Purification de l'acide sulfurique par technique électrodialyse

CHEKIOUA Abla [(1)], Delimi Rachid[(2)]

Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, Département de chimie, université Badji Mokhtar Annaba

chekiouaabla@yahoo.fr

Résumé — **L**es bains d'acide de décapage sont utilisés pour éliminer la croûte formée à la surface de l'acier par oxydation. Cette croûte est constituée essentiellement d'oxyde de fer (II). Après une certaine durée de fonctionnement du bain de décapage, l'acide du bain, tel que l'acide sulfurique, se charge en métaux, notamment le fer (II), et devient inefficace. Le traitement de cet effluent et sa valorisation par le recyclage constitue une préoccupation majeure des industriels qui recherchent des solutions sûres, économiques et pratiques. Les techniques éléctro-membranaires semblent être appropriées à l'élimination des impuretés métalliques se trouvant dans les effluents industriels. Ce travail a pour objectif d'appliquer la technique d'électrodialyse à l'épuration d'une solution synthétique d'acide sulfurique chargée en Fe (II). L'influence de quelques paramètres tels que la densité de courant, le débit, et le temps a été étudiée. Cette étude a permis de montrer qu'il est possible, sous les conditions opératoires suivantes: CMX ; 20 mA.cm^{-2}; 25°C ; 7 h, d'épurer à 66,32% par électrodialyse une solution acide sulfurique contaminée par les ions Fe (II).

Mots clés **:** Décapage, acide sulfurique, électrodialyse, débit, CMX, H_2SO_4.

I. INTRODUCTION

L'utilisation à grande échelle des acides dans le monde industriel entraîne la formation d'effluents acides qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet dans le milieu environnemental. Les ateliers du traitement de surface sont parmi les secteurs industriels les plus polluants. Plusieurs acides sont utilisés dans les bains de décapage tels que HNO_3, HF, HCl et H_2SO_4 **[1,2].** Parmi ces acides, le plus couramment utilisé est l'acide sulfurique (H_2SO_4) **[3].** En cours d'utilisation, les acides des bains de décapage s'enrichissent progressivement en ions métalliques (Fe (II), Zn(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II)…) et s'appauvrissent en protons (acide libre). Dans ce cas l'efficacité du bain de décapage diminue **[4]**. Le remplacement de l'acide usé par un acide neuf génère des rejets d'influents polluants et rend le procédé du traitement moins économique. Le traitement de cet effluent et sa valorisation constitue une préoccupation majeure des industries qui recherchent des stratégies, sures, économiques et pratiques **[5]**. Plusieurs méthodes de purification peuvent être envisagées : la filtration, l'électrolyse, la précipitation et l'extraction liquide-liquide, la dialyse de diffusion, l'évaporation, la neutralisation et la technique d'électrodialyse **[6,7].** L'électrodialyse offre de grandes perspectives dans ce domaine d'application et elle à des avantages par rapport aux techniques classiques. En effet, la technique électrodialyse permet de reconcentrer et de récupérer des acides. Notre travail de recherche se focalise dans cette perspective et a pour objectif d'étudier la possibilité de régénérer la solution d'acide usée par son épuration et sa reconcentration par une technique éléctromembranaire.

II. MATERIELS ET METHODES

II.1 Réactifs chimiques

La composition de la solution étudiée (150 g.L^{-1} en H_2SO_4 + 26 g.L^{-1} en Fe(II)) est identique à celle d'un bain d'acide de décapage considéré comme épuisé (Arcelor Mittal, Algérie). Les solutions

utilisées dans ce travail ont été préparées à partir de réactifs chimiques purs destinés à l'analyse (Tab.1). Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée (Aquatron distiller). Les pesées des solutés ont été effectuées avec une balance de précision de marque KERN 770.

Tableau 1 : Réactifs chimiques utilisés

Réactif	Pureté	Marque	Concentration de solution préparée
H_2SO_4	96%	Sigma-Aldrich	150 $g.L^{-1}$ (3,06 N)
HNO_3	69%	Riedel-De Haën	6,3 $g.L^{-1}$ (0,1 N)
$FeSO_4.7H_2O$	98%	MERCK	26 $g.L^{-1}$
NaOH	98%	MERCK	0,1 N

II.2 Matériaux échangeurs d'ions

Les membranes échangeuses d'ions utilisées sont des membranes échangeuses de cations (CMX) et une membrane échangeuse d'anions (AMX). Les principales caractéristiques de ces matériaux échangeurs d'ions sont données dans le tableau 2.

