



## Piégeage du CrVI par les boues d'hydroxydes polymétalliques

Loïc Perrin, Jacques Bourgois, Valérie Laforest

### ► To cite this version:

Loïc Perrin, Jacques Bourgois, Valérie Laforest. Piégeage du CrVI par les boues d'hydroxydes polymétalliques. Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, Mar 2010, Alexandrie, Égypte. pp.311-317, 2010. <emse-00477117>

**HAL Id: emse-00477117**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00477117>**

Submitted on 19 Oct 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Piégeage du Cr<sup>VI</sup> par les boues d'hydroxydes polymétalliques

PERRIN Loïc, BOURGOIS Jacques et LAFOREST Valérie

Centre SITE –ENSM-SE, 158, cours Fauriel 42023 SAINT-ETIENNE Cédex 2 France

### Résumé

Le secteur du traitement de surfaces produit un tonnage important de boues d'hydroxydes métalliques (200 ktonnes/an) lors de la dépollution par précipitation de ses eaux usées chargés en métaux lourds. Généralement les boues polymétalliques (sans espèces majoritaires) sont très peu valorisées du fait de leur versatilité importante en teneur métallique et sont donc généralement envoyées en centre de stockage des déchets ultimes pour déchets dangereux. Notre étude concerne la valorisation de ces boues comme adsorbant afin de fixer des espèces polluantes contenues dans les effluents industriels. Le polluant choisi pour cette étude préliminaire est le Cr<sup>VI</sup>. Différents paramètres expérimentaux (nature chimique de la boue, rapport solide / liquide, concentration du polluant, granulométrie,...) ont été étudiés ainsi que deux méthodes de sorption (en batch agité et en batch percolant). Il a été montré que les boues d'hydroxydes polymétalliques ont de grandes capacités d'adsorption (jusqu'à 95 % d'élimination du Cr<sup>VI</sup> après 20 minutes de mise en contact) selon les conditions expérimentales. De plus, il s'est avéré que les capacités de lixiviation peuvent être importante (jusqu'à 50 % du Cr<sup>VI</sup> adsorbé est relargué) selon les paramètres testés. Les propriétés de sorption ont été comparées à celles des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), pouvant être considérés comme une boue synthétique parfaite. Bien que les capacités d'adsorption soient similaires (95 % d'élimination du Cr<sup>VI</sup> initial), les capacités de lixiviation avec les HDL sont d'au maximum 10 %.

La similarité des résultats d'adsorption obtenus sur les boues d'hydroxydes métalliques et sur les hydroxydes doubles lamellaires peut nous laisser penser qu'il existe au sein de ces boues, des phases HDL malgré l'absence d'identification de ces phases par diffraction des rayons X.

Mots clés : boue d'hydroxydes métalliques, sorption, Cr<sup>VI</sup>, Hydroxyde Double Lamellaire, traitement de surfaces

### Introduction

Le traitement de surface est constamment présent dans notre vie quotidienne (figure 1). De l'automobile à l'aéronautique, en passant par des objets de la vie courante (meublier, montre, bijoux fantaisie,...), une grande majorité des biens manufacturés en métal ont été traités. Le traitement de surface consiste à conférer à des pièces métalliques ou composites de nouvelles caractéristiques permettant de les protéger en modifiant certaines de leurs propriétés physiques ou de les décorer.

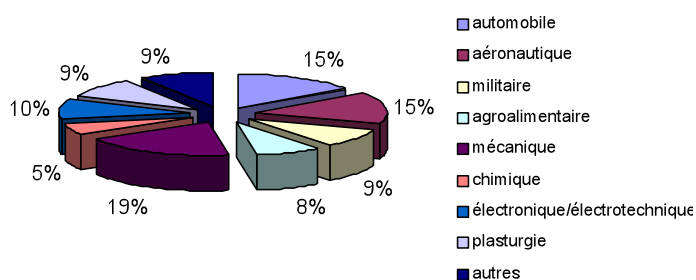


Figure 10 : Secteurs industriels principalement concernés par le traitement de surface [SATS, 2004]

Cette étude s'intéresse plus particulièrement aux **traitements par voie aqueuse** (revêtements électrolytiques et chimiques, galvanisation et anodisation) qui constitue 42% de l'activité du traitement de surface en France répartis entre la région Rhône-Alpes et la région Ile de France.

