

# République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Année universitaire: 2015-2016

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

## **Épuration par électrodialyse de l'acide sulfurique contaminé par les ions de fer : Etude de la spéciation du système Fe(II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O**

**Domaine :** Sciences de la Matière

**Spécialité :** Chimie Analytique et Environnement

**Présentée par :** CHEKIOUA Abla

**Directeur de thèse :** Mr. DELIMI Rachid      **Pr.**      Université de Annaba

**Devant le jury**

**Président :** Mr. M. F. GHORAB      **Pr.**      Université de Annaba

**Examineur:** Mr. T. SEHILI      **Pr.**      Université de Constantine 1

**Examineur:** Mr. M. KAMECHE      **Pr.**      Université USTO Oran

**Examineur:** Mr. A. SAHMOUNE      **Pr.**      Université de Tizi Ouzou

**Examineur:** Mr. S. HAZOURLI      **Pr.**      Université de Annaba

**Résumé :**

Les 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 électro-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, la nature de la membrane, la température, le temps, la concentration de l'acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et la concentration des ions Fe (II) dans le compartiment central et receveur a été étudiée. Des comparaisons, en termes d'efficacité, entre les modes de fonctionnement de procédé (fermé et ouvert) et également entre les différentes configurations (trois et quatre compartiments) ont été faites. L'effet de la présence de l'oxygène dissous sur l'élimination des ions fer a été également examiné. Cette étude a permis de montrer qu'il est possible, sous les conditions opératoires suivantes: CMX ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$  ; 7 h, d'épurer à 66,32% par électrodialyse une solution acide sulfurique contaminée par les ions Fe (II). La récupération de l'acide sulfurique par sa reconcentration dans le compartiment anodique a été également étudiée. L'étude de spéciation, du système étudié a été faite en utilisant le modèle de coefficient d'activité de Bromley. On a utilisé la méthode de *FSOLVE* pour résoudre les équations non-linéaires de notre système. Les calculs ont été effectués en utilisant logiciel de MATLAB (2008).

**Mots clés:** *Décapage-chimique-Electrodialyse-membrane-Epuration-Acide sulfurique-Fe (II).*

**Abstract:**

The acid pickling baths are used to remove the crust formed during the oxidation of the steel surface. This crust is mainly composed of iron (II) oxide. After a period of operating of the pickling bath, the acid of bath such as sulfuric acid is loaded by metal ions especially iron (II), and it becomes ineffective with the time. The treatment of this effluent and its valorization by recycling are major concerns of industrials that looking for economical, practical and durable solutions. The electro-membrane techniques appear appropriate processes for removing of metal impurities from the industrial effluents. This work is aimed at applying the electro-dialysis technique for the purification of a synthetic solution of sulfuric acid charged by Fe (II). The influence of some parameters such as the current density, the flow rate, the membrane nature, the acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentration, Fe (II) concentration in central and receiver compartments and the temperature on the removal efficiency of Fe (II) was studied. On the other hand, the comparison in terms of efficiency, between process modes of operation (closed circuit and open circuit) and also between the different configurations (three and four compartments) was carried out. The effect of the presence of dissolved oxygen on the removal of iron ions was also examined. This study has shown the possibility, under the following operating conditions: CMX; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7 h, to purify the sulfuric acid solution contaminated by Fe (II) with a rate of around 66.32% by electro-dialysis. The recovery of the sulphuric acid by its reconcentration in the anodic compartment was studied. Finally, the study of speciation of the system studied using the Bromly activity coefficient was performed.

**Keywords:** *Pickling-Electrodialysis-membrane-Purification-Sulfuric acid- Fe(II).*

## المخلص :

تستخدم الحمامات التخليل الحمضية لإزالة القشرة التي شكلتها أكسدة السطح الصلب. وتتكون هذه القشرة أساساً من أكسيد الحديد، و التي تدعى بإسم " كالامين". وبعد وقت معين من تشغيل حمام التخليل الحمضي، مثل حمام حمض الكبريت، المحمل بمعادن مختلفة وخصوصاً الحديد (II) يصبح الحمام بعد فترة من تشغيله غير فعال. معالجة هذه النفايات السائلة و انتعاشها هو مصدر قلق للصناعيين الذين يبحثون على حلول آمنة اقتصادية و عملية. تقنيات الأغشية الكهربائية تبدو هي المناسبة للقضاء على الشوائب في النفايات الصناعية السائلة. يهدف هذا العمل إلى تطبيق تقنية الالكترودياليز لتنقية محلول حمض الكبريت الذي يحتوي على الحديد(II) كملوث. و بصدد ذلك تم دراسة تأثير بعض العوامل مثل كثافة التيار، معدل تدفق المحلول، طبيعة الغشاء، وتركيز الحمض ( $H_2SO_4$ ), درجة الحرارة, الوقت, وتركيز الحديد(II)  $Fe(II)$  في الايقونة المغذية والمستقبلية, و المقارنة بين الخلية المفتوحة و المغلقة وكذلك المقارنة بين عدد ايقونات الخلية. كما انه تم دراسة وجود الاكسجين في المحلول الملوث على فعالية إزالة الحديد (II). وقد أظهرت هذه الدراسة أنه من الممكن، في ظل ظروف هذه الشروط العملية التالية:  $20mA.cm^{-2}$ , CMX,  $25^{\circ}C$ , 7 ساعات، تنقية ما يعادل 66,32% بالالكترودياليز محلول حمض الكبريت الملوث بالحديد (II). كما انه تم استرجاع الحمض في المقصورة ذات القطب الموجب مع دراسة بعض العوامل المساعدة على ذلك. و كذلك تم دراسة هذا النظام  $Fe(II)-Fe(III)-H_2SO_4-H_2O$  بحساب عامل النشاط و النشاط باستعمال نموذج بروملي, و باستعمال برنامج المطلب (2008) و بالاختصاص طريقة FSOLVE في حل المعدلات الغير الخطية لحساب تراكيز الافراد الكيميائية لهذا النظام.

**الكلمات المفتاحية :** التخليل الكيميائي - الالكترودياليز - الغشاء - تنقية- حمض الكبريت -  $Fe(II)$ .

## *Dédicace*

---

\*

*Je dédie ce travail,*

*A mes parents*

*A mes frères et sœurs*

*A tous mes amis et mes proches*

---

\*

## **Remerciements**

*Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant qui nous a préservé les causes d'être, de savoir et de réussite.*

*Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, sous la direction de Monsieur **R. DELIMI**, Professeur à l'université de ANNABA.*

*Qu'il reçoive ici, l'expression de ma plus vive reconnaissance pour son attention discrète, et ses recommandations mesurées qui m'ont permis, à force de persévérance et d'opiniâtreté, de mener à bien ces recherches. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a portée et ses qualités humaines.*

*Je remercie vivement Mr **M.F. GHORAB**, Professeur à l'université de ANNABA, de m'avoir honorée en acceptant la présidence du jury.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mr **S. HAZOURLI**, Professeur à l'université de ANNABA pour l'acceptation d'être examinateur de cette thèse et pour ses encouragements, ses aides en mettant à notre disposition du matériel et des produits nécessaires au travail.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mr **T. SEHILI**, Professeur à l'université de Mentouri I de Constantine, pour l'acceptation d'être examinateur de cette thèse.*

*Je suis très reconnaissante à Mr **M. KAMECHE**, professeur à l'université USTO d'ORAN, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de cette thèse.*

*C'est avec un grand plaisir que je remercie Mr **A. SAHMOUNE**, Professeur à l'université de Tizi Mouloud Maari de Tizi ouzou d'avoir accepté de critiquer cette thèse.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Messieurs **Y. Gherghout**, Monsieur **M. Hassani**, et Monsieur **S. Serrai** de l'université d'Annaba ainsi que Monsieur **S.A.Tadjer** de l'université de boumerdes pour leur aide et leur soutien.*

*Je tiens à remercier vivement tous les membres du laboratoire (Ingénieur, docteurs, doctorants) pour leur soutien et l'ambiance amicale qu'ils ont toujours fait régner.*

*Merci à mes amis qui m'ont encouragé tout au long de cette thèse. Enfin, et j'aurais dû commencer par-là, je suis reconnaissant à ma famille (mère, père, soeurs et frères), dont l'amour et l'appui m'ont permis de finir ce travail. Ils ont été une source constante d'encouragement, de soutien et de joie.*

## *Liste Des Tableaux*

### Chapitre I

**Tableau I.1 :** Exemples d'hydrates de l'acide sulfurique.....12

**Tableau I.2:** Les limites maximales des impuretés dans l'acide sulfurique (USA).....19

### Chapitre II

**Tableau II.1 :** Les différents matériaux et les produits de décapage.....24

**Tableau II.2:** Valeurs limites de teneur en polluant des effluents.....35

### Chapitre III

**Tableau III.1:** Principaux types des charges fixes utilisées dans les MEI.....38

### Chapitre IV

**Tableau IV.1 :** Principaux travaux de recherche sur l'épuration de l'acide sulfurique.....65

### Chapitre V

**Tableau V.1 :** Caractéristiques des matériaux échangeurs d'ions utilisés.....68

**Tableau V.2:** Réactifs chimiques utilisés.....69

### Chapitre VI

**Tableau VI.1 :** La variation de la consommation d'énergie et de la tension de la cellule en fonction de la densité de courant (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....87

**Tableau VI.2:** Variation du rendement faradique avec le débit de circulation de la solution à traiter (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....90

**Tableau VI.3:** Variation de la consommation d'énergie en fonction de débit (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....92

<b>Tableau VI.4 :</b> Flux et nombre de transport des ions Fe (II) ( $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>95</b>
<b>Tableau VI.5 :</b> Valeurs du taux d'épuration des solutions contenant initialement différentes concentrations de Fe (II) ( $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>98</b>
<b>Tableau VI.6 :</b> Flux, nombre de transport et rendement faradique à différentes concentrations de Fe (II) ( <i>Membrane CMX</i> ; $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>99</b>
<b>Tableau VI.7 :</b> Valeurs du taux d'épuration de la solution traitée à différentes concentrations de Fe (II) dans le compartiment receveur ( <i>Membrane CMX</i> ; $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>104</b>
<b>Tableau VI.8 :</b> Variation du pH en fonction de la concentration de l'acide sulfurique ( <i>Membrane CMX</i> ; $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>107</b>
<b>Tableau VI.9:</b> Flux de transfert et nombre de transport à différentes concentrations de $H_2SO_4$ ( <i>Membrane CMX</i> ; $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>108</b>
<b>Tableau VI.10 :</b> Variation de la consommation d'énergie avec le temps ( <i>Membrane CMX</i> ; $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $25^\circ\text{C}$ ).....	<b>113</b>
<b>Tableau VI.11 :</b> Taux d'épuration obtenus pour les deux types de mode de circulation de la solution ( <i>Membrane CMX</i> ; $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; <b>Fermé</b> : $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; <b>Ouvert</b> : $1,2 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>115</b>
<b>Tableau VI.12:</b> Flux de transfert, nombre de transport et facteur de concentration obtenus pour les deux types de cellules ( <i>Membrane CMX</i> ; $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; <b>Fermé</b> : $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; <b>Ouvert</b> : $1,2 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>116</b>
<b>Tableau VI.13:</b> Taux d'épuration obtenus pour les deux types de cellules ( <i>Membrane CMX</i> , $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>119</b>
<b>Tableau VI.14 :</b> Flux de transfert, nombre de transport et facteur de concentration obtenus pour les deux types de cellules ( <i>Membrane CMX</i> ; $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>119</b>
<b>Tableau VI.15:</b> Taux d'épuration obtenus en présence et en absence d'azote ( <i>Membrane CMX</i> ; $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7\text{h}$ ).....	<b>121</b>

**Tableau VI.16:** Flux de transfert, nombre de transport, et facteur de concentration obtenus pour les deux types de cellules (*Membrane CMX*;  $[H_2SO_4]= 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ )n.....**121**

## **Chapitre VII**

**Tableau VII.1:** Variation du facteur de concentration de l'acide sulfurique avec le débit de circulation de la solution à traiter (*Membrane AMX*;  $[H_2SO_4]= 0,1\text{N}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).....**128**

**Tableau VII.2 :** Influence de la nature de la membrane sur le facteur de concentration ( $[H_2SO_4]= 0,1\text{N}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).....**131**

**Tableau VII.3:** Valeurs de consommation d'énergie obtenues avec les deux type de membranes ( $[H_2SO_4]= 0,1\text{N}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$   $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ )n.....**131**

**Tableau VII.4:** Valeurs du pH dans le compartiment anodique (*Membrane AMX*;  $[H_2SO_4]= 0,1\text{N}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$   $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).....**134**

**Tableau VII.5 :** Variation du pH avec la température dans le compartiment anodique (*Membrane AMX*;  $[H_2SO_4]= 0,1\text{N}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $7\text{h}$ ).....**138**

## **Chapitre VIII**

**Tableau VIII.1 :** Paramètres de p dans les formules de Dickson.....**144**

**Tableau VIII.2:** Paramètres de Debye –Huckel à différentes températures.....**148**

**Tableau VIII.3:** Liste des espèces chimiques de la solution de modèle Fe (II)-Fe(III)- $H_2SO_4$ - $H_2O$ .....**151**

**Tableau VIII.4 :** Variation de la concentration des espèces avec la température  $[H_2SO_4] = 10 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 25,10 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{3+}] = 1,10 \text{ g.L}^{-1}$ .....**155**

**Tableau VIII.5:** Variation de la force ionique la solution avec la température  $[H_2SO_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 25,10 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{3+}] = 1,10 \text{ g.L}^{-1}$ .....**156**

**Tableau VIII.6:** Valeurs des paramètres A, B, C et D et les coefficients de corrélation correspondants de la solution Fe (II) -Fe (III) - $H_2SO_4$ - $H_2O$  .....**159**

**Tableau VIII.7 :** Valeurs des constantes d'équilibre thermodynamique (constante de formation standard,  $K_f^0$ ) pour les principales espèces dans une solution aqueuse de Fe(II)-Fe(III) -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O dans l'intervalle de température 25-85C° .....**160**

## *Liste Des Figures*

### Chapitre I

<b>Figure I.1 :</b> Diagramme de précipitation de l'hydroxyde ferreux à partir de l'ion ferreux.....	<b>07</b>
<b>Figure I.2 :</b> Diagramme de précipitation de l'hydroxyde ferrique à partir de l'ion ferrique.....	<b>07</b>
<b>Figure I.3 :</b> Diagramme d'équilibre des formes du fer en fonction de Potentiel et pH.....	<b>09</b>
<b>Figure I.4 :</b> Structure de l'acide sulfurique.....	<b>10</b>
<b>Figure I.5 :</b> Schéma de l'installation du procédé aux chambres de plomb.....	<b>14</b>
<b>Figure I.6 :</b> Schéma de préparation de l'acide sulfurique par le procédé de contact.....	<b>16</b>
<b>Figure I.7 :</b> Régénération d'acide sulfurique.....	<b>17</b>

### Chapitre II

<b>Figure II.1 :</b> Présentation de la calamine.....	<b>22</b>
<b>Figure II.2 :</b> Bain de décapage chimique Avant ( <i>a</i> ) et après ( <i>b</i> ) de traitement.....	<b>24</b>
<b>Figure II.3 :</b> Décapage par l'acide sulfurique.....	<b>31</b>
<b>Figure II.4 :</b> Schéma type d'une sulfaterie.....	<b>34</b>
<b>Figure II.5 :</b> Procédé de récupération d'acide sulfurique.....	<b>34</b>

### Chapitre III

<b>Figure III.1 :</b> Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations.....	<b>37</b>
<b>Figure III.2 :</b> Schéma général d'une membrane bipolaire.....	<b>39</b>
<b>Figure III.3 :</b> Principe de la dialyse rénale.....	<b>45</b>
<b>Figure III.4 :</b> Principe de la dialyse acide.....	<b>46</b>
<b>Figure III.5 :</b> Principe de la dialyse ionique croisée lors d'un échange de cations.....	<b>46</b>

<b>Figure III.6:</b> Electro-électrodialyse d'une solution de sulfate de métal.....	<b>47</b>
<b>Figure III.7:</b> Schéma de principe de l'électrodésionisation appliquée au traitement d'une solution de chlorure de sodium.....	<b>48</b>
<b>Figure III.8:</b> Schéma du principe de l'électropermutation appliquée à l'extraction des ions $Pb^{2+}$ .....	<b>49</b>
<b>Figure III.9:</b> Schéma illustrant l'arrangement membranaire pour l'électrodialyse à membranes bipolaires.....	<b>50</b>
<b>Figure III.10 :</b> Le principe d'électrodialyse.....	<b>53</b>
<b>Figure III.11:</b> Principe de fonctionnement de l'électrodialyse à deux compartiments.....	<b>55</b>
<b>Figure III.12 :</b> Principe de fonctionnement de l'électrodialyse à trois compartiments.....	<b>56</b>
<b>Figure III.13 :</b> Principe de fonctionnement de l'électrodialyse à quatre compartiments.....	<b>57</b>

## **Chapitre V**

<b>Figure V.1 :</b> Montage de l'installation d'électrodialyse avec une cellule à trois compartiments ou quatre compartiments.....	<b>70</b>
<b>Figure V.2:</b> Montage de l'installation d'électrodialyse à quatre compartiments. Circulation des solutions est en mode de circuit fermé.....	<b>71</b>
<b>Figure V.3:</b> Montage de l'installation d'électrodialyse à trois compartiments. Circulation des solutions est en mode de circuit fermé.....	<b>72</b>
<b>Figure V.4:</b> Principe de l'épuration de l'acide sulfurique contenant du Fe (II) par électrodialyse à quatre compartiments.....	<b>73</b>
<b>Figure V.5:</b> Principe de l'épuration de l'acide sulfurique contenant du Fe (II) par électrodialyse à trois compartiments.....	<b>73</b>

## **Chapitre VI**

<b>Figure VI.1 :</b> Variation du taux d'épuration avec la densité de courant (Membrane CMX; $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; $25^\circ\text{C}$ ; $7h$ ).....	<b>82</b>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

- Figure VI.2 :** Variation de la tension en cours du processus d'électrodialyse à différentes densités de courant (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**83**
- Figure VI.3 :** Courbe intensité-potential de la membrane CMX dans une solution d'acide sulfurique contenant du fer (II).....**84**
- Figure VI.4:** Evolution du flux de transfert du fer dans le compartiment receveur en fonction de la densité de courant (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**85**
- Figure VI.5:** Evolution de nombre du transport des ions Fe(II) en fonction de la densité de courant (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*)..... **86**
- Figure VI.6 :** Variation du nombre de moles d'ions Fe (II) durant le traitement, (a) : dans compartiment receveur, (b) : dans le compartiment d'alimentation (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**88**
- Figure VI.7:** Variation du taux d'épuration avec le débit (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**89**
- Figure VI.8:** Evolution de flux (a) et nombre de transport (b) des ions Fe (II) avec le débit (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**90**
- Figure VI.9:** La variation de la conductivité de la solution dans les compartiments d'alimentation et receveur en fonction du débit (*Membrane CMX ;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**91**
- Figure VI.10:** Variation du nombre de moles de Fe (II) en fonction de temps dans le compartiment d'alimentation avec différentes membranes ( *$[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**93**
- Figure VI.11:** Variation du nombre de moles de Fe (II) en fonction de temps dans le compartiment receveur pour différentes membranes ( *$[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**94**
- Figure VI.12:** Taux d'épuration obtenus avec différentes membranes ( *$[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**95**
- Figure VI.13:** Consommation d'énergie en fonction de la nature de la membrane ( *$[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*)..... **96**

**Figure VI.14:** Variation du nombre de moles de Fe (II) en fonction du temps dans le compartiment d'alimentation pour différentes concentrations initiales en ions Fe (II) (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=150 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C ; 7h*).....**97**

**Figure VI.15:** Variation du nombre de moles de Fe (II) en fonction du temps dans le compartiment receveur pour différentes concentrations initiales en ions Fe (II) (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=150 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7h*).....**98**

**Figure VI.16:** La variation de la conductivité de la solution dans le compartiment d'alimentation avant et après de traitement en fonction de la concentration d'ions de Fer dans la solution à traiter. (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 150 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C ; 7h*).....**100**

**Figure VI.17:** Variation du pH dans le compartiment d'alimentation en fonction de la concentration des ions Fe (II) (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=150 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C ; 7h*).....**101**

**Figure VI.18:** Variation de la consommation d'énergie de la cellule en fonction de la concentration des ions fer (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=150 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C ; 7h*).....**102**

**Figure VI.19:** Evolution du nombre de moles d'ions Fe(II) dans les compartiments (a) central et (b) receveur en fonction temps (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=150 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C ; 7h*).....**103**

**Figure VI.20:** Variation de la tension de la cellule au cours d'électrodialyse de solutions de différentes concentrations en fer dans le compartiment receveur (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=150 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C ; 7h*).....**105**

**Figure VI.21:** Variation de la consommation d'énergie avec la concentration du Fe (II) dans le compartiment receveur (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 150 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7h*).....**106**

**Figure VI.22:** Variation du taux d'épuration avec la concentration de l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*Membrane CMX; [Fe (II)]= 26 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7h*).....**108**

**Figure VI.23:** Variation du taux d'épuration avec la température (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 150 g.L<sup>-1</sup>; [Fe (II)]=26 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 7h*).....**110**

**Figure VI.24:** Variation du pH dans le compartiment d'alimentation avec de la température.....**111**

**Figure VI.25 :** Variation du taux d'épuration en fonction du temps. (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)] = 26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$* ).....**112**

**Figure VII.26:** Variation de la tension de la cellule au cours de l'électrodialyse. (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)] = 26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$* ).....**113**

**Figure VI.27:** Variation du nombre de moles de Fe (II) dans le receveur avec le temps pour les deux modes de fonctionnement. (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)] = 26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**115**

**Figure VI.28:** Variation du nombre de moles de Fe (II) dans le receveur avec le temps pour les deux types de cellules. (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)] = 26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**118**

**Figure VI.29 :** L'évolution de nombre de moles de Fe (II) en fonction de temps dans le compartiment receveur (*Membrane CMX,  $[H_2SO_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)] = 26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**120**

## Chapitre VII

**Figure VII.1:** Principe d'épuration et de reconcentration d'une solution de  $H_2SO_4$  par électrodialyse.....**124**

**Figure VII.2 :** Variation de la concentration de l'acide en fonction du temps à différentes densités de courant (*Membrane AMX;  $[H_2SO_4] = 0,1N$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**126**

**Figure VII.3:** Variation du facteur de concentration dans le compartiment anodique en fonction de la densité courant (*Membrane AMX;  $[H_2SO_4] = 0,1N$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**127**

**Figure VII.4 :** Variation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique en fonction du débit (*Membrane AMX;  $[H_2SO_4] = 0,1N$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**128**

**Figure VII.5:** Variation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique en fonction du temps pour les deux types de membranes ( *$[H_2SO_4] = 0,1N$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$   $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**130**

**Figure VII.6 :** Variation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique en fonction du temps pour les différentes concentrations de l'acide sulfurique dans le compartiment central (*Membrane AMX ;  $[H_2SO_4] = 0,1N$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$   $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).....**132**

**Figure VII.7 :** Variation de la tension avec la concentration de l'acide (*Membrane AMX ;  $[H_2SO_4]= 0,1N$ ;  $20 mA.cm^{-2}$ ;  $50 mL.min^{-1}$   $25^{\circ}C$ ;  $7h$* ).....**133**

**Figure VII.8 :** Variation du pH dans le compartiment central en fonction de la concentration de l'acide sulfurique avant et après de traitement (*Membrane AMX;  $[H_2SO_4]= 0,1N$ ;  $20 mA.cm^{-2}$ ;  $50 mL.min^{-1}$   $25^{\circ}C$ ;  $7h$* ).....**134**

**Figure VII.9 :** Pourcentage de reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique (*Membrane AMX;  $[H_2SO_4]= 0,1N$ ;  $20 mA.cm^{-2}$ ;  $50 mL.min^{-1}$   $25^{\circ}C$* ).....**135**

**Figure VII.10 :** Variation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique en fonction de temps pour les différentes concentrations de sel dans le compartiment central.....**136**

**Figure VII.11:** Variation de la concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique avec la température (*Membrane AMX;  $[H_2SO_4]= 0,1N$ ;  $20 mA.cm^{-2}$ ;  $50 mL.min^{-1}$ ;  $7h$* ) .....**137**

## Chapitre VIII

**Figure VIII.1 :** Variation du produit de solubilité de melanterite ( $FeSO_4.7H_2O$ ) en fonction de la température .....**150**

**Figure VIII.2 :** Organigramme des procédures de calcul.....**153**

**Figure VIII.3:** Variation du coefficient d'activité des espèces en fonction de la température  $[H_2SO_4] = 150 g.L^{-1}$  ;  $[Fe^{2+}] = 25,10 g.L^{-1}$  ;  $[Fe^{3+}] = 1,10 g.L^{-1}$  .....**157**

**Figure VIII.4 :** Variation de l'activité des espèces en fonction de la température.  $[H_2SO_4] = 150 g.L^{-1}$  ;  $[Fe^{2+}] = 25,10 g.L^{-1}$  ;  $[Fe^{3+}] = 1,10 g.L^{-1}$  .....**158**

**Figure VIII.5 :** Mécanisme de purification et de reconcentration de l'acide sulfurique par électrodialyse.....**161**

## *Liste des abréviations et symboles*

- EI*** : Echangeurs d'ions.
- EIL*** : Echangeurs d'ions liquides.
- PEI*** : Polymères échangeurs d'ions solides.
- EC*** : Echangeurs de cations.
- EA*** : Echangeurs d'anions.
- MIE*** : Membrane échangeuse d'ions.
- MEC*** : Membrane échangeuse de cations.
- MEA*** : Membrane échangeuse d'anions.
- $C_E$**  : Capacité d'échange.
- Tg*** : Taux de gonflement.
- ED*** : Electrodialyse.
- ilim*** : Densité de courant limite.
- EDI*** : Electrodésionisation.
- EP*** : Electropermutation.
- I*** : Intensité de courant (**A**).
- E*** : Electrode.
- EC*** : Compartiments cathodique.
- EA*** : Compartiment anodique.
- D*** : Compartiment diluât.
- C*** : Compartiment concentrât.
- R*** : Compartiment receveur.
- A*** : Ampèremètre.
- U*** : Générateur de courant.
- $J_i$**  : Flux de l'ion *i* (**mol.s<sup>-1</sup>**).
- $R_F$**  : Rendement faradique.
- F*** : Constante de Faraday (**C.ég<sup>-1</sup>**).

- $Z_i$  : Valence de l'ion  $i$ .
- $T^E$  : Taux d'épuration (%).
- $C_i$  : Concentrations initiale.
- $C_f$  : Concentration finale.
- $F^C$  : Facteur de concentration.
- $Q$  : Débit de circulation ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).
- $n$  : Nombre de mole (**mole**).
- $V_B$  : Le volume de la solution de soude versé jusqu'au premier point équivalent.
- $V_A$  : Le volume de solution d'acide sulfurique dans le compartiment anodique.
- $N_A$  : La normalité à déterminer de l'acide sulfurique.
- $N_B$  : La normalité de la soude.
- $C_A$  : La concentration de l'acide sulfurique du compartiment anodique ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- $C^R$  : Concentration molaire du Fer dans le compartiment receveur ( $\text{mole}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- $C_m^R$  : Concentration massique du Fer dans le compartiment receveur ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- $M$  : Masse molaire du Fe ( $\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$ ).
- $n^R$  : Nombre de moles du Fer dans le compartiment receveur (**mole**).
- $t$  : temps (s).
- $V^R$  : Volume de solution circulant dans le compartiment receveur (**L**).
- $C^E$  : Concentrations à l'entrée du compartiment central ( $\text{mole}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- $C^R$  : Concentrations à l'entrée dans le compartiment receveur ( $\text{mole}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- $We$  : Consommation d'énergie ( $\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).
- $m(g)$  : Masse de produit dans le compartiment d'alimentation.
- $R_{Acid}$  : Le pourcentage de reconcentration dans le compartiment anodique (%).
- $Ca$  : La concentration finale dans le compartiment Ea ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- $C_A$  : La concentration initiale dans le compartiment d'alimentation A ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- $T$  : Température en kelvin (**k**).
- $t$  : Température en degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ).

- $K_s^0$  : Constante d'équilibre thermo-dynamique.
- $K_s$  : Constante de dissociation (**mol.kg<sup>-1</sup>**).
- $I$  : Nouvelle force ionique en molalité (**mol.kg<sup>-1</sup>**). .
- $\rho$  : Densité en (**kg/m<sup>3</sup>**).
- $P$  : Paramètre de Dickson.
- $Z$  : Charge ionique.
- $a_i$  : Activité de l'espèce i.
- $A$  : Constante de Debye-Hückel.
- $B$  : Constante de Debye-Hückel.
- $I^0$  : Force ionique initiale en (**mol.kg<sup>-1</sup>**). .
- $\gamma_i$  : Coefficients d'activité d'espèces i.
- $m_i$  : Concentrations d'espèce en molalité (**mol.kg<sup>-1</sup>**).
- $C_i$  : Concentrations d'espèce en molarité (**mol.L<sup>-1</sup>**).

## SOMMAIRE

<i>Introduction Générale</i>	01
------------------------------	----

### PARTIE THEORIQUE

<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE FER ET L'ACIDE SULFURIQUE</b>	<b>03</b>
<b>I GENERALITES SUR LE FER ET L'ACIDE SULFURIQUE.....</b>	<b>04</b>
<b>I.1 GENERALITES SUR LE FER.....</b>	<b>04</b>
I.1.1 Introduction.....	04
I.1.2 Historique.....	04
I.1.3 Définition.....	04
I.1.4 Propriétés.....	05
I.1.4.1 Propriétés Ioniques.....	05
I.1.4.1.1 Valences.....	05
I.1.4.1.2 Rayons ioniques.....	05
I.1.4.1.3 Nombre de coordination.....	06
I.1.4.2 Propriétés Chimiques.....	06
I.1.4.2.1 Précipitation des hydroxydes.....	06
I.1.4.2.2 Quelques complexes du fer.....	07
I.1.4.2.3 Potentiel d'oxydo-réduction.....	07
I.1.5 Aciers Inoxydables Ferritiques.....	09
I.1.6 Utilisation.....	10
<b>I.2 GENERALITE SUR L'ACIDE SULFURIQUE.....</b>	<b>10</b>
I.2.1 Introduction.....	10
I.2.2 Définition.....	10
I.2.3 Propriétés de l'acide sulfurique.....	11
I.2.3.1 Propriétés physiques.....	11
I.2.3.2 Propriétés chimiques.....	12
I.2.4 Synthèse et régénération de l'acide sulfurique.....	13
I.2.4.1 Synthèse de l'acide sulfurique à partir de soufre ou de sulfures métalliques...	13
I.2.4.1.1 Procédé des chambres de plomb.....	14

I.2.4.1.2	Procédé de contact.....	15
I.2.4.2	Recyclage de l'acide sulfurique résiduaire.....	16
I.2.5	Utilisation de l'acide sulfurique.....	17
I.2.6	Les impuretés de l'acide sulfurique.....	18
I.2.7	Risque et la toxicité de l'acide sulfurique.....	19
I.3	CONCLUSION.....	20
<b>CHAPITRE II : GENERALITE SUR LES BAINS DE DECAPAGE</b>		<b>21</b>
II	<b>GENERALITE SUR LES BAINS DE DECAPAGE.....</b>	<b>22</b>
II.1	Définition.....	22
II.2	Différents types de décapage.....	22
II.2.1	Décapage mécanique .....	22
II.2.2	Décapage chimique.....	23
II.2.3	Décapage électrolytique.....	26
II.2.4	Décapage par laser.....	27
II.2.5	Décapage par plasma.....	27
II.3	Composition de la solution de bain de décapage.....	29
II.4	Décapage d'acide sulfurique.....	29
II.5	Mécanisme de décapage des aciers en milieu acide sulfurique.....	30
II.6	Régénération d'acide sulfurique de bain de décapage.....	31
II.7	Quelque aspect de la réglementation pour les rejets.....	35
II.8	CONCLUSION.....	35
<b>CHAPITRE III : MATERIAUX ECHANGEURS DES IONS ET PROCEDE ELECTRO-MEMBRANAIRE</b>		<b>36</b>
III	<b>MATERIAUX ECHANGEURS DES IONS ET PROCEDE ELECTRO-MEMBRANAIRE</b>	<b>37</b>
III.1	<b>MATERIAUX ECHANGEUSE D'IONS.....</b>	<b>37</b>
III.1.1	Définition.....	37
III.1.2	Méthodes de fabrication.....	39
III.1.3	Caractérisation des membranes échangeuses d'ions.....	40

III.1.3.1	Capacité d'échange.....	41
III.1.3.2	Résistance électrique.....	41
III.1.3.3	Gonflement des membranes.....	42
III.1.3.4	L'exclusion de donnan.....	42
III.1.3.5	Permsélectivité.....	43
<b>III.2</b>	<b>GENERALITES SUR LES PROCEDES ELECTROMEMBRANAIRES.....</b>	<b>44</b>
III.2.1	Dialyse.....	44
III.2.2	Electro-électrodialyse.....	47
III.2.3	Electrodésionisation.....	47
III.2.4	Electropermutation.....	48
III.2.5	Electrodialyse a membranes bipolaires.....	50
III.2.6	Electrodialyse.....	50
III.2.6.1	Historique.....	50
III.2.6.2	Principe de L'électrodialys.....	52
III.2.6.3	Applications d'électrodialyse.....	53
III.2.6.4	Différents types d'électrodialyse.....	54
III.2.6.5	Les limites de La technique d'électrodialyse.....	57
III.2.6.6	Traitement des membranes colmatées.....	59
<b>III.3</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>59</b>

## **CHAPITRE IV : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>IV</b>	<b>ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>60</b>
IV.1	Précipitation / cristallisation.....	60
IV.2	L'extraction.....	60
IV.3	Electrodialyse.....	62
IV.4	Couplage échange d'ions/électrodialyse.....	64
IV.5	Conclusion.....	66

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>CHAPITRE V :</b>	<b>PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE D'ANALYSE</b>	<b>67</b>
---------------------	------------------------------------------------------	-----------

<b>V</b>	<b>PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE D'ANALYSE .....</b>	<b>68</b>
<b>V.1</b>	<b>Matériaux échangeurs d'ions et réactifs chimiques.....</b>	<b>68</b>
<b>V.1.1</b>	<b>Matériaux échangeurs d'ions.....</b>	<b>68</b>
<b>V.1.2</b>	<b>Réactifs chimiques.....</b>	<b>68</b>
<b>V.1.3</b>	<b>Choix des concentrations.....</b>	<b>69</b>
<b>V.2</b>	<b>Montages Expérimentaux.....</b>	<b>69</b>
<b>V.3</b>	<b>Mode de circulation de la solution à traiter.....</b>	<b>74</b>
<b>V.3.1</b>	<b>Fonctionnement en circuit fermé.....</b>	<b>74</b>
<b>V.3.2</b>	<b>Fonctionnement en circuit ouvert.....</b>	<b>74</b>
<b>V.4</b>	<b>Méthodes de dosages.....</b>	<b>74</b>
<b>V.4.1</b>	<b>Dosage du fer par spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A.).....</b>	<b>74</b>
<b>V.4.2</b>	<b>Dosage volumétrique de l'acide sulfurique (titrage acido-basique).....</b>	<b>75</b>
<b>V.5</b>	<b>Expression des résultats.....</b>	<b>76</b>
<b>V.5.1</b>	<b>Nombre de moles transférées.....</b>	<b>76</b>
<b>V.5.2</b>	<b>Flux de transfert et nombre de transport.....</b>	<b>76</b>
<b>V.5.3</b>	<b>Rendement faradique.....</b>	<b>77</b>
<b>V.5.4</b>	<b>Taux d'épuration.....</b>	<b>77</b>
<b>V.5.5</b>	<b>Facteur de concentration.....</b>	<b>77</b>
<b>V.5.6</b>	<b>Consommation d'énergie .....</b>	<b>78</b>
<b>V.5.7</b>	<b>Pourcentage de reconcentration.....</b>	<b>78</b>

## RESULTATS ET DISCUSSION

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>79</b>
--------------------------	-----------

<b>CHAPITRE VI : ELIMINATION DES IONS DE FER DE L'ACIDE SULFURIQUE</b>	<b>80</b>
------------------------------------------------------------------------	-----------

<b>VI ELIMINATION DES IONS DE FER DE L'ACIDE SULFURIQUE</b>	<b>81</b>
-------------------------------------------------------------	-----------

<b>VI.1 ELIMINATION DES IONS DE FER A L'AIDE D'UNE CELLULE A QUATRE COMPARTIMENTS.....</b>	<b>81</b>
--------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

<b>VI.1.1 Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé.....</b>	<b>81</b>
---------------------------------------------------------------------------------	-----------

<b>VI.1.1.1 Influence de la densité de courant.....</b>	<b>81</b>
---------------------------------------------------------	-----------

<b>VI.1.1.2 Influence du débit.....</b>	<b>87</b>
-----------------------------------------	-----------

VI.1.1.3	Influence de la nature de membrane.....	92
VI.1.1.4	Influence de la concentration du fer.....	96
VI.1.1.5	Influence de la concentration du fer dans le compartiment receveur.....	102
VI.1.1.6	Influence de la concentration de l'acide sulfurique.....	106
VI.1.1.7	Influence de la température.....	108
VI.1.1.8	Influence de la durée de traitement.....	111
VI.1.1.9	Influence du mode de circulation de la solution.....	114
<b>VI.2</b>	<b>COMPARAISON ENTRE LES EFFICACITES DES CELLULES A TROIS ET A QUATRE COMPARTIMENTS.....</b>	<b>116</b>
VI.2.1	Nombre de moles des ions Fe (II) dans le receveur.....	118
VI.2.2	Taux d'épuration.....	118
VI.2.3	Flux, nombre de transport et facteur de concentration.....	119
<b>VI.3</b>	<b>ELIMINATION DES IONS FER EN PRESENCE ET EN ABSENCE D'AZOTE.....</b>	<b>119</b>
VI.3.1	Evolution du nombre de moles.....	119
VI.3.2	Taux d'épuration.....	120
VI.3.3	Flux, nombre de transport et facteur de concentration.....	121
<b>VI.4</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>121</b>
<b>CHAPITRE VII :</b>	<b>RECONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE</b>	<b>123</b>
<b>VII</b>	<b>RECONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.....</b>	<b>124</b>
<b>VII.1</b>	<b>Principe de reconcentration .....</b>	<b>124</b>
<b>VII.2</b>	<b>Influence de quelques paramètres sur la reconcentration de l'acide.....</b>	<b>125</b>
<b>VII.2.1</b>	<b>Influence de la densité de courant.....</b>	<b>125</b>
<b>VII.2.1.1</b>	<b>Evolution de la concentration de l'acide dans les compartiments anodique.....</b>	<b>125</b>
<b>VII.2.1.2</b>	<b>Facteur de concentration .....</b>	<b>126</b>
<b>VII.2.2</b>	<b>Influence du débit.....</b>	<b>127</b>
<b>VII.2.2.1</b>	<b>Variation de la concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique.....</b>	<b>128</b>
<b>VII.2.2.2</b>	<b>Facteur de concentration .....</b>	<b>128</b>

<b>VII.2.3</b>	Influence de la nature de membrane.....	<b>129</b>
<b>VII.2.3.1</b>	Evolution de la concentration de l'acide .....	<b>129</b>
<b>VII.2.3.2</b>	Pourcentage de reconcentration.....	<b>130</b>
<b>VII.2.3.3</b>	Consommation d'énergie.....	<b>131</b>
<b>VII.2.4</b>	Influence de la concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment central	<b>131</b>
<b>VII.2.4.1</b>	Tension de la cellule.....	<b>132</b>
<b>VII.2.4.2</b>	Variation du pH.....	<b>133</b>
<b>VII.2.5</b>	Influence de la durée de traitement.....	<b>135</b>
<b>VII.2.6</b>	Influence de la concentration du sel.....	<b>135</b>
<b>VII.2.7</b>	Influence de la température .....	<b>136</b>
<b>VII.2.7.1</b>	Concentration de l'acide dans le compartiment anodique .....	<b>136</b>
<b>VII.2.7.2</b>	Variation du pH dans le compartiment anodique.....	<b>137</b>
<b>VII.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>138</b>
<b>CHAPITRE VIII :</b>	<b>SPECIATION ET MECANISME</b>	<b>139</b>
<b>VIII</b>	<b>SPECIATION ET MECANISME.....</b>	<b>140</b>
<b>VIII.1</b>	Introduction.....	<b>140</b>
<b>VIII.2</b>	Modèle Chimique de solution.....	<b>141</b>
<b>VIII.2.1</b>	Spécifier les espèces de Fe (II) et Fe(III) dans la solution d'acide sulfurique...	<b>141</b>
<b>VIII.2.2</b>	Equilibre Bisulfate / Sulfate.....	<b>143</b>
<b>VIII.3</b>	Coefficient d'activité .....	<b>145</b>
<b>VIII.4</b>	<b>Résultats et discussions.....</b>	<b>150</b>
<b>VIII.4.1</b>	Produit de solubilité de la mélanterite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) .....	<b>150</b>
<b>VIII.4.2</b>	Résolution des équations du modèle.....	<b>151</b>
<b>VIII.4.3</b>	Calcul de l'organigramme pour le système Fe (II)-Fe (III) - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ ....	<b>154</b>
<b>VIII.4.3.1</b>	Calcul de la concentration des espèces .....	<b>154</b>
<b>VIII.4.3.2</b>	Calcul de la force ionique .....	<b>155</b>
<b>VIII.4.3.3</b>	Calcul du coefficient d'activité et de l'activité de chaque espèce.....	<b>156</b>
<b>VIII.4.4</b>	Influence de la température sur la constante d'équilibre entre les différentes espèces présentes dans le système Fe(II)-Fe(III)- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>158</b>

VIII.4.5	Mécanisme de purification et de reconcentration de l'acide sulfurique.....	160
VIII.5	Conclusion.....	162
	<i>Conclusion Générale</i>	163
	<i>Références Bibliographiques</i>	166
	<i>Annexe</i>	

***INTRODUCTION  
GENERALE***

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  $\text{HNO}_3$ , HF, HCl et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Lian et al., 2005; Palaty et al., 2004]. Parmi ces acides, le plus couramment utilisé est l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [Jinki et al., 2005]. 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 [Magdalena et Maciej, 2011]. Le remplacement de l'acide utilisé 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, sûres, économiques et pratiques [Gàbor et al., 2005]. 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 [Burkhard et al., 2007; Xiaojun et al., 2012]. L'électrodialyse offre de grandes perspectives dans ce domaine d'application et elle a 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 utilisée par son épuration et sa reconcentration par une technique électromembranaire.

Notre thèse se subdivise en trois principales parties :

**\*La partie théorique**, est constituée de trois chapitres :

- *Le premier chapitre* développe des généralités sur le fer et l'acide sulfurique.
- *Le deuxième chapitre* décrit les différents bains de décapage.
- *Le troisième chapitre* constitue un rappel sur les matériaux échangeurs d'ions et les procédés membranaires.
- *Le quatrième chapitre est* consacré à une synthèse bibliographique portant sur les travaux de recherche réalisés sur la purification de l'acide sulfurique.

**\*La partie expérimentale :**

- *Le cinquième chapitre* concerne les techniques expérimentales et les méthodes d'analyse utilisées.

**\*Résultats et discussion :**

- *Le sixième chapitre* porte sur l'étude de l'élimination des ions fer par la technique d'électrodialyse et les différents paramètres qui pourraient influencer l'efficacité du procédé.
- *Septième chapitre* présente les résultats de la reconcentration de l'acide sulfurique par l'électrodialyse.
- *Enfin, le huitième chapitre* traite la spéciation du système étudié et le mécanisme d'épuration de la solution d'acide contaminée par les impuretés de fer.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (LTEVDI) à l'université Badji Mokhtar Annaba.

***PARTIE***  
***THEORIQUE***

# ***CHAPITRE I***

*Généralités Sur Le Fer Et L'acide*

*Sulfurique*

***Chapitre I*** ***Généralités Sur Le Fer***  
***Et L'acide Sulfurique***

Dans ce chapitre nous présenteront, dans un premier temps des généralités sur le fer, les propriétés ioniques et chimiques de cet élément et son utilisation. Dans un second temps, nous donnerons une bibliographie assez détaillée sur l'acide sulfurique.

## **I. GENERALITES SUR LE FER ET L'ACIDE SULFURIQUE**

### **I.1 GENERALITES SUR LE FER**

#### **I.1.1 Introduction :**

Le fer est le métal le plus abondant dans l'environnement. Il est présent dans beaucoup de roches, dans les sols, dans le compartiment aquatique (complexes solubles ou bien suspensions d'oxydes insolubles) et dans l'atmosphère (nuages, brouillard, pluie). Du fait de l'ancienneté de la métallurgie du fer et de l'abondance du minerai de fer dans l'écorce terrestre, l'acier et la fonte ont été beaucoup employés par le passé, quelle que soit le domaine d'application. Le fer joue un rôle important dans la vie, malgré sa facilité à se corroder, le fer et ses dérivés sont toujours très utilisés de nos jours.

#### **I.1.2 Historique :**

Le fer était connu dès le chalcolithique à travers les météorites ferreuses, et sa métallurgie demeura très confidentielle jusqu'au XII<sup>e</sup> siècle av. J.-C., époque qui marque, précisément, le début de « l'Âge du fer » : les Hittites, en Anatolie, avaient développé une assez bonne maîtrise du travail du fer autour du XV<sup>e</sup> siècle av. J.-C., dont leur tradition attribuait l'origine dans la région du Caucase, et cette technique semble également avoir été connue assez tôt en Inde du nord, notamment dans l'Uttar Pradesh. Jusqu'au Moyen Âge, l'Europe raffina le fer au moyen de bas fourneaux qui ne produisent pas de fonte ; la technique du haut fourneau, qui, elle, produit de la fonte brute à partir de charbon de bois et de minerai de fer, a été mise au point en Chine au milieu du V<sup>e</sup> siècle av. J.-C. et a donc mis plus d'un millier d'années à diffuser jusqu'en Occident.

#### **I.1.3 Définition :**

Fer (du latin *ferrum*), élément métallique blanc argenté, de symbole Fe. Il est 4<sup>ème</sup> élément le plus important de la croûte terrestre (4,7 % en masse) après l'oxygène (49,5 %), le silicium (25,8 %) et l'aluminium (7,8 %) [Hannaue, 2011]. La plus grande partie du fer terrestre est combinée à l'oxygène (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO ...), sulfures (FeS, FeS<sub>2</sub> ...), hydroxyde (Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>) anhydre ou hydraté, carbonate (FeCO<sub>3</sub>). Le fer natif est extrêmement rare, il n'existe pratiquement pas sous forme de cristaux, mais sous forme de masse ressemblant à des morceaux de fer rouillés [Alexé, 1981]. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'impuretés (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur : l'alliage avec

d'autres éléments métalliques ou du carbone fournit des aciers qui peuvent être mille fois plus durs que le fer pur [Lide, 2009].

#### I.1.4 Propriétés

##### I.1.4.1 Propriétés Ioniques :

La place du fer dans la classification périodique des éléments est : VIII<sup>e</sup> colonne, 4<sup>ème</sup> ligne ; il est voisin de Ni et Co, Mn et Cr. Son numéro atomique est 26, sa masse atomique 55,85 g.mol<sup>-1</sup>.

##### I.1.4.1.1 Valences :

Le fer est un métal de transition, sa configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ . Il présente deux valences 2 et 3 auxquelles correspondent deux séries de sels ferreux et ferriques. On représente les ions par : Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>++</sup> et Fe<sup>3+</sup> ou Fe<sup>+++</sup>.

Le fer présente une grande tendance à passer de l'état Fe<sup>2+</sup> à Fe<sup>3+</sup> ce qui explique la grande présence de Fe<sup>3+</sup> dans la nature.

- **La valence (+2)** est sa valence dans les sels ferreux qui comme l'indiquent les chiffres des potentiels d'oxydo-réduction, sont facilement oxydables en présence d'eau. La configuration électronique est [Mahuzier, 1999], Fe<sup>2+</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$ .
- **La valence (+3)** donne généralement des sels plus ou moins facilement hydrolysés par la mise en solution dans l'eau qui prend alors une teinte rouge très marquée due à la présence d'hydroxyde libre, mais qui se rétrograde en présence d'un acide ou d'une concentration suffisante d'alcool [Guowaing, 2004]. Le Fe<sup>3+</sup> possède la configuration électronique suivante : Fe<sup>3+</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$ .

##### I.1.4.1.2 Rayons ioniques :

Les rayons ioniques pour Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> sont :

$$\text{Fe}^{2+} : 0,75 \text{ à } 0,83 \text{ \AA}$$

$$\text{Fe}^{3+} : 0,53 \text{ à } 0,67 \text{ \AA}$$

Les rapports  $p$  entre le rayon du cation et celui de l'anion oxygène auront les valeurs suivantes :

$$\text{Fe}^{2+}/\text{O}^{2-} \quad p = 0,57 \text{ à } 0,62$$

$$\text{Fe}^{3+}/\text{O}^{2-} \quad p = 0,40 \text{ à } 0,50$$

**I.1.4.1.3 Nombre de coordination :**

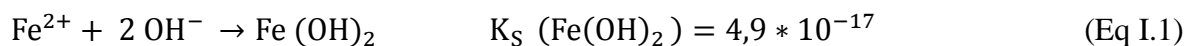
Pour  $\text{Fe}^{2+}$  ce nombre sera 6. L'ion ferreux pourra occuper des positions octaédriques. Pour  $\text{Fe}^{3+}$  le nombre sera également 6 et l'ion ferrique occupera également des sites octaédriques. Mais en raison de la valeur assez faible de  $p$ , il pourra également occuper des positions tétraédriques, ce qui en principe n'est pas possible (ion trop gros) pour  $\text{Fe}^{2+}$ . Donc, les nombres 6, et parfois 4, conviennent [Ydra, 1962].

**I.1.4.2 Propriétés chimiques**

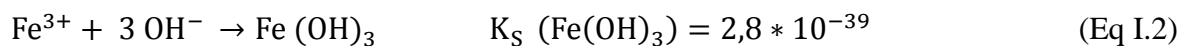
Pour l'ensemble des propriétés chimiques des ions ferreux et ferriques, sera insisté sur quelques propriétés telles que : précipitation des hydroxydes, complexes, potentiel d'oxydo-réduction.

**I.1.4.2.1 Précipitation des hydroxydes :**

Celle-ci a été étudiée en détail par *Bezer* [Koutler, 1953; Kuanglu, 1953] et *Charlot* [Szucs, 1955; Vogel, 1953] :



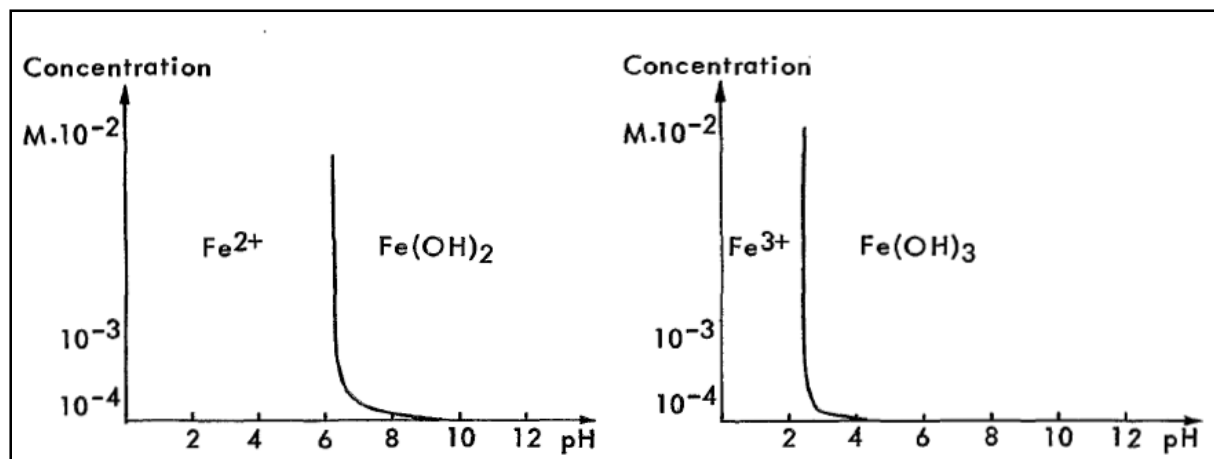
Et cette réaction débute dès  $\text{pH} = 6,0$ , la précipitation est complète dès  $\text{pH} = 7,8$ .



La réaction (Eq I.2) s'amorce dès  $\text{pH} = 2,3$ , elle est complète dès  $\text{pH} = 3,4$ .

La présence d'oxygène provoque la précipitation de produits impurs verts d'hydroxyde ferreux [Bernal, 1959]. La couleur d'hydroxyde ferrique peut être jaune ou bien brune, suivant le mode de précipitation.

Les *Figures (I.1, I.2)* présentent des diagrammes d'hydroxydes ferreux et ferrique de différente concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction de  $\text{pH}$ .



**Figure I.1 :** Diagramme de précipitation de l'hydroxyde ferreux à partir de l'ion ferreux.

**Figure I.2 :** Diagramme de précipitation de l'hydroxyde ferrique à partir de l'ion ferrique.

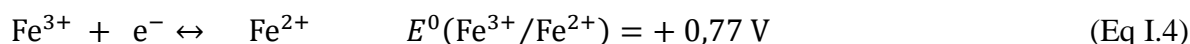
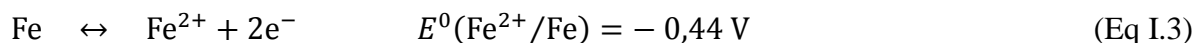
#### 1.1.4.2.2 Quelques complexes du fer

L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  se forme plus facilement que  $\text{Fe}^{3+}$  [Sunda, 2001]. Les ions ferreux (II) et ferriques (III) forment des composés appelés complexes avec les ions cyanures (CN). L'hexacyanoferrate (II) de fer (III), ou ferrocyanure ferrique, de formule  $(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3)$ , est un composé solide amorphe, bleu foncé, appelé bleu de Prusse, qui se forme par réaction de l'hexacyanoferrate (II) de potassium sur un sel de fer (III). Il est utilisé comme pigment en peinture et pour bleuir le linge, corrigeant ainsi son aspect jaunâtre dû aux sels de fer (II) contenus dans l'eau. L'hexacyanoferrate (III) de potassium, de formule  $(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)$ , appelé également prussiate rouge de potasse, est obtenu à partir d'hexacyanoferrate (III) de fer (II), de formule  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , ou bleu de Turnbull. L'hexacyanoferrate (III) de potassium est utilisé dans le traitement du papier négatif.

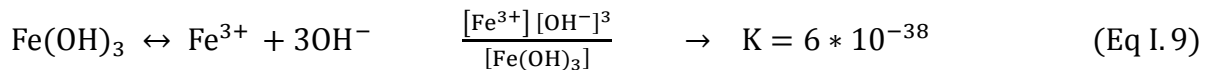
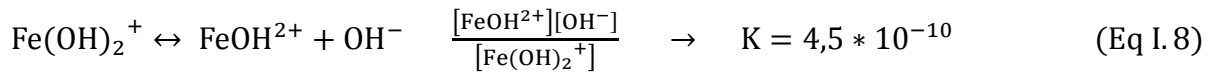
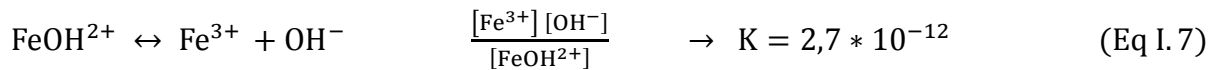
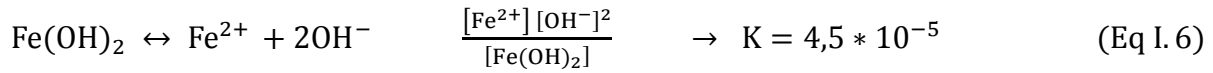
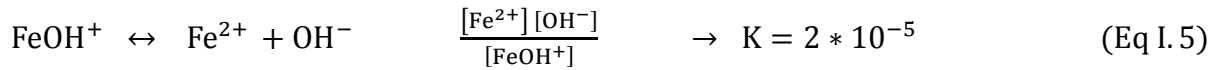
Le fer donne également lieu à des réactions physico-chimiques avec le carbone, réactions qui sont essentielles dans la production de l'acier [Segalen, 1964].

#### 1.1.4.2.3 Potentiel d'oxydo-réduction

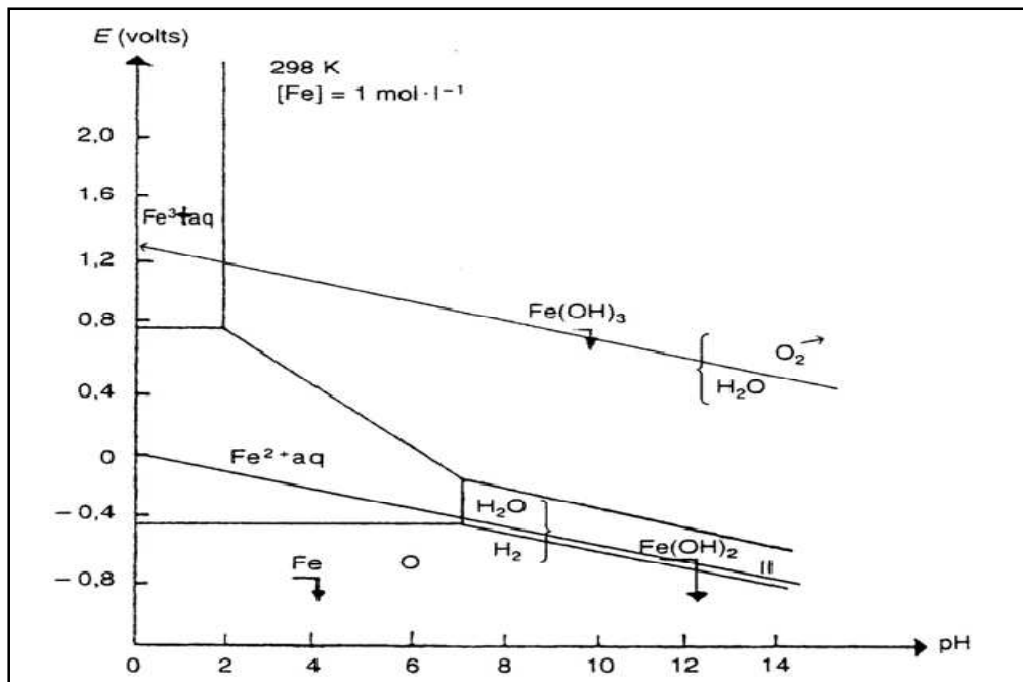
Les potentiels de référence des couples du fer sont :



Dans une solution aqueuse les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  s'oxydent ultérieurement en ions ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  [Hem et Croppe, 1959] ils ont examiné tous les ions et les produits qui peuvent exister pour la valence 2 que 3 ; les constantes d'équilibre retenues sont les suivantes :



Un équilibre électrochimique dans une solution aqueuse peut mettre en jeu des protons  $\text{H}^+$ . Le potentiel électrochimique d'un tel système va donc dépendre de la concentration en  $\text{H}^+$ , c'est à dire du pH. On représente cette dépendance à travers des diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix [Pourbaix, 1963]. Sur ces diagrammes, on regroupe un ensemble d'informations relatives aux équilibres thermodynamiques qui peuvent se manifester entre différentes espèces chimiques comportant un même élément à différents degrés d'oxydation. Ils permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces en fonction du pH. La *Figure I.3* présente le diagramme potentiel-pH du fer.



