



## Mémoire

Faculté : Science de l'ingénierat  
Département : Génie des procédés  
Domaine : Sciences et technologie  
Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

**ÉTUDE DE L'ELIMINATION DES IONS DE FER (II) DANS  
L'ACIDE SULFURIQUE PAR LA METHODE D'ECHANGE D'IONS**

Présenté par : GHERSALLAH Roumaissa

MESKINE Fatima Zohra

Encadrant : S. Zougar Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

### Jury de Soutenance :

HAMOUCHE Karima	MAA	U. Badji Mokhtar Annaba	Président
ZOUGAR Saida	Professeur	U. Badji Mokhtar Annaba	Encadrant
SAOUDI Fethi	MAA	U. Badji Mokhtar Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2020/2021

## **Remerciements**

Notre remerciement va en premier lieu à **ALLAH** le  
Tout puissant de nous avoir donné la foi et de nous avoir permis d'en  
arriver là.

Nous tenons à remercier particulièrement notre  
encadreur Mme S. Zougar  
pour son encadrement et pour l'intérêt qu'elle  
a manifesté à notre travail.

Nous remercions les membres du jury, qui en dépit de leur fonction, ont  
bien voulu m'honorer en jugeant ce travail.

Notre vif remerciement va à l'équipe du Complexe **SIDER El-Hadjar**  
d'avoir permis le déroulement de notre stage, sans oublier tous les  
responsables de ces secteurs de manière plus proche, nous tiens à  
remercier Mrs M. Dahak l'ingénieur qui nous a encadrés pendant tout la  
période de notre stage.

Nous adressons également nos remerciements, à tous nos  
Enseignants, qui ont contribué à notre formation tout au long de notre  
période d'études.

Nous tenons également à remercier tous nos collègues de promotion que  
nous avons eu le plaisir de côtoyer  
Pendant cette période de formation.

Nous remercions toute personne qui a contribué de près ou de loin à la  
réalisation de ce projet de fin d'étude.

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A la source de ma force et ma volonté, ma très chère mère grâce à laquelle j'ai atteint ce stade*

*Et à mon cher père*

*Que dieu les gardes*

*A mon cher frère Taki Eddine, et je lui souhaite une belle réussite*

*A toute ma famille.*

*A toutes mes copines avec qui j'ai partagé les meilleurs moments*

*A tous ceux qui me sont chères.*

*Mlle. Ghersallah Roumaissa*

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*A mes chers parents ma mère et mon père  
Pour leurs encouragements durant ces  
années d'études.*

*A Mon cher mari (Imed)*

*Pour tout l'encouragement, le respect et  
l'amour que tu m'as offert, Je te dédis ce  
travail, qui n'aurait pas pu être achevé.*

*A Ma petite princesse*

*(Tasnim).*

*A Mes frères et sœur*

*Mme. Meskine Fatima Zohra*

# TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	I
DEDICACES.....	II
RESUME/ملخص /ABSTRACT.....	IV
LISTEDESFIGURES.....	V
LISTEDESTABLEAUX.....	VII
LISTEDESABREVIATIONS.....	IX
INTRODUCTION GENERALE.....	1

## CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

I.1.INTRODUCTION.....	4
1.2. COMPLEXE SIDERURGIQUE ARCELORMITTAL ALGERIE.....	4
I.2.1. SITUATION GEOGRAPHIQUE DU COMPLEXE.....	4
I.2.2. UNITES ET ACTIVITE(S) PRINCIPALE(S) DESCRIPTION DU COMPLEXE.....	5
I.3. LAMINOIR A FROID.....	6
I.3.1. DIVISION LAMINOIR A FROID (LAF).....	6
I.3.2. OBJECTIFS DE LAMINOIR A FROID (BUT DU LAF).....	6
I.3.3. PRESENTATION DU LAMINOIR A FROID.....	7
I.3.4. COMPOSITION DE LAF ET L'ORGANIGRAMME DE PRODUCTION.....	8
I.3.5. ROLE DES DIFFERENTES LIGNES DE PRODUCTION DU LAF.....	9
I.3.6. LA SALLE DES POMPES.....	19
I.3.7. SECURITE DE LAF.....	20
I.3.8. LAF ET L'ENVIRONNEMENT.....	21
I.4. CONCLUSION.....	22

