

Elimination par électrodialyse des ions Fe(II) d'une solution d'acide sulfurique

Elimination by electro dialysis of Fe (II) ions with a sulfuric acid solution

Abla Chekioua* & Rachid Delimi

Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, Faculté des sciences, Département de Chimie, Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba, 23000, Algérie.

Soumis le : 16.09.2014

Révisé le : 14/05/2015

Accepté le : 24/05/2015

يهدف هذا العمل إلى تطبيق تقنية الالكترودياليز لتنقية محلول حمض الكبريت الذي يحتوي على الحديد(II) كملوث وتركيبية هذا الحوض الحمضي قريبة للا حواض التخليل الاصطناعية الملوثة . وقد أجريت الدراسة على المحلول المركب من حمض الكبريت الذي يحتوي على الحديد (II) باعتباره الملوث المعدني. و بصدد ذلك تم دراسة تأثير بعض العوامل مثل كثافة التيار، معدل تدفق المحلول، طبيعة الغشاء، وتركيز الحمض (H_2SO_4) ودرجة الحرارة على فعالية إزالة الحديد (II). أظهرت النتائج المتحصل عليها أن نسبة نقاوة محلول حمض الكبريت تزداد مع زيادة كثافة التيار. معدل تدفق المحلول و مع درجة الحرارة ويتناقص مع زيادة تركيز حمض المعالج. وقد أظهرت هذه الدراسة أنه من الممكن، في ظل ظروف هذه الشروط العملية التالية: $CMX, 20mA.cm^{-2}, 25^{\circ}C, 7$ ساعات، تنقية ما يعادل 66,32% بالالكترودياليز محلول حمض الكبريت الملوث بالحديد (II).
الكلمات المفتاحية : التخليل الكيميائي - الالكترودياليز - الغشاء - تنقية- حمض الكبريت.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'appliquer la technique d'électrodialyse à l'épuration d'une solution synthétique d'acide sulfurique chargée en cations Fe (II), dont la composition est proche à celle d'un bain acide usé. L'étude a été menée sur une solution synthétique d'acide sulfurique contenant du Fe(II) comme impureté métallique. L'influence de quelques paramètres tels que la densité de courant, le débit, la nature de la membrane, la concentration de l'acide (H_2SO_4) et la température sur l'efficacité d'élimination de Fe(II) a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que le taux d'épuration de l'acide sulfurique augmente avec la densité de courant, le débit de circulation de la solution et la température et diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide de la solution à traiter. Cette étude a permis de montrer qu'il est possible, sous les conditions opératoires suivantes: $CMX; 20 mA.cm^{-2}; 25^{\circ}C; 7 h$, d'épurer à 66,32% par électrodialyse une solution acide sulfurique contaminée par les ions Fe (II).

Mots clés : décapage chimique- électrodialyse –membrane – épuration - acide sulfurique.

Abstract

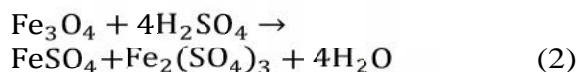
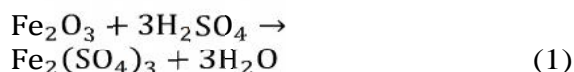
This work was aimed at applying the electro dialysis technique for the purification of a synthetic solution of sulfuric acid charged by cations of Fe(II), where the composition content is close to that of reel industrial acid bath. The study was conducted on a synthetic solution of sulfuric acid containing Fe(II) as a metal impurity. The influence of some parameters such as current density, flow, nature of the membrane, the concentration of acid (H_2SO_4) and the temperature on the removal efficiency of Fe (II) was studied. The results obtained showed that the treatment rate of the sulfuric acid increases with the current density of the solution circulating flow rate and temperature and decreases with increasing acid concentration of the solution to be treated. In conclusion this study has shown the possibility, under the following operating conditions: $CMX; 20 mA.cm^{-2}; 25^{\circ}C; 7 h$, to purify the sulfuric acid solution contaminated by Fe (II) with a rate of around 66.32% by electro dialysis

Keywords: pickling- electro dialysis- membrane – purification - sulfuric acid

*Auteur correspondant : rachid.delimi@univ-annaba.dz

1. INTRODUCTION

Pendant le traitement de laminage à chaud ou à la chaleur de différents types d'acier, l'oxygène de l'atmosphère réagit avec le fer à la surface de l'acier pour former une croûte qui se forme sur place d'un mélange d'oxydes de fer. La présence d'oxyde sur la surface de l'acier est inacceptable lorsque l'acier doit être par la suite mis en forme à froid ou laminé et revêtu. L'élimination de la croûte d'oxyde qu'est la calamine des surfaces métalliques par le nettoyage avec une solution acide est une des étapes clés dans les industries de finition des métaux. Ceci est habituellement réalisé en immergeant le métal dans un bain acide; un processus appelé «décapage». Les divers acides tels que HNO₃, HF, HCl ou H₂SO₄ sont utilisés à cette fin comme liqueur de décapage pour éliminer l'oxyde de surface [1,2]. Parmi ces acides, l'acide sulfurique est le plus couramment utilisé [3]. Le décapage avec l'acide sulfurique à 20-25% et à 95-100°C [4] se déroule avec la dissolution de l'oxyde de fer selon les réactions suivantes [5]:



