



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure de Géologie
Ecole Doctorale RP2E
Laboratoire Environnement et Minéralurgie
Discipline Géosciences de l'Environnement

T H E S E

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

par

Etleva OSTROSI

**Synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le
chlore comme oxydant**

Soutenue à huis clos le 15 octobre 2007 devant la Commission d'Examen

Rapporteur	M. DELEBARRE A.	Prof. Ecole de Mines de Nantes
Rapporteur	M. NZIHOU A.	Prof. Ecole de Mines d'Albi
Co-directeur de la thèse	M. YVON J.	Prof. INPL
Directeur de la thèse	M. KANARI N.	Ing. INPL

œ *A mes parents* œ

AVANT PROPOS

Ce mémoire de thèse est le résultat de quatre riches années d'étude et de recherche qui s'inscrivent dans le cadre de la formation universitaire pour l'obtention de la thèse de doctorat en Géosciences de l'Environnement. Quoique cet ouvrage représente une très grande satisfaction personnelle, il demeure important d'exprimer mes remerciements à tous ceux et celles qui de façon directe ou indirecte m'ont aidée à réaliser ce projet. Ces travaux ont été réalisés au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) sous la direction du Professeur Jacques Yvon ainsi que du Docteur Ingénieur Ndue Kanari.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Jacques Yvon, Professeur à l'INPL et Directeur du Laboratoire Environnement et Minéralurgie, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche et m'avoir assuré des facilités en me permettant de mener à bien cette thèse. Je lui adresse mes profonds remerciements pour sa gentillesse, son soutien et pour le temps qu'il m'a consacré malgré ses nombreuses occupations.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Dr. Ndue Kanari pour avoir dirigé ce travail de thèse. Je lui exprime ma très vive reconnaissance pour l'aide compétente qu'il m'a apportée, pour sa patience durant le déroulement de mon travail et la préparation de ce mémoire de thèse. Ses idées et propositions, sa bonne humeur en toute circonstance ont été un véritable moteur pour ma recherche.

Monsieur Arnaud Delebarre, Professeur à l'Ecole des Mines de Nantes et Monsieur Ange Nzihou, Professeur à l'Ecole des Mines d'Albi, ont eu l'extrême gentillesse d'accepter d'être rapporteurs de ce travail. Je les remercie pour l'intérêt porté à ce mémoire de thèse ainsi que de me faire l'honneur de participer au jury.

J'exprime toute mon amitié à M^{me} Maryse Ohnenstetter, Directeur de Recherche CNRS et M. Daniel Ohnenstetter Chercheur CNRS au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques et je les remercie pour leur soutien intellectuel et affectif sans limite. Leur gentillesse n'a d'égal que leurs qualités scientifiques et humaines. Je ne le remercierai jamais assez.

Je remercie M^{me} Cécile Jeannot Diliberto, Maître de Conférences (UHP) pour l'aide précieuse et la patience dont elle a fait preuve lors de l'analyse chimique effectuée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré de Nancy. Un grand merci au personnel des Services Communs d'Analyses de cette université pour les analyses MEB et Mössbauer.

Mes remerciements s'adressent également à M^{me} Isabelle Bihannic du service de rayons X du LEM pour sa gentillesse et le temps passé sur les analyses, à M^{me} Delphine Martin et M. Eric Vasseur pour leur assistance informatique, à M. Robert Joussemet, M. Frédéric Diot, M^{me} Cathérine Légros, M^{me} Nicole Magnabosco pour leur disponibilité et les nombreux services rendus. Que l'ensemble du personnel du Laboratoire Environnement et Minéralurgie trouve ici l'expression de mes remerciements chaleureux pour la collaboration et pour l'ambiance amicale et sympathique qui a toujours régné au sein de l'équipe.

J'associe à ces remerciements M^{lle} Pauline Michel, en post-doctorat à l'Institut für Nukleare Entsorgung de Karlsruhe, pour le temps qu'elle m'a consacré en relisant ce mémoire

et pour les conseils très précieux qu'elle a pu me donner. Qu'elle reçoive ici les marques de mon amitié la plus sincère.

Je voudrais tout particulièrement remercier le Conseil Régional de Lorraine pour avoir apporté sa contribution financière dans la réalisation de ce travail de thèse.

Le couronnement de ce projet n'aurait pas été possible sans le soutien moral et affectif d'êtres chers. Je remercie pour ce faire les membres de ma famille qui ont su, et parfois péniblement, me comprendre dans les moments les plus difficiles. Je remercie mes parents pour leur appui et leur dévotion durant toutes ces années pour que j'acquière une bonne éducation et une bonne formation académique. Je ne saurai jamais leur témoigner suffisamment toute ma gratitude. Un grand merci à mon frère Egon pour son soutien et ses conseils. Son oeil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et améliorer la qualité des différentes sections.

Enfin, je remercie les personnes qui m'ont encouragée à finir ce travail par des gestes d'amitié dont je suis reconnaissante, notamment M^{lle}. Evis Tartale, M^{lle}. Hélène Kim, M^{me}. Jozi Huotari, M^{me}. Doriana Nasto, M^{me}. Liliane Boivin, M^{me}. Luljeta Kasa, M^{me}. Besa Dume, M^{me}. Marie-Pierre Arpin-Bott, M^{lle}. Alketa Themeli, M^{lle}. Enilda Meidani, M. Joseph et M^{me}. Meri Wicks, M. André Richter, M. Karim Bloundi ainsi qu'un grand nombre d'autres que j'oublie en terminant ces mots...

RESUME

Ce travail est focalisé sur la synthèse par voie sèche des ferrates de métaux alcalins ($A_2Fe^{VI}O_4$, $A = K, Na$) en utilisant le chlore comme oxydant.

Les ferrates (VI) sont des composés qui contiennent du fer sous son état d'oxydation +6. Leur importance s'avère grandissante dans le traitement des eaux et des effluents industriels du fait de la nature multifonctionnelle du Fe^{VI} (oxydant, floculant, désinfectant, décolorant, désodorisant, désulfurant etc.). Le Fe^{VI} en tant qu'oxydant possède en effet un potentiel d'oxydation plus élevé que celui de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène, du permanganate ou encore du chlore. Des règlements environnementaux exigeants encouragent l'utilisation des ferrates comme agent décontaminant de premier choix. Dans la mesure où, après son utilisation, le ferrate est transformé en hydroxyde de fer et/ou oxydes, il est considéré comme un oxydant bien accueilli par l'environnement. La science des ferrates est assez ancienne, mais bon nombre de ses résultats ont été délaissés et se révèlent seulement maintenant en raison de leur intérêt technique ou académique.

Jusqu'à ce jour trois méthodes classiques pour la préparation de ferrates (VI) existent : l'oxydation par voie sèche, l'oxydation par voie humide et la méthode électrochimique. La méthode par voie humide est considérée la plus pratique, mais son coût est très élevé et la procédure de préparation longue malgré les améliorations effectuées dans les protocoles expérimentaux. Les études menées sur l'application et la préparation de ferrates s'avèrent encore insuffisantes.

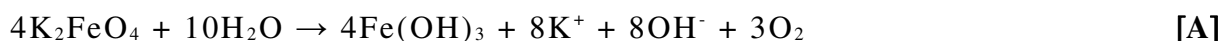
Le sulfate ferreux ($FeSO_4 \cdot xH_2O$) ainsi que l'hydroxyde alcalin (AOH) ont été utilisés dans ce travail comme substances de départ pour la synthèse des ferrates. Les substances de départ et les produits de réaction ont fait l'objet d'une caractérisation physique et chimique au moyen des techniques analytiques suivantes : l'analyse thermique (ATG-TD), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction-X (DRX), la spectroscopie Mössbauer (MÖSS) ainsi que l'analyse chimique. La synthèse de ferrates alcalins dans le réacteur rotatif a été réalisée à température ambiante et la réaction complète de synthèse fut exothermique. Pour les tests de synthèse effectués, des quantités de réactants solides (sel de fer + AOH) allant de quelques dizaines de grammes jusqu'à 400 grammes ont été utilisées. Les effets de différents paramètres (débit des mélanges gazeux, teneur en chlore, température, vitesse de rotation de réacteur etc.) sur le déroulement de la synthèse ont été étudiés. De possibles réactions intermédiaires entre les substances réagissantes intervenant pendant la synthèse ont été observées. Malgré les résultats satisfaisants obtenus suite à la mise au point de ce procédé, il faut souligner que le caractère fortement exothermique de la réaction le rend difficile à contrôler à une échelle plus large de production. Ainsi, dans l'optique d'améliorer la synthèse de ferrates, il a été envisagé de poursuivre le processus de synthèse au sein d'un réacteur à lit fluidisé, ce dernier étant le meilleur réacteur pour le transfert de chaleur et de matière. Afin de maîtriser le phénomène de fluidisation entre les particules de grande différence de taille, il a été suggéré que la synthèse des ferrates de métaux alcalins (en particulier le ferrate de sodium) puisse passer par deux étapes successives : la première consistant à mélanger préalablement l'hydroxyde de sodium avec le sulfate ferreux et la seconde à fluidiser le mélange obtenu en présence du chlore dilué. L'application de ce procédé a permis d'atteindre un rendement en Fe^{VI} d'environ 56 % à l'échelle du laboratoire et les résultats obtenus témoignent d'un processus propre et innovant et d'un faible coût pour la production des ferrates de métaux alcalins à l'échelle industrielle.

INTRODUCTION

Ce travail est consacré à la synthèse de composés contenant le fer à l'état hexavalent $[\text{Fe}^{\text{VI}}]$ dont la formule générale peut s'écrire $\text{A}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ (A = métal alcalin : K, Na).

Bien que les ferrates (IV) et (V) aient fait l'objet de nombreuses études, les ferrates (VI) alcalins sont cependant les plus connus et les mieux étudiés. L'importance de l'étude des ferrates (VI) repose sur leurs applications de plus en plus diversifiées et innovantes.

Des études à l'échelle du laboratoire montrent que le ferrate (VI) est le plus puissant de tous les oxydants/désinfectants pratiquement utilisés pour le traitement des eaux et des polluants dans les eaux. Ainsi, le Fe^{VI} possède un potentiel standard ($E^\circ \text{FeO}_4^{2-} / \text{Fe}^{3+} = 2,2 \text{ V}$) supérieur à celui de l'ozone ($E^\circ \text{O}_3/\text{O}_2 = 2,07 \text{ V}$), du peroxyde d'hydrogène ($E^\circ \text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,77 \text{ V}$), du permanganate ($E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,50 \text{ V}$) et du chlore ($E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$). La décomposition des ferrates (K_2FeO_4 , par exemple) produit de l'oxygène naissant, des OH^- et l'hydroxyde ferrique comme le montre l'équation suivante :



Les ferrates ne sont pas encore disponibles dans le commerce du fait des problèmes liés à leur stabilité. Actuellement, il existe un grand besoin de recherche et d'innovation afin d'améliorer les méthodes existantes de préparation des ferrates et développer de nouvelles méthodes qui auraient pour but l'augmentation de stabilité et le rendement de ferrates, la réduction du coût de production, ainsi que la réactivité de ferrates avec les contaminants.

En raison des difficultés liées aux méthodes de préparation des ferrates précédemment connues et des problèmes inhérents aux ferrates produits par ces méthodes, il existe donc un besoin de conception d'une nouvelle méthode de synthèse des ferrates qui pourrait être facile, commode, sûre et peu coûteuse, et qui éviterait en outre les problèmes chimiques et les effets nocifs secondaires rencontrés lors des procédés généralement utilisés pour leur production.

La réalisation de cette nouvelle méthode pourrait servir et être appliquée à plus grande échelle c'est-à-dire à l'extrapolation industrielle. De ce fait, les résultats obtenus à l'échelle de laboratoire pourraient être utilisés non seulement pour tester la stabilité et le rendement de ferrates en vue de différentes applications, mais aussi afin de collecter des données et estimer le coût total de synthèse de ferrate pour préparer la construction des unités industrielles.

L'étude présentée dans ce mémoire de recherche est la suite des études effectuées par Evrard *et al.* (1991), Neveux (1993), Carlé (1998) sur la synthèse de sulfato-ferrates en utilisant l'hypochlorite de calcium comme oxydant et de celles de Kanari *et al.* (1999) concernant la synthèse de ces ferrates en utilisant le chlore comme oxydant. L'objectif est de faire des progrès scientifique et technique, aussi bien de développer un procédé répondant à la demande économique et aux exigences environnementales pour la synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins. L'optimisation de la synthèse de ferrates et la réduction de leur coût peuvent être réalisées en mettant en réaction des produits plus économiques.

En effet, la synthèse des ferrates (VI) alcalins est réalisée en utilisant comme réactif le sulfate ferreux heptahydraté considéré comme déchet ayant pour origine la fabrication du dioxyde de titane ou le surfacage de l'acier. D'ailleurs, l'utilisation des autres substances de

réaction comme le chlore gazeux étant un produit peu coûteux, ainsi que de sodium à la place de potassium a pour objectif la diminution significative du coût de la synthèse.

Ce mémoire comporte sept chapitres. Le premier fournit une étude bibliographique sur les ferrates et leur historique de préparation en général et sur les ferrates (VI) alcalins, les méthodes de synthèse de ces derniers, leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'application plus en détail.

Les caractérisations physico-chimiques de substances de départ (la soude (NaOH) et la potasse (KOH) utilisées pour la synthèse des ferrates sont en état pur, en conséquence, seule la caractérisation physico-chimique des échantillons de sulfate ferreux a été étudiée) sont présentées dans le deuxième chapitre.

Les appareillages et méthodes utilisés dans ce travail sont décrits dans le troisième chapitre.

Le quatrième et le cinquième chapitres concernent les résultats de la synthèse des ferrates (VI) alcalins (ferrate de potassium et ferrate de sodium respectivement) dans un réacteur rotatif et l'optimisation des paramètres affectant la synthèse.

Le chapitre suivant présente les résultats de la synthèse du ferrate de sodium à lit fluidisé ; ce dernier étant désigné et construit en se basant sur les paramètres physiques calculés. Les paramètres influant sur le processus de synthèse du ferrate de sodium y sont présentés et discutés.

Les résultats de la préparation des mélanges par l'utilisation des composés de fer autres que le sulfate ferreux sont présentés dans le septième chapitre.

Enfin, les conclusions générales et les développements possibles de ce travail sont décrits.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. INTRODUCTION.....	20
I. 1. 1. Le fer et ses composés.....	20
I. 1. 2. Les ferrates (IV).....	20
<i>I. 1. 2. 1. Les métaferrates.....</i>	<i>20</i>
<i>I. 1. 2. 2. Les orthoferrates.....</i>	<i>21</i>
<i>I. 1. 2. 3. Les pentaoferrates.....</i>	<i>22</i>
I. 1. 3. Les ferrates (V).....	23
I. 1. 4. Les ferrates (VI).....	23
I. 2. LES FERRATES (VI) ALCALINS.....	24
I. 2. 1. Historique de préparation des ferrates alcalins.....	24
I. 2. 2. Méthode par voie sèche.....	25
<i>I. 2. 2. 1. Synthèse du ferrate de potassium.....</i>	<i>25</i>
<i>I. 2. 2. 2. Synthèse du sulfato-ferrate de potassium.....</i>	<i>26</i>
I. 2. 2. 2. 1. Procédé utilisant l'hypochlorite de calcium comme oxydant.....	26
I. 2. 2. 2. 2. Procédé utilisant le chlore comme oxydant.....	27
<i>I. 2. 2. 3. Synthèse du ferrate de sodium.....</i>	<i>27</i>
I. 2. 3. Méthode par voie humide.....	29
<i>I. 2. 3. 1. Synthèse du ferrate de potassium.....</i>	<i>29</i>
<i>I. 2. 3. 2. Synthèse du ferrate de sodium.....</i>	<i>31</i>
I. 2. 4. Synthèse des ferrates alcalins par voie électrochimique.....	32
<i>I. 2. 4. 1. Principe.....</i>	<i>32</i>
<i>I. 2. 4. 2. Paramètres de synthèse électrochimique.....</i>	<i>33</i>
I. 2. 5. Propriétés physiques.....	34
<i>I. 2. 5. 1. Structure.....</i>	<i>34</i>
I. 2. 6. Propriétés optiques.....	35
<i>I. 2. 6. 1. Couleur.....</i>	<i>35</i>
<i>I. 2. 6. 2. Spectres d'absorption dans le visible.....</i>	<i>35</i>
I. 2. 7. Propriétés chimiques.....	36
<i>I. 2. 7. 1. Stabilité.....</i>	<i>36</i>
<i>I. 2. 7. 2. Réactions d'oxydo-réduction.....</i>	<i>38</i>
<i>I. 2. 7. 3. Données thermodynamiques.....</i>	<i>38</i>
I. 3. APPLICATIONS DES FERRATES.....	38
I. 3. 1 Traitement des eaux.....	40
<i>I. 3. 1. 1. Coagulation-floculation.....</i>	<i>40</i>

I. 3. 1. 2. Oxydation des polluants organique et inorganique.....	41
I. 3. 1. 3. Désinfection.....	41
I. 3. 1. 4. Elimination d'arsenic dans l'eau potable.....	42
I. 3. 2. Autres applications de ferrates	42
I. 3. 2. 1. Oxydant dans la destruction des algues.....	42
I. 3. 2. 2. Oxydant dans l'élimination de sulfure d'hydrogène.....	42
I. 3. 2. 3. Désinfectant dans le contrôle de biopollution.....	43
I. 3. 2. 4. "Super Iron" dans les piles.....	43
I. 3. 2. 5. Oxydant dans le traitement des boues.....	43
I. 3. 2. 6. Oxydant dans la destruction d'estrogènes hormonaux.....	43
I. 3. 2. 7. Oxydant dans la dégradation des tensioactifs.....	44
I. 4. CONCLUSIONS.....	44

CHAPITRE II APPAREILLAGES ET TECHNIQUES UTILISES

II. 1. INTRODUCTION.....	45
II. 2. APPAREILLAGE POUR LA SYNTHÈSE DE FERRATES (VI) DE METAUX ALCALINS. 45	
II. 2. 1. Réacteur rotatif.....	45
II. 2. 2. Réacteur à lit fluidisé.....	45
II. 3. MONTAGE HORIZONTAL POUR LE TRAITEMENT THERMIQUE.....	46
II. 4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.....	46
II. 4. 1. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD).....	46
II. 4. 1. 1. Appareillage.....	47
II. 4. 1. 2. Principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	47
II. 4. 1. 3. Principe de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	47
II. 4. 1. 4. Protocole expérimental.....	48
II. 4. 2. Diffractométrie des Rayons X (DRX).....	48
II. 4. 2. 1. Appareillage.....	48
II. 4. 2. 2. Principe de diffraction-X.....	48
II. 4. 3. Microscopie Electronique à Balayage.....	49
II. 4. 3. 1. Appareillage	49
II. 4. 3. 2. Principe de MEB.....	50
II. 4. 4. Analyse chimique.....	50
II. 4. 4. 1. Dosage du fer total.....	50
II. 4. 4. 1. 1. Protocole expérimental.....	51
II. 4. 4. 2. Dosage de Fe^{6+} par Fe^{2+}	51
II. 4. 4. 2. 1. Protocole expérimental.....	51
II. 4. 4. 3. Inductively Coupled Plasma (ICP).....	51

II. 4. 5. Spectrométrie Mössbauer.....	51
II. 4. 5. 1. Principe.....	51
II. 4. 5. 2. Appareillage.....	52

CHAPITRE III ETUDE ET CARACTERISATION DU SULFATE FERREUX

III. 1. INTRODUCTION.....	54
III. 1. 1. Origine du sulfate ferreux.....	54
III. 1. 2. Utilisations du sulfate ferreux.....	56
III. 2. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU SULFATE FERREUX.....	56
III. 2. 1. Introduction.....	56
<i>III. 2. 1. 1. Importance de la déshydratation du sulfate ferreux heptahydraté.....</i>	<i>56</i>
III. 2. 2. Analyses chimiques.....	57
III. 2. 3. Analyse par diffraction-X.....	58
III. 2. 4. Analyse par spectroscopie Mössbauer.....	61
III. 2. 5. Analyse par MEB.....	62
III. 3. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUE ET THERMODIFFERENTIELLE (ATG-ATD)	64
III. 3. 1. Cinétique du traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sous N_2 jusqu'à 1100 °C.....	64
<i>III. 3. 1. 1. Traitement des échantillons en montée linéaire de température.....</i>	<i>64</i>
III. 3. 1. 1. 1. Traitement d'échantillon de sulfate ferreux heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	64
III. 3. 1. 1. 2. Traitement d'échantillon de sulfate ferreux monohydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	66
<i>III. 3. 1. 2. Traitement des échantillons en régime isotherme.....</i>	<i>71</i>
III. 3. 1. 2. 1. Energie d'activation et les diagrammes d'Arrhenius.....	72
III. 4. CONCLUSIONS.....	73

CHAPITRE IV SYNTHÈSE DU FERRATE DE POTASSIUM EN REACTEUR ROTATIF

IV. 1. INTRODUCTION.....	75
IV. 2. SYNTHÈSE DE DIZAINE DE GRAMMES DU FERRATE DE POTASSIUM.....	75
VI. 2. 1. Analyse du produit de synthèse et rendement en Fe^{VI}	76
IV. 3. SYNTHÈSE DE CENTAINE DE GRAMMES DU FERRATE DE POTASSIUM.....	77
IV. 3. 1. Tests préliminaires de synthèse du ferrate de potassium.....	78

IV. 4. ETUDE DES PARAMETRES INFLUENCANT LA SYNTHÈSE.....	80
IV. 4. 1. Tests effectués avec l'échantillon E1.....	80
IV. 4. 2. Tests effectués avec l'échantillon E2.....	82
IV. 4. 2. 1. Effet de la teneur en chlore et de diluants.....	82
IV. 4. 2. 2. Effet de la teneur en chlore et mode opératoire avec l'azote comme diluant.....	83
IV. 4. 2. 3. Effet de la teneur en chlore et du mode opératoire avec l'air comme diluant.....	86
IV. 4. 2. 4. Effet du rapport Fe/K.....	88
IV. 4. 3. Etude statistique.....	89
IV. 4. 4. Interactions entre les réactifs.....	91
IV. 4. 4. 1. Réactivité de l'échantillon E1 vis-à-vis de potasse	
.....	
91	
IV. 4. 4. 2. Réactivité de l'échantillon E2 vis-à-vis de potasse.....	92
IV. 4. 4. 3. Réaction du chlore avec la potasse.....	93
IV. 4. 5. Tests effectués avec la jarosite comme sel de fer.....	95
IV. 4. 6. Tests effectués en utilisant l'eau thermostatée.....	95
IV. 4. 6. 1. Analyse du produit et rendement en Fe^{VI}	96
IV. 5. CONCLUSIONS.....	97

CHAPITRE V SYNTHÈSE DU FERRATE DE SODIUM EN REACTEUR ROTATIF

V. 1. INTRODUCTION.....	99
V. 2. REACTIVITE ENTRE LES SUBSTANCES DE REACTIONS.....	99
V. 2. 1. Réactivité des échantillons de sulfate de fer vis-à-vis de NaOH.....	99
V. 2. 2. Réactivité de la soude vis-à-vis du chlore.....	99
V. 3. SYNTHÈSE DU FERRATE DE SODIUM EN UTILISANT L'HYDROXYDE DU SODIUM EN PASTILLES ($\Phi = 5$ mm).....	102
V. 3. 1. Comportement des échantillons de sulfate de fer en présence du chlore.....	102
V. 3. 2. Etude des facteurs influençant les synthèses réalisées avec l'échantillon E1.....	103
V. 3. 2. 1. Effet du diluant dans le mélange gazeux.....	103
V. 3. 2. 2. Effet du mode opératoire en utilisant l'air comme diluant.....	104
V. 3. 2. 3. Effet de la teneur en chlore.....	105
V. 3. 3. Effet de la teneur en chlore sur les tests réalisés avec l'échantillon E2.....	105
V. 4. SYNTHÈSE DU FERRATE DE SODIUM EN UTILISANT NaOH EN PERLES ($\Phi = 1$ mm).....	106
V. 5. SYNTHÈSE DU FERRATE DE SODIUM EN UTILISANT NaOH EN PASTILLES ($\Phi = 2$ mm).....	108

V. 5. 1. Effet de la teneur en chlore et du mode opératoire.....	108
V. 6. CONCLUSIONS.....	111

CHAPITRE VI SYNTHÈSE DU FERRATE DE SODIUM DANS UN REACTEUR A LIT FLUIDISE

VI. 1. INTRODUCTION.....	113
VI. 2. QUELQUES ELEMENTS SUR LA FLUIDISATION EN LIT FLUIDISE.....	113
VI. 2. 1. Les lits fluidisés et l'intérêt de la fluidisation.....	113
VI. 2. 2. Paramètres physiques de la fluidisation.....	115
VI. 2. 3. Classification de poudres utilisées pour la fluidisation.....	116
VI. 2. 4. Fluidisation en lit fluidisé des solides de différentes granularités.....	117
VI. 3. PREPARATION DU MELANGE DE L'HYDROXYDE DE SODIUM AVEC LE SULFATE FERREUX.....	118
VI. 3. 1. Introduction	118
VI. 3. 2. Types de mélange préparé dans le réacteur rotatif.....	119
VI. 3. 3. Préparation du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ($\Phi = 2 \text{ mm}$)).....	119
<i>VI. 3. 3. 1. Déroulement de la réaction.....</i>	<i>119</i>
<i>VI. 3. 3. 2. Etude physico-chimique des matériaux initiaux et produits de mélange.....</i>	<i>121</i>
VI. 3. 4. Préparation du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ($\Phi = 1 \text{ mm}$)).....	123
<i>VI. 3. 4. 1. Rôle d'un adjuvant sur la réactivité de perles de NaOH ($\Phi = 1 \text{ mm}$).....</i>	<i>123</i>
<i>VI. 3. 4. 2. Modification du protocole expérimental et caractérisation des matériaux initiaux et produits de mélange.....</i>	<i>124</i>
VI. 4. SYNTHÈSE DU FERRATE DE SODIUM EN UTILISANT LE NaOH ($\Phi = 2 \text{ mm}$),....	126
VI. 4. 1. Mise au point du réacteur à lit fluidisé et protocole expérimental.....	126
VI. 4. 2. Résultats de la synthèse.....	127
VI. 4. 3. Bilan de masse.....	129
VI. 5. SYNTHÈSE DU FERRATE DE SODIUM EN LITS FLUIDISES DE DIVERSES TAILLES EN UTILISANT LE NaOH ($\Phi = 1 \text{ mm}$).....	129
VI. 5. 1. Introduction.....	129
VI. 5. 2. Transfert de chaleur de l'eau du thermostat en lit fluidisé.....	130
VI. 5. 3. Tests expérimentaux pour un lit fluidisé de diamètre 3 cm.....	130
VI. 5. 4. Tests expérimentaux pour un lit fluidisé de diamètre 2 cm.....	132
VI. 5. 5. Tests expérimentaux pour un lit fluidisé de diamètre 2,5 cm.....	133
<i>VI. 5. 5. 1. Evolution de la température dans le lit fluidisé</i>	<i>.....</i>
.....	133
VI. 6. SYNTHÈSE DU FERRATE DE SODIUM EN UTILISANT DES MELANGES ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) DE DIFFÉRENTES TRANCHES GRANULAIRES.....	134

VI. 7. RECYCLAGE DU CHLORE.....	136
VI. 8. ETUDE STATISTIQUE ET OPTIMISATION.....	136
VI. 8. 1. Evaluation statistique par le diagramme de Pareto.....	136
VI. 8. 2. Profil de réponse et désirabilité.....	137
VI. 8. 3. Profil de réponses prévues et de désirabilité de réponse.....	138
VI. 9. CONCLUSIONS.....	139

CHAPITRE VII PREPARATION DES MELANGES D'HYDROXYDES ALCALINS AVEC D'AUTRES COMPOSES DE FER

VII. 1. INTRODUCTION.....	142
VII. 2. SYNTHÈSE DU FERRATE DE SODIUM UTILISANT L'OXALATE DE FER DIHYDRATE.....	142
VII. 2. 1 Etude de stabilité thermique de l'oxalate de fer dihydrate.....	142
VII. 2. 2. Préparation du mélange d'oxalate ferreux et de soude.....	145
<i>VII. 2. 2. 1. Effet de la température de régulation sur le déroulement de la réaction.....</i>	<i>146</i>
<i>VII. 2. 2. 2. Effet du gaz sur le déroulement de la réaction de mélange.....</i>	<i>146</i>
VII. 2. 3. Analyse chimique des mélanges ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$).....	147
VII. 2. 4. Analyse par microscopie électronique à balayage du mélange ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$)....	148
VII. 2. 5. Synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé.....	149
VII. 3. POSSIBILITE D'UTILISER LES OXYDES DE FER COMME SUBSTANCES DE DEPART POUR LA SYNTHÈSE DE FERRATE DU SODIUM.....	149
VII. 3. 1. Essais de préparation de mélanges lavés.....	149
<i>VII. 3. 1. 1. Analyse par microscopie électronique à balayage.....</i>	<i>150</i>
<i>VII. 3. 1. 2. Analyse par diffraction-X.....</i>	<i>150</i>
<i>VII. 3. 1. 3. Analyse thermogravimétrique.....</i>	<i>151</i>
<i>VII. 3. 1. 4. Préparation des mélanges [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4, FeO(OH)] + NaOH.....</i>	<i>151</i>
<i>VII. 3. 1. 4. 1. Etude statistique.....</i>	<i>152</i>
VII. 3. 2. Synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé, utilisant les mélanges [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FeO(OH)] + NaOH.....	153
VII. 3. 3. Préparation des mélanges [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FeO(OH)] + NaOH en utilisant les oxydes de fer obtenus par décomposition de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	154
VII. 4. CONCLUSIONS.....	155

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1. Evolution des pastilles de potasse au cours de la réaction.....	26
Figure I. 2. Représentation schématique de la cellule électrochimique pour la synthèse de ferrates.....	32
Figure I. 3. Structure de l'anion FeO_4^{2-}	35
Figure I. 4. Le spectre visible d'absorption des composés en fer dans les solutions.....	36
Figure I. 5. Diagramme approximatif E° -pH des composés plus répandus du fer.....	37
Figure I. 6. Applications principales de Fe^{VI}	39
Figure II. 1. Schéma du montage horizontal.....	46
Figure II. 2. Schéma de l'appareillage d'analyse thermogravimétrique.....	47
Figure II. 3. Illustration de la loi de Bragg.....	49
Figure II. 4. Schéma de principe du MEB.....	50
Figure II. 5. Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyper fines dans le cas d'une transition entre les états de spins 3/2 et 1/2 : effets sur le spectre Mössbauer	52
Figure III. 1. Schéma de production de TiO_2 à partir de l'ilménite.....	54
Figure III. 2. Analyse granulaire de l'échantillon PROLABO : a) initial et b) traité à 150 °C.....	57
Figure III. 3. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon E1.....	59
Figure III. 4. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon E2.....	60
Figure III. 5. Spectre Mössbauer de l'échantillon E1.....	61
Figure III. 6. Spectre Mössbauer de l'échantillon E2.....	61
Figure III. 7. Perte de masse (ATG) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous N_2 à vitesse de chauffe de 10 °C.min ⁻¹	64
Figure III. 8. Courbes de l'ATD pour l'échantillon PROLABO, en montée linéaire de température et à une vitesse de chauffe de 2,5 et 10 °C.min ⁻¹	65
Figure III. 9. Résultats de l'ATG-ATD du traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en montée linéaire de température à une vitesse de chauffe de 10 °C.min ⁻¹	66
Figure III. 10. Variation de perte de masse en fonction de la température pendant le traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E1) sous N_2 pour les vitesses de chauffe de 2,5 et 20 °C.min ⁻¹	67
Figure III. 11. Courbes d'ATD pour le traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E1) sous N_2 aux vitesses de chauffe de 2,5 ; 10 et 20 °C.min ⁻¹	67

Figure III. 12. Variation du pourcentage de la perte en masse en fonction de la température lors du traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E2) sous N_2 pour les vitesses de chauffe de 2,5 et 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	68
Figure III. 13. Courbes d'ATD pour le traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E2) sous N_2 aux vitesses de chauffe de 2,5 ; 10 et 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	68
Figure III. 14. Diffractogramme de produit obtenu après le traitement de E1 et E2 sous N_2 .70	
Figure III. 15. Exemple de résultats d'ATG lors de la décomposition du sulfate ferreux (E1) sous azote en montée linéaire de température puis en régime isotherme.....	71
Figure III. 16. Traitement de E1 sous azote a) en montée linéaire + isotherme et b) en isotherme (de 0 à 100 %).....	72
Figure III. 17. Traitement de E2 sous azote : a) en montée linéaire + isotherme et b) en isotherme (de 0 à 100 %).....	72
Figure III. 18. Diagramme d'Arrhenius du traitement en isotherme sous azote pour des températures comprises entre 500 et 575 $^\circ\text{C}$ pour les échantillons : a) E1 et b) E2.....	73
Figure. IV. 1. Evolution de la température lors de la synthèse du ferrate de potassium en utilisant les mélanges gazeux : a) (air + 12,5 % Cl_2) et b) (air + 10 % Cl_2).....	76
Figure IV. 2. Spectre Mössbauer du produit obtenu après réaction de (E2 + KOH) + (air + 10 % Cl_2).....	77
Figure IV. 3. Variation de la température et de son taux de variation en fonction du temps pour les tests impliquant (E1), (E2) + KOH + (air + Cl_2).....	79
Figure IV. 4. Variation de la température en fonction du temps pour les tests, (E1), (E2) + KOH + (N_2 + Cl_2), le chlore est introduit à la 30 ^{ème} minute.....	80
Figure IV. 5. Variation de la température en fonction du temps, lors de réactions de E1 + KOH dans un milieu sans gaz et sous (air + Cl_2).....	81
Figure IV. 6. Effet de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse présenté par l'ensemble de tracés : a) de la température et b) du taux de variation de la température en fonction du temps lors d'utilisation du mélange gazeux (air + Cl_2).....	82
Figure IV. 7. Effet de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse présenté par l'ensemble de tracés : a) de la température et b) du taux de variation de la température en fonction du temps lors de l'utilisation du mélange gazeux (N_2 + Cl_2).....	83
Figure IV. 8. Effet du mode opératoire sur le déroulement de la synthèse lors de l'usage d'azote comme diluant pour les séries de tests où l'introduction de (N_2 + Cl_2) est respectivement : a) directe et b) différée.....	84
Figure IV. 9. Effet du mode opératoire sur le déroulement de la synthèse lors de l'usage d'azote comme diluant pour les séries de tests où la mise de (N_2 + Cl_2) est respectivement : a) directe et b) différée.....	85
Figure IV. 10. Effet de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse présenté par l'ensemble de tracés : a) de la température et b) du taux de variation de la température en fonction du temps lors de l'insertion différée du mélange gazeux (N_2 + Cl_2).....	85

Figure IV. 11. Effet du mode opératoire sur le déroulement de la synthèse lors de l'introduction : a) directe et b) différée du mélange gazeux (air + Cl ₂).....	86
Figure IV. 12. Effet du mode opératoire sur le déroulement de la synthèse lors de l'introduction : a) directe et b) différée du mélange gazeux (air + Cl ₂).....	87
Figure IV. 13. Effet de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse présenté par les tracés : a) de la température et b) du taux de variation de température en fonction du temps lors de l'introduction différée du mélange gazeux (air + Cl ₂).....	88
Figure IV. 14. Effet du rapport Fe/K sur la synthèse du ferrate de potassium.....	88
Figure IV. 15. Diagrammes de Pareto représentant les effets des facteurs influençant le déroulement de synthèse du ferrate de potassium.....	90
Figure IV. 16. Moyennes moindres carrées pour l'ensemble des variables dépendantes en fonction de : a) la vitesse de rotation et b) du type de diluant.....	91
Figure IV. 17. Evolution de la température en fonction de temps lors de la réaction de l'échantillon E1 avec la potasse sous air et sans gaz.....	91
Figure IV. 18. Diagramme de phases du système eau-hydroxyde de potassium.....	92
Figure IV. 19. Evolution de la température en fonction du temps lors de la réaction d'échantillon E2 avec la potasse sous air et sans gaz.....	93
Figure IV. 20. Evolution de la température en fonction du temps lors de la réaction de l'hydroxyde de potassium avec le chlore.....	94
Figure IV. 21. Résultats du traitement isotherme de KOH à 25 °C sous (Cl ₂ + O ₂).....	94
Figure IV. 22. Evolution de la température selon le temps pour les tests avec la jarosite, comme sel de fer et les mélanges gazeux : a) (air + 12,5 % Cl ₂) et b) (air + 10 % Cl ₂).....	95
Figure IV. 23. Synthèse du ferrate de potassium en régulant la température par l'eau thermostatée.....	96
Figure IV. 24. Spectre Mössbauer du produit de synthèse obtenu lors de l'utilisation de l'eau thermostatée.....	96
Figure IV. 25. Schéma du procédé de synthèse du ferrate potassium.....	98
Figure V. 1. Réactivité des deux échantillons E1 et E2 vis-à-vis de NaOH en l'absence de gaz.....	100
Figure V. 2. Evolution de la température en fonction du temps lors de réaction de la soude avec le chlore.....	100
Figure V. 3. Diagramme de phases du système H ₂ O-NaOH.....	101
Figure V. 4. Diagramme de phases du système H ₂ O-NaClO.....	102
Figure V. 5. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant les échantillons E1 et E2 et NaOH en présence du mélange gazeux (air + Cl ₂).....	102
Figure V. 6. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant l'azote et l'air comme diluants.....	103
Figure V. 7. Effet du mode opératoire en utilisant l'air comme diluant.....	104

Figure V. 8. Effet de la teneur en chlore sur l'évolution de : a) la température et b) son taux de variation en fonction du temps pour les séries de tests réalisés avec l'échantillon E1.....	105
Figure V. 9. Effet de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse. Cas de séries de tests réalisés avec l'échantillon E2.....	106
Figure V. 10. Evolution de la température et de son taux de variation en fonction du temps. Cas des essais où le mélange gazeux (air + Cl ₂) est utilisé.....	107
Figure V. 11. Evolution de la température et de son taux de variation en fonction du temps. Cas des essais où le mélange gazeux (N ₂ + Cl ₂) est utilisé.	107
Figure V. 12. Evolution de la température et de son taux de variation en fonction du temps. Cas du mélange gazeux (N ₂ + 2,5 % Cl ₂) introduit : a) directement et b) après 30 minutes de réaction.....	107
Figure V. 13. Effet de la teneur en chlore lors de son introduction directe en réaction.....	109
Figure V. 14. Effet de la teneur en chlore lors de son introduction après 30 minutes de réaction.....	110
Figure V. 15. Influence de la teneur en chlore et du mode opératoire sur la vitesse moyenne de variation de la température.....	111
Figure VI. 1. Description de la fluidisation.....	114
Figure VI. 2. Classification des poudres.....	117
Figure VI. 3. Distribution des particules de NaOH et FeSO ₄ ·H ₂ O en lit fluidisé sous les effets de la : a) fluidisation en présence du gaz, b) vibration en absence des gaz, c) fluidisation + vibration en présence du gaz.....	118
Figure VI. 4. Représentation schématique des mélanges préparés.....	119
Figure VI. 5. Courbes d'évolution de la température pour les séries avec : 1. ≈ 53 g de sulfate ferreux et 103 g d'hydroxyde de sodium, 2. ≈ 60 g de sulfate ferreux et 110 g d'hydroxyde de sodium, 3. ≈ 69 g de sulfate ferreux et 139 g d'hydroxyde de sodium, 4. ≈ 122 g de sulfate ferreux et 111 g d'hydroxyde de sodium sont utilisés.....	120
Figure VI. 6. Evolution de la température en fonction du temps pendant la préparation du mélange (FeSO ₄ ·H ₂ O + NaOH) dans le réacteur rotatif.....	121
Figure VI. 7. Image MEB et spectres du NaOH après réaction avec FeSO ₄ ·H ₂ O.....	123
Figure VI. 8. Evolution de la température et de son taux de variation en fonction du temps au cours de la préparation du mélange de NaOH (1 mm) avec du sulfate ferreux contenant 3,5 et 4 moles H ₂ O.....	124
Figure VI. 9. Evolution de la température en fonction de temps pour les tests où le mélange (FeSO ₄ ·1,74H ₂ O + NaOH) est utilisé.....	125
Figure VI. 10. Schéma du lit fluidisé utilisé pour la synthèse du ferrate de sodium.....	127
Figure VI. 11. Perte de masse en fonction de la température de régulation lors des synthèses l'eau thermostatée lors de synthèse en lit fluidisé utilisant NaOH (Φ = 2 mm).....	129

Figure VI. 12. Différence entre la température du lit fluidisé et celle de l'eau thermostatée (Delta T) en fonction de la température initiale de l'eau du thermostat pour les lits fluidisés de diamètre de 2 ; 2,5 et de 3 cm.....	130
Figure VI. 13. Résultats tracés en échelle semi-logarithmique de la température en fonction du temps lorsque la teneur en chlore dans les mélanges gazeux utilisés (air + Cl ₂), (N ₂ + Cl ₂) est de 0,6 %.....	131
Figure VI. 14. Tracés en échelle semi-logarithmique de la température en fonction du temps lorsque la teneur en chlore dans les mélanges gazeux (air + Cl ₂), (N ₂ + Cl ₂) est de 2,2 %.....	131
Figure VI. 15. Température maximale observée pendant la synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé de diamètre 2 cm lors de l'utilisation de 2,5 et 5 % Cl ₂ dans le mélange gazeux (N ₂ + Cl ₂).....	132
Figure VI. 16. Evolution de la température selon le temps lors de la synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé de diamètre 2,5 cm en utilisant le mélange gazeux (air + Cl ₂) et en régulant les températures à : a) 25 °C et b) 35 °C.....	133
Figure VI. 17. Evolution de la température selon le temps lors de la synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé de diamètre 2,5 cm en utilisant le mélange gazeux (air + Cl ₂) et en régulant les températures à : a) 45 °C et b) 55 °C.....	134
Figure VI. 18. Effet des facteurs (a) prédicteurs catégoriels et b) prédicteurs continus) influençant la température maximale atteinte du lit fluidisé.....	137
Figure VI. 19. Profil de réponses prévues et de désirabilité de réponses sur la T _{max_LF} pour l'ensemble de tests de synthèse du ferrate de sodium à LF.....	139
Figure VI. 20. Schéma du procédé de synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé.....	141
Figure VII. 1. ATG de l'oxalate de fer sous azote pour des vitesses de chauffe du four de 2,5 et 10 °C.min ⁻¹	143
Figure VII. 2. ATG-TD de l'oxalate de fer pour la vitesse de chauffe du four de 2,5 °C.min ⁻¹	143
Figure VII. 3. Effet de la température de régulation lors de la préparation des mélanges (FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O + NaOH) sous azote.....	146
Figure VII. 4. Evolution de la température au cours de préparation des mélanges (FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O + NaOH).....	147
Figure VII. 5. ATG des produits de mélanges (FeSO ₄ ·H ₂ O + NaOH) pour un rapport molaire Na/Fe de 2,5 et (FeSO ₄ ·H ₂ O + KOH) pour un rapport de K/Fe = 10.....	151
Figure VII. 6. Evolution de la réaction des mélanges, pour différentes températures d'échauffement du réacteur, représentée par les tracés de : a) la température et b) son taux d'évolution en fonction du temps.....	152
Figure VII. 7. Valeurs de la moyenne, de l'écart-type et de l'erreur-type pour les données des tests des mélanges effectués aux températures ambiante, 50 et 80 °C.....	153

Figure VII. 8. ATG-ATD du produit issu du traitement de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en montage horizontal.....155

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1. Paramètres cristallins de ferrates alcalins.....	34
Tableau I. 2. Paramètres cristallins de K_2FeO_4 , K_2SO_4 , K_2CrO_4	34
Tableau I. 3. Distances M-O dans les tétraèdres (M = Fe, Cr, Mn, S).....	35
Tableau I. 4. Les potentiels de réduction de Cr(VI), Mn(VII) et Fe(VI) dans les solutions aqueuses.....	38
Tableau I. 5. Potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés pour traiter et dépolluer les eaux.....	39
Tableau III. 1. Producteurs et capacités annuelles de production de TiO_2 en 10^3 t.....	55
Tableau III. 2. Analyse par ICP des échantillons PROLABO, E1 et E2.....	57
Tableau III. 3. Analyse des échantillons du sulfate ferreux par ICP, MOSSBAUER, MEB et DRX.....	63
Tableau III. 4. Températures des pics endothermiques ($^{\circ}\text{C}$) observés en ATD pour le traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	66
Tableau III. 5. Pics endothermiques ($^{\circ}\text{C}$) révélés par ATD sur l'échantillon E1.....	67
Tableau III. 6. Pics endothermiques ($^{\circ}\text{C}$) issus de l'ATD pour l'échantillon E2.....	69
Tableau IV. 1. Analyse chimique des produits de la synthèse du ferrate de potassium.....	77
Tableau IV. 2. Conditions des synthèses du ferrate de potassium, impliquant E1 et E2.....	78
Tableau IV. 3. Comparaison des valeurs de température moyenne et de vitesse moyenne de variation de la température pour les essais où E1 + KOH (sans gaz) et E1 + KOH + (air + Cl_2) sont utilisés.....	81
Tableau V. 1. Comparaison des valeurs des paramètres cinétiques.....	103
Tableau V. 2. Comparaison des valeurs moyennes des paramètres cinétiques pour les essais où E1 + NaOH + (N_2 + Cl_2) sont introduits directement et où la teneur en chlore est de 2,5 ; 5 et 10 %.....	109
Tableau V. 3. Comparaison des valeurs moyennes des paramètres cinétiques pour les séries de tests où le mélange gazeux (N_2 + Cl_2) est introduit après 30 minutes de réaction en fonction de la teneur en chlore (2,5 ; 5 et 10 %).....	110
Tableau VI. 1. Calculs de paramètres principaux physiques de fluidisation.....	116
Tableau VI. 2. Conditions expérimentales et rendement en Fe^{VI} pour la synthèse du ferrate de sodium lorsque les perles de NaOH de 2 mm sont utilisées.....	128

Tableau VI. 3. Conditions expérimentales et rendement en Fe^{VI} pour la synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé de diamètre 2 cm.....	133
Tableau VI. 4. Conditions expérimentales et rendement en Fe^{VI} pendant la synthèse pour un lit fluidisé de diamètre 2,5 cm.....	134
Tableau VI. 5. Dosage chimique pour le sodium, le fer, et le soufre.....	135
Tableau VI. 6. Composition molaire de fractions <0,5 ; 0,5-1 et >1 mm.....	135
Tableau VI. 7. Résultats du dosage chimique pour les fractions des grains du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) de <0,5 ; 0,5-1 et >1 mm.....	135
Tableau VI. 8. Réponses prévues sur les variables dépendantes et la désirabilité de réponse	138
Tableau VII. 1. Conditions expérimentales pour la préparation des mélanges ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$).....	145
Tableau VII. 2. Dosage du fer des mélanges ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) (A, C).....	147
Tableau VII. 3. Conditions expérimentales de préparation des mélanges [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$] + NaOH	151
Tableau VII. 4. Conditions expérimentales pour les synthèses du ferrate de sodium utilisant les mélanges préparés [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$] + NaOH	153
Tableau VII. 5. Pourcentage du Fe^{VI} dans le produit de synthèse à LF par la réaction des mélanges [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$] + NaOH avec le chlore.....	153

LISTE DES PHOTOS

Photo II. 1. Montage expérimental avec réacteur rotatif pour la synthèse des ferrates.....	45
Photo II. 2. Montage expérimental avec réacteur à lit fluidisé pour la synthèse du ferrate de sodium.....	46
Photo III. 1a. Image et spectre EDS de l'échantillon E1.....	62
Photo III. 1b. Aspect plus détaillé des grains de l'échantillon E1.....	62
Photo. III. 2a. Image et analyse semi-quantitative de l'échantillon E2.....	63
Photo III. 2b. Aspect plus détaillé des grains de l'échantillon E2.....	63
Photo VI. 1. Image de l'hydroxyde de sodium et du sulfate ferreux avant la réaction a) image de l'hydroxyde de sodium par MO ($\Phi \leq 2$ mm), b) image du sulfate ferreux monohydraté par MEB ($\Phi \leq 0,03$ mm).....	121
Photo VI. 2. Images de l'hydroxyde de sodium par microscopie optique a) état initial, b) après réaction avec le sulfate ferreux.....	122
Photo VI. 3. Images par microscopie optique de l'hydroxyde du sodium de diamètre 1 mm : a) à l'état initial, b) après réaction avec $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	125
Photo VI. 4. Images par microscopie optique de NaOH : à son état initial ($\Phi \leq 1$ mm), après réaction avec $\text{FeSO}_4 \cdot 1,74\text{H}_2\text{O}$ en poudre.....	126
Photo VI. 5. Images par microscopie optique des perles de NaOH à différents stades du protocole expérimental.....	128
Photo VI. 6. Connexion des deux lits fluidisés pour le recyclage du chlore.....	136
Photo VII. 1. Image et spectre EDS de l'oxalate de fer brut.....	144
Photo VII. 2. Image et spectre EDS de l'oxalate de fer traité sous azote à 200 °C.....	144
Photo VII. 3. Image et spectre EDS de l'oxalate de fer traité sous azote à 375 °C.....	145
Photo VII. 4. Image et spectre du mélange ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) pris à l'extérieur de la perle de NaOH.....	148
Photo VII. 5. Image et spectre du mélange ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) pris à l'intérieur de la perle de NaOH.....	148
Photo VII. 6. Image détaillée et spectre de la section de la perle de NaOH après la réaction avec l'oxalate de fer.....	149
Photo VII. 7. Image et spectre des grains du mélange ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) lavé et séché ($\text{Na/Fe} = 2,5$).....	150
Photo VII. 8. Image et spectre des grains du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$) lavé et séché ($\text{K/Fe} = 10$).....	151

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Introduction

Ce chapitre propose un état de l'art sur les ferrates, leurs propriétés, l'histoire et leurs méthodes de préparation, ainsi que leur large gamme d'applications. Cette présentation repose sur les travaux effectués depuis un siècle. L'accent est mis sur l'étude de ferrates (VI) de métaux alcalins. La science des ferrates est assez ancienne, mais bon nombre de ses résultats ont été délaissés et se révèlent seulement maintenant en raison de leur intérêt technique ou académique.

I. 1. 1. Le fer et ses composés

Le fer est l'un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre (env. 5 %). A l'air libre humide, la forme métallique se corrode en formant un hydroxy-carbonate complexe appelé rouille. Dans la nature, les minerais de fer exploitables sont essentiellement l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 , la goéthite $\text{FeO}(\text{OH})$ et la limonite $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Le fer peut exister sous sa forme élémentaire (Fe^0) et typiquement en solution (selon les conditions de pH et Eh) à l'état de Fe^{II} et Fe^{III} . Quand le degré d'oxydation du fer dépasse trois, les composés correspondants sont dénommés « ferrates ». Les plus connus et les mieux étudiés sont les ferrates (VI). Cependant, de nombreuses études ont aussi indiqué l'existence de ferrates (IV) voire de ferrates (V) (Carlé, 1998).

I. 1. 2. Les ferrates (IV)

Trois types de composés du fer au degré d'oxydation IV sont cités dans la littérature : les métaferrates, les orthoferrates et les pentaoxoferrates.

I. 1. 2. 1. Les métaferrates

Le rapport O/Fe est égal à 3 et leur formule est du type : MFeO_3 si M est un élément divalent (alcalino-terreux, Pb^{2+} , ...) ou $\text{M}'_2\text{FeO}_3$ si M' est un élément monovalent (métaux alcalins, Ag^+ , ...).

Les métaferrates (IV) alcalino-terreux

Moeser et Borck (1909) furent les premiers à préparer des ferrates (IV) de strontium (Sr) et baryum (Ba) en chauffant les mélanges suivants :

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ dans un courant d'oxygène à 600 °C

et

$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2$ dans un courant d'oxygène à 400 °C.

Les ferrates obtenus sont décrits comme des composés noirs, pulvérulents, stables jusqu'à 650 °C, mais décomposés au-delà en Fe_2O_3 et SrO ou BaO, respectivement. La meilleure façon d'obtenir les métaferrates de Sr et Ba, les plus connus et les plus stables, consiste à les synthétiser à partir des ferrates (VI) correspondants. Ainsi, $\text{BaFe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ en solution aqueuse évolue lentement à température ambiante vers $\text{BaFe}^{\text{IV}}\text{O}_3$, avec libération d'oxygène, la

réaction est complète au bout de plusieurs semaines, même dans un récipient fermé. La conversion de $\text{BaFe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ en $\text{BaFe}^{\text{IV}}\text{O}_3$ est beaucoup plus rapide, lorsque $\text{BaFe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ fraîchement préparé est chauffé à 90-100 °C dans des solutions alcalines (50 % KOH ou NaOH) (Scholder *et al.*, 1956-a).

Les ferrates de strontium ne subissent pas cette transformation. Dans des solutions alcalines concentrées, SrFeO_4 se décompose en $\text{Sr}(\text{OH})_2$, oxohydroxyde ferrique et oxygène (O_2). Dans des solutions saturées chaudes de $\text{Sr}(\text{OH})_2$, il est converti en métaferrate contaminé par Fe^{III} . Des métaferrates (IV) de strontium et de baryum contenant 85 à 92 % de Fe^{IV} peuvent être obtenus par décomposition thermique des ferrates (VI) de strontium et de baryum dans un courant d'oxygène à 700-1000 °C.

Il est également possible de synthétiser des métaferrates par oxydation thermique de mélanges $[\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{BaO}]$ ou $[\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{BaCO}_3]$ ou $[\text{Ba}(\text{FeO}_2)_2 + \text{BaO}]$, à 700-900 °C dans l'oxygène sec ou humide (Scholder *et al.*, 1956-a). Il est aussi possible d'obtenir un produit à 88 % de Fe^{IV} .

Enfin, lorsque des hydro-oxoferrates $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$ ($\text{M} = \text{Ba}$ ou Sr) sont chauffés sous courant d'oxygène à 280-350 °C, des produits de composition $\text{MFeO}_3 + 1/2\text{M}(\text{OH})_2$, contenant uniquement du Fe^{IV} , sont formés. Des essais d'élimination de $\text{M}(\text{OH})_2$ par extraction au méthanol anhydre, ont amené à une décomposition importante du métaferrate.

Selon Gallagher *et al.* (1966), il est plus approprié de synthétiser les ferrates (IV) par oxydation de ferrites préparés auparavant à l'air, entre 1100 à 1400 °C. La saturation postérieure du Fe^{III} avec de l'oxygène sous haute pression augmente le degré d'oxydation du fer et conduit à une concentration en Fe^{IV} proche de 100 %.

Les métaferrates (IV) alcalins

Il existe deux méthodes de synthèse :

- *à partir du Fe^{III}*

Moeser et Borck (1909) ont oxydé un mélange de Fe_2O_3 et de LiOH par le brome en milieux aqueux. La substance noire obtenue est instable et non analysable, mais les auteurs pensent qu'il s'agit probablement de Li_2FeO_3 .

Harrison *et al.* (1958) ont déposé un brevet pour la synthèse de ferrates (IV) alcalins. Ils opèrent par réaction des ferrites XFeO_2 avec des peroxydes alcalins Y_2O_2 , pour former XYFeO_3 (dans lequel X et Y sont identiques ou différents).

- *à partir de ferrates (VI)*

Scholder *et al.* (1956-a) seraient parvenus à obtenir Li_2FeO_3 en faisant réagir, dans une nacelle en alumine, un mélange de ferrate de potassium K_2FeO_4 et de lithine anhydre LiOH (dans un rapport $\text{Li}/\text{Fe} = 8$) et en chauffant à 320 °C sous courant d'oxygène. Le LiOH en excès est éliminé avec du méthanol. De même, Ag_2FeO_3 aurait été obtenu en traitant une solution de ferrate de potassium par le nitrate d'argent.

I. 1. 2. 2. Les orthoferrates

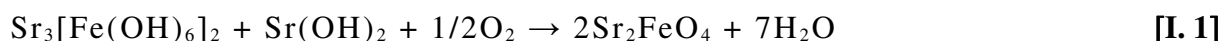
Les orthoferrates (IV) alcalino-terreux

Le rapport O/Fe est égal à 4 et la formule est M_2FeO_4 si M est un élément divalent (alcalino-terreux Ba^{2+} et Sr^{2+}).

Deux méthodes de synthèse sont préconisées (Scholder *et al.*, 1956-b) :

- à partir de Fe^{III}

Un mélange de Fe_2O_3 et de $Sr(OH)_2$, chauffé à 510 °C sous oxygène (dans un rapport $Sr/Fe = 5/2$), conduit à un produit gris contenant 78 % de Fe^{IV} sous forme de Sr_2FeO_4 . Le même type de composé est obtenu lorsque $M_3[Fe(OH)_6]_2$ et $M(OH)_2$ ($M = Ba$ ou Sr) sont chauffés sous un courant d'oxygène à 800 °C. La réaction s'écrit :



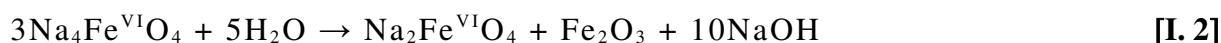
- à partir des métaferrates alcalino-terreux correspondants :

En chauffant un mélange de $BaFeO_3$ et de $Ba(OH)_2$ à 800-900 °C, sous oxygène, il est possible d'obtenir de Ba_2FeO_4 et $Fe(OH)_3$.

Les orthoferrates (IV) alcalins

Le rapport O/Fe est égal à 4 et la formule est M'_4FeO_4 si M' est un élément monovalent (métaux alcalins).

Scholder *et al.* (1956-b) montrent que par chauffage à 400-600 °C d'un mélange de Fe_2O_3 et de Na_2O_2 ou de Fe_2O_3 et de Na_2O ($Na/Fe = 4$), sous un courant d'oxygène, il se forme un produit homogène qui contient des peroxydes en excès. Cependant, si le mélange est chauffé à 650 °C, cet excès de peroxyde disparaît et le produit obtenu serait du Na_4FeO_4 . D'après ces auteurs, le ferrate (IV) se dismuterait dans l'eau pour donner du ferrate (VI) selon l'équation suivante [éq. I. 2]:

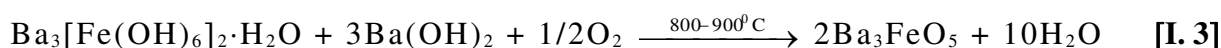


Ceci expliquerait le fait que les solutions de ferrate (IV) présentent la même couleur violette caractéristique des solutions de ferrate (VI).

Jeannot *et al.* (2002) proposent une autre procédure pour la synthèse du ferrate pur Na_4FeO_4 . Ils rapportent les propriétés structurales et magnétiques du ferrate tetrasodium. Ce dernier est préparé par la réaction entre le peroxyde de sodium Na_2O_2 et la wüstite $Fe_{1-x}O$ avec un rapport molaire Na/Fe de 4 à température 400 °C sous vide. Selon la diffraction-X, Na_4FeO_4 cristallise dans le système triclinique P-1 avec les paramètres $a = 8,4810(2)$ Å ; $b = 5,7688(1)$ Å ; $c = 6,5622(1)$ Å ; $\alpha = 124,662(2)^\circ$; $\beta = 98,848(2)^\circ$; $\gamma = 101,761(2)^\circ$ et $Z = 2$. La structure de ce ferrate se caractérise par un réseau tridimensionnel de tétraèdres isolés de FeO_4 connectés par les atomes de Na. Le composé issu de la réaction de synthèse est un produit noir et très hygroscopique. Au contact de l'eau ou de l'humidité atmosphérique, il se dismute en Fe^{3+} et Fe^{6+} . Le spectre Mössbauer est caractérisé par un doublet avec les paramètres : $\delta = -0,22$ mms⁻¹ ; $\Delta = 0,41$ mms⁻¹ à 295 K à l'état paramagnétique et avec un sextet à 8 K. Ces paramètres décrivent le spin de Fe^{4+} dans la coordination tétraédrique FeO_4 .

I. 1. 2. 3. Les pentaoxoferrates

Le rapport O/Fe est égal à 5 et la formule du type M_3FeO_5 où M est un élément divalent. Seul le pentaoxoferrate de baryum est décrit dans la littérature (Scholder, 1965). Il serait obtenu en chauffant $Ba_3[Fe(OH)_6]_2 \cdot H_2O$ et $Ba(OH)_2$ selon la réaction suivante :



Ce composé, très sensible à l'humidité atmosphérique, serait transformé par l'eau en BaFeO_4 et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

I. 1. 3. Les ferrates (V)

K_3FeO_4 est le seul sel de fer (V) cité dans la littérature. Wahl *et al.* (1956) l'ont synthétisé pour la première fois en 1956 par mélange de Fe_2O_3 et KO_x chauffé à 400-500 °C sous oxygène. Le composé obtenu n'est pas pur, il est pollué par KFeO_2 et KO_x .

Scholder (1965) l'a obtenu par mélange de Fe_2O_3 , KFeO_2 ou K_2FeO_4 avec de la potasse anhydre, sous courant d'oxygène entre 600 et 700 °C. Pour une température supérieure à 700 °C et sous oxygène, le composé devient instable.

Enfin, le ferrate (V) a été obtenu sous forme d'un monocristal par mélange intime de K_2O_2 et KFeO_2 suivant un rapport 1,78/1, chauffé lentement, à une vitesse voisine de 60 à 70 °C par jour dans un récipient en argent jusque 470 °C. Il est ensuite recuit 18 jours à cette température, puis 5 jours à 350 °C (Hoppe et Mader, 1990). Les auteurs obtiennent une substance noire, cristallisée. Par transparence, les monocristaux de K_3FeO_4 sont de couleur rouge brun sombre. Ils sont altérables à l'air et doivent être conservés sous paraffine séchée. En solution, K_3FeO_4 se dismute en Fe^{VI} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Le composé cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace Pnma , de paramètres : $a = 7,7016 \text{ \AA}$; $b = 9,092 \text{ \AA}$; $c = 7,837 \text{ \AA}$. La structure est caractérisée par des groupements FeO_4 isolés. Le fer est en site tétraédrique déformé; l'arête O(1)-O(1) est très allongée et l'angle O(1)-Fe-O(1) a une valeur de 123°. Les distances Fe-O varient de 1,71 à 1,72 Å.

I. 1. 4. Les ferrates (VI)

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

Les ferrates de rubidium Rb_2FeO_4 et de césium Cs_2FeO_4 ont été synthétisés, mais le prix élevé des hydroxydes de rubidium et de césium servant à leur préparation rend leur développement industriel peu intéressant. Quant aux ferrates de lithium et de sodium, ils sont très solubles dans l'eau et leur obtention à l'état solide est extrêmement difficile.

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

La formule de l'ion ferrate (VI) est FeO_4^{2-} , sa structure cristalline tétraédrique et il est isostructural aux chromates et permanganates (Hoppe *et al.*, 1982).

On considère que les ferrates de sodium (Na_2FeO_4) et de potassium (K_2FeO_4) sont utilisables pour traiter les eaux et les dépolluer. Na_2FeO_4 a un comportement différent de celui des autres ferrates, il reste en effet soluble en solution aqueuse saturée en hydroxyde de sodium. Lorsque la solution de ferrate est instable, il est important de préparer un produit solide afin de pouvoir l'utiliser.

La caractéristique d'insolubilité dans la solution saturée de KOH du ferrate de potassium nous assure qu'il pourrait être isolé de sa solution aqueuse par précipitation.

Les études réalisées révèlent de nombreux problèmes liés à la production des sels de ferrates (VI) (Jiang et Lloyd, 2002). Ainsi, en ce qui concerne la pureté des matériaux bruts, plusieurs conditions sont requises pour produire les ferrates (VI). Cependant, malgré la satisfaction de ces conditions, la pureté des sels de ferrate (VI) varie encore largement et dépend d'autres facteurs comme la composition d'anode si on met en œuvre l'électrolyse, le temps de réaction, la température et le processus d'isolation si la méthode par voie humide est utilisée. Le produit résultant, le ferrate (VI), contient une variété de contaminants, principalement, des hydroxydes des métaux alcalins, des chlorures et des oxydes ferriques.

I. 2. Les ferrates (VI) alcalins

I. 2. 1. Historique de préparation des ferrates alcalins

Un produit instable de couleur rouge-pourpre a été premièrement observé par Stahl en 1702, lorsqu'il mena une expérimentation en faisant exploser un mélange de salpêtre et de fer puis en dissolvant dans l'eau des résidus en fusion (Stahl, 1715). La solution colorée a été par la suite identifiée comme le ferrate de potassium (VI) (K_2FeO_4). En 1834, Eckenberg et Becquerel, ont détecté la même couleur lorsqu'ils ont chauffé des minéraux du fer mélangés à de la potasse (Jiang et Lloyd, 2002). Au cours d'investigations sur les acides métalliques, Fremy (1841) découvrit les ferrates. Il étudia le problème d'une manière plus fondamentale que Stahl et Eckenberg (qui, accidentellement et indépendamment, redécouvrirent le ferrate de potassium). A partir du janvier 1841, l'étude de Fremy fut publiée dans différentes revues où il montra qu'il était possible d'obtenir une combinaison de l'acide ferrique avec les bases par voie sèche et humide. Il synthétisa le ferrate de potassium en calcinant du peroxyde de potassium avec de l'oxyde ferrique. En plus de voie sèche, Fremy (1841) produisit aussi le ferrate de potassium par voie humide en faisant passer du chlore dans une suspension « d'hydrate de peroxyde de fer » dans la potasse très concentrée.

Le ferrate de sodium est plus difficile à produire que le ferrate de potassium. Bloxam (1886) prépara une solution de ferrate de sodium en ajoutant du brome dans une suspension d'hydroxyde ferrique dans une solution de soude. Rosell (1895), prépara le ferrate de sodium selon la méthode de Bloxam et en faisant fondre du peroxyde de sodium avec de l'oxyde ferrique dans un creuset en fer. La masse fondue, une fois refroidie, peut être traitée avec de la glace pour éviter que la chaleur de réaction avec l'eau ne décompose pas le ferrate de sodium formé.

L'étude systématique de synthèse de ferrates (VI) commença il y a un siècle (Delaude *et al.*, 1996).

En général, il existe trois méthodes pour préparer les ferrates (VI) :

1. *L'oxydation par voie sèche en chauffant/fondant différents minéraux oxydés du fer sous conditions fortement alcalines et sous courant d'oxygène,*
2. *L'oxydation par voie humide, en utilisant le sel de Fe^{III} en milieu fortement alcalin et en utilisant l'hypochlorite ou le chlore comme oxydant,*
3. *La méthode électrochimique, par oxydation anodique en utilisant le fer ou l'alliage comme anode et NaOH ou KOH comme électrolyte.*

I. 2. 2. Méthode par voie sèche

L'intérêt croissant de cette voie est qu'elle permet d'éviter la réaction des ferrates avec l'eau. Ce procédé de préparation des ferrates a surtout attiré l'attention comme technologie verte dans le but de recycler divers composés résiduels du fer (Lee *et al.*, 2004). L'importance des réactions pour la préparation des ferrates par voie sèche réside principalement dans leur capacité à produire des ferrates alcalins (IV) ou (VI) directement à partir de produits de départ peu coûteux et facilement disponibles (par exemple, l'oxyde de fer ou le fer), sans procédures électrochimiques compliquées ni préparation préliminaire des réactifs (Thompson, 1985-a). En outre, chacune de ces réactions peut être utilisée pour obtenir des rendements considérables de ferrates (VI) sans utiliser de longues procédures de production des ferrates par voie humide. Malgré les avantages, il faut mentionner que la synthèse par voie sèche à une température supérieure ou égale à 500 °C semble peu convaincante du fait de la faible stabilité thermique des ferrates alcalins. De plus, l'explosivité du milieu réactionnel rend le procédé de synthèse à haute température dangereux (Jiang et Lloyd, 2002).

I. 2. 2. 1. Synthèse du ferrate de potassium

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

K/Fe = 1	ferrite	KFeO_2 vert
K/Fe = 2	ferrate (VI)	K_2FeO_4
K/Fe = 3	ferrate (V)	K_3FeO_4 noir

Un mélange particulière des réactifs comprenant un nitrate ou nitrite alcalin et un oxyde de fer (l'hématite, la magnétite ou un composé de fer dont la décomposition thermique donne de l'hématite) a été utilisé par Thompson (1985-a) pour produire des ferrates alcalins (IV) et (VI). Le mélange des réactifs est chauffé entre 780 et 1100 °C, pendant 5 à 180 minutes en atmosphère anoxique, pour produire au moins un des ferrates (IV) et (VI). Le rapport molaire entre le nitrate ou nitrite alcalin et le composé du fer varie d'environ 4 à 8.

Le même auteur invente la même année (Thompson, 1985-b) un autre procédé pour préparer à sec les ferrates d'alcalins ; selon le brevet, les ferrates de métaux alcalins (IV) et (VI) sont produits par :

1. la réaction de l'oxyde de fer avec un oxyde alcalin ou un peroxyde à haute température sous atmosphère d'oxygène ; ou
2. la réaction du fer avec du peroxyde alcalin à haute température sous atmosphère d'oxygène.

Les composés de métaux alcalins utilisés dans les deux réactions de production de ferrate sont ceux du potassium. Le rapport molaire entre l'oxyde de fer et le composé alcalin, pour la réaction (1), est d'environ 1/8 et pour la réaction (2) 1/2,5. Dans les deux cas, les réactifs solides sont broyés et mélangés en étapes simultanées ou séquentielles dans des proportions appropriées à la réaction souhaitée. Le produit résultant des réactions est une masse solide noire qui contient le ferrate alcalin (IV), ainsi que d'autres produits, y compris le ferrate (VI)

d'alcalins dont le rendement est considérable et qui, par dissolution dans l'eau, produit l'ion ferrate FeO_4^{2-} .

I. 2. 2. 2. Synthèse du sulfato-ferrate de potassium

Cette synthèse repose sur l'idée qu'on peut stabiliser le groupement FeO_4^{2-} en substituant une part des atomes de fer par des cations à structure électronique de gaz rare. De plus, l'insertion d'un cation étranger $\text{X}^{(8-m)}$ dans le réseau de K_2FeO_4 , est d'autant plus facile que K_2XO_4 est isomorphe de K_2FeO_4 . Par suite, il serait possible de former une solution solide du type $\text{K}_2(\text{Fe},\text{X})\text{O}_4$.

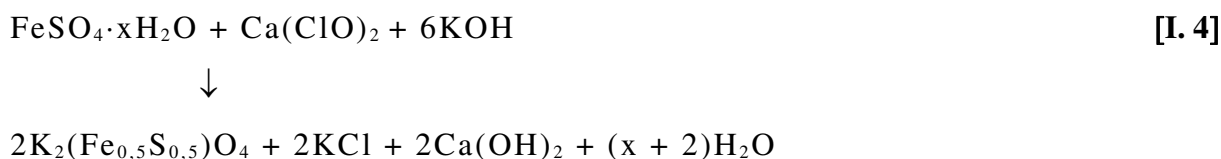
En tenant compte de ces remarques, on peut conclure que le soufre constitue un élément intéressant pour deux raisons: K_2SO_4 est isostructural de K_2FeO_4 et le soufre (VI) possède la configuration électronique de gaz rare $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$.

I. 2. 2. 2. 1. Procédé utilisant l'hypochlorite de calcium comme oxydant

Neveux (1993) a mis au point un procédé de synthèse original conduisant à la formation du sulfato-ferrate de potassium $\text{K}_2(\text{Fe},\text{S})\text{O}_4$ considéré comme stable dans le temps. La réaction se déroule à température ambiante et consiste à mélanger trois réactifs solides :

- le sulfate ferreux heptahydraté $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme sel de fer de départ,
- l'hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ comme oxydant,
- la potasse KOH comme base.

L'équation de réaction s'écrit comme suit :



La synthèse s'effectue en une à deux heures, selon une réaction solide-solide entre les différents réactifs. Les cristaux de ferrate se forment lorsque le mélange de sulfate ferreux et d'hypochlorite de calcium entrent en contact avec la surface des pastilles de potasse. La cristallisation se poursuit autour du noyau que constitue chaque pastille, par migration des ions issus du mélange réactionnel *via* l'eau d'hydratation des pastilles de KOH (15 %) et celle du sulfate ferreux. La réaction continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de potasse au centre des pastilles. Les pastilles récupérées après le tamisage et séchage sont creuses et de couleur pourpre. L'évolution des pastilles au cours de la réaction est représentée en figure. I. 1.

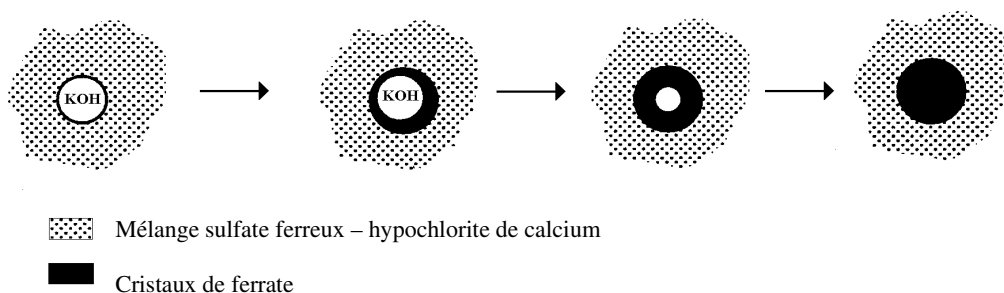


Figure I. 1. Evolution des pastilles de potasse au cours de la réaction.

Le brevet de Kneip *et al.* (2005) de Young et Thompson améliore le procédé de synthèse de sulfato-ferrate de métaux alcalins du brevet français d'Evrard *et al.* (1991).

La méthode de préparation des ferrates de métaux alcalins comprend les étapes suivantes :

1. la préparation du mélange de réaction contenant au moins un sel de fer, un hypochlorite de métaux alcalin ou alcalino-terreux et un hydroxyde de métaux alcalin,
2. le chauffage du mélange préparé précédemment entre 45 et 75 °C,
3. la récupération du ferrate de métaux alcalins formé dans l'étape 2.

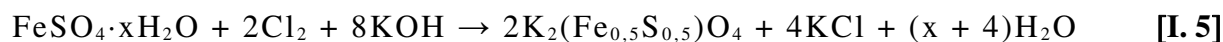
L'étape (2) permet d'assurer le contrôle de l'hygrométrie du milieu réactionnel. De plus, elle évite la longue étape de déshydratation faisant partie du procédé décrit dans le brevet français (Evrard *et al.*, 1991).

Le chauffage est réalisé sous air ambiant qui contient du dioxyde de carbone. Les granules, composés au cœur de ferrate de potassium et à la surface d'une couche protectrice contenant au moins un carbonate de métaux alcalin, sont séparés par tamisage. Les granules sont particulièrement stables et assez durs, ils peuvent passer au moins 6 mois sans s'altérer.

I. 2. 2. 2. Procédé utilisant le chlore comme oxydant

Kanari *et al.* (1999-a) sont parvenus à synthétiser le sulfato-ferrate de potassium en utilisant le chlore gazeux comme oxydant.

L'hypochlorite de calcium a été remplacé par le chlore en raison de ce que le chlore par son faible coût améliore la rentabilité économique de la synthèse. La réaction de synthèse peut être écrite comme suit :



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

I. 2. 2. 3. Synthèse du ferrate de sodium

Après Rosell (1895) beaucoup d'autres scientifiques ont étudié la synthèse du ferrate de sodium en voie sèche.

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

D'Ans et Löffler (1930) montrent qu'après chauffage à 900 °C du mélange résultant de la réaction de Fe₂O₃ avec du NaOH se forment le ferrite de sodium Na₂Fe₂O₄ et le ferrate de sodium Na₂FeO₄.

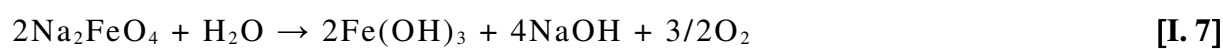
Le ferrate du sodium Na₂FeO₄, a été préparé par Croatto (1949), en faisant réagir Fe₂O₃ et Na₂O₂ au rapport molaire de 1/6 entre 350 et 450 °C.

En 1966, Payusov et Vilnyanskii tentent de synthétiser le ferrate de sodium selon la méthode D'Ans et Löffler. Le produit obtenu comme résultat d'un chauffage de trente minutes d'un mélange d'oxyde du fer et de soude sous air à la température de 900 °C n'est

pas un mélange du ferrite de sodium (III) et du ferrate de sodium (VI), mais un ferrate de sodium (IV) qui se décompose rapidement sous l'influence d'humidité atmosphérique. Le ferrate de sodium (IV) de couleur noire se transforme au bout d'une heure à l'air en un mélange sombre de ferrate (VI) et d'hydroxyde de Fe^{III}. Puis, le ferrate (VI) obtenu est converti, au bout de 10 à 12 heures à l'air, en hématite. Au contraire, si ce ferrate est conservé à l'abri de l'air, il reste stable durant cinq mois. Ces observations ont encouragé les scientifiques russes à préparer le ferrate de sodium (VI) par voie solide. La synthèse de Na₂FeO₄ a été réalisée en laissant à l'air, durant quinze minutes à une heure, une poudre de ferrate (IV). Ils ont aussi étudié la stabilité thermique du ferrate (VI). Ainsi, ils ont observé que le Fe^{VI} et le Fe^{III} sont présents à une température inférieure à 350 °C, au-delà le Fe^{VI} est réduit en Fe^{IV} qui est stable jusqu'à 1100 °C en présence de NaOH. Au-delà de 1100 °C aucun ferrate n'est détecté. Selon les auteurs, la stabilité du ferrate (VI) s'accroît en milieu de carbonate de sodium Na₂CO₃ et de chromate de sodium Na₂CrO₄. Enfin, ils se sont intéressés à la stabilité des ferrates de sodium en solutions aqueuses. Le ferrate (IV) se transforme immédiatement en hydroxyde ferrique (III) et ferrate (VI), lorsqu'il se dissout dans l'eau ou dans les solutions alcalines de soude. La réaction de transformation du ferrate (IV) en ferrate (VI) s'écrit :

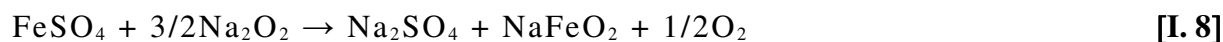


Le ferrate de sodium Na₂FeO₄ se décompose après en hydroxyde ferrique et oxygène selon l'équation :

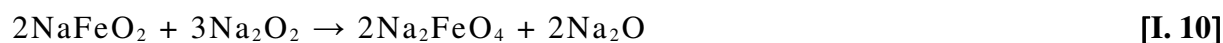


La procédure décrite précédemment pour la préparation de ferrate de potassium par Thompson (1985-b) s'applique aussi à la préparation de ferrate de sodium.