*Figure I.3 : Diagramme d'équilibre des formes du fer en fonction du Potentiel et du pH.  
[Pourbaix, 1963].*

En première approximation, on admet que les conditions de potentiel redox et d'acido-basicité des domaines de prédominance de  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) et  $\text{Fe}^{3+}$  (aq) correspondent à une possible corrosion du fer, que les conditions de prédominance du domaine du fer correspondent à l'immunité et que celles des domaines des hydroxydes correspondent à une possible passivation.

### I.1.5 Aciers Inoxydables ferritiques

Le fer existe sous différentes formes allotropiques, austénite ( $\gamma$ ) de structure cubique face centrée, et ferritique ( $\alpha$  et  $\delta$ ) de structure cubique centrée. A température ambiante le fer se trouve sous la forme ferritique  $\alpha$  et reste stable jusqu'à 912 °C, température de transition entre ferrite et l'austénite. Un acier est un alliage Fe-C dont la teneur en carbone est inférieure à 2,1 % massique, mais compte tenu du fait que le carbone est un élément gêne, l'acier ferritique n'admet en solution solide qu'une très faible teneur de carbone (0,02 % massique). Ces aciers, à base de ferrite contiennent un grand nombre d'additifs (Cr, W, Mo, C, N, P, Si.) [Zinkle, 2009; Yvon, 2009]. En particulier, une teneur en chrome de 11 à 13% leur confère une très bonne résistance à la corrosion. Pour assurer une protection efficace de l'acier, la couche de chrome doit être continue, compacte et adhérente au métal. Il est admis qu'un acier est inoxydable lorsque sa teneur en chrome est supérieure à 10,5% massique [Jérôme, 2012].

### I.1.6 Utilisation

Le fer n'est pratiquement pas utilisé à l'état pur (il est utilisé à l'état pur pour résoudre certains problèmes de soudabilité, notamment sur aciers inoxydables). C'est le principal élément entrant dans la composition de l'acier. L'appellation "fil de fer" ne signifie en rien fil en fer pur, les fils de fer sont en fait fabriqués en acier doux, très malléable.

Le fer métallique et ses oxydes sont utilisés depuis des décennies pour fixer des informations analogiques ou numériques sur des supports appropriés (bandes magnétiques, cassettes audio et vidéo, disquettes). L'usage de ces matériaux est cependant désormais supplanté par des composés possédant une meilleure permittivité, par exemple dans les disques durs.

## I.2 GENERALITE SUR L'ACIDE SULFURIQUE

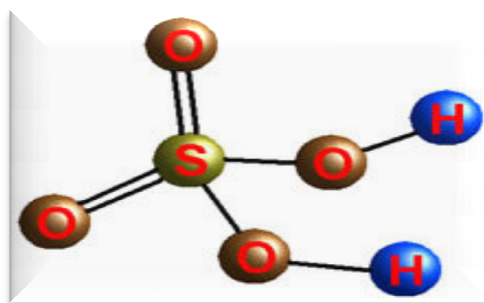
### I.2.1 Introduction :

L'acide sulfurique a souvent été considéré comme un indicateur de l'activité industrielle. C'est un composé assez important et incontournable dans beaucoup de procédés industriels où il est devenu très rare de ne pas voir l'acide sulfurique impliqué dans une ou plusieurs étapes de production de différents produits [Hervé, 1989]. L'acide sulfurique anhydre, pur à 100%, est commercialement disponible mais il est moins utilisé que l'acide sulfurique concentré. Celui-ci contient généralement 98% d'acide sulfurique, le reste étant de l'eau [Kirk, 1998].

Les principales propriétés physico-chimiques concernant l'acide sulfurique concentré à 98% et ses différentes utilisations dans l'industrie sont présentées dans de ce chapitre.

### I.2.2 Définition :

L'acide sulfurique (*Figure 1.4*) est un acide minéral fort, un liquide incolore, inodore, corrosif, dense et épais à température ambiante, de formule  $H_2SO_4$ .



*Figure I.4 : Structure de l'acide sulfurique.*

L'acide sulfurique semble avoir été connu dès le Moyen - Age. La première référence à l'acide sulfurique peut être attribuée à *Jabir Ibn Hayan* au VIII<sup>e</sup> siècle, à propos de la distillation du vitriol<sup>1</sup> vert. En 1570, *Dornaeus* établit certaines de ses propriétés. *Libavius* présenta différentes méthodes de préparation en 1595.

En 1740, *Ward* commença une production à grande échelle en Angleterre en brûlant du soufre en présence de salpêtre [**Hervé, 1989**].

### I.2.3 Propriétés de l'acide sulfurique

#### I.2.3.1 Propriétés Physiques [**Kirk, 1998; Souheila, 2012**]

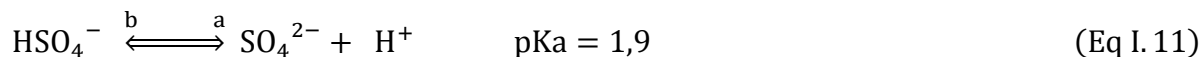
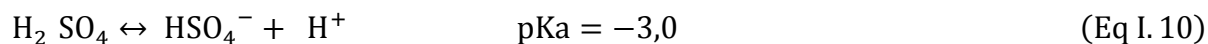
- ❖ L'acide sulfurique est un liquide visqueux, incolore et inodore.
- ❖ À l'air et à température ambiante, l'acide concentré émet des vapeurs toxiques invisibles. À partir de 30°C, il émet des vapeurs lourdes, blanchâtres et piquantes.
- ❖ L'acide sulfurique fumant ou l'oléum<sup>2</sup> (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), résulte de la dissolution du trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique.
- ❖ Il est miscible avec de l'eau (réaction exothermique).
- ❖ En diluant l'acide sulfurique avec de l'eau on obtient les acides sulfuriques dilués dont la concentration est indiquée en % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et l'on obtient un mélange azéotrope<sup>3</sup>, bouillant à 338°C, qui contient environ 98% d'acide pur.
- ❖ L'acide sulfurique est un diacide, dont la première fonction acide est forte et la seconde et plus faible.

---

<sup>1</sup> **Le vitriol vert** : est une espèce minérale composée de sulfate de fer heptahydraté, de formule chimique FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O

<sup>2</sup> **L'oléum** : Un oléum, jadis appelé acide sulfurique fumant, résulte de l'addition de trioxyde de soufre SO<sub>3</sub> dans de l'acide sulfurique, de formule chimique H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

<sup>3</sup> **Un azéotrope** : Se dit d'un mélange de liquides, homogène et de composition fixe, qui bout à une température constante.



Ses principales caractéristiques physiques sont :

- ❖ La masse molaire : 98,08 g.mol<sup>-1</sup>
- ❖ Point de fusion : 10,31°C pour l'acide sulfurique 98 %.
- ❖ Point d'ébullition : 338°C, avec décomposition en trioxyde de soufre et eau.
- ❖ La viscosité dynamique à 25°C = 26,9 m Pa.s.
- ❖ Le poids spécifique de l'acide sulfurique 98 % est de 1,838 g.cm<sup>-3</sup>, 66° Baumé à 15°C.

L'acide sulfurique forme plusieurs hydrates: voir le tableau ci-dessous :

**Tableau I.1** : Exemples d'hydrates de l'acide sulfurique [Winnacker, 1997].

Formule	Dénomination scientifique	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Point de fusion °C
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-acide sulfurique	98	+ 10,31
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	-acide sulfurique monohydrate	84,48	+ 9,72
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Acide sulfurique dihydrate	78,13	- 7,00
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	-acide sulfurique tétra hydrate	57,67	- 25,0

### I.2.3.2 Propriétés Chimiques

- ❖ C'est un acide fort, en solution aqueuse, il se dissocie totalement en ions (H<sup>+</sup>) et en ions sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Chaque molécule de l'acide libère deux ions d'hydrogène [Hervé, 1989].
- ❖ C'est un produit déshydratant efficace : il fixe l'humidité des composés environnants. Il est utilisé comme dessiccant dans la synthèse de l'éther, de la nitroglycérine et des colorants [Hervé, 1989].

- ❖ L'acide sulfurique concentré à chaud est un oxydant puissant : il peut dissoudre des métaux peu réactifs tels que le cuivre et le mercure pour former un sulfate métallique, du dioxyde de soufre et de l'eau [Hervé, 1989].
- ❖ La dissolution de  $\text{SO}_3$  dans l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  forme l'acide sulfurique fumant ou l'oléum [Winnacker, 1997].
- ❖ Il réagit vivement avec de nombreuses matières organiques, les métaux en poudre, les carbures, les chlorates, les chromates, les nitrates, etc., en produisant une très grande quantité de chaleur. La réaction peut être explosive. Il est soluble dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur [Souheila, 2012]
- ❖ Si l'on verse de l'eau sur de l'acide sulfurique concentré, celui-ci explose littéralement; cette réaction violente et dangereuse est accompagnée de projection de liquide [Souheila, 2012].
- ❖ Les principaux métaux usuels sont attaqués par l'acide sulfurique avec dégagement d'hydrogène. L'acide dilué attaque le zinc, le fer, certaines fontes et le cuivre, mais n'a pas d'action sur le plomb. Concentré à froid, il n'a pas d'action sur le fer, l'acier, la fonte. Mais à chaud, presque tous les métaux sont attaqués [Souheila, 2012]
- ❖ Sous l'action de la chaleur, l'acide sulfurique se décompose en trioxyde de soufre et en eau. La réaction est pratiquement complète vers  $450^\circ\text{C}$ . À température plus élevée, le trioxyde de soufre est lui-même dissocié en dioxyde de soufre et en oxygène [Souheila, 2012].

## I.2.4 Synthèse et régénération de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est obtenu à partir des minerais comme le cinabre<sup>5</sup>, la galène<sup>6</sup>, la blende<sup>7</sup>, la stibine<sup>8</sup> et essentiellement des roches des pyrites<sup>9</sup>. Généralement peut être produit selon deux procédés. Le premier est connu comme étant le procédé de chambre de plomb et le second le procédé de contact [Maurice, 1994].

### I.2.4.1 Synthèse de l'acide sulfurique à partir de soufre ou de sulfures métalliques

Les deux procédés de synthèse de l'acide sulfurique partent tous de la production d'un mélange d'air et d'anhydride sulfureux ( $\text{SO}_2$ ), soit par combustion de soufre ou d'hydrogène sulfuré (résidu d'une industrie voisine), soit par grillage d'un sulfure (cinabre, galène ou de la blende...), soit par décomposition d'un sulfate l'anhydrite<sup>10</sup> [Hervé, 1989; Souheila, 2012].

<sup>5</sup> Le **cinabre** : est une espèce minérale composée de sulfure de mercure de formule HgS.

<sup>6</sup> La **galène** : est une espèce minérale composée de sulfure de plomb de formule PbS.

<sup>7</sup> La **blende** : Sulfure naturel de zinc, de formule ZnS.

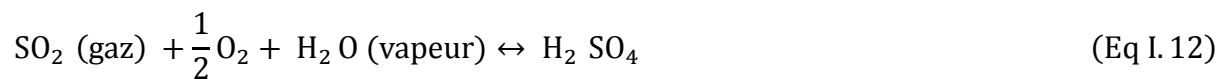
<sup>8</sup> La **stibine** : est une espèce minérale composée de sulfure d'antimoine de formule Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

<sup>9</sup> **Pyrite** : Sulfure de fer, de formule FeS<sub>2</sub>.

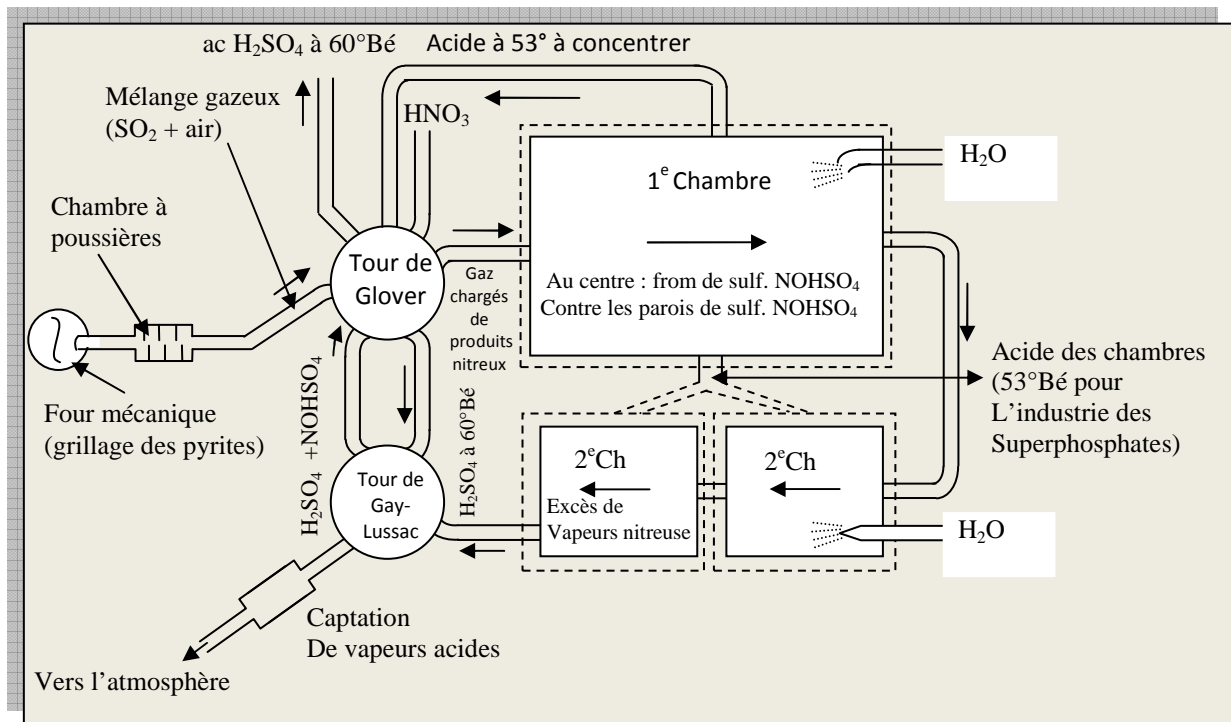
<sup>10</sup> **Anhydrite** : Sulfate naturel anhydre de calcium, de formule CaSO<sub>4</sub>.

**I.2.4.1.1 Procédé des chambres de plomb**

Le principe est l'oxydation du gaz sulfureux par l'air en présence d'eau, catalysée par les oxydes de l'azote :



La **Figure I.5** présente le schéma de l'installation de la production de l'acide sulfurique par le procédé aux chambres de plomb.



**Figure I.5:** Schéma de l'installation du procédé aux chambres de plomb [Maurice, 1994].

L'apparition des procédés dits de contact a peu à peu supplanté la production d'acide par les chambres de plomb, essentiellement parce que l'acide produit peut atteindre une

concentration de 98,5 % alors que celle-ci était limitée à 75 % en masse dans le procédé des chambres de plomb [Maurice, 1994; Souheila, 2012].

#### I.2.4.1.2 Procédé de contact [souheila, 2012; jean, 1999]

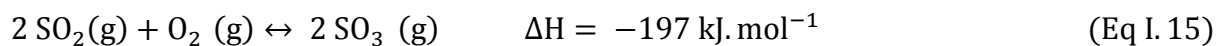
Le procédé industriel aujourd'hui le plus largement mis en œuvre, appelé « procédé de contact » se décompose en trois étapes :

- Purification du dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>,
- Oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre SO<sub>3</sub> à l'aide de pentoxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,
- Conversion du trioxyde de soufre en acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

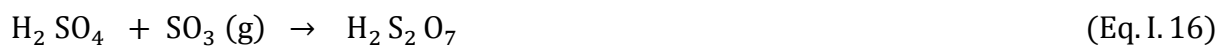
La purification du SO<sub>2</sub> est nécessaire pour éviter l'empoisonnement du catalyseur par des impuretés contenues dans l'air. Le mécanisme de la réaction d'oxydation catalysée est le suivant :



La réaction globale s'écrivant :



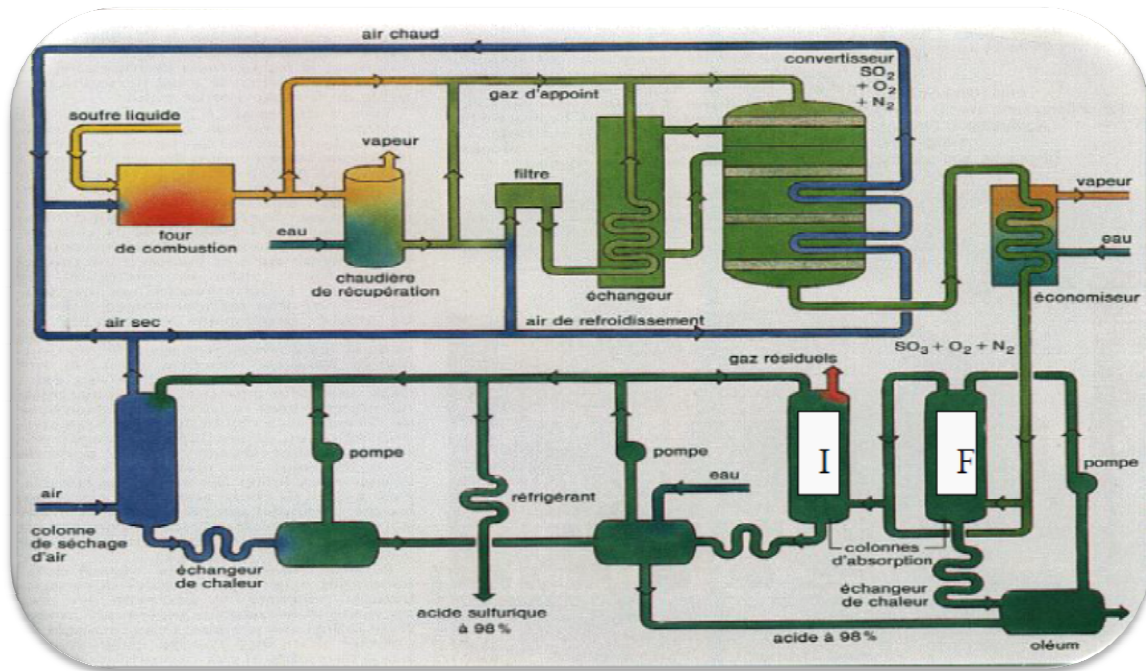
Le trioxyde de soufre est ensuite refroidi dans un échangeur thermique et recueilli dans une tour d'absorption où il est dissous dans de l'acide sulfurique concentré afin de produire de l'oléum :



Qui est ensuite hydraté pour libérer de l'acide sulfurique.



Le procédé dit de double catalyse ou procédé avec inter-absorption utilisé afin d'améliorer le taux de conversion pour atteindre des taux de 99,8%, est schématisé dans la *Figure I.6*.



*I = Tour d'absorption intermédiaire et F = Tour d'absorption finale.*

**Figure I.6 :** Schéma de préparation de l'acide sulfurique par le procédé de contact [Jean, 1999].

### I.2.4.2 Recyclage de l'acide sulfurique résiduaire

Le traitement consiste à dissocier l'acide suivant la réaction endothermique suivante :



Cette opération est réalisée dans un four où la chaleur de décomposition nécessaire (*Figure I.7*) peut être apportée par du gaz, du fuel ou du soufre. La température y est maintenue à 1000 °C et l'acide est pulvérisé en fines gouttelettes.

Les gaz sont ensuite refroidis dans une chaudière puis lavés et épurés dans une série d'appareils.

L'acide régénéré est trois fois plus cher que l'acide vierge, mais devient compétitif, si on tient compte des coûts de neutralisation des acides usés et de mise en décharge du gypse [Maurice, 1994 ; Jean, 1999].



- Catalyse de réaction d'estérification grâce à l'ion oxonium.
- Raffinage de pétrole.
- Traitement des eaux sert à faire diminuer le pH du sol et traitement des minerais. etc.
- Synthèse de composés chimiques (colorants, explosifs, détergents, divers sels, autres acides...) ; déshydratation des alcools, pour donner des alcènes, sulfonation, torture : l'acide sulfurique a été (et est encore) utilisé par certains tortionnaires pour bruler leurs victimes.
- Dilué d'un volume pour dix d'eau, cet acide est couramment utilisé dans le décapage des métaux précieux en bijouterie après brasage.
- Industrie du traitement de surface des matériaux, notamment composition essentiel du bain d'anodisation.
- Enfin, il est très avide d'eau, il peut donc être utilisé dans des dessiccateurs ou comme catalyseur d'une estérification.

Les divers usages de l'acide sulfurique en font un des produits essentiels de l'industrie chimique.

### **I.2.6 Les impuretés de l'acide sulfurique**

L'acide sulfurique est vendu ou utilisé commercialement à différentes concentrations. La présence d'impuretés lui donne souvent la couleur jaune brun. Parmi ces impuretés, il y a des métaux, comme le fer, le cuivre, le zinc, le plomb, le mercure et le sélénium, l'acide sulfureux (sous forme de  $\text{SO}_2$ ), les nitrates et les chlorures. Les impuretés importantes pour l'industrie de la batterie sont le fer, manganèse, chlorure et nitrate car ils tendent à se décanter et forment des dépôts [Souheila, 2012].

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Le tableau suivant donne les limites maximales des imputées d'acide sulfurique :

**Tableau I.2:** Les limites maximales des impuretés dans l'acide sulfurique (USA) [Souheila, 2012]

Les impuretés	La limite maximale	Les impuretés	La limite maximale
Acide sulfureux (SO <sub>2</sub> )	40 ppm	Antimoine (Sb)	1 ppm
Fer (Fe)	50 ppm	Sélénium (Se)	20 ppm
Cuivre (Cu)	50 ppm	Nickel (Ni)	1 ppm
Zinc (Zn)	40 ppm	Manganèse (Mn)	0,2 ppm
Arsenic (As)	1 ppm	Nitrate (NO <sub>3</sub> )	5 ppm
Ammonium (NH <sub>4</sub> )	10 ppm	Chlore (Cl)	10 ppm

### I.2.7 Risque et toxicité de l'acide sulfurique

- ❖ **Explosion** : l'acide sulfurique est un composé non explosif, cependant il réagit vivement avec de nombreuses matières organiques, métaux en poudre, carbures, chlorates, chromates, permanganates, nitrates, fulminates, et le fluosilicium, en produisant une très grande quantité de chaleur et un dégagement d'hydrogène. Une réaction violente et dangereuse se produit si l'acide sulfurique concentré entre en contact avec de l'eau. La réaction est accompagnée de projection de liquide. L'acide sulfurique concentré réagit violemment avec les bases fortes anhydres ou en solutions concentrées.
- ❖ **Incendie** : l'acide sulfurique est un composé ininflammable, cependant son action corrosive sur les principaux métaux usuels (zinc, fer, certaines fontes et cuivre) s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, gaz inflammable et explosif en mélange avec l'air. Attention : l'énergie minimale d'inflammation de l'hydrogène est très faible.
- ❖ **Toxicité** : l'acide sulfurique est susceptible d'être faiblement absorbé par les voies respiratoires et digestives, après réaction violente avec l'eau. En solution et en aérosol, il est corrosif et irritant pour la peau, les yeux, les voies respiratoires et digestives. Les risques pour l'homme et l'environnement sont donc surtout dus au caractère corrosif de l'acide sulfurique en cas de contact. Un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite [Souheila, 2012].

### **I.3 CONCLUSION**

L'acide sulfurique est donc un acide très fort, facile à produire, de faible coût. Il est utilisé dans de nombreuses industries chimiques au point que sa préparation peut être considérée comme l'industrie de base de la chimie minérale et qu'il est devenu assez difficile d'énumérer toutes ses utilisations possibles. Plusieurs des secteurs industriels génèrent des volumes considérables d'acides sulfuriques (secteurs du traitement de l'acier, de l'affinage des métaux (zinc, cuivre), de la production de pigments (titane), du traitement de surface (chrome, nickel) et de la chimie (alkylation, catalyse ...). La suite du propos s'axera donc sur les différents bains de décapage de traitement de surface.

# ***CHAPITRE II***

## ***Généralité Sur Les Bains De Décapage***

## ***Chapitre II***

## ***Généralité Sur Les***

### ***Bains De Décapage***

Le décapage est probablement l'une des opérations de traitements de surface parmi les plus connues. Toutefois, le terme décapage n'a pas la même signification pour tous les professionnels. Si la fonction principale de cette opération routinière concerne l'élimination d'une couche d'oxydes superficiels, d'autres formes sont à prendre en compte. Il s'agit de l'élimination de revêtements anciens, qu'ils soient organiques (décapage des peintures) ou métalliques (démétallisation sélective). Le décapage regroupe des opérations de vocations distinctes dont le dénominateur commun reste la mise à nu du métal sans altération du métal de base. Les domaines d'application de cette opération sont très vastes et concernent tant les procédés de fabrication que la mise en œuvre des métaux.

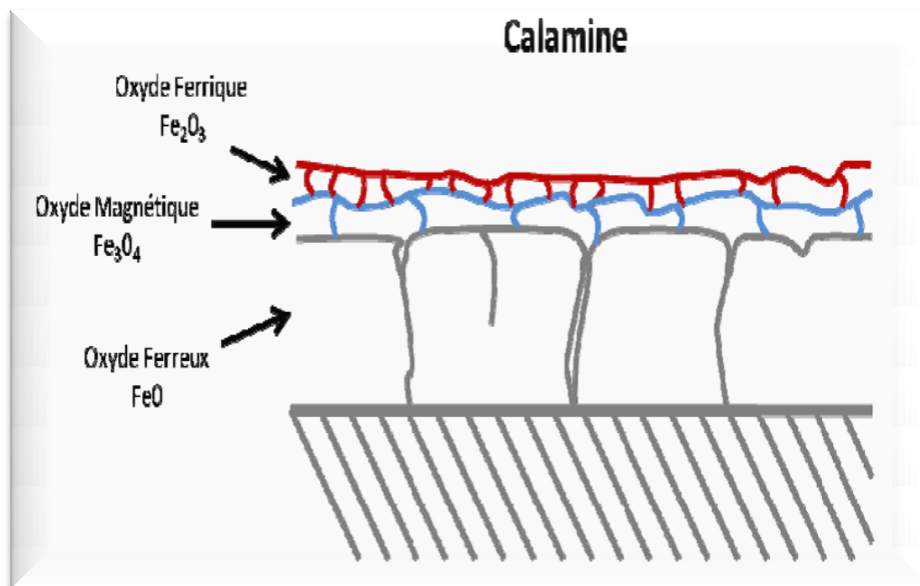
La diversité quasi infinie des matériaux métalliques et de leurs oxydes, ainsi que la multiplicité des procédés mécaniques ou chimiques pouvant être mis en œuvre, montre qu'il n'existe pas un décapage mais des décapages qui possèdent chacun leurs spécificités. Il est donc impossible de traiter le décapage, au sens général du terme, dans son intégralité.

## II. GENERALITE SUR LES BAINS DE DECAPAGE

### II.1 Définition :

Les bains de décapage ont pour but d'éliminer les oxydes, les poussières et les copeaux métalliques de la surface de la pièce métallique. Ces oxydes peuvent provenir des traitements métallurgiques à chaud (calamine), des conditions de stockage de l'acier ou des pièces (rouille) ou de la mise en forme à chaud ainsi que des assemblages par soudure. Il est réalisé soit par voie sèche, par sablage ou grenailage, soit par voie humide à l'aide d'acides forts en présence d'inhibiteurs de corrosion [Cabrillac, 1990; Istephaneous, 2003].

La calamine est une couche de rouille constituée de trois oxydes : Oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ; Oxydes magnétique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ; Oxyde ferreux ( $\text{FeO}$ ) [Michel, 1951; Charles, 2001]. La disposition de ces couches est représentée sur la figure suivante (*Figure II.1*) :



*Figure II.1 : Présentation de la calamine*

## II.2 Différents types de décapage

### II.2.1 Décapage mécanique :

La technique du jet d'eau sous haute pression (500 à 2500 bar) sortant d'une buse d'un millimètre de diamètre agit par impact, décollement et pelage de la peinture. Entraînant une émission sonore importante, cette technique n'est utilisable que sur des pièces non fragiles (par exemple des grilles de cabines) et implique l'utilisation et le recyclage d'une grande quantité d'eau qui devient polluée.

La technique de décapage par projection de glace hydrique utilise la projection de granulés de glace de dimensions millimétriques. Par passage dans de l'azote liquide, les gouttes d'eau se transforment en billes de glace qui sont projetées à des vitesses soniques (350 m/s). Au niveau du revêtement, on note une forte compression et un éclatement du granulé, ce qui provoque le décollement du film. Simultanément, la température de la bille se situant entre 80 et 120 °C, on a un choc thermique d'autant plus efficace que la surface est chaude, ce qui contribue aussi au décollement du film. Toutefois, ce procédé utilisé seul n'est pas très efficace et nécessite souvent l'utilisation d'un agent chimique ayant pour fonction préalable de ramollir la peinture. La glace hydrique peut être remplacée par la glace carbonique (vitesse quasi supersonique) [Sebakhy, 1991]. Cette technique est utilisée pour éliminer les pollutions de surface qui ne peuvent être éliminées par voie chimique.

#### *Avantages*

Cette méthode est très rapide et elle est utilisée sur de nombreuses pièces métalliques. De plus, la majorité des abrasifs peuvent être recyclés.

#### *Inconvénients*

Les décapages doivent être réalisés dans une cabine ou dans une chambre de décapage. De plus, il existe des risques relatifs à la poussière et au bruit comme par exemple la poussière de silice qui peut provoquer une affection pulmonaire grave appelée silicose et conduire à une incapacité permanente.

### **II.2.2 Décapage chimique [Sebakhy, 1991; Barouk, 1990]**

En raison du caractère basique voire amphotère des oxydes, les solutions de décapage sont essentiellement préparées à partir d'acides minéraux, peu onéreux et faciles à retraiter. L'élimination du film superficiel, formé lors d'un traitement thermique oxydant antérieur, résulte d'une suite d'étapes élémentaires faisant intervenir un couplage rédox entre le métal de base (anode) et les oxydes non stœchiométriques (cathode). Un tel mécanisme peut être évoqué dans le cas du décapage des aciers doux, mettant en jeu le couplage calamines/ acier, ou dans celui du cuivre en se référant au couplage rédox entre l'oxyde cuivreux (cuprite) et le cuivre. Le décapage des aciers au carbone ou faiblement alliés s'effectue par immersion ou par aspersion, dans une solution d'acide minéral qui se charge progressivement en ions fer et en boues. Les réactifs de base courants sont des solutions d'acides chlorhydrique ou sulfurique, employées respectivement à température ambiante ou supérieure à 60°C.

- La dissolution acide/basique
- La corrosion généralisée du métal sous-jacent

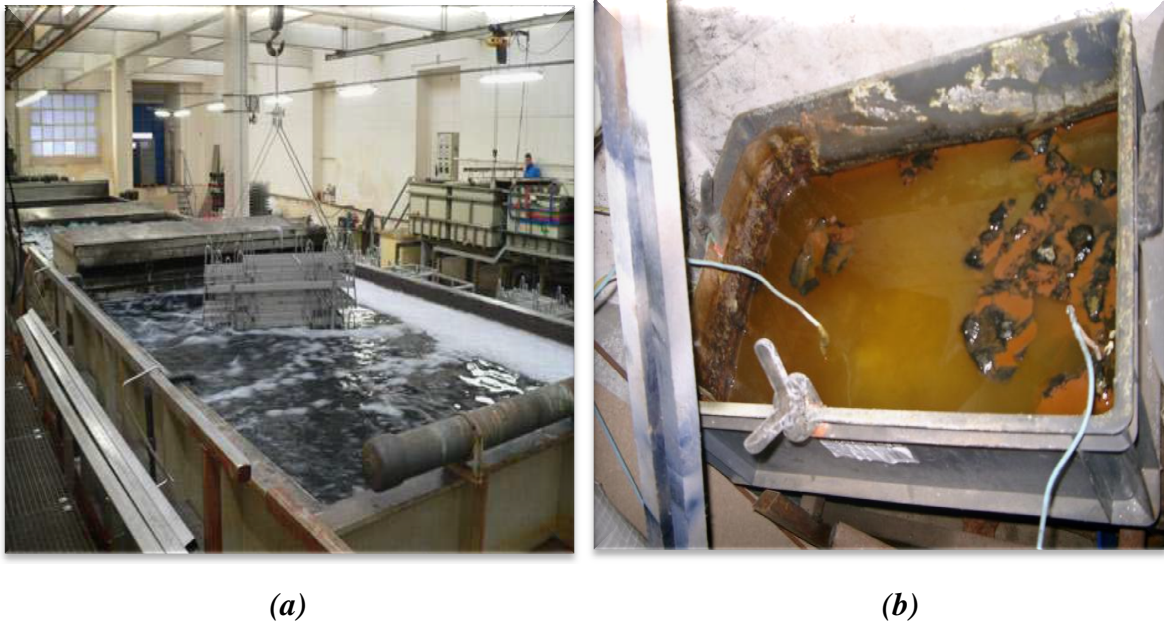


Figure II.2 : Bain de décapage chimique Avant (a) et après (b) de traitement

Les différents matériaux et les produits d’opérations de décapage présent dans le (tableau II.1):

Tableau II.1 : Les différents matériaux et les produits de décapage [Hybri, 2013]

Famille de matériaux	Type de décapage	Commentaires
Aciers au carbone ou faiblement alliés	Décapage chlorhydrique	Pour ralentir la cinétique de dissolution du métal et limiter la rugosité superficielle, on peut ajouter des inhibiteurs Décapage sulfurique de corrosion
	Décapage sulfurique	
Acier inoxydable	Décapage à l’aide d’acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique, fluorhydrique	Les proportions des acides varient suivant le type d’oxyde et/ou de calamine à décaper
Cuivre et ses alliages	Décapage chlorhydrique	En fonction du matériau et de la composition des bains, les décapages permettent d’éliminer des couches
	Décapage sulfurique	
	Décapage nitrique	

	Décapage sulfonitrique	d'oxyde d'épaisseur variable, de mater la surface ou de la rendre brillante
	Décapage sulfochromique	
<b>Zinc et ses alliages</b>	Décapage chlorhydrique	Ces décapages permettent de traiter le Zamac en un temps très court
	Décapage sulfurique	
	Décapage fluorhydrique	
<b>Aluminium et ses alliages</b>	Décapage alcalin	Chaque décapage convient un type d'aluminium
	Décapage sulfochromique	
	Décapage phosphorique	
	Décapage triacide (fluorhydrique, nitrique, sulfurique)	
<b>Magnésium et ses alliages</b>	Décapage sulfurique	-En fonction des compositions des bains, ces décapages permettent en générale d'enlever une épaisseur de 10 à 50 µm et d'obtenir un aspect brillant, mat ou gris mat.  -La vitesse de décapage peut être augmentée en incorporant des ions halogènes dans le bain de décapage.
	Décapage nitrique	
	Décapage sulfonitrique	
	Décapage chromique	
	Décapage acétique	
	Décapage fluorhydrique	
	Décapage bifluorure	
<b>Titane et ses alliages</b>	Décapage nitrique	Ces décapages permettent enlevé de la matière ou les couches d'oxyde provenant d'un traitement thermique. Cela dépend du type de décapage et de sa composition
	Décapage nitrique fluorhydrique	
	Décapage bifluorure	
	Décapage à l'aide de soude fondue	
	Décapage à l'aide de soude caustique	

 **Avantages**

- Le décapage acide est une méthode rapide. Il peut s'appliquer à de nombreux métaux.

- Le décapage alcalin est non fragilisant, il est adapté pour les aciers à haute résistance mécanique, le titane et ses alliages.

#### **Inconvénients**

- Le décapage acide ne s'applique pas à tous les matériaux. Pour les matériaux ayant subi un durcissement superficiel ou un traitement pour acier spéciaux ou acier alliés, il est difficile, voire impossible, de réaliser un décapage chimique.
- Le décapage en milieu acide produit de l'hydrogène susceptible de pénétrer dans le matériau est donc de le fragiliser (fragilisation par l'hydrogène).
- Le décapage alcalin est lent et il nécessite des températures élevées.

### II.2.3 Décapage électrolytique [Dessis, 2001]

Ce procédé consiste à plonger les pièces à décaper dans un bain électrolytique en général acide comme l'acide sulfurique, nitrique, chromique... en lui imposant une polarisation anodique et/ou cathodique. Le décapage électrolytique utilise les réactions d'oxydo-réduction en phase anodique ou cathodique. Il permet ainsi :

- D'accélérer la pénétration du proton dans la couche d'oxydes
- De réduire les oxydes superficiels
- De favoriser, en phase anodique, le décollement de la couche d'oxydes grâce aux dégagements gazeux (oxygène + hydrogène) à l'interface métallique.

#### **Avantage**

Il permet de mieux contrôler les conditions de décapage en augmentant le gain de productivité.

#### **Inconvénients**

- Ce procédé présente des inconvénients technologiques liés au fait de l'utilisation d'un électrolyte, fortement concentré, en circuit fermé et des inconvénients environnementaux liés à l'utilisation de nickel et de chrome hexavalent.
- Ce procédé permet d'enlever la couche d'oxyde tout en fragilisant ou en passivant cette dernière :
  - Si le métal constitue la cathode, le dégagement de l'hydrogène fragilise la pièce

- Si le métal est en anode, l'oxygène dégagé entraîne la passivation.

#### II.2.4 Décapage par laser [Laurent, 2002]

Le décapage par laser est basé sur une réaction photomécanique entre un laser de forte puissance instantanée et une couche polluante (polluants organiques, graisses, huiles, oxydes, peintures, vernis, résidus de cuisson, oxydes...). L'impulsion lumineuse provoquant des microondes de chocs transforme les premiers microns de la couche à éliminer en plasma fortement comprimé. La détente de ce plasma engendre une onde de choc qui éjecte les polluants sous forme de fines particules. Ces particules sont alors captées par un système d'aspiration. La surface du support est préservée de toute détérioration car la densité de l'énergie utilisée reste inférieure à son seuil de dommage.

Ce procédé est utilisé dans l'aéronautique (peinture d'avion) et dans le nucléaire (décontamination nucléaire) pour des pièces complexes. Cette technique est aussi utilisée pour les œuvres d'arts où l'altération des objets est à éviter.

##### *Avantages*

- La désoxydation et le décapage par laser sont des opérations propres.
- Le traitement par laser permet d'éviter un traitement des bains après usage comme pour le nettoyage classique par solvants, lessives, bases ou acides. De plus, il est capable d'agir sur des types de salissures très variés.
- La quantité d'effluents à traiter est réduite et se limite strictement à une poudre qui sera ensuite aspirée et recueillie par des filtres adaptés.

##### *Inconvénients*

Le principal inconvénient de cette technique est le coût du procédé et la durée du traitement.

#### II.2.5 Décapage par plasma [Mozetic, 2001]

Le plasma est le quatrième état de la matière. C'est un gaz tel que l'hydrogène, l'argon, l'oxygène, l'azote ou les gaz fluorés, ionisés et globalement neutres. Les plasmas sont extrêmement répandus sous forme naturel (étoile, aurore boréale, éclair...) et industriel (téléviseur, propulsion par plasma, fusion nucléaire...).

Le décapage par plasma est aussi utilisé dans l'industrie et peut être réalisé de deux manières :

- Le plasma froid (non thermique) qui est le plus couramment utilisé. Dans ce procédé, seul les électrons chauffent et les ions restent à la température ambiante, on dit qu'ils sont "froids".
- Le plasma chaud (thermique) : les électrons et les ions ont la même température. Ce qui augmente le nombre de collisions entre les particules et favorise la transmission de l'énergie. Le plasma se trouve dans un équilibre thermodynamique, autrement dit, toutes les particules ont pratiquement la même quantité d'énergie, d'où l'appellation "chaud".

Ces procédés ont pour objectif d'éliminer les couches superficielles (résidus organiques et contaminants d'origines diverses) ainsi que les couches de faibles cohésions (oxydes fragiles formés lors de la mise en œuvre des métaux et alliages). De plus, les traitements plasmas généralement réalisés sous plasma oxydant, constituent le stade ultime de la préparation de surface, dans laquelle le gros des résidus serait d'abord éliminé par des méthodes classiques.

#### **Avantages**

- Le succès des traitements par plasma réside dans le fait qu'ils permettent des modifications de surface de quelques nanomètres à quelques micromètres en fonction du niveau de puissance, du temps de traitement et de la nature des matériaux. De plus, cette préparation n'affecte pas les propriétés intrinsèques en volume du matériau traité.
- Les traitements par plasma évitent les problèmes habituellement rencontrés par les techniques chimiques humides tels que la présence de résidus de solvant, ce qui en fait une technique particulièrement intéressante pour les applications biomédicales.
- D'autre part, ce procédé est capable d'enlever des substances chimiquement stables et d'une grande adhésivité, et ceci sur pratiquement toutes les géométries des pièces à traiter.
- Enfin, il est possible de traiter un matériau et d'y déposer une couche mince successivement, sans avoir à le remettre en contact avec l'air, ce qui évite toute recontamination et réoxydation.

#### **Inconvénients**

- Les traitements s'effectuent sous vide, d'où une augmentation du coût du procédé, et les paramètres du traitement sont très dépendants du système utilisé (chaque système à

ses propres paramètres optimum). Il est donc délicat de passer du stade expérimental à l'échelle industrielle.

- Enfin, les processus physiques qui régissent les plasmas sont très complexes, la compréhension des phénomènes présents, aussi bien dans la décharge gazeuse qu'à l'interface matériau-plasma, est encore limitée et sujette à de nombreuses recherches.

### II.3 Composition de la solution de bain de décapage

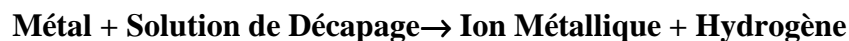
Nombreuses solutions d'acide hydratées sont utilisées pour le décapage, les plus courantes étant à base d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), acide chlorhydrique ( $HCl$ ), acide fluorhydrique ( $HF$ ), ou les acides nitriques ( $HNO_3$ ) [Seo, 1980; Jenkinson, 2002] sont également employés individuellement ou comme mélanges. Les acides sulfuriques ou chlorhydriques sont employés pour décaper des aciers au carbone, et les acides fluorhydriques, phosphoriques, et nitriques, sont employés ainsi que l'acide sulfurique pour l'acier inoxydable. L'acide le plus commun utilisé pour décaper est l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ).

Pour un traitement en solution acide efficace, il est impératif d'optimiser ses paramètres, en particulier sa durée, ainsi que la température et la composition de la solution. Après le traitement, un rinçage à l'eau déionisée est obligatoire pour enlever les traces d'acides, ainsi qu'un séchage (par jet d'air comprimé par exemple) en toute dernière étape [Marie, 2005].

La réaction de décapage classique est décrite par l'équation chimique suivante :



Une certaine érosion de la surface métallique est souhaitable, mais une attaque excessive du matériau de base par l'acide est à éviter. L'hydrogène est généralement formé :



L'attaque peut être réduite par l'utilisation de ce que l'on appelle des inhibiteurs de décapage.

Nous nous intéresserons dans la suite de cette étude qu'au décapage d'acide sulfurique.

### II.4 Décapage d'acide sulfurique

La solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) a été largement répandue dans des industries métallurgiques de produit chimique et pour différents traitements extérieurs comme

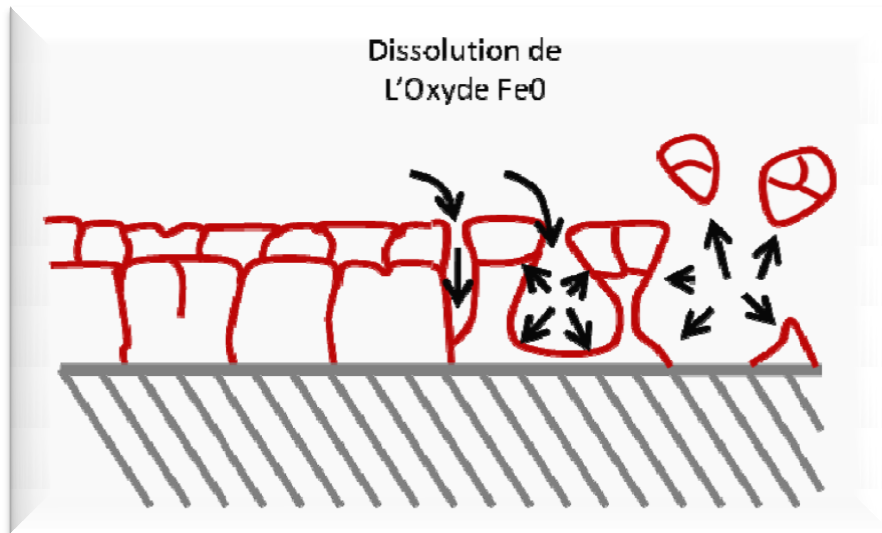
électrolyse, galvanoplastie, et décapage à l'acide en raison de son efficacité relatif qui est incomparable à d'autres acides [Kawakami, 1991; Hudson, 1994]. Dans le cas du décapage des aciers par l'acide sulfurique dans l'industrie de métallurgie il s'agit, au départ de solution à 200 g/L qui sont rejetées lorsque la concentration en fer avoisine 100 g/L [Rialhe, 1993]. Ceci peut s'élever jusqu'à 25 g/L fer pour des bains contenant de l'acide nitrique. Ceci provient du fait que les ions de fer, comme mentionné plus haut, participent au processus de décapage. Le temps de pose d'un bain de décapage contenant de l'acide sulfurique sera donc en moyenne 4 fois plus long.

Il faut noter que l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) utilisé seul en solution aqueuse, conduit plutôt à des phénomènes de passivation, avec une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde [Wallinder, 1999; Rohly, 2003]. Cette solution présente d'énormes inconvénients dus à la présence de l'acide nitrique (vapeurs nitreuses, présences de nitrates dans les eaux de rinçage).

### II.5 Mécanisme de décapage des aciers en milieu acide sulfurique

Le décapage chimique des aciers doux oxydés à chaud a fait l'objet de nombreuses études et plusieurs mécanismes ont été proposés [Roberts, 1973]. Dans le cas de décapage par l'acide sulfurique, ce dernier n'attaque pas les oxydes les plus proches de la surface de la pièce métallique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) mais dissout rapidement le  $\text{FeO}$  qui se trouve au contact du métal de base, et c'est le dégagement d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) produit par la réaction, qui provoque le décollement de la couche de calamine superficielle. D'une manière générale, le mécanisme de décapage retenu comporte trois phases principales (*Figure II.3*).

- Percolation de l'acide dans le réseau cristallin de la calamine au sens le plus large du terme, qui se traduit par une modification de l'hydratation de la couche et donc de sa couleur.
- Apparition de bulles d'hydrogène au niveau des fissures qui atteste que l'acide a atteint l'interface métallique avec pour conséquence le détachement de pellicules insolubles qui restent en suspension dans la solution.
- Desquamation de la couche laissant la surface nette. L'intensité du dégagement gazeux diminue sous l'effet de l'adsorption de l'inhibiteur. Le métal est alors décapé bien que, dans certains cas, des résidus de calamine adhérents et difficiles à éliminer au rinçage peuvent subsister.



**Figure II.3 :** Décapage par l'acide sulfurique

Il importe donc de faciliter à l'acide le passage vers la couche de FeO, donc de briser mécaniquement la calamine avant son introduction dans les base. Plus la fissuration sera développée, plus l'acide agira rapidement et plus la vitesse de dégagement sera importante.

Les réactions chimiques mises en œuvre au cours du décapage par l'acide sulfurique sont les suivantes :



Le sulfate ferreux qui est formé dans les réactions ci-dessus est monohydrate ou heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

### II.6 Régénération d'acide sulfurique de bain de décapage

Après une certaine d'une durée de fonctionnement du bain de décapage l'acide se charge en métaux et devient inefficace. Pour maintenir les caractéristiques des solutions de décapage, il est nécessaire de les retraiter et de les régénérer. Plusieurs traitements peuvent être envisagés :

❖ **Le premier** : consiste à traiter le bain usagé dans une station physico-chimique. La neutralisation des différents effluents acides (eaux de rinçage et bains usés) permet, après

traitement, le rejet dans le milieu naturel, sous réserve de satisfaire aux conditions d'émissions de l'arrêté du 26 septembre 1985 [**Martine 1455**]. Le traitement comportera trois phases :

- La neutralisation de l'acidité par apport d'ions hydroxyde (avec du lait de chaux principalement) ;
- La précipitation des ions métalliques ;
- L'élimination d'anions indésirables (fluorures).

Les précipités sont éliminés par décantation puis filtration. Les boues ainsi produites contiennent des métaux et doivent être mises en centre d'enfouissement technique, ce qui compte tenu des quantités produites peut se révéler très coûteux. Dans ce procédé, aucune récupération d'acide ou valorisation des sous-produits n'est possible.

❖ **Le second** : est basé sur la régénération totale ou partielle de l'acide et la réduction des rejets. L'évolution des contraintes environnementales associée à l'analyse du coût des rejets (redevance pollution + dépollution + perte matière) a amené les exploitants à réduire à la source les flux polluants. Cette nouvelle approche de la gestion des déchets conduit à la mise en place de « technologies propres » de dépollution permettant le recyclage de la matière active (acide), en valorisant si possible des sous-produits (sels métalliques).

Plusieurs techniques peuvent être mises en œuvre selon la nature et le volume de la solution à traiter. On peut citer par exemple : l'évaporation (sous vide), la précipitation des sels métalliques, les méthodes mixtes et les techniques membranaires.

S'agissant des techniques membranaires et plus spécifiquement du procédé d'électro-électrodialyse, aucune installation industrielle ne fonctionne à ce jour. Cette technique fort séduisante pour la régénération des bains de décapage a donné lieu à de nombreuses études vers les années 1970 [**Gillery, 1990**].

L'électro-électrodialyse est un procédé électrochimique de séparation d'espèces ionisées en solution à travers des membranes échangeuses d'ions (MEI) sous l'influence d'un champ électrique. Elle coupe donc les effets de l'électrolyse (oxydation(s) à l'anode et réduction(s) à la cathode) et du transfert sélectif des anions et des cations dans les MEI. Dans le cas du traitement d'une solution de décapage d'acide chlorhydrique, la technique repose sur l'association de deux membranes échangeuses, l'une d'anions (MEA), l'autre de cations (MEC), dans un réacteur électrochimique composé de trois compartiments. La MEA sera disposée coté cathodique, la MEC côté anodique. L'anolyte est composé d'acide sulfurique,

les deux autres compartiments de réactif de décapage. Sous l'effet du champ électrique, le catholyte subit une déminéralisation suite à une réduction des protons sous forme d'hydrogène puis à la réduction des ions fer. L'anolyte ne varie pas ; la production de protons induite par l'oxydation de l'eau est compensée par leur migration à travers la MEC. Enfin, le compartiment médian s'enrichit progressivement en HCl. Selon le même principe, la régénération de l'acide sulfurique peut être pratiquée dans un réacteur de configuration légèrement différente à deux compartiments séparés par une membrane échangeuse d'anions [Rialhe, 1993].

La régénération de l'acide sulfurique s'opère aussi par cristallisation du sulfate de fer, possible en raison de sa faible solubilité [Hjortenkrans et al., 2006]. Selon les conditions opératoires, le sulfate heptahydraté ou monohydraté cristallisera. Ainsi, on produira le sulfate en augmentant les concentrations et en refroidissant la solution pour obtenir le sulfate heptahydraté ou en la chauffant pour obtenir le sulfate monohydraté. L'exploitation de ces installations, appelées sulfateries, nécessite la connaissance des propriétés physico-chimiques des sulfates et est basée sur l'utilisation de l'isotherme de cristallisation du sulfate de fer heptahydraté et de précipitation du sulfate de fer monohydraté [Martine 1455; Gailvez et al., 2007].

Cette technique de récupération, bien que fort intéressante, n'est généralement mise en œuvre que dans des installations de décapage de très gros volume comme dans le cadre de la fabrication de produits métallurgiques. Le schéma type d'une sulfaterie est présenté sur la (Figure II.4). Le bain usé chaud est envoyé dans un cristalliseur puis refroidi à une température proche de 10 °C, ce qui provoque la cristallisation du sulfate de fer. Afin d'améliorer le rendement de cristallisation, de l'acide sulfurique est fréquemment ajouté avant le début du refroidissement. Le sulfate de fer se dépose dans la partie basse du cristalliseur tandis que le surnageant, constitué de la solution acide régénérée, est réacheminé vers la ligne de décapage.

Dans le cas d'installations de plus faibles capacités, une technologie, proche de la précédente mais moins volumineuse, peut être adoptée (Figure II.5) [Dietsch, 1983].

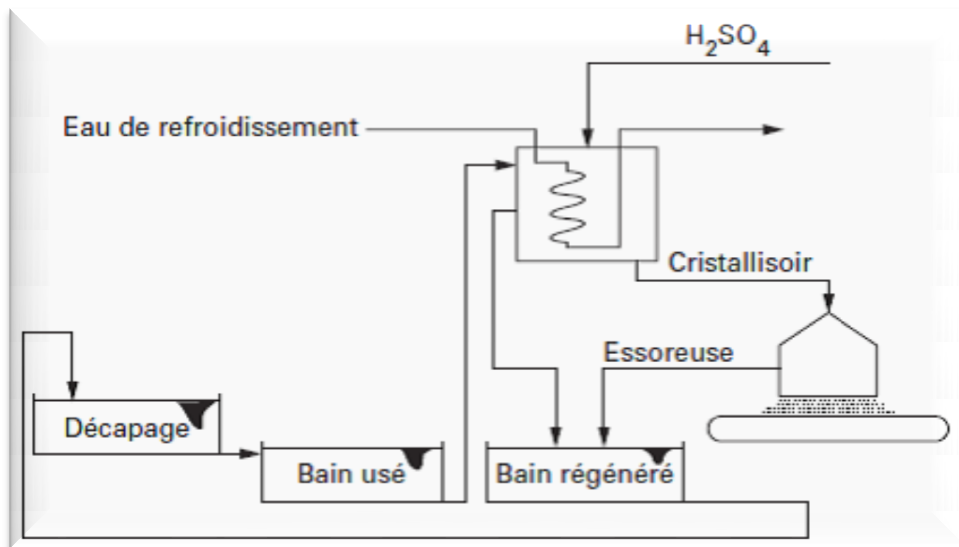


Figure II.4 : Schéma type d'une sulfaterie [Martine 1456]

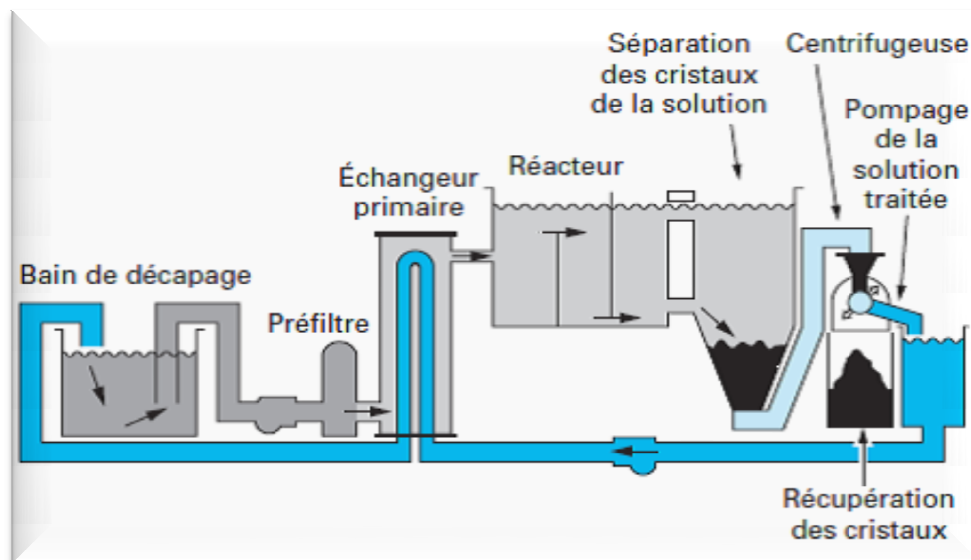


Figure II.5 : Procédé de récupération d'acide sulfurique [Dietsch, 1983]

#### ✚ Avantages

Réduction des coûts bas de la récupération de l'élimination des déchets de la quantité totale de métaux dans une forme recyclable, recyclage du mélange  $HNO_3$  / HF au processus de décapage réduction de la consommation d'acide frais.

#### ✚ Inconvénients

Saignement de l'acide contenant du nickel de haute concentration des risques de formation de tartre dans un cristalliseur émissions dans l'air consommation d'énergie a augmenté.

La régénération par cristallisation parmi les techniques d'épuration compliquée. Leur utilisation étant relativement peu répandue, nous ne les prendrons pas en considération dans notre étude.