# TABLE DES MATIERES

---

## ETUDE THEORIQUE :

### CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS

II.1. INTRODUCTION.....	25
II.2. METHODE DEPURATION POUR LA RECUPERATION DES ACIDES ...	25
II.2.1. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	25
II.2.2. PRECIPITATION.....	28
II.2.3. ELECTRODEPOSITION.....	29
II.2.4. ELECTRODIALYSE.....	30
II.2.5. CRISTALLISATION.....	33
II.2.6. ECHANGE D'IONS.....	36
II.3. GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS.....	38
II.3.1. L'ECHANGE D'IONS.....	38
II.3.2. RESINES ECHANGEUSE D'IONS.....	39
II.3.3. PRINCIPES ELEMENTAIRES DE L'ECHANGE D'IONS.....	39
II.3.4. SYNTHESE DES RESINES ECHANGEUSE D'IONS.....	40
II.3.5. CLASSIFICATION DES RESINES SELON LEUR NATURE.....	41
II.3.6. PROPRIETES GENERALES DES REI.....	44
II.3.7. MISE EN ŒUVRE DE L'ECHANGE D'IONS.....	48
II.3.8. APPLICATION DES RESINES ECHANGEUSE D'IONS.....	48
II.3.9. REGENERATION DES RESINES ECHANGEUSE D'IONS.....	49
II.4 CONCLUSION.....	51

## TABLE DES MATIERES

### CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

III.1. INTRODUCTION.....	53
III.2. DEFINITION.....	53
III.3. TYPES D'ADSORPTION.....	53
III.3.1. ADSORPTION PHYSIQUE.....	53
III.3.2. ADSORPTION CHIMIQUE.....	54
III.4. MECANISME D'ADSORPTION.....	54
III.5. PRINCIPAUX FACTEURS INFLUENÇANT SUR L'ADSORPTION....	55
III.6. CINETIQUE D'ADSORPTION.....	57
III.6.1. MODELE DU CINETIQUE PSEUDO PREMIER ORDRE.....	58
III.6.2. MODELE DU CINETIQUE PSEUDO SECONDE ORDRE.....	59
III.7. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	59
III.7.1. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	60
III.7.2. MODELISATION D'ISOTHERME.....	60
III.8. DOMAINES D'APPLICATION DE L'ADSORPTION.....	63
III.9. LES ADSORBANTS.....	64
III.10. CONCLUSION.....	65

### ETUDE PRATIQUE

#### CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTAUX ET METHODES D'ETUDE

IV.1. PROBLEMATIQUE.....	68
IV.2. OBJECTIF DE L'ETUDE.....	69
IV.3. PRODUIT CHIMIQUE UTILISE.....	70

## TABLE DES MATIERES

---

IV.3.1. RESINE PUROLITE C160S.....	70
IV.3.2. L'ACIDE SULFURIQUE.....	71
IV.3.3. SULFATE FERREUX.....	73
IV.3.4. SOLUTION DE $KMnO_4$ A 0.02 M ET LA SOLUTION DE NaCl A 1 M.....	74
IV.4. METHODE D'ANALYSE.....	74
IV.5. PROCESSUS EXPERIMENTAL.....	75
IV.5.1. CARACTERISATION DE LA RESINE UTILISEE.....	75
IV.5.2. MISE EN ŒUVRE DE L'ECHANGE D'IONS.....	75
IV.6. PARAMETRE A SUIVRE LORS DE L'ECHANGE D'IONS.....	76
IV.6.1. EFFET DE MASSE DE LA RESINE.....	76
IV.6.2. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE.....	77
IV.6.3. EFFET DU TEMPS DE CONTACT ENTRE LA RESINE ET LA SOLUTION (CINETIQUE D'ADSORPTION).....	77
IV.7. EXPRESSION DES RESULTATS.....	77
IV.7.1. L'INDICE DE GONFLEMENT.....	77
IV.7.2. LE TAUX D'HUMIDITE.....	77
IV.7.3. RENDEMENT D'ELIMINATION DES IONS DE FER (II).....	78
IV.7.4. CONCENTRATION DES IONS DE FER (II).....	78
IV.7.5. LA QUANTITE ADSORBEE.....	78
IV.8. CONCLUSION.....	79
 <b>CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIS</b>	
V.1. INTRODUCTION.....	81
V.2. CARACTERISATIONS DES RESINES.....	81

