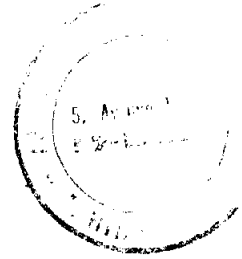


MINISTÈRE DE LA QUALITÉ DE LA VIE

---



Direction de la Prévention des Pollutions et Nuisances

(S.P.N.S.I)



n° 3856

LE CYCLE DU CHROME

---

Novembre 1975

SERATRADI

Société d'Études pour le Ramassage  
et le Traitement de tous Déchets Industriels  
23 bis, rue Balzac - 75008 PARIS

## SOMMAIRE

---

- INTRODUCTION
  
- 1. PRODUCTICW ET CONSOMMATION DU MINERAL
  - 11 - Types de mineraais
  - 12 - Pays producteurs
  - 13 - Consommation
  
- ii. FILIERES D'UTILISATION DU CHROME
  - A/ Métallurgie
    - 1) Produit de base , les ferroallizges
      - 11 - Elaboration der ferrochromes carbuds
      - 12 - Elaboration des ferrochromes affinés
      - 13 - **Elaboration** des ferrochromes suraffinés
      - 14 - Conditionnernent
      - 15 - Prodiictiori français e de ferrochromes,  
Evaluation chiffrée des pertes
      - 16 - Implantation des usines productrices de ferrochrome
    - 2) Utilisation des ferrochromes
      - 21 - Les aciers au chrome
      - 22 - Les fontes au chrome
    - 3) Conclusion
    - 4) Bilan d'utilisation du chrome en métallurgie

**B/ Chimie****1) Fabrication des produits de base**

11 - Le bichromate de sodium

12 - Fabrication d'autres composés chimiques du chrome

121 - Acide chromique

122 - Oxyde de chrome

123 - Sulfate de chrome

**2) Utilisation des produits**

21- Le chrome dans les traitements de surface

211 - Décapage

212 - Chromatation

213 - Mordançage au magnésium

214 - Chromage

215 - Chrome consommé dans les traitements de surface

216 - Conclusion

22 - Tannerie

23 - Chrome métal

24 - Pigments

25 - Autres emplois chimiques

**3) Bilan d'utilisation du chrome en chimie**

C/ Réfractaires

### III. NUISANCES LIEES A L'UTILISATION DU CHROME

31 - Toxicité du chrome

31 1 - Chrome trivalent

31 2 - Chrome hexavalent

32 - Rappel des différentes sources de pollution du chrome

### IV. PREVENTION DES NUISANCES

41 - Techniques de prévention

41 1 - Prévention de la pollution de l'air

41 2 - Prévention de la pollution des eaux

41 2 1 - Chrome hexavalent

41 2 2 - Chrome trivalent

42 - Investissements et coûts d'exploitation

42 1 - Description de deux ateliers de traitement de surface de taille moyenne et détermination du flux polluant

42 2 - Investissements et coûts d'exploitation

42 3 - Bilan financier

42,4 - Procédé d'extraction liquide-liquide

43 - Traitements appliqués ou programmés dans les industries analysées (métallurgie et chimie)

### V. ELABORATION D'UN SCHEMA D'ELIMINATION

### VI. CONCLUSION GENERALE

### BIBLIOGRAPHIE

## RESUME

---

Le MINISTERE de la QUALITE de la VIE a confié à SERATRADi une étude en vue d'établir un bilan détaillé des problèmes de pollution liés à l'utilisation du chrome.

Trois filières du chrome sont concernées :

- la filière métallurgique,
- la filière chimique,
- la filière réfractaire,

La France n'ayant sur son territoire aucun gisement de chromites, importe la totalité du minerai nécessaire à son industrie, soit environ 300 000T/an ces dernières années.

L'étude des pertes enregistrées tout au long des trois grandes filières concernées, permet de préciser les problèmes concernant l'environnement, et de décrire les divers moyens utilisés ou envisagés pour lutter efficacement contre la pollution.

### i/ Filière métallurgique :

Elaboration d'alliages au chrome en vue de la production d'aciers et de fontes au chrome.

Les pertes identifiées ne portent pas atteinte à l'environnement car elles contiennent du chrome sous forme minérale inerte. Ce sont en particulier les pertes de poussières lors des opérations de manutention du minerai et de son introduction dans les fours ; la mise au point de systèmes évitant les envolées et de filtration des fumées permet de diminuer considérablement celles-ci.

.../

## 2/ Filière chimie :

Les composés du chrome ont de nombreuses utilisations. Le chrome se présente sous forme de CrVI toxique, mais également sous forme de CrIII, qui se retrouvent dans la plupart des effluents.

Les ateliers de traitement de surface et les tanneries apparaissent comme étant à l'origine d'une pollution chronique importante.

Les techniques de prévention ou de traitement existent dans la plupart des cas, mais ne sont pas encore très largement utilisées.