Martinez-Tamayo *et al.* (1986) ont étudié le comportement du système Na₂O₂-FeSO₄. Leur étude comprend des résultats obtenus par l'utilisation de la spectroscopie infra-rouge, la diffraction-X et l'analyse thermique. Ils ont obtenu les ferrates (V) et (VI) dont la nature dépend du rapport molaire de réactifs initiaux. Les rapports molaires entre les réactifs utilisés Na₂O₂ et FeSO₄ varient de 0,5/2 à 7/2. Ils ont ainsi observé que la réaction entre Na₂O₂ et FeSO₄ (R = 3/2), à 300 °C conduit à la formation de ferrite de sodium. La réaction s'écrit :



En ce qui concerne les résultats obtenus pour les échantillons chauffés à 750 °C au rapport molaire R ≥ 4/2, les auteurs présentent la possibilité de formation des ferrates (IV), (V) et (VI). La spectroscopie infra-rouge et la diffraction-X révèlent l'existence de Fe^V et/ou de Fe^{VI} en confirmant ainsi leur hypothèse. Les réactions s'écrivent :



Kisselev *et al.* (1989) ont largement étudié système Na-Fe-O. Ils ont montré qu'on peut préparer le ferrate (IV) de sodium pur, de formule Na₂FeO₃ et le ferrate (VI) de formule

Na₄FeO₅. Ainsi, dans leur étude, ils obtiennent du ferrate de sodium Na₂FeO₃ en chauffant le mélange de Na₂O₂ et Fe₂O₃ sous oxygène à une température vers 400 °C. Le rapport molaire Na/Fe amenant aux meilleurs résultats est de 2. Après examen, le produit résultant contenait des anions qui ont été instantanément hydrolysés pour former un ion tétraédrique de FeO₄²⁻, dont la dissolution dans l'eau donne une solution rouge-violet [éq. I. 11] :



Les auteurs préparent aussi le ferrate de sodium Na₄Fe^{VI}O₅ en faisant réagir Fe₂O₃ et Na₂O₂ sous courant d'oxygène. Ils constatent que le rendement de ferrate dépend du rapport molaire Na/Fe ainsi que des conditions de synthèse. Pour obtenir le Fe^{VI}, il faut avoir un rapport molaire Na/Fe de 4, une température d'environ 370 °C et plus de 12 heures de temps de réaction. En outre, un rendement quantitatif n'est obtenu qu'en adoptant un programme multi étapes de température, y ajoutant une étape pour évaporer le tétrachlorure de carbone CCl₄ (utilisé pour initier la réaction de mélange) et activer la surface.

Kopelev *et al.* (1992) préparent le ferrate de sodium Na₄Fe^{VI}O₅ et Na₂Fe^{IV}O₃ selon la procédure de Kisselev *et al.* (1989). Ils effectuent une étude approfondie de ces ferrates par spectroscopie Mössbauer. Les résultats obtenus indiquent que le déplacement isomérique de Na₂FeO₃ est $\delta = -0,18 \text{ mms}^{-1}$ et de Na₄FeO₅, $\delta = -0,54 \text{ mms}^{-1}$ ce qui confirme le degré d'oxydation du fer dans les ferrates de sodium (IV) et (VI).

Les ferrates (VI) ont aussi été préparés à partir de déchets galvanisés (Cici et Cuci, 1997). Les déchets ont été mélangés avec de l'oxyde ferrique dans un four à 800 °C, l'échantillon a été refroidi et mélangé avec du peroxyde de sodium solide puis chauffé progressivement pendant quelques minutes. A la fin, les mélanges ont été fondus puis refroidis en donnant le ferrate de sodium [éq. I. 12] :



L'utilisation des déchets galvanisés pour la synthèse de nouveaux composés chimiques offre le double intérêt de réduire le coût des matières premières et de l'énergie, mais aussi de diminuer la pollution due aux déchets industriels.

I. 2. 3. Méthode par voie humide

L'oxydation par voie humide procède par oxydation d'une solution ferrique pour former la solution de ferrate (VI) en milieu fortement alcalin. Comme la solution de ferrate peut se décomposer rapidement, les protocoles de précipitation, ceux de lavage et de séchage sont nécessaires pour obtenir un produit stable et solide (Ockerman et Schreyer, 1951; Schreyer *et al.*, 1953).

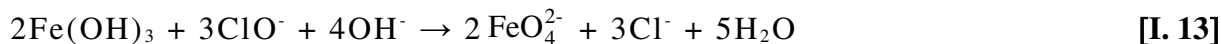
La méthode par voie humide, considérée comme la plus pratique, reste cependant très coûteuse (Lee *et al.*, 2004).

I. 2. 3. 1. Synthèse du ferrate de potassium

Hrostowski et Scott (1950) ont proposé une méthode de synthèse du ferrate de potassium donnant un produit pur à 97 % avec cependant un rendement de ferrate faible, voisin de 10-15 %. Ils ont constaté que le ferrate de sodium est très soluble dans les solutions concentrées de soude, tandis que le chlorure de sodium y est presque insoluble. Etant donné

que le chlore pourrait être l'impureté principale lors de la synthèse du ferrate de potassium, l'ion ferrate a été préparé à partir de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et NaOCl dans une solution concentrée de NaOH puis a été précipité sous forme K_2FeO_4 par addition de KOH après filtration.

Ce procédé permet d'éliminer la plupart des ions chlorures sans avoir des précipitations répétées. L'équation s'écrit :



Thompson *et al.* (1951) proposent une méthode pour préparer et purifier le ferrate de potassium (VI) qui consiste à produire K_2FeO_4 selon la méthode de Hrostowski et Scott (1950) avec comme sels de fer de départ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ils ont constaté un meilleur rendement avec le nitrate ferrique qu'avec le chlorure ferrique. Initialement, le protocole comprend la formation du ferrate de sodium en faisant réagir le sel de fer avec l'hypochlorite de sodium, ensuite en ajoutant de l'hydroxyde de potassium pour précipiter le ferrate de potassium provenant des solutions des mélanges. Le protocole expérimental passe par les étapes de préparation d'hypochlorite de sodium, d'oxydation du sel ferrique en ferrate, de purification et du séchage du produit. Les auteurs obtiennent ainsi des rendements en ferrate (VI) de 45 à 76 % et des produits d'une pureté de 92 à 96 %.

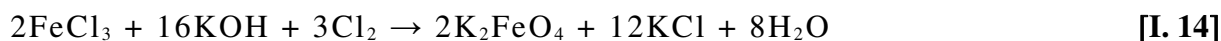
Un progrès dans le protocole de préparation de ferrate de potassium a été fait par Schreyer *et al.* (1953), et Williams et Riley (1974). L'hydroxyde de potassium a été utilisé en remplacement de l'hydroxyde de sodium, ce qui évite la formation intermédiaire du ferrate de sodium dans la préparation.

Williams et Riley (1974), montrent dans leur méthode que K_2FeO_4 est insoluble et stable dans les solutions d'éthanol, à condition que celles-ci contiennent moins de 20 % d'eau, tandis que KOH et KCl , qui représentent les principales impuretés, sont solubles dans ces solutions. Les auteurs simplifient l'étape de purification du précipité en réduisant ainsi le temps de préparation de ferrates et en obtenant un rendement pouvant atteindre 75 %.

Audette et Quail (1972) remplacent la solution initiale d'hypochlorite de sodium par une solution d'hypochlorite de potassium. La synthèse de ferrates est effectuée à basse température. Ils suivent un protocole expérimental qui comprend la préparation de solution d'hypochlorite de potassium, l'oxydation de Fe^{III} en Fe^{VI} et enfin, la purification et le séchage du produit. Le rendement en ferrate de potassium est de 50 % et sa pureté de 99 %.

Deininger (1983) dépose un brevet concernant un procédé économique de préparation du ferrate de potassium à grande échelle et ceci à partir des trois composés: l'hydroxyde de potassium, le chlore et un sel ferrique. Le procédé comprend deux étapes:

1. La réaction de KOH aqueux avec du chlore et un sel ferrique pour former le mélange réactionnel qui sera composé d'une solution contenant KOH , H_2O , KOCl et d'une phase solide contenant K_2FeO_4 , KCl , $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Dans cette étape interviennent les réactions de formation d'hypochlorite de potassium, d'un hydroxyde ferrique intermédiaire et l'oxydation de l'hydroxyde ferrique. L'équation globale issue de ces réactions peut s'écrire :



2. La séparation et la récupération des ferrates.

Dans ce procédé, l'usage de stabilisants est préconisé. Ainsi, un mélange constitué d'un silicate de métal alcalin (métasilicate de sodium pentahydraté), d'un sel de métal alcalin contenant de l'iode (paraperiodate de sodium) et d'un sel cuivrique (chlorure cuivrique anhydre ou hydraté), s'est révélé être un stabilisant efficace.

La cristallisation et la précipitation de K_2FeO_4 sont favorisées par refroidissement de la solution pendant le stade de saturation par la potasse. Les cristaux du ferrate de potassium après la précipitation sont séparés par centrifugation puis lavés avec des solvants organiques et enfin séchés. Ce procédé permet d'obtenir du K_2FeO_4 stable avec un rendement de 94 %.

I. 2. 3. 2. Synthèse du ferrate de sodium

Plusieurs efforts ont été faits pour synthétiser le ferrate de sodium solide. Les difficultés consistaient à isoler chaque produit solide provenant des solutions résultantes, en tenant compte de ce que Na_2FeO_4 est fortement soluble dans la solution de NaOH saturée.

Après la découverte du ferrate de potassium, Fremy (1844) a tenté par les mêmes méthodes de produire le ferrate de sodium. Selon lui, on peut préparer le ferrate de sodium par voie humide en faisant passer du chlore dans une suspension « d'hydrate de peroxyde de fer » dans la soude concentrée. Il a montré que la production du ferrate de sodium s'accompagne des mêmes phénomènes que celle du ferrate de potassium, à la différence que le ferrate de sodium ne précipite pas en excès d'alcali. Fremy a aussi indiqué que le ferrate de sodium est soluble dans l'eau et donne une solution de couleur rouge ayant une analogie avec le ferrate de potassium.

Foster (1879) a suivi la recherche sur la synthèse du ferrate de sodium. Ainsi, dans son étude, il est montré qu'après avoir refroidi le mélange formé par l'ébullition d'une solution alcaline d'hypobromite contenant du ferrocyanure de potassium, il se forme un précipité sombre et la solution prend une coloration rouge sombre qui vire au violet au contact de l'eau.

Blattner (1892) a étudié l'action de différents oxydes métalliques sur les hypochlorites alcalins. Il indique qu'une partie de l'oxyde ferrique se transforme en acide ferrique en présence d'hypochlorite de soude. H_2FeO_4 réagit avec la soude libre de l'eau de javel pour donner du ferrate de sodium Na_2FeO_4 .

Six ans plus tard, Muspratt et Smith (1898) ont trouvé que lors du passage d'un courant de chlore gazeux sur une liqueur caustique contenant de l'hydroxyde de sodium et de petites quantités de chlore, sulfate et carbonate, une coloration pourpre apparaît. Celle-ci, d'après eux, est due à la présence du ferrate de sodium.

Ockerman et Schreyer (1951), après avoir réussi la préparation du ferrate de potassium par leur nouvelle méthode, ont également essayé d'obtenir du ferrate de sodium. En passant un courant de chlore gazeux sur une solution de soude concentrée à une température maintenue en dessous de 20 °C, ils ont obtenu une solution d'hypochlorite de sodium où dans un premier temps sont ajoutés de la soude et du nitrate ferrique. La solution finale est ensuite refroidie à 10-15 °C et saturée en soude. Les étapes de filtrage, de purification et de séchage sont utilisées afin d'obtenir le produit solide qui donne une coloration pourpre caractéristique de l'ion ferrate en solution aqueuse. Bien que le produit paraisse contaminé par de l'hydroxyde ferrique, il contient environ 41,38 % de Na_2FeO_4 .

Wagner *et al.* (1952) ont tenté de préparer le ferrate de sodium par la réaction de double décomposition d'une solution aqueuse du ferrate de potassium avec du perchlorate de sodium. Ils ont procédé en faisant réagir un échantillon solide de perchlorate de sodium monohydraté avec du ferrate de potassium dissous dans l'eau distillée froide. Le précipité de perchlorate est filtré de la solution. Le filtrat est placé trente minutes sous vide, dans un dessiccateur contenant du perchlorate de magnésium anhydre. Le produit ainsi obtenu est sec. Après une nuit de conservation à 5 °C, l'échantillon final contient 69 % de ferrate de sodium. Les auteurs soulignent que pour préparer du ferrate de sodium par cette méthode, il est important que la température soit basse et l'évaporation la plus rapide possible afin d'éviter la décomposition du ferrate.

I. 2. 4. Synthèse des ferrates alcalins par voie électrochimique

I. 2. 4. 1. Principe

La première synthèse électrochimique des ferrates (VI), due à Poggendorf reste l'une des plus anciennes préparations électrochimiques (Poggendorf, 1841). Cette méthode est la plus simple pour obtenir du ferrate de sodium sous forme liquide et sans impuretés. Le principe de la synthèse consiste à oxyder le fer brut ou de sels ferriques dans des solutions alcalines concentrées. Le schéma ci-dessous (figure. I. 2) présente le dispositif expérimental pour réaliser la synthèse.

A l'anode deux réactions compétitives ont lieu :

Oxydation simultanée du fer et du solvant selon :



A la cathode, seule la réduction du solvant en hydrogène a lieu :

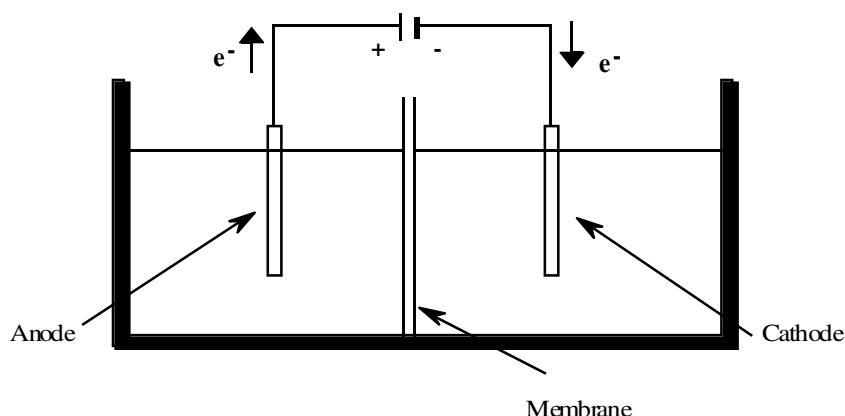


Figure I. 2. Représentation schématique de la cellule électrochimique pour la synthèse de ferrates.

Cette synthèse a fait l'objet de nombreuses recherches et continue encore d'être étudiée pour optimiser ses paramètres. D'ailleurs, la méthode électrochimique peut offrir une manière utile industriellement pour la production en masse de Fe^{VI} et pourrait convenir à une génération *in situ* de solution de Fe^{VI} (Licht *et al.*, 2002 ; Lapcique et Valentin, 2002 ; Bouzek et Macova, 2004).

I. 2. 4. 2. Paramètres de synthèse électrochimique

Electrolyte

En raison de la stabilité des ions FeO_4^{2-} et de la baisse du potentiel normal apparent du couple d'oxydoréduction $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ aux pH basiques, la synthèse requiert des solutions d'hydroxyde alcalin très concentrées typiquement 5M selon Denvir et Pletcher (1996-a,b).

De nombreuses études ont montré que les rendements d'électrolyse sont meilleurs avec une solution de soude qu'avec une solution de potasse. En effet, la nature de l'hydroxyde joue un rôle important sur le rendement de la synthèse, ce qui peut s'expliquer à deux niveaux. La raison principale est la différence de solubilité des sels sodiques ou potassiques, à alcalinité constante. L'autre raison concerne l'influence de la nature de l'hydroxyde sur la couche d'oxyde formée en surface de l'électrode.

Anode

La synthèse des ferrates a lieu dans le domaine de transpassivation du fer. Ainsi, elle se déroule dans un domaine de potentiel où il y a compétition avec l'oxydation du solvant en oxygène et sur une surface passivée par un film d'oxy-hydroxyde. Selon Denvir et Pletcher (1996-b), la concentration de ferrate (VI) augmente au cours du temps, mais non linéairement.

Quelle que soit la nature de l'anode (fer, fonte, acier...) la synthèse électrochimique est possible. Cependant, de nombreuses études cherchant à déterminer quelle anode offrait le meilleur rendement ont montré que le rendement d'oxydation du fer en ferrate (VI) est très sensible à la composition de l'anode et particulièrement à sa teneur en carbone. Ainsi, Denvir et Pletcher (1996-b) remarquent que la coloration violette caractéristique de l'anion FeO_4^{2-} est plus intense avec des alliages riches en carbone. Les autres éléments tels que le manganèse et le silicium ne semblent pas influencer les rendements de synthèse. Bouzek et Rousar (1996, 1997), Bouzek *et al.* (1996) étudiant plus précisément l'influence de la spéciation du carbone dans l'électrode en fer (graphite ou carbure), ont observé qu'elle influence la nature la nature des couches d'oxyde-hydroxyde. Ils montrent que les propriétés de la couche d'oxyde (porosité, compacité) diffèrent selon que le carbone est sous forme graphitique ou sous forme de carbure. Le carbure de fer supprime les propriétés passives de la couche par des désintégrations locales, ce qui permet à l'anode d'être continuellement dissoute et oxydée. La couche d'oxyde, plus poreuse, plus désordonnée est donc plus active.

Plus récemment, Bouzek *et al.* (1999-a,b,c), ont montré que la cémentite Fe_3C réagissant sous polarisation anodique avec les ions OH^- provoque une rupture locale de la couche passive protectrice et la formation d'une couche mince et poreuse qui facilite la synthèse de ferrate. Dans le cas du fer pur, la couche d'oxyde est compacte, donc moins solubilisable : elle protège plus l'anode contre la dissolution. Si le carbone est sous forme de graphite, la réaction compétitive (oxydation du solvant en oxygène) est privilégiée. De plus, les auteurs pensent que le graphite peut catalyser la décomposition du ferrate (VI) en Fe^{III} .

Cathode

Elle peut être en acier, en nickel, en fer ou en alliages tels que Ni-Mo ou Ni-V...

Durée de l'électrolyse

La concentration en Fe^{VI} augmente avec le temps, mais elle suit une évolution non linéaire car la couche d'oxyde à l'origine de la passivation s'épaissit dans le temps et protège l'électrode de la dissolution. De ce fait, la durée de l'électrolyse ne doit pas être trop longue. Il est important de considérer aussi la stabilité des solutions de ferrates (VI) dans ces milieux.

I. 2. 5. Propriétés physiques

I. 2. 5. 1. Structure

À l'état solide, les ferrates (VI) sont isomorphes aux sulfates, séléniates, chromates et molybdates. Les données de Retgers (1892) par simple observation au microscope des cristaux de K_2FeO_4 , K_2SO_4 et K_2CrO_4 , suggèrent que ceux-ci sont isomorphes. Plus précisément, le diagramme de diffraction-X du ferrate de potassium K_2FeO_4 (Helfrich et Lang, 1950) indique une structure très semblable à celle du sulfate K_2SO_4 et du chromate K_2CrO_4 . Ce résultat est confirmé par Carrington *et al.* (1956, 1957, 1960) qui ont étudié par résonance de spin électronique des monocristaux de chromate de potassium dopés au fer.

Audette et Quail (1972) ont synthétisé K_2FeO_4 , Rb_2FeO_4 et Cs_2FeO_4 avec une bonne pureté ; les données de diffraction-X (tableau I. 1) pour ces trois sels s'accordent avec les résultats précédents, elles suggèrent une isostructure avec $\alpha\text{K}_2\text{SO}_4$, soit une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma dont les paramètres cristallins figurent dans le tableau I. 2. Ce dernier représente aussi l'analogie avec K_2FeO_4 .

Tableau I. 1. Paramètres cristallins de ferrates alcalins (Audette et Quail, 1972).

Sel	a(Å)	b(Å)	c(Å)
K_2FeO_4	7,705	5,863	10,360
Rb_2FeO_4	8,04	6,052	10,665
Cs_2FeO_4	8,434	6,289	11,127

Tableau I. 2. Paramètres cristallins de K_2FeO_4 , K_2SO_4 , K_2CrO_4 (Audette et Quail, 1972).

Sel	a(Å)	b(Å)	c(Å)
K_2FeO_4	7,705	5,863	10,360
$\alpha\text{K}_2\text{SO}_4$	7,483	5,772	10,072
$\beta\text{K}_2\text{CrO}_4$	7,665	5,919	10,391

L'ion FeO_4^{2-} a une structure tétraédrique analogue à celle de SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} . Comme le schématise la figure I. 3, au sein du motif FeO_4^{2-} , l'ion hexavalent Fe^{6+} est situé dans un tétraèdre d'oxygène, dont les distances Fe-O sont reportées ci-après (tableau. I. 3) et comparées aux distances M-O observées dans les tétraèdres SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} et MnO_4^{2-} .

Tableau I. 3. Distances M-O dans les tétraèdres MO_4^{2-} (M = Fe, Cr, Mn, S).

Fe-O	Cr-O	Mn-O	S-O
(1) 1,645 Å	1,652 Å	1,645 Å	1,486 Å
(2) 1,656 Å	1,659 Å	1,661 Å	1,475 Å
(3) 1,653 Å	1,668 Å	1,674 Å	1,496 Å

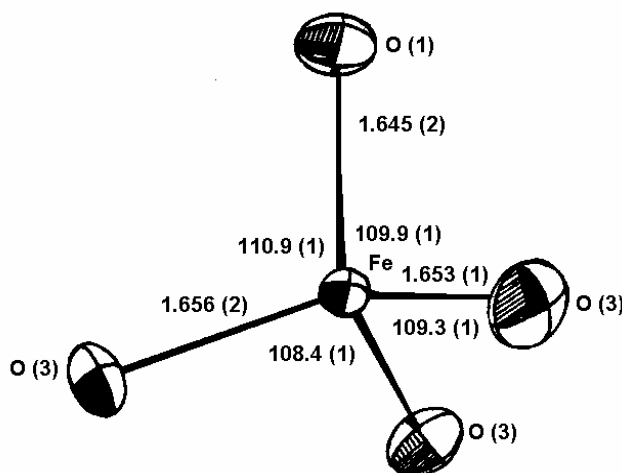


Figure I. 3. Structure de l'anion FeO_4^{2-} (Hoppe *et al.*, 1982).

I. 2. 6. Propriétés optiques

I. 2. 6. 1. Couleur

L'ion FeO_4^{2-} a la même couleur que l'ion MnO_4^{2-} . Une couleur violette profonde fut observée dans les solutions fortement alcalines (Stahl, 1715).

I. 2. 6. 2. Spectres d'absorption dans le visible

Les spectres d'absorption sont très semblables à ceux des sulfates, sélénates et chromates correspondants (Tarte et Nizet, 1964), leur étude montre que:

- Il y a une forte liaison σ par l'intermédiaire des niveaux a_1 et t_2 ; les liaisons σ peuvent être figurées comme construites à partir des orbitales hybrides d^3s , recouvrant les orbitales $2p$ de l'oxygène correspondant.
- Les électrons extérieurs sont localisés autour de l'atome métallique par une orbitale double et des électrons du niveau liant concentrés principalement sur les atomes d'oxygène.

La couleur violette caractérisant les solutions fortement alcalines contenant du fer s'explique par la présence de ferrate (VI) tétraédrique, FeO_4^{2-} , avec son pic d'absorption à 505-510 nm (figure. I. 4) et une extinction molaire de 1100-1300 $M^{-1} cm^{-1}$ dans ces longueurs d'onde (Tsapin *et al.*, 2000). Ce spectre permet de différencier le ferrate (VI) d'autres formes dissoutes du fer. Cela rend le spectre d'absorption un outil approprié pour l'identification des ferrates, lorsque les échantillons se dissolvent.

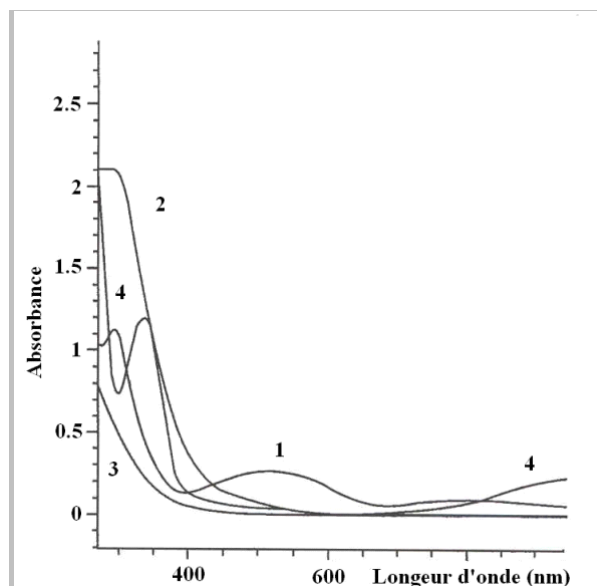


Figure I. 4. **Le spectre visible d'absorption des composés en fer dans les solutions (Tsapin *et al.*, 2000):**

- (1) K_2FeO_4 , $1.7 \cdot 10^{-4}$ M, in 10 M KOH,
Le pic caractéristique à 507 nm, $\epsilon_{507}=1100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$,
(2) La même solution après la réduction avec l'acétone,
(3, 4) Fer (III) et fer (II) des solutions de sulfate.**

I. 2. 7. Propriétés chimiques

I. 2. 7. 1. Stabilité

D'après Tsapin *et al.* (2000), le ferrate (VI), dans la phase liquide, est plutôt stable dans les solutions fortement alcalines à $\text{pH} > 10$; même sous ces conditions, le fer (VI) est presque réduit par la plupart des matières organiques ; dans le diagramme du E° -pH, où E° est le potentiel d'oxydation du système, ils présentent les zones de stabilité de différentes phases ferrifères (figure I. 5).

Lorsque les sels de ferrates se dissolvent dans l'eau, de l'oxygène se dégage et de l'hydroxyde ferrique précipite. Cela rend la solution de ferrate instable [équ. I. 18] :



Le taux de décomposition des ferrates dépend fortement de la concentration initiale de ferrate, des ions coexistants, du pH ainsi que de la température de la solution (Johnson et Sharma, 1999). Les solutions de ferrates sont d'autant plus stables qu'elles sont plus diluées (Schreyer *et al.*, 1953). Selon ces auteurs, les ions ferrates se décomposent rapidement au stade initial et sont relativement stables à faible concentration, en présence de KCl et KNO_3 , les phosphates retardent significativement leur décomposition.

Wagner *et al.* (1952) ont étudié les facteurs qui affectent la stabilité des solutions de ferrates (VI). Ils ont constaté que la stabilité de solution de ferrate (VI) croît avec l'augmentation d'alcalinité et/ou le pH. La température influence aussi la stabilité des solutions de ferrate. Une longue période stable a été observée à température basse ($0,5^\circ \text{C}$) de solution du ferrate.

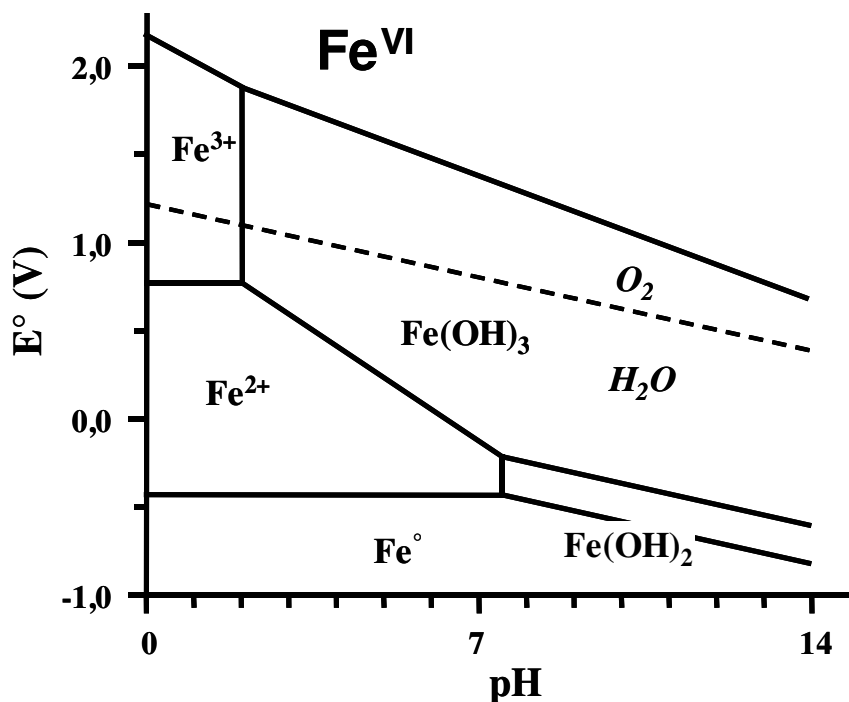


Figure I. 5. **Diagramme approximatif E°-pH des composés les plus répandus du fer. Les ferrates (VI) occupent la partie supérieure de diagramme (Tsapin *et al.*, 2000).**

La lumière n'a pas d'effet mesurable sur la décomposition des ferrates pour une exposition inférieure à deux heures.

Les sels lavés et séchés sont stables, ainsi K_2FeO_4 ne commence à se décomposer qu'au-dessus de 200 °C en donnant de l'oxygène et un ferrite. Quand la température augmente, il se forme, à côté du ferrite des quantités de plus en plus importantes de ferrate (IV) (Scholder *et al.*, 1955). La décomposition de K_2FeO_4 est terminée à 400 °C (Becarud et Dural, 1963). La réduction du fer^{VI} en fer^{III} immédiate en milieu acide, reste encore notable dans les milieux fortement alcalins. L'ordre de la réaction varie selon le pH. La décomposition est d'ordre trois pour des valeurs de pH de 9,2 à 9,6 avec

$$v = k [FeO_4^{2-}]^2 [H^+] \quad [I. 19]$$

De pH 10 à 11,4 la réaction devient du premier ordre par rapport aux ions ferrates et d'ordre 3/2 par rapport aux ions OH⁻. Dans les milieux basiques concentrés, la réduction débute par une réaction du premier ordre : ensuite, un changement d'ordre se produit si la solution est suffisamment concentrée en fer pour que Fe(OH)₃ précipite (Wronska, 1959). Ce précipité joue un rôle d'autocatalyse hétérogène. Dans les milieux basiques très concentrés, la réduction du ferrate (VI) passe par le ferrate (IV) noir qui précipite. La stabilité est maximale pour une concentration en soude de 10 % (Tousek, 1962).

Les potentiels de réduction pour Fe^{VI}/Fe^{III} ont été estimés à 2,20 V et 0,72 V dans les solutions acides et alcalines respectivement selon les réactions (éq. I. 20, 21) (Wood, 1958) :



I. 2. 7. 2. Réactions d'oxydo-réduction

Les ferrates sont des oxydants plus puissants que les permanganates. Le potentiel normal diminue fortement quand le pH augmente (Wood, 1958). À partir des mesures thermodynamiques, Wood calcule $E_0 = 0,72$ volts en milieu basique. Au cours de l'oxydation électrolytique du Fe^{III} en Fe^{VI} dans NaOH à 40 %, Tousek, (1962) trouve par extrapolation du potentiel cathodique, pour un courant nul, la valeur de 0,56 V.

Lors de l'oxydation de l'eau par les ions ferrates en milieu basique très concentré, Wronska (1959) observe le potentiel d'une électrode de platine. Il observe deux sauts correspondant aux équilibres d'oxydo-réduction $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$ et $\text{Fe}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{III}}$. Les ferrates oxydent immédiatement l'eau en milieu acide, lentement en milieu basique. Ils oxydent: As^{III} en As^{V} , Cr^{III} en Cr^{VI} etc.

I. 2. 7. 3. Données thermodynamiques

Les premières données thermodynamiques du ferrate de potassium ont été calculées par Wood (1958). Son étude indique que l'enthalpie de formation de $\text{FeO}_4^{2-}(\text{aq})$ est $\Delta H_f = -115 \pm 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, l'entropie est $\Delta S = -9 \pm 4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et l'énergie libre de formation $\Delta G_f = -77 \pm 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

I. 3. Applications des ferrates

Fe^{VI} est un oxydant très puissant (Wood, 1958), sa puissance d'oxydation augmente de Cr à Mn à Fe (tableau. I. 4). Actuellement, un grand intérêt est porté sur le ferrate (VI) comme oxydant prometteur pour la synthèse organique (Delaude *et al.*, 1995 ; Delaude et Laszlo, 1996 ; Johnson et Hornstein, 1996) et comme matériel pour les piles alcalines rechargeables (Licht *et al.*, 1999-a).

Tableau I. 4. Les potentiels de réduction de Cr^{VI} , Mn^{VII} et Fe^{VI} dans les solutions aqueuses (Sharma, 2002).

Milieu acide	E°, V	Milieu basique	E°, V
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$	-0,12
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	1,67	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	0,56
$\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$	2,20	$\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	0,72

Les ferrates peuvent oxyder divers polluants synthétiques et organiques (Bartzatt *et al.*, 1992 ; Bielski *et al.*, 1994 ; White et Franklin, 1998 ; Sharma, 2002), désactiver des micro-organismes nuisibles (Murmman et Robinson, 1974 ; Gilbert *et al.*, 1976 ; Schink et Waite, 1980 ; Kazama, 1995), coaguler des particules colloïdales et abattre plusieurs métaux (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} et Cu^{2+}) et des métaux lourds et toxiques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} et Hg^{2+}) (Murmman et Robinson, 1974 ; Bartzatt *et al.*, 1992 ; Jiang *et al.*, 2006). Selon des résultats préliminaires, les déchets liquides radioactifs pourraient être décontaminés par le ferrate de sodium (Midkiff

et al., 1995 ; Stupin et Ozernoi, 1995). En outre, les ferrates permettent de décolorer les eaux contaminées (White et Franklin, 1998 ; Bartzatt *et al.*, 1992).

Les potentiels de réduction pour les couples $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ et $\text{Mn}^{\text{VII}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ sont significativement faibles par rapport à celui du couple $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ (Weast, 1971). La réduction de Fe^{VI} en Fe^{III} résultant en un produit non toxique suggère que le ferrate de potassium est un « friendly oxydant » pour l'environnement (Sharma, 2002).

En milieu acide, le potentiel redox du ferrate (VI) dépasse celui de l'ozone, le plus puissant de tous les oxydants/désinfectants pratiquement utilisés pour traiter et dépolluer les eaux (Jiang et Lloyd, 2002) (tableau. I. 5).

Tableau I. 5. Potentiel redox des oxydants/désinfectants utilisés pour traiter et dépolluer les eaux (Jiang et Lloyd, 2002).

Désinfectant/oxydant	Reaction	E°, V
Chlore	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,841
Hypochlorite	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Dioxyde de chlore	$\text{ClO}_{2(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,954
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Oxygène dissous	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Ferrate(VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20

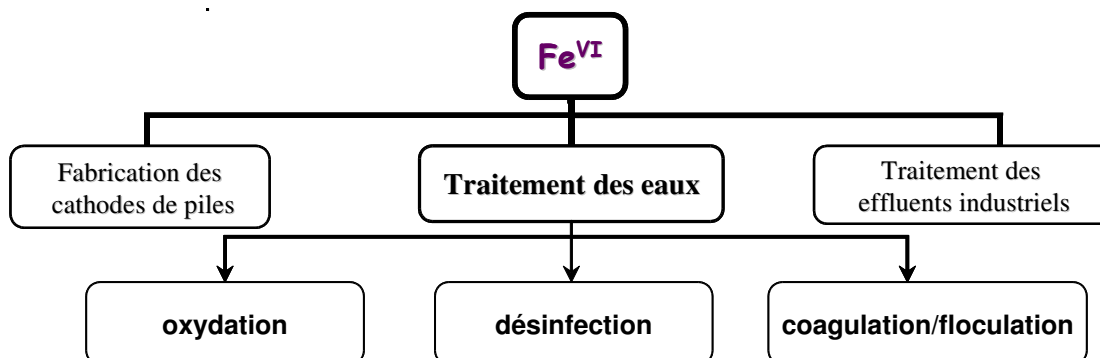


Figure I. 6. Applications principales de Fe^{VI} .

Grâce à son pouvoir d'oxydation, le ferrate (VI) est devenu une espèce chimique multifonctionnelle utilisée dans plusieurs applications. La gamme d'utilisation des ferrates (VI) comprend non seulement le traitement des eaux et des effluents industriels, mais aussi la fabrication des piles, l'élimination de sulfure d'hydrogène, le traitement des boues, la dégradation des tensioactifs et beaucoup d'autres applications qui restent à découvrir. La figure I. 6 présente le diagramme de Fe^{VI} avec ses principales applications qui seront décrites dans les paragraphes suivants.

I. 3. 1. Traitement des eaux

Nombre important de coagulants et oxydants/désinfectants sont utilisés pour traiter les eaux. Les coagulants les plus connus et utilisés sont le sulfate ferrique, le sulfate d'aluminium, ainsi que le chlorure ferrique. Les oxydants/désinfectants les plus utilisés sont le chlore, l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlore et l'ozone.

A une époque où la pollution des eaux croît et où les standards de potabilité se durcissent, il faut disposer de réactifs chimiques qui permettent d'atteindre une qualité d'eau maximale. De tels réactifs doivent détruire les microorganismes, oxyder et dégrader partiellement les impuretés organiques et permettre d'extraire les colloïdes en suspension et les métaux lourds. Un réactif chimique potentiel, remplissant ces critères, pourrait être le ferrate (VI) dont l'utilisation comme réactif multifonctionnel offrirait d'importants avantages en termes de simplicité et de moindre coût (usage d'un seul composé chimique, d'un seul système de dosage et de mélange, bas coût d'équivalent chimique et production minimale de boues). En outre, l'utilisation des ferrates (VI) dans le traitement des eaux pourrait éviter la formation de réactions produisant des éléments toxiques (Jiang et Lloyd., 2002).

La réaction du ferrate (VI) en solution aqueuse montre que:

1. *la formation d'hydroxyde ferrique engendre un épisode de piégeage et de coagulation-floculation,*
2. *la réaction engendre un dégagement d'oxygène qui confère des propriétés oxydantes,*
3. *la décomposition de l'ion ferrate produit un milieu basique propice à la précipitation des métaux lourds.*

Le ferrate (VI) présente des propriétés de *désinfectant, désodorisant, décolorant, désulfurant, déphosphatant.*

I. 3. 1. 1. Coagulation-floculation

La *coagulation* consiste à introduire dans l'effluent à traiter un produit capable de décharger les colloïdes généralement électronégatifs et de déstabiliser l'équilibre électrocinétique des particules en suspension. Pour cela, il faut neutraliser ou même inverser les charges des matières en suspension.

La *floculation* est l'agglomération de colloïdes déchargés. Elle résulte de collisions successives favorisées par une agitation mécanique. Un flocculant est donc surtout un réactif de pontage inter-particulaire qui accroît la vitesse de formation, la cohésion et la densité des floes.

Compte tenu de la charge négative des particules colloïdales contenues dans les eaux, les principaux coagulants sont des cations ajoutés généralement sous forme de produits

minéraux comme le sulfate et le chlorure d'aluminium, le sulfate et le chlorure ferrique, le sulfate ferreux ou la chaux combinée au sulfate d'aluminium.

Certaines études ont montré que la turbidité résiduelle dans l'eau traitée aux ferrates était plus faible que celle de l'eau traitée par du sulfate ferreux et du nitrate ferrique. L'avantage des ferrates est de déstabiliser les particules colloïdales en une minute, alors que les sels ferreux et ferriques ne l'achèvent qu'au bout de 30 minutes d'agitation. Cela ouvrirait la possibilité d'utiliser les ferrates comme coagulant de grande efficacité (Gray et Waite, 1983).

I. 3. 1. 2. Oxydation des polluants organique et inorganique

La nécessité d'éliminer les polluants organiques et inorganiques repose sur des critères de priorité selon leur toxicité, mutagénicité ou possible effet cancérigène. Ainsi, pour développer le traitement d'eaux industrielles résiduaires, portant ces types de polluants, par le ferrate (VI), divers auteurs ont considéré leur oxydabilité et donc leur élimination potentielle. De nombreuses études ont montré que diverses variétés d'impuretés organiques peuvent effectivement être oxydées par des ferrates (VI). Les composés organiques étudiées étaient : l'alcool, les composés carboxyliques, les amino-acides, le phénol, les composés inorganiques de l'azote, les mercaptans, la nitrosamine, la thio-urée, les thiosulfates, les oxoanions du chlore et les composés de l'hydrazine (Jiang et Lloyd., 2002). Le pourcentage d'oxydation de ces composés dépend de la dose de ferrate (VI). Ainsi, un excès de ferrate accroît l'efficacité de l'abattement des concentrations organiques. Dans l'étude de Waite et Gilbert (1978), les pourcentages maximaux d'oxydation par des ferrates (VI) ont été atteints lorsque les rapports molaires de ferrates sur les impuretés organiques étaient de 3 à 5.

L'oxydation de plusieurs polluants inorganiques tels que le cyanure, l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène a aussi été étudiée (Jiang et Lloyd, 2002). Le ferrate (VI) est un oxydant fiable pour la dégradation de cyanure à pH de 8 à 12 et aux températures de 15 à 30 °C. Plus de 22 % d'ammoniac peut être éliminé, lorsque le rapport molaire de ferrate (VI) dans l'ammoniac est supérieur à 1 et 99,9 % du sulfure d'hydrogène a été éliminé par le ferrate dans les eaux.

I. 3. 1. 3. Désinfection

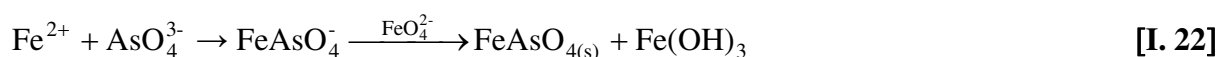
La désinfection est le processus servant à tuer les organismes néfastes (bactéries et virus) et à contrôler/ôter les précurseurs d'odeur.

Après la découverte des effets négatifs sur la santé de produits résultants de chloruration, plusieurs efforts ont cherché à minimiser leur concentration lors de la désinfection de l'eau potable par le chlore. En considérant cette technologie coûteuse, d'autres désinfectants (comme le brome, l'iode, le dioxyde du chlore et l'ozone) ont été proposés comme alternative au chlore. Cependant, ces alternatives ont également été considérées comme toxiques pour la population. Pour ces raisons, le ferrate du potassium a été étudié comme une meilleure alternative de désinfection des eaux. Murmann et Robinson (1974) furent les premiers à observer les propriétés désinfectantes du ferrate (VI) lors d'étude d'efficacité du ferrate comme désinfectant à l'anéantissement de deux cultures pures de bactéries de laboratoire (*Pseudomonas* Non-recombinant et le *Pseudomonas* Recombinant).

Les critères comme la dose de ferrate, le temps de contact et le pH de l'eau influencent la désinfection par les ferrates (VI). Ainsi, les bactéries ont été complètement détruites à une dose de 0-50 ppm FeO_4^{2-} (Murmman et Robinson, 1974). Gilbert *et al.* (1976) ont montré que 99,9 % des *Escherica coli* ont été tués, lorsque la dose de fer était de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, le pH de l'eau à 8,2 et le temps de contact de sept minutes. Les résultats de cette même étude ont aussi indiqué que la capacité de désinfection du FeO_4^{2-} augmente remarquablement, lorsque le pH dépasse 8,0. L'étude de Schink et Waite (1980), Kazama (1995) a révélé la désactivation à 99,9 % du virus f2 Coliphage dans l'eau, en utilisant $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de K_2FeO_4 à pH 7,8, pendant un temps de contact de 30 minutes.

I. 3. 1. 4. Elimination d'arsenic dans l'eau potable

La contamination des ressources en eau potable est un fléau dans plusieurs régions du monde, où la population court le danger de développer des cancers dus à l'empoisonnement chronique. L'arsenic (III) est plus toxique et mobile que l'arsenic (V). Donc, il est fortement souhaitable d'oxyder l'espèce As^{III} afin d'immobiliser l'arsenic. En s'appuyant sur ses propriétés oxydante et coagulante, le Fe^{VI} peut être utilisé comme nouvel agent d'élimination de l'arsenic. Vogels et Johnson (1998), diminuent la teneur en arsenic de l'eau potable en utilisant le ferrate de potassium. L'oxydation passant par deux étapes produit de l'arsénite ferrique qui n'est pas dissous précipite et s'installe dans la solution [éq. I. 22].



Plus récemment, Lee *et al.* 2004 ont étudié la stœchiométrie, les produits et les taux de réaction entre le Fe^{VI} et l'arsenic afin de développer une nouvelle technologie pour l'abattement de l'arsenic dans l'eau. Leurs résultats montrent que $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{VI} réduisent la concentration d'arsenic de 517 à $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Des résultats plus intéressants ont été obtenus lorsque des quantités de Fe^{VI} ($0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) se combinaient avec de Fe^{III} (2 et $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

I. 3. 2. Autres applications des ferrates

I. 3. 2. 1. Oxydant dans la destruction des algues

L'eutrophisation des eaux de surface résulte d'un apport excessif en nutriments, particulièrement le phosphate qui stimule la croissance des algues, posant un grave problème écologique. Selon Ma et Liu (2002), un prétraitement au ferrate de potassium accélère l'élimination des algues par un processus de sédimentation/coagulation avec $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. L'efficacité de l'élimination des algues a remarquablement augmenté même pour une courte période de préoxydation et elle a de plus augmenté lors d'un contact prolongé. L'hydroxyde ferrique dérivant de la décomposition du ferrate a amélioré la coagulation en augmentant la concentration des particules dans l'eau.

I. 3. 2. 2. Oxydant dans l'élimination du sulfure d'hydrogène

Le Fe^{VI} pourrait aussi être utilisé pour éliminer efficacement le sulfure d'hydrogène dans les solutions aqueuses. Le sulfure d'hydrogène se forme dans de nombreux secteurs de l'activité humaine comme les eaux urbaines et industrielles, les lacs, les eaux naturelles, l'industrie pétrolière, l'industrie chimique, l'industrie papetière, les tanneries, les industries textiles. La production de sulfure d'hydrogène dans les systèmes de collecte des eaux usées pose de sérieux problèmes de maintenance dans les égouts non seulement à cause de la

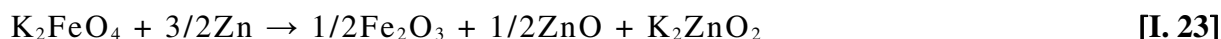
toxicité et de l'odeur du gaz, mais aussi à cause de la corrosion produite par les produits d'oxydation du sulfure d'hydrogène sur le béton des égouts (Hoffmann, 1977 ; Kotronarou et Hoffman, 1991). Le ferrate (VI) peut oxyder le sulfure d'hydrogène en moins d'une seconde, à la différence d'autres oxydants, tels que l'hypochlorite, le permanganate de potassium et le chlore dont la réaction avec le sulfure d'hydrogène ne se produit qu'au bout de cinq minutes (Cadena et Peters, 1988).

I. 3. 2. 3. Désinfectant dans le contrôle de biopollution

Plusieurs industries sont confrontées à la formation d'un film microbiologique (biofilm) sur les surfaces solides. Cette adhésion de bactéries à la surface des condenseurs des centrales électriques conduit à la réduction d'énergie produite par unité de fuel consommée (Waite et Fagan, 1980). Le maintien de l'efficacité du condenseur nécessite généralement un traitement fréquent par un puissant oxydant. La chloruration permet de maintenir propre les tubes du condenseur, mais le chlore résiduel ainsi que les produits d'oxydation sont toxiques à divers titres (Mattice et Zittel, 1976). D'autres oxydants sont aussi désavantageux, puisqu'ils ne permettent pas de contrôler la croissance du film, ils sont soit toxiques pour l'environnement, soit coûteux (Waite *et al.* 1978; Fagan et Waite, 1983). Le Fe^{VI} , étant fiable pour l'environnement, a montré son efficacité dans le contrôle de la croissance du film ce qui suggère son utilité comme désinfectant dans le contrôle de la biopollution.

I. 3. 2. 4. « Super Iron » dans les piles

Licht *et al.* (1999-a,b,c) ont eu l'idée d'utiliser le Fe^{VI} dans les piles, qu'il nomme « Super Iron », et qui absorbe plus d'électrons que le dioxyde de manganèse. La pile comprend une anode de zinc, une cathode de dioxyde de manganèse et un électrolyte : l'hydroxyde de potassium. Dans le processus de déchargement, l'anode de zinc perd deux électrons *via* l'électrolyte qui passent à travers le circuit électrique. La cathode d'oxyde de manganèse (MnO_2) prend ces électrons pour former Mn_2O_3 . La pile « Super Iron » remplace le dioxyde de manganèse par du ferrate du potassium (VI) [eq. I. 23].



La pile « Super Iron » possède une énergie élevée avec une capacité dépassant de 47 % celle de la pile standard en dioxyde de manganèse de la même taille. D'autres avantages sont une meilleure conduction d'électricité et un meilleur rechargement.

I. 3. 2. 5. Oxydant dans le traitement des boues

Le traitement au ferrate (VI) permet de réduire le dégagement d'odeurs désagréables des boues. Celui-ci peut en effet oxyder les composés soufrés et ammoniés. La qualité des boues traitées par du ferrate est aussi améliorée par l'inactivation des microbes pathogènes, la réduction de leur volume et leur plus facile déshydratation. Avec sa puissance d'oxydation, le ferrate (VI) peut détruire les composés organiques dangereux dernièrement identifiés comme disrupteurs d'endocrine (Kim et Sharma, 2004).

I. 3. 2. 6. Oxydant dans la destruction d'œstrogènes hormonaux

Par oxydation, le ferrate (VI) détruit les œstrogènes hormonaux trouvés dans les eaux usées, les eaux usées traitées, les eaux de surface et même dans l'eau potable Hu *et al.* (2004). L'oxydation des œstrogènes : d'estrone (E1), 17β -estradiol (E2) et 17α -ethynylestradiol

(EE2) par le ferrate de potassium a été étudiée en fonction du pH (7-11). L'efficacité de destruction des œstrogènes dépend du pH et du rapport molaire du ferrate (VI) sur l'œstrogène. Les meilleures conditions pour une élimination maximale, voire complète d'œstrogène sont : pH 9 et un rapport molaire ferrate/œstrogène de 3.

I. 3. 2. 7. Oxydant dans la dégradation des tensioactifs

Les agents tensioactifs, appelés aussi surfactants sont des composés organiques dotés d'un groupe hydrophobe et d'un groupe hydrophile. Les tensioactifs sont contenus dans les produits pharmaceutiques, la nourriture, les textiles, les cosmétiques et les détergents. Les tensioactifs ne sont pas directement toxiques, mais ils altèrent l'arrangement des particules en suspension et la dissolution de l'oxygène atmosphérique dans les eaux naturelles. Selon Eng *et al.* (2005), le ferrate (VI) peut être utilisé pour oxyder les tensioactifs cationiques en produits non toxiques.

I. 4. Conclusions

Cette étude bibliographique sur les ferrates alcalins et alcalino-terreux, appelle les remarques suivantes :

Les ferrates, composés où le fer se trouve à un degré d'oxydation supérieur à trois, ont suscité l'intérêt des chercheurs depuis de nombreuses années. Bien que les ferrates (IV) et (V) aient fait l'objet de nombreuses études, les ferrates (VI) alcalins sont les plus connus et les mieux étudiés. L'importance de l'étude de ferrates (VI) repose sur leurs applications de plus en plus diversifiées et innovantes.

Jusqu'à ce jour, il existe trois méthodes classiques pour préparer les ferrates (VI) : l'oxydation par voie sèche, l'oxydation par voie humide et la méthode électrochimique. Depuis l'étude de Freymy en 1841, la synthèse du ferrate de potassium K_2FeO_4 et du ferrate de sodium Na_2FeO_4 par ces méthodes a largement été étudiée. Le ferrate de potassium est le plus facile à obtenir de tous les ferrates alcalins, par conséquent il est le plus connu et le plus étudié. La voie humide donne le meilleur rendement en ferrate (VI) de potassium, mais le coût est élevé et la procédure de préparation longue, malgré les améliorations effectuées dans les protocoles expérimentaux. Le ferrate de sodium semble pouvoir s'obtenir, mais la synthèse d'un composé de formule Na_2FeO_4 à l'état solide demeure difficile.

La synthèse par voie sèche à température ambiante du sulfato-ferrate de potassium semble améliorer la stabilité du fer hexavalent, ce qui est intéressant car l'instabilité des ferrates dans le temps pénalise le stockage d'un produit chimique prêt à être commercialisé.

Le ferrate (VI) est le composé le plus puissant de tous les oxydants/désinfectants pratiquement utilisés pour le traitement des eaux et des polluants dans les eaux. Son potentiel d'oxydation est de 2,2 V sous conditions acides et de 0,72 V sous conditions basiques. Grâce à son caractère multifonctionnel le ferrate (VI) possède une large gamme d'applications telles que le traitement des eaux et des effluents industriels, la fabrication des piles, l'élimination de sulfure d'hydrogène, le traitement des boues, la dégradation des tensioactifs et beaucoup d'autres applications.

CHAPITRE II

APPAREILLAGES ET TECHNIQUES UTILISES

II. 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs et des protocoles expérimentaux, ainsi que des différentes méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation des échantillons de départ et ceux issus de la synthèse de ferrates (VI) de métaux alcalins.

II. 2. Appareillage pour la synthèse de ferrates (VI) de métaux alcalins

II. 2. 1. Réacteur rotatif

Le réacteur rotatif utilisé pour la synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins est inclus au montage horizontal schématisé sur la photo II. 1. Le montage horizontal est quasiment le même que celui réalisé pour le traitement thermique (figure II. 1), mais seulement avec une différence fonctionnelle consistant à rajouter de nouveaux éléments nécessaires à la synthèse de ferrates tels que, le réacteur rotatif, le thermocouple et l'indicateur de température.

L'appareillage est composé d'une partie horizontale où un réacteur rotatif (BUCHI ROTAVAPOR 200) en verre d'un volume allant jusqu'à 2,5 litres est ajusté obliquement et d'une partie verticale où le moteur est installé. Ce dernier a une vitesse de rotation allant jusqu'à 60 tours par minute. L'ensemble de l'appareillage est construit de sorte qu'il n'empêche ni l'entrée ni la sortie des gaz. L'appareillage comprend aussi un bain numérique ovale téflonisé qui n'est pas montré sur la photo II. 1. La température du bain peut varier de 20 à 180 °C.

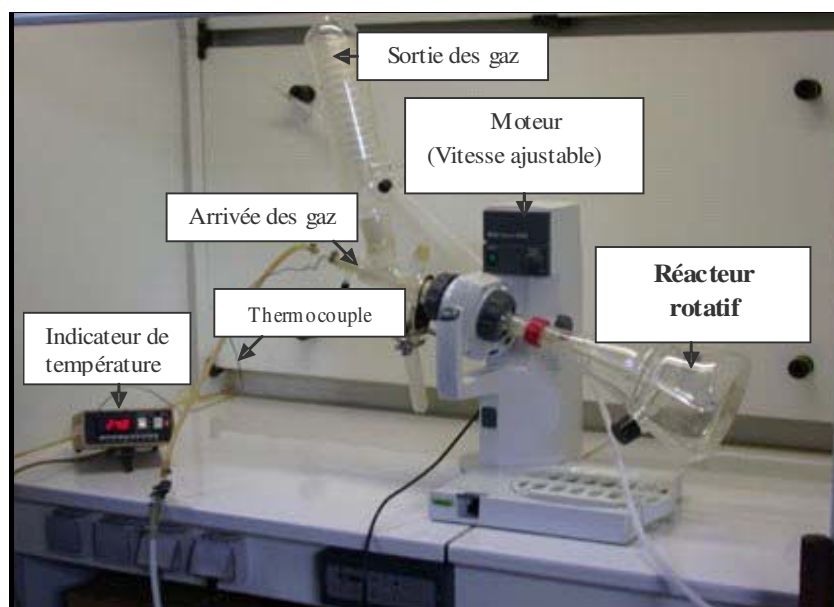


Photo II. 1. Montage expérimental avec réacteur rotatif pour la synthèse des ferrates.

II. 2. 2. Réacteur à lit fluidisé

L'appareillage utilisé pour la synthèse de ferrate (VI) de sodium est constitué d'un réacteur à lit fluidisé ainsi que d'un thermostat (photo. II. 2). Le système de circulation des gaz est le même que celui mentionné dans le paragraphe précédent.

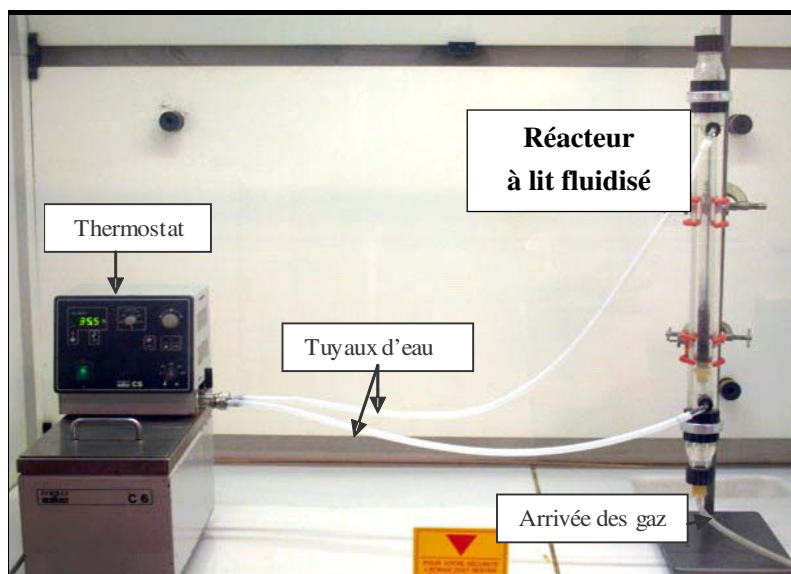
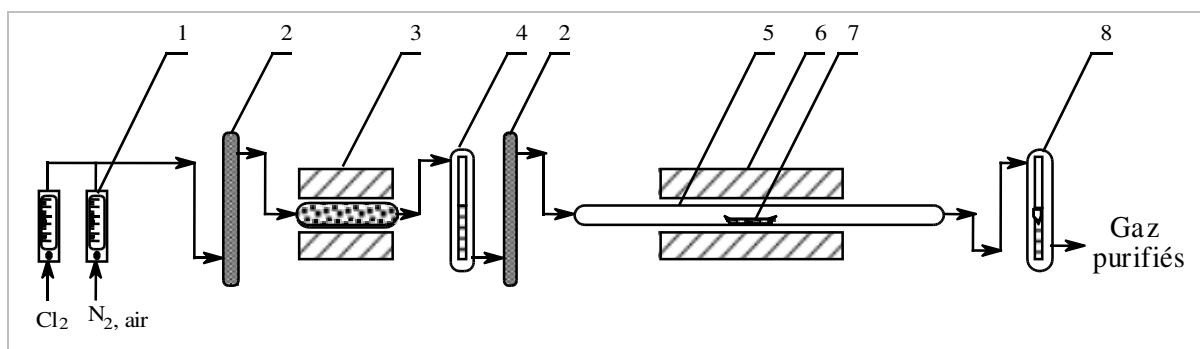


Photo II. 2. Montage expérimental avec réacteur à lit fluidisé pour la synthèse du ferrate de sodium.

II. 3. Montage horizontal pour le traitement thermique

Le traitement thermique des échantillons de sels de fer hydratés a été fait dans un montage horizontal représenté dans la figure II. 1. L'élimination de l'humidité contenue dans les gaz est obtenue en les passant dans deux colonnes renfermant P_2O_5 et H_2SO_4 . Un four à charbon chauffé à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ est utilisé afin d'éliminer les traces d'oxygène contenues dans certains gaz. Les températures des fours utilisés sont ajustées par des régulateurs électroniques ayant une précision de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Enfin, les gaz de sortie sont purifiés par un passage dans les barboteurs à NaOH.



1. Débitmètres
2. Colonne à P_2O_5
3. Four à charbon

4. Colonne à H_2SO_4
5. Réacteur en quartz
6. Four

7. Nacelle de l'échantillon
8. Barboteur à NaOH

Figure II. 1. Schéma du montage horizontal.

II. 4. Techniques de caractérisation des échantillons

II. 4. 1. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD)

Les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD) couplées, ont principalement été mises en œuvre pour étudier la décomposition de sels de fer utilisés comme matériaux de départ pour la synthèse de ferrates. Un ensemble de températures de limite de stabilité a pu être défini pour chaque étape de décomposition, il définit les créneaux réactionnels à explorer. Une étude des paramètres cinétiques a aussi été réalisée.

II. 4. 1. 1. Appareillage

Les essais d'analyse thermogravimétrique sont réalisés à l'aide d'une microbalance électronique CAHN de type C 1000. La précision de ce type d'appareillage est d'environ 0,1 % pour une sensibilité de 0,5 µg. L'ensemble des appareillages de l'ATG est schématisé sur la figure II. 2. L'humidité des gaz est éliminée par des colonnes contenant du CaCl_2 . Le système d'introduction des gaz est construit de façon à ce que les gaz soient préchauffés avant de réagir avec l'échantillon. La température et le poids de l'échantillon sont enregistrés par un système d'acquisition des données.

II. 4. 1. 2. Principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ou ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. Elle consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un régime de température. Il existe deux méthodes d'analyse cinétique pour l'étude de la décomposition thermique : (i) la méthode de mesure de la perte de masse en régime isotherme, et (ii) la méthode dite en montée continue où l'échantillon est soumis à une élévation contrôlée de température, dans le temps.

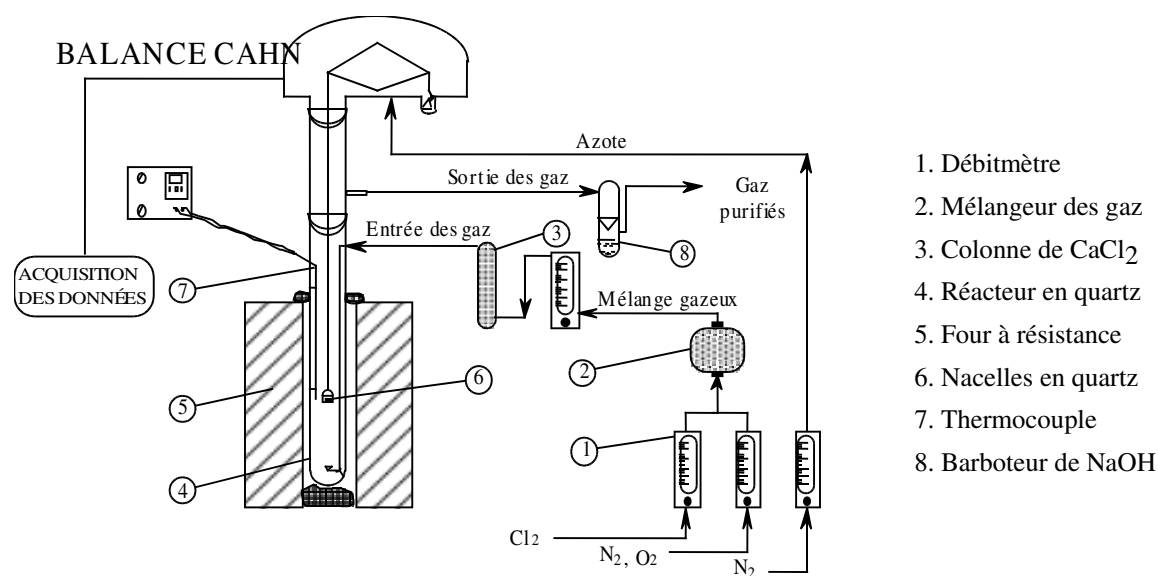


Figure II. 2. Schéma de l'appareillage d'analyse thermogravimétrique.

L'évolution de la perte de masse en fonction de la température permet d'observer le début et la fin des réactions qui affectent l'échantillon. Chaque couple de perte de masse et de température caractérise une réaction, qui est estimée qualitativement et quantitativement par les changements subis par l'échantillon.

II. 4. 1. 3. Principe de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou consommée par la matière lors de transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence chimiquement inerte. Tout changement de phase, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon provoque une différence de température entre celui-ci et son environnement. Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus ou moins vite, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint (Rollet et Bouaziz, 1972).

II. 4. 1. 4. Protocole expérimental

L'analyse thermogravimétrique est effectuée en montée continue de température ou en isotherme. Le protocole expérimental est appliqué comme suit :

- Une quantité d'échantillon d'environ 40 mg est placée et uniformément répartie dans l'une des nacelles de la balance.
- En montée linéaire de température, le gaz N₂ est introduit dans le réacteur et le four est mis en marche. Dans nos expériences, la vitesse de chauffage est de 2,5 ; 5, 10 et 20 °C.min⁻¹. La variation de perte de masse de l'échantillon et l'augmentation de la température sont enregistrées en fonction du temps.
- En isotherme, la décomposition se passe entre 500 et 575 °C. La température croît linéairement jusqu'à température fixée (500, 515, 530, 545, 560 et 575 °C). Dès que la température désirée est atteinte, on suit la décomposition en maintenant la température constante. La vitesse de chauffage est fixée à 5 °C.min⁻¹ et le débit de N₂ à 4 L.h⁻¹.
- A la fin du temps de traitement, le four est descendu et la nacelle est retirée du réacteur, puis pesée. Le produit de traitement est conservé pour des analyses ultérieures.

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) a été associée à l'ATG et consiste en une simple mesure de la différence de température entre l'échantillon et la référence.

II. 4. 2. Diffractométrie des Rayons X (DRX)

II. 4. 2. 1. Appareillage

L'identification des phases cristallines présentes dans nos échantillons a été effectuée au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) à l'aide d'un ensemble Bruker D8 ADVANCE opérant par réflexion sur poudre. L'appareil est équipé d'une anticathode de cobalt et procède sans monochromateur. L'échantillon broyé est soumis au faisceau de rayons X. La détection du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction est effectuée à l'aide d'un compteur à scintillation. Le signal est ensuite traité pour éliminer les contributions K β et K α_2 . Les équidistances réticulaires sont calculées à l'aide de la loi de BRAGG. Ces équidistances et les intensités de raies de diffraction servent à identifier les phases grâce aux fiches de JCPDS (Joint Comity for Powder Diffraction Standard).

II. 4. 2. 2. Principe de diffraction-X

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et répandues pour l'identification de tout corps cristallisé; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [\text{II. 1}]$$

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source, d est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin, θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et n est l'ordre de la diffraction (Klug et Alexander, 1962).

En somme, pour une source émettrice de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence θ d'une préparation représentative d'un échantillon (E), permet d'accéder à tous les espacements réticulaires (d) de l'échantillon. La figure II. 3 illustre la loi de Bragg et les conditions nécessaires à sa validité.

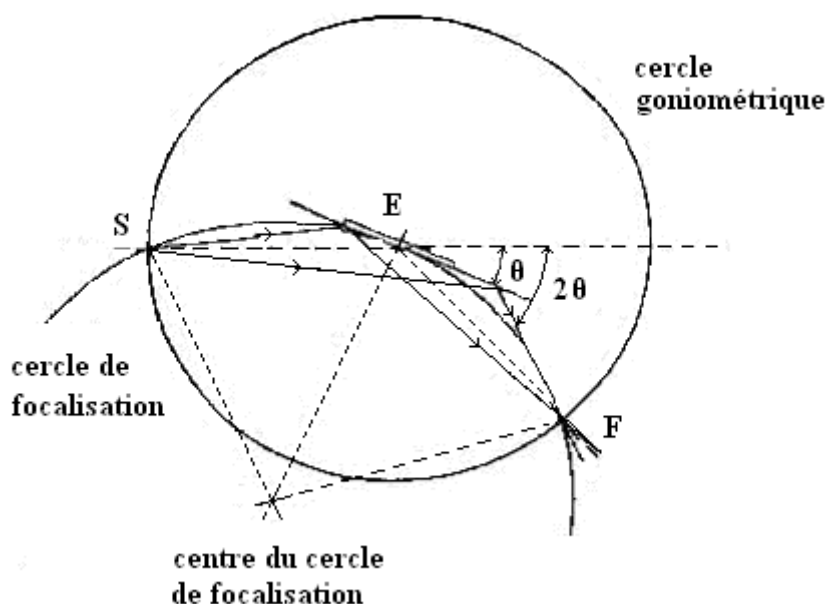


Figure II. 3. Illustration de la loi de Bragg (Klug et Alexander, 1962).

Les points S (source) et F (récepteur) appartiennent au cercle goniométrique. Ils doivent être strictement alignés avec le point E (échantillon) pour $\theta = 0$, et appartenir au cercle de focalisation, pour θ non nul.

II. 4. 3. Microscopie Electronique à Balayage

II. 4. 3. 1. Appareillage

La morphologie des échantillons, ainsi que leurs compositions qualitatives et semi-quantitatives ont été obtenues par l'analyse au Microscope Electronique à Balayage (Université Henri Poincaré-UHP).

L'appareil utilisé est un MEB HITACHI S2500 associé à un spectromètre dispersif en énergie KEVEX. L'appareil peut identifier les éléments ayant un numéro atomique supérieur

à 10 et permet d'observer la surface de l'échantillon avec un grossissement de 10 à 100 000 fois.

II. 4. 3. 2. Principe du MEB

Cette technique est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons. Ce dernier peut être focalisé sur l'objet, constituant ainsi une sonde très fine permettant une analyse localisée à l'échelle du micromètre (microsonde) ou même à l'échelle du nanomètre (nanosonde).

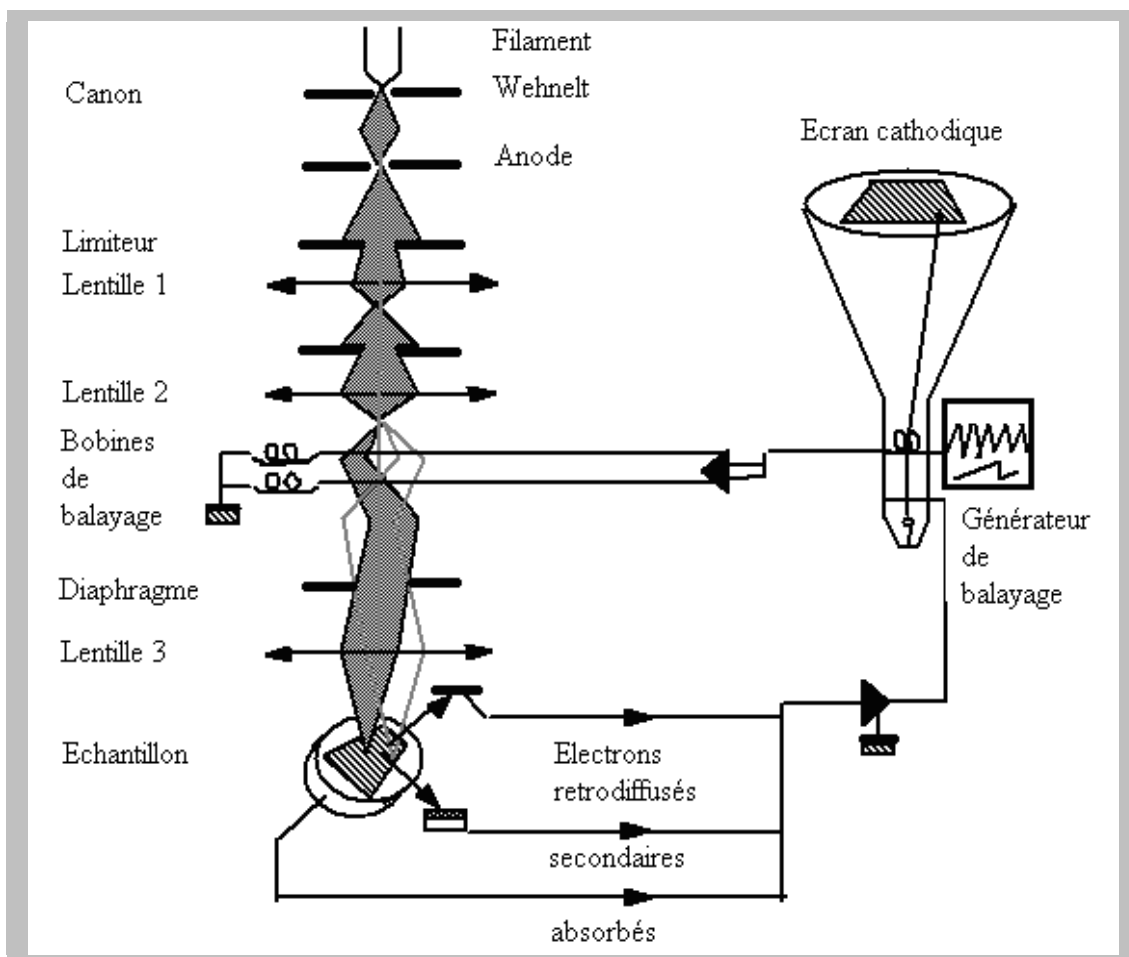


Figure II. 4. Schéma de principe du MEB (Henoc *et al.*, 1962).

Le principe de fonctionnement du MEB est décrit dans la figure II. 4. Les électrons, émis par le canon à effet thermoélectrique à partir d'un filament de tungstène, sont focalisés sur l'échantillon en un faisceau de diamètre variant de 50 à 5 nm, grâce à une optique électronique à trois lentilles. Le système de balayage permet d'observer la surface de l'échantillon. La composition élémentaire de l'échantillon est représentée sous forme de spectre d'émission X. Ce spectre donne en fonction de l'énergie (KeV) les différents pics caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon.

II. 4. 4. Analyse chimique

L'analyse chimique, qui a été mise au point au Laboratoire de Chimie du Solide de l'UHP, a permis de déterminer l'état d'oxydation du fer dans les échantillons de départ et

dans ceux issus de la synthèse ainsi que de mesurer en impuretés des échantillons de sulfate de fer.

II. 4. 4. 1. Dosage du fer total

Le dosage passe par deux opérations (Charlot, 1966):

En solution le Fe^{VI} est réduit en Fe^{III} par hydrolyse, puis réduit à l'état ferreux par du chlorure stanneux. L'excès de réducteur réagit avec le chlorure mercurique pour former un précipité de chlorure mercureux.

L'ion ferreux est dosé par une solution oxydante de bichromate de potassium en présence d'un indicateur coloré d'oxydoréduction.

L'acidification de la solution par un mélange de H_2SO_4 et de H_3PO_4 assure lors du dosage la complexation des ions Fe^{3+} . Une telle action permet de faciliter l'observation du virage de l'indicateur coloré, ainsi que de favoriser la réaction d'oxydation en abaissant le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

II. 4. 4. 1. 1. Protocole expérimental

Environ 500 mg de ferrate sont pesés puis introduits dans un erlenmeyer de 500 mL, où 50 mL d' H_2O et 10 mL d'acide chlorhydrique (HCl , 37 %) sont ajoutés. Le mélange est chauffé au voisinage de l'ébullition. Ensuite, une solution de chlorure stanneux est ajoutée goutte à goutte jusqu'à la décoloration. L'erlenmeyer est mis sous un courant d'eau froide permettant l'arrêt de réaction. Ensuite, 10 mL de solution de chlorure mercurique sont introduits. Le temps nécessaire pour faire agir le précipité apparu de chlorure mercureux blanc est de 2 à 3 minutes. 10 mL d'acide sulfurique et 5 mL d'acide phosphorique y sont ajoutés, puis, 5 à 6 gouttes de diphénylamine sulfonate de sodium. Le dosage est fait en utilisant la solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à $1/60 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution colorée en vert vire lentement au violet.

II. 4. 4. 2. Dosage de Fe^{6+} par Fe^{2+}

Le principe du dosage de Fe^{6+} par Fe^{2+} consiste à oxyder une solution ferreuse en excès par un échantillon de ferrate. L'excès de Fe^{2+} est dosé par une solution de bichromate de potassium.

Cette méthode n'étant applicable qu'aux échantillons suffisamment alcalins, un ajout de NaOH est systématiquement effectué. De plus l'agitation se fait sous azote (ou un autre gaz neutre) afin d'éviter l'action de l'air sur la solution.

II. 4. 4. 2. 1. Protocole expérimental

Dans un erlenmeyer de 100 mL, 10 mL de solution ferreuse (la solution étant peu stable, elle est dosée avant chaque série de mesure) et $\approx 2,3 \text{ g}$ de NaOH sont introduits. Après avoir fermé l'erlenmeyer, celui est agité sous N_2 jusqu'à la dissolution du NaOH . Environ de 500 mg de ferrate pesés y sont ajoutés. Puis, l'erlenmeyer est fermé et agité sous N_2 pendant 15 minutes.

Enfin, 10 mL d'acide chlorhydrique 37 %, 10 mL d'acide sulfurique et 5 mL d'acide phosphorique, mélange sulfophosphorique, sont ajoutés. Le dosage est effectué avec la solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à $1/60 \text{ mol.L}^{-1}$.

II. 4. 4. 3. Inductively Coupled Plasma (ICP)

Les impuretés dans les échantillons de sulfate de fer ont été mesurées par la technique de l'ICP. L'analyse a été réalisée dans l'entreprise SOLVAY (France).

II. 4. 5. Spectrométrie Mössbauer

II. 4. 5. 1. Appareillage

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à accélération constante, et d'une source ^{57}Co de 25 mCi dans une matrice de Pd ; ils sont relevés sur 1024 canaux et repliés automatiquement. Le spectromètre est couplé à un cryostat à bain d'hélium connecté à un régulateur de température électronique (BT400, société TBT) permettant des mesures à températures stabilisées à $\pm 0,1$ K de 3,7 à 300 K.

II. 4. 5. 2. Principe

La spectrométrie Mössbauer repose sur le fait qu'une part du rayonnement gamma est émis ou absorbé sans recul de noyau, ni élargissement thermique quand les noyaux absorbeurs ou émetteurs appartiennent à des solides. Les expériences s'effectuent en transmission: le rayonnement de fluorescence d'un matériau source traverse un matériau qui joue le rôle d'absorbant. On mesure le nombre de photons γ transmis en fonction de la longueur d'onde des rayons γ émis (figure II. 5).

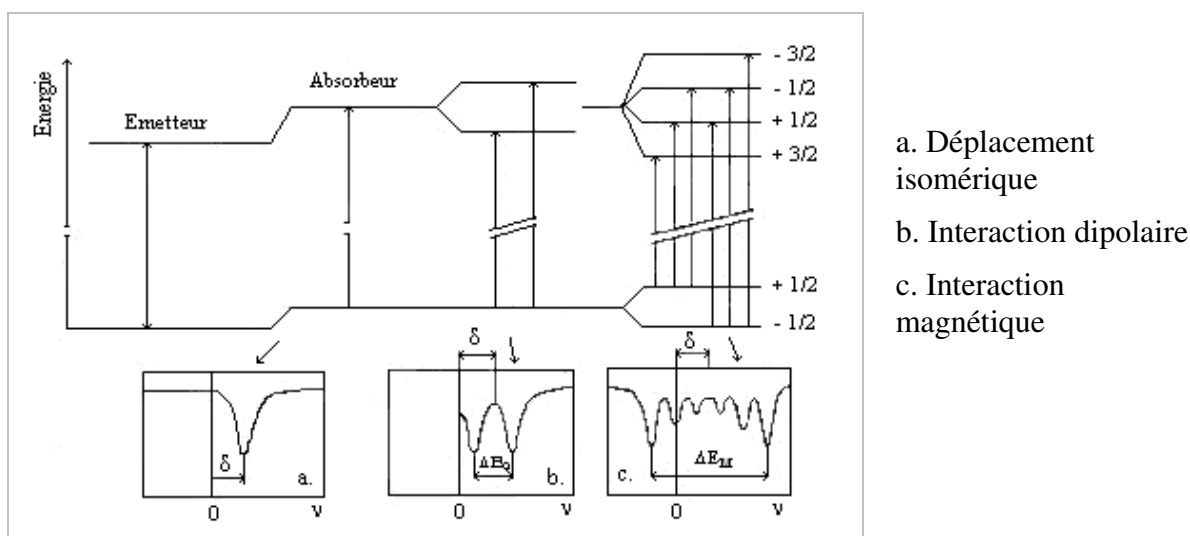


Figure II. 5 Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyper fines dans le cas d'une transition entre les états de spins 3/2 et 1/2 : effets sur le spectre Mössbauer (Eymery et Teillet, 2006).

