ions.

III.2 Cas des eaux chargées en métaux

III.2.1 Précipitation chimique

On peut éliminer le plomb par des réactions de précipitation à l'aide de sulfure de sodium, ce qui donne un sulfure de plomb totalement insoluble. Dans la pratique, le cuivre en solution sulfatée est éliminé par précipitation par NaOH ou CaO sous forme de sulfate basique. La précipitation débute à pH 5,8 et devient quantitative à pH 8,5. L'utilisation du carbonate de soude ne convient pas comme réactif de précipitation par suite de la formation d'une solution trouble, de la demande importante de réactif et de la solubilité du carbonate basique. Le zinc est précipité soit par la soude ou le lait de chaux dans une zone de pH comprise entre 7,6 et 9,5, soit par le carbonate de soude dans une zone de pH de 7,4 à 8,5.

III.2.2 Adsorption

Plusieurs études ont été menées sur l'adsorption des métaux lourds sur différentes matières entre autres bauxite, zéolite et charbon actif (Yuhua et al., 2008 ; Weng et al., Barros et al. 2008; Singh et al., 2008)

Khezami et Capart (2005) ont testé deux types de charbon actif, l'un sous forme de KOH et l'autre sous forme de H₃PO₄, pour éliminer le chrome Cr(VI). L'adsorption du Cr(VI) est maximale à des faibles valeurs de pH et augmente dans les deux cas de figure avec l'augmentation la température.

Le chrome peut être récupéré par passage de la solution à travers une colonne remplie de charbon actif imprégné de platine (catalyseur). Afin d'augmenter les performances du procédé, une complexation préliminaire peut être envisagée par des molécules organiques (EDTA, acide citrique.). Ceci permet de passer d'une concentration initiale de 100 mg L⁻¹ à 0,1 mg L⁻¹ en chrome. Le degré d'oxydation du chrome joue un rôle important dans l'efficacité de la méthode. Le chrome hexavalent est très bien adsorbé, contrairement au chrome trivalent qui ne l'est que très difficilement. De plus, en solution acide, le chrome hexavalent est réduit en chrome trivalent en présence de charbon actif. Il existe un pH optimum de travail de 5,5 à 6 pour le Cr(VI) et de 5 pour le Cr(III).

III.2.3 Extraction liquide-liquide

Le procédé d'extraction liquide-liquide est une opération qui permet d'extraire un composant d'un liquide inerte par un autre liquide souvent organique connu comme solvant. La principale application de cette méthode est la purification de l'acide phosphorique provenant des bains de brillantage chimique de l'aluminium à l'aide de tri-butyle de phosphate.

Ouejhani et al., (2003) ont étudié l'extraction liquide-liquide de chrome hexavalent de l'acide chlorhydrique par le tributylphosphate (TBP). Cette technique a été appliquée dans la récupération de Cr(VI) des eaux usées, l'optimisation des conditions pour l'extraction quantitative est évaluée par l'étude de la variation de différents paramètres expérimentaux : la période d'agitation, le pH de la phase aqueuse, la concentration de l'acide chlorhydrique, la concentration d'extractant et le rapport phase aqueuse phase liquide. Ils ont trouvé que le Cr(VI) est bien éliminé et que le (TBP) a une grande sélectivité pour le Cr(VI). Cette méthode s'applique pour l'extraction des deux ions chrome hexavalent et trivalent, mais elle demande des réactifs et produits chimiques très chers.

III.2.4 Techniques d'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé très utilisé dans les ateliers de traitement de surface. D'une part pour la récupération des matières premières et d'autre part pour contrôler la pollution aqueuse. Les techniques d'échange d'ions sont connues depuis très longtemps mais l'utilisation de celle-ci dans l'industrie de traitement de surface est récente. Costa (1952) est le premier qui a utilisé l'échange d'ions pour éliminer les métaux polluants des eaux de rinçage en employant une résine échangeuse de cations de polystyrène sulfonaté. Il a montré que cette résine n'était pas stable à des concentrations en acide supérieures à 150 g L^{-1} .

Sengupta et al., (1986) ont mis au point un procédé de récupération des chromates en utilisant une résine échangeuse d'ions en milieu alcalin. La résine est à base de polystyrène avec un degré de réticulation élevé. La concentration de SO_4^{2-} n'a pas d'effet sur la proportion de $\text{HCrO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ dans la résine. La récupération des chromates ainsi que la régénération de la résine n'ont pas été étudiées.

L'ion chrome hexavalent est éliminé par les celluloses greffées, avec une capacité d'échange comprise entre $0,5$ et $0,6 \text{ méq g}^{-1}$, sous forme OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Les cinétiques d'échanges du Cr(VI) avec les ions Cl^- , OH^- , et SO_4^{2-} ont été déterminées en fonction du pH du milieu, de la température, de la force ionique, de la qualité des détergents et des formes de cellulose (Sarre et Mazet, 1988). Les auteurs ont montré que la température a un effet accélérateur sur la cinétique de fixation de l'ion chrome. La cinétique de fixation est plus rapide pour les pH les plus faibles. La cellulose étudiée est un échangeur d'anions. Ils ont étudié également l'effet compétitif des ions Cl^- et SO_4^{2-} avec les ions HCrO_4^- . Pour de fortes concentrations en ions Cl^- et SO_4^{2-} , la fixation du Cr(VI) est fortement perturbée. Ils ont montré également que la nature du contre-ion présent initialement dans la cellulose a un effet sur la cinétique de fixation des ions HCrO_4^- . La rapidité de la cinétique est selon l'ordre suivant : OH^-

$< \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ à $0,017 \text{ g L}^{-1}$. Les auteurs n'ont pas précisé si on peut utiliser une concentration en Cr(VI) plus grande que 17 ppm.

Godea et Pehlivan (2005) ont proposé la sorption du chrome hexavalent sur les résines macroporeuses contenant les groupes d'amine tertiaire (MP de Lewatit 62 et Lewatit M610), les expériences ont été réalisées avec des solutions synthétiques. L'influence de la concentration de Cr(VI), la dose d'adsorbant, le pH, le temps de contact et la température sur la sorption de Cr(VI) a été étudiée. Le processus d'échange ionique, montre que le transfert de Cr(VI) est plus élevé dans la gamme de pH 2-6, pour une concentration de Cr(VI) égale 100 mg L^{-1} . La sorption augmente avec la diminution du pH et diminue légèrement avec l'augmentation de la température. Ils ont observé que la capacité maximale d'adsorption est de $0,40 \text{ mmol}$ de Cr(VI) par gramme pour Lewatit MP 62 et $0,41 \text{ mmol}$ de Cr(VI) par gramme pour Lewatit M 610 au pH=5. Les paramètres thermodynamiques (variation d'énergie libre; variation d'enthalpie ; et d'entropie) pour la sorption ont été évalués. La température entraîne une légère diminution en valeur de la constante d'équilibre pour la sorption de l'ion de Cr(VI). Le taux d'élimination de Cr(VI) atteint 90-95% pour un temps de contact égal à 1 heure.

La dépollution d'une solution contenant les cations métalliques (Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}), en utilisant le textile échangeur d'ions issu de la modification d'un polyester, a été testé (Ducoroy et al., 2007). Le procédé consiste à immerger un échantillon de textile échangeur de cations dans une solution contenant les différents cations métalliques. Il a été observé que le phénomène de sorption a eu lieu après 30 minutes de l'expérience pour les trois cations métalliques étudiés. Les résultats obtenus montrent que le matériau modifié est efficace pour l'élimination des ions (Pb^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+}).

III.2.5. Techniques membranaires

L'osmose inverse, l'électrodialyse et l'électro-électrodialyse permettent à l'heure actuelle d'effectuer la détoxification des bains de rinçage des installations de traitement de surfaces. Ces techniques ainsi que la microfiltration (MF), ultrafiltration (UF) et nanofiltration (NF) continuent d'être étudiées à l'échelle du laboratoire pour l'extraction des métaux lourds (Ben Frarès et al. 2005; Hafiane et al., 2000).

Ben Frarès et al., (2005) ont montré que la nanofiltration permettent d'atteindre des taux de rétention de Zn^{2+} égaux à 90%. Ce taux élevé par rapport à celui des ions Cu^{2+} et Cd^{2+} (40%). Hafiane et al., (2000) Ont prouvé que la nanofiltration est une méthode prometteuse pour l'élimination de Cr(VI) des eaux usées.

Les résultats de Qdais et al., (2004) montrent que l'osmose inverse (OI) et la nanofiltration permettent d'obtenir des taux d'épuration en Cu^{2+} et Cd^{2+} très élevés, 98-99% pour l'OI et 90% pour la NF. Le traitement des eaux usées industrielles par OI fait baisser la concentration en métaux lourds de 500 à 3 ppm, ce qui conduit à un rendement d'extraction de 99,4%.

Mohammadi et al., (2004) ont étudié l'extraction des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cr par électrodialyse avec différents types de membranes commerciales et sous différentes conditions expérimentales : Température (25, 40 et 60°C), concentration (100, 500 et 1000 ppm), débit (0,07, 0,3, 0,7, 0,9 et 1,2 mL s⁻¹) et tension (10, 20 et 30 V). Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de tension et de température augmente les performances du procédé, et que le pourcentage de séparation diminue avec l'augmentation du débit et de la concentration.

Dans leurs travaux de recherche, Dalla Costa et al., (2002) ont traité les eaux usées issues de traitement de surfaces contenant les métaux Zn, Ni, Cu, Fe et Al, par électrodialyse. Ce traitement a été réalisé par une cellule de laboratoire et testé sur un pilote. Deux couples de membranes sont utilisés, Nafion 450 et AMT pour la cellule de laboratoire et CMV et AMV pour le pilote. Les résultats montrent que les ions métalliques qui ont une nature anionique provoquent la formation des complexes. Chaque ion métallique présente des taux d'extraction différents selon le mode de fonctionnement ; soit galvanostatique ou potentiostatique. Zn, Ni et Cu présentent des taux d'extraction élevés lors de l'électrodialyse en mode galvanostatique. Par contre, pour les cations Al^{3+} , les taux d'extraction les plus élevés sont obtenus lors de l'électrodialyse en mode potentiostatique. Les ions fer présentent un comportement exceptionnel, ces ions n'ont pas été éliminés comme les autres cations métalliques. Les meilleurs taux d'extraction sont obtenus après 2-3 heures de traitement.

III. 2. 6. Techniques membranaires couplées à l'échange d'ions

La combinaison des procédés d'électrodialyse et d'échange d'ions sur résines et ou sur textile, est également de plus en plus étudiée pour l'élimination de traces de métaux lourds (Xiao et al., 2007; Ben Chehida Elleuch et al., 2006 ; Grebenyuk et al., 1998 ; Grebenyuk et al., 1996 ; Vasilyuk et al., 2004).

Xiao et al., (2007), dans leur article, ont étudié la possibilité d'éliminer les cations métalliques des eaux usées de traitement de surfaces contenant les ions Ni^{2+} et de purifier les eaux de rinçage contenant cinq ions métalliques (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Cr^{3+}) par électrodésionisation. Les paramètres influençant l'électrorégénération de la résine, chargée en

ions Nickel, ont été optimisés. Les résultats montrent que l'addition d'une petite quantité de Na_2SO_4 dans la solution d'électrode, l'augmentation modérée de la tension appliquée et la concentration initiale des ions métalliques entraînent un effet important sur la régénération de la résine. Les résultats montrent que, pour le traitement d'effluents chargés en ions Ni^{2+} , dans les deux modes de fonctionnement, en circuit ouvert ou en circuit fermé, le rendement faradique est acceptable 33-38% et le taux d'élimination des ions Ni^{2+} est supérieurs à 99,8%. Pour la purification des eaux de rinçage, quelque soit la concentration initiale en ions métalliques, le taux d'élimination peut atteindre 99,8%. La concentration des ions métalliques dans l'eau purifiée varie de 0,03 – 0,09 mg L^{-1} pour le nickel, 0,07 – 0,10 mg L^{-1} pour le cuivre, 0,06 – 0,15 mg L^{-1} pour le zinc, 0,07 – 0,10 mg L^{-1} pour le cadmium et 0,08 – 0,17 mg L^{-1} pour le chrome.

Un processus d'électropermutation continu en utilisant des textiles échangeurs d'ions où les textiles ont été élaborés afin d'éliminer les cations de faible concentration en solutions. La tension appliquée a été utilisée à la fois comme la force motrice pour l'extraction des cations et pour la régénération des textiles échangeurs d'ions. Grâce à leur forme (feuille) et leur gonflement dans les solutions aqueuses, ces matériaux échangeurs d'ions peuvent fournir un bon contact avec les membranes échangeuses d'ions. Ce processus a été testé avec des solutions de NaCl sous diverses conditions expérimentales, puis il a été appliqué pour traiter une solution contenant des ions métalliques, tels que Zn^{2+} . L'étude réalisée sur un pilote de laboratoire utilisant une membrane de surface active de 20 cm^2 montre que le processus est en mesure d'atteindre des taux d'élimination élevés (>95%) et de concentrer les cations dans de petits volumes du compartiment receveur. La présence des textiles échangeurs d'ions dans le compartiment d'alimentation de la cellule d'ED permet une plus faible consommation d'énergie comparée à celle consommée en électrodialyse conventionnelle. (Ezzahar et al., 1996).

L'électrodesionisation avec les textiles échangeurs d'ions (EDIT) est un processus électromembranaire résultant de l'introduction d'une feuille textile échangeurs d'ions entre les deux membranes du compartiment diluat d'un électrodialyseur. Les conditions de la production d'eau à haute résistivité par EDIT ont été étudiées. Une analyse comparative des EDIT a été réalisée non seulement en fonction de la densité de sites d'échangeurs et de l'alternance géométrique des interfaces cationiques et anioniques (bandes, couches) TEI, mais aussi de la concentration, de débit de la solution NaCl à l'entrée et de la densité de courant appliqué. Les performances de processus ont été comparées en termes de baisse de pression entre l'entrée et

la sortie du compartiment diluat, chute de tension et du taux de déminéralisation (Dejean et al., 1997).

L'extraction des ions Pb^{2+} à partir de solutions diluées a été réalisée en utilisant un processus hybride combinant textiles échangeurs de cations, membranes échangeuses d'ions et courant électrique. Deux méthodes ont été étudiées: un processus d'électroextraction en deux étapes, où la fixation des ions Pb^{2+} a été suivie par electroregeneration des textiles échangeurs de cations et le deuxième, un processus d'électroextraction où l'échange d'ions et la régénération ont lieu simultanément. Pour ces processus d'électroextraction, le TEC est introduit dans une cellule d'électrodialyse et comprimé entre deux membranes échangeuses de cations. Les ions Pb^{2+} sont remplacés par les ions régénérants provenant du compartiment anodique et sont transférés dans le compartiment receveur côté cathodique où ils sont concentrés. Les différents ions régénérants (H^+ , Na^+ , K^+ et NH_4^+) ont été étudiés sous différentes densités de courant. Des taux d'électrorégénération entre 85% et 100% ont été obtenus avec les textiles sulfonique et carboxylique précédemment chargé en ions Pb^{2+} . Dans le cas d'électroextraction continue, un rendement d'élimination supérieur à 95% a été obtenu avec 10 ppm en Pb^{2+} de la solution d'alimentation donnant une prise de concentration inférieure à 1 ppm. L'efficacité de deux textiles a été comparée en termes de transfert de masse (figure 15) et la consommation d'énergie (figure 16) (Basta et al., 1998).

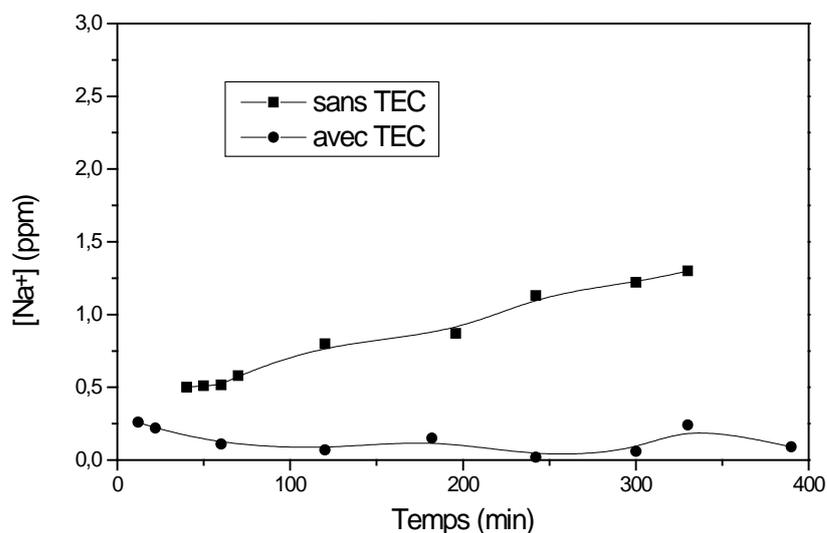


Figure15 : Variation de la concentration en ions Na^+ à la sortie du compartiment de dilution.

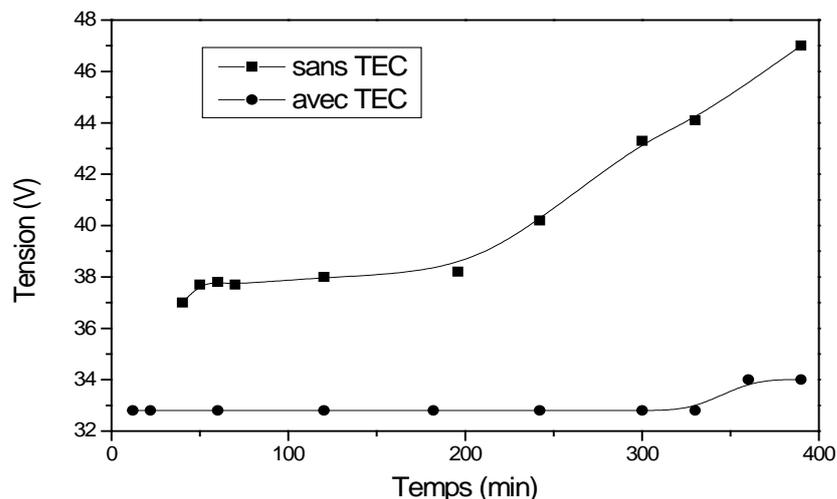


Figure 16 : Évolution de la tension du système en fonction du temps.

L'efficacité du procédé d'électrodésionisation a également été prouvée pour la purification d'effluents contenant des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} (Grebenyuk et al., 1996 ; Spoor et al., 2001; Spoor et al. 2002).

Smara et al., (2007) ont réussi à épurer à 98%, par un procédé d'électropermutation sur résine échangeuse d'ions, une solution contenant les cations Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} où chacun a une concentration égale à 40 ppm. La compétition entre les électrotransports des différents cations a été étudiée.

Conclusion

L'analyse des travaux relatifs à l'épuration de l'acide chromique et à l'élimination des métaux lourds des eaux contaminées nous a permis de conclure que les techniques membranaires conviennent mieux à cet objectif que les autres techniques. En effet, la méthode chimique (la précipitation) engendre des boues difficiles à gérer. L'échange d'ions présente la contrainte des cycles de régénération. L'adsorption sur charbon actif, en présence de catalyseur, est efficace, mais en plus de la contrainte des cycles d'adsorption et désorption, il y a le risque de réduction du chrome (VI) en chrome (III). Par contre, les techniques électromembranaires ne nécessitent pas des arrêts de fonctionnement et ne déplacent pas la pollution.

Les études réalisées jusqu'à présent sur l'épuration de l'acide chromique utilisent l'électrodialyse conventionnelle ou l'électro-électrodialyse. Nous nous sommes intéressés à combiner, dans un seul procédé, les avantages de l'échange d'ions et de l'électrodialyse.

CHAPITRE VI :
ELIMINATION DES IMPURETES METALLIQUES DE
L'ACIDE CHROMIQUE

L'étude présentée dans le chapitre V sur l'épuration et la reconcentration de l'acide chromique a montré qu'en :

- circuit ouvert ($i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ et débit 0.4 mL min^{-1}), les taux d'épuration varie entre 19 et 44%
- circuit fermé ($i = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ et débit 5 L h^{-1}), les taux d'épuration varie entre 17 et 20% et le facteur de concentration égal à 1,02.

Ceci montre que dans les conditions les plus favorables la reconcentration de l'acide chromique demeure faible. Un résultat semblable à été observé par (Vallejo et al., 2000). Avec l'électrodialyse à quatre compartiments, nous avons remarqué qu'au cours du temps la tension augmente (figure 27). Ces raisons nous ont conduits à concentrer nos efforts sur l'élimination des impuretés métalliques plutôt que sur la reconcentration de l'acide. Pour améliorer la purification de l'acide nous avons envisagé un double passage de la solution à traiter selon le schéma ci-dessous (figure 44). Avec cette nouvelle configuration la solution à purifier est traitée deux fois. Avant de tester cette configuration à cinq compartiments qui assure un double passage de la solution à traiter, nous avons choisi d'étudier, tout d'abord, le traitement et le comportement de la solution acide contenant des impuretés métalliques lors de son passage dans le compartiment anodique. Dans ce cas la configuration à étudier est celle à trois compartiments (figure 19).

VI. 1. Electrolyse d'une solution d'acide chromique contenant plusieurs cations métalliques. Configuration à trois compartiments

VI. 1.1 Electrolyse en circuit fermé

Les résultats de mesure de la concentration des trois cations métalliques dans la solution à traiter circulant dans le compartiment anodique à la fin de l'expérience nous ont permis de calculer les taux d'épuration (tableau 25). Afin de faire une comparaison, nous donnons également dans ce même tableau les taux d'épuration obtenus avec l'électrodialyse à quatre compartiments. Nous remarquons que pour les cations Cu^{2+} et Fe^{3+} les taux d'épuration obtenus avec la configuration à quatre compartiments sont plus élevés que ceux obtenus avec la configuration à trois compartiments.

Tableau 25: Taux d'épuration ($i=10\text{mA cm}^{-2}$ débit 5L h^{-1} , durée de l'ED 7 h)

Cation	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
	T^E (%)		
3Cpts	15,60	18,19	10,36
4Cpts	20,12	18,68	17,32

VI. 1.2 Electrolyse en circuit ouvert

VI. 1.2.1 Electrolyse simple

L'électrolyse en circuit ouvert consiste à faire circuler en simple passage la solution à traiter dans le compartiment anodique. En général, lorsqu'il s'agit du mode circuit ouvert, l'efficacité d'épuration est plus élevée aux débits plus faibles. Nous avons appliqué la valeur $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ retenue comme valeur optimale dans l'étude (paragraphe V.3.2.1) d'électrolyse à quatre compartiments en circuit ouvert. Les taux d'épuration (tableau 26) obtenus par rapport aux cations Cu^{2+} et Zn^{2+} sont très proches et nettement supérieurs à ceux des cations Fe^{3+} . La comparaison des résultats (tableau 26) montre que l'épuration réalisée avec trois compartiments est meilleure que celle obtenue avec configuration quatre compartiments notamment pour les cations Fe^{3+} .