## TABLE DES MATIERES

V.2.1. ANALYSE D'INDICE DE GONFLEMENT.....	81
V.2.2. Analyse De Taux Humidité.....	81
V.3. REGENERATION D'ACIDE USAGEE AVEC LA RESINE SELON LA METHODE DE BATCH.....	82
V.3.1. EFFET DE LA MASSE DE LA RESINE.....	82
V.3.2. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE.....	83
V.3.3. ÉTUDE CINETIQUE D'ADSORPTION DU $Fe^{2+}$ SUR LA RESINE EFFET DE TEMPS).....	85
V.3.4. MODELISATION DES ISOTHERMES ADSORPTIONS.....	89
V.3.4.1. Isotherme de Langmuir.....	89
V.3.4.2. Isotherme de Freundlich.....	90
V.4. REGENERATION DE LA RESINE AVEC LA SOLUTION DE NaCl A1M.....	92
V.5. CONCLUSION.....	94
CONCLUSION GENERALE.....	96
REFERENCES BILIOGRAPHIQUES.....	99

## RESUME

Notre travail a été effectué au niveau de complexe SIDER EL-HADJAR (dans la zone de décapage chimique au niveau de laminoir à Froid) et au sein du laboratoire de génie de l'environnement du département du génie des procédés université Badji Mokhtar Annaba reposant sur le but d'étudier l'efficacité d'élimination les ions de Fer (II) dissoute dans la solution d'acide sulfurique comme impureté métallique (la solution du bain du décapage chimique de l'unité LAF) par la méthode d'échangeur d'ions. L'influence de quelques paramètres tels que la masse de résine, le temps et concentration initiale sur l'efficacité d'élimination des ions de Fe(II) ont étudiée. Les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination des ions de Fe(II) est plus élevé par rapport la méthode ancienne « cristallisation » et être optimal dans les conditions suivantes : 1 g de résine, 0.15 mol/L de la concentration initiale et 1 heure.

**Mots clés :** résine échangeur d'ion, Fe(II), décapage chimique.

## ABSTRACT

Our work was carried out at the SIDER EL-HADJAR complex level (in the chemical pickling zone at the cold rolling mill) and within the environmental engineering laboratory of the department of Process Engineering Badji Mokhtar Annaba University based on the aim of studying the elimination efficiency of iron (II) ions dissolved in the sulfuric acid solution as a metallic impurity ( the solution of the chasing bath of the scale pickling of the LAF unit) by the ion exchange method. The influence of some parameters such as resin mass, time and initial concentration on the efficiency of removal of Fe (II) studied. The results obtained show that the Fe (II) ion removal yield is higher than old method « crystallization » and be optimal under the following conditions: 1 g of resin, 0.15 mol/L of the initial concentration and 1 hour.

**Key words:** ion exchange resin, Fe (II), chemical pickling.

## الملخص

تم تنفيذ عملنا على مستوى مركب سیدار الحجار (في منطقة التخليل الكيميائي على مستوى مطحنة الدرفلة على البارد) وعلى مستوى المخبر البيئي لقسم هندسة الطرائق جامعة باجي مختار عنابة والذي يهدف الى دراسة فعالية إزالة شوارد الحديد الثنائي المداب في محلول حمض الكبريت كشوائب معدنية (محلول حمام التخليل الكيميائي لوحدة الدرفلة على البارد) بواسطة تقنية التبادل الايوني. تم دراسة تأثير بعض العوامل مثل كتلة الراتنج، الوقت والتركيز الاولي حول كفاءة إزالة شوارد الحديد الثنائي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان كفاءة إزالة شوارد الحديد الثنائي اعلى مقارنة بطريقة التبلور المستعملة قديما حيث انها تكون مثالية في الظروف التالية 1 غرام من الراتنج، 0.15 مول على اللتر من التركيز الاولي و واحد ساعة.