Lors de l'utilisation, les acides 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 de bain de décapage diminue [6]. 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 constituent une préoccupation majeure des industries qui cherchent des stratégies sûres, économiques et pratiques [7]. Plusieurs méthodes de purification ont été envisagées :

a) Neutralisation / précipitation

Dans la plupart des cas, l'élimination du fer est réalisée par précipitation de cette impureté en tant que produit de jarosite ou de goéthite solide [8,9]. Toutefois, l'élimination de ces déchets solides peut être une menace pour l'environnement en raison de la présence de

teneurs élevées de fer et d'autres métaux lourds. Sous conditions ambiantes, ces métaux peuvent, par lixiviation progressive, contaminer le sol et les eaux souterraines.

b) Cristallisation

T. Ozdemir et al. [10] ont suggéré la récupération des métaux à partir de déchets acides de décapage par la méthode de cristallisation. En cas de récupération de l'acide sulfurique à partir de déchets liqueur de décapage, la cristallisation est basée sur les relations de solubilité de sulfate de fer dans l'eau. La méthode est basée sur la cristallisation de sel quand on refroidit les solutions saturées et l'acide sulfurique libre est récupéré. Cependant, ce procédé est grand consommateur d'énergie par conséquent non économique.

c) Electrodeposition

De nombreux chercheurs ont travaillé sur la récupération de HCl ou H₂SO₄ à partir des déchets d'acides en enlevant l'ion métallique par électrolyse [11-13]. Cependant, un abattement intéressant de la solution de décapage exige un niveau accru de la concentration des ions métalliques dans la solution à traiter. Le coût de l'entretien est élevé en raison des dommages graves de l'appareil par les gaz émis.

d) Echange d'ions

On a également utilisé des résines échangeuses d'anions pour récupérer l'acide [14,15]. Parmi les inconvénients de cette technique on peut citer la faible sélectivité, la récupération partielle de l'acide libre et la contrainte de régénération de la résine après saturation.

e) Extraction liquide-liquide

A. Apelblat [16] a étudié l'extraction de l'acide sulfurique par méthyl-diphényl le phosphate et le phosphate de tributyle (PTB). Les activités du phosphate de diphényle de méthyle et le PTB ont été calculées dans l'intervalle de 0 à 10 M aqueux H₂SO₄. Dans une autre étude [17], l'alanine 336 a été utilisée pour extraire l'acide sulfurique de la liqueur de décapage résiduaire. Il apparaît que l'extraction de H₂SO₄ augmente avec la concentration en solvant.

f) Electrodialyse

L'électrodialyse est également une méthode prometteuse de purification des eaux usées galvanoplasties et de l'extraction de métaux non ferreux. Des effluents industriels contenant de l'acide sulfurique ont été traités par électrodialyse [18,19]. C. Negro et al. [20] ont étudié la possibilité de récupérer l'acide sulfurique à partir de solution d'acide sulfurique contenant du sulfate de cuivre. L. Cifuentes et al. [21,22] ont également étudié

l'application de l'électrodialyse au système H_2SO_4 - $CuSO_4$.

Il ressort de cette analyse bibliographique que :

- La méthode couramment utilisée est la neutralisation à la chaux de l'acide et la précipitation des métaux. Cette technique ne permet pas de récupérer l'acide et en plus elle génère de grandes quantités de boues polluantes difficiles à gérer.
- La méthode de cristallisation est grande consommatrice d'énergie et comme la neutralisation elle ne permet pas de recycler l'acide usé.
- L'échange d'ions ne permet qu'une récupération partielle de l'acide en plus il présente la contrainte de régénération de la résine.
- L'extraction liquide-liquide permet d'obtenir des taux élevés de récupération de l'acide du bain. Cependant, cette technique utilise des réactifs relativement chers dont leur récupération n'est pas évidente.
- L'électrodialyse est une technologie propre, qui permet de valoriser les effluents traités, et en général elle n'engendre pas de déchets. Cependant, l'efficacité de cette technique dépendra de la configuration d'électrodialyse

adoptée, de la nature des membranes et des conditions opératoires.

Le présent travail porte sur l'étude de purification par la technique d'électrodialyse de l'acide sulfurique de bain de décapage, contaminé par des cations métalliques du fer (II). Afin de rechercher les conditions opératoires qui permettent d'assurer une meilleure efficacité d'épuration de l'acide, l'influence de certains paramètres tels que la densité de courant, le débit, la nature de la membrane, la concentration d'acide H_2SO_4 et la température, sur l'élimination de Fe (II) sera étudiée.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 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. La mesure de pH a été faite à l'aide d'un pH-mètre Hanna, modèle pH211 Microprocesseur

Tableau 1 : Réactifs chimiques utilisés

Réactif	Pureté	Marque	Concentration de solutions préparées
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 $g.L^{-1}$

2.2 Matériaux échangeurs d'ions

Les membranes échangeuses d'ions utilisées dans sont des membranes échangeuses de cations (CMX, CMV, Nafion 117) 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.

MEI	Fabricant	T_E (%)	Rms ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_E ($\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$)	t_{Na^+} , t_{Cl^-}	Epaisseur (μm)	Groupes fonctionnels
CMX	Tokuyama	25-30	2.0-3.5	1.5-1.8	>0.98	170-190	$-\text{SO}_3^-$
AMX	Tokuyama	25-30	2.0-3,5	1.4-1.7	>0.98	120-180	$-\text{NR}_3^+$
Nafion 117	Dupont de Nemours	22	1.10	0.9	0.9	220	$-\text{SO}_3^-$
CMV	Asahi glass	40	2.3	2.0-3.5	>0.91	130-150	$-\text{SO}_3^-$

MEI : membranes échangeuses d'ions ; $T_E(\%)$: teneur en eau; Rms (Ωcm^2) : résistance surfacique ; $C_E(\text{meq} \cdot \text{g}^{-1})$: capacité d'échange ionique; t_{Na^+} , t_{Cl^-} : nombre de transport.