Tableau 26 : Taux d'épuration ($i=20\text{mA cm}^{-2}$ débit $0,4\text{mL min}^{-1}$, durée de l'ED 7 h)

Cation	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
	T^E (%)		
3Cpts	43,13	45,79	29,90
4 Cpts	40,97	44,09	19,02

VI. 2. Epuration d'une solution d'acide chromique contenant plusieurs cations métalliques par électrolyse associée à l'échange d'ions.

VI. 2. 1. Fonctionnement en simple passage. Configuration à trois compartiments

Dans le but d'améliorer l'efficacité d'épuration, nous avons testé une technique qui associe l'électrolyse à l'échange d'ions. La technique consiste à insérer dans le compartiment d'alimentation une feuille de textile échangeur d'ions (paragraphe IV.2). Dans cette configuration la solution d'alimentation circule dans le compartiment anodique.

VI.2.1.1 Elimination des impuretés métalliques

Les résultats d'analyse des concentrations des cations métalliques dans le compartiment receveur en fonction du temps sont exprimés par les courbes de variation données la figure 39. On remarque sur la figure 39 une augmentation du nombre de moles des cations dans le receveur en fonction du temps. Cependant l'analyse de la concentration des cations dans la solution à la sortie du compartiment d'alimentation nous a permis de calculer les taux d'épuration. Les taux d'épuration (tableau 27) obtenus en présence du textile sont supérieurs à ceux obtenus en absence du textile (tableau 26). Pour les trois cations métalliques étudiés, la plus grande différence a été observée avec les cations Fe^{3+} . On note que dans cette expérience nous avons observé un dépôt de couleur rouille bleue sur l'anode. L'analyse du dépôt a révélé qu'il est constitué d'oxyde de fer avec des traces de cuivre. La formation de ce dépôt constatée à partir d'une durée dépassant trois heures explique la diminution du flux de transfert des cations Cu^{2+} interprétée par le passage de la courbe des cations Cu^{2+} sous la courbe des cations Zn^{2+} (figure 39). La formation de ce dépôt explique également en partie l'augmentation du taux d'épuration des cations Fe^{3+} . L'efficacité de cette technique combinant électrodialyse et échange d'ions peut être améliorée en optimisant certains paramètres tels que la densité de courant, le débit de circulation de la solution, la concentration de la solution à analyser et le pH.

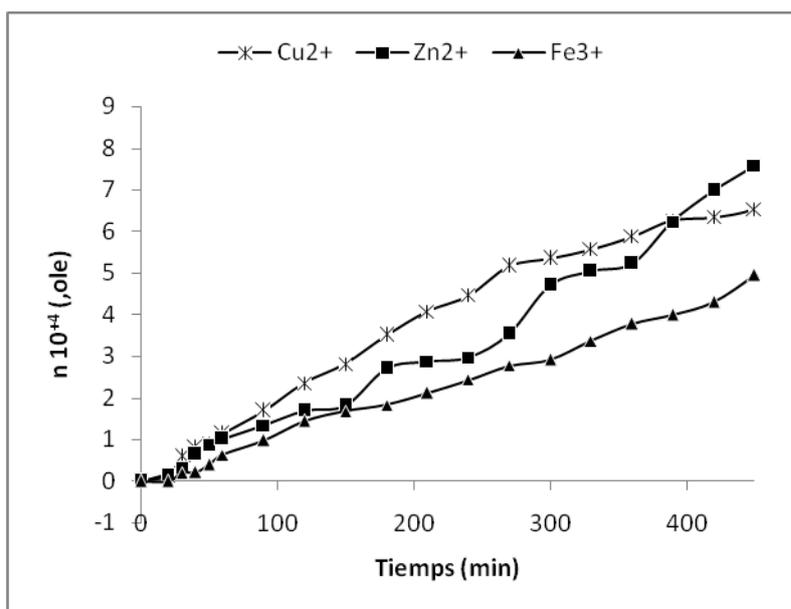


Figure 39 : Evolution du nombre de moles des cations en fonction du temps dans le receveur

Tableau 27: Valeurs des taux d'épuration et des flux de transfert

Cation	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺
T ^E (%)			
	50,94	53,5	46,50
J 10 ⁺⁸ mole s ⁻¹			
	2,87	2,42	1,66

VI.2.1.2 Influence de quelques paramètres physico chimiques

VI.2.1.2.1 Influence de la densité de courant

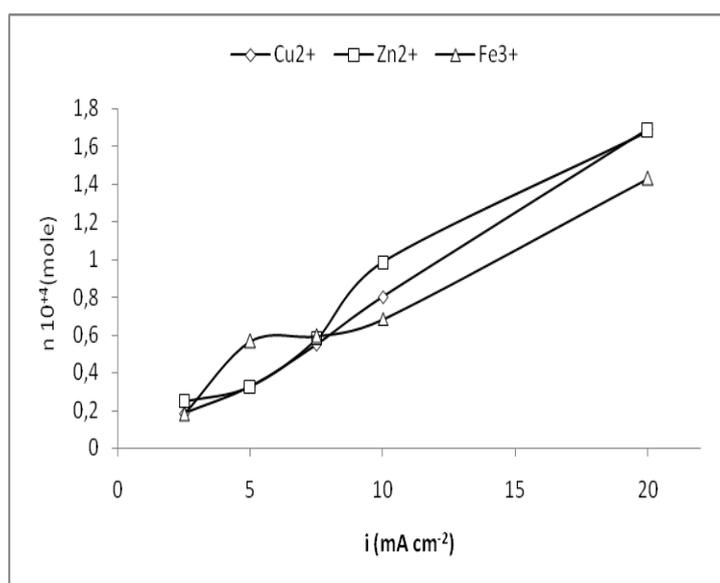


Figure 40 : Variation du nombre de moles en fonction de la densité de courant

Afin de voir l'influence de la densité de courant sur le transfert des impuretés métalliques du compartiment d'alimentation au compartiment receveur, nous avons effectué des expériences de purification de l'acide, d'une durée une heure, à différentes densités de courant. Les résultats d'élimination des cations métalliques ont été exprimés sous forme de courbe de dépendance $n = fct(i)$ (figure 40). Cette figure montre que lorsqu'on augmente la densité de courant le nombre de moles des cations métalliques transférés dans le receveur augmente. A la densité de courant 20 mA cm⁻² retenue comme densité optimale dans les études précédentes, les nombres de moles Cu²⁺ et Zn²⁺ sont égaux et supérieurs à celui des cations Fe³⁺.

VI.2.1.2.2 Influence du débit

Le débit est un paramètre qui dépend en effet de la cinétique de permutation des ions dans le textile et de la cinétique d'échange entre les cations et les sites fixes de la membrane à travers laquelle s'effectue le transfert vers le compartiment receveur. Les performances du procédé en fonction du débit de la solution d'alimentation peuvent être analysées à partir des résultats du tableau 28. Les taux d'épuration chute d'une façon drastique nettement (plus de 4 fois) lorsque le débit augmente de 0,4 à 8 mL min⁻¹. L'augmentation du débit de 8 à 30 mL min⁻¹ entraîne une diminution moins sensible que la première. La valeur du débit 0,4 mL min⁻¹ a été déjà choisie dans l'étude d'épuration et de reconcentration de l'acide par électrodialyse (chapitre V) comme valeur optimale.

Tableau 28: Taux d'épuration en fonction du débit

Débit (mL min ⁻¹)	0,4	8	15	30
	T ^E (%)			
Cu	50,94	11,18	9,19	8,88
Zn	53,5	11,39	10,73	10,20
Fe	46,50	14,39	12,38	9,61

VI.2.1.2.3 Influence du pH

Comme la solution étudiée est très acide on peut s'attendre à une compétition de transfert à travers la membrane entre les cations métalliques et les protons. A fin de mettre en évidence l'influence de la concentration des protons nous avons réalisé des expériences à différentes valeurs de pH. Afin d'éviter la formation des dépôts sur l'anode et la membrane nous avons diminuer la concentration des cations Fe³⁺ de 10⁻² à 8 10⁻⁴ M. L'examen des solutions préparées à différentes valeurs de pH, pour une solution (Fe³⁺ : 8 10⁻⁴ M, Cu²⁺ : 10⁻² M, Zn²⁺ : 10⁻² M), a montré qu'à partir pH 2 la précipitation commence.

Les résultats d'épuration des solutions de différents pH ont permis de calculer les taux d'épuration (tableau 29). Ce tableau montre qu'effectivement lorsque le pH augmente le taux d'épuration augmente. L'augmentation du taux moyen d'épuration de 53 (pH 1,1) à 78% (pH 1,7) montre bien la compétition qui existe entre les cations métalliques et les protons.

Tableau 29 : Taux d'épuration à différentes valeurs du pH.

pH	1,1	1,28	1,45	1,70
Cu ²⁺	52,31	56,50	61,52	79,12
Zn ²⁺	54,94	57,51	66,78	80,38
Fe ³⁺	53,34	59,17	60,53	75,89

VI.2.1.2.4 Influence de la concentration initiale des ions métalliques de la solution à traiter

Pour étudier l'influence de la concentration des cations métalliques dans la solution d'alimentation sur l'efficacité du procédé, nous avons varié les concentrations de $0,08 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-2} M et analysé, au cours du temps, les concentrations dans les compartiments d'alimentation et receveur. Les résultats obtenus sont exprimés par la figure 41 et le tableau 30. On constate logiquement sur la figure 41 que la concentration dans le receveur augmente avec la concentration d'alimentation. Par contre, les valeurs des taux d'épuration portées dans le tableau 30, montrent que l'efficacité du procédé décroît de façon drastique quand la concentration de la solution à traiter augmente. A la plus faible concentration les taux d'épuration des trois cations métalliques se rapprochent. A la fin des expériences réalisées aux concentrations $0,5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-2} M en cations métalliques, un dépôt a été observé au niveau de l'anode. A la concentration $0,33 \cdot 10^{-2}$ M le dépôt formé sur l'anode est très léger. Dans le chapitre VII sont étudiés les paramètres qui influencent la formation de ce dépôt. Ce dépôt, comme a été déjà signalé, est constitué de cuivre et de fer avec une prépondérance de ce dernier. Le commencement de la formation de ce dépôt à la concentration $0,33 \cdot 10^{-2}$ M se traduit dans la figure 35 par le changement de pente des courbes d'évolution de concentration des cations Cu²⁺ et Fe³⁺ à cette concentration.

Il faut néanmoins noter que la solution d'alimentation circule en un simple passage, et que dans une installation industrielle utilisant ce mode de circulation, plusieurs électrodialyseurs sont connectés en série de telle sorte que la concentration d'alimentation décroît par paliers.

Tableau 30: Taux d'épuration à différentes concentrations de la solution d'alimentation

$C \cdot 10^{+2} \text{ mol L}^{-1}$	0,08	0,16	0,33	0,5	1
Cation	T^E (%)				
Cu^{2+}	74,40	70,00	68,7	55,00	50,94
Zn^{2+}	72,30	61,26	57,6	49,40	53,5
Fe^{3+}	71,50	67,00	65,5	61,00	46,50

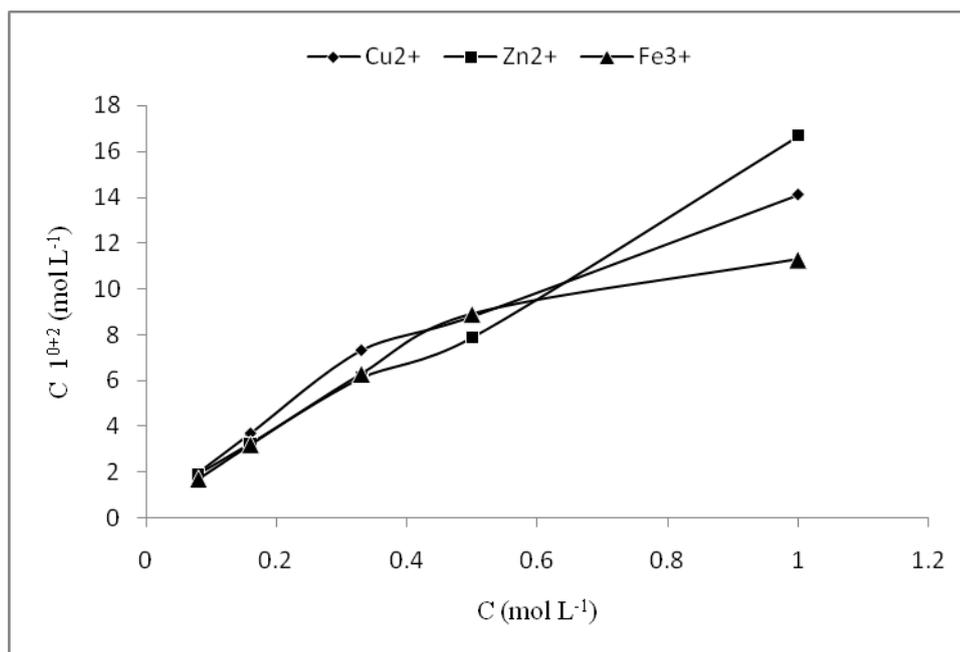


Figure 41 : Variation de la concentration dans le receveur en fonction de la concentration de la solution d'alimentation

VI.2.1.2.5 Influence de la concentration dans le receveur.

Quelques essais de concentration de la solution dans le compartiment receveur ont été réalisés en faisant circuler, dans le receveur, une solution contenant les cations métalliques à des concentrations variant de 0 à 400 ppm. La variation du facteur de concentration en fonction de la concentration initiale dans le receveur est exprimée dans la figure 42. L'analyse des courbes données dans la figure 42 montre que le processus de reconcentration reste efficace pour des concentrations égales ou inférieures à 200 ppm. A partir de cette dernière concentration l'efficacité de reconcentration de la solution diminue. En général, selon l'équation de Nernst-Planck, le flux de transfert global correspond à la somme des flux de migration et de diffusion. Le flux de diffusion diminue lorsque la concentration dans le

receveur augmente entrainant une baisse du taux d'épuration. En effet, la figure 43 montre que lorsque la concentration des cations métalliques dans le receveur augmente les taux d'épuration diminuent. La formation de dépôt sur une partie de la membrane est un autre facteur responsable de la diminution de transfert dont l'effet commence à partir de la concentration 300 ppm dans le receveur.

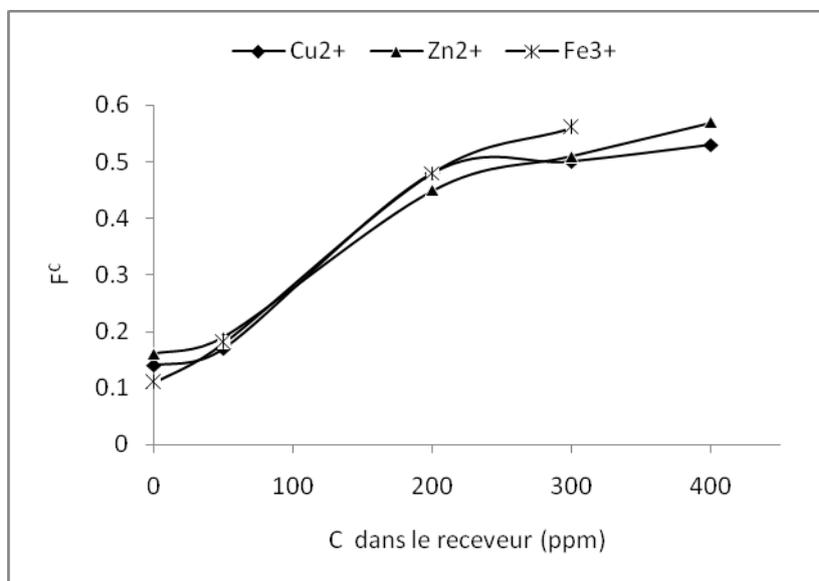


Figure 42 : Variation du facteur de concentration en fonction de la concentration dans le receveur

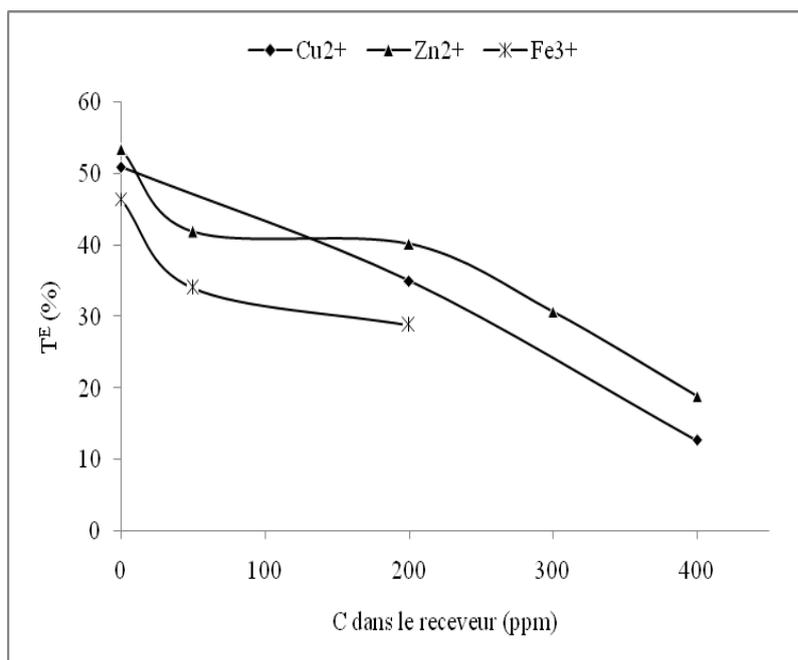


Figure 43 : Variation des taux d'épuration en fonction de la concentration dans le receveur

VI. 2. 2. Fonctionnement en double passage. Configuration à cinq compartiments

Dans le but d'améliorer le taux d'épuration nous avons conçu une configuration, à cinq compartiments, dans laquelle la solution à traiter effectue deux passages dans la cellule, c'est-à-dire elle sera traitée deux fois. La technique consiste à insérer dans les compartiments central (C) et anodique (E_A) des feuilles de textile échangeur d'ions (figure 44). Entre le compartiment receveur anodique et le compartiment central sont placées deux membranes accolées, côté compartiment central une MEC et côté receveur une MEA. Un seul réservoir d'alimentation est utilisé pour les deux compartiments receveurs (R_1) et (R_2). Dans cette configuration la solution d'alimentation circule dans le compartiment central où les cations, sous l'effet du champ électrique, sont transférés dans le compartiment receveur R_1 , ensuite la solution traitée est envoyée directement au compartiment anodique où elle sera traitée une deuxième fois et cette fois-ci les cations métalliques sont transférés dans le compartiment R_2 . La membrane MEA empêche les cations métalliques présents dans le compartiment R_2 de migrer dans le compartiment central et la membrane MEC juxtaposée à la MEA empêche le transfert anions chromate dans le compartiment R_2 . L'électrorégénération du textile chargé en cations métalliques et placé dans le compartiment central, est assurée par les protons qui traversent les deux membranes MEA et MEC. La fuite en proton à travers les MEA est un phénomène très connu.

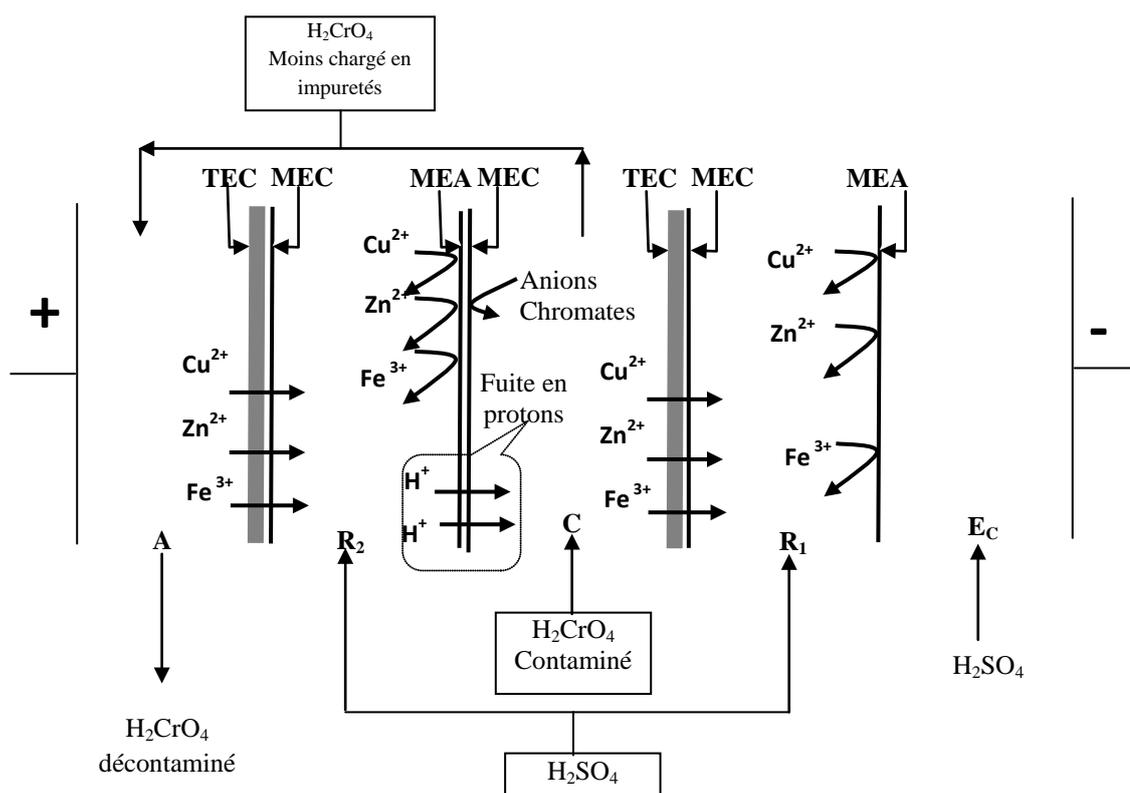


Figure 44 : Configuration de l'épuration avec double passage de la solution à traiter

Au cours de l'opération de traitement, les concentrations des cations métalliques sont analysées dans le réservoir des compartiments receveurs et aux sorties des compartiments central et anodique. Nous précisons qu'il s'agit ici de deux passages simultanés de la solution à traiter dans la cellule et non d'un deuxième traitement de la solution après l'avoir déjà traitée une fois auparavant. Cette configuration de deux passages simultanés permet, par rapport à deux traitements séparés, de faire un gain en énergie et en temps.

Les résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe d'évolution de concentration dans les différents compartiments (figure 45). Pour les trois cations étudiés, on constate qu'après le premier passage de la solution à traiter dans la cellule on a une élimination des cations plus ou moins importante selon le cation étudié. Le deuxième passage de la solution dans le compartiment anodique améliore l'épuration davantage. Les taux d'épuration calculés sont présentés dans le tableau 31. La comparaison des valeurs des taux d'épuration de simple passage de la solution avec ceux obtenus pour un double passage de la solution à traiter montre bien la faisabilité et l'amélioration de l'efficacité de la technique. Ce résultat montre aussi qu'il est possible d'obtenir une épuration complète en augmentant davantage le nombre de passage de la solution à traiter.