Tableau 2: Caractéristiques des matériaux échangeurs d'ions utilisés.

MEI **:** membranes échangeuses d'ions ; T_E: Teneur en eau; ***Rms*** *:* Résistance surfacique *;* C_E *:* Capacité d'échange ionique*;* t_{Na+} , t_{Cl^-}*:* Nombre de transport.

MEI	Fabricant	T_E (%)	Rms ($\Omega.cm^2$)	C_E ($meq.g^{-1}$)	t_{Na+}, t_{Cl-}	Epaisseur (µm)	Groupes fonctionnels
CMX	Tokuyama	25-30	2,0-3,5	1,5-1,8	>0,98	170-190	$-SO_3^-$
AMX	Tokuyama	25-30	2,0-3,5	1,4-1,7	>0,98	120-180	$-NR_3^+$

II.3 Méthode d'analyse

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur l'absorption des radiations atomiques en phase vapeur.

Principe : La solution contenant l'élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. Elle est ensuite pulvérisée à très grande vitesse à travers une chambre où s'éliminent les grosses gouttes grâce à une bille brise-jet. La solution ainsi vaporisée est entraînée par le combustible à travers le brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion. Après dissociation thermique dans la flamme, les radiations incidentes qui sont fournies par une lampe à cathode creuse qui émet le spectre de l'élément que l'on veut doser sont absorbées. La mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l'élément à doser.

II.4 Montage experimental

II.4.1 Cellule d'électrodialyse

Le traitement des solutions d'acide sulfurique contenant des impuretés métalliques (Fe (II)) par électrodialyse a été mis en œuvre sur une cellule de laboratoire (Fig.1). La cellule est composée de quatre compartiments : compartiments d'alimentation (A), de rinçage d'électrode anodique (EA), de receveur (R) et de rinçage cathodique (EC). Chaque compartiment a une épaisseur de 6,5 mm. Aux extrémités de la cellule

sont placées deux électrodes : l'anode en titane platiné dans le compartiment (EA) et la cathode en graphite dans le compartiment (EC). La surface utile de chaque électrode est de 10,87 cm^2. Les deux électrodes sont reliées à un générateur de courant à intensité régulière (0 – 2,5 A, 0 - 40V). Le travail a été réalisé en mode galvanostatique de façon à maintenir le courant constant. Les compartiments et les supports des électrodes sont en plexiglas, matériau inerte en présence d'acide. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des joints d'épaisseur de 1 mm. Afin de suivre l'évolution des concentrations des impuretés métalliques des ions Fe (II), des prélèvements sont effectués dans les différents compartiments et la concentration du fer est analysée par spectroscopie d'absorption atomique (spectrophotomètre Shimadzu AA- 6200). A l'aide de pompes péristaltiques (Masterflex), les différents compartiments sont alimentés par la solution étudiée (150 $g.L^{-1}$ en H_2SO_4 + 26 $g.L^{-1}$ en Fe(II) et les autres solutions (H_2SO_4 à 10^{-1} N, HNO_3 à 10^{-1} N). La circulation des solutions dans les compartiments A et R se fait en mode de circuit fermé.

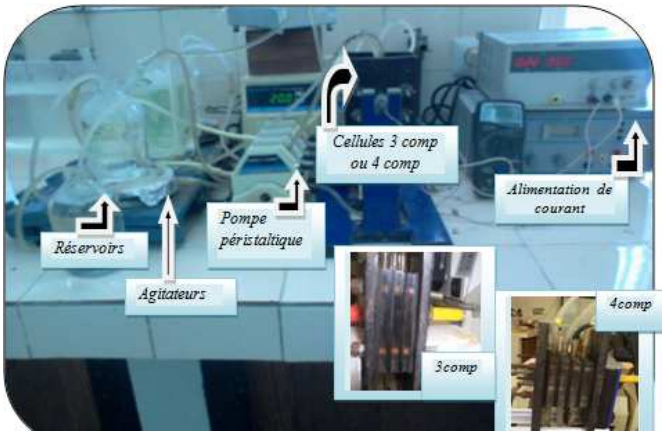

***Figure 1** : Montage de l'installation d'électrodialyse avec une cellule à trois compartiments ou quatre compartiments*