2.3 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.

2.4 Montage expérimental

2.4.1 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 (E_A), de receveur (R) et de rinçage cathodique (E_C). 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 (E_A) et la cathode en graphite dans le compartiment (E_C). La surface utile de chaque électrode est de $10,87 \text{ cm}^2$. 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 ($150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en H_2SO_4 + $26 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 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.

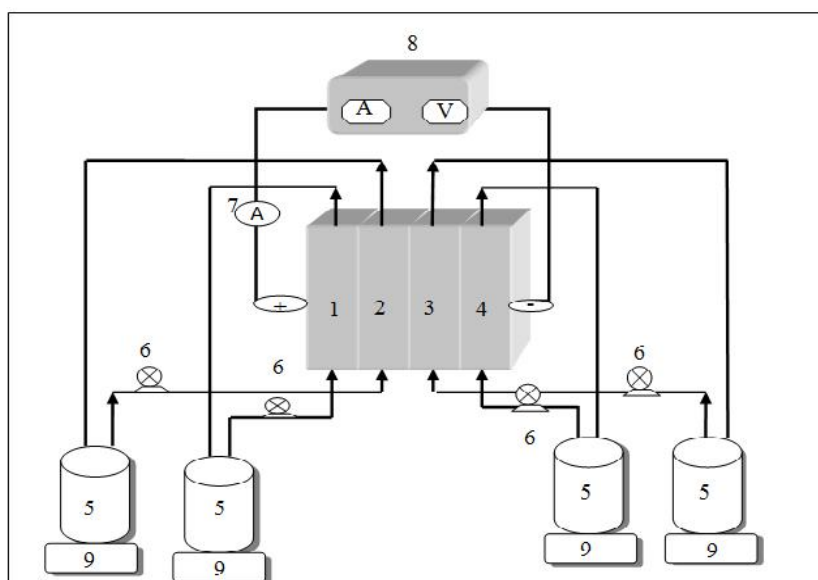


Figure 1. Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à quatre compartiments fonctionnant en circuit fermé

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1: Compartiment de rinçage anodique (E _A) | 5 : Réservoirs de solutions |
| 2: Compartiment d'alimentation (A) | 6 : Pompe péristaltique |
| 3: Compartiment receveur (R) | 7 : Ampèremètre |
| | 8 : Alimentation en courant |

2.4.2 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 (E_A). 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 (E_C) circule également une solution d'acide nitrique à 0,1 N. Les

compartiments E_A 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 E_C empêche le transfert des cations vers E_C. 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).

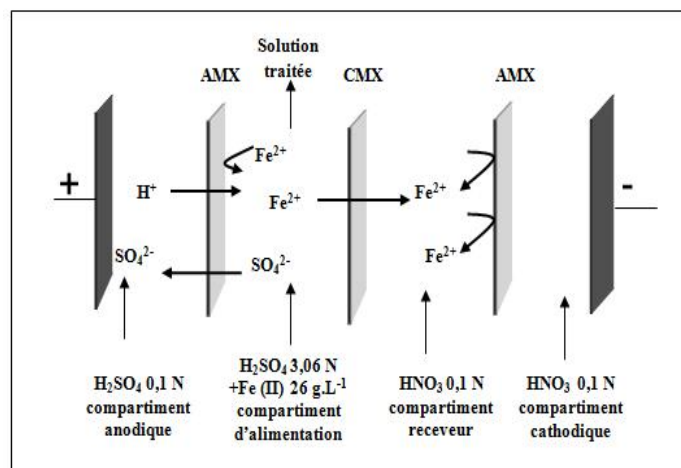


Figure 2. Principe de l'épuration de l'acide sulfurique contenant du Fe(II) par électrodialyse

3. EXPRESSION DES RESULTATS

3.1 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 :

$$T_E = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (5)$$

C_i et C_f : Concentrations initiale et finale du fer (II) dans le compartiment d'alimentation.

3.2 Consommation d'énergie :

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

$$W_e = \frac{U * I * t}{m} \quad (6)$$

Où, W_e (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.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

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

4.1 Influence de la densité de courant

Dans le but d'examiner l'effet de la densité de courant appliquée sur l'élimination du fer (II), nous avons effectué une série d'expériences d'électrodialyse à différentes densités de courant. 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.

4.1.1 Efficacité d'élimination des ions Fe(II)

Les résultats analysés en termes de taux d'épuration (Fig. 3) montrent que l'augmentation de la densité de courant de 1 à 20 mA.cm⁻² entraîne une augmentation du taux d'épuration de 7,43 à 66,32 %. Cependant l'augmentation de la densité jusqu'à 30 mA.cm⁻² conduit à une diminution du taux d'épuration à 60,49 %. A la fin de l'expérience réalisée à 30 mA.cm⁻², la formation d'un dépôt vert foncé sur la surface de la membrane, qui sépare les compartiments (A) et (R) a été observée. Vu que le Fe (II) est le seul cation métallique qui existe dans solution on peut dire que des deux composés verts suspectés (FeSO₄ et Fe(OH)₂) le dépôt formé est probablement constitué de Fe(OH)₂, puisque le FeSO₄ est très soluble alors que le Fe(OH)₂ est très peu soluble. Le pH initial de la solution étudiée est très faible (0,26) et les pH après 7 h de traitement à 20 et 30 mA.cm⁻² sont 0,48 et 0,45 respectivement. Cette augmentation de pH relativement faible n'explique pas vraiment la formation de précipité. Cependant, des variations locales et importantes de pH peuvent se produire près de la membrane en cas de dépassement de courant limite [23].