Les ateliers de traitement de surface par voie aqueuse sont constitués d'une succession de cuves réparties :

- en bain de rinçage (rinçage statique, courant, cascade,...),
- en bains de traitement (dégraissage, décapage,...),
- et en bains de dépôt métallique (zingage, nickelage, chromage,...).

Les pièces à traiter circulent d'un bain à l'autre afin de subir le traitement désiré. Les effluents aqueux générés par ces bains sont ensuite envoyés en station d'épuration physico-chimique (STEP) afin d'être détoxifier. Les effluents en sortie de station doivent être conformes à la réglementation en vigueur avant d'être rejetés dans le milieu naturel. La Figure 2 schématise une installation de traitement de surface du début à la fin de l'opération [Laforest, 1999].

Ce secteur représente une des plus grandes sources de pollution aqueuse industrielle toutes industries confondues. La dépollution des effluents toxiques engendre un autre type de pollution : les **boues d'hydroxydes polymétalliques**. De ce fait, le traitement de surface est assujéti à une réglementation de plus en plus contraignante afin de préserver au mieux l'environnement. Il est à noter qu'en France, 180 000 tonnes de boues d'hydroxydes sont produites chaque année et sont principalement mises en centre de stockage [Ademe, 2008].

Le but de ce travail de recherche est d'ouvrir une nouvelle voie de valorisation des boues d'hydroxydes métalliques en tant qu'adsorbant de pollution. Le polluant choisi pour cette étude est le  $Cr^{VI}$ .

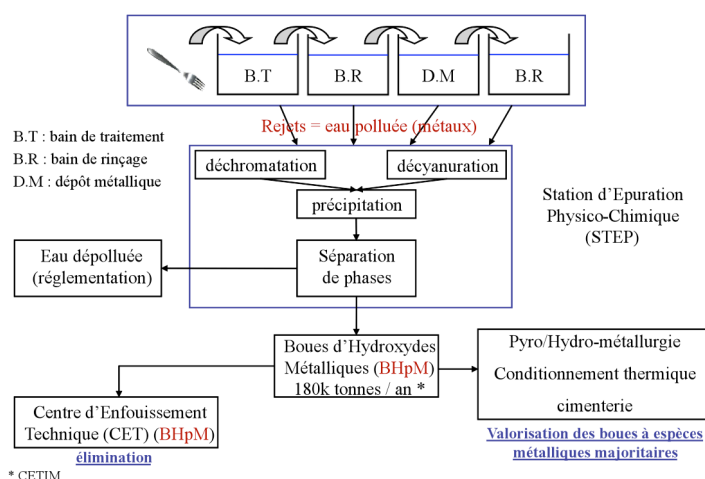


Figure 2 : Schéma d'une installation de traitement de surface

## Résultats expérimentaux et discussion

### 1-Matériels et méthodes

Une masse de boue d'hydroxyde métallique est placée dans un bécher, un volume donné de solution de bichromate de potassium (pour l'adsorption) ou d'eau déminéralisée (pour la lixiviation) est ajoutée. Le bécher est mis sur une table d'agitation magnétique durant une durée donnée. Le chrome résiduel est suivi par dosage à l'ICP.

### 2-Cinétique d'adsorption

Une masse de boue (boues S : boue prise en sortie de filtre presse – 35% de MS et V1 : boue traitée thermiquement à 1000°C) de 1250 mg (broyée sans être tamisée) est mise en suspension dans un bécher contenant un volume «V» (25 mL) d'une solution de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) à 40 mg.L<sup>-1</sup>. Le système est fermé et placé sous agitation magnétique (600 tr.min<sup>-1</sup>) à température ambiante pendant une durée comprise entre 0 et 180 min. Le solide est ensuite séparé de la phase liquide par filtration sous vide. Finalement, la fraction liquide est analysée par ICP. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 3.

