

ÉPURATION DES EAUX DE RINÇAGE D'UNE CHAÎNE DE CHROMAGE AVEC MINIMISATION DES BOUES FORMÉES

C. Chaffot, G. Lacoste, P. Duverneuil*
ENSIGC (INPT)

Les métaux polluants contenus dans les eaux de rinçage des chaînes de chromage, sont piégés par précipitation sous forme d'hydroxydes. Pour générer un volume minimal de boues et pour également pouvoir recycler l'eau de rinçage, la technique électrochimique de génération in situ d'hydroxydes est utilisée, étudiée et mise au point.

In the case of chromium plating unit, metals polluting in waste waters are trapped by precipitation in the form of hydroxides. To generate a minimal sludge volume and also equally to be able to recycle the rinsing water, the electrochemical technique of in situ generation of hydroxides is used, studied and developed.

INTRODUCTION

Les activités industrielles de galvanoplastie sont génératrices d'effluents chargés en sels métalliques (fer, cuivre, chrome, aluminium...) provenant des eaux de rinçage des pièces traitées et/ou du renouvellement des bains de dépôt. Notons que certaines eaux résiduaires peuvent contenir des sels particulièrement toxiques comme le chrome hexavalent, la forme la plus toxique pour l'homme dans les eaux continentales.

Les méthodes les plus couramment employées pour traiter les bains d'acide chromique contaminés sont les destructions chimiques (le dioxyde de soufre ou le métabisulfite de sodium) réduisant le chrome hexavalent en chrome trivalent. Ce dernier est alors précipité par addition de soude ou de chaux. Ces procédés nécessitent plusieurs manipulations chimiques et génèrent des volumes importants de boues qui doivent ensuite être stockés dans des décharges de classe I.

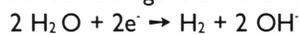
C'est dans ce cadre que se situent les travaux présentés ici où une équipe de recherche de l'ENSIGC s'est associée avec un partenaire industriel, la société Electrolyse S.A. afin de développer une technique permettant de traiter les eaux de rinçage ou les bains usés, tout en générant un volume minimal de boues. La même technique a été également adaptée au cas du recyclage du bain de chromage^[1].

La précipitation est réalisée par une technique électrochi-

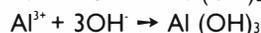
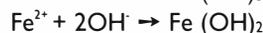
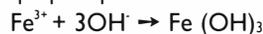
mique qui permet de générer in situ les hydroxydes. Le réacteur mis en œuvre est l'Électrode Poreuse Percolée Pulsée (E3P) déjà utilisée et validée pour la récupération de nombreux métaux en solution^[2-4].

RÉACTIONS MISES EN JEU

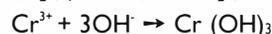
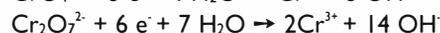
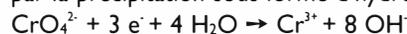
L'élimination des métaux polluant le bain, fer et aluminium, se réalise en générant à la cathode des ions hydroxydes :



qui précipitent avec les cations métalliques :



Mais ces réactions sont accompagnées par la réduction des chromes hexavalents en chromes trivalents prolongée par la précipitation sous forme d'hydroxydes :



Chimiquement, le fer commence à précipiter à pH = 2,7 et l'aluminium à pH = 4,7 tandis que le chrome ne précipite qu'à partir de pH = 6. Cela pourrait laisser supposer qu'on peut séparer le chrome des autres ions métalliques polluants.

Cependant une étude préliminaire de précipitations chimique et électrochimique a montré que le chrome coprécipite, dans les deux cas, avec les autres impuretés métalliques. En mélange, tous précipitent à partir de pH = 4. Ce qui est attendu puisque les ions métalliques du fer et de l'aluminium sont couramment employés pour favoriser la floculation chimique.

Cette technique ne peut être utilisée pour régénérer le bain car pour réaliser cet objectif, la première étape d'élimination devrait être complétée par une seconde étape ayant pour but de réajuster la concentration en chrome hexavalent de la solution par une réaction électrochimique à l'anode dans un autre réacteur.

Il est raisonnable, d'ores et déjà de penser que cette voie d'élimination est à réserver au traitement des eaux de rinçage et non des bains pollués.

Pour la régénération du bain, l'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent est primordiale, elle sera réali-

sée dans le compartiment anodique où la solution à traiter circulera. Parallèlement les ions métalliques polluants doivent pouvoir migrer vers le compartiment cathodique où ils précipitent ^[1].