La source est un solide contenant un isotope radioactif par exemple ^{57}Co , l'absorbant est un solide contenant l'isotope stable correspondant (dans ce cas là, ^{57}Fe). En déplaçant l'un des deux solides à une vitesse relative de l'ordre d'un mm/s, un effet Doppler produit un changement d'énergie suffisant pour balayer la région du spectre désirée. Le comptage des impulsions détectées par un compteur à scintillation est effectué par un analyseur à canaux.

Le spectre de résonance est affecté par divers paramètres :

Les influences électrostatiques engendrent un déplacement isomérique et un effet quadropolaire. Le déplacement isomérique résulte de la possible pénétration des électrons *s* dans le noyau, elle dépend de la valence de l'élément et de la nature de ses liaisons chimiques. L'effet quadropolaire est lié à l'existence d'un gradient de champ électrique au sein du noyau. Pour le fer, il résulte de la contribution de l'inégale occupation des orbitales *3d* et de la symétrie des charges autour du noyau. Cet effet lève partiellement la dégénérescence du niveau excité (3/2) qui se scinde en deux sous niveaux donnant naissance à un doublet.

L'influence magnétique est liée à ce que le champ magnétique interne induit par les électrons au sein du noyau peut interférer avec le moment magnétique de ce dernier. Dans le cas du fer, cette interaction peut engendrer six transitions donnant naissance à un sextuplet.

Cette spectroscopie qui est très sensible à l'environnement du noyau résonnant permet, en particulier, l'analyse quantitative des états d'oxydation du fer.

CHAPITRE III

ETUDE ET CARACTERISATION DU SULFATE FERREUX

III. 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique du sulfate ferreux qui est utilisé comme matériau de départ pour la synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins.

Les échantillons du sulfate ferreux sont caractérisés par microscopie électronique à balayage, diffraction-X, spectroscopie Mössbauer et analyse chimique. L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle est utilisée pour identifier les étapes de la déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en FeSO_4 et la décomposition de ce dernier en oxydes de fer. De plus, cette technique permet d'étudier les cinétiques de déshydratation et de décomposition.

III. 1. 1. Origine du sulfate ferreux

Le sulfate de fer existe dans la nature sous forme heptahydraté, la mélantérite, un sel très connu depuis les temps anciens sous le nom de « vitriol vert » servant particulièrement comme médicament ou encore pour la synthèse de l'encre noire.

Le sulfate ferreux provient:

- *de l'industrie du titane suite au traitement d'ilménite par attaque à l'acide sulfurique*

Le dioxyde de titane est produit à partir des matières premières (ilménite, rutil, scories, etc.) en utilisant les procédés dits « au sulfate » et « au chlore » (Perrin et Scharff, 1993 ; Harben, 1995). La figure III. 1 illustre le schéma et les principales réactions qui ont lieu au cours de la production de TiO_2 à partir de l'ilménite.

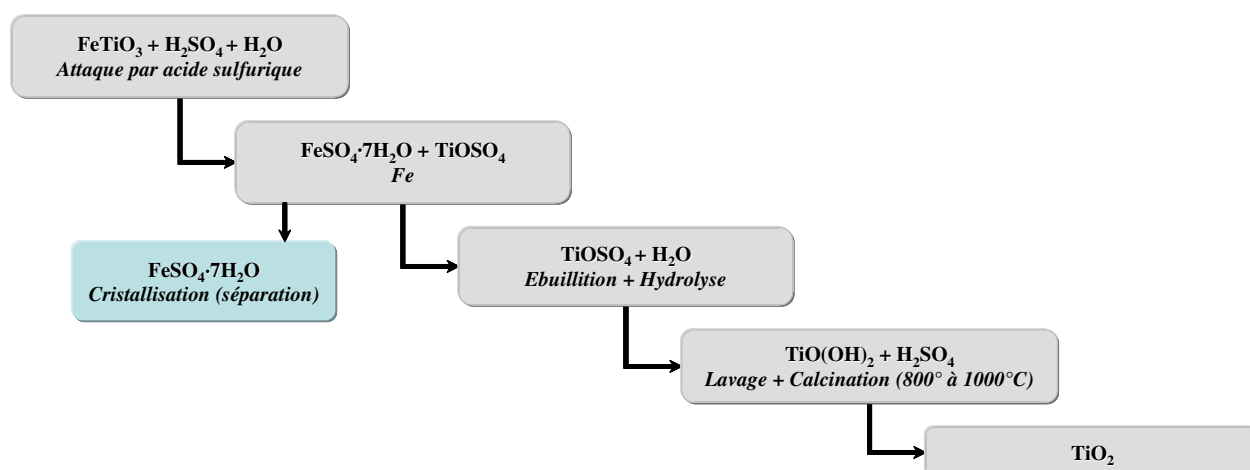


Figure III. 1. Schéma de production de TiO_2 à partir de l'ilménite.

Le solide titanifère est attaqué par l'acide sulfurique, produisant une solution de sulfate de titane et le sulfate de fer. La solution est traitée par du fer métallique pour réduire les ions ferriques, ce qui évite la précipitation ultérieure d'hydroxyde ferrique. Une cristallisation provoque alors la précipitation de sulfate heptahydraté $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qui est séparé par essorage. L'inconvénient majeur du procédé « au sulfate » est l'importante consommation

d'acide et la production de sulfate heptahydraté. Selon la qualité des matières premières, la production d'une tonne de TiO_2 produit jusqu'à 6 tonnes de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cela explique que l'Europe, où la synthèse de TiO_2 relève principalement du procédé « au sulfate » (Blondel, 1997), produit annuellement plus de 5 millions de tonnes de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Les principaux producteurs de TiO_2 par le procédé sulfurique sont les Européens avec, dans l'ordre, le Royaume-Uni, l'Allemagne, la France, la Finlande et l'Italie. Le tableau III. 1 présente la capacité de production annuelle mondiale de TiO_2 en 1995 par voies sulfurique et au chlore (Vignès *et al.*, 2005). Les USA : premiers producteurs mondiaux de TiO_2 , utilisent de préférence un procédé au chlore qui conduit à la formation de chlorure ferrique résiduaire. Cependant, le procédé au sulfate est loin de disparaître vu les coûts d'investissements nécessaires au procédé au chlore. Les producteurs tentent de limiter les pollutions liées à la production de TiO_2 *via* le procédé au sulfate et cherchent des débouchés à leurs sous produits.

Tableau III. 1. Producteurs et capacités annuelles de production de TiO_2 en 10^3 t (Vignès *et al.*, 2005).

Producteurs	Total	Procédé au sulfate	Procédé au chlore
Du Pont de Nemours (États-Unis)	800	-	800
Tioxide (Royaume-Uni)	580	450	130
S.C.M. Chemicals (États-Unis)	505	76	429
Kronos (États-Unis)	275	65	210
Kemira Oy (Finlande)	274	139	135
Ishihara Sanghio Kaisha (Japon)	249	114	135
Kerr McGee (États-Unis)	211	-	211
Bayer (Allemagne)	208	208	-
R-P Thann et Mulhouse (France)	145	145	-

▪ *de l'industrie sidérurgique*

Le sulfate ferreux est issu du décapage acide (par H_2SO_4) des tôles d'acier. L'acier doit subir un décapage acide sévère avant de recevoir divers traitements de protection (phosphatation, chromage, émaillage...). Dans la filière de production de l'acier, le décapage des tôles se situe entre le laminage à chaud et le laminage à froid. Lorsque ce décapage est réalisé en milieu sulfurique, l'oxyde ferreux de surface est dissout selon la réaction :



avec la précipitation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ après évaporation du bain.

Actuellement, cette technique est supplantée par le découpage chlorhydrique qui permet un meilleur rendement. Selon les estimations, la quantité du sulfate ferreux d'origine sidérurgique en Europe ne dépasse pas 200 000 tonnes par an (Carlé, 1998).

III. 1. 2. Utilisations du sulfate ferreux

Jusqu'ici, une part infime de ce matériau résiduaire est valorisée, (1) en agriculture comme apport en oligo-éléments dans les sols et comme anti-mousse, (2) dans l'industrie cimentière, (3) en dépollution où sa transformation en sels ferriques s'applique au traitement des eaux, (4) en pharmacie dans le traitement de l'anémie, (5) pour la fabrication de pigments et de teintures. Le sulfate ferreux sert aussi de catalyseur d'hydratation de l'anhydrite CaSO_4 , son tétrahydrate est alors employé sous forme fluidisée (Neveux, 1993).

III. 2. Etude physico-chimique du sulfate ferreux

III. 2. 1. Introduction

L'étude du sulfate ferreux est cruciale afin de conduire la synthèse au mieux. Son degré d'hydratation, sa granularité et sa morphologie conditionnent la vitesse de réaction entre le sulfate de fer, le chlore et la base forte pour obtenir le ferrate (VI).

Deux échantillons de sulfate ferreux ont été utilisés pour synthétiser des ferrates alcalins. Le premier (E1), fourni par l'entreprise SOLVAY, est le sulfate ferreux monohydraté, de nom commercial « Ferropowder30 ». Le second (E2) provenant du laboratoire a été obtenu par étuvage du sulfate ferreux heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (PROLABO - échantillon de référence) d'abord entre 60 et 70 °C, puis entre 140 et 160 °C (figure A. 1. 1).

Les échantillons ont été caractérisés par analyses chimiques (ICP et dosage du fer), Diffraction-X (DRX), spectroscopie Mössbauer (MÖSS) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

II. 2. 1. 1. Importance de la déshydratation du sulfate ferreux heptahydraté

La déshydratation permet de contrôler le taux d'humidité lors de la synthèse de ferrates et d'améliorer la réactivité du sulfate ferreux, en réduisant la taille des particules par fragilisation thermique. La déshydratation engendre une fragilisation des particules en diminuant leur tailles et en augmentant leur surface spécifique (Kanari *et al.* 2004). La figure III. 2-*a, b* présente les résultats de l'analyse granulaire de l'échantillon PROLABO de départ et celui obtenu après traitement à 150 °C. Cette figure montre que la taille moyenne des grains de sulfate ferreux diminue de 700 à 25 μm lors de ce traitement.

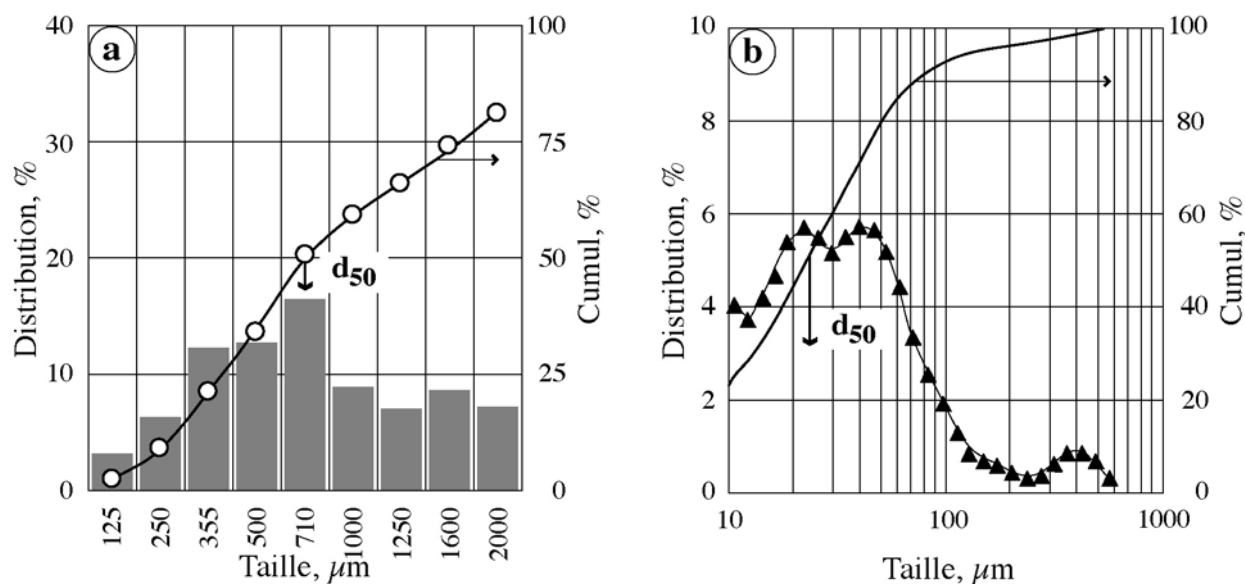


Figure III. 2. Analyse granulaire de l'échantillon PROLABO :
a) initial et b) traité à 150 °C (Kanari *et al.* 2004).

III. 2. 2. Analyses chimiques

Elles consistent à mesurer l'état d'oxydation du fer et les teneurs en impuretés. L'analyse par ICP a permis de déterminer la teneur en impuretés des échantillons. Les impuretés majeures sont : le magnésium, le nickel, le zinc, le manganèse et à un degré moindre, le chrome (tableau III. 2).

Tableau III. 2. Analyse par ICP des échantillons PROLABO, E1 et E2.

Eléments	Echantillon PROLABO	Echantillon 1 (E1)	Echantillon 2 (E2)
	%	%	%
S	12,1	19,4	19,6
Fe^{tot}	18,4	30,4	31,7
Mg		0,7 à 1,2	
Mn	1,43	0,07	0,87
	ppm	ppm	ppm
Zn	10,5	90	6,4
Cu	3	<1	1,8
Cr		<10	<1
Pb	<1	<1	<1
Ni	23	98	14,1
Cd	<1	<1	<1
Co	<1		<1
Hg	<1	<1	<1
As	<1	<1	<1

Il est très difficile d'évaluer les contributions de ces éléments sur la réactivité. Vraisemblablement, le magnésium et le zinc ont peu d'influence, en revanche, le nickel, le manganèse et le chrome peuvent avoir un effet catalytique à de faibles teneurs.

Le dosage volumétrique au bichromate de potassium a permis de mesurer les teneurs en Fe^{II} et Fe^{III} . La totalité du fer dans l'échantillon E1 se trouve au degré d'oxydation II. Alors que l'échantillon E2 contient respectivement 45 % de Fe^{2+} et 55 % de Fe^{3+} (tableau III. 3).

III. 2. 3. Analyse par diffraction-X

Les échantillons E1 et E2 ont été analysés par diffraction-X afin d'y détecter les phases cristallines présentes. Les figures III. 3 et III. 4 montrent les résultats de cette analyse. Les diffractogrammes-X confirment la présence de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans l'échantillon E1. Alors que, des raies caractéristiques de FeSO_4OH et de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ figurent dans l'échantillon E2. Il est à noter que la phase cristalline contenant le magnésium semble être amorphe et/ou mal cristallisée. Les diffractogrammes commencent à $20^\circ 2\theta$ en raison de l'absence de signaux résolus à de plus petits angles.

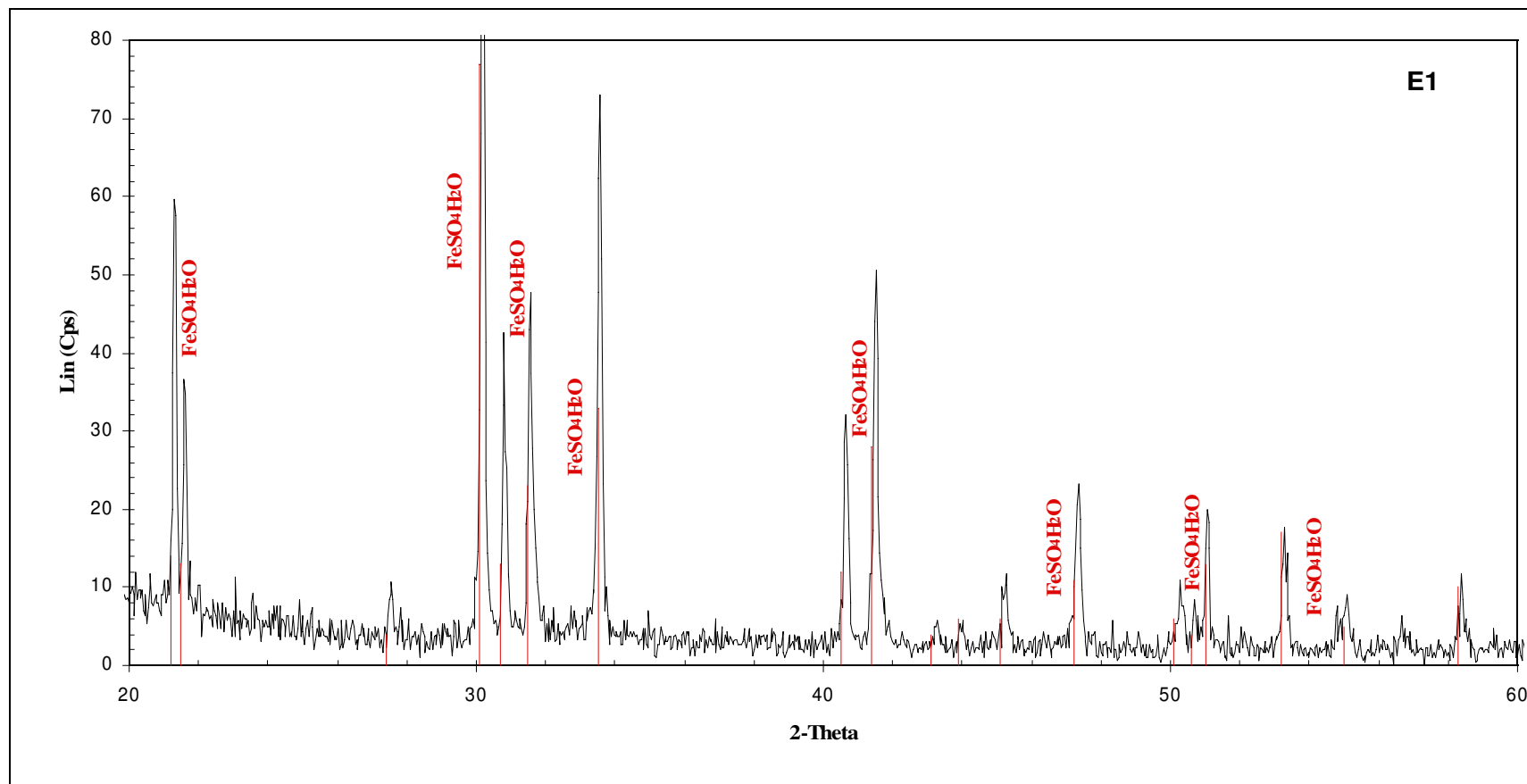


Figure III. 3. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon E1.

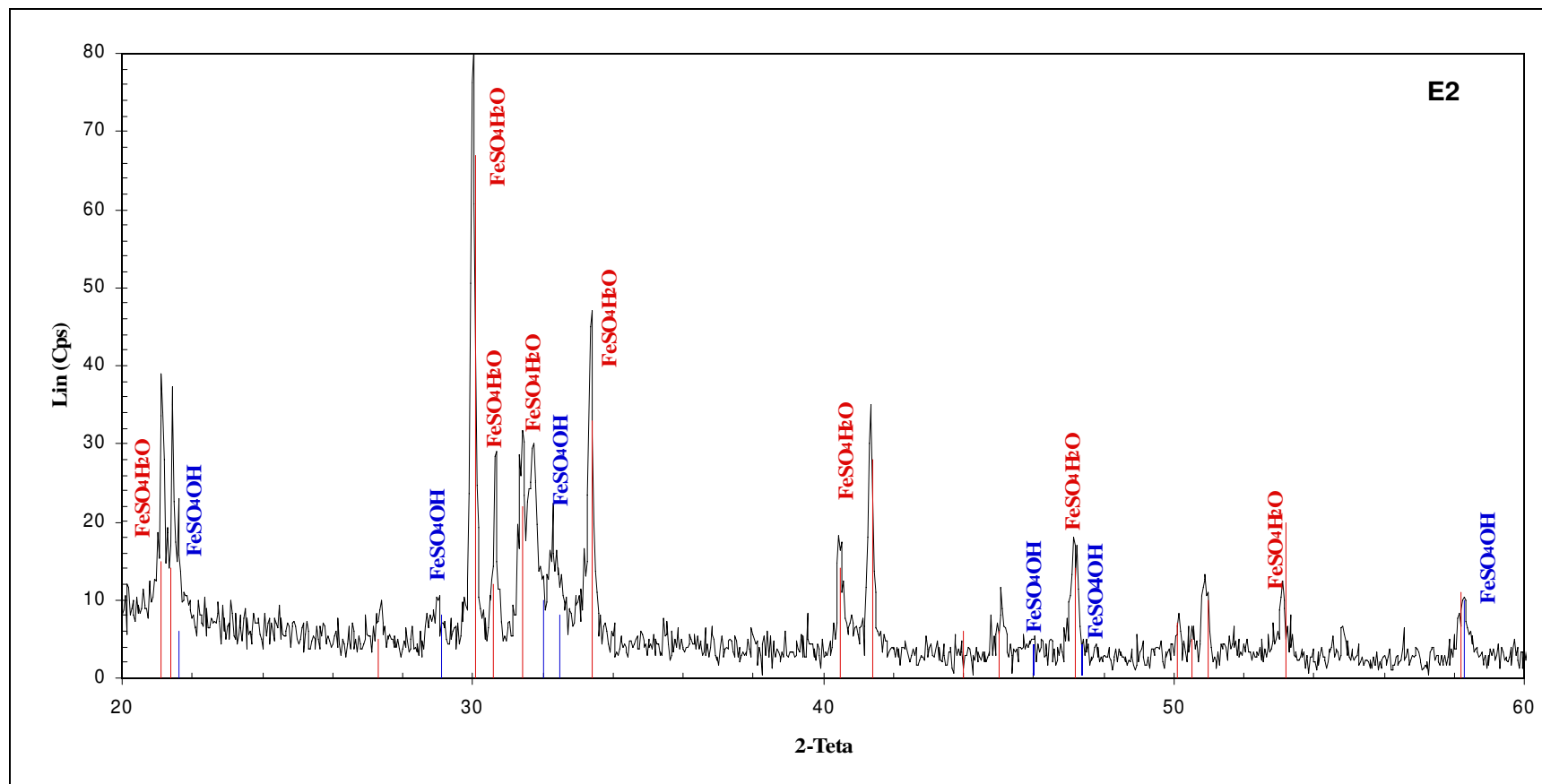


Figure III. 4. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon E2.

III. 2. 4. Analyse par spectroscopie Mössbauer

Le spectre Mössbauer révèle et confirme la présence de fer ferreux dans le premier échantillon (figure III. 5). Le doublet caractéristique du fer ferrique et encore celui du fer ferreux apparaissent sur le spectre du second échantillon (figure III. 6).

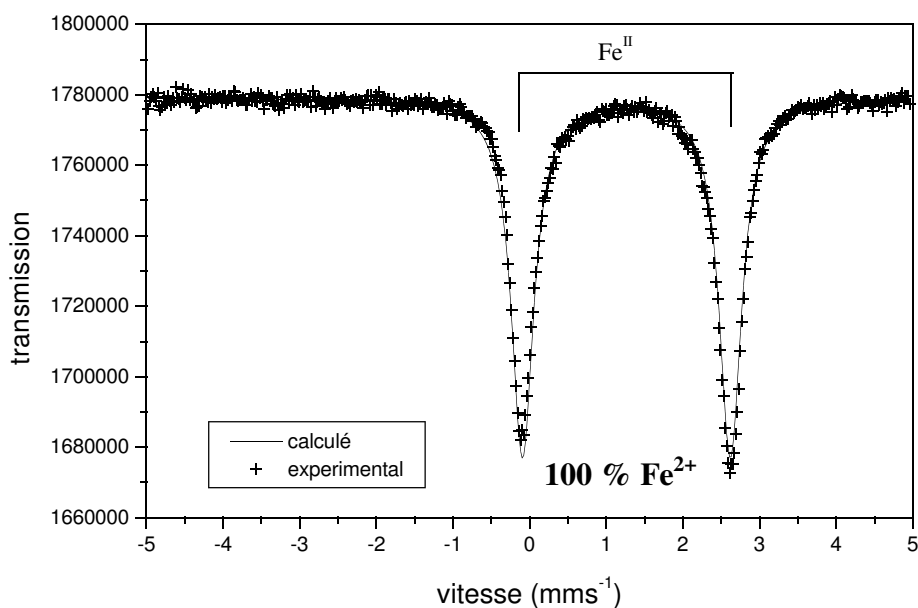


Figure III. 5. Spectre Mössbauer de l'échantillon E1.

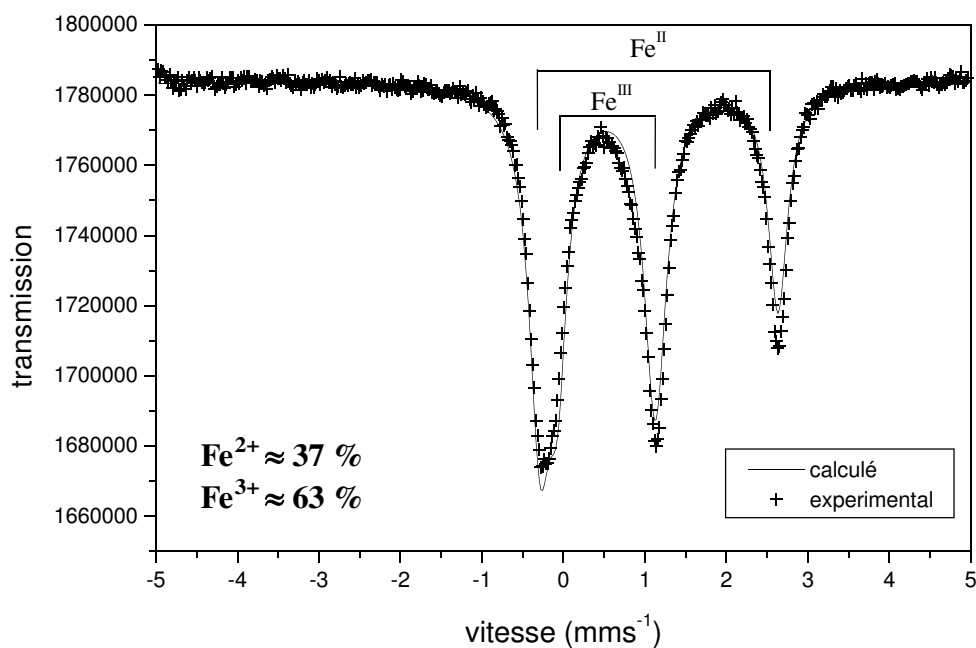


Figure III. 6. Spectre Mössbauer de l'échantillon E2.

Le pourcentage de fer sous forme Fe²⁺ dans l'échantillon E1 correspond à celui déterminé par volumétrie. Les résultats obtenus pour l'échantillon E2 se rapprochent de ceux du dosage volumétrique en confirmant la présence majoritaire de fer ferrique.

III. 2. 5. Analyse par MEB

Le microscope électronique à balayage nous a permis de visualiser la morphologie des deux échantillons. Les photos III. 1-a et III. 2-a mettent en évidence l'aspect général des grains des deux types de sulfate ferreux. Comme le montrent les photos III. 1-a, b et III. 2-a, b les grains paraissent d'une granularité différente et, dans certains cas sous une forme agglomérée.

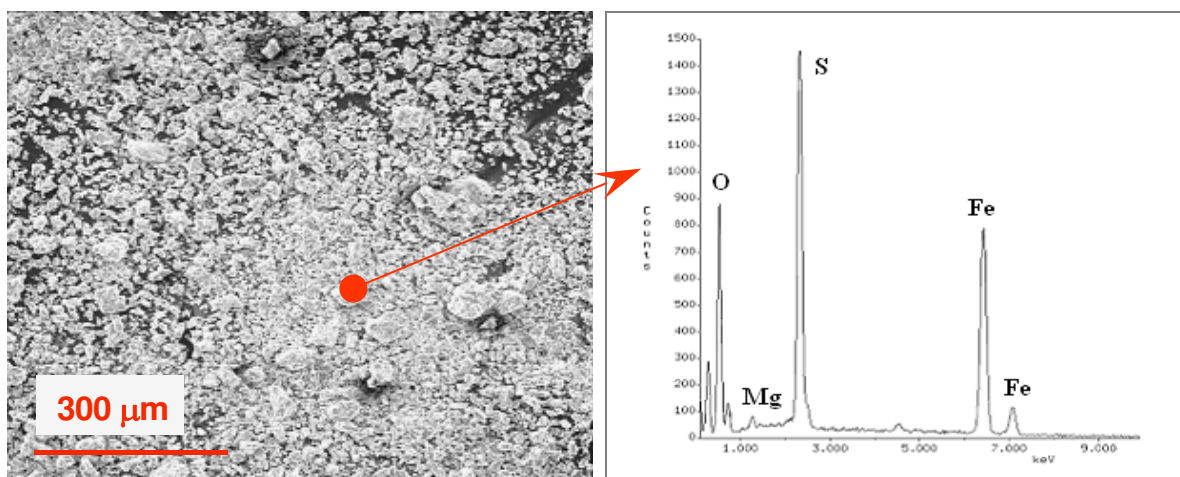


Photo III. 1a. Image et analyse semi-quantitative de l'échantillon E1.

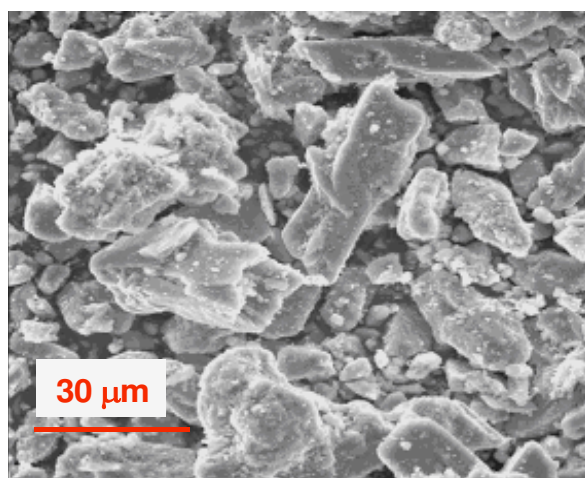


Photo III. 1b. Aspect plus détaillé des grains de l'échantillon E1.

L'agglomération des grains est plus remarquable dans l'échantillon 2. Au sein de cet échantillon, les grains semblent être plus fissurés que ceux de l'échantillon E1. L'analyse semi-quantitative met en évidence la présence de Fe, O et S, composantes principales du sulfate ferreux. La présence de Mg dans le spectre de la photo III. 1-a confirme les résultats obtenus par la technique de l'ICP concernant les impuretés dans l'échantillon E1.

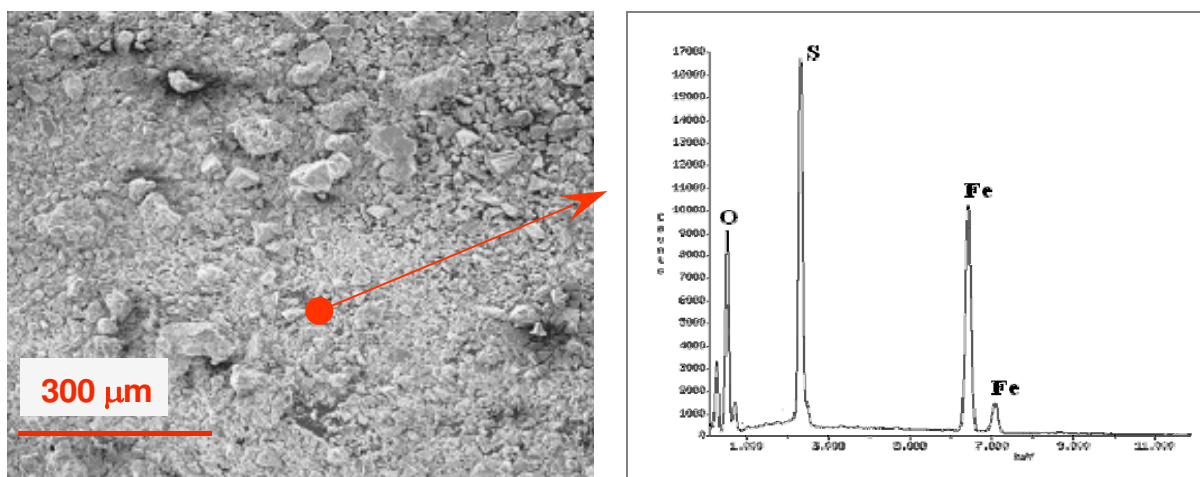


Photo III. 2a. Image et analyse semi-quantitative de l'échantillon E2.

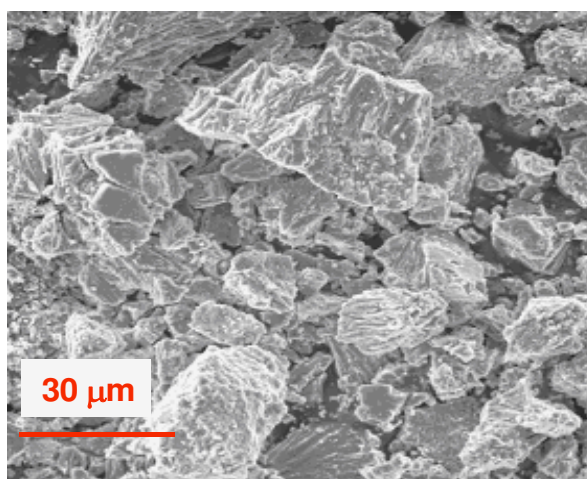


Photo III. 2b. Aspect plus détaillé des grains de l'échantillon E2.

Le tableau III. 3 récapitule l'ensemble des résultats d'analyses effectuées.

Tableau III. 3. Analyse des échantillons du sulfate ferreux par ICP, MÖSS, MEB et DRX.

Désignation	Analyse chimique (%)			Mössbauer (%)		MEB	DRX
	Fe _{tot}	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺		
Echantillon 1 SOLVAY	30,9 100	30,9 100	trace	100	0	(Fe, S, O, Mg)	FeSO ₄ ·H ₂ O (Szomolnokite)
Echantillon 2 LABORATOIRE	32,8 100	14,8 45	18,0 55	37	63	(Fe, S, O)	FeSO ₄ ·H ₂ O (Szomolnokite) FeSO ₄ OH (Hydroxy sulfate ferreux)

III. 3. Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD)

III. 3. 1. Cinétique du traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sous N_2 jusqu'à 1100 °C

On a utilisé l'appareillage décrit au chapitre II (figure II. 2) pour effectuer les analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD). Les échantillons ont subi une montée continue de température, de 25 à 1100 °C, sous azote, à des vitesses de chauffe de 2,5 ; 5, 10 et 20 °C.min⁻¹.

III. 3. 1. 1. Traitement des échantillons en montée linéaire de température

III. 3. 1. 1. 1. Traitement d'échantillon de sulfate ferreux heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Un échantillon de sulfate ferreux heptahydraté (PROLABO) a été soumis au traitement sous azote. L'évolution de température en fonction du temps pendant le traitement de cet échantillon en montée continue de température est montrée en figure A. 1. 2-b (annexe 1). Toutes les montées en température sont linéaires avec le temps. L'évolution de la perte de masse de l'échantillon PROLABO en fonction de température pour la vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ est présentée en figure III. 7 et pour l'ensemble des vitesses de chauffe utilisées en figure A. 1. 2-a (annexe 1). Les lignes horizontales figurent les limites théoriques des étapes de déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et celle de la décomposition de FeSO_4 en Fe_2O_3 .

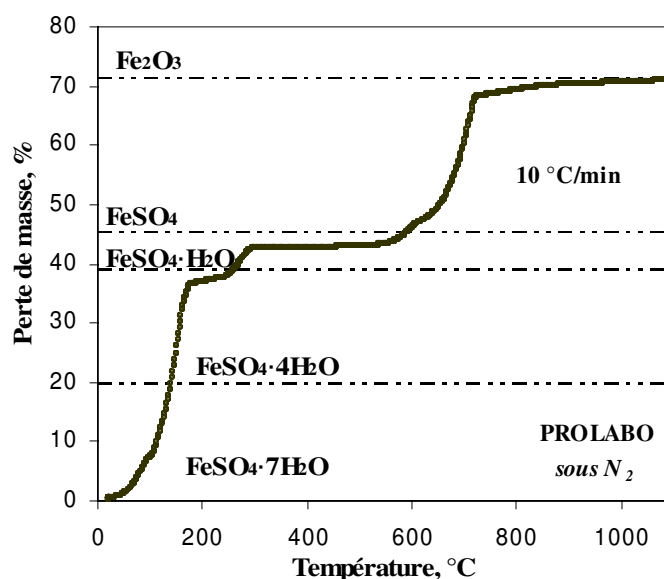
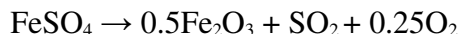


Figure III. 7. Perte de masse (ATG) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous N_2 à vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹.

Les courbes d'ATG, montrent une variation de masse qui suit les étapes théoriques de déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les équations III. 2 à III. 5 représentant ces étapes s'écrivent:





[III. 5]

La déshydratation dépend de la vitesse de chauffe (figure A. I. 2-a); lorsqu'elle augmente, la température de déshydratation augmente aussi. A une vitesse de chauffe de $2,5\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, on observe une température moins élevée de début et fin de déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les pertes de masse observées sont comparées aux valeurs théoriques illustrées dans les figures de l'ATG par de lignes horizontales. Les courbes d'ATD de cet échantillon aux vitesses de $2,5$ et $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sont présentées en figure III. 8.

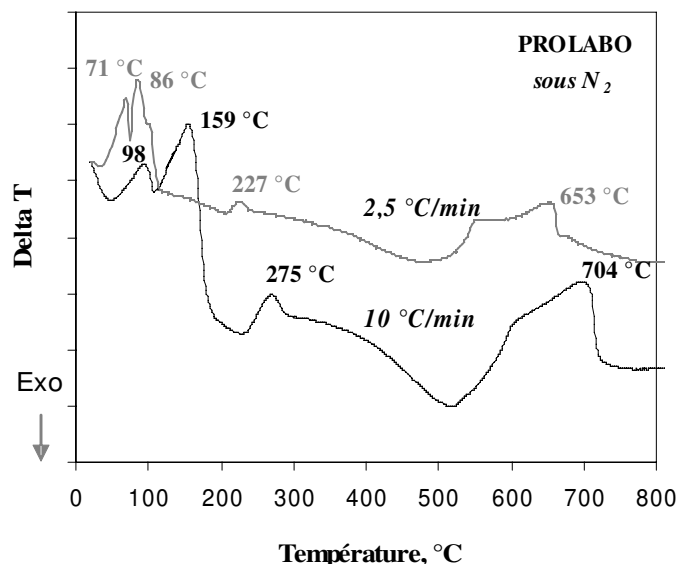


Figure III. 8. Courbes de l'ATD pour l'échantillon PROLABO en montée linéaire de température et pour les vitesses de chauffe de $2,5$ et $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Pour la vitesse de chauffe de $2,5\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, on observe quatre pics endothermiques. Les pics à 71 , 86 et $227\text{ }^\circ\text{C}$ représentent la déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ selon les équations III. 2 à III. 4, tandis que le pic à $653\text{ }^\circ\text{C}$ indique la décomposition de FeSO_4 en oxyde du fer [éq. III. 5]. Les valeurs de delta T à la vitesse de chauffe de $2,5\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ correspondent à des températures moins élevées que celles observées à la vitesse de chauffe de $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Les résultats d'ATG-ATD à la vitesse de chauffe de $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sont regroupés en figure III. 9. Les pics endothermiques correspondent aux étapes de déshydratation du sulfate ferreux heptahydraté. Le tableau III. 4 présente les résultats de l'ATD pour le traitement de sulfate ferreux heptahydraté sous azote. Selon l'ensemble des résultats d'ATG et d'ATD, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commence à se déshydrater à une température relativement basse, et le sulfate ferreux ne se décompose totalement qu'au dessus de $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Ces résultats s'accordent aux résultats de (i) Kanari *et al.* (1999-b); selon qui la déshydratation du sulfate ferreux heptahydraté sous azote commence à température ambiante, (ii) Ericsson *et al.* (1996) selon qui la déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par pyrolyse se passe jusqu'à $150\text{ }^\circ\text{C}$ et enfin de (iii) Pelovski *et al.* (1996) qui ont défini l'intervalle de 290 à $332\text{ }^\circ\text{C}$ pour la déshydratation en atmosphère oxydante de sulfate ferreux monohydraté en sulfate de fer anhydre, ainsi que l'intervalle de 410 à $800\text{ }^\circ\text{C}$ pour la décomposition du sulfate de fer anhydre en oxyde de fer.

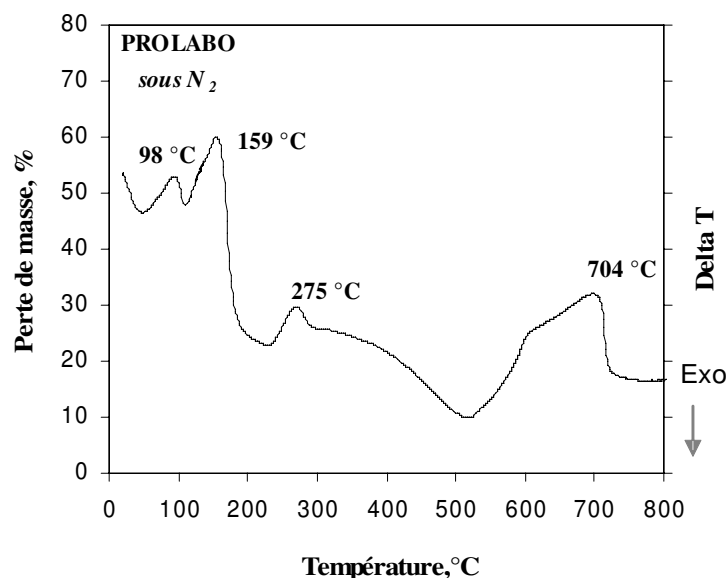


Figure III. 9. Résultats de l'ATG-ATD du traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en montée linéaire de température à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tableau III. 4. Températures des pics endothermiques ($^\circ\text{C}$) observés en ATD pour le traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Vitesse de chauffe, $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$				Réactions d'étapes du traitement
2,5	5,0	10,0	20,0	
71	80	98	112	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
86	133	159	185	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
227	250	275	325	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4$
653	687	704	753	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

III. 3. 1. 2. Traitement d'échantillon de sulfate ferreux monohydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Les résultats d'analyse thermogravimétrique de l'échantillon E1, montrant l'évolution de la perte de masse, selon la température pour des vitesses de chauffe de 2,5 et $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sont portés en figure III. 10 et pour l'ensemble de vitesses de 2,5 ; 5, 10 et 20°C en figure A. 1. 3-a. On observe deux zones de perte de masse : la première entre 200 et 380°C et la seconde au dessus de 550°C .

L'ATD à des vitesses de chauffe de 2,5 ; 10 et $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (figure III. 11) révèle deux pics endothermiques pour chaque courbe d'ATD correspondant aux zones indiquées de perte de masse. Le premier pic observé aux températures supérieures à 260°C correspond à la déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La limite théorique calculée pour la déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figure III. 10) s'accorde bien avec la perte de masse observée dans cet intervalle de température. Le deuxième pic, observé au dessus de 630°C indique la décomposition de sulfate ferreux anhydre en oxydes de fer. Le tableau III. 5 représente les résultats de l'ATD pour l'échantillon E1 sous N_2 aux vitesses de chauffe de 2,5 à $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

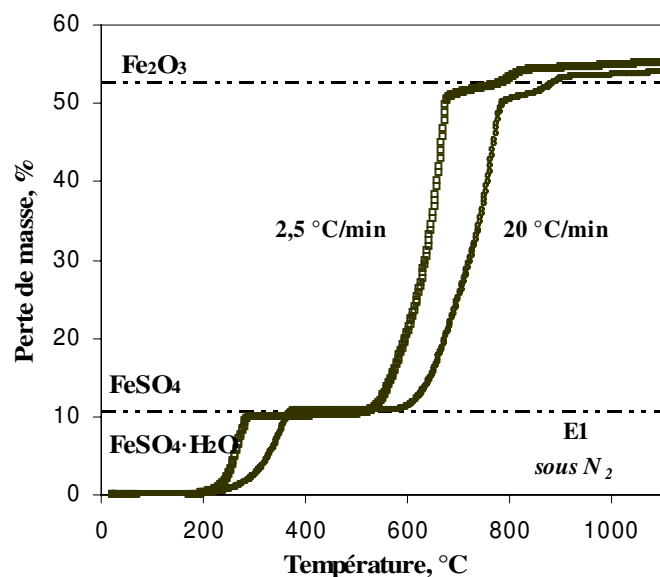


Figure III. 10. Variation de perte en masse en fonction de la température pendant le traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E1) sous N_2 pour les vitesses de chauffe de 2,5 et 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

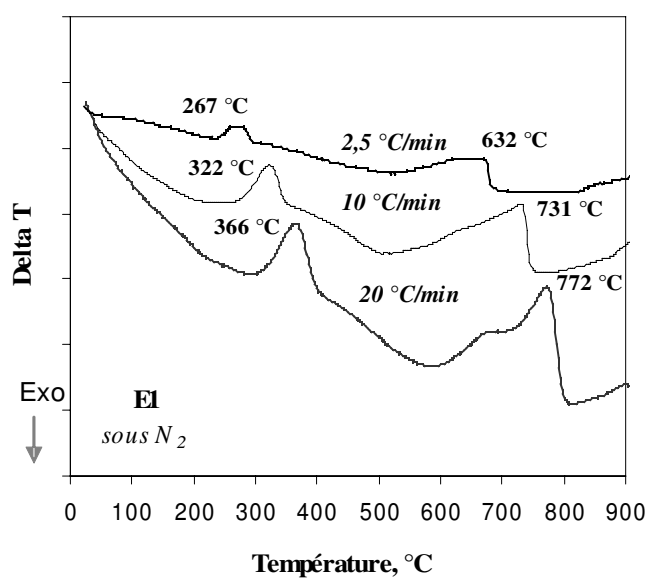


Figure III. 11. Courbes d'ATD pour le traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E1) sous N_2 aux vitesses de chauffe de 2,5 ; 10 et 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tableau III. 5. Pics endothermiques ($^\circ\text{C}$) révélés par ATD sur l'échantillon E1.

Vitesse de chauffe, $^\circ\text{C}/\text{min}$				Réactions d'étapes du traitement
2,5	5,0	10,0	20,0	
267	286	322	366	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4$
632	697	731	772	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

Le sulfate ferreux nommé échantillon E2 a été traité sous les mêmes conditions que l'échantillon E1. Les résultats de l'ATG sont présentés en figure III. 12 et montrent que la perte de masse pour l'échantillon E2 à $T < 400\text{ °C}$ est inférieure à la limite théorique de déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en FeSO_4 .

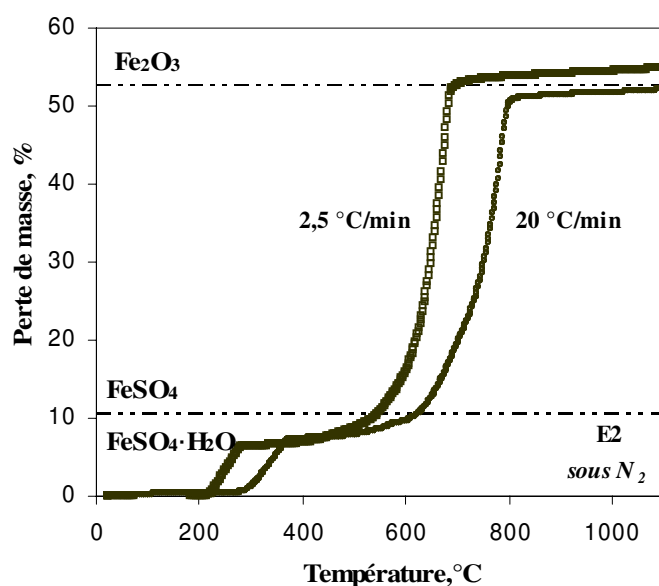


Figure III. 12. Variation du pourcentage de la perte de masse en fonction de la température lors du traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E2) sous N_2 pour les vitesses de chauffe de 2,5 et 20 °C.min⁻¹.

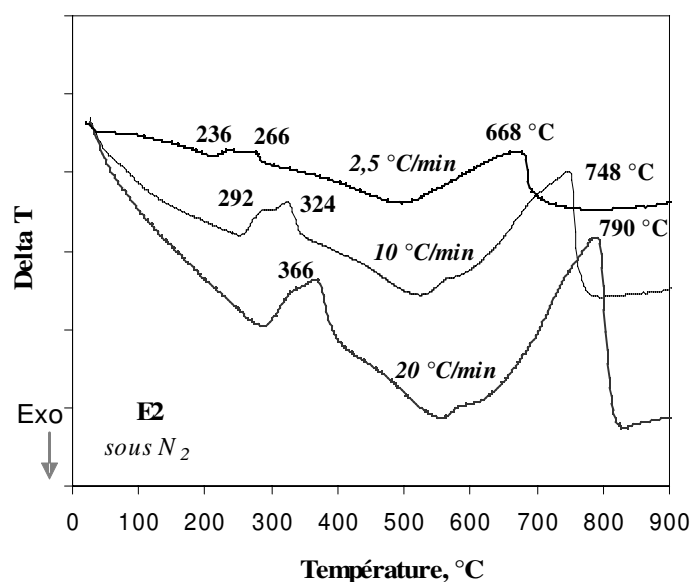


Figure III. 13. Courbes de l'ATD pour le traitement de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E2) sous N_2 aux vitesses de chauffe de 2,5 ; 10 et 20 °C.min⁻¹.

Les courbes d'ATD pour le traitement d'échantillon E2 sont présentées en figure III. 13. Deux pics endothermiques révélés aux températures inférieures à 400 °C peuvent s'expliquer

par la déshydratation de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et/ou la décomposition de FeSO_4OH composants majeurs de l'échantillon E2.

Les pics endothermiques observés aux températures supérieures à 650 °C correspondent quasiment à ceux observés dans l'échantillon E1. Le tableau III. 6 présente leurs températures relevées sur les courbes d'ATD du traitement d'échantillon E2 sous N_2 .

Tableau III. 6. Pics endothermiques (°C) issus de l'ATD pour l'échantillon E2.

Vitesse de chauffe, °C/min				Réactions d'étapes du traitement
2,5	5,0	10,0	20,0	
236	272	292		Décomposition de FeSO_4OH (?)
266	288	324	366	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4$
668	709	748	790	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

Les produits issus du traitement des deux échantillons ont été analysés par diffraction-X. Pour les deux échantillons, les diffractogrammes (figure III. 14) confirment la présence de raies caractéristiques de l'hématite (Fe_2O_3) ; les diffractogrammes débutent à 20° 2 θ en raison d'absence de signaux résolus aux plus petits angles.

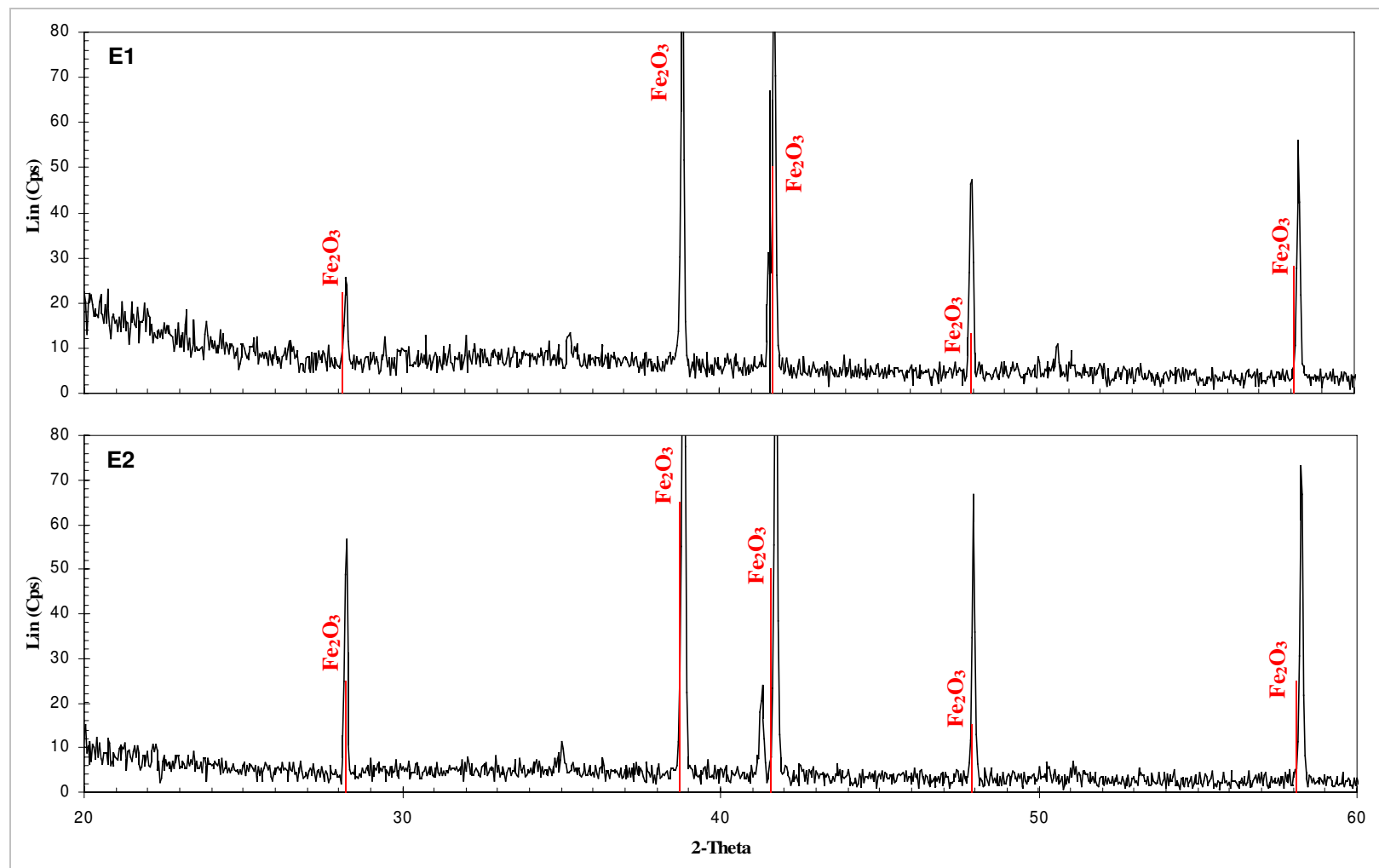
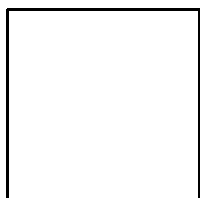


Figure III. 14. Diffractogramme de produit obtenu après le traitement de E1 et E2 sous N₂.



III. 3. 1. 2. Traitement des échantillons en régime isotherme

Afin d'évaluer l'influence de la température sur la vitesse de réaction, les échantillons E1 et E2 ont été traités sous N_2 entre 500 et 575 °C. Le protocole expérimental est décrit au chapitre II. Un exemple des conditions expérimentales et des résultats est illustré en figure III. 15. Le régime de température est programmé de manière à croître linéairement jusqu'à 545 °C. Ensuite, les pertes de masse sont enregistrées en régime isotherme en fonction du temps de traitement.

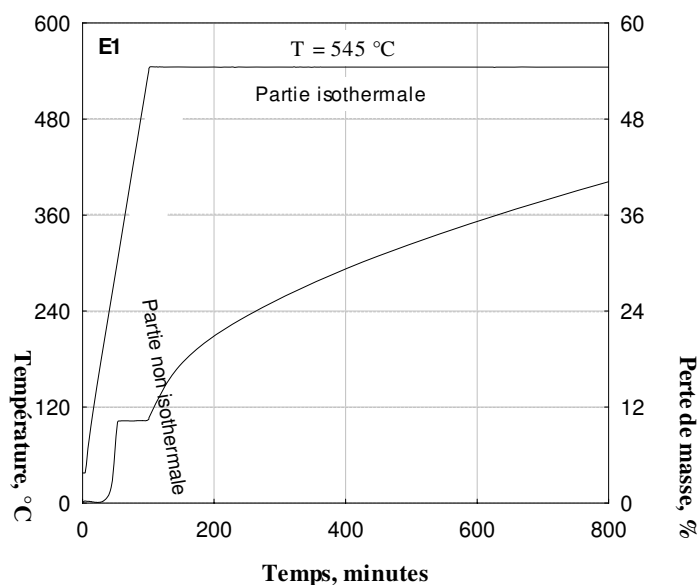


Figure III. 15. Exemple de résultats d'ATG lors de la décomposition du sulfate ferreux (E1) sous azote en montée linéaire de température puis en régime isotherme.

Les figures III. 16 et III. 17 montrent les pertes de masse des deux échantillons en fonction du temps dans le cas du traitement en montée linéaire et en régime isotherme. La première partie des courbes d'ATG (≤ 12 % perte de masse) qui correspond à la décomposition de $FeSO_4 \cdot H_2O$ en $FeSO_4$ représente la perte en montée linéaire de température ; la seconde partie concerne l'évolution de la perte en régime isotherme. La partie correspondant à la décomposition de $FeSO_4$ en Fe_2O_3 est séparément représentée respectivement en figures III. 16-*b* pour l'échantillon E1 et III. 17-*b* pour l'échantillon E2. On note que l'origine de l'abscisse correspond au temps où la perte de masse avoisine 12 %.

On observe qu'avec l'augmentation de température, la perte de masse croît en fonction du temps. Pour E1, les pertes de masse s'accordent bien aux valeurs théoriques pendant la première étape de déshydratation (vers 10 %), tandis qu'on observe pour la deuxième étape des valeurs inférieures aux valeurs théoriques (vers 50 %). Pour E2, la perte en masse s'avère moins importante que dans l'échantillon E1 pendant l'étape de déshydratation de $FeSO_4 \cdot H_2O$ en $FeSO_4$ (inférieure à 10 %) puis supérieure à celle de E1 pendant l'étape de décomposition de $FeSO_4$ en Fe_2O_3 .

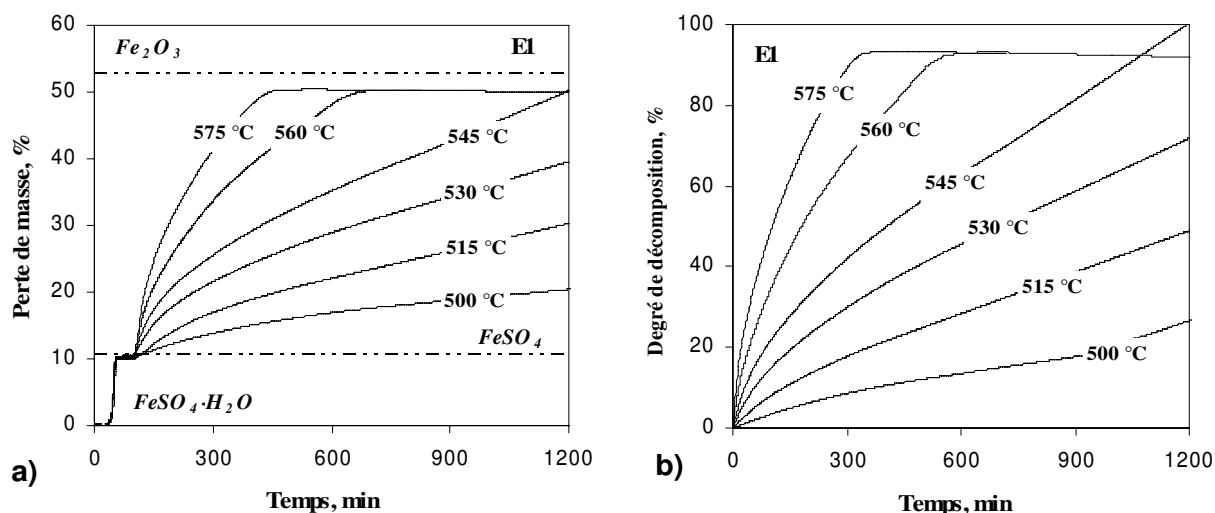


Figure III. 16. Traitement de E1 sous azote *a)* en montée linéaire + isotherme et *b)* en isotherme (de 0 à 100 %).

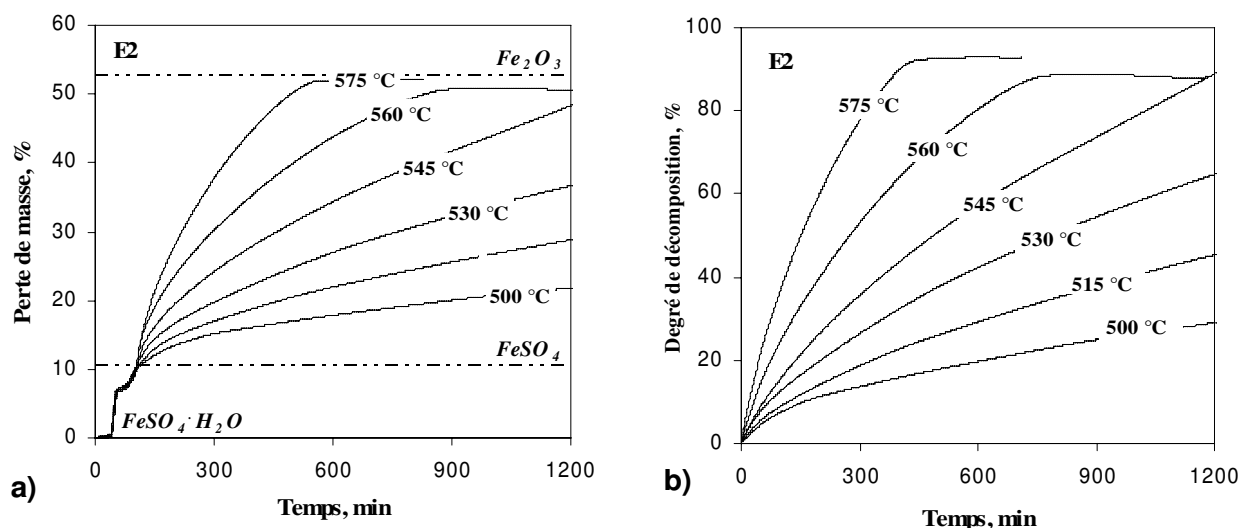


Figure III. 17. Traitement de E2 sous azote : *a)* en montée linéaire + isotherme et *b)* en isotherme (de 0 à 100 %).

III. 3. 1. 2. 1. Energie d'activation et les diagrammes d'Arrhenius

L'énergie d'activation apporte des informations concernant les conditions optimales de réaction dans un processus chimique et plus précisément sur la stabilité thermique et la durée de vie d'un composé à une température donnée (Keuleers *et al.*, 2002).

L'énergie d'activation, notée E_a , est évaluée à partir de la relation d'Arrhenius selon l'expression :

$$V = k \cdot e^{(-E_a/RT)} \text{ soit } \ln V = \ln A - \frac{E_a}{RT} \text{ où}$$

$V \rightarrow$ est la vitesse de réaction,

$R \rightarrow$ la constante des gaz parfaits,

$T \rightarrow$ la température en degrés Kelvin,

$A \rightarrow$ une constante,

$Ea \rightarrow$ l'énergie d'activation.

On peut déterminer l'énergie d'activation (Ea) à partir des isothermes. La vitesse de réaction est définie dans l'intervalle de 0 à environ 10 % de perte de masse et elle est définie par la pente de la droite. Ensuite, les valeurs de vitesse ($\ln V$) pour chaque isotherme sont tracées en fonction de température ($1/T$). L'équation simple [$y = b + (\text{pente}) x$] présente la forme générale d'une équation linéaire. Ainsi en reportant sur le graphique $\ln V$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite dont la pente est égale à $-Ea/R$.

Les diagrammes d'Arrhenius du traitement des échantillons sous azote entre les températures de 500 et 575 °C sont représentés en figures III. 18-*a*, *b*.

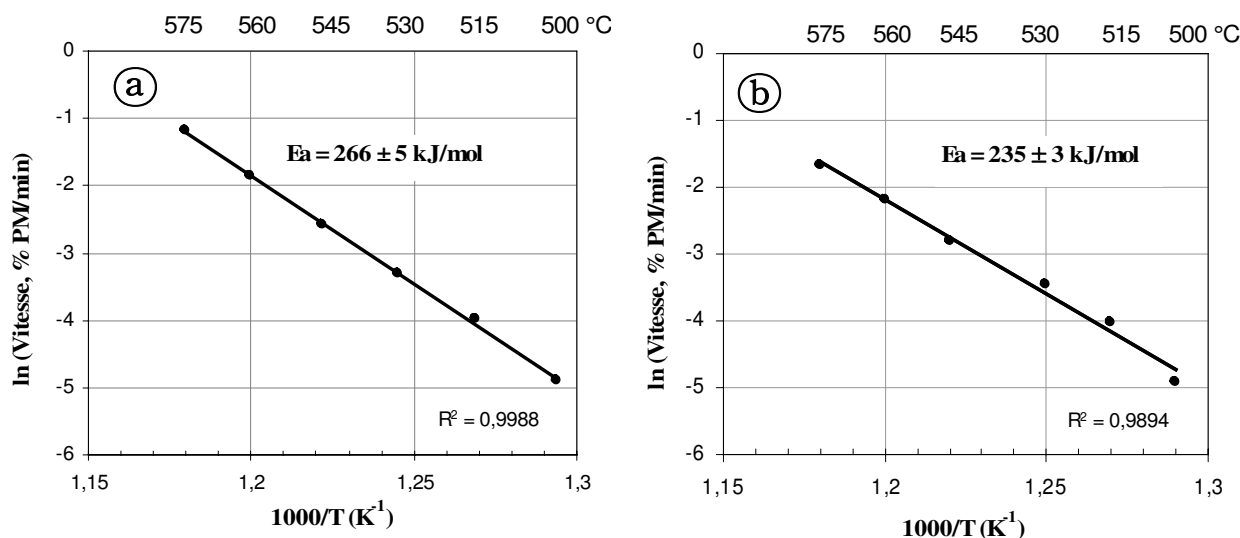


Figure III. 18. Diagramme d'Arrhenius du traitement en isotherme sous azote pour des températures comprises entre 500 et 575 °C pour les échantillons : a) E1 et b) E2.

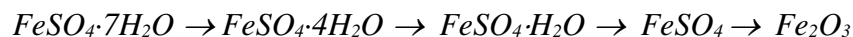
III. 4. Conclusions

Deux échantillons de sulfate ferreux partiellement déshydratés ont été utilisés pour la synthèse des ferrates alcalins : le premier fournit par l'industrie et ayant pour origine la fabrication du dioxyde de titane ou le surfacage de l'acier et le second préparé au laboratoire par déshydratation de sulfate ferreux heptahydraté PROLABO (échantillon de référence).

La caractérisation analytique des échantillons montre que :

- L'échantillon fournit par SOLVAY est composé de $FeSO_4 \cdot H_2O$. La totalité du fer s'y trouve à l'état bivalent.
- L'échantillon préparé au laboratoire contient environ 55 % de Fe^{III} . Il est composé du $FeSO_4 \cdot H_2O$ et $FeSO_4OH$.

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATG-ATD) ont permis l'étude de la déshydratation de sulfate heptahydraté. Les étapes de déshydratation s'écrivent :



- Des températures d'environ 150 °C sont nécessaires à l'obtention de sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot H_2O$.
- La déshydratation de $FeSO_4 \cdot H_2O$ en $FeSO_4$ est achevée à des températures supérieures ou égales à 250 °C.
- La décomposition de $FeSO_4$ commence à des températures vers 400 °C et s'achève bien au delà de 600 °C. Le produit solide obtenu, identifié par diffraction de rayons X, est de l'oxyde de fer.

Pour l'échantillon E1, les pertes de masse pendant la déshydratation de $FeSO_4 \cdot H_2O$ en $FeSO_4$ approchent les valeurs théoriques. Tandis que pour l'échantillon E2, elles leur sont inférieures aux valeurs théoriques.

On peut déterminer l'énergie d'activation à partir des isothermes. Les valeurs de l'énergie d'activation sont d'environ 266 kJ.mol⁻¹ pour E1 et de 235 kJ.mol⁻¹ pour E2. Ces valeurs montrent que la vitesse de décomposition du sulfate ferreux en oxydes de fer dépend fortement de la température.

L'étude effectuée dans ce chapitre montre que les échantillons de sulfate de fer E1 et E2 sont presque purs et de ce fait, peuvent être utilisés pour la synthèse des ferrates.

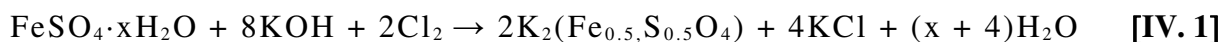
CHAPITRE IV

SYNTHÈSE DU FERRATE DE POTASSIUM

EN REACTEUR ROTATIF

IV. 1. Introduction

Les essais de synthèse du ferrate de potassium sont effectués dans des réacteurs rotatifs de volumes 0,1 litres et 2,5 litres (photo. II. 1). La réaction de synthèse utilisant le chlore comme oxydant peut être écrite selon l'équation :



Les matériaux de départ sont des sels de fer et l'hydroxyde de potassium, sous forme solide, ainsi que les mélanges gazeux ($\text{N}_2 + \text{Cl}_2$) ou (air + Cl_2). La potasse (en pastilles de 5 mm) est pure et contient 15 % d'eau en poids. La réaction de synthèse montre que la quantité d'eau dégagée dépend du taux d'hydratation du sel de fer. Une forte teneur d'eau dans le milieu réactionnel conduirait à une réduction rapide de Fe^{VI} en Fe^{III} . Afin de minimiser ce phénomène, nous avons utilisé comme échantillons de sels de fer les échantillons de sulfate ferreux déshydraté E1 et E2 étudiés dans le chapitre précédent. Le sulfate ferreux est sous forme de poudre et la taille de ses particules est d'environ 30 μm .

Les synthèses sont effectuées sur des quantités de réactifs solides (sel de fer + KOH) allant de quelques dizaines de grammes jusqu'à 400 grammes. L'effet de paramètres tels que les débits de mélanges gazeux et la teneur en chlore des mélanges sur le déroulement de la synthèse sont étudiés. De plus, on analyse la variation de la température et son taux de variation au cours de la synthèse du ferrate de potassium selon la nature des mélanges gazeux, leurs débits, la teneur en chlore dans les gaz et le taux d'hydratation du sulfate. Le paramètre « température » n'est pas une grandeur ajustable, c'est un effet exploité pour juger de l'avance des réactions et identifier l'occurrence de certaines d'entre elles dans le temps ; compte tenu des conditions expérimentales de régulation, son interprétation énergétique est impossible.

IV. 2. Synthèse de dizaine de grammes du ferrate de potassium

Des séries* de tests de synthèse sont effectuées à température ambiante dans le réacteur rotatif de 0,1 litre en utilisant les solides (sulfate de fer + potasse) en quantité inférieure à 50 grammes et un mélange gazeux (air + Cl_2) contenant 12,5 et 10 % de Cl_2 . La mesure de la température est réalisée par le thermocouple placé dans le réacteur illustré sur la photo II. 1. On notera que ce dispositif mesure la température du lit solide.

En tenant compte du fait que la température du lit indique la production thermique et mesure donc la vitesse de réaction, il sera intéressant d'étudier son évolution en fonction du temps. La rapidité avec laquelle varie la température en fonction de temps est précisée par l'estimation du taux de variation. La présentation graphique des fonctions indiquées permettra d'interpréter le déroulement de la synthèse et de comparer les essais de production de ferrates.

* Une série est la moyenne d'au moins deux tests de synthèse de ferrates effectués dans les mêmes conditions expérimentales.

Comme il est montré en figure IV. 1-a, l'utilisation de 40 g de solides conduit à une hausse de température jusqu'à environ 150 °C ; il s'en suit une agglomération du produit de synthèse. La figure IV. 1-b indique qu'on peut synthétiser du ferrate de potassium à partir de 40 g de solides et d'un mélange gazeux (air + Cl₂) à 10 % de chlore.

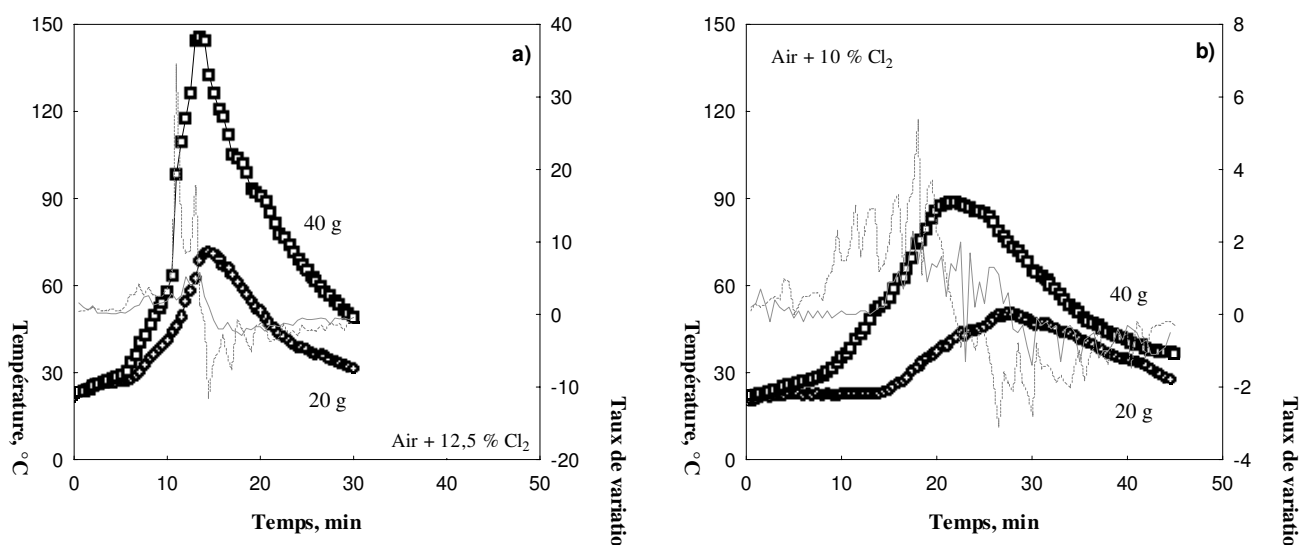


Figure. IV. 1. Evolution de la température lors de la synthèse du ferrate de potassium en utilisant les mélanges gazeux : a) (air + 12,5 % Cl₂) et b) (air + 10 % Cl₂).

IV. 2. 1. Analyse du produit de synthèse et rendement en Fe^{VI}

D'autres séries de tests sont réalisées en utilisant 40 g de solides et un mélange gazeux (air + Cl₂) à 10 % de chlore. La quantité du sulfate de fer excède de 50 % la quantité requise par la stœchiométrie de la réaction. La présence du Fe^{VI} dans le produit final issu des ces essais est identifiée par spectroscopie Mössbauer (figure IV. 2), environ 41 % du fer se trouve à l'état hexa valent.

Des tests supplémentaires de synthèse où la quantité de solides (E2 + KOH) est d'environ 60 et 70 grammes sont effectués. Après chaque synthèse, les produits (les ferrates et le sulfate non réagit) sont tamisés. Les deux produits (< 2 mm et > 2 mm) sont rassemblés, séchés et soumis à l'analyse chimique (tableau IV.1).

Selon les résultats indiqués (Kanari *et al.*, 2005), il est possible de conclure que :

- Le ferrate du potassium obtenu est exempt d'hypochlorite (ClO⁻). Il contient une quantité de KOH (≈ 7 %) indiquant que la réaction est incomplète.
- Le fer total avoisine 83 g.kg⁻¹ et le rendement en Fe^{VI} avoisine 41 % confirmant les résultats précédents de Mössbauer. Le reste du produit de ferrate est composé de KCl, K₂SO₄ et Fe(OH)₃.
- Le produit, dont les diamètres des grains sont plus petits que 2 mm, étant essentiellement composé de FeSO₄·H₂O peut être réutilisé pour de nouvelles synthèses de ferrate de potassium.

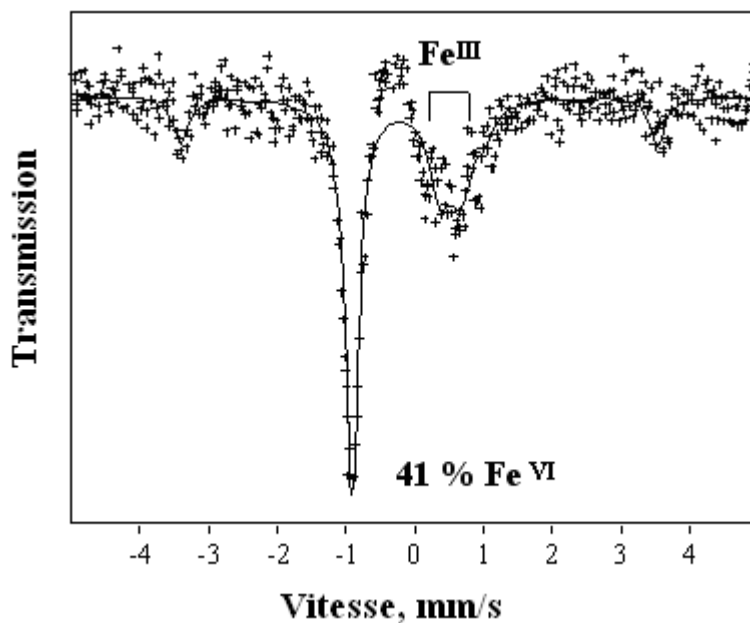


Figure IV. 2. Spectre Mössbauer du produit obtenu après réaction de (E2 + KOH) + (air + 10 % Cl₂).

Tableau IV. 1. Analyse chimique des produits de la synthèse du ferrate de potassium.