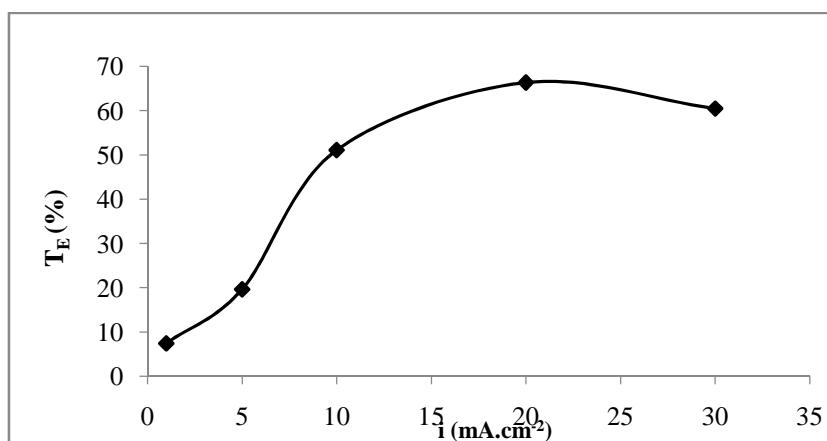


Figure 3. Variation du taux d'épuration avec la densité de courant ($[H_2SO_4]=150$ g.L⁻¹ + $[Fe(II)]=26$ g.L⁻¹), Membrane CMX ; 50 mL.min⁻¹ ; 25°C ; 7h)

4.1.2 Tension de cellule

Il est bien connu que la tension soit un paramètre important pour qu'on le lie étroitement à la consommation d'énergie [24]. On remarque sur la figure 4 qu'à la densité de courant $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et durant toute la période du traitement, la tension de la cellule est pratiquement constante. Cependant aux densités de courant plus élevées (5, 10, 20 et $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) et après une durée de traitement de 2 à 4 heures la tension de cellule commence à augmenter. Cette augmentation est fonction de la densité de courant. La plus importante augmentation de la tension a été enregistrée pour la densité $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à laquelle a eu lieu

la formation du dépôt (7,8 à 15,8V).

L'augmentation de la résistance responsable de l'augmentation de la tension peut provenir soit de la diminution de la concentration de la solution soit au développement de colmatage de membrane [25]. Dans le cas du traitement à $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, le colmatage de la membrane est responsable de l'augmentation sensible de la tension de la cellule. En effet, on a signalé précédemment la formation d'un dépôt sur la surface de la membrane réduisant considérablement le transfert des ions à travers cette membrane et par voie de conséquence une importante augmentation de la résistance.

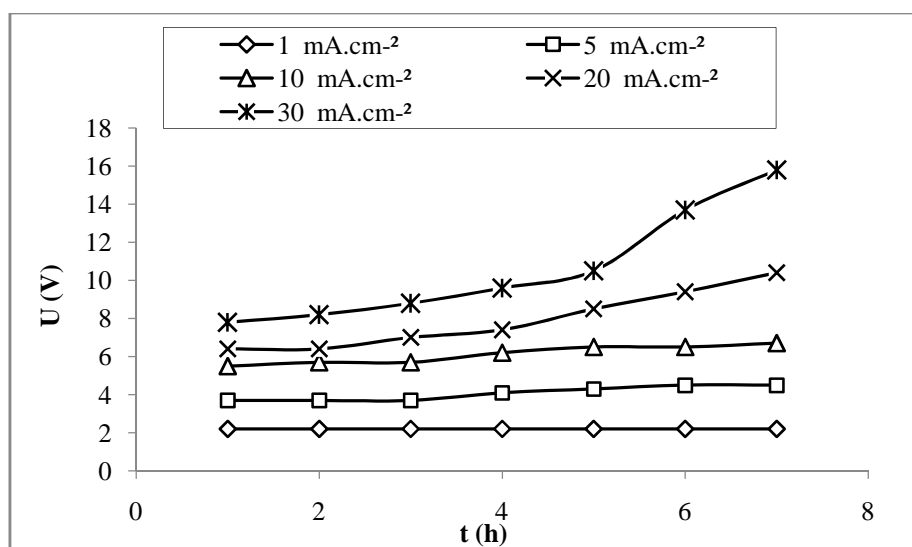


Figure 4. Variation de la tension en cours du processus d'électrodialyse à différentes densités de courant ($[\text{H}_2\text{SO}_4]=150\text{g}\cdot\text{L}^{-1} + [\text{Fe}(\text{II})]=26\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ; Membrane CMX ; $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 25°C).

4.1.3 Détermination de la densité de courant limite

Afin de vérifier l'hypothèse de dépassement du courant limite, nous avons procédé à la détermination du courant limite. La détermination du courant limite consiste à appliquer à la cellule d'électrodialyse une intensité de courant variable et à enregistrer la différence de potentiel [26,27].