II.4.2 Principe de fonctionnement

Le principe d'élimination des impuretés du fer (II) de l'acide sulfurique par électrodialyse est schématisé dans la figure.2. La solution à traiter circule dans le compartiment d'alimentation (A) alors que la solution d'acide sulfurique à 0,1 N dans le compartiment (EA). Dans le compartiment receveur (R) où devaient se transférer les impuretés métalliques, circule une solution d'acide nitrique à 0,1 N. Dans le compartiment (EC) circule également une solution d'acide nitrique à 0,1 N. Les compartiments EA et A sont séparés par une membrane anionique (AMX) alors que les compartiments A et R sont séparés par une membrane cationique (CMX). La membrane AMX qui sépare les compartiments R et EC empêche le transfert des cations vers Ec. Sous l'effet du champ électrique les ions ferreux, contenus dans la solution à traiter sont transférés dans le compartiment receveur où ils seront concentrés. Ainsi la solution acide circulant dans le compartiment A est épurée des impuretés du fer (II).

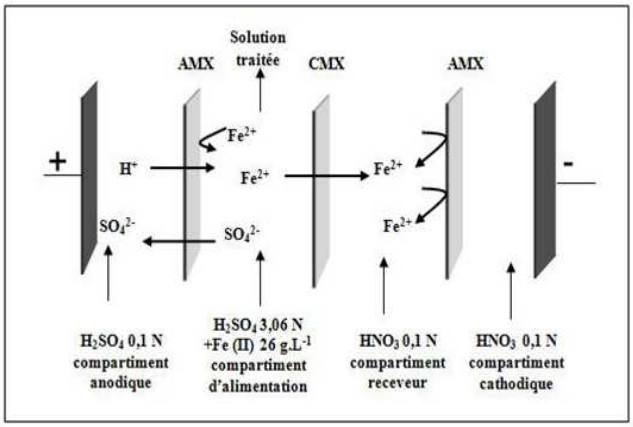

***Figure 2.** Principe de l'épuration de l'acide sulfurique contenant du Fe(II) par électrodialyse*

III. EXPRESSION DES RESULTATS

III.1 Taux d'épuration

Le taux d'épuration correspond au nombre de cations extraits par rapport au nombre initial de cations dans la solution à traiter. Il s'exprime en pourcentage :

$$T_E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \qquad \text{(Eq.1)}$$

C_i et C_f **:** Concentrations initiale et finale du fer (II) dans le compartiment d'alimentation (mole.L^{-1}).

III.2 Consommation d'énergie :

La consommation d'énergie d'une opération d'épuration par électrodialyse peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$W_e = \frac{U * I * t}{m} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Où, ***We (kWh.kg^{-1}) :*** Consommation d'énergie, ***U(V)*** **:** Tension de la cellule, ***I(A)*** **:** Intensité de courant appliqué ***t(h) :*** Durée d'expérience, ***m(g) :*** Masse de produit dans le compartiment d'alimentation.

III.3 Flux de transfert :

À partir du nombre de moles transférées on peut déduire alors le flux de transfert.

$$J^R = \frac{\Delta n^R}{\Delta t} \qquad \text{(Eq.3)}$$

V. RESULTATS ET DISCUSSION

Afin d'optimiser les paramètres opératoires du procédé d'électrodialyse, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur l'élimination des ions Fe (II).

V.1 Influence de la densité de courant

Dans le but d'examiner l'effet de la densité de courant appliquée sur l'élimination des ions Fe (II), nous avons effectué une série d'expériences d'électrodialyse à différentes densités d'une solution d'acide sulfurique à 150 g.L^{-1} contenant 26 g.L^{-1} de fer. Les résultats ont été analysés et l'efficacité d'épuration de l'acide et l'évolution de la tension au cours du processus à différentes densités a été également suivie.