### II.7 Quelque aspects de la réglementation pour les rejets

Dans le domaine des effluents liquides, les normes pour les rejets sont celles données au tableau II.2. Les rejets industriels sont aujourd'hui régis par un ensemble de lois de plus en plus drastiques. Chaque secteur industriel doit donc gérer et traiter ces effluents avec le plus grand soin [Laforest, 2006].

**Tableau II.2:** Valeurs limites de teneur en polluant des effluents

Eléments	Cr(VI)	Cr(III)	Cd	Ni	Cu	Zn	Fe	Al	Pb	Sn
Valeurs limites en 1985 (mg/L)	0,1	3	0,2	5	2	5	5	5	1	2
Valeurs limites en 2006 (mg/L)	0,1	2	0,2	2	2	3	5,0	5,0	0,5	2

### II.8 CONCLUSION

Dans le troisième chapitre nous nous intéresserons aux techniques membranaires qui offrent plusieurs avantages et s'intègrent parfaitement aux tendances mondiales en matière de gestion de la matière et de l'énergie. Il est clair en effet, que le traitement à la source des matières polluantes devient l'approche la moins coûteuse. En général, ce fait est à l'avantage des techniques membranaires en raison de leur modularité et de leur rentabilité à petite échelle.

# ***CHAPITRE III***

*Matériaux Echangeurs Des Ions Et  
Procédé Electro-membranaire*

## *Chapitre III* *Matériaux* *échangeurs d'ions et procédés électro-* *membranaires*

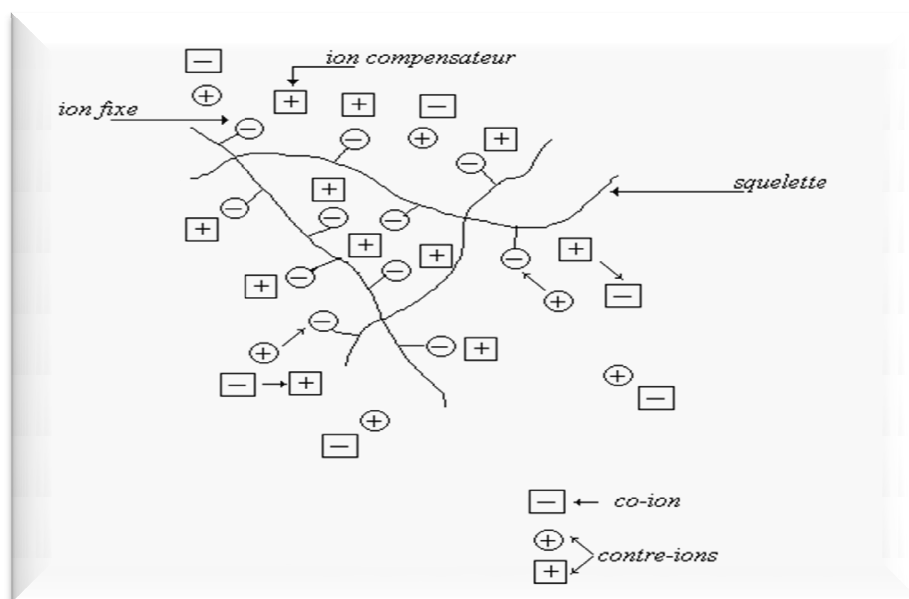
Les effluents et les rejets industriels sont aujourd'hui régis par un ensemble de lois de plus en plus drastiques. Chaque secteur industriel doit donc gérer et traiter ces effluents avec le plus grand soin. Parmi les solutions dont ils disposent, les procédés membranaires peuvent leur apporter des éléments de réponse. Longtemps utilisées comme outils de concentration dans les processus industriels, les techniques membranaires sont maintenant exploitées en tant qu'outils de dépollution, de réduction du volume de certains déchets dans les effluents, et de recyclage. L'utilisation des techniques à membranes connaît actuellement une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'applications. Ce développement devrait s'amplifier, du fait de l'émergence des besoins de protection de l'environnement. Les matériaux échangeur des ions et procédé membranaire seront présentées dans quatrièmes chapitre. Nous décrirons dans ce chapitre les principales propriétés des membranes échangeuses d'ions (MEI). Nous donnerons également un aperçu sur les différents procédés membranaires et électromembranaires ainsi que leurs limites.

### III MATERIAUX ECHANGEURS D'IONS ET PROCEDES ELECTRO-MEMBRANAIRES

#### III.1 MATERIAUX ECHANGEUSE D'IONS

##### III.1.1 Définition :

Une membrane échangeuse d'ions, appelée aussi membrane perméable aux ions ou membrane ionique, est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, sur lequel sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés appelés aussi des *ions fixes*, neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés ions compensateurs ou *contre-ions*. Ce sont les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane ; s'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Les co-ions sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts au travers de la membrane. Les contre-ions et les co-ions sont les ions composants de l'électrolyte [Van, 2000 ; Chen, 2005] (Figure III.1).



**Figure III.1 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations [Brun, 1989]**

Les groupes échangeurs les plus couramment utilisés dans les MEI sont regroupés dans le tableau (III.1) suivant :

Tableau III.1 : Principaux types des charges fixes utilisées dans les MEI [Van, 2000].

Type de membrane	Nature du groupement ionique	Caractère conféré à la membrane
<b>Echangeurs de cations MEC</b>	Sulfonique $-\text{SO}_3^-$	Acide fort
	Phosphorique $-\text{PO}_3^{2-}$	Acide fort
	Carboxylique $-\text{COO}$	Acide faible
	Arsenique $-\text{AsO}_3^{2-}$	Acide faible
<b>Echangeurs d'anions MEA</b>	Alkylammonium $-\text{NR}_3^+$ , $-\text{NHR}_2^+$ , $-\text{NH}_2\text{R}^+$	Base forte
	AlkylSulfonium $-\text{SR}_2^+$	Base forte
	Alkylphosphonium $-\text{PR}_3^+$	Base faible
	Vinylpyridinium $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	Base faible

Les groupes sulfoniques et ammoniums quaternaires confèrent à la membrane dans laquelle ils sont fixés un caractère respectivement acide et basique forts ; on peut admettre que leur dissociation est complète pour tout pH. Les membranes contenant les groupes carboxyliques et ammoniums secondaires ou primaires sont respectivement cationiques et anioniques à caractère acides faibles et basiques faibles. Les membranes d'électrodialyse sont surtout des membranes ioniques fortes.

Suivant le type de sites échangeurs (de cations, d'anions ou des deux à la fois), on obtient différents types de MEI que l'on distingue comme suit :

- ❖ **Membranes homopolaires ou monofonctionnelles** : elles ne contiennent qu'un seul type de site échangeur d'ions.
- ❖ **Membranes bipolaires** : elles sont composées d'une couche échangeuse de cations et d'une couche échangeuse d'anions séparées par une jonction hydrophile. Ces membranes possèdent la propriété de dissocier l'eau à la jonction sous l'effet d'un champ électrique [Chen, 2005]. Elles permettent de régénérer l'acide et la base à partir du sel et de les séparer simultanément. La structure principale d'une membrane bipolaire dans sa configuration d'utilisation est illustrée par le schéma présenté dans la *Figure III.2*.

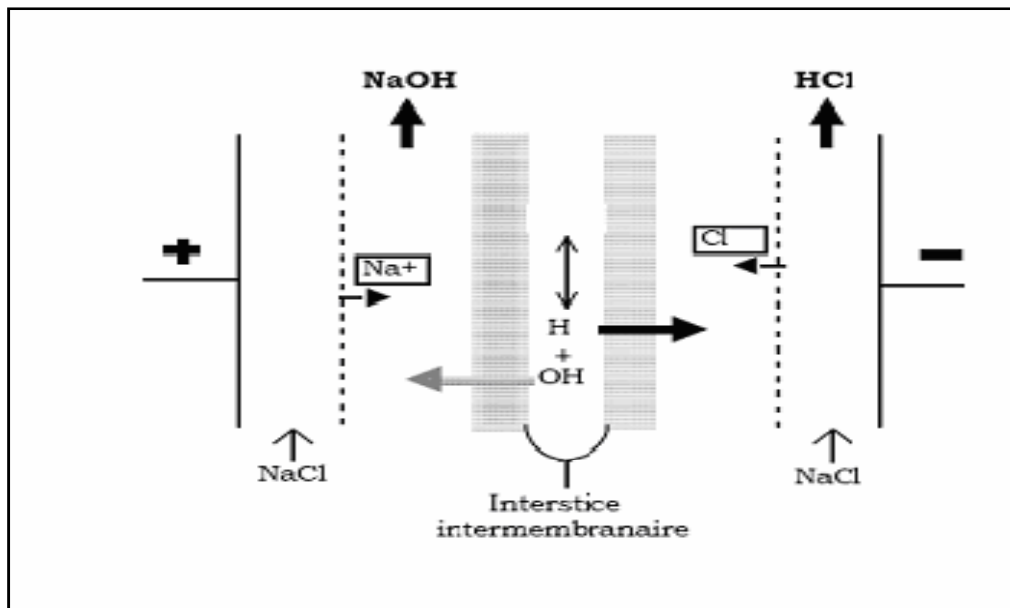


Figure III.2 : Schéma général d'une membrane bipolaire [Gupta, 1993]

- ❖ **Membranes mosaïques** : elles sont constituées de plages juxtaposées de sites chargés positivement et négativement placées côte à côte et perpendiculairement à la surface de la membrane. Ces membranes possèdent une perméabilité très élevée pour les sels et font l'objet d'essais en piézodialyse [Van, 2000].
- ❖ **Membranes amphotères** : le matériau membranaire comprend à la fois des sites positifs et négatifs intimement mêlés [Van, 2000].
- ❖ **Membranes modifiées** : Ce sont des membranes homopolaires dont une face a été revêtue d'une fine couche portant une charge fixe de polarité opposée. Par suite, elles laissent surtout passer les contre-ions monovalents et bloquent une grande partie des contre-ions multivalents [Gupta, 1994 ; Chen, 2006]. Par exemple, la membrane cationique commerciale Selemion CSV de la société Asahi Glass laisse bien passer les ions sodium (avec un nombre de transport de 0,92) et bloque le passage des ions divalents tels que le calcium et le magnésium (avec un nombre de transport de 0,04) [Van, 2000].

### III.1.2 Méthodes de fabrication

On distingue deux grandes familles de MEI homopolaires selon leur mode de fabrication : les membranes homogènes et les membranes hétérogènes.

- **Les membranes hétérogènes :** sont préparées à partir de grains de résines échangeuses d'ions dispersés dans un liant inerte pour former un gel qui est enduit sur une trame. L'intérêt de ces membranes réside dans la variété des possibilités d'association des propriétés du support avec les qualités physico-chimiques de l'échangeur d'ions. Toutefois, elles présentent divers inconvénients tels qu'une résistance électrique élevée, une faible tenue mécanique et un prix de revient élevé.
- **Les membranes homogènes :** sont obtenues par la fixation d'un groupement fonctionnel sur un support inerte. Les sites ioniques sont répartis de façon uniforme sur toute la matrice polymère, et l'échangeur d'ions est disposé en une phase continue sous forme de film.

Il existe trois méthodes de préparation des membranes échangeuses d'ions :

- ❖ **La méthode chimique,** la plus utilisée, qui est mise en oeuvre sur un polymère contenant déjà des noyaux aromatiques que l'on fonctionnalise par voie chimique.
- ❖ **La méthode radiochimique,** qui comporte généralement le greffage, sous l'influence d'un rayonnement (gamma, X ou électronique), d'un composé aromatique sur un support inerte (PE, PTFE).
- ❖ **La méthode photochimique,** qui nécessite la présence de fonctions photosensibles dans le polymère.

### III.1.3 Caractérisation des membranes échangeuse d'ions

Pour être utilisées dans un procédé électromembranaire, les MEI doivent répondre à un certain cahier de charges. Différentes propriétés sont prises en considération : structurales, mécaniques et physico-chimiques.

- **Les propriétés structurales :** les plus importantes sont : la texture (homogène ou hétérogène), la présence ou non d'une trame armant la membrane et la macro ou la microstructure.
- **Les propriétés mécaniques sont :** l'épaisseur, la résistance à l'éclatement et à la traction, la stabilité dimensionnelle selon le milieu dans lequel est immergée la membrane.
- **Propriétés physico-chimiques :** telles que :

- Une capacité d'échange suffisamment élevée
- Une bonne conductivité électrique : la perméabilité aux contre-ions sous une différence de potentiel donnée doit être aussi grande que possible et la membrane doit avoir une conductivité élevée.
- Une permselectivité ionique : la membrane doit être perméable aux contre-ions et aussi imperméable que possible aux co-ions et au solvant (eau).
- Une bonne stabilité chimique et thermique : les membranes doivent fonctionner dans un vaste domaine de pH (1 à 14), en présence d'agents oxydants et d'agresseurs chimiques et biochimiques et à des températures élevées.

### III.1.3.1 Capacité d'échange

Représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse déshydratée. Autrement dit, c'est le nombre de sites ioniques fixes exprimé en milliéquivalents par gramme d'échangeur sec sous forme  $\text{Na}^+$  pour les MEC et  $\text{Cl}^-$  pour les MEA. Cette caractéristique est donnée par le fournisseur mais qui doit être vérifiée avant chaque utilisation.

$$C_E = \frac{n}{m_s} \quad (\text{Eq III. 1})$$

$C_E$  : Capacité d'échange en milliéquivalents par gramme de membrane sèche sous forme  $\text{Na}^+$ .

$n$  : Nombre de contre-ions en méq.

$m_s$  : Masse en gramme d'échangeur sec.

### III 1.3.2 Résistance électrique

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein du matériau échangeur d'ions. Elle détermine le besoin en énergie électrique pour l'utiliser dans un procédé membranaire. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation. Elle est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrique [Chakravarti, 1981]. La conductivité  $K$  d'un échangeur est liée à sa résistance électrique  $R$  par la relation suivante :

$$K = \frac{e}{R * S} \quad (\text{Eq III. 2})$$

Où  $e$  est l'épaisseur de l'échangeur et  $S$  sa section.

### III.1.3.3 Gonflement des membranes

Les MEI sont des matériaux insolubles, mais comme leur réseau macromoléculaire est lacunaire et contient des fonctions hydrophiles (sites échangeurs d'ions), les ions mobiles et le solvant peuvent pénétrer à l'intérieur et provoquer un gonflement. Ce phénomène de gonflement des échangeurs d'ions s'explique par la tendance des ions fixes et mobiles à se solvater. En phase aqueuse, les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont

[Hellferich, 1962] :

- ❖ La polarité du solvant.
- ❖ Une forte capacité d'échange.
- ❖ Une forte tendance à la solvation des sites fixes ionisés.
- ❖ Une dissociation complète de l'échangeur.
- ❖ Une forte solvation des contre-ions.
- ❖ Une faible valence des contre-ions.

### III.1.3.4 L'exclusion de Donnan

Dans certaines conditions, les échangeurs d'ions ont la propriété d'exclure l'électrolyte. Ce phénomène est lié à la différence de concentration des contre-ions et co-ions entre l'échangeur et la solution d'équilibrage, créant une différence de potentiel électrique entre les deux phases, appelée potentiel de Donnan. Considérons un échangeur de cations sous forme  $A^+$  au contact d'une solution diluée d'un électrolyte fort,  $A^+ Y^-$ . Afin d'assurer l'électroneutralité de l'échangeur, le nombre de cations dans l'échangeur doit être au moins égal au nombre de sites fixes, la concentration en cations dans l'échangeur est donc largement supérieure à celle en solution, et inversement pour les anions. Pour rétablir l'égalité des potentiels électrochimiques, il apparaît une migration des cations de l'échangeur vers la solution, et des anions de la solution vers l'échangeur. Il en résulte alors une accumulation de charges à l'interface échangeur/solution, négatives dans l'échangeur et positives dans la solution, qui crée une différence de potentiel électrique. Ce champ électrique s'oppose à la diffusion ionique, en maintenant les cations dans l'échangeur et les anions dans la solution externe.

L'existence de cette différence de potentiel limite la pénétration, ou sorption, de l'électrolyte dans l'échangeur. La concentration en co-ions  $Y^-$  y sera largement inférieure à celle des

contre-ions  $A^+$ . Par suite, en raison de l'électroneutralité, l'électrolyte est partiellement exclu de l'échangeur : c'est le principe d'exclusion de Donnan [Donnan, 1911]. Ce principe est respecté pour les échangeurs microporeux et denses, REI et MEI, en solution diluée. On admet en général que le domaine d'application va jusqu'à des concentrations voisines de  $10^{-1}$  M [Boulehdid, 2007].

### III.1.3.5 Permsélectivité

La permsélectivité  $\varphi$  décrit l'aptitude d'une membrane à favoriser la migration d'un type d'ion (contre-ion) tout en empêchant la migration des ions de signe contraire (co-ion). Ce n'est pas une constante caractéristique de la membrane : elle dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations. Elle est donnée pour chaque ion par l'expression suivante :

$$\varphi = \frac{t^- - t}{1 - t} \quad (\text{Eq III. 3})$$

$t$  et  $t^-$  sont les nombres de transport de l'ion considéré respectivement dans la solution et dans la membrane. Dans une membrane idéalement permsélective, en application du principe de Donnan, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane. Le courant est entièrement transporté par les contre-ions. Donc, on a  $\varphi = 1$ .

Le nombre de transport d'un ion mesure la fraction de courant transporté par cet ion. L'expression du nombre de transport est :

$$t^- = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_{tot}^*} \quad (\text{Eq III. 4})$$

$i_i$  est la densité de courant transporté par l'ion  $i$  (exprimée en  $A \cdot m^{-2}$ ) et  $i_{tot}^*$  la densité de courant transporté par l'ensemble des ions en solution.

Cette densité de courant  $i_i$ , est reliée au flux d'ion correspondant, ( $J$  exprimé en  $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ) par l'expression :

$$i_i = Z_i * F * J_i \quad (\text{Eq III. 5})$$

L'expression du nombre de transport d'un ion  $i$  dans la membrane parmi  $j$  ions est donc :

$$t_i^- = \frac{Z_i * J_i}{\sum (Z_j * j_j)} \quad (\text{Eq III. 6})$$

Par ailleurs, par définition, la vitesse de l'ion  $i$  dans un champ électrique  $\mathbf{E}$  s'écrit :

$$\vec{v} = u_i * \vec{E} \quad (\text{Eq III. 7})$$

Où  $u_i$  est la mobilité de l'ion  $i$ . De plus, la densité de flux  $J_i$  s'écrit :

$$\vec{J} = \vec{v}_i * C_i \quad (\text{Eq III. 8})$$

Donc on a :

$$\vec{J}_i = u_i * C_i * \vec{E} \quad (\text{Eq III. 9})$$

En introduisant l'expression de  $J_i$  dans (12), on obtient finalement l'expression du nombre de transport :

$$t_i = \frac{\bar{u}_i * Z_i * \bar{C}_i}{\sum_i \bar{u}_i * Z_i * \bar{C}_i} \quad (\text{Eq III. 10})$$

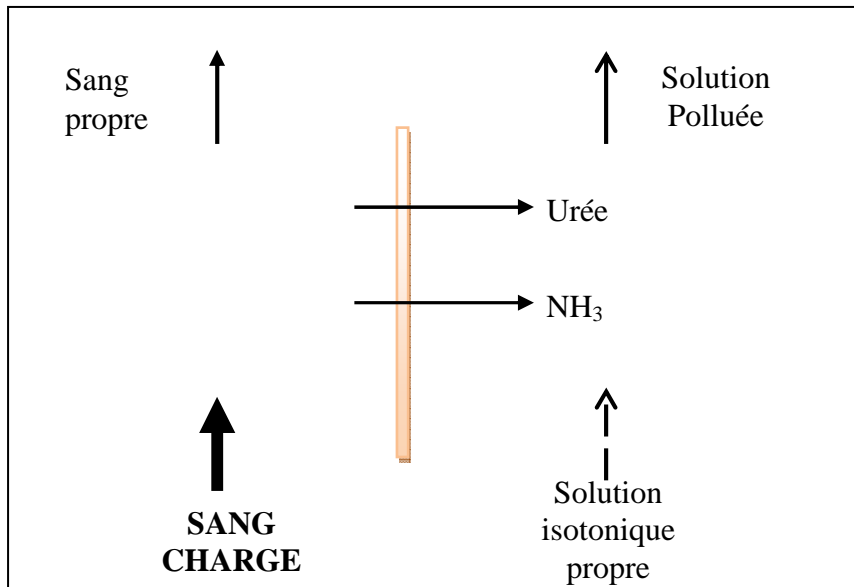
## III.2 GENERALITES SUR LES PROCEDES ELECTROMEMBRANAIRES

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique. Nous nous intéressons à l'électrodialyse, technique la plus répandue industriellement. Cette technique utilise l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique.

### III.2.1 Dialyse

Le terme de dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est sélectivement perméable tout en étant imperméable au solvant. La dialyse est donc une méthode de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane [Catonne, 1993 ; Aulas, 1980]. Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane. La dialyse sert à extraire les matières indésirables d'un fluide, la séparation s'effectuant en fonction de la masse moléculaire (MM) dans le sens concentration élevée vers concentration faible.

L'utilisation la plus connue est médicale, sous le nom d'hémodialyse (rein artificiel). C'est l'application qui représente la plus grande part du marché mondial des membranes (environ 50%). Le sang des déficients rénal est épuré par la mise en contact, via une membrane de dialyse, avec une solution synthétique isotonique contenant seulement les éléments minéraux qui doit rester dans le sang à concentration identique. Par renouvellement de la solution, le transfert total de l'urée et autres composés poisons est finalement obtenu. Un sang "propre" est restitué à l'organisme du patient (*Figure III.3*) [Violleau, 1999].

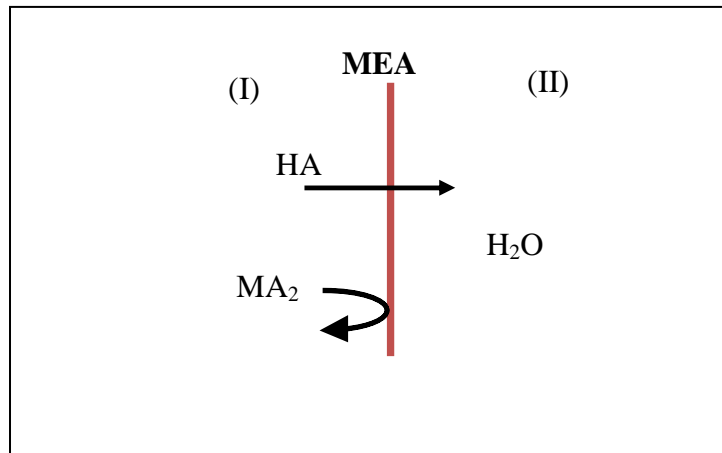


*Figure III.3 : Principe de la dialyse rénale [Violleau, 1999].*

La dialyse au travers des membranes échangeuses d'ions peut être accomplie de deux façons différentes :

#### a) La dialyse de diffusion :

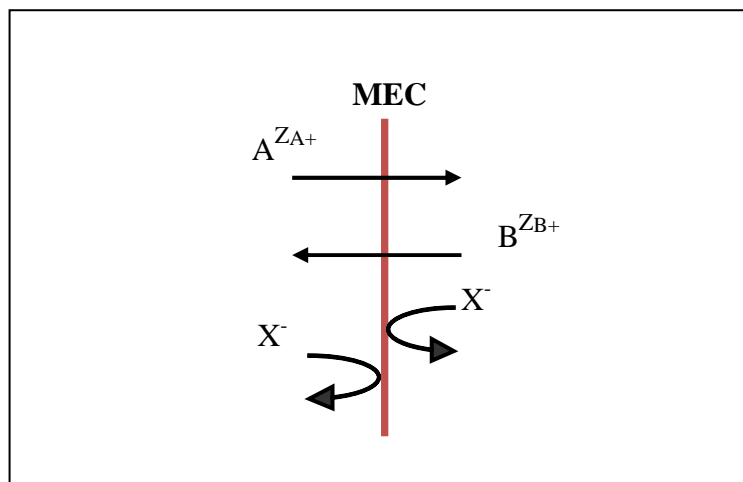
A titre d'exemple considérons la dialyse acide. Son principe est fondé sur le défaut de perméabilité des MEA. En effet les MEA sont perméables au co-ion  $H^+$ , c'est ce qu'on appelle *la fuite en protons*. Quand une MEA est interposée entre d'un côté, une solution contenant un mélange d'acide et de son sel et de l'autre côté, de l'eau pure ou une solution diluée (*Figure III.4*), il apparaît sous l'influence d'un gradient de concentration un flux d'acide du concentrat (I) vers le dialysat (II). Ce résultat est dû à la grande mobilité des protons, environ cent fois supérieure à celle des ions métalliques [Violleau, 1999].



*Figure III.4: Principe de la dialyse acide [Violleau, 1999].*

### b) Dialyse ionique croisée ou dialyse de Donnan

Le principe de la dialyse ionique croisée schématisé sur la (*Figure III.5*) repose sur la propriété de Permselectivité des MEI. Considérons une MEC par exemple, séparant deux solutions d'électrolyte homo anioniques AX d'un côté (I) et BX de l'autre (II). Les anions étant pratiquement exclus de la membrane, seuls les cations diffusent à travers la membrane sous l'influence de leur propre gradient de concentration. Il se produit alors deux flux de cations de même valeur mais de signe opposé. Ce transfert se produit jusqu'à ce que le système tende vers état d'équilibre [Violleau, 1999].

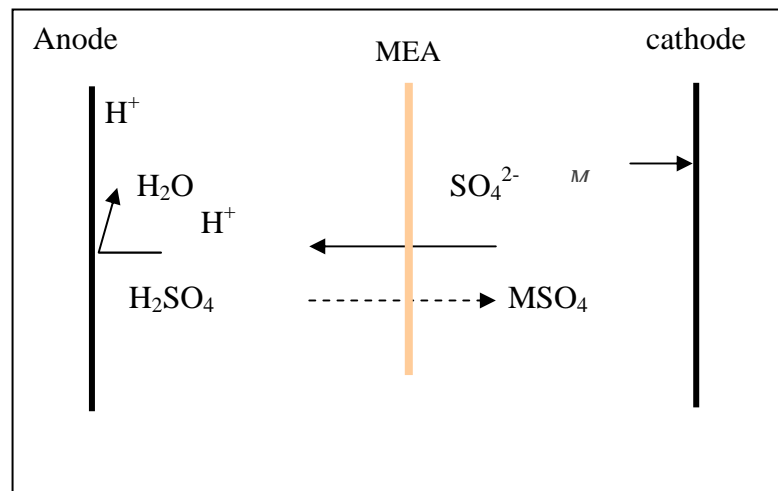
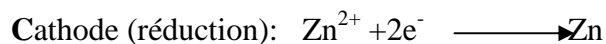
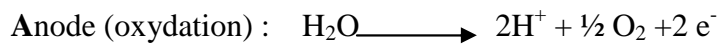


*Figure III.5: Principe de la dialyse ionique croisée lors d'un échange de cations [Violleau, 1999].*

### III.2.2 Electro-électrodialyse

L'électro-électrodialyse ou, électrolyse à membrane couple les effets d'électrodialyse et de d'électrolyse en intercalant une membrane échangeuse d'ions entre deux électrodes (*Figure III.6*). Elle permet les réactions d'oxydoréduction aux électrodes et le transfert d'ions au travers des membranes semi-perméables (membrane anionique ou cationique) [Amara, 1998 ; Cherif, 1989]. Si cette technique permet de concentrer les solutions, elle permet aussi d'éliminer ou de générer certains produits. En électro-électrodialyse, la cellule unitaire se compose de deux électrodes (une anode et une cathode), d'une ou deux membranes ioniques et d'espaceurs. Le choix de la membrane (anionique et/ou cationique) dépend de la nature de l'espèce à faire migrer.

Les réactions mises en jeu dans le cas d'électro-électrodialyse appliquée pour la récupération du zinc, sont respectivement [Moçoteguy, 1997]:



*Figure III.6: Electro-électrodialyse d'une solution de sulfate de métal.*

### III.2.3 Electrodésionisation (EDI)

C'est un procédé électromembranaire où le fluide à traiter circule dans des compartiments garnis d'un matériau échangeur d'ions poreux et séparés les uns des autres par des membranes permselectives [Souilah, 2004].

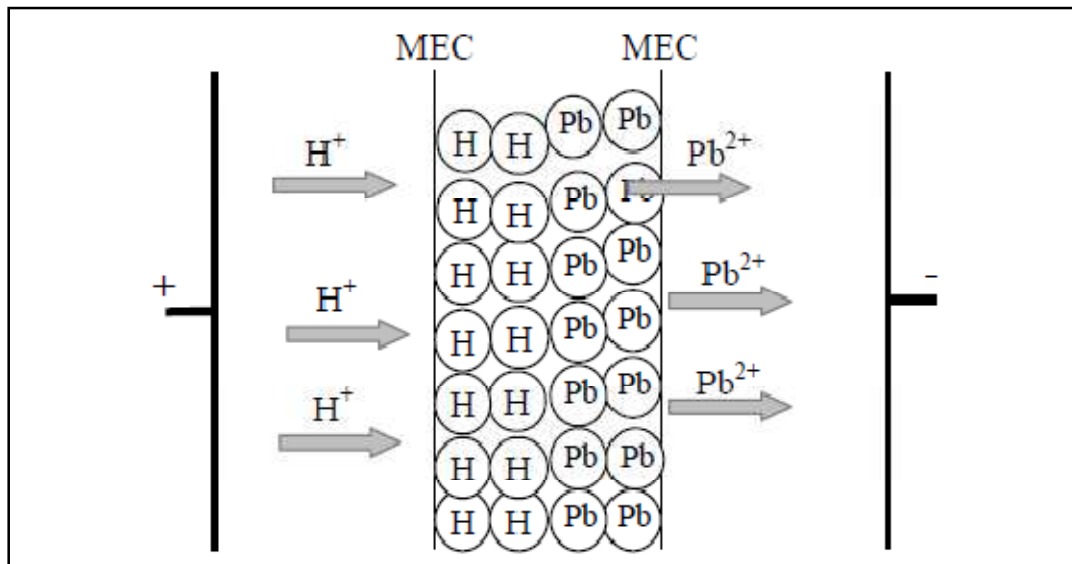
L'intérêt du procédé réside dans la présence du matériau échangeur d'ions qui remplit le compartiment de dilution. En effet les vitesses de transfert dans les membranes



L'électropermutation (EP) est un procédé hybride de séparation ionique associant l'échange d'ions et l'électrodialyse. Ce procédé est considéré aussi comme un procédé de régénération électrodialytique [Ezzahar, 1996 ; Smara 2005].

- **Principe :**

Ce procédé a été décrit en 1980 par Strathmann et Kock, pour traiter un effluent contenant du plomb (*Figure III.8*).



*Figure III.8: Schéma du principe de l'électropermutation appliquée à l'extraction des ions  $Pb^{2+}$ .*

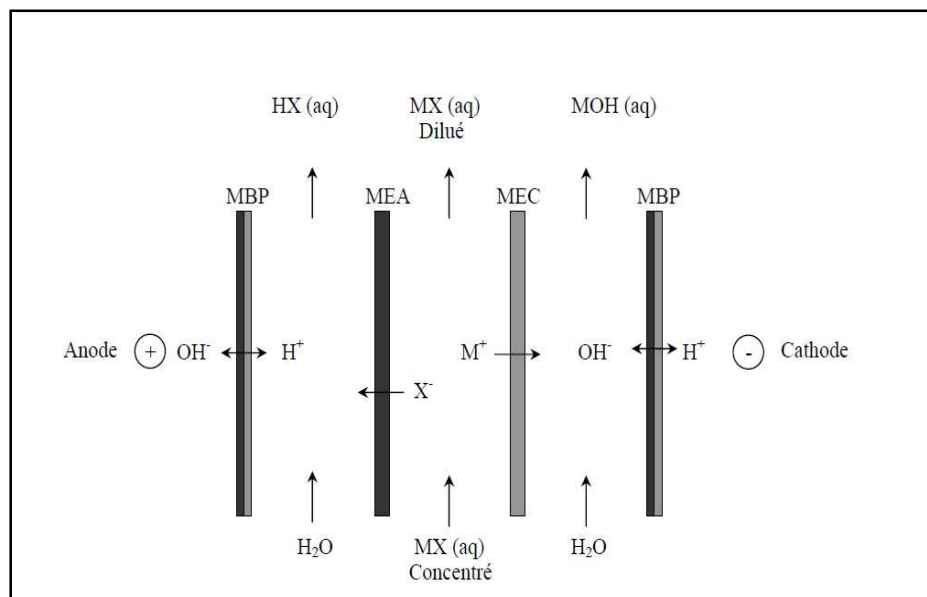
La résine échangeuse de cations est placée entre deux membranes de même type. Les deux compartiments « électrodes » contiennent une solution d'acide sulfurique. Dans un premier temps l'ion  $Pb^{2+}$  est fixé sur la résine par échange avec les protons. Après saturation, on applique un courant entre les électrodes pour régénérer la résine. Le courant induit une migration des protons à travers la première membrane échangeuse de cations (MEC). Ces protons s'échangent avec les ions  $Pb^{2+}$ , qui migrent entre les grains de résines et à travers la deuxième MEC, vers la cathode où ils peuvent soit se concentrer, soit se déposer après réduction.

La différence entre la régénération conventionnelle des REI par des réactifs chimiques et le procédé d'électrorégénération, est la nature de la force de transfert. Dans le premier cas, les protons sont fournis par des solutions d'acide qui génèrent des volumes importants de rejets. Dans le second cas, les protons provenant d'un acide dissocié et/ou générés à une anode, sont injectés sous l'action du champ électrique au travers d'une MEC, et le plomb extrait se trouve

confiné dans un volume réduit et/ou déposé sur une cathode. Ce procédé se heurte à un phénomène limitatif, dû à la grande mobilité des protons. Le transport du courant par les protons diminue le rendement faradique de transfert des ions  $Pb^{2+}$  et par suite le rendement de régénération des REI [Ezzahar, 1996].

### III.2.5 Electrolyse à membranes bipolaires

Quand une membrane bipolaire (MBP) se trouve intercalée entre deux solutions d'un même électrolyte  $M^+X^-$  (face échangeuse d'anions côté anode et face échangeuse de cations côté cathode), elle génère sous l'effet d'un champ électrique des ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de l'électrolyse de l'eau contenue dans l'interstice inter-membranaire. L'acide et la base peuvent être ainsi simultanément formés à partir du sel en intercalant une membrane échangeuse de cations (MEC) et une membrane échangeuse d'anions (MEA) entre chaque membrane bipolaire. La (Figure III.9) reprend le schéma de base d'une unité cellulaire à 3 compartiments. Ce type d'arrangement membranaire peut être utilisé pour la production de soude et d'acide à partir d'un sel.



**Figure III.9 :** Schéma illustrant l'arrangement membranaire pour l'électrodialyse à membranes bipolaires.

### III.2.6 Electrolyse

#### III.2.6.1 Historique :

Les biologistes et les médecins sont parmi les premiers à avoir porté un vif intérêt aux membranes échangeuses d'ions (exemple : permsélective  $Na^+/K^+$  dans les membranes des

cellules nerveuses). En 1923, MICHAELIS montre la sélectivité des membranes de nitrocellulose séchée, SOLLNER (1929) en fit l'étude systématique afin de réaliser la synthèse. Le véritable bond en avant des membranes ioniques se situe au milieu des années 30. En effet c'est en 1935 que J.A ADAMS et E.L.HOLMES synthétisent pour la première fois des résines échangeuses d'ions ; l'autre facteur de ce développement, c'est la méthodologie d'étude et de recherche : des biologistes comprennent l'intérêt d'une approche physico-chimique. C'est à la suite d'un premier congrès mondial (1936) sur les membranes que furent lancées ces premières idées par TEORELL. Notons que le principe d'exclusion des co-ions de DONNAN datait déjà de 1911 et est toujours utilisé.

Pour l'électrodialyse proprement dite, il semble qu'au début du siècle il y a déjà un appareil très simple, sans membranes sélectives, qui a été étudié en Allemagne. En 1931, PRAUSNITE et REITSTOTER reprirent et décrivent le procédé. MAIVGOLD et KALAUSCH misent en évidence les avantages de l'électrodialyse, vers 1940, les résines deviennent un produit industriel. Mais seulement en 1951 qu'IONICS (U.S.A) mit sur le marché les premières membranes industrielles. C'est alors que sont mis au point. Les premiers appareils commerciaux de dessalement par électrodialyse. Les années suivantes vont connaître des progrès et des recherches remarquables au Japon et aux U.S.A. C'est au Japon que va être fabriqué la majorité des membranes échangeuses d'ions. Les besoins japonais en sel brut et la concurrence des U.S.A sont les raisons principales de cette montée. En 1971, toutes les industries chlore soude au Japon, passent au système par électrodialyse. Par ailleurs cette industrie a favorisé l'apparition de membranes très robustes (perfluoro-sulfoné) mais excessivement chères pour l'électrodialyse de l'eau. Entre temps (1960) SOURIRAJAN et LOEB synthétisent la première membrane d'osmose inverse. Cette technique va alors concurrencer sérieusement l'électrodialyse en dessalement d'eau. Les recherches d'autres utilisations pour l'électrodialyse sont donc nécessaires. En 1972 TREVEDI et PROBER ainsi que TUWINER montre l'intérêt technico-économique pour récupérer et réutiliser, respectivement les sels de Nickel et des cyanures d'argent et de cuivre dans l'industrie de galvanoplastie. Bien que les débits soient faibles ce secteur est un débouché non négligeable pour l'électrodialyse.

Toujours pour pallier à la stagnation de l'électrodialyse, il est y eut assez (vers 1975-1980) le lancement commercial d'une variante de l'électrodialyse, c'est l'électrodialyse à inversion du courant (EDR) dont les résultats sont semble t-il, très positifs elle permet de lutter efficacement contre le colmatage [**Bouhidel, 1987**].

### III.2.6.2 Principe de l'électrodialyse

L'électrodialyse est une technique électromembranaire qui permet d'éliminer des électrolytes d'une solution aqueuse. Elle met en œuvre les membranes échangeuses d'ions et le champ électrique [Brun, 1989; Farreli, 2003]. L'électrodialyseur est constitué d'un empilement de certain nombre de compartiments étroits à travers lesquels circulent des solutions ionisée comportent des espèces minérale ou organique. Les compartiments sont séparés par des membranes qui sont alternativement anioniques ou cationiques, aux deux extrémités de l'empilement sont placées l'anode et la cathode entre lesquelles on crée une différence de potentiel. Le principe d'électrodialyse est illustré par la *Figure III.10* [Benredjem, 2005].

Sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes et au sens des circulations des solutions, les cations migrent vers la cathode en traversant les membranes échangeuses de cations (MEC) et les anions migrent vers l'anode en traversant les membranes échangeuses d'anions (MEA). Grâce à la disposition alternée des membranes, les ions capables de traverser les membranes cationiques sont arrêtés par les membrane anioniques, et réciproquement (*Figure III.10*) ; il en résulte une augmentation de la concentration dans les compartiments de même parité appelé *compartiment de concentration ou concentrat (C)* et une diminution dans les compartiments adjacents appelé *compartiment de dilution ou diluat (D)*, l'électrodialyse permet donc d'épurer en électrolyte les solutions du compartiment (D) et de concentrer celle du compartiment (C) [Rahni, 2004]. L'électrodialyse se traduit donc par le transfert des électrolytes du circuit de dilution vers le circuit de concentration. Un troisième circuit annexe permet le lavage permanent des électrodes.

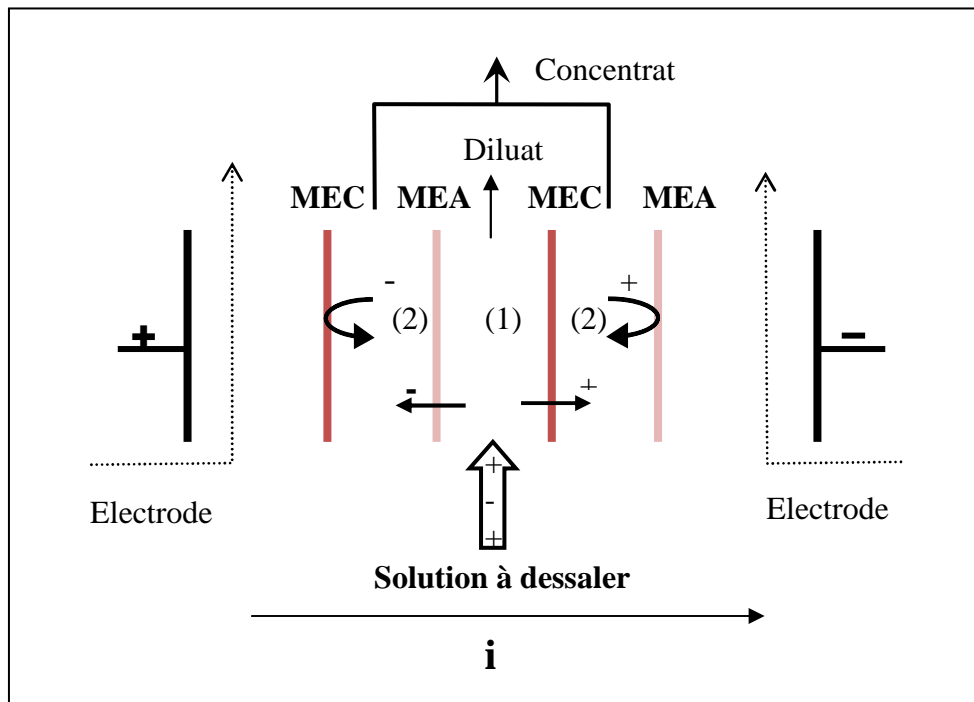


Figure III.10 : Le principe d'électrodialyse [Violleau, 1999].

### III.2.6.3 Applications d'électrodialyse :

L'électrodialyse est un ancien procédé de laboratoire qui utilise initialement des membranes sans perméabilité sélective. La découverte de membranes possédant une perméabilité sélective a totalement renouvelé le procédé. L'une des premières applications de l'électrodialyse est le dessalement des eaux saumâtres. De nos jours l'utilisation de l'électrodialyse ne cesse d'augmenter. Parmi les secteurs d'utilisation les plus courants, nous pouvons citer [Benredjem, 2005] :

➤ **La métallurgie :**

- Régénération des bains de décapage
- Récupération des métaux en traitement de surface (Cu, Ni, Ag, Sn,.....)

➤ **La chimie pharmaceutique :**

- Purification de produits de base.
- Déminéralisation des eaux mères de cristallisation.
- Désacidification.
- Concentration de l'acide.

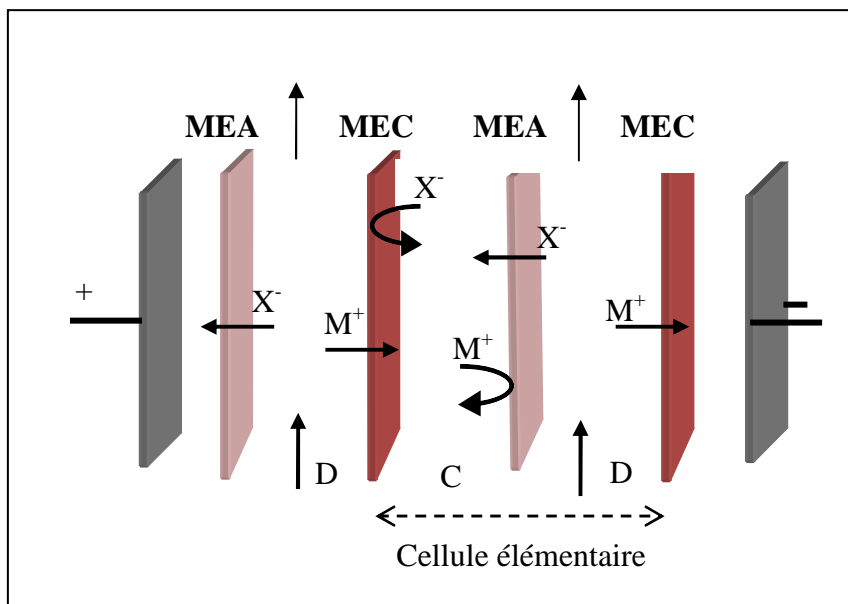
- Réaction de substitution et double décomposition.
- **La biotechnologie :**
  - Traitement de jus de fermentation.
  - Standardisation ionique d'un mélange réactionnel.
  - Séparation d'acide aminé par rapport à d'autres composés.
- **L'agroalimentaire :**
  - Déminéralisation et désacidification du lactosérum, de jus de fruits, des moûts de raisin et des solutions sucrées.
  - La dépollution des eaux et traitement des effluents.

#### III.2.6.4 Différents types d'électrodialyse

L'électrodialyse est le procédé séparatif le plus répandu faisant intervenir des membranes échangeuses d'ions dans une cellule d'électrodialyse, chaque couple de membrane délimite un compartiment, un de ces compartiment contient le milieu à traité, les autres, soit le milieu qui recueille le produit final, soit la réaction auxiliaire ou l'injection d'espèce ionique. Une cellule élémentaire est constituée de 2, 3, ou 4 compartiments, cette cellule élémentaire est reproduite un certain nombre de fois pour constituer un empilement d'électrodialyse. Les différents types d'électrodialyse sont :

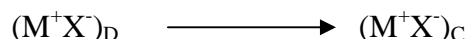
##### a) Electrodialyse à deux compartiments

Elle est appelée électrodialyse d'extraction-reconcentration (*Figure III.11*).



**Figure III.11:** Principe de fonctionnement de l'électrodialyse à deux compartiments [Moçoteguy, 1997].

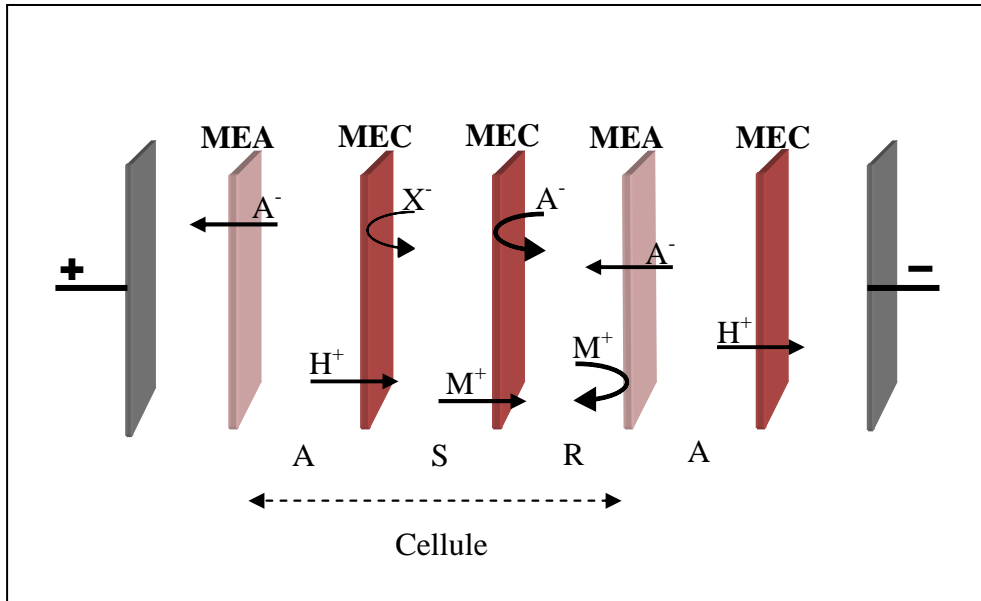
Le compartiment diluat (D) qui contient l'électrolyte dissocié  $M^+X^-$  et à extraire et le compartiment concentrat (C) ou cette électrolyte va être transféré ou reconcentré. Le bilan final de l'opération peut être écrit sous la forme suivante :



A l'extrémité des empilements, au niveau des électrodes, circule des solutions de rinçage. Dans ces circuits se produisent les réactions électrochimiques de réduction cathodique d'un côté, et d'oxydation anodique de l'autre côté [Violleau, 1999].

### b) Electrodialyse à trois compartiments

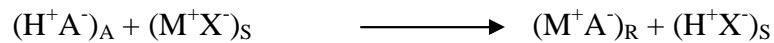
Ce procédé permet de convertir un électrolyte  $M^+X^-$  en son acide  $HX$  peu dissocié (Figure III.12). On injectant dans le compartiment (A) un acide minérale  $HA$  faible, sous l'effet du champ électrique les protons sont transférés de compartiment (A) jusqu'au compartiment de substitution (S), ou ils forment avec les anions  $X^-$  un acide peu dissocié ( $HX$ ) qui se comporte comme une molécule neutre. Les cations  $M^+$  initialement présents dans le compartiment S sont transférés dans le compartiment adjacent du côté cathodique (R) ou ils se combinent avec les anions qui proviennent du circuit d'alimentation [Moçoteguy, 1997] :



**Figure III.12** : Principe de fonctionnement de l'électrodialyse à trois compartiments.

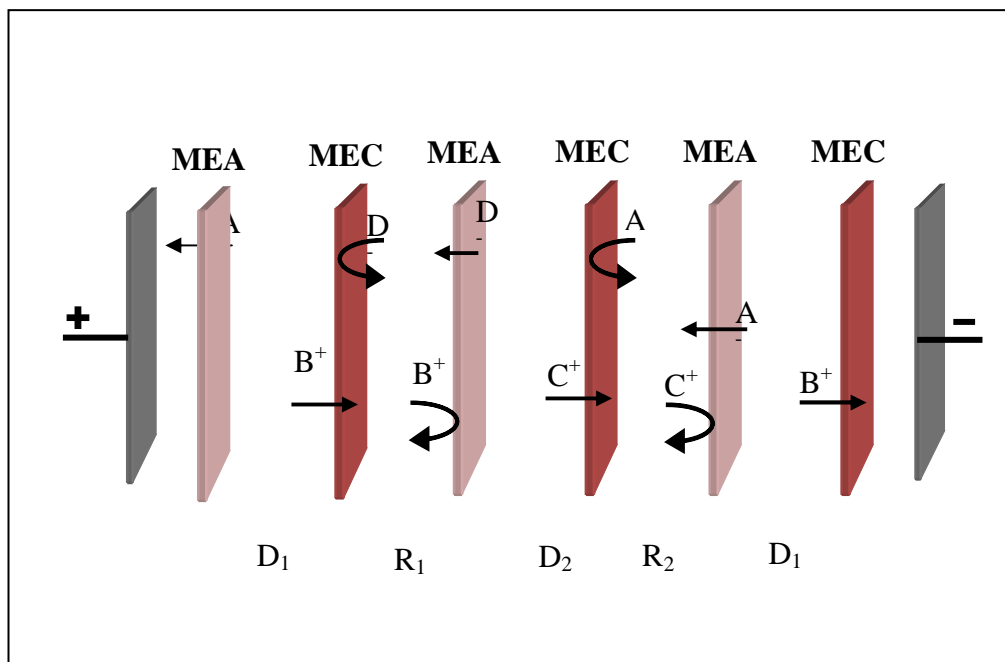
A : Compartiment d'alimentation, S : Compartiment de substitution,  
 R : Compartiment de réception, HA : Acide fort, HX : Acide faible.

Le bilan de l'ensemble des transformations ioniques, et la formation d'acide peut être écrite sous forme de la réaction suivante :



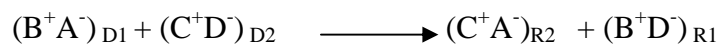
**c) Electrodialyse à quatre compartiments (Electrodialyse à double substitution)**

Le principe général de l'électrodialyse à quatre compartiments est représenté par la *Figure III.13* [Violleau, 1999; Moçoteguy, 1997] :



**Figure III.13 :** Principe de fonctionnement de l'électrodialyse à quatre compartiments. D1, D2 : Compartiments diluat. R1, R2 : Compartiments de récupération (concentration)

Les électrolytes de départ  $B^+A^-$  et  $C^+D^-$  sont placés dans le circuit de diluat. Sous l'effet du champ électrique et de la disposition des membranes, les électrolytes  $B^+A^-$  et  $C^+D^-$  disparaissent de leur compartiment d'origine. L'anion  $A^-$  se combine au cation  $C^+$  dans le circuit ( $R_2$ ) et l'anion  $D^-$  au cation  $B^+$  dans le circuit ( $R_1$ ). Au terme de cette opération on substitue, au cation d'un autre électrolyte donné, le cation d'un autre électrolyte. Le bilan final de cette opération peut être écrit sous la forme de la réaction suivante :



### III.2.6.5 Les limites de la technique d'électrodialyse

Le transport électromembranaire s'accompagne de phénomènes secondaires susceptibles de limiter l'efficacité du procédé. On distingue :

#### a) Polarisation de la concentration (Polarisation Primaire) :

La polarisation est l'obstacle majeur du développement économique et pratique de l'électrodialyse. L'existence d'une couche limite d'écoulement laminaire et la différence de

nombre de transport des ions dans la solution et dans la membrane sont à l'origine de ce phénomène. Lors du passage du courant, il s'établit un gradient au voisinage de l'interface membrane /solution. Cela s'explique par le fait que le nombre de transport d'un contre ion dans une membrane sélective est toujours supérieur à ce qu'il est en solution. Il en résulte, au niveau de l'interface membrane /solution, un appauvrissement en contre-ions en amont de la membrane et une accumulation du côté aval. C'est la *polarisation primaire* [Moçoteguy, 1997; Lakhali, 2003].

**b) Colmatage (Polarisation Secondaire) :**

L'un des problèmes les plus importants en électrodialyse est le colmatage des membranes. Le colmatage est une accumulation ou un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane. Cette modification entraîne une baisse générale de la performance du procédé. Le colmatage peut se classer en trois types : entartrage par la précipitation de minéraux, encrassement sur la membrane par des protéines et matière colloïdale et empoisonnement par des agents tensioactifs [Zabolostsky, 1993 ; Delimi , 1995].

Les principaux paramètres physiques qui influencent l'efficacité d'un procédé électromembranaire et la formation d'un colmatage minéral des membranes sont la charge, l'hydrophobicité, la taille moléculaire et la solubilité des espèces présentes. La précipitation des espèces ioniques dépend de leur solubilité et leur adsorption est liée essentiellement aux interactions électrostatiques avec la membrane. De façon générale, les membranes échangeuses d'anions sont colmatées par des espèces organiques chargées négativement, tandis que les membranes échangeuses de cations sont plutôt colmatées par des espèces inorganiques. Le dépôt forme une couche qui fait augmenter la résistance électrique du système, causée par la passivation des membranes. Lorsqu'un colmatage se forme, trois effets ont lieu et s'intensifient de façon autocatalytique entre eux. Le premier est l'augmentation de la résistance électrique de la cellule, ce qui entraîne une chute de courant. Le deuxième est une perte de permselectivité, ce qui réduit le taux de passage des ions à travers la membrane. Finalement, le troisième effet est une altération, de la membrane, de façon réversible ou irréversible [Zabolostsky, 1993]. Ce dernier effet est le facteur le plus important car un colmatage irréversible rend la membrane inutilisable et nécessite l'arrêt de l'installation et le démontage de l'empilement membranaire et le remplacement des membranes endommagées.

**III.2.6.6 Traitement des membranes colmatées**

En général il existe trois méthodes de décolmatage des membranes :

- **Nettoyage mécanique** : cette méthode est utilisée quand il s'agit de colmatage en surface. Elle consiste à enlever le dépôt par frottement de surface. Ce nettoyage est difficile quand les membranes sont montées sur des empilements d'électrodialyse.
- **Nettoyage chimique** : cette méthode consiste à utiliser des produits chimiques. par exemple dans le cas de dépôt de matière organique et colloïdale on peut effectuer un lavage de quelques heures avec la soude. pour régénérer des membranes empoisonnées avec des molécules organiques de fort encombrement.
- **Inversion de polarité** : cette méthode consiste à inverser la polarité pendant le fonctionnement en longue durée d'un électrodialyseur. cette inversion de polarité doit être accompagnée d'une inversion de la circulation des solutions traitées.

**III.3 CONCLUSION**

Les techniques membranaires constituent actuellement une solution au problème de mise en décharge des boues d'hydroxydes de métaux. La régénération de solution de décapage, utilisées pour la décontamination nucléaire, présente aussi un intérêt lié aux difficultés d'élimination des boues d'hydroxydes contaminées.

Dans le chapitre expérimental, on s'intéresse à la technique d'électrodialyse qui est une technique électromembranaire où le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable s'effectue sous l'effet d'un champ électrique. Cette technique a été testée pour réduire la teneur du fer dans l'acide sulfurique de bain de décapage de traitement de surface.

# ***CHAPITRE IV***

***Analyse***

***Bibliographiques***

## IV ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

La purification des acides des bains de décapage consiste soit en l'extraction de l'acide, soit en l'extraction des éléments contaminants (en général ce sont des métaux). Pour la purification des différents acides, différentes techniques ont été étudiées. Nous rapportons ci-dessous la plupart de ces techniques :

### IV.1 Précipitation / cristallisation :

**Dafour et al., 1997** ont proposé un procédé de purification par oxy-précipitation pour la récupération de l'acide sulfurique de décapage de la liqueur issue du traitement de l'acier.

La purification de l'acide fluorhydrique concentré contenant de l'uranium (VI) à l'état de traces a fait l'objet d'une étude menée par **Malinowska, 2001**. Cette étude a été commanditée par COGEMA. La méthode de purification retenue a été la précipitation de l'uranium (IV) formé par réduction de l'uranium hexavalent. Cette réduction est faite soit par l'hydrogène soit par électrolyse interne au moyen d'un réducteur comme le zinc.

**Ozdemir et al., 2006** ont suggéré la récupération des métaux à partir de déchets acides de décapage par la méthode de cristallisation. Dans le cas de récupération de l'acide sulfurique à partir de la liqueur de décapage, la cristallisation est basée sur les relations de solubilité de sulfate de fer dans l'eau. Cette technique consiste en la cristallisation de sel (sulfate de fer hydraté) suite à un refroidissement de la solution. Ainsi, le sel est précipité et l'acide libre est récupéré. Cependant, ce procédé, en plus du problème de colmatage des échangeurs de chaleur, il est grand consommateur d'énergie par conséquent non économique.