Composants	Produit < 2 mm (g.kg ⁻¹)		Produit > 2 mm (g.kg ⁻¹)	
Cl ⁻	23		153	
ClO ⁻	0		0	
Alcalinité	263		53,7	
Fe total			83	
Fe(VI)			34	
SO ₄ ²⁻	496		140	
K (ICP/AES)	77		375	
Répartition de composants (%) dans les produits de synthèse	FeSO ₄ ·H ₂ O	80,1	K ₂ FeO ₄	12,1
	K ₂ SO ₄	7,8	KCl	32,2
	KCl	4,8	K ₂ SO ₄	25,4
	Autres	7,3	KOH	7,4
			Fe(OH) ₃	6,5
			Fe(III) (autres)	1,5
			Autres	14,9

IV. 3. Synthèse de centaine de grammes du ferrate de potassium

Les sels de fer (E1, E2) et l'hydroxyde de potassium sont pesés en quantités respectant la stoechiométrie de la réaction de synthèse et préalablement mélangés dans le réacteur rotatif. L'introduction du chlore en réaction est directe ou différée. Dans le cas d'introduction directe du gaz, la réaction est de type (solide + solide + gaz), elle se produit entre (sel de fer + hydroxyde de potassium + chlore). Lorsque le chlore est introduit de façon différée, un

changement de mode opératoire consistant à réduire la vitesse de rotation du réacteur de 20 à 0,5 tours par minute est associé. Avant l'introduction du chlore, la réaction a concerné les solides (sel de fer + hydroxyde de potassium), elle est de type (solide + solide). La fraction molaire de chlore dans les mélanges gazeux (air + Cl₂) ou (N₂ + Cl₂) varie selon les conditions opératoires choisies (de 2,5 à 10 %).

IV. 3. 1. Tests préliminaires de synthèse du ferrate de potassium

Plusieurs tests ont été effectués pour la synthèse de centaines de grammes de ferrate de potassium. Les figures IV. 3 et IV. 4 illustrent le comportement des échantillons E1 et E2 lors d'essais où la synthèse se déroule dans les mêmes conditions (tableau IV. 2).

Tableau IV. 2. Conditions des synthèses du ferrate de potassium, impliquant E1 et E2.

Série de tests avec E1	A	B	C
Série de tests avec E2	E	F	G
Cl ₂ (L/h)	20	20	40*
N ₂ (L/h)	0	480	760
Air (L/h)	780	0	0
Masse de sulfate (g)	153	102	153
Masse de potasse (g)	160	161	162

Les variations de température en fonction du temps pour les séries de tests (A) et (E) sont portées en figure IV. 3. Pour la série de tests (A), la variation de température et sa dérivée en fonction du temps indiquent que la température après quatre minutes de synthèse croît rapidement jusqu'à son maximum de vitesse à la sixième minute ; dès lors, elle chute brusquement, la réaction de synthèse s'arrête à 7,5 minutes. La température maximale atteinte avoisine 120 °C. Pour la série de tests (E) la température reste plutôt stable avec de faibles accroissements, de la 30^{ème} jusqu'à 50^{ème} minute. La température maximale atteinte dans cette série est de 76 °C et la synthèse s'achève après environ 80 minutes. D'après les résultats d'essais, il ressort que, lors de la synthèse, l'échantillon E1 (dans la série de tests A) est très réactif vis-à-vis des autres ingrédients. A ce constat s'ajoute que l'augmentation de l'activité de l'eau pendant la réaction accroît la réactivité du système, engendrant l'arrêt de la synthèse suite à un fort échauffement. L'échantillon E2 (dans la série de tests E) semble moins réactif envers les autres réactants pendant la synthèse. Le sulfate ferrique basique FeSO₄OH présent dans l'échantillon E2 peut être à l'origine de ce comportement. En effet, le taux d'hydratation du milieu réactionnel suffit à un bon déroulement de la synthèse des ferrates ; une quantité trop importante d'eau lui nuit puisqu'elle provoque l'emballement de la réaction et réduit le Fe^{VI} (Neveux, 1993).

* introduction du chlore après 30 minutes de réaction du sulfate de fer avec l'hydroxyde de potassium.

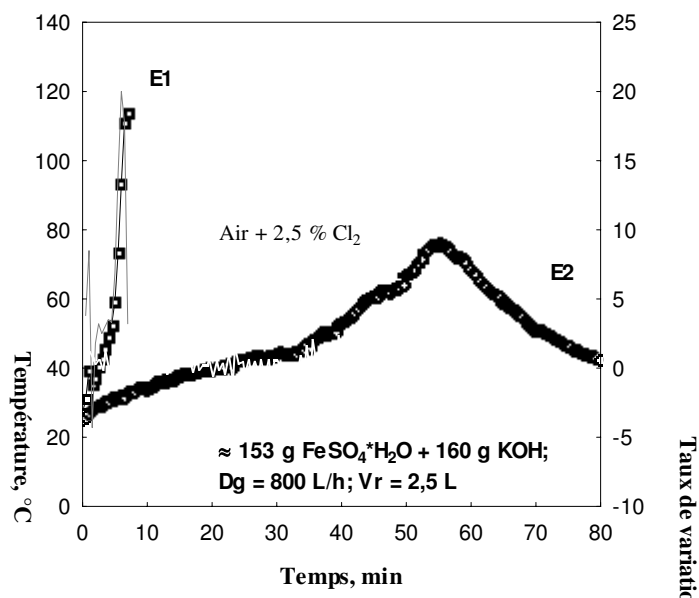


Figure IV. 3. Variation de la température et de son taux de variation en fonction du temps pour les tests impliquant (E1), (E2) + KOH + (air + Cl₂).

Dans la série de tests (B) (figure A. 2. 1, annexe 2) où le chlore est dilué par de l'azote, le comportement de l'échantillon E1 vis-à-vis des réactifs se traduit par un échauffement dès le début de la réaction suivi par une baisse jusqu'à la 13^{ème} minute. La température maximale observée est de 92 °C. L'utilisation de l'échantillon E2 dans la série de tests (F) montre une variation de température traduite par des valeurs de dérivée qui oscillent entre (-0,4) et 2,3 °C pendant 37,5 minutes de synthèse. Celle-ci s'achève quelques minutes après que la température ait atteint son point d'inflexion* au bout de 38 minutes. La température maximale mesurée est ici de 71,6 °C.

Selon les données des figures IV. 3 et A. 2. 1, les synthèses effectuées avec l'échantillon E1 s'achèvent plus rapidement que celles effectuées avec l'échantillon E2. Les températures maximales sont plus élevées dans les tests impliquant l'échantillon E1. L'utilisation de l'azote comme diluant abaisse la température maximale des tests impliquant l'échantillon E2. Pour les tests effectués avec l'échantillon E1 utilisant le mélange (air + Cl₂), on observe une hausse de température maximale. Quel que soit le diluant du chlore, (azote ou air), l'échantillon E1 se montre très réactif dans la synthèse du ferrate de potassium, ce qui accroît rapidement la température et engendre l'arrêt du processus de synthèse. Contrairement à l'échantillon E1, l'échantillon E2 tend à stabiliser la température. Le processus qui se déroule en dessous de 100 °C produit des ferrates.

Des tests préliminaires ont été menés pour observer l'effet d'une introduction différée du chlore, supposée jouer sur l'évolution de la synthèse de ferrates. L'introduction du chlore, sur des solides préalablement mélangés dans le réacteur, simplifie les réactions intermédiaires possibles qui se passent entre les trois substances réactives (solide + solide + gaz) en une seule réaction entre deux substances (solide + gaz).

* Le point d'inflexion correspond au temps où la variation de la température est maximale (ou minimale).

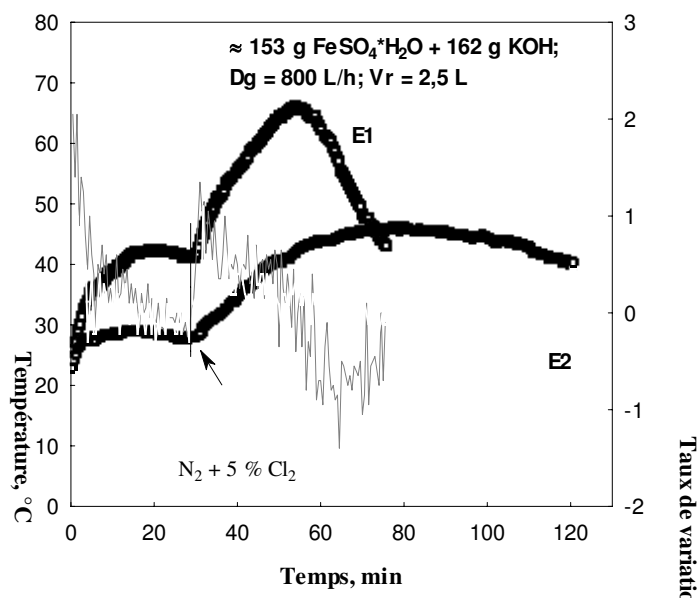


Figure IV. 4. Variation de la température en fonction du temps pour les tests sur (E1), (E2) + KOH + ($N_2 + Cl_2$), le chlore est introduit à la 30^{ème} minute.

La figure IV. 4 présente les résultats de tests (C-G) où le mélange ($N_2 + Cl_2$) à 5 % de chlore est introduit après 30 minutes de synthèse. Nous avons observé que l'introduction du chlore déclenche une élévation de température, celle-ci atteint des valeurs plus élevées dans les tests impliquant l'échantillon E1. Dès l'introduction du chlore dans le milieu réactionnel, on relève une augmentation de la température pour les deux séries d'essais. Les tracés du taux de variation de la température s'accordent jusqu'à 50 minutes. C'est à partir de ce moment, entre 60 et 80 minutes (série C) et selon les cas que la variation de la température diffère, cette partie du graphique est caractérisée par un refroidissement.

IV. 4. Etude des paramètres influençant la synthèse

Pour confirmer les conclusions auxquelles nous sommes arrivés à l'issue des premiers tests et pour étudier plus en détail l'influence des paramètres de synthèse, nous avons conduit de nouvelles expériences en utilisant les échantillons E1 et E2 comme sel de fer.

IV. 4. 1. Tests effectués avec l'échantillon E1

Les résultats des séries de tests obtenus par la réaction de l'échantillon E1 avec la potasse dans un milieu sans gaz sont comparés à ceux des séries de tests effectués lors de mise directe en réaction de l'échantillon E1, KOH et du mélange gazeux (air + Cl_2) (figure IV. 5).

Cette comparaison permet d'observer le changement induit par l'ajout du chlore sur le comportement de l'échantillon E1 vis-à-vis des autres réactifs. Les courbes présentées en figure IV. 5 montrent des évolutions similaires au cours du temps.

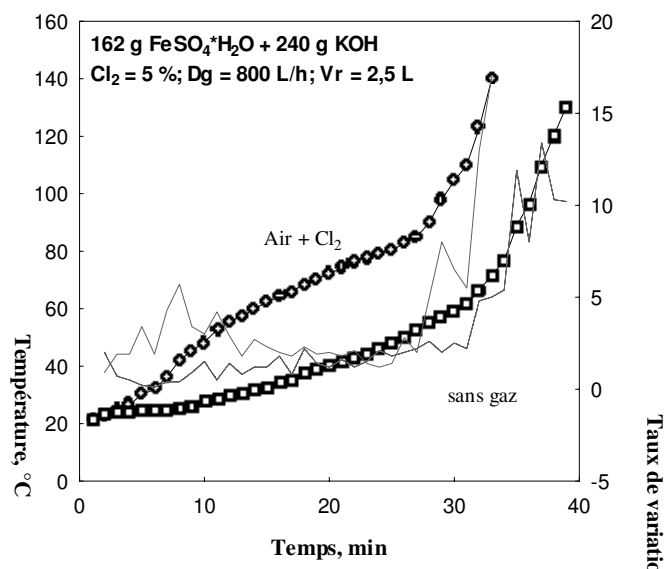


Figure IV. 5. Variation de la température en fonction du temps, lors de réactions de E1 + KOH dans un milieu sans gaz et sous (air + Cl₂).

L'ajout d'oxydant gazeux provoque une augmentation de la température moyenne (2 fois environ) (tableau IV. 3). Dans les deux séries d'expériences, la synthèse est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur et d'eau. Tout cela conduit à la formation d'une masse agglomérée brun foncé. Suite aux résultats des essais, nous avons conclu que l'utilisation du mélange gazeux (air + Cl₂) confirme la haute réactivité de l'échantillon E1 vis-à-vis de KOH. La température croît jusqu'à une valeur maximale d'environ 140 °C ce qui conduit au même résultat d'arrêt de la réaction que dans le cas où aucun mélange gazeux n'est utilisé. L'échantillon E1 provenant de SOLVAY est donc impropre à la synthèse de ferrate de potassium. Les valeurs de la température moyenne ainsi que celles de la vitesse moyenne de variation de la température sont regroupées dans le tableau IV. 3.

IV. 4. 2. Tests effectués avec l'échantillon E2

IV. 4. 2. 1. Effet de la teneur en chlore et de diluants

Trois séries d'expériences de synthèse du ferrate de potassium utilisant le mélange (air + Cl₂) et trois autres utilisant le mélange (N₂ + Cl₂) ont été réalisées. Le débit de gaz est de 800 L.h⁻¹ et le pourcentage de chlore varie de 2 à 5 %. On note que le chlore est introduit dans le réacteur dès le début et que la synthèse se déroule jusqu'à la fin sous (air + Cl₂) ou (N₂ + Cl₂).

Les résultats présentés sur les figures IV. 6 et IV. 7-a, b illustrent l'évolution de la température et de son taux de variation en fonction du temps pour l'ensemble des séries d'expériences effectuées. Lorsque la teneur en chlore est de 5 %, on observe une élévation de la température jusqu'à un maximum d'environ 131 °C dans le tracé de la figure IV. 6-a et d'environ 95 °C dans celui de la figure IV. 7-a. La réaction est rapide et dure respectivement de 39 à 49 minutes.

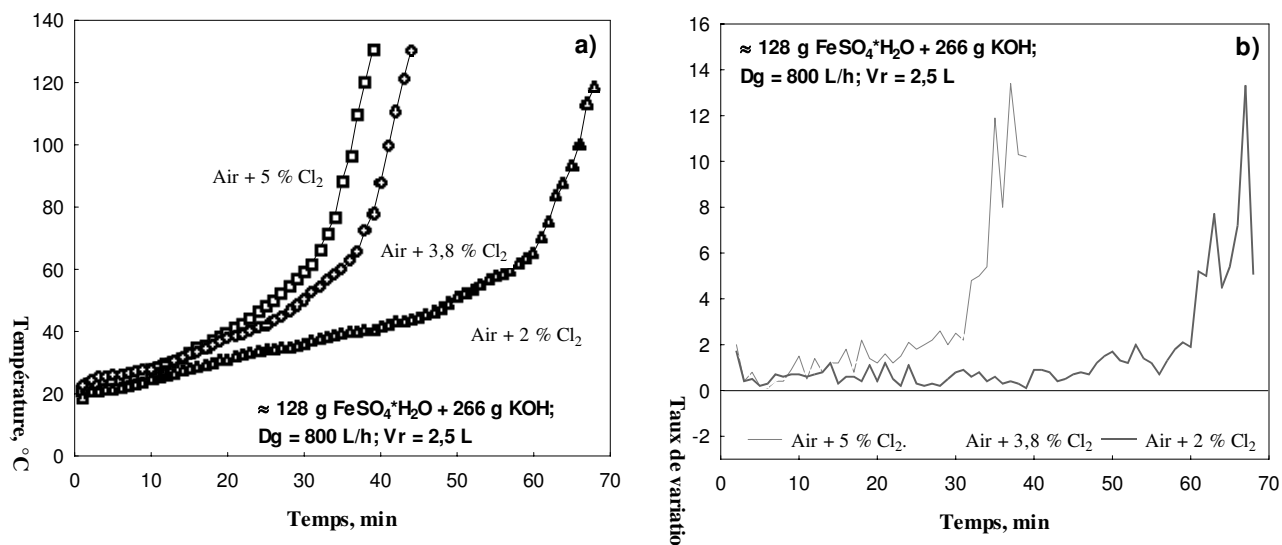


Figure IV. 6. Effet de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse présenté par l'ensemble de tracés : a) de la température et b) du taux de variation de la température en fonction du temps lors d'utilisation du mélange gazeux (air + Cl₂).

La teneur de 3,8 % n'apporte guère de changement dans l'évolution de la température, par rapport aux séries précédentes, pour les tests utilisant le mélange (air + Cl₂). Alors que le même pourcentage en chlore augmente le temps de réaction et abaisse les valeurs moyenne et maximale de la température lors de l'utilisation du mélange (N₂ + Cl₂) (tableau A. 2. 3). Avec la diminution de la teneur en chlore à 2 %, une stabilité de réaction est observée dans les 60 premières minutes de la réaction sous (air + Cl₂). Au-delà, la température augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale au bout de 7 minutes.

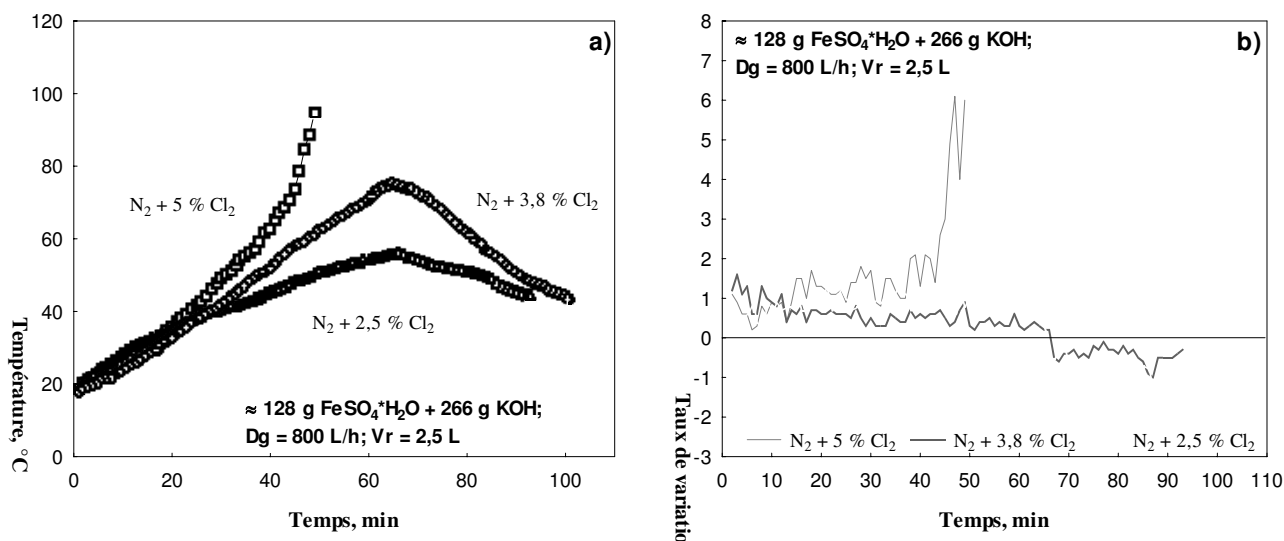


Figure IV. 7. Effet de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse présenté par l'ensemble de tracés : *a)* de la température et *b)* du taux de variation de la température en fonction du temps lors de l'utilisation du mélange gazeux ($N_2 + Cl_2$)

Pour les tests où le mélange gazeux ($N_2 + Cl_2$) est utilisé (2,5 % Cl_2), malgré la stabilité observée au niveau de l'évolution du taux de variation de la température pendant l'intervalle de temps de 66 minutes, les résultats expérimentaux ne sont pas satisfaisants.

Dans toutes les séries d'expériences, l'échauffement est plus rapide et les valeurs moyennes et maximales de la température sont plus élevées quand le pourcentage du chlore est le plus élevé. La synthèse s'accompagne d'un dégagement de chaleur et d'eau ; surtout dans les tests où la teneur en chlore est élevée. Dans les séries où le chlore est dilué par l'air, la réaction de synthèse s'arrête juste au moment où la température atteint sa valeur maximale (figure IV. 6). Aucun des essais n'a produit de ferrates.

IV. 4. 2. 2. Effet de la teneur en chlore et mode opératoire avec l'azote comme diluant

La figure IV. 8-*a, b* illustre les résultats des deux séries d'essais de synthèse réalisées lors de l'introduction en réaction directe et après une heure du mélange ($N_2 + Cl_2$). La teneur en chlore est de 5 % et le débit de gaz est de 800 L.h⁻¹. Pour la première série d'expériences, la vitesse de rotation du réacteur est constante ($\omega = 0,5$ tpm), pour l'autre, elle est de 20 tpm jusqu'à la 60^{ème} minute de réaction et 0,5 tpm pour la suite. Dans le test où la vitesse de rotation est de 0,5 tpm et le mélange gazeux ($N_2 + Cl_2$) directement introduit au début de réaction de synthèse, la température a tendance à augmenter pendant 47 minutes, temps où elle atteint sa vitesse maximale. Le produit de synthèse est une masse collante agglomérée.

Dans la première partie de l'expérience où la vitesse de rotation est de 20 tpm, nous observons un échauffement rapide dans les premières minutes, suivi d'un refroidissement jusqu'au moment de l'introduction du mélange gazeux et du changement de vitesse de rotation de 20 à 0,5 tpm provoquant une augmentation de la température qui atteint son maximum de vitesse à l'instant $t = 92$ min. Au-delà, le taux de variation de température pour un intervalle d'environ 60 minutes est constant. La valeur maximale de température observée est de 45,7 °C.

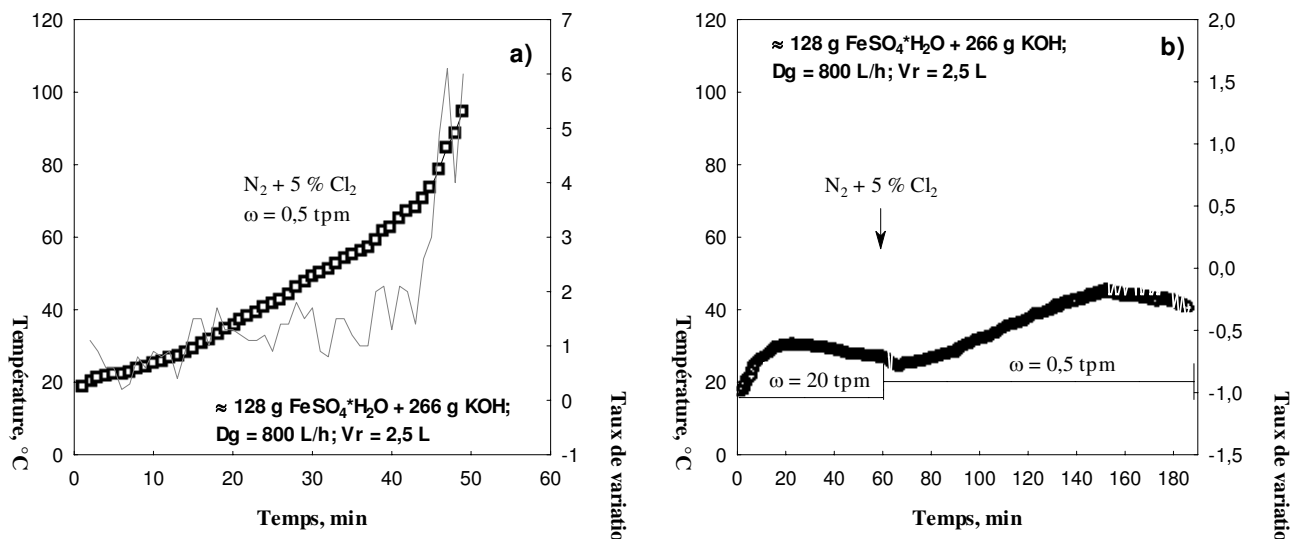


Figure IV. 8. Effet du mode opératoire sur le déroulement de la synthèse lors de l'usage d'azote comme diluant pour les séries de tests où l'introduction de ($N_2 + Cl_2$) est respectivement : a) directe et b) différée.

La figure IV. 9-a, b montre l'évolution de la température pour deux autres séries d'essais où la teneur en chlore est de 3,8 %. Les courbes représentant la première série, où la vitesse de rotation du réacteur est de 0,50 tpm, révèlent des valeurs positives du taux de variation de la température jusqu'à l'instant $t = 66$ min où la température chute brusquement. La valeur maximale de la température dans cette série est d'environ 76 °C. Dans l'autre série, la mise en réaction du mélange gazeux et le passage d'une vitesse de rotation de 20 à 0,5 tpm à partir de la 60^{ème} minute de la synthèse améliorent la réaction de synthèse qui se traduit par une stabilisation du taux de variation de la température en fonction de temps.

Lorsque le chlore est introduit de façon différée, et que le mode opératoire est changé, le caractère exothermique de la réaction de synthèse est amoindri. Le processus de synthèse se déroule de ce fait normalement. Les pastilles du produit obtenu sont sèches. La couleur du produit de synthèse et son test de dissolution dans l'eau indiquent la formation du ferrate de potassium.

La figure IV. 10-a, b montre l'effet du pourcentage en chlore pour l'ensemble des tests où le chlore est introduit de façon différée et le mode opératoire changé. Comme il y est indiqué, l'évolution de la température est presque identique pour les trois teneurs en chlore. La deuxième partie initialisée au moment de l'insertion du chlore en réaction est caractérisée par des températures maximales de 45,7 ; 44,5 et 40 °C pour des % Cl_2 de l'ordre 5 ; 3,8 et 2,5 respectivement (figure IV. 10-a).

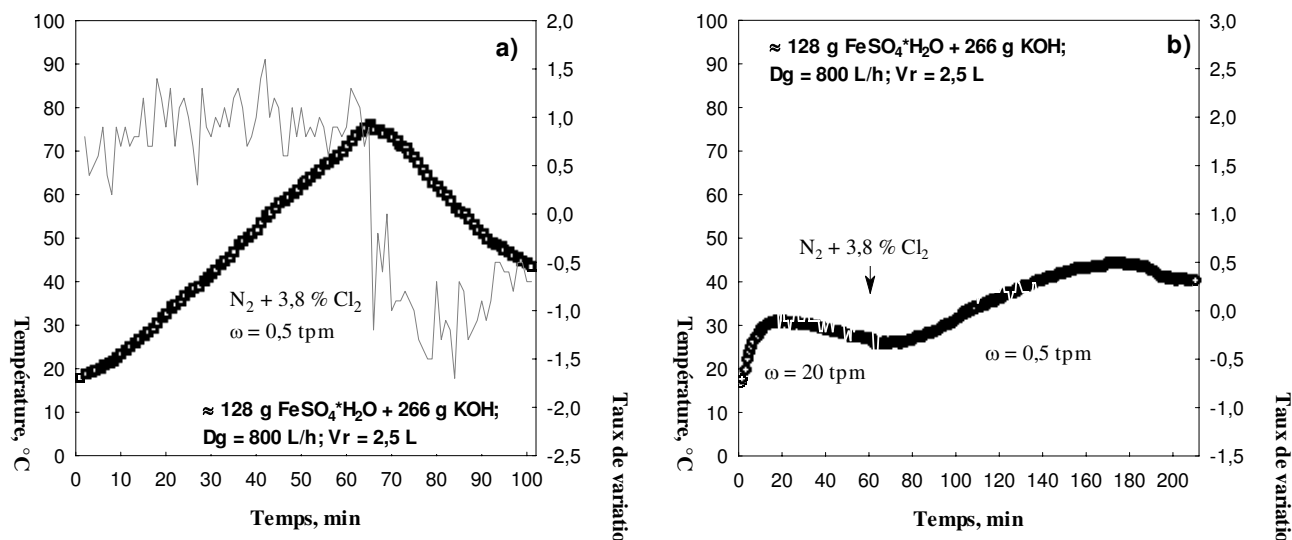


Figure IV. 9. Effet du mode opératoire sur le déroulement de la synthèse lors de l'usage d'azote comme diluant pour les séries de tests où la mise de (N₂ + Cl₂) est respectivement : a) directe et b) différée.

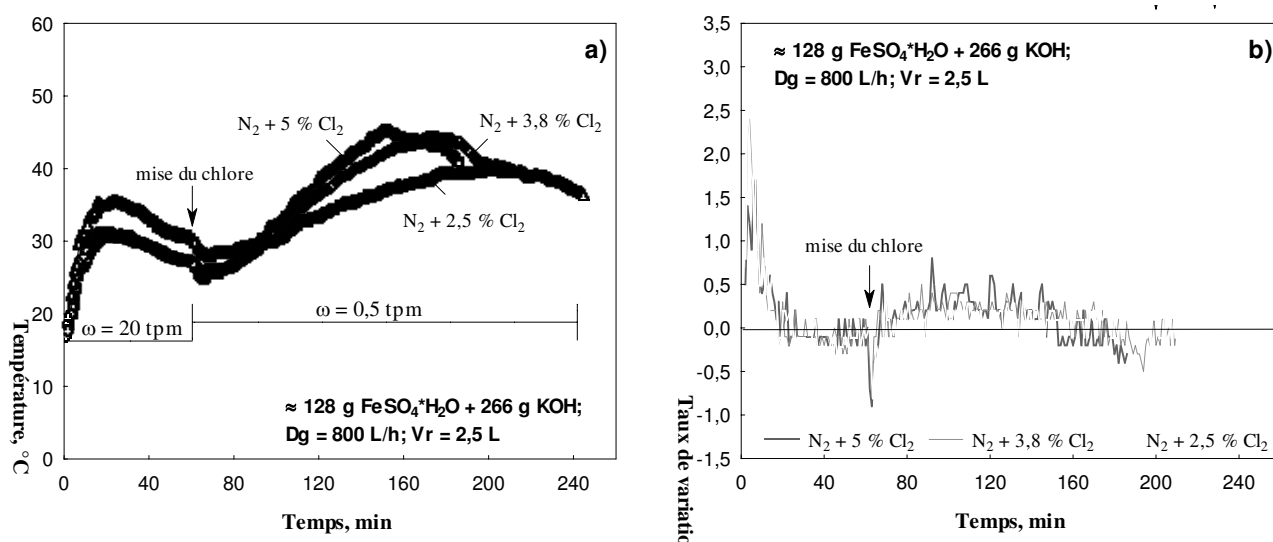


Figure IV. 10. Effet de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse présenté par l'ensemble de tracés : a) de la température et b) du taux de variation de la température en fonction du temps lors de l'insertion différée du mélange gazeux (N₂ + Cl₂).

L'évolution du taux de variation de la température au cours du temps, compte quatre stades. Le premier stade, caractérisé par des valeurs élevées et positives et donc par un accroissement important et rapide de température dans les 7 premières minutes de réaction, est suivi par une diminution du taux de variation de la température jusqu'à l'instant $t = 60$ minutes. C'est à partir de ce moment que le chlore est introduit et la vitesse de rotation est changée. Cette partie du protocole expérimental d'environ 8 minutes représente le deuxième stade caractérisé par des valeurs minimales négatives (point d'inflexion à $t = 63$ minutes) du taux de variation de la température (figure IV. 10-b). Cette nette diminution des valeurs de taux de variation de température de réaction peut être due au changement instantané du mode

opérateur, la diminution de vitesse de rotation influence la baisse de température. Dans le troisième stade qui débute aussitôt après la mise en réaction du gaz oxydant avec les substances solides déjà mélangés, la température augmente et les oscillations de sa vitesse sont presque les mêmes pour les trois pourcentages en chlore. Néanmoins, d'après la figure IV. 10-*b*, des valeurs plus élevées de vitesse de température sont identifiées pour un pourcentage en chlore de 5 %. Enfin, le dernier stade du taux de variation de température commence au moment où les valeurs de sa dérivée ont tendance à se stabiliser en oscillant autour de valeur 0 (la ligne droite). Ceci est dû au fait que la réaction de synthèse est achevée.

IV. 4. 2. 3. Effet de la teneur en Cl_2 et du mode opératoire avec l'air comme diluant

Les courbes illustrées dans la figure IV. 11-*a, b* montrent l'évolution de la température en fonction du temps pour deux séries de tests : pendant la première, la vitesse de rotation est de 0,50 tpm et pendant la deuxième, elle est de 20 tpm jusqu'au 60 premières minutes pour finir à 0,50 tpm jusqu'à la fin de synthèse.

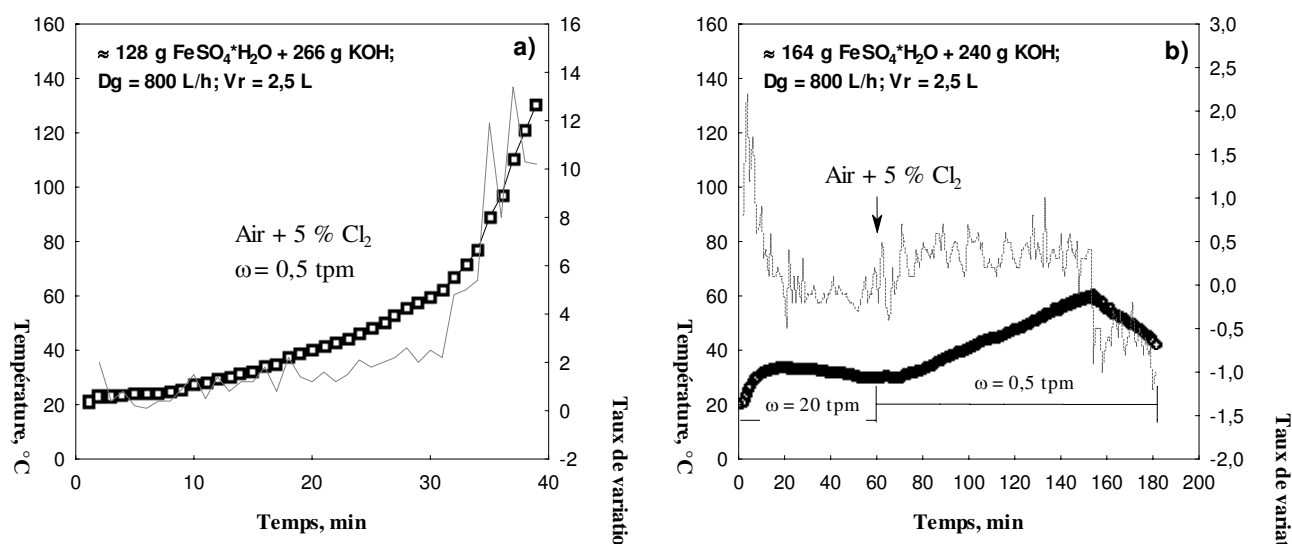


Figure IV. 11. Effet du mode opératoire sur le déroulement de la synthèse lors de l'introduction : *a*) directe et *b*) différée du mélange gazeux (air + Cl_2).

Le changement de vitesse de rotation est synchrone de l'introduction du mélange (air + 5 % Cl_2). Dans la première série d'expérience, l'accroissement rapide de la température à partir de la 32^{ème} minute (figure IV. 11-*a*) conduit à un arrêt de la synthèse en sept minutes, suite à un dégagement important d'eau et à la formation d'un produit aggloméré collant. On note que le chlore est introduit dans le réacteur dès le début de la synthèse. Dans la deuxième série d'expériences, la température subit une rapide élévation dans les premières minutes de la réaction pour diminuer ensuite jusqu'à la 20^{ème} minute. De ce moment, le tracé du taux de variation de la température indique quelques points successifs de valeurs positives suivis par des points de valeurs négatives jusqu'à l'introduction du mélange gazeux. L'échauffement aux premières minutes de la synthèse résulte du premier contact entre les solides de départ. Après ce court temps où le dégagement thermique est maximal, la température a tendance à se stabiliser jusqu'à l'instant $t = 60$ minutes où la vitesse de rotation

du réacteur passe de 20 à 0,50 tpm et où le mélange (air + 5 % Cl_2) est introduit dans le réacteur.

L'étape du procédé où les substances solides sont mises en réaction, comme dans les autres exemples cités précédemment, s'accompagne d'un échauffement (Figure IV.12-b). Huit minutes après la modification de la procédure expérimentale, le taux de variation de la température est toujours positif oscillant entre 0,1 et 1 jusqu'à l'instant $t = 133$ minutes où il baisse rapidement. De ce moment jusqu'à la fin de la réaction, le taux de variation de la température prend des valeurs négatives. La diminution du pourcentage en chlore de 5 à 3,8 % induit la même évolution de la température et de sa vitesse pendant les séries de tests de synthèse où l'introduction du mélange gazeux (air + Cl_2) est différée (la comparaison de séries de tests avec introduction directe est illustrée en figure IV. 6-a, b). On observe juste une légère baisse de la température et de son taux de variation. Cela est plus net dans la zone où le mélange gazeux est introduit et où la vitesse de rotation est de 0,5 tpm (figure IV. 12-b).

Les résultats des expériences effectuées sont satisfaisants. Ainsi, à l'issue des essais, nous observons que la paroi du réacteur compte peu d'eau et que les pastilles de ferrate de potassium ne sont pas agglomérées ; elles sont violettes, leur dissolution dans l'eau donne la même couleur.

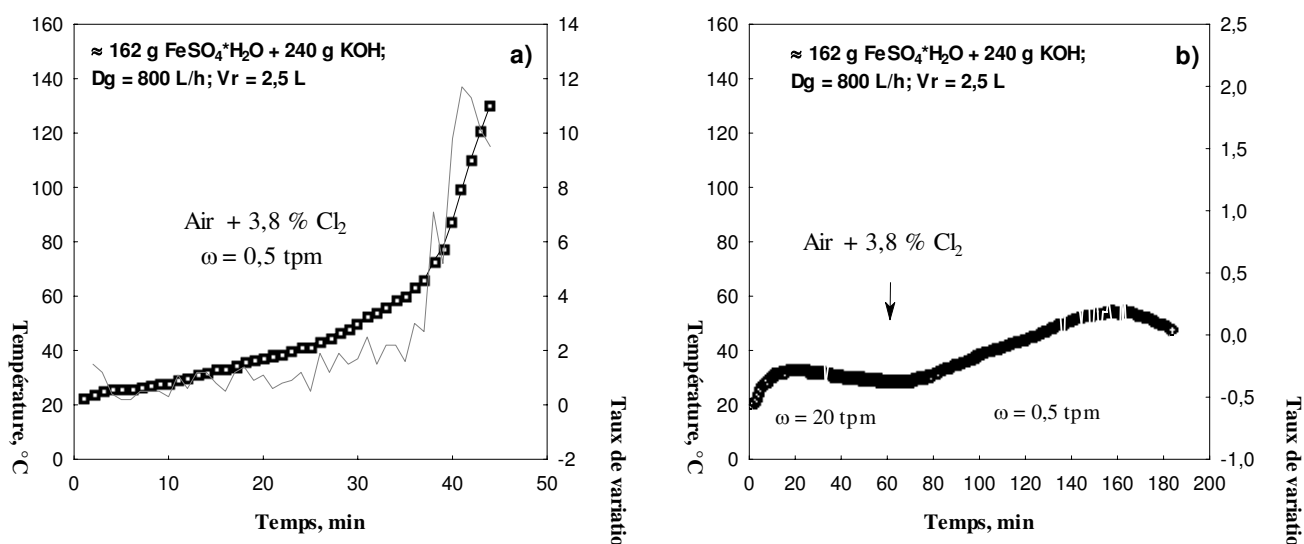


Figure IV. 12. Effet du mode opératoire sur le déroulement de la synthèse lors de l'introduction : a) directe et b) différée du mélange gazeux (air + Cl_2).

La figure IV 13-a, b récapitule les résultats de trois séries de tests où le chlore est introduit de façon différée et où la vitesse de rotation subit un changement ; pour des pourcentages de chlore dans le mélange gazeux de 5 ; 3,8 et 2 %. Avec le passage de la teneur en chlore de 5 à 2 %, l'écart entre les parties de tracés correspondant à une vitesse de rotation de 0,5 tpm devient plus important. La diminution du pourcentage en chlore réduit le gradient thermique.

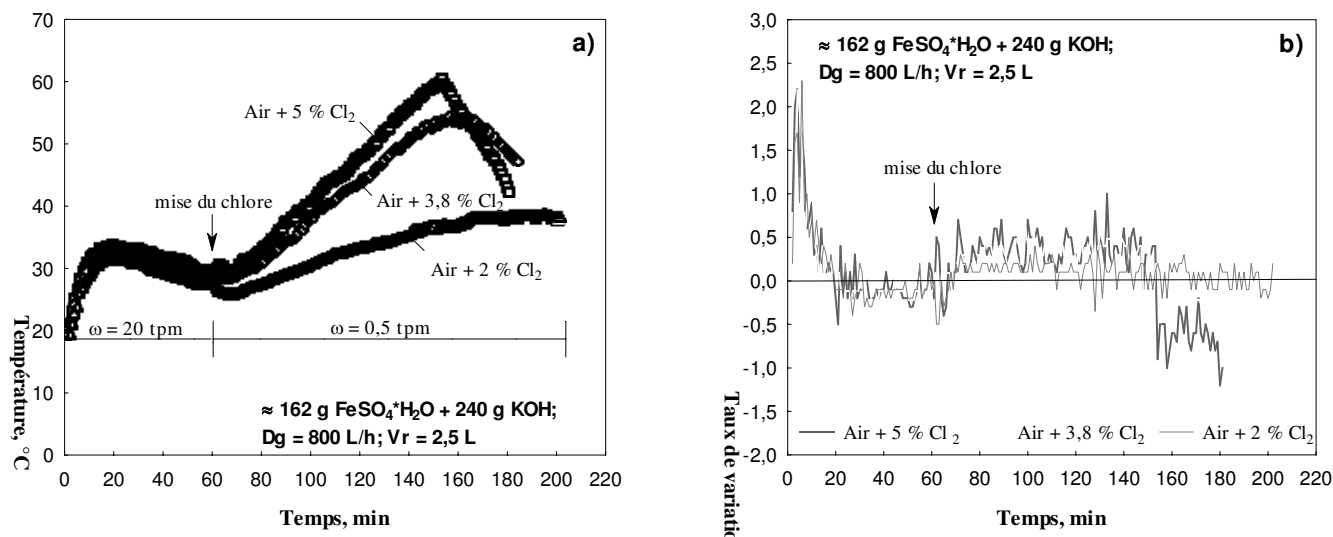


Figure IV. 13. Effet de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse présenté par les tracés : a) de la température et b) du taux de variation de température en fonction du temps lors de l'introduction différée du mélange gazeux (air + Cl₂).

IV. 4. 2. 4. Effet du rapport Fe/K

Comme une quantité importante de potasse augmente le taux d'hydratation au sein du milieu réactionnel et favorise un échauffement très rapide, donc une perte du contrôle de la réaction, nous avons effectué de nombreux essais pour étudier l'influence du rapport Fe/K, en faisant varier la quantité de sulfate ferreux, à quantité de potasse constante.

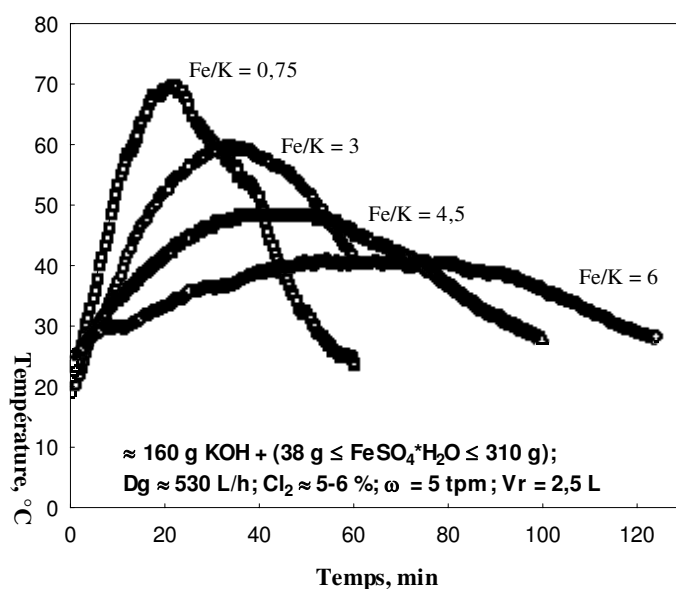


Figure IV. 14. Effet du rapport Fe/K sur la synthèse du ferrate de potassium.

La figure IV. 14 illustre les résultats des tests réalisés avec 38 à 310 g de sulfate pour 160 g de potasse. Les valeurs des quantités indiquées correspondent au rapport de Fe/K qui varie de 0,75 à 6 par rapport à la stœchiométrie requise par l'équation [IV. 1]. On note que lorsque le rapport stœchiométrique est en baisse, la température augmente plus vite et atteint

des valeurs plus élevées que dans le cas où ce rapport est en hausse. Ainsi, elle atteint 70 °C au maximum dans les tests où le rapport stœchiométrique est de 0,75. Dans ce cas, la synthèse s'arrête au bout d'une heure, produisant une masse agglomérée collante. Lors des tests où le rapport stœchiométrique s'élève à 6, la température varie de façon homogène et ne dépasse pas 40 °C. Les pastilles de ferrate ainsi produites sont fragiles et humides et le sulfate ferreux n'a pas totalement réagi.

Les résultats des tests effectués suggèrent que pour la synthèse du ferrate de potassium, il est souhaitable de maintenir le rapport Fe/K entre 2 et 4.

IV. 4. 3. Etude statistique

Cette étude consiste à analyser statistiquement l'effet de facteurs influençant le déroulement de la synthèse du ferrate de potassium, elle est réalisée par application de la méthode de *Modèles Généraux de Régression (MGR)* incluant des tests d'hypothèses pour l'estimation des effets ainsi que des évaluations statistiques des représentations graphiques. Une approche théorique de cette méthode est décrite dans l'annexe 2.

La figure IV. 15 montre les effets des prédicteurs catégoriels et continus sur les variables dépendantes (voir la définition de ces variables dans l'annexe 2). La représentation de ces variables et leurs valeurs moyennes dans l'ensemble des séries d'expériences de synthèse effectuées sont indiquées respectivement dans les tableaux A. 2. 2 et A. 2. 3 de l'annexe 2.

Les résultats présentés graphiquement par les diagrammes de Pareto tracent les évaluations de paramètres (ou des t -valeurs) triées par importance absolue. La ligne verticale indique l'importance minimale d'évaluations statistiquement significatives de paramètres. La magnitude des paramètres estimés statistiquement significatifs est donnée par les critères de significativité statistique spécifiée dans les valeurs α , présentées dans les tableaux A. 2. 6, 7, 8 et 9 par les intervalles de confiance.

On constate (figure IV. 15-a) que le type de diluant, la vitesse de rotation et la combinaison des prédicteurs catégoriels du type de diluant et de la vitesse de rotation, ayant une valeur absolue de t respectivement de 3,6 ; 2,92 et 2,54 influencent la température maximale atteinte pendant la réaction de synthèse. La significativité des résultats de ce diagramme, en prenant comme minimum de significativité la ligne verticale, se situe dans la zone limite de significativité ($p = 0,05$) (voir dans l'annexe 2 les limites de significativité). Pour le diagramme *b*, selon les résultats de valeurs absolue de t , la vitesse de rotation, le volume du chlore ainsi que sa durée en réaction ont une significativité par ordre décroissant de 6,9 ; 4,9 et 3,6. Les deux prédicteurs continus ont un effet assez important sur la température moyenne de réaction. En ce qui concerne l'effet sur la durée de la réaction de synthèse, le temps que le chlore gazeux reste en réaction ainsi que la vitesse de rotation sont des variables très significatives (figure IV. 15-c).

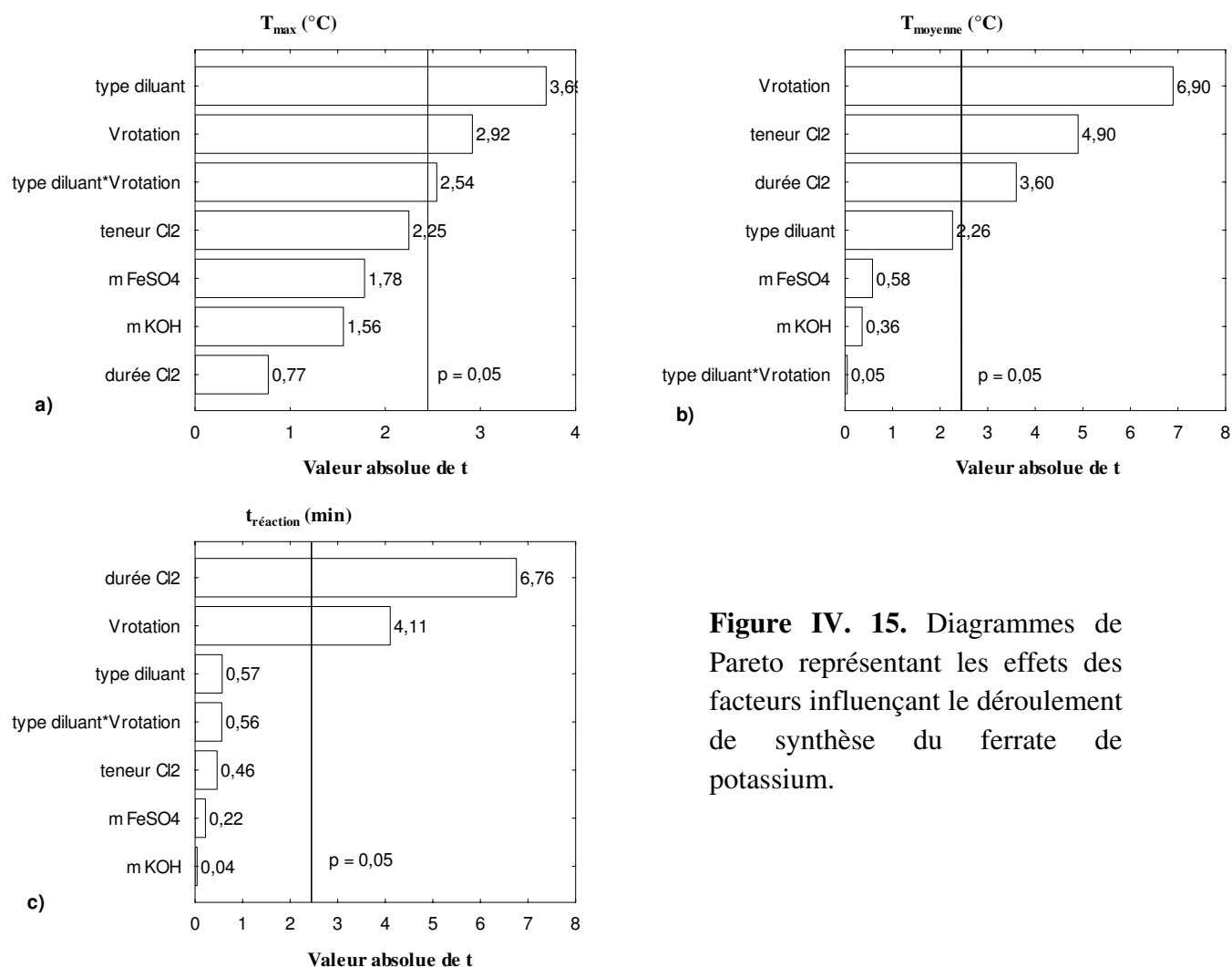


Figure IV. 15. Diagrammes de Pareto représentant les effets des facteurs influençant le déroulement de synthèse du ferrate de potassium.

En conclusion, on souligne que le type de diluant et la vitesse de rotation ont un effet sur le maximum de température atteint pendant la synthèse. La vitesse de rotation, le volume de chlore ainsi que sa durée en réaction influencent la température moyenne de réaction synthèse. D'après les résultats obtenus, il est évident que le changement du mode opératoire améliore le processus de synthèse.

A l'aide de la MGR, nous avons pu étudier aussi l'influence des facteurs définis comme « prédictors catégoriels » tels que la vitesse de rotation et le type de diluant sur les variables dépendantes (température maximale, température moyenne et temps de réaction). On constate (figure IV. 16-a), que, les moyennes moindres carrés des températures moyenne et maximale, sont plus élevées lorsque la vitesse de rotation du réacteur est constante, alors que la moyenne moindre carré du temps de réaction augmente suite au changement de la vitesse de rotation. Les résultats des tests multivariés de significativité, regroupés dans le tableau A. 2. 5, montrent que la vitesse de rotation du réacteur affecte le processus de synthèse. Le prédictor catégoriel « type diluant » influence remarquablement la température maximale de la synthèse (figure IV. 16-b), sa moyenne moindre carrée est en effet plus élevée lors de l'utilisation de l'air comme diluant. D'après le tableau A. 2. 5 (Annexe 2), cette variable n'a pas d'effet significatif sur le processus de synthèse.

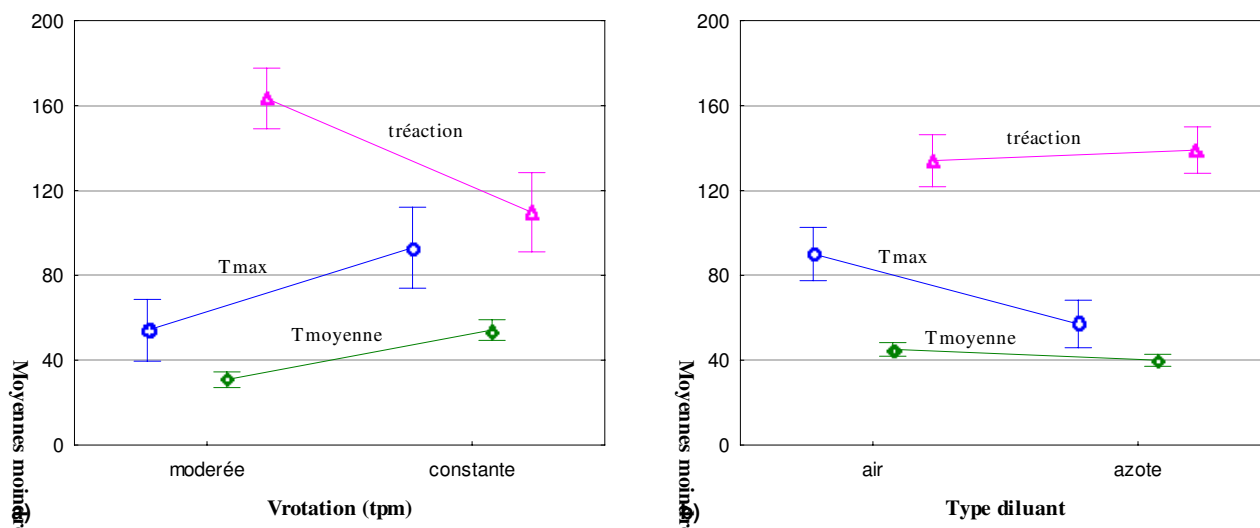


Figure IV. 16. Moyennes moindres carrées pour l'ensemble des variables dépendantes en fonction de : a) la vitesse de rotation et b) du type de diluant.

IV. 4. 4. Interactions entre les réactifs

Suite aux synthèses effectuées, il a paru intéressant d'analyser le mécanisme de réaction, car des réactions intermédiaires entre les réactifs intervenant lors de la synthèse sont possibles. De nombreux tests ont été effectués pour étudier la réactivité des deux échantillons de sel de fer sur l'hydroxyde de potassium sous air et/ou en absence d'oxydant gazeux. On a aussi étudié la réactivité du chlore vis-à-vis des réactifs alcalins.

IV. 4. 4. 1. Réactivité de l'échantillon E1 vis-à-vis de potasse

La réactivité de l'échantillon E1 vis-à-vis de la potasse (sous air et sans gaz) se traduit par un échauffement important figure IV. 17.

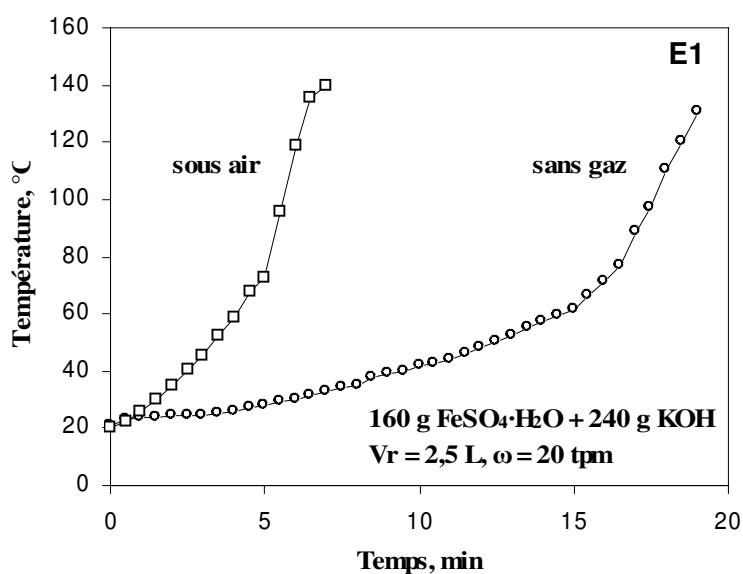


Figure IV. 17. Evolution de la température en fonction de temps lors de la réaction de l'échantillon E1 avec la potasse sous air et sans gaz.

Sous air, la température croît brusquement jusqu'à 140 °C en 7 minutes. Alors que sans gaz, le maximum de température (130,7 °C) est atteint en 19 minutes. La réaction de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec KOH sous air est plus rapide que sans gaz, ce qui est probablement dû à l'humidité de l'air. Le produit de réaction est une masse agglomérée humide. Les résultats obtenus s'accordent avec le diagramme d'équilibre du système H_2O -KOH (figure IV. 18).

Le composé $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ subit une fusion congruente vers 143 °C. L'eutectique à 99 °C montre qu'à cette température la phase liquide est présente même aux fortes concentrations en KOH (Pascal *et al.* 1963). On en conclut que l'échantillon E1 est très réactif vis-à-vis de l'hydroxyde de potassium dans un milieu sous air ou sans gaz ; sa réactivité est liée à l'humidité élevée du milieu réactionnel résultant de la présence d'eau dans les solides, car E1 titre une molécule d'eau par atome de fer et l'hydroxyde de potassium 15 % d'eau.

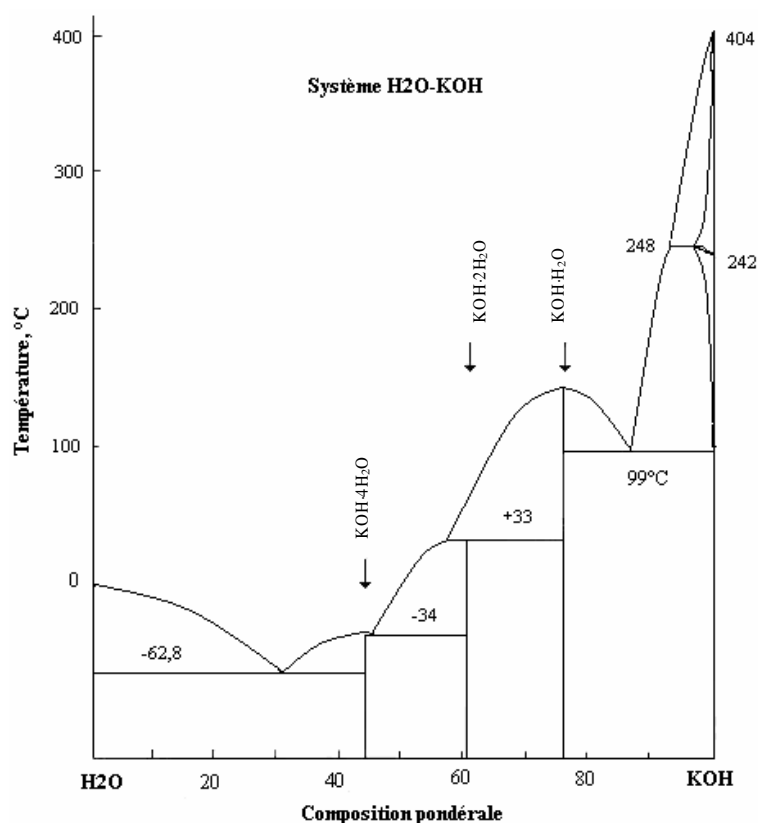
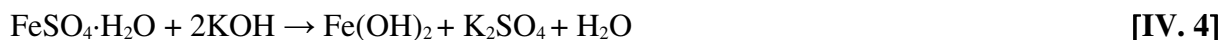


Figure IV. 18. Diagramme de phases du système eau-hydroxyde de potassium (Pascal *et al.* 1963).

IV. 4. 4. 2. Réactivité de l'échantillon E2 vis-à-vis de potasse

L'échantillon E2 semble avoir le même comportement lorsqu'il réagit avec la potasse sous air et/ou sans gaz (figure IV. 19). Les deux séries d'essais, montrent une augmentation de température jusqu'à 32 °C dans les dix premières minutes de réaction, puis la température descend uniformément à 29 °C (test sous air) et à 28 °C (tests sans gaz).

Admettons que les deux constituants de l'échantillon E2 réagissent avec l'hydroxyde de potassium. D'une part, le sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) réagit avec l'hydroxyde de potassium (KOH), dont le résultat est la formation de l'hydroxyde ferreux, du sulfate de potassium K_2SO_4 et un dégagement d'eau selon l'équation suivante :



D'autre part, l'hydroxy-sulfate ferrique (FeSO_4OH) réagit avec l'hydroxyde de potassium (KOH) en donnant l'hydroxyde de fer (III) et le sulfate de potassium. La réaction s'écrit :



Les données de la figure IV. 19 comparés à celles de la figure IV. 17, montrent l'influence du sulfate ferrique sur l'évolution de température. L'aptitude de l'échantillon E2 à réagir avec la potasse sans déclencher un fort échauffement s'explique par la présence du sulfate ferrique ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4\text{OH}$). La réaction entre $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KOH [éq. IV. 2] dégage de l'eau provenant de leur composition. Tandis que la réaction de KOH avec le sulfate ferrique FeSO_4OH [éq. IV. 3] ne produit pas d'eau ce qui évite de déclencher une réaction violente accompagnée d'un échauffement du milieu réactionnel.

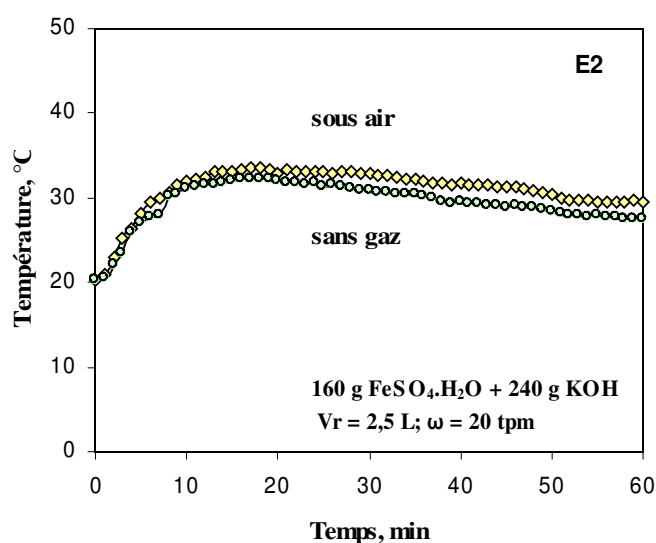


Figure IV. 19. Evolution de la température en fonction du temps lors de la réaction d'échantillon E2 avec la potasse sous air et sans gaz.

IV. 4. 4. 3. Réaction du chlore avec la potasse

La réaction du chlore sur la potasse [éq. IV. 4] est caractérisée par une certaine stabilité de la température. Cette réaction s'arrête cependant après 20 minutes (figure IV. 20) dès qu'une masse agglomérée collante et humide se forme sur les parois du réacteur.

La phase liquide est présente dès la température ambiante pendant la réaction de la potasse avec le chlore qui peut conduire à un mélange de chlorure et de chlorate de potassium selon la réaction [éq. IV 4]: pour confirmer cette réaction, une série de tests de KOH sous ($\text{Cl}_2 + \text{O}_2$) est analysée à 25 °C par ATG.



* Les données thermodynamiques de substances de réaction mentionnée sont présentées dans A. 2. 1.

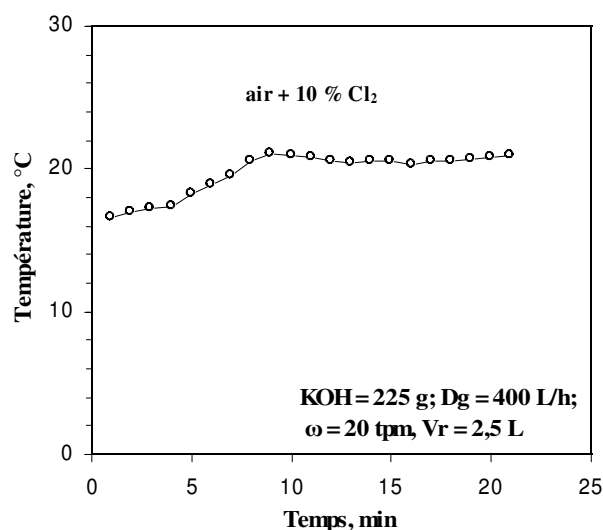


Figure IV. 20. Evolution de la température en fonction du temps lors de la réaction de l'hydroxyde de potassium avec le chlore.

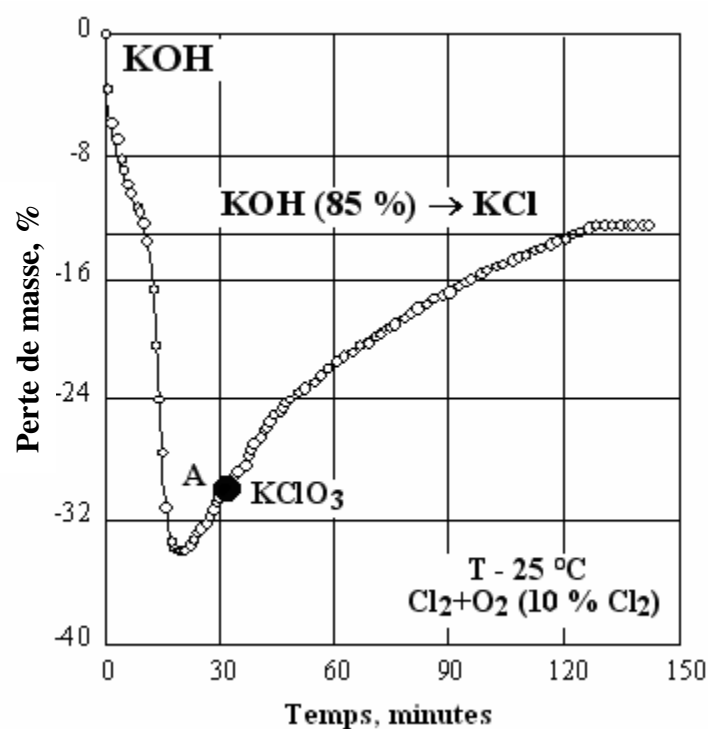


Figure IV. 21. Résultats du traitement isotherme de KOH à 25 °C sous (Cl₂ + O₂).

La figure IV. 21 trace l'évolution de la perte de masse de l'échantillon de KOH en fonction du temps. La perte de masse observée dans les 20 premières minutes de traitement peut s'expliquer par la réaction de KOH avec (Cl₂ + O₂) qui produit une série de composés KClO_x ensuite décomposés en KCl. La perte de masse à l'issue de la réaction de KOH avec (Cl₂ + O₂) correspond à la limite calculée pour la conversion totale de KOH en KCl.

IV. 4. 5. Tests effectués avec la jarosite comme sel de fer

Pour augmenter la teneur en fer et diminuer le rapport S/Fe, il a été suggéré de synthétiser le ferrate de potassium à partir de sels moins riches en soufre. Nous avons donc utilisé, pour la synthèse, la jarosite synthétique $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ de chez SOLVAY.

La figure IV. 22-*a*, *b* présente l'évolution de la température en fonction du temps pendant la synthèse du ferrate de potassium en utilisant 12,5 et 10 % Cl_2 . La jarosite semble être moins réactive que le sulfate du fer. Il faut ici introduire environ 60 grammes de solides dans le réacteur rotatif de 0,1 L pour obtenir une synthèse satisfaisante.

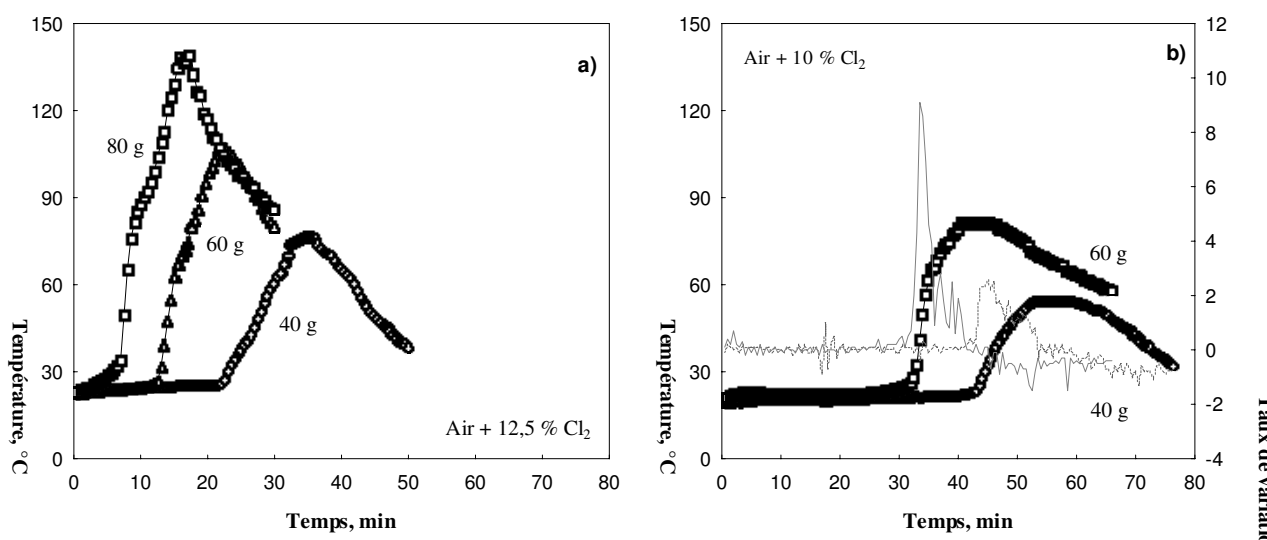


Figure IV. 22. Evolution de la température selon le temps pour les tests avec la jarosite comme sel de fer et les mélanges gazeux : *a*) (air + 12,5 % Cl_2) et *b*) (air + 10 % Cl_2).

IV. 4. 6. Tests effectués en utilisant l'eau thermostatée

Comme le montrent les expériences décrites aux paragraphes précédents, la température du réacteur pendant la synthèse du ferrate du potassium augmente du fait de la nature exothermique des réactions impliquées. Des températures inférieures ou égales à 80 °C sont adéquates pour réussir la synthèse du ferrate de potassium lorsque des quantités de réactifs solides pouvant atteindre jusqu'à 100 g sont utilisées. La quasi-constance de la température peut être assurée en thermostatant le réacteur.

Le réacteur contenant les solides (50 g) est plongé dans l'eau thermostatée à environ 38 °C (Figure IV. 23). Le mélange gazeux (air + 7 % Cl_2) est introduit dans le réacteur. L'évolution de la température à l'intérieur du réacteur en fonction du temps est rapportée sur la figure IV. 23. Il y est indiqué que la température de la zone de réaction augmente graduellement tout en ne dépassant pas 60 °C.

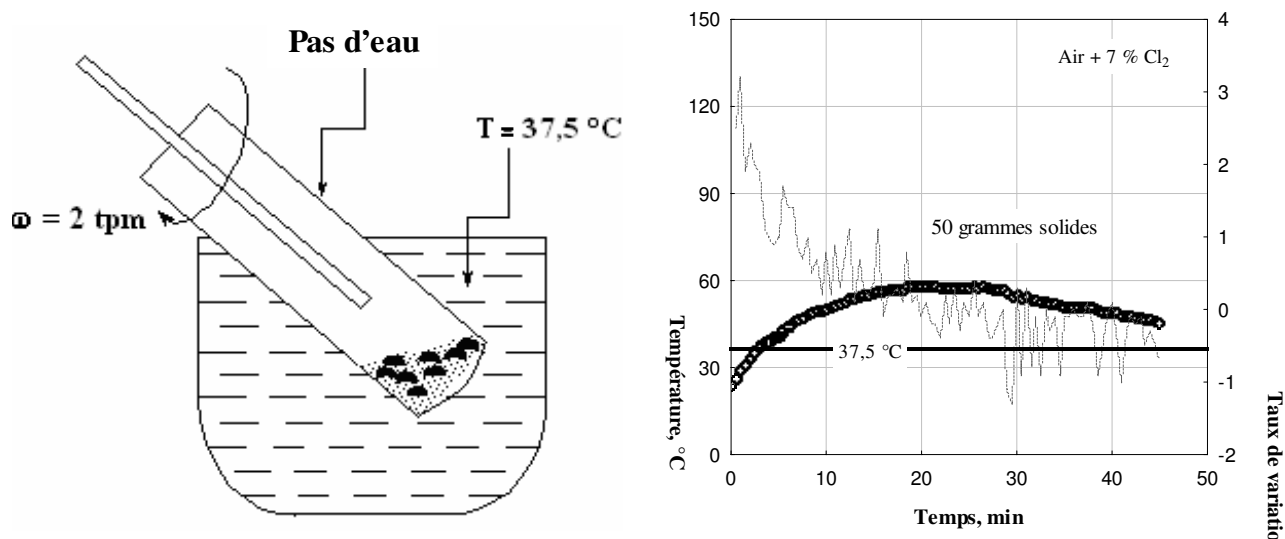


Figure IV. 23. Synthèse du ferrate de potassium en régulant la température par l'eau thermostatée.

IV. 4. 6. 1. Analyse du produit et rendement en Fe^{VI}

Le produit de synthèse a été analysé par spectroscopie Mössbauer (figure IV. 24). Le spectre montre que 47 % du fer total se trouve à l'état hexavalent. On note que le sulfate de fer a été introduit à 1,5 fois quantité stœchiométrique de la réaction de synthèse, pour empêcher la potasse de réagir avec le chlore. Cette réaction produit finalement du KCl.

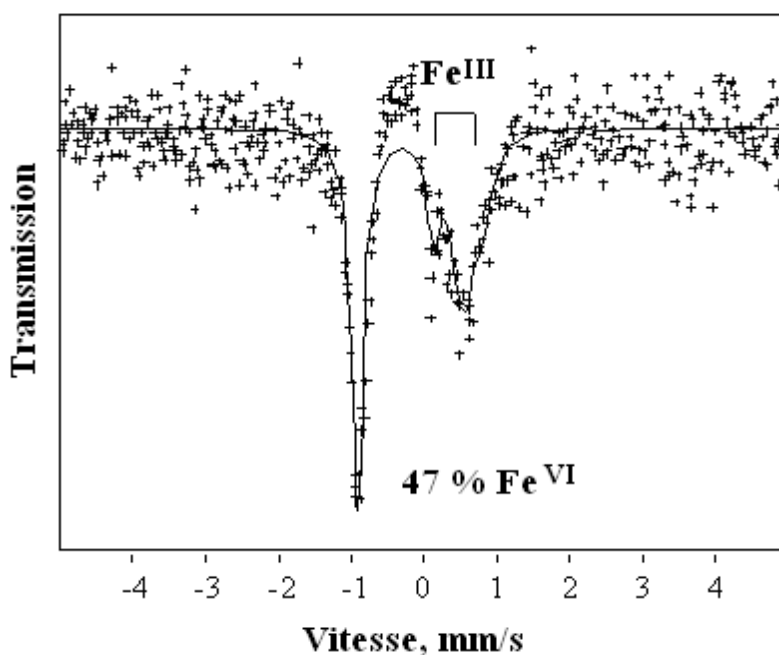


Figure IV. 24. Spectre Mössbauer du produit de synthèse obtenu lors de l'utilisation de l'eau thermostatée.

IV. 5. Conclusions

Ces expériences montrent la possibilité de synthétiser de dizaines jusqu'à 400 grammes de $K_2(Fe_{0.5}, S_{0.5})O_4$ dans les réacteurs rotatifs de 0,1 et 2,5 litres en utilisant les mélanges gazeux (air + Cl_2) et/ou ($N_2 + Cl_2$) avec une teneur en chlore allant jusqu'à 12,5 %.

Plusieurs tests ont été réalisés en introduisant le chlore dans le réacteur dès le début de la synthèse. On observe que la formation préalable du mélange solide et l'introduction différée du chlore améliorent la cinétique de synthèse des ferrates.

La synthèse réalisable à température auto engendrée est exothermique. Les solides de départ, sont l'hydroxyde de potassium et les sels de fer. La potasse en pastille est pure et contient 15 % H_2O . Les échantillons de sulfate ferreux déshydraté E1 et E2 étudiés dans le chapitre précédent ainsi que la jarosite sont utilisables comme sources de fer.

La formation de ferrates peut être suivie par le développement de leur couleur violette, le dégagement de chaleur et celui d'eau. La présence du ferrate est confirmée par le test de dissolution dans l'eau ainsi que par la spectroscopie Mössbauer et le dosage du fer permettant d'identifier le Fe^{VI} et déterminer son rendement dans le produit de synthèse.

Les résultats de synthèse indiquent que l'échantillon E1 ($FeSO_4 \cdot H_2O$) est très réactif vis-à-vis de KOH dans la mise en œuvre proposée. Cette réactivité se traduit par une forte augmentation de la température, très rapidement suivie par un arrêt de la réaction. Le comportement d'échantillon E2 ($Fe^{II}SO_4 \cdot H_2O$, $Fe^{III}SO_4OH$) est différent. Il est en effet peu réactif vis-à-vis de KOH. La présence de Fe^{III} dans le sulfate ferrique $FeSO_4OH$ peut être responsable de cette faible réactivité. Les résultats des essais permettent de conclure que cet échantillon est mieux approprié à la synthèse de ferrate de potassium que l'échantillon E1.

On peut finalement retenir quatre étapes du procédé de synthèse du ferrate de potassium (figure IV. 25) :

- i. D
éshydratation du sulfate ferreux heptahydraté ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) aux températures inférieures à 160 °C (voir annexe 1).
La déshydratation est nécessaire au contrôle de l'humidité du milieu réactionnel et améliore la réactivité du sulfate ferreux pendant la synthèse des ferrates.
- ii. S
ynthèse du ferrate de potassium à température ambiante en réacteur rotatif.
La synthèse des ferrates consiste à faire réagir le chlore avec un sel de fer en présence d'hydroxyde de potassium. Lorsque les quantités des substances de départ sont maintenues au dessus de la stœchiométrie de la réaction de synthèse, les substances n'ayant pas réagi, comme le sulfate de fer et le chlore peuvent être réutilisées pour une nouvelle expérience. Le chlore pourra être recyclé après ajustement de la teneur en eau. Les expériences effectuées montrent que le caractère exothermique de la réaction est à maîtriser pour assurer un déroulement optimal de la synthèse du ferrate de potassium. De ce fait, la température du milieu réactionnel ne doit pas dépasser 100 °C pour éviter un emballement de la réaction dû à l'apparition de phases liquides en cours de synthèse.
- iii. S
éparation et tamisage des produits de synthèse.

La différence de taille entre les grains du produit synthétisé (≈ 5 mm) et les particules de sulfate de fer ($\leq 0,5$ mm) permet leur séparation par tamisage.

iv.

S

échage du ferrate.

Le séchage du ferrate pourra s'effectuer à des températures inférieures à 70 °C.

Bien que ce protocole soit suggéré pour la synthèse du ferrate de potassium, il peut aussi s'appliquer à la synthèse du ferrate de sodium.