V.1.1 Flux de transfert des ions Fe (II) en fonction de la densité de courant :

La variation du flux de transfert des ions Fe (II) avec la densité de courant exprimée dans la (*Figure .3).*

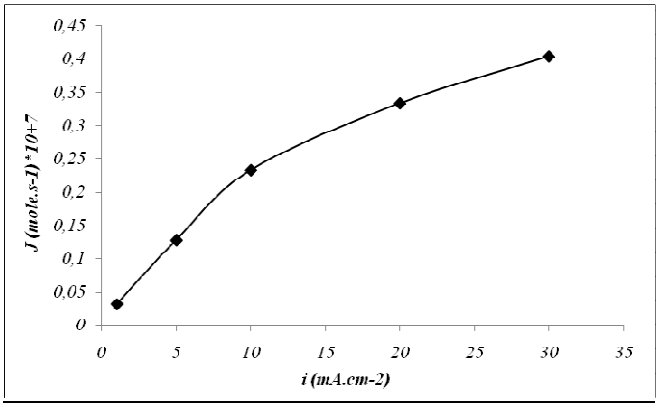

Figure 3: *Evolution du flux de transfert du fer dans le compartiment receveur en fonction de la densité de courant (Membrane CMX; [H_2SO_4]=150 g.L^{-1};[Fe (II)]=26 g.L^{-1}; 50 mL.min^{-1} ; 25°C ; 7h).*

Sur la ***Figure 3*** on constate tout d'abord une augmentation sensible du flux de transfert avec la densité de courant dans l'intervalle 1–10 mA.cm^{-2}, qui ensuite devient moins sensible pour des valeurs de densité supérieures à 10 mA.cm^{-2}.

V.1.2 Consummation d'énergie:

L'influence de la densité de courant a été également analysée par rapport à la consommation d'énergie. Les valeurs de consommation d'énergie sont portées dans le tableau 3. Ce tableau montre qu'après 2h de traitement, l'augmentation de la densité de courant de 1 à 30 mA.cm^{-2} conduit à une augmentation de la consommation d'énergie de 0,05 à 1,76 kWh.kg^{-1}. Cependant, pour une durée de traitement de 7h, l'augmentation de la consommation d'énergie avec la densité de courant est de 0,20 à 5,21 kWh.kg^{-1}. Il faut noter que la densité 30 mA.cm^{-2} dépasse la valeur de la densité de courant limite (23,8 mA.cm^{-2}). On a signalé précédemment qu'à la densité 30 mA.cm^{-2}

s'est formé un dépôt à la surface de la membrane cationique CMX. La présence d'un dépôt à la surface de la membrane réduit considérablement le transfert des ions Fe (II) et les protons à travers la membrane conduisant une augmentation de la résistance de cette dernière. L'augmentation de la résistance, confirmée par l'augmentation anormale de la tension (15,8V), à conduit à une consommation d'énergie excessive de 5,21 kWh.kg^{-1}, les auteurs **[8,9,10]** ont obtenu également que la consommation d'énergie augmente avec l'augmentation de la tension de la cellule.

Tableau 3 : La variation de la consommation d'énergie et de la tension de la cellule en fonction de la densité de courant *(Membrane CMX; [H_2SO_4]=150 g.L^{-1}; [Fe (II)]=26 g.L^{-1}; 50 mL.min^{-1} ; 25°C ; 7h).*

i (mA.cm^{-2})	1	5	10	20	30
U(V)	2,2	4,5	6,7	10,4	15,8
We(kWh.kg^{-1}) Après 2h	0,05	0,40	0,26	0,50	1,76
We(kWh.kg^{-1}) Après 7h	0,20	1,19	1,28	1,85	5,21

V.2 Influence du débit de circulation

V.2.1 Consommation d'énergie :

La variation de consommation d'énergie avec le débit de circulation dans le compartiment d'alimentation est présentée dans le tableau 4. On constate que lorsqu'on applique le plus faible débit (0,4 mL.min^{-1}) la consommation d'énergie est de 19,4 kWh.kg^{-1}. Cependant, avec le plus grand débit (50 mL.min^{-1}) la consommation d'énergie est égale à 1,85 kWh.kg^{-1}. Ce résultat indique que l'augmentation du débit, entraine une diminution de la consommation d'énergie. Le renouvellement de la solution est d'autant plus rapide que le débit est élevé.

Tableau .4: Variation de la consommation d'énergie en fonction de débit *(Membrane CMX; [H_2SO_4]=150 g.L^{-1}; [Fe (II)]=26 g.L^{-1}; 20 mA.cm^{-2} ; 25°C ; 7h).*

Q (mL.min^{-1})	0,4	2	10	26	30	50
We (kWh.kg^{-1})	19,4	8,14	4,67	3,57	2,22	1,85

V.3 Influence de la durée de traitement :

Nous avons aussi étudié l'influence de la durée de traitement par la technique d'électrodialyse sur l'élimination du fer de la solution à traiter. Pour ce but nous avons réalisé plusieurs expériences d'électrodialyse à différentes durées de traitement.