### IV.2 L'extraction :

**Apelblat, 1973** a étudié l'extraction de l'acide sulfurique par méthyl-diphényl 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 concentration 0 - 10 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Wisniewski et al., 1996** ont étudié l'extraction de l'acide sulfurique de la solution contenant du sulfate d'hydroxylamine et le sulfate d'ammonium avec Cyanex 923 à 20 °C et 50 °C. Ils ont également discuté sur le nombre d'extraction et les étapes de décapage et de l'effet du volume rapport de phase sur l'extraction et le décapage d'acide sulfurique.

Dans le but de régénérer la solution d'acide sulfurique, **Wisniewski et al., 1997** ont étudié l'extraction de l'As (III) et As (V) d'une solution d'acide sulfurique à différentes concentrations (50 à 200 g/L) avec le Cyanex 923 dissous dans l'Exxsol 220/230.

**Touati et Meniai, 2011** ont également étudié l'extraction du cuivre (II) des solutions d'acide sulfurique avec du diéthylthiocarbamate de sodium (SDDT) et six diluants organiques différents: (le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le toluène, le xylène et le cyclohexane). Ils ont obtenu que le couple SDDT-Chloroforme est plus sélectif dans l'extraction des cations de cuivre. Ils ont étudié aussi les effets des paramètres tels que la concentration initiale de l'agent extractant, le temps d'agitation, la vitesse d'agitation et la concentration de l'acide. Ils ont montré que lorsque la concentration du Cu (II), dans une solution d'acide sulfurique de 0,5 M est égale 63 ppm, l'application du couple SDDT-Chloroforme donne un pourcentage d'extraction égale à 97,8 % et un coefficient de distribution de 44,42.

Pour la récupération de l'acide sulfurique à partir de solutions de déchets en utilisant l'extraction par solvant **Uchenna et al., 2013** ont testé trois agents d'extraction TEHA, Alamine 336 et Cyanex 923. L'extractant TEHA (tris-2-éthylhexylamine) s'est montré plus efficace en termes d'extraction. Les auteurs ont constaté que l'extraction de l'acide diminue avec l'augmentation de la température.

**Ren et al., 2015** ont développé une stratégie efficace pour l'extraction de l'acide sulfurique de la phase aqueuse à la phase organique et la précipitation simultanée de FeOOH Basée sur le couplage de l'extraction par solvant-oxydation-hydrolyse. Le trioctylamine (TOA) dans du kérosène (20-50%) a été utilisé comme une phase organique pour l'extraction par solvant. Les produits d'hydrolyse ont été évalués en utilisant DRX. Le pH initial de l'acide est 0,63 et la concentration de Fe (II)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans la Dase, le rapport en volume de la phase organique à la phase aqueuse (O / A) 3/1 et la température de réaction  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ont déterminés comme conditions optimales.

La séparation et la récupération simultanées de l'acide sulfurique et de sulfate de fer à partir d'effluent d'acide dilué et de l'acide sulfurique résiduaire ont été étudiées par les chercheurs **Wei et al., 2016**, pour réduire la pollution des déchets acides et de faire un usage de comprehensive du fer et de l'acide sulfurique. Le procédé est basé sur l'extraction réactive de l'acide sulfurique et Fe (III) à partir de l'effluent. Simultanément, le décapage de Fe (III) est effectué dans la phase organique chargée avec l'acide sulfurique résiduaire. Par rapport aux méthodes conventionnelles, cette méthode innovante permet l'extraction efficace d'acide sulfurique et de fer à partir de la Dase, et le décapage de Fe (III) à partir de la phase organique chargée avec la WSA. Trioctylamine (TOA) et phosphate de tributyle (TBP) dans du kérosène

(10-50%) ont été utilisés comme phases organiques pour l'extraction par solvant. Sous les conditions optimales, environ 98% de Fe (III) et acide sulfurique ont été éliminés de l'effluent, et environ 99,9% de Fe (III) dans la phase organique a été décapé avec l'acide sulfurique résiduaire.

### IV.3 Electrolyse :

La récupération d'acide sulfurique issu de bains de décapage par électrodialyse (ED) a été effectuée par **Bramer et Coull, 1955**. Ils ont démontré la faisabilité de la récupération électrolytique du fer et de l'acide sulfurique à l'aide d'un système à deux compartiments séparés par une membrane échangeuse d'anions. Toutefois, l'acide reconcentré par cette méthode avait un titre trop faible pour être réutilisé dans les bains de décapage.

Dans la même année, **Horner et al., 1955** ont travaillé sur le traitement de la liqueur de décapage par ED. Ils ont montré entre-autres, qu'un système à trois compartiments était plus efficace qu'un système à deux compartiments et qu'un système multicompartimenté diminuait la rétro-diffusion de l'acide sulfurique. Le procédé d'ED appliqué au traitement des solutions ferreuses fut comparé favorablement au procédé de neutralisation par la chaux.

**Lewis et Tye., 1959** ont mis en place un traitement généralisé pour une série de liqueurs de décapage contenant de l'acide sulfurique et du sulfate de fer. Ils ont utilisé des cellules à deux compartiments et ont montré que le rendement du procédé est indépendant de la concentration de la liqueur et est proportionnel à la concentration de l'acide régénéré lorsque les effets diffusionnels sont peu importants. De plus, ils ont montré que les effets de la rétro-diffusion de l'acide sont diminués lorsque la densité de courant augmente.

Pour la séparation de la solution d'acide sulfurique à des concentrations allant jusqu'à 5 N **Arnold et Swif, 1967** ont étudié trois membranes échangeuse de cations (ALC, AZL et DYG). Ils ont obtenu une diminution du nombre de transport d'eau avec la concentration de l'acide, alors que le nombre de transport du proton restait pratiquement constant. Ces résultats sont inattendus car dans des solutions aussi concentrées, les membranes absorbent une quantité importante d'acide et le nombre de transport du proton devrait diminuer. Afin d'expliquer leurs résultats, ils ont émis l'hypothèse d'une immobilisation des ions sulfate dans les membranes.

**Litsis et Popov, 1974** se sont intéressés à la reconcentration de l'acide phosphorique. Ils ont utilisé une électrodialyse comportant une membrane liquide, l'acide phosphorique constitue le

catholyte et l'eau distillée l'anolyte. Ils ont obtenu un rendement d'extraction des ions phosphate de 95 % et l'acide résultant présentait une pureté acceptable.

**En 1978, Barny et Hendrix** se sont intéressés à la récupération de l'acide sulfurique issu du traitement de l'ilménite. Ils ont utilisé un système multicompartimenté fonctionnant en continu et ont obtenu une solution contenant 50% en poids de  $H_2SO_4$ . La puissance requise par ce procédé était deux fois plus importante que celle nécessaire au procédé d'évaporation avec lequel l'acide était beaucoup plus pur que celui régénéré par évaporation.

**Urano et coll, 1984** ont effectué une étude comparative de la régénération d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique par le procédé d'électrodialyse à partir d'eaux usées issues de l'industrie du fer et des métaux. Ils ont montré que l'intensité limite correspondant à l'électrodialyse de  $H_2SO_4$  était supérieure à celle correspondant à l'électrodialyse de HCl. D'autre part, ils ont montré que le colmatage de la membrane échangeuse de cations était lié à une accumulation de Fe (III) ionique se combinant aux groupes fonctionnels de la membrane.

**Cherif et Gavach, 1988** ont mené une étude sur la récupération de l'acide sulfurique à partir de la solution provenant des procédés d'hydrométallurgie du zinc. A l'aide d'une cellule à deux compartiments et en se plaçant dans les conditions similaires à celles utilisées dans l'hydrométallurgie, ils ont comparé les performances de plusieurs membranes échangeuses d'anions. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une membrane prototype en voie de commercialisation.

L'étude de l'électro-transport de l'acide sulfurique par électro-électrodialyse a été effectuée par **Cherif et Gavach, 1989**. La membrane utilisée dans cette étude est une membrane échangeuse d'anions RAI R1035. Le flux transmembranaire d'ions sulfate a été mesuré sous un courant constant, la concentration en acide sulfurique étant différente dans les côtés anodique et cathodique. Les valeurs expérimentales des flux sont comparées avec les valeurs qui peuvent être calculées après l'intégration de l'équation d'électrodifusion Nernst-Planck. Lors de cette étude **les auteurs** ont montré que les facteurs contrôlant la fuite de protons dans les membranes échangeuses d'anions sont non seulement la supériorité de la mobilité du proton mais également la sorption d'acide qui n'est pas correctement représentée par la théorie classique de Donnan.

Un brevet déposé par **Gavach et Cohen, 1990** permet à partir de solution de sulfate de sodium d'obtenir de l'acide sulfurique et de la soude. Le procédé utilisé est l'électrodialyse avec membrane bipolaire couplée à une membrane échangeuse de cations et à une membrane

échangeuse d'anions comportant des sites ammonium quaternaire. Ce procédé a permis d'obtenir de l'acide sulfurique contenant une quantité minimale de sodium (30 ppm) et de la soude contenant moins de 20 ppm de sulfate.

**Pourcelly et al., 1991** ont étudié la récupération de l'acide sulfurique par électro-transport à l'aide d'une membrane échangeuse d'anions (AEM).

L'électrodialyse est également une méthode prometteuse de purification des eaux usées de galvanoplastie et de l'extraction de métaux non ferreux. Des effluents industriels contenant de l'acide sulfurique ont été traités par électrodialyse par les auteurs **Mario et al., 1997; Liu et Covington, 1994**.

**Negro et al., 2001** ont étudié la possibilité de récupérer l'acide sulfurique à partir de solution d'acide sulfurique contenant du sulfate de cuivre. **Cifuentes et al., 2002, 2004** ont également étudié l'application de l'électrodialyse au système  $H_2SO_4-CuSO_4$ .

#### IV.4 Couplage échange d'ions/électrodialyse :

**Csicsovszki et al., 2005** proposent une combinaison de techniques d'échange d'anions et de membrane électrolytique pour récupérer l'acide chlorhydrique (HCl) contaminé par les ions de Zn et Fe. Le but de travail de ces auteurs était de développer une technique qui peut être appliquée seulement pour le traitement efficace des solutions des bains de décapage à partir de galvanisation à chaud. Au début, les ions de Zn contenus dans des solutions de décapage usés provenant de transformation de l'acier sont séparés à l'aide d'une résine échangeuse d'anions (de type quaternaire ammonium-divinyl benzène de polystyrène) et élués avec 0,1 M HCl. L'acide et le fer sont récupérés dans la seconde étape par électrolyse à membrane avec électrode de nickel en tant que cathode. Le zinc peut être efficacement maintenu sur l'échangeur d'anions, tandis que le fer reste dans l'effluent. Puis le fer est déposé à la cathode à un pH de 1-1,5. Cependant, le dégagement d'hydrogène à la cathode doit être mentionné comme un inconvénient de cette méthode.

Les nombreux travaux de recherche relatifs à l'épuration de l'acide sulfurique sont résumés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Principaux travaux de recherche sur l'épuration de l'acide sulfurique.

N°	Méthode de traitement	Solution à traiter	Référence bibliographique
1	Précipitation	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de bain du décapage de l'acier	Dafour <i>et al.</i> , 1997
2	Cristallisation	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de bain du décapage	Ozdemir <i>et al.</i> , 2006
3	Extraction liquide-liquide avec TOA et TBP	Solution d'acide sulfurique	Wei <i>et al.</i> , 2016
	Extraction liquide-liquide avec le trioctylamine (TOA) dans du kérosène (20-50%)	Solution d'acide sulfurique	Ren <i>et al.</i> , 2015
	Extraction liquide-liquide avec le TEHA, l'alamine 336 et Cyanex 923	Solution d'acide sulfurique	Uchenna <i>et al.</i> , 2013
	Extraction liquide-liquide avec diéthylthiocarbamate de sodium	Solution d'acide sulfurique	Touati <i>et Meniai</i> , 2011
	Extraction liquide-liquide avec le cyanex 923	Solution d'acide sulfurique	Wisniewski <i>et al.</i> , 1997
	Extraction liquide-liquide avec le cyanex 923	Solution d'acide sulfurique	Wisniewski <i>et al.</i> , 1996
	Extraction liquide-liquide avec le PTB et PDM	Solution d'acide sulfurique	Apelblat, 1973
4	Electrodialyse	Solution d'acide sulfurique contenant du CuSO <sub>4</sub>	Cifuentes <i>et al.</i> , 2002, 2004
		Solution d'acide sulfurique contenant de cuivre	Negro <i>et al.</i> , 2001
		Solution d'acide sulfurique	Liu et Covington, 1994
		Solution d'acide sulfurique	Mario <i>et al.</i> , 1997
		Solution d'acide sulfurique	Pourcelly <i>et al.</i> , 1991
		Solution d'acide sulfurique contenant sulfate de sodium	Gavach <i>et Cohen</i> , 1990
		Solution d'acide sulfurique	Cherif <i>et Gavach</i> , 1989
		Solution d'acide sulfurique	Cherif <i>et Gavach</i> , 1988
		Solutions d'acide HCl et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> des eaux usées	Urano <i>et coll.</i> , 1984

Electrodialyse	Solution d'acide sulfurique	Barny <i>et</i> Hendrix, 1978
	Solution d'acide sulfurique	Arnold <i>et</i> Swif, 1967
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de bain du décapage	Lewis <i>et</i> Tye, 1959
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de bain du décapage	Bramer <i>et</i> Coull, 1955
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de bain du décapage	Horner <i>et al.</i> , 1955

#### IV.5 Conclusion

La cristallisation et la précipitation génèrent des boues difficiles à gérer et parfois ces boues conduisent au bouchage total des installations. L'extraction liquide-liquide utilise des réactifs très spécifiques qui sont en général très chers. Pour l'extraction liquide-liquide se pose aussi le problème de récupération de ces agents d'extraction après l'opération d'extraction. Il ressort de cette étude que la technique, la mieux adaptée pour la purification des acides de bains de décapage est l'électrodialyse. C'est une technique propre qui n'altère pas le milieu traité. Son efficacité peut être améliorée en choisissant la meilleure configuration et la membrane la plus appropriée.

***PARTIE***  
***EXPERIMENTALE***

# ***CHAPITRE V***

***Protocoles Expérimentaux Et  
Technique D'analyse***

## **Chapitre V      Protocoles Expérimentaux** **Et Technique D'analyse**

Dans ce chapitre nous présentons les matériaux et les méthodes de dosage utilisés dans ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (LTEVDI). On a travaillé avec des cellules que nous avons fabriquées au sein du laboratoire (LTEVDI).

## V PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE

## V.1 Matériaux échangeurs d'ions et réactifs chimiques

## V.1.1 Matériaux échangeurs d'ions :

Au cours de ce travail, nous avons utilisé une membrane échangeuse de cations (MEC) et une membrane échangeuse d'anions (MEA). Les principales caractéristiques de ces matériaux sont portées sur le tableau V.1.

**Tableau V.1** : Caractéristiques des matériaux échangeurs d'ions utilisés.

MEI	Fabricant	$T_E$ (%)	$R_{ms}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_E$ ( $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$t_{\text{Na}^+}$ , $t_{\text{Cl}^-}$	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	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	0,99	220	$-\text{SO}_3^-$
CMV	Asahi glass	40	2,3	2,0-3,5	>0,91	130-150	$-\text{SO}_3^-$
AMV	Asahi glass	18-20	2,0-3,5	2,0-2,3	>0,93	110-150	$-\text{NR}_3^+$

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

## V.1.2 Réactifs chimiques :

Les solutions utilisées durant ce travail ont été préparées à partir des réactifs chimiques purs destinés à l'analyse (tableau V.2). 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 V.2: Réactifs chimiques utilisés.

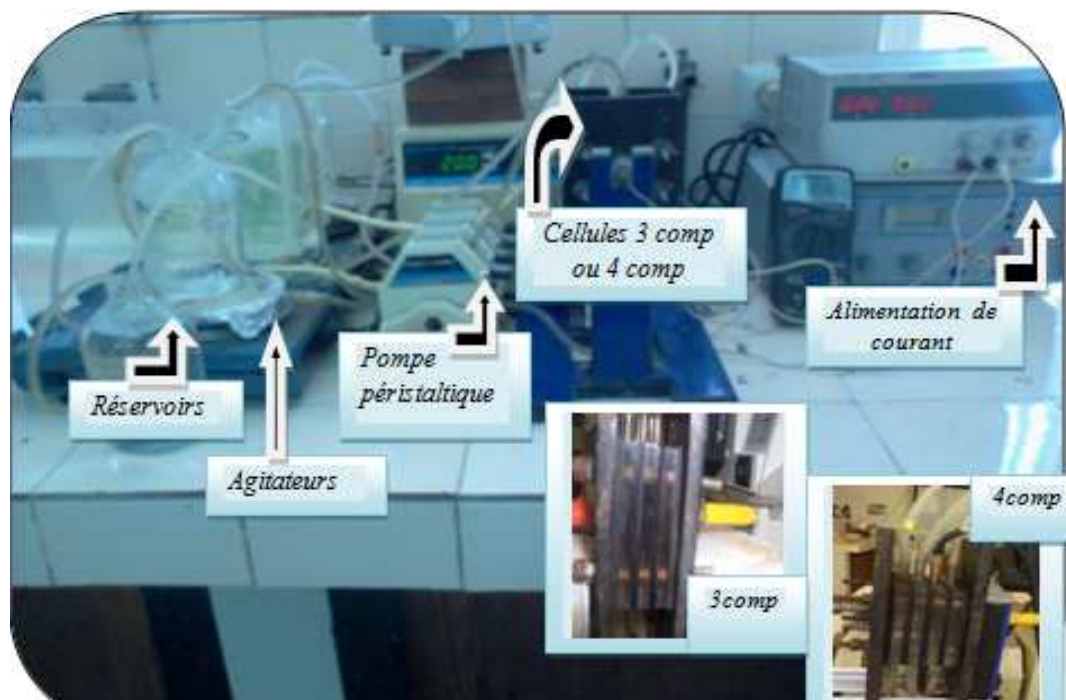
Réactif	Pureté	Marque	Concentration de solution préparée
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96%	Sigma-Aldrich	150 g.L <sup>-1</sup> (3,06 N)
HNO <sub>3</sub>	69%	Riedel-De Haën	6,3 g.L <sup>-1</sup> (0,1 N)
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	98%	MERCK	26 g.L <sup>-1</sup>
NaOH	98%	MERCK	0,1 N

### V.1.3 Choix des concentrations :

Cette étude a été effectuée avec des solutions synthétiques dont la composition est proche de celle d'un bain de décapage épuisé et destiné à un traitement pour être recyclé (bain de l'industrie de traitement de surfaces, Sider, Arcelor-metal, Hadjar Algeria). La solution à étudier a la composition suivante : mélange contenant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 150 g.L<sup>-1</sup> et FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O à une concentration de 26 g.L<sup>-1</sup> de Fe (II).

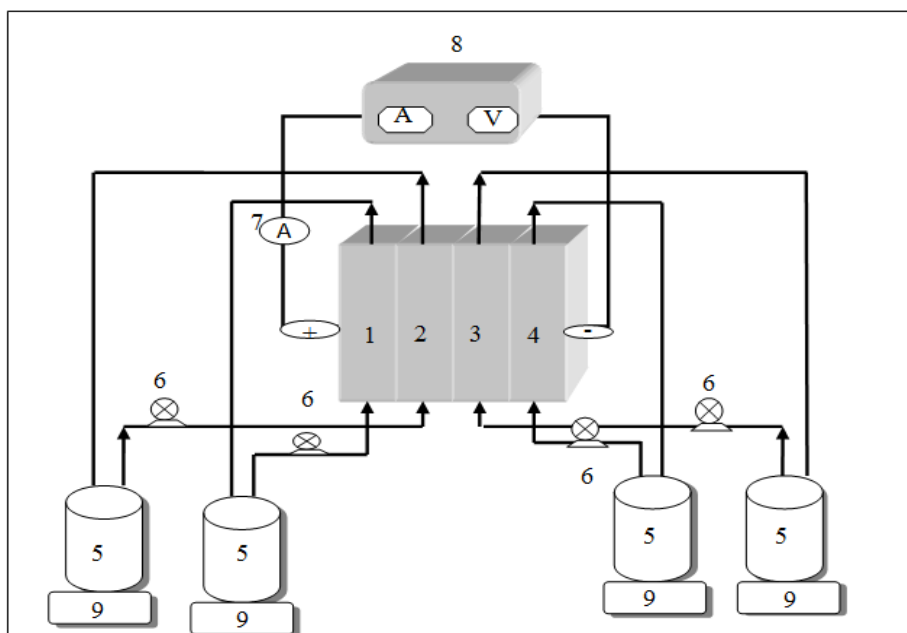
### V.2 Montages Expérimentaux :

Les essais d'électrodialyse ont été effectués en utilisant une cellule de laboratoire (*Figure V.1*) constituée soit de trois compartiments soit de quatre compartiments : compartiments d'alimentation (A), d'électrode anodique (E<sub>a</sub>), receveur (anodique R<sub>2</sub> et cathodique R<sub>1</sub>) et d'électrode cathodique (E<sub>c</sub>). Chaque compartiment a une épaisseur de 6,5 mm. Aux extrémités de la cellule sont placées deux électrodes, en titane platiné dans le compartiment (E<sub>a</sub>) et en graphite dans le compartiment (E<sub>c</sub>). La surface utile de chaque électrode est de 10,85 cm<sup>2</sup>. Les compartiments et les supports des électrodes sont en plexiglas, matériau inerte et résistant à l'acide. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des joints d'épaisseur de 1mm. Les deux électrodes sont reliées à un générateur de courant à intensité régulière (0 - 2,5A, 0 - 40V). Nous avons travaillé en mode galvanostatique de façon à maintenir le courant constant.



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

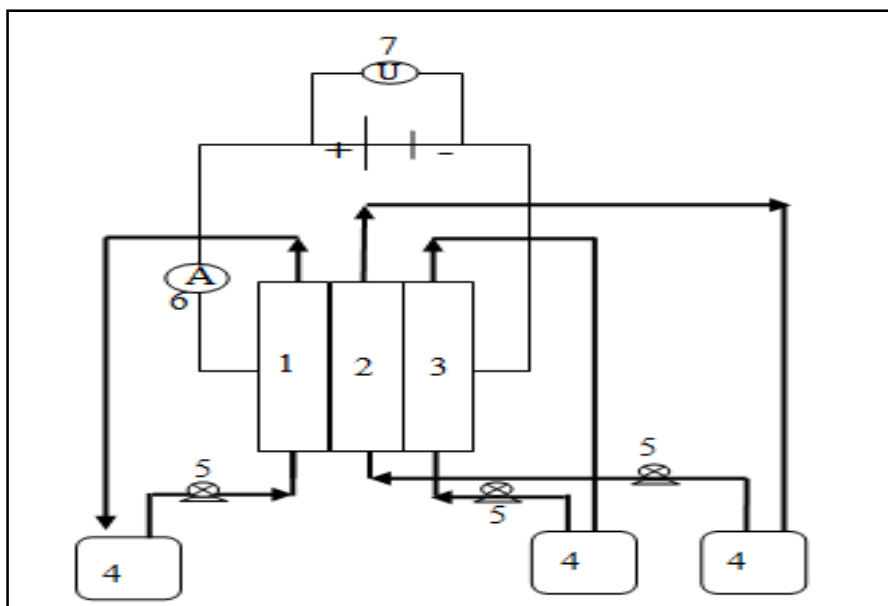
Le montage expérimental ayant permis de réaliser les essais d'épuration et de reconcentration par électrodialyse est présenté dans la *Figure V.2*. La solution à traiter circule dans le compartiment d'alimentation (A), alors que la solution d'acide sulfurique à concentrer circule dans le compartiment électrode anodique ( $E_a$ ). Dans le compartiment receveur (R), où devaient se transférer les impuretés métalliques, circule une solution d'acide nitrique. Dans le compartiment électrode cathodique ( $E_c$ ) circule également une solution d'acide nitrique. Toutes les solutions circulent dans les différents compartiments sont en mode de circuit fermé. Les compartiments  $E_a$  et A sont séparés par une membrane anionique alors que les compartiments A et R sont séparés par une membrane cationique. Une autre membrane anionique est introduite entre le compartiment R et  $E_c$  afin d'éviter le transfert de cations vers le compartiment  $E_c$ .



**Figure V.2:** Montage de l'installation d'électrodialyse à quatre compartiments. Circulation des solutions est en mode de circuit fermé.

- |                                                                    |                                    |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| <b>1:</b> Compartiment de rinçage d'électrode anodique ( $E_a$ )   | <b>6 :</b> Pompe péristaltique     |
| <b>2:</b> Compartiment d'alimentation (A)                          | <b>7 :</b> Ampèremètre             |
| <b>3:</b> Compartiment receveur (R)                                | <b>8 :</b> Alimentation en courant |
| <b>4:</b> Compartiment de rinçage d'électrode cathodique ( $E_C$ ) | <b>9 :</b> Agitateur magnétique    |
| <b>5 :</b> Réservoirs de solutions                                 |                                    |

Pour les essais d'électrodialyse à trois compartiments la solution à traiter circule dans le compartiment anodique (*Figure V.3*). Dans le compartiment receveur (R), où devaient se transférer les impuretés métalliques, circule une solution d'acide nitrique. Dans le compartiment électrode cathodique ( $E_C$ ) circule également une solution d'acide nitrique. Toutes les solutions circulant dans les différents compartiments sont en mode circuit fermé. Les compartiments ( $E_a$  de A) et (A de  $E_C$ ) sont séparant respectivement par les deux CMX et AMX.



**Figure V.3:** Montage de l'installation d'électrodialyse à trois compartiments. Circulation des solutions est en mode de circuit fermé

- |                                                         |                           |
|---------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1 : Compartiment d'alimentation (A)                     | 5 : Pompe péristaltique   |
| 2 : Compartiment receveur (R)                           | 6 : Ampèremètre           |
| 3 : Compartiment électrode cathodique (E <sub>C</sub> ) | 7 : Générateur de courant |
| 4 : Réservoirs des différents compartiments             |                           |

Le principe de traitement de chaque système est illustré par les schémas suivants :

#### a) Principe de l'épuration de l'acide par électrodialyse à quatre compartiments

Le principe d'élimination des impuretés du fer (II) de l'acide sulfurique par électrodialyse utilisant une cellule à quatre compartiments est schématisé dans la *Figure V.4*. La solution à traiter circule dans le compartiment d'alimentation (A) et la solution d'acide sulfurique à 0,1 N à reconcentrer dans le compartiment 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<sub>C</sub>) circule également une solution d'acide nitrique à 0,1 N. Les compartiments E<sub>a</sub> 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<sub>C</sub> empêche le transfert des cations vers E<sub>c</sub>. 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). Les ions sulfates attirés par l'anode sont transférés dans le compartiment Ea où ils réalisent une reconcentration de l'acide.

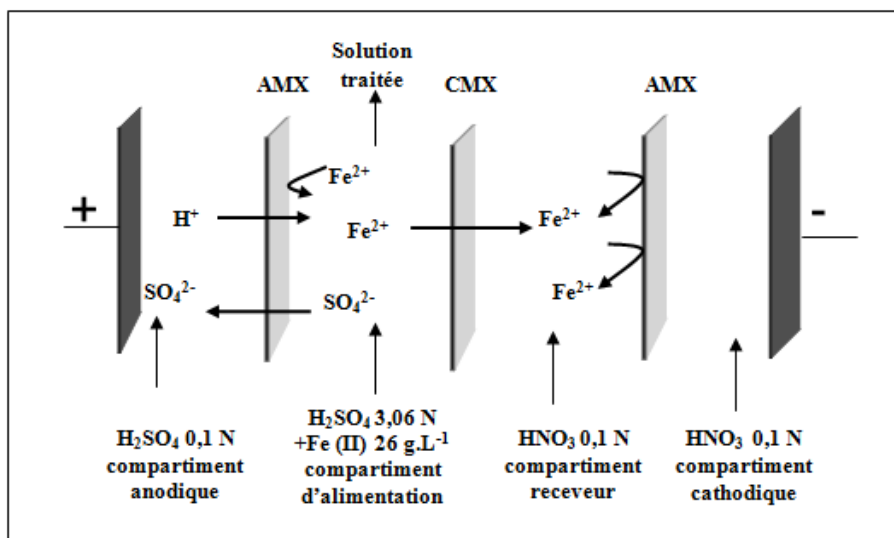


Figure V.4: Principe de l'épuration de l'acide sulfurique contenant du Fe (II) par électrodialyse à quatre compartiments

**b) Principe de l'épuration de l'acide par électrodialyse à trois compartiments**

Le principe de l'épuration repose sur le transfert des ions fer à travers la membrane cationique, sous l'effet du champ électrique, du compartiment A vers le compartiment R. Afin d'éviter l'électrodéposition des ions Fe (II) à la cathode les ions transférés dans le compartiment R sont arrêtés par une membrane anionique (Figure V.5).

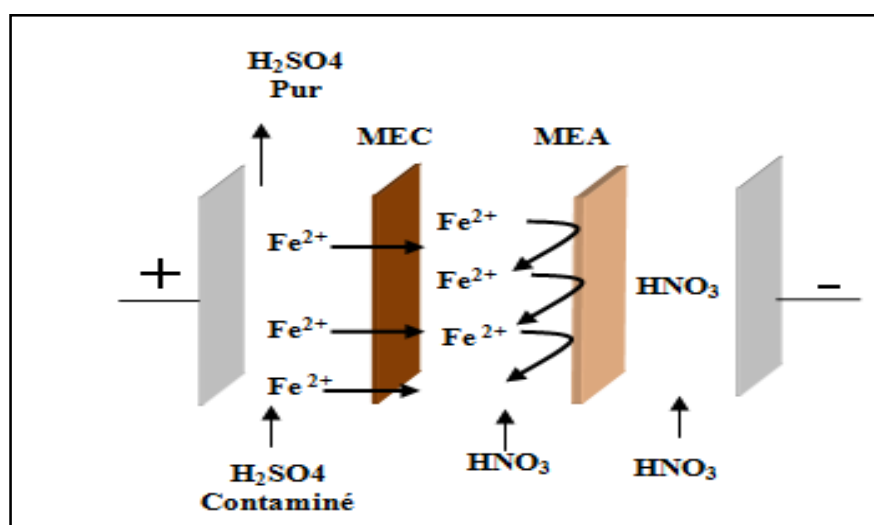


Figure V.5: Principe de l'épuration de l'acide sulfurique contenant du Fe (II) par électrodialyse à trois compartiments

### V.3. Mode de circulation de la solution à traiter

On distingue deux modes de fonctionnement : circuit ouvert et circuit fermé.

#### V.3.1 Fonctionnement en circuit fermé :

- Initialement toutes les solutions sont placées dans des réservoirs qui sont reliés à la cellule 'électrodialyse par des tuyaux. Les différents compartiments sont alimentés par les différentes solutions. La circulation des solutions entre les réservoirs et les compartiments s'effectue en continue et en circuit fermé à l'aide de pompes péristaltiques. Le champ électrique est appliqué dès l'arrivée des solutions dans les différents compartiments. Une valeur d'intensité de courant bien déterminée est imposée et contrôlée à l'aide d'un ampèremètre durant toute la durée de traitement. Le débit de circulation de la solution à traiter est également réglé au commencement du fonctionnement. A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements des réservoirs sont effectués pour analyser la concentration du fer et de l'acide. Les volumes prélevés sont compensés par des volumes égaux de solution.

#### V.3.2 Fonctionnement en circuit ouvert :

- A la différence du fonctionnement en circuit fermé, en circuit ouvert la solution à traiter effectue un seul passage dans le compartiment d'alimentation A. La solution traitée est récoltée à la sortie du compartiment A et elle ne retourne à son réservoir. Les prélèvements pour l'analyse sont donc effectués à la sortie du compartiment A.

### V.4 Méthodes de dosages

#### V.4.1 Dosage du fer par spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A.) :

- *Principe de l'absorption atomique*

Le spectromètre d'absorption atomique comprend essentiellement une lampe à cathode creuse pour chaque métal et d'un ensemble nébuliseur- brûleur, air acétylène, et un système optique. L'appareil est du type Shimadzu AA 6200.

Le principe de cette méthode est basé sur la propriété d'absorption d'un quantum d'énergie à une certaine longueur d'onde donnée par les atomes neutres en fonction de leur concentration dans la solution à analyser [Rodier, 2005].

▪ **Préparation de la gamme étalon**

Avant de procéder au dosage du fer dans les échantillons, il faut d'abord établir une courbe d'étalonnage à partir des solutions de concentrations connues en fer (Voir annexe).

▪ **Mode opératoire**

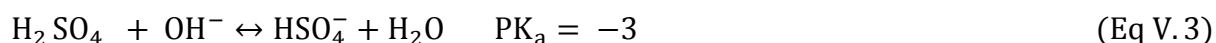
On nébulise la solution dans une flamme air-acétylène et en intercalant de l'eau distillée entre chaque échantillon. On effectue la lecture à la longueur d'onde 248,3 nm de fer. Les résultats sont lus directement sur l'appareil puisqu'il est préréglé sur la courbe d'étalonnage en mg/L de fer.

**V.4.2 Dosage volumétrique de l'acide sulfurique (titrage acido-basique) :**

Le dosage d'acide sulfurique est fait par un simple titrage par la soude caustique. Les réactions de neutralisation se présentent sous les formes suivantes.



Pour le dosage des échantillons d'acide sulfurique, nous avons considéré la forme suivante :



La normalité et la molarité de l'acide sont obtenues à partir des relations suivantes :

$$N_A = \frac{N_B * V_B}{V_A} \quad (\text{Eq V. 4})$$

$V_B$  : le volume de la solution de soude versé jusqu'au premier point équivalent.

$V_A$  : le volume de solution d'acide sulfurique.

$N_A$  : la normalité à déterminer de l'acide sulfurique.

$N_B$  : la normalité de la soude.

$$C_A = \frac{N_A}{2} \quad (\text{Eq V. 5})$$

$C_A$  : La concentration de l'acide sulfurique du compartiment anodique ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$$n = C_A * V_A \quad (\text{Eq V. 6})$$

$n$  : le nombre de moles (mol).

$V_A$ : Le volume du compartiment anodique.

## V.5 Expression des résultats

### V.5.1 Nombre de moles transférées :

Les dosages permettent de calculer les nombres de moles transférées dans le compartiment receveur. On calcule tout d'abord la concentration molaire à l'aide de l'expression suivante :

$$C^R = \frac{C_m^R}{M} \quad (\text{Eq V. 7})$$

La formule de calcul du nombre de moles transférées est la suivante :

$$n^R = C^R * V^R \quad (\text{Eq V. 8})$$

$C^R$ : Concentration molaire du Fer dans le compartiment receveur (mole.L<sup>-1</sup>) ;

$C_m^R$  : Concentration massique du Fer dans le compartiment receveur (mg.L<sup>-1</sup>) ;

$M$  : Masse molaire du Fe (g.mole<sup>-1</sup>) ;

$n^R$  : Nombre de moles du Fer dans le compartiment receveur (mole) ;

$V^R$  : Volume de solution circulant dans le compartiment receveur (L).

### V.5.2 Flux de transfert et nombre de transport :

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

$$J^R = \frac{\Delta n^R}{\Delta t} \quad (\text{Eq V. 9})$$

$J^R$  : flux de transfert du fer (mole.s<sup>-1</sup>) ;

$n^R$  : nombre de moles de fer transférées dans le compartiment receveur (mole) ;

$t$  : temps (s).

À partir des résultats de flux de transfert de l'ion étudié, on peut calculer son nombre de transport  $t_i$  à l'aide de la relation suivante :

$$t_i = \frac{Z_i * J_i * F}{I} \quad (\text{Eq V. 10})$$

$I$  : Intensité de courant (A)

$J_i$  : Flux d'ion  $i$  ( $\text{mol.s}^{-1}$ ).

$F$  : Constante de faraday ( $\text{C.mol}^{-1}$ ).

### V.5.3 Rendement faradique :

On détermine le rendement faradique  $R_F$  en calculant le rapport entre le nombre d'équivalents d'ions transférés et la quantité théorique des équivalents :

$$R_F = 100 * \frac{Z_i * J_i * F}{I} \quad (\text{Eq V. 11})$$

$Z_i$  : Valence de l'ion  $i$

$F$  : Constante de Faraday ( $\text{C.mol}^{-1}$ )

$J_i$  : Flux de l'ion ( $\text{mol.s}^{-1}$ )

$I$  : Intensité de courant (A)

### V.5.4 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. On l'exprime en pourcentage.

$$T_E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (\text{Eq V. 12})$$

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

### V.5.5 Facteur de concentration:

Il est défini comme le rapport de la concentration dans le receveur à un instant donné à la concentration initiale de la solution à traiter.

$$F^C = \frac{C^R}{C^E} \quad (\text{Eq V. 13})$$

$C^E$  et  $C^R$  : Concentrations à l'entrée du compartiment central (de dilution) et dans le compartiment receveur respectivement ( $\text{mole.L}^{-1}$ ).

**V.5.6 Consommation d'énergie :**

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

$$W_e = \frac{U * I * t}{m} \quad (\text{Eq V. 14})$$

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.

**V.5.7 Pourcentage de reconcentration :**

Le pourcentage de reconcentration est calculé à l'aide de relation suivante :

$$R_{Acid} = \frac{C_a}{C_A} * 100 \quad (\text{Eq V. 15})$$

Où

$R_{Acid}$  : Le pourcentage de reconcentration dans le compartiment anodique (%);

$C_a$  : La concentration finale dans le compartiment anodique ( $g.L^{-1}$ );

$C_A$  : La concentration initiale dans le compartiment d'alimentation A ( $g.L^{-1}$ ).

***RESULTATS ET  
DISCUSSIONS***

**Dans le but d'épurer l'acide sulfurique nous avons envisagé deux études qui pourraient permettre de récupérer l'acide à partir de l'acide usé par:**

- **Élimination du fer de l'acide usé,**
- **Transfert et reconcentration de l'acide.**

**Dans les deux cas de figure, l'acide épuré doit être ajusté avant d'être recyclé dans le bain acide. Nous avons étudié différentes configurations d'électrodialyse, à trois et à quatre compartiments.**

**Dans le but d'obtenir plus d'informations sur les espèces présentes dans le système étudié Fe(II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O et de comprendre le mécanisme de purification nous avons effectué une étude de spéciation basée sur la modélisation de notre système.**

# ***CHAPITRE VI***

***Elimination Des Ion Fer De  
L'acides Sulfurique***

## **Chapitre VI      Elimination des ions de Fer** **de l'acide sulfurique**

La purification de l'acide sulfurique par électrodialyse a été étudiée pour des solutions synthétiques ayant une composition proche de celle d'un bain de décapage épuisé et destiné à un traitement pour être recyclé (bain de l'industrie de traitement de surfaces, Sider, Arcelor-metal, Hadjar Algerie). La composition de la solution étudiée est la suivante : acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) à  $150 \text{ g.L}^{-1}$  contenant du Fe (II) à  $26 \text{ g.L}^{-1}$ .

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de l'étude de l'influence de quelque paramètres sur l'efficacité d'élimination des ions Fe (II) de l'acide sulfurique de bain de décapage tels que la densité de courant, le débit de circulation de la solution à traiter, la nature des membranes, la température, le temps, la concentration de l'acide sulfurique, la concentration des ions Fe (II) dans le compartiment central et receveur. Des comparaisons entre les modes de fonctionnement de procédés (fermé et ouvert), et également entre les différentes configurations (trois et quatre compartiments). Nous avons également étudié la purification, dans une atmosphère inerte, d'une solution désoxygénée.

## VI ELIMINATION DES IONS DE FER DE L'ACIDE SULFURIQUE

### VI.1 ELIMINATION DES IONS DE FER A L'AIDE D'UNE CELLULE A QUATRE COMPARTIMENTS

#### VI.1.1 Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé :

L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination du fer par électrodialyse a été réalisée sur une cellule à quatre compartiments en mode de fonctionnement en circuit fermé.

##### VI.1.1.1 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  $150 \text{ g.L}^{-1}$  contenant  $26 \text{ g.L}^{-1}$  de fer.

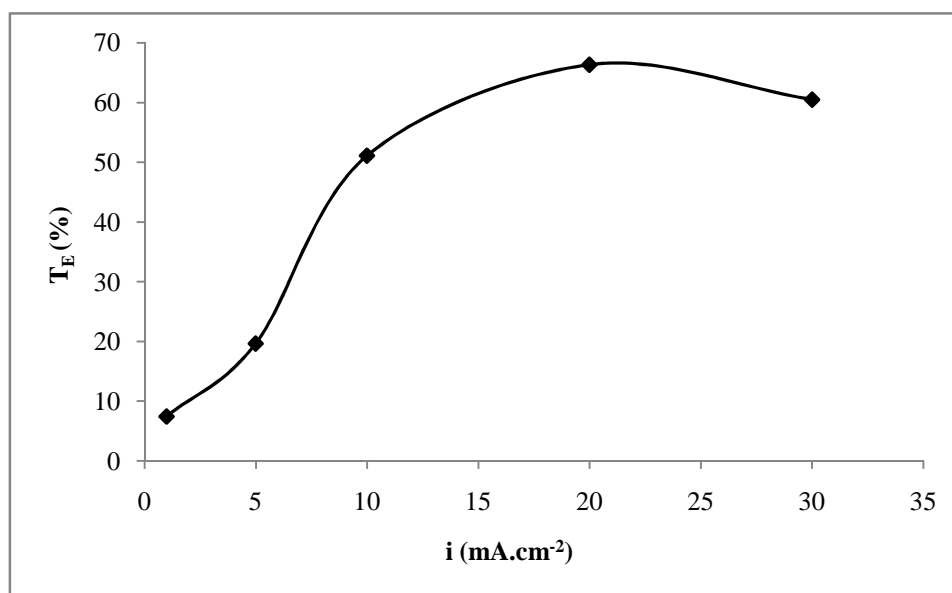
Les conditions opératoires d'électrodialyse sont les suivantes :

- La cellule utilisée à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- La membrane CMX est équilibrée avec la solution étudiée.
- Dans le compartiment anodique circule une solution d'acide sulfurique à 0,1N.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution de l'acide sulfurique contenant des ions Fe (II) :  $[\text{H}_2\text{SO}_4 (1,53 \text{ M}) + \text{FeSO}_4 (0,46 \text{ M})]$ .
- Dans le compartiment receveur circule une solution de l'acide nitrique à 0,1N.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- Les densités de courant appliquées sont : 1; 5; 10; 20 et  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ .
- Le débit de circulation des solutions est égal à  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ .
- La température est de  $25^\circ\text{C}$ .

#### A) Taux d'épuration :

Les résultats analysés en termes de taux d'épuration (*Figure VI.1*) montrent que l'augmentation de la densité de courant de 1 à  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  entraîne une augmentation du taux d'épuration de 7,43 à 66,32 %. Cependant l'augmentation de la densité jusqu'à  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$

conduit à une diminution du taux d'épuration à 60,49 %. A la fin de l'expérience réalisée à  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ , on a observé la formation d'un dépôt vert foncé sur la surface de la membrane, qui sépare les compartiments (A) et (R). Vu que le Fe (II) est le seul cation métallique qui existe dans la solution on peut dire que des deux composés verts suspectés ( $\text{FeSO}_4$  et  $\text{Fe(OH)}_2$ ) le dépôt formé est probablement constitué de  $\text{Fe(OH)}_2$ , puisque le  $\text{FeSO}_4$  est très soluble par contre  $\text{Fe(OH)}_2$  est très peu soluble ( $K_s = 4,9 \cdot 10^{-17}$ ). Le pH initial de la solution étudiée est très faible (0,26) et les pH mesurés après 7 h de traitement à 20 et  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$  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 à la surface de la membrane en cas de dépassement de courant limite [Jack et Grazyna, 1997].

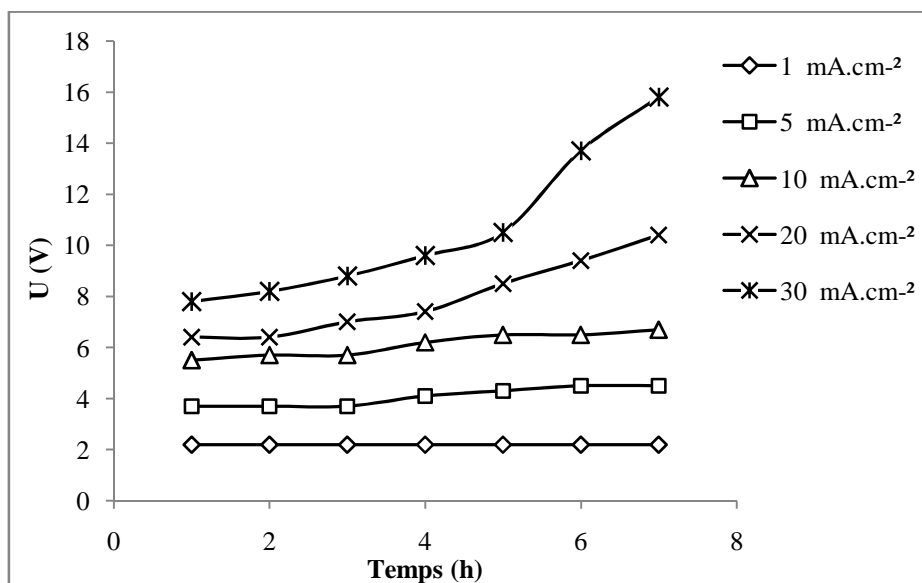


**Figure VI.1 :** Variation du taux d'épuration avec la densité de courant (Membrane CMX;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe (II)}]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

### B) 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 [Kai et al., 2009]. On remarque sur la Figure VI.2 qu'à la densité de courant  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  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  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) 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 à été enregistrée pour la densité  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$  (7,8 à 15,8V).

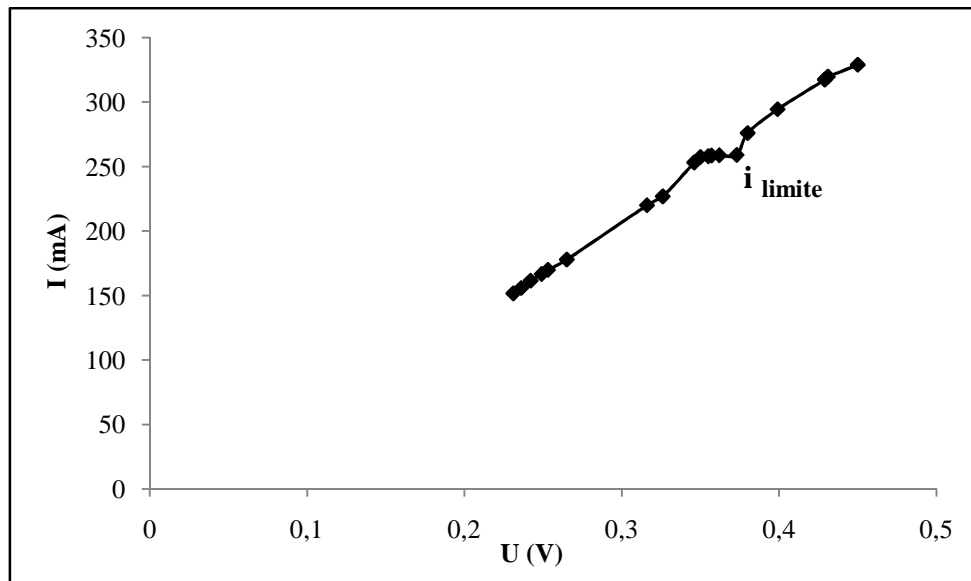


**Figure VI.2 :** Variation de la tension en cours du processus d'électrodialyse à différentes densités de courant (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

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 [Yanxin et al., 2011]. Dans le cas du traitement à  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ , le colmatage de la membrane est responsable de l'augmentation sensible 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.

### C) 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 enregistrer la différence de potentiel [Vitor et Maria, 2010; Yoshinobu, 2005].

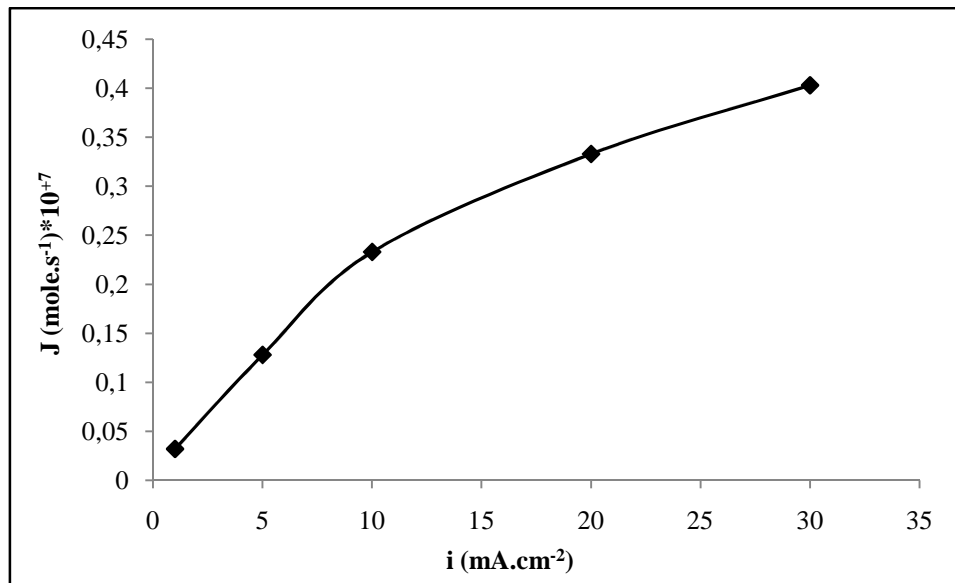


**Figure VI.3 :** Courbe intensité-potential de la membrane CMX dans une solution d'acide sulfurique contenant du fer (II)

La courbe intensité – potentiel enregistrée est donnée dans la (Figure VI.3). Nous remarquons sur la courbe un palier correspondant au courant limite (258,7 mA) et une densité de courant de 23,8 mA.cm<sup>-2</sup>. 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 hydroxydes provenant de la dissociation de l'eau à la surface de la membrane [Mavrov et al., 1993; Spiegler et al., 1971; Balster et al., 2007]. Sous l'effet du champ électrique, les protons (H<sup>+</sup>) se dirigent vers la cathode et les ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>) vers l'anode où leur rencontre avec les ions Fe (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 mA.cm<sup>-2</sup>) à laquelle a lieu la formation du dépôt sur la membrane dépassait la densité de courant limite (23,8 mA.cm<sup>-2</sup>). On déduit que dans notre cas le dépassement de la valeur du courant limite est bien responsable de la formation d'un dépôt à la surface de la membrane.

#### D) Flux de transfert des ions Fe (II):

La variation du flux de transfert des ions Fe (II) avec la densité de courant exprimée dans la (Figure VI.4).

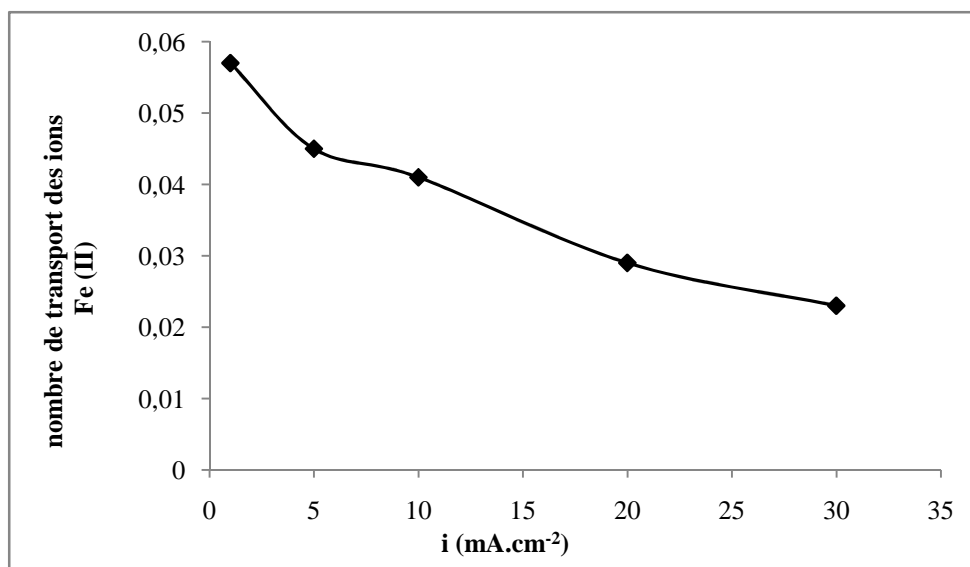


**Figure VI.4:** Evolution du flux de transfert du fer dans le compartiment receveur en fonction de la densité de courant (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

Sur la *Figure VI.4* on constate tout d'abord une augmentation sensible du flux de transfert avec la densité de courant dans l'intervalle  $1-10 \text{ mA.cm}^{-2}$ , qui ensuite devient moins sensible pour des valeurs de densité supérieures à  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

#### E) Nombres de transport des ions Fe (II) :

La variation du nombre de transport avec la densité de courant est illustrée sur la *Figure VI.5*. On remarque dans la *Figure VI.5* que les valeurs des nombres de transport sont faibles, ceci est dû à la forte compétition des protons avec les ions Fe (II). Nous constatons également que la valeur du nombre de transport diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Cette diminution est due aux flux opposés (appelés flux à contre-courant) qui augmentent avec l'augmentation de la densité de courant. Ce résultat signifie que le courant est principalement transporté par les protons qui ont une très grande mobilité.



**Figure VI.5:** Evolution de nombre du transport des ions Fe(II) en fonction de la densité de courant (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

#### F) Consommation 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 VI.1. Ce tableau montre qu'après 2h de traitement, l'augmentation de la densité de courant de 1 à 30 mA.cm<sup>-2</sup> conduit à une augmentation de la consommation d'énergie de 0,05 à 1,76 kWh.kg<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>. Il faut noter que la densité 30 mA.cm<sup>-2</sup> dépasse la valeur de la densité de courant limite (23,8 mA.cm<sup>-2</sup>). On a signalé précédemment qu'à la densité 30 mA.cm<sup>-2</sup> 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), a conduit à une consommation d'énergie excessive de 5,21 kWh.kg<sup>-1</sup>, les auteurs **Kai et al., 2009; Baltazar et al., 1992; Xiaoliang et al., 2012** ont obtenu également que la consommation d'énergie augmente avec l'augmentation de la tension de la cellule .

**Tableau VI.1 :** La variation de la consommation d'énergie et de la tension de la cellule en fonction de la densité de courant (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=150 g.L<sup>-1</sup>; [Fe (II)]=26 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 25°C ; 7h*).

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

### VI.1.1.2 Influence du débit :

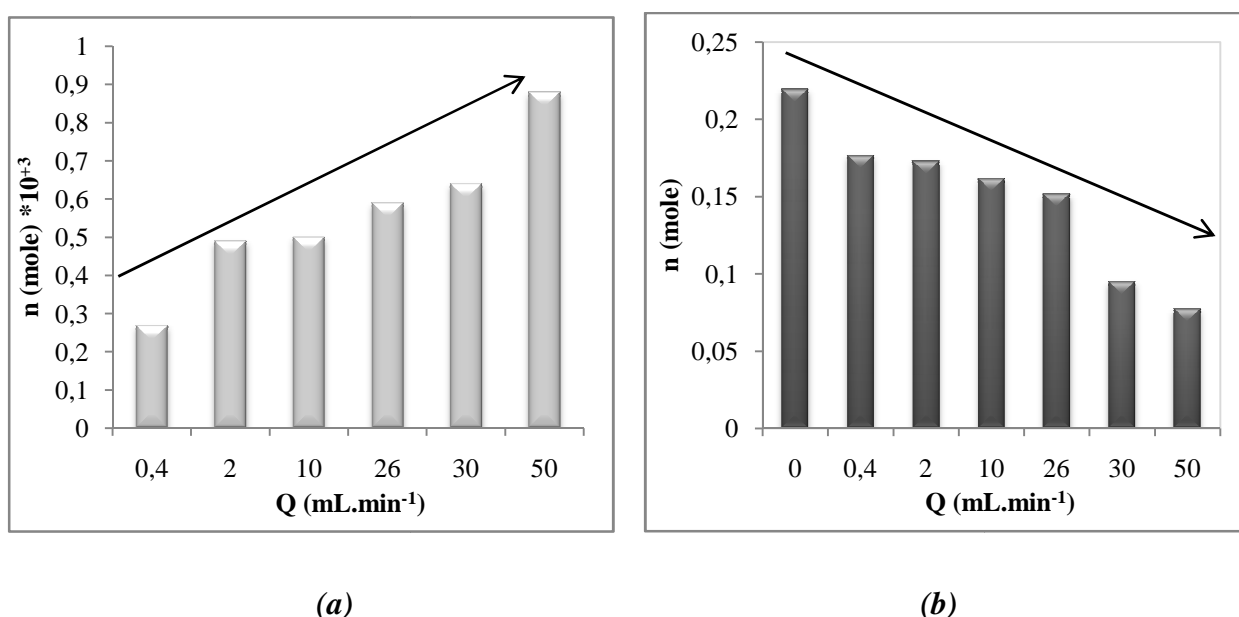
Le débit (Q) de circulation de la solution est un parmi les paramètres les plus importants dont dépendent les performances du procédé. Pour bien voir son effet sur l'élimination du fer, nous avons réalisé une série d'expériences d'électrodialyse à différents débits de circulation de la solution à traiter avec une densité de courant 20 mA.cm<sup>-2</sup>.

Les conditions opératoires d'électrodialyse sont les suivantes :

- La cellule utilisée est à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- La membrane CMX est équilibrée avec la solution étudiée.
- Dans le compartiment anodique circule une solution de l'acide sulfurique à 0,1N.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution de l'acide sulfurique contenant des ions Fe (II) : [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,53 M) + Fe (0,46M)].
- Dans le compartiment receveur circule une solution de l'acide nitrique à 0,1N.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- La densité du courant appliquée est 20 mA.cm<sup>-2</sup>.
- Les débits de circulation étudiés sont 0,4; 2; 10; 26 ; 30 et 50 mL.min<sup>-1</sup>.
- La température est 25,3°C.

### A) Evolution du nombre de moles d'ions Fe (II) :

Afin de voir l'influence du débit sur le transfert des ions de fer du compartiment d'alimentation au compartiment receveur, nous avons analysé au cours du traitement la concentration des ions de fer dans les compartiments d'alimentation et receveur. Les résultats obtenus sont exprimés par des courbes de dépendances du nombre de moles en fonction du débit (*Figures VI.6*). La *Figure VI.6* montre qu'au cours du temps le nombre de moles d'ions Fe (II) augmente dans le compartiment receveur (*a*) et diminue dans le compartiment d'alimentation (*b*). Ce résultat démontre bien le transfert des ions Fe (II) du compartiment d'alimentation au compartiment receveur.