La courbe intensité – potentiel enregistrée est donnée dans la figure 5. Nous remarquons sur la courbe un palier correspondant au courant limite ($258,7\text{mA}$) et une densité de courant de $23,8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ce palier correspond à une polarisation de concentration totale dans la

couche de diffusion près de la membrane. La reprise de l'augmentation est assurée majoritairement par les protons et les ions hydroxyle (OH^-) provenant de la dissociation de l'eau à la surface de la membrane [28,29]. Sous l'effet du champ électrique, les protons se dirigent vers la cathode et les ions OH^- vers l'anode où leur rencontre avec les ions $\text{Fe}(\text{II})$ traversant la membrane, conduit à la précipitation d'hydroxyde sur la surface de la membrane. Nous constatons que la densité de courant ($30,0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) à laquelle a lieu la formation du dépôt sur la membrane dépassait la densité de courant limite ($23,8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

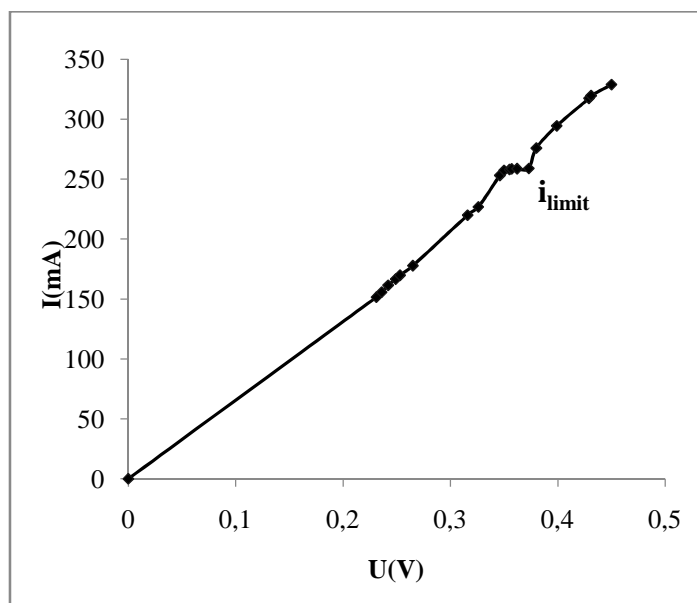


Figure 5. Courbe intensité-potential de l'électrodialyse d'une solution d'acide sulfurique contenant du fer (II).

4.2 Influence du débit de circulation

Le débit (Q) est un parmi les paramètres les plus importants dont dépendent les performances du procédé. Pour bien voir son effet sur l'élimination du fer (II), nous avons réalisé une série d'expériences d'électrodialyse à différents débits de circulation de la solution à traiter.

Les résultats obtenus (Fig. 6) montrent que lorsqu'on augmente le débit, le taux d'épuration augmente. Ce résultat est logique car l'augmentation du débit diminue l'appauvrissement de la solution et l'épaisseur de la couche limite. La variation de la concentration se produit dans la couche de diffusion et pour minimiser cette variation, on réduit l'épaisseur de la couche par

l'augmentation du débit de circulation de la solution à traiter. L'augmentation du débit de circulation de la solution jusqu'à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a permis d'atteindre un taux d'épuration de 66,32 %. Ainsi, en mode de fonctionnement en circuit fermé (batch), il est indispensable que le débit de circulation soit suffisamment important pour rendre négligeable la variation de concentration de la solution dans le compartiment de dilution induite par le transfert d'électrolyte entre les deux compartiments. Des résultats similaires ont été obtenus par de nombreux chercheurs [30,31,32] qui interprètent leurs résultats par la diminution de l'épaisseur de la couche située à l'interface membrane-solution avec l'augmentation du débit.

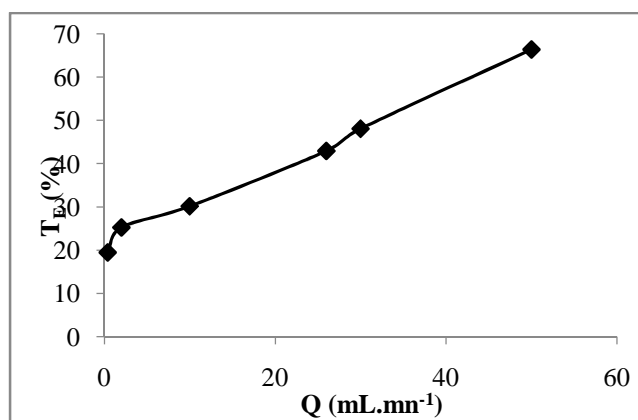


Figure 6. Variation du taux d'épuration avec le débit ($[\text{H}_2\text{SO}_4]=150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} + [\text{Fe(II)}]=26 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); Membrane CMX ; $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 25°C ; 7 h)

4.3 Influence de la nature de membrane

4.3.1 Efficacité d'élimination des ions Fe(II)

Les résultats exprimés en termes de taux d'épuration (Fig.7) montrent que la membrane CMX assure la meilleure épuration de la solution (66,32 %).