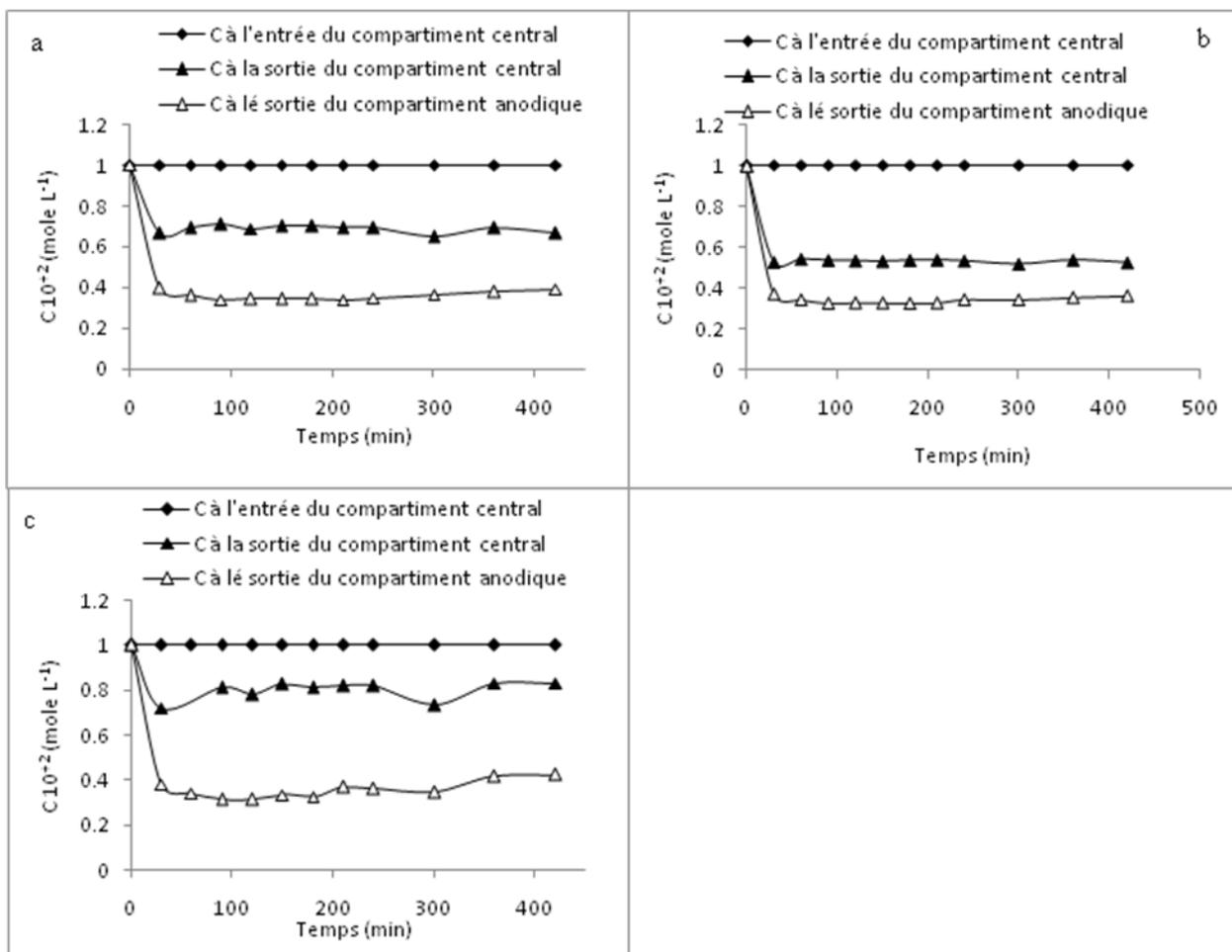


Figure 45 : Evolution de la concentration en ions métalliques à l'entrée et à la sortie des compartiments central et anodique. ($i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 0,4 \text{ mL min}^{-1}$, durée de traitements : 7h) a : Cu^{2+} , b : Zn^{2+} , c : Fe^{3+}

Tableau 31: Taux d'épuration

$C \cdot 10^{+2} \text{ mol L}^{-1}$	Après le 1 ^{ier} passage	Après le 2 ^{ième} passage
Cation	T^E (%)	
Cu^{2+}	39,49	65,54
Zn^{2+}	46,47	67,32
Fe^{3+}	21,83	64,25

Conclusion

Pour l'électrodialyse en mode circuit fermé la configuration à quatre compartiments a donné des taux d'épuration plus élevés que ceux à trois compartiments. Par contre en circuit ouvert l'efficacité d'épuration obtenue avec la configuration à trois compartiments est meilleure que celle obtenue à quatre compartiments. L'introduction du textile a permis d'améliorer les taux d'épuration. L'étude de l'influence de quelques paramètres sur les performances du procédé a montré que les flux de transfert augmentent avec l'augmentation de la densité de courant. Par contre l'augmentation du débit entraîne une diminution drastique du taux d'épuration. L'augmentation du pH améliore nettement l'épuration de la solution. Avec l'augmentation de la concentration dans la solution d'alimentation les flux de transfert augmentent mais les taux d'épuration diminuent. Enfin l'augmentation de la concentration dans le receveur conduit à une diminution des taux d'épuration. Les résultats de cette partie d'étude montrent que l'utilisation du procédé hybride qui combine l'électrodialyse et l'échange améliore l'efficacité d'épuration par rapport à l'électrodialyse simple. L'application deux passages simultanés de la solution à traiter a également permis d'augmenter le taux d'épuration de la solution.

CHAPITRE VII :

ETUDE DE LA FORMATION DU DEPOT SUR L'ANODE ET LA MEMBRANE AU COURS DE L'EPURATION

VII .1 Analyse du dépôt

Les conditions opératoires appliquées dans les études (paragraphe VI.2.1.2.4 et VI.2.1.2.5) et qui ont conduit à la formation du dépôt soit sur l'anode, soit sur la membrane ou sur les deux sont rassemblées dans le tableau 32. L'analyse de ce tableau fait ressortir deux remarques essentielles:

- La présence du textile accentue la formation du dépôt sur l'anode et sur la membrane,
- La concentration des cations métalliques dans le receveur favorise la formation du dépôt sur la membrane.

Tableau 32 : Les conditions opératoires appliquées lors de la formation du dépôt

Composition de la solution d'alimentation	C _R ppm	I (mA cm ⁻²)	Q (mL min ⁻¹)	Durée h	Circuit	textil e	dépôt	
							CMV	anode
Cu ²⁺ 10 ⁻² M, Zn ²⁺ 10 ⁻² M et Fe ³⁺ 10 ⁻² M	0	20	0,4	7	ouvert	avec		*
Cu ²⁺ 10 ⁻² M, Zn ²⁺ 10 ⁻² M et Fe ³⁺ 10 ⁻² M	50	20	0,4	7	ouvert	avec		*
Cu ²⁺ 10 ⁻² M, Zn ²⁺ 10 ⁻² M et Fe ³⁺ 10 ⁻² M	200	20	0,4	7	ouvert	avec		*
Cu ²⁺ 10 ⁻² M, Zn ²⁺ 10 ⁻² M et Fe ³⁺ 10 ⁻² M	300	20	0,4	7	ouvert	avec	*	*
Cu ²⁺ 10 ⁻² M, Zn ²⁺ 10 ⁻² M et Fe ³⁺ 10 ⁻² M	400	20	0,4	7	ouvert	avec	*	*
Cu ²⁺ 10 ⁻² M, Zn ²⁺ 10 ⁻² M et Fe ³⁺ 10 ⁻² M	0	10	5L h ⁻¹	24	fermé	sans		*
Cu ²⁺ 10 ⁻² M, Zn ²⁺ 10 ⁻² M et Fe ³⁺ 10 ⁻² M	0	10	5L h ⁻¹	24	fermé	avec		*

* : indique la formation du dépôt

Le dépôt formé a une couleur rouille teintée légèrement par le bleu. L'analyse du dépôt a révélé qu'il est constitué majoritairement de fer et de petite quantité de cuivre. Etant donné que la solution à traiter contient les anions chromates et sulfates, nous avons analysé ces deux anions dans le dépôt. Les résultats d'analyse ont montré que le dépôt ne contient ni chromates ni sulfates. La couleur du dépôt et les résultats d'analyse nous ont conduit à conclure qu'il s'agissait

d'un dépôt d'hydroxydes ou d'oxydes de fer et de cuivre. Il faut noter que la résistance électrique du dépôt formé sur l'anode est négligeable (tableau 33).

Tableau 33 : Résistance électrique de l'anode

R (Ohm)	
sans dépôt	1
avec dépôt	1,1

Afin de mieux comprendre ce phénomène de formation du dépôt et de rechercher les conditions opératoires qui permettent de l'éviter nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur sa formation.

VII. 2 Paramètres influençant la formation du dépôt

VII.2.1 Influence de la nature de l'élément

L'objectif de cette étude de l'influence de la nature de l'élément est de déterminer l'élément ou les éléments responsables de la formation du dépôt. Pour cela nous avons choisi d'étudier les solutions de compositions suivantes :

- H_2CrO_4 10^{-1}M , Cu^{2+} 10^{-2}M , H_2SO_4 10^{-4}M
- H_2CrO_4 10^{-1}M , Zn^{2+} 10^{-2}M , H_2SO_4 10^{-4}M
- H_2CrO_4 10^{-1}M , Fe^{3+} 10^{-2}M , H_2SO_4 10^{-4}M
- H_2CrO_4 10^{-1}M , Cu^{2+} 10^{-2}M , Zn^{2+} 10^{-2}M , H_2SO_4 10^{-4}M

Tableau 34 : Les cas où le dépôt se forme

	seul	seul	seul	mélange
	Cu	Zn	Fe	Cu et Zn
Formation du dépôt	Néant	Néant	Dépôt sur la membrane	Néant

Pour les différentes compositions des solutions étudiées, il a été observé uniquement avec la composition H_2CrO_4 10^{-1}M , Fe^{3+} 10^{-2}M , un dépôt sur la membrane (tableau 34). Le dosage de ce dépôt après sa dissolution dans 200 mL de HCl à 0,1M a donné une concentration en fer de 54 mg L^{-1} ce qui correspond à une quantité de 10,8 mg. Cette étude montre que les cations Fe^{3+} sont responsables de la formation des dépôts. Un résultat semblable de précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sur la membrane CMV côté anodique lors de traitement d'un effluent contenant des cations Cr^{3+} a été obtenu par Taky et al., (1996). Francke, (1996) dans sa thèse a montré que parmi les trois cations étudiés Fe^{3+} , Cr^{3+} et Al^{3+} le Fe^{3+} précipite sous forme d'hydroxyde au pH plus acide (pH = 2).

VII. 2.2 Influence de la concentration des ions fer

L'étude de l'influence de la concentration initiale des ions métalliques (paragraphe VI.2.1.2.4) a montré que la formation de dépôt sur l'anode commence à partir des concentrations $0,33 \cdot 10^{-2} \text{M}$ en cations métalliques dans le mélange. L'étude de l'influence de la concentration dans le receveur (paragraphe VI.2.1.2.5) a révélé que le dépôt sur la membrane se forme à partir d'une concentration dans le receveur égale à 300 ppm. Sur la base des résultats de ces deux études nous avons choisi d'étudier simultanément l'influence de la concentration des ions Fe^{3+} (responsables de la formation du dépôt) dans la solution d'alimentation et de la concentration des trois cations dans le receveur. Pour cela, nous faisons circuler dans le compartiment receveur une solution contenant les trois cations métalliques étudiés chacun à une concentration égale à 300 ppm et nous alimentons le compartiment anodique avec une solution contenant les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} à des concentrations identiques et constantes 10^{-2}M , et les cations Fe^{3+} à différentes concentrations ($0,16 \cdot 10^{-2}$, $0,33 \cdot 10^{-2}$, $0,50 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-2}M). Les résultats obtenus (tableau 35) montrent que lorsque la concentration en cations Fe^{3+} augmente les quantités des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} transférés dans le receveur diminuent, notamment lorsque la concentration en cations Fe^{3+} est égale à 10^{-2}M . La faible diminution de la concentration en cations Cu^{2+} de 113 à 108 ppm est due probablement à sa compétition avec les ions Fe^{3+} dont la concentration augmente de $0,16 \cdot 10^{-2}$ à $0,33 \cdot 10^{-2} \text{M}$. Par contre, la forte diminution de la concentration des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} pour une concentration 10^{-2}M en ions Fe^{3+} s'explique par la formation du dépôt qui ralentit le transfert des cations dans le compartiment receveur. L'augmentation de la concentration en ions Fe^{3+} dans le receveur est due à l'augmentation de sa concentration dans la solution d'alimentation. Les résultats présentés dans le tableau 35 que le dépôt commence à se former sur l'anode et sur la membrane à partir d'une concentration $0,5 \cdot 10^{-2}$ en ions Fe^{3+} dans le mélange circulant dans le compartiment receveur.

Tableau 35: Concentration des quantités des cations transférés dans le receveur

$C_{Fe^{3+}} 10^{+2} (mol L^{-1})$	0,16	0,33	0,50	1	
	C (ppm)				
Cu^{2+}	113,00	108,76	-	18	
Zn^{2+}	101,00	-	-	32	
Fe^{3+}	8,87	14,47	25,00	-	
Formation du dépôt sur	Anode	Néant	Néant	Dépôt léger	oui
	CMV	Néant	Néant	oui	oui

VII.2.3 Influence de la densité de courant

VII.2.3.1 Dépôt sur l'anode

Afin de vérifier si la densité de courant a une influence sur la formation du dépôt sur l'anode nous avons effectué deux types d'essais, combinant électrodialyse et échange d'ions, à différentes densités de courant. Le premier type d'essai correspond à des opérations effectuées à différentes densités de courant (de 7,5 10, 15 et 20 mA cm⁻²) pendant sept heures de temps. Pour les quatre densités de courant étudiées nous avons obtenus sur l'anode un dépôt de couleur rouille.

Le deuxième type d'essai correspond à une plage de densités plus grande (2,5, 5, 10, 12, 15 et 20 mA cm⁻²) mais de durée plus courte (1,5 heure). Dans ces cas étudiés aucun dépôt sur l'anode n'a été remarqué. Ce résultat montre que la formation de dépôt dépend de la durée d'électrodialyse.

VII.2.3.2 Dépôt sur la membrane CMV

Lors de l'étude de l'influence de la concentration dans le receveur, on a observé, qu'à la densité de courant 20 mA cm⁻² et pour les concentrations $C_R = 300$ ppm et 400 ppm, un dépôt sur la membrane côté anodique. Afin de voir l'effet de la densité de courant sur la formation de ce dépôt on a réalisé la même expérience mais à une densité deux fois plus petite (10 mA cm⁻²). L'examen de la surface de la membrane après sept heures d'électrodialyse à la densité 10 mA cm⁻² révèle un dépôt très léger difficile à remarquer. Donc, le dépôt formé à

10 mA cm⁻² est beaucoup moins important que celui obtenu à 20 mA cm⁻². Ce résultat montre que la densité de courant a une influence sur la formation du dépôt sur la membrane.

VII.2.4 Influence du débit

L'influence du débit de circulation de la solution d'alimentation sur la formation du dépôt a été également étudiée. Pour cela on a effectué quelques essais à différents débits de circulation de la solution d'alimentation. Les résultats obtenus montrent que l'importance du dépôt diminue avec l'augmentation du débit. Pour un débit égal à 0,4 mL min⁻¹ la formation du dépôt sur l'anode est nette, cependant quand le débit est égal à 10,8 mL min⁻¹ le dépôt formé est très léger. L'intensité de formation du dépôt est selon la séquence suivante : 0,4 > 1,8 > 10,8 mL min⁻¹.

VII.2.5 Influence de présence du textile

L'étude de l'influence de la présence du textile sur la formation du dépôt sur l'anode et sur la membrane a été réalisée en effectuant des expériences d'épuration avec et sans textile. Pour cela, tout d'abord, nous avons étudié l'influence de la présence du textile sur la formation du dépôt lorsque la concentration en cations métalliques dans le receveur est égale à 300 ou 400 ppm. Ensuite l'influence de la présence du textile a été étudiée pour différentes concentrations en cations métalliques dans la solution d'alimentation.

VII.2.5.1 Cas où le receveur contient initialement des cations métalliques

Dans l'étude de l'influence de la concentration dans le receveur (paragraphe VI.2.1.2.5) on a signalé la formation de dépôt sur l'anode et la membrane lorsque la concentration dans le receveur est égale à 300 ou 400 ppm. Nous avons réalisé la même expérience mais cette fois-ci sans textile. L'examen de l'anode et de la membrane après sept heures de fonctionnement montre qu'à la concentration 300 ppm dans le receveur on a seulement un dépôt sur l'anode. Tandis que à 400 ppm on a également observé un dépôt sur l'anode et un début de formation de dépôt sur la membrane. Ce résultat indique que la présence du textile favorise la formation du dépôt sur la membrane.

VII.2.5.2 Cas où le receveur ne contient pas initialement des cations métalliques

Les résultats de l'étude de l'influence de la concentration des ions métalliques de la solution à traiter présentés dans le paragraphe VI.2.1.2.4 montrent qu'en présence du textile et à partir d'une concentration 0,33 10⁻²M se forme un dépôt sur l'anode. Afin d'étudier

l'influence du textile nous nous réalisé les mêmes expériences mais sans textile. Les résultats obtenus montrent que pour une durée de fonctionnement de sept heures et pour toutes les concentrations étudiées dans la solution d'alimentation aucun dépôt n'a été observé. Ce résultat signifie que la présence du textile a un effet sur la formation du dépôt. La comparaison des valeurs des taux d'épuration (tableau 30 et tableau 36) nous permet de signaler que malgré la présence du textile qui favorise la formation du dépôt, l'efficacité d'épuration est meilleure en présence du textile.

Tableau 36 : Taux d'épuration à différentes concentrations de la solution d'alimentation

$C_i \cdot 10^{+2}$	0,08	0,16	0,33	0,50	1
T^E (%)					
Cu^{2+}	52,44	41,67	34,71	33,11	43,13
Zn^{2+}	45,50	45,54	47,52	48,46	45,79
Fe^{3+}	32,02	-	30,53	-	29,90

VII.2.6 Influence de la durée de fonctionnement

L'étude de l'influence de la densité de courant (paragraphe VII.2.2) a montré qu'en présence du textile, à différentes densités de courant et pour une durée de temps 1,5 heure, le dépôt ne se forme pas. Cependant, pour une durée de sept heures, le dépôt se forme seulement en présence du textile. Afin de voir l'effet de la durée sur la formation du dépôt en absence du textile nous avons prolongé la durée de fonctionnement jusqu'à 24 heures. L'examen de la surface de l'anode révèle la formation d'un dépôt de couleur rouille. Ce résultat montre que pour des durées relativement longues, même en absence du textile, le dépôt se formera sur l'anode.

VII.3 Analyse interprétative

VII.3.1 Formation du dépôt sur la membrane

En plus de l'étude des facteurs qui pourraient influencer la formation du dépôt sur la membrane nous avons déterminé le courant limite. La procédure est donnée dans l'annexe. La valeur trouvée (figure 46) est égale à 23 mA cm^{-2} . L'étude de l'influence de la densité de courant (paragraphe VII.2.2.2) a montré que le dépôt sur l'anode devient important à partir de 20 mA cm^{-2} . Cette valeur est très proche de la densité de courant limite à la quelle on observe, à la surface de la membrane et dans notre cas l'interface, une dissociation de l'eau en proton H^+ et en hydroxyle OH^- (figure 47). Les ions OH^- attirés par l'anode sont repoussés par le

textile échangeur de cations et par conséquent ils sont confinés à l'interface textile / membrane. Les cations métalliques, notamment les ions Fe^{3+} migrant, sous l'effet du champ électrique, en direction du compartiment receveur rencontrent dans cette interface une concentration relativement élevée en ions OH^- . Cette rencontre conduit à la formation de dépôt principalement l'hydroxyde $Fe(OH)_3$.

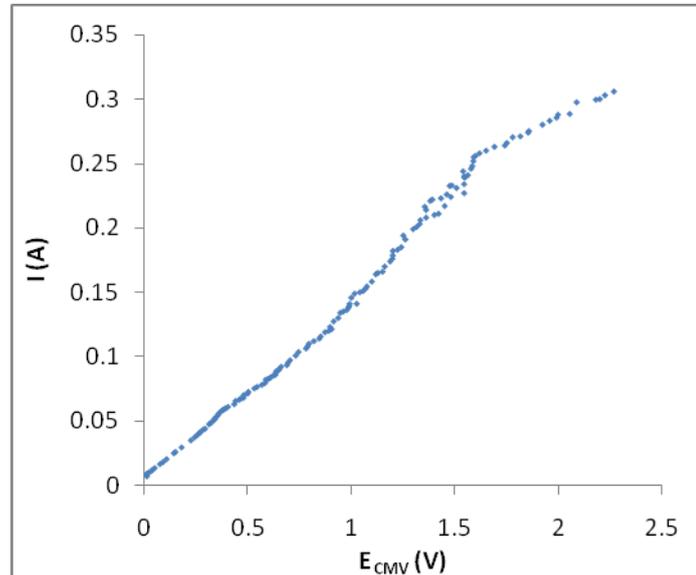


Figure 46 : Courbe Intensité – Potentiel de la membrane CMV

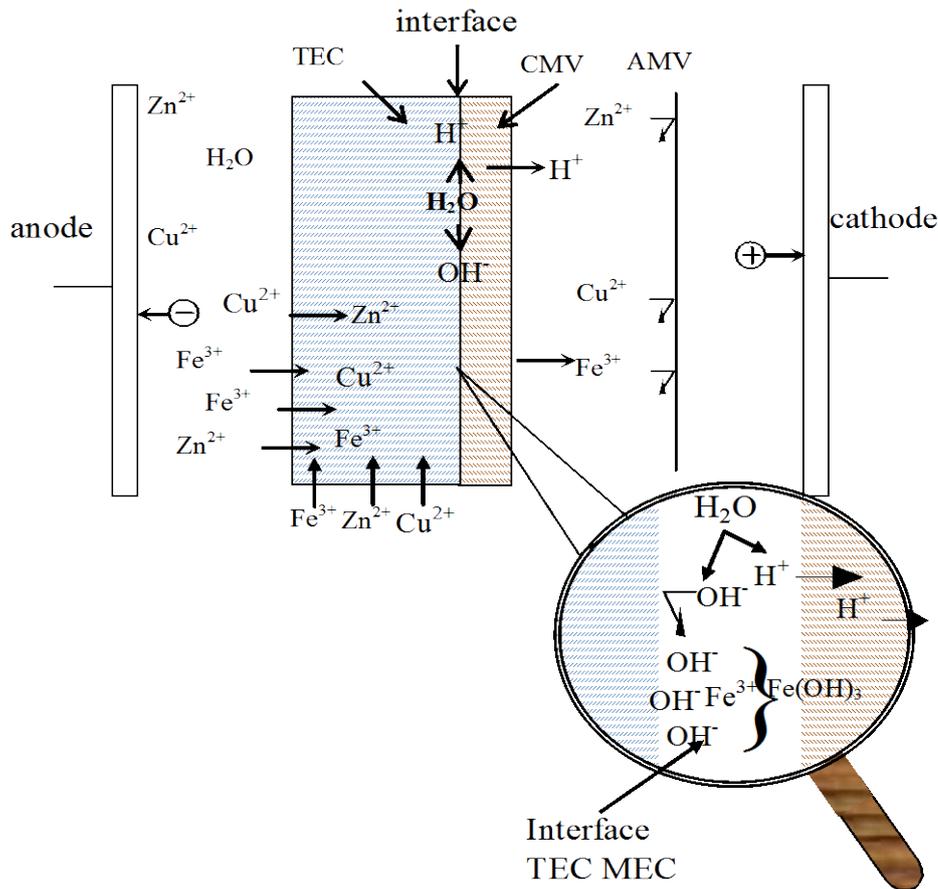


Figure 47 : Schéma interprétatif de la formation du dépôt sur la membrane

VII.3.2 Formation du dépôt sur l'anode

La corrosion électrochimique, conduisant à la formation de rouille est en général due à l'hétérogénéité du métal ou à l'hétérogénéité du milieu environnant. Comme dans notre cas le dépôt formé est seulement sur une partie de l'anode (figure 48), nous avons pensé l'aération différentielle (dans des zones différentes la teneur en oxygène est différente) qui est connue parfois responsable de la corrosion électrochimique. L'étude détaillée de ce phénomène dépasse le cadre de ce travail. Seulement, afin de voir l'effet de la concentration en oxygène sur la formation du dépôt, nous avons procédé à une désoxygénation de la solution à traiter. Pour une durée de sept heures de traitement par électrodialyse le dépôt de couleur rouille ne s'est pas formé. Ce résultat confirme l'implication de l'oxygène dans la formation du dépôt.