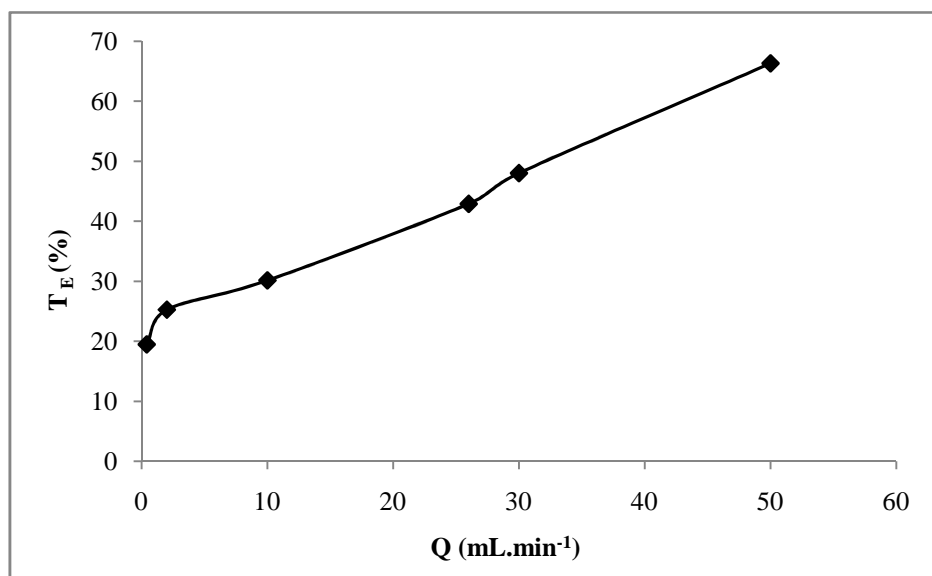


**Figure VI.6 :** Variation du nombre de moles d'ions Fe (II) durant le traitement, (*a*) : dans le compartiment receveur, (*b*) : dans le compartiment d'alimentation (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

### B) Taux d'épuration :

Les résultats obtenus (*Figure VI.7*) 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  $50 \text{ mL.min}^{-1}$  a permis d'atteindre un taux d'épuration de 66,32 %. Donc, en mode de fonctionnement en circuit

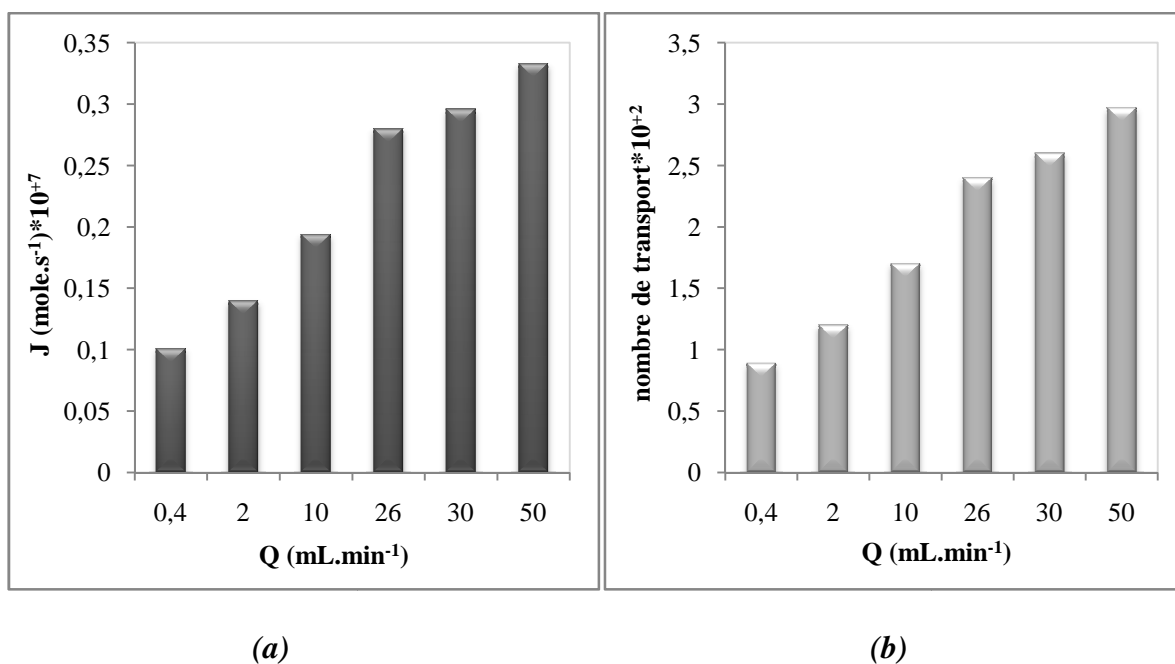
fermé (batch), il est indispensable que le débit de circulation soit suffisamment important pour rendre négligeable la variation de concentration de la solution dans le compartiment de dilution induite par le transfert d'électrolyte entre les deux compartiments. Des résultats similaires ont été obtenus par beaucoup de chercheurs [Zakia *et al.*, 1998; Azzeddine *et al.*, 2002; Kobuchi *et al.*, 1986] qui interprètent leurs résultats par la diminution de l'épaisseur de la couche frontière située à l'interface membrane-solution, avec l'augmentation de débit.



**Figure VI.7:** Variation du taux d'épuration avec le débit (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150$  g.L<sup>-1</sup>;  $[Fe(II)]=26$  g.L<sup>-1</sup>;  $20$  mA.cm<sup>-2</sup>;  $25^\circ C$ ;  $7$  h).

### C) Flux et nombre de transport des ions Fe ( II ) :

La Figure VI.8 fait apparaître que, lorsque le débit de circulation de la solution à traiter augmente le flux et nombre de transport des ions Fe (II) dans le compartiment receveur augmentent. Ce résultat est prévisible puisque la quantité de cations qui entre dans le compartiment d'alimentation est directement liée au débit de la solution. Ce résultat s'explique par l'apport rapide de nouvelle solution chargée en cations diminuant ainsi l'appauvrissement de la solution et l'épaisseur de la couche limite (couche de diffusion). L'allure de la courbe de variation du nombre de transport avec le débit de circulation de la solution d'alimentation est similaire à celles obtenues avec le flux. Malgré que cette augmentation soit appréciable, le nombre de transport reste faible à cause de la compétition des ions H<sup>+</sup> avec les ions Fe (II).



**Figure VI.8:** Evolution de flux (a) et nombre de transport (b) des ions Fe (II) avec le débit (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

#### D) Rendement faradique :

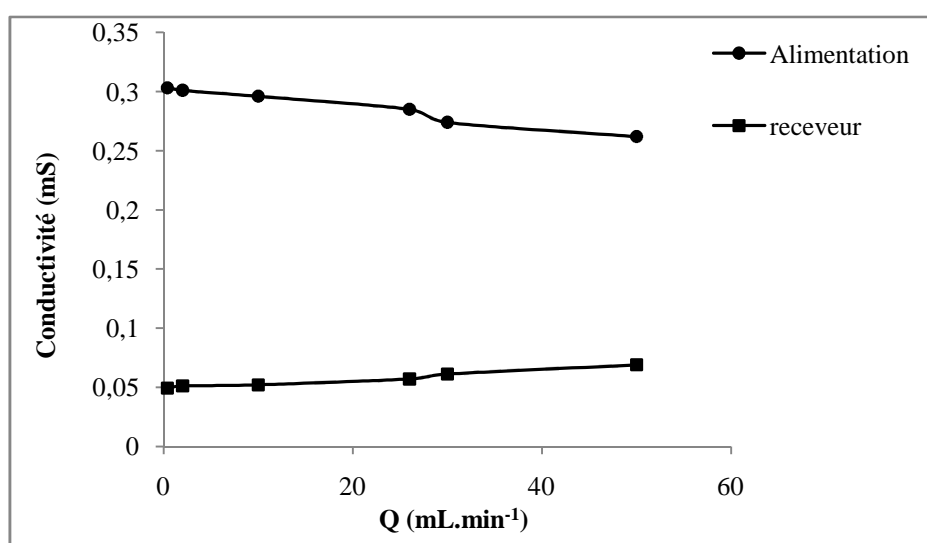
À l'aide de la relation (Eq V.11), on calcule le rendement faradique. Le tableau VI.2 dénote clairement une augmentation du rendement faradique avec l'augmentation du débit de circulation de la solution à traiter. Il faut noter que les rendements faradiques restent toujours faibles, le courant électrique est donc principalement transporté par les protons.

**Tableau VI.2:** Variation du rendement faradique avec le débit de circulation de la solution à traiter (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

$Q \text{ (ml.min}^{-1}\text{)}$	0,4	2	10	26	30	50
$R_F \text{ (\%)} $	0,893	1,240	1,720	2,480	2,630	2,970

**E) Conductivité :**

Pendant les expériences d'électrodialyse, en plus de la mesure de la concentration des ions de fer dans le compartiment d'alimentation et receveur, nous avons également suivi la variation de la conductivité à différents débits. Les résultats de mesure de la conductivité ont été exprimés sous forme de courbe de dépendance de variation de la conductivité en fonction du débit (*Figure VI.9*). La *Figure VI.9* montre que l'augmentation du débit induit une diminution de la conductivité de la solution dans le compartiment d'alimentation et une augmentation dans le compartiment receveur. Ces variations peuvent être attribuées à la variation de la concentration des ions Fe (II) dans les deux compartiments (A) et (R).



**Figure VI.9:** La variation de la conductivité de la solution dans les compartiments d'alimentation et receveur en fonction du débit (Membrane CMX ;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  ;  $25^\circ\text{C}$  ; 7h).

**F) Consommation d'énergie :**

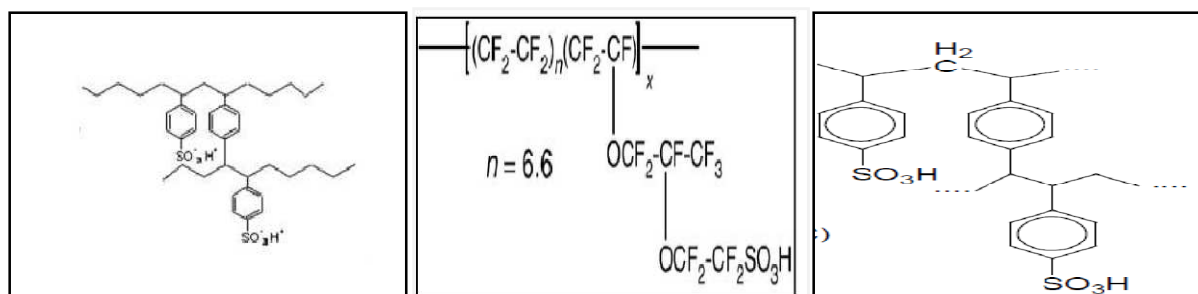
La variation de consommation d'énergie avec le débit de circulation dans le compartiment d'alimentation est présentée dans le tableau VI.3. On constate que lorsqu'on applique le plus faible débit ( $0,4 \text{ mL.min}^{-1}$ ) la consommation d'énergie est de  $19,4 \text{ kWh.kg}^{-1}$ . Cependant, avec le plus grand débit ( $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ) la consommation d'énergie est égale à  $1,85 \text{ kWh.kg}^{-1}$ . Ce résultat indique que l'augmentation du débit, entraîne une diminution de la consommation d'énergie. Le renouvellement de la solution est d'autant plus rapide que le débit est élevé.

**Tableau VI.3:** Variation de la consommation d'énergie en fonction de débit (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=150 g.L<sup>-1</sup>; [Fe (II)]=26 g.L<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C ; 7h).*

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	0,4	2	10	26	30	50
$We$ (kWh.kg <sup>-1</sup> )	19,4	8,14	4,67	3,57	2,22	1,85

### VI.1.1.3 Influence de la nature de membrane :

Dans le but d'étudier l'influence de la nature de membrane sur l'élimination des ions fer de l'acide sulfurique, nous avons choisi trois types de membrane CMX, CMV et Nafion 117 dont les caractéristiques sont données dans le tableau V.1. Les membranes CMX et CMV ont une structure hydrocarbonée homogène, polystyrène sulfoné et la membrane Nafion 117 est constituée d'un squelette de polytétrafluoroéthylène et de chaînes pendantes de perfluorovinyle éther, régulièrement espacées, terminées par un groupe ionique sulfonique.



*Membrane CMX*

*Membrane Nafion 117*

*Membrane CMV*

Les conditions opératoires d'électrodialyse appliquées sont les suivantes :

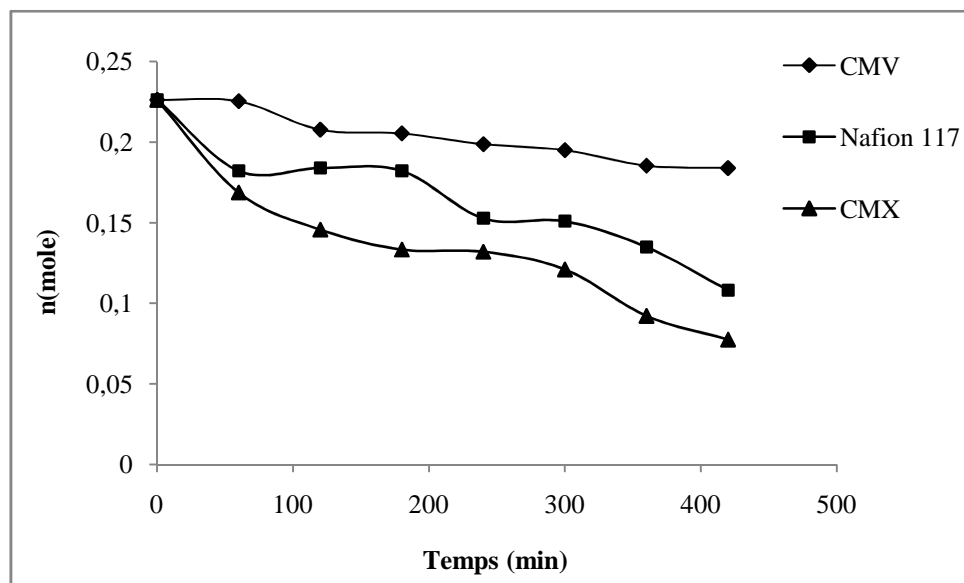
- La cellule utilisée est à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- Les membranes utilisées CMX, Nafion 117 et CMV ont été équilibrées préalablement avec la solution étudiée.
- Dans le compartiment anodique circule une solution d'acide sulfurique à 0,1N.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution de l'acide sulfurique contenant des ions Fe (II): [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,53 M) + Fe (0,46 M)].
- Dans le compartiment receveur circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.

- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- La densité du courant appliquée est de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ .
- Le débit de circulation appliqué est de  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ .
- La température est de  $25^\circ\text{C}$ .

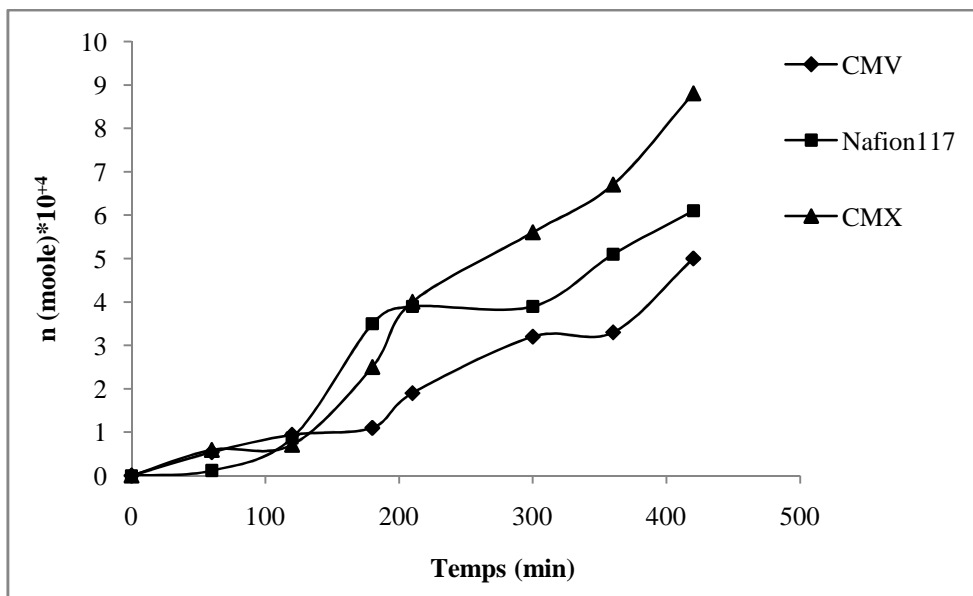
#### A) Evolution du nombre de moles d'ions Fe (II) :

Les résultats de dosage des prélèvements effectués à la sortie du compartiment central et du compartiment receveur durant les différents procédés, nous ont permis de tracer les courbes de variation du nombre de moles d'ions de fer en fonction du temps pour les trois types de membrane sont présentées sur la *Figure (VI.10 ) et (VI.11)*.

Toutes ces figures montrent qu'au cours du temps le nombre mole des ions Fe (II) diminue dans le compartiment d'alimentation (*Figure.VI.10*) et augmente dans le compartiment receveur (*Figure VI.11*). Ce résultat démontre bien que la cinétique de transfert des ions Fe (II) à travers la membrane CMX est plus importante que celle à travers la membrane Nafion 117 et CMV.



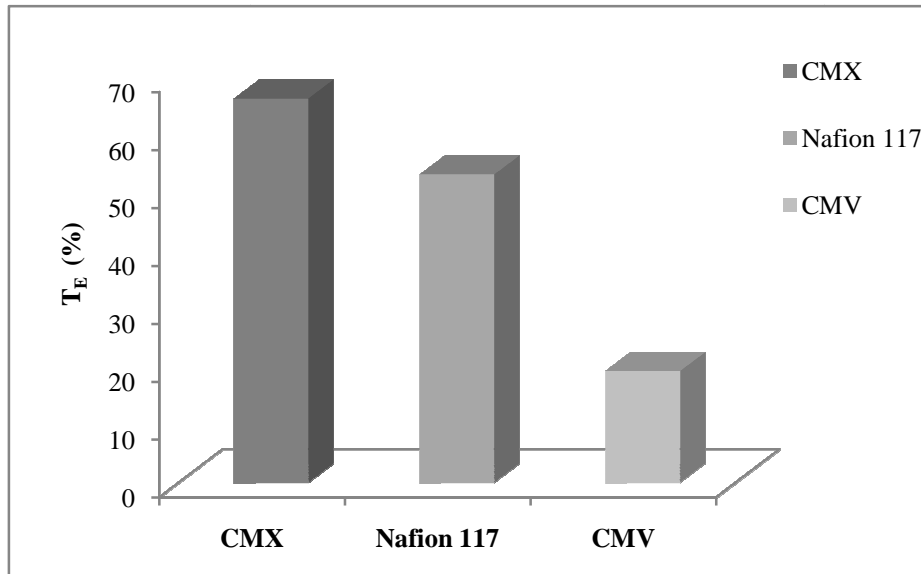
**Figure VI.10:** Variation du nombre de moles de Fe (II) en fonction de temps dans le compartiment d'alimentation avec différentes membranes ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe (II)}]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).



**Figure VI.11:** Variation du nombre de moles de Fe (II) en fonction de temps dans le compartiment receveur pour différentes membranes ( $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).

### B) Taux d'épuration :

Les résultats exprimés en termes de taux d'épuration (*Figure VI.12*) montrent que la membrane CMX assure la meilleure épuration de la solution (66,32 %). 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 (Tableau.V.1). La membrane CMX est retenue pour la suite de l'étude.



**Figure VI.12:** Taux d'épuration obtenus avec différentes membranes ( $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).

### C) Flux et nombre de transport :

Le tableau VI.4 rassemble les valeurs du flux et du nombre de transport des ions Fe (II) transférés vers le compartiment receveur obtenues avec différentes membranes.

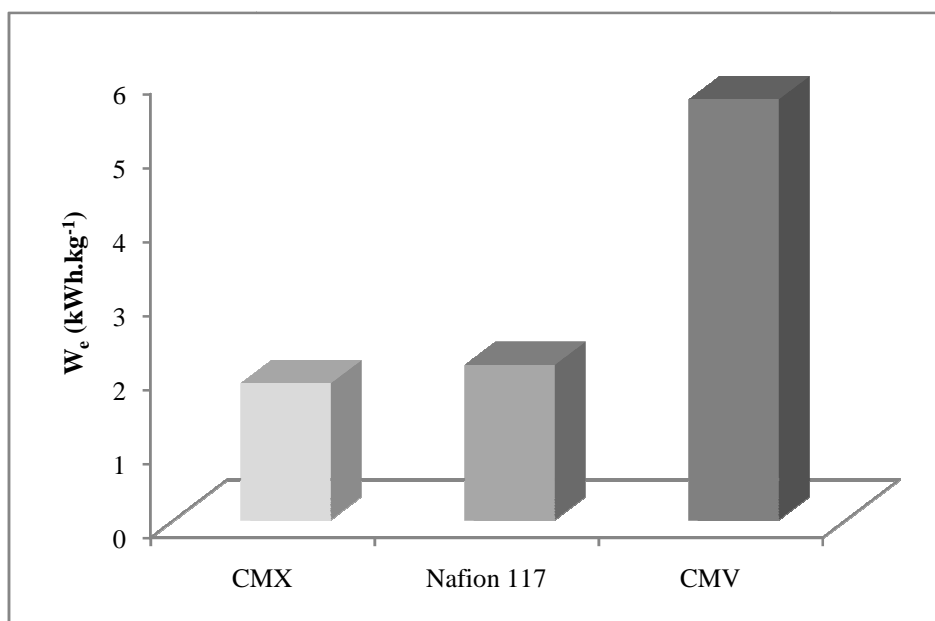
**Tableau VI.4 :** Flux et nombre de transport des ions Fe (II) ( $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).

Membrane	$J \cdot 10^{+6}$ mole.s <sup>-1</sup>	t
CMX	0,033	0,029
Nafion 117	0,023	0,020
CMV	0,019	0,017

On remarque que le flux de transfert des ions Fe (II) à travers la membrane CMX est plus élevé que ceux obtenus avec les membranes nafion 117 et CMV. Les valeurs du nombre de transport nous permettront de conclure que la membrane CMX est plus perméable aux ions Fe (II) que les deux autres membranes.

### D) Consommation d'énergie :

La consommation d'énergie pour une opération de traitement a été calculée pour différentes membranes cationiques (CMX, Nafion 117, CMV). La *Figure VI.13* montre que les valeurs de consommation d'énergie pour les membranes CMX et Nafion 117 sont approximativement équivalentes. Cependant, la consommation d'énergie obtenue avec la membrane CMV est nettement supérieure à celles des deux autres membranes. Le tableau V.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 VI.13:** Consommation d'énergie en fonction de la nature de la membrane ( $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).

#### VI.1.1.4 Influence de la concentration du fer :

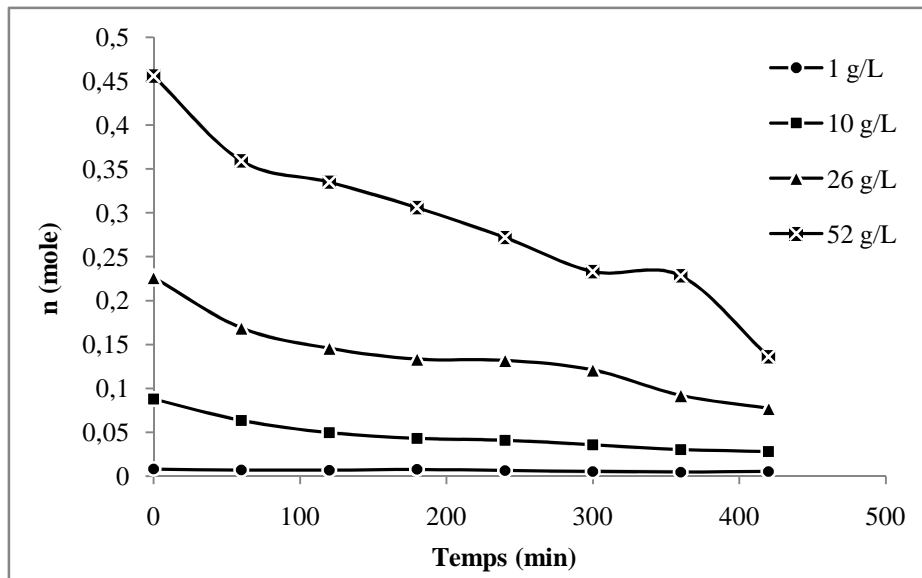
Pour étudier l'influence de la concentration initiale du fer dans la solution d'alimentation, circulant dans le compartiment central, sur la purification de l'acide sulfurique par électrodialyse, nous avons réalisé des expériences à différentes concentrations en ions Fe (II) et sous les conditions opératoires suivantes:

- La cellule utilisée est à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- La membrane utilisée est CMX.
- Dans le compartiment anodique circule une solution de l'acide sulfurique à 0,1N.

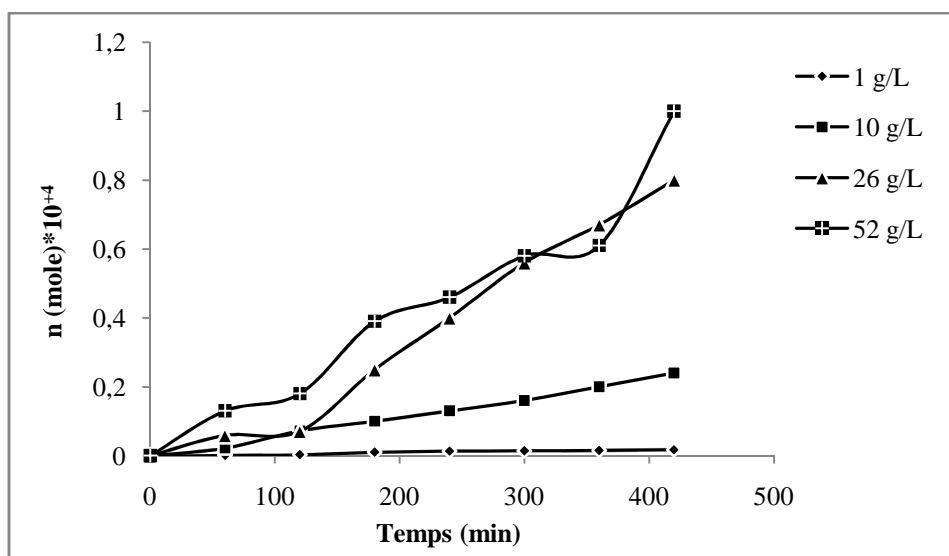
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution de l'acide sulfurique à 150 g.L<sup>-1</sup> contenant des ions Fe(II) à différentes concentrations: 1; 10; 26; 52 g.L<sup>-1</sup>.
- Dans le compartiment receveur circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- La densité du courant appliquée est de 20 mA.cm<sup>-2</sup>.
- Le débit de circulation appliqué est de 50 mL.min<sup>-1</sup>.
- La température est de 25 °C.

### A) Nombre de moles :

L'effet de la concentration des ions Fe (II) dans le compartiment d'alimentation sur leur l'élimination a été étudié en suivant la variation du nombre de moles des ions Fe (II) dans la solution traitée. Le débit d'alimentation était de 50 mL.min<sup>-1</sup> et le courant appliqué est 20 mA.cm<sup>-2</sup>. La variation de nombre de moles d'ions Fe (II) à la sortie du compartiment d'alimentation et receveur est présentée sur les *Figures VI.14 et VI.15*.



**Figure VI.14:** Variation du nombre de moles de Fe (II) en fonction du temps dans le compartiment d'alimentation pour différentes concentrations initiales en ions Fe (II) (Membrane CMX;  $[H_2SO_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).



**Figure VI.15:** Variation du nombre de moles de Fe (II) en fonction du temps dans le compartiment receveur pour différentes concentrations initiales en ions Fe (II) (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

Les Figures VI.14 et VI.15 montrent une diminution du nombre de moles d'ions de fer dans le compartiment d'alimentation et une augmentation dans le compartiment receveur pour de différentes concentrations de fer en fonction de temps. Des résultats similaires ont été signalés par **Laura et al., 2007** et **Ozgür et al., 2011**.

#### B) Taux d'épuration :

Les résultats des taux d'élimination du fer en fonction de la concentration des ions fer sont illustrés dans le tableau (VI.5). Les résultats obtenus montrent que le taux d'épuration augmente lorsqu'on augmente la concentration du fer dans le compartiment d'alimentation. Le taux d'épuration est égal à 70,17 % lorsque la concentration du fer est de  $52 \text{ g.L}^{-1}$ . **Wang et al., 2012**; **Chang et al., 2010** ont observé que le taux de purification de l'acide augmente avec l'augmentation de la concentration du fer dans la solution à traiter.

**Tableau VI.5 :** Valeurs du taux d'épuration des solutions contenant initialement différentes concentrations de Fe (II) ( $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

$[Fe(II)]$ ( $\text{g.L}^{-1}$ )	1	10	26	52
$T_E$ (%)	35,31	59,39	66,32	70,17

**C) Flux et nombre de transport :**

Les variations du flux et du nombre de transport en fonction de la concentration initiale dans le compartiment central sont illustrées dans le tableau VI.6. On peut remarquer que le flux et le nombre de transport des ions fer augmentent avec l'augmentation de la concentration de la solution à traiter.

Les rendements faradiques donnent une indication sur les performances du procédé et plus particulièrement les rendements des opérations. Les résultats obtenus indiquent que les rendements électriques sont légèrement plus élevés pour les concentrations 26 et 52 g.L<sup>-1</sup>.

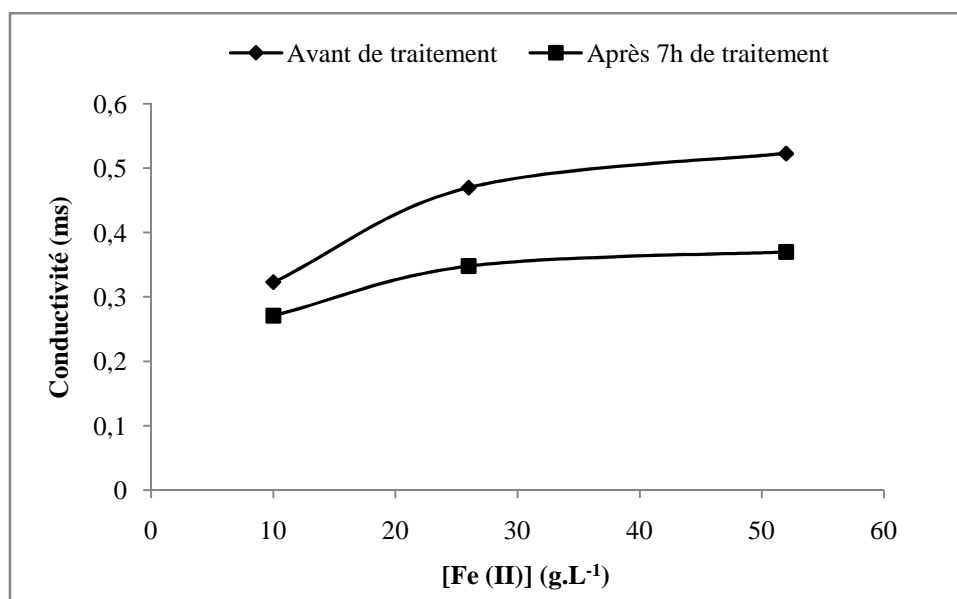
D'une manière générale le rendement faradique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du fer dans la solution à traiter.

**Tableau VI.6 :** Flux, nombre de transport et rendement faradique à différentes concentrations de Fe (II) (Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=150 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7h).

[Fe(II)] (g.L <sup>-1</sup> )	1	10	26	52
$J$ (mole.s <sup>-1</sup> )*10 <sup>+7</sup>	0,0035	0,0844	0,336	0,398
$t$	0,00031	0,0074	0,029	0,035
$R_F$ (%)	0,031	0,74	2,97	3,53

**D) Conductivité :**

Durant les expériences de l'étude de l'influence de la concentration en ions Fe (II), nous avons suivi la variation de la conductivité de la solution dans le compartiment d'alimentation. La variation de la conductivité avec la concentration de Fe (II) est présentée sur la *Figure VI.16*.



**Figure VI.16:** La variation de la conductivité de la solution dans le compartiment d'alimentation avant et après de traitement en fonction de la concentration d'ions de Fer dans la solution à traiter. (Membrane CMX;  $[H_2SO_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

On remarque sur la *Figure VI.16* que la conductivité de la solution à traiter augmente avec la concentration du fer. On remarque qu'après un traitement par électrodialyse d'une durée de 7 heures la conductivité de la solution diminue.

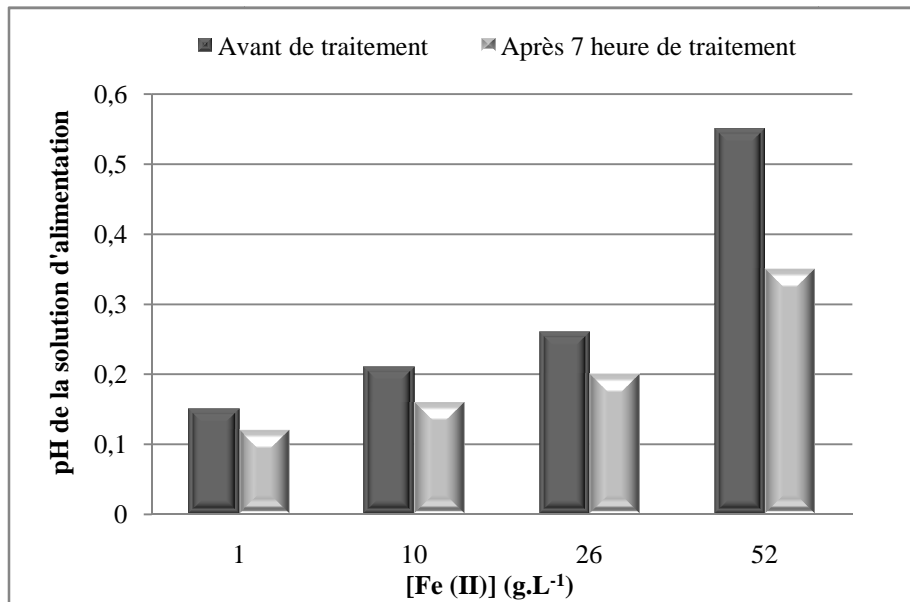
On peut expliquer cette diminution de la conductivité par transfère des ions fer et les protons par effets de champs électrique de la solution de compartiment d'alimentation vers les compartiments receveur. Lorsque la concentration de ions Fe (II) et  $H^+$  diminuer la conductivité de la solution a traité de compartiment d'alimentation diminué. Des résultats semblables ont été obtenus par **Ozgür et al., 2011** lors de la purification par électrodeionisation de l'acide sulfurique contaminé par les ions  $Cu^{2+}$ .

#### E) pH de la solution d'alimentation :

Pendant de cette étude nous avons également mesuré le pH avant et après le traitement des solutions étudiées à différentes concentrations en fer. Les résultats obtenus ont été exprimés sous forme d'histogrammes (*Figure VI.17*).

Dans cette figure on remarque que le pH augmente avec la concentration du fer dans la solution à traiter avant le traitement. Après 7 heures de traitement par d'électrodialyse le pH diminue pour chaque concentration de fer. Cette diminution peut être expliquée par le transfert

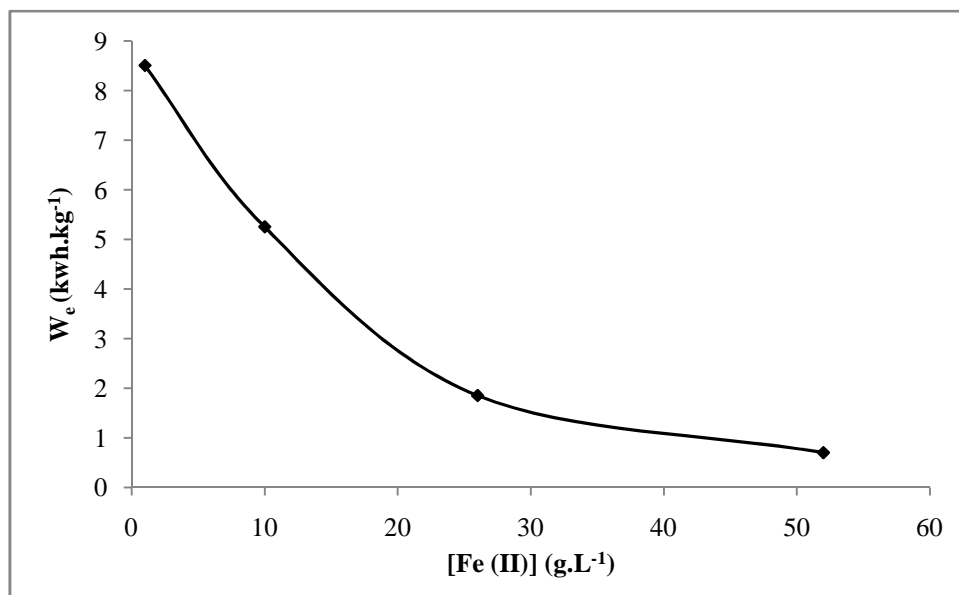
des ions Fe (II) vers le compartiment receveur et l'arrivée des protons au compartiment d'alimentation, qui renforce l'acidité de la solution. **Ozgür et al.; 2011** ont observé des variation de pH identiques à celles que nous avons trouvées.



**Figure VI.17:** Variation du pH dans le compartiment d'alimentation en fonction de la concentration des ions Fe (II) (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

#### F) Consommation d'énergie:

La **Figure VI.18** montre l'effet de la concentration des ions de fer sur la consommation d'énergie. On remarque que lorsque la concentration des ions Fe (II) augmente la consommation d'énergie diminue. Pour des résultats similaires **Yanxin et al., 2011** ont interprété la diminution de la consommation d'énergie avec la concentration de fer par la diminution de la résistance électrique de la cellule avec la concentration du Fer.



**Figure VI.18:** Variation de la consommation d'énergie de la cellule en fonction de la concentration des ions fer (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

#### VI.1.1.5 Influence de la concentration du fer dans le compartiment receveur :

Dans notre cas, l'élimination du fer consiste à transférer le fer du compartiment central au compartiment receveur où il se sera confiné. Le transfert continu du fer conduit à l'augmentation de la concentration de ce dernier dans le compartiment receveur qui pourrait influencer le transfert du fer. Pour voir l'effet de la concentration du fer dans le compartiment receveur sur l'efficacité du procédé, nous avons réalisé des expériences à différentes concentrations du fer dans le compartiment receveur.

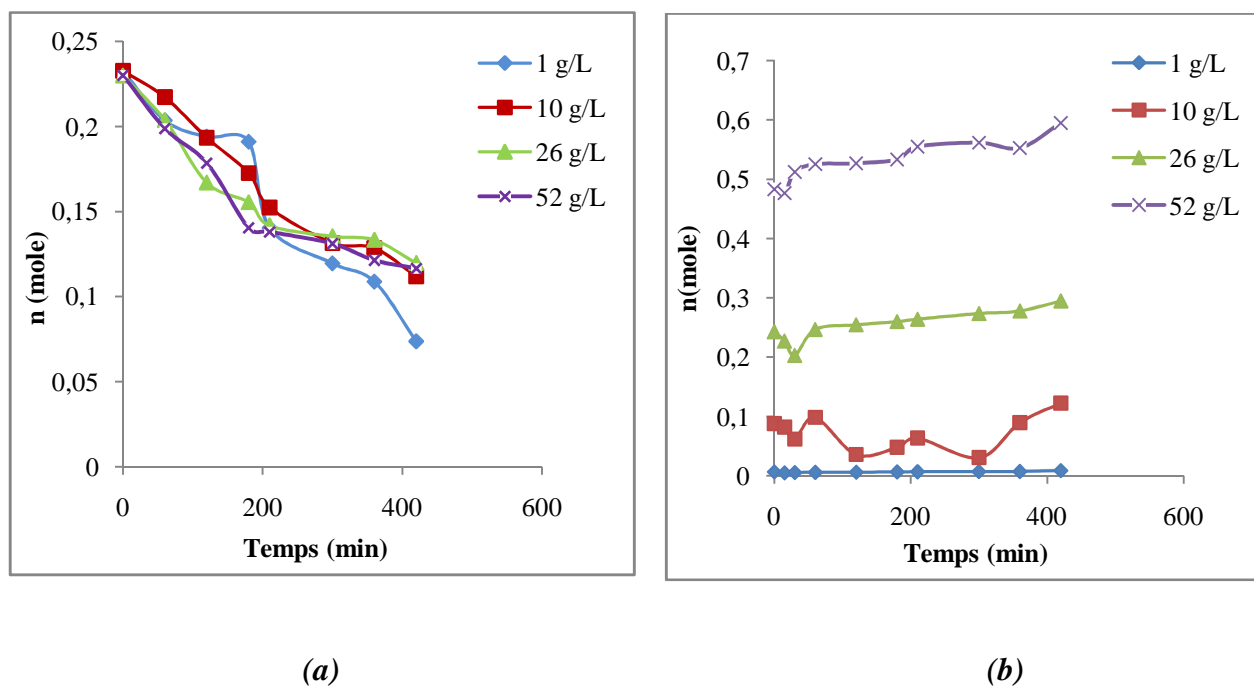
Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- La cellule utilisée est à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- La membrane utilisée est CMX.
- Dans le compartiment anodique circule une solution de l'acide sulfurique à 0,1N.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution d'acide sulfurique à  $150 \text{ g.L}^{-1}$  contenant des ions Fe (II) à la concentration  $26 \text{ g.L}^{-1}$ .
- Dans le compartiment receveur circule une solution de l'acide nitrique à 0,1N et différent concentration des ions Fe (II) : 1; 10; 26;  $52 \text{ g.L}^{-1}$ .

- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- La densité du courant appliquée est  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ .
- Le débit de circulation est  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ .
- La température est  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### A) Evolution du nombre de moles de fer :

Les résultats de l'analyse du nombre de moles des ions fer dans les compartiments central (a) et receveur (b) en fonction du temps sont présentés dans la *Figure VI.19*. On constate qu'au cours de l'opération de l'électrodialyse, le nombre de moles d'ions Fe (II) diminue dans le compartiment d'alimentation et augmente dans le compartiment receveur. Ce résultat montre que l'application du champ électrique conduit bien au transfert des ions par migration d'une partie des ions fer du compartiment d'alimentation au compartiment receveur.



**Figure VI.19:** Evolution du nombre de moles d'ions Fe(II) dans les compartiments (a) central et (b) receveur en fonction temps (Membrane CMX;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

**B) Taux d'épuration :**

L'analyse de la concentration du fer dans le compartiment receveur nous a permis de calculer les taux d'épuration. Les résultats sont illustrés dans le tableau (VI.7).

Les résultats présentés dans le tableau VI.7 montrent que le taux d'élimination des ions fer diminue avec l'augmentation de leur concentration du fer dans le receveur. En général, selon l'équation de Nernst-Planck, le flux de transfert global correspond à la somme des flux de migration et de diffusion. Quand la concentration du fer dans le receveur est inférieure à celle dans le compartiment d'alimentation, les flux de transfert par migration et par diffusion s'effectuent dans le même sens. Cependant, avec l'augmentation de la concentration du fer dans le receveur, le flux de transfert par diffusion diminue et lorsque la concentration du fer dans le compartiment receveur devient plus grande que celle dans le compartiment d'alimentation, le sens du flux de diffusion s'inverse. Pour les concentrations étudiées, le flux de diffusion est inférieur au flux de migration. Cependant, la diminution du flux de diffusion dans le sens Alimentation → Receveur entraîne une diminution du flux global et par voie de conséquence une diminution du taux d'élimination.

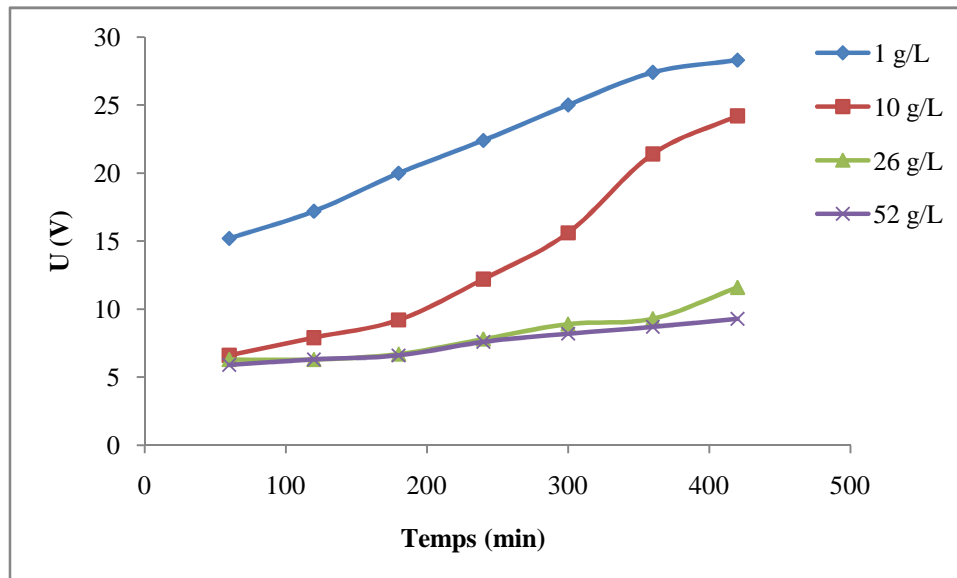
**Tableau VI.7 :** Valeurs du taux d'épuration de la solution traitée à différentes concentrations de Fe (II) dans le compartiment receveur (*Membrane CMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=150 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7h*).

<i>[Fe (II)]</i> <i>g.L<sup>-1</sup></i>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>10</b>	<b>26</b>	<b>52</b>
<i>T<sub>E</sub> (%)</i>	66,32	60,57	51,91	47,94	43,67

**C) La tension de la cellule :**

L'évolution de la tension de cellule au cours d'électrodialyse de la solution étudiée, pour différentes concentrations en ions Fe (II) dans le compartiment receveur, est présentée dans la *Figure VI.20*. Cette figure montre que plus la concentration des ions fer est grande plus la tension de la cellule durant le traitement est stable. Nous interprétons ce résultat par la diminution de la concentration des protons due à la fuite en protons. L'effet de cette diminution sur la tension sera plus important quand la force ionique de la solution est faible. Cependant, quand la force ionique est appréciable (dans notre cas assurée par une

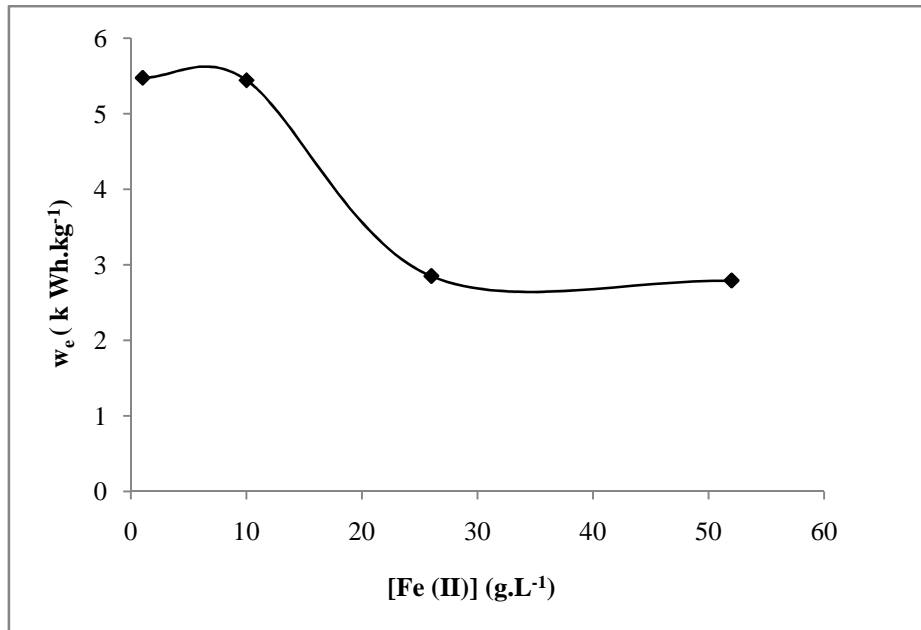
concentration en ions Fe (II) relativement importante), la fuite en protons à travers la membrane AMX n'entraînerait pas une variation sensible de la résistance, par conséquent la tension reste plus ou moins stable.



**Figure VI.20:** Variation de la tension de la cellule au cours d'électrodialyse de solutions de différentes concentrations en fer dans le compartiment receveur (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

#### D) Consommation d'énergie :

Les résultats de calcul de la consommation d'énergie à différentes concentrations en ions Fe (II) dans le compartiment receveur ont été exprimés sous forme de courbe de dépendance (Figure VII.21). La Figure VI.21 montre bien la diminution de la consommation de l'énergie avec l'augmentation de la concentration des ions fer. Les auteurs Yanxin et al., 2011; Xiaoliang, 2012 expliquent la diminution de la consommation d'énergie avec la concentration des ions fer par la réduction de la résistance électrique de la cellule.



**Figure VI.21:** Variation de la consommation d'énergie avec la concentration du Fe (II) dans le compartiment receveur (Membrane CMX;  $[H_2SO_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

#### VI.1.1.6 Influence de la concentration de l'acide sulfurique :

Pour étudier l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur l'élimination du fer, nous avons réalisé une série d'expériences d'électrodialyse à différentes concentrations d'acide sulfurique contenant du fer à la concentration  $26 \text{ g.L}^{-1}$ .

Les conditions opératoires de cette étude sont les suivantes :

- La cellule utilisée est à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- La membrane utilisée est CMX.
- Dans le compartiment anodique circule une solution d'acide sulfurique à 0,1N.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution de l'acide sulfurique à différentes concentrations 10; 50; 150; 300  $\text{g.L}^{-1}$  contenant des ions Fe (II) à  $26 \text{ g.L}^{-1}$ .
- Dans le compartiment receveur circule une solution de l'acide nitrique à 0,1N.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- La densité du courant appliquée est  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

- Le débit de circulation est  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- La température est  $25^\circ\text{C}$ .

#### A) pH des solutions d'acide sulfurique :

Pour voir l'effet de la concentration de l'acide sulfurique sur l'élimination des ions Fe (II), plusieurs solutions à différentes concentrations d'acide sulfurique (10; 50; 150 et  $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ont été préparées et contaminées avec du sulfate ferreux ( $\text{FeSO}_4$ ) à une concentration de  $26 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  en Fe (II). Le pH des solutions étudiées a été mesuré à la température  $25^\circ\text{C}$ . Les valeurs de pH, données dans le tableau VI.8, montrent que plus la concentration en acide est grande plus le pH est faible.

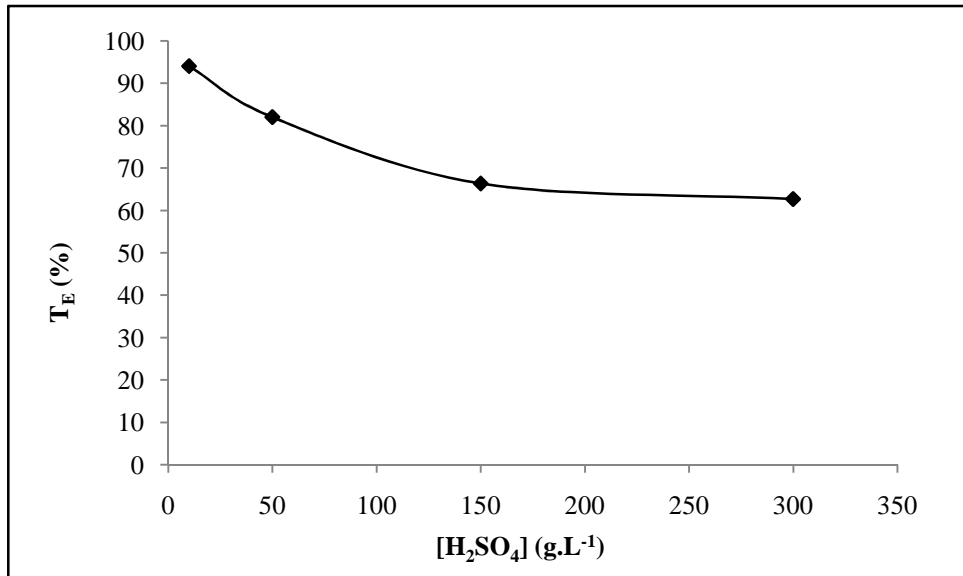
**Tableau VI.8 :** Variation du pH en fonction de la concentration de l'acide sulfurique contamine par des ions Fe (II) (*Membrane CMX; [Fe (II)] =  $26 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h*).

Mélange : [ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] et $\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	10	50	150	300
pH	0,46	0,34	0,26	0,19

#### B) Taux d'épuration :

Cette étude a été réalisée sur des solutions d'acide sulfurique à différentes concentrations (10; 50; 150 et  $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) contenant du Fe (II) comme impureté métallique à une concentration de  $26 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . La *Figure VI.22* montre que la concentration d'acide sulfurique a une influence sur l'élimination des ions Fe (II), notamment dans l'intervalle de concentration : 10 –  $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On constate que l'augmentation de la concentration de 10 à  $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination des ions Fe (II) de 94,01 à 66,23 %. En effet, dans les études de récupération de l'acide chromique par électrodialyse [**Cherif et Gavach, 1989; Juliette et al., 2006**] et par dialyse de diffusion [**Martí-Calatayud et al., 2012**] les auteurs ont expliqué la diminution de transfert des ions chrome et nickel par leur compétition avec les protons  $\text{H}^+$ , notamment quand la concentration de l'acide chromique est élevée. **Jinki et al., 2005** ont interprété la diminution de la récupération de l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par la diminution du coefficient de diffusion. Ainsi quand la concentration de l'acide augmente, la viscosité de la solution augmente entraînant la diminution du coefficient de diffusion des ions.



**Figure VI.22:** Variation du taux d'épuration avec la concentration de l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
(Membrane CMX; [Fe (II)] = 26 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7h).

### C) Flux, nombre de transport :

Les valeurs calculées du flux de transfert des ions Fe (II) dans le compartiment receveur et du nombre de transport pour les différentes concentrations d'acide sulfurique dans le compartiment central sont données dans le tableau VI.9. On constate que le flux et le nombre de transport des ions Fe (II) diminuent lorsque la concentration de l'acide augmente. Cette diminution est due à la concentration des protons qui augmente avec la concentration de l'acide. Il est connu que les protons sont des ions très mobiles et compétitifs

**Tableau VI.9:** Flux de transfert et nombre de transport à différentes concentrations de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
(Membrane CMX; [Fe (II)] = 26 g.L<sup>-1</sup>; 50 mL.min<sup>-1</sup>; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7h).

[ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g.L <sup>-1</sup> )	10	50	150	300
$J(\text{mole.s}^{-1}) * 10^{+6}$	0,135	0,121	0,033	0,017
$t$	0,120	0,107	0,029	0,015

### VI.1.1.7 Influence de la température :

Pour étudier l'influence de température sur l'élimination du fer, nous avons réalisé une série d'expériences d'électrodialyse à différentes températures.

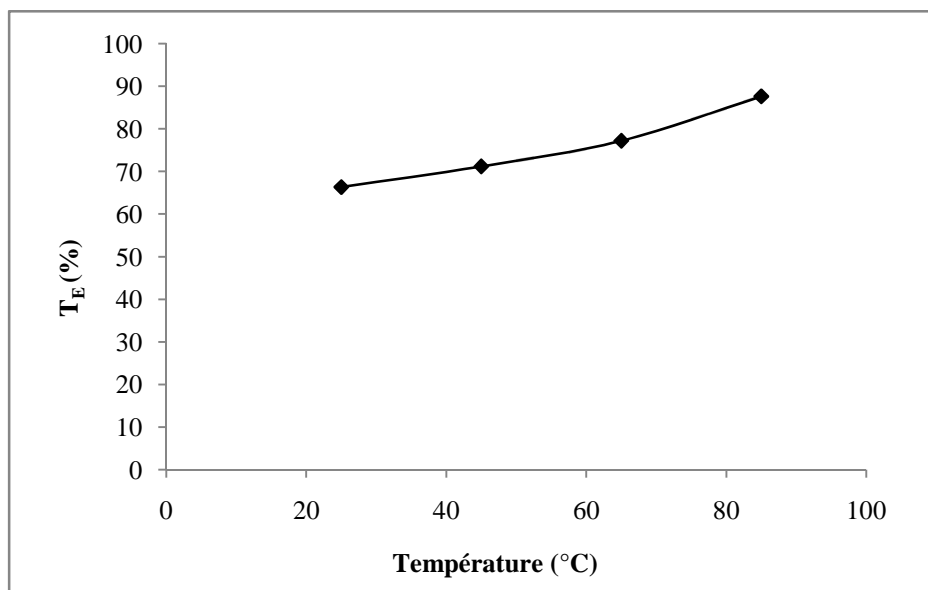
Les conditions opératoires appliquées dans cette étude sont les suivantes :

- La cellule utilisée est à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- La membrane utilisée est CMX.
- Dans le compartiment anodique circule une solution de l'acide sulfurique à 0,1N.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution d'acide sulfurique à une concentration  $150 \text{ g.L}^{-1}$  contenant des ions Fe (II) à  $26 \text{ g.L}^{-1}$ .
- Dans le compartiment receveur circule une solution de l'acide nitrique à 0,1N.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- La densité du courant appliquée est  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ .
- Le débit de circulation est  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ .
- La température est 25; 45; 65 et  $85^{\circ}\text{C}$ .

#### A) Taux d'épuration :

La *Figure VI.23* exprime la variation du taux d'épuration avec la température. Cette figure montre bien l'effet de la température sur l'élimination des ions Fe (II) de l'acide sulfurique dans le compartiment d'alimentation.