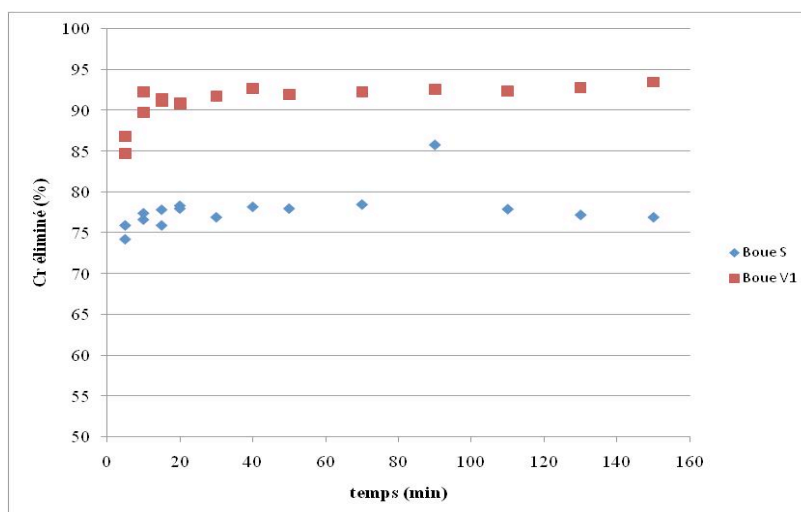


Figure 3 : Cinétique pour une masse de 1250 mg de la boue S et V1 pour  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Ces résultats montrent que la nature de la boue n'a pas d'influence significative sur la cinétique de sorption. Le rendement maximum de sorption est obtenu après 20 minutes de contact. Pour la boue V1, le rendement moyen de sorption est de 90% alors que pour la boue S, il atteint environ 80%.

Selon le même protocole expérimental, l'effet de la masse sur la cinétique d'adsorption est étudié. Une masse de boue V1 variant de 50 mg à 1500 mg est mise en présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  de concentration  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ . La figure 4 présente les résultats obtenus.

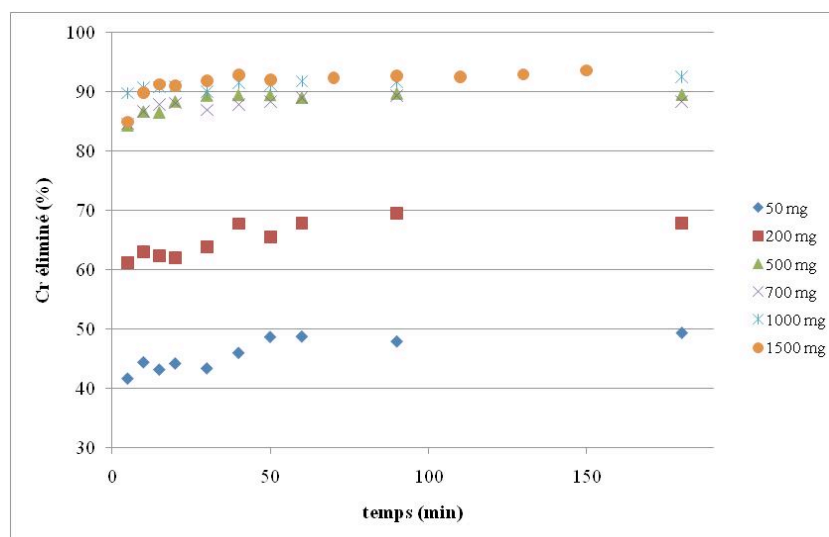


Figure 4 : Cinétiques de la boue V1 pour différentes masses pour  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^-] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$

La figure 4 montre que le taux d'abattement varie de 40 % à 90 % pour des masses allant respectivement de 50 mg à 1500 mg, ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption. La masse de boue a donc une grande influence sur le rendement de sorption mais pas sur sa cinétique. En effet, le taux d'élimination maximum est obtenu dans les 20 premières minutes et il reste pratiquement stable sur une durée de 180 minutes.

Nous avons également montré que la concentration initiale de la solution chromique n'influencait pas la cinétique d'adsorption.

### 3-Taux d'adsorption

Nous avons montré que la granulométrie avait une influence notable sur le taux d'adsorption (figure 5). En effet, le tamisage a un effet positif sur l'abattement du chrome hexavalent en solution (augmentation de la surface de contact liquide/solide). Cependant, cet effet a une limite car un

tamissage trop important ne conduit pas à plus d'adsorption du fait de la redissolution de la boue en milieu acide.

La température ne joue aucun rôle sur le taux de sorption du chrome hexavalent par les boues d'hydroxyde métallique.