Figure 48 : Dépôt sur l'anode

Conclusion

L'étude réalisée a montré que le dépôt formé sur l'anode et la membrane est constitué essentiellement de fer et que la concentration de ce dernier dans la solution accentue la formation du dépôt sur l'anode. Cependant, une concentration égale ou supérieure à 300 ppm dans le receveur conduit à la formation du dépôt sur la membrane. L'élévation de la densité de courant favorise également la formation du dépôt sur l'anode. Par contre, l'augmentation du débit atténue sa formation. On a montré, dans cette étude, que lorsque la concentration dans le receveur est égale à 400 ppm la présence du textile favorise la formation du dépôt sur la membrane. Cependant, lorsque la concentration initiale des cations dans le receveur est nulle et leur concentration dans la solution d'alimentation est égale à 10^{-2} M le dépôt ne se formera qu'après une longue durée de fonctionnement. L'analyse de tous les résultats des expériences accompagnées de formation de dépôt a montré que le dépôt formé sur l'anode ne gêne pas le processus d'épuration et de reconcentration, d'ailleurs on peut l'enlever facilement par une solution de HCl à 0,1M. Cependant, le dépôt formé sur la membrane conduit à son colmatage et dégrade ses performances de perméabilité.

CHAPITRE V :
EPURATION ET RECONCENTRATION DE L'ACIDE
CHROMIQUE PAR ELECTRODIALYSE

V.1. Electro dialyse en circuit fermé d'une solution d'acide chromique contenant un seul cation métallique. Configuration à quatre compartiments

L'élimination des cations métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} , d'une solution d'acide chromique par électrodialyse, a été étudiée avec des solutions synthétiques ayant une composition proche de celle des bains de rinçage d'une chaîne de chromage. La composition de la solution étudiée est la suivante : acide chromique : (H_2CrO_4) 10^{-1}M , H_2SO_4 10^{-4}M . Cation métallique (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+}) 10^{-2}M .

L'efficacité du procédé a été analysée en fonction de la densité de courant appliquée et du débit de circulation de la solution à traiter. Le pH et la conductivité de la solution ont été suivis pendant l'électrodialyse.

V.1.1 Elimination des impuretés métalliques

V.1.1.1 Evolution du nombre de moles en fonction du temps

Les résultats de l'analyse de la concentration des impuretés métalliques dans les compartiments (A) et (R) en fonction du temps sont présentés dans la figure 24. On constate qu'au cours de l'opération de l'électrodialyse, pour les trois cations métalliques étudiés, le nombre de moles de l'impureté métallique diminue dans le compartiment d'alimentation et augmente dans le compartiment receveur. Ce résultat montre que l'application du champ électrique conduit bien au transfert par migration d'une partie des cations métalliques du compartiment d'alimentation au compartiment receveur. Les allures des courbes obtenues avec les trois cations étudiés sont pratiquement identiques.

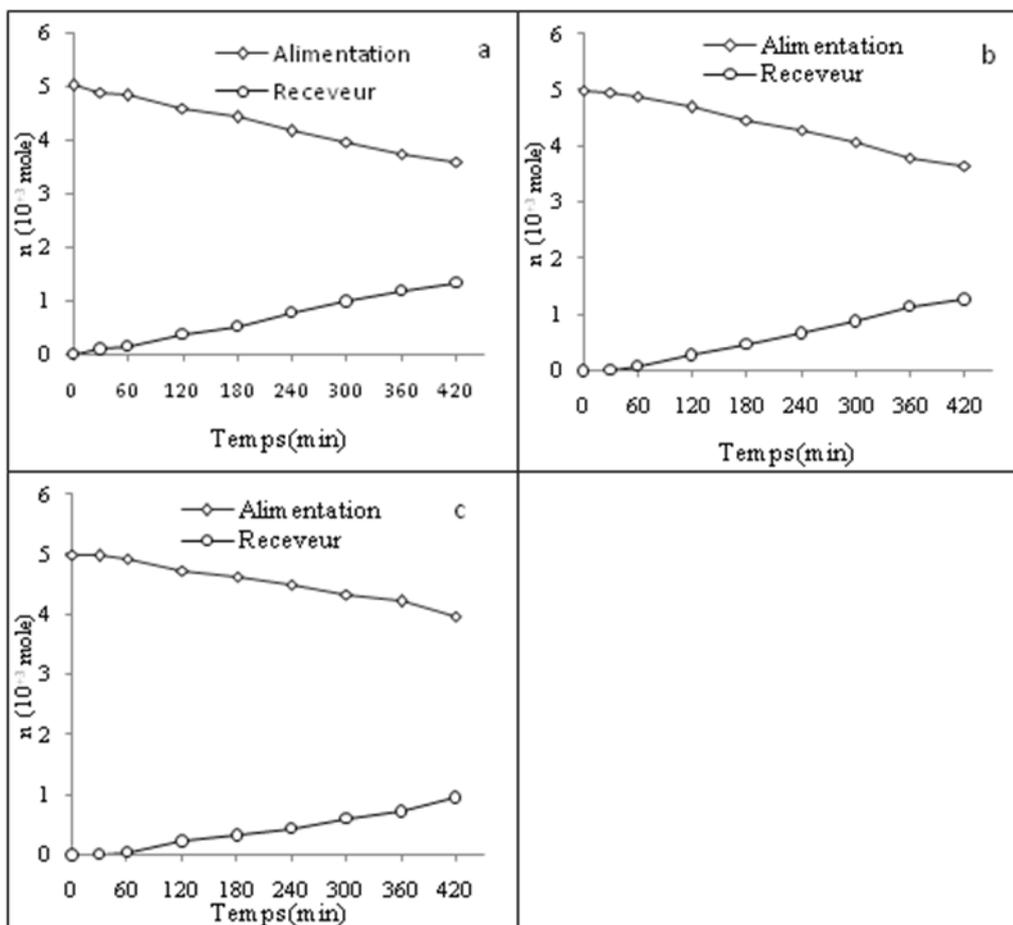


Figure 24 : Evolution du nombre de moles des cations métalliques en fonction du temps

(i : 10mA cm⁻², 3,2 L/h, 7 h). a : Cu²⁺ b : Zn²⁺ c : Fe³⁺

V.1.1.2 Taux d'épuration et facteur de concentration

Les taux d'épuration (T^E) de l'acide chromique calculés à partir de la formule (42) pour les trois cations métalliques sont donnés dans le tableau 11.

Tableau 11: Taux d'épuration de l'acide chromique (i=10 mA cm⁻², Q=3,2 L/h, Durée 7 h)

Cation	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺
T ^E (%)	28,59	26,82	20,39

Les valeurs présentées dans le tableau 11 montrent que les taux d'épuration obtenus pour les trois cations ne sont pas assez élevés et on remarque également que les cations Cu²⁺ et

Zn^{2+} présentent des taux proches. Ces taux peuvent être améliorés par l'optimisation des conditions opératoires.

V.1.1.3 Variation de quelques paramètres physico-chimiques au cours de l'électrodialyse

A) Conductivité

La variation de la conductivité dans les compartiments (A) et (R) en fonction du temps est présentée dans la figure 25. Sa variation dans les deux compartiments est en accord avec la variation du nombre de moles. Les allures des courbes obtenues avec les solutions contenant un cation métallique sont semblables, et à titre d'exemple, on donne celle obtenue avec le cuivre (figure 25).

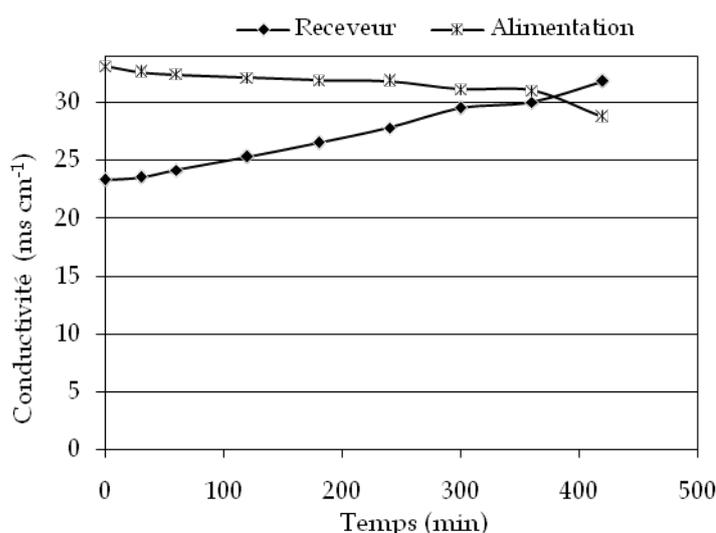


Figure 25 : Evolution de la conductivité dans les compartiments receveur et alimentation en fonction du temps ($i=10\text{mA/cm}^2$, $Q : 3,2\text{L/h}$, durée de l'ED 7 h).

B) pH

Le pH mesuré en fonction du temps (figure 26), dans les deux compartiments (A) et (R) reste pratiquement constant pendant l'électrodialyse. Ce résultat s'explique par la concentration élevée de l'acide devant la concentration des cations métalliques. Le transfert de la quantité des ions Cu^{2+} n'altère pas sensiblement le pH de la solution.

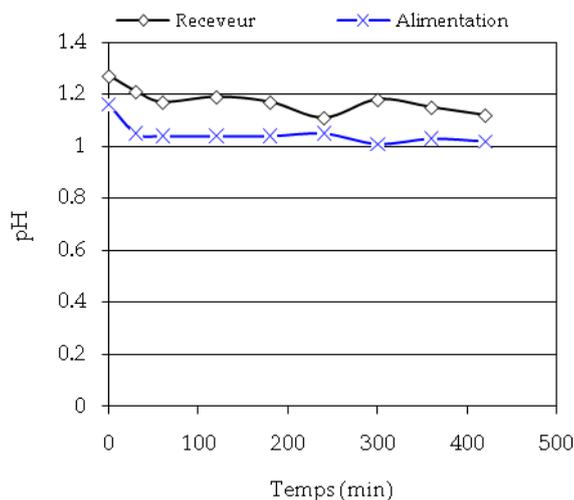


Figure 26 : Variation du pH dans les compartiments receveur et alimentation en fonction du temps (Solution à traiter : CrO_3 10^{-1}M + Cu^{2+} 10^{-2}M , $i=10\text{mA cm}^{-2}$, $Q : 3,2\text{L h}^{-1}$, durée de l'ED 7 h).

C) Tension de la cellule

La figure 27 montre une augmentation de la tension de cellule qui s'atténue après une durée de deux heures. A une densité de courant constante, l'augmentation de la tension de cellule signifie une augmentation de la consommation de l'énergie électrique.

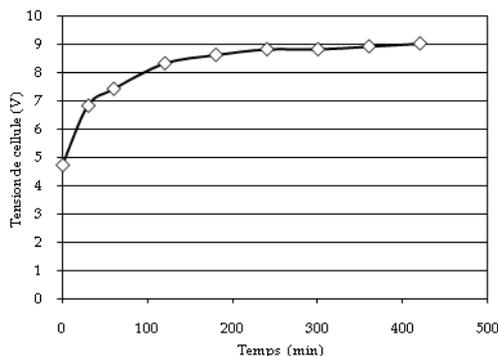


Figure 27 : Variation du potentiel en fonction du temps (Solution à traiter : CrO_3 10^{-1}M + Cu^{2+} 10^{-2}M , $i=10\text{mA cm}^{-2}$ $Q : 3,2\text{L h}^{-1}$, durée de l'ED 7 h).

V.1.1.4 Influence de quelques paramètres physico chimiques

V.1.1.4.1 Influence de la densité de courant

A) Nombre de moles et nombre de transport

Pour chaque cation étudié nous avons effectué des expériences d'épuration à différentes densités de courant. Sur la figure 28 sont présentées les variations du nombre de moles des ions

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} avec le temps à différentes densités de courant. On constate que, pour les trois cations métalliques, plus la densité de courant est grande plus le nombre de moles transférés est grand.

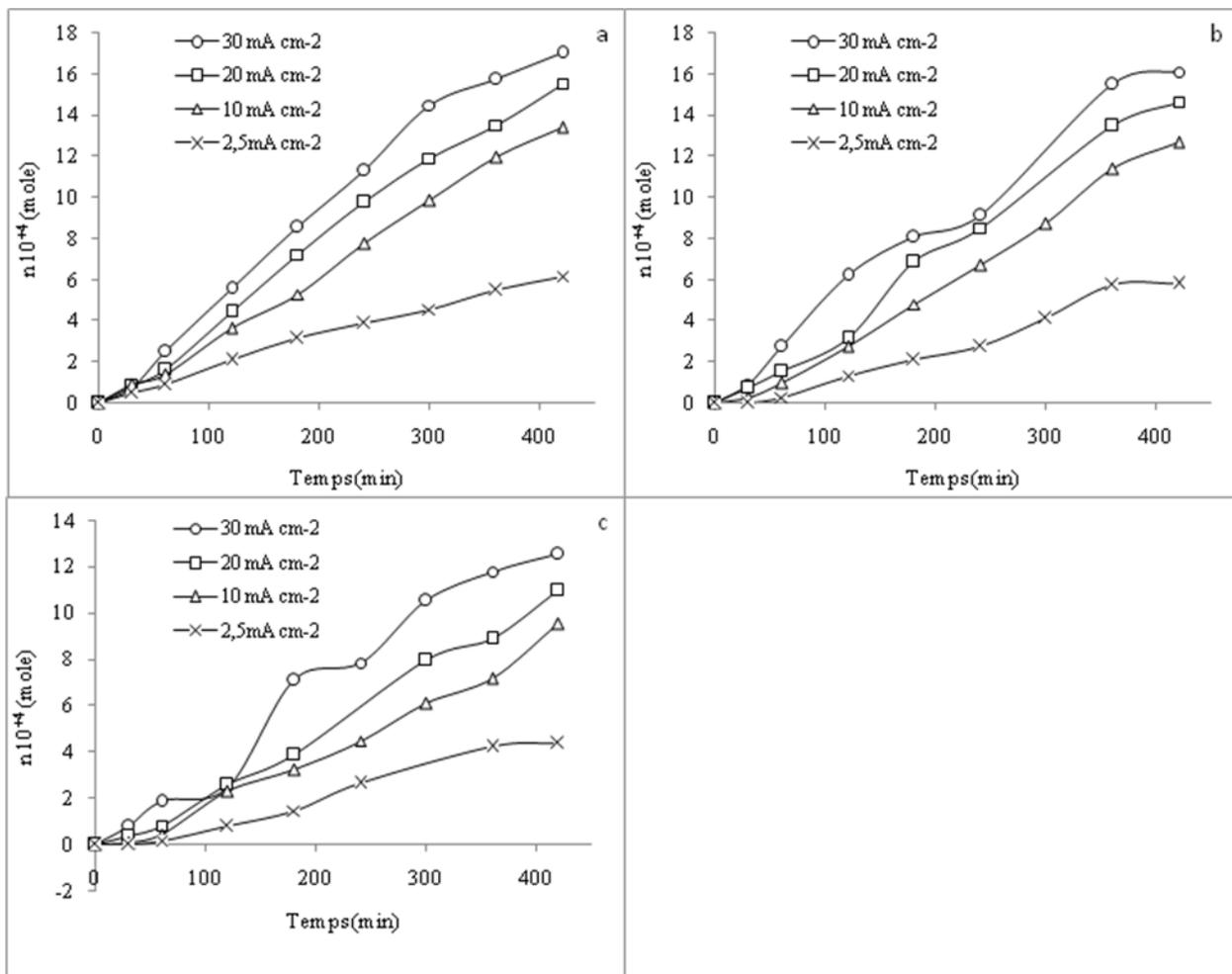


Figure 28 : Evolution du nombre de moles des ions en fonction du temps à différentes densités de courant. (Solution à traiter : CrO_3 10^{-1}M + Me^{n+} 10^{-2}M , Q: $3,2 \text{ L h}^{-1}$, durée d'ED: 7 h).

a : Cu^{2+} b : Zn^{2+} , c : Fe^{3+}

Les flux de transfert des cations métalliques dans le compartiment receveur ont été calculés à l'aide de la formule (41).

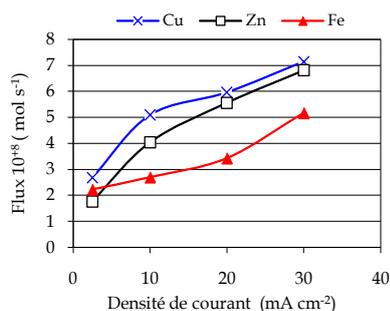


Figure 29 : Evolution du flux de transfert dans le compartiment receveur en fonction de la densité de courant ($Q : 3,2 \text{ L h}^{-1}$, durée de l'ED 7 h).

La figure 29 permet de comparer les flux des trois cations métalliques. Avec l'augmentation de la densité de courant les flux de transfert des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} convergent à la même valeur. On constate pour les ions Fe^{3+} un flux de transfert moins important que ceux obtenus avec les deux autres cations. L'allure de la courbe de variation du flux de transfert des ions Fe^{3+} est différente de celles obtenues avec les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . Les valeurs des nombres de transport portés dans le tableau 12 montrent que les électrotransports des trois cations est faible, cela s'explique par la compétition entre les protons et les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} et Fe^{3+} .

Tableau 12 : Nombre de transport des cations métalliques ($i=10 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q : 3,2 \text{ L h}^{-1}$, Durée 7 h)

Cation	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
t	0,09	0,07	0,07

B) Taux d'épuration

Les valeurs des taux d'épuration des cations métalliques de la solution à traiter sont regroupées dans le tableau 13. L'analyse des valeurs portées dans ce tableau montre que, pour les trois cations étudiés, le taux d'épuration augmente avec la densité de courant appliquée. Les deux cations Cu^{2+} et Zn^{2+} présentent des taux d'épuration proches. On note cependant une valeur plus faible pour le cation Fe^{3+} . En général, les résultats obtenus montrent des taux d'épuration qui suivent la séquence $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. Le taux d'épuration le plus élevé (35%) a été obtenu avec le Cu^{2+} à une densité égale à 30 mA cm^{-2} . Le taux d'épuration peut être amélioré par l'augmentation de la durée de l'analyse. Fenzel

et al., (2005b) ont effectué une extraction des cations par électrodialyse pendant une durée de 400 heures.

Tableau 13 : Taux d'épuration (%) à différentes densités de courant ($Q : 3,2 \text{ L h}^{-1}$)

I (mA cm ⁻²)	2,5	10	20	30
Cu ²⁺	13,48	28,59	32,24	35,16
Zn ²⁺	13,19	26,82	30,64	33,11
Fe ³⁺	10,13	20,39	22,70	26,12

C) Rendement faradique

Les rendements faradiques donnent une indication sur les performances du procédé et plus particulièrement les rendements des opérations. Dans notre cas, les rendements faradiques calculés, à l'aide de la formule (42), pour les trois cations étudiés à différentes densités de courant sont reportés dans le tableau (14). Ce tableau permet de constater que le rendement faradique chute avec l'augmentation de la densité de courant. Il faut noter que les rendements faradiques sont relativement faibles et en solution très acide (pH=1) le courant est principalement transporté par les protons qui ont une très grande mobilité.

Tableau 14 : Rendement faradique (R^F %) à différentes densités de courant ($Q : 3,2 \text{ L h}^{-1}$)

i (mA cm ⁻²)	2,5	10	20	30
Cu ²⁺	17,6	9,53	5,5	4,02
Zn ²⁺	16,52	9,02	5,18	3,80
Fe ³⁺	18,59	10,17	5,81	4,43

V.1.1.4.2 Influence du débit

Influence du débit sur l'efficacité d'épuration des solutions d'acide contaminées par des impuretés métalliques a été également étudiée. Pour chaque cation métallique on a effectué quatre expériences d'électrodialyse à des débits différents (0,9 ; 1,8 ; 3,2 et 5 L h⁻¹).

A) Nombre de moles et flux de transfert

Pour chaque cation étudié, nous avons effectué des expériences d'épuration à différents débits. Sur la figure (30) sont présentées les variations du nombre de moles des cations

métalliques avec le temps à différents débits. Pour les trois cations étudiés, on constate que plus le débit est élevé plus le nombre de moles transférées est élevé.