## 3/ Filière réfractaire :

Le chrome utilisé sous forme de chromite n'est pas nocif. Les briques réfractaires ne sont pas récupérables plus d'une fois et le chrome utilisé est donc perdu.

## Conclusion :

Seule la filière chimie pose des problèmes de pollution. Par contre, des pertes de minerai sont enregistrées en métallurgie. Un schéma **global** d'élimination des déchets pourrait être prouvé. En effet, les zones où la pollution due au chrome VI est préoccupante sont à peu près connues. La mise en place progressive d'un système d'élimination à l'échelle nationale pourrait offrir aux petites et moyennes entreprises, des moyens collectifs qui techniquement **et** économiquement devraient jouer un rôle déterminant dans l'élimination progressive de la pollution chronique de l'environnement.

Le tableau ci-après résume les consommations de chrome, et **l'impact** en chrome pour les trois filières.

Filières			Pertes en Cr (T/an)
Métallurgie		90 000	10 200
▪ ferrochromes		80 000	
▪ autres		30 000	
Chimie	29 000	8 700	4 400
▪ trait, de surface		2 000	1 700
▪ tanneries		1 700	500
▪ pigments		1 100	7
▪ autres			environ 2 200
Réfractaires			*
Total		105 000	* 16 800

\* Rappelons qu'il n'y a pas de pertes de Cr nocif au niveau des fabrications de réfractaires, mais qu'après usure des réfractaires, la totalité est rejetée sous forme inerte.

## INTRODUCTION

VAUQUELIN découvre en 1797 un nouveau métal dans un minéral venant de Sibérie. Il le nomme "chrome" du mot grec "χρῶσις", (couleur), à cause des tons vifs de ses sels.

C'est seulement en 1843 que UECQUEREL parvient pour la première fois à obtenir un dépôt de chrome par électrolyse d'une solution bouillante de chlorure de chrome. Déjà, on utilise le chrome chimiquement pour la fabrication de pigments, comme mordant pour la laine, ou même comme agent d'oxydation.

Il faut attendre 1923 pour que SERGEANT découvre un procédé utilisable dans l'industrie ; il trouve en effet un bain qui permet l'obtention de dépôts de chrome durs et brillants par addition de  $H_2SO_4$  comme catalyseur.

Vers 1930, se développe l'usage des réfractaires à base de chromite, leur résistance aux températures élevées constituant un avantage apprécié pour les fours Martin.

La découverte d'autres propriétés intéressantes, telle une forte résistance à la corrosion (par formation à la surface d'un support d'une fine couche d'oxyde de métal très noble, donc très passive, qui protège le métal contre les influences atmosphériques) provoque une croissance assez rapide de la consommation de chrome en métallurgie. Les aciers inoxydables prennent désormais une place importante dans l'industrie sidérurgique. Actuellement, il n'est guère envisageable de se passer de chrome, car l'on n'a pas trouvé de métal aux qualités équivalentes.

Les utilisations chimiques du chrome sont en pleine évolution pour des raisons d'ordre économique international ou ayant trait à l'environnement; (effluents) ;

.../



, Tonnerie:

Les progrès des pays en voie de développement où l'élévation est considérable se font au détriment des pays industrialisés qui ont de plus en plus de difficultés à importer des peaux brutes d'outre-mer ;

▪ Traitement de surface :

En progrès constants dans les pays industrialisés mais avec un très fort pourcentage de pertes en chrome dans les effluents dont la réduction progressive conduira probablement à une stagnation voire une diminution de la consommation d'acide chromique ;

\* Pigments :

Assez concurrencés par les pigments organiques, ils sont aussi critiqués pour leur toxicité,

En 1972, 6,75 millions de Tonnes de chromites ont été produites dans le monde, soit à peu près 2,2 M de tonnes de métal chrome. Ces chiffres ne sont pas énormes si on les compare aux consommations d'autres métaux tels Aluminium (6,5 M), Cuivre (7 M), Fer (450 M).

Cependant, on s'est penché depuis longtemps sur les problèmes de nuisances liés à l'utilisation du chrome, car la fabrication de certains produits, ou leur emploi, entraîne parfois une grave pollution.

Il existe trois variétés de composés du chrome suivant le nombre de valences :

- + 2 : composés chromeux,
- + 3 : composés chromiques,
- 0 6 : chromates.

L'état chromeux très instable passe facilement à l'état chromique par oxydation ; l'état chromique est stable, non nocif. Par contre, les composés qui retiennent du chrome hexavalent sont très toxiques du fait des propriétés oxydantes de Cr VI.

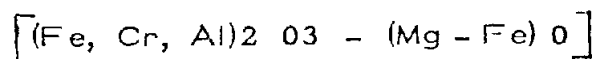
De nombreuses recherches ont été mises en œuvre pour étudier les moyens de détoxication des effluents contenant du chrome, et éventuellement permettre la récupération du métal.

Pollution, traitement, récupération, trois mots clés pour cette étude. Nous essaierons de déceler à quels niveaux se produit la pollution, quels sont les effets sur l'environnement ; puis nous nous attacherons à étudier les moyens techniques qui permettent de la limiter.