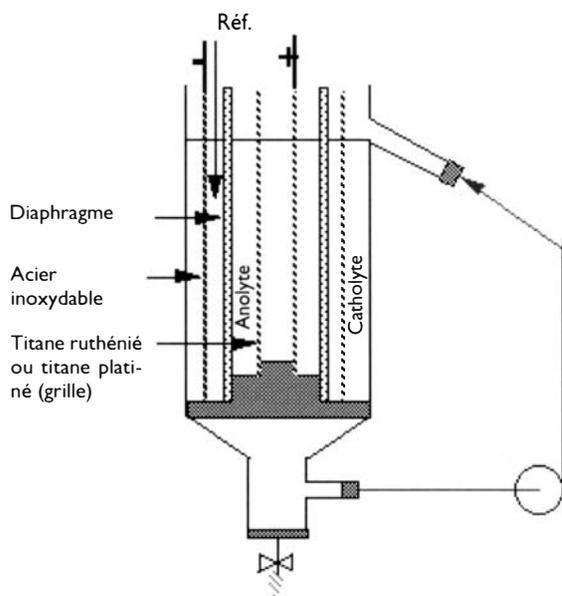
DESCRIPTION DU PROCÉDÉ ^[4]

Le transfert de matière au sein du réacteur est la résultante de trois transports élémentaires :

- 1 : migration sous l'effet du gradient de potentiel électrique (les anions migrent vers l'anode tandis que les cations migrent vers la cathode) ;
- 2 : diffusion sous l'effet du gradient de potentiel chimique (différence de concentration) ;
- 3 : convection sous l'effet du gradient de vitesse (agitation ou circulation éventuelles des électrolytes).

Afin de travailler sur une surface d'électrode importante, le compartiment dans lequel se fera la circulation sera d'un volume supérieur à l'autre et l'électrode sera granulaire ou grillagée de grande surface en regard de la contre-électrode, de surface plus réduite (grille).

Différents types de réacteurs ont été testés et il s'avère que le réacteur le mieux adapté est un réacteur cylindrique dans lequel il est possible de pulser le fluide qui circule. Un des avantages de la pulsation est de pouvoir entraîner les particules d'hydroxydes qui resteraient sinon accrochées sur la cathode.



Cathode :

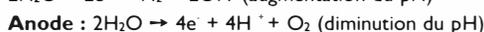
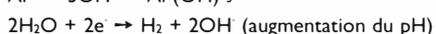
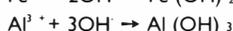
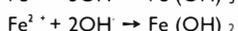
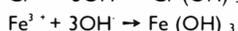
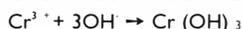
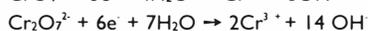
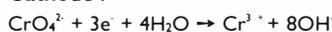


Figure 1 : Schéma du réacteur électrochimique pour l'élimination et réactions associées

ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DES POLLUANTS ^[5-6]

Rappelons que cette étape permet de piéger les ions métalliques polluants (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) sous forme d'hydroxydes. Malheureusement elle entraîne également la formation d'hydroxyde de chrome dont il s'agira de limiter l'importance.

En début d'électrolyse, la migration est la force motrice privilégiée du transfert de matière. Il en résulte :

- un enrichissement du compartiment cathodique en cations : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} ;
- un enrichissement du compartiment anodique en anions : HCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Ensuite, l'élévation du pH cathodique entraîne la précipitation plus ou moins rapide des cations selon la valeur du pH d'origine et du pH atteint. Cela induit des différences de concentration de part et d'autre du diaphragme. Il s'en suit un phénomène de diffusion sous l'effet du gradient de potentiel chimique qui accentue le libre passage d'ions de l'anolyte vers le catholyte et conduit à l'accumulation de boues d'hydroxydes dans ce dernier.

Cette voie est similaire à la destruction chimique bien connue mais elle n'utilise que l'électricité comme matière première de précipitation. En outre, il est à remarquer qu'en raison des surconcentrations d'ions OH^- au niveau de l'électrode, le pH d'électrocoagulation de l'hydroxyde de chrome est inférieur au pH de précipitation chimique (figure 2).