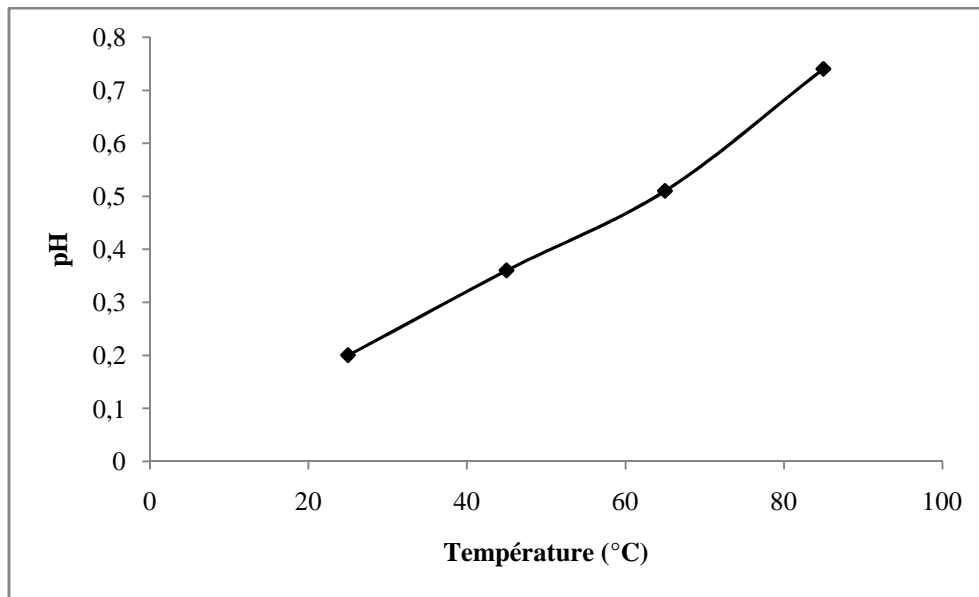
On remarque une augmentation du taux d'épuration avec la température. L'augmentation de la température de 25 à  $85^{\circ}\text{C}$  conduit à une augmentation du taux d'épuration de 66,32 à 87,63 %. Ceci peut être expliqué par le fait que le coefficient de diffusion augmente avec la température [Cifuentes et al., 2002]. De nombreux travaux Zakia et al., 1998; Azzeddine et al., 2002; Frenzel et al., 2005; Jingyi et al., 2011 ont montré que le taux d'épuration augmente avec la température. L'augmentation de la température augmente la mobilité des ions Fe (II) et diminue le transport des protons (réduction de la dissociation de l'eau à l'interface de la membrane). Une température très élevée conduit à une diminution de l'énergie cinétique des protons.



**Figure VI.23:** Variation du taux dépuration avec la température (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]= 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; 7h).

#### B) Variation du pH :

La variation de pH de la solution à traiter dans le compartiment d'alimentation en fonction de la température est donnée dans la *Figure VI.24*. Cette figure montre que le pH augmente avec la température. Cette augmentation de pH 0,20 de 25 °C à 0,74 de 85 °C est probablement due à la formation des ions bisulfate ( $HSO_4^-$ ) qui conduit à son tour à la formation du complexe  $FeHSO_4^+$ . La formation de  $HSO_4^-$  et  $FeHSO_4^+$  favorisée par l'augmentation de la température résulte du déplacement de l'équilibre (Eq I.11) dans le sens de la consommation des protons. **Cifuentes et al., 2002** ont étudié l'influence de la température sur la spéciation du cuivre et du fer en milieu acide. Ils ont obtenu que la concentration du complexe  $FeHSO_4^+$  augmente avec la température. Le bisulfate ( $HSO_4^-$ ) est la principale espèce des sulfates dérivés et sa concentration augmente avec la température [**Cifuentes et al., 2002**].



*Figure VI.24: Variation du pH dans le compartiment d'alimentation avec de la température*

#### **VI.1.1.8 Influence de la durée de traitement :**

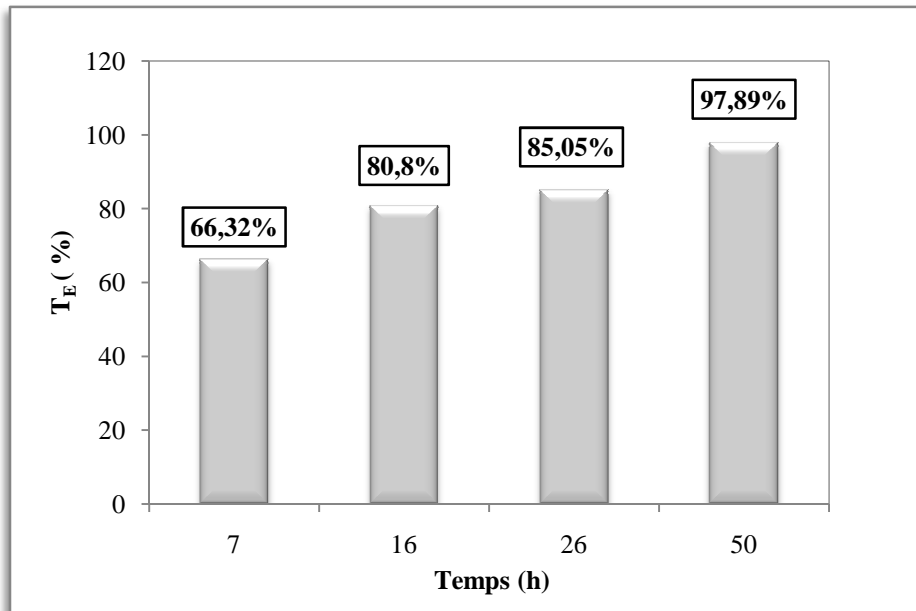
Nous avons aussi étudié l'influence de la durée de traitement par la technique d'électrodialyse sur l'élimination du fer de la solution à traiter. Pour ce but nous avons réalisé plusieurs expériences d'électrodialyse à différentes durées de traitement.

Les conditions opératoires de cette expérience sont comme suit :

- Une cellule à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- Dans les compartiments électrodes (receveur et cathodique) circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- La solution à traiter est une solution d'acide sulfurique à  $150 \text{ g.L}^{-1}$  contenant du Fer  $26 \text{ g.L}^{-1}$ .
- Dans le compartiment anodique circule une solution d'acide sulfurique à 0,1N.
- La densité de courant appliquée est  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ .
- Le débit de la solution à traiter est  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ .
- Les durées de traitement sont: 7; 16; 26; et 50 heures.

**A) Taux d'épuration :**

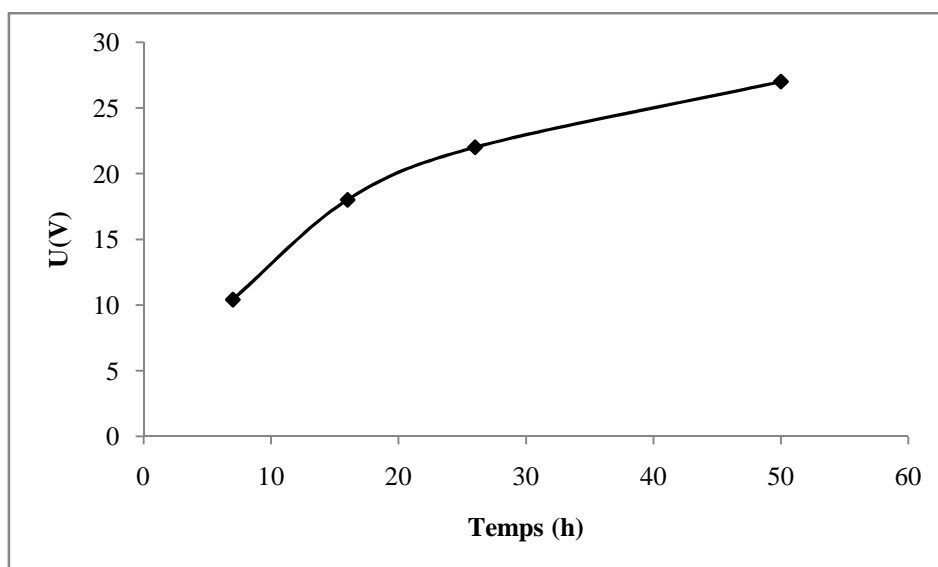
Les résultats expérimentaux obtenus illustrés par la *Figure VI.25* montrent une augmentation du taux d'épuration avec la durée de traitement. En effet, après une durée de traitement de 50 heures le taux d'épuration est égal à 97,89%.



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

**B) La tension de la cellule :**

La *Figure VI.26* présente la variation de la tension en fonction de temps. On remarque dans cette figure une augmentation de la tension de la cellule avec la durée de traitement. La diminution de la concentration des ions fer dans le compartiment d'alimentation, au cours de l'électrodialyse, conduit à une diminution de la conductivité de la solution qui se traduit par une augmentation de la tension [Cifuentes et al., 2009]



**Figure VI.26:** Variation de la tension de la cellule au cours de l'électrodialyse. (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ).

### C) Consommation d'énergie :

Les résultats obtenus (tableau VI.10) montrent que la consommation d'énergie augmente avec la durée de traitement. Cette augmentation de la consommation d'énergie est due à l'augmentation de la résistance électrique d'un compartiment. L'augmentation de la résistance électrique résulte de l'appauvrissement en ions dans le compartiment central, suite à leur transfert au compartiment receveur. L'augmentation de la résistance se traduit directement par une augmentation de la tension et par voie de conséquence une consommation d'énergie. On constate que l'élimination des ions fer de l'acide sulfurique pour un traitement d'une durée de 50 heures entraîne une consommation d'énergie de  $23,66 \text{ kWh.kg}^{-1}$ .

**Tableau VI.10 :** Variation de la consommation d'énergie avec le temps (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ).

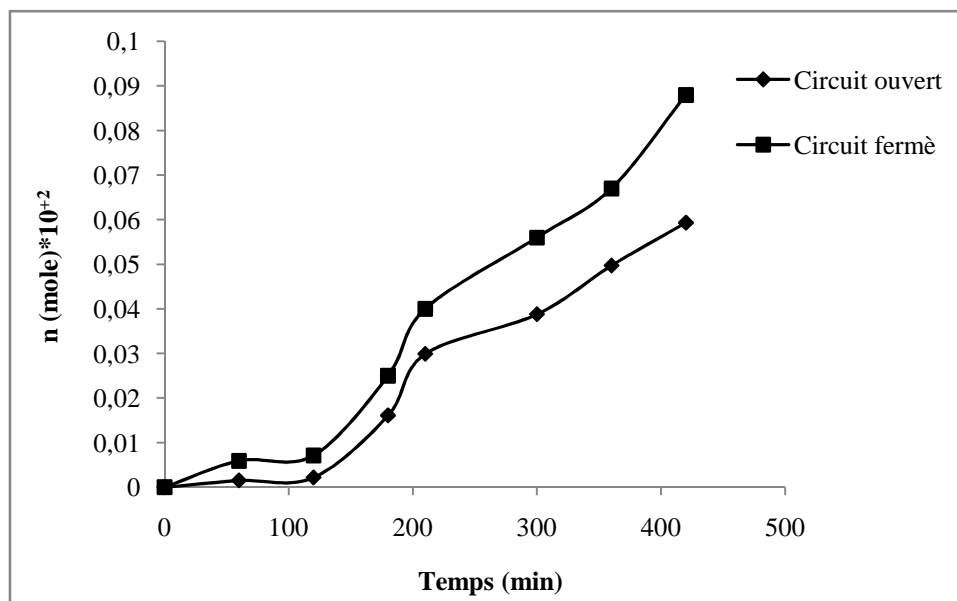
Temps (h)	7	16	26	50
We ( $\text{kWh.kg}^{-1}$ )	1,85	6,93	11,76	23,66

**VI.1.1.9 Influence du mode de circulation de la solution :**

Nous avons réalisé deux expériences d'électrodialyse en mode de circuit ouvert et en mode de circuit fermé avec une cellule à quatre compartiments. L'essai pour électrodialyse en circuit ouvert est effectué sous les mêmes conditions opératoires optimales que celui du mode de circuit fermé ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  150  $\text{g.L}^{-1}$ ; Fe (II) 26  $\text{g.L}^{-1}$ ). Afin qu'on puisse comparer les résultats des deux modes nous avons traité des volumes égaux et appliqué des durées de traitement égales (7 heures). Le volume de la solution à traiter en circuit ouvert est égal à 500 mL, il traverse la cellule avec un débit de 1,2  $\text{mL.min}^{-1}$ . En circuit fermé, le volume à traiter est également de 500 mL circule dans la cellule avec du débit de 50  $\text{mL.min}^{-1}$ . La comparaison entre les résultats des deux modes se fera en termes de nombre de moles dans le receveur, du taux d'épuration, du nombre de transport et du facteur de concentration.

**A) Nombre de moles d'ions fer dans le receveur :**

Les courbes de variation du nombre de moles d'ions de Fe (II) dans le compartiment receveur pour les deux modes de fonctionnement sont présentées dans la *Figure VI.27*. Nous remarquons que pour la période initiale et ceci pour les deux modes de fonctionnement, le nombre de moles dans le compartiment receveur est faible, et ce n'est qu'à partir d'une durée de trois heures de temps que le transfert des ions fer commence à augmenter. Au fur et à mesure du traitement, l'écart entre les nombres de moles se creuse en faveur du circuit fermé.



**Figure VI.27:** Variation du nombre de moles de Fe (II) dans le receveur avec le temps pour les deux modes de fonctionnement. (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150\text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26\text{ g.L}^{-1}$ ;  $50\text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20\text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

### B) Taux d'épuration :

Dans le tableau VI.11 on présente une comparaison entre les résultats des deux modes de circulation de la solution (circuit fermé et circuit ouvert). L'analyse des valeurs montre que l'élimination des ions Fe (II) en circuit fermé est plus importante que celle obtenue en circuit ouvert. Les valeurs de taux d'épuration 41,87 % pour le circuit ouvert et 66,32 % pour le circuit fermé montre que ce dernier est plus efficace.

**Tableau VI.11 :** Taux d'épuration obtenus pour les deux types de mode de circulation de la solution (Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150\text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26\text{ g.L}^{-1}$ ; **Fermé** :  $50\text{ mL.min}^{-1}$ ; **Ouvert** :  $1,2\text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20\text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

Mode	Ouvert	Fermé
Taux d'épuration $T_E(\%)$	41,87	66,32

### C) Flux, nombre de transport et facteur de concentration :

Les résultats obtenus pour les deux modes de fonctionnement (fermé et ouvert) sont rassemblés dans le tableau VI.12. La comparaison des valeurs des différents paramètres (flux,

nombre de transport et facteur de concentration) montre que le mode de circuit fermé est plus performant que celui en mode de circuit ouvert.

**Tableau VI.12:** Flux de transfert, nombre de transport et facteur de concentration obtenus pour les deux types de cellules (*Membrane CMX*;  $[H_2SO_4]= 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ; *Fermé* :  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; *Ouvert* :  $1,2 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

<i>Configuration</i>	<b>Circuit ouvert</b>	<b>Circuit fermé</b>
$J \text{ (mole.s}^{-1}\text{)}*10^{+7}$	0,235	0,333
<i>Nombre de transport</i>	0,020	0,029
$F^C*10^{+2}$	0,26	0,38

## VI.2 COMPARAISON ENTRE LES EFFICACITES DES CELLULES A TROIS ET A QUATRE COMPARTIMENTS

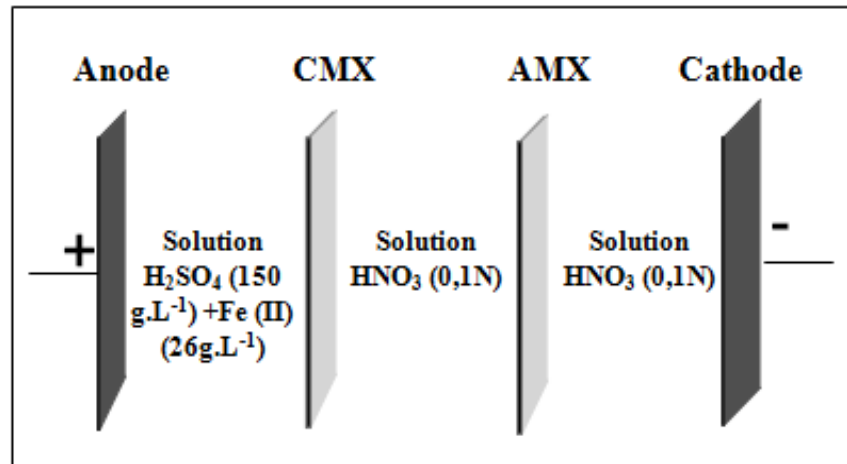
Nous avons étudié l'élimination des ions Fe (II) par la technique d'électrodialyse en mode de circuit fermé et cela pour deux configurations différentes : cellule à trois et cellule à quatre compartiments. Les essais sont effectués sous les mêmes conditions opératoires de densité de courant, débit, température, et qui sont maintenues constantes jusqu'à la fin de chaque expérience.

Les conditions opératoires d'électrodialyse sont les suivantes :

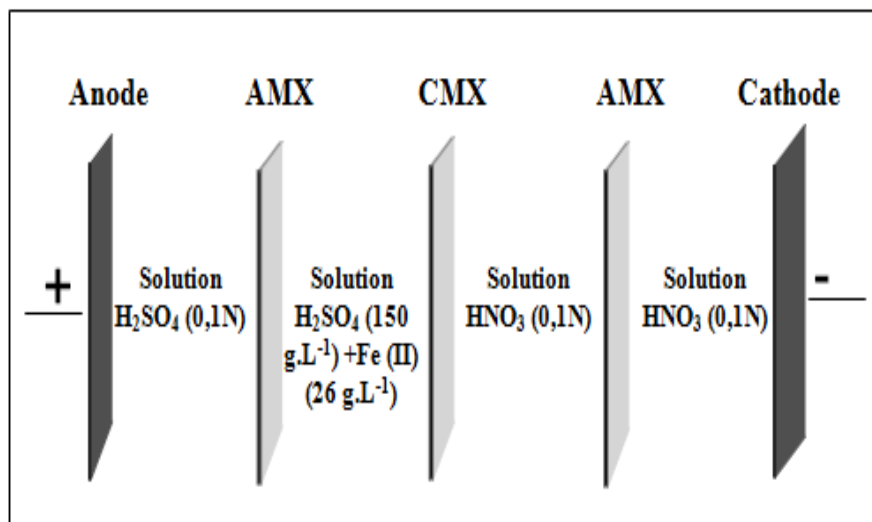
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- Dans le compartiment anodique circule une solution de l'acide sulfurique à 0,1N.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution de l'acide sulfurique contenant des ions Fe (II) :  $[H_2SO_4 (1,53 \text{ M}) + Fe (0,46 \text{ M})]$ .
- Dans le compartiment receveur circule une solution de l'acide nitrique à 0,1N.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- Les densités du courant appliquées sont  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ .
- Le débit de circulation des solutions est égal à  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ .
- La température est  $25^\circ\text{C}$ .

On a effectué des essais selon les configurations suivantes :

❖ La configuration de la cellule à trois compartiments :



❖ La configuration avec la cellule à quatre compartiments :

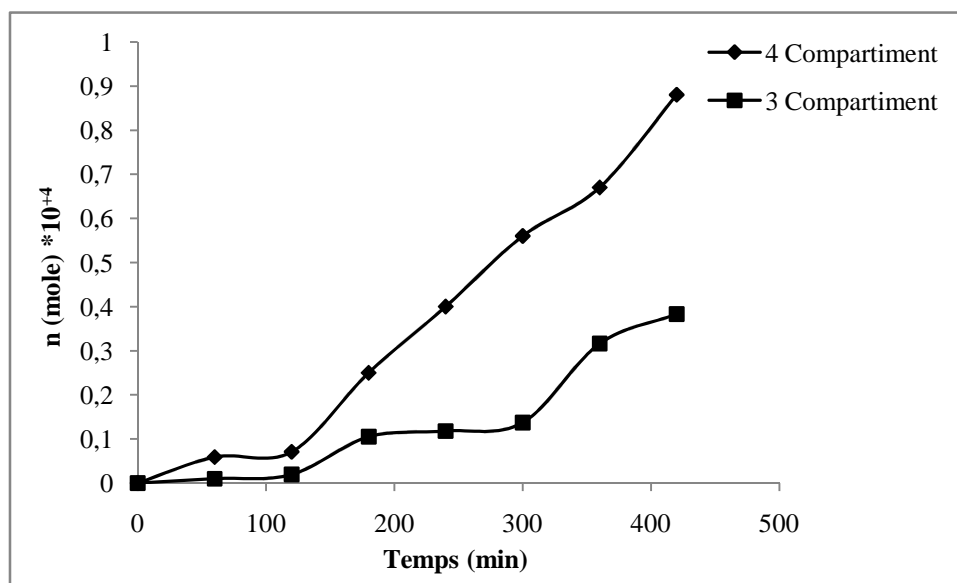


L'utilisation d'une cellule à quatre compartiments permet d'éviter que la solution à traiter soit en contact de l'anode. Afin d'éviter une réduction des ions  $\text{Fe (II)}$  à la cathode, dans les deux cas de figure, la solution à traiter est séparée de la cathode par une membrane échangeuse d'anions (AMX). Cette dernière empêche les ions  $\text{Fe (II)}$  d'être transférés dans le compartiment cathodique. Pour la cellule à trois compartiments, il serait intéressant de faire circuler la solution à traiter dans le compartiment anodique, ce qui nous permettrait de diminuer un compartiment. L'élimination d'un compartiment signifie également la diminution de la résistance électrique du circuit.

### VI.2.1 Nombre de moles d'ions Fe (II) dans le receveur :

Les résultats du suivi du nombre de moles du fer dans le compartiment receveur en fonction du temps pour les deux types de cellules sont illustrés dans la *Figure VI.28*. Cette figure montre que pour les deux configurations étudiées, le nombre de moles transférées des ions Fe (II) augmente avec le temps.

La quantité transférée des ions Fe (II) est nettement plus élevée dans le cas de la cellule à quatre compartiments que celle obtenue avec la cellule à trois compartiments.



*Figure VI.28: Variation du nombre de moles de Fe (II) dans le receveur avec le temps pour les deux types de cellules. (Membrane CMX;  $[H_2SO_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)] = 26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).*

### VI.2.2 Taux d'épuration :

Les résultats de taux d'épuration obtenus pour les deux configurations sont comparés dans le tableau VI.13. Ce tableau montre que l'épuration réalisée avec la cellule à quatre compartiments est meilleure que celle obtenue avec celle à trois compartiments. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que dans la configuration à quatre compartiments la solution à traiter n'est pas directement en contact avec l'anode où se forment les protons. Ces derniers, dans le cas de trois compartiments rendent le milieu plus acide et augmentent leur compétition vis-à-vis des ions de fer. En effet, le pH initial de la solution d'acide sulfurique dans le

compartiment anodique est 1,5 et après 7 heures de traitement le pH de la solution diminue jusqu'à 0,4.

**Tableau VI.13:** Taux d'épuration obtenus pour les deux types de cellules (*Membrane CMX*,  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).

<i>Configuration</i>	Trois compartiments	Quatre compartiments
<i>Taux d'épuration</i> $T_E (\%)$	53,49	66,32

### VI.2.3 Flux, nombre de transport et facteur de concentration :

Les valeurs calculées du flux de transfert du fer dans le receveur, du nombre de transport et facteur de concentration pour les deux types de cellules (trois et quatre compartiments) sont données dans le tableau VI.14.

Nous remarquons dans ce tableau que pour les trois paramètres calculés, que le transfert des ions Fe (II) du compartiment d'alimentation vers le compartiment receveur est plus important pour la configuration à quatre compartiments.

**Tableau VI.14 :** Flux de transfert, nombre de transport et facteur de concentration obtenus pour les deux types de cellules (*Membrane CMX* ;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).

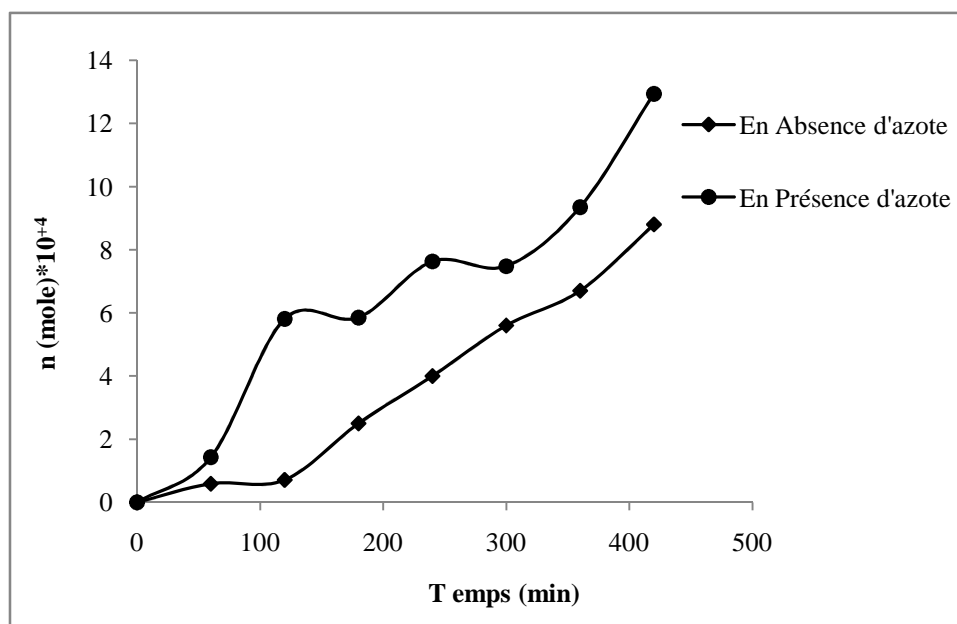
<i>Configuration</i>	Trois compartiments	Quatre compartiments
$J (\text{mole.s}^{-1})*10^{+7}$	0,152	0,333
<i>Nombre de transport</i>	0,013	0,029
$F^C*10^{+2}$	0,168	0,380

## VI.3 ELIMINATION DES IONS FER EN PRESENCE ET EN ABSENCE D'AZOTE

### VI.3.1 Evolution du nombre de moles :

En présence d'oxygène le Fe (II) peut s'oxyder en Fe (III) et la migration de ce dernier à travers une membrane échangeuse d'ions est plus difficile que celle de Fe (II). A fin d'éviter

l'oxydation de Fe (II) par l'oxygène de l'air et par voie de conséquence améliorer l'élimination des ions Fe (II), nous avons barboté dans notre solution à traiter avec de l'azote durant le traitement. Les résultats d'analyses des concentrations des ions fer dans le compartiment receveur en fonction de temps, en présence et en absence d'azote sont exprimés dans la *Figure VI.29*. On remarque qu'en présence d'azote le nombre de moles d'ions de fer est plus important que celui en absence d'azote. Cette différence de résultats est probablement due à l'oxydation du fer (II) en fer (III). Il est connu que plus la charge de l'ion est faible, plus son transfert à travers les membranes échangeuses d'ions est facile.



**Figure VI.29 :** L'évolution de nombre de moles de Fe (II) en fonction de temps dans le compartiment receveur (Membrane CMX,  $[H_2SO_4]= 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe (II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h)

### VI.3.2 Taux d'épuration :

L'analyse de la concentration des ions Fe (II) dans la solution à la sortie du compartiment d'alimentation nous à permis de calculer le taux d'épuration Tableau VI.15. Le taux d'épuration de la solution en présence d'azote dans le compartiment central est nettement supérieur à celui obtenu en absence d'azote. Il ressort de cette étude que le barbotage d'azote améliore le transfert et l'élimination des ions Fe (II).

**Tableau VI.15:** Taux d'épuration obtenus en présence et en absence d'azote (*Membrane CMX;  $[H_2SO_4]=150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).*

<i>Configuration</i>	<b>En absence d'azote</b>	<b>En présence d'azote</b>
<b>Taux d'épuration</b> $T_E$ (%)	66,32	83,70

### VI.3.3 Flux, nombre de transport et facteur de concentration :

Les valeurs calculées du flux de transfert du Fe (II) dans le receveur, du nombre de transport, et facteur de concentration pour les deux expériences (en absence d'azote et en présence d'azote) sont données dans le tableau VI.16. Nous remarquons que les trois paramètres calculés, caractérisant le transfert du fer, sont plus importants pour l'expérience avec azote.

**Tableau VI.16:** Flux de transfert, nombre de transport, et facteur de concentration obtenus pour les deux types de cellules (*Membrane CMX ;  $[H_2SO_4]= 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[Fe(II)]=26 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).*

<i>Expérience</i>	<b>En absence d'azote</b>	<b>En présence d'azote</b>
$J \text{ (mole.s}^{-1}\text{)} * 10^{+6}$	0,033	0,513
<i>Nombre de transport</i>	0,029	0,455
$F^C$	0,0038	0,063

## VI.4 CONCLUSION

Les résultats de ce chapitre ont montré que le procédé d'électrodialyse permet d'éliminer des quantités importantes des ions fer (II) de l'acide sulfurique contaminé. Néanmoins les conditions opératoires ont une influence sur l'efficacité du procédé. Effectivement, on a remarqué qu'en circuit fermé, les flux de transfert et les taux d'épuration s'améliorent avec l'augmentation de la densité de courant et le débit de circulation de la solution. L'augmentation de la température et la durée de traitement améliorent aussi le taux d'éliminations, mais en parallèle on remarque une augmentation de la consommation d'énergie. Il a été constaté que l'augmentation de la concentration du fer dans le

compartiment receveur conduit à une diminution du taux d'élimination du fer. L'électrodialyse en mode circuit fermé avec la configuration à quatre compartiments est plus efficace que celle à trois compartiments. La désoxygénation de la solution améliore nettement l'épuration de la solution. L'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique de la solution à traiter entraîne une diminution du taux d'élimination à cause de la compétition des protons avec les ions fer. Ainsi l'augmentation de la concentration des ions fer dans le compartiment d'alimentation conduit une augmentation du taux d'élimination. Parmi les membranes étudiées la membrane CMX assure une meilleure élimination des ions Fe (II).

# ***CHAPITRE VII***

## ***Reconcentration De L'acide Sulfurique***

## *Chapitre VII* *Reconcentration de* *l'acide sulfurique*

L'objectif de cette étude est de récupérer l'acide sulfurique par sa reconcentration dans le compartiment anodique. Les études de reconcentration de l'acide et de l'élimination des ions Fe (II) sont réalisées simultanément dans une cellule à quatre compartiments. Le principe de l'extraction de l'acide et sa reconcentration est exprimé dans la (*Figure VII.1*) qui montre que sous l'action du champ électrique les anions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont transférés dans le compartiment anodique. La combinaison des protons produits à l'anode avec les anions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  transférés, donne lieu à la formation d'acide sulfurique, conduisant aussi à la reconcentration de la solution initiale de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,1N.

Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur la reconcentration de l'acide sulfurique (densité de courant, débit, température, temps, nature de la membrane, concentrations du sel et de concentration de l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

## VII RECONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

## VII.1 Principe de reconcentration :

La cellule d'électrodialyse, utilisée dans ce cas, est une cellule à quatre compartiments où une solution d'acide sulfurique (0,1N) destinée à être reconcentrée circule dans le compartiment anodique. Dans le compartiment central circule la solution à traiter (solution d'acide sulfurique 1,53 M contaminée par les impuretés de fer). Les deux autres compartiments sont alimentés par une solution d'acide nitrique à 0,1N. Le principe de reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique repose sur la migration des anions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  à travers une membrane échangeuse d'anions sous l'effet du champ électrique appliqué entre les deux électrodes. Ainsi la solution d'acide sulfurique, contenue initialement dans le compartiment anodique, se reconcentre suite à la production des protons à l'anode et à l'arrivée des anions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Cette opération est réalisée sous les mêmes conditions que celles appliquées dans le cas de l'élimination du fer, car notre cellule nous permet d'effectuer en même temps la concentration de l'impureté (fer) dans le compartiment receveur du côté cathodique et la concentration de l'acide dans le compartiment du côté anodique. La (Figure VII.1) présente le principe de reconcentration de l'acide sulfurique par technique électrodialyse.

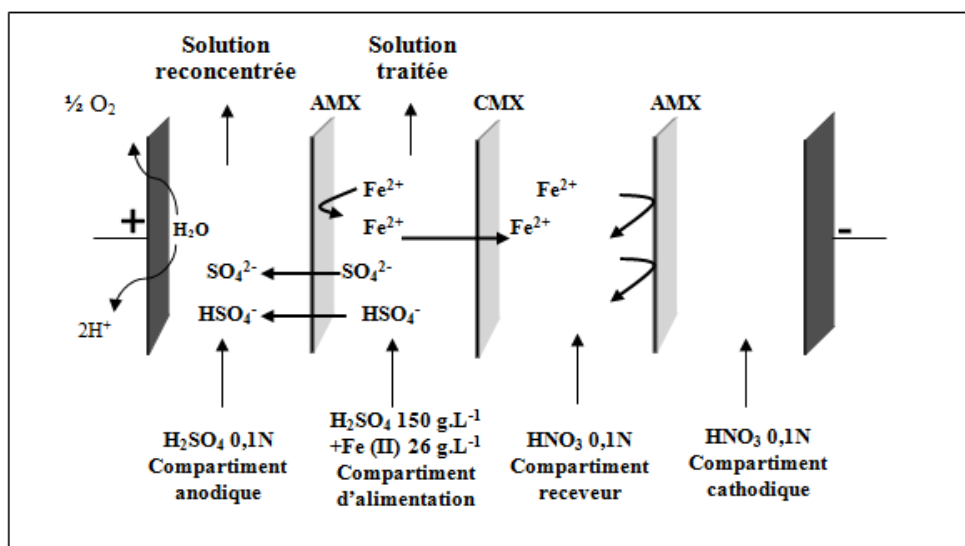


Figure VII.1: Principe d'épuration et de reconcentration d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par électrodialyse.

## VII.2 Influence de quelques paramètres sur la reconcentration de l'acide

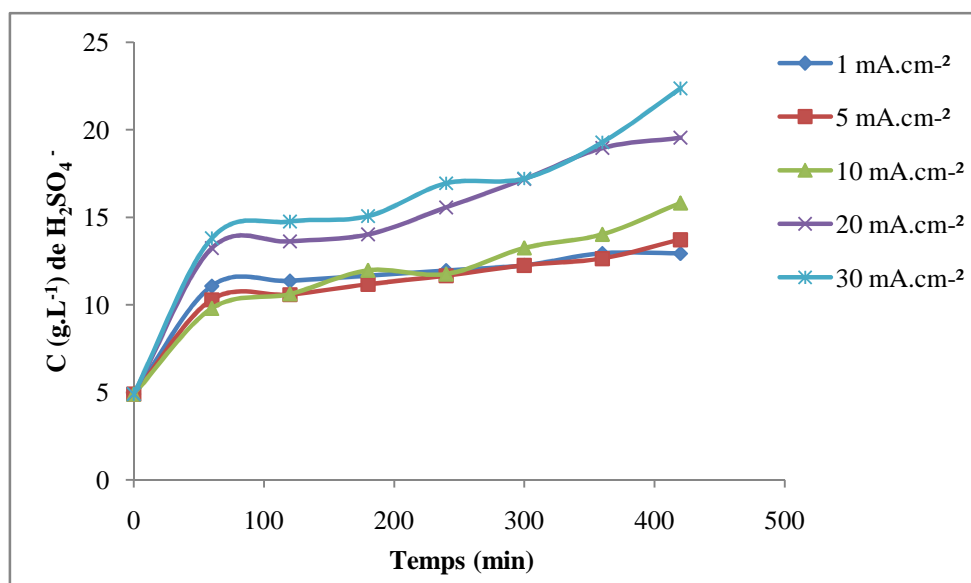
### VII.2.1 Influence de la densité de courant :

L'étude a été réalisée sous les conditions suivantes :

- La cellule utilisée à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- La membrane anionique utilisée est AMX.
- Dans le compartiment anodique circule une solution d'acide sulfurique à 0,1N.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution de l'acide sulfurique contenant des ions Fe (II) : [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,53 M) + FeSO<sub>4</sub> (0,46 M)].
- Dans le compartiment receveur circule une solution de l'acide nitrique à 0,1N.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- Les densités du courant appliquées sont : 1; 5; 10; 20 et 30 mA.cm<sup>-2</sup>.
- Le débit de circulation des solutions est égal à 50 mL.min<sup>-1</sup>.
- La température est de 25°C.

#### VII.2.1.1 Evolution de la concentration de l'acide dans les compartiments anodique :

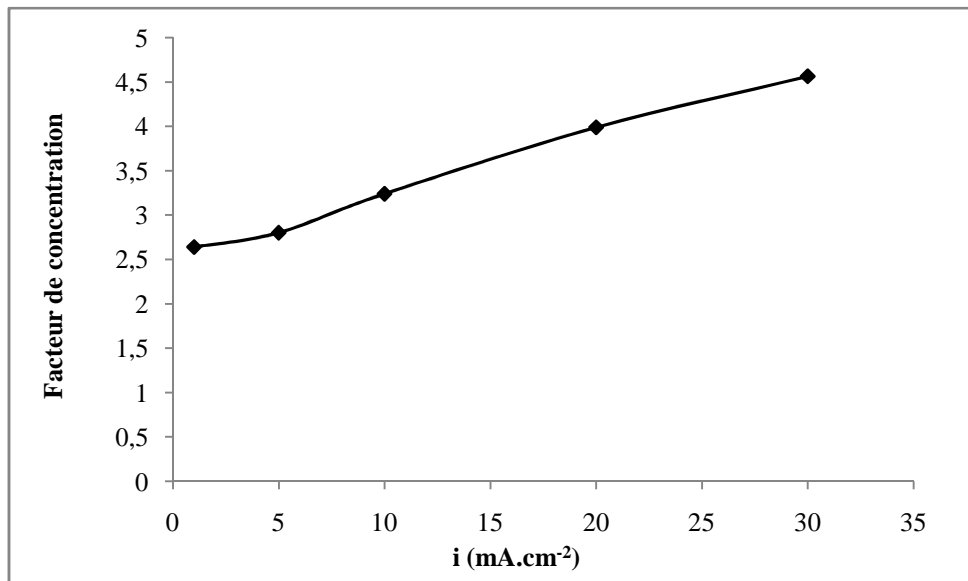
Pour voir l'effet de la densité de courant sur la reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique par la technique électrodialyse, on a effectué des expériences à différentes densités de courant (1; 5; 10; 20; 30 mA.cm<sup>-2</sup>). L'analyse des prélèvements permis de suivre la variation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique. La *Figure VII.2* représente l'évolution de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique au cours du temps. On constate une augmentation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique avec le temps pour toutes les densités de courant étudiées. On remarque également que plus la densité de courant est grande plus l'augmentation est importante. A la densité de courant 30 mA.cm<sup>-2</sup>, la concentration de l'acide à la fin de l'expérience atteint 22,36 g.L<sup>-1</sup>.



**Figure VII.2 :** Variation de la concentration de l'acide en fonction du temps à différentes densités de courant (Membrane AMX;  $[H_2SO_4]= 0,1N$ ;  $50 mL.min^{-1}$ ;  $25^\circ C$ ; 7h).

#### VII.2.1.2 Facteur de concentration :

Le facteur de concentration est défini comme le rapport de la concentration de l'acide sulfurique des valeurs finale et initiale de l'acide dans le compartiment anodique. La *Figure VII.3* montre une augmentation du facteur de concentration de l'acide sulfurique avec la densité de courant. A la densité  $30 mA.cm^{-2}$  on a enregistré un facteur de concentration égale à 4,5. **Martí et al., 2013** ont également mesuré l'acidité de la solution dans le compartiment anodique et ont montré que la concentration de l'acide augmente avec l'augmentation de la densité de courant.



**Figure VII.3:** Variation du facteur de concentration dans le compartiment anodique en fonction de la densité de courant (Membrane AMX;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1\text{N}$ ;  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

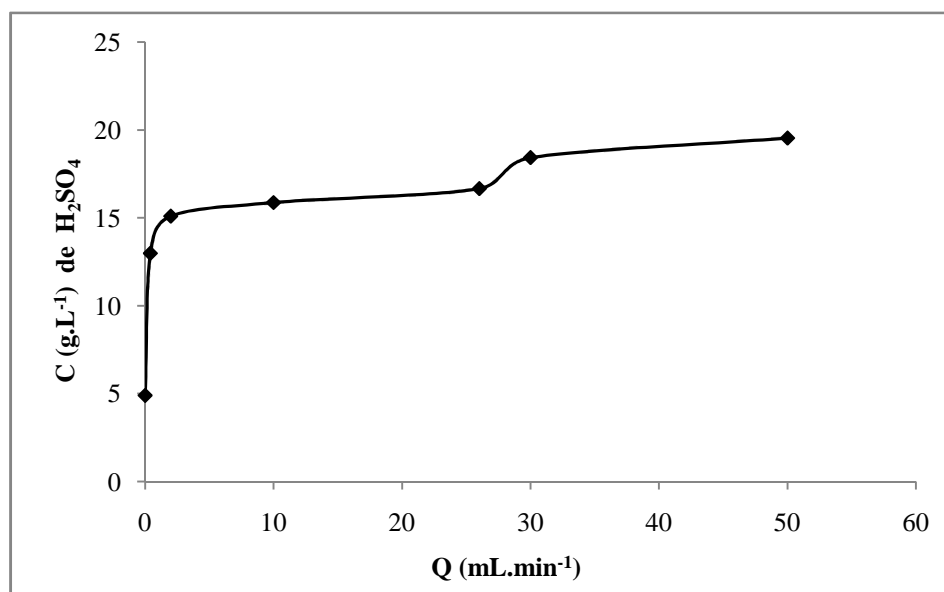
### VII.2.2 Influence du débit :

Les conditions opératoires d'électrodialyse sont les suivantes :

- La cellule utilisée est à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- La membrane anionique utilisée est AMX.
- Dans le compartiment anodique circule une solution de l'acide sulfurique à 0,1N.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution de l'acide sulfurique contenant des ions Fe (II) :  $[\text{H}_2\text{SO}_4 (1,53 \text{ M}) + \text{Fe} (0,46\text{M})]$ .
- Dans le compartiment receveur circule une solution de l'acide nitrique à 0,1N.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- La densité du courant appliquée est  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .
- Les débits de circulation étudiés sont: 0,4; 2; 10; 26; 30 et  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- La température est  $25,3^\circ\text{C}$ .

### VII.2.2.1 Variation de la concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique :

L'évolution de la concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique avec le débit de circulation est représentée par la *Figure VII.4*. On constate que cette courbe comprend deux parties différentes : la première dans l'intervalle 0–2 mL.min<sup>-1</sup>, correspond à une augmentation très rapide (de 4,9 à 15,09 g.L<sup>-1</sup>) de la concentration de l'acide avec l'augmentation du débit et la seconde observée dans l'intervalle 2–50 mL.min<sup>-1</sup> correspond à une augmentation relativement lente (de 15,09 à 19,54 g.L<sup>-1</sup>) de la concentration de l'acide.



*Figure VII.4 : Variation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique en fonction du débit (Membrane AMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,1N; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7h).*

### VII.2.2.2 Facteur de concentration :

Les résultats du facteur de concentration obtenus avec les différents débits étudiés sont regroupés dans le tableau VII.1 qui montre une augmentation du facteur de concentration avec le débit de circulation qui conduit à une reconcentration de la solution de quatre fois.

**Tableau VII.1:** Variation du facteur de concentration de l'acide sulfurique avec le débit de circulation de la solution à traiter (Membrane AMX; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,1N; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7h).

$Q$ (ml.min <sup>-1</sup> )	0,4	2	10	26	30	50
$F^C$	2,650	3,070	3,230	3,40	3,750	3,980

### VII.2.3 Influence de la nature de membrane :

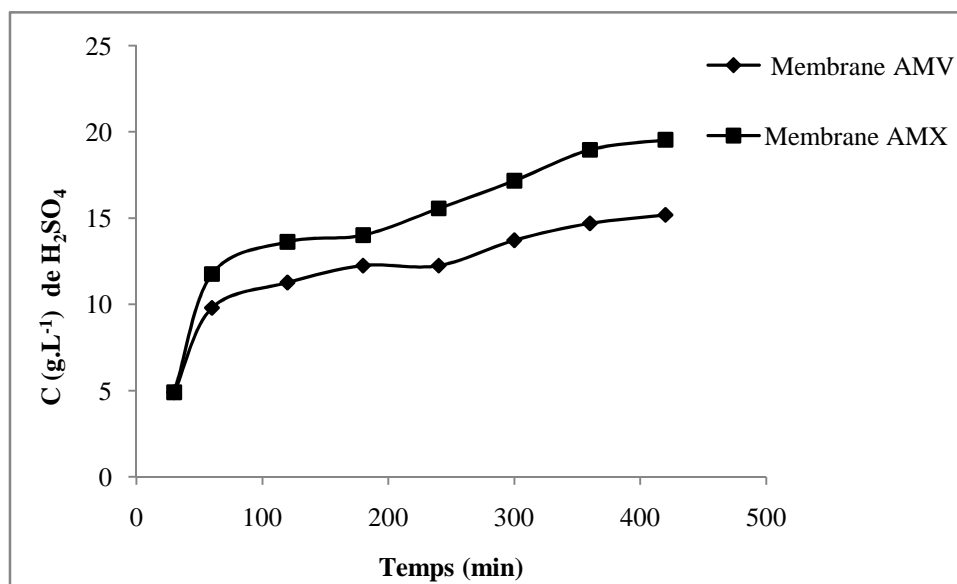
Les conditions opératoires d'électrodialyse appliquées sont les suivantes :

- La cellule utilisée est à quatre compartiments.
- Le mode de circulation de la solution est en circuit fermé.
- Les membranes échangeuse d'anions utilisées AMX et AMV.
- Dans le compartiment anodique circule une solution d'acide sulfurique à 0,1N.
- Dans le compartiment d'alimentation circule une solution de l'acide sulfurique contenant des ions Fe (II): [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,53 M) + Fe (0,46 M)].
- Dans le compartiment receveur circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide nitrique à 0,1N.
- La densité du courant appliquée est de 20 mA.cm<sup>-2</sup>.
- Le débit de circulation est de 50 mL.min<sup>-1</sup>.
- La température est de 25°C.

#### VII.2.3.1 Evolution de la concentration de l'acide :

Nous avons étudié l'influence de la nature de la membrane sur l'efficacité de reconcentration de l'acide sulfurique. Pour cela, nous avons choisi deux types de membrane échangeuse d'anions AMX (Tokuyama) et AMV (Asahi Glass). Les caractéristiques techniques de ces deux membranes commerciales sont présentées dans le tableau V.1. La membrane étudiée est en contact avec les solutions d'acide sulfurique de concentration 1,53 M côté compartiment central et 0,1N côté compartiment anodique. La variation de la concentration de l'acide sulfurique en fonction du temps, pour les deux types de membrane (AMX, AMV) est représentée par la figure VII.5. L'analyse des résultats illustrés sur la *Figure VII.5* montre que la cinétique de transfert des ions, à travers la membrane AMX est plus rapide que celle à travers la membrane AMV. Nous attribuons l'aptitude de la membrane AMX à transférer plus d'ions que la membrane AMV, et sa nombre de transport plus élevée (0,98), par rapport à celle de l'AMV (0,93).

**Stanisław et Monika, 2008** ont également travaillé sur des membranes de la même famille que les nôtres (Tokuyama et Asahi Glass). Ces auteurs ont étudié le transport électrique de la solution d'acide sulfurique, à travers des membranes échangeuse d'anions et le comportement de deux types de membrane ACM (Tokuyama Co., Japon) et AAV (Asahi Glass Engineering Co., Japon) en contact avec la solution d'acide sulfurique de concentration jusqu'à 2 M. Après la modélisation et les calculs thermodynamiques ont montré que la constante dissociation de la membrane AAV est faible 0,0025, par rapport à la constante d'équilibre de la membrane ACM 0,006. Les auteurs ont signalé que la grande différence entre les deux membranes étudiées réside dans la teneur en eau. La teneur en eau de la membrane AAV est largement supérieure à celle de la membrane ACM.



**Figure VII.5:** Variation de la concentration de l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans le compartiment anodique en fonction du temps pour les deux types de membranes ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1\text{N}$ ;  $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $25^\circ\text{C}$ ;  $7\text{h}$ ).

### VII.2.3.2 Pourcentage de reconcentration :

Les valeurs de pourcentage de reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique, calculées à partir des concentrations analysées sont portées dans le tableau VII.2. On remarque que la membrane AMX assure un meilleur pourcentage de reconcentration. Ce résultat est probablement dû à la permselectivité (tableau V.1).

**Tableau VII.2 :** Influence de la nature de la membrane sur le pourcentage de reconcentration ( $[H_2SO_4]= 0,1N$ ;  $20 mA.cm^{-2}$ ;  $50 mL.min^{-1}$ ;  $25^\circ C$ ;  $7h$ ).

<i>Membrane</i>	<i>AMX</i>	<i>AMV</i>
<b>Pourcentage de reconcentration R(%)</b>	13,02	10,12

### VII.2.3.3 Consommation d'énergie :

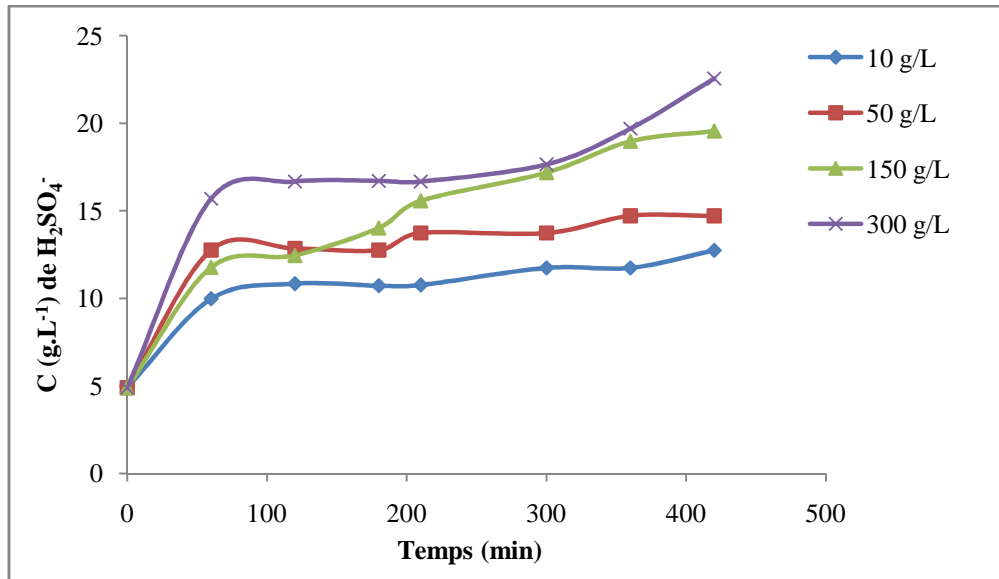
La consommation d'énergie est un paramètre important pour l'utilisation économique d'une technique. Le tableau VII.3 montre que la consommation d'énergie avec la membrane AMV est supérieure à celle obtenue avec la membrane AMX.

**Tableau VII.3:** Valeurs de consommation d'énergie obtenues avec les deux type de membranes ( $[H_2SO_4]= 0,1N$ ;  $20 mA.cm^{-2}$ ;  $50 mL.min^{-1}$   $25^\circ C$ ;  $7h$ ).

<i>Type membrane</i>	<i>AMX</i>	<i>AMV</i>
<b>We (kWh.kg<sup>-1</sup>)</b>	1,26	1,55

### VII.2.4 Influence de la concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment central :

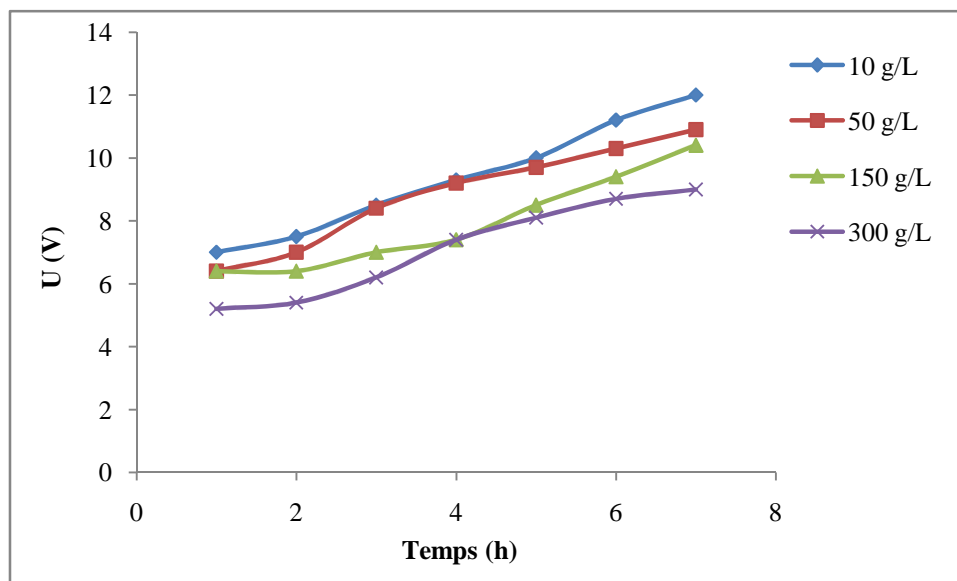
La *Figure VII.6* montre que plus la concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment central est grande plus la reconcentration de l'acide dans le compartiment anodique est importante.



**Figure VII.6 :** Variation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique en fonction du temps pour les différentes concentrations de l'acide sulfurique dans le compartiment central (Membrane AMX ;  $[H_2SO_4] = 0,1N$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$   $25^\circ\text{C}$ ; 7h).

#### VII.2.4.1 Tension de la cellule :

Les résultats d'expérimentaux de l'influence de la concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment d'alimentation ont été exprimés sous forme de courbe de variation de la tension de la cellule en fonction du temps (*Figure VII.7*). Cette courbe montre bien l'augmentation de la tension de la cellule avec le temps. Lorsque la concentration de l'acide est  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et après une durée de traitement de 1 à 7 heures, la tension de la cellule augmente de 7 à 12V. Et quand la concentration de l'acide est  $300 \text{ g.L}^{-1}$  la tension de la cellule, après 7 heures de traitement, est égale 9V. Ces résultats montrent bien l'influence de la concentration de l'acide sur la tension de la cellule, plus la concentration de l'acide est élevée plus la tension de la cellule est faible. L'influence de la concentration de l'acide sur la tension de la cellule a été étudiée par **Yanxin et al., 2011**; **Ibáñez et al., 2004**. Ces auteurs ont montré que la tension de la cellule diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide et ont également expliqué cette diminution par la diminution de la résistance électrique de la cellule.

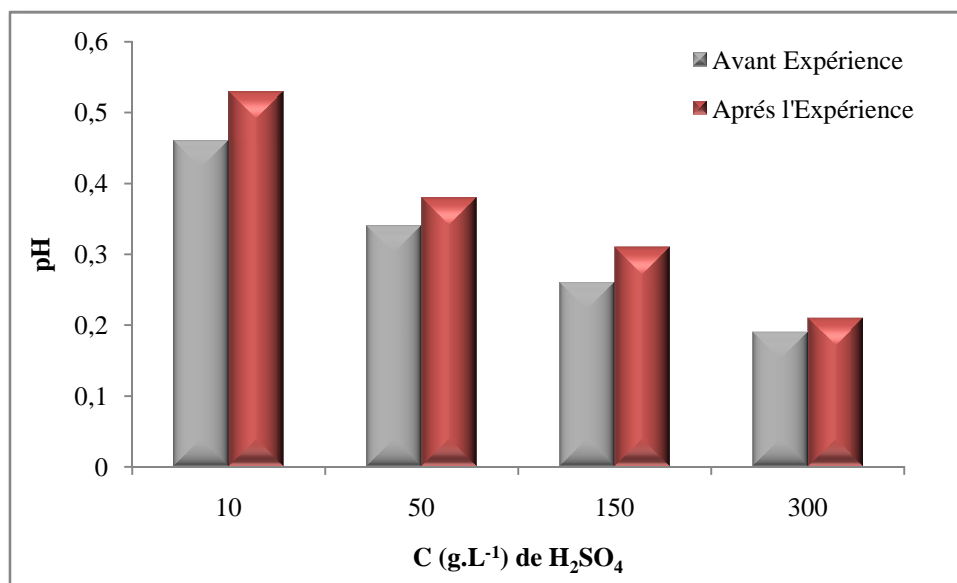


**Figure VII.7:** Variation de la tension avec la concentration de l'acide (Membrane AMX ;  $[H_2SO_4] = 0,1N$ ;  $20 mA.cm^{-2}$ ;  $50 mL.min^{-1}$   $25^\circ C$ ; 7h).

#### VII.2.4.2. Variation du pH :

- **Dans le compartiment d'alimentation**

Les mesures de pH pour les différentes concentrations de l'acide sulfurique dans le compartiment d'alimentation avant et après l'expérience sont présentées sous forme d'histogramme (Figure VII.8). Cette figure montre bien plus la concentration initiale de l'acide est grande plus le pH est faible. Cependant, après une durée de traitement de 7 heures le pH a augmenté. Ceci est bien sûr dû à la diminution de la concentration de l'acide suite au transfert d'une partie dans le compartiment anodique.



**Figure VII.8 :** Variation du pH dans le compartiment central en fonction de la concentration de l'acide sulfurique avant et après de traitement (Membrane AMX;  $[H_2SO_4]= 0,1N$ ;  $20 mA.cm^{-2}$ ;  $50 mL.min^{-1}$   $25^{\circ}C$ ; 7h).

▪ **Dans le compartiment anodique**

La variation de la concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment d'alimentation a également un effet sur le pH de la solution dans le compartiment anodique (tableau VII.4). En effet, la diminution du pH dans le compartiment anodique avec l'augmentation de la concentration de l'acide dans le compartiment d'alimentation est logique, puisque on a reconcentration de l'acide dans le compartiment anodique.