Enfin, après avoir essayé de "chiffrer" les pertes polluantes, nous verrons dans quelle mesure un programme pourrait être mis sur pied afin de mieux maîtriser et si possible faire disparaître les sources les plus importantes de pollutions.

## 1. PRODUCTION ET CONSOMMATION DU MINÉRAI

Le chrome existe à l'état naturel sous forme de minerais de chromites. Celles-ci contiennent des proportions variables d'oxydes métalliques divers tels  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  et surtout  $FeO$ . Le tout constitue un chromoaluminate de fer et de magnésie :



dit minerai de type Spinelle.

### 1.1. Types de minerais

On distingue trois types de minerais, dont les noms reflètent l'utilisation ultérieure.

#### 1. Chromite métallurgique

Généralement, on exige les caractéristiques suivantes :

- teneur en  $Cr_2O_3$   $\geq$  47 % ;
- ratio  $\frac{Cr}{Fe} > 3$  (pouvant varier de 2 à 3 dans certains cas) ;
- teneur en  $SiO_2$  de 8 à 10 % ;
- granulométrie : minerai rocheux, minimum de "fines".

.../

## V. CONCLUSION GENERALE

L'étude des trois grandes filières d'utilisation du chrome amène à faire les constatations suivantes :

### Filière Chimie

Elle est la seule à engendrer des déchets toxiques où le chrome apparaît en quantité importante sous forme hexavalente.

- Niveau : ( ateliers de traitement de surface,  
                  ) tanneries,  
                  ( catalyseurs, pigments en faible quantité.

### Filière Métallurgique

Il n'y a pas de déchets toxiques. Les pertes se font essentiellement sous forme de minerai lors des opérations de manutention ou des passages au four. Les pertes dans le laitier sont également neutres vis-à-vis des milieux extérieurs.

- Niveau : production de ferro-alliages.

### Filière réfractaire

Elle ne produit pas de déchets toxiques. Le chrome est incorporé sous forme de chromite, et le résultat final donne un produit insoluble.

- Niveau : fabrication de briques réfractaires.

Quand on quantifie les tonnages figurant dans les filières ci-dessus, il apparaît que les ateliers de traitement de surface constituent la source principale de Cr VI avec un tonnage estimé à 1 500 T.

A ce chiffre, il faut ajouter une partie du tonnage du chrome des tanneries et catalyseurs soit environ 500 T de Cr VI supplémentaires.

C'est donc un total de 2 000 T de Cr VI qui sont rejetées annuellement dans les milieux extérieurs. Ce tonnage de Cr VI est assez piquant par lui-même pour justifier un effort important en vue de le réduire progressivement et de le faire disparaître. Pour aller dans le sens souhaité par le Ministère de la Qualité de l'Air, nous proposerions de suivre la démarche suivante :

Connaître de façon plus précise les tonnages de Cr VI, et localiser les zones de fortes pollutions.

Pour ce faire, il s'agirait que des enquêtes telles que celle lancée par l'Agence de Bassin Loire-Bretagne, soient menées dans toute la France, en s'efforçant de situer avec le maximum de précision la part de la pollution inhérente au chrome.

Favoriser au niveau des ateliers individuels ainsi répertoriés la mise en place d'unités de concentration des effluents chromiques **le** plus dilués par utilisation de résines échangeuses d'ions pour piéger le chrome et le restituer sous une forme plus concentrée qui serait transférée sur un site collectif ou éventuellement recyclée.

Accélérer le traitement (détoxication et éventuellement récupération)

des concentrés et semi-concentrés chromiques au niveau de centres de traitement collectif.

Un tel programme qui commence d'ailleurs à se mettre en place dans quelques régions devrait être rapidement étendu afin de maîtriser les sources de pollution de; secteurs les plus pollués.

Dans l'état actuel des choses et du fait de la faiblesse des renseignements dont on peut disposer, il nous semble impossible de chiffrer au plan national un tel programme. Nous avons donné au paragraphe 42 des ordres de grandeurs de coût d'investissement d'unités individuelles destinées à détoxiquer les effluents chlorés. Ces chiffres purement indicatifs permettent de situer le coût moyen à prévoir dans trois cas envisagés. Vouloir extrapoler à tous les ateliers ne donnerait qu'une valeur "mathématique" sûrement très éloignée de la réalité.

Mais lorsque les enquêtes que nous préconisons seront réalisées, on pourra au niveau de chaque Agence de Bassin évaluer de façon plus précise l'importance des investissements à envisager, et chiffrer l'ordre de grandeur du soutien au niveau des ateliers individuels que les Agences de Bassin pourraient apporter à cette détoxication.

Cette évaluation sera faite également en prenant en compte l'existence des centres collectifs sans lesquels d'ailleurs notre esprit, un schéma général de détoxication des effluents chromés ne serait qu'incomplet. La complémentarité entre le traitement individuel et collectif trouve dans le cas des effluents chromés une démonstration qui nous paraît évidente.