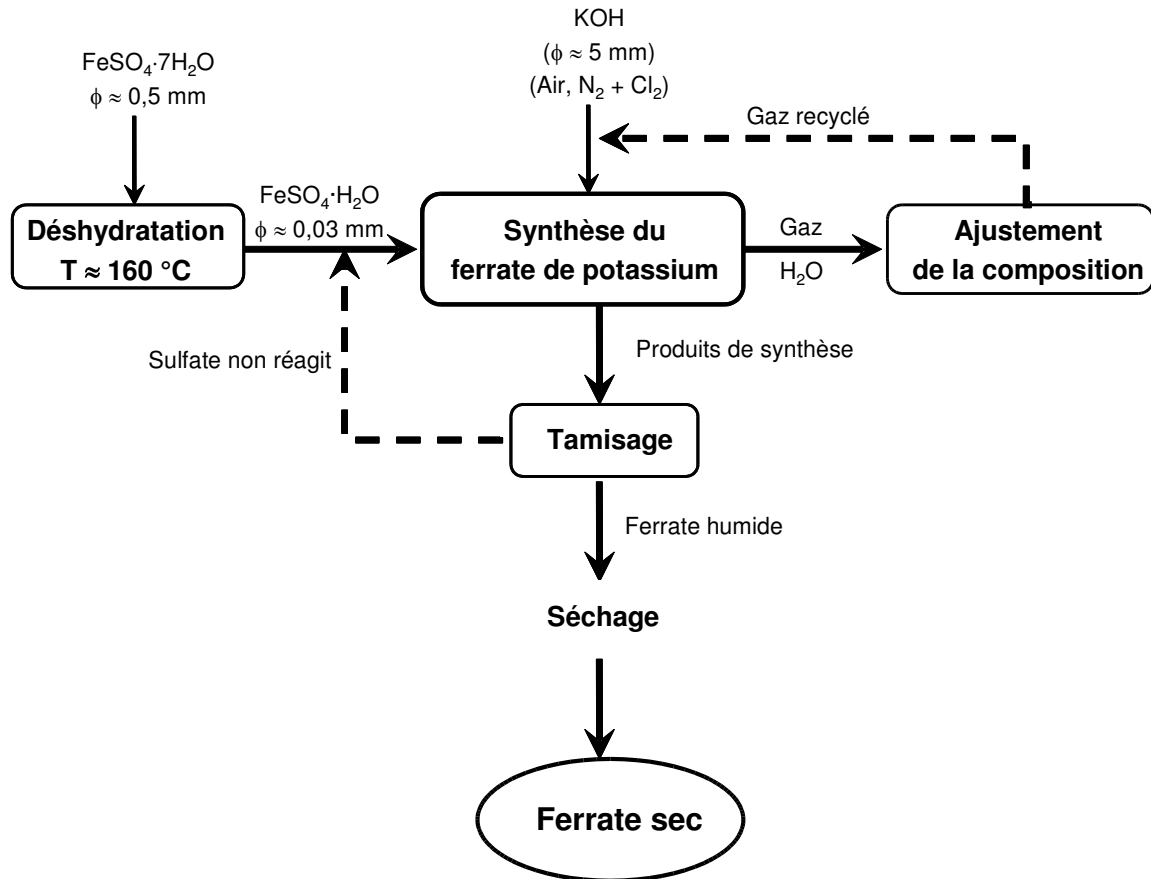


Figure IV. 25. Schéma du procédé de synthèse du ferrate potassium.

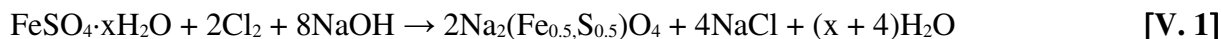
CHAPITRE V

SYNTHESE DU FERRATE DE SODIUM

EN REACTEUR ROTATIF

V. 1. Introduction

La synthèse du ferrate de sodium est réalisée selon le même protocole expérimental que celui suivi pour synthétiser le ferrate de potassium (figure IV. 25). La réaction de synthèse peut s'écrire :

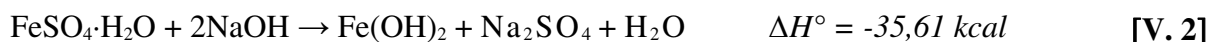


Il est à noter que le remplacement de l'hydroxyde de potassium par l'hydroxyde de sodium est fait avec objectif une diminution significative du coût de la synthèse des ferrates. La soude utilisée est sous forme de pastilles anhydres d'environ 5, 2 et 1 mm de diamètre. Les deux échantillons de sulfate de fer E1 et E2 en poudre de granularité voisine de 30 µm sont utilisés comme sel de fer. Les essais de synthèse du ferrate de sodium sont effectués en réacteur rotatif de 2,5 litres à température autoengendrée. Comme dans la synthèse du ferrate de potassium, de possibles réactions intermédiaires entre les réactifs intervenant dans la synthèse sont observées. L'influence du mode opératoire, de la teneur en chlore et des diluants est aussi considérée.

V. 2. Réactivité entre les substances de réactions

V. 2. 1. Réactivité des échantillons de sulfate de fer vis-à-vis de NaOH

Pour étudier le mécanisme de synthèse et la formation de substances intermédiaires, on a premièrement envisagé d'observer la réactivité des échantillons E1 et E2 vis-à-vis de NaOH. La réaction exothermique entre le sulfate ferreux et la soude peut s'écrire :



Dans les mêmes conditions de réaction et sans gaz, l'évolution de la température en fonction du temps pour l'échantillon E1 est remarquable (figure V. 1). Le tracé du taux de variation de la température associé à celui de la température se caractérise par des valeurs positives élevées dans les dix premières minutes de réaction. Cette partie du graphe montre que l'échantillon E1 réagit dès qu'il est mis en contact avec NaOH.

V. 2. 2. Réactivité de la soude vis-à-vis du chlore

D'autres essais ont été menés pour étudier la réactivité de NaOH sur l'oxydant gazeux. Une série de tests concerne le mélange (air + Cl₂) à 5 % de chlore. La rotation du réacteur est fixée à 20 tpm, la température monte graduellement et atteint le maximum de 75 °C (figure V. 2). Au dessus de 60 °C ; on observe un dégagement d'eau qui peut être dû à la formation intermédiaire de NaOH·H₂O. D'après Pascal *et al.* (1966), la température de fusion de l'hydroxyde de sodium monohydraté et de l'eutexie du système H₂O-NaOH est de 65 °C (figure V. 3). La réaction de la soude avec le chlore peut aussi passer par d'autres étapes et d'autres intermédiaires. La réaction exothermique entre la soude et le chlore peut s'écrire :



[V. 3]

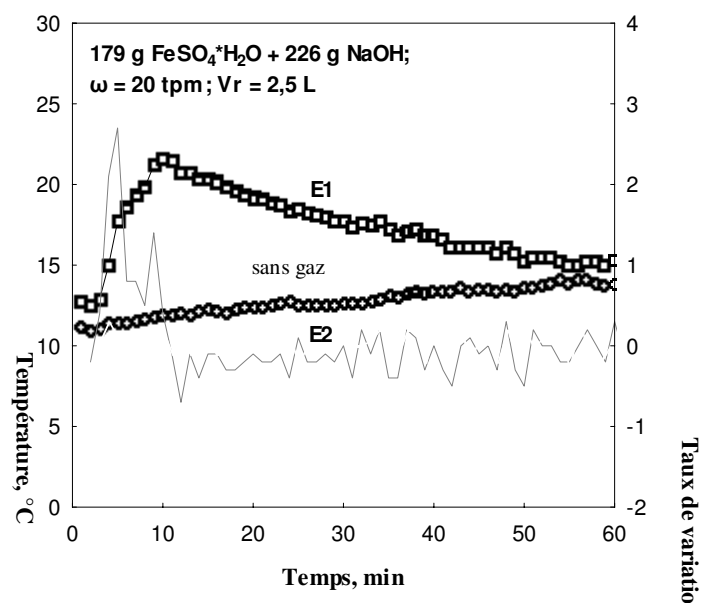


Figure V. 1. Réactivité des deux échantillons E1 et E2 vis-à-vis de NaOH en l'absence de gaz.

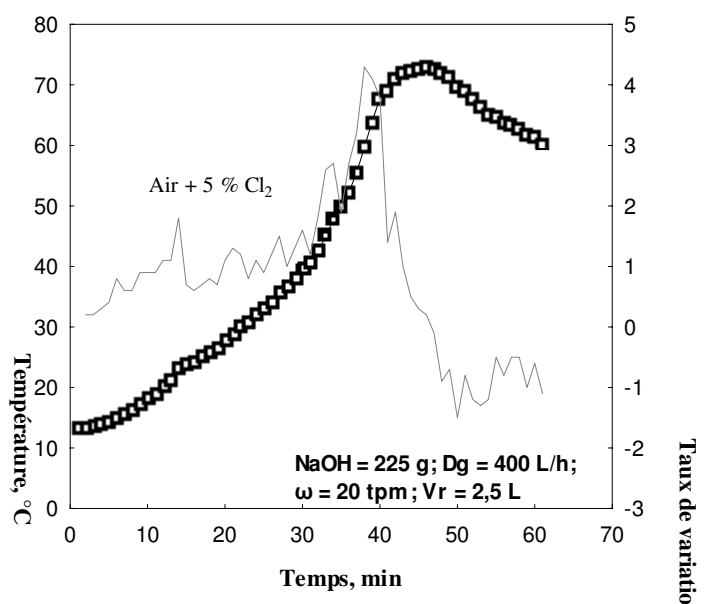


Figure V. 2. Evolution de la température en fonction du temps lors de réaction de la soude avec le chlore.

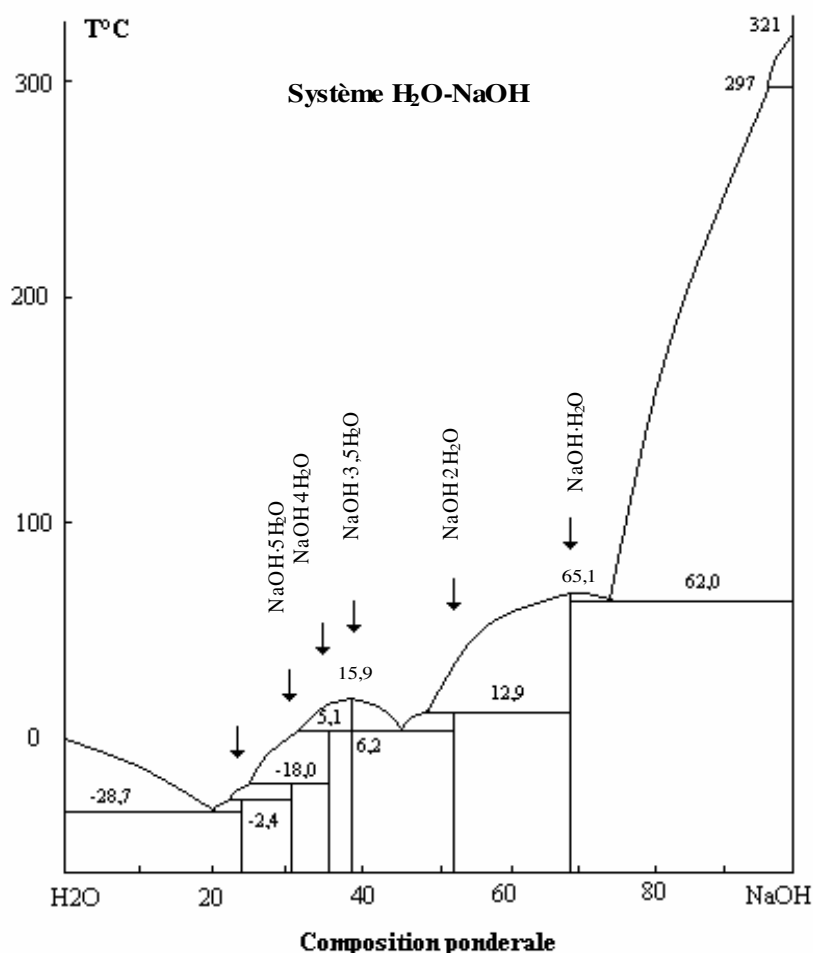


Figure V. 3. Diagramme de phases du système H₂O-NaOH d'après Pascal *et al.* (1966).

L'analyse thermique du système binaire NaClO-H₂O (Pascal *et al.*, 1966) révèle trois hydrates : NaClO·H₂O, NaClO·2,5H₂O, NaClO·5H₂O. Le monohydrate NaClO·H₂O est révélé seulement par la température de fin de cristallisation qui reste en palier à 57,5 °C (figure V. 4). La décomposition du corps progresse rapidement dès que la fusion est commencée. A température ambiante et en absence d'anhydride carbonique, les cristaux de pentahydrate et d'hydrate à 2,5H₂O ne se décomposent qu'assez lentement. La réaction suit les deux modes :



Ces réactions montrent que l'hypochlorite de sodium est très instable et se transforme vite en chlorate de sodium à température ambiante. De cette manière, la réaction entre l'hydroxyde de sodium et le chlore peut être définitivement écrite:



La présence de NaClO₃ est suggérée dans l'étude menée par Kanari *et al.*, (2003), selon lesquels la réaction entre la soude et chlore produit un solide composé de NaCl et NaClO₃.

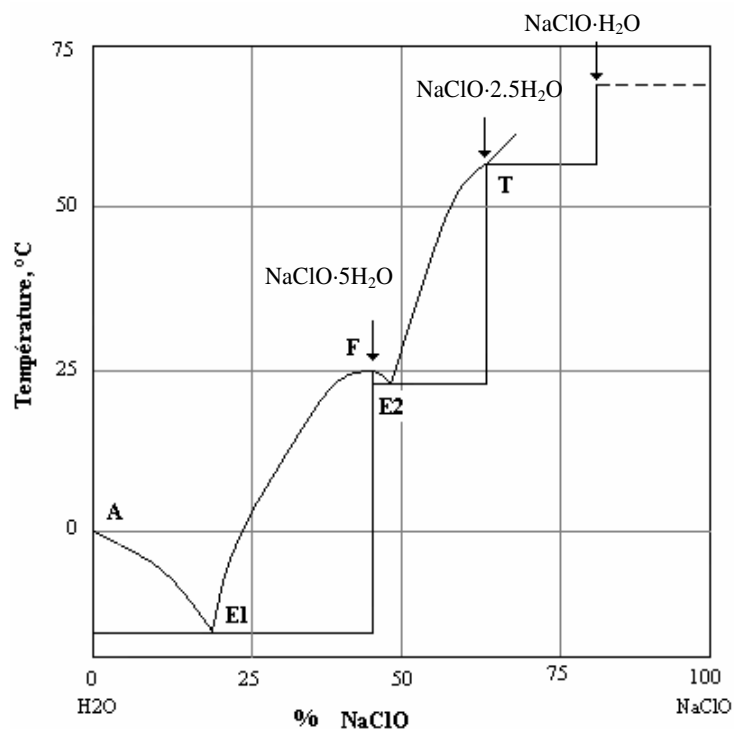


Figure V. 4. Diagramme de phases du système H₂O-NaClO (Pascal *et al.*, 1966).

V. 3. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant l'hydroxyde du sodium en pastilles ($\Phi = 5 \text{ mm}$)

V. 3. 1. Comportement des échantillons de sulfate de fer en présence du chlore

Deux séries de tests sont effectuées afin d'observer la réactivité des échantillons E1 et E2 vis-à-vis de la soude en présence d'oxydant ($\% \text{Cl}_2 = 5$). Les résultats confirment la haute réactivité de E1 vis-à-vis de NaOH (figure V.5).

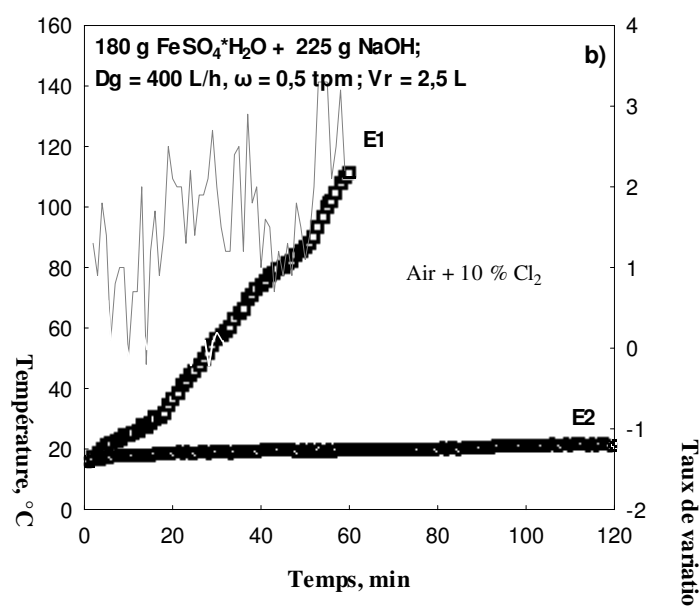


Figure V. 5. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant les échantillons E1, E2 et NaOH en présence du mélange gazeux (air + Cl₂).

V. 3. 2. Etude des facteurs influençant les synthèses réalisées avec l'échantillon E1

V. 3. 2. 1. Effet du diluant dans le mélange gazeux

Les résultats des expériences, lors de l'introduction directe des mélanges gazeux, respectivement ($N_2 + Cl_2$) pour la première série d'expérience et (air + Cl_2) pour la deuxième, sont présentés en figure V. 6-a, b. Le pourcentage en chlore est de 5 %, le débit de gaz est de $400 L.h^{-1}$ et la vitesse de rotation est de $0,50 \text{ tour.min}^{-1}$ dans les deux cas.

L'évolution de la température en fonction de temps s'avère différente pour les deux séries (figure V. 6-a). D'après les résultats du tableau V. 1, une température maximale plus élevée est atteinte dans le cas du mélange gazeux (air + Cl_2). Pour la première série de tests (1) les valeurs du taux de variation de la température sont plutôt positives et en hausse jusqu'à la 37^{ème} minute de la réaction (figure V. 6). Au-delà, la tendance des valeurs est à la baisse. Des oscillations importantes entre les valeurs positives et négatives sont observées dans la courbe représentant les résultats de la deuxième série de tests (2). Pour cette série, la vitesse moyenne de variation de la température en fonction du temps est environ la moitié de celle de la série (1). La température maximale est d'environ $20^\circ C$.

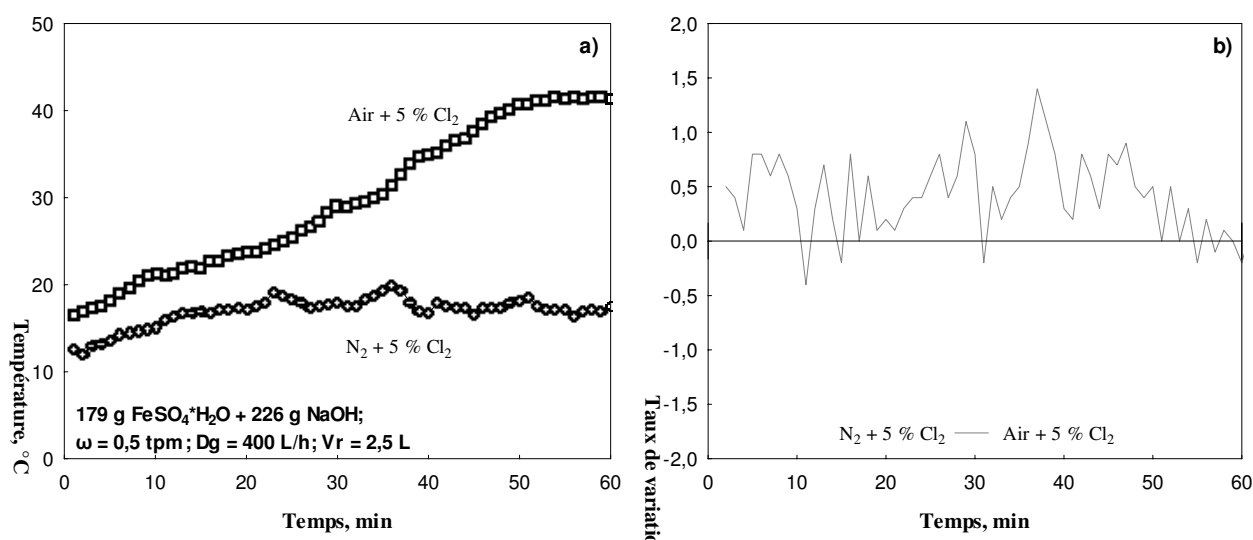


Figure V. 6. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant l'azote et l'air comme diluants.

Tableau V. 1. Comparaison des valeurs des paramètres cinétiques.

Série de tests	$T_{\max}$ ($^{\circ}C$)	T_{moyenne} ($^{\circ}C$)	$t_{\text{réaction}}$ (min)	v_{moyenne} ($^{\circ}C/\text{min}$)	v_{moyenne} (1)/(2)
E1 + NaOH + (air + 5 % Cl_2) (1)	41,5	29,7	60	0,5	1,7
E1 + NaOH + (N_2 + 5 % Cl_2) (2)	19,9	16,9	60	0,3	

A l'issue de la première série de synthèses, les pastilles de ferrate de sodium obtenues sont violettes, résistantes et dans leur cœur, il reste un peu de NaOH n'ayant pas réagi. Une petite quantité du sulfate ferreux n'a d'ailleurs pas réagi. Le test de dissolution dans l'eau prouve la présence du Fe^{VI} . Tandis que les pastilles obtenues à la fin de la réaction de la série (2) sont

violettes en surface, presque toute la quantité du sulfate ferrate et la totalité du NaOH n'ayant pas réagi sont récupérées en fin du test de synthèse.

A partir des tests effectués, il résulte que le processus de synthèse du ferrate de sodium se déroule plutôt favorablement en présence du mélange gazeux (air + Cl₂).

V. 3. 2. 2. Effet du mode opératoire en utilisant l'air comme diluant

L'effet de la modification de la vitesse de rotation du réacteur associée à l'introduction différée du mélange gazeux est observé pendant le déroulement des deux séries de synthèse. Dans la série de tests où le mélange gazeux (air + 10 % Cl₂) est directement introduit dans le réacteur et où la vitesse de rotation du réacteur est 0,50 tpm, la température atteint son maximum à environ 118 °C (figure. V. 7). Le taux de variation de la température s'élève après 15 minutes de réaction avec des valeurs positives allant de 0,7 jusqu'à 3,3 °C pendant 60 minutes de réaction. La chute brusque dans la minute suivante montre l'arrêt soudain du processus de synthèse, le produit de réaction est une masse agglomérée. Lors du changement du mode opératoire (diminution de la vitesse du réacteur de 20 à 0,50 tpm) associé à l'introduction dans le réacteur du mélange gazeux (air + 10 % Cl₂) après 60 minutes de réaction de mélange des substances solides, la température et son taux de variation en fonction du temps évoluent régulièrement dans la partie sans gaz, puis dans la deuxième partie avec l'introduction du mélange gazeux dans le réacteur, on observe un échauffement rapide pendant l'intervalle de 20 minutes. Puis, la température diminue pour revenir progressivement à l'ambiante. Le graphique de la figure V. 7 indique un maximum de température à 76 °C. On note qu'expérimentalement, à partir du moment où la température atteint sa valeur maximale et après un très fort dégagement d'eau dans le milieu expérimental, les pastilles de ferrates commencent à s'agglomérer. Par suite, à la fin de la synthèse, aucun ferrate n'est obtenu, mais une masse agglomérée collante.

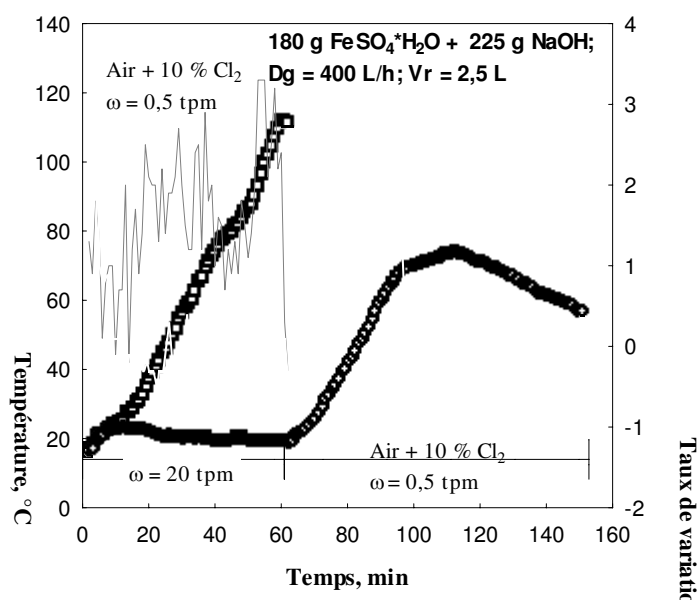


Figure V. 7. Effet du mode opératoire en utilisant l'air comme diluant.

L'introduction directe du mélange gazeux en même temps que les autres substances de réaction entraîne un échauffement rapide. Ceci souligne la haute réactivité entre les

substances aboutissant à l'arrêt soudain du processus de synthèse. Tandis que, l'introduction du mélange gazeux après une heure de réaction semble améliorer la synthèse, mais apparemment la quantité d'eau dégagée suite au caractère exothermique de la réaction suffit à provoquer une agglomération.

V. 3. 2. 3. Effet de la teneur en chlore

La figure V. 8-*a, b* montre l'influence du chlore sur le processus de synthèse où les pastilles de soude de 5 mm de diamètre sont mises en réaction avec l'échantillon E1 en présence du mélange gazeux (air + Cl₂) pour des mélanges gazeux contenant 5 ; 7,5 et 10 % Cl₂.

Sur le graphique *b* de figure V. 8, on observe que les taux de variation de la température les plus élevés sont atteints lors de l'utilisation de 10 % de chlore. Lors des essais à cette teneur en chlore, le fort échauffement du réacteur entraîne un dégagement d'eau au sein du mélange réactionnel. Le produit de réaction est une masse agglomérée. En passant de 10 à 5 % de chlore, les caractéristiques visuelles des pastilles obtenues en fin d'essai témoignent d'une réaction de synthèse incomplète entre les substances réagissantes. Celles-ci contiennent au cœur la soude n'ayant pas réagi. La série de tests où 7,5 % de chlore sont mis en réaction est celle qui apporte des meilleurs résultats. Le test de dissolution dans l'eau réalisé avec le produit final de cette série révèle en effet la présence de Fe^{VI}.

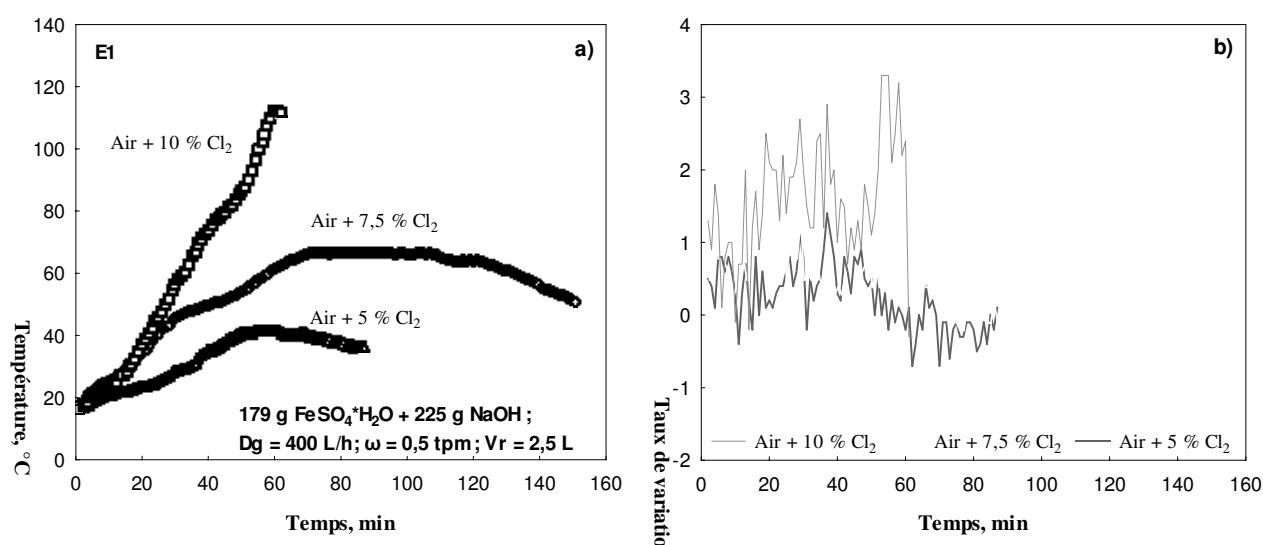


Figure V. 8. Effet de la teneur en chlore sur l'évolution de : *a*) la température et *b*) son taux de variation en fonction du temps pour les séries réalisées avec l'échantillon E1.

V. 3. 3. Effet de la teneur en chlore sur les tests réalisés avec l'échantillon E2

La figure V. 9 montre les résultats des deux séries de tests comprenant l'introduction directe du mélange (air + Cl₂) pour des pourcentages du chlore de 10 et 15 %. La vitesse de rotation est de 0,50 tpm dans les deux cas. Pour un temps de réaction d'environ 100 minutes, l'évolution de la température est identique pour les deux séries de tests.

Expérimentalement, pour la série où la teneur en chlore est de 10 %, pendant ces 100 minutes, et au-delà, aucun signe visuel de réaction entre l'échantillon E2 et les autres réactifs

n'apparaît. A l'arrêt de l'essai, certains solides n'ont pas réagi. Alors que, pour la série de tests à 15 % de chlore, la température croît rapidement au-delà de 120 minutes pour atteindre un maximum de 80 °C. L'augmentation du pourcentage en chlore déclenche une importante réaction de l'échantillon E2 conduisant à l'arrêt de la synthèse suite à un fort échauffement et à la production d'eau. Après réaction, les pastilles sont presque blanches, ce qui montre que la réaction n'a pas formé de ferrates. Le caractère exothermique de la réaction est dû à la formation de NaCl. L'échantillon E2 est donc inapte à réagir avec la soude.

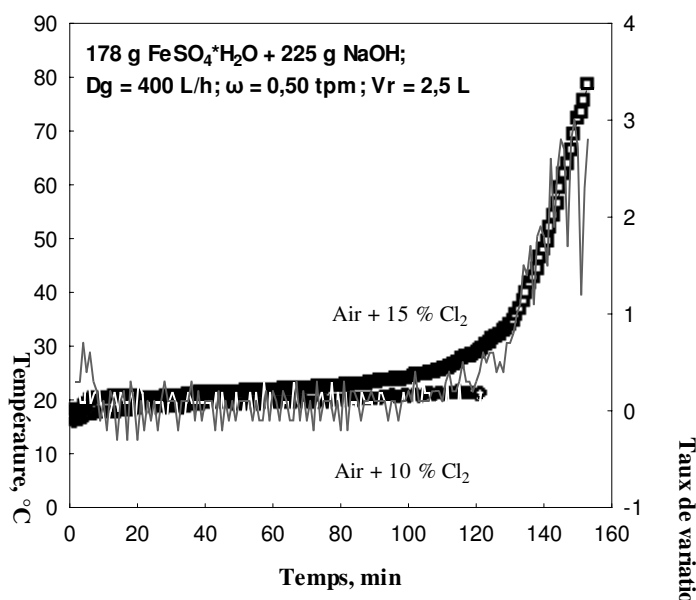


Figure V. 9. Effet de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse.
 Cas de séries de tests réalisés avec l'échantillon E2.

V. 4. Synthèse du ferrate de sodium utilisant NaOH en perles ($\Phi = 1 \text{ mm}$)

L'échantillon E1 semble être très réactif vis-à-vis de l'hydroxyde du sodium sous atmosphère (air + Cl_2). Cette forte réactivité se traduit par des valeurs élevées du taux de variation de la température (jusqu'à $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) dans un intervalle de temps très court (figure V. 10). La température maximale est d'environ $66 \text{ }^\circ\text{C}$ à la 13^{ème} minute. Le rythme rapide d'échauffement entraîne l'arrêt de la synthèse juste après que la température maximale soit atteinte (figure V. 10). A la différence de la première série de tests, la seconde, effectuée avec l'échantillon E2 se traduit par une plus longue durée de réaction de synthèse ainsi qu'une évolution plus stable et contrôlée de la température pendant une heure. C'est après ce temps que la température monte rapidement, atteignant en 5 minutes la valeur maximale de $67 \text{ }^\circ\text{C}$. La synthèse s'arrête suite à la formation d'un produit aggloméré et humide.

Un comportement similaire à celui de E1 (figure V. 10) est observé lorsque le mélange gazeux ($\text{N}_2 + \text{Cl}_2$) est utilisé (figure V. 11). La réaction de synthèse ne produit pas de ferrate. Le produit de synthèse, issu des séries de synthèse effectuées en présence du mélange gazeux ($\text{N}_2 + \text{Cl}_2$) comme celles effectuées sous (air + Cl_2), est une masse agglomérée brunâtre. L'échantillon E2, lorsque le mélange ($\text{N}_2 + \text{Cl}_2$) est utilisé, se montre inactif envers les perles de soude pendant tout le temps de l'essai.

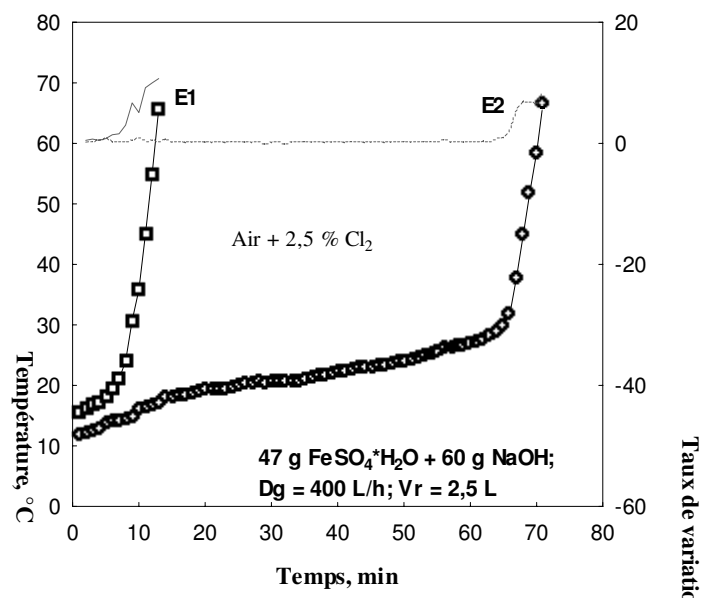


Figure V. 10. Evolution de la température et de son taux de variation en fonction du temps. Cas des essais où le mélange gazeux (air + Cl₂) est utilisé.

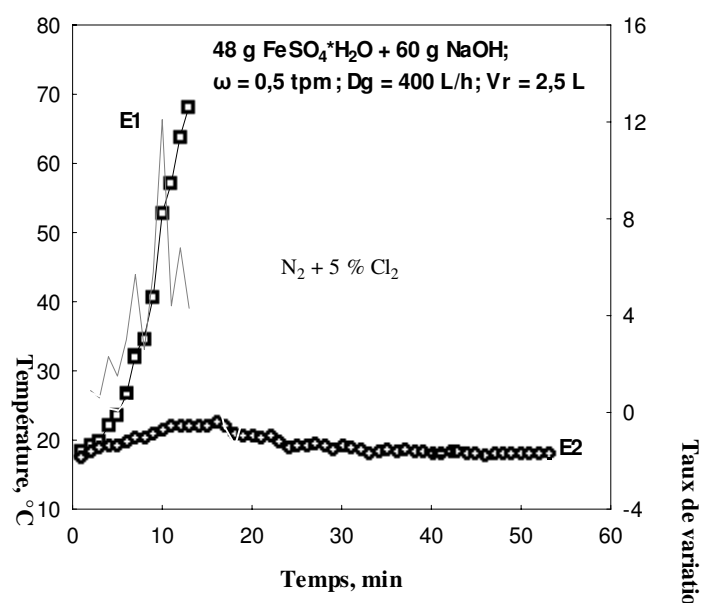


Figure V. 11. Evolution de la température et de son taux de variation en fonction du temps. Cas des essais où le mélange gazeux (N₂ + Cl₂) est utilisé.

Les résultats ci-dessus montrent que l'hydroxyde de sodium de diamètre 1 mm est impropre à la synthèse du ferrate de sodium. La surface de contact des perles de soude de diamètre 1 mm est plus importante que celle des pastilles de diamètre 5 mm, la réaction est de ce fait très rapide voire violente. Les perles de soude ayant une faible masse, leur température s'élève vite provoquant ainsi l'emballement de la réaction. Ces effets sont plus accentués dans le cas de réaction avec E1 en raison de la solvation structurale du sulfate ferreux. Les résultats obtenus avec l'hydroxyde du sodium de diamètre 5 et 1 mm suggèrent qu'il serait peut être plus pertinent d'utiliser l'hydroxyde de sodium sous forme de pastilles de diamètre 2 mm pour synthétiser le ferrate de sodium en réacteur rotatif.

V. 5. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant NaOH en pastilles ($\Phi = 2 \text{ mm}$)

De nombreux essais de synthèse du ferrate de sodium ont été réalisés à partir de pastilles de 2 mm de diamètre. Comme dans les expériences précédentes, on considère l'influence des paramètres tels que, le pourcentage de chlore et le mode opératoire. Le seul diluant employé pour la synthèse est l'azote. On a montré l'inaptitude de l'échantillon E2 à réagir avec la soude, il semble donc raisonnable de n'effectuer des tests de synthèse qu'avec l'échantillon E1, mieux approprié à la synthèse du ferrate de sodium.

V. 5. 1. Effet de la teneur en chlore et du mode opératoire

Les teneurs en chlore de 2,5 ; 5 et 10 % dans le mélange gazeux ($\text{N}_2 + \text{Cl}_2$) sont mises en œuvre pour les essais de synthèse du ferrate de sodium avec introduction du mélange gazeux soit en début d'essai, soit au bout de 30 minutes. Lorsque le mélange gazeux ($\text{N}_2 + 2,5 \% \text{Cl}_2$) est introduit initialement, le taux de variation de la température atteint les valeurs les plus élevées aux points d'inflexions à la 3^{ème} et la 13^{ème} minute de réaction (figure V. 12-a). A la 17^{ème} minute, la température atteint un maximum de 37,3 °C. D'après le tracé du taux de variation de la température, le point d'inflexion à 13 minutes de réaction est suivi d'une chute brutale du taux de variation de la température en quatre minutes. Ensuite, le taux de variation de la température se fait à un rythme constant indiquant l'achèvement de la synthèse. Les observations expérimentales révèlent que les pastilles obtenues en fin de synthèse sont sèches et de couleur verdâtre. Dans leur cœur, il reste du NaOH qui n'a pas réagi. Le test de dissolution dans l'eau ne révèle pas la présence du Fe^{VI} . Pendant les essais au cours desquels le changement de vitesse de réaction de 20 à 0,5 tpm est associé à l'introduction du mélange ($\text{N}_2 + 2,5 \% \text{Cl}_2$) au bout de 30 minutes, la réaction se traduit par un accroissement rapide du taux de variation de la température dans les cinq premières minutes de synthèse (figure V. 12-b).

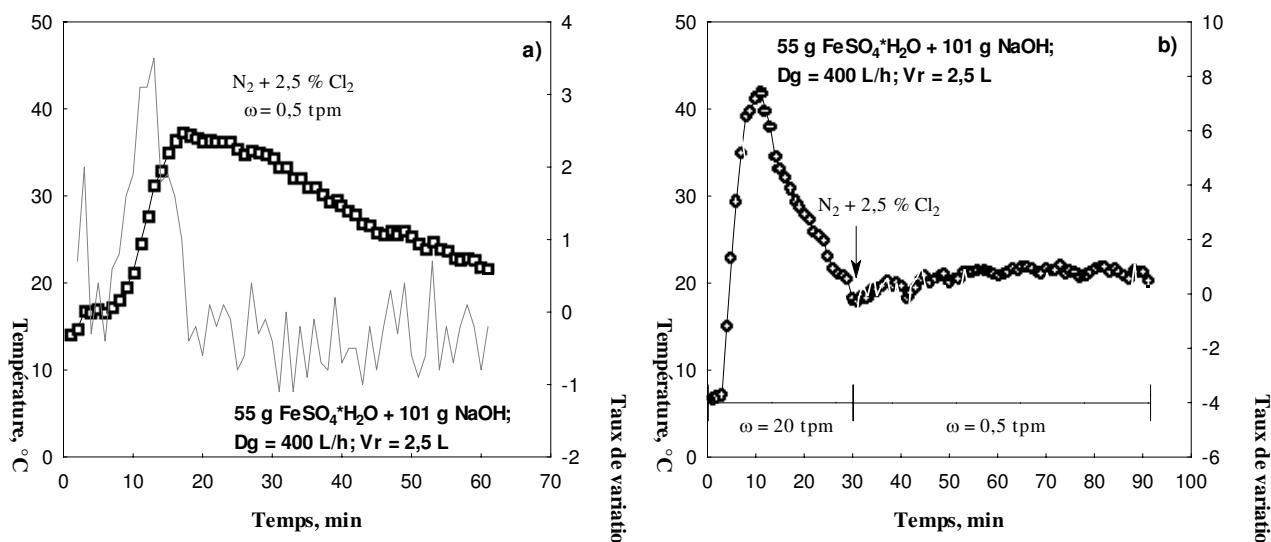


Figure V. 12. Evolution de la température et de son taux de variation en fonction du temps. Cas des séries de tests où le mélange gazeux ($\text{N}_2 + 2,5 \% \text{Cl}_2$) est introduit : a) directement et b) après 30 minutes de réaction.

La température croît jusqu'à 42 °C. La chute assez importante de température commençant à partir de la 5^{ème} minute de réaction, et ce durant 10 minutes, est suivie d'une phase stable. En

outre, cette évolution ne semble pas être affectée par l'introduction du mélange gazeux ni par le changement de la vitesse de rotation du réacteur. Les pastilles obtenues à la fin des essais présentent les caractéristiques de produits d'une réaction « incomplète ». Le test de dissolution à l'eau ne révèle pas la présence de Fe^{VI} . Lorsque le mélange gazeux est introduit directement en réaction, le taux de variation de la température en fonction du temps ainsi que les valeurs de la température à chaque instant du déroulement de la réaction augmentent avec le pourcentage en chlore (2,5 ; 5 et 10 %). Le tableau V. 2 montre que la vitesse moyenne à laquelle la température évolue en fonction du temps pour la série (2) où la teneur en chlore dans le mélange gazeux est de 5 %, est environ quatre fois plus importante que celle de la série où la teneur en chlore est de 2,5 % (1). Lorsque le pourcentage de chlore est de 10 % (3), la température évolue à une vitesse moyenne environ 6 fois plus élevée que celle à la série (1). L'ensemble des résultats des essais mentionnés est présenté en figure V. 13.

Tableau V. 2. Comparaison des valeurs moyennes des paramètres cinétiques pour les essais où $\text{E1} + \text{NaOH} + (\text{N}_2 + \text{Cl}_2)$ sont introduits directement en réaction et où la teneur en chlore est de 2,5 ; 5 et 10 %.

Séries de tests : Insertion directe du mélange gazeux	T_{max} (°C)	T_{moyenne} (°C)	$t_{\text{réaction}}$ (min)	V_{moyenne} (°C/min)	Rapport V_{moyenne}^*
E1 + NaOH + (N_2 + 2,5 % Cl_2) (1)	37,3	27,6	61	0,5	1
E1 + NaOH + (N_2 + 5 % Cl_2) (2)	67,2	40,7	23	1,8	3,6
E1 + NaOH + (N_2 + 10 % Cl_2) (3)	80,9	40,5	14	2,9	5,8

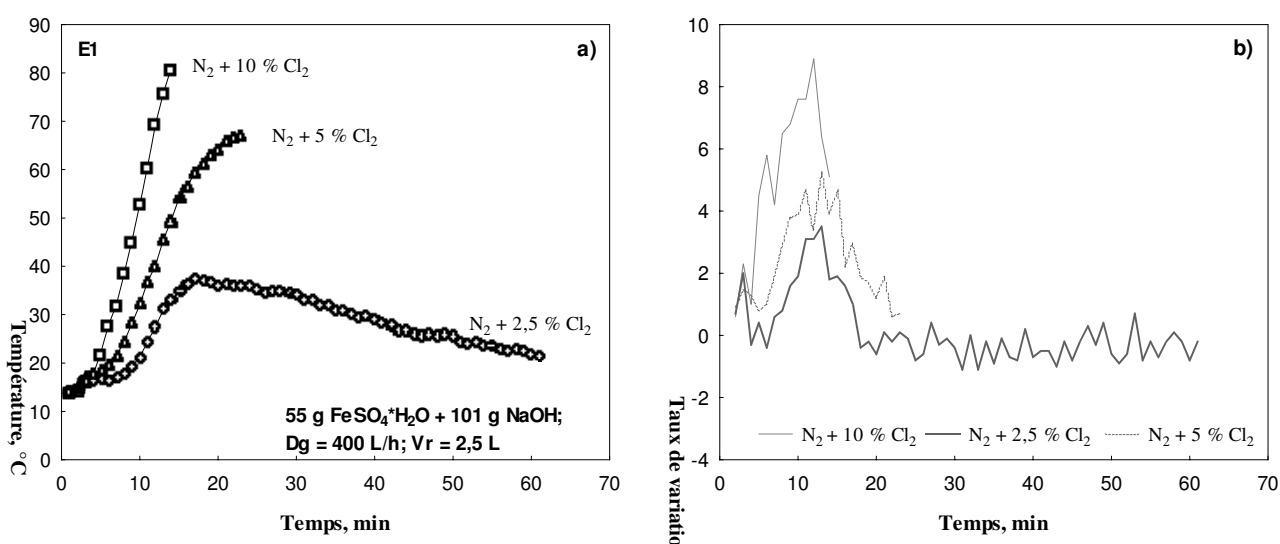


Figure V. 13. Effet de la teneur en chlore lors de son introduction directe en réaction.

L'influence de la teneur en chlore sur le déroulement de la synthèse est aussi constatée lors de l'introduction différée du mélange gazeux. La représentation graphique de la variation de la température et de son taux de variation en fonction du temps, pour les séries où le pourcentage de chlore dans le mélange gazeux est respectivement de 5 et 10 %, est illustrée

* Rapport de vitesse moyenne de séries (2), (3) avec la série (1).

sur les figures A. 3. 1 et A. 3. 2 (annexe 3). La comparaison des valeurs moyennes des paramètres cinétiques de la réaction de synthèse (de la deuxième partie commençant à 30^{ème} minute) est donnée dans le tableau V. 3. Le passage à 5 % Cl₂ (série 2) n'augmente pas significativement la vitesse moyenne de variation de la température. Alors qu'avec l'utilisation de 10 % Cl₂ (série 3) la température varie à une vitesse moyenne deux fois plus élevée que dans le cas d'utilisation de 2,5 % Cl₂. L'ensemble des résultats de ces essais est représenté en figure V. 14. Les pourcentages en chlore de 5 et 10 % apportent de meilleurs résultats expérimentaux pour la synthèse du ferrate de sodium. Le test de dissolution pour les deux cas indique la présence de Fe^{VI}. Les caractéristiques visuelles du ferrate de sodium sont meilleures dans les pastilles obtenues dans les essais où la teneur en chlore est de 5 %.

Tableau V. 3. Comparaison des valeurs moyennes des paramètres cinétiques pour les essais où le mélange gazeux (N₂ + Cl₂) est introduit après 30 minutes de réaction en fonction de la teneur en chlore (2,5 ; 5 et 10 %).

Séries de tests : insertion différée du mélange gazeux	T _{max} (°C)	T _{moyenne} (°C)	t _{réaction} (min)	v _{moyenne} (°C/min)	Rapport v _{moyenne}
E1 + NaOH + (N ₂ + 2,5 % Cl ₂) (1)	22	20,7	60	0,3	1
E1 + NaOH + (N ₂ + 5 % Cl ₂) (2)	32,5	30,0	60	0,5	1,7
E1 + NaOH + (N ₂ + 10 % Cl ₂) (3)	46,8	38,1	60	0,6	2

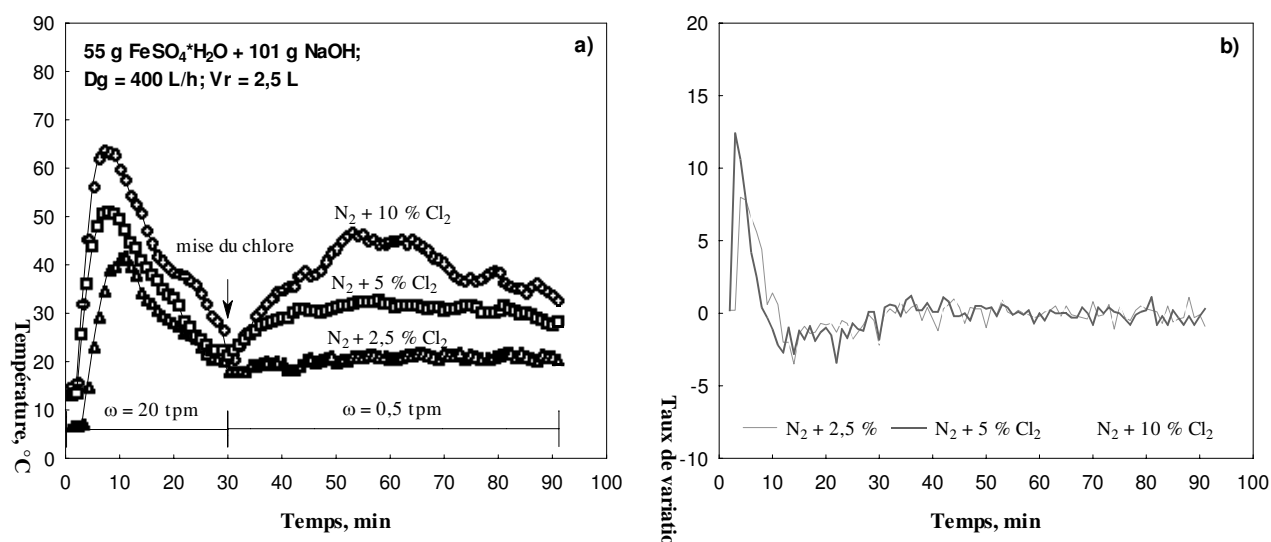


Figure V. 14. Effet de la teneur en chlore lors de son introduction après 30 minutes de réaction.

Il apparaît que les résultats sont meilleurs lorsque le mélange gazeux est introduit de façon différée en réaction et que le pourcentage du chlore est de 5 %. Avec l'augmentation de la teneur en chlore, la vitesse moyenne de variation de la température augmente aussi. La corrélation entre les deux variables s'avère plus accentuée dans le cas de l'introduction directe du mélange (N₂ + Cl₂) en réaction (Figure V. 15).

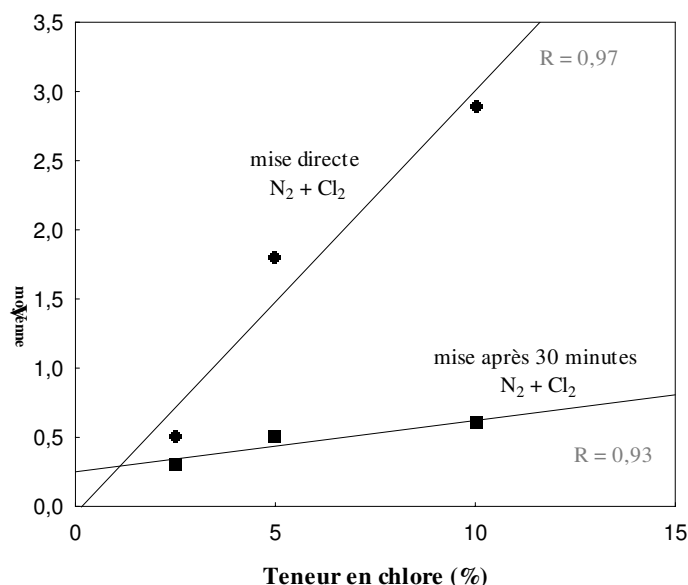


Figure V. 15. Influence de la teneur en chlore et du mode opératoire sur la vitesse moyenne de variation de la température.

V. 6. Conclusions

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que pour la synthèse du ferrate de sodium, l'échantillon E1 contenant le sulfate ferreux monohydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) est mieux approprié que l'échantillon E2 contenant l'hydroxyde sulfate de fer ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{OH}$) et le sulfate ferreux monohydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Le taux d'hydratation des échantillons est un des facteurs gouvernant non seulement les réactions intermédiaires de mélanges entre solides, mais aussi l'ensemble du processus de synthèse des ferrates. Comme l'hydroxyde du sodium est sous forme anhydre, la présence d'eau dans les échantillons du sulfate ferreux est indispensable à ce que les ions puissent migrer et le processus de synthèse puisse se dérouler normalement. L'échantillon E2 ayant dans sa composition un pourcentage plus élevé en hydroxy-sulfate ferrique (FeSO_4OH) est trop peu hydraté pour réagir avec la soude et déclencher la réaction de synthèse.

Des tests effectués avec l'hydroxyde de sodium sous forme de pastilles de 5 mm de diamètre, il résulte que le processus de synthèse du ferrate de sodium se déroule plutôt favorablement en présence du mélange gazeux (air + Cl_2). L'introduction directe du mélange gazeux en réaction en même temps que les autres substances de réaction entraîne un échauffement rapide et conduit à l'arrêt du processus de synthèse. D'autre part, l'ajout différé du mélange gazeux semble améliorer la cinétique de réaction de synthèse mais l'agglomération du produit de réaction reste inévitable. La réalisation d'essais avec des teneurs en chlore de 5 ; 7,5 et 10 %, permet de conclure que la série où 7,5 % de chlore sont introduits directement en réaction apporte les meilleurs résultats.

Quant aux tests où des pastilles de soude de diamètre 5 mm sont mises en réaction avec l'échantillon E2 et les mélanges gazeux de (air + 5 % Cl_2) et de (air + 10 % Cl_2), aucun signe d'évolution de température n'est mis en évidence. Avec la hausse de la teneur en chlore (15 %) dans le mélange gazeux (air + Cl_2), on observe une réaction fortement exothermique probablement due à la formation seule de NaCl comme produit final de la réaction.

L'ensemble des essais réalisés avec l'hydroxyde de sodium en perles de diamètre 1 mm mises en réaction avec les échantillons E1 et E2 et en présence des mélanges gazeux (air + Cl₂) et (N₂ + Cl₂) a montré que la synthèse d'un ferrate solide et sec est difficile à réaliser.

CHAPITRE VI

SYNTHÈSE DU FERRATE DE SODIUM

DANS UN RÉACTEUR A LIT FLUIDISÉ

VI. 1. Introduction

La synthèse des ferrates de métaux alcalins en réacteur rotatif a montré que le caractère fortement exothermique de la réaction la rend difficile à contrôler à une échelle plus large de production. Dans cette optique, l'objectif de ce chapitre est d'améliorer la synthèse des ferrates par l'usage du lit fluidisé. En effet, celui-ci est le meilleur réacteur pour le transfert de chaleur et de matière. Cela permettrait de transposer les données de laboratoire à une échelle industrielle. En outre, la mise en réaction des produits plus économiques abaisserait le coût de la synthèse de ferrates.

La synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé est réalisée en deux étapes : la première, est une réaction solide-solide qui consiste à mélanger préalablement le sulfate ferreux et l'hydroxyde de sodium dans un réacteur rotatif ; la seconde, est une réaction gaz-solide en lit fluidisé, entre le chlore et le mélange préparé à la première étape. La synthèse des ferrates en lit fluidisé selon ces deux étapes a été imaginée par Kanari (2003).

Le réacteur à lit fluidisé est conçu et construit en se fondant sur les paramètres physiques calculés. Divers lits fluidisés de différents diamètres de section sont expérimentés. Les mélanges préparés lors de la première étape sont fluidisés par les mélanges gazeux ($N_2 + Cl_2$) et/ou (air + Cl_2). On étudie l'influence de la teneur en chlore, de la température, du temps de réaction (etc...) sur le déroulement du processus de synthèse du ferrate de sodium.

Aux étapes du procédé de synthèse du ferrate de sodium, plusieurs paramètres tels que, la taille des billes ou perles de NaOH, le taux d'hydratation du sulfate ferreux, la quantité de solide, la vitesse de rotation du réacteur (etc...) sont considérés.

Les substances solides de départ et celles du produit de synthèse sont caractérisées au moyen de différentes techniques analytiques : Microscope Electronique à Balayage (MEB), Diffraction des Rayons X (DRX), Spectrométrie Mössbauer (MÖSS) et Microscope Optique (MO). De plus, l'analyse chimique (le dosage du fer) a permis d'obtenir le pourcentage de fer aux différentes valences présent dans les échantillons du mélange et ceux issus de la fluidisation. L'utilisation des MEB et MO a permis de connaître l'aspect morphologique et d'avoir une évaluation qualitative et semi-quantitative de l'hydroxyde de sodium, du sulfate ferreux, du produit obtenu par leur mélange, mais aussi de ce dernier avec le chlore.

VI. 2. Quelques éléments sur la fluidisation en lit fluidisé

VI. 2. 1. Les lits fluidisés et l'intérêt de la fluidisation

Les lits fluidisés sont d'une grande importance pour une variété de procédés industriels. Ils sont utilisés pour la gazéification du charbon, le craquage catalytique des hydrocarbures lourds, le séchage, l'agglomération etc... (Schaafsma, 2000).

Afin de présenter les résultats de l'étude de synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé, il est nécessaire de décrire le principe de la fluidisation et surtout de définir les différents

régimes de fluidisation. Le cas simplifié de fluidisation (Gadiou, 2002) applicable dans notre étude est illustré en figure VI. 1. Un tube vertical de diamètre constant est muni d'une grille sur laquelle sont déposés des particules solides qui vont se placer de manière à construire un empilement le plus compact possible, compte tenu de leur forme.

Si nous faisons circuler un flux de gaz faible à travers la grille dans le sens ascendant, aucune observation n'est à signaler (figure VI. 1-a). C'est le cas d'un lit fixe traversé par le flux de gaz.

Si nous augmentons la vitesse du flux de gaz, un déplacement de quelques particules solides est observé (figure VI. 1-b). L'empilement est moins compact qu'au repos, en assimilant cet ensemble de billes mobiles à un fluide, nous pouvons observer l'apparition de bulles de gaz dans le fluide. On atteint alors une vitesse de gaz limite permettant la mise en mouvement des particules, c'est la vitesse limite de fluidisation U_{mf} . Il s'agit du régime du lit à bulles, les mouvements des particules dans ce régime de fluidisation peuvent être plus ou moins violents selon les conditions expérimentales, mais l'essentiel est de définir de façon nette la surface du lit de particules.

En augmentant encore la vitesse du flux gazeux, nous constatons que certaines particules commencent à léviter pendant quelques secondes avant de retomber dans le lit (figure VI. 1-c). La surface du lit de solide n'est plus aussi clairement définie que dans le cas du lit à bulles même si nous constatons que la concentration en particules est toujours nettement plus importante près de la grille. Les mouvements de particules sont devenus violents et désordonnés, il y a de nombreux chocs entre particules ou entre particules et parois. C'est le cas du régime de fluidisation turbulente.

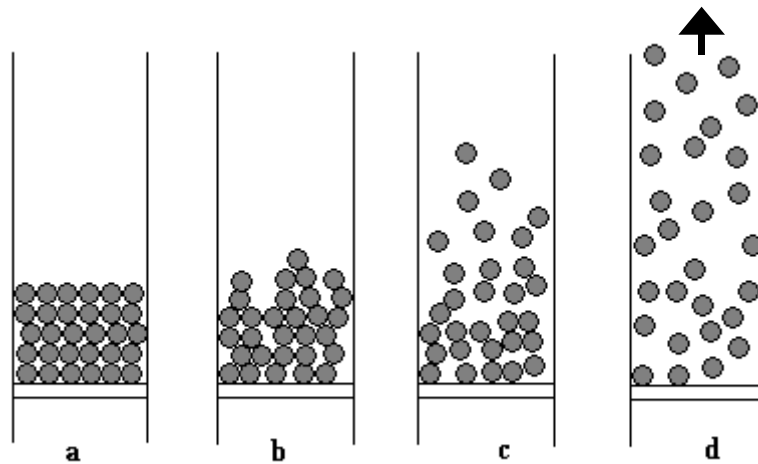


Figure VI. 1. Description de la fluidisation d'après Gadiou (2002).

Enfin, si nous augmentons encore la vitesse du flux gazeux, l'envol de particules vers la sortie du réacteur s'observe (figure VI. 1-d). Il ne s'agit donc plus simplement de mise en suspension de particules, mais d'entraînement pneumatique de certaines particules du lit. Si nous ne disposons pas d'un système de capture et de réinjection de ces particules, le réacteur va se vider. Il est donc nécessaire de faire subir aux particules un circuit : entraînement – capture – réinjection. C'est le régime du lit fluidisé circulant.

Les avantages offerts par la fluidisation (Delebarre, 2001) sont considérables dans la mesure où :

- la fluidité du lit permet de mener les opérations en continu et éventuellement de manière automatique,
- le bon mélangeage des particules solides rend le réacteur parfaitement isotherme,
- la charge en solides chauffés constitue un ballast thermique isotherme atténuant les fluctuations indésirables pour les réactions exothermiques,
- la facilité de circulation permet de transférer d'un réacteur à un autre de fortes quantités de chaleur ou de masse,
- elle est particulièrement bien adaptée pour de grandes installations industrielles,
- les transferts de chaleur et de matière sont rapides, comparés aux autres modes de contact,
- ...

Malgré son utilité, la fluidisation présente aussi des inconvénients en raison des points suivants :

- les transferts de matières rapides ont des rendements peu élevés,
- la fluidisation en lit fluidisé reste inadaptée aux solides de granularités très contrastées.

VI. 2. 2. Paramètres physiques de la fluidisation

La fluidisation d'un solide dépend des caractéristiques physiques du solide telles que la densité, la taille des particules et des caractéristiques du gaz comme la viscosité et la densité.

Les nombres de Reynolds et d'Archimède et la vitesse minimale de fluidisation sont calculés en utilisant les formules suivantes (Wen et Yu, 1966) :

Le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho_g d_p u_{mf}}{\mu}$$

Le nombre d'Archimède :

$$Ar = d_p^3 \frac{g}{\mu^2} (\rho_p - \rho_g) \rho_g$$

La vitesse minimale de fluidisation :

$$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_g d_p} \left(\sqrt{33,7^2 + 0,0408 Ar} - 33,7 \right)$$

où $d_p(m)$ → taille moyenne des particules,

$\mu (Pa \cdot s)$ → viscosité du gaz,

$\rho_g (kg \cdot m^{-3})$ → masse volumique du gaz,

$\rho_p (kg \cdot m^{-3})$ → masse volumique des particules.

Le nombre de Reynolds caractérise un écoulement, et en particulier la nature de son régime (laminaire, transitoire, turbulent etc...). Il représente le rapport entre forces d'inertie et forces visqueuses ou le rapport (qualitatif) du transfert par convection par le transfert par diffusion de la quantité de mouvement.

La vitesse minimale de fluidisation est la vitesse du fluide à partir de laquelle le lit fluidisé s'établit. Dans l'état de fluidisation les particules sont soumises à leur masse, à la poussée d'Archimède et aux forces de frottement avec le gaz. Quand la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} est atteinte, ces forces s'équilibrent.

D'après les résultats des calculs présentés au tableau VI. 1, la vitesse minimale de fluidisation des perles de NaOH de 2 mm est d'environ $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les valeurs des paramètres (μ , ρ_g , ρ_p , d_p , g) sont considérées approximatives. Ainsi, la densité de solide est estimée égale à la densité de NaOH ($2130 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), mais elle peut être plus faible étant donné que pendant la réaction avec le sulfate ferreux les particules de NaOH deviennent poreuses. Au fur et à mesure de la réaction ces particules grossissent et leur volume augmente.

Tableau VI. 1. Calculs de paramètres principaux physiques de fluidisation.

μ (Pa.s)	d_p (m)	g ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$)	ρ_p ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	ρ_g ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$1,85\cdot 10^{-5}$	$2\cdot 10^{-3}$	9,81	2130	1,2
Ar	Re		U_{mf} ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	
58 5179	124		1	

VI. 2. 3. Classification de poudres utilisées pour la fluidisation

Au paragraphe précédent, nous avons vu que les deux paramètres du solide d_p et ρ_p influencent la fluidisation. En fonction de ces paramètres, la vitesse du flux gazeux est variable. Ce constat a conduit Geldart (1973) à concevoir une classification des solides en quatre groupes (figure VI. 2) :

- Poudres du groupe A de diamètre moyen $> 150 \mu\text{m}$. Elles sont fines et légères. De telles caractéristiques les rendent faciles à fluidiser. Lors d'utilisation de ces poudres, un passage à la fluidisation sans qu'il y ait formation de bulles de gaz est observé. C'est seulement en augmentant la vitesse de gaz jusqu'à une vitesse minimale $U_{mb} > U_{mf}$ que la formation de bulles est constatée.
- Poudres du groupe B de diamètre moyen $> 800 \mu\text{m}$ et de densité comprise entre 2 et 4. Dans le cas d'utilisation de ces poudres, l'apparition de bulles coïncide avec la mise en fluidisation $U_{mb} = U_{mf}$
- Poudres du groupe C dont les particules sont de très petite taille (diamètre $< 30 \mu\text{m}$) et les forces inter particulaires sont importantes. Ces poudres ne peuvent être fluidisées qu'avec l'aide d'une agitation ou d'une vibration permettant de réduire cette cohésion.

- Poudres du groupe D dont font partie les grosses particules difficiles à fluidiser.

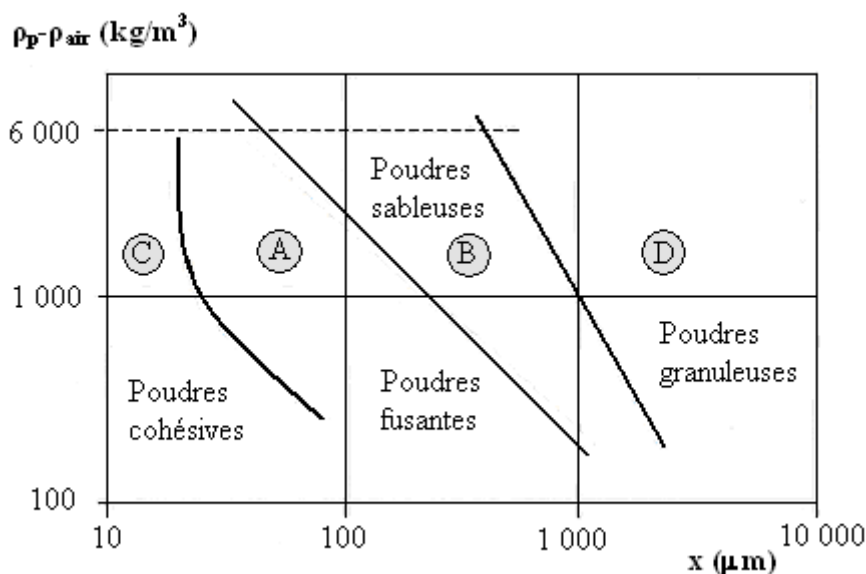


Figure VI. 2. Classification des poudres d'après Geldart (1973).

VI. 2. 4. Fluidisation en lit fluidisé de solides de différentes granularités

Dans notre expérience, l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le sulfate ferreux monohydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sont de granularité différente. Ainsi, la taille des pastilles de NaOH provenant du commerce est de 1, 2 et 5 mm alors que celle de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est inférieure ou égale à 0,03 mm. En fait, une fluidisation commune de NaOH et $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ engendre une distribution hétérogène de solides dans le réacteur. Pour cela, il est suggéré que le lit fluidisé vibré serait une solution pour homogénéiser NaOH avec $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La représentation schématique de distribution du matériel dans le lit comme résultat de fluidisation, vibration et (fluidisation + vibration) est illustrée en figure VI. 3.

La fluidisation seule du lit par le gaz (figure VI. 3-a) mobilise le sulfate ferreux, mais la soude s'accumule au fond du lit. A l'inverse, la vibration seule (figure VI. 3-b) mobilise la soude vers la surface, mais la poudre du sulfate ferreux se concentre au fond du réacteur. En combinant fluidisation et vibration (figure VI. 3-c), nous obtenons une distribution quasi-homogène des deux solides dans l'enceinte réactionnelle. Toutefois, il semble difficile d'extrapoler ce procédé de synthèse de ferrates à l'échelle industrielle.

La conversion en ferrate (VI) peut être représentée par l'équation suivante :



Les réactions possibles qui se produisent dans le réacteur à lit fluidisé peuvent être regroupées comme suit :

Sulfate ferreux monohydraté + Chlore



Hydroxyde de sodium + Chlore



Sulfate ferreux monohydraté + Hydroxyde de sodium



Hydroxyde de fer + Chlore + Hydroxyde de sodium

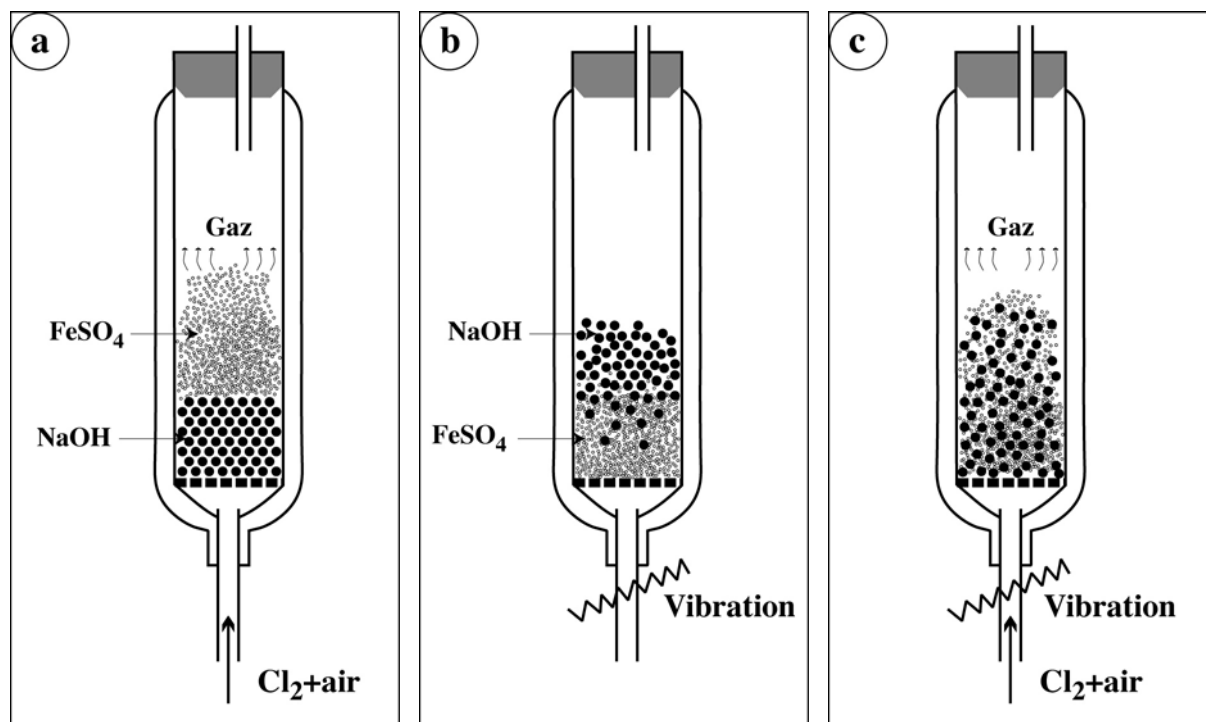
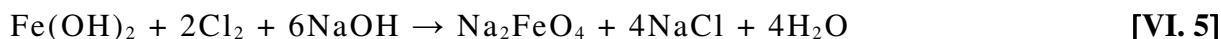


Figure VI. 3. Distribution des particules de NaOH et FeSO₄·H₂O en lit fluidisé sous les effets de la :
 a) fluidisation en présence du gaz,
 b) vibration en absence des gaz,
 c) fluidisation + vibration en présence du gaz.

Les expérimentations effectuées ont montré qu'aucune réaction ne se passe entre le sulfate ferreux monohydraté et le chlore à température ambiante dans le réacteur à lit fluidisé. La réaction suivante [éq. VI. 3] conduit à la formation du sel NaCl comme produit final de réaction. La réaction entre le sulfate ferreux et l'hydroxyde de sodium (équation VI. 4) produit du sulfate de sodium et de l'hydroxyde de fer avant la conversion proprement dite en ferrate (VI) suivant l'équation VI. 5.

VI. 3. Préparation du mélange de l'hydroxyde de sodium avec le sulfate ferreux

VI. 3. 1. Introduction

D'après les réactions mentionnées au paragraphe précédent, un mélange préalable (FeSO₄·H₂O + NaOH) pourrait être utilisé ultérieurement pour la synthèse du ferrate de

sodium en lit fluidisé. La nouvelle étape consistant en une préparation du mélange solide serait réalisée en réacteur rotatif.

VI. 3. 2. Types de mélange préparé dans le réacteur rotatif

Trois principaux types du produit de mélange sont obtenus dans notre expérience (figure VI. 4) : (a) le premier est caractérisé par des grains de NaOH qui sont légèrement enveloppés par le sulfate ferreux en surface ; la formation d'une couche mince de ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) et une grande partie de NaOH au cœur de billes y sont observés, (b) le deuxième type où les grains de produit de mélange sont caractérisés d'une couche ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) plus épaisse ; l'hydroxyde du sodium n'ayant pas réagi est moins visible, (c) le troisième type, où les grains du produit de mélange indiquent que les grains de NaOH sont bien enrobés de sulfate ferreux et la couche ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) se propage dans leur totalité. Le dernier type de mélange passe en fait par deux étapes caractéristiques des deux autres types des mélanges évoqués. Il est à noter que la préparation de ces mélanges est basée sur l'avancement de la réaction de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec NaOH (eq. VI. 4). L'enrobage entre ces deux solides s'avère impossible si la réaction chimique n'a pas lieu.

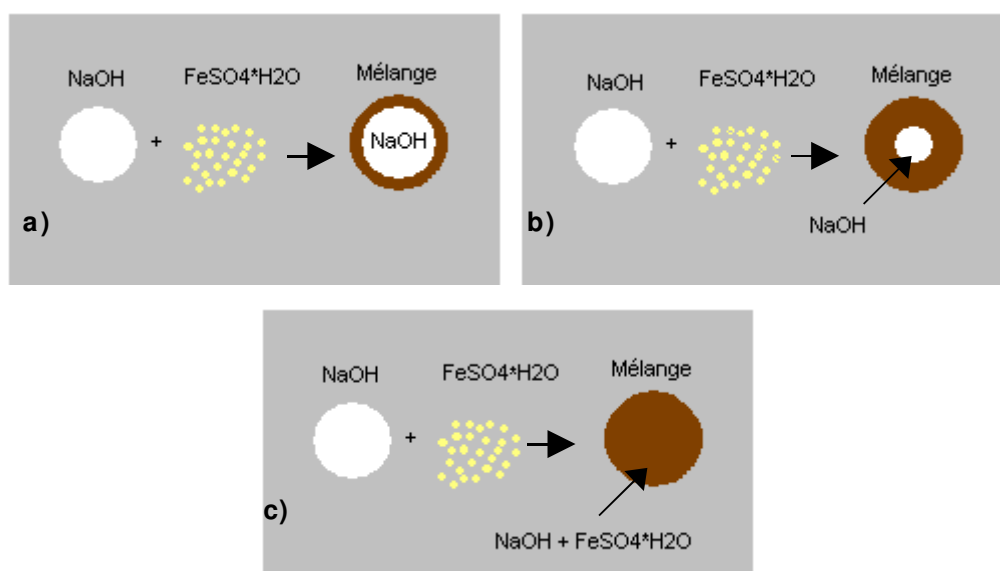


Figure VI. 4. Représentation schématisée des mélanges préparés :

- a) la formation de la couche mince de ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$), une grande partie de NaOH reste au cœur de billes,
- b) la couche ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) est plus épaisse et l'hydroxyde du sodium n'ayant pas réagi est moins visible,
- c) la couche ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) atteint la totalité des grains.

VI. 3. 3. Préparation du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ($\Phi = 2 \text{ mm}$))

VI. 3. 3. 1. Déroulement de la réaction

L'hydroxyde du sodium sous forme de perles de diamètre 2 mm et l'échantillon E1 (sulfate ferreux monohydraté provenant de SOLVAY) sont utilisés pour les tests de préparation de mélanges. Ceux-ci sont réalisés dans le réacteur rotatif de 2,5 litres, à température ambiante et en l'absence d'atmosphère. La réaction entre les deux solides est exothermique. L'évolution de la température en fonction du temps pour les différentes

quantités de soude et de sulfate ferreux est présentée en figure VI. 5. Chaque courbe représente les résultats des essais effectués, soit les moyennes des données pour chaque groupe de tests selon la quantité de solide mise en réaction. Les quantités de solides utilisés dans ces tests sont regroupées dans le tableau A. 4. 1 (annexe 4).

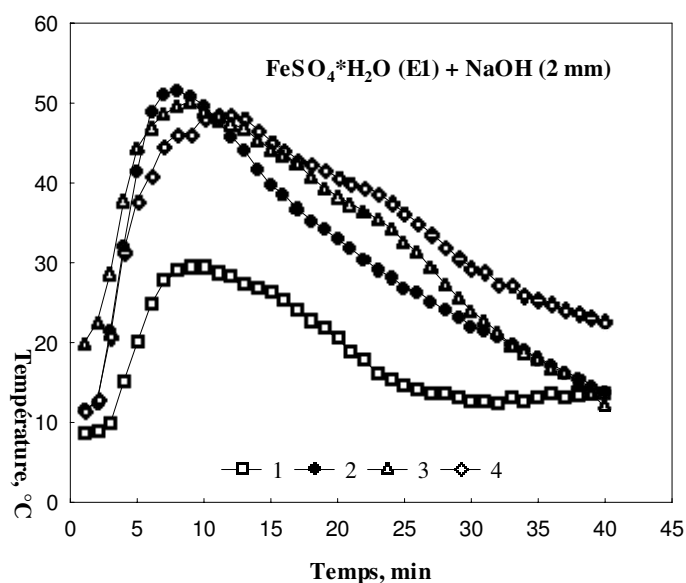


Figure VI. 5. Courbes d'évolution de la température pour les séries avec :

- 1 - ≈ 53 g de sulfate ferreux et 103 g d'hydroxyde de sodium,
- 2 - ≈ 60 g de sulfate ferreux et 110 g d'hydroxyde de sodium,
- 3 - ≈ 69 g de sulfate ferreux et 139 g d'hydroxyde de sodium,
- 4 - ≈ 122 g de sulfate ferreux et 111 g d'hydroxyde de sodium.

Les meilleurs résultats expérimentaux sont obtenus pour la série de tests effectués (2) où environ 60 g de sulfate ferreux et 110 g d'hydroxyde de sodium correspondant à un rapport stœchiométrique $\text{Na/Fe} \approx 8$ sont utilisés (figure VI. 6). Comme le montre cette figure, les trois courbes d'évolution de la température en fonction du temps pour les trois tests effectués représentant la série (2), s'accordent bien entre elles. La haute réactivité des deux substances solides est traduite par une croissance de la température dans les cinq premières minutes de réaction. Au-delà, la chute de la température indique l'achèvement de la réaction et, de ce fait, la formation du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$).