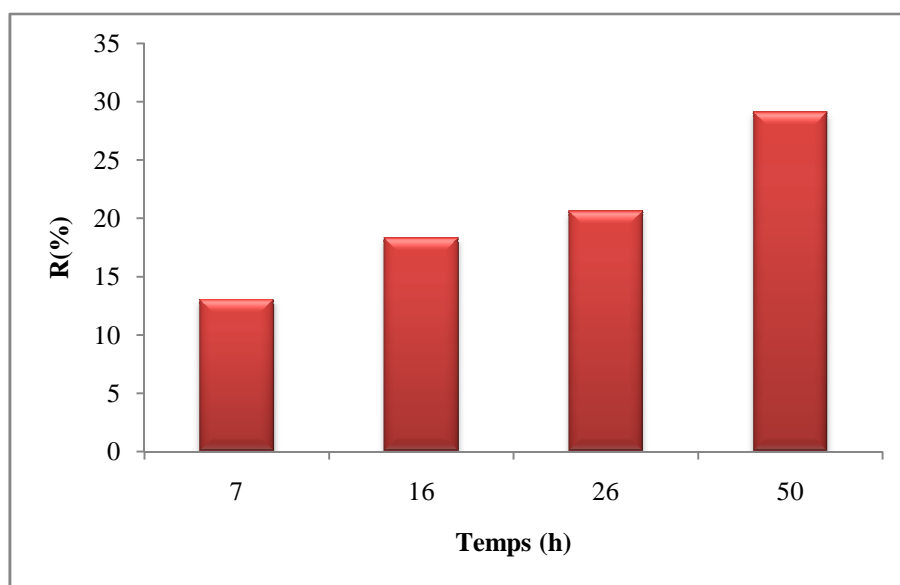
**Tableau VII.4:** Valeurs du pH dans le compartiment anodique (Membrane AMX;  $[H_2SO_4]= 0,1N$ ;  $20 mA.cm^{-2}$ ;  $50 mL.min^{-1}$   $25^{\circ}C$ ; 7h).

$[H_2SO_4]$ (g.L <sup>-1</sup> ) dans le compartiment central	0	10	50	150	300
pH dans le compartiment anodique	1,50	1,43	1,35	0,90	0,67

### VII.2.5 Influence de la durée de traitement :

- Concentration de l'acide

Le pourcentage de reconcentration de l'acide  $H_2SO_4$  a été calculé, à partir des concentrations initiale et finale dans les deux compartiments anodique et d'alimentation, selon la relation EqV.15. Les résultats ont été exprimés sous forme de courbe de pourcentage en fonction du temps. La *Figure VII.9* montre bien l'augmentation du pourcentage de reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique avec le temps. Le pourcentage de reconcentration de l'acide après 7 heures de traitement est de 13,02%, avec une concentration finale d'acide dans le compartiment anodique de  $19,54 \text{ g.L}^{-1}$ . Cependant, une durée de traitement de 50 heures de traitement par d'électrodialyse à une densité de courant  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  et un débit de  $50 \text{ mL.min}^{-1}$  conduit à une reconcentration de 29,07 % environ avec une concentration d'acide finale de  $43,61 \text{ g.L}^{-1}$ .



*Figure VII.9 : Pourcentage de reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique (Membrane AMX;  $[H_2SO_4] = 0,1N$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$   $25^\circ\text{C}$ ).*

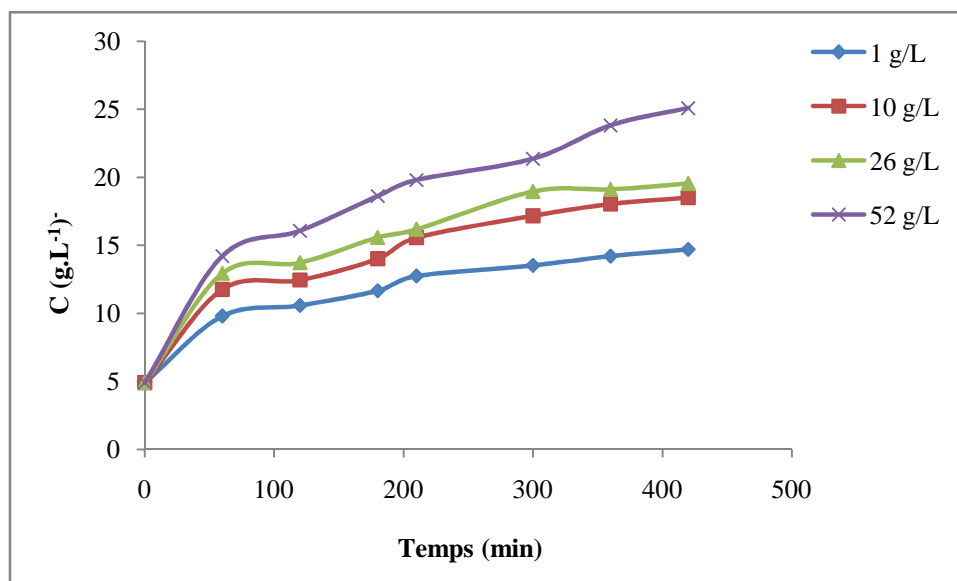
### VII.2.6 Influence de la concentration du sel :

Pour étudier l'influence de la concentration du sel ( $FeSO_4$ ) dans le compartiment d'alimentation sur l'efficacité de reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique, nous avons réalisé quatre expériences à différentes concentrations en sel (1; 10; 26 et  $52 \text{ g.L}^{-1}$ ). La densité de courant appliquée est de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ , le débit est de  $50 \text{ mL.min}^{-1}$  et

la durée des expériences est de 7 heures. Les résultats de l'influence de la concentration du sel ( $\text{FeSO}_4$ ) sur la reconcentration de l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1N) dans le compartiment anodique sont exprimés dans la *Figure VII.10*. Pour toutes les concentrations étudiées, on constate une augmentation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique au cours du traitement.

Selon **Wei et al., 2010**, l'augmentation de la concentration du sel entraîne une diminution de la mobilité des sulfates à cause de l'augmentation de la force ionique. D'autre part l'augmentation de la concentration du sel augmente également le gradient de concentration des sulfates. Ainsi, l'augmentation de la perméabilité des sulfates est déterminée par le concours des effets de la force ionique et du gradient de concentration.

Dans notre cas, l'augmentation de la concentration de sel ( $\text{FeSO}_4$ ) a entraîné une augmentation de la concentration des ions sulfates dans le compartiment anodique, c'est-à-dire une augmentation de la perméabilité des ions sulfates. On peut conclure que l'effet du gradient de concentration a emporté sur l'effet de la force ionique.



**Figure VII.10 :** Variation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique en fonction de temps pour les différentes concentrations de sel dans le compartiment central.

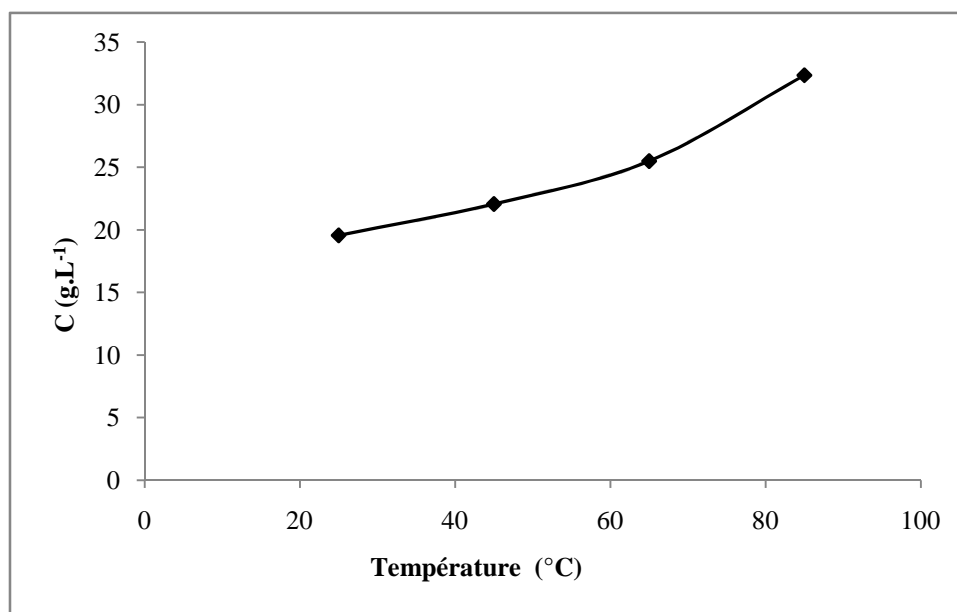
## VII.2.7 Influence de la température :

### VII.2.7.1 Concentration de l'acide dans le compartiment anodique :

L'influence de la température a été également étudiée avec une solution synthétique de l'acide sulfurique à  $150 \text{ g.L}^{-1}$  contenant des ions Fe (II) à  $26 \text{ g.L}^{-1}$ . Les conditions

opératoires à appliquer sont : une densité de courant de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ , un débit de circulation de  $50 \text{ mL.min}^{-1}$  et une durée de traitement est 7 heures.

On a testé quatre températures : 25; 45; 65 et  $85^\circ \text{C}$ . A fin de maintenir la température constante on a utilisé un bain thermostatique. Les résultats ont été exprimés sous forme courbe de variation de la concentration de l'acide en fonction de température (*Figure VII.11*). Cette figure montre bien l'effet de la température sur la reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique. On remarque que lorsque la température augmente la concentration de l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  augmente dans le compartiment anodique.



*Figure VII.11: Variation de la concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique avec la température (Membrane AMX;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1\text{N}$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; 7h)*

#### VII.2.7.2 Variation du pH dans le compartiment anodique :

Les résultats de mesure de pH dans le compartiment anodique sont regroupés dans le tableau VII.5. Les valeurs de pH de la solution d'acide sulfurique après l'expérience d'électrodialyse montre que, sous l'effet de la température, le pH diminue dans le compartiment anodique avec l'augmentation de la température. Ce résultat permet de conclure que la reconcentration de l'acide augmente avec la température.

**Tableau VII.5** : Variation du pH avec la température dans le compartiment anodique  
(Membrane AMX;  $[H_2SO_4] = 0,1N$ ;  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ;  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ; 7h)

Température (°C)	0	25	45	65	85
pH	1,50	0,9	0,87	0,74	0,58

### VII.3 Conclusion :

L'étude de la reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique a permis de montrer que la concentration de l'acide est possible. On a montré que la reconcentration de l'acide augmente est influencée par différents paramètres tels que la densité de courant, le débit, le temps, la température et la concentration de l'acide et du sel dans le compartiment d'alimentation. La membrane AMX assure une meilleure reconcentration de l'acide  $H_2SO_4$  que la membrane AMV.

# ***CHAPITRE VIII***

## ***Spéciation et Mécanisme***

## *Chapitre VIII*

## *Spéciation Et*

## *Mécanisme*

La spéciation aqueuse dans les systèmes multi-composants ioniques peut être déterminée par l'application d'un modèle thermodynamique qui consiste en un ensemble de composants définis espèces, et les réactions, plus un ensemble de relations d'équilibre et les équations de bilan de masse pour les composants présents dans le système. La détermination expérimentale de la spéciation dans une telle solution aqueuse d'électrolyte est difficile, en raison de l'absence de techniques d'analyse appropriées pour les espèces concernées.

Notre solution à purifier par la technique d'électrodialyse est composée d'acide sulfurique à (150 g.L<sup>-1</sup>), Fe (II) (25,10 g.L<sup>-1</sup>) et Fe (III) (1,10 g.L<sup>-1</sup>). Cette solution à traiter sous forme de système Fe(II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O peut donner lieu à la formation de plusieurs espèces ioniques en solution dont-il faut déterminer la distribution et la concentration des espèces dissoutes dans ce système.

Les coefficients d'activité et les activités ont été calculés par la méthode étendue de **Bromley** à différentes températures et la force ionique de la solution. On a utilisé la méthode de **FSOLVE** pour résoudre les équations non-linéaires de notre système. Les calculs ont été effectués en utilisant logiciel de MATLAB (2008).

## VIII. SPECIATION ET MECANISME

### VIII.1 Introduction :

Les métaux sont distribués en solution aqueuse sous forme d'espèces solubles telles que des ions métalliques et des complexes neutres et chargés. Cependant, la détermination expérimentale de la spéciation dans une telle solution aqueuse d'électrolyte est difficile, en raison de l'absence de techniques d'analyse appropriée à ces espèces. La modélisation chimique d'une solution aqueuse d'électrolyte impliquant différentes espèces, en particulier aux températures plus élevées, peut fournir une mine d'informations, qui est difficile à obtenir à partir d'approche expérimentale. Ainsi, la modélisation de la solution aqueuse d'électrolyte est importante pour renforcer la compréhension de la conception d'analyse et de contrôle du procédé hydro métallurgique [Liu *et* Papangelakis, 2005].

Les calculs d'équilibre ioniques et de spéciation ont pris une importance croissante dans la simulation ou la modélisation des processus chimiques. Cifuentes *et al.*, 2006 ; Rafal *et al.*, 1995 indiquent que les modèles d'équilibre de phase comportant une phase aqueuse sont généralement plus difficiles à produire que des modèles similaires qui ne nécessitent pas de description d'une phase aqueuse. Les principales raisons de la complexité associée à la modélisation d'une solution aqueuse comprennent:

**1-**La description de la spéciation ionique via la dissociation, association, hydrolyse et réactions de précipitation,

**2-**La description du comportement non idéal de la solution aqueuse impliquant le coefficient d'activité moyen et de l'état standard différent des phases aqueuses, ce qui nécessite souvent une bonne connaissance en chimie-physique pour tirer les modèles des coefficients d'activité moyens et de sélectionner des données thermodynamiques fiables.

En général, deux théories de base sont utilisées pour décrire la chimie en solution aqueuse et leur thermodynamique:

(a) association ionique,

(b) l'interaction d'ions.

La première tend à décrire toutes les solutions non-idéalités en termes de diverses formations complexes. Cette méthode est basée sur le principe de la force ionique [Johnson *et* Pytkowicz, 1979], qui utilise normalement les quotients d'équilibre qui ne dépendent que de la force ionique au lieu des coefficients d'activité des espèces ioniques en solution aqueuse.

*Pitzer* [**Pitzer, 1991**], assume qu'il n'y a aucune existence de complexes ou association d'ions en solution, mais il s'agit d'interactions entre ions simples.

Le calcul de ces interactions est basé sur la théorie de l'expansion du *viriel* et nécessite souvent un assez grand ensemble de coefficients d'interaction pour modéliser un système avec une grande complexité. En outre, on a besoin de quantifier un assez grand nombre de paramètres dépendant de la température et décrire les interactions physico-chimiques de tous les composants présents dans la solution. Malheureusement, il n'existe actuellement aucun moyen fiable pour estimer ces paramètres.

La complexité du système étudié rend difficile la compréhension et l'interprétation des résultats de points de vue spéciation et mécanisme de transfert des espèces ioniques d'où la nécessité d'une modélisation du système étudié.

Notre solution étudiée de l'acide sulfurique contaminé par les ions Fe (II) peut être représentée par le modèle Fe(II)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O ou par le modèle Fe(II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, à cause de l'oxydation probable et partielle de Fe(II) en Fe (III) avec le temps.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la spéciation du système sous forme du modèle Fe(II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O.

La spéciation d'un système sous forme Fe(II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O aqueux est modélisée en considérant des réactions d'équilibre ioniques complexes et les équations de bilan de masse de charges. Dans le présent travail le modèle de *Bromley* a été appliqué pour calculer les coefficients d'activité. Pour décrire le non idéalité de la solution, de points de vue expérimental et calcul mathématique, il convient d'utiliser des constantes d'équilibre qui tiennent compte de l'effet de la force ionique. Le modèle de spéciation à développer peut prévoir l'effet de la température sur la distribution de concentration de l'espèce.

## VIII.2 Modèle Chimique de solution

### VIII.2.1 Spécifier les espèces de Fe (II) et Fe(III) dans la solution d'acide sulfurique :

Pour décrire un système ionique, la première étape à entreprendre est de préciser les différentes espèces et composants présents dans la solution. Pour effectuer cette étape, plusieurs bases de données thermodynamiques sont disponibles [**Wolery, 1992; ASPEN, 1999; Roine, 1999; Bale, 1999**]. Le terme espèce se réfère à tout produit chimique ou entité présente en solution (ions, complexe ou molécule); Le terme composants, fait référence à un

nombre minimal d'espèces qui permet la description complète du système. Le nombre de composants pour un système donné est constant et est donné par la relation suivante :

$$N_C = N_S - N_R \quad \text{Eq VIII.1}$$

Où  $N_C$  est le nombre de composants,  $N_S$  est le nombre d'espèces et  $N_R$  est le nombre de réactions chimiques.

Dans une solution aqueuse, un cation métallique simple réagit souvent avec l'eau pour former des ions hydroxyde complexes [Baes et Mesmer, 1981]. Ce processus d'hydrolyse ne peut pas être simplement décrit comme un procédé ionique, parce que le cation métallique s'hydrolyse généralement de manière progressive pour donner une série d'espèces solubles, par exemple, cations, des molécules neutres ou des anions.

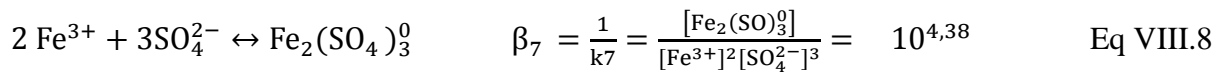
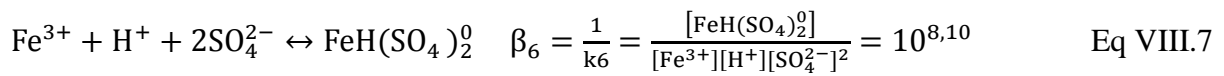
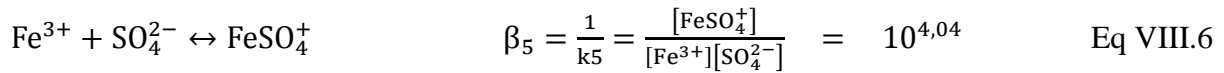
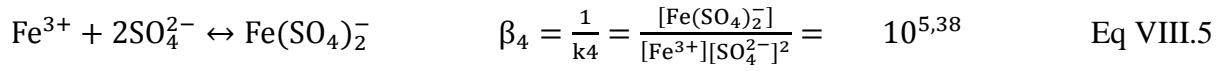
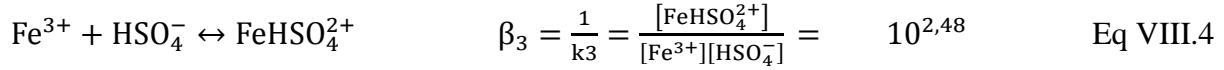
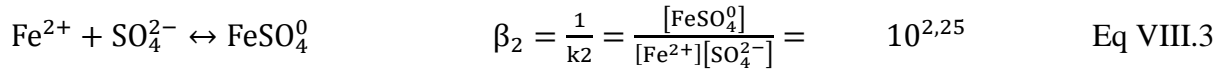
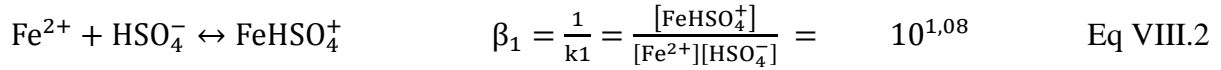
Dans notre cas, la composition de la solution d'intérêt et les réactions d'équilibre ioniques importantes comprennent:

- Les réactions d'hydrolyse des ions métalliques avec  $H_2O$  pour donner des complexes hydroxo et des protons. Comme dans notre cas le pH est inférieur à 1 (pH=0,26) cette étape peut être négligée dans notre étude.
- La dissociation des ions  $HSO_4^-$  pour donner  $H^+$  et  $SO_4^{2-}$ .
- La formation de complexes entre les ions métalliques et  $SO_4^{2-}$  et entre les ions métalliques et  $HSO_4^-$ .

Dans les solutions aqueuses d'acide sulfurique, le fer dissous se distribue sous forme d'espèces de Fe (II) et Fe (III) (états d'oxydation 2 et 3 respectivement), d'ions libres ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) ou de composés complexes. La concentration de ces espèces est fortement dépendante de la composition de la solution et de la température.

Sur la base de nos propres conditions opératoires et selon aussi la littérature éditée et les mesures réalisées par spectroscopie Raman les principales espèces considérées dans ce modèle sont :  $H^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $FeHSO_4^+$ ,  $FeSO_4^0$ ,  $FeHSO_4^{2+}$ ,  $Fe(SO_4)_2^-$ ,  $FeSO_4^+$ ,  $FeH(SO_4)_2^0$  et  $Fe_2(SO_4)_3^0$ .

Les réactions d'équilibre correspondant au système Fe (II)–Fe(III) – $H_2SO_4$ – $H_2O$  aqueux sont comme suit [Dutrizac et Harris, 1996; Barrett et al, 1993; Stumm et Morgan, 1996; Langmuir, 1997] :



### VIII.2.2 Equilibre Bisulfate/Sulfate :

Il y a eu de nombreuses études sur la chimie des solutions de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Das, 1988; Dickson et al, 1990; Marshall et Jones, 1966]. On pense généralement que la première réaction de dissociation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en  $\text{H}^+$  et  $\text{HSO}_4^-$  est complète sous les conditions de la température ambiante et des concentrations suffisamment faibles. En conséquence, la dissociation de bisulfate est impliquée dans une solution contenant du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et l'espèce neutre  $\text{H}_2\text{SO}_4^0$  n'est pas prise en compte. La dissociation de bisulfate est donnée comme suit :



Dickson et al., 1990 ont étudié les quotients d'équilibre molaires (constante de dissociation) du bisulfate pour des températures allant jusqu'à  $250^\circ\text{C}$  et une force ionique de  $5 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Une équation empirique contenant la forme Pitzer du terme Debye-Hückel étendu et neuf paramètres réglables est donnée pour  $K_8$ . La constante de dissociation exprimée sur la base de molalité [Dickson et al., 1990] est comme suit:

$$\log K_8^0 = p_1 + \frac{p_2}{T} + p_3 \ln T + p_4 T + p_5 T^2 \quad \text{Eq VIII. 10}$$

$$\log K_8 = \log K_8^0 - \frac{4f^r}{\ln 10} + p_6 \frac{I_m}{T} + F(I_m) \left( p_7 T + \frac{p_8}{T} \right) + p_9 \left( \frac{I_m^2}{T} \right) \quad \text{Eq VIII. 11}$$

$$f^r = -A_{\phi} \left[ \frac{\sqrt{I_m}}{1 + 1,2\sqrt{I_m}} + \frac{2\ln(1 + 1,2\sqrt{I_m})}{1,2} \right] \quad \text{Eq VIII. 12}$$

$$F(I_m) = 1 - (1 + 2\sqrt{I_m}) \exp(-2\sqrt{I_m}) \quad \text{Eq VIII. 13}$$

$$A_{\phi} = 0,322863 + 3,75692 * 10^{-4}t + 2,55932 * 10^{-6}t^2 - 9,96273 * 10^{-11}t^3 + 5,98066 * 10^{-3} \exp\left(\frac{t - 270}{10}\right) + \frac{1,39987 * 10^{-2}}{t + 20} + \frac{18,4374}{315 - t} - \frac{554,596}{(315 - t)^2} + \frac{7684,77}{(315 - t)^3} - \frac{54091}{(315 - t)^4} + \frac{154381}{(315 - t)^5} \quad \text{Eq VIII. 14}$$

Où **T** est la température en kelvin (**k**), **t** est la température en degré Celsius (°C), **I<sub>m</sub>** est la force ionique en molalité. Les paramètres appropriés dans les équations de *Dickson* sont énumérés dans le tableau (VIII.1).

**Tableau VIII.1** : Paramètres de p dans les formules de Dickson [Dickson et al., 1990].

$p_1 = 562,7097$	$p_2 = -13273,75$	$p_3 = -102,5154$
$p_4 = 0,2477538$	$p_5 = -1,117033 * 10^{-4}$	$p_6 = -57,07583$
$p_7 = -1,144759 * 10^{-3}$	$p_8 = 46,72816$	$p_9 = 2,499849$

Dans les équations empiriques de *Dickson*, **K<sub>8</sub><sup>0</sup>** se rapporte à la constante d'équilibre thermodynamique, et le **K<sub>8</sub>** représente la constante de dissociation exprimée sur une base de molalité :

$$K_8^0 = \frac{a_{H^+} * a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} \quad \text{Eq VIII. 15}$$

$$k_8 = \frac{m_{H^+} * m_{SO_4^{2-}}}{m_{HSO_4^-}} \quad \text{Eq VIII. 16}$$

Le rapport entre le constante d'équilibre du bisulfate (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) sur une base molaire β<sub>8</sub>, et la K<sub>8</sub> sur la base molale, est donné par [Filippou et al., 1995] :

$$\beta_8 = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1/K_8}{p - 0,001 \sum_{i=1}^n C_i M_i} \quad \text{Eq VIII. 17}$$

Où  $C_i$  est la concentration en molarité de l'espèce  $i$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), et  $M_i$  est le poids moléculaire de même espèce en ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $p$  est la densité de la solution en ( $\text{kg.L}^{-1}$ ).

Les équations suivantes sont employées pour faire la conversion entre le molarité et molalité.

$$m_i = \frac{C_i}{p - \sum_{i=1}^n C_i M_i} \quad \text{Eq VIII. 18}$$

$$C_i = \frac{m_i p}{1 + \sum_{i=1}^n m_i M_i} \quad \text{Eq VIII. 19}$$

Pour la simplicité, on assume que la densité de la solution est égale à celle de l'eau pure à la température ambiante. Une équation empirique pour la densité de l'eau en fonction de la température, qui a été déterminée par **Tödheide, 1972**, est donnée comme suit :

$$p = 15,81747 + 9,87802T - 0,035239T^2 + (5,38051 * 10^{-5})T^3 - (3,2612 * 10^{-8})T^4$$

Où  $T$  est la température exprimée en Kelvin (K), et  $p$  c'est la densité en ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

### VIII.3 Coefficient d'activité :

Les coefficients d'activité des ions peuvent être estimés en utilisant différents modèles tels que l'équation de **Debye-Hückel** et ses extensions **B-dot**, **Pitzer**, **Bromley-Zaemaitis** et les modèles (MSE) des électrolytes de solvants mélangés. Ces modèles ont été employés dans les applications hydrométallurgiques et examinés par plusieurs auteurs [**Casas et al., 2005; Liu et Papangelakis, 2005**].

#### a) Modèle de Debye-Hückel :

La théorie de Debye-Hückel permet de calculer les coefficients d'activité des espèces moléculaires et ioniques pour les solutions diluées de force ionique  $I = 0,1 \text{ mol.Kg}^{-1}$ .

$$\log \gamma_i = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Bd\sqrt{I}} \quad \text{Eq VIII. 20}$$

$d$ , qui s'exprime en mètre, est la distance minimale d'approche de deux ions de charge opposées.

Cette équation a été initialement obtenue par *Vasil'ev* [Vasil'ev, 1962] et récemment a été utilisée par plusieurs chercheurs dans divers systèmes [Filippou et al., 1995; Wang et Breisinger, 1998].

**b) Modèle B-dot équation :**

Ce modèle a été utilisé pour évaluer les coefficients d'activité des espèces dissoutes dans les systèmes similaires à l'acide sulfurique aqueux / sulfate de métal et a donné des prédictions raisonnables dans un intervalle limité de température et de composition de la solution [Casas et al., 2005]. Il a été proposé et utilisé par Helgeson, 1969; Helgeson et Kirkham, 1974, et validé par Wolery, 1992, pour des solutions aqueuses d'électrolyte avec des forces ioniques modérées jusqu'à  $I = 1 \text{ mol.Kg}^{-1}$  dans une gamme de température de 0 à 300 ° C:

$$\log y_i = \frac{A_y Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B_y \sqrt{I}} + B \cdot I \quad \text{Eq VIII. 21}$$

Où  $a_i^0$  (Å) est le diamètre du noyau dur des espèces  $i$ ,  $Z_i$  est la charge ionique des espèces  $i$ ,  $A_y$  ( $\text{kg}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-0.5}$ ) et  $B_y$  ( $\text{kg}^{0.5} \text{ mol}^{-0.5} \text{ cm}^{-1}$ ) sont les paramètres de *Debye-Hückel* ne dépendant que de la constante diélectriques, de la densité et de la température [Manov et al., 1943],  $I$  ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ) est l'efficacité réelle de la force ionique de la solution, et  $B \cdot$  ( $\text{kg.mol}^{-1}$ ) est le paramètre caractéristique de B-dot, cette valeur dépend uniquement de leurs la température. Les valeurs de  $A_y$ ,  $B_y$  et  $B \cdot$  ont été prises de la littérature [Guikuan et al., 2014].

Les valeurs de  $a_i^0$  pour  $\text{H}^+$  (9 Å),  $\text{Fe}^{2+}$  (6 Å),  $\text{Fe}^{3+}$  (9 Å),  $\text{HSO}_4^-$  (4,5 Å) et  $\text{SO}_4^{2-}$  (4 Å) ont été également prises de la littérature [Kielland, 1937; Truesdell et Jones, 1974]. Pour les autres espèces qui ne figuraient pas dans la littérature, des estimations raisonnables ont été assignées. Par exemple, une valeur de 4,0 Å a été attribuée aux ions monovalents tels que  $\text{FeSO}_4^+$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  et  $\text{FeHSO}_4^+$ , et 4,5 Å aux ions divalents comme  $\text{FeHSO}_4^{2+}$  [Casas et al., 2005]. Dans le cas d'espèces neutres polaires, les coefficients d'activité ont été affectés d'une valeur d'unité selon la littérature [Wolery, 1992, 1996]. En fait, étant donné que le  $Z_i$  est égal à zéro pour les espèces neutres. Dans les calculs des coefficients d'activité pour les espèces neutres par l'équation *B-dot* (en utilisant les valeurs  $B \cdot$  et  $I$  correspondants dans les solutions étudiées), les valeurs sont toujours proches de l'unité.

### c) Modèle de Pitzer :

Le modèle de Pitzer était chronologiquement le premier qui pourrait être appliqué aux électrolytes faibles et forts de concentration ionique élevée. Un certain nombre de types d'interaction peuvent être expliqués dans le modèle tel que les doubles relations : anion-anion, anion-cation, cation-cation et également interactions triples qui comportent des interactions croisées entre tous les ions actuels dans une solution. Ces interactions sont représentées par des paramètres *virial* appropriés inclus dans des rapports mathématiques représentant le modèle. **Pitzer, 1973, 1975** a proposé un ensemble d'équations semi-empiriques pour décrire les coefficients d'activité dans les électrolytes aqueux. Ces équations se sont avérées très réussies comme un moyen de faire face à la thermodynamique des solutions plus concentrées avec une force ionique allant jusqu'à 10 M [**Pitzer et Kim, 1974**].

Selon le modèle de Pitzer, le coefficient d'activité d'un électrolyte MX peut être calculé comme suit :

$$\ln \gamma = Z_M Z_X f(I) + \sum_X m_x \left[ B_{M/X} + \left( \sum m_Z \right) C_{M/X} \right] + \sum_M m_M \left[ B_{M/X} + \left( \sum m_Z \right) C_{M/X} \right] \quad \text{Eq VIII. 22}$$

Le modèle de Pitzer n'est pas utilisé en raison de sa complexité [**Wang et Kai, 2012**]

### d) Modèle de Bromley :

Bromley a défini le coefficient d'activité pour un électrolyte simple [**Zemaitis et al., 1986**] comme suit :

$$\log \gamma_i = -\frac{A|Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0,06 + 0,6B)|Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_+ Z_-|} I\right)^2} + BI \quad \text{Eq VIII. 23}$$

Où **A, B**: Constantes de Debye-Huckel ; **I** : La force ionique (molale) ; **Z<sub>+</sub>, Z<sub>-</sub>** : Nombre de charge pour les cations et anions respectivement.

Dans laquelle les constantes A et B relatives au solvant dépendent de la température et sont obtenues par les relations suivantes :

$$A = 1,8246 * 10^6 * (\epsilon * T)^{-\frac{3}{2}} \quad \text{Eq VIII. 24}$$

$$B = 5,0299 * 10^{11} * (\epsilon * T)^{-1/2} \quad \text{Eq VIII. 25}$$

Où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant et  $T$  est la température (k).

L'influence de la température sur la constante diélectrique du solvant est prise en compte à l'aide de l'équation de **Malmberg et Mariott, 1956** où  $t$  est en °C :

$$\epsilon = 87,74 - 0,40008 * t + 9,398 * 10^{-4} * t^2 - 1,4110 * 10^{-6} * t^3 \quad \text{Eq VIII. 26}$$

Le modèle est applicable pour la force ionique jusqu'à 6 mol.kg<sup>-1</sup>. Il est également à mentionner que **Meissner et Kusik, 1973** ont proposé une autre modification du modèle ayant pour résultat la prévision des coefficients d'activité pour une concentration ionique plus élevée [**Sander, 1984**].

Dans le présent travail le modèle de Bromley a été appliqué pour calculer les coefficients d'activité. Nous avons calculé les paramètres A et B à l'aide des relations VIII.24 et 25 (Tableau VIII.2).

**Tableau VIII.2:** Paramètres de Debye –Huckel à différentes températures.

Paramètre	Température			
	25°C	45°C	65°C	85°C
$A(kg^{0,5}/mol^{0,5})$	0,5115	0,5317	0,5558	0,5842
$B(kg^{0,5}/mol^{0,5}/A^0)$	0,3292	0,3335	0,3384	0,3441

Les coefficients d'activité, en réalité, sont des fonctions complexes de la composition de la solution aqueuse. Dans les solutions électrolytiques, les coefficients d'activité sont influencés principalement par des interactions électriques. Une grande partie de leur comportement peut être corrélée en fonction de la force ionique, la force ionique initiale,  $I^0$ , peut en conséquence être calculée :

$$I^0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([H^+]^0 + 4[SO_4^{2-}]^0 + 4[Fe^{2+}]^0 + 9[Fe^{3+}]^0) \quad \text{Eq VIII. 27}$$

Où la sommation est sur toutes les espèces de soluté aqueux et  $Z_i$  est la charge électrique. Cependant, l'utilisation de la force ionique, comme un moyen de mise en corrélation et de prédiction des coefficients d'activité, a été poussée à l'extrême irréaliste. En général, les équations du modèle qui expriment la dépendance des coefficients d'activité sur la

composition de la solution seulement en termes de force ionique sont limitées dans l'applicabilité à des solutions diluées.

Les concentrations de diverses espèces peuvent également être obtenues à partir des réactions d'équilibre correspondantes. Quand un ensemble complet de valeurs de concentration a été obtenu, la nouvelle force ionique,  $I$ , peut alors être calculée :

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \\
 &= \frac{1}{2} ([H^+] + 4[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + 4[Fe^{2+}] + 9[Fe^{3+}] + [FeHSO_4^+] \\
 &\quad + 4[FeHSO_4^{2+}] + [Fe(SO_4)_2^-] + [FeSO_4^+]) \qquad \text{Eq VIII. 28}
 \end{aligned}$$

Les activités thermodynamiques ( $a_i$ ) de l'espèce aqueuse des corps dissous sont habituellement définies sur la base des molalités. Ainsi, elles peuvent être décrites par le produit des concentrations en molalité ( $m_i$ ) et des coefficients d'activité ( $y_i$ ) d'espèces :

$$a_i = m_i * y_i \qquad \text{Eq VIII. 29}$$

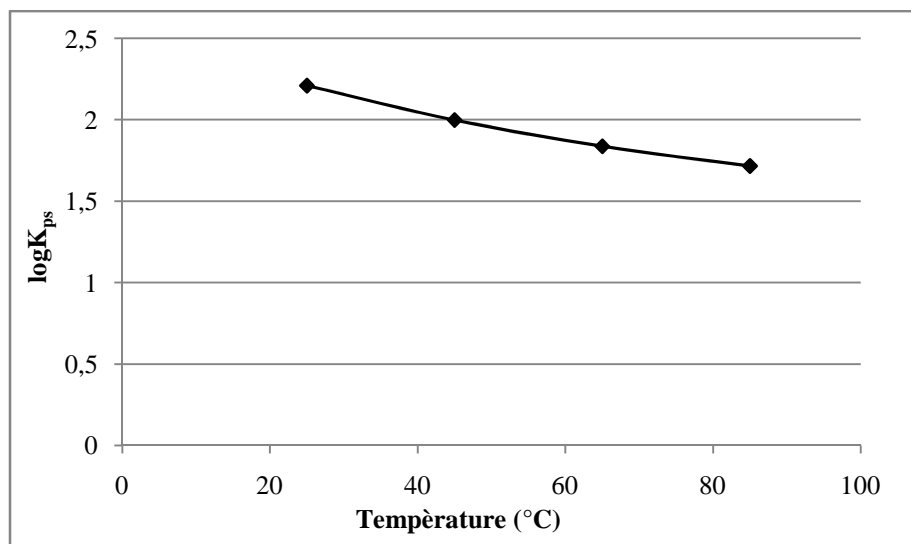
### VIII.4 Résultats et Discussions

#### VIII.4.1 Produit de solubilité de la mélantérite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) :

La stabilité de la phase tétrahydraté n'a pas été confirmée par les travaux de **Bullough et al., 1952**. Ces chercheurs rapportent la stabilité du monohydrate (szomolnokite) à 60 °C et la transition directe de l'heptahydrate au monohydrate à une température de 56,7 °C. La conversion directe de l'heptahydrate au monohydrate a également été observée à se produire à des températures inférieures à 56,7 °C avec l'augmentation des concentrations de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [**Reardon et Beckie, 1987**]. L'équation de Pitzer valable pour le calcul du produit de solubilité de sulfate ferreux heptahydrate, qui s'appelle aussi mélantérite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), est la suivante :

$$\log K_{SP} = 1,447 - 0,004153 * T - \frac{214949}{T^2} \quad \text{Eq VIII.30}$$

Nous avons appliqué l'équation de Pitzer pour calculer le produit de solubilité de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à différentes températures (25, 45, 65 et 85 °C). Les résultats de calcul sont présentés sous forme de courbe de dépendance  $\log K_{ps}$  en fonction de la température (*Figure VIII.1*). La *Figure VIII.1* montre bien la diminution du produit de solubilité de la mélantérite avec l'augmentation de la température.



**Figure VIII.1:** Variation du produit de solubilité de la mélantérite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en fonction de la température.

## VIII.4.2 Résolution des équations du modèle :

**Tableau VIII.3:** Liste des espèces chimiques de la solution de modèle Fe (II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O.

	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$
$H^+$	$FeHSO_4^+$	$FeHSO_4^{2+}$
$SO_4^{2-}$	$FeSO_4^0$	$Fe(SO_4)_2^-$
$HSO_4^-$		$FeSO_4^+$
		$FeH(SO_4)_2^0$
		$Fe_2(SO_4)_3^0$

Dans le système sous forme Fe (II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, il existe 12 espèces qui sont données dans tableau VIII.3. Afin de déterminer la concentration de ces 12 espèces, un système de 12 équations à 12 inconnues doit être résolu. Les équations de ce système comprennent 8 équations ioniques d'équilibre (Eq VIII.2 à Eq VIII.9) et 4 équations de bilan de masse (VIII.31-34).

- **Le bilan de masse de fer:**

$$[Fe^{2+}]_{Tot} = [Fe^{2+}] + [FeHSO_4^+] + [FeSO_4^0] \quad \text{Eq VIII.31}$$

$$[Fe^{3+}]_{Tot} = [Fe^{3+}] + [FeHSO_4^{2+}] + [Fe(SO_4)_2^-] + [FeSO_4^+] + [FeH(SO_4)_2^0] \\ + 2[Fe_2(SO_4)_3^0] \quad \text{Eq VIII.32}$$

- **Le bilan de masse de sulfate:**

$$[SO_4^{2-}]_{Tot} = [SO_4^{2-}] + [FeHSO_4^+] + [FeSO_4^0] + [FeHSO_4^{2+}] + 2[Fe(SO_4)_2^-] + [FeSO_4^+] + 2[FeH(SO_4)_2^0] \\ + 3[Fe_2(SO_4)_3^0] + [HSO_4^-] \quad \text{Eq VIII.33}$$

- **Le bilan de masse d'hydrogène :**

$$[H^+]_{Tot} = [H^+] + [HSO_4^-] + [FeHSO_4^+] + [FeHSO_4^{2+}] + [FeH(SO_4)_2^0] \quad \text{Eq VIII.34}$$

Les 12 espèces de ce système Fe (II) –Fe (III) –H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O peut être encore réduite à quatre éléments clés (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sup>+</sup>), soit d'autres espèces peuvent être décrites par des "blocs de construction". Si les concentrations de tous ces composants sont connues, les concentrations de toutes les autres espèces peuvent être calculées. Par exemple, les concentrations de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> en peuvent être décrites comme suit:

$$[FeHSO_4^+] = \beta_1 [Fe^{2+}] [HSO_4^-] \quad \text{Eq VIII.35}$$

$$[HSO_4^-] = \beta_8 [H^+] [SO_4^{2-}] \quad \text{Eq VIII.36}$$

Le remplacement des relations (Eq-VIII.35-36) dans les équations des bilans (Eq-VIII.31-34) conduit au développement des équations données ci-dessus :

$$[Fe^{2+}]_{Tot} - [Fe^{2+}] - \beta_1 \beta_8 [Fe^{2+}] [H^+] [SO_4^{2-}] - \beta_2 [Fe^{2+}] [SO_4^{2-}] = 0 \quad \text{Eq VIII.37}$$

$$[Fe^{3+}]_{Tot} - [Fe^{3+}] - \beta_3 \beta_8 [Fe^{3+}] [H^+] [SO_4^{2-}] - \beta_4 [Fe^{3+}] [SO_4^{2-}]^2 - \beta_5 [Fe^{3+}] [SO_4^{2-}] - \beta_6 [Fe^{3+}] [H^+] [SO_4^{2-}]^2 - 2\beta_7 [Fe^{3+}]^2 [SO_4^{2-}]^3 = 0 \quad \text{Eq VIII.38}$$

$$[SO_4^{2-}]_{Tot} - [SO_4^{2-}] - \beta_1 \beta_8 [Fe^{2+}] [H^+] [SO_4^{2-}] - \beta_2 [Fe^{2+}] [SO_4^{2-}] - \beta_3 \beta_8 [Fe^{3+}] [H^+] [SO_4^{2-}] - 2\beta_4 [Fe^{3+}] [SO_4^{2-}]^2 - \beta_5 [Fe^{3+}] [SO_4^{2-}] - 2\beta_6 [Fe^{3+}] [H^+] [SO_4^{2-}]^2 - 3\beta_7 [Fe^{3+}]^2 [SO_4^{2-}]^3 - B_8 [H^+] [SO_4^{2-}] = 0 \quad \text{Eq VIII.39}$$

$$[H^+]_{Tot} - [H^+] - \beta_8 [H^+] [SO_4^{2-}] - \beta_1 \beta_8 [Fe^{2+}] [H^+] [SO_4^{2-}] - \beta_3 \beta_8 [Fe^{3+}] [H^+] [SO_4^{2-}] - \beta_6 [Fe^{3+}] [H^+] [SO_4^{2-}]^2 = 0 \quad \text{Eq VIII.40}$$

Les équations VIII.37-40 sont des équations non linéaires contenant seulement quatre composants initiaux (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sup>+</sup>). Afin de résoudre ces équations non linéaires [Wang, 2012] a utilisé la méthode de Newton-Raphson [Albarède, 1995].

Afin de calculer l'activité de chaque espèce, nous avons calculé la force ionique qui tient compte de toutes les espèces présentes à l'équilibre (la nouvelle force ionique) et le coefficient d'activité. La démarche adoptée pour effectuer les calculs est exprimée par l'organigramme donné dans la *Figure VIII.2*. Le programme informatique a été développé en utilisant MATLAB (2008) pour résoudre les équations non linéaires (VIII 37-40) par la méthode de **FSOLVE**.

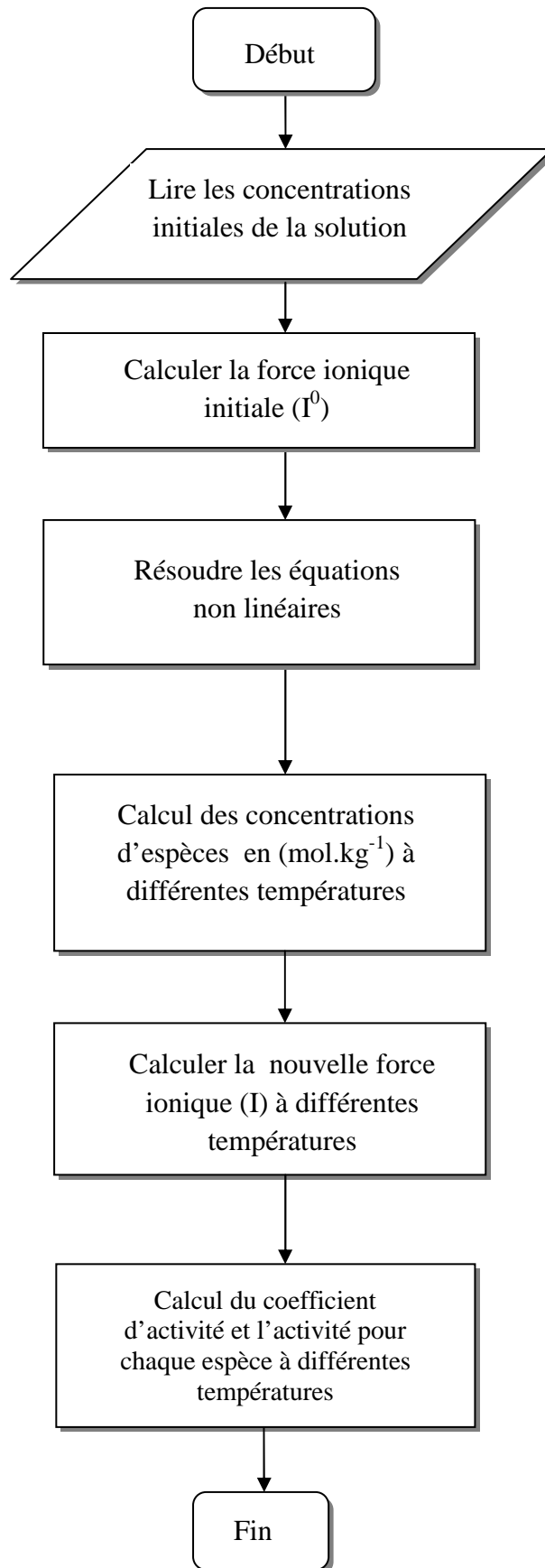


Figure VIII.2 : Organigramme des procédures de calcul.

### VIII.4.3 Calcul de l'organigramme pour le système Fe (II) –Fe (III) –H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O

#### VIII.4.3.1 Calcul de la concentration des espèces :

Le calcul des concentrations des espèces pour la solution de mélange d'acide sulfurique et de sulfate de fer qui correspond au modèle Fe(II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a été effectué pour les concentrations suivantes: acide sulfurique (150 g.L<sup>-1</sup>), Fe (II) (25,10 g.L<sup>-1</sup>) et Fe (III) (1,10 g.L<sup>-1</sup>) et pour les températures suivantes: 25, 45, 65, et 85 °C. Ces valeurs de concentration et de température ont été choisies parce qu'elles correspondent à celles utilisées dans l'étude expérimentale d'épuration par d'électrodialyse. Les résultats de calcul sont présentés dans le tableau VIII.4. D'après le tableau VIII.4, les espèces dominantes dans notre solution sont HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, FeHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup> et FeH(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>0</sup>, mais d'autres ions sont présents à des concentrations plus faibles Fe<sup>3+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, FeHSO<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> et Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>0</sup>. La concentration des ions ferreux est très élevée et se distribue principalement entre les espèces suivantes : FeHSO<sub>4</sub><sup>+</sup> et FeSO<sub>4</sub><sup>0</sup>. Ainsi la concentration des ions ferriques est très faible et se distribue principalement entre les espèces : FeH(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>0</sup>, FeHSO<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> et Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>0</sup>.

L'existence de toutes ces espèces dans les solutions étudiées a été démontrée par différentes méthodes analytiques, y compris spectroscopie Raman laser [Casas *et al.*, 2000, 2003, 2005; Stumm *et Morgan*, 1996].

Notre solution présente une capacité de tampon relativement élevée en raison de l'existence d'ions bisulfate (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) qui est une espèce principale dont la concentration augmente avec la température. Afin de déterminer l'évolution de la concentration des espèces avec la température dans l'intervalle 25-85 °C, nous avons calculé la concentration des espèces à différentes température (Tableau VIII.4). Le modèle de spéciation thermodynamique prédit une diminution de la concentration des ions H<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, Fe<sup>3+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, FeHSO<sub>4</sub><sup>2+</sup> et Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>0</sup> avec l'augmentation de la température dans l'intervalle 25-85°C. On explique cette diminution par le phénomène d'association d'ions pour former des espèces plus stables.

**Tableau VIII.4 :** Variation de la concentration des espèces avec la température  $[H_2SO_4] = 10 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $[Fe^{2+}] = 25,10 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $[Fe^{3+}] = 1,10 \text{ g. L}^{-1}$ .

Concentration (mol.kg <sup>-1</sup> )				
Espèces	25°C	45°C	65°C	85°C
$H^+$	1,250	1,218	1,216	1,215
$HSO_4^-$	1,590	1,601	1,612	1,617
$SO_4^{2-}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$7,80 \cdot 10^{-3}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$
$Fe^{2+}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$
$FeSO_4^0$	$5,31 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$6,79 \cdot 10^{-4}$
$FeHSO_4^+$	$4,02 \cdot 10^{-1}$	$4,68 \cdot 10^{-1}$	$4,83 \cdot 10^{-1}$	$4,88 \cdot 10^{-1}$
$Fe^{3+}$	$7,83 \cdot 10^{-7}$	$7,13 \cdot 10^{-8}$	$3,00 \cdot 10^{-9}$	$1,85 \cdot 10^{-10}$
$FeSO_4^+$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$2,82 \cdot 10^{-7}$
$FeHSO_4^{2+}$	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$3,87 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
$Fe(SO_4)_2^-$	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$6,17 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$
$FeH(SO_4)_2^0$	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-2}$
$Fe_2(SO_4)_3^0$	$3,11 \cdot 10^{-14}$	$1,04 \cdot 10^{-15}$	$8,82 \cdot 10^{-18}$	$1,85 \cdot 10^{-19}$

#### VIII.4.3.2 Calcul de la force ionique :

La solution étudiée est fortement non idéale, en raison de sa forte concentration et de sa force ionique relativement élevée ( $I^0 = 6,28$ ).

Le calcul de la concentration des espèces permet de calculer la nouvelle force ionique  $I$  (Eq VIII.28) de la solution par rapport aux différentes espèces présentes. Les valeurs calculées de la force ionique de la solution sont portées dans le tableau VIII.5. Ce tableau montre bien la diminution de la force ionique avec l'augmentation de la température. On interprète ce résultat par l'augmentation de l'association ionique avec la température.

**Tableau VIII.5:** Variation de la force ionique la solution avec la température  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 150 \text{ g. L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 25,10 \text{ g. L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,10 \text{ g. L}^{-1}$ .

Température (°C)	25	45	65	85
$I \text{ (mol. kg}^{-1}\text{)}$	1,695	1,671	1,668	1,666

#### VIII.4.3.3 Calcul du coefficient d'activité et de l'activité de chaque espèce :

A l'aide du modèle d'équilibre chimique mis au point pour le système Fe(II)-Fe(III)- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  nous avons calculé les coefficients d'activité et les activités des espèces à différentes températures. Les résultats obtenus ont exprimés sous forme des courbes de dépendance de coefficient d'activité et l'activité en fonction de la température (Figure VIII.3, VIII.4).

De la *Figure VIII.3*, on constate que les coefficients d'activité des espèces diminuent avec l'augmentation de la température et que les coefficients d'activité des espèces  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{FeHSO}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont plus élevés que ceux des autres espèces.

La *Figure VIII.4* montre que lorsqu'on augmente la température de 25 à 45 °C l'activité des espèces varie très légèrement, par exemple l'activité des ions  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{FeHSO}_4^+$  augmentent légèrement alors que celles des espèces  $\text{H}^+$  et  $\text{FeSO}_4^-$  diminuent légèrement. Cependant, l'augmentation de la température dans l'intervalle 45 – 85 °C n'a pas d'effet sur l'activité des espèces.

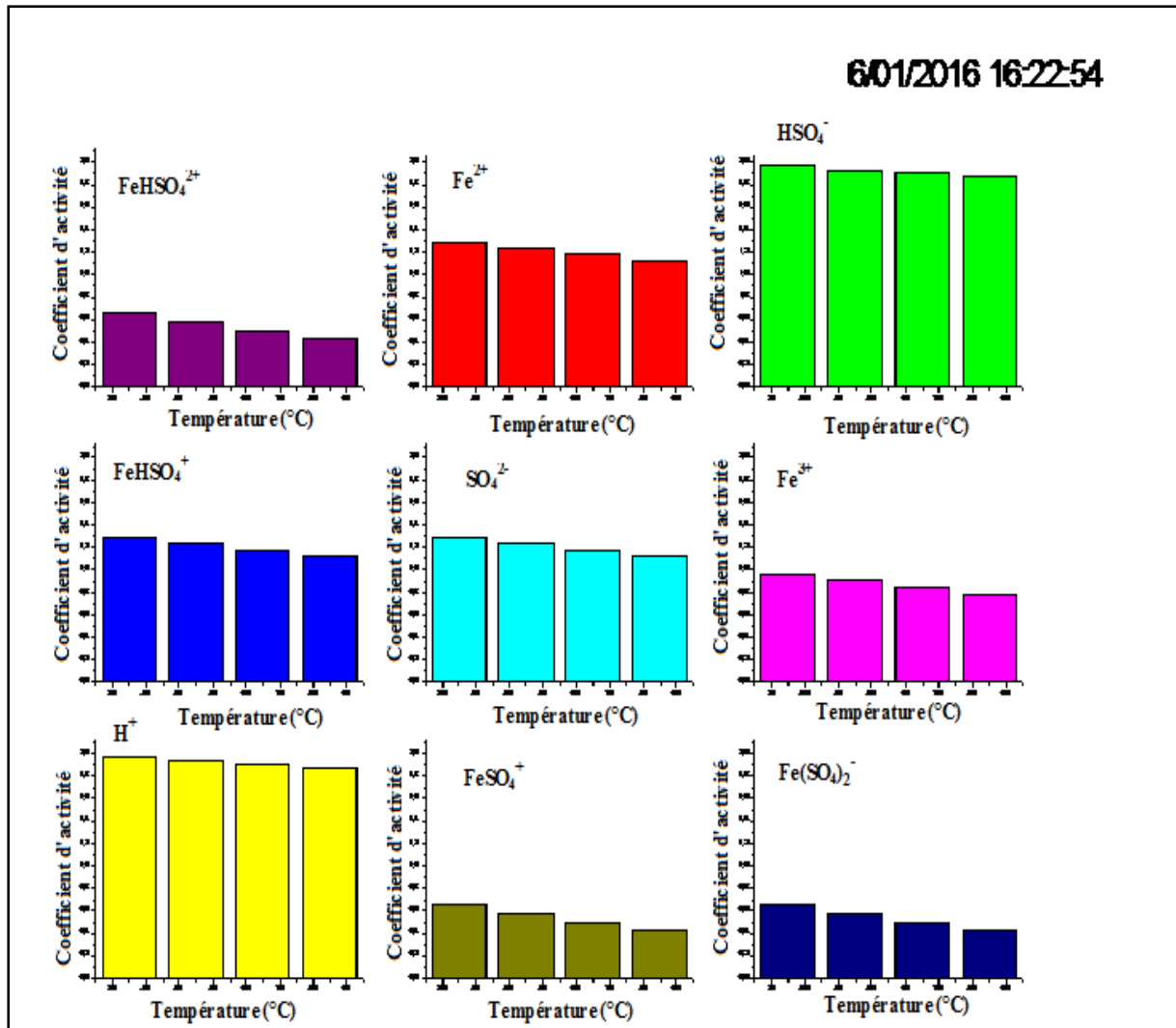
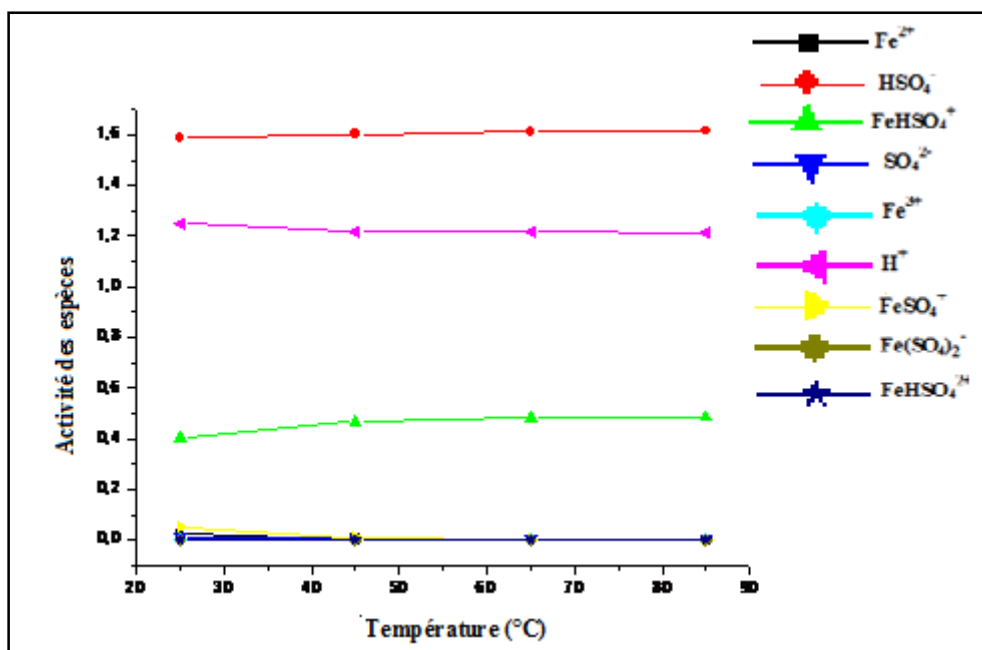


Figure VIII.3: Variation du coefficient d'activité des espèces en fonction de la température

$[H_2SO_4] = 150 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $[Fe^{2+}] = 25,10 \text{ g. L}^{-1}$  ;  $[Fe^{3+}] = 1,10 \text{ g. L}^{-1}$ .



**Figure VIII.4 :** Variation de l'activité des espèces en fonction de la température.  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 150 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 25,10 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,10 \text{ g.L}^{-1}$ .