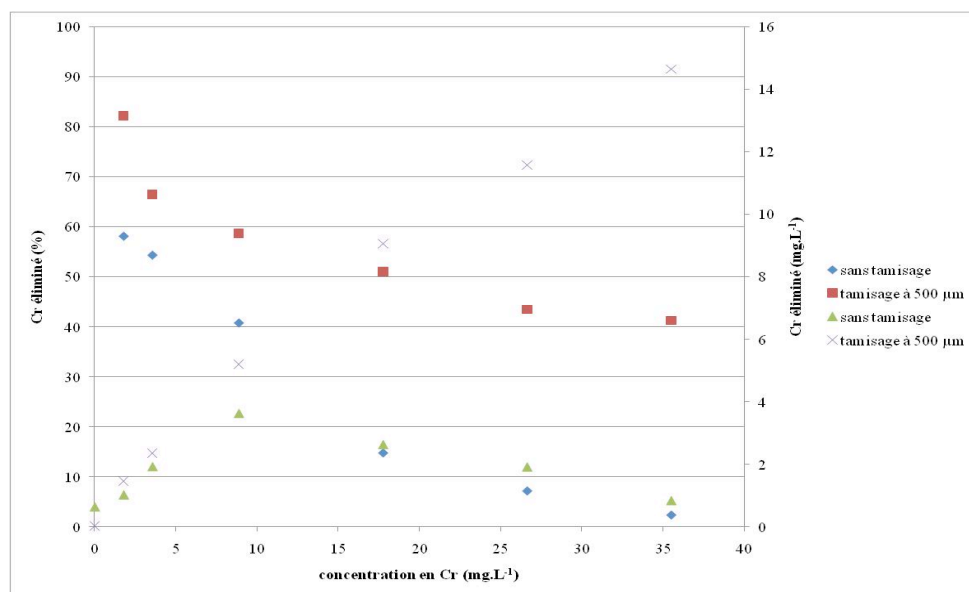


Figure 5 : Influence du tamissage sur le taux d'abattement en fonction de la concentration en Cr pour 50 mg de boue V1

#### 4-Lixiviation

La série d'expérience suivante a été réalisée afin de déterminer la capacité de différentes masses de boue S (50 à 5000mg) à relarguer le Cr<sup>VI</sup> piégé dans 25 mL d'eau déminéralisée. Les résultats sont les suivants en termes de % d'adsorption ou de lixiviation du chrome adsorbé (figure 6).

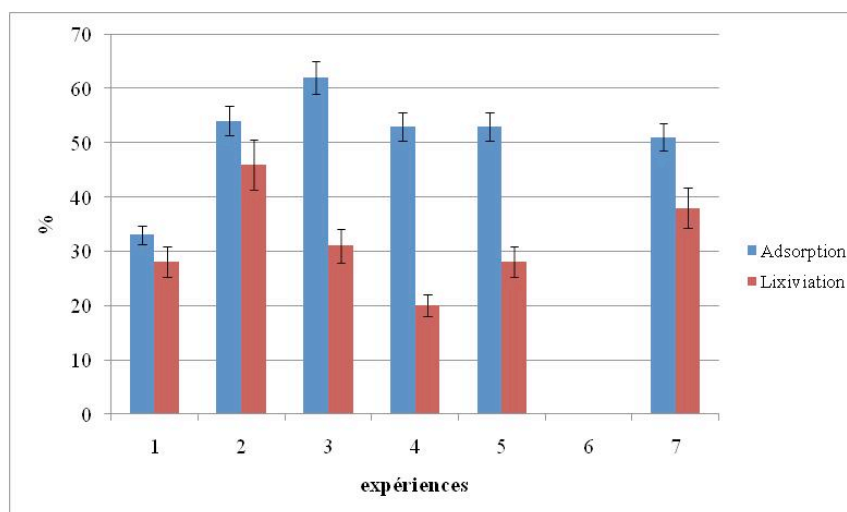


Figure 6 : Taux d'adsorption et de lixiviation pour [Cr<sup>VI</sup>] = 15 mg.L<sup>-1</sup>

Il est possible de remarquer que le taux de lixiviation n'atteint jamais 100%, il est fonction de l'état de la boue (broyée ou non) et de la vitesse d'agitation. Plus la granulométrie est fine et plus la surface de contact liquide/solide est importante, augmentant de ce fait le taux de lixiviation. De même, plus la vitesse d'agitation est importante, plus il semble que le liquide lixiviant pénètre dans la boue et extrait le chrome VI piégé.

Les boues d'hydroxyde métallique apparaissent donc un bon matériau pour piéger le chrome hexavalent en solution. Il conviendra cependant de prendre soin des conditions de stockage pour ne pas favoriser la remise en solution du chrome hexavalent piégé.