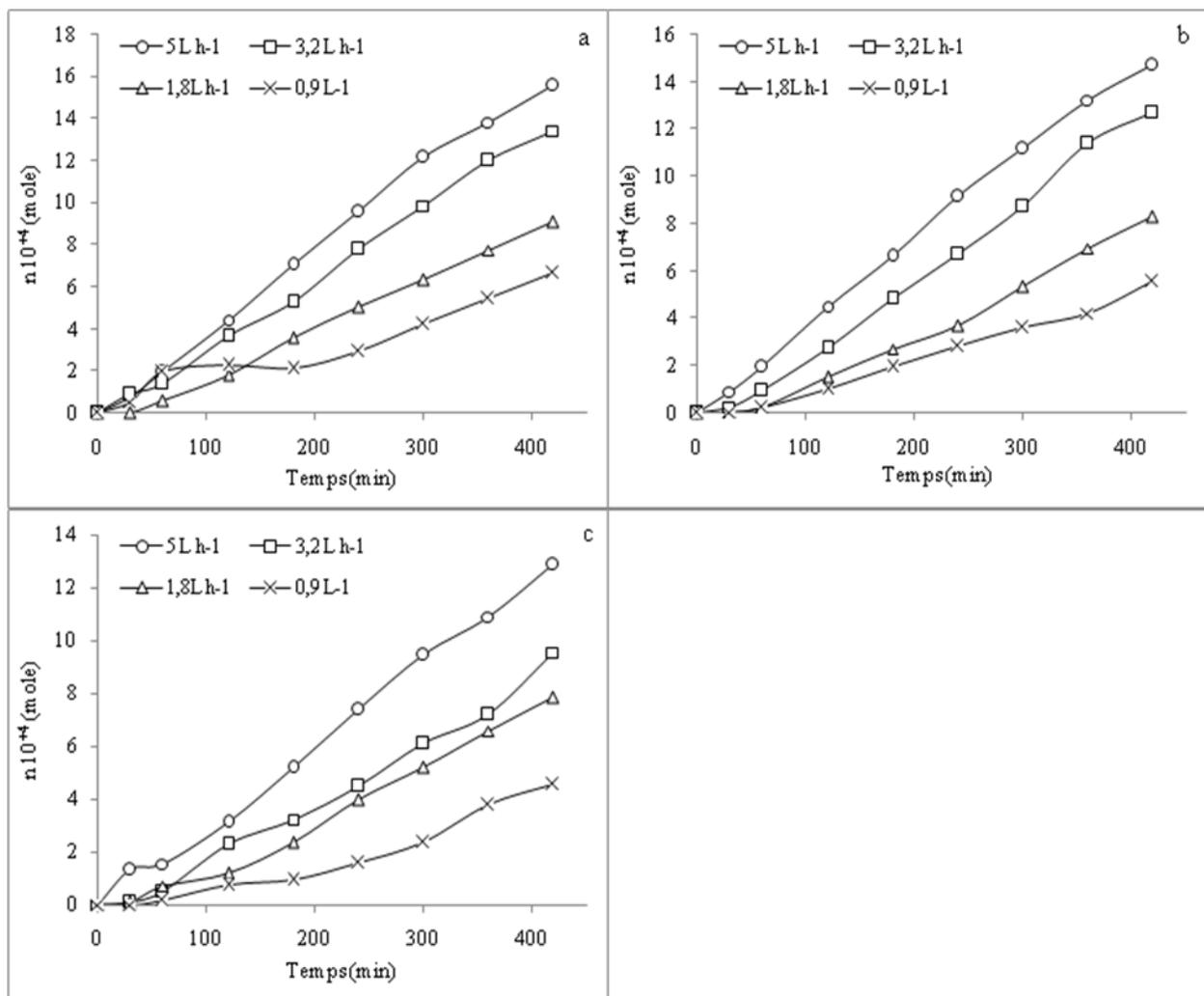


Figure 30 : Evolution du nombre de moles des ions métalliques dans le receveur en fonction du temps à différents débits. Solution à traiter : CrO_3 10^{-1}M + $\text{Me}^{n+}10^{-2}\text{M}$, densité de courant : 10 mA cm^{-2} , durée d'électrodialyse: 7 h. a : Cu^{2+} b : Zn^{2+} , c : Fe^{3+}

On remarque sur la figure 31 que lorsque le débit augmente le flux de transfert des cations métalliques dans le compartiment receveur augmente. Pour les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} , au débit plus élevé, l'écart entre les flux se réduit considérablement. On déduit de ces résultats, que dans le cas d'électrodialyse en circuit fermé, on choisira le débit le plus élevé possible.

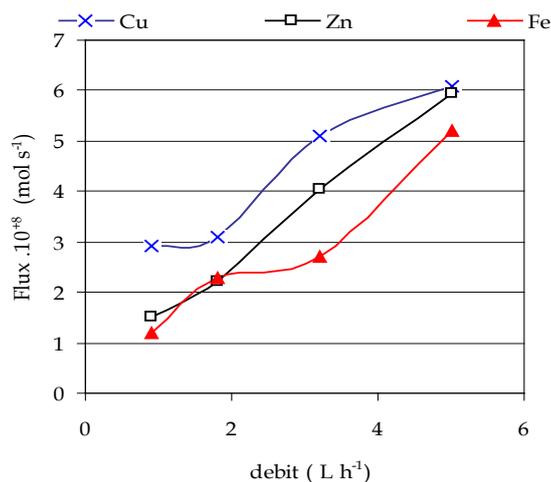


Figure 31 : Evolution du flux de transfert dans le compartiment receveur en fonction du débit

B) Taux d'épuration

Les valeurs du taux d'épuration portées dans le tableau 15 montrent que l'efficacité du procédé s'améliore nettement quand le débit de la solution à traiter augmente. L'importance du taux d'épuration des trois cations suit l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.

Tableau 15 : Taux d'épuration (%) en fonction du débit ($i : 10 \text{ mA cm}^{-2}$)

Q (L h ⁻¹)	0,9	1,8	3,2	5
Cu^{2+}	14,33	19,26	28,59	32,34
Zn^{2+}	13,19	17,96	26,82	30,73
Fe^{3+}	10,35	16,90	20,39	27,02

V.1.2 Reconcentration de l'acide chromique

L'objectif de cette étude est d'épurer l'eau chargée en acide et également de reconcentrer cet acide dans le compartiment anodique. Cette opération consiste à transférer l'acide chromique du compartiment central au compartiment anodique.

L'analyse des prélèvements des solutions effectués des compartiments d'alimentation et anodique a permis de suivre la reconcentration de l'acide chromique dans le compartiment anodique.

V.1.2.1 Evolution du nombre de moles en fonction du temps

Dans la figure (32) sont représentées les variations des concentrations en Cr (VI) dans les solutions circulant dans les compartiments central et anodique au cours du temps. L'effluent à épurer introduit dans le compartiment central voit diminuer sa concentration en chrome hexavalent, alors que son nombre de moles en chrome du compartiment anodique augmente de 0,05 à 0,057M. L'application du champ électrique conduit bien au transfert par migration d'une partie des anions Chrome (VI) du compartiment d'alimentation au compartiment anodique. Cependant, la reconcentration de l'acide demeure faible.

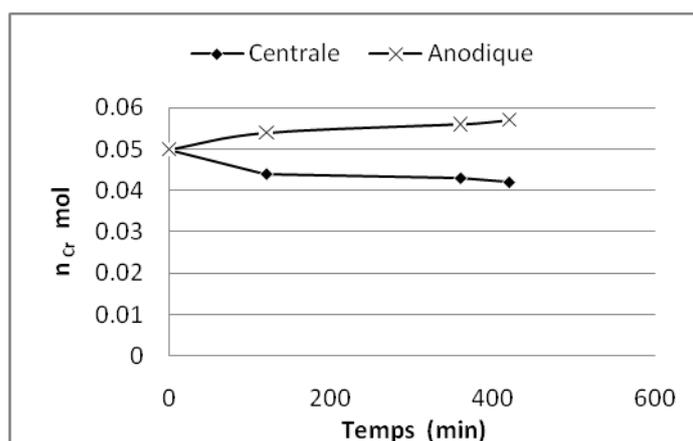


Figure 32 : Variations de nombre de mole en Cr (VI) dans les compartiments central et anodique (Solution à traiter : CrO_3 10^{-1}M + Cu^{2+} 10^{-2}M , i : 10 mA cm^{-2} , débit : $3,2 \text{ L h}^{-1}$ durée d'électrodialyse: 7 h).

V.1.2.2 Facteur de concentration

Les valeurs des facteurs de concentration de l'acide chromique, calculées à l'aide de la formule (43), sont regroupées dans le tableau 16.

Tableau 16 : Facteur de concentration de l'acide chromique.

(i : 10 mA cm^{-2} , débit : $3,2 \text{ L h}^{-1}$, durée d'ED : 7 h).

En présence de cation	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
F^c	1,14	1,16	1,14

Les valeurs des facteurs de concentration obtenues montrent que, sous les conditions opératoires appliquées, la reconcentration de l'acide chromique est faible. Les valeurs des facteurs de concentration de l'acide chromique obtenues en présence de différents cations métalliques sont quasi égales. Ce résultat permet de conclure que la reconcentration de l'acide est indépendante de la nature du cation métallique.

V.1.2.3 Variation du pH et de la conductivité au cours de l'électrodialyse

Pendant les expériences d'électrodialyse, en plus de la mesure de la concentration de l'acide chromique dans les compartiments central et anodique, nous avons suivi la variation du pH et de la conductivité au cours du temps. La valeur de pH mesurée tout le long de l'expérience diminue de 1,08 à 1,04. La variation du pH dans les deux compartiments est très faible.

Les résultats de mesure de la conductivité ont été exprimés sous forme de dépendance de variation de la conductivité en fonction du temps (figure 33). Cette figure montre que la conductivité de la solution augmente dans le compartiment anodique et diminue dans le compartiment central. Puisque les variations de pH dans les deux compartiments sont négligeables, les variations de conductivité peuvent être attribuées aux variations des concentrations de l'acide chromique dans les deux compartiments.

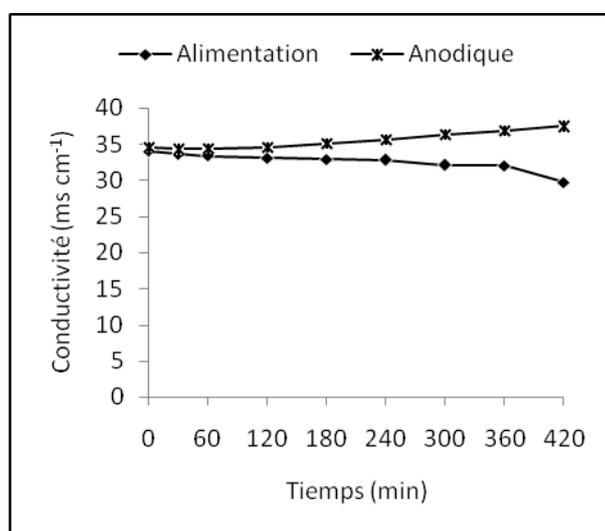


Figure 33 : Evolution de la conductivité dans les compartiments anodique et alimentation en fonction du temps. (i : 10 mA cm^{-2} , débit: $3,2 \text{ L h}^{-1}$, durée d'ED : 7 h).

Les allures des deux courbes (figure 33) reflètent bien le transfert de l'acide chromique du compartiment central au compartiment anodique où il se reconcentre.

V.1.2.4 Influence de la densité de courant

V.1.2.4.1 Conductivité

Les essais de reconcentration de l'acide chromique effectués à différentes densités de courant montrent une augmentation de la conductivité de la solution, circulant dans le compartiment anodique et une diminution dans le compartiment central avec la densité de courant appliquée. A titre d'exemple, on donne dans la figure 34 la reconcentration de l'acide chromique à partir de la solution d'acide chromique à $10^{-1}M$ contenant les cations Cu^{2+} à $10^{-2}M$.

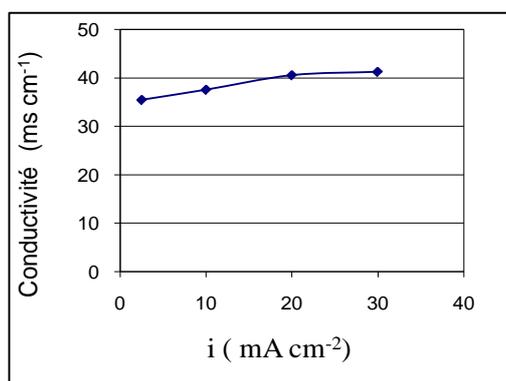


Figure 34 : Variation de la conductivité de la solution d'acide chromique dans le compartiment anodique en fonction de la densité de courant appliquée. (débit: $3,2\ L\ h^{-1}$ durée d'ED: 7 h).

V.1.2.4.2 Facteur de concentration

Les résultats de calcul des facteurs de concentration à partir des mesures de concentration sont rassemblés dans le tableau (17). Ce tableau montre une faible augmentation du facteur de concentration avec la densité de courant. On remarque également que les valeurs de facteur de reconcentration de l'acide contenant différents cations métalliques sont voisines. On peut, donc, conclure que la nature du cation métalliques n'a que peu d'effet sur la reconcentration de l'acide.

Tableau 17: Facteur de concentration de l'acide chromique en fonction de la densité de courant
débit: 3,2 L h⁻¹, durée d'ED: 7 h.

En présence de cation	i (mA cm ⁻²)			
	2,5	10	20	30
Cu ²⁺	1.08	1.14	1.18	1.25
Zn ²⁺	1.04	1.16	1.22	1.23
Fe ³⁺	1.05	1.14	1.17	1.19

V.1.2.4.3 Rendement Faradique

En solution aqueuse le Cr(VI) se présente sous la forme de différentes espèces anioniques ou neutres. Sarmaitis et al., (1996) ont étudié la distribution des espèces de Cr(VI) en solution aqueuse en fonction du pH. Vallejo et al., (2000) donnent les pourcentages des espèces pour une concentration égale à 0,1M (figure 35). Dans notre cas la concentration de l'acide chromique égale à 0,1M et pH=1,08 les pourcentages des espèces tirés de la figure 12 sont : Cr₂O₇²⁻ 58% ; HCrO₄⁻ 22% ; HCr₂O₇⁻ 7,5% ; Cr₃O₁₀²⁻ 8,5%.

Pour les espèces Cr₂O₇²⁻ ; Cr₃O₁₀²⁻ on prend Z=2 et pour HCrO₄⁻ ; HCr₂O₇⁻ Z=1.

Les valeurs de rendements faradiques calculés à l'aide de la formule (41) sont portées dans le tableau 18. On constate une diminution du rendement faradique avec la densité de courant appliquée. La reconcentration en chrome hexavalent s'effectue avec des rendements faradiques variant de 12 à 48,5%. On peut penser que le défaut de permselectivité des membranes échangeuses d'anions, qui se manifeste par une fuite en protons particulièrement en milieu fortement acide, est responsable de ces valeurs relativement faibles.

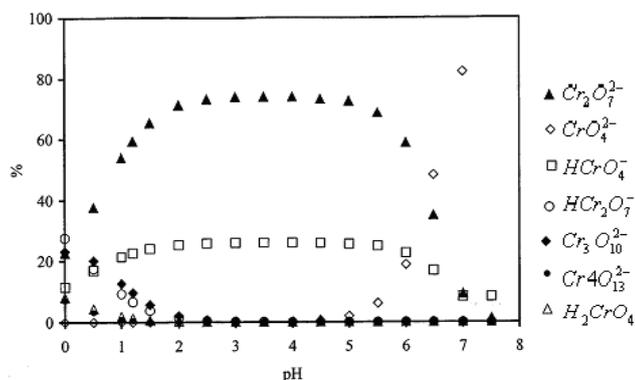


Figure 35 : Diagramme de répartition des espèces de Cr(VI) en solutions en fonction du pH. Cr (Total): 0.1 M.

Tableau 18 : Rendement Faradique de reconcentration de l'acide chromique.

débit: $3,2 \text{ L h}^{-1}$, durée d'électrodialyse: 7 h.

En présence de cation	Densité de courant mA cm^{-2}			
	2,5	10	20	30
Cu^{2+}	48,38	22,64	14,27	13,42
Zn^{2+}	29,66	29,22	20,21	13,98
Fe^{3+}	39,12	25,61	15,73	12,04

V.1.2.5 Influence du débit

Les performances du procédé de reconcentration de l'acide chromique en fonction du débit de la solution à traiter peuvent être analysées à partir de la courbe de la figure 36. On constate que l'augmentation du débit entraîne une augmentation de la concentration. Les valeurs de facteurs de concentration sont relativement faibles. La petitesse de ces valeurs est due probablement au phénomène de fuite en proton à travers la membrane échangeuse d'anions et à la grosseur de la taille des anions de Cr(VI) qui influent sur la perméabilité de la membrane. Dans leurs recherches Vallejo et al., (2000) ont signalé ces phénomènes.

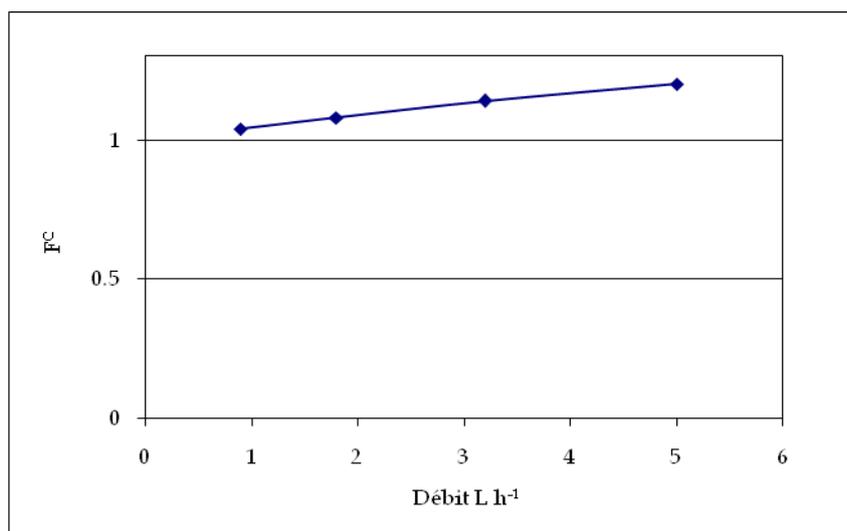


Figure 36 : Evolution du facteur de concentration de l'acide chromique dans le compartiment anodique en fonction du débit. (Solution à traiter : $\text{CrO}_3 \text{ } 10^{-1}\text{M} + \text{Cu}^{2+} \text{ } 10^{-2}\text{M}$, $i : 10 \text{ mA cm}^{-2}$ durée d'ED: 7 h).

V.2. Electro dialyse en circuit fermé d'une solution d'acide chromique contenant plusieurs cations métalliques. Configuration à quatre compartiments

V. 2.1 Compétition entre les électrotransports des cations métalliques

La compétition entre les électrotransports des cations métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} a été étudiée avec le mélange contenant les trois cations en concentrations égales (10^{-2}M). A partir des résultats de mesure des quantités transférées du compartiment d'alimentation au compartiment receveur, nous avons calculé les nombres de transport des trois cations métalliques (tableau 19). Ce tableau permet de remarquer que, dans la solution contenant plusieurs cations, les nombres de transport des cations Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} sont identiques. Le tableau 19 permet également de comparer les nombres de transport des cations de solutions contenant un cation métallique avec ceux des solutions contenant plusieurs cations. On constate que les nombres de transport des cations diminuent de deux fois environ lorsqu'on passe de solutions contenant un cation métallique à une solution contenant plusieurs cations. Ce résultat reflète bien la compétition entre les électrotransports des cations Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} dans le mélange.

Tableau19 : Valeurs de nombre de transport des cations dans les solutions contenant un cation métallique et dans la solution contenant un mélange de cations. i : 10 mA cm^{-2} , débit: 5 L h^{-1} , d'ED: 7 h.

Cation	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
Seul	0,11	0,10	0,13
dans le mélange	0,06	0,05	0,05

V. 2.2 Taux d'épuration

Les taux d'épuration ont été calculés à partir de l'analyse des concentrations initiale et finale des cations métalliques de solutions contenant plusieurs cations et circulant dans le compartiment central. Dans le tableau 20 nous présentons les taux d'épuration de solutions contenant un cation métallique et de solutions contenant plusieurs cations. Nous remarquons que dans le cas de solution contenant un mélange de cations le taux d'épuration diminue de 35 à 37 % par rapport à ceux obtenus avec les solutions contenant un cation métallique.

Tableau 20 : Taux d'épuration T^E (%). (i : 10 mA cm^{-2} , débit: 5 L h^{-1} , durée d'ED: 7 h).

Cation	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
Seul	32,34	30,72	27,01
dans le mélange	20,12	18,68	17,32
Diminution %	37,78	39,19	35,87

V. 2.3 Facteur de concentration

L'analyse des concentrations initiale et finale de l'acide chromique circulant dans le compartiment anodique a permis de calculer le facteur de concentration (tableau21). Le tableau 21 permet de constater que le facteur de concentration obtenu avec le mélange de cations est plus faible que ceux obtenus pour les solutions contenant un cation métallique.

Tableau 21: Facteur de concentration (F^c) de l'acide chromique. (i : 10 mA cm^{-2} , Q : 5 L h^{-1} , durée d'ED: 7 h).

En présence de cation	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
Seul	1,20	1,16	1,12
dans le mélange	1,02		

V.3. Electrolyse en circuit ouvert d'une solution d'acide chromique contenant plusieurs cations métalliques. Configuration à quatre compartiments

Dans cette partie, nous avons étudié la possibilité d'épurer une solution d'acide chromique contenant des impuretés métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+}) par électrodialyse en mode de circuit ouvert. Dans ce mode la solution à traiter effectue un seul passage dans le compartiment central. Dans le tableau 22 on présente les conditions opératoires. Nous avons étudié l'influence de la densité de courant et du débit sur l'efficacité d'épuration.

Tableau 22 : Conditions opératoires

paramètres	conditions	
<u>Compartment</u>	<u>Compositions</u>	<u>Volume (L)</u>
Anodique	$\text{CrO}_3 10^{-1}\text{M}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 10^{-4}\text{ M}$; $\text{Cu}^{2+}10^{-2}\text{M}$, $\text{Zn}^{2+}10^{-2}\text{M}$, $\text{Fe}^{3+}10^{-2}\text{M}$	0,5
Receveur	$\text{H}_2\text{SO}_4 5 10^{-2}\text{ M}$	0,5
cathodique	$\text{H}_2\text{SO}_4 5 10^{-2}\text{ M}$	1
Durée (h)	7	

V.3.1 Influence de la densité de courant

V.3.1.1 Flux de transfert des cations métalliques

Les mesures de concentration des cations métalliques dans le compartiment receveur durant le processus de purification de l'acide nous ont permis de calculer les flux de transfert du compartiment d'alimentation au compartiment receveur. La figure 37 montre que, pour les trois cations métalliques étudiés, l'augmentation de la densité de courant appliquée entraîne une augmentation des flux de transfert. Pour toutes les densités de courant étudiées les flux de transfert des cations Fe^{3+} sont plus petits que ceux obtenus avec les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} . On remarque également qu'à partir de la densité 30 mA cm^{-2} les flux n'augmentent plus lorsque la densité de courant augmente. Pour les flux des cations Cu^{2+} et Fe^{3+} on constate même un léger recul. Cette diminution du flux s'explique par la formation d'un dépôt de couleur rouille bleu sur la membrane CMV côté anodique qui ralentit fortement le transfert des cations. Le dépôt formé recouvre une partie importante de la surface de la membrane. Dans le chapitre VII sont discutés en détail les causes de formation de ce dépôt et les facteurs qui l'influencent.

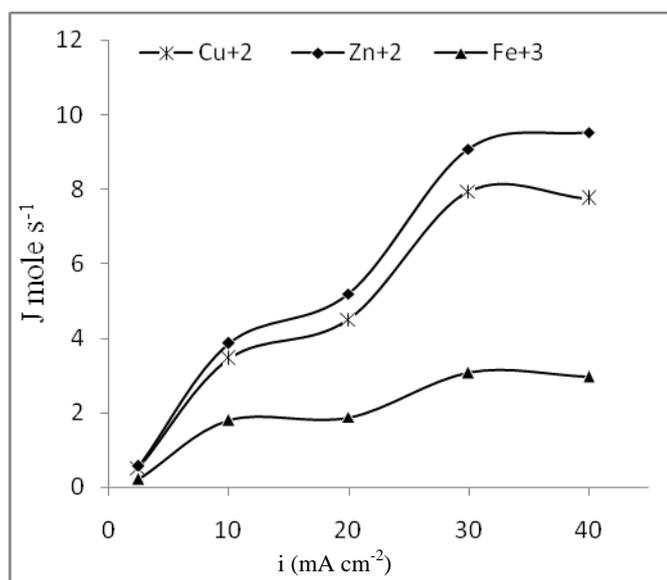


Figure 37: Variation du flux de transfert des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} en fonction de la densité de courant appliquée. débit: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, durée d'ED: 7 h.