4.3.1 Taux d'épuration :

Les résultats expérimentaux obtenus illustrés par la *Figure.3* montrent une augmentation du taux d'épuration avec la durée de traitement. En effet, après une durée de traitement de 50 heures le taux d'épuration est égal à 97,89%.

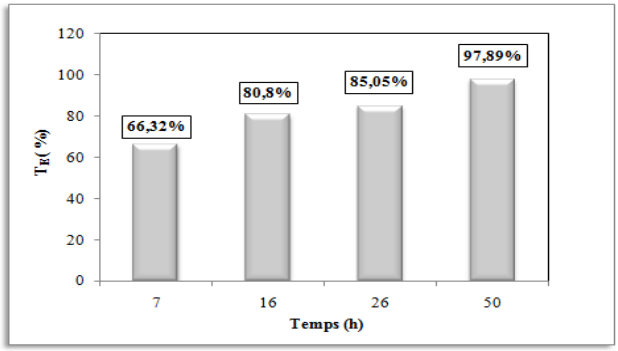

Figure 4 : *Variation du taux d'épuration en fonction du temps. (Membrane CMX; [H_2SO_4] =150 g.L^{-1}; [Fe (II)] =26 g.L^{-1}; 50 mL.min^{-1}; 20 mA.cm^{-2}; 25°C).*

VI. Conclusion

L'étude entreprise dans ce travail avait pour objectif de mettre un point une méthode permettant de régénérer l'acide usé des bains de décapage par électrodialyse.
Les résultats obtenus sont résumés comme suit :

***La** consommation d'énergie diminue lorsque le débit de circulation de la solution augmente.

***L**'augmentation de la densité de courant favorise le transfert des cations dans le receveur, conduisant ainsi à une augmentation de la consommation d'énergie.

***L**'augmentation de la durée de traitement jusqu'à 50 heures améliore le taux d'épuration à 97,89%.

REFERENCES

[1] Lian F L., Peter C., Mathieu D, David V., Guido M., Caroline D., Jean-P C., (2005).— Mechanism of single and multiple step pickling of 304 stainless steel in acid electrolytes. *Corrosion Science*, 47: 1307–1324.

[2] Palaty Z., Zakova A., (2004). — Separation of H_2SO_4 + $CuSO_4$ mixture by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials*, 114: 69–74.

[3] Jinki J., Min-Seuk K., Byung-Su K., Soo-Kyung K., Won-Baek K., Jae-Chun., (2005). — Recovery of H_2SO_4 from waste acid solution by a diffusion dialysis method. *Journal of Hazardous Materials*, 124 : 230–235.

[4] Magdalena R., Maciej W., (2011). — Selective removal of zinc(II) from spent pickling solutions in the presence of iron ions with phosphonium ionic liquid Cyphos IL 101. *Hydrometallurgy*, 110: 85–90.

[5] Gàbor C., Tamàs K., Tamaàs I. T., 2005. Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques, *Hydrometallurgy*, Vol. 77, 19– 28.

[6] Baltazar H.G.B., White C.W., (1992). — The selective recovery and concentration of sulphuric acid by electrodialysis. *HydrometalIurgy*. 30: 463-481.

[7] Burkhard S., Ralf W., Jyri K., Thorsten S., Maria A.L.R., Felix L., Aurora L D., Francisco J.A., (2007). — Rinse water regeneration in stainless steel pickling. *Desalination*, 211: 64–71.

[8] Kai Z., Meng W., Duo W., Congjie G., (2009). — The energy-saving production of tartaric acid using ion exchange resin-filling bipolar membrane electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 341: 246–251.

[9] Xiaojun L., Yingjie Q., Rongling L., Yanping Z., Kun Y., (2012). — Study on concentration of aqueous sulfuric acid solution by multiple-effect membrane distillation. *Desalination*, 307: 34–41.

[10] Xiaoliang W., Nie Y., Xiangping Z., Suojiang Z., Jianwei L.,(2012). — Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electrodialysis. *Desalination*, 285: 205–212.