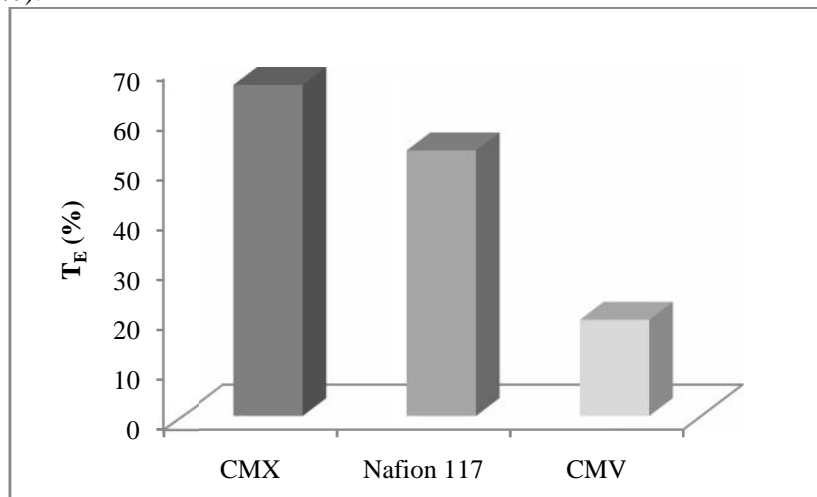


Figure 7. Taux d'épuration obtenus avec différentes membranes ($[\text{H}_2\text{SO}_4]= 150 \text{ g.L}^{-1} + [\text{Fe(II)}]=26 \text{ g.L}^{-1}$); 50 mL.min^{-1} ; 20 mA.cm^{-2} , 25°C ; 7 h)

4.3.2 Consommation d'énergie

La consommation d'énergie pour une opération de traitement a été calculée pour différentes membranes cationiques (CMX, Nafion 117, CMV) est présentée dans la figure 8 qui montre que les valeurs de consommation d'énergie pour les membranes CMX et Nafion 117 sont approximativement équivalentes.

Nous attribuons la performance de la membrane CMX par rapport à celles des deux autres membranes au meilleur compromis qu'elle présente entre la capacité d'échange et le nombre de transport (Tab.2). La membrane CMX est retenue pour la suite de l'étude

Cependant, la consommation d'énergie obtenue avec la membrane CMV est nettement supérieure à celles des deux autres membranes. Le tableau 2 montre que la membrane CMV se distingue des deux autres membranes par une teneur en eau plus élevée (40 %) et un nombre de transport plus faible (0,91).

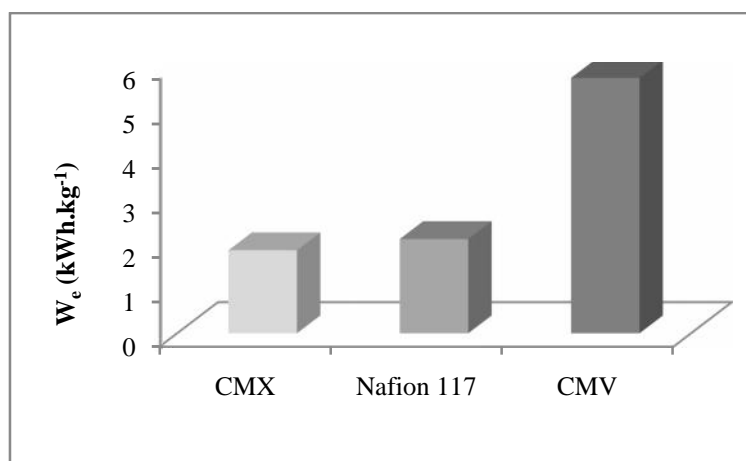


Figure 8.: Consommation d'énergie en fonction de la nature de la membrane ($[\text{H}_2\text{SO}_4]= 150 \text{ g.L}^{-1} + [\text{Fe(II)}]=26 \text{ g.L}^{-1}$); 50 mL.min^{-1} ; 20 mA.cm^{-2} , 25°C ; 7 h).

4.4 Influence de la concentration initiale de l'acide sulfurique

Cette étude a été réalisée sur des solutions d'acide sulfurique à différentes concentrations (10, 50, 150 et 300 g.L⁻¹) contenant du Fe (II) comme impureté métallique à une concentration de 26 g.L⁻¹. La figure 9 montre que la concentration d'acide sulfurique a une influence sur l'élimination des ions Fe (II), notamment dans l'intervalle de concentration :

10-150 g.L⁻¹. On constate que l'augmentation de la concentration de 10 à 150 g.L⁻¹ entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination des ions Fe (II) de 94 à 68 %. Ce résultat peut s'expliquer par la compétition entre les protons et les ions fer (II) qui s'intensifie avec la concentration des protons [33,34] et aussi par la diminution du coefficient de diffusion avec l'augmentation de la concentration de l'acide a cause de l'augmentation de la viscosité de l'acide [3].

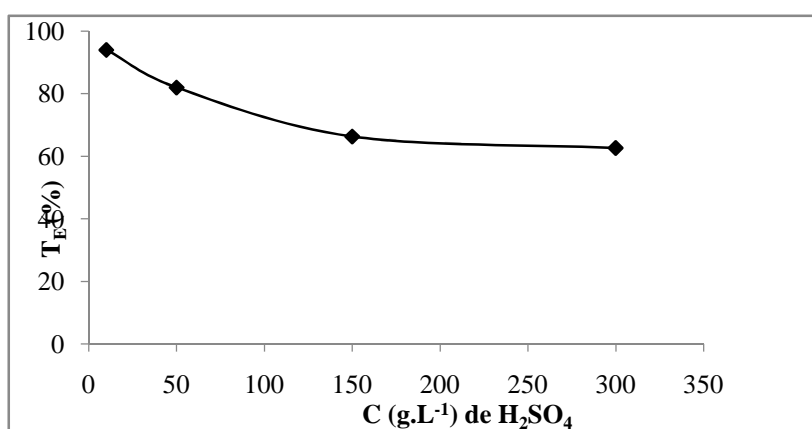


Figure 9 .Variation du taux d'épuration avec la concentration de l'acide H₂SO₄ ([Fe(II)]=26 g.L⁻¹; Membrane CMX, 50 mL.min⁻¹; 20 mA.cm⁻², 25°C ; 7 h)