V.3.1.2 Taux d'épuration

Les valeurs des taux d'épuration portées dans le tableau 23 montrent que l'efficacité de purification de l'acide chromique croît avec l'augmentation de densités de courant appliquée. Compte tenu du milieu traité qui est très acide, les taux d'épuration obtenus (de 30 à 54 %) sont très satisfaisants. Les taux d'épuration par rapport aux impuretés métalliques Cu^{2+} et Zn^{2+} sont presque égaux. Cependant le taux d'épuration des ions Fe^{3+} est plus faible que ceux observés avec les autres ions. Malgré qu'à partir de la densité 30 mA cm^{-2} les flux de transfert cessent d'augmenter, les taux d'épuration continuent à augmenter. Ce résultat inattendu s'explique par l'élimination d'une partie des impuretés métalliques sous forme de dépôt sur la membrane. A cause du phénomène de polarisation secondaire (formation d'un dépôt sur la membrane) se produisant à partir de la densité de courant 30 mA cm^{-2} nous avons choisi la valeur 20 mA cm^{-2} comme densité de courant optimale.

Tableau 23: Taux d'épuration à différentes densités de courant. débit: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, durée d'ED: 7 h.

$i \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$	2,5	10	20	30	40
	$T^E \text{ (\%)}$				
Cu^{2+}	11,33	29,36	40,97	48,54	64,36
Zn^{2+}	11,82	31,35	44,09	54,32	66,94
Fe^{3+}	4,72	16,24	19,02	30,05	36,73

V.3.2 Influence du débit

V.3.2.1 Flux de transfert des cations métalliques

La figure 38 fait apparaître que lorsque le débit de circulation de la solution à traiter augmente les flux de transfert des cations dans le compartiment receveur augmentent. On remarque également que l'influence du débit sur les flux de transfert est plus importante pour les impuretés métalliques Zn^{2+} .

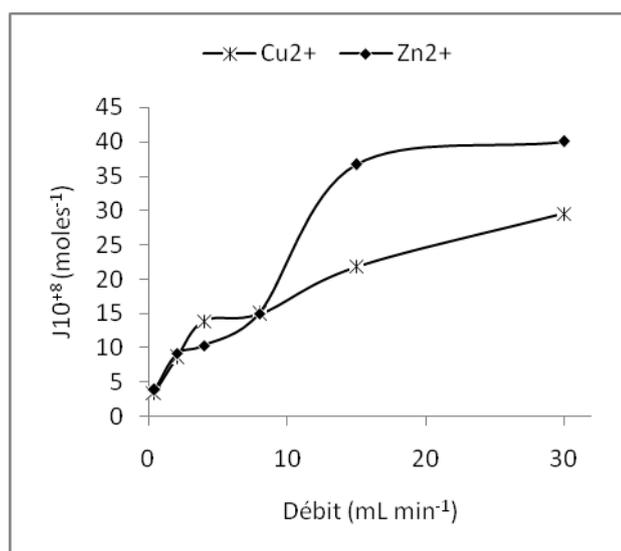


Figure 38 : Variation du flux de transfert des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} en fonction du débit

V.3.2.2 Taux d'épuration

Le tableau 24 montre une diminution des taux d'épuration avec l'augmentation du débit de circulation de la solution. Cette diminution est drastique, elle est de 5,5 fois pour les cations

Cu^{2+} et 4,3 pour les cations Zn^{2+} . Nous avons choisi pour l'électrodialyse en circuit ouvert comme débit optimal la valeur $0,4 \text{ mL min}^{-1}$.

Tableau 24 : Taux d'épuration (%) en fonction du débit. $i: 20 \text{ mA cm}^{-2}$, durée d'ED: 7 h.

Q (mL min^{-1})	0,4	2	4	8	15	30
	T^E (%)					
Cu^{2+}	29,36	24,29	19,78	10,59	7,75	5,23
Zn^{2+}	31,35	26,19	14,81		13,05	7,19

Conclusion

Les résultats de ce chapitre ont montré que le procédé d'électrodialyse permet d'éliminer des quantités importantes des impuretés métalliques de l'acide chromique contaminé. Les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} sont mieux éliminés que les cations Fe^{3+} . Néanmoins les conditions opératoires ont une influence sur l'efficacité du procédé. Effectivement, on a remarqué qu'en circuit fermé, les flux de transfert et les taux d'épuration s'améliorent avec l'augmentation de la densité de courant et le débit de circulation de la solution. Cependant, en circuit ouvert, l'augmentation du débit entraîne une baisse des performances du procédé. Pour les deux configurations d'électrodialyse étudiées, la reconcentration de l'acide apparaît difficile, ceci s'explique par la taille des chromates qui est relativement grande et par la fuite en proton à travers la membrane AMV. La formation du dépôt obtenue sous certaines conditions opératoires et qui ralentit les transferts des cations métalliques sera étudiée plus en détail dans le chapitre suivant VII.

CHAPITRE IV :
PARTIE EXPERIMENTALE

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1. Matériels et réactifs chimiques

IV.1.1. Membranes échangeuses d'ions

Les principales caractéristiques des matériaux échangeurs d'ions étudiés sont reportées dans le tableau 8 :

Tableau 8 : Caractéristiques des matériaux échangeurs d'ions

matériau	membrane		Textile
	CMV	AMV	TEC
fabricant	Asahi glass	Asahi glass	Institut français de textile
Type	Cationique fort	Anionique fort	Cationique fort
Groupe fonctionnel	SO ₃ ⁻	NR ₃ ⁺	SO ₃ ⁻
Forme	feuille	feuille	feuille
Capacité d'échange (méq g ⁻¹)	2,2	2 – 2,3	0,23
Epaisseur (mm)	0,13-0,15	0,12-0,15	
Teneur en eau (%)	40	15-16	
Résistance électrique Ω cm ⁻²	2,3	2,3	
Nombre de transport	t _{Na} ⁺ = 0,92	t _{Cl} ⁻ = 0,94	

La résistance chimique des membranes CMV et AMV vis-à-vis l'acide chromique a été testée et suivie durant toutes les opérations d'épuration. Les paramètres qu'on vérifie à chaque fois sont l'aspect de la membrane, la résistance électrique et la permselectivité (annexe II). On a constaté pour que les membranes retrouvent leurs propriétés initiales il faut :

- une seule régénération avec NaCl à 0,5 M pour la CMV
- au moins trois régénération avec NaCl à 0,5 M pour la AMV.

On a remarqué également qu'après plusieurs utilisations (environ 20 fois) la CMV perd son aspect initial, sa résistance électrique devient supérieure à 3 Ω cm⁻², et présente un défaut de permselectivité, c-à-dire elle devient perméable aux anions chromate, et par conséquent elle ne pourra pas être réutilisée.

IV.1.2. Réactifs chimiques

Les solutions utilisées dans cette étude ont été préparées à partir de réactifs purs pour analyse (tableau 9).

Tableau 9 : Réactifs chimiques utilisés

Réactif	Marque
CrO ₃	Reidel dehien
CuSO ₄ .5H ₂ O	Panreac Quimica
ZnSO ₄ .7H ₂ O	Prolabo
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .7H ₂ O	Panreac Quimica .
H ₂ SO ₄	Panreac Quimica .
NaCl	Panreac Quimica .

IV.1.3. Choix des concentrations

Cette étude a été effectuée avec des solutions synthétiques dont la composition est proche de celle d'un bain de rinçage d'une chaîne de chromage de l'industrie de traitement de surfaces. La composition de concentration en acide chromique : 10^{-1} M CrO₃, 10^{-4} M H₂SO₄ et 10^{-2} M pour les métaux lourds à éliminer.

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée, et les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance de précision de marque KERNE 770.

IV.2. Montages expérimentaux

L'électrodialyse a été mise en œuvre sur une cellule de laboratoire (figure 17) et testée avec des solutions synthétiques d'acide chromique contenant des impuretés métalliques (Cu²⁺ ou Zn²⁺ ou Fe³⁺). Selon le but désiré, la cellule peut être composée de trois, quatre ou cinq compartiments : compartiments d'alimentation (A), d'électrode anodique (E_A), de receveur (anodique R₂ et cathodique R₁) et d'électrode cathodique (E_C). Chaque compartiment a une épaisseur de 6,5 mm. Aux extrémités de la cellule sont placées deux électrodes, l'anode en titane platiné dans le compartiment (E_A) et la cathode en graphite dans le compartiment (E_C). La surface utile de chaque électrode est de 10,85 cm². Les deux électrodes sont reliées à un générateur de courant à intensité régulière (0 - 2,5A, 0 - 40V). Nous avons travaillé en mode galvanostatique de façon à maintenir le courant constant. Les compartiments et les supports des électrodes sont en plexiglas, matériau inerte en présence d'acide. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des joints d'épaisseur de 1mm.

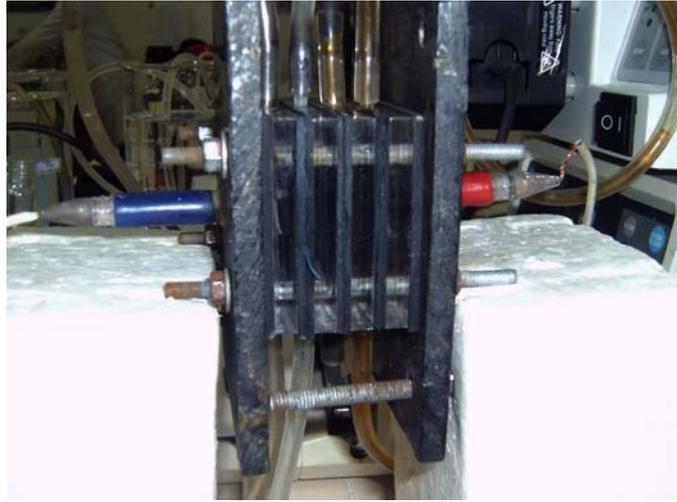


Figure 17 : Cellule d'électrodialyse

Le montage expérimental ayant permis de réaliser les essais d'épuration et reconcentration par électrodialyse est représenté sur la figure 18. La solution à traiter circule dans le compartiment d'alimentation (A), alors que la solution d'acide chromique pur à concentrer circule dans le compartiment électrode anodique (E_A). Dans le compartiment receveur (R), où devaient se transférer les impuretés métalliques, circule une solution d'acide sulfurique. Dans le compartiment électrode cathodique (E_C) circule également une solution d'acide sulfurique. Toutes les solutions circulant dans les différents compartiments sont en mode circuit fermé. Les compartiments E_A et A sont séparés par une membrane anionique alors que les compartiments A et R une membrane cationique. Une autre membrane anionique est introduite entre le compartiment R et E_C afin d'éviter le transfert de cations vers ce compartiment.

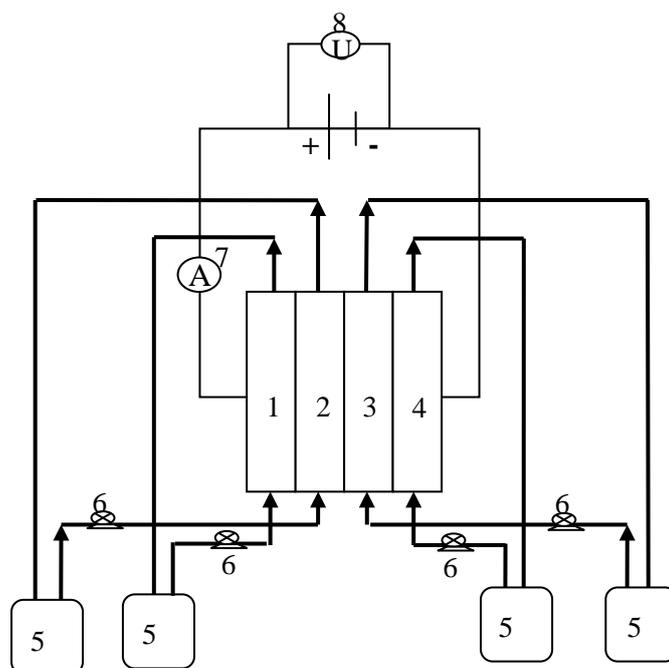


Figure18 : Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à quatre compartiments circuit fermé.

- | | |
|---|---|
| 1 : Compartiment anodique (E_A) | 5 : Réservoirs des différents compartiments |
| 2 : Compartiment d'alimentation(A) | 6 : Pompe péristaltique |
| 3 : Compartiment receveur (R) | 7 : Ampèremètre |
| 4 : Compartiment électrode cathodique (E_C) | 8 : Générateur de courant |

Pour les essais d'épuration, nous avons procédé à l'électrodialyse combinée à l'échange d'ions à l'aide d'une cellule à trois compartiments. Dans cette configuration la solution à traiter circule dans le compartiment anodique (figure 19). Dans le compartiment receveur (R), où devaient se transférer les impuretés métalliques, circule une solution d'acide sulfurique. Dans le compartiment électrode cathodique (E_C) circule également une solution d'acide sulfurique. La solution à traiter circule en continu par simple passage (circuit ouvert), tandis que les solutions circulant dans les deux compartiments R et E_C sont en mode circuit fermé. Les deux membranes séparant les compartiments (E_A de A) et (A de E_C) sont respectivement CMV et AMV. Une feuille de textile TEC est introduite dans le compartiment d'alimentation.

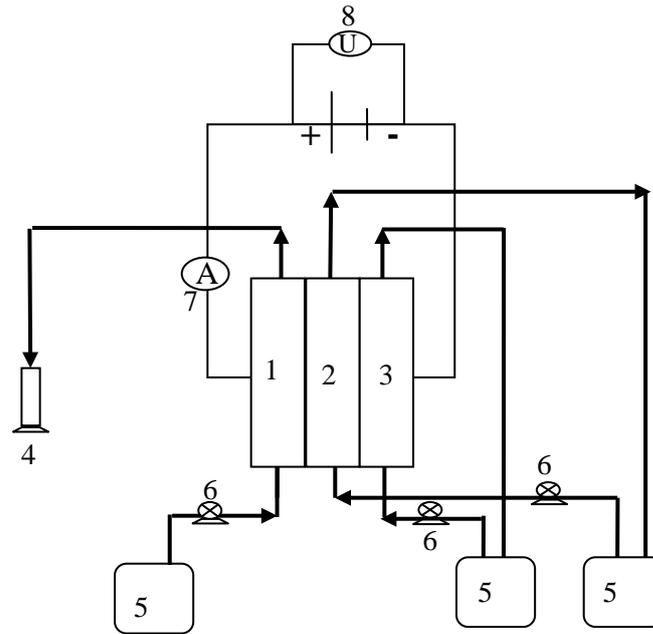


Figure 19 : Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à trois compartiments circuit ouvert

- | | |
|---|---|
| 1 : Compartiment d'alimentation (A) ou diluat | 5 : Réservoirs des différents compartiments |
| 2 : Compartiment receveur (R) | 6 : Pompe péristaltique |
| 3 : Compartiment électrode cathodique (E_C) | 7 : Ampèremètre |
| 4 : Tube de prélèvement receveur | 8 : Générateur de courant |

Le montage expérimental utilisé pour les essais d'épuration par l'électrodialyse couplée à l'échange d'ions en double passage est représenté sur la figure 20. Il s'agit d'une cellule à cinq compartiments séparés par des membranes cationiques et anioniques. Les compartiments (E_A et R_2) et (A et R_1) sont séparés par une membrane anionique et une membrane cationique. Les compartiments R_2 et A sont séparés par un couple de membranes : anionique et cationique. Entre le compartiment R_1 et E_C on introduit une membrane anionique. Deux morceaux de TEC sont utilisés. L'un des deux est introduit dans le compartiment A ; l'autre dans le compartiment E_A . La solution à traiter circule en simple passage dans le compartiment central (figure 20). Le compartiment anodique est alimenté par la solution sortant du compartiment central pour un double passage. Dans les compartiments receveur anodique (R_2), receveur central (R_1) et le compartiment électrode cathodique (E_C) circule une solution d'acide sulfurique.

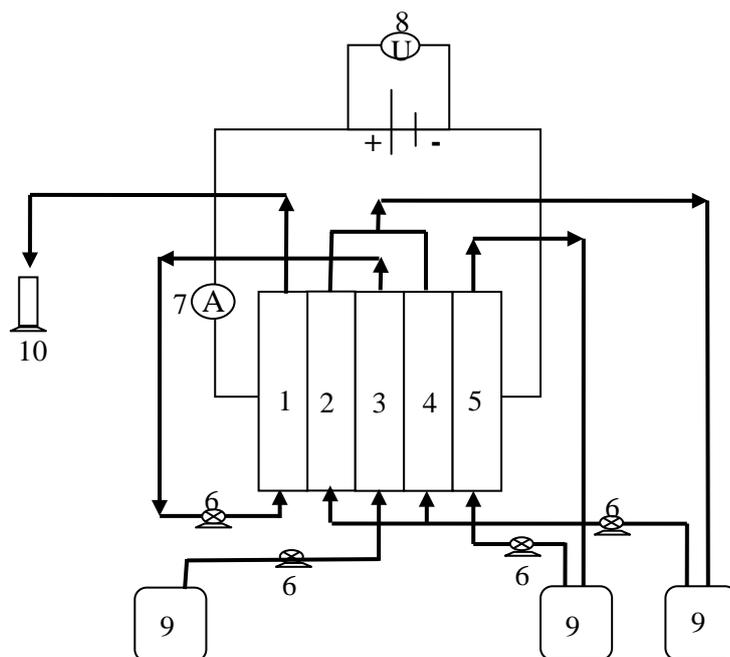


Figure 20 : Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à cinq compartiments

- | | |
|---|---|
| 1 : Compartiment Anodique (A) | 6 : Pompe péristaltique |
| 2 : Compartiment receveur anodique (R ₂) | 7 : Ampèremètre |
| 3 : Compartiment d'alimentation central (C) | 8 : Générateur de courant |
| 4 : Compartiment receveur central (R ₁) | 9 : Réservoirs des différents compartiments |
| 5 : Compartiment électrode cathodique (E _C) | 10 : Tube de prélèvement anodique |

IV.3 Présentation des différents systèmes et configurations d'électrodialyse étudiés

Selon le but qu'on désire atteindre, nous avons étudié des différents systèmes:

Tableau 10 : Les différents systèmes étudiés

but	Système
Epuration /reconcentration	H ₂ CrO ₄ /AMV/ H ₂ CrO ₄ contaminé /CMV/H ₂ SO ₄ /AMV/H ₂ SO ₄
	H ₂ CrO ₄ contaminé /CMV/H ₂ SO ₄ /AMV/H ₂ SO ₄
Epuration	H ₂ CrO ₄ contaminé TEC/CMV/H ₂ SO ₄ /AMV/H ₂ SO ₄
Simple passage	H ₂ CrO ₄ contaminé TEC/CMV /H ₂ CrO ₄ contaminé TEC/CMV/H ₂ SO ₄ /AMV/H ₂ SO ₄
Epuration	H ₂ CrO ₄ contaminé TEC/CMV /H ₂ SO ₄ AMV/CMV/ H ₂ CrO ₄ contaminé
Double passage	TEC/CMV/H ₂ SO ₄ / AMV/H ₂ SO ₄

Le principe de traitement de chaque système est illustré par les schémas suivants :

IV.3.1 Electrodialyse avec une cellule à quatre compartiments

Le principe de l'épuration et de reconcentration des solutions diluées d'acide chromique que nous envisageons d'étudier repose sur le transfert des impuretés métalliques du compartiment d'alimentation (A) vers le compartiment receveur (R) à travers une membrane échangeuse de cations (MEC) où il seront concentrés. Dans l'autre sens, les anions du Cr(VI) migrent à travers une membrane anionique du compartiment d'alimentation au compartiment d'électrode anodique (E_A) pour reconcentrer une solution diluée d'acide chromique (figure 21).

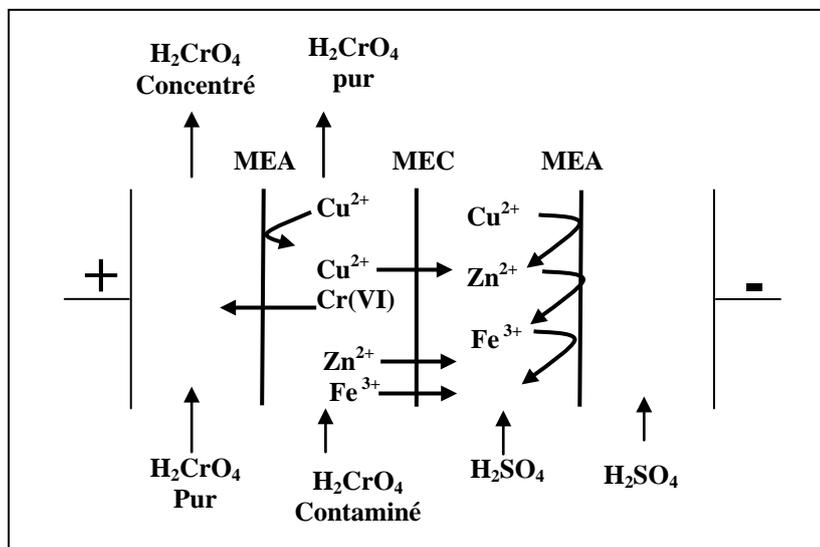


Figure 21 : Principe de l'épuration et de reconcentration de l'acide chromique par électrodialyse

IV.3.2 Electrodialyse avec une cellule à trois compartiments

Le principe de l'épuration repose sur le transfert des ions métalliques à travers la membrane cationique, sous l'effet du champ électrique, du compartiment E_A vers le compartiment R. Afin d'éviter l'électrodéposition des métaux à la cathode les ions transférés sont arrêtés par une membrane anionique.