Le produit du mélange garde presque la forme de perles de NaOH. Celles-ci, après avoir réagi avec le sulfate ferreux se colorent en marron foncé traduisant la transformation de Fe^{II} en Fe^{III} .

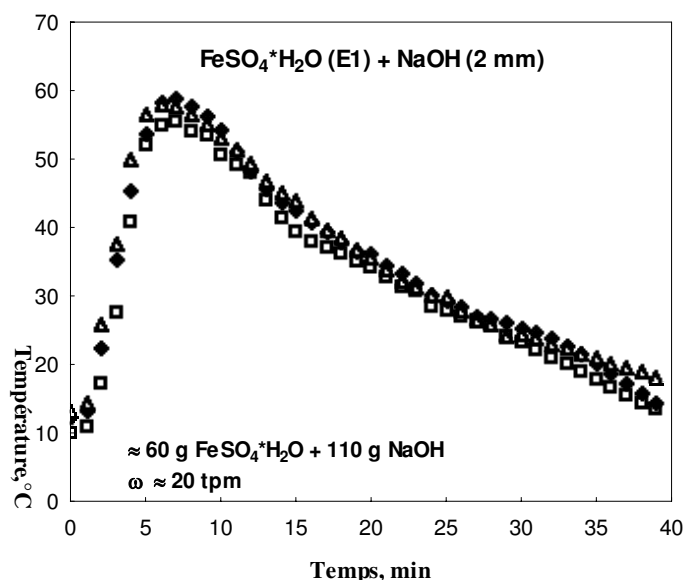


Figure VI. 6. Evolution de la température en fonction du temps pendant la préparation du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + NaOH) dans le réacteur rotatif.

VI. 3. 3. 2. Etude physico-chimique des matériaux initiaux et produits de mélange

Les substances initiales NaOH et $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ainsi que le produit de leur mélange sont examinés au moyen des techniques analytiques mentionnées précédemment.

Les images des perles de NaOH en Microscopie Optique (MO) et les images de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) figurent sur la photo VI. 1-*a*, *b*.

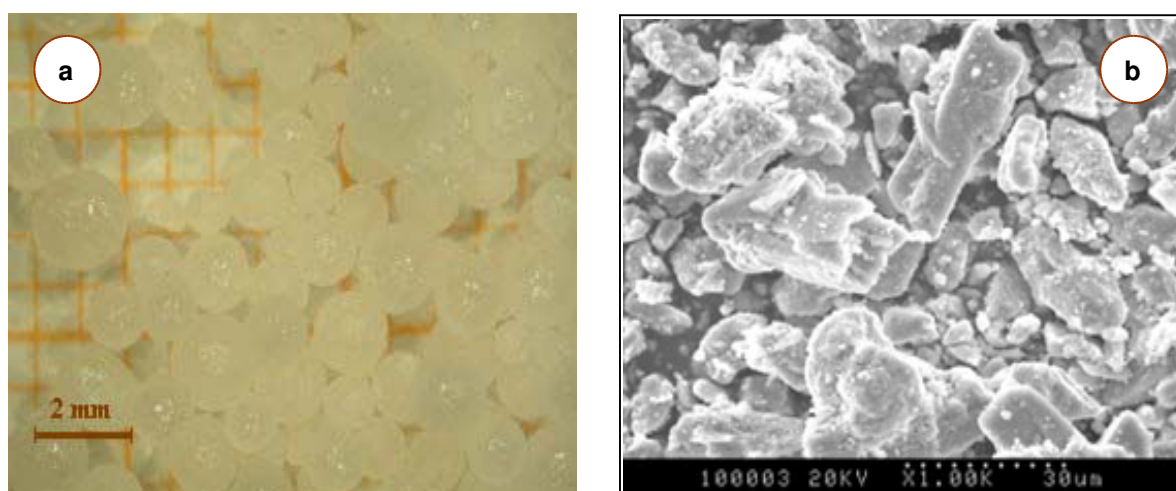


Photo VI. 1. Images de l'hydroxyde de sodium et du sulfate ferreux avant la réaction

- a*) image de l'hydroxyde de sodium par MO ($\Phi \leq 2$ mm),
- b*) image du sulfate ferreux monohydraté par MEB ($\Phi \leq 0,03$ mm).

On observe l'hydroxyde de sodium sous forme de grains sphériques de diamètre inférieur ou égal à 2 mm, tandis que le sulfate ferreux est composé de grains de formes différentes de diamètre inférieur à 0,03 mm. Les images en MO du mélange issu de la

réaction de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec NaOH , ainsi que les perles de NaOH à l'état initial figurent en photo VI. 2-*a, b*. Comme indiqué sur la photo VI. 2-*b*, les perles de NaOH restent sphériques mais subissent un « grossissement » suite à la réaction avec le sulfate ferreux.

Les résultats du MEB présentés en figure VI. 7 apportent d'autres informations sur la réaction de NaOH avec $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'image sur l'aspect morphologique accompagnée des spectres d'analyse quantitative des grains de NaOH après la réaction avec $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y sont regroupés. La partie extérieure des grains de NaOH (spectre *b*) est principalement composée de Na, O, S et Fe confirmant la réaction de NaOH avec $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les grains de NaOH deviennent poreux (photo de la figure VI. 7) ce qui pourrait faciliter la diffusion des gaz réactifs pendant la synthèse du ferrate de sodium. Le cœur des grains de NaOH est constitué de Na et O ; cette partie de NaOH n'a pas pu réagir avec le sulfate ferreux. On note que la quantité de NaOH en réaction est quatre fois plus élevée que la stœchiométrie de la réaction [éq. VI. 4].

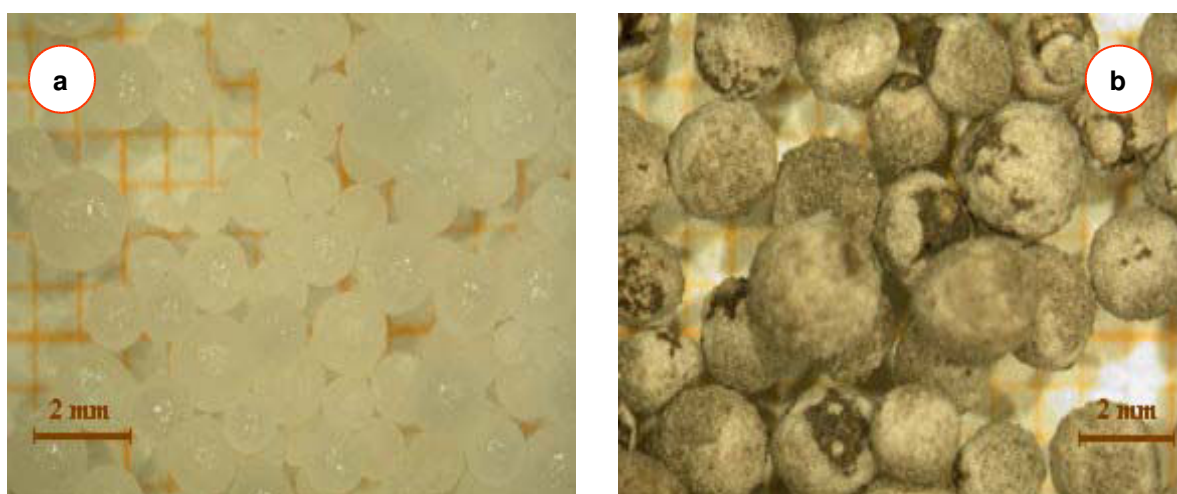
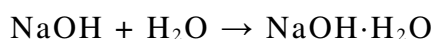


Photo VI. 2. Images de l'hydroxyde de sodium par microscopie optique

- a*) état initial,
- b*) après réaction avec le sulfate ferreux.

Par diffraction des rayons X, seules les phases cristallines de l'hydroxyde de sodium anhydre (NaOH) et hydraté ($\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) sont détectées [éq. VI. 6]. Le principal porteur de fer reste indéterminé (figure A. 4. 1). Le dosage chimique montre que les billes de mélange contiennent $93,2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ Fe et que 54 % du Fe est sous forme de Fe^{III} .



[VI. 6]

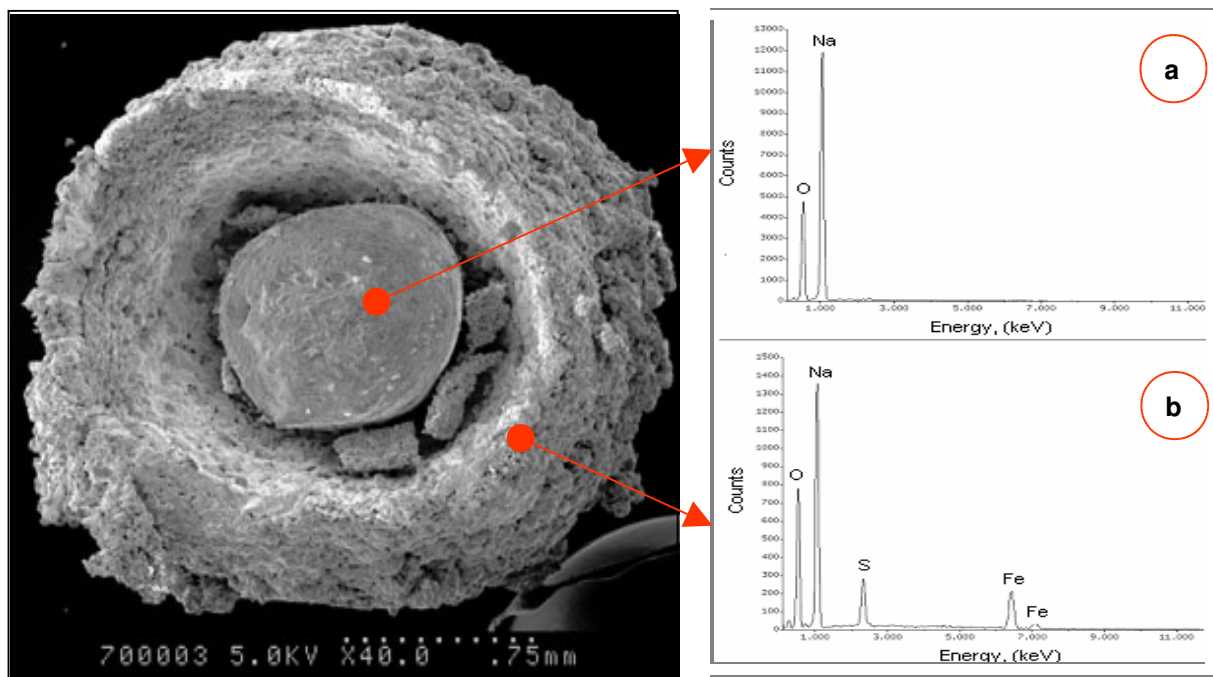


Figure VI. 7. Image MEB et spectres du NaOH après réaction avec $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

VI. 3. 4. Préparation du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + NaOH ($\Phi = 1$ mm))

VI. 3. 4. 1. Rôle d'un adjuvant sur la réactivité de perles de NaOH ($\Phi = 1$ mm)

L'expérimentation montre que l'hydroxyde de sodium en perles de diamètre 1 mm ne réagit pas avec le sulfate ferreux monohydraté. Il faut noter que l'hydroxyde de sodium de cette granularité est un produit chimique « frais » livré récemment du commerce, alors que celui de taille 2 mm est un produit ancien qui lors du stockage au laboratoire a pu s'hydrater, ce qui initie la réaction de mélange avec le sulfate de fer. C'est probablement pourquoi les résultats de mélanges utilisant le NaOH de $\Phi = 2$ mm ont été satisfaisants.

L'ajout du sulfate ferreux heptahydraté favorise l'enrobage de l'alcalin avec le sel de fer. Cet adjuvant peut initier la réaction de mélange entre l'hydroxyde de sodium de taille 1 mm et le sulfate ferreux monohydraté. Après ces observations, nous avons poursuivi nos essais par la préparation de mélanges (le sulfate ferreux monohydraté + le sulfate ferreux heptahydraté). Les grains de ce dernier sont de diamètre 0,7 mm. En effet, le sulfate ferreux obtenu $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est plus approprié à la préparation du mélange (sulfate ferreux + hydroxyde de sodium). Afin de pouvoir utiliser du sulfate ferreux avec un degré d'hydratation mieux adapté à la préparation du mélange préalable (sulfate ferreux + soude), nous avons effectué plusieurs tests en réacteur rotatif en mixant des quantités du sulfate ferreux monohydraté et héptahydraté correspondant aux différents rapports stoechiométriques. A l'issue de ces essais, nous avons obtenu du sulfate ferreux avec respectivement 2 ; 2,5 ; 3, 3,5 ; 4 et 4,5 molécules d'eau. Cependant, seuls les sulfates ferreux avec 3,5 et 4 molécules d'eau donnent des résultats satisfaisants (tableaux A. 4. 2 et A. 4. 3).

La figure VI. 8 montre les valeurs des températures atteintes au cours de tests de préparation des mélanges (sulfate ferreux + soude) dans le cas d'utilisation du sulfate ferreux avec 3,5 et 4 molécules d'eau. Le rapport molaire entre le sulfate ferreux et l'hydroxyde de sodium est de 8. On note que la quantité de solide mis en réaction n'est pas la même dans les deux séries de tests effectués. Comme il est montré en figure VI. 8, avec le passage de 4 à 3,5

moles H_2O la température augmente ce qui favorise la migration des ions dans la réaction du mélange.

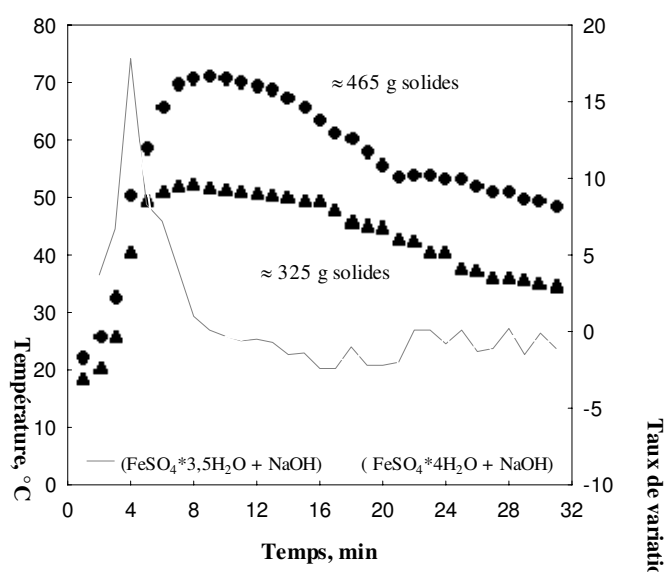
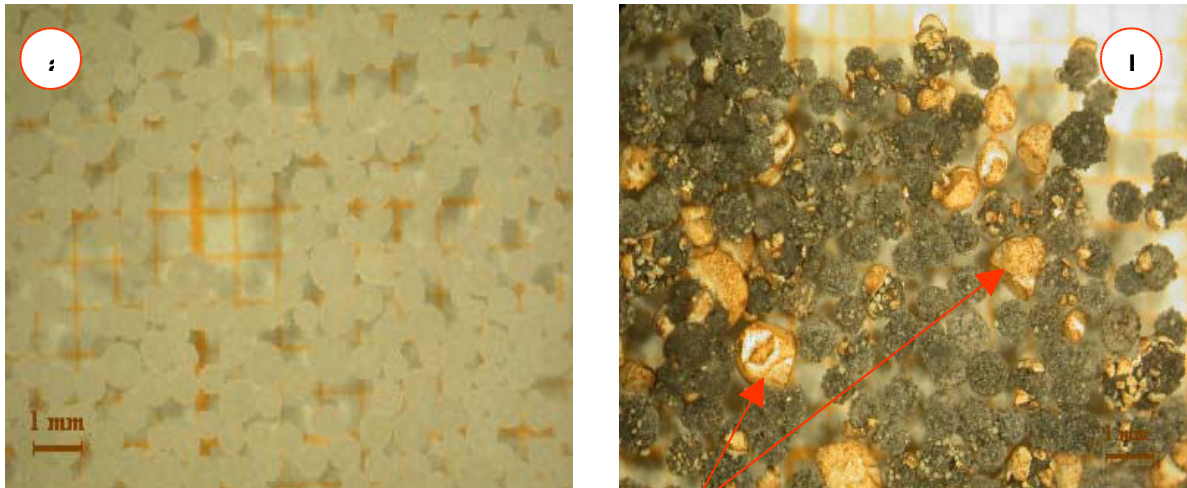


Figure VI. 8. Evolution de la température et de son taux de variation en fonction du temps au cours de la préparation du mélange de NaOH (1 mm) avec du sulfate ferreux contenant 3,5 et 4 moles H_2O .

VI. 3. 4. 2. Modification du protocole expérimental et caractérisation des matériaux initiaux et produits de mélange

Les images de microscopie visible (photo VI. 3-*a*, *b*) illustrent les perles d'hydroxyde de sodium dans leur état initial et après réaction avec le sulfate ferreux tétrahydraté. Il y est révélé que, dans certains grains du mélange de solides, le sulfate de fer n'a pas complètement réagi avec l'hydroxyde de sodium. Ainsi, la photo VI. 3-*b* indique qu'une grande part du sulfate de fer est oxydée, agglomérée et il est difficile de le séparer par tamisage.

Pour obtenir une répartition homogène des grains du mélange solide et éviter la ségrégation et/ou l'agglomération dans l'ensemble des grains, un broyage du sulfate ferreux heptahydraté en poudre est préconisé. Suite à l'application de cette modification du protocole expérimental, nous obtenons des échantillons améliorés du mélange (sulfate ferreux + soude). L'utilisation de 0,12 moles de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sous forme de poudre, 0,88 moles de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et 8 moles de NaOH donnent de meilleurs résultats de mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$). Le rapport molaire mentionné, entre le sulfate ferreux heptahydraté et le sulfate ferreux monohydraté, est nécessaire afin d'obtenir le sulfate ferreux avec 1,74 molécules d'eau. L'ensemble des résultats des tests effectués lors de l'utilisation du mélange ($\text{NaOH} + 1,74 \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) est illustré en figure VI. 9.



Sulfate de fer oxydé

Photo VI. 3. Images par microscopie optique de l'hydroxyde du sodium de diamètre 1 mm :
 a) à l'état initial,
 b) après réaction avec $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les évolutions de la température en fonction du temps pour les six tests présentés suivent la même allure. Dans tous les cas, l'augmentation de la température se fait dans le premier quart du temps de réaction. Les valeurs maximales de la température vont d'environ 78 °C jusqu'à 103 °C. Après avoir atteint son maximum, la température redescend aux valeurs de départ après 40 minutes de réaction. On note qu'en fin de préparation du mélange, nous obtenons des grains de granularité hétérodisperse et peu de sulfate n'ayant pas réagi. Pour obtenir une granularité monodisperse et par la suite une fluidisation de grains de taille homogène et pour séparer la poudre restante, les échantillons du mélange sont tamisés à 0,85 mm avant de les fluidiser avec le chlore.

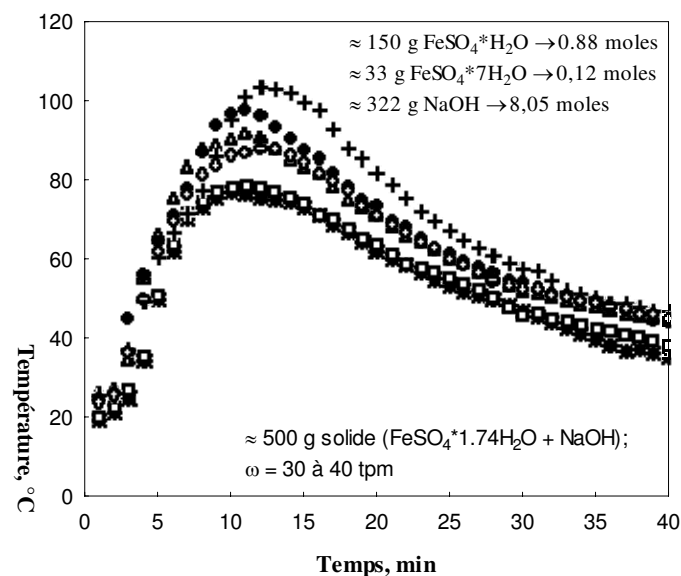


Figure VI. 9. Evolution de la température en fonction de temps pour les tests où le mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot 1,74\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) est utilisé.

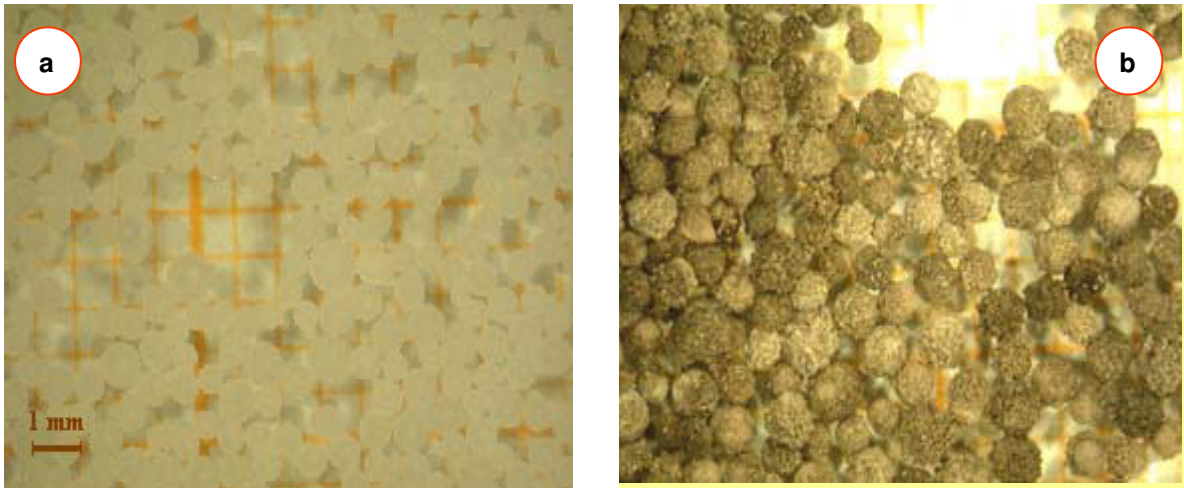


Photo VI. 4. Images par microscopie optique de NaOH :

- a) à son état initial ($\Phi \leq 1$ mm),
- b) après réaction avec $\text{FeSO}_4 \cdot 1,74 \text{ H}_2\text{O}$ en poudre.

On note qu'en fin de préparation du mélange, nous obtenons des grains de granularité hétérodisperse et peu de sulfate n'ayant pas réagi. Pour obtenir une granularité monodisperse et par la suite une fluidisation de grains de taille homogène et pour séparer la poudre restante, les échantillons du mélange sont tamisés à 0,85 mm avant de les fluidiser avec le chlore.

L'image de microscopie visible correspondant aux tests du mélange après le tamisage, présente une distribution homogène de perles de même morphologie et non agglomérées (photo 4-a, b). Comme dans le cas du mélange avec NaOH de diamètre 2 mm utilisé, deux phases cristallines (NaOH et $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) seulement sont observées par DRX (figure A. 4. 2).

VI. 4. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant le NaOH ($\Phi = 2$ mm)

VI. 4. 1. Mise au point du réacteur à lit fluidisé et protocole expérimental

La synthèse est réalisée dans le réacteur à lit fluidisé illustré schématiquement avec ses dimensions sur la figure VI. 10. Ce réacteur est composé d'un tube interne qui est contenu dans le tube cylindrique extérieur. A la tête de ce tube est placé un distributeur en plexiglas. Ses parois sont bien arrondies et sur un côté du tube se situent deux sorties où sont vissés les pipe-lines de l'eau qui servent à connecter le lit fluidisé avec le thermostat. Le diamètre du tube intérieur du lit fluidisé est d'environ 1,8 cm.

10 grammes du mélange de solide ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) préparé comme décrit dans le paragraphe précédent sont introduits dans le lit fluidisé à un niveau de 9 à 10 cm. Le débit total du gaz nécessaire pour la fluidisation est fixé à 1100 L.h^{-1} , le pourcentage de chlore dans les mélanges gazeux ($\text{air} + \text{Cl}_2$) et ($\text{N}_2 + \text{Cl}_2$) est fixé à 5 % et le temps de synthèse à 15 minutes. La température de l'eau thermostatée (ou de régulation) varie de 25 à 55 °C.

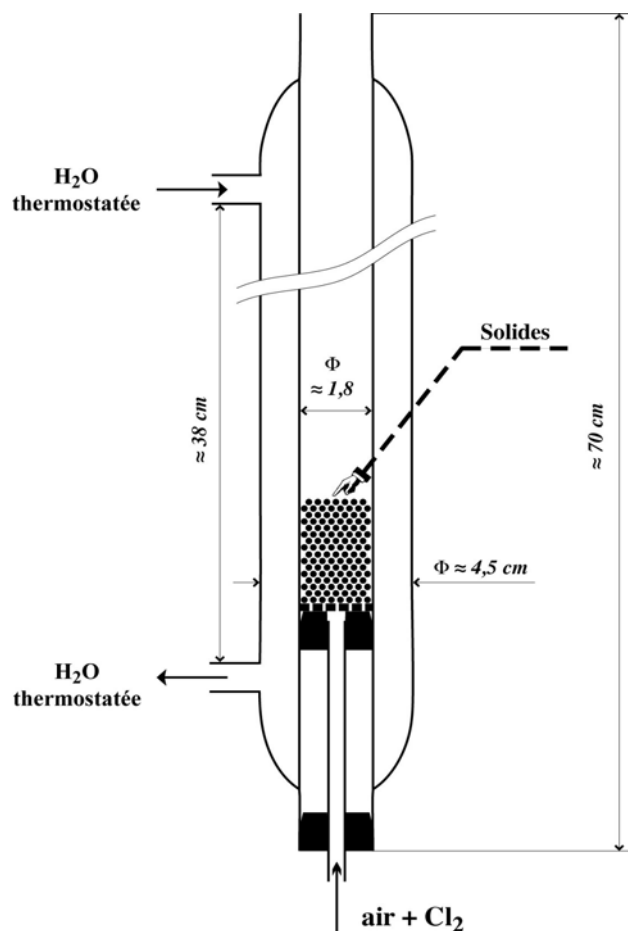


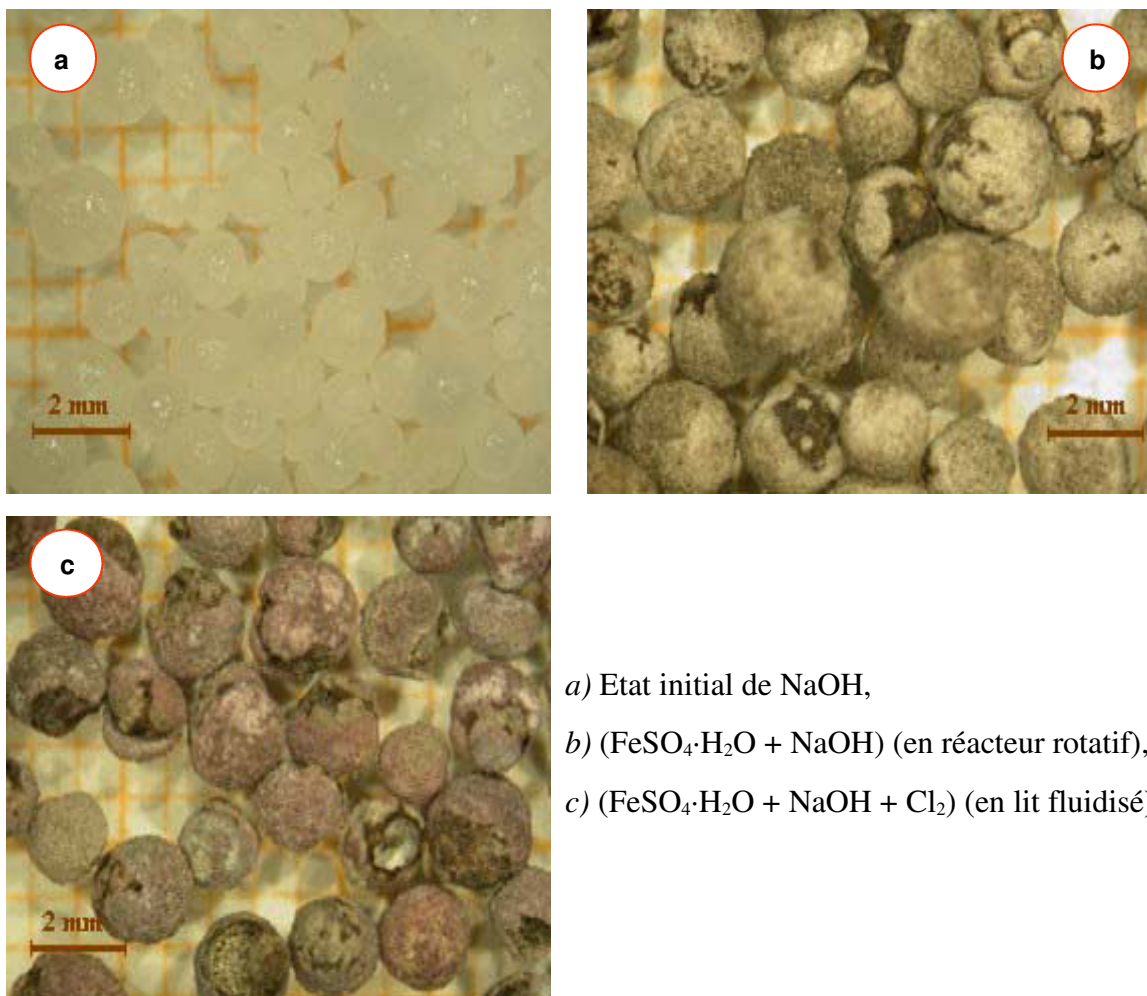
Figure VI. 10. Schéma du lit fluidisé utilisé pour la synthèse du ferrate de sodium.

VI. 4. 2. Résultats de la synthèse

La fluidisation s'est bien déroulée : pas d'agglomération et peu de poussière sont observées. Cela renforce l'idée que le sulfate ferreux durcit pendant la préparation du mélange solide ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) dans le réacteur rotatif. Le produit de fluidisation est examiné par microscopie optique. La photo VI. 5-c, réalisée par microscopie optique montre des grains obtenus par fluidisation du mélange de solides avec le chlore ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{Cl}_2$). Cette image est comparée à celle de grains de NaOH (photo VI. 5-a) et du mélange de solides ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) (photo VI. 5-b). Les grains du mélange des solides gardent leur forme initiale même après avoir réagi avec le chlore (photo VI. 5-c).

La couleur violette observée en surface suggère la formation de ferrate de sodium. De plus, le test de dissolution dans l'eau du produit de fluidisation s'avère positif et prouve aussi la présence de fer hexavalent.

Les conditions expérimentales et les résultats de l'analyse chimique sont regroupés dans le tableau VI. 2. Le dosage du fer indique un pourcentage plus élevé en Fe^{VI} dans le cas où la température est régulée à 55 °C et où on emploie le mélange gazeux ($\text{N}_2 + \text{Cl}_2$). Ces premiers tests montrent la possibilité de synthétiser le ferrate de sodium en lit fluidisé en utilisant le mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) comme matière première.



a) Etat initial de NaOH,
b) ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) (en réacteur rotatif),
c) ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{Cl}_2$) (en lit fluidisé).

Photo VI. 5. Images par microscopie optique des perles de NaOH à différents stades du protocole expérimental.

Tableau VI. 2. Conditions expérimentales et rendement en Fe^{VI} pour la synthèse du ferrate de sodium lorsque les perles de 2 mm sont utilisés.

Air + Cl_2 (L/h)	Cl_2 (%)	T (°C)	t (min)	Fe_{total} (g/kg)	Fe^{VI} (g/kg)	Fe^{VI} (%)
1100	≈ 5,5	25	15	73,5	14,8	20,1
1100	≈ 5,5	35	15	74,5	15,8	21,2
$\text{N}_2 + \text{Cl}_2$ (L/h)	Cl_2 (%)	T (°C)	t (min)	Fe_{total} (g/kg)	Fe^{VI} (g/kg)	Fe^{VI} (%)
1100	≈ 5,5	25	15	76,9	9,8	12,7
1100	≈ 5,5	35	15	81,6	14,4	17,6
1100	≈ 5,5	45	15	80,6	18,4	22,8
1100	≈ 5,5	55	15	73,2	21,1	28,8

VI. 4. 3. Bilan de masse

Les tests effectués ont montré que la synthèse du ferrate de sodium, où la soude de diamètre 2 mm est utilisée, conduit à une prise de masse de l'échantillon final.

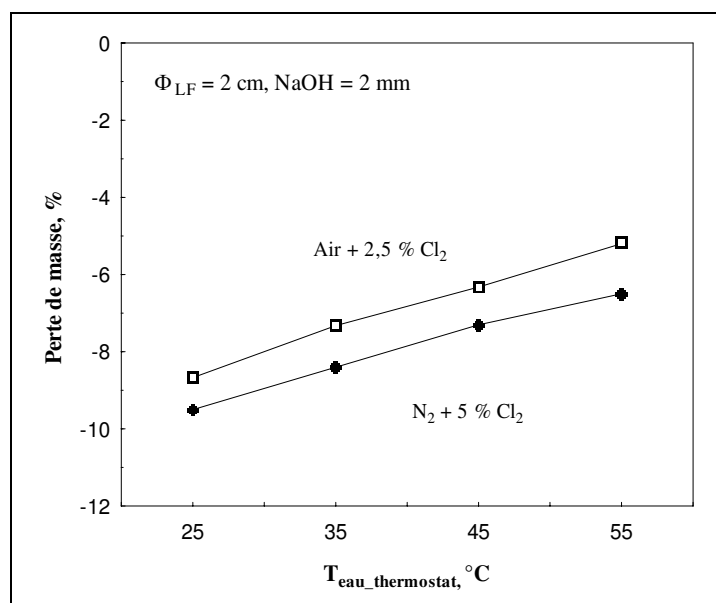


Figure VI. 11. Perte de masse en fonction de la température de régulation lors des synthèses en lit fluidisé utilisant NaOH ($\Phi = 2$ mm).

En se basant sur les indices de masse initiale et finale de l'échantillon solide mis en réaction, on peut calculer la perte de masse à la fin du processus qui est donnée par :

$$w(\%) = \frac{(m_i - m_f) \times 100}{m_i}$$

$w(\%)$ → pourcentage de perte de masse,

m_i (g) → masse d'échantillon initial,

m_f (g) → masse d'échantillon final.

La prise de masse augmente avec la température de régulation ; ceci est encore plus remarquable dans le cas où le mélange gazeux (air + 2,5 % Cl₂) est utilisé (figure VI. 11).

VI. 5. Synthèse du ferrate de sodium en lits fluidisés de diverses tailles en utilisant le NaOH ($\Phi = 1$ mm)

VI. 5. 1. Introduction

D'après le classement des systèmes particuliers (figure VI. 2), les perles de NaOH de diamètre 1 mm se situent dans la catégorie (B) des poudres sableuses. Celles-ci s'écoulent très facilement et ne posent aucun problème de mottage. En revanche, chaque particule de telles poudres a une forte mobilité individuelle (Demeyre, 2004). Ces caractéristiques rendent le NaOH de diamètre 1 mm plus apte à la fluidisation que le NaOH de diamètre 2 mm, ce qui sera pris en compte pour les synthèses suivantes.

VI. 5. 2. Transfert de chaleur de l'eau du thermostat en lit fluidisé

Avant d'effectuer la synthèse en lit fluidisé, il est important de mesurer la différence entre la température de l'eau thermostatée et celle du lit fluidisé afin de déterminer le flux de chaleur transmis de l'une vers l'autre. Les mesures de température sont réalisées en l'absence de gaz oxydant et de réactants solides. La chaleur de l'eau thermostatée est transférée par conduction à l'intérieur du lit fluidisé. Ce transfert a lieu grâce à des tuyaux connectant le thermostat et les parois du lit fluidisé (photo II. 2).

A partir des évaluations de température réalisées dans l'eau thermostatée et à l'intérieur du lit fluidisé, on constate que la différence de température (delta T) entre les deux milieux est plus marquée en passant du lit fluidisé de diamètre 2 à celui de diamètre 3 cm (figure VI. 12).

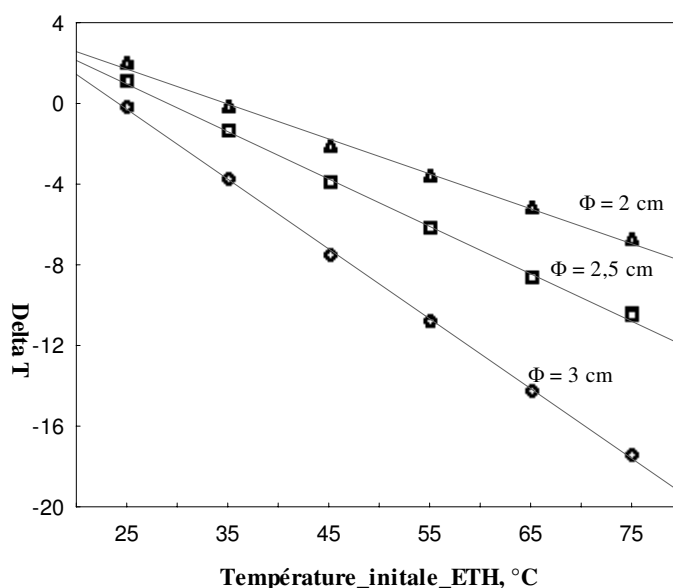


Figure VI. 12. Différence entre la température de l'eau thermostatée et celle du lit fluidisé (Delta T) en fonction de la température initiale de l'eau thermostatée pour les lits fluidisés de diamètre de 2 ; 2,5 et de 3 cm.

Les diagrammes de température du lit fluidisé et de l'eau thermostatée en fonction de la température initiale de l'eau thermostatée ainsi que les tracés de leur différence pour chaque lit fluidisé sont regroupées dans la figure A. 4. 3.

VI. 5. 3. Tests expérimentaux pour un lit fluidisé de diamètre 3 cm

Le lit fluidisé de section $7,07 \text{ cm}^2$ ($\Phi = 3 \text{ cm}$) est testé pour synthétiser le ferrate de sodium. Le réactant solide est fait de grains du mélange d'hydroxyde du sodium de diamètre 1 mm avec le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 1,74 \text{ H}_2\text{O}$ précédemment préparés.

Plusieurs tests sont effectués pour étudier l'évolution de la température en fonction du temps à l'intérieur du lit fluidisé de diamètre 3 cm. Ceci est réalisé en plaçant un thermocouple à l'intérieur du lit de façon à enregistrer la température. La masse du réactant solide est de 10 g et le débit de gaz est de 1800 L.h^{-1} correspondant à la vitesse linéaire de gaz supérieure à la vitesse de fluidisation de solide calculée pour le lit fluidisé de diamètre 3 cm. La température de l'eau thermostatée varie de 20 à 65 °C.

L'évolution de la température dans le lit fluidisé en fonction de temps, pour les températures du thermostat de 35, 55 et 65 °C lorsque (air + Cl₂) et (N₂ + Cl₂) sont utilisés, est représentée par les courbes de la figure VI. 13-*a*, *b*. La teneur en chlore est fixée à 0,6 %. Tandis que la figure VI. 14-*a*, *b* sous les mêmes conditions montre l'évolution de température lors de l'usage de chlore à 2,2 %. On observe que la température à l'intérieur du lit fluidisé croît brusquement pendant la première minute de synthèse. Une teneur en chlore de 2,2 % dans les deux mélanges gazeux (N₂ + Cl₂) et (air + Cl₂) engendre un échauffement. En comparant les tracés de figure VI. 13-*a*, 14-*a* avec ceux des figures VI. 13-*b*, 14-*b*, on observe une légère baisse de la température maximale lorsque l'air est remplacé par de l'azote.

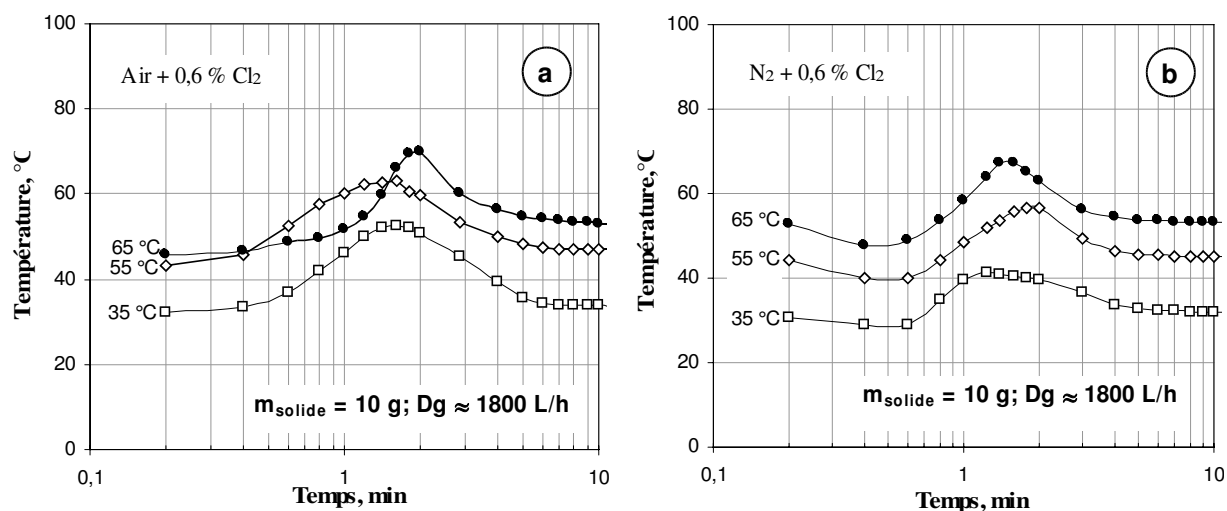


Figure VI. 13. Résultats tracés en échelle semi-logarithmique de la température en fonction du temps lorsque la teneur en chlore dans les mélanges gazeux utilisés (air + Cl₂), (N₂ + Cl₂) est de 0,6 %.

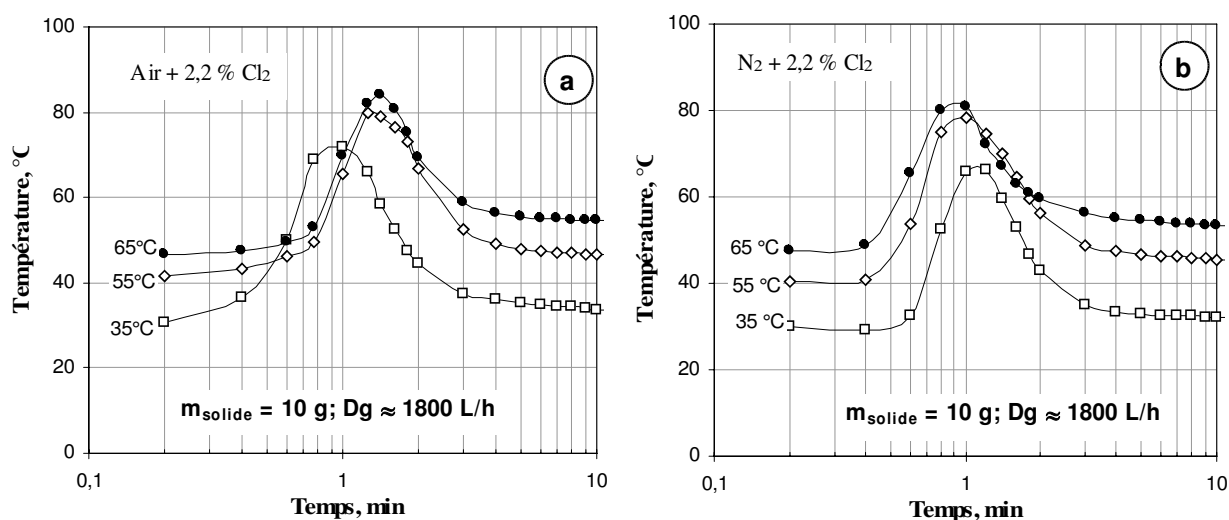


Figure VI. 14. Tracés en échelle semi-logarithmique de la température en fonction du temps lorsque la teneur en chlore dans les mélanges gazeux (air + Cl₂), (N₂ + Cl₂) est de 2,2 %.

Le produit issu de ces essais est examiné en le dissolvant dans l'eau, on observe que la plupart des produits de synthèse ne contiennent pas de Fe^{VI} .

VI. 5. 4. Tests expérimentaux pour un lit fluidisé de diamètre 2 cm

Les tests en lit fluidisé de diamètre 2 cm sont effectués selon le même protocole expérimental que ceux où le lit fluidisé est de diamètre 3 cm. Le débit de gaz est fixé à 800 L.h^{-1} correspondant à une vitesse linéaire de gaz supérieure à celle de fluidisation. La température de régulation varie de 18 à 55 °C et la teneur du chlore dans le mélange gazeux est fixée à 2,5 et 5 %. L'évolution de la température en fonction du temps de réaction est identique à celle observée lors de l'usage du lit de diamètre 3 cm.

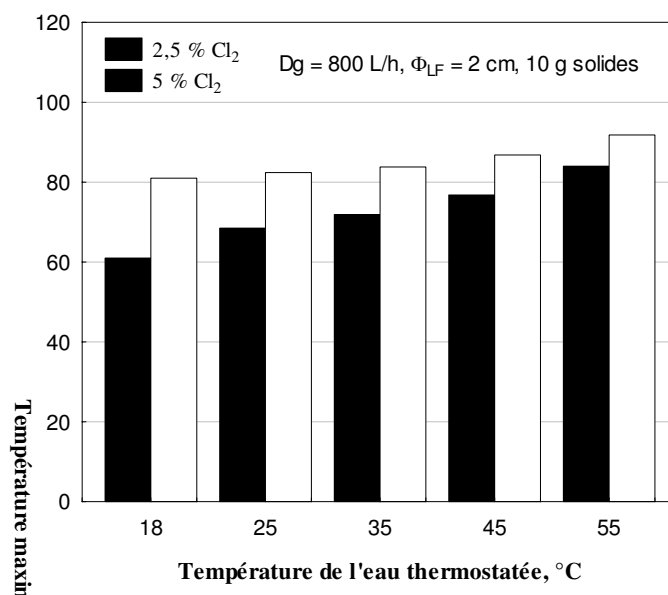


Figure VI. 15. Température maximale observée pendant la synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé de diamètre 2 cm lors de l'utilisation de 2,5 et 5 % Cl_2 dans le mélange gazeux ($\text{N}_2 + \text{Cl}_2$).

La figure VI. 15 montre l'évolution de la température maximale du lit fluidisé en fonction de la température de régulation. En même temps que la température de régulation croît, la température maximale augmente, pour atteindre 81 à 92 °C dans le cas où le mélange gazeux est à 5 % de chlore, et 61 à 84 °C lorsqu'il est à 2,5 %. La température du lit fluidisé augmente donc lorsque la température de régulation et la teneur en chlore augmentent.

Selon l'observation visuelle de la dissolution dans l'eau du produit obtenu, la mise en œuvre du chlore à 2,5 % ne produit pas de ferrate de sodium, contrairement à sa mise en œuvre à 5 %, au dessus de 18 °C. Ces résultats confirment que la synthèse du ferrate de sodium est affectée par la pression partielle en chlore.

Le dosage du fer révèle un meilleur pourcentage en Fe^{VI} lorsque 5 % de chlore est utilisé. La substitution de l'air par de l'azote accroît le pourcentage en Fe^{VI} jusqu'à environ 56 % (tableau VI. 3).

Tableau VI. 3. Conditions expérimentales et rendement de Fe^{VI} pour la synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé de diamètre 2 cm.

Air + Cl_2 (L/h)	Cl_2 (%)	T^* (°C)	t (min)	Fe_{total} (g/kg)	Fe^{VI} (g/kg)	Fe^{VI} (%)
800	$\approx 5,0$	40	15	73,5	36,2	49,3
800	$\approx 5,0$	50	15	74,2	36,8	50,3
$\text{N}_2 + \text{Cl}_2$ (L/h)	Cl_2 (%)	T (°C)	t (min)	Fe_{total} (g/kg)	Fe^{VI} (g/kg)	Fe^{VI} (%)
800	$\approx 5,0$	40	15	71,5	39,7	55,5
800	$\approx 5,0$	50	15	73,6	37,5	51,0

VI. 5. 5. Tests expérimentaux pour un lit fluidisé de diamètre 2,5 cm

VI. 5. 5. 1. Evolution de la température dans le lit fluidisé

Malgré les bons résultats obtenus pour la synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé de 2 cm de diamètre, des tests de synthèse en lit fluidisé de diamètre 2,5 cm sont réalisés. Ceux-ci sont effectués en tenant compte du fait que le régime de fluidisation est meilleur dans le cas de l'utilisation du lit fluidisé de diamètre 3 cm. Pour cette raison la synthèse en lit fluidisé d'un diamètre intermédiaire ($\Phi = 2,5$ cm) a été envisagée.

La synthèse du ferrate de sodium est réalisée en fixant le taux de chlore à 2,5 et 5 % du mélange gazeux (air + Cl_2) de débit de 1200 L.h^{-1} . Comme dans les essais précédents, 10 g de solide sont utilisés. Les figures VI. 16, 17 montrent l'évolution de température du lit fluidisé selon le temps, lorsque la température est respectivement réglée à 25, 35, 45 et de 55 °C.

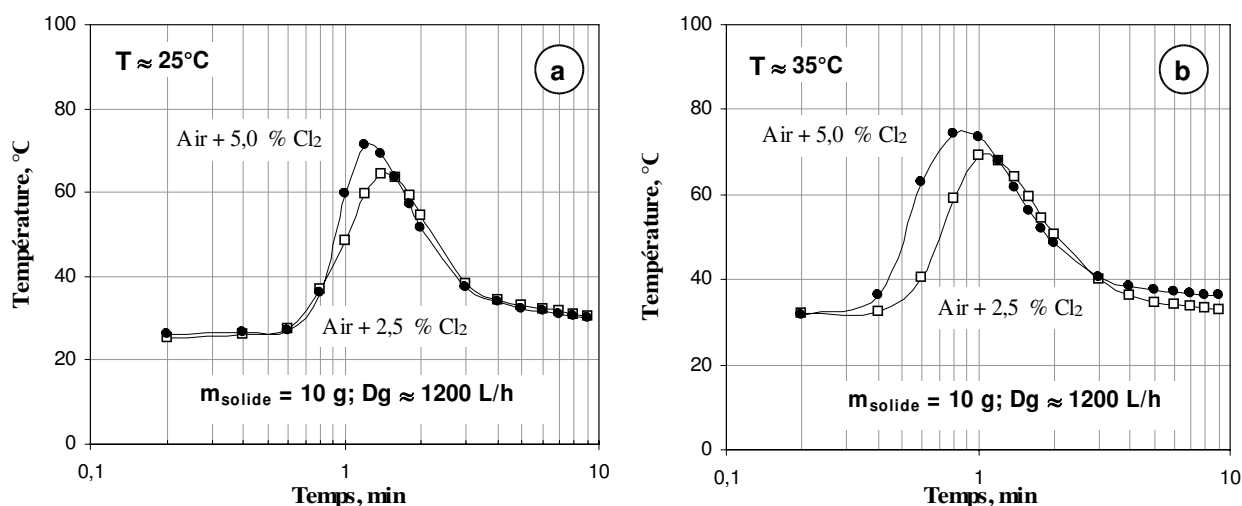


Figure VI. 16. Evolution de la température selon le temps lors de la synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé de diamètre 2,5 cm en utilisant le mélange gazeux (air + Cl_2) et en réglant les températures à : a) 25 °C et b) 35 °C.

Comme on le montre plus haut, pour une teneur en chlore de 5 %, les températures maximales mesurées dans le lit fluidisé sont d'environ 72 et 75 °C aux températures de

* Température de l'eau thermostatée

régulation respectives de 25 et 35 °C. Alors que pour les tests où la température de régulation est de 45 °C, la température maximale dans le lit fluidisé atteint 80 °C et pour les autres tests où la température du thermostat est de 55 °C, elle ne dépasse pas 85 °C.

Les graphiques indiquent que la réaction se déroule en 10 minutes et les températures maximales sont atteintes dès la première minute de synthèse.

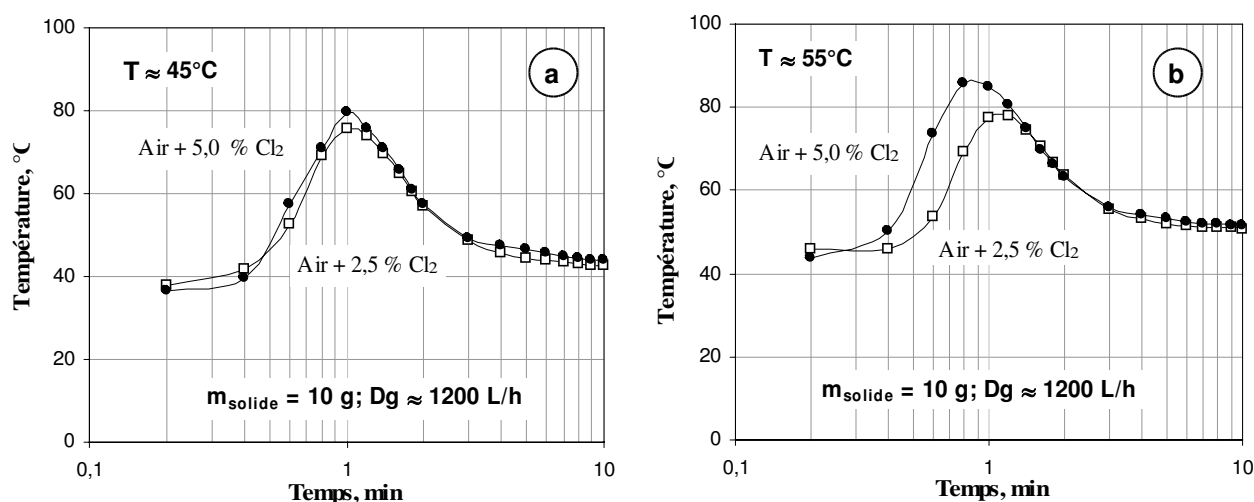


Figure VI. 17. Evolution de la température selon le temps lors de la synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé de diamètre 2,5 cm en utilisant le mélange gazeux (air + Cl₂) et en régulant les températures à : a) 45 °C et b) 55 °C.

La diminution du débit en chlore de 5 à 2,5 % est suivie par une baisse de quelques degrés de la température maximale. Cette baisse est moindre dans les essais où le thermostat est régulé à 45 °C. Les résultats de ces essais concordent entre eux avec une légère différence dans certains points des courbes. Le tableau VI. 4 rassemble les résultats d'analyses chimiques effectuées 30 minutes après avoir obtenu le produit issu de 5 minutes de synthèse.

Tableau VI. 4. Conditions expérimentales et rendement en Fe^{VI} pendant la synthèse pour un lit fluidisé de diamètre 2,5 cm.

N ₂ + Cl ₂ (L/h)	Cl ₂ (%)	T (°C)	t (min)	Fe _{total} (g/kg)	Fe ^{VI} (g/kg)	Fe ^{VI} (%)
1200	≈ 5,0	30	5	74,6	40,1	53,8
1200	≈ 5,0	40	5	74,7	39,6	53,0
1200	≈ 5,0	50	5	74,4	31,9	42,9

VI. 6. Synthèse du ferrate de sodium en utilisant des mélanges (FeSO₄·H₂O + NaOH) de différentes tranches granulaires

Environ 500 g de solide avec un de rapport molaire Na/Fe = 8 sont mélangés dans le réacteur rotatif pendant 35 minutes. Le produit de ce mélange est tamisé à l'aide d'un tamis à 0,5 mm. Les grains obtenus de taille >0,5 mm sont ensuite passés à un tamis à 1 mm. Cette fois nous avons obtenu des grains >0,5 ; >1 et <1 mm. Ces fractions, comme celles de taille

> 0,5 mm sont gardées pour la synthèse. Ainsi, comme résultat des deux tamisages, trois fractions sont obtenues : celles de <0,5 ; 0,5-1 et >1 mm. On note que les échantillons absorbent de l'humidité pendant le tamisage, ce qui a pu influencer le dosage du fer.

Le tableau VI. 5 montre les dosages chimiques du sodium, du fer et du soufre dans les mélanges ; le tableau VI. 6 montre la composition molaire des éléments mentionnés dans les échantillons de <0,5 ; 0,5-1 et >1 mm. La fraction 0,5-1 mm contient plus de fer que les autres. Pour l'ensemble des fractions, le rapport Na/Fe dépasse 10. On rappelle que le rapport initial est d'environ 8. Cela peut être expliqué par le fait que la plus grande part du sulfate est contenue dans des particules plus fines que 0,5 mm. Cependant, un rapport Na/Fe > 10 suscite réflexion s'il pouvait correspondre à un ferrate de sodium d'une formule inconnue. Enfin, le rapport Fe/S < 1 suggère qu'une part du fer est probablement perdue dans les particules fines sous forme de Fe(OH)₂ d'après la réaction [éq. VI. 4]. Les résultats de l'analyse chimique (tableau VI. 7) montrent un pourcentage plus élevé en Fe^{VI} dans le produit de synthèse où le solide de fraction des grains > 1 mm est utilisé.

Tableau VI. 5. Dosage chimique pour le sodium, le fer et le soufre.

Echantillon (mm)	Na (%)	Fe (%)	S (%)
<5	39,04	8,99	5,73
>1	38,61	8,95	5,66
0,5-1	38,67	9,27	6,02

Tableau VI. 6. Composition molaire de fractions <0,5 ; 0,5-1 et > 1 mm.

Echantillon (mm)	Na	Fe	S	Na/Fe	Fe/S
<5	1,698	0,161	0,179	10,55	0,90
>1	1,679	0,160	0,177	10,48	0,91
0,5-1	1,682	0,166	0,188	10,13	0,88

Tableau VI. 7. Résultats du dosage chimique pour les fractions des grains du mélange (FeSO₄·H₂O + NaOH) de <0,5 ; 0,5-1 et > 1 mm.

Echantillon (mm)	N ₂ + Cl ₂ (L/h)	Cl ₂ (%)	T (°C)	t (min)	Fe _{total} (g/kg)	Fe ^{VI} (g/kg)	Fe ^{VI} (%)
<5	1200	≈ 5,0	30	5	83,9	24,4	29,1
>1	1200	≈ 5,0	30	5	81,1	24,7	30,5
0,5-1	1200	≈ 5,0	30	5	87,9	20,2	23,0

VI. 7. Recyclage du chlore

Dans les conditions optimales des tests de synthèse réalisés en lit fluidisé, la teneur en chlore dans le mélange gazeux (air + Cl₂) et/ou (N₂ + Cl₂) est fixée à 5 %. Seule une certaine fraction du chlore sert à la synthèse du ferrate. Une part du chlore s'échappe des canalisations.

On a cherché à recycler le chlore qui n'a pas réagi en connectant en série deux lits fluidisés. Les conduites du premier lit servent à alimenter le second. La photo VI. 6 montre les deux lits fluidisés. Environ 10 grammes de mélange solide sont introduits dans chaque lit fluidisé ; le mélange gazeux ($N_2 + 5 \% Cl_2$), introduit dans le premier est aussi véhiculé dans le second. On observe une bonne fluidisation dans le premier lit fluidisé, mais dans le second la fluidisation est plus difficile et le matériel tend à s'agglomérer. Cela vient de ce que l'eau libérée lors de la synthèse de ferrates dans le premier lit provoque l'agglomération dans le second. Néanmoins, il est suggéré que le chlore qui n'a pas réagi peut être recyclé après le séchage, et qu'on peut éliminer des traces éventuelles d'humidité. Ceci est facile à réaliser, même à l'échelle industrielle.

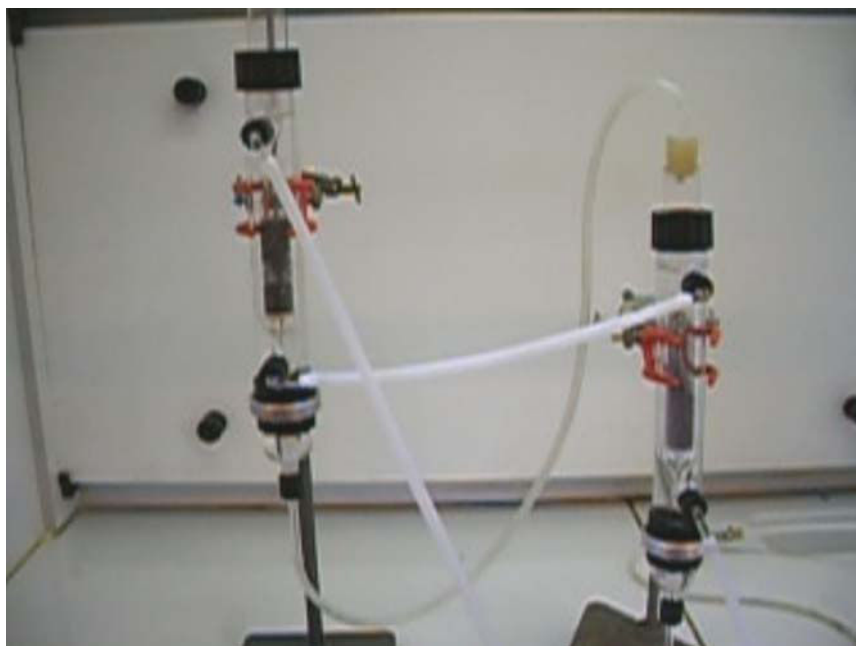


Photo VI. 6. Connexion des deux lits fluidisés pour le recyclage du chlore.

VI. 8. Etude statistique et optimisation

A l'aide de cette étude, comme montré dans le chapitre IV, il est possible d'analyser statistiquement l'effet de facteurs influençant le processus de synthèse des ferrates. La méthode de *Modèles Généraux de Régression (MGR)* est appliquée pour estimer les effets et pour évaluer statistiquement l'incidence des paramètres. Ces dernières sont illustrées graphiquement par le diagramme de Pareto. Un modèle de réponses prévues et de désirabilité est aussi construit.

VI. 8. 1. Evaluation statistique par le diagramme de Pareto

Les valeurs des variables utilisées pour l'analyse statistique et qui représentent les paramètres de synthèse pour l'ensemble de séries d'expériences effectuées, sont rassemblées dans le tableau A. 4. 4.

Les effets de prédicteurs catégoriels (le type de diluant utilisé) et continus (la teneur en chlore, la température de l'eau thermostatée dite de régulation, le diamètre du lit fluidisé et le débit de gaz) sur la variable dépendante (la température maximale du lit fluidisé) sont montrés dans la figure IV. 18. Il s'avère que les valeurs absolues de t sont supérieures à

celles correspondant au niveau $p = 0,05$. La teneur en chlore, la température de régulation, le diamètre du lit fluidisé, le débit de gaz ainsi que le type de diluant utilisé, ayant une valeur absolue de t respectivement de 9,2 ; 8,8 ; 4,2 ; 3,6 et 2,3 influencent la température maximale atteinte dans le lit fluidisé pendant la réaction de synthèse (figure VI. 18-a). On constate que la teneur en chlore et la température de régulation sont très significatives (tableaux A. 4. 5, A. 4. 6 et A. 4. 7).

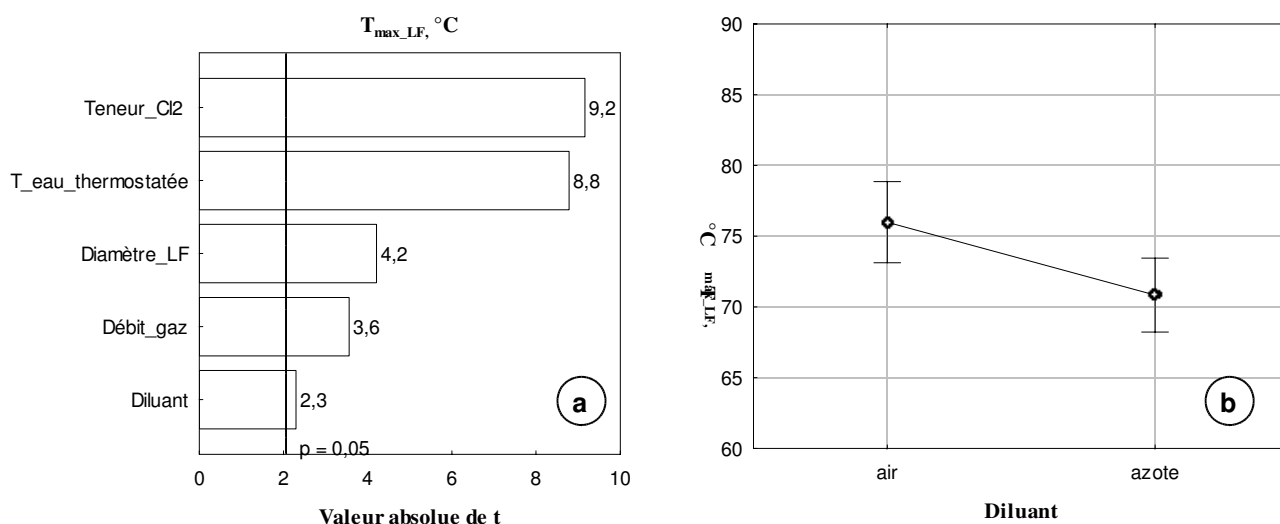


Figure VI. 18. Effet des facteurs (a) prédictors catégoriels et (b) prédictors continus) influençant la température maximale atteinte du lit fluidisé.

Selon le diagramme *b* de figure IV. 18, le prédictor catégoriel « le type de diluant » influence le maximum de température atteinte pendant la synthèse. La moyenne obtenue par régression, comme dans l'étude statistique réalisée sur les synthèses du ferrate de potassium, est plus élevée lors de l'utilisation de l'air comme diluant.

VI. 8. 2. Profil de réponse et désirabilité

La construction d'un modèle de réponses prévues et de désirabilité inclut deux étapes : (1) prévoir des réponses sur les variables Y (dépendantes) par regroupement de caractères du produit de synthèse ; ce qu'on réalise en utilisant une équation fondée sur les valeurs de variables X (indépendantes) produisant simultanément les meilleures réponses souhaitées sur les variables Y ; et (2) trouver des valeurs de variables X qui produisent simultanément les réponses les plus désirables sur les variables Y (Derringer et Suich, 1980).

Ici, un modèle de réponses et de désirabilité est construit en prenant comme seule variable Y la température maximale atteinte. Les caractéristiques du produit de synthèse dépendent de la teneur en chlore, de la température de régulation, du diamètre du lit fluidisé, du débit de gaz et du type de diluant. Le problème est de trouver les meilleurs niveaux des paramètres de synthèse en s'appuyant sur les températures maximales mesurées pour chaque série de tests et sur les analyses et tests visuels relatifs aux produit issu de ces essais.

En analogie avec ce que nous voudrions construire comme modèle, nous devons définir les réponses prévues sur les variables dépendantes et la désirabilité de réponse. Elles doivent être spécifiées en fonction de variables dépendantes. Ainsi, nous spécifions en fonction des

valeurs maximales atteintes de la température pendant les tests effectués de synthèse les valeurs de désirabilité de 0,0 (pour non désirable) pour prédire la valeur de $T_{\max_LF}$ de 25 °C, les valeurs de désirabilité de 0,5 (pour les valeurs moyennement désirables) pour prédire la valeur de $T_{\max_LF}$ de 55 °C et 1,0 (pour les valeurs très désirables) pour prédire la valeur de température de 85 °C (Tableau VI. 8).

Tableau VI. 8. Réponses prévues sur les variables dépendantes et la désirabilité de réponse

Valeur prévue	inférieure	moyenne	supérieure
$T_{\max_LF}$ (°C)	25	55	85
Désirabilité	0,0	0,5	1,0

VI. 8. 3. Profil de réponses prévues et de désirabilité de réponse

MGR, permet de construire un modèle du profil de réponse en utilisant les moyennes de facteurs comme valeurs de chaque prédicteur (la teneur en chlore, le débit de gaz, la température de régulation, le diamètre du lit fluidisé et le type de diluant). Cinq points sont définis en passant par quatre étapes à partir du minimum au maximum observés de chaque facteur. Un profil de prévision pour la variable dépendante (la température maximale du lit fluidisé) est déterminé pour chaque variable indépendante (Cl_2 , Dg , T_{ETH} , diamètre_{LF} et type de diluant). Chacun des graphes correspondants (figure VI. 19-*a, b, c, d, e*) est représenté par des valeurs prévues de la variable dépendante en chaque point du tracé de la variable indépendante en maintenant les niveaux des autres variables indépendantes constants. Par défaut, on propose des intervalles de confiance pour les valeurs prévues. Un graphique de fonction de désirabilité pour la $T_{\max_LF}$ est montré (figure VI. 19-*f*), et l'ensemble des graphiques (figure VI. 19-*g, i, j, k et l*) un pour chaque variable indépendante, montre le profil des désirabilités de réponse à chaque point de tracé de Cl_2 , Dg , T_{ETH} , diamètre_{LF} et diluant, en tenant les niveaux des autres variables indépendantes constants.

Les graphiques *g, i, j, k et l* indiquent une désirabilité globale d'environ 0,8 (ligne horizontale en tirets), supérieure à la moyenne correspondant aux réponses (lignes verticales) de 32 L.h⁻¹ pour la teneur en chlore, 1 306,7 L.h⁻¹ pour le débit de gaz, 43,2 °C pour la température de régulation, 2,5 cm pour le diamètre du LF, et pour l'utilisation de l'azote comme diluant. En se référant au graphique *f* de la figure VI. 19, on peut définir les meilleures valeurs de paramètres de synthèse pour de futurs essais. Ainsi, lorsque la teneur en chlore augmente, la désirabilité augmente aussi. Pour les valeurs moyennes définies de valeurs prévues représentant le tracé *a*, une désirabilité supérieure est observée lorsque les teneurs en chlore sont de 63 et 80 L.h⁻¹. Avec l'augmentation du débit en gaz (figure VI. 19-*b*), on note aussi une hausse de désirabilité. Ainsi, pour les débits supérieurs à 1 700 L.h⁻¹ la désirabilité s'avère supérieure (figure VI. 19-*i*). Il en va de même pour la température de régulation. La désirabilité est supérieure lorsque les températures de régulation sont élevées (graphique *c*). Pour des valeurs de T_{ETH} de 74 et 95 °C, une désirabilité supérieure est avérée.

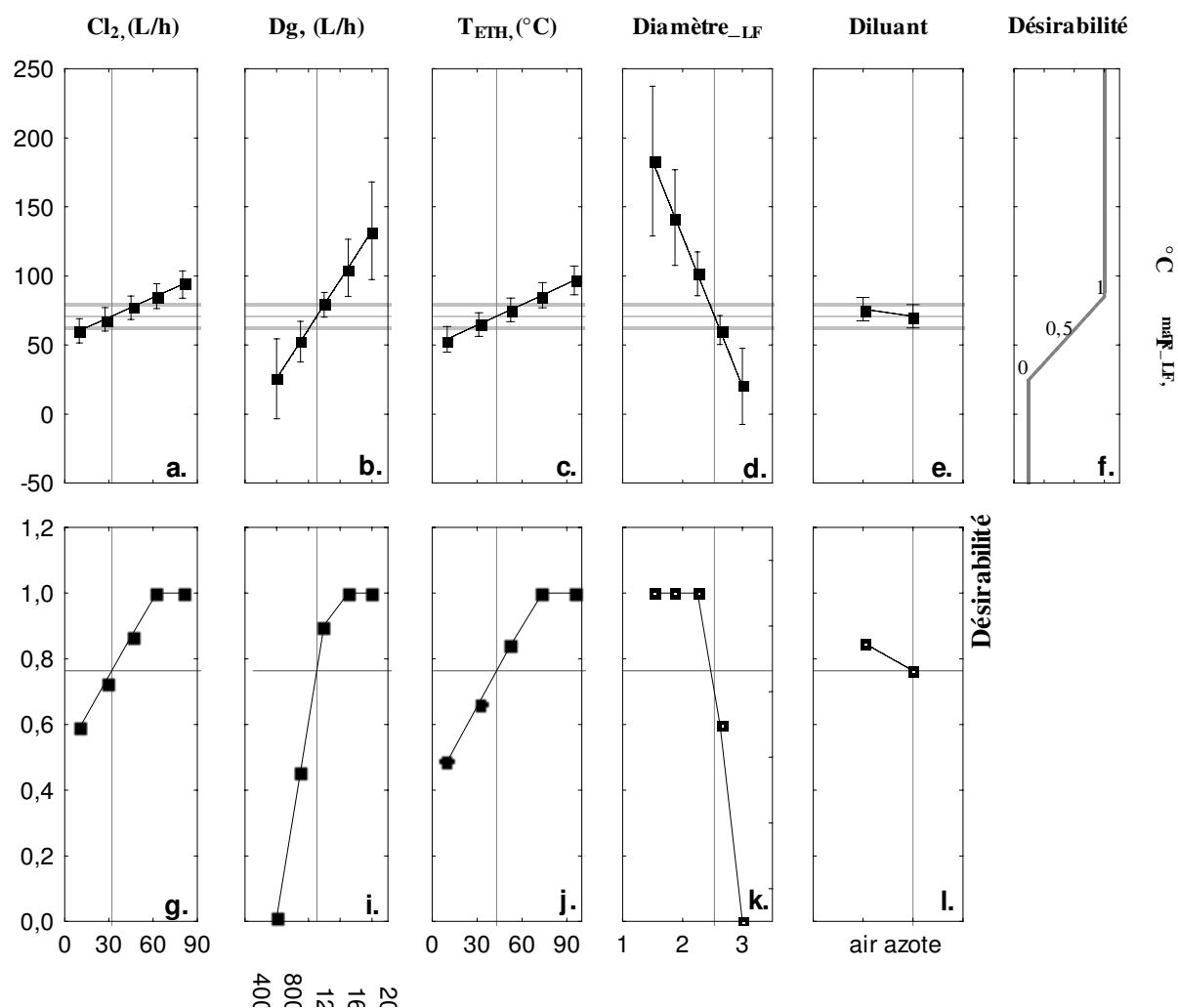


Figure VI. 19. Profils de réponses prévues et de désirabilité de réponses sur la $T_{\max_LF}$ pour l'ensemble de tests de synthèse du ferrate de sodium à LF.

En ce qui concerne le prédicteur « diamètre du lit fluidisé », 3 points de tracé correspondant aux valeurs de diamètre de 1,5 ; 1,9 et 2,3 sont rapportés. La désirabilité à ces points est supérieure. Comme montré dans le paragraphe précédent, l'air influence plus que l'azote la température du lit fluidisé. Mais, une désirabilité supérieure n'est pas envisageable.

VI. 9. Conclusions

Suite à l'étude décrite dans ce chapitre, nous pouvons conclure de la façon suivante :

On peut synthétiser le ferrate de sodium dans un réacteur à lit fluidisé. Un nouveau processus de synthèse du ferrate de sodium est réalisé (figure VI. 20). Ceci consiste à premièrement mélanger de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à du sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) et ensuite, à fluidiser le mélange obtenu en présence de chlore dilué.

L'utilisation du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) semble être très favorable à la synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé pour les raisons suivantes :

- l'utilisation du produit solide du mélange améliore la fluidisation d'une seule substance solide avec le gaz oxydant,

- la mise en réaction d'une seule substance solide évite la ségrégation observée quand l'hydroxyde de sodium et le sulfate ferreux sont simultanément introduits dans le lit fluidisé avec le désavantage du grand écart de taille entre leurs particules,
- la porosité de surface du produit de mélange favorise la diffusion du chlore pendant le processus de synthèse,
- le produit du mélange étant suffisamment sec, un séchage n'est pas nécessaire,
- le sulfate du fer adhère bien aux grains de NaOH, empêchant la formation de poussière dans le lit fluidisé,
- les grains de NaOH gardent leur forme après avoir réagi avec le sulfate ferreux. En conséquence, le produit de réaction de mélange permet une fluidisation facile.

Le mélange est effectué en réacteur rotatif. La réaction est exothermique. La quantité de solide, la granularité de NaOH, le rapport Na/Fe, le taux d'hydratation du sulfate ferreux, influencent cette étape de la synthèse. Des températures inférieures à 100 °C permettent d'atteindre des résultats satisfaisants de préparation du mélange.

Les mélanges obtenus contiennent environ 80 à 90 g.kg⁻¹ de fer selon les conditions expérimentales. Le Fe^{II} et Fe^{III} sont présents dans les mélanges.

Des synthèses sont effectuées en faisant varier des paramètres tels que la température de régulation, la pression partielle en chlore, la granularité de NaOH (perles de 2 et 1 mm), le temps de réaction etc...

Le processus de synthèse est exothermique et se déroule en 15 minutes environ. Le rendement de Fe^{VI} varie entre 30 et 56 % et dépend des conditions expérimentales.

L'analyse statistique réalisée à l'aide de la méthode de Modèles Généraux de Régression (MGR), montre que la teneur en chlore, la température de régulation, le diamètre du lit fluidisé, le débit de gaz ainsi que le type de diluant déterminent la température maximale atteinte dans le lit fluidisé pendant la synthèse. La teneur en chlore et la température de régulation sont déterminantes. L'effet du type diluant est plutôt remarqué lors de l'utilisation de l'air.

Le profil de réponses prévues et de désirabilité de réponses indique que la désirabilité concernant la température maximale atteinte ($T_{\max_LF}$) dans le lit fluidisé augmente lorsque la teneur en chlore (% Cl₂), le débit de gaz (Dg), la température de l'eau thermostatée (T_{ETH}) augmentent aussi. Cependant, l'augmentation du diamètre du lit fluidisé induit une baisse de désirabilité.

Enfin, il est certain que la présente analyse profiterait du point de vue de son interprétation des données de l'analyse texturale. Cependant, pour les tailles de pores pertinentes ici, il faudrait en référer aux techniques d'adsorption de gaz à basse température ou à celles de vapeur d'eau qui toutes nécessitent des épisodes de dégazage en conditions contrôlées où la solvation des espèces qui nous concernent pose un problème spécifique de préparation qui mériterait à lui seul une étude dédiée.