#### 4-Les hydroxydes double lamellaire

Le mode de précipitation des boues d'hydroxyde métallique (pH constant) peuvent laisser penser à la formation d'hydroxyde double lamellaire (figure 7).

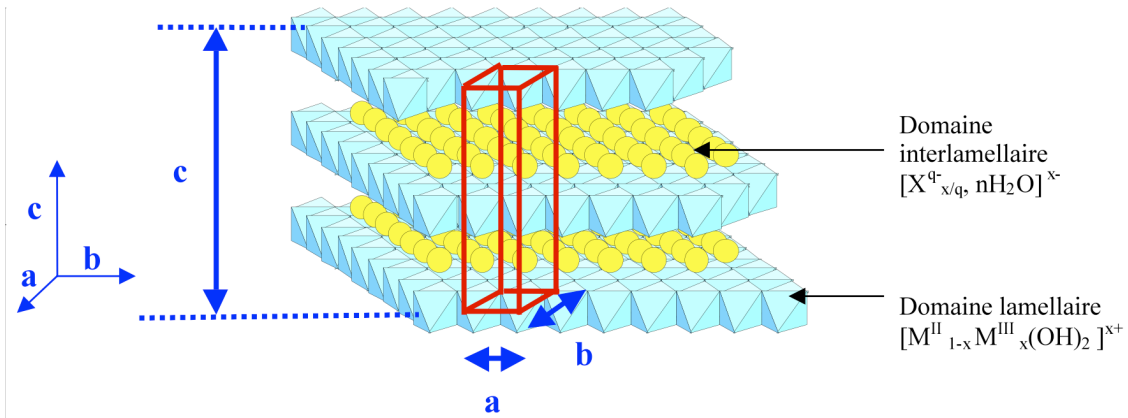
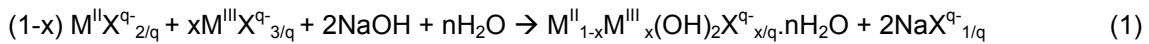


Figure 7 : Structure générale d'un HDL

Avec *a* : distance Métal-Métal, *b* : distance Métal-Oxygène, *c* : 3 fois la distance inter feuillet

Nous avons donc synthétisé ce type de matériaux selon l'équation suivante [Rives, 2001 - Inacio, 2002] :



en utilisant comme métal le zinc, le nickel et l'aluminium trivalent en minimisant le nombre de synthèse par l'utilisation d'un plan d'expériences. L'espace inter feuillet est occupé par un anion [Forano, 2006 - Rives 2001]. La littérature montre que les HDL peuvent adsorbés différents ions métalliques [Lehmann, 1999 - Lazaridis, 2003 -Peres, 2006].

Des essais d'adsorption et de lixiviation ont ensuite été menés (par exemple figure 8 pour l'adsorption et 9 pour la lixiviation : HDL du type  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$ ).