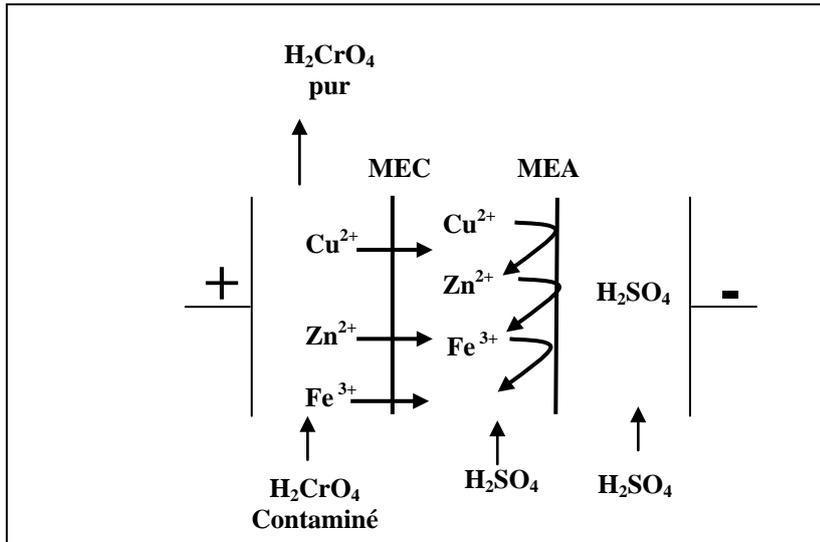


Figure 22 : Principe de l'épuration de l'acide chromique par électrodialyse

IV.3.2 Electrodesalination associated with ion exchange. Configuration with three compartments

In this case the principle of purification by electrodesalination associated with ion exchange is the same as that of electrodesalination except that the metallic ions present in solution first fix on the TEC, then they migrate easily in the textile and then in the membrane.

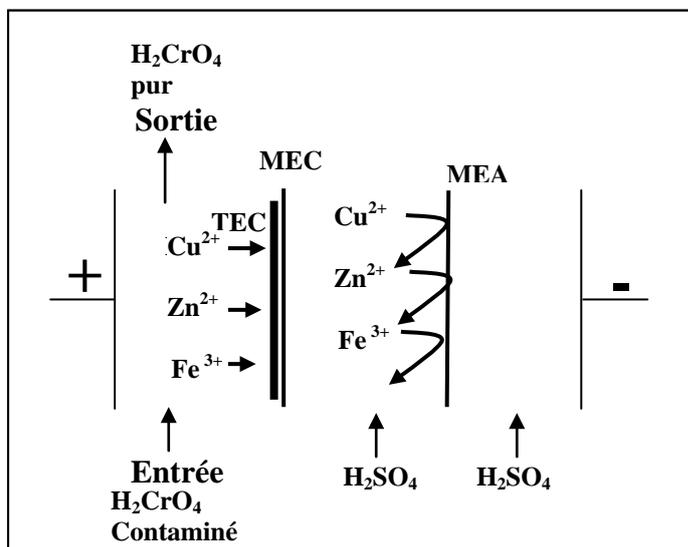


Figure 23 : Principe de l'épuration de l'acide chromique par électrodialyse associée à l'échange d'ions

IV.4 Mode opératoire

On distingue deux types de mesures :

IV.4.1 Mesure en circuit ouvert

- Avant toute mesure, les membranes échangeuses d'ions CMV et AMV sont équilibrées dans la solution H_2SO_4 à 0,05M. Dans le cas d'utilisation du textile échangeur d'ions TEC ce dernier est saturé par la solution à étudier.
- On remplit les deux compartiments d'électrodes cathodique et receveur avec la solution H_2SO_4 0,05M à l'aide d'une pompe péristaltique.
- On fait circuler en simple passage la solution d'acide chromique dans le compartiment alimentation (anodique dans le cas d'une configuration à trois compartiment et central dans le cas d'une configuration à cinq compartiments).
- A la sortie du compartiment d'alimentation, des prélèvements d'environ 4mL sont effectués toutes les 60 minutes.
- La durée de chaque expérience est d'environ sept heures.

IV.4.2 Mesure en circuit fermé

- Un volume de 500mL d'une solution d'acide chromique contaminé par des impuretés métalliques est introduit dans le compartiment d'alimentation.
- On met le système sous tension.
- Le volume considéré circule en permanence dans la cellule. La solution d'acide chromique est amenée automatiquement au compartiment d'alimentation à l'aide d'une pompe péristaltique.
- Pour chaque essai relatif aux conditions opératoires choisies, des prélèvements d'environ 5ml sont effectués toutes les 60 minutes depuis les réservoirs.
- Pour chaque prélèvement, on effectue une compensation de volume égal.
- La durée de chaque expérience est d'environ sept heures.

IV.5 Méthodes de dosages

IV.5.1 Spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A.)

Afin de suivre l'évolution des concentrations des impuretés métalliques et de l'acide chromique, des prélèvements sont effectués dans les différents compartiments et les concentrations sont analysées par absorption atomique (spectrophotomètre SHIMADZU A 6200). Le principe de cette méthode est basé sur la propriété d'absorption d'un quantum

d'énergie à une certaine longueur d'onde donnée par les atomes neutres en fonction de leur concentration dans la solution à analyser (Rodier, 1978)

IV.6 Expression des résultats

IV. 6.1 Nombre de moles

Les dosages ont permis de calculer le nombre de moles qui entrent n^E et qui sortent n^S . Les formules de calcul sont les suivantes :

Nombre de mole à l'entrée de compartiment d'alimentation :

$$n^E = C^E Q t \quad \dots\dots\dots(38)$$

Nombre de moles à la sortie :

$$n^S = C^S Q t \quad \dots\dots\dots(39)$$

Nombre de moles dans le receveur :

$$n^R = C^R V^R \quad \dots\dots\dots (40)$$

où :

C^E , C^S , C^R sont respectivement: concentrations à l'entrée et à la sortie du compartiment d'alimentation et dans le receveur.

V^R : volume de la solution dans le compartiment receveur.

IV. 6.2 Flux de transfert

Les flux de transferts des cations métalliques dans le compartiment receveur ont été calculés à l'aide de la formule suivante :

$$J^R = \frac{\Delta N^R}{\Delta t} \quad \dots\dots\dots(41)$$

ΔN^R : Variation du nombre de moles dans le compartiment (R) pendant la durée Δt .

IV. 6. 3 Rendement faradique et nombre de transport

On détermine le rendement faradique R^F en calculant le rapport entre le nombre d'équivalents des ions transférés et la quantité théorique des équivalents :

$$R^F = 100 \frac{Z_i J_i F}{I} \quad \dots\dots\dots (42)$$

z_i : Valence de l'ion i

F : Constante de Faraday (C eq^{-1})

J_i : Flux de l'ion (mol s^{-1})

I : Intensité de courant (A)

On note que le rapport $\frac{z_i J_i F}{I}$ est le nombre de transport

IV. 6. 4 Taux d'épuration :

Correspond au nombre de moles de cations extraits par rapport au nombre initial de cations. On l'exprime en pourcentage.

$$T^E = 100 \frac{C^i - C^f}{C^i} \dots\dots\dots(42)$$

C^i , C^f Concentrations initiale et finale de l'impureté métallique dans la solution à traiter.

IV. 6. 5 Facteurs de concentration :

Le facteur de concentration est défini comme le rapport de la concentration C_t^A dans le compartiment anodique à un instant donné sur la concentration initiale C_i^A de la même solution.

$$F^C = \frac{C_t^A}{C_i^A} \dots\dots\dots(43)$$

Le facteur de concentration des ions dans le compartiment receveur est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$F^C = \frac{C_t^R}{C_i^A} \dots\dots\dots(44)$$

Où

C_t^R : Concentration dans le compartiment receveur à un instant donné

C_i^A : Concentration initiale de la solution à traiter.

CONCLUSION GENERALE

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'épuration et la reconcentration de l'acide chromique contenant soit un seul cation métallique soit un mélange de cations. Dans cette partie on a montré qu'il est possible d'épurer partiellement une solution d'acide chromique contaminée par des impuretés métalliques par électrodialyse simple. Néanmoins les conditions opératoires ont une influence sur l'efficacité du procédé. Effectivement, on a remarqué que pour les fonctionnements en circuit ouvert et fermé, les flux de transfert des cations dans le receveur augmentent lorsque la densité de courant et le débit de circulation de la solution augmentent. L'augmentation de la densité de courant améliore également les taux d'épuration. On a remarqué que dans le cas d'épuration des solutions multicationiques à partir de la densité 30 mA cm^{-2} les flux n'augmentent plus. Pour les flux des cations Cu^{2+} et Fe^{3+} on a même constaté un léger recul. Cette diminution du flux s'explique par la formation d'un dépôt de couleur rouille sur la membrane CMV côté anodique qui ralentit fortement le transfert des cations. L'efficacité d'épuration baisse avec l'augmentation du débit. Cependant, la reconcentration de l'acide s'est avérée difficile à cause de la taille des chromates qui est relativement grande et de la fuite en proton à travers la membrane AMV.

L'étude présentée dans la deuxième partie, focalisée sur l'élimination des impuretés, a montré qu'en mode circuit fermé l'efficacité d'épuration est meilleure avec la configuration quatre compartiments qu'avec la configuration à trois compartiments. Par contre en circuit ouvert l'efficacité d'épuration obtenue avec la configuration à trois compartiments est meilleure que celle obtenue à quatre compartiments. L'introduction du textile dans le compartiment d'alimentation a permis d'améliorer les taux d'épuration de l'acide chromique. L'étude de l'influence de quelques paramètres sur les performances du procédé a montré que :

- l'augmentation de la densité de courant conduit à une augmentation des flux de transfert,
- l'augmentation du débit entraîne une diminution drastique du taux d'épuration,
- l'augmentation du pH améliore nettement l'épuration de la solution,
- l'augmentation de la concentration dans la solution d'alimentation favorise le transfert des cations dans le receveur mais atténue les taux d'épuration,
- l'augmentation de la concentration dans le receveur conduit à une diminution des taux d'épuration.

Cette étude nous permis de retenir comme valeurs optimales de densité de courant et de débit 20 mA cm^{-2} et $0,4 \text{ ml min}^{-1}$ respectivement et de nous mettre en garde sur la formation de

dépôt sur l'anode à partir d'une concentration $0,33 \cdot 10^{-2}$ en Fe^{3+} dans la solution d'alimentation et sur la membrane à partir d'une concentration 300 ppm dans le compartiment receveur.

Les résultats de cette partie d'étude montrent que l'utilisation du procédé hybride qui combine l'électrodialyse et l'échange améliore l'efficacité d'épuration par rapport à l'électrodialyse simple.

Dans la dernière partie, relative à l'étude de la formation du dépôt sur l'anode et la membrane, on a montré que le dépôt formé sur l'anode et la membrane est constitué essentiellement de fer. L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques a montré que :

- l'augmentation de la concentration des cations Fe^{3+} dans la solution accentue sa formation sur l'anode.
- une concentration dans le receveur supérieure à 300 ppm conduit à la formation du dépôt sur la membrane,
- l'élévation de la densité de courant favorise également la formation du dépôt sur l'anode,
- l'augmentation du débit atténue la formation du dépôt
- le prolongement de la durée de fonctionnement favorise la formation du dépôt.

L'application de deux passages simultanés de la solution à traiter a également permis d'augmenter le taux d'épuration de la solution. Dans notre cas on peut concevoir des cellules qui assurent un grand nombre de passage simultanés de la solution. Ces nouvelles cellules seront plus économiques en énergie et en temps que de traiter la solution plusieurs fois séparément. Les taux d'épuration peuvent également être améliorés par la recherche de d'autres membranes moins perméables aux protons.

I.1 DOSAGE DES METAUX

Le dosage des cations Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} a été réalisé par spectroscopie d'absorption atomique

Ce mode d'analyse repose sur une mesure sur des éléments à l'état d'atomes libres. L'échantillon porté à une température de plusieurs milliers de degrés après avoir été nébulisé. Le dispositif thermique est constitué par un bruleur dans lequel arrive le mélange gazeux, air-acétylène.

L'énergie du faisceau électromagnétique traversant la flamme est en partie absorbée par les atomes libres. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau électromagnétique transmis. L'absorbance mesurée dépend de la concentration de l'élément selon la loi de Beer-Lamber :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k \times l \times c \quad (45)$$

A : absorbance, I_0 : intensité de la radiation incidente, I : intensité de la radiation transmise, k : constante, l : longueur du chemin optique et c la concentration de l'élément considéré.

La longueur d'onde du faisceau est choisie en fonction de l'élément à doser (tableau 36). L'appareil est assisté par ordinateur facilitant les réglages de l'alignement de la lampe avec le système récepteur et les opérations d'étalonnages.

Tableau 37 : Conditions spectrales du dosage par absorption atomique des cations Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} et Cr(VI).

élément	Concentration (mg L ⁻¹)	λ (nm)
Cu^{+2}	1 – 16	324,8
Zn^{+2}	1 – 16	213,9
Fe^{+3}	1 – 16	248,3
Cr(VI)	5 - 40	357,9

Les figures suivantes représentent les courbes d'étalonnages correspondant aux éléments dosés

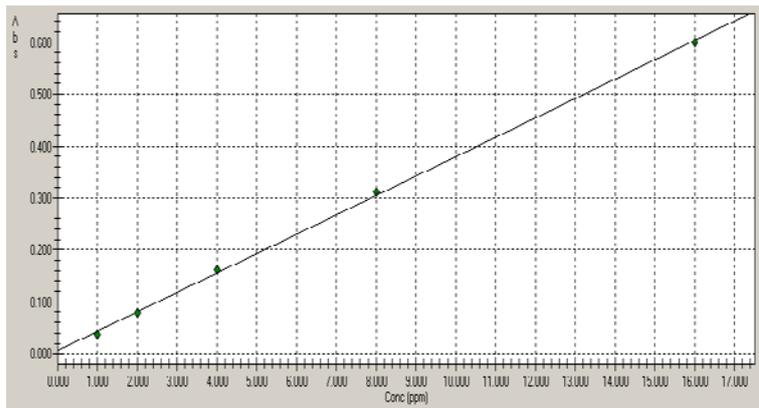


Figure 49 : Courbe d'étalonnage de cuivre

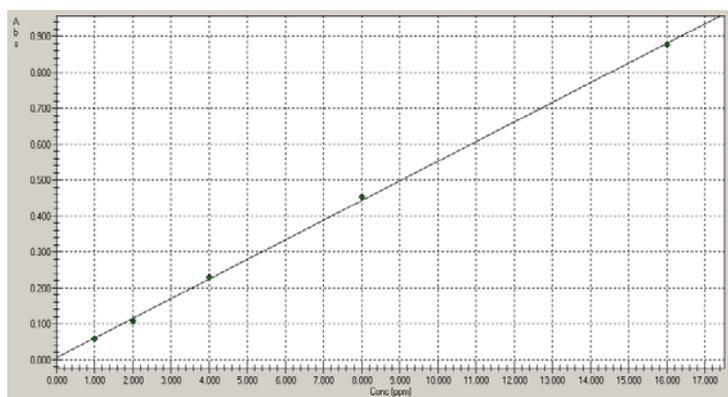


Figure 50 : Courbe d'étalonnage de Zinc

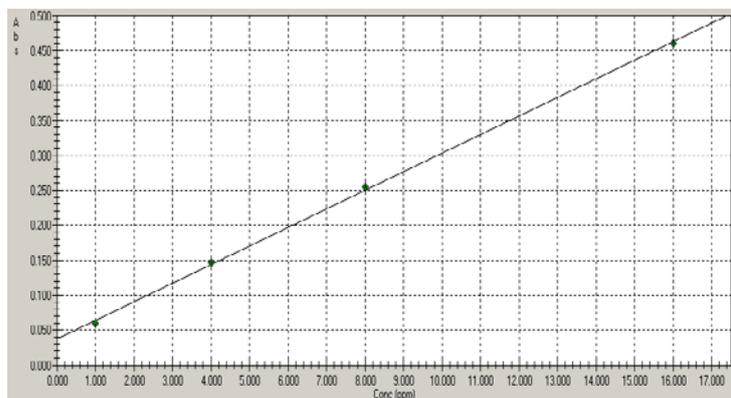


Figure 51 : Courbe d'étalonnage de Fer

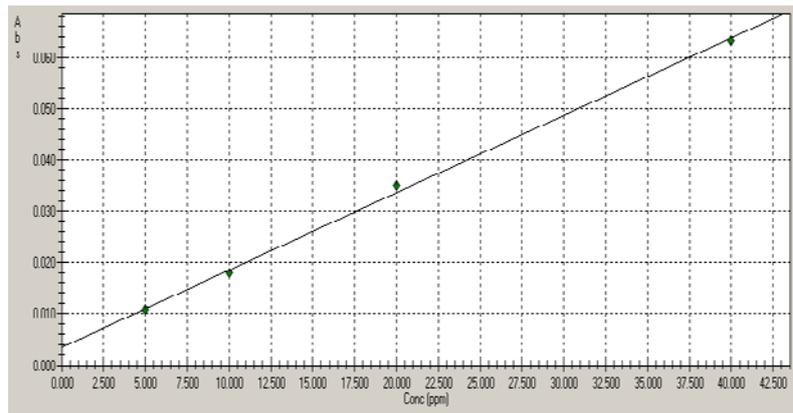


Figure 52 : Courbe d'étalonnage de Chrome

II.1 REGENERATION DES MEMBRANES

Au cours de l'électrodialyse, les membranes CMV retiennent les cations et la membrane AMV retiennent les anions ; et pour qu'on puisse utiliser cette membrane plusieurs fois, nous avons procédé à sa régénération par un nettoyage chimique.

Le nettoyage chimique consiste à plonger la membrane dans une solution de NaCl, solution de régénération proposée par Urano, (1986) et à la laisser en contact avec cette solution sous agitation pendant 24 heures. Nous avons effectué les régénérations des membranes (CMV et AMV) après leurs utilisations dans un procédé d'électrodialyse en utilisant une solution NaCl à 0,5 M.

L'efficacité de l'opération de nettoyage chimique est vérifiée, après chaque opération, de régénération par :

- La mesure de la résistance de la membrane dans une solution de NaCl.
- Analyse des ions métalliques désorbés dans les solutions régénérant.

Dans le tableau 38, nous présentons les valeurs de la résistance électrique des deux membranes (CMV et AMV) avant et après l'électrodialyse et après chaque opération de régénération. Les quantités retenues par les deux membranes sont données dans le tableau 39.

Tableau 38 : Mesure de la résistance électrique de la membrane CMV avant et après électrodialyse (Cellule à 4 compartiments, 7 h)

	Avant l'ED	Après l'ED	Après la 1 ^{ère} Régénération			
			1	2	3	4
membrane	$R_m (\Omega)$					
CMV	2,94	<1	3,17	2,76	/	/
AMVa	2,80	237,04	9,36	5,48	4,34	4,56

Tableau 39 : La quantité des ions métalliques retenus par la membrane CMV et du chromate au cours d'électrodialyse (ED à 4 compartiments $Q= 3,2 \text{ L h}^{-1}$ durée d'ED 7 h)

Étapes de régénération	CMV			AMV		
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Cr (VI) En presence de		
				Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺
1	3,622	2,201	3,56	5,68	3,48	4,82
2	0	1,974	0,01	1,84	2,28	2,51
3	/	0	0	1,66	1,46	1,95
total	6,622	4,17	3,57	9,18	5,76	9,28

L'analyse des résultats, montre que la membrane cationique est conductrice après son utilisation dans le procédé d'électrodialyse sa résistances est inférieure à celle mesurée à l'équilibre en absence du courant électrique (2,94). Ensuite nous remarquons que, d'une façon générale, la quantité retenue par la membrane CMV est éliminée complètement après la 2^{ème} régénération, tableau 39, cela est vérifié par la mesure de la résistance de cette membrane (CMV) après la 2^{ème} régénération. On peut conclure donc, que la membrane CMV retrouve ces propriétés initiales après deux opérations de régénération avec NaCl à 0,5 M.

En ce qui concerne la membrane AMV, les mesures de sa résistance après l'électrodialyse montre que la résistance est très élevé ($> 200 \Omega$). L'analyse des solutions régénérant (NaCl 0,5 M) montre que cette membrane ne retrouve pas ces propriétés initiales qu'après la 3^{ème} régénération (tableau 38), cela se traduit par la taille des ions chromates qui ont occupé les sites de la membrane AMV et par conséquent la membrane n s'est pas complètement débarrassée de ces ions.

III. 1 MESURE DE COURANT LIMITE

Pour la mesure de courant limite, la cellule utilisée est composée de trois compartiments identiques (E_A , A et E_C) (figure 53). Aux extrémités de la cellule, sont placées deux électrodes de travail pour l'injection de courant. La membrane cationique est insérée entre les compartiments E_A et A ; et la membrane anionique est introduite entre les deux compartiments A et E_C . Les compartiments E_A et A sont munis de deux électrodes de références en Ag/AgCl afin de mesurer le potentiel transmembranaire de la membrane CMV. Les deux extrémités de ces électrodes de références sont positionnées de part et d'autre de la membrane et d'une manière très proche afin d'accéder au potentiel transmembranaire E_{CMV} .

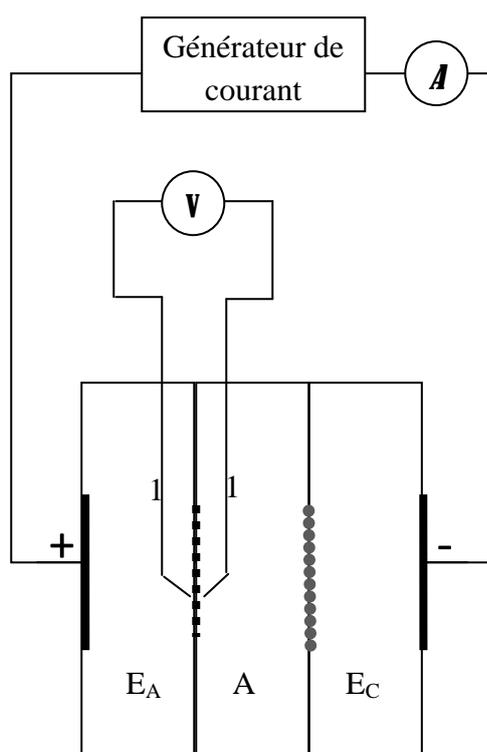


Figure 53 : Représentation schématique de la cellule de mesure du courant limite

- | | |
|------------------------------------|-----------------|
| 1 : Electrode de référence Ag/AgCl | V : Voltmètre |
| ••• : Membrane cationique | A : Ampèremètre |
| ●●● : Membrane anionique | - : Cathode |
| | + : Anode |

Le montage est élaboré de façon à fonctionner en mode potentiostatique. La courbe courant-potential transmembranaire est tracée point par point. A cet effet, on applique la tension à la cellule de mesure décrite. A l'aide des électrodes de références on suit les variations de potentiel (E_{CMV}). Ainsi à chaque valeur de E_{CMV} va correspondre une valeur de courant I enregistré sur un ampèremètre.

Les conditions opératoires pour le mesure de courant limite sont données dans le tableau 40

Tableau 40 : Conditions opératoires pour le mesure de courant limite

paramètres		conditions	
<u>Compartiment</u>		<u>Compositions</u>	<u>Volume (L)</u>
Anodique		$\text{CrO}_3 10^{-1}\text{M}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 10^{-4}\text{ M}$; $\text{Cu}^{2+}10^{-2}\text{M}$, $\text{Zn}^{2+}10^{-2}\text{M}$, $\text{Fe}^{3+}10^{-2}\text{M}$	0,5
Receveur		$\text{H}_2\text{SO}_4 5 10^{-2}\text{ M}$	0,5
Cathodique		$\text{H}_2\text{SO}_4 5 10^{-2}\text{ M}$	1
Q_{EA} (mL min^{-1})	0,4		
Q_R (mL min^{-1})	40		

ANNEXE IV

VI.1. Résultats de l'électrodialyse en circuit fermé d'une solution d'acide chromique contenant un seul cation métallique. Configuration à quatre compartiments

Les résultats qui nous ont permis de calculer les nombre de moles et les taux d'épuration, en fonction de la densité de courant, des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} dans les deux compartiments A et R sont regroupés dans les tableaux (41 - 46).