4.5 Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température sur l'efficacité du procédé d'électrodialyse, nous avons réalisé plusieurs essais à différentes températures. Les quatre températures choisies sont 25, 45, 65 et 85 °C. La figure 10 exprime la variation du taux d'épuration avec la température. On remarque une augmentation du taux d'épuration avec la température. L'augmentation de la température de 25 à 85 °C conduit à une augmentation du taux d'épuration de 66,32 à 87,63 %. Ceci peut être expliqué par le fait que le coefficient de diffusion augmente avec la température [21]. De nombreux travaux

[30, 31, 35, 36] montrent que le taux d'épuration augmente avec la température qui entraîne une augmentation de la mobilité des ions Fe (II) et une diminution du transport des protons (réduction de la dissociation de l'eau à l'interface de la membrane). Une température plus élevée conduit aussi à une diminution de l'énergie cinétique des protons. Une température de 85°C est une température non pratique, qui nécessite une consommation d'énergie plus élevée et des précautions sévères à prendre pour éviter l'évaporation de la solution.

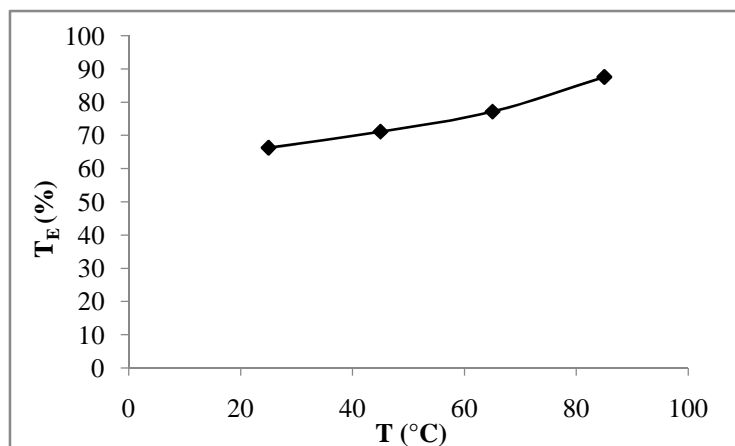


Figure 10. Variation du taux d'épuration avec la température ($[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ + $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$; Membrane CMX ; 50 mL.min^{-1} ; densité: 20 mA.cm^{-2} ; 7 h)

5. CONCLUSION

Dans cette étude, la technique d'électrodialyse a été utilisée pour épurer une solution d'acide sulfurique par l'élimination des ions (Fe(II)). Les résultats obtenus sont résumés comme suit :

Le taux d'épuration de la solution d'acide sulfurique augmente avec l'augmentation de la densité de courant dans l'intervalle 1 – 20 mA.cm^{-2} , ensuite il diminue légèrement lorsqu'on augmente la densité de courant jusqu'à 30 mA.cm^{-2} .

A la densité 30 mA.cm^{-2} a eu lieu le colmatage de la membrane qu'on a identifié par la surélévation de la tension de la cellule et par la formation d'un dépôt sur la membrane.

L'augmentation du débit de circulation de la solution à traiter de 0,4 à 50 mL.min^{-1} a permis d'améliorer le taux d'épuration de 19,47 à 66,32 %.

Parmi les trois membranes étudiées CMX, Nafion117 et CMV, la membrane CMX est la plus efficace pour éliminer les ions Fe(II).

Le taux d'épuration diminue lorsque la concentration initiale de l'acide sulfurique augmente.

Le taux d'épuration augmente avec la température. A 85 °C le taux d'épuration a atteint 87,63 %. Cette température n'est pas pratique et nécessite une consommation d'énergie plus élevée et des précautions à prendre pour éviter l'évaporation de la solution.

Cette étude a montré que sous les conditions opératoires suivantes : CMX ; 20 mA.cm^{-2} ; 25°C ; 7 h, le taux d'épuration obtenu par électrodialyse est encourageant et est égal à 66,32%. Le taux d'épuration pourrait être amélioré par l'utilisation de membranes anioniques dont la fuite en protons est faible et aussi des membranes cationiques moins susceptibles au colmatage.

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*, Vol. 47, 1307–1324.
- [2] Palaty Z., Zakova A., 2004. Separation of H_2SO_4 + $CuSO_4$ mixture by diffusion dialysis, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B114, 69–74.
- [3] Jinki J., Min-Seuk K., Byung-Su K., Soo-Kyung K., Won-Baek K., Jae-C., 2005. Recovery of H_2SO_4 from waste acid solution by a diffusion dialysis method, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B124, 230–235.
- [4] Yasuhiro K., Toshiyuki N., Kazunari M., 2004. A new synthesis route from spent sulfuric acid pickling solution to ferrite nanoparticles, *Hydrometallurgy*, Vol. 74, 57–65.
- [5] Archana A., Sahu K.K., 2009. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.171, 61–75.
- [6] 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*, Vol. 110, 85–90.