#### VIII.4.4 Influence de la température sur la constante d'équilibre entre les différentes espèces présentes dans le système Fe(II)-Fe(III) –H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Le modèle thermodynamique développé a été utilisé pour étudier la spéciation (à savoir la distribution et la concentration des espèces en solution) dans des solutions aqueuses qui contiennent de l'acide sulfurique et le fer dissous à 25, 45, 65 et 85 °C.

Les constantes d'équilibre thermodynamique (constantes de formation standard,  $K_f^0$ ) correspondant aux températures dans l'intervalle 25 – 65 °C ont été prises de la littérature. A cause de l'indisponibilité de la valeur de  $K_f^0$  à 85 °C nous avons calculée celle-ci à l'aide de (Eq VIII.41) la méthode décrite par Casas *et al.*, 2000, 2003, 2005.

$$\text{Log } K_f^0 = A + B/T(\text{K}) + C \log(T(\text{K})) + DT(\text{K}) \quad \text{Eq VIII.41}$$

Le modèle utilisé met en œuvre un formalisme étendu de *Debye-Hückel* qui est analogue à celui décrit en détail dans les articles de Casas *et al.*, 2000 2003, 2005 et Cifuentes *et al.*, 2002. Les paramètres A, B, C et D, ainsi que les coefficients de corrélation correspondants sont donnés dans le tableau VIII.6 [Cifuentes *et al.*, 2006].

**Tableau VIII.6:** Valeurs des paramètres A, B, C et D et les coefficients de corrélation correspondants de la solution Fe (II) -Fe (III) -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O [Cifuentes et al., 2006] .

Espèces	A	B	C	D	R <sup>2</sup>
$HSO_4^-$	0,3954	0,9962	-1,1263	0,0147	0,999
$FeHSO_4^+$	0,4207	0,9964	-1,7603	0,0359	0,998
$FeSO_4^0$	0,8398	0,9990	-0,8950	0,0120	0,959
$Fe(SO_4)_2^-$	-1,9709	0,9812	-7,8709	0,0905	0,995
$FeHSO_4^{2+}$	0,3844	0,9961	-1,9330	0,0441	0,999
$FeSO_4^+$	0,0157	0,9938	-1,2090	0,0319	1,000
$FeH(SO_4)_2^0$	0,0118	0,9938	-3,7223	0,0981	0,997
$Fe_2(SO_4)_3^0$	0,0508	0,9941	-3,5299	0,0819	0,999

Les valeurs des constantes d'équilibre thermodynamique (constante de formation standard  $K_f^0$ ) sont présentées dans le tableau VIII.7. Le tableau VIII.7 présente les valeurs de constante d'équilibre (constante de formation standard  $K_f^0$ ) en fonction de la température. On constate que, pour les espèces considérées, le logarithme de la constante d'équilibre augmente avec la température. Des résultats similaires ont été obtenus par Cifuentes et al., 2002.

**Tableau VIII.7 :** Valeurs des constantes d'équilibre thermodynamique (constante de formation standard,  $K_f^0$ ) pour les principales espèces dans une solution aqueuse de Fe(II)-Fe(III) -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O dans l'intervalle de température 25-85°C.

Espèces	$\text{Log}K_f^0$ 25°C	$\text{Log}K_f^0$ 45°C	$\text{Log}K_f^0$ 65°C	$\text{Log}K_f^0$ (85°C)*	Référence
$\text{HSO}_4^-$	1,98	2,26	2,52	2,74	[Shock, 1998]
$\text{FeHSO}_4^+$	1,08	1,74	2,33	2,92	[Guikuan et al., 2014 ; Cifuentes et al.,2006]
$\text{FeSO}_4^0$	2,25	2,40	2,73	2,85	[Guikuan et al., 2014 ; Cifuentes et al.,2006]
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	5,38	7,22	8,54	10,34	[Stumm et Morgan., 1996 ; Roine, 2002]
$\text{FeHSO}_4^{2+}$	2,48	3,29	3,94	4,81	[Guikuan et al., 2014 ; Cifuentes et al.,2006]
$\text{FeSO}_4^+$	4,04	4,63	5,20	5,80	[Stumm et Morgan., 1996 ; Roine, 2002]
$\text{FeH}(\text{SO}_4)_2^0$	8,10	9,70	11,60	13,25	[Stumm et Morgan., 1996 ; Roine, 2002]
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3^0$	4,38	5,77	7,22	8,62	[Guikuan et al., 2014 ; Cifuentes et al.,2006]

\* : Valeurs calculées à l'aide de l'équation Eq VIII.41.

#### VIII.4.5 Mécanisme de purification et de reconcentration de l'acide sulfurique

La conception du mécanisme de purification et de reconcentration de la solution d'acide sulfurique reposera les espèces existantes dans la solution et leurs concentrations. Les espèces anioniques susceptibles d'être attirées par l'anode et par conséquent être transférées dans le compartiment anodique (compartiment de concentration de l'acide sulfurique) sont  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HSO}_4^-$ . Les résultats de calcul ont montré que l'ordre de concentration suit la séquence suivante :  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HSO}_4^-$ . D'autre part, des études sur le transport de l'acide sulfurique à travers une membrane MEA, **Marti et al., 2013; Pourcelly et al.,1994; Lorrain et al.,1997 ; Isabelle, 1993** ont montré que seuls les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  traversent la membrane MEA. **Martí et al., 2013; Xuan, 2013** ont expliqué cette dissociation par le rôle prédominant de la phase de gel d'AEMs et la capacité d'échange ionique élevée a été suggérée

pour être la raison de l'exclusion plus forte de Donnan des Co-ions causant la dissociation des ions  $\text{HSO}_4^-$ .

Sur la base de toutes ces considérations ( $\text{HSO}_4^-$  est majoritaire en solution et que les MEA ne sont traversées que par  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et pour interpréter la reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique nous avançons l'hypothèse suivante : les espèces  $\text{HSO}_4^-$  attirés par l'anode, se dissocient en contact de la membrane MEA en  $\text{H}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  où ces derniers poursuivent leur déplacement à travers la membrane MEA pour aller concentrer l'acide sulfurique dans le compartiment anodique (Figure VIII.5). Les protons formés à l'anode se combinent avec les sulfates transférés pour concentrer l'acide sulfurique. Les cations concernés par le transport dans la direction opposée à celle des anions sont  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeHSO}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeSO}_4^+$  et  $\text{FeHSO}_4^{2+}$ . Le classement des espèces portant le fer selon l'ordre croissant de la concentration est comme suit :  $\text{Fe}^{3+} < \text{FeSO}_4^+ < \text{FeHSO}_4^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{FeHSO}_4^+ < \text{H}^+$ .

Les ions de fer sont éliminés de la solution d'acide par leur transfert dans le compartiment receveur, par contre les espèces neutre telles que  $\text{FeSO}_4^0$ ,  $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2^0$  et  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3^0$  ne sont transférés parce que le champ électrique n'a pas d'effet sur les espèces non chargées. Nous attribuons la limitation de l'efficacité d'élimination du fer de la solution d'acide à la formation de composés de fer non chargés et aussi à la compétition des protons.

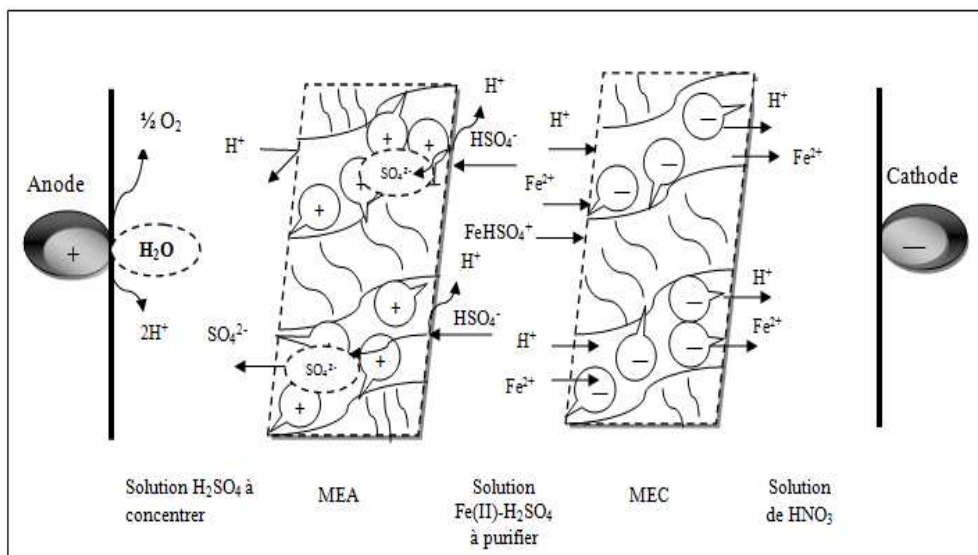


Figure VIII.5 : Mécanisme de purification et de reconcentration de l'acide sulfurique par électrodialyse.

### VIII.5 Conclusion

L'étude de la spéciation du système Fe(II)–Fe(III)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O a été réalisée pour les concentrations suivantes: acide sulfurique (150 g.L<sup>-1</sup>), Fe (II) (25,10 g.L<sup>-1</sup>) et Fe (III) (1,10 g.L<sup>-1</sup>) et dans l'intervalle de température 25 - 85 °C. L'objectif de cette étude était de définir les espèces existantes dans le système étudié et de déterminer leurs concentrations et leurs activités à différentes températures.

Un modèle d'équilibre chimique dans le système Fe(III)–Fe(II)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O qui tient compte de la force ionique et la température a été mis au point. Pour calculer le coefficient d'activité et l'activité des espèces à différentes températures nous avons utilisé le modèle de *Bromley*. Les résultats obtenus montrent que les espèces dominantes dans notre solution sont HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, FeHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup> et FeH(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>0</sup>. Ceci indique que la solution étudiée a une capacité tampon élevée en raison de la concentration des ions bisulfate (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>), qui est relativement élevée. Les résultats ont montré également que l'influence de la température sur l'activité est négligeable. Un mécanisme d'épuration et de reconcentration de la solution d'acide, décrivant la dissociation des bisulfates (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) au contact de la membrane et le transfert dans des directions opposées des sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et cations de fer à travers les membranes MEA et MEC respectivement, a été proposé.

Les résultats de la spéciation et les informations tirées du mécanisme d'épuration et de reconcentration proposé montrent qu'il est très important d'effectuer une étude de spéciation avant d'entamer le traitement de la solution étudiée par la technique choisie. En effet, l'étude de spéciation pourrait des informations très utiles pour les conditions opératoires à appliquer dans le traitement.

***CONCLUSION  
GENERALE***

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.

D'un point de vue fondamental, les travaux de ce manuscrit se décomposent principalement en trois parties :

**1\***La première concerne une étude sur l'élimination des ions Fe (II) de l'acide sulfurique du compartiment d'alimentation. Les résultats de l'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires sur l'élimination du fer de la solution d'acide peuvent être 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  $1 - 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ , ensuite il diminue légèrement lorsqu'on augmente la densité de courant jusqu'à  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ .
- A la densité  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$  a eu lieu le colmatage de la membrane qu'on a identifié par la surélévation de la tension de 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  $50 \text{ mL.min}^{-1}$  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  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  le taux d'épuration a atteint  $87,63 \%$ . Cette température n'est pas pratique et son application nécessite une consommation d'énergie plus élevée et des précautions à prendre pour éviter l'évaporation de la solution.
- L'augmentation de la concentration du fer dans la solution d'alimentation favorise le transfert des cations dans le receveur, conduisant ainsi à une augmentation de taux d'épuration.
- L'augmentation de la concentration du fer dans le receveur conduit à une diminution des taux d'épuration.
- L'augmentation de la durée de traitement jusqu'à  $50$  heures améliore le taux d'épuration à  $97,89\%$ .
- L'efficacité d'élimination des ions Fe (II) par électrodialyse en circuit fermé est plus importante que celle obtenue en circuit ouvert.

- Le taux d'épuration obtenu par électrodialyse à quatre compartiments est plus important que celui obtenu par la configuration à trois compartiments.
- La désoxygénation de la solution améliore le transfert et l'élimination des ions Fe (II).

**2\*** La deuxième partie concerne l'étude de la reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique. Les résultats essentiels sont résumés comme suit :

- La concentration de l'acide dans le compartiment anodique augmente avec l'augmentation de la densité de courant.
- Le facteur de concentration de l'acide augmente avec l'augmentation du débit.
- La membrane AMX assure une meilleure reconcentration de l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que la membrane AMV.
- Le pourcentage de la reconcentration de l'acide augmente avec l'augmentation de la durée de traitement.
- La reconcentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique augmente avec l'augmentation de la température.
- L'augmentation de la concentration de sel (FeSO<sub>4</sub>) entraîne une augmentation de la concentration de l'acide dans le compartiment anodique.
- La concentration de l'acide sulfurique dans le compartiment anodique augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide.

**3\*** La troisième partie a été consacrée à la modélisation de la solution sous forme de système Fe(II)–Fe(III)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O :

- Un modèle thermochimique d'équilibre de *Bromley* a été employé pour calculer les coefficients d'activités et l'activité des espèces ioniques en solution.
- La modélisation du système étudié a permis de confirmer l'existence d'espèces anioniques, cationiques et neutres. Les espèces dominantes sont : HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, FeHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup> et FeH(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>0</sup>.
- Notre modèle de spéciation thermodynamique prédit une diminution de la concentration des ions H<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, Fe<sup>3+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, FeHSO<sub>4</sub><sup>2+</sup> et Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>0</sup>, avec l'augmentation de la température dans l'intervalle 25-85°C. On

interprète cette diminution par l'association d'ions pour former des espèces plus stables.

- La force ionique de la solution diminue avec l'augmentation de la température.
- Les valeurs des constantes d'équilibre des espèces (constante de formation standard  $k_f^0$ ) augmentent avec la température.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

A

a

**Arnod A.**, Swift D.A., *J.Chem.*, (1967).—Electro-osmosis and hydrogen-ion transport in cation-exchange membranes. *Journal of Chemistry Australian*, **20**: 2575 – 2582.

**Apelblat A.**, (1973).—Extraction of sulphuric acid by methyl diphenyl phosphate and tributyl phosphate. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, **1198–1201**.

**Aulas F.**, Rumeau M., Tybuce B., (1980). — Techniques hydrométallurgie application à la récupération des métaux dans les effluents, *L'actualité Chimique*, **13-17p**.

**Alexéev V.**, (1981). — Analyse qualitative, édition Mir, Moscou.

**Amara M.**, (1998). — Amélioration de la sélectivité des membranes échangeuses d'ions par modification de leur surface, Mémoire de Magister, USTHB Alger.

**Albarède F.**, (1995).— Introduction to geochemical modeling. Cambridge University Press, Cambridge.

**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 electro dialysis. *Separation and Purification Technology*, **29**: 235–244.

**Argouges O.**, (2003).— Traitement et valorisation d'effluents acides sulfuriques provenant d'une usine de production de titane, *Contrat Véolia*, **38p**.

B

B

**Bullough W.**, Canning T.A., Strawbridge M.I., (1952).— The solubility of ferrous sulphate in aqueous solutions of sulphuric acid, *J. Appl. Chem.* **2**: 703–707.

**Bramer H.**, Coull J.,J., (1955).— *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **47**: 67.

**Bernal J.D.**, Dasgupta.D.R., Maciay.A. L., (1959). — The oxides and hydroxides of iron and their structural relationships. *Clay Min. Bull.* **4 (21)**: 15-30.

**Barney J.J.**, Hendrix J.L., (1978).— *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **17(2)**: 148-155.

**Baes C.F.** and Mesmer, R.E., (1981).— The thermodynamics of cation hydrolysis. *The American Journal of Science*, **281**: 935-962.

**Bouhidel.K.**, (1987). — Electro dialyse de solutions issues de bains d'électrodeposition : Etude du colmatage en présence de  $\text{NiSO}_4$   $\text{NiCl}_2$  et  $\text{H}_3\text{B O}_3$ , Thèse de Doctorat de L'académie de Montpellier II

**Brun J.P.**, (1989). — Procédés de séparation par membrane, *Edition Masson, Paris*.

**Barouk B.**, Lacombe P., Béranger G. (1990).— Les aciers inoxydables ferritiques à 17 % Cr : Les Aciers inoxydables. *Editions de physique*.

**Baltazar** H.G.B., White C.W., (1992). — The selective recovery and concentration of sulphuric acid by electro-dialysis. *Hydrometallurgy*, **30**: 463-481.

**Barrett** J., Hughes, M.N., Karavaiko, G.I., Spencer, P.A. (Eds.), (1993).— Iron speciation. In: Metal Extraction by Bacterial Oxidation of Minerals. *Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry*. Ellis Horwood Limited, Great Britain.

**Benredjem** Z., (2005). — Elimination des impuretés métalliques contenues dans une solution diluée d'acide chromique par électrodialyse, Mémoire de Magister, *Université de Annaba*.

**Boulehdid** H., (2007). — Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE. Thèse de Doctorat, *Université libre de bruxelles*.

**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.

**Balster** J., Yildirim M.H., Stamatialis D.F., Ibanez R., Lammertink R.G.H., Jordan V, **Wessling** M., (2007).— Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current. *Journal of physical chemistry*, **111**: 2152-2165.

C

C

**Chakravarti** C., (1981).— Electrolytic separation of ions of different valency by ion-exchange membranes, Ber. Bunsenges., *Journal of physical chemistry* **85**: 127-129.

**Cherif** A.T., Gavach C., Cohen T., Dagard P. and Albert, L., (1988).—Sulfuric acid concentration with an electro-electrodialysis process. *Hydrometallurgy*, 21:191-201.

**Cherif** A.T., Gavach. C.(1989).— Electro-transport of sulphuric acid by electro-electrodialysis. *Journal electroanalytical chemistry*, **265**: 143-157.

**Cherif** A., Dauverchain E., Gavach C., COHEN. T., (1989). — Récupération des acides minéraux par électro-électrodialyse. *Information Chimie*, N° :311.

**Catonne** J.C., (1993). — Traitement des effluents par voie électrochimique. *CNAM, Paris*, 1073-1078p.

**Cabrillac** C., (1990).— Approche économique de la corrosion. Actes du Colloque CEFACOR « le zinc et l'anticorrosion ».

**Casas** J.M., Alvarez, F., Cifuentes, L., (2000).— Aqueous speciation of sulfuric acid-cupric sulfate solutions. *Chemical Engineering Science* . **55** (24): 6223-6234.

**Charles** T., Palmaz., (2001).— The Dotter lecture: understanding vascular devices at the molecular level is the key to progress. *J. Vasc. Interv. Radiol.*, **12**: 789-794.

**Cifuentes L., Crisóstomo G., Ibáñez J.P., Casas. J.M., Alvarez F. G., (2002).** — On the electro dialysis of aqueous  $H_2SO_4$ - $CuSO_4$  electrolytes with metallic impurities. *Journal of Membrane Science*, **207: 1–16.**

**Casas J.M., Etchart, J.P., Cifuentes, L., (2003).**— Aqueous speciation of arsenic in sulfuric acid and cupric sulfate solutions. *AIChE J.* **49 (8): 2209–2220.**

**Cifuentes L., Casas J.M., (2004).**—Advances in the treatment of  $CuSO_4$ - $H_2SO_4$ -As-Sb- $H_2O$  solutions by electro dialysis. *CIM Bulletin*, **97: 72–75.**

**Chen J., Asano M., Yamaki T., Yoshida M., (2005).** — Preparatio of sulfonated crosslinked PTEF-graft -poly(alkly vinyl ether) membrane for polymer electrolyte membrane fuel cellees by radiation processing. *Journal of membrane Science.***256:38-45.**

**Casas J M, Crisóstomo G, Cifuentes L., (2005).**— Speciation of the Fe(II)-Fe(III)- $H_2SO_4$ - $H_2O$  system at 25 and 50 °C. *Hydrometallurgy*, **80:254–264.**

**Csicsovszki G., Kekesi T., Torok T.I., (2005).**— Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques. *Hydrometallurgy*, **77: 19–28.**

**Chen J., Asano M., Yamaki T., Yoshida M., (2006).**— Preparation and characterization of chemicalmy stablepolymer electrolyte membranes by radation- induced graft copolymerization of four monomers into ETFE filme. *Journal of membrane Science*, **269:194-204.**

**Cifuentes L., Gar C I., Ortiz R.,Casas J.M., (2006).**—The use of electrohydrolysis for the recovery of sulphuric acid from copper-containing solutions. *Separation and Purification Technology*, **50: 167–174.**

**Cifuentes L., García. I., Arriagada.P., Casas.J.M., (2009).** — The use of electro dialysis for metal separation and water recovery from  $CuSO_4$ - $H_2SO_4$ -Fe solutions. *Separation and Purification Technology.* **68: 105–108.**

**Chang W., Xingbin L., Zhigan D., Gang.F., Minting L., Cunxiong L., (2010).** — Recovery of  $H_2SO_4$  from an acid leach solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials*, **176: 226–230.**

**D** \_\_\_\_\_ **D**

**Donnan F. G., (1911).**— The theory of membrane equilibrium in presence of a ono-dialyzable electrolyte, *Z. Electrochem*, **17: 572.**

**Dietsch M. R., (1983).**— Régénération d'un bain sulfurique. Le décapage des produits plats, , Les cahiers du Cessid, *Paris*, p **315-318.**

**Das K., (1988).**— Single ion activities in aqueous sulfuric acid solutions: A new extrathermodynamic assumption. *Journal of Solution Chemistry*, **17: 327-336.**

**Dickson** A.G., Wesolowski, D.J., Palmer, D.A. and Mesmer, R.E., (1990).— Dissociation constant of bisulfate ion in aqueous sodium chloride solutions to 250 degree C. *The Journal of Physical Chemistry*, **94**: 7978-7985.

**Delimi** R., (1995).— Colmatage d'une membrane échangeuse d'anions par des ions organiques aromatiques. Etude des propriétés à l'équilibre et sous courant électrique, Thèse de Doctorat de l'université de Montpellier II.

**Dutrizac** J.E., Harris G.B. (Eds.), (1996).— Iron Control and Disposal. Second International Symposium on Iron Control in *Hydrometallurgy*. October 20–23, Ottawa, Canada.

**Dufour** J., Marron J.O., Negro C., Latorre R., Formoso A., Lopez-Mateos F., (1997).— Mechanism and kinetic control of the oxyprecipitation of sulphuric liquors from steel pickling. *Journal of Chemical Engineering*, **68**: 173–187.

**Dessis** A., (2011).— Formation Stainless Steels-Part 2-Procédés.

**E** \_\_\_\_\_ **E**

**Ezzahar** S., Cherif A.T, Sandeaux S., Sandeaux R., Gavach C., (1996). — Continuous electropermutation with ion-exchange textiles. *Desalination*. **104** :227- 233.

**F** \_\_\_\_\_ **F**

**Farrell** J. B., Smith R. N., (1962).— Process Application Of Electrodialysis. *Ind. Eng. Chem* **54** (6): 29–35.

**Filippou** D., Demopoulos G.P. and Papangelakis, V.G., (1995).— Hydrogen ion activities and species distribution in mixed metal sulfate aqueous systems. *AIChE Journal*, **41**: 171-184.

**Farreli** S., Hesketh P.R., Stewartlater C., (2003).— Exploring the potential of electrodialysis, *Chemical Engineering Education*, **8028**: 52-59.

**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*, **261**: 49–57.

**G** \_\_\_\_\_ **G**

**Gavach** C., Cohen T., (1990).— Ion exchange membrane for electrodialysis and process for recovery of inorganic acids using such a membrane. *France Patent*, **2645044-A1**.

**Gillery** B., (1990).— Application de la dialyse à larécupération et au recyclage des acides et des bases. Actes du colloque « Traitement des effluents par les procédés à membranes», *Montpellier*.

**Gupta** B., Scherer G.G., (1993). — Radiation- Induced Grafting of Styrene into Teflon-FEP Films: Structure and Thermal Behavior of Copolymer Films *Angew. Makromolekular Chemistry*, **210**:151.

**Gupta B., Scherer G.G., (1994).** — Proton Exchange Membranes by Radiation Grafting of Monomers into FEP Films. *International journal chemistry*, **48:127**.

**Guowaing D., (2004).** — Copyright université de chimie et de génie chimique, d'université de "Yangzhou". *CHIN*, **7(5) : 37**.

**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*, **77: 19–28**.

**Gailvez J.L., Dufour J., Negro C., Lopez-Mateos F., (2007).**— Kinetics of  $K_2FeF_5 \cdot H_2O$  (s) and  $CrF_3 \cdot 2H_2O$  (s) crystallization from stainless steel spent pickling baths. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46: 5221–5227**.

**Guikuan Y, Liming Z, Oscar G. O, Edouard.A., (2014).** — Speciation of the  $H_2SO_4-Fe_2(SO_4)_3-FeSO_4-H_2O$  system and development of an expression to predict the redox potential of the  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  couple up to 150 °C. *Hydrometallurgy*, **147–148:196–209**.

**H**

**H**

**Horner G., Winger A., Bodamer G., Kunin R., (1955).**— *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **47: 1121**.

**Hem J. D., Cropper .W. H., (1959).** — Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials, Water supply paper. U. S. Geol. Survey. **1459A: 31**.

**Hellferich F., (1962).** — Ion Exchange, McGraw-Hill, *New York*.

**Helgeson H.C., (1969).**— Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* **267:729–804**.

**Helgeson H.C., Kirkham, D.H., (1974).**— Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye–Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *Am. J. Sci.* **274:1199–1261**.

**Hervé C, (1989).** — Technique de l'ingénieur, J6 Génie chimique: **60951-60958**.

**Hudson R.M., (1994).**— ASM Handbook, vol. 3, ASM International, Material Park, OH, **67–69p**.

**Hjortenkrans D., Bergbäck B., and Häggerud A.V., (2006).**— New metal emission patterns in road traffic environments. *Environ. Monit. Assess*, **117: 85–98**. Bok.

**Hannaue M., (2011).** — Etudes de mécanismes moléculaires impliqués dans l'acquisition du fer par la pyoverdine et le ferrichrome chez pseudomonas aeruginosa. Université de Strasbourg Ecole doctorale des sciences la vie et de la santé : **4p**.

**I**

**I**

**Isabelle T., (1993).** —Nouvelle membranes échangeuse d'anions pour la reconcentration des acides. Electrotransport de matière à partir de solution d'acide minéraux. Montpellier II, **109-120**.

**Istephaneous N., Bai.Z., GilberJ.L.t, Rohly.K., Belu.A., et al., (2003).**— Oxide films on metallic biomaterials: Myths, facts and opportunities. *Materials Science Forum*, **426-432: 3157-3164**.

**Ibáñez J P., Cifuentes L., (2004).** —On the kinetics of Cu, As and Sb transport through cation and anion exchange membranes in acidic electrolytes. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **43(4) :439-448**.

**J**

**J**

**Johnson K.S. and Pytkowicz, R.M., (1979).**— Activity coefficients in electrolyte solutions: Vol 2. CRC Press, Boca Raton, Florida.

**Jacek W., Grazyna W., (1997).** — Acids and iron salts removal from rinsing water after metal etching. *Desalination*.**109: 187-193**.

**Jean.V.M., (1999).** — purification d'acide sulfurique résiduaire par précipitation de métaux lourds, thèse en vue de l'obtention du doctorat en chimie analytique.

**Jenkinson D., (2002).**— Stainless steel: The importance of being smooth and passive. *Corros. Mater.* **27: 10-13**.

**Jinki J., Min-Seuk K., Byung-Su K., Soo-Kyung K., Won-Baek K., Jae-Chun., (2005).** — Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from waste acid solution by a diffusion dialysis method. *Journal of Hazardous Materials*, **124 : 230–235**.

**Juliette L., Mohammed R., Gérard D., Mario Avila-R. (2006).** — Treatment of solutions containing trivalent chromium by electrodialysis. *Desalination*.**191: 100–110**.

**Jing X., Dan F., Shuguang L., (2009).** — The recovery of sulphuric acid from the waste anodic aluminum oxidation solution by diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* .**69: 168–173**.

**Jingyi L., Cuiming W., Tongwen X., Yonghui W., (2011).** — Diffusion dialysis-concept, principle and applications.*Journal of Membrane Science*, **366: 1–16**.

**Jérôme I., Alain.G., Yves. W.,Valérie.P., (2012).**— Comportement des aciers inoxydables ferritiques stabilisés lors des étapes de recuit et décapage.*Université de Grenoble. Thèse, Version*, **1-31 : 7**.

**K**

**K**

**Kielland J., (1937).**— Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc*, **59:1675–1678**.

**Koutler., Ander Son .E.,(1953).** — The sulfo-salicylic method for iron determination and its use in certain soil analyses. *K. Lantbr. Hiigsk. Ann*, **20: 277-301**.

**Kuanglu C., Bray R. H., Kurts T., (1953).** — Determination of total iron in soils with bidisodium, dihydrogen, ethylenediamine tetraacetate titration. *Analytical Chemistry*, (25) 2: 34-78.

**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*, 27: 173-179.

**Kawakami S. (1991).**— Recovery and utilization of valuable metals in waste water, *MMIJ* 107:171–174.

**Kirk K., (1998).** — Encyclopedia of chemical technology, 4ème édition, John Wiley & sons.

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

**L** \_\_\_\_\_ **L**

**Lewis D., Tye F., (1959).**— A new method for studying initiators susceptible to induced decomposition. *Journal of Applied Chemistry*, 9: 279.

**Litsis Y.K., Popov B.A., (1974).**—Method of extraction of phosphoric acid. *Russian Inventor's Certification*, N° 443839.

**Liu Heng., (1994).**— Covington J. Acid recovery from synthetic Cu, Fe, Ni solution using electro dialysis [J]. *Journal of Chengdu University of Science and Technology* (in Chinese), 80 (6): 73-79.

**Lorrain Y., Pourcelly G., Gavach C., (1997).**— Transport mechanism of sulfuric acid through an anion exchange membrane. *Desalination*, 109:231-239.

**Langmuir D., (1997).**—Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, USA.

**Laurent D., (2002).**— Développement d'alliages de surface élaborés sous faisceau laser sur substrat aluminium : application au rechargement de surface. *Ecole Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur ; Université Louis Pasteur Strasbourg*. N°4039: 14p.

**Lakhal A., (2003).** — production d'eau ultra-pure pour l'industrie des semi-conducteur : contribution à l'étude de l'électrodeionisation, Mémoire de Magister, *Université de Bema*.

**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.

**Liu H. and Papangelakis, V.G., (2005).**— Chemical modeling of high temperature aqueous processes. *Hydrometallurgy*, 79: 48-61.

**Laforest V et Cikankowitz A., (2006).**— Contextes législatifs et institutionnels français: application au secteur du traitement de surface; Rapport de projet Zéro Plus, 54p.

**Laura J. Banasiaka.**; Thomas W. Kruttschnitt.; Andrea I. Schäfer., (2007).— Desalination using electro dialysis as a function of voltage and salt concentration. *Desalination*, **205**: 38–46.

**Lide D R.,** (2009). — CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 90<sup>e</sup> éd., Relié, 2804 p.

**M**

**M**

**Martine W** ; Décapage chimique des surfaces Métalliques Technique de l'ingénieur M 1455.

**Martine W** ; Décapage chimique des surfaces Métalliques Technique de l'ingénieur M 1456.

**Manov G G.,** Bates R G., Hamer W J. and Acree, S.F., (1943).— Values of the constants in the Debye-Hückel Equation for activity coefficients. *Journal of the American Chemical Society*, **65**: 1765-1767.

**Michel A.,** Georges C., Jacques B., (1951).— Propriétés des composés ferro- magnétiques non métalliques. *Journal de Physique et Le Radium*, **12 (3)** : 189-201.

**Malmberg C G.,**Maryotta A.,(1956).—Dielectric constant of water from 0 to 100°C.*us Nat.Bir.Standar J.Res.***56**: 1-8.

**Marshall W L.** and Jones E V., (1966).— Second dissociation constant of sulfuric acid from 25 to 350° Evaluated from solubilities of calcium sulfate in sulfuric acid solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, **70**: 4028-4040.

**Meissner H P.,** Kusik C L., (1973).— Aqueous solutions of two or more strong electrolytes: vapor pressure and solubilities. *Ind. Eng. Chem.***12**:205–208.

**Mavrov V.,** Pusch.W., Kominek O.,Wheelwright.S., (1993). — Concentration polarization and water splitting at electro dialysis membranes. *Desalination*, **91**: 225-252.

**Maurice B.,** (1994). — Cours de chimie minérales, 2<sup>ème</sup> édition, Dunod.

**Mahuzier G.,** Hamon.M., (1999). — Chimie analytique T 2 méthode de séparation, 3<sup>ème</sup>, édition Masson, Paris.

**Moçoteguy P.,** (1997). — Modélisation du fonctionnement d'un électrolyseur a membrane, a l'aide du logiciel flux-expert, Thèse de Doctorat de Ecole Centrale Paris.

**Mario B.,** Nancy T., Virginie G., Gaktan L., Agnks C., Gkald P R S.,Claude G., (1997).— Recovery of spent acid by electro dialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation-exchange membranes. *Hydrometallurgy*, **45**:137- 160.

**Malinowska B.,** Rakib M., Durand G. Isambert A., Joannis-Cassan D C., Pareau, M. Stambouli, Février N., Argouges O., (2001).— Traitement et valorisation d'effluents industriels. *Commission européenne, COGEMA, Ugine (ARCELOR), Véolia, Roquette*, **36p.**

**Mozetic M.,** (2001).— Discharge cleaning with hydrogen plasma. *Vacuum*, **61** : 367- 371.

**Marie H., (2005).**— Etude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endo vasculaires, **50p.**

**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.**

**Martí-Calatayud M C., García-Gabaldón M., Pérez-Herranz V., (2012).** — Study of the effects of the applied current regime and the concentration of chromic acid on the transport of Ni<sup>2+</sup> ions through Nafion 117 membranes. *Journal of Membrane Science*, **392–393: 137–149.**

**Martí-Calatayud M.C., Buzzi D C., García-G M., Ortega E., Bernardes A M., Tenório V., Pérez-H., (2013).** —Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodialysis. *Desalination*, **11914: 8.**

**N** \_\_\_\_\_ **N**

**Negro C., Blanco M.A., Lopez-Mateos F., DeJong A.M.C.P., LaCalle G., van Erkel J., D., (2001).**— Schmal, Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths, *Sep. Science and Technology*. **36 : 1543–1556.**

**O** \_\_\_\_\_ **O**

**Ozdemir T., C. Oztin., Kincal N.S., (2006).**—Treatment of waste pickling liquors: process synthesis and economic analysis. *Chemical Engineering Communications*, **193: 548-563.**

**Ozgür A., Umran., Nalan K., Mithat Y., (2011).** —Removal of Cu<sup>2+</sup> ions by a micro-flow electrodeionization (EDI) system. *Desalination*, **277: 296–300.**

**P** \_\_\_\_\_ **P**

**Pourbaix M., (1963).** — Atlas d'équilibres électrochimiques à 25C°, Gauthier Villars&C<sup>ie</sup>,Parris. **(644): 312-313.**

**Pitzer K.S., Mayorga G., (1973).**—Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, *J. Phys. Chem.* **77: 2300-2308.**

**Pitzer K.S., Mayorga, G., (1974).**— Thermodynamics of Electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes". *J. Solution. Chem.* **3 (7): 539–546.**

**Pitzer K.S., (1975).**—Thermodynamics of electrolytes. V. effects of higher-order electrostatic terms, *J. Solution Chem.* **4: 249-265.**

**Pitzer K S., (1991).**— Activity coefficients in electrolyte solutions. CRC Press, Boca Raton, Florida.

**Pourcelly G, Lindheimer A, and Gavach C., (1991).**—Electrical transport of sulphuric acid in Nafion perfluorosulphonic membranes. *J. Electroanal. Chem.*, **305: 97-113.**

**Pourcelly G, Tugan I., and Gavach C., (1994).**— Electrotransport of sulphuric acid in special anion exchange membranes for the recovery of acid. *Journal of Membrane Science*, **94: 99-107.**

**Palaty Z., Zakova A., (2004).** — Separation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> mixture by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials*, **114: 69-74.**

**R**

---

**R**

**Roberts W J., (1973).**— Acid cleaning of stainless steel. ASTM Special Tech. Bull. **538:77-89.**

**Reardon E J., Beckie R. D., (1987).**—Modelling chemical equilibria of acid mine-drainage: The FeSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51: 2355-2368.**

**Rialhe A., Lumbroso R., (1993).**— Régénération d'une solution de décapage sulfurique du fer par électro-électrodialyse. *Galvano-organotraitement surface*, **641 : 1079-1086.**

**Rafal M., Berthold, J.W., Scrivner, N.C. and Grise, S.L., (1995).**— Models for electrolyte solutions. In: S.I. Sandler (Editor), Models for thermodynamics and phase equilibria calculations. *Marcel Dekker, New York*, **601-670.**

**Roine A. (1999).**— HSC chemistry: Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. 4.0. Outokumpu Research Oy, Finland.

**Roine A., (2002).**— HSC Chemistry for Windows: chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. User's Guide, Version 5.0. Outokumpu Research Oy, Information Service P.O. Box 60 FIN-28101 PORI, Finland.

**Rohly K., Istephaneous N., Belu A., Untereker D., Coscio M et al., (2003).**— Effect of time, temperature and solution composition on the passivation of 316L stainless steel for biomedical applications. *Materials Science Forum*, **426-432: 3017-3022.**

**Rahni M., (2004).** — Les techniques membranaires de séparation, *CNETE.3 : 1-12.*

**Rodier J., (2005).**— L'analyse de l'eau 8<sup>ème</sup> Edition, *Dunod, Paris*,.

**Ren X., Wei Q., Chen Y., Guo J., Wei S., Wang X1., (2015).**—Utilization of the dilute acidic sulfate effluent as resources by coupling solvent extraction-oxidation-hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials*. **6:702-710.**

**S**

---

**S**

**Szucs L., (1955).** — Soil analysis by means of komplexon and ascorbic acid. *Agrokem Talajt (4): 273-278.*

**Segalen P., (1964).** — Le fer dans les sols, documentations techniques. O. R. S. T. O. M. Paris. **8p.**

**Spiegler K.S. (1971).**—Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces. *Desalination*, **9: 367-385.**

**Seo M., Sato N., (1980).** — Surface characterization of stainless steel prepared with various surface treatments. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, **21:805-810**.

**Sander B., (1984).**— Extended UNIFAC/UNIQUAC models for 1) Gas solubility calculations and 2) Electrolyte solutions. Ph. D. Thesis Technical University of Denmark, Denmark.

**Sridhar P., Subramaniam G., (1989).**—Recovery of acid from cation exchange regeneration waste by diffusion dialysis, *Journal of Membrane Science*. **45:273–280**.

**Sebakhy S., Malik D.J., (1991).**— Effect of post hot dip galvanizing on automotive body structure. publ. SIRPE.

**Stumm W et Morgan J J., (1996).**— Aquatic Chemistry Equilibria and Rates In Natural Waters, USA, John Wiley and Sons Inc.

**Schmal., (2001).**—Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths, *Separation Science and Technology*, **36 (7):1543–1556**.

**Sunda W G., (2001).**— Bioavailability and bioaccumulation of iron in the sea. In Biogeochemistry of Iron in Seawater. (chapitre 3 (ed. Turner, D.R., Hunter K.A.)), **41-84**.

**Souilah O., Akretche D.E., Amara M., (2004).** — Water reuse of an industrial effluent by means electrodeionisation, *Dessalination*.**167: 49-54**.

**Smara A., (2005).**— Electroextraction de métaux lourds en solution diluée par un procédé combinant résines et membranes échangeuses d'ions, Thèse de doctorat, Université Badji- Mokhtar d'Annaba, Annaba.

**Stanisław K., Monika.K., (2008).**— Electric transport of sulfuric acid through anion-exchange membranes in aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, **318: 467–476**.

**Souheila T., (2012).**— Etude Expérimentale et Modélisation de la Purification de l'Acide Sulfurique.Faculte des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle.

**T** \_\_\_\_\_ **T**

**Tödheide K., (1972).**— Water at high temperature and pressure. In: F. Franks (Editor), Water. A Comprehensive Treatise. Plenum Press, New York, **1972-1975**.

**Truesdell A H., Jones B F., (1974).**— WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. U. S. Geol. Surv*, **2: 233–248**.

**Tremaine P R., Trevani L N., Rudolph W W., (2004).**— Acid–base ionisation and metal complexation under hydrothermal conditions by UV-visible and Raman spectroscopy. *Hydrometallurgy*, **34: 545–560**. Canada.

**Touati S., Meniai A H., (2011).**—Experimental Study of the Extraction of Copper(II) from Sulphuric Acid by Means of Sodium Diethyldithiocarbamate (SDDT). *World Academy of Science, Engineering and Technology*.**76:542.**

**U** \_\_\_\_\_ **U**

**Urano K., Aso T., (1984).**— Recovery of acid from wastewater by electro dialysis *Desalination* , **51: 213-226.**

**Uchenna K k., Hal A., Mikel D., Nicholas M., Chu Y C., (2013).**—Recovery of sulphuric acid from waste and process solutions using solvent extraction. *Hydrometallurgy*.**138: 4–20.**

**V** \_\_\_\_\_ **V**

**Vogel A I., (1953).**— Quantitative inorganic analysis. Theory and practice. London (Longman), **918 p.**

**Vasil'eV., V.P., (1962).**— Influence of ionic strength on the instability constants of complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **7: 924-927.**

**Violleau V J., (1999).** — Déminéralisation par électrodialyse d'un complexant application au lactosérum, Thèse de Doctorat de L'institut National Polytechnique de Toulouse UMRI NRAINP.

**Van O V., (2000).** — Membranes d'électrodialyse- propriétés physico-chimiques des membranes monofonctionnelles constituant les membranes bipolaires, thèse de doctorat ULB.

**Vítor G., Maria D.A., (2010).** — Limiting current density in multi-ionic solutions. *Journal of Membrane Science*, **360: 499–508.**

**W** \_\_\_\_\_ **W**

**Wolery T J., (1992).**— EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciationsolubility calculations: theoretical manual, user's guide, and related documentation (Version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662 PT III.

**Wolery T J., (1996).**— EQ3/6 Software Package, Version 7.2b)(Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA. USA.

**Wisniewski M., Bogachi M.B., Szymanowski J., (1996).**— Extraction of sulphuric acid from technological solution of hydroxylamine sulphate. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **208: 195–206.**

**Wisniewski M., (1997).**— Extraction of arsenic from sulphuric acid solutions by Cyanex 923, *Hydrometallurgy*, **46: 235–241.**

**Winnacker K., Kuchler L., (1997).** — Traité de chimie appliquée, technologie minérale, édition Eyrolles.

**Wang W** and Breisinger D., (1998).— The acid-base behavior of zinc sulfate electrolytes: The temperature effect. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **29**: 1157-1166.

**Wallinder D J. Pan., Leygraf C., Delblanc-B.A., (1999).**— EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation. *Corrosion Science* .**41**:275-289.

**Welham N J, Malatt, K A, Vukcevic, S., (2000).**— The effect of solution speciation on iron–sulphur–arsenic–chloride systems at 298 K. *Hydrometallurgy*, (3)**57**:209–223.

**Wei C., Li X.B., Deng Z.G., Fan G., Li M.T., Li C.X., ( 2010).**—Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from an acid leach solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials*, **176**: 226–230.

**Wang L., Yimin Z.; Jing H.; Xiaobo Z.; Yi W., (2012).** —Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology*, **96**: 44–49.

**Wang K., Li J., McDonald R .G., Browner R.E., (2012).**— Nickel loss during iron precipitation and product characterization. *Advanced Materials Research*, **402**: 293-296.

**Wei O., Ren X., Guo J., Chen.Y., (2016).**—Recovery and separation of sulfuric acid and iron from dilute acidicsulfate effluent and waste sulfuric acid by solvent extraction and stripping. *Journal of Hazardous Materials*, **304**: 1–9.

X \_\_\_\_\_ X

**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.

**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.

**Xuan T L., (2013).**— Contribution to the study properties of Selemion AMV anion exchange membranes in acidic media. *Electrochimica Acta*, **108**:232–240.

Y \_\_\_\_\_ Y

**Ydra V., Markova., (1962).**— Analytical use of the sorption of metal complexes of 1, 10phenanthroline and related compounds on silica. *Talanta*.**9**: 449.

**Yoshinobu T., (2005).** —Limiting current density of an ion-exchange membrane and of an electro dialyzer. *Journal of Membrane Science*, **266**: 6–17.

**Yvon P., Carré.F., (2009).**— Structural materials challenges for advanced reactor systems. *Journal of Nuclear Materials*.**385 (2)**: 217–222.

**Yanxin W., Yaoming W., Xu Z, Tongwen X., (2011).**—Treatment of simulated brominated butyl rubber wastewater by bipolar membrane electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. **80**: 196–201.

Z

Z

**Zemaitis J F.**, Clark D M., Rafal M., Scrivner N.C., ( **1986**).— Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics. DIPPR, New York.

**Zabolostsky V I.**, Nikonenko V V., (1993). — Effect of structure membrane inhomogeneity on transport properties. *Journal of membrane Science*, **79:18-198**.

**Zakia A.**, Suad M., Mohamed T., Bemard B., Nabil M., Azzeddine E., (1998). — Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination*, **120: 263-271**.

**Zinkle S.**, Busby J., (2009). — Structural materials for fission and fusion energy. *Materials Today*.**12 (11):12–19**.

---

\*

### Site internet

[www.hybriprotech.eu](http://www.hybriprotech.eu); Hybri (1013).— Développement de solutions hybrides de protection des surfaces. Projet Tranfrontalier Interreg IV; France –Wallonie.

<http://zonvark.wustl.edu/geopig/>; **Shock**, E.L., (1998).— Slop98.dat, the upgraded thermodynamic database for the SUPCRT '92 Program,

[www.aspentech.com](http://www.aspentech.com); **ASPEN PLUST**. (1999).—Aspen Technology Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201, USA. Version 10.2..

<http://www.crct.polymtl.ca>; **Bale**, C. W., (Ed), (1999).— Web sites in chemical thermodynamics.

[www.mathworks.com](http://www.mathworks.com); **MATLAB® & Simulink® Release (2008)**, — For contact information about worldwide offices, see the MathWorks Web site. Version 7.70471. 24 Prime Park Way, Natick, MA 01760-1500, USA.

---

\*

***ANNEXE***

**Annexe I****1. Dosage de fer :**

Le dosage de fer a été réalisé par spectroscopie d'absorption atomique. Ce mode d'analyse repose sur une mesure sur des éléments à l'état d'atomes libres. L'échantillon porté à une température de quelques milliers de degrés après avoir été nébulisé. Le dispositif thermique est constitué par un brûleur dans lequel arrive le mélange gazeux, air- acétylène.

L'énergie du faisceau électromagnétique traversant la flamme est en partie absorbée par les atomes libres. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau électromagnétique transmis. L'absorbance mesurée dépend de la concentration de l'élément selon la loi de Beer-Lamber :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k * l * c$$

*A* : Absorbance,

*I*<sub>0</sub> : Intensité de la radiation incidente,

*I* : Intensité de la radiation transmise,

*K* : constante,

*l* : longueur du chemin optique et

*c* : La concentration de l'élément considéré.

On effectue les lectures à la longueur d'onde de 248,3 nm pour l'élément de fer.

L'appareil est assisté par ordinateur facilitant les réglages de l'alignement de la lampe avec le système récepteur et les opérations d'étalonnages.

**2. Etablissement de la courbe d'étalonnage  $A = f ( C_{Fe} )$  pour l'analyse de fer :**

- **Réactifs :**

-Acide nitrique (d=1,4).

-Solution mère de fer à 1g L<sup>-1</sup> :

Fer..... 1g.

Acide nitrique.....60 mL.

Eau distillée.....1000 mL.

-Solution fille étalon de à 10 mg L<sup>-1</sup> :

On dilue au 1/50 la solution mère après avoir ajouté 1ml d'acide nitrique.

**Tableau 01:** Préparation des solutions étalon pour établir la courbe d'étalonnage

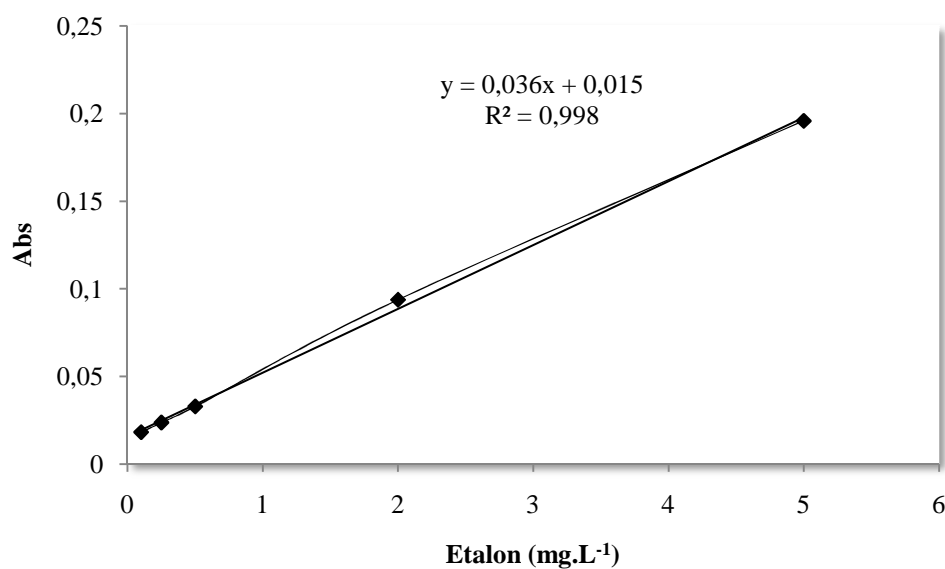
Numéro des fioles	I	II	III	IV	V
Volume de la solution étalon de fer à 10 mg.L <sup>-1</sup> , (mL)	1	2,5	5	20	50
Acide nitrique (mL)	1	1	1	1	1
Eau distillée (mL)	100	100	100	100	100
Correspondance en mg.L <sup>-1</sup> de fer	0,1	0,25	0,5	2	5

Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau 02.

**Tableau 02 :** Résultats de mesure des absorbances du Fer.

C <sub>Fe</sub> mg L <sup>-1</sup>	0,1	0,25	0,5	2	5
A	0,0181	0,0236	0,0328	0,0937	0,1958

- Courbe d'étalonnage :**

**Figure 01 :** Courbe d'étalonnage de fer

**Annexe II****Programme machine**

La méthode FSOLV de Matlab 7.70 (R2008b) a été utilisée pour résoudre les équations non linéaires du système Fe (II)-Fe (III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O.

**Les équations non linéaires du système Fe(II)-Fe(III)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O et le programme de calcul sont donnés ci-dessous :**

```
function F=funl(x)

B=[10.^(1.08) 10.^(2.25) 10.^(2.48) 10.^(5.38) 10.^(4.04) 10.^(8.10)
10.^(4.36) 10.^(1.98)];
%Le bilan de masse de fer(Fe2+):
F=[x0(1)-x(1)-B(1)*B(8)*x(1)*x(4)*x(2)-B(2)*x(1)*x(2);

%Le bilan de masse de fer(Fe3+):
x0(3)-x(3)-B(3)*B(8)*x(3)*x(4)*x(2)-B(4)*x(3)*x(2).^2-B(5)*x(3)*x(2)-
B(6)*x(3)*x(4)*x(2).^2-2*B(7)*x(3).^2*x(2).^3;

%Le bilan de masse de sulfate:
x0(4)-x(2)-B(1)*B(8)*x(1)*x(4)*x(2)-B(2)*x(1)*x(2)-
B(3)*B(8)*x(3)*x(4)*x(2)-2*B(4)*x(3)*x(2).^2-B(5)*x(3)*x(2)-
2*B(6)*x(3)*x(4)*x(2).^2-3*B(7)*x(3).^2*x(2).^3-B(8)*x(4)*x(2);

%Le bilan de masse d'hydrogène
x0(4)-x(4)-B(8)*x(4)*x(2)-B(1)*B(8)*x(1)*x(4)*x(2)-
B(3)*B(8)*x(3)*x(4)*x(2)-B(6)*x(3)*x(4)*x(2).^2];
end
```

```

clear all
clc
close all
T1=298.15;
Ma=56; Mb=97; Mc=153; Md=97; Me=152; Mf=56; Mh=248; Mj=153; Mi=152; Mg=1;
Mk=249; ML=400;
roul=1156
x0=[0.448; 1.97; 1.97*10.^(-2); 3.06];
mx0(1)=(1000*x0(1))/(roul-(x0(1)*Ma));
mx0(2)=(1000*x0(2))/(roul-(x0(2)*Md));
mx0(3)=(1000*x0(3))/(roul-(x0(3)*Mf));
mx0(4)=(1000*x0(4))/(roul-(x0(4)*Mg));
Sol=[mx0(1) mx0(2) mx0(3) mx0(4)];
I0c=0.5*(4*mx0(1)+4*mx0(2)+9*mx0(3)+mx0(4));
sol=[I0c]

options=optimset('Display','iter');
B=[10.^(2.92) 10.^(2.85) 10.^(4.81) 10.^(10.34) 10.^(5.80) 10.^(13.25)
10.^(8.62) 10.^(2.74)];
x=fsolve(@fun1,x0,options);
sol=[x(1) x(2) x(3) x(4)];
b1=B(8)*x(4)*x(2);
c1=B(1)*x(1)*(b1);
e1=B(2)*x(1)*x(2);
j1=B(3)*x(3)*(b1);
h1=B(4)*x(3)*x(2).^2;
i1=B(5)*x(3)*x(2);
k1=B(6)*x(3)*x(4)*x(2).^2;
L1=B(7)*x(3).^2*x(2).^3;
sol=[b1;c1;e1;j1;h1;i1;k1;L1];
sprintf('b1=%f\n c1=%f\n e1=%f\n j1=%f\n h1=%f\n i1=%f\n k1=%f\n
L1=%f\n',sol(1),sol(2),sol(3),sol(4),sol(5),sol(6),sol(7),sol(8))
ma1=(1000*x(1))/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
mb1=(1000*b1)/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
mc1=(1000*c1)/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
md1=(1000*x(2))/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
me1=(1000*e1)/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
mf1=(1000*x(3))/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
mj1=(1000*j1)/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
mh1=(1000*h1)/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
mi1=(1000*i1)/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));

```

```

mg1=(1000*x(4))/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
mk1=(1000*k1)/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
mL1=(1000*L1)/(roul-
(x(1)*Ma+b1*Mb+c1*Mc+x(2)*Md+e1*Me+x(3)*Mf+j1*Mj+h1*Mh+i1*Mi+x(4)*Mg+k1*Mk+
L1*ML));
sol2=[ma1 mb1 mc1 md1 me1 mf1 mj1 mh1 mil mg1 mk1 mL1];
Ic=0.5*(4*ma1+mb1+mc1+4*md1+9*mf1+4*mj1+mh1+mil+mg1);
sprintf('ma1=%f\n mb1=%f\n mc1=%f\n md1=%f\n me1=%f\n mx(3)=%f\n mj1=%f\n
mh1=%f\n mil=%f\n mg1=%f\n mk1=%f\n mL1=%f\n',...
sol2(1),sol2(2),sol2(3),sol2(4),sol2(5),sol2(6),sol2(7),sol2(8),sol2(9),sol
2(10),sol2(11),sol2(12))

A=0.5842; B=0.3441
Za=2; Zb=1; Zc=2; Zd=2; Zf=3; Zj=6; Zh=6; Zi=6; Zg=1;
ya1=10.^(-
((A*Za)*sqrt(Ic))/(1+sqrt(Ic)))+(0.06+0.6*B)*Za*sqrt(Ic)/((1+(1.5/Za)*Ic)
.^(2))+B*Ic)
yb1=10.^(-
((A*Zb)*sqrt(Ic))/(1+sqrt(Ic)))+(0.06+0.6*B)*Zb*sqrt(Ic)/((1+(1.5/Zb)*Ic)
.^(2))+B*Ic)
yc1=10.^(-
((A*Zc)*sqrt(Ic))/(1+sqrt(Ic)))+(0.06+0.6*B)*Zc*sqrt(Ic)/((1+(1.5/Zc)*Ic)
.^(2))+B*Ic)
yd1=10.^(-
((A*Zd)*sqrt(Ic))/(1+sqrt(Ic)))+(0.06+0.6*B)*Zd*sqrt(Ic)/((1+(1.5/Zd)*Ic)
.^(2))+B*Ic)
yf1=10.^(-
((A*Zf)*sqrt(Ic))/(1+sqrt(Ic)))+(0.06+0.6*B)*Zf*sqrt(Ic)/((1+(1.5/Zf)*Ic)
.^(2))+B*Ic)
yj1=10.^(-
((A*Zj)*sqrt(Ic))/(1+sqrt(Ic)))+(0.06+0.6*B)*Zj*sqrt(Ic)/((1+(1.5/Zj)*Ic)
.^(2))+B*Ic)
yh1=10.^(-
((A*Zh)*sqrt(Ic))/(1+sqrt(Ic)))+(0.06+0.6*B)*Zh*sqrt(Ic)/((1+(1.5/Zh)*Ic)
.^(2))+B*Ic)
yi1=10.^(-
((A*Zi)*sqrt(Ic))/(1+sqrt(Ic)))+(0.06+0.6*B)*Zi*sqrt(Ic)/((1+(1.5/Zi)*Ic)
.^(2))+B*Ic)
yg1=10.^(-
((A*Zg)*sqrt(Ic))/(1+sqrt(Ic)))+(0.06+0.6*B)*Zg*sqrt(Ic)/((1+(1.5/Zg)*Ic)
.^(2))+B*Ic)

act_a1=ma1*ya1;
act_b1=mb1*yb1;
act_c1=mc1*yc1;
act_d1=md1*yd1;
act_f1=mf1*yf1;
act_g1=mg1*yg1;
act_i1=mil*yi1;
act_h1=mh1*yh1;
act_j1=mj1*yj1;
sprintf('act_a1=%f\n act_b1=%f\n act_c1=%f\n act_d1=%f\n act_x(3)=%f\n
act_g1=%f\n act_i1=%f\n act_h1=%f\n act_j1=%f\n ',...
sol2(1),sol2(2),sol2(3),sol2(4),sol2(5),sol2(6),sol2(7),sol2(8),sol2(9))

```