Tableau 41 : Variation de la concentration des ions Cu^{2+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment d'alimentation.

	i (mA cm ⁻²)			
Cu	30	20	10	2,5
t (min)	C (mg L ⁻¹)			
0	639,75	635,43	640,56	640,56
30	628,3682	624,1109	622,9126	633,2016
60	605,5044	612,8426	615,7312	626,5938
120	564,8126	576,0066	585,9683	610,417
180	526,1222	539,4736	564,33	596,2159
240	490,1692	506,3892	531,893	586,0826
300	448,7644	478,1872	504,5045	576,4982
360	431,7994	457,0721	476,7174	563,7961
420	414,8342	430,5595	457,4357	554,2041

Tableau 42 : Variation de la concentration des ions Cu^{2+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment receveur.

	i (mA cm ⁻²)			
Cu	30	20	10	2,5
t (min)	C (mg L ⁻¹)			
0	0	0	0	0
30	10,1618	10,26283	11,567	6,2584
60	31,84562	20,53113	17,78837	11,80618
120	71,39744	56,38715	46,63123	26,96304
180	108,9878	92,02007	67,36955	40,20406
240	144,0408	124,2445	98,92655	49,45736
300	184,4856	151,6465	125,4551	58,18178
360	200,6106	171,9816	152,3822	70,06391
420	216,7158	197,7343	170,8239	78,85587

Tableau 43 : Variation de la concentration des ions Zn^{2+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment d'alimentation.

	i (mA cm ⁻²)			
Zn	30	20	10	2,5
t (min)	C (mg L ⁻¹)			
0	653,8939	653,5057	653,5057	653,9022
30	640,5704	642,4023	648,7956	652,0434
60	616,1709	630,875	638,3029	647,062
120	570,1208	608,7209	613,7219	631,9687
180	545,0718	558,9666	585,6487	620,8375
240	530,5808	536,1466	559,6847	611,0167
300	522,0709	477,2734	532,0503	591,8063
360	446,2424	469,6962	496,2397	569,4541
420	437,3851	453,2807	478,2288	567,6721

Tableau 44 : Variation de la concentration des ions Zn^{2+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment receveur.

	i (mA cm ⁻²)			
Zn	30	20	10	2,5
t (min)	C (mg L ⁻¹)			
0	0	0	0	0
30	12,5096	9,903362	3,470128	0,45881
60	36,1491	20,29071	12,7428	4,080198
120	81,47924	41,32482	36,14382	17,87352
180	105,8282	89,99909	63,07694	27,72475
240	119,6592	111,7991	87,94101	36,32549
300	127,5491	169,7123	114,5154	54,33585
360	202,7576	176,3495	149,286	75,50805
420	211,0149	191,885	166,2769	76,17008

Tableau 45 : Variation de la concentration des ions Fe^{3+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment d'alimentation.

	i (mA cm ⁻²)			
Fe	30	20	10	2,5
t (min)	C (mg L ⁻¹)			
0	558,6798	558,5	557,681	557,681
30	549,0512		555,7846	556,5939
60	535,8033		550,4817	553,6202
120	528,6556		529,1564	545,6191
180	475,8163		517,7663	537,1804
240	466,8428		502,9565	523,1123
300	436,3871		484,0171	
360	421,3872		471,0831	503,5117
420	412,7265	431,7119	443,9648	501,1747

Tableau 46 : Variation de la concentration des ions Fe^{3+} avec le temps à différentes densités de courant dans le compartiment receveur.

	i (mA cm ⁻²)			
Fe	30	20	10	2,5
t (min)	C (mg L ⁻¹)			
0	0	0	0	0
30	8,728583	3,997854	0,99644	0,187068
60	21,11654	9,262171	5,279264	2,020843
120	27,46417	28,78872	25,64461	8,941945
180	79,54349	43,42433	36,13472	16,3606
240	87,81701	49,32945	50,08451	29,46872
300	117,6127	88,94098	68,22386	/
360	131,9926	99,45306	80,39792	47,28931
420	140,0733	122,5681	106,7562	48,80634

Les résultats qui nous ont permis de calculer les nombre de moles et les taux d'épuration, en fonction du débit, des ions métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} dans les deux compartiments d'alimentation et receveur sont données dans les tableaux (47-52).

Tableau 47 : Variation de la concentration des ions Cu^{2+} avec le temps à différents débits dans le compartiment d'alimentation.

Débit (L h^{-1})				
	5	3,2	1,8	0,9
t (min)	C (mg L^{-1})			
0	635,6	640,56	635,5	635,99
30	588,8107	622,9126	634,5	627,9467
60	565,7704	615,7312	626,2677	609,1735
120	543,5227	585,9683	609,6006	604,1518
180	514,308	564,33	586,0534	605,1228
240	497,7188	531,893	566,7111	593,8783
300	471,275	504,5045	549,5686	576,7371
360	450,7792	476,7174	530,7421	560,3867
420	430,0305	457,4357	513,1215	544,831
Ci-Cf	205,5695	183,1243	122,3785	91,15898
Te %	32,34259	28,58816	19,25705	14,3334

Tableau 48 : Variation de la concentration des ions Cu^{2+} avec le temps à différents débits dans le compartiment receveur.

Débit (L h^{-1})				
Cu	5	3,2	1,8	0,9
t (min)	C (mg L^{-1})			
0	0	0	0	0
30	9,925901	11,567	0	7,053296
60	25,15821	17,78837	7,292295	24,88653
120	56,24979	46,63123	23,05943	29,00816
180	90,19059	67,36955	45,74665	27,1772
240	122,1237	98,92655	64,26895	37,6017
300	154,5846	125,4551	80,61142	53,94293
360	175,7801	152,3822	98,6579	69,5133
420	198,054	170,8239	115,6785	84,46898

Tableau 49 : Variation de la concentration des ions Zn^{2+} avec le temps à différents débits dans le compartiment d'alimentation.

	Débit ($L h^{-1}$)			
	5	3,2	1,8	0,9
t (min)	C ($mg L^{-1}$)			
0	653,2975	653,5057	653,2975	653,1073
30	640,1343	648,7956	651,5212	651,2799
60	625,0554	638,3029	647,5683	647,6598
120	590,8926	613,7219	629,5628	636,5321
180	561,869	585,6487	613,1451	622,9201
240	527,781	559,6847	599,1599	610,4907
300	500,2686	532,0503	576,8106	599,3301
360	472,5846	496,2397	554,452	589,9842
420	452,5411	478,2288	535,9805	571,859

Tableau 50 : Variation de la concentration des ions Zn^{2+} avec le temps à différents débits dans le compartiment receveur.

	Débit ($L h^{-1}$)			
	5	3,2	1,8	0,9
t (min)	C ($mg L^{-1}$)			
0	0	0	0	0
30	11,96316	3,470128	0,5763	0,6274
60	25,88207	12,7428	3,369163	3,087474
120	58,94482	36,14382	20,27463	13,11521
180	86,88847	63,07694	35,61241	25,64724
240	119,9165	87,94101	48,5376	37,01656
300	146,3689	114,5154	69,82684	47,11721
360	173,0528	149,286	91,18545	55,4631
420	192,1564	166,2769	108,7169	72,64836

Tableau 51 : Variation de la concentration des ions Fe^{3+} avec le temps à différents débits dans le compartiment d'alimentation.

t (min)	Débit (L h^{-1})			
	5	3,2	1,8	0,9
	C (mg L^{-1})			
0	558,5	557,681	558,6	558,6
30	542,5353	555,7846	556,6201	557,8167
60	539,1988	550,4817	548,5618	554,7516
120	520,4912	529,1564	542,1669	547,1601
180	496,6404	517,7663	528,3143	543,9856
240	471,5397	502,9565	509,3473	536,3265
300	447,4426	484,0171	495,2015	526,7437
360	430,545	471,0831	478,9379	510,1226
420	407,6049	443,9648	464,1891	500,7848

Tableau 52: Variation de la concentration des ions Fe^{3+} avec le temps à différents débits dans le compartiment receveur.

t (min)	Débit (L h^{-1})			
	5	3,2	1,8	0,9
	C (mg L^{-1})			
0	0	0	0	0
30	15,0647	0,99644	1,0799	-0,2167
60	17,38125	5,279264	8,118199	1,8284
120	35,12881	25,64461	13,55307	8,459884
180	58,07957	36,13472	26,50572	10,73442
240	82,3203	50,08451	44,61271	17,5335
300	105,6174	68,22386	57,95849	26,31627
360	121,755	80,39792	73,46215	42,17742
420	143,9351	106,7562	87,45087	50,75516

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdo M. et Sedahmed G.H., 1998, Removal hexavalent chromium from waste water Energy Convers. Mgmt. Vol. 89, pp.943-951.
- Abdul J., 2006, The regeneration and recycle of chromium etching solutions using concentrator cell membrane thechnology, Chemosphere, Vol. 62, pp. 841-846.
- Ahmed M.I., Holsen T.M., Selman J.R.. 2001, Electrochemical chromic acid regeneration process with fuel-cell electrode assistance. Part I: Removal of contaminants, Journal of applied electrochemistry, Vol. 31, pp.1381-1387.
- Ahmed M.I., Chang H.T., Selman J.R. et Holsen M., 2002, Electrochemical chromic acid regeneration process: fitting of membrane transport properties, Journal of Membrane Science, Vol. 197, pp.63-74.
- Ajmal M., Khan Rao R.A., Siddiqui B.A., 1996, Studies on removal and recovry of Cr(VI) from electroplating wastes, Wat.Res., Vol. 30, pp. 1478-1482.
- Attiez A. W., 1970, Nouveau procédé de greffége en vue de la fabrication de tissu greffés et membranes échangeuses d'ions, Brevets Français N° 702410.
- Barron J., Berber-Mendoza M.S., 2008, Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 330, pp. 35–4.
- Basta K., Aliane, A., Lounis, A., Sandeaux, R., Sandeaux J. et Gavach, C., 1998 ,Electroextraction of Pb^{2+} ions from diluted solutions by a process combining ion exchange textiles and membranes, Desalination, Vol. 120, 175-184.
- Ben Chehida Elleuch M., Ben Amor M., Pourcelly G., 2006, Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles, Separation and Purification Technology, Vol. 5, 285–290.
- Ben Frarès .N, Taha S., 2005, Dorange G., influence of the operating conditions on the elimination of the zinc by nanofiltration, Dessalination, Vol. 153, pp. 245-253.
- Brun J.P., 1989, Procédés de séparation par membranes, Ed Masson, Paris.
- Benaben P., 1997, Chromage, Techniques de l'ingénieur, MD3. 1615, pp.1-31.
- Bhowal A. et al, Studies on transport mechanism of Cr (VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes, J. Membr. Sci., 188 (2001), pp. 1-8.
- Cavaco S. A., Fernandes S., Quina M. M., Ferreira L. M., 2007, Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins, Journal of Hazardous Materials Vol. 144, pp.634–638.

- Chen S-S, Li C-W, Hsu H-D, Lee P-C, Chang Y-M, Yang C-H, 2009, Concentration and purification of chromate from electroplating waste water by tow stage electro dialysis process, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, pp. 1075-1080.
- Chatelin R., Gavet L., and Wattiez D., 1987, Le textile sort ses greffes, *Sciences et Avenir*, pp. 73-76.
- Combes J. F. , 1980, Applications des celluloses greffées à l'épuration des eaux: traitement des effluents de galvanoplastie, these de 3ime cycle, université de Montpellier II.
- Costa, R., 1952, Régénération des solutions d'acide chromique par échange de cations, *Indus and ENg*.
- Dalla Costa R. F., Rodrigues M. A. S., and Ferreira J. Z., 1998, Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media, *Separation Science and Technology*, Vol. 33, pp.540-547.
- Dalla Costa R. F., Klein C. W., Bernardes A. M. and Ferreira J. Z., 2002, Evaluation of the Electro dialysis Process for the Treatment of Metal Finishing Wastewater, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 13, 540-547.
- Dejean E., Laktionov E., Sandeaux J., Sandeaux R., Pourcelly G., Gavach C., 1997, Electrodeionization with ion-exchange textile for the production of high resistivity water: Influence of the nature of the textile, *Desalination*, 114, pp.165-173.
- Delimi R., Colmatage d'une membrane échangeuse d'anions par des ions organiques aromatiques. Etude des propriétés a l'équilibre et sous courant électrique, Thèse de doctorat de l'université de MontpellierII, 1995.
- Deltombe, E. Zoubov N. et Pourbaix M., 1963, Atlas d'équilibre électrochimiques, Editions Gauthier-Viallars, Paris, pp.258.
- Donnan F. G., 1911The theory of membrane equilibrium in presence of a ono-dialyzable electrolyte, *Z. Electrochem.*, Vol. 17 , 572.
- Ezzahar, S., Cherif, A-T., Sandeaux, J., Sandeaux, R. & Gavach, C., 1996, Continuous electropermutation with ion exchange textiles, *Desalination*, Vol. 104, 227-233.
- Francke L., 1996, Préparation et caractérisation d'hydroxy- et d'oxyhydroxyfluorures d'aluminium, de fer ou de chrome. corrélation entre la composition/structure, la stabilité thermique et les propriétés acides., Thèse de doctorat de l'université bordeaux I.
- Frenzel I., Holdik H., Stamatialis D.F., Pourcelly G., 2005a, Chromic acid recovery by electro-electro dialysis. I. Evaluation of anion exchange membrane, *J. Membr. Sci.*, Vol. 261, pp. 49 - 57.

- Frenzel I., Holdik H., Stamatialis D.F., Pourcelly G., Wessling M., 2005b, Chromic acid recovery by electro-electrodialysis: II. Pilot scale process, development and optimization" Sep. Purif. Technol., Vol. 47, pp. 27-35.
- Gode, F., Pehlivan, E., Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. Journal of Hazardous Materials. B 119, (2005), pp.175-182.
- Grange D. et Vittonato J., 1995, Système de purification et de recyclage des bains pour le chromage ou l'anodisation.
- Grebenyuk, V.D., Linkov, N.A. & Linkov, V.M. 1998, Removal of Ni and Cu ions from aqueous solutions by means of a hybrid electrosorption/electrodialysis process, Water SA, Vol. 24 , pp.123-127.
- Grebenyuk V.D., Sorokin G.V., Verbich S.V., Zhiginas,L.H., Linkov V.M., Linkov N.A. et Smit J.J.. 1996, Combined sorption technology of heavy metal regeneration from electroplating rinse water, Water SA, Vol. 22, 381-384.
- Hafiane A., Lemordant D., Dhabbi M., 2000, Removal of hexavalent chromium by nanofiltration, Desalination Vol. 130 , pp.305-312
- Hellferich F., 1962, Ion Exchange, McGraw-Hill, New York.
- Hepworth M.T., Beckstead, L.W., 1989, Chromium recovery from electroplating. Plating and surface finishing, Vol. 76, pp.50-52.
- Henry K. S. T., 1999, Chromic Acid Removal by Anion Exchange, The Canadian Journal Of Chemical Engineering, Vol. 7, p.143.
- Huang K-L, Holsen T.M., Selaman J.R., 2002, Impurity portioning in Nafion and ceramic separators used for purification of spent chromium plating solutions, Vol. 210, pp. 137-145.
- Huang K-L, Holsen T.M., Selaman J.R., 2003, Impurity diffusion through Nafion and ceramic separators used for purification of spent chromium plating solutions, Vol. 221, pp. 135-146.
- Jeanmonod C., Wiau J. P., 1993, Electrolyseurs à membrane et à diaphragme, Galvano-Organ, N°636, pp.541-547.
- Jegadeean G., Mondal, K., Lalvani, S. B. 2004, Iron removal and simultaneous regeneration of hexavalent chromium in spent plating solutions, Electrochemical society.
- Khan J. , Tripathi B. P., Saxena A., Shahi V. K., 2007, Electrochemical membrane reactor: In situ separation and recovery of chromic acid and metal ions, Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 6719 - 6727.
- Khezami L., Capart R., 2005, Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials.

- Korzenoski C., Rodrigues M. A. S., Bresciani L., Bernardes A.M, Ferreira J.Z., 2008, Purification of spent chromium bath by electrolysis membrane, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, pp. 960-967.
- Kourda, N., 2000, Electropermutation sur textiles échangeurs de cations. Thèse de Doctorat, Montpellier.
- Krol J. J., 1997, Monopolar and bipolar ion exchange membranes: Mass transport limitations, The Netherlands.
- Lalvani, S.B., Wiltowski, T., Hubner, A., Weston, A., Mandich, N., 1998, Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selectivite and novelcarbon adsorbent, *Carbon*, Vol.36 , pp.1219-1226.
- Lauwerys R., 2002, Toxicologie et intoxications professionnelles. Ed. Masson.
- Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Diaz-Flores P.E., Guerrero-Coronado R.M, Mendoza-Barron J., Berber-Mendoza M.S., 2008, Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol.330, pp. 35–4.
- Marder L. , Bernardes M. A., and Ferreira J. Z., 2004, Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system, *Separation and Purification Technology*, Vol. 37, pp. 247-255
- Martins A. et Carpeni G., 1963, *J. Chim. Phy.*, Vol 60, pp.534.
- Moebuis A., 1995, Maintenance of chromium electrolytes by membrane electrolysis, CRITT-ADTS.
- Mohammadi T., Moheb A., Sadrzadeh M. et Razmi A., 2005, Modeling of metal ion removal from wastewater by electro dialysis, *Separation and Purification Technology*.73-82
- Morisset, P., 1961, Chromage dur et décoratif.
- Nataraj S. K., Hosamani K. M., Aminabhavi T.M., 2007, Potentiel application of an electro dialysis pilot plant containing ion exchange membrane in chromium removal, *Desalination*, Vol. 217, pp.181-190.
- Ouejhani A. Dachraoui M. Lalleve G. Fauvarque J.F., 2003, Hexavalent chromium recovery by liquid-liquid extraction with Tributylphosphate from acidic chloride media. *Analytical sciences*, Vol.19, pp.1499-1504.
- Patrick K. G., Snyder D.. 1983, Combing electrolysis and dialysis for regeneration of chromic acid etching solution, *journal of membrane science*, Vol. 13, pp.327-336.
- Paumelle P., 1995, CETIM-Informations, N°146.

- Persin F. and Molenat J., 2002, Recycling Sulfochromic Solutions after a Surface Treatment, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 38, pp. 930–932.
- Pison P., 1983, Régénération électrolytique des bains sulfochromiques. *Galvano-Organotraitement de surface*, N°538, pp. 839-840.
- Qdais H. A., Moussa, H., 2004, Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes : a comparative study, *Desalination*, Vol. 164, pp.105-110.
- Raetzo P., 2002, Recyclage des oxydes de chrome hexavalent contenus dans les boues galvaniques, *Chimia* Vol. 56, 239–241.
- Roualdes S., Kourda N., Durand J. et Pourcelly G., 2002, Plasma-grafted PVDF polymers as anion exchange membranes for electrotransport of Cr(VI), *Desalination*, Vol.146, pp.273-278.
- Sánchez E., Mestrea S., Pérez-Herranz V., Reyes H., Añó E., 2006, Membrane electrochemical reactor for continuous regeneration of spent chromium plating baths, *Desalination*, Vol. 200, pp.668–670
- Santarosa V.E. Peretti, F. Caldart, V. Zoppas, J. Zeni M., 2002 Study of ion-selective membrane from electrodialysis removal of industrial effluent metalsII: Zn and Ni. *Desalination*, Vol. 149, 389-391.
- Sarin V., Pant, K.K., 2005, Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*.
- Sarmaitis R. Dikinis V., Rezaite V., 1996, Equilibrium in solutions of chromic acid,, *Equilibrium in solutions of chromic acid, Plat. Surf. Finish.* Vol.83, pp. 53-57.
- Sarre M.J. Mazet M., 1988, Elimination de l'ion chrome hexavalent dans l'eau, *Rev. Sci. Eau*, N°1-2. pp.55-71.
- Sengupta A., Clifford, D. et Subramonia, S., 1986, Chromate ions exchange process at alkaline pH, *Wat.Res.*, Vol. 20, pp.1177-1184.
- Sengupta A.K. et al, 1988, More on mechanism and some important properties of chromate ion exchange, *J. Environ. Eng.*, Vol.114, pp.137-153.
- Showa , 1992, Récupération du chrome et dépollution des bains de chrome, *Galvano-Organotraitement de surface*, N° 631, pp : 1071-1074.
- Smara A., Delimi R., Chainet E., Sandeaux J., 2007, Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process, *Separation and Purification Technology*, Vol. 57, pp. 103–110.
- Song J-H, Yeon K-H, Moon S-H, 2007, Effect of current density on ionic transport and water dissociation, *Journal of Membrane Science*, Vol. 291, pp.165–171.

phenomena in a continuous electrodeionization (CEDI)

Spoor P. B., 2002, Removal of nickel ions from galvanic wastewater streams using a hybrid ion exchange - electro dialysis system, Technische Universiteit Eindhoven.

Spoor, P.B., Ter Veen W.R. & Janssen, L.J.J. (2001). Electrodeionisation 2: The migration of nickel ions absorbed in a flexible ion-exchange resin, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 31, pp.1071-1077.

Taky M., Pourcelly G., Gavach C., Elmidaoui A., 1996, Chronopotentiometric response of a cation exchange membrane in contact with chromium(III) solutions, *Desalination*, Vol. 105, pp.219-228.

Sugo T., Fujiwara K., Sekiguchi H., 1994, Purification of very slightly contaminated air water a clean room, European patent 0596441A2.

Urano R., 1986, Increase in electric resistance of anion exchange membranes by fouling with naphthalenemonosulfofonate, *Desalination*, Vol 58, pp.177-186.

Vallejo M. E., Persin F., Innocent C., Sistas P., Pourcelly G., 2000, Electrotransport of Cr(VI) through an anion exchange membrane", *Separation and Purification Technology* , Vol. 21, pp 61–69.

Vasilyuk S.L., Maltseva T.V. et Belyakov, V.N., 2004, Influence of water hardness on removal of copper ions by ion-exchange-assisted electro dialysis, *Desalination*, Vol. 162, pp. 249-254.

Vittonato J. et Legube, T. 1996, La récupération des métaux par électrolyse simple et compartimentée, *Galvano-Organo*, N° 666, pp.425-427.

Weiner R., 1975, *Epuration des eaux résiduaires dans la transformation*, Edition Eyrolles.

Weng C-H ., Sharma Y.C., Chu S-H., 2008, Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 155, pp. 65–75

Yeon K. H., Song J. H. et Moon S. H., 2004, A study on stack configuration of continuous electrodeionization for removal of heavy metal ions from the primary coolant of a nuclear power plant. *Water Research*, Vol. 38, pp.1911-1921.

Yuhua W., Ye L., Yuehua H., 2008, Adsorption mechanisms of Cr(VI) on the modified bauxite tailings, *Minerals Engineering*, Vol. 21, pp. 913–917