- [7] 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.
- [8] Buban K.R., Collins M.J., Masters I.M., 1999. Zinc and iron control: overview iron control in zinc pressure leach processes, *Journal Metal*, Vol. 51 (12), 23–25.
- [9] Ismael M.R.C., Carvalho J.M.R., 2003. Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc, hydrometallurgy, *Minerals Engineering*, Vol. 16, 31–39.
- [10] Ozdemir T., C. Oztin., Kincal N.S., 2006. Treatment of waste pickling liquors: process synthesis and economic analysis, *Chemical Engineering Communications*, Vol. 193, 548–563.
- [11] Watanabe M., Nishimura S., 1979. Process for Recovery of Waste H₂SO₄ and HCL, U.S. patent, Vol.4, 177,119.
- [12] Jozsef K., Andor M., Miklos S., 1976. Method for the cyclic electrochemical processing of sulfuric acid-containing pickle waste liquors, U.S. patent, Vol. 3, 969, 207.
- [13] Kerney U., 1994. Treatment of spent pickling acid from hot dip galvanising, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 10, 145–151.
- [14] Shamritska I.P., Meleshko V.P., Poluhina L.A., 1971. Theory and practice of sorption processes, *Voronezh*, Vol. 5, 76.
- [15] Poluhina I.A., Shamritska I.P., 1972. Theory and practice of sorption processes, *Voronezh*, 7, 32.
- [16] Apelblat A., 1973. Extraction of sulphuric acid by methyl diphenyl phosphate and tributyl phosphate, *Journal of the Chemical Society*, Dalton Transactions, 1198–1201.
- [17] Agrawal A., Kumari S., Ray B.C., Sahu K.K., 2007. Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route, *Hydrometallurgy*, Vol. 88, 58–66.
- [18] Mario B., Nancy T., Virginie G., Agnes C., Gerald P., Roger S., Claude G., 1997. Recovery of spent acid by electro-dialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation-exchange membranes, *Hydrometallurgy*, Vol. 45 (1/2), 137–160.
- [19] Liu H., Covington J., 1994. Acid recovery from synthetic Cu, Fe, Ni solution using electrodialysis, *J. Cheng. University of Science and Technology*, Vol. 80 (6), 73–79.
- [20] Negro C., Blanco M.A., Lopez-M.F., De Jong A.M.C.P., LaCalle G., Van E. J., D.2001. Schmal, Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths, *Separation Science and Technology*, Vol. 36 (7), 1543–1556.
- [21] Cifuentes L., Crisostoma G., Ibanez, J.P., Casas J.M., F. Alvarez, Cifuentes G., 2002. On the electrodialysis of aqueous H₂SO₄-CuSO₄ electrolytes with metallic impurities, *Journal of Membrane Science*, Vol. 207, 1–16.
- [22] Cifuentes L., Casas J.M., 2004. Advances in the treatment of CuSO₄-H₂SO₄-As-Sb-H₂O solutions by electrodialysis, *CIM Bulletin*, Vol. 97, 72–75.
- [23] Jacek W., Grazyna W., 1997. Acids and iron salts removal from rinsing water after metal etching, *Desalination*, Vol. 109, 187–193.
- [24] 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*, Vol. 341, 246–25.
- [25] Yanxin W., Yaoming W., Xu Z, Tongwen X., 2011. Treatment of simulated brominated butyl rubber wastewater by bipolar membrane electrodialysis., *Separation and Purification Technology*, Vol. 80, 196–201.
- [26] Vitor G., Maria D.A., 2010. Limiting current density in multi-ionic solutions, *Journal of Membrane Science*, Vol. 360, 499–508.
- [27] Yoshinobu T., 2005. Limiting current density of an ion-exchange membrane and of an electrodialyzer, *Journal of Membrane Science*, Vol. 266, 6–17.
- [28] Mavrov V., Pusch W., Kominek O., Wheelwright S., 1993. Concentration polarization and water splitting at electrodialysis membranes, *Desalination*, Vol. 91, 225–252.
- [29] Spiegler K.S., 1971. Polarization cation exchange membrane-solution interfaces, *Desalination*, Vol.9, 367–385.
- [30] Zakia A., Suad M., Mohamed T., Bemard B., Nabil M., Azzeddine E., 1998. Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalination*, Vol. 120, 263–271.
- [31] Azzeddine E.M., Fatima E., Mohamed T., Laaroussi C., Mohamed A.M.S., Lhoucine E., Mahmoud H., 2002. Optimization of nitrate removal operation from ground water by electrodialysis, *Separation and Purification Technology*, Vol. 29, 235–244.
- [32] Kobuchi Y., Motomura H., Noma Y., Hanada F., 1986. Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis, *Journal of Membrane Science*, Vol. 27, 173–179.
- [33] Cherif A.T., Gavach. C., 1989. Electro-transport of sulphuric acid by electro-electrodialysis, *Journal electroanal*, 265, 143–157.
- [34] Juliette L., Mohammed R., Gérard D., Mario Avila-R., 2006. Treatment of solutions containing trivalent chromium by electrodialysis, *Desalination*, Vol. 191, 100–110.
- [35] Frenzel I., Holdik H., Stamatialis D.F., Pourcelly G., Wessling M., 2005. Chromic acid recovery by electro-electrodialysis I. Evaluation of anion-exchange membrane, *Journal of Membrane Science*, Vol. 261, 49–57.
- [36] Jingyi L., Cuiming W., Tongwen X., Yonghui W., 2011. Diffusion dialysis-concept, principle and applications, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 366, 1–16.