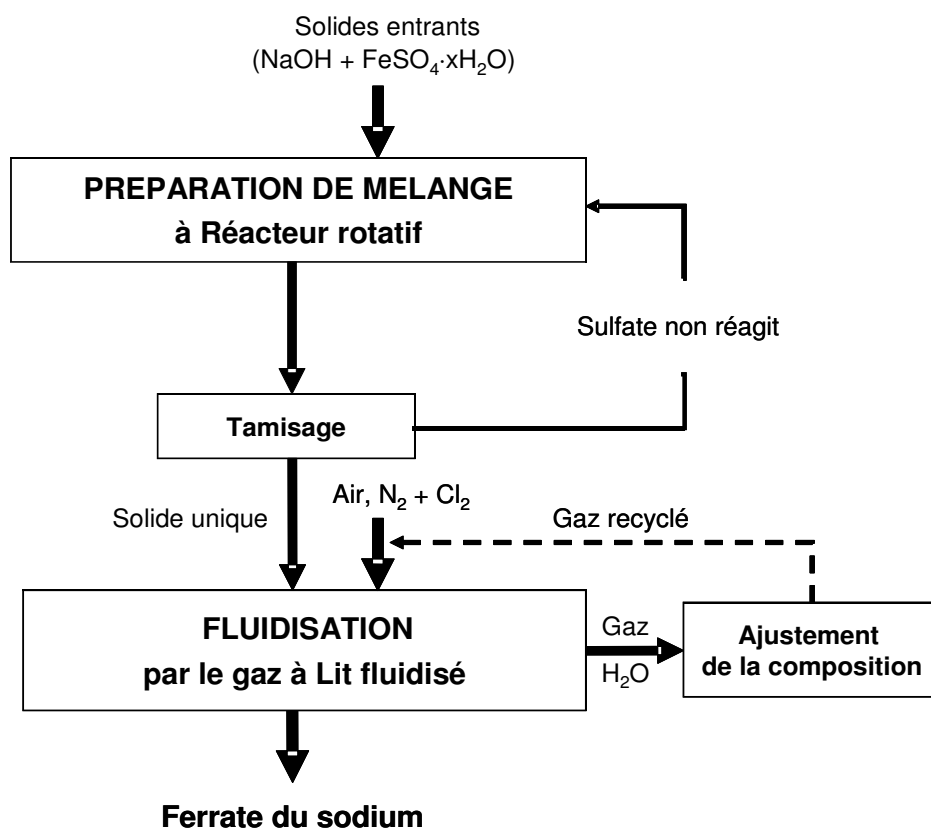


Figure VI. 20. Schéma du procédé de synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé.

CHAPITRE VII

PREPARATION DE MELANGES D'HYDROXYDES ALCALINS AVEC D'AUTRES COMPOSES DE FER

VII. 1. Introduction

Suite à l'étude bibliographique des méthodes de préparation des ferrates alcalins, la préparation des mélanges utilisant d'autres composés du fer que le sulfate est étudiée. Ces mélanges pourraient servir de substances de départ à leur oxydation par le chlore en lit fluidisé. Ainsi, l'oxalate de fer dihydrate serait fortement réactif envers l'hydroxyde de sodium dans la réaction de préparation des mélanges (sel de fer + base alcaline). Nous avons aussi cherché à voir si des oxydes de fer obtenus par lavage de mélanges (sulfate ferreux + l'hydroxyde alcalin), ainsi que ceux issus du traitement thermique du sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et du chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pouvaient être mis en réaction avec l'hydroxyde de sodium pour obtenir le ferrate (VI) de sodium.

VII. 2. Synthèse du ferrate de sodium utilisant l'oxalate de fer dihydrate

L'oxalate de fer dihydrate ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est utilisé pour la synthèse du ferrate de sodium. Préalablement, dans le réacteur cylindrique tournant de 0,1 litre, nous avons introduit les substances chimiques provenant du commerce, l'oxalate de fer sous forme de poudre de diamètre des grains d'environ 0,03 mm et la soude sous forme de perles de diamètre d'environ 1 mm. L'effet des paramètres tels que, le rapport molaire Na/Fe, la température du bain, le débit du gaz sur le déroulement de réaction de mélange est examiné. La stabilité thermique de l'oxalate de fer dihydrate est aussi étudiée. Les mélanges obtenus sont analysés par dosage chimique afin de titrer le fer total, le fer ferrique et le fer ferreux. Les techniques de DRX et MEB sont utilisées pour identifier les composés chimiques constituant les mélanges qui seront utilisés pour la synthèse en lit fluidisé.

VII. 2. 1. Etude de stabilité thermique de l'oxalate de fer dihydrate

La décomposition thermique des oxalates a largement été étudiée, pour la préparation de poudres, d'alliages ou d'oxydes métalliques, éventuellement mixtes (Dollimore, 1987).

La décomposition de l'oxalate ferreux en absence d'oxygène peut se produire *via* les réactions suivantes (Majumdar *et al.*, 1999) :



Nous avons suivi la stabilité thermique de l'oxalate de fer par thermogravimétrie (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD). L'oxalate de fer dihydrate ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a été traité sous azote entre 25 et 500 °C, à des vitesses de chauffe de 2,5 et 10 °C.min⁻¹. Les résultats sont présentés sur les figures VII. 1 et VII. 2. Deux étapes président au devenir de l'oxalate de fer : la déshydratation et la décomposition.

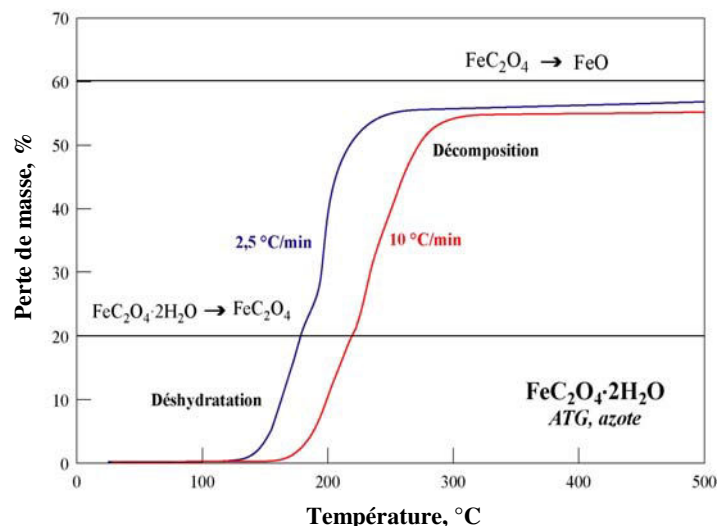


Figure VII. 1. ATG de l'oxalate de fer sous azote pour des vitesses de chauffe de 2,5 et 10 °C.min⁻¹.

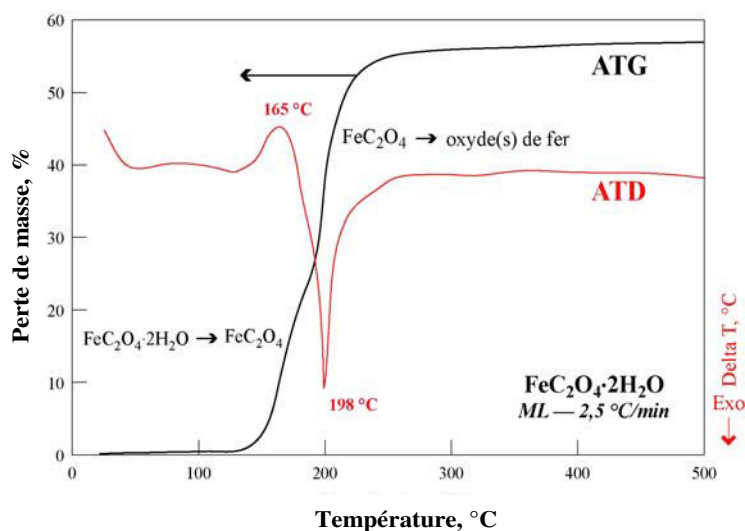


Figure VII. 2. ATG-ATD de l'oxalate de fer pour la vitesse de chauffe de 2,5 °C.min⁻¹.

Les résultats de l'ATG et l'ATD sont regroupés et comparés dans la figure VII. 2. Le premier pic endothermique (≈ 165 °C) correspond à la déshydratation de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La décomposition exothermique de l'oxalate de fer en oxydes de fer se produit vers 198 °C.

De plus, les échantillons d'oxalate de fer ont été traités sur le montage horizontal (figure II. 1) pour des températures du four allant de 200 à 400 °C. Les réactions caractérisant les étapes de ce traitement sont essentielles pour étudier la stabilité thermique de l'oxalate de fer. Les résultats expérimentaux de traitement sur ce montage montrent que la perte de masse croît avec la température de traitement, elle avoisine 20 % pour une température du four de 200 °C et 46 % pour une température de 375 °C.

Les échantillons d'oxalate de fer brut et traités sur le montage horizontal aux températures de 200 et 375 °C ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Leurs images et spectres sont respectivement présentés sur les photos VII. 1, 2 et 3.

La photo VII. 1 montre des grains d'oxalate de fer brut qui se présentent sous forme de cristaux orthorhombiques. Leur surface est lisse, mais parfois les grains sont « abîmés » et montrent une structure interne composée de plaquettes. Les seuls éléments Fe, C et O sont révélés par le spectre EDS.

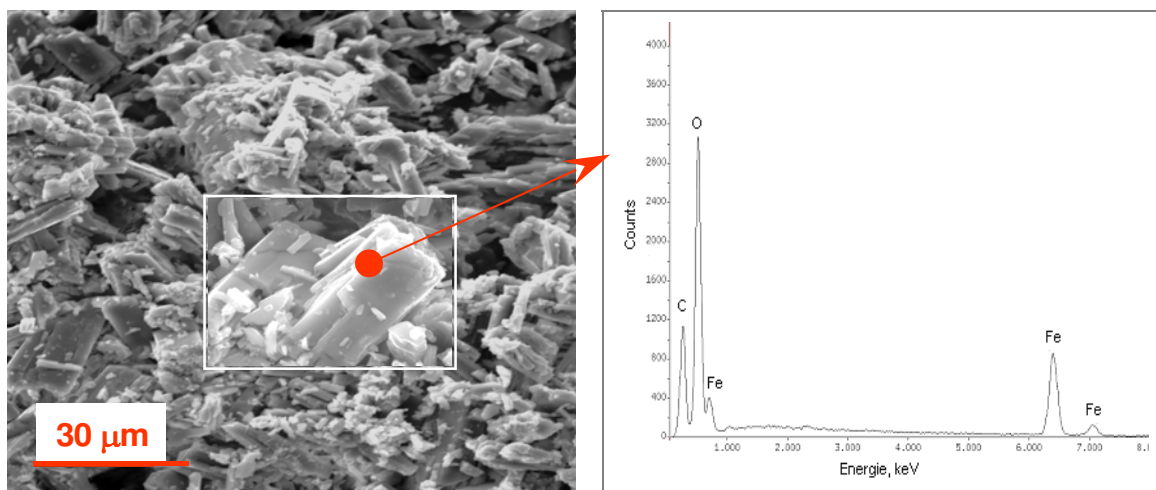


Photo VII. 1. Image et spectre EDS de l'oxalate de fer brut.

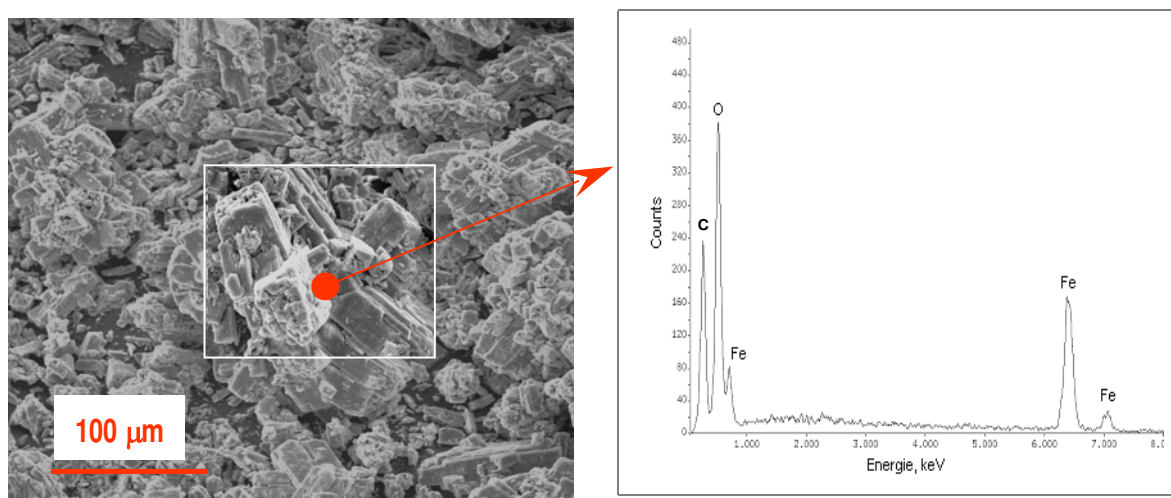


Photo VII. 2. Image et spectre EDS de l'oxalate de fer traité sous azote à 200 °C.

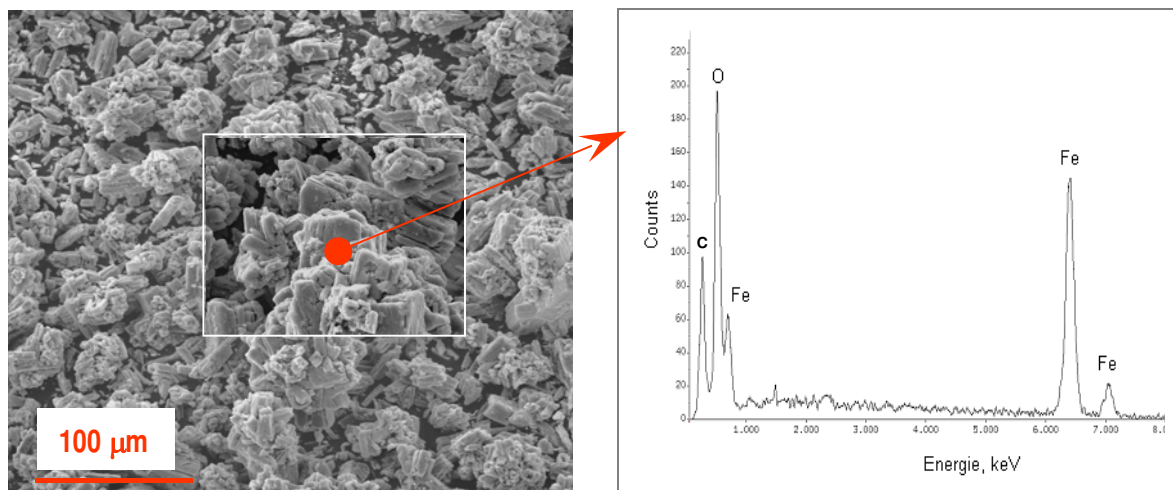


Photo VII. 3. Image et spectre EDS de l'oxalate de fer traité sous azote à 375 °C.

Sur la photo VII. 2, on observe une agrégation des grains. En plus des formes orthorhombiques observées précédemment, des formes en « œillets » caractérisent les grains d'oxalate de fer dihydraté traité à 200 °C. La taille des grains est différente.

L'image et le spectre de l'oxalate de fer traité à 375 °C, sous azote, sont illustrés par la photo VII. 3. Les grains en « œillets » sont plus fréquents que les grains orthorhombiques. Leur analyse semi-quantitative confirme la présence de Fe et O dans le spectre EDS. Le signal du carbone correspond probablement au carbone utilisé pour la métallisation.

VII. 2. 2. Préparation du mélange d'oxalate ferreux et de soude

La réaction du mélange entre l'oxalate ferreux dihydraté ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) peut s'écrire :



Il faut noter que le Fe^{II} peut s'oxyder en Fe^{III} .

Les premières séries de tests de préparation des mélanges ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) effectuées en réacteur rotatif à température ambiante n'ont pas donné de résultats satisfaisants. De ce fait, l'utilisation d'un réacteur cylindrique tournant plongeant dans le bain thermostaté (accessoire du montage horizontal illustré sur la photo II. 1) à une température variant de 20 à 180 °C pourrait conduire à un meilleur mélange entre les solides.

Tableau VII. 1. Conditions expérimentales pour la préparation des mélanges ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$).

Séries de mélange	A	B	C	D	E	F
$m_{\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ (g)	70	72	71	52	52	51
m_{NaOH} (g)	64	68	72	81	86	82
Na/Fe	≈ 4	≈ 4	≈ 6	≈ 7	≈ 7	≈ 7
T_{EB} (°C)	85	65	65	70	80	70
N_2 (L/h)	70	70	70	0	0	70

Des mélanges aux rapports stœchiométriques Na/Fe de 4, 6 et 7 respectivement ont été préparés (tableau VII. 1). Pour observer l'évolution de la réaction du mélange et obtenir des mélanges améliorés, mieux adaptés à la synthèse des ferrates alcalins, les mélanges ont été préparés en chauffant le réacteur d'environ 0,1 litres à une température régulée variant de 50 à 85 °C. Les essais ont été réalisés en observant l'influence des paramètres tels que, le rapport molaire Na/Fe, la température de régulation, ainsi que le débit du gaz utilisé.

VII. 2. 2. 1. Effet de la température de régulation sur le déroulement de la réaction

Selon les résultats expérimentaux, le déroulement des réactions de mélange est influencé par la température de régulation. La figure VII. 3-*a*, *b* montre l'évolution de la température en fonction de temps pour les deux séries où la température du bain est de 65 et 85 °C respectivement. Les deux courbes ont presque la même allure. Deux épisodes de hausse importante de la température sont observés (figure VII. 3-*b*), l'un à 10 minutes pour la série où la température du bain est de 65 °C, et l'autre à 11 minutes pour la série où la température du bain est de 85 °C. Pour cette dernière série, la température maximale enregistrée est plus élevée ($T_{\max} = 114,4$ °C).

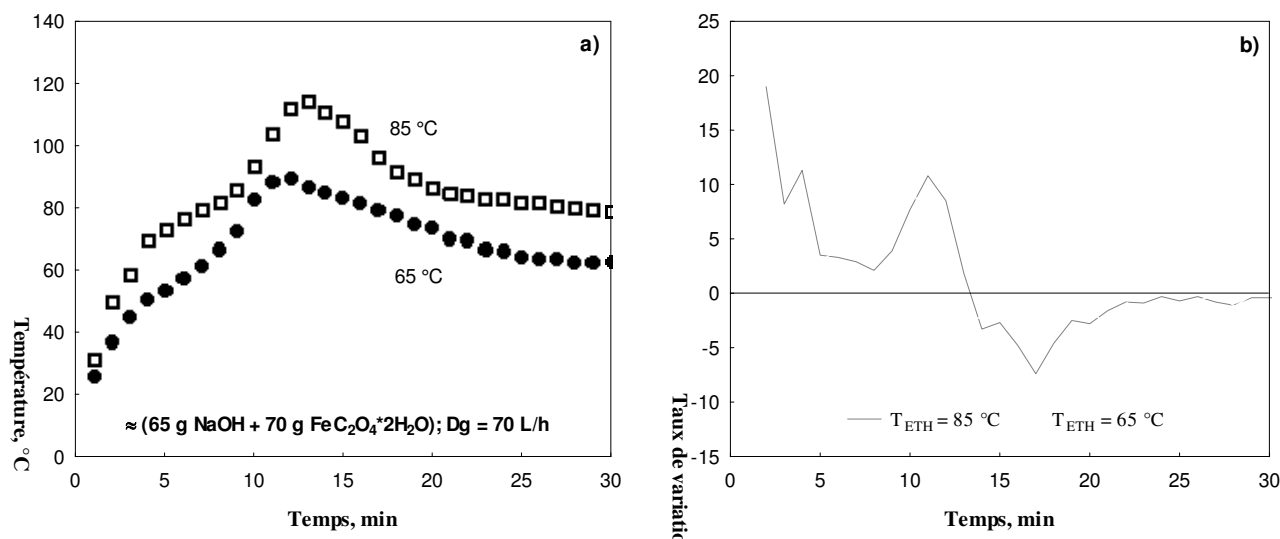


Figure VII. 3. Effet de la température de régulation lors de la préparation des mélanges ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) sous azote.

Les tests effectués pour une température du bain de 85 °C ont été accompagnés d'un échauffement du réacteur ainsi que d'un dégagement d'eau du milieu réactionnel. L'oxalate de fer est bien enrobé sur les perles de soude. Ces signes de réaction, qui ne sont que faiblement présents dans les tests effectués à une température du bain de 65 °C, témoignent de ce que la température est un facteur important pour initier la réaction des mélanges.

VII. 2. 2. 2. Effet du gaz sur le déroulement de la réaction de mélange

Pour observer l'effet du gaz diluant sur le déroulement de la réaction, nous avons effectué deux séries de tests de mélange : l'une sous azote et l'autre en absence de gaz. Les résultats (figure VII. 4-*a*, *b*) montrent que la réaction de mélange ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) se traduit par une évolution presque identique de la température pour les deux séries. Néanmoins, le graphique *b* de la figure VII. 4 montre une hausse plus élevée de la

température sous azote qu'en l'absence de gaz : à l'instant $t = 2$ minutes le taux de variation de la température est de 15,2 pour la série de tests effectuée sous azote, et de 8 pour l'autre série effectuée en l'absence de gaz.

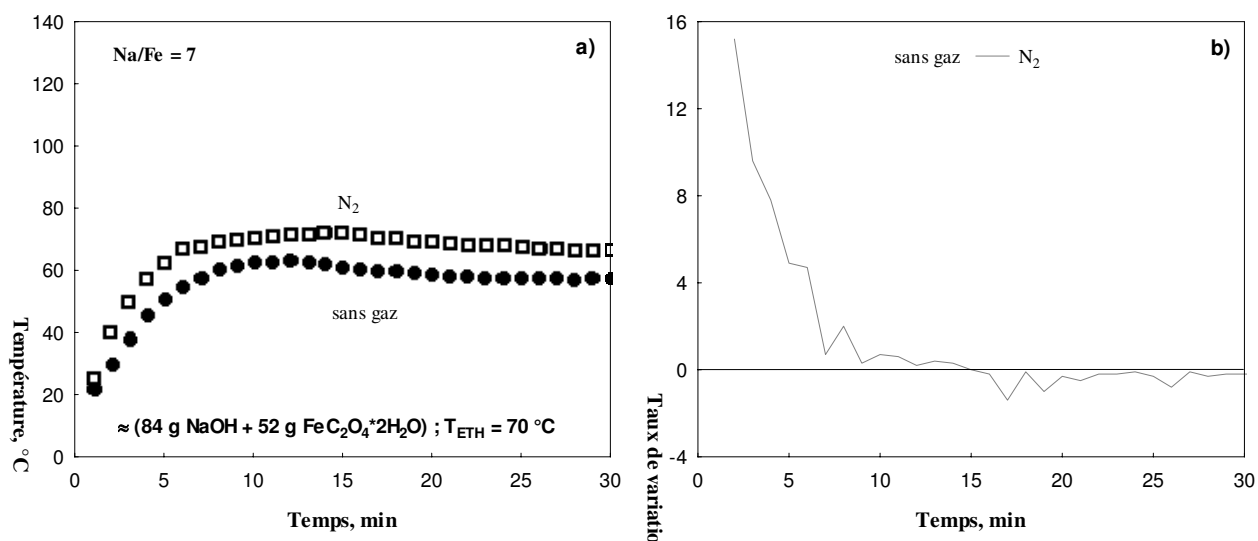


Figure VII. 4. Evolution de la température au cours de la préparation des mélanges ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$).

La température maximale du milieu réactionnel sous azote est de 72,5 °C dépassant de ce fait la température de régulation. A l'inverse la réaction de mélange en l'absence de gaz rapporte une température maximale de 63,2 °C, inférieure à celle de régulation. Il faut noter que les tests effectués en l'absence de gaz ne sont pas concluants puisqu'en fin de réaction, une importante quantité d'oxalate de fer n'a pas réagi avec la soude. Les principaux indicateurs d'un bon déroulement de la réaction se révèlent invisibles.

VII. 2. 3. Analyse chimique des mélanges ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$)

Le dosage du fer afin d'obtenir le pourcentage du fer total, du fer ferreux et du fer ferrique (tableau VII. 2) a été réalisé sur les mélanges obtenus lors d'essais concluants (série A et C ; tableau VII. 1). La fraction de fer ferrique est plus importante là où la température de régulation est la plus élevée indiquant ainsi la transformation du Fe^{II} en Fe^{III} .

Tableau VII. 2. Dosage du fer des mélanges ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) (A, C).

NaOH + $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		A	C
Etat de Fe			
Fe^{total}	(g/kg)	246,8	194,3
Fe^{II}	(g/kg)	71,6	130,35
	(%)	29	67
Fe^{III}	(g/kg)	175,20	63,95
	(%)	71	33

VII. 2. 4. Analyse par microscopie électronique à balayage du mélange ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$)

L'échantillon du mélange ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) (série C, tableau VII. 1) a été analysé par microscopie électronique à balayage. L'aspect général de la face externe d'une perle du mélange ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) est montré sur la photo VII. 4 et celui de la face interne sur la photo VII. 5. Les spectres EDS révèlent la présence de Na, O, C et Fe dans les zones analysées. On constate que les surfaces sont relativement homogènes.

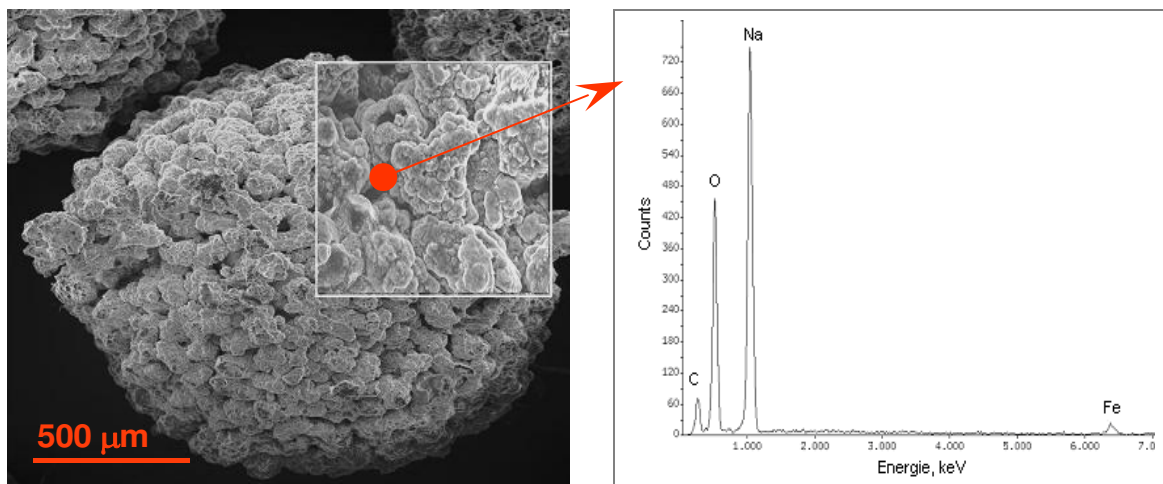


Photo VII. 4. Image et spectre du mélange ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) pris à l'extérieur de la perle de NaOH.

Selon l'analyse semi-quantitative, la partition des éléments à l'extérieur et à l'intérieur des grains est presque homogène. Une légère différence est constatée pour le carbone et le sodium. De plus, l'image X détaillée d'une section de la perle de NaOH après réaction montre que la distribution de Na, Fe, C et O est homogène (photo VII. 6).

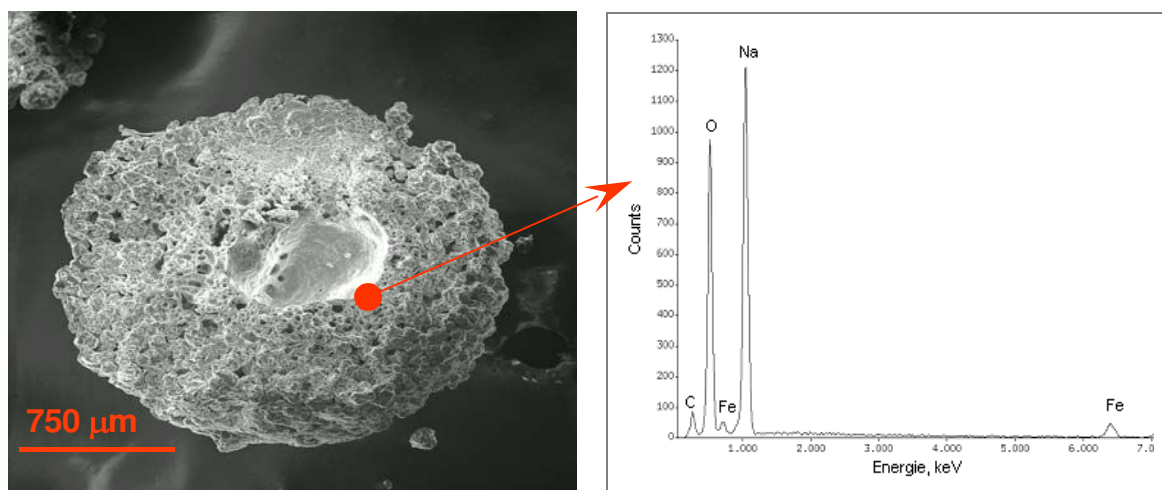


Photo VII. 5. Image et spectre du mélange ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) pris à l'intérieur de la perle de NaOH.

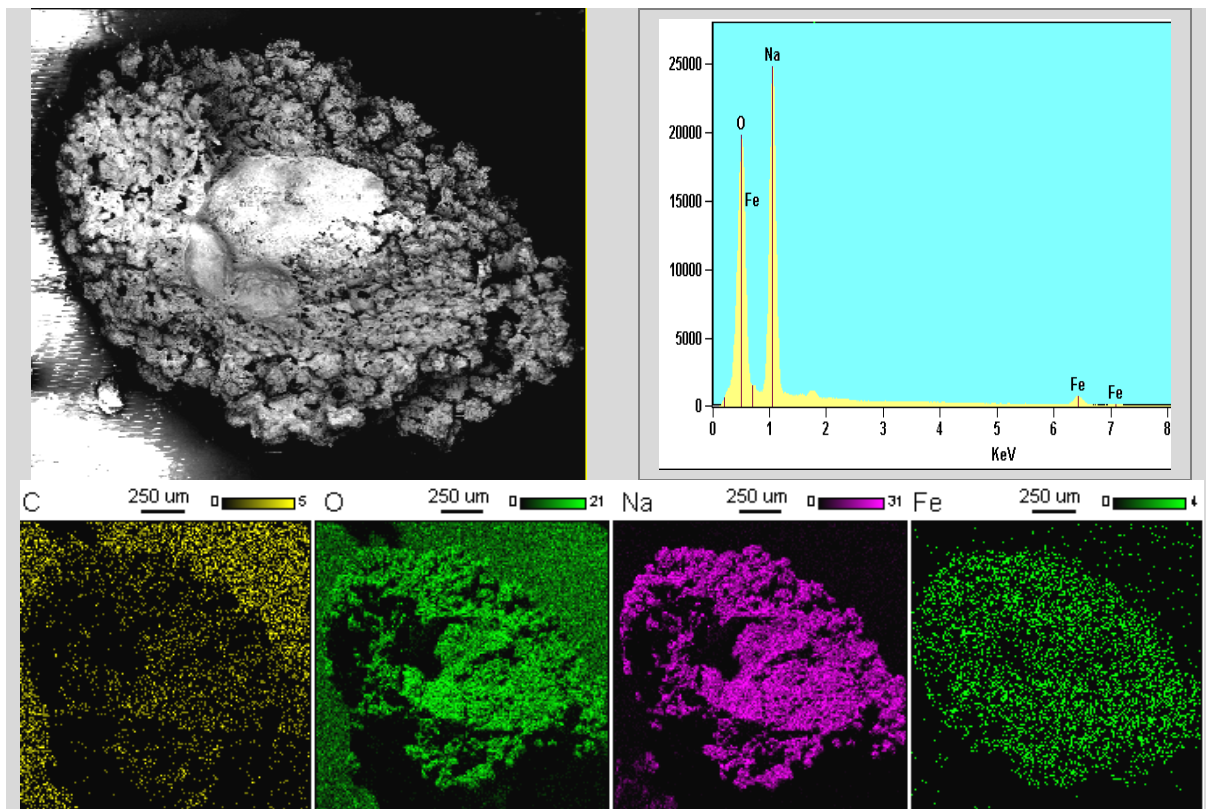


Photo VII. 6. Image détaillée et spectre de la section de la perle de NaOH après la réaction avec l'oxalate de fer.

VII. 2. 5. Synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé

Des mélanges d'environ 10 g ont été fluidisés en lit fluidisé par 5 % ($N_2 + Cl_2$), à une température de bain de 30 °C. Comme observations classiques de la synthèse de ferrate, on note l'échauffement du milieu réactionnel dû à une réaction exothermique et le dégagement d'eau. La mise en solution du produit de synthèse donne une couleur violette. On ne peut cependant pas doser le Fe^{VI} en raison de la quantité élevée en Fe^{II} dans le produit de synthèse.

VII. 3. Possibilité d'utiliser les oxydes de fer comme substances de départ pour la synthèse de ferrate du sodium

Pour se placer dans les meilleures conditions, nous avons étudié la possibilité d'utiliser, en première étape du procédé (réaction de mélange) de synthèse du ferrate de sodium, des substances de départ autres que le sulfate et l'oxalate de fer. Ainsi, nous avons cherché à voir si des oxydes de fer issus du lavage de mélanges (sulfate ferreux + hydroxyde alcalin) ou ceux issus du traitement thermique du sulfate ferreux ($FeSO_4 \cdot H_2O$) et du chlorure de fer ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) au montage horizontal, pouvaient être mis en réaction avec l'hydroxyde de sodium pour obtenir des mélanges utilisables pour produire le ferrate (VI) de sodium. La diffraction-X, la microscopie électronique à balayage, et la thermogravimétrie ont permis d'analyser les produits issus du lavage de ces mélanges.

VII. 3. 1. Essais de préparation de mélanges lavés

Pour augmenter la teneur en fer des ferrates (VI), nous avons réalisé des mélanges lavés ($FeSO_4 \cdot H_2O + NaOH$) afin d'éliminer le sulfate de sodium soluble. Ainsi, des solutions de

mélanges avec des rapports Na/Fe de 2,5 ; 4, 5, 6 et de K/Fe de 10 ont été préparés. La réaction est exothermique. La chaleur dégagée s'élève avec l'augmentation des rapports molaires Na/Fe ou K/Fe. Cette étape de lavage nécessite de nombreux lavages qui allongent sa durée jusqu'à ce que la totalité des ions SO_4^{2-} soient éliminés, (non décelables par réaction avec Ba^{2+}). Pour cette raison, les solutions obtenues ont été décantées et lavées (≈ 10 cycles de décantation - lavage ont été nécessaires afin « d'éliminer » les ions sulfates).

Les solutions vertes (contenant $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en suspension) ont été filtrées ; le filtrat (qui s'oxyde en brun-rouge à l'air) a été séché à 60°C . Plus le rapport Na/Fe du mélange initial est élevé, plus le produit est humide et long à sécher. Le matériau obtenu après le séchage a été broyé puis analysé au MEB et en diffraction-X.

VII. 3. 1. 1. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse en microscopie électronique à balayage confirme que les mélanges ont bien été lavés jusqu'à ce qu'on n'identifie plus le soufre (photos VII. 7 et 8). Les résultats d'analyses semi quantitatives effectuées sur les produits séchés de mélanges lavés montrent que le sodium n'y est pas détecté. Le pourcentage du soufre dans les produits analysés est infime.

VII. 3. 1. 2. Analyse par diffraction-X

Les diffractogrammes-X indiquent que les mélanges ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) lavés et séchés sont constitués de phases cristallines de maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnétite (Fe_3O_4) et éventuellement goethite $\text{FeO}(\text{OH})$ (figure A. 5. 1).

La phase cristalline de Fe_3O_4 a aussi été détectée par Kholam *et al.* (2002) lors de leur étude sur la synthèse de Fe_3O_4 par le traitement en micro-ondes hydrothermales du sulfate ferreux avec l'hydroxyde de sodium.

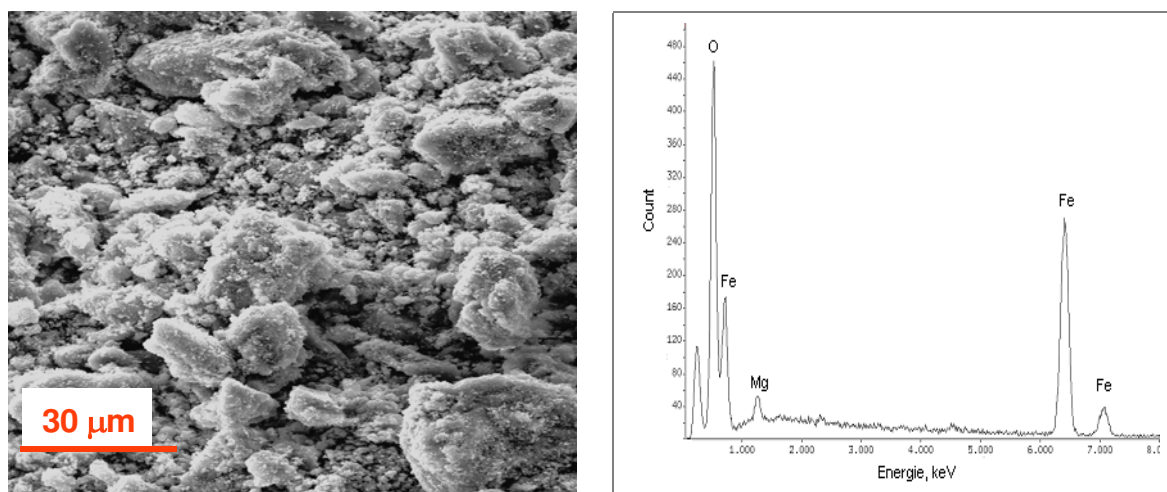


Photo VII. 7. Image et spectre des grains du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) lavé et séché (Na/Fe = 2,5).

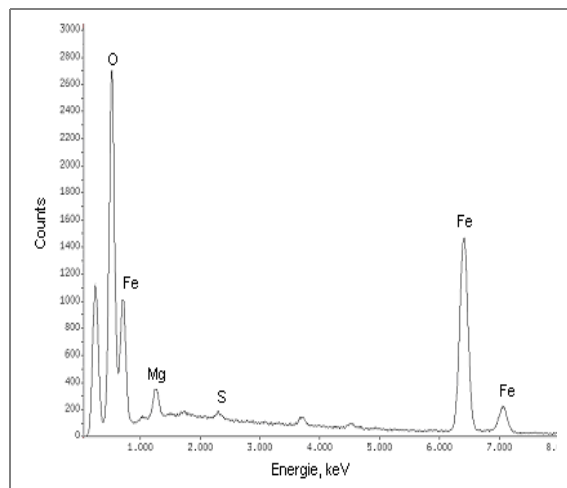
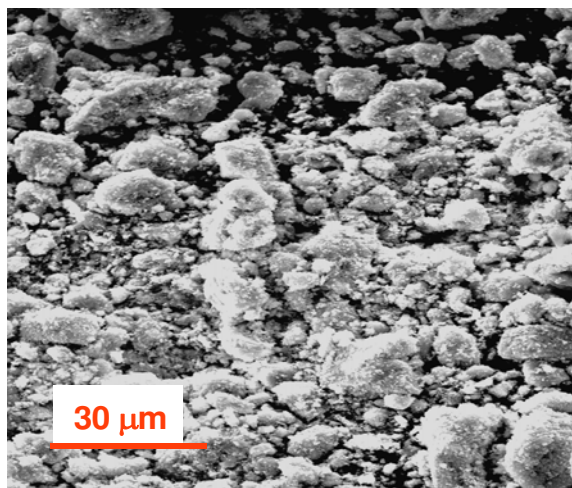


Photo VII. 8. Image et spectre des grains du mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$) lavé et séché ($\text{K/Fe} = 10$).

VII. 3. 1. 3. Analyse thermogravimétrique

Les produits issus du lavage des mélanges ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) et ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$) ont été analysés par thermogravimétrie. L'azote a été utilisé pour leur traitement à une température de 25 à 1100 °C. La variation de la perte en masse des mélanges selon la température à une vitesse de chauffe de 5 °C.min⁻¹ est présentée en figure VII. 5. Une perte avoisinant 10 % vers 300 °C est en accord avec les résultats du chapitre III et dans la littérature sur la déshydratation des oxy-hydroxydes de fer.

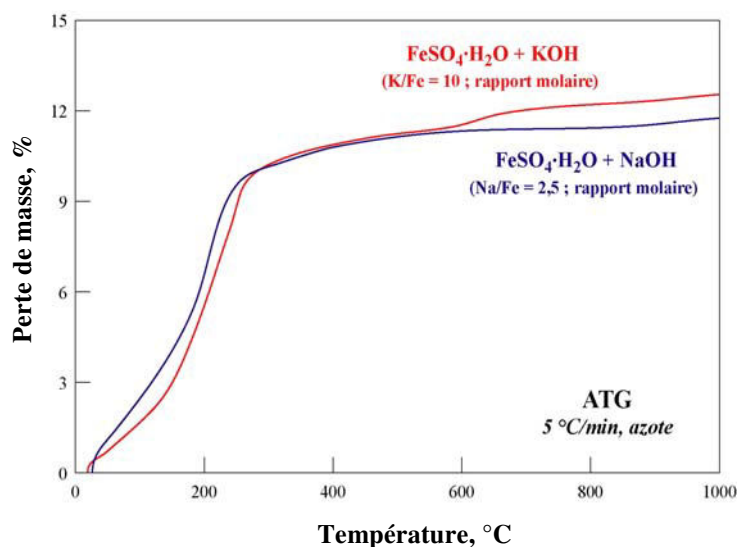


Figure VII. 5. ATG des produits de mélanges ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) pour un rapport molaire Na/Fe de 2,5 et ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$) pour un rapport de K/Fe = 10.

VII. 3. 1. 4. Préparation des mélanges [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$] + NaOH

Les produits issus du lavage de mélanges ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) ont ensuite été utilisés pour préparer des mélanges (oxyde de fer + NaOH). Pour cela, nous avons poursuivi

l'expérience en modifiant le protocole expérimental qui consiste à faire chauffer le réacteur en le plongeant dans le bain numérique ovale du montage horizontal, montage illustré dans la photo II. 1.

Plusieurs séries de tests ont été réalisées en réglant le bain à une température variant de 25 à 80 °C. Les conditions expérimentales de préparation des mélanges [γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO(OH)] + NaOH figurent au tableau VII. 3. L'évolution de la température en fonction du temps pour l'ensemble des tests effectués est présentée en figure VII. 6-*a*, *b*. A l'issue de ces essais, il s'avère difficile d'enrober les perles de NaOH par ces composés du fer.

Tableau VII. 3. Conditions expérimentales de préparation des mélanges [γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO(OH)] + NaOH.

Série mélange	G	H	I
m [γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO(OH)] (g)	32	33	34
m _{NaOH} (g)	80	81	83
Na/Fe	≈ 2,5	≈ 2,5	≈ 2,5
T _{EB} (°C)	Ambiante	50	80
Air (L/h)	0	100	100

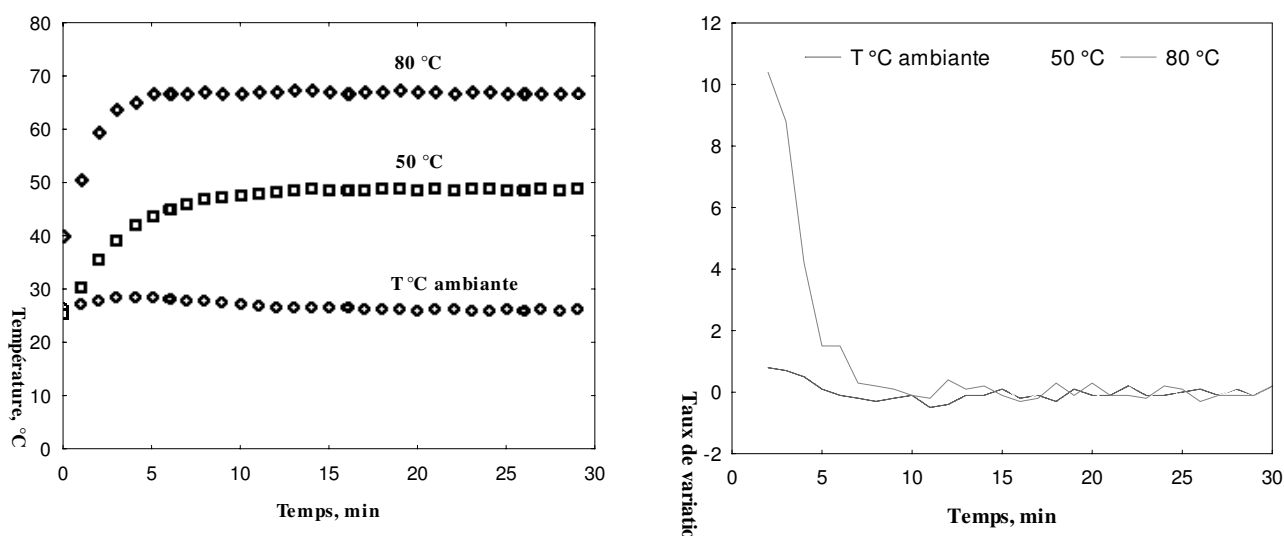


Figure VII. 6. Evolution de la réaction des mélanges, pour différentes températures d'échauffement du réacteur, représentée par les tracés de :
a) la température et b) son taux d'évolution en fonction du temps.

VII. 3. 1. 4. 1. Etude statistique

La figure VII. 7 représentée par les boîtes de moustache montre l'influence de la température du bain numérique ovale sur l'évolution de réaction de la préparation des mélanges. Chaque boîte de moustache indique les valeurs de moyenne, d'écart-type et d'erreur-type pour la population de données, lorsque la réaction du mélange se déroule à une température ambiante et en l'absence de gaz, ainsi qu'aux températures de 50 et 80 °C sous

air. Pour l'essai effectué à température ambiante, l'écart-type ($\pm 0,89$) est proche de la valeur de la moyenne et l'erreur-type est presque minimale. Cela confirme l'absence d'une variance de population. Lorsque le réacteur est plongé dans le bain aux températures de 50 et 80 °C, le test de variance fournit presque les mêmes valeurs d'écart-type de $\pm 5,81$ et $\pm 5,78$ respectivement et une moyenne plus élevée pour le deuxième cas.

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \text{ où}$$

$\bar{x}$ la moyenne de données, n le nombre de données

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \mu)^2}{n}} \text{ où}$$

σ l'écart-type, μ la moyenne

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \text{ où}$$

σ_x l'erreur type

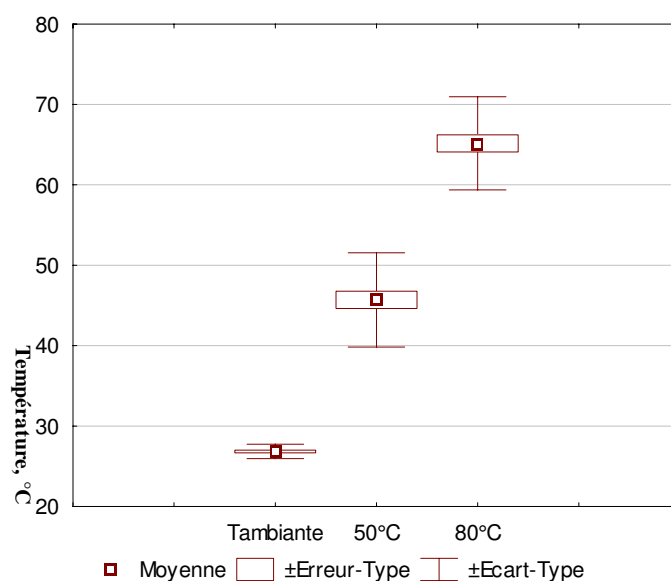


Figure VII. 7. Valeurs de la moyenne, de l'écart-type et de l'erreur-type pour les données des tests des mélanges effectués aux températures ambiante, 50 et 80 °C.

VII. 3. 2. Synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé en utilisant les mélanges [γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO(OH)] + NaOH

On a utilisé les mélanges préparés [γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO(OH)] + NaOH pour la deuxième étape de synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé de diamètre 2,5 cm. Les conditions expérimentales de synthèse figurent dans le tableau VII. 4. Les résultats du dosage de fer du produit de synthèse montrent que le pourcentage de Fe^{VI} est faible (tableau VII. 5).

Tableau VII. 4. Conditions expérimentales pour les synthèses du ferrate de sodium utilisant les mélanges préparés [γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO(OH)] + NaOH.

m [γ Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO(OH)]+ NaOH (g)	$\approx 9,8$	≈ 10
N ₂ (L/h)	≈ 1240	≈ 1240
Cl ₂ (L/h)	≈ 60	≈ 60
Dg (L/h)	≈ 1300	≈ 1300
Diamètre_LF (cm)	2,5	2,5
t _{réaction} (min)	5	5
T _{EB} (°C)	30	30

Tableau VII. 5. Pourcentage du Fe^{VI} dans le produit de synthèse à LF par la réaction des mélanges [γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO(OH)] + NaOH avec le chlore.

Etat de Fe	m [γ Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO(OH)] (g)	[F] + Cl ₂
Fe ^{total}	(g/kg)	21,10
Fe ^{VI}	(g/kg)	1,40
	(%)	6,64

VII. 3. 3. Préparation des mélanges [γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO(OH)] + AOH en utilisant les oxydes de fer obtenus par décomposition de FeSO₄·H₂O et FeCl₃·6H₂O

En tenant compte des résultats précédents concernant l'obtention d'oxydes de fer par séchage des mélanges lavés (AOH + FeSO₄·H₂O), nous avons essayé d'obtenir les oxydes de fer par décomposition de sulfate ferreux monohydraté FeSO₄·H₂O et FeCl₃·6H₂O.

En se fondant sur son mécanisme de décomposition, FeSO₄·H₂O, a été traité sur le montage horizontal à 750 °C (figure II. 1) pendant environ 2 heures. Le produit récupéré après chauffage est rouge et attirable à l'aimant. Le chlorure de fer FeCl₃·6H₂O a été traité sur le même montage à 200 °C pendant environ 3 heures. Le chlorure de fer se décompose en donnant de l'eau et de l'acide chlorhydrique [éq. VII. 8]. La perte en masse moyenne calculée pour l'ensemble des tests effectués est d'environ 57 %, alors que la perte en masse théorique est d'environ 61 %. Ce résultat, confirmé après par les résultats de DRX (figure A. 5. 3), montre que le produit solide de ce traitement est constitué de chlorure/oxyde/hydroxyde ferrique. La composition exacte de ce qui reste est difficile à déterminer, il consiste en un composé non stœchiométrique de la forme FeCl_xO_y(OH)_z



Les résultats de l'analyse thermo-gravimétrique et différentielle du produit issu du traitement au montage horizontal sont illustrés en figure VII. 8 ; deux pics endothermiques sont relevés

vers 121 et 372 °C. Ce dernier pic correspond au début de la décomposition de l'oxy-chlorure de fer en oxyde de fer selon la réaction :



[VII. 9]

Ensuite, le produit obtenu (Fe_2O_3) confirmé par la diffraction-X (figure A. 5. 2) et le produit issu du traitement de chlorure ferrique hexahydraté (figure A. 5. 3) sont utilisés pour préparer des mélanges (oxyde de fer + NaOH) dans le réacteur cylindrique tournant muni d'un bain thermostaté entre 20 et 180 °C. Les tests préliminaires de mélange résultant positifs sont effectués en plongeant le réacteur dans le bain à 80 °C. La synthèse en lit fluidisé réalisée avec les mélanges obtenus n'augmente pas le pourcentage en Fe^{VI} .

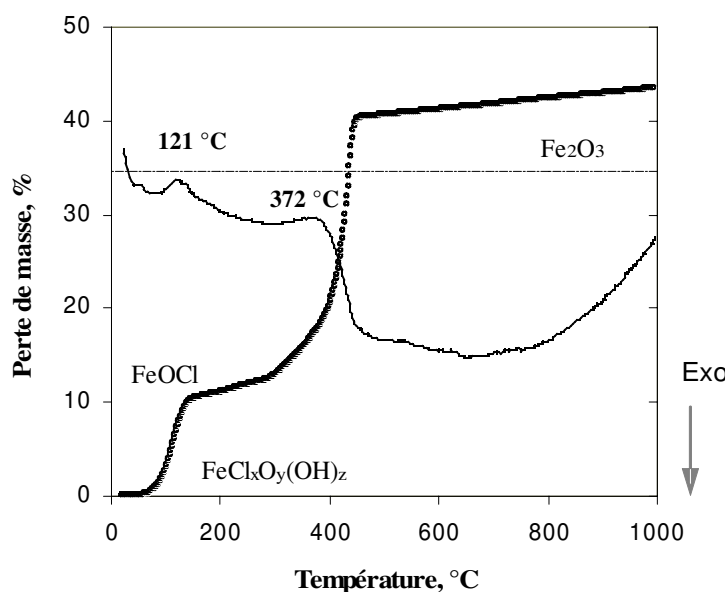


Figure VII. 8. ATG-ATD du produit issu du traitement de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en montage horizontal.

VII. 4. Conclusions

Les expériences dont les résultats sont présentés ici avaient pour l'ambition d'élargir la famille des composés du fer utilisables pour synthétiser des ferrates. D'après les résultats obtenus, il s'est avéré possible de synthétiser le ferrate de sodium en lit fluidisé à partir de l'oxalate de fer dihydrate ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le traitement thermique de l'oxalate de fer dihydrate passe par deux étapes : la déshydratation de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ étant observée jusqu'à environ 165 °C et la décomposition de l'oxalate de fer en oxydes de fer se traduisant par une réaction exothermique vers 198 °C.

En suivant les étapes du procédé de synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé, des mélanges d'oxalate de fer et d'hydroxyde de sodium sont préparés préalablement. Le mélange de réactifs solides est réalisé dans un réacteur tournant de type cylindrique muni d'un bain thermostaté ovale. Selon les résultats expérimentaux, le rapport molaire Na/Fe influence le déroulement de la réaction de mélange. L'influence de la température est nette lorsque les réactions de mélange sont effectuées en absence de gaz. L'analyse chimique révèle un pourcentage de fer ferrique plus important dans les tests où la température du bain est plus

élevée, confirmant ainsi la transformation du Fe^{II} en Fe^{III} . Les mélanges ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + NaOH) sont utilisés pour les tests de synthèse en lit fluidisé de diamètre 2,5 cm. Les tests préliminaires témoignent la possibilité de synthétiser le ferrate du sodium en utilisant ces mélanges comme substance de départ.

Les oxydes de fer issus du lavage de mélanges (sulfate ferreux + hydroxyde de sodium) ainsi que ceux issus du traitement thermique du sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et du chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ont été mis en réaction avec l'hydroxyde de sodium pour obtenir des mélanges utilisables pour la synthèse ultérieure du ferrate (VI) de sodium. L'analyse par diffraction-X indique la présence de magnétite Fe_3O_4 , maghemite $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ et éventuellement de goéteite $\text{FeO}(\text{OH})$ dans les échantillons de mélange.

Les mélanges (oxyde de fer + NaOH) préparés dans le réacteur cylindrique tournant plongé dans un bain régulé ovale sont utilisés pour synthétiser des ferrates de sodium en lit fluidisé. Les résultats de l'analyse chimique révèlent un pourcentage faible en Fe^{VI} .

La préparation de mélanges (oxyde de fer + NaOH) avec les produits issus de traitement thermique de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en montage horizontal est réalisée en utilisant une température élevée du bain de réacteur d'environ 80 °C. La synthèse en lit fluidisé réalisée avec les mélanges obtenus n'augmente pas le titre en Fe^{VI} .

Toutefois, ces résultats suggèrent qu'il est possible de synthétiser les ferrates de métaux alcalins en utilisant des matières ferrifères autres que le sulfate ferreux. Des études plus détaillées seront nécessaires.

CONCLUSIONS GENERALES

Les ferrates, composés où le degré d'oxydation du fer dépasse trois, ont suscité l'intérêt des chercheurs depuis de nombreuses années. Les ferrates (VI) alcalins, les plus connus et les mieux étudiés, sont d'une importance grandissante en raison de leurs applications de plus en plus diversifiées et innovantes.

Jusqu'à ce jour trois méthodes classiques de préparation de ferrates (VI) existent : l'oxydation par voie sèche, l'oxydation par voie humide et la méthode électrochimique. Depuis l'étude de Fremy en 1841, la synthèse des ferrates de potassium K_2FeO_4 et de sodium Na_2FeO_4 par ces méthodes a largement été étudiée. Le ferrate de potassium est le plus facile à obtenir de tous les ferrates alcalins, par conséquent, il est le plus connu et le mieux étudié. La méthode par voie humide est considérée la plus pratique, mais son coût est très élevé et la procédure de préparation longue malgré les améliorations effectuées dans les protocoles expérimentaux. Le procédé de synthèse par voie sèche à température ambiante du sulfato-ferrate de potassium semble améliorer la stabilité du fer hexavalent étant donné que l'instabilité des ferrates dans le temps pénalise sa production à l'échelle industrielle.

Le ferrate (VI) est le plus puissant de tous les oxydants/désinfectants pratiquement utilisés pour le traitement des eaux et des polluants dans les eaux. Grâce à son caractère multifonctionnel le ferrate (VI) possède une large gamme d'applications telles que le traitement des eaux et des effluents industriels, la fabrication des piles, l'élimination de sulfure d'hydrogène, le traitement des boues, la dégradation des tensioactifs cationiques et beaucoup d'autres applications.

Nos échantillons ont été caractérisés à l'aide de différentes méthodes et analyses. Ainsi, l'analyse couplée thermogravimétrique et thermodifférentielle a permis d'étudier une part des étapes de décomposition de sels de fer hydratés et des paramètres cinétiques de réactions. L'identification des espèces cristallisées des échantillons étudiés a été réalisée par diffraction-X ; la microscopie électronique à balayage, nous a permis d'en étudier la morphologie et la composition élémentaire. Enfin, la spectroscopie Mössbauer et l'analyse chimique (dosage du fer) nous ont renseigné sur l'état d'oxydation du fer et le rendement en Fe^{VI} dans les produits de synthèse.

Caractérisation physico-chimique des échantillons de sulfate de fer.

Le sulfate ferreux ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) utilisé comme substance de départ pour synthétiser des ferrates alcalins est un déchet issu de la production de TiO_2 et du traitement de surface de l'acier. Il doit être déshydraté afin d'abaisser la teneur en l'eau du milieu réactionnel et de ce fait minimiser la réduction rapide de Fe^{VI} en Fe^{III} . Suite à la déshydratation partielle, plusieurs formes de sulfate de fer sont possibles. L'étude réalisée à l'aide d'ATG-ATD a permis de définir le champ de stabilité thermique pour chaque étape de déshydratation/décomposition du sulfate de fer. Les échantillons soumis à cette étude étaient : le sulfate ferreux heptahydraté ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) représenté par l'échantillon PROLABO (l'échantillon de référence), le sulfate ferreux monohydraté ($FeSO_4 \cdot H_2O$) représenté par l'échantillon E1 fourni par l'entreprise Solvay, ainsi que le sulfate de fer ($FeSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4OH$) représenté par l'échantillon E2 obtenu par la déshydratation partielle de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Les échantillons de sulfate de fer E1 et E2 sont presque purs et peuvent être utilisés pour la synthèse des ferrates.

Synthèse des ferrates (VI) alcalins en réacteur rotatif

Les expériences effectuées montrent la possibilité de synthétiser de dizaines jusqu'à 400 grammes de $K_2(Fe_{0.5}, S_{0.5})O_4$ dans des réacteurs rotatifs de 0,1 et 2,5 litres en utilisant les mélanges gazeux (air + Cl_2) et/ou (N_2 + Cl_2) avec une teneur du chlore inférieure ou égale 12,5 %. La synthèse est réalisée à température ambiante et la réaction totale de synthèse est exothermique. Les matériaux du départ, sous forme solide, sont l'hydroxyde de potassium et les sels de fer. La potasse, sous forme de pastilles, est à l'état pur et contient 15 % H_2O . Les échantillons du sulfate ferreux déshydraté E1 et E2 ainsi que la jarosite sont utilisés comme sources de fer. Les résultats de synthèse indiquent que l'échantillon E1 ($FeSO_4 \cdot H_2O$), sous les conditions utilisées de synthèse, est très réactif vis-à-vis de KOH, contrairement à l'échantillon E2 ($Fe^{II}SO_4 \cdot H_2O$, $Fe^{III}SO_4OH$). Selon les résultats des essais, cet échantillon est mieux apte à la synthèse de ferrate de potassium que l'échantillon E1. Le mélange préalable des solides sans chlore, l'introduction différée du chlore en réaction et le changement du mode opératoire semblent améliorer la synthèse du ferrate de potassium. Le rendement de Fe^{VI} varie entre 40 et 47 %. Quatre étapes du procédé de synthèse de ferrates alcalins peuvent être retenues : la déshydratation du sulfate ferreux heptahydraté ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) aux températures inférieures à 160 °C, la synthèse du ferrate de potassium dans le réacteur rotatif, la séparation des produits de synthèse, ainsi que le séchage du ferrate aux températures inférieures à 70 °C.

Pour la synthèse du ferrate de sodium, les résultats expérimentaux montrent que l'échantillon E1 ($FeSO_4 \cdot H_2O$) est mieux approprié que l'échantillon E2 ($FeSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot OH$). Le taux d'hydratation dans les échantillons est un des facteurs importants influant non seulement sur les réactions intermédiaires de mélanges entre solides mais aussi sur l'ensemble du processus de synthèse des ferrates. L'échantillon E2 ayant dans sa composition un pourcentage plus élevé en sulfate ferrique ($FeSO_4OH$) dispose d'un taux insuffisant d'hydratation pour réagir avec la soude et initier la réaction de synthèse. Comme pour la synthèse du ferrate de potassium, l'introduction directe du mélange gazeux en réaction en même temps que les autres substances de réaction entraîne une augmentation rapide de la température et conduit à l'arrêt du processus de synthèse. L'ajout différé du mélange gazeux semble améliorer la cinétique de réaction de synthèse, mais l'agglomération du produit de réaction reste inévitable.

Synthèse du ferrate de sodium dans un réacteur à lit fluidisé

Dans l'optique d'améliorer la synthèse de ferrates et réaliser l'extrapolation des données de laboratoire à l'échelle industrielle, on a envisagé la synthèse du ferrate de sodium dans un réacteur à lit fluidisé. Le nouveau procédé consiste à mélanger préalablement l'hydroxyde de sodium (NaOH) avec le sulfate ferreux ($FeSO_4 \cdot H_2O$) et, ensuite, à fluidiser le mélange obtenu en présence de chlore dilué. La préparation du mélange est effectuée en réacteur rotatif, la réaction est exothermique. La quantité de solide, la granularité de NaOH, le rapport Na/Fe, le taux d'hydratation du sulfate ferreux, influencent cette étape du processus de synthèse. Des températures inférieures à 100 °C sont nécessaires pour obtenir des résultats satisfaisants de préparation du mélange. Les mélanges obtenus contiennent environ 80 à 90 g.kg⁻¹ de fer selon les conditions expérimentales. Le Fe^{II} et Fe^{III} sont présents dans les mélanges.

Divers lits fluidisés de différentes sections ont été conçus et expérimentés pour fluidiser des mélanges préparés préalablement. La fluidisation, en déterminant bien sûr les vitesses

opérationnelles de fluidisation, est réalisée en présence des mélanges gazeux (air + Cl₂) et/ou (N₂ + Cl₂). Des essais de synthèse ont été effectués en faisant varier les paramètres tels que la température de l'eau thermostatée, la pression partielle du chlore, la granularité de NaOH (perles de 1 et 2 mm), le temps de réaction etc... Les résultats révèlent une fluidisation facile émettant peu de poussières pendant la synthèse. Le processus de synthèse est exothermique et se déroule en 15 minutes environ. Le rendement en Fe^{VI} varie entre 30 et 56 % et dépend de paramètres expérimentaux. D'après l'analyse statistique réalisée à l'aide des Modèles Généraux de Régression, la teneur en chlore, la température de régulation, le diamètre du lit fluidisé, le débit de gaz ainsi que le type de diluant gouvernent la température maximale atteinte dans le lit fluidisé pendant la synthèse. La teneur en chlore et la température de régulation se révèlent être d'une influence significative alors que l'effet du type diluant est plutôt remarqué lors de l'utilisation de l'air. Le profil de réponses prévues et de désirabilité de réponses indique que la désirabilité concernant la température maximale atteinte (T_{max_LF}) dans le lit fluidisé augmente lorsque la teneur en chlore (% Cl₂), le débit de gaz (Dg), la température de l'eau thermostatée ou autrement dit de régulation (T_{ETH}) augmentent, tandis que l'augmentation du diamètre du lit fluidisé induit une baisse de désirabilité.

Préparation des mélanges d'hydroxydes alcalins avec d'autres matières ferrifères.

Des mélanges d'oxalate de fer dihydraté (FeC₂O₄·2H₂O) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) sont préalablement préparés, pour synthétiser le ferrate de sodium. Les mélanges sont effectués dans un réacteur cylindrique tournant, muni d'un système ajustable de chauffage. La synthèse à partir des mélanges (FeC₂O₄·2H₂O + NaOH) comme source de fer est effectuée dans un réacteur à lit fluidisé de diamètre 2,5 cm. Les signes visuels de formation de ferrates et le test de dissolution dans l'eau révèlent la présence du ferrate de sodium, mais on observe des teneurs élevées en fer ferreux. Les oxydes de fer obtenus par lavage de mélanges (sulfate ferreux + hydroxyde de sodium) ainsi que ceux issus du traitement thermique du sulfate ferreux (FeSO₄·H₂O) et du chlorure de fer (FeCl₃·6H₂O) en montage horizontal, sont mis en réaction avec l'hydroxyde de sodium pour obtenir des mélanges utilisés ensuite pour synthétiser le ferrate (VI) de sodium. La synthèse en lit fluidisé réalisée avec ces mélanges n'a pas élevé le rendement en Fe^{VI}, mais, selon les résultats obtenus, on peut synthétiser des ferrates d'alcalins à partir d'autres matières ferrifères que le sulfate ferreux.

Intérêt de l'étude et perspectives

Selon les résultats expérimentaux établis ici, le chlore est un oxydant de premier choix pour synthétiser des ferrates d'alcalins ; son faible coût et sa haute réactivité permettent de proposer des procédés de synthèse satisfaisant les critères de coût, de performance et de production de masse imposés par le marché. Le développement de ces procédés est un atout majeur pour répondre au besoin croissant du marché mondial pour de nouveaux produits multifonctionnels qui seraient appliqués dans plusieurs domaines. Cela imposerait d'extrapoler le processus de synthèse à l'échelle industrielle.

Les avantages apportés par le développement des procédés décrits dans ce mémoire répondant bien à la demande économique et aux exigences environnementales se résument comme suit:

- Les procédés proposés, ne produisent pas de déchets matériels : toutes les matières premières utilisées se trouvent dans le produit de synthèse. De plus, les

ferrates sont synthétisés en utilisant le déchet de l'industrie de TiO_2 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) comme sel de fer.

- Les ferrates produits sont stables (la présence de $\text{K}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4$ dans la structure de $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ augmente significativement la stabilité des ferrates),
- La synthèse du ferrate de sodium en lit fluidisé est réalisée de façon innovante dans un réacteur extrapolable à grande échelle, la production de ferrates alcalins en lit fluidisé selon une réaction gaz-solide n'avait jamais été proposée jusqu'ici.
- Le chlore et l'hydroxyde de sodium sont des produits les moins chers pour la synthèse du ferrate de sodium.
- Les ferrates synthétisés peuvent être utilisés pour de diverses applications grâce à leurs propriétés multifonctionnelles.

Cependant, malgré tout ce qui est souligné ci-dessus, une extension de l'étude des synthèses pourrait être envisagée. Elle serait focalisée sur l'analyse approfondie de la stabilité de ferrates synthétisés et des mécanismes intermédiaires de réactions de synthèse. A partir des résultats d'optimisation et d'études statistiques effectuées ici, il serait possible de construire un modèle mathématique complet permettant le calcul des paramètres optimaux de synthèse des ferrates en lit fluidisé et la prévision des rendements de synthèse.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A	Constante,
Ar	Nombre d'Archimède,
ATG	Analyse thermogravimétrique,
ATD	Analyse thermique différentielle,
$ATG-TD$	Analyse couplée thermogravimétrique et thermique différentielle,
d_p	Taille moyenne des particules en mètres,
DRX	Diffraction des rayons X,
ΔH°	Enthalpie standard de formation,
ΔG°	Energie libre standard de la réaction
E_a	Energie d'activation,
$E1$	Echantillon d'étude provenant de l'entreprise SOLVAY ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),
$E2$	Echantillon d'étude préparé au laboratoire (LABO) ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, FeSO_4OH)
F	Distribution en probabilité,
ICP	Inductively Coupled Plasma,
m	Masse en grammes,
m_f	Masse d'échantillon final en grammes.
m_i	Masse d'échantillon initial en grammes,
MEB	Microscopie Electronique à Balayage,
MGR	Modèles Généraux de Régression,
$MÖSS$	Spectrométrie Mössbauer,
MO	Microscope optique,
$PROLABO$	Echantillon du sulfate ferreux heptahydraté provenant de commerce,
p	Niveau de signification statistique,
R	Constante des gaz parfaits,
R^2	Coefficient de détermination multiple,
$R^2(\text{ajusté})$	Coefficient de détermination multiple ajusté,
Re	Nombre de Reynolds,
SC	Somme carrées,
T	Température en degrés Kelvin ou degré Celsius,
T_{ETH}	Température de l'eau thermostatée ou de régulation en degré Celsius,
T_{LF}	Température du lit fluidisé en degré Celsius,
$T_{moyenne}$	Température moyenne en degré Celsius,

T_{max}	Température maximale en degré Celsius,
T_{max_LF}	Température maximale du lit fluidisé en degré Celsius,
$t_{réaction}$	Temps de réaction en minutes,
tpm	Tour par minute,
U_{mf}	Vitesse minimale de fluidisation en mètres par secondes,
U_{mb}	Vitesse minimale des bulles en mètres par secondes,
V	Vitesse de réaction en pourcentage de perte de masse par minute,
$v_{moyenne}$	Vitesse moyenne de variation de température en degré Celsius par minute,
ω	Vitesse de rotation du réacteur en tour par minute,
Φ	Diamètre en cm ou mm ou μm ,
μ	Viscosité du gaz en Pascal seconde,
ρ_g	Masse volumique du gaz en kilogramme par mètres cubes,
ρ_p	Masse volumique des particules en kilogramme par mètres cubes,
w	Pourcentage de perte de masse (%).

REFERENCES

Audette R.J., Quail J.W., 1972,

Potassium, Rubidium, Cesium, and Barium Ferrates (VI): Preparations, infrared spectra, and magnetic susceptibilities,
Inorg. Chem., 11, pp. 1904-1908, 1972.

Bartzatt R., Cano M., Johnson L., Nagel D., 1992,

Removal of metals and non metals from contaminated water,
J. Tox. Environ. Health, 35, pp. 205-210, 1992.

Becarud N., Dural C., 1963,

Reactions and properties of potassium, barium, and strontium ferrates,
Compt. Rend., 257, pp. 1930-1933, 1963.

Bielski H.J., Sharma V.K., Czapski G., 1994,

Reactivity of ferrate(V) with carboxylic acids: a pre-mix pulse radiolysis study,
Radiat. Phys. Chem., 44, pp. 479-484, 1994.

Blattner, 1892,

Action des oxydes métalliques sur les hypochlorites alcalins et alcalino-terreux,
Bull. Soc. Chim., Mémoires, Paris, 7, pp. 700-708, 1892.

Blondel J.M., 1997,

Recycling of ferrous sulphate by the synthesis of a new super oxidant material,
Rapport N° 1 du contrat de l'UE, N° BRP-CT97-0392, SOLVAY SA, Octobre 1997.

Bloxam, 1886,

Lecture experiment: The ferrates,
Chem. News, 54, pp. 43, 1886.

Bouzek K., Macova Z., 2004,

Anode material aspects of the electrochemical ferrate (VI) synthesis,
Proceed. Int. Symp., Prague, pp. 9-18, *edited by* Sharma V.K., Jiang J.Q., Bouzek K., 2004.

Bouzek K., Schmidt M.J., Wragg A.A., 1999-a,

Influence of anode material composition on the stability of electrochemically-prepared ferrate (VI) solutions,
J. Chem. Tech. Biotech., 74, pp. 1188-1194, 1999.

Bouzek K., Schmidt M.J., Wragg A.A., Bergmann H., 1999-b,

Electrochemical ferrate (VI) production - anode material aspects,
Institution of Chemical Engineers Symposium Series, 145, pp. 153-160, 1999.

Bouzek K., Schmidt M.J., Wragg A.A., 1999-c,

Influence of electrolyte composition on current yield during ferrate (VI) production by anodic iron dissolution,
Electrochem. Commun, 1, pp. 370-374, 1999.

Bouzek K., Rousar I., 1997,

Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution Part III: Current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions,
J. Appl. Electrochem., 27, pp. 679-684, 1997.

Bouzek K., Rousar I., 1996,

Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution Part I: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions,
J. Appl. Electrochem., 26, pp. 919-923, 1996.

Bouzek K., Rousar I., Taylor M.A., 1996,

Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution Part II: Current efficiency during anodic dissolution of white cast iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions,
J. Appl. Electrochem., 26, pp. 925-931, 1996.

Cadena F., Peters R.W., 1988,

Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulphide control,
J. Water Pollut. Control Fed., 60, pp. 1259-1263, 1988.

Carlé A., 1998,

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

Carrington A., Ingram D.J.E., Lott K.A.K., Schonland D., Symons M.C.R., 1960,

Electron resonance studies of transition metal oxyions. I. Experimental results for the manganate, hypomanganate and ferrate ions,
Proc. Roy. Soc. A., 254, pp. 101-110, 1960.

Carrington A., Schonland D., Symons M.C.R., 1957,

Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part IV. Some relations between electronic spectra and structure,
J. Chem. Soc., pp. 659-665, 1957.

Carrington A., Ingram D.J.E., Schonland D., Symons M.C.R., 1956,

Structure and reactivity of the oxy-anions of transition metals. Part II. Investigations by electron-spin resonance,
J. Chem. Soc., p. 4710, 1956.

Charlot G., 1966,

Les méthodes de la chimie analytique : analyse quantitative minérale,
Paris, Masson, p. 1023, 1966.

Cici M., Cuci Y., 1997,

Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste,
Waste Manage., 17(7), pp. 407-410, 1997.

Croatto U., 1949,

Elementi in alti gradi di ossidazione. II: Sull'ortossiferrato sodico,
La ricerca scientifica, 19, pp. 1007-1009, 1949.

D'Ans J., Loffler J., 1930,

Metallooxyde und ätznatron,
Ber. Deutch. Chem. Ges., 63, pp. 1446-1454, 1930.

Deininger J.P., 1983,

Process for preparing potassium ferrate (K_2FeO_4),
Brevet européen, No. 0082590, Date de publication: 29 juin 1983.

Delaude L., Laszlo P., 1996,

A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate (VI),
J. Org. Chem., 61, pp. 6360-6370, 1996.

Delaude L., Laszlo P., Lehance P., 1995,

Oxidation of organic substrates with potassium ferrate (VI) in the presence of the K10
montmorillonite,
Tetrahedron Lett., 36, pp. 8505-8508, 1995.

Delebarre A., 2001,

Archétypes et pratiques de l'innovation : le cas des lits fluidisés,
Annales des Mines, série Gérer et comprendre, 65, p. 30, 2001.

Demeyre J. F. 2004,

Mécanismes et dynamique du mélange des poudres et caractérisation de l'homogénéité de
mélanges de poudres,
Ressource électronique, Ecole des Mines d'Albi, 2004.

Denvir A., Pletcher D., 1996-a,

Electrochemical generation of ferrate. Part I: Dissolution of an iron wool bed anode,
J. Appl. Electrochem., 26, pp. 815-822, 1996.

Denvir A., Pletcher D., 1996-b,

Electrochemical generation of ferrate. Part II: Influence of anode composition,
J. Appl. Electrochem., 26, pp. 823-827, 1996.

Derringer G., Suich R. 1980,

Simultaneous optimization of several response variables,
Journal of Quality Technology, 12, pp. 214-219, 1980.

- Dollimore D., 1987,**
The thermal decomposition of oxalates, a review,
Thermochim. Acta, 117, pp.331-363, 1987.
- Eymery J.P., Teillet J., 2006,**
Spectrométrie Mössbauer,
Techniques de l'Ingénieur, www.techniques-ingenieur.fr, ETI Sciences et techniques, 2006.
- Eng Y.Y., Sharma V.K., Ray A.K., 2005,**
Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant,
Chemosphere, 63, pp. 1785-1790, 2005.
- Ericsson I., Almén P., 1996,**
Kinetic and quantitative studies of the formation of SO₂ from iron(II) and calcium sulfates by sequential and fractionated pyrolysis,
J. Anal. Appl. Pyr., 36, pp. 37-49, 1996.
- Evrard O., Gerardin R., Schmitt N., Evrard J.L., 1991,**
Ferrates of alkaline or alkaline earth metals, their preparation and their industrial application,
Brevet, No. WO9107352, Date de publication: 30 mai 1991.
- Fagan J., Waite T.D., 1983,**
Biofouling control with ferrate (VI),
J. Env. Sci. Tech., 17, pp. 123-125, 1983.
- Foster W., 1879,**
The action of alkaline hypobromite on oxamide, urea and potassium ferrocyanide,
J. Chem. Soc., 35, p. 119, 1879.
- Fremy E.F., 1844,**
Recherches sur les acides métalliques,
Ann. Chim. Phys., pp. 361-382, 1844.
- Fremy E.F., 1841,**
Recherches sur l'action des peroxydes alcalins sur les oxydes métalliques,
C.R. Acad. Sci., Paris 12, pp. 23-24, 1841.
- Gadiou R., 2002,**
Introduction à la combustion en lit fluidisé,
Cours donné à l'Ecole de Combustion, La Londe, Les Maures, p. 45, 2002.
- Gallagher P.K., MacChesney J.B., Buchanan D.N.E., 1966,**
Mössbauer effect in the system Sr₃Fe₂O₆₋₇,
J. Chem. Phys., 45, pp. 2466-2471, 1966.
- Geldard D., 1973,**
Types of gas fluidisation,
Powder Technology, 7, 285, 1973.

Gilbert M.B., Waite T.D., Hare C., 1976,

An investigation of the applicability of ferrate ion for disinfection,
J. Am. Water Works Assoc., 68, pp. 495-497, 1976.

Gray K.A., Waite T.D., 1983,

Coagulation and precipitation studies of the ferrate (VI) ion,
National meeting of the Am. Chem. Soc., Env. Chem. Div., Washington D.C., 23, pp.
135-138, 1983.

Harben P., 1995,

The industrial minerals handy book: a guide to markets, specifications, & prices, 2nd edition,
Published by Industrial Minerals Division, Metal Bulletin PLC, London, p. 187-189, 1995.

Harrison J.R., Falls. N., Toole R.C., 1958,

Alkali metal ferrates,
Brevet américain, No. 2835553.

Helfrich B., Lang K., 1950,

Über salze der eisensäure,
Z. Anorg. Allg. Chem., 263, pp. 169-174, 1950.

Hénoc J., Maurice F., Kirianenko A., 1964,

Electron probe microanalyzer - study of the fluorescence excited by continuous radiation
Rapport CEA R2421, 1964.

Hoffmann M.R., 1977,

Kinetics and mechanism of oxidation of hydrogen sulphide by hydrogen sulphide in acidic
solution,
J. Env. Sci. Tech., 11, pp. 61-66, 1977.

Hoppe R., Mader K., 1990,

Zur Konstitution von $K_3[FeO_4]$,
Z. Anorg. Allg. Chem. 586, pp. 115-124, 1990.

Hoppe M.L., Schlemper E.O., Murmann R.K., 1982,

Structure of dipotassium ferrate (VI),
Acta Cryst. B38, pp. 2237-2239, 1982.