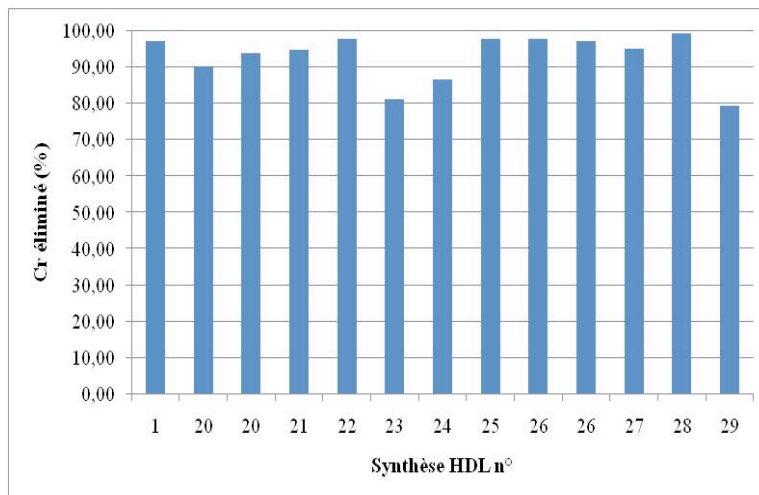


Figure 8 : Taux d'adsorption

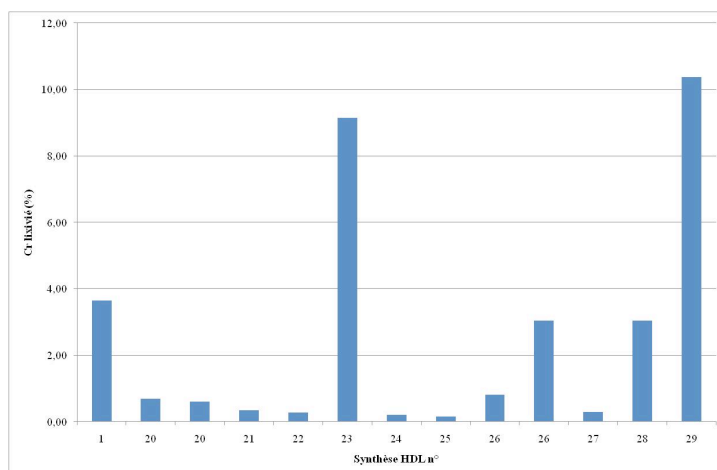


Figure 9 : taux de lixiviation

Nous pouvons constater que les HDL piège pratiquement à 100% le chromeVI alors qu'il ne le relargue pratiquement pas.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence avec certitude, par analyse de diffraction X, la présence d'HDL dans les boues d'hydroxyde métallique de structure très amorphe. Cependant, boues industrielles et HDL sont préparées selon des modes opératoires très voisins, ils adsorbent le chromeVI et ce selon le même mécanisme de chimisorption (résultats non présentés ici) : ce qui nous laisse à penser qu'il est très vraisemblable qu'il existe des phases HDL dans les boues industrielles responsable de leur propriétés de sorption.

## Conclusion

Nous avons pu montrer que les boues industrielles testées peuvent, par adsorption, éliminer le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . L'étude cinétique a démontré que la composition chimique de la boue, la masse de boue et la concentration initiale en polluant n'influence pas la cinétique de sorption. Seule la masse de boue en suspension a une importance significative et à partir de 500 mg de boue, des rendements de 90 % sont obtenus en 20 min dde mise en contact.

Le mécanisme d'adsorption correspond à de la chimisorption (isotherme de type L). Cette propriété est à rapprocher de celle des hydroxydes doubles lamellaires. En effet, il a été montré que la plupart des HDL donne des isothermes de type L. La présence d'hydroxydes doubles lamellaires dans la boue qui pourrait donner les bonnes capacités d'adsorption de la boue n'a pu être démontrée par l'analyse de diffraction X. En effet, ces deux composés sont présentes des structures très amorphes. La différence majeure de résultats entre ces deux composés est obtenue pour leur capacité à lixivier le Cr éliminé. Il s'avère que les HDL désorbent peu contrairement à la boue.

## Références :

- [ADEME, 2008] ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, <http://www2.ademe.fr>, « Boues et bains de traitement de surfaces : Données générales et chiffres clés », consulté le 08/11/08.
- [Forano, 2006] Forano C., Hibino T., Taviot-Gueho C., Leroux F., Layered double hydroxides. In: F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, Editors, Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Elsevier, Amsterdam, 1 pp1021–1096, 2006
- [Inacio, 2002] Inacio J., Adsorption par les argiles anioniques [Mg-Al] et [Zn-Al] de molécules et macromolécules organiques intervenant dans l'environnement. Thèse de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, 232p, 2002
- [Laforest, 1999] Laforest V., Technologies propres : méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface, Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, 281p, 1999
- [Lazaridis, 2003] Lazaridis N.K. et Asouhidou D.D, Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al- $\text{CO}_3$  hydrotalcite . Water Research, 37 pp2875-2882, 2003

- [Lehmann, 1999] Lehmann M. Zouboulis A.I., Matis K.A., Removal of Metal Ions from dilute Aqueous Solutions : a Comparative Study of Inorganic Sorbent Materials, Chemosphere, 39 pp881-892, 1999
- [Pérez, 2006] Pérez M.R., Pavlovic I., Barriga C., Comejo J., Hermosin M.C., Ulibarri M.A., Uptake of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with edta, Applied Clay Science, 32 pp245-251, 2006
- [Perrin 2009] Perrin L., Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant (CrVI) et validation comme MTD, Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, 218p, 2009
- [Rives, 2001] Rives V., Editor, Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Sci. Pub., Inc., New York, ISBN 1-59033-060-9, 499p, 2001
- [SATS, 2004] SATS, Syndicat National des Entreprises d'Applications de Revêtements et Traitements de Surfaces, Etude technico-économique auprès de ses sous-traitants utilisateurs de chrome hexavalent, 6p, Avril 2004