Cependant, il est parfois nécessaire de produire plus d'ions OH^- électrochimiques que chimiques pour précipiter la

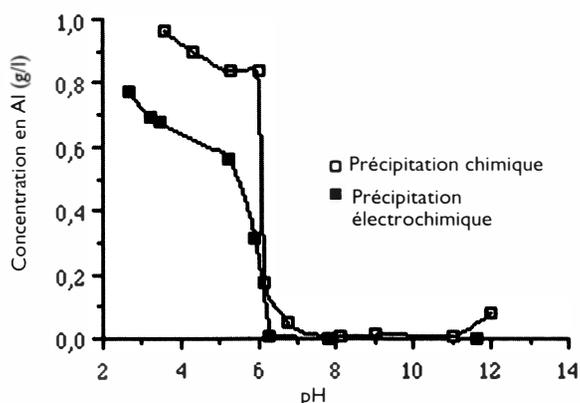


Figure 2 : Comparaison des précipitations chimique et électrochimique pour l'aluminium

même quantité de chrome car l'homogénéisation de la solution peut être difficile si la circulation n'est pas suffisante. D'autre part, une partie des OH^- produits à la cathode se recombine avec des H^+ au niveau du séparateur.

Pour obtenir les conditions optimales d'élimination du chrome, il faut travailler dans le mur de dégagement de l'hydrogène pour aboutir à la dissociation maximale du solvant.

Cependant, au delà de $\text{pH} = 9,8$ nous avons observé que la concentration du chrome réaugmente dans le comparti-

ment cathodique. Deux hypothèses, restant à démontrer, peuvent expliquer ce phénomène :

– la redissolution de l'hydroxyde amphotère pour un pH > 8,5,

– la diffusion du chrome hexavalent de l'anode à la cathode en raison du gradient de concentration.

On constate par ailleurs, qu'à partir de pH = 6, le Cr (VI) en solution n'est plus réduit. Seul le Cr (III) continue à précipiter.

Il ressort de ces observations qu'une régulation du pH cathodique est indispensable, d'où l'utilisation de la solution anodique acide.

Pour les conditions opératoires de notre étude, en 4 à 5 h d'électrolyse avec régulation du pH, on obtient un taux de conversion totale du chrome dans les deux compartiments de 99,5 %.

Cependant, il est important, lorsque le diaphragme est en polypropylène, de ne pas dépasser 40°C car il y a modification de la porosité et le diaphragme ne joue plus son rôle de séparateur de solutions.

CONCLUSION

L'électrocoagulation a permis, grâce à un réacteur électrochimique d'apporter une solution à un problème crucial rencontré par l'industrie des traitements de surface.

Elle a permis de traiter les effluents résiduels encore polluants d'une chaîne de chromage. Elle aboutit, en fin de traitement, à :

– un volume de boues minimum car formées in situ, sans ajout de produits chimiques, le résidu solide incompressible restant cependant à stocker en décharge,

– une eau épurée pouvant être rejetée à l'égout ou, mieux encore, recyclée dans un bain de rinçage.

* C. Chaffot, G. Lacoste, P. Duverneuil

ENSIGC (INPT) - 18, Chemin de la loge - 31078 Toulouse cedex

Remerciements : ce travail a été effectué avec l'aide financière de L'Ademe et en collaboration avec la société L'Électrolyse S.A.

Bibliographie

[1] Chaffot C., Benezech J.F., Lacoste G., *Recyclage de bains de galvanoplastie et minimisation du volume de boues formé*, Pollutec, Paris 1995.

[2] Molina C., Doctorat INPT, Toulouse 1991.

[3] Rigal C., Doctorat INPT, Toulouse 1991.

[4] Massy F., Doctorat INPT, Toulouse 1991.

[5] Reussard S., Doctorat INPT, Toulouse 1994.

[6] Reussard S., Benezech J.F., Lacoste G., *Removal of hexavalent chromium converting to chromium hydroxyde by treatment with electrochemical reactor*, Icheme Symp. Series n° 127, 1992, p 97-110.

BRÉVIAIRE DE L'INSTALLATION CLASSÉE

Pour mieux comprendre
et appliquer la réglementation



Le Bréviaire de l'installation classée a été conçu pour rendre aisée la recherche et l'utilisation quotidienne des nomenclatures et de l'arrêté intégré du 1^{er} mars 1993 pour la constitution de dossiers d'installations classées.

Manuel pratique, synthétique et directement opérationnel élaboré
par le Cabinet Murat et EEC Consultants.

Format 15 x 24, 128 pages, 185 F TTC + Port : 20 F
En vente chez SAP - 7, chemin de Gordes - 38100 Grenoble