Hrostowski H.J., Scott A.B., 1950,

The magnetic susceptibility of potassium ferrate,
J. Chem. Phys., 18, pp. 105-107, 1950.

Hu J.Y., Sharma V.K., Tint M.L., Ong S.L., 2004,

Oxidation of Hormonal Estrogens by Potassium Ferrate (VI),
Proceed. Int. Symp., Prague, pp. 109-116, *edited by* Sharma V.K., Jiang J.Q., Bouzek K.,
2004.

- Jeannot C., Malaman B., Gérardin R., Oulladiat B., 2002,**
 Synthesis, crystal, and magnetic structures of the sodium ferrate (IV) Na_4FeO_4 studied by neutron diffraction and Mössbauer techniques,
 J. Solid State Chem., 165, pp. 266-277, 2002.
- Jiang J.Q., Wang S., Panagouloupoulos A., 2006,**
 The exploration of potassium ferrate (VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment,
 Chemosphere, 63, pp. 212-219, 2006.
- Jiang J.Q., Lloyd B., 2002,**
 Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment,
 Water Research, 36, pp. 1397-1408, 2002.
- Johnson M.D., Hornstein B.J., 1996,**
 Unexpected selectivity in the oxidation of arylamines with ferrate-preliminary mechanistic consideration,
 Chem. Commun., 8, pp. 965-966, 1996.
- Johnson M.D., Sharma V.K., 1999,**
 Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants,
 Inorg. Chim. Acta, 293, pp. 229-233, 1999.
- Kanari N., Ostrosi E., Ninane L., Neveux N., Evrard O., 2005,**
 Synthesizing Alkali Ferrates Using a Waste as a Raw Material,
 JOM, Journal of Society of Minerals, Metals & Materials, 57 (8), pp. 39-42, 2005.
- Kanari N., Ostrosi E., Ninane L., Neveux N., Evrard O., 2004,**
 Synthesis of potassium ferrate using chlorine as oxidant,
 Proceed. Int. Symp., Prague, pp. 20-31, *edited by* Sharma V.K., Jang J.Q., Bouzek K., 2004.
- Kanari N., 2003,**
 Communication personnelle.
- Kanari N., Mishra D. et Gaballah I., 2003,**
 Large scale synthesis of a new super oxidant material by recycling of ferrous sulfate 'LAFEROX',
 Rapport N° 1 du contrat de l'UN N° G5RD-CT-2001-03011, INPL, ENSG, LEM, 01/2003, 12 pages.
- Kanari N., Gaballah I., Evrard O., Neveux., 1999-a,**
 Procédé de synthèse par voie solide de ferrates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et ferrates ainsi obtenus,
 Brevet français, No. 9913389, Date de dépôt : 22 octobre 1999.

Kanari N., Gaballah I., Mathieu C., Neveux N., Evrard O., 1999-b,
Kinetics of dehydration of $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ under different atmospheres,
128th Annual Meeting and Exhibition of Minerals, Metals & Materials Society, San Diego,
California, pp. 17-28, *edited* by Mishra B., 1999.

Kazama F., 1995,
Viral inactivation by potassium ferrate,
Wat. Sci. Tech., 31, pp. 165-168, 1995.

Keuleers R.R., Janssens J.F., Desseyn H.O., 2002,
Comparison of some methods for activation energy determination of thermal decomposition
reactions by thermogravimetry,
Thermochim. Acta, 385, pp. 127-142, 2002.

**Khollam Y.B., Dhage S.R., Potdar H.S., Deshpande S.B., Bakare P.P., Kulkarni S.D.,
Date S.K., 2002,**
Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite (Fe_3O_4)
powders,
Materials Letters, 56, pp. 571-557, 2002.

Kim H., Sharma V.K., 2004,
Innovative [Iron(VI)] technology in sludge treatment,
Proceed. Int. Symp., Prague, pp. 83-92, *edited* by Sharma V.K., Jiang J.Q., Bouzek K., 2004.

Kisselev Y.M., Kopelev N.S., Zav'yalova N.A., Perfiliev Y.D., Kazin P.E., 1989,
The preparation of alkali metal ferrates (VI),
Russ. J. Inorg. Chem., 34, pp. 1250-1253, 1989.

Klug H.P., Alexander L.E., 1962,
X-ray diffraction procedures of polycrystalline and amorphous materials,
New York, London, J. Willey, p. 716, 1962.

Kneip A., Carol J., Castetbon A., 2005,
Method for preparing alkali metal ferrates and novel alkali metal ferrate granules,
Brevet américain, No. 20050053543, No. Application: 495788, Date de dépôt: 22 octobre
2004, Date de publication : 10 mars 2005.

Kopelev N.S., Perfiliev Y.D., Kiselev Y.M., 1992,
Mössbauer study of sodium ferrates (IV) and (VI),
J. Radioanal. Nucl. Chem., 162(2), pp. 239-251, 1992.

Kotronarou A., Hoffman M.R., 1991,
Catalytic autoxidation of hydrogen sulphide in wastewater,
J. Env. Sci. Tech., 25, pp. 1153-1160, 1991.

Kulikov L.A., Yurchenko A.Y., Perfiliev Y.D., 1999,
Preparation of cesium ferrate(VI) from metallic iron,
Ser. Chem., Vestnik Moskovskogo Universiteta, 40, pp. 137-138, 1999.

Lapcique F., Valentin G., 2002,

Direct electrochemical preparation of solid potassium ferrate,
Electrochem. Commun., 4, pp. 764-766, 2002.

Lee Y.H., M. Cho., Kim J.Y., Yoon J., 2004,

Chemistry of ferrate (Fe(VI)) in aqueous solution and its application as a green chemical,
J. Ind. Eng. Chem., 10, pp. 161-171, 2004.

Licht S., Tel-Vered R., Halperin L., 2002,

Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds,
Electrochem. Commun., 4, pp. 933-937, 2002.

Licht S., Wang B.H., Ghosh S., 1999-a,

Energetic iron (VI) chemistry: The super-iron battery,
Science, 285, pp. 1039-1042, 1999.

Licht S., Wang B., Gosh S., Li J., Naschitz V., 1999-b,

Insoluble Fe(VI) compounds: effects on the super-iron battery,
Electrochem. Commun., 1, pp. 522-526, 1999.

Licht S., Wang B., Gosh S., Li J., Naschitz V., 1999-c,

Solid phase modifiers of the Fe(VI) cathode: effects on the super-iron battery.
Electrochem. Commun. 1, pp. 527-531, 1999.

Ma J., Liu W., 2002,

Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters,
Water Research, 36, pp. 4959-4962, 2002.

Majumdar R., Sarkar P., Ray U., Roy Mukhopadhyay M., 1999,

Secondary catalytic reactions during thermal decomposition of oxalates of zinc, nickel and iron (II),
Thermochim. Acta, 335, pp. 43-53, 1999.

Malchus M., Jansen M., 1998,

Kombination von Ionenaustausch und Gefriertrocknung als Syntheseweg zu neuen Oxoferraten(VI) M_2FeO_4 mit $M = Li, Na, N(CH_3)_4, N(CH_3)_3Bzl, N(CH_3)$,
Z. Anorg. Allg. Chem., 624, pp. 1846-1854, 1998.

Martinez-Tamayo E., Beltrán-Porter A., Beltrán-Porter D., 1986

Iron compounds in high oxidation states: II. Reaction between Na_2O_2 and $FeSO_4$,
Therm. Acta, 97, pp. 243-255, 1986.

Mattice J.S., Zittel H.E., 1976,

Site-specific evaluation of power plant chlorination,
J. Water Pollut. Control Fed., 48, pp. 2284-2304, 1976.

- Midkiff W.S., Covery J.R., Johnson M.D., 1995,**
Removal of radionuclides in wastewaters utilizing potassium ferrate (VI),
Wat. Environ. Res., 67, pp. 1007-1008, 1995.
- Moeser L., Borck H., 1909,**
Über verbindungen die Eisensuperoxyd, FeO_4 , enthalten,
Ber. Deutch. Chem. Ges., 42, p. 4279, 1909.
- Murmann R.K., Robinson P.R., 1974,**
Experiments utilising FeO_4^{2-} for purifying water,
Water Research, 8, pp. 543-547, 1974.
- Muspratt M., Smith S., 1898,**
Some experiments upon high strength hypochlorite solutions,
J. Soc. Chem. Ind., 17, pp. 1096-1100, 1898.
- Neveux N., 1993,**
Voie de synthèse originale de ferrates (VI) alcalins stabilisés et leurs applications potentielles
dans le traitement des eaux,
Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, Nancy 1993.
- Ockerman L.T., Schreyer J.M., 1951,**
Preparation of sodium ferrate (VI),
J. Am. Chem. Soc., 73, p. 5479, 1951.
- Pascal P. et al., 1963,**
Nouveau traité de chimie minérale,
Tome II (2), p. 51, 1963.
- Pascal P. et al., 1966,**
Nouveau traité de chimie minérale,
Tome II (1), p. 255, 1966.
- Payusov S.A., Vilnyanskii Y.E., 1966,**
Sodium ferrates,
Zhur. Neorg. Khimii, 11, pp. 1245-1250, 1966.
- Pelovski Y., Petkova V., Nikolov., S., 1996,**
Study of the mechanism of the thermochemical decomposition of ferrous sulphate
monohydrate,
Thermochim. Acta, 274, pp. 273-280, 1996.
- Perrin R. et Scharff J.P., 1993;**
Chimie industrielle,
Masson, Paris, Tome 1, 1993.
- Poggendorf J.C., 1841,**
Pogg. Ann., 54 , p. 161, 1841.

Retgers J.W., 1892,
Z. Phys. Chem., 10, p. 530, 1892.

Rollet A.P., Bouaziz R., 1972,
L'analyse thermique, Tome 2 : l'examen des processus chimiques,
Paris, Gauthier-Villars, p. 226, 1972.

Rosell A.O., 1895,
The ferrates,
J. Am. Chem. Soc., 17(10), pp. 760-769, 1895.

Schaafsma S.H. 2000,
Down-scaling of a fluidised bed agglomeration process,
September 2000, PhD Thesis, University of Groningen, Netherlands.

Schink T., Waite T.D., 1980,
Inactivation of f2 virus with ferrate (VI),
Water Research, 14, pp. 1705-1717, 1980.

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

Scholder R., Kindervater F., Zeiss W., 1956-a,
Über metaferrate IV,
Z. Anorg. Allg. Chem., 283, pp. 338-345, 1956.

Scholder R., Bunsen H.V., Zeiss W., 1956-b,
Über orthoferrate IV,
Z. Anorg. Allg. Chem., 283, pp. 330-337, 1956.

Scholder R., Bunsen H.V., Kindervater F., Zeiss W., 1955,
Zur Kenntnis der Ferrate (VI),
Z. Anorg. Allg. Chem., 282, pp. 268-279, 1955.

Schreyer J.M., Thompson G.W., Ockerman, L.T., 1953,
Potassium ferrate (VI),
Inorg. Synthesis, 4, pp. 164-169, 1953.

Sharma V.K., 2002,
Potassium ferrate VI: an environmentally friendly oxidant,
Advan. Environ. Res., 6, pp. 143-156, 2002.

Stahl G.E., 1715,
Opusculum chimico-physico-medium,
Halae Magdeburgiae, p. 742, 1715.

Stupin D.Y., Ozernoi M.I., 1995,
Coprecipitation of ^{152}Eu with iron(III) hydroxide formed upon reduction of sodium ferrate(VI) in aqueous medium,
Radiochem., 37, pp. 329–332, 1995.

Szekely J., Evans J.W., Sohn H.Y., 1976,
Gas-solid reactions,
Academic Press, Inc. New York, 400 pages, 1976.

Tarte P., Nizet G., 1964,
Etude infra-rouge de quelques composés du type K_2FeO_4 et BaSO_4 ,
J. Spectrochim. Acta, 20, pp. 503-513, 1964.

Thompson J.A., 1985-a,
Process for producing alkali metal ferrates utilizing hematite and magnetite,
Brevet américain, No. 4545974, No. Application: 590567, Date de dépôt: 16 mars 1984, Date de publication : 8 octobre 1985.

Thompson, J. A., 1985-b,
Process for preparing alkali metal ferrates
Brevet américain, No. 4551326, No. Application: 468487, Date de dépôt: 22 février 1983, Date de publication : 5 novembre 1985.

Thompson G.W., Ockerman L.T., Schreyer J.M., 1951,
Preparation and purification of potassium ferrate VI,
J. Am. Chem. Soc., 73, pp. 1379-1381, 1951.

Tousek J., 1962,
Electrochemical production of sodium ferrate,
Coll. Czech Chem. Commun., 27, pp. 914-919, 1962.

Tsapin A.I., Goldfeld M.G., McDonald G.D., Nealson K.H., Moskovitz B., Solheid P., Kemner K.M., Kelly S.D., Orlandini K.A., 2000,
Iron (VI): Hypothetical candidate for the Martian oxidant,
Icarus 147, pp. 68–78, 2000.

Vignès J.L., Gilles A., Kapala F., 2005,
Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux,
7^{ème} édition : 1997-2007, ressource électronique sur www.sfc.fr .

Vogels C.M., Johnson M.D., 1998,
Arsenic remediation in drinking waters using ferrate and ferrous ions,
Technical completion report, Account number 01423922, New Mexico Wat. Res. Inst., New Mexico State University, 19 pages, 1998.

Waite T.D., Gilbert M., 1978,

Oxidative destruction of phenol and other organic water residuals by iron (VI) ferrate,
J. Water Pollut. Control Fed., 50, pp. 543-551, 1978.

Waite T.D., Fagan J., 1980,

In: Carvey, J. Ed., Condenser Biofouling Control, Ann Arbor Science, MI, 1980.

Waite T.D., Jorden R., Kawaratani R., 1978,

In: Jolley, R.L. (Ed.), Water Chlorination:
Environmental Impacts and Health Effects, Chapter 59, Ann Arbor Science, MI., 1978.

Wagner W.F., Gump J.R., Hurt E.N., 1952,

Factors affecting the stability of aqueous potassium ferrate (VI) solutions,
Anal. Chem., 24, pp. 1497-1498, 1952.

Wahl K., Klemm W., Wehrmeyer G., 1956,

Über einige Oxokomplexe von Übergangselementen,
Z. Anorg. Allg. Chem., 285, pp. 322-330, 1956.

Wallace T., Fleck A., 1921,

Some properties of fused sodium hydroxide,
J. Chem. Soc., 119, pp. 1839-1860, 1921.

Weast R.C., 1971,

In Handbook of Chemistry and Physics (51 ed.), CRC Press, Cleveland, OH (1970-1971),
p. 111, 1971.

Wen, C.Y., Yu Y.H., 1966,

Mechanics of Fluidization,
Chem. Eng. Prog. Symp. Series, 62, pp. 100-111, 1966.

White D.A., Franklin G.S., 1998,

A preliminary investigation into use of sodium ferrate in water treatment,
Environ. Technol., 19, pp. 1157-1160, 1998.

Williams D.H., Riley J.T., 1974,

Preparation and alcohol oxidation studies of the ferrate (VI) ion FeO_4^{2-} ,
Inorg. Chim. Acta., 8, pp. 177-183, 1974.

Wood R.H., 1958,

The heat, free energy, and entropy of the ferrate (VI) ion,
J. Am. Chem. Soc., 80, pp. 2038-2041, 1958.

Wronska M., 1959

Studies on the kinetics of decomposition of aqueous solutions of ferrate (VI) ions,
B. Aca. Pol. Sci., 7, pp. 137-142, 1959.

Annexe 1

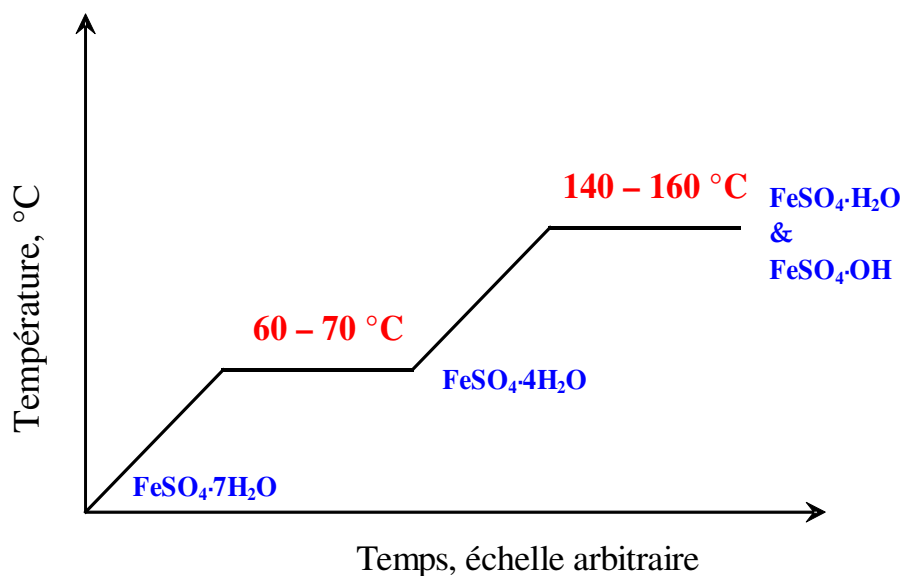


Figure A. 1. 1. Régime thermique de E2 à partir du sulfate de fer heptahydraté.

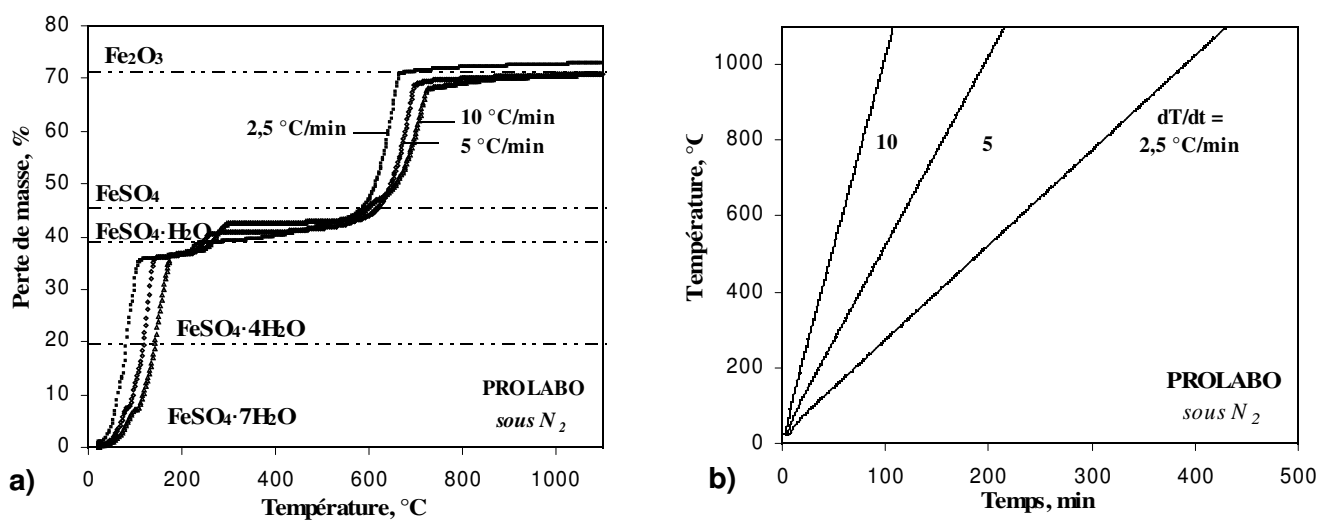


Figure A. 1. 2. Résultats d'ATG du traitement de FeSO₄·7H₂O (PROLABO) sous N₂ aux différentes vitesses de chauffage du four : *a*) évolution de la perte en masse en fonction de température et *b*) évolution de la température en fonction du temps.

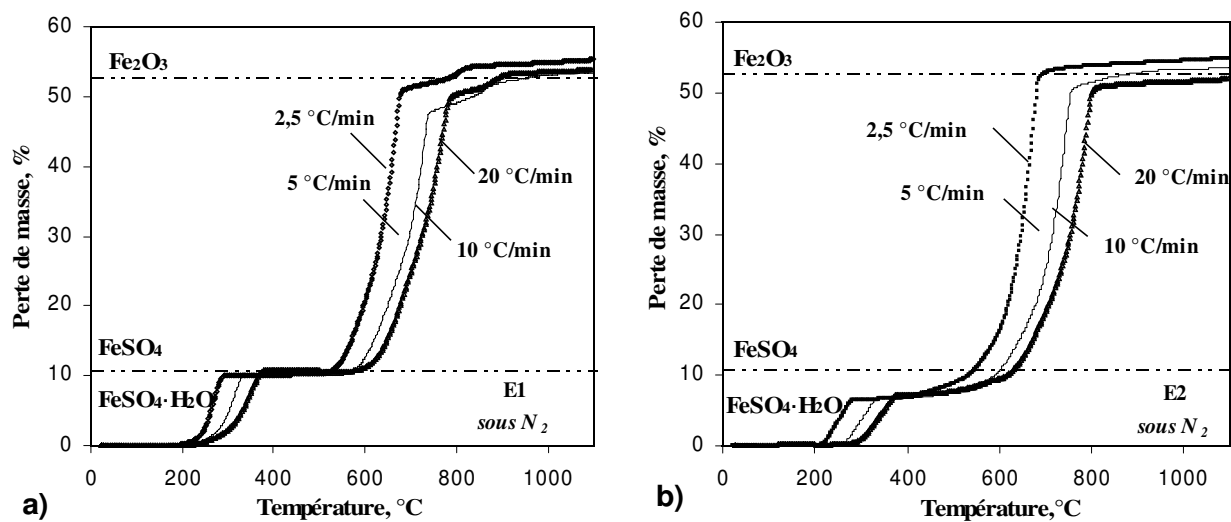


Figure A. 1. 2. Variation de perte en masse (%) en fonction de la température au cours du traitement sous N_2 pour:
a) l'échantillon 1 (E1) et *b)* l'échantillon 2 (E2).

Annexe 2

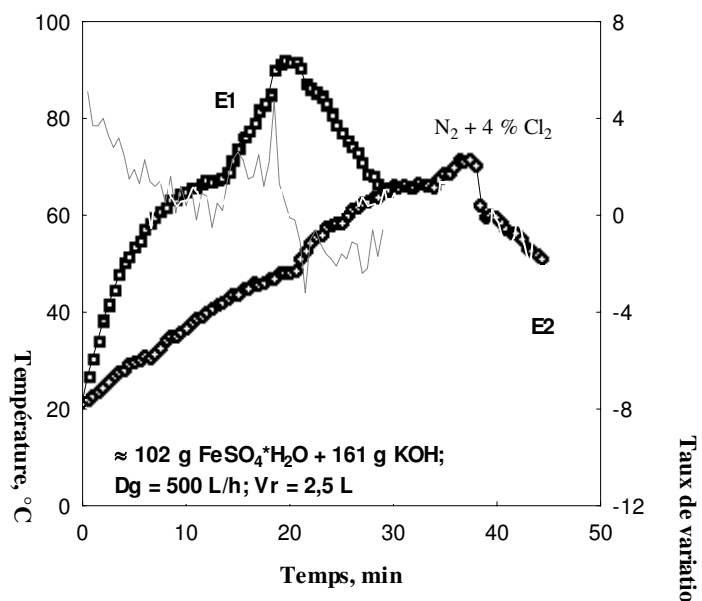


Figure A. 2. 1. Variation de la température en fonction du temps pour les tests où (E1), (E2) + KOH + ($\text{N}_2 + \text{Cl}_2$) sont utilisés.

Tableau A. 2. 1. Données thermodynamiques

Composé	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
NaOH	-425,9	-379,7
KOH	-423,4	-378,3
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-569,0	-487,0
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-545,1	-1079,3
Na_2SO_4	-1387,8	-1269,8
KCl	-436,7	-408,8
NaCl	-411,1	-384,0
KClO_3	-389,1	-287,5
NaClO_3	-344,4	-255,1
H_2O	-285,8	-237,1

Variables dépendantes et indépendantes

Les variables indépendantes sont les variables qu'on manipule et dans ce sens, elles sont "indépendantes" de caractéristiques, intentions, etc. de réaction initiale du sujet. Les autres variables sont attendues d'être "dépendantes" dans les conditions de manipulation ou d'expérimentations. Cela veut dire qu'elles dépendent de « ce que le sujet fera » en réponse.

Une variable catégorique de facteur prédictif est une variable, mesurée sur une échelle nominale, dont les catégories identifient l'adhésion de classe ou de groupe, qui est utilisé pour prévoir des réponses sur une échelle nominale d'une ou plusieurs variables dépendantes. L'échelle nominale est une échelle catégorique (quantitative et non qualitative) de la mesure où chaque valeur représente une catégorie spécifique (chaque catégorie est « différente » des autres, mais ne peut pas être quantitativement comparée aux autres).

Tableau A. 2. 2. Représentation de variables dans l'étude statistique de synthèse de ferrate du potassium.

Variables dépendantes	Prédicteurs catégoriels	Prédicteurs continus
Température maximale, (°C)	Type de diluant (air, azote)	Volume du chlore, (L/h)
Température moyenne, (°C)	Vitesse de rotation (constante, modérée)	Durée du chlore en réaction, (minute)
Temps de reaction, (minute)		

Modèles Généraux de Régression (MGR)

La méthode de *Modèles Généraux de Régression (MGR)* permet de construire des modèles pas-à-pas et par recherche exhaustive du meilleur modèle (meilleur groupe de prédicteurs). La méthode de MGR est spécifique, non seulement pour les problèmes analytiques traditionnels avec une seule variable dépendante, mais également pour des modèles comportant plusieurs variables dépendantes ; d'une certaine manière, MGR peuvent être considérés comme un programme d'analyse canonique (unique) pas-à-pas et par recherche exhaustive du meilleur modèle. MGR permettent de construire des modèles par sélection ascendante ou descendante uniquement (les effets ne peuvent être inclus ou exclus qu'une seule fois au cours du processus de sélection), par sélection ascendante ou descendante standard (les effets peuvent être inclus ou exclus du modèle à chaque étape selon les critères du F ou du p d'inclusion ou d'exclusion), ou par recherche exhaustive du meilleur modèle (sous-ensemble de prédicteurs).

Diagramme Pareto

Le diagramme de Pareto est un outil efficace pour présenter les résultats concernant les effets des facteurs qui ont l'impact plus important sur les variables dépendantes pour lesquelles on s'intéresse. Le diagramme de Pareto montre les évaluations de paramètre (ou des t -valeurs) sorties par leur taille absolue. Si nous traçons les t -valeurs, une ligne verticale

sera également montrée pour indiquer l'importance minimum d'évaluations statistiquement significatives du paramètre.

Explicatif des tableaux

Coefficient de régression

- Le champ multiple R est la racine carrée de la R^2 . Ceci est utile dans la régression multivariable (les variables multiples indépendantes) lorsque on veut décrire la relation entre les variables.
- Le champ R^2 représente le coefficient de détermination multiple, qui mesure la réduction dans la totalité de variation des variables dépendantes à cause d'influence de variables indépendantes.

$$R^2 = 1 - [R\acute{e}s\acute{i}dus\ SC / Total\ SC]$$

Le *résidu SC* est l'erreur de sommes carrées et le *total SC* est le total de sommes carrées.

- Le R^2 (*ajusté*) est interprété identiquement à la valeur R^2 à l'exception du fait que le R^2 (*ajusté*) prenne en compte le nombre de degrés de liberté. Il est ajusté en divisant l'erreur de sommes carrées et le total de sommes carrées par leurs degrés de liberté respectifs.

$$R^2\ (ajust\acute{e}) = 1 - [(R\acute{e}s\acute{i}dus\ SC/df)/(Total\ SC/df)]$$

Test du modèle complet du mélange

Le principe fondamental des méthodes moindres carrés est que la variation d'une variable dépendante peut être divisée, ou divisée en parties, selon les sources de variation. Supposons qu'une variable dépendante est régressée sur une ou plusieurs variables prédictives, et que pour la convenance, la variable dépendante est mesurée de sorte que son moyen soit 0. Alors une identité des moindres carrés de base est que toute la somme de valeurs carrées de variable dépendante est égale à la somme de valeurs prévues carrées plus la somme de valeurs résidus carrées. Plus généralement :

$$\sum (y - \hat{y})^2 = \sum (\hat{y} - \bar{y}) + \sum (y - \hat{y})^2$$

où le terme du côté gauche est la somme totale de déviations carrées des valeurs observées sur la variable dépendante à partir de la moyenne de variable dépendante, et les limites respectives du côté droit sont (1) la somme de déviations carrées des valeurs prévues pour la variable dépendante à partir de la moyenne de variable dépendante et (2) la somme des déviations carrées des valeurs observées sur la variable dépendante à partir des valeurs prévues, c'est-à-dire, la somme des résidus carrés. Ceci peut être écrite dans une autre manière :

$$Total\ SC = Mod\grave{e}le\ SC + Erreur\ SC$$

A noter que le total SC est toujours le même pour n'importe quel groupe de données, mais que le modèle SC et l'erreur SC dépendent de l'équation de régression. Supposant encore que la variable dépendante est mesurée de sorte que son moyen soit 0, le modèle SC et l'erreur SC peuvent être calculé selon :

Modèle SC = $b'X'Y$

Erreur SC = $Y'Y - b'X'Y$

Résidus

Les résidus sont des différences entre les valeurs observées et les valeurs correspondantes qui sont prévues par le modèle et ils représentent ainsi la divergence qui n'est pas expliqué par le modèle. Plus l'ajustement du modèle est meilleur, plus les valeurs des résidus sont faibles.

Distribution F et sa fonction de densité de probabilité

La distribution F (pour $x > 0$) a la fonction de densité de probabilité (pour $v = 1, 2, \dots; \omega = 1, 2, \dots$):

$$f(x) = [\Gamma\{(v+\omega)/2\}]/[\Gamma(v/2)\Gamma(\omega/2)] * (v/\omega)^{(v/2)} * x^{[(v/2)-1]} * \{1+[(v/\omega)*x]\}^{[-(v+\omega)/2]}$$

où v, ω sont les paramètres de forme, les degrés de liberté,

Γ est la fonction *Gamma*

Le champ F montre la valeur courante de variable aléatoire pour la distribution de F . A l'édition de ce champ la valeur- p s'y associe pour les degrés de liberté indiqués. Le champ p montre la valeur- p calculée de la valeur indiquée de variable aléatoire et les degrés de liberté et calculer la valeur critique de la distribution pour les degrés de liberté indiqués.

Niveau- p

La signification statistique (niveau p) d'un résultat est une mesure estimée du degré pour lequel le résultat est "vrai" (dans le sens du « représentatif de la population »). Plus techniquement, la valeur de niveau p représente un index décroissant de la fiabilité d'un résultat. Plus le niveau p est élevé, moins nous pouvons croire que la relation observée entre variables dans l'échantillon est un indicateur fiable de relation entre les variables respectives de population. Particulièrement, le niveau p représente la probabilité de l'erreur étant impliquée dans le fait d'avoir accepté notre résultat observé comme valide c'est-à-dire tant que « représentatif de population ».

Le niveau- p rapporté avec le test- t représente la probabilité de l'erreur impliquée à l'acceptation de notre hypothèse de recherche concernant l'existence d'une différence. Techniquement, il s'agit de probabilité d'erreur associée avec le rejet de l'hypothèse de non différence entre deux catégories d'observations (correspondant aux groups) dans la population lorsque, en fait, la hypothèse est vraie.

Significativité d'un résultat

Spécifiquement, dans plusieurs domaines, les résultats qui produisent le niveau de $p \leq 0,05$ sont considérés à la limite statistiquement significative, mais il faut rappeler que ce niveau d'importance implique toujours une probabilité assez élevée de l'erreur (5 %). Les résultats qui sont significatifs au niveau du $p \leq 0,01$ sont considérés statistiquement significatifs, et ceux de niveau de $p \leq 0,001$ ou $p \leq 0,005$ sont appelés souvent « fortement » significatifs.

Tableau A. 2. 3. Valeurs moyennes dans l'ensemble de séries d'expériences effectuées de synthèse du ferrate de potassium.

T _{max} (°C)	T _{min} (°C)	T _{moyenne} (°C)	t _{réaction} (min)	Durée de Cl ₂ en réaction (min)	Volume de Cl ₂ (L/h)	Type de diluant	Vitesse de rotation	m FeSO ₄ (g)	m KOH (g)	Résultat test
60,4	20,2	40,7	180	120	40	air	modérée	164	240,4	positif
42,3	20,8	35,7	182	122	40	azote	modérée	162,1	242,3	positif
57,8	20,2	37,4	157	97	40	air	modérée	166,6	240	positif
130,7	20,8	50,1	38	38	40	air	constante	161,8	240,2	négatif
54,4	20,5	38,7	183	123	30	air	modérée	162,4	243,4	positif
130,4	22,5	49,7	43	43	30	air	constante	161,6	239,8	négatif
118,8	18,2	44,9	67	67	16	air	constante	159,3	240,2	négatif
38,8	19,2	32,2	201	141	16	air	modérée	161,2	242,2	négatif
45,7	18	34,1	185	145	40	azote	modérée	128,8	265,3	positif
95	19	45,6	48	48	40	azote	constante	127,8	265,7	négatif
76,2	18	50,4	109	109	30	azote	constante	128,2	265,6	négatif
44,5	16,8	34,5	218	158	30	azote	modérée	128,3	265,8	positif
40,1	19	34,5	253	193	20	azote	modérée	128,3	265,2	positif
56,1	18,6	43,7	101	101	20	azote	constante	129,1	266,5	négatif

Tableau A. 2. 4. Test du Modèle Complet de Sommes Carrées et de Sommes Carrées de Résidus.

Variables	Multiple R	Multiple R ²	Ajusté R ²	Modèle SC	Modèle dl	Modèle MC	Résidus SC	Résidus dl	Résidus MC	F	p
T _{max} (°C)	0,99	0,98	0,97	14688,64	7	2098,38	232,98	6	38,83	54,04	0,000053
T _{min} (°C)	0,81	0,66	0,25	19,11	7	2,73	10,02	6	1,67	1,63	0,283037
T _{moyenne} (°C)	0,99	0,97	0,94	531,20	7	75,89	15,07	6	2,51	30,21	0,000288
t _{réaction} (min)	1,00	1,00	0,99	65964,24	7	9423,46	222,98	6	37,16	253,57	0,000001

Tableau A. 2. 5. Tests Multivariés de Significativité.

Variables	Test Wilk	F	Effet dI	erreur dI	p
durée Cl ₂ (min)	0,036	20,07	4	3	0,017
volume Cl ₂ (L/h)	0,121	5,46	4	3	0,097
m FeSO ₄ (g)	0,179	3,44	4	3	0,169
m KOH (g)	0,250	2,25	4	3	0,265
type diluant	0,139	4,66	4	3	0,118
V _{rotation} (tpm)	0,040	17,93	4	3	0,020
type diluant*V _{rotation} (tpm)	0,155	4,10	4	3	0,138

Tableau A. 2. 6. Paramétrisation sigma-restreint pour l'estimation d'effet de prédicteurs catégoriels et continus sur la température maximale.

	T _{max} (°C)	T _{max} (°C)	T _{max} (°C)	T _{max} (°C)	-95,00%	+95,00%	T _{max} (°C)	T _{max} (°C)	-95,00%	+95,00%
Effet	Param.	Err-Type	t	p	Lim.Conf	Lim.Conf	Bêta (β)	ErTyp.β	Lim.Conf	Lim.Conf
durée Cl ₂ (min)	-0,1207	0,1567	-0,7702	0,4704	-0,5042	0,2628	-0,1633	0,2121	-0,6822	0,3556
volume Cl ₂ (L/h)	0,7475	0,3323	2,2490	0,0655	-0,0658	1,5607	0,2103	0,0935	-0,0185	0,4392
m FeSO ₄ (g)	-3,1078	1,7436	-1,7825	0,1250	-7,3741	1,1585	-1,6065	0,9013	-3,8118	0,5989
m KOH (g)	-3,9041	2,5036	-1,5594	0,1699	-10,0301	2,2219	-1,4619	0,9375	-3,7559	0,8320
type diluant	16,4781	4,4639	3,6914	0,0102	5,5554	27,4009	0,5047	0,1367	0,1702	0,8393
Vrotation (tpm)	-19,4539	6,6734	-2,9151	0,0268	-35,7831	-3,1246	-0,5898	0,2023	-1,0848	-0,0947
type diluant*Vrotation (tpm)	-7,3010	2,8728	-2,5414	0,0440	-14,3305	-0,2715	-0,2236	0,0880	-0,4390	-0,0083

Tableau A. 2. 7. Paramétrisation sigma-restreint pour l'estimation d'effet de prédicteurs catégoriels et continus sur la température minimale.

	T _{min} (°C)	T _{min} (°C)	T _{min} (°C)	T _{min} (°C)	-95,00%	+95,00%	T _{min} (°C)	T _{min} (°C)	-95,00%	+95,00%
Effet	Param.	Err-Type	t	p	Lim.Conf	Lim.Conf	Bêta (β)	ErTyp.β	Lim.Conf	Lim.Conf
durée Cl ₂ (min)	0,0068	0,0325	0,2088	0,8415	-0,0728	0,0863	0,2078	0,9955	-2,2280	2,6436
volume Cl ₂ (L/h)	0,0388	0,0689	0,5629	0,5939	-0,1299	0,2075	0,2471	0,4390	-0,8271	1,3214
m FeSO ₄ (g)	0,3487	0,3617	0,9643	0,3722	-0,5362	1,2337	4,0794	4,2306	-6,2726	14,4314
m KOH (g)	0,3861	0,5193	0,7434	0,4853	-0,8846	1,6568	3,2716	4,4006	-7,4964	14,0395
type diluant	0,0647	0,9259	0,0699	0,9465	-2,2009	2,3304	0,0449	0,6418	-1,5256	1,6153
Vrotation (tpm)	-0,8826	1,3842	-0,6376	0,5473	-4,2697	2,5046	-0,6055	0,9497	-2,9293	1,7183
type diluant*Vrotation (tpm)	-0,3893	0,5959	-0,6533	0,5378	-1,8474	1,0688	-0,2698	0,4131	-1,2806	0,7409

Tableau A.22.89. Paramétrisations sigmasseint pour l'estimation d'effet de prédicteurs catégoriels et continus sur la température de réaction.

	$t_{réaction}(^{\circ}\text{C})$	$t_{réaction}(^{\circ}\text{C})$	$t_{caution}(^{\circ}\text{C})$	$T_{réaction}(^{\circ}\text{C})$	-99,00%	+99,00%	$t_{réaction}(^{\circ}\text{C})$	$T_{caution}(^{\circ}\text{C})$	-99,00%	+99,00%
Effet	Param.	Ent-Type	tt	pp	LimConf	LimConf	Bêta (B)	EffypB	LimConf	LimConf
durée Cl ₂ (min)	1,03386	0,16389	3,67639	0,01005	0,04607	1,24101	0,6154	0,28985	0,02345	1,70635
volume Cl ₂ (L/h)	-0,014143	0,00845	4,00425	0,00257	0,00746	0,62461	-0,6093	0,0434	0,00265	0,90351
M FeSO ₄ (g)	0,02644	1,70634	0,57831	0,68853	-0,38864	4,54415	0,6908	1,04887	-2,29365	3,62453
M KOH (g)	0,02891	2,46867	0,35993	0,09661	-1,58896	6,17872	0,4483	1,24625	-2,60483	3,49879
type diluant	-2249670	4,36373	2,26704	0,06891	-0,211768	8,39457	-0,0362	0,08635	-0,03986	0,85572
Vrotation (tpm)	26,80066	6,52873	-4,89740	0,00063	-1,085253	47,57536	0,38549	0,26990	-2,051358	-0,6968
type diluant*Vrotation (tpm)	1,50331	2,87306	0,06031	0,96957	-1,55029	8,48209	0,0023	0,0709	-0,28071	0,29229

Annexe 3

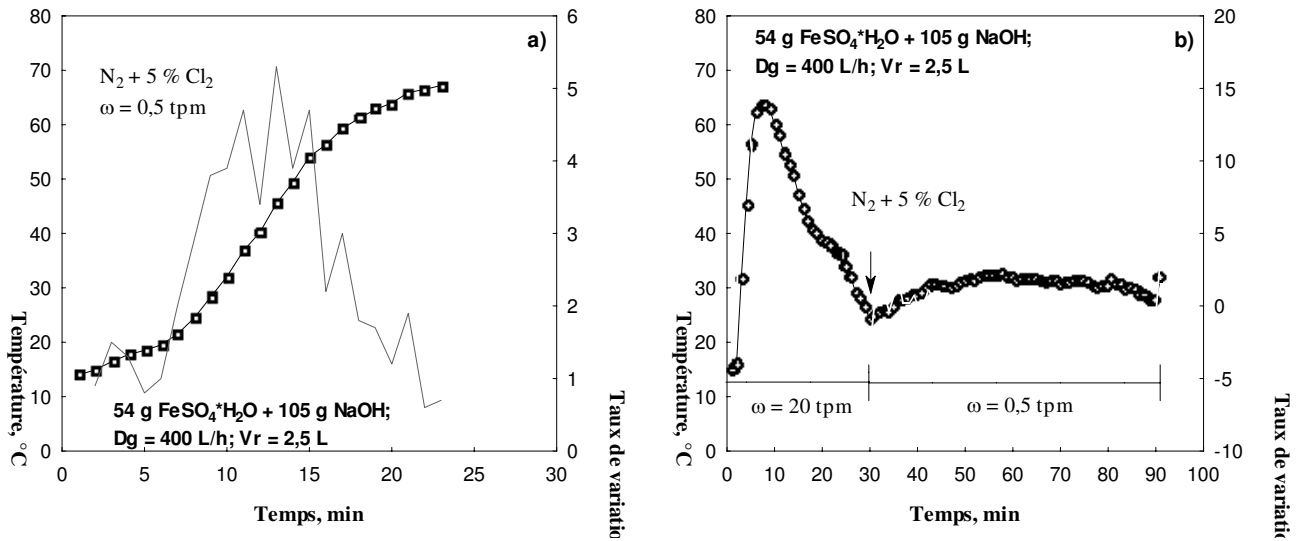


Figure A. 3. 1. L'évolution de température et son taux de variation en fonction du temps lors de : a) mise directe et b) mise après 30 minutes de réaction de ($N_2 + 5\% Cl_2$).

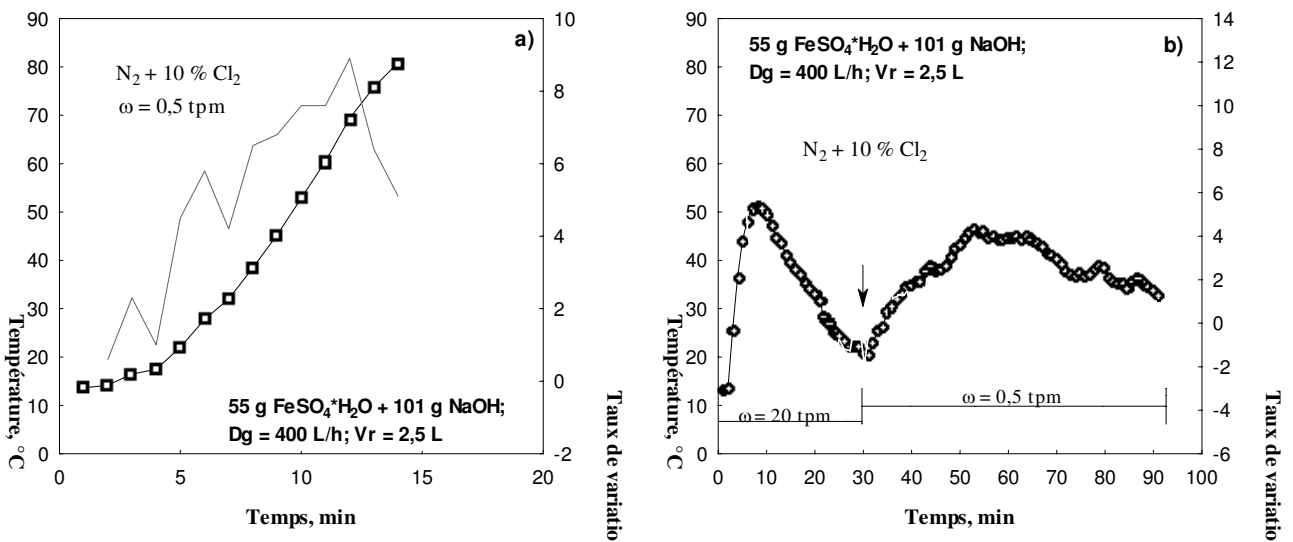


Figure A. 3. 2. L'évolution de température et son taux de variation en fonction du temps lors de : a) mise directe et b) mise après 30 minutes de réaction de ($N_2 + 10\% Cl_2$).

Annexe 4

Tableau A. 4. 1. Moyennes des données pour chaque regroupement de tests selon la quantité de solides mis en réaction. Cas d'utilisation de (FeSO₄·H₂O (E1) + NaOH (2 mm)).

Mélange	m (g)	n (mole)		m (g)	n (mole)		m (g)	n (mole)		m (g)	n (mole)
NaOH	103,00	2,58	NaOH	110,23	2,76	NaOH	111,27	2,78	NaOH	139,10	3,48
FeSO ₄ ·H ₂ O	53,20	0,31	FeSO ₄ ·H ₂ O	60,50	0,36	FeSO ₄ ·H ₂ O	121,87	0,72	FeSO ₄ ·H ₂ O	68,70	0,40
FeSO ₄ ·H ₂ O + NaOH	156,20	-	FeSO ₄ ·H ₂ O + NaOH	170,73	-	FeSO ₄ ·H ₂ O + NaOH	233,14	-	FeSO ₄ ·H ₂ O + NaOH	207,80	-
R _{Na/Fe}	-	8,32	R _{Na/Fe}	-	7,67	R _{Na/Fe}	-	3,86	R _{Na/Fe}	-	8,70

Tableau A. 4. 2. Moyennes des données pour chaque regroupement de tests selon la quantité de solides mis en réaction. Cas d'utilisation de (FeSO₄·H₂O (E1) + FeSO₄·7H₂O + NaOH (1 mm)).

Mélange	m (g)	n (mole)		m (g)	n (mole)		m (g)	n (mole)		m (g)	n (mole)
NaOH	227,70	5,69	NaOH	283,20	7,08	NaOH	378,40	9,46	NaOH	322,20	8,06
FeSO ₄ ·H ₂ O	100,00	0,59	FeSO ₄ ·H ₂ O	101,29	0,60	FeSO ₄ ·H ₂ O	101,60	0,60	FeSO ₄ ·H ₂ O	151,00	0,89
FeSO ₄ ·7H ₂ O	33,00	0,12	FeSO ₄ ·7H ₂ O	82,40	0,30	FeSO ₄ ·7H ₂ O	164,70	0,59	FeSO ₄ ·7H ₂ O	34,57	0,12
FeSO ₄ ·2H ₂ O	133,00	0,71	FeSO ₄ ·3H ₂ O	183,69	0,89	FeSO ₄ ·4H ₂ O	266,30	1,19	FeSO ₄ ·1.74H ₂ O	185,46	1,01
FeSO ₄ ·2H ₂ O + NaOH	≈ 360,70	-	FeSO ₄ ·3H ₂ O + NaOH	≈ 466,89	-	FeSO ₄ ·4H ₂ O + NaOH	≈ 644,70	-	FeSO ₄ ·1.74H ₂ O + NaOH	≈ 507,66	-
R _{Na/Fe}	-	8,01	R _{Na/Fe}	-	7,96	R _{Na/Fe}	-	7,95	R _{Na/Fe}	-	7,98

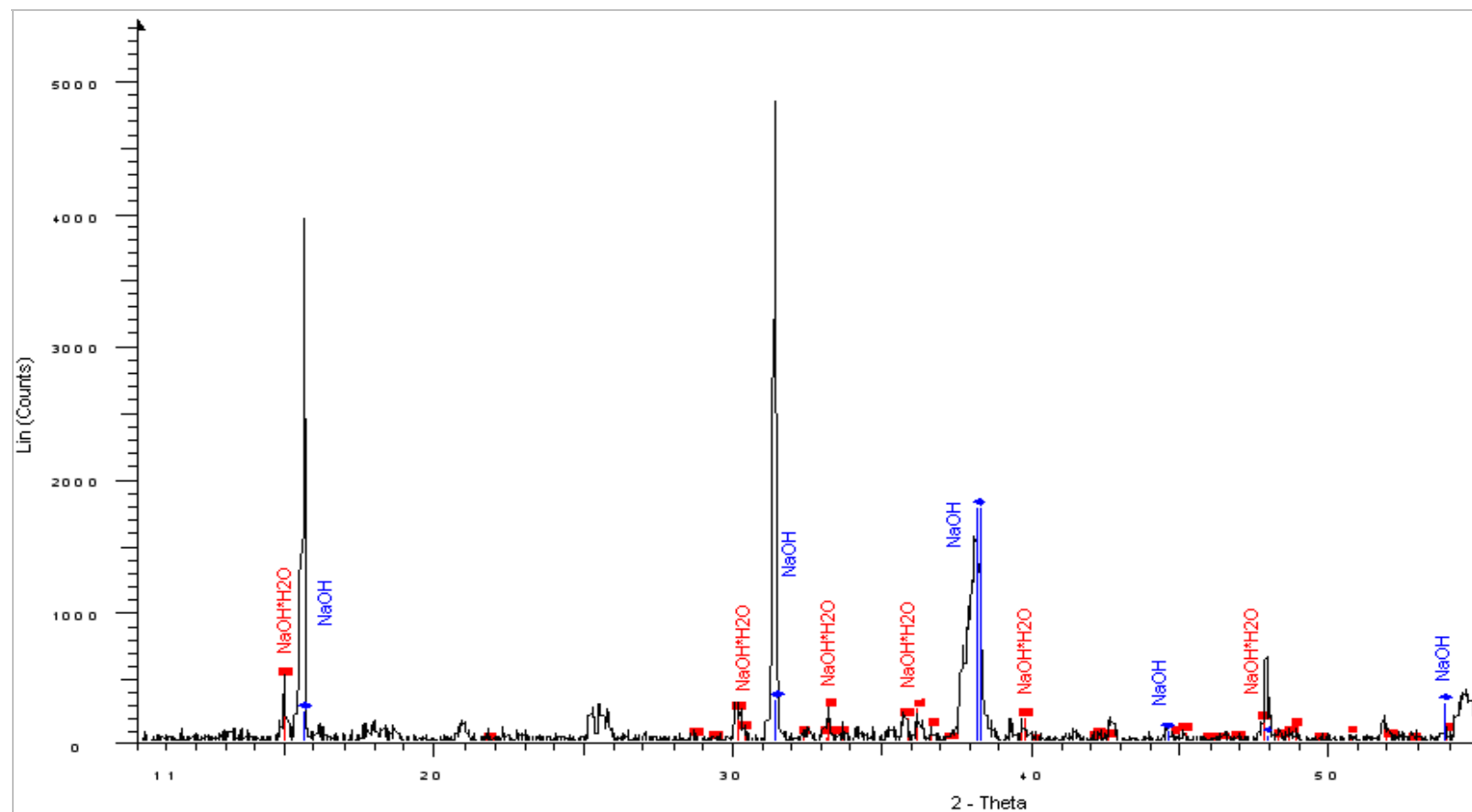


Figure A. 4. 1. Diffractogramme des rayons X pour le mélange ($\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ + NaOH (2 mm)).

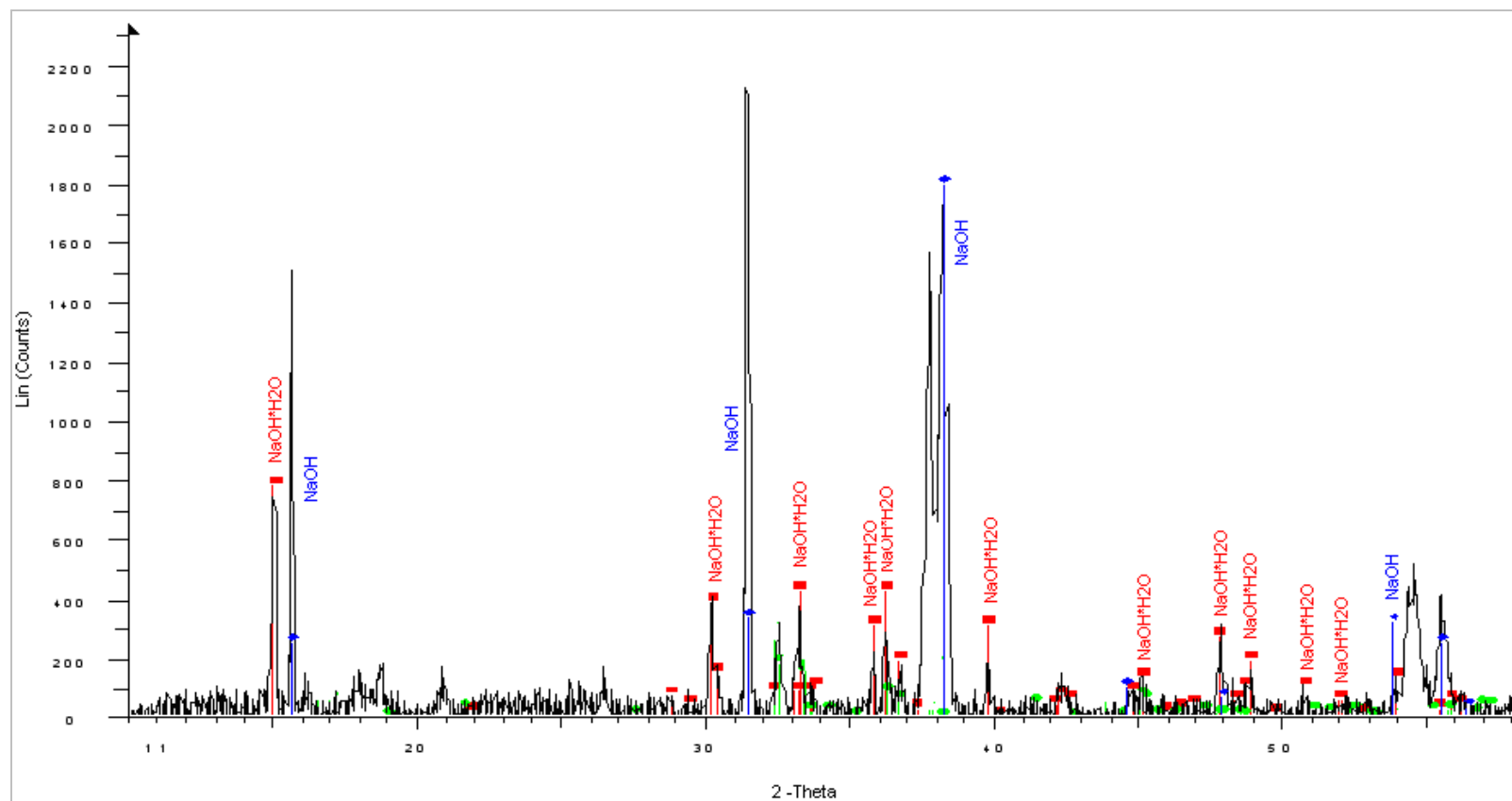


Figure A. 4. 2. Diffractogramme des rayons X pour le mélange ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + NaOH (1 mm)).

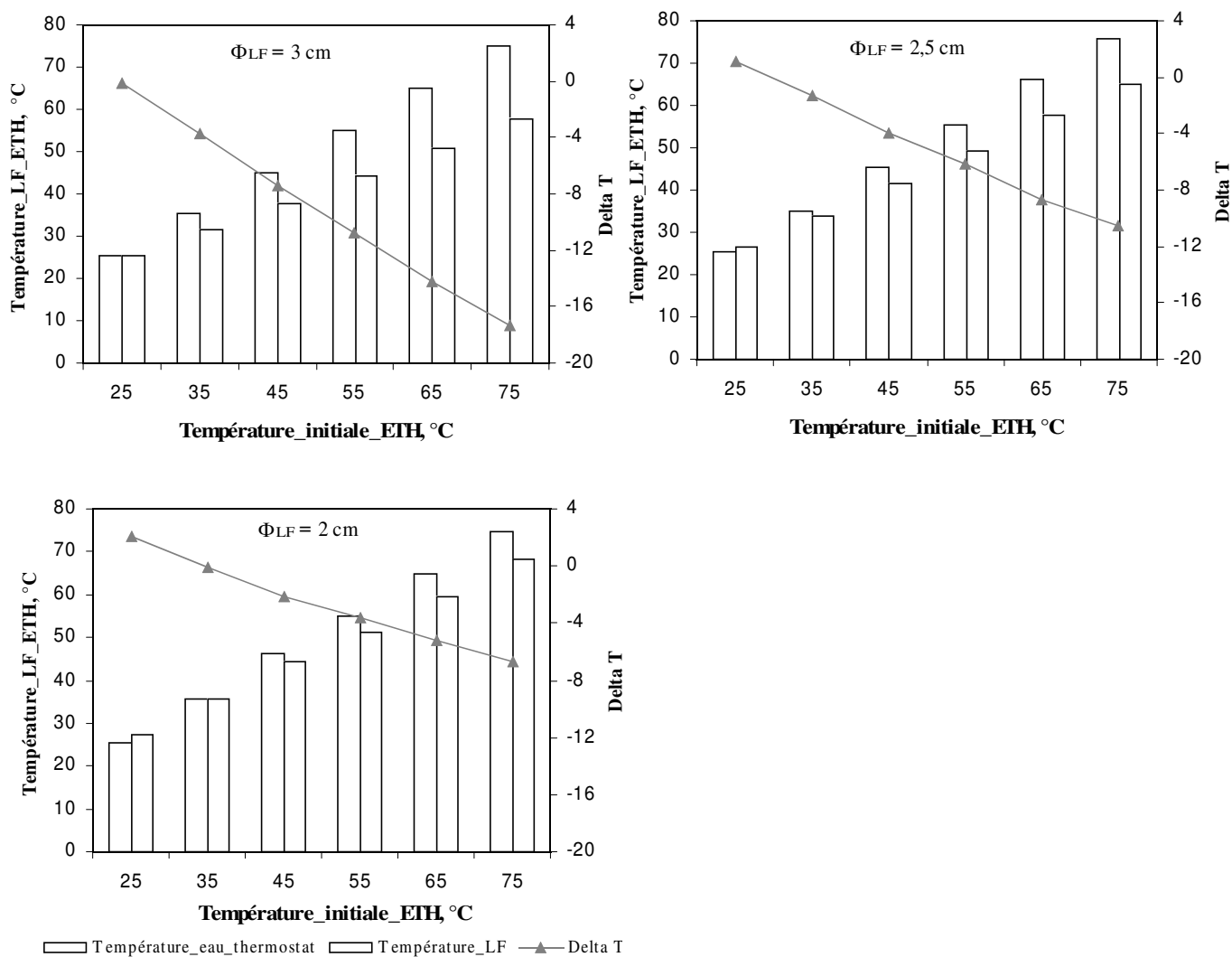


Figure A. 4. 3. Diagrammes de température du lit fluidisé et de l'eau du thermostat en fonction de température initiale de l'eau du thermostat ainsi que les tracés de leur différence pour des lits fluidisés de diamètre de 3 ; 2,5 et 2 cm.

Tableau A. 4. 3. Caractéristiques des tests de préparation des mélanges
($\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ + NaOH (1 mm)).

Mélange	T_{max} (°C)	Résultat échelle (0/5)	Observations
$\text{NaOH} + \text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	69,7	1/5	▪ Pas de signes visuels de réaction entre deux solides
$\text{NaOH} + \text{FeSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	73,2	2/5	▪ Augmentation de la température ▪ Le sulfate a moyennement réagi avec la soude ▪ Légère coloration de perles
$\text{NaOH} + \text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	71	2/5	▪ Augmentation de la température ▪ Le sulfate a moyennement réagi avec la soude ▪ Légère coloration de perles
$\text{NaOH} + \text{FeSO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	74,1	3/5	▪ Augmentation de la température ▪ Le sulfate n'a pas complètement réagi avec la soude ▪ Perles deviennent brunes
$\text{NaOH} + \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	62,1	3/5	▪ Augmentation de la température ▪ Le sulfate n'a pas complètement réagi avec la soude ▪ Perles deviennent brunes
$\text{NaOH} + \text{FeSO}_4 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	58,9	3/5	▪ Augmentation de la température ▪ Le sulfate n'a pas complètement réagi avec la soude ▪ De l'eau dans les parois du réacteur, signes d'agglomération

Tableau A. 4. 4. Récapitulatif des valeurs de paramètres de synthèse utilisés comme variables pour l'analyse MRG.

Série	Diamètre _{LF} (cm)	Dg (L/h)	Cl ₂ (L/h)	Diluant	T _{ETH} (°C)	T _{max_LF} (°C)
1	3	1800	10	air	35	52,7
2	3	1800	10	air	55	63
3	3	1800	10	air	65	70
4	3	1800	40	air	35	71,7
5	3	1800	40	air	55	79,8
6	3	1800	40	air	65	84
7	3	1800	10	azote	35	41,1
8	3	1800	10	azote	55	56,7
9	3	1800	10	azote	65	67,4
10	3	1800	40	azote	35	66,1
11	3	1800	40	azote	55	78,3
12	3	1800	40	azote	65	80,7
13	2,5	1200	30	air	25	64,5
14	2,5	1200	60	air	25	71,2
15	2,5	1200	30	air	35	69,2
16	2,5	1200	60	air	35	74,3
17	2,5	1200	30	air	45	75,5
18	2,5	1200	60	air	45	79,7
19	2,5	1200	30	air	55	77,8
20	2,5	1200	60	air	55	85,6
21	2	800	20	azote	18	61
22	2	800	20	azote	25	68,5
23	2	800	20	azote	35	71,9
24	2	800	20	azote	45	76,8
25	2	800	20	azote	55	84
26	2	800	40	azote	18	81
27	2	800	40	azote	25	82,4
28	2	800	40	azote	35	83,8
29	2	800	40	azote	45	86,8
30	2	800	40	azote	55	91,8

Tableau A. 4. 5. Paramètres Estimés (Tab_recapit_GRM) Paramétrisation sigma-restreint.

	$T_{\max_LF}$ (°C)	$T_{\max_LF}$ (°C)	$T_{\max_LF}$ (°C)	$T_{\max_LF}$ (°C)	-95,00%	+95,00%	$T_{\max_LF}$ (°C)	$T_{\max_LF}$ (°C)	-95,00%	+95,00%
Cl ₂	0,480	0,05236	9,16252	0,000000	0,372	0,5878	0,69380	0,075721	0,53752	0,85008
Dg	0,089	0,02507	3,56030	0,001587	0,038	0,1410	3,52528	0,990166	1,48168	5,56888
T _{eau_th}	0,501	0,05700	8,78626	0,000000	0,383	0,6184	0,65730	0,074810	0,50290	0,81170
Diamètre_LF	-108,654	25,78860	-4,21327	0,000307	-161,879	-55,4292	-4,24810	1,008268	-6,32907	-2,16714
Diluant	2,575	1,12091	2,29724	0,030631	0,262	4,8884	0,23532	0,102436	0,02390	0,44674

Tableau A. 4. 6. Tests Univarié de Significativité $T_{\max_LF}$ (°C) (Tab_recapit_GRM) et paramétrisation sigma-restreint Décomposition de l'hypothèse efficace.

	SC	Degrée	MC	F	p
Teneur Cl ₂	1265,760	1	1265,760	83,95182	0,000000
Dg	191,115	1	191,115	12,67572	0,001587
Teau_th	1163,936	1	1163,936	77,19831	0,000000
Diamètre_lit	267,645	1	267,645	17,75163	0,000307
Diluant	79,567	1	79,567	5,27733	0,030631
Erreur	361,853	24	15,077		

Tableau A. 4. 7. Test de SC Modèle Complet vs. SC résidus (Tab_recapit_GRM).

	Multiple R	Multiple R ²	Ajusté R ²	SC Modèle	DI Modèle	MC Modèle	SC Résidus	DI Résidus	MC Résidus	F	p
$T_{\max_LF}$ (°C)	0,948060	0,898817	0,877737	3214,380	5	642,8761	361,8534	24	15,07722	42,63889	0,000000

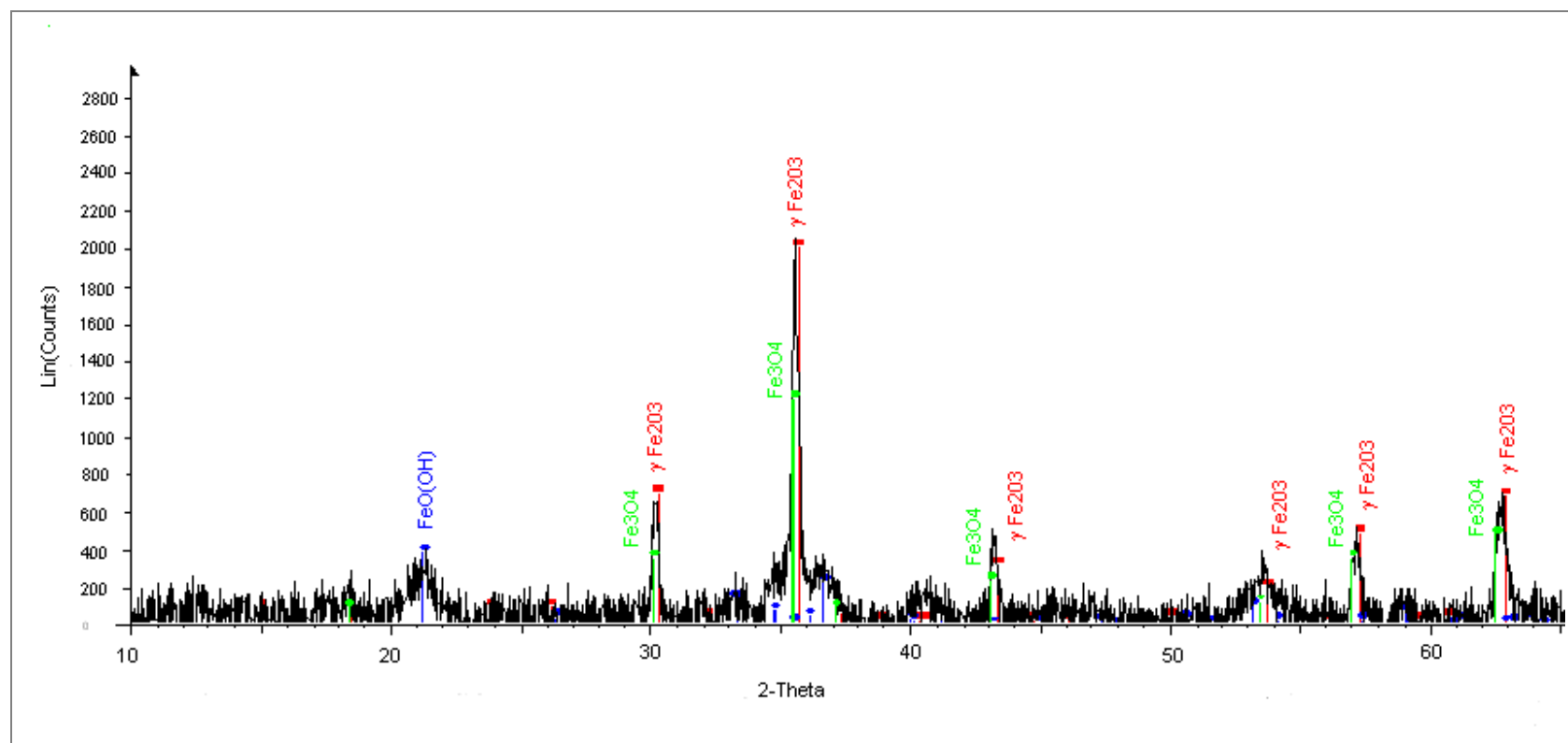


Figure A. 5. 1. Diffraction des rayons X des mélanges ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + NaOH) lavés et séchés.

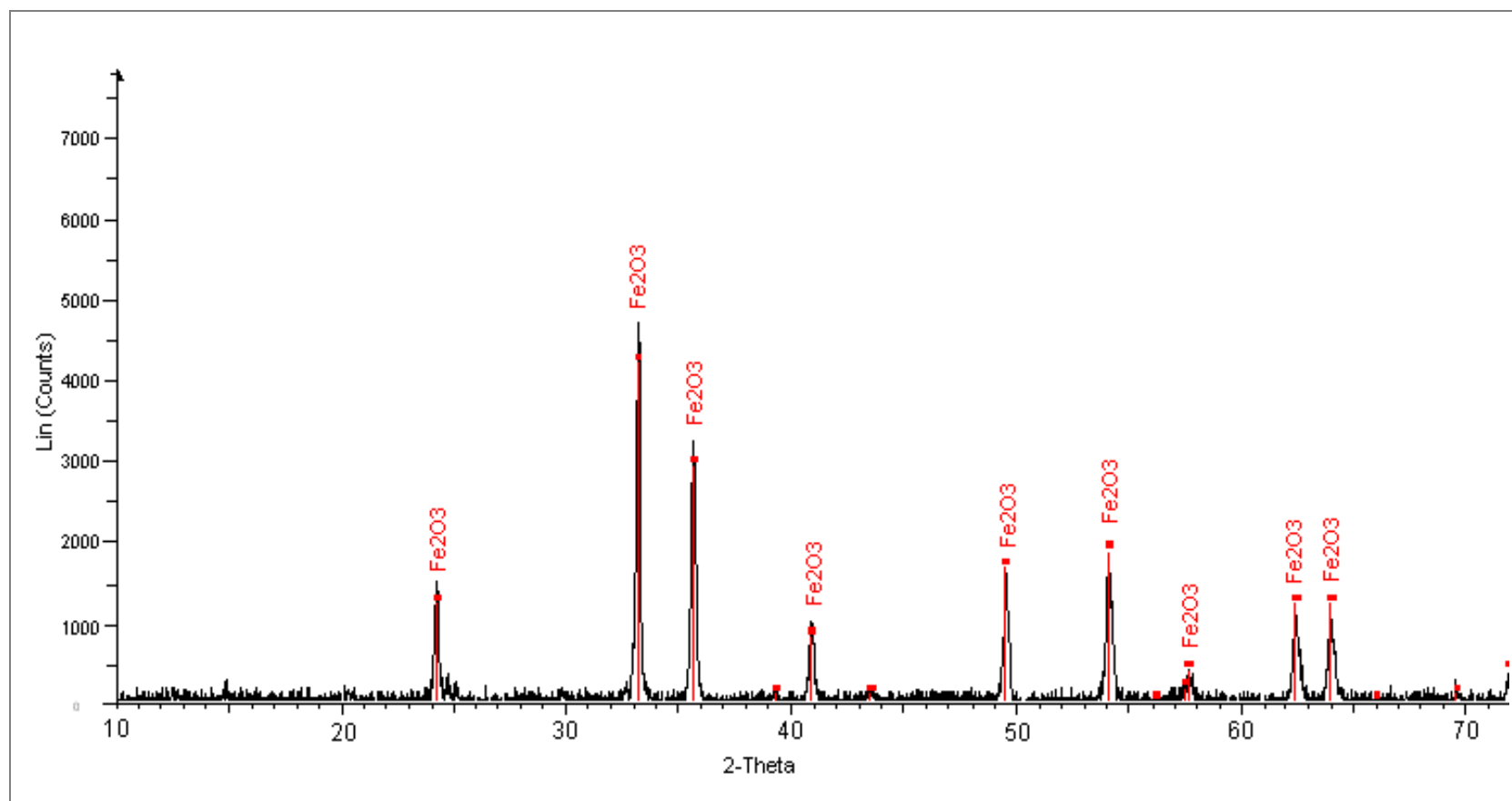


Figure A. 5. 2. Diffractogramme des rayons X du produit obtenu après la décomposition de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 750 °C.

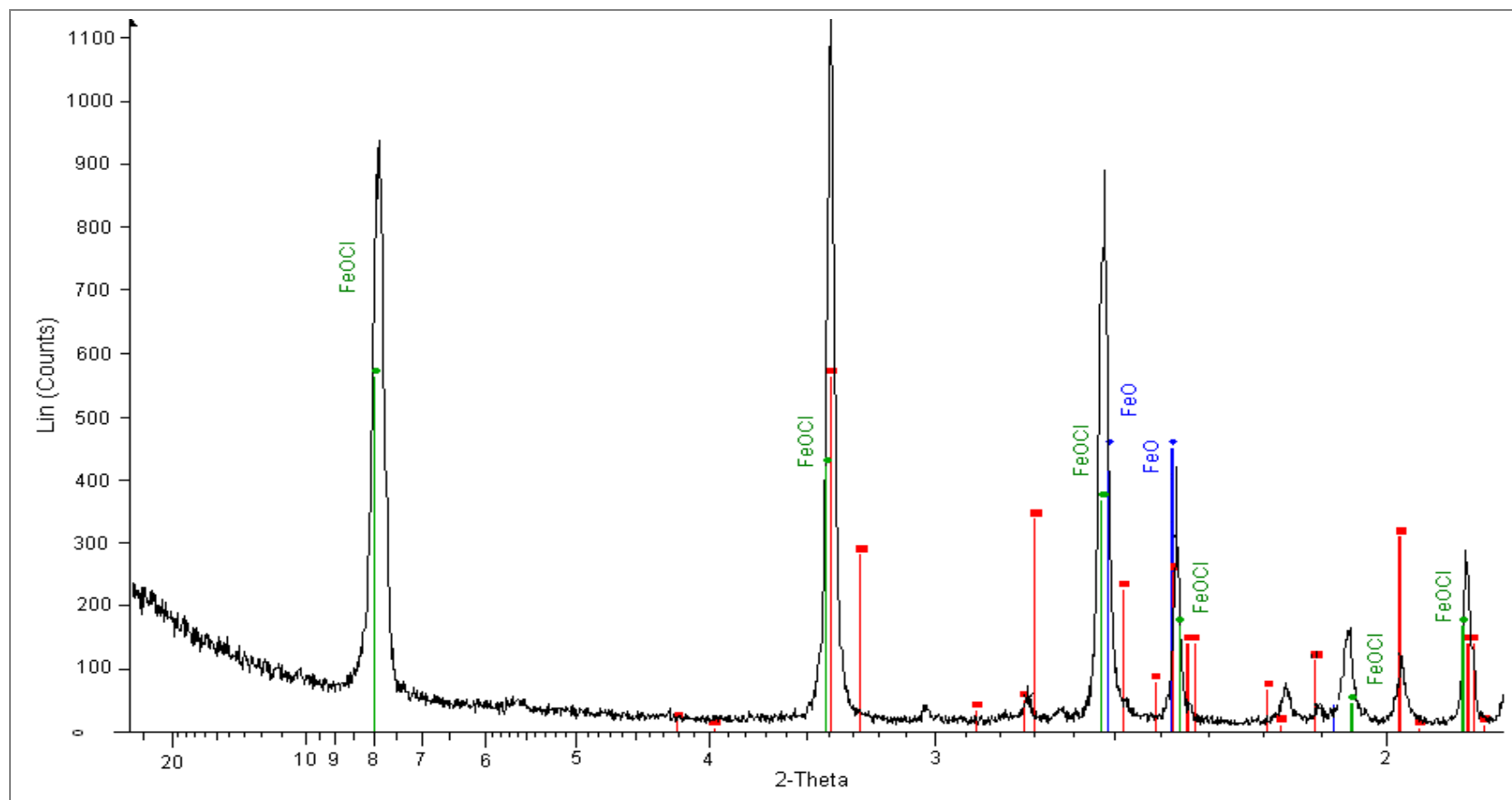


Figure A. 5. 3. Diffractogramme de rayons X du produit obtenu après la décomposition de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Arnaud DELEBARRE, Professeur, Ecoles des Mines de Nantes, Nantes

Monsieur Ange NZIHOU, Professeur, Ecole des Mines d'Albi Carmaux, Albi

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame OSTROSI Etleva

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Synthèse des ferrates (VI) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Géosciences »

Fait à Vandoeuvre, le 01 octobre 2007

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

RESUME

Ce travail est focalisé sur la synthèse par voie sèche des ferrates de métaux alcalins ($A_2Fe^{VI}O_4$, $A = K, Na$) en utilisant le chlore comme oxydant. Les ferrates (VI) sont des composés qui contiennent du fer sous son état d'oxydation +6. Leur importance s'avère grandissante dans le traitement des eaux et des effluents industriels du fait de la nature multifonctionnelle du Fe^{VI} . Bien que l'existence de ferrates alcalins soit citée depuis un siècle, ceux-ci n'ont pas fait l'objet d'un nombre considérable d'études. Ceci est principalement dû à leur instabilité et aux difficultés concernant les méthodes de préparation.

La synthèse de ferrates alcalins dans le réacteur rotatif a été réalisée à température ambiante et la réaction totale de synthèse fut exothermique. Pour les expériences effectuées, des quantités de réactants solides (sel de fer + AOH) allant de quelques dizaines de grammes jusqu'à 400 grammes ont été utilisées. Les effets de différents paramètres sur le déroulement de la synthèse ont été étudiés.

Afin d'améliorer le processus de synthèse et appliquer l'extrapolation industrielle, la synthèse de ferrates a été réalisée au sein d'un réacteur à lit fluidisé. Le procédé consiste premièrement, à mélanger préalablement l'hydroxyde de sodium (NaOH) avec le sulfate ferreux ($FeSO_4 \cdot H_2O$) et deuxièmement, à fluidiser le mélange obtenu en présence du chlore dilué. L'application de ce procédé permet d'atteindre un rendement en Fe^{VI} d'environ 56 %. Les résultats obtenus témoignent d'un processus propre et innovant et d'un faible coût pour la synthèse des ferrates de métaux alcalins à plus grande échelle.

Mots clés : ferrates, sels de fer, chlore, réacteur rotatif, fluidisation, réacteur à lit fluidisé.

ABSTRACT

This work is focused on the dry method synthesis of alkaline metal ferrates ($A_2Fe^{VI}O_4$, $A = K, Na$) by using chlorine as oxidant. The ferrates (VI) are compounds which contain iron under its oxidation state +6. They gain growing importance in the industrial effluent and water treatment because of multipurpose nature of Fe^{VI} . Although the existence of alkaline ferrates has been mentioned for one century, the alkaline ferrates were not the subject of a considerable number of studies. This is mainly due to their instability and difficulties concerning the methods of preparation.

The alkaline ferrate synthesis in the rotary reactor was carried out at room temperature and the whole reaction of synthesis was exothermic. For the realized tests of synthesis, solid quantities of (iron salt + AOH) of a few tens of grams up to 400 grams were used. The effects of various parameters on the synthesis process were studied.

In the perspective of improving the process of synthesis and applying the industrial extrapolation, the synthesis of ferrate was realised in a fluidized bed reactor. The proceeding occurs by two successive steps: the first consisting in mixing beforehand the sodium hydroxide with ferrous sulphate and the second to fluidize the mixture obtained in the presence of diluted chlorine. The application of this process makes possible to attain a yield in Fe^{VI} of about 56 % and the results obtained show a clean and innovative process of low cost for the synthesis of alkaline metal ferrates on a large scale.

Keywords: ferrates, iron salts, chlorine, rotary reactor, fluidisation, fluidised bed.