**الكلمات المفتاحية:** راتنج التبادل الايوني، شوارد الحديد الثنائي، تخليل كيميائي.

## LISTES DES FIGURES

<b>Fig.I.1.</b> Schéma représente la situation géographique du complexe Arcelor Mittal Algérie.....	5
<b>Fig.I.2.</b> Organigramme de production du LAF.....	8
<b>Fig.I.3.</b> Organigramme du laminoir à froid.....	9
<b>Fig.I.4.</b> Sortie des bobines de LAC.....	9
<b>Fig.I.5.</b> Bobine identifiée .....	10
<b>Fig.I.6.</b> Parc LAF.....	10
<b>Fig.I.7.</b> La ligne de décapage.....	12
<b>Fig.I.8.</b> Décapage.....	12
<b>Fig.I.9.</b> Les cages du tandem.....	13
<b>Fig.I.10.</b> Schéma de dégraissage.....	14
<b>Fig.I.11.</b> Base de recuit.....	15
<b>Fig.I.12.</b> Bassin de recuit.....	17
<b>Fig.I.13.</b> Skin-pass.....	18
<b>Fig.I.14.</b> Emballage des bobines.....	19
<b>Fig.I.15.</b> Transports des bobines .....	19
<b>Fig.I.16.</b> L'installation de la salle des pompes.....	20
<b>Fig.II.1.</b> Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide (Etage théorique).....	26
<b>Fig.II.2.</b> Représentation schématique de montage expérimental d'électrodialyse à quatre compartiments fonctionnement en circuit fermé.....	31
<b>Fig.II.3.</b> Principe la régénération au niveau de SIDER EL HADJAR.....	34
<b>Fig.II.4.</b> Mécanisme de polymérisation.....	40
<b>Fig.II.5.</b> Mécanisme de Polyaddition.....	40
<b>Fig.II.6.</b> Mécanisme de fabrication d'une résine polystyrène réticulé .....	41
<b>Fig.II.7.</b> Représentation schématique de billes de résines échangeuse de cations et d'anions.....	42
<b>Fig.II.8.</b> Résine de type gel.....	46
<b>Fig.II.9.</b> Résine de type macroporeuse.....	46
<b>Fig.II.10.</b> Principe de régénération d'un échangeuse d'ions.....	50
<b>Fig.III.1.</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .....	55
<b>Fig.III.2.</b> Classes des isothermes d'après gilles.....	60

## LISTES DES FIGURES

<b>Fig.IV.1.</b> Le cliché réalisé à l'échelle macroscopique de la résine « Purolite C160S » .....	70
<b>Fig.IV.2.</b> Structure de l'acide sulfurique.....	72
<b>Fig.IV.3.</b> Sulfate ferreux.....	73
<b>Fig.IV.4.</b> Protocole du dosage d'ions de $Fe^{2+}$ .....	76
<b>Fig.V.1.</b> Variation du rendement d'élimination du $Fe^{2+}$ en fonction de la masse de la résine selon la méthode en batch ( $T=25^{\circ}C$ , $C= 1.2 \text{ mol/L}$ , $V= 10 \text{ m L}$ , $t= 120 \text{ min}$ ).....	83
<b>Fig.V.2.</b> Effet de concentration initiale sur l'élimination des ions du $Fe^{2+}$ sur la résine selon la méthode en batch ( $T=25^{\circ}C$ , $m= 1\text{g}$ , $V= 10 \text{ m L}$ , $t= 120 \text{ min}$ ).....	85
<b>Fig.V.3.</b> Cinétique d'adsorption du $Fe^{2+}$ sur la résine ( $m=1\text{g}$ , $C=1.2\text{mol/L}$ et $T=25^{\circ}C$ ).....	86
<b>Fig.V.4.</b> Modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions de Fer (II) sur résine...87	
<b>Fig.V.5.</b> Modèle du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions de Fer (II) sur résine...88	
<b>Fig.V.6.</b> Isotherme d'adsorption de $Fe^{2+}$ sur la résine selon le modèle de Langmuir.....89	
<b>Fig.V.7.</b> Isotherme d'adsorption de $Fe^{2+}$ sur la résine selon le modèle de Freundlich.....91	
<b>Fig.V.8.</b> Courbes représentant les cinq cycles de régénération de la résine concentrée par les ions de Fer (II) avec la solution de NaCl à 1 M.....93	

## LISTES DES TABLEAUX

<b>Tab.I.1.</b> Activité principales.....	5
<b>Tab.I.2.</b> Caractéristique des bobines.....	14
<b>Tab.II.1.</b> Les principales résines échangeuse de cations.....	43
<b>Tab.II.2.</b> Les principales résines échangeuse d'anions.....	44
<b>Tab.III.1.</b> Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	54
<b>Tab.III.2.</b> Caractéristique physique des principaux adsorbants.....	64
<b>Tab.IV.1.</b> Les principales Caractéristique physico-chimiques typique Purolite C160S .....	71
<b>Tab.IV.2.</b> Propriétés physico-chimique d'acide sulfurique.....	72
<b>Tab.IV.3.</b> Préparation de 150 m <sup>3</sup> d'acide sulfurique au niveau du complexe SIDER El-Hadjar.....	73
<b>Tab.IV.4.</b> Préparation des réactifs chimique.....	74
<b>Tabl.V.1.</b> Indice de gonflement.....	81
<b>Tab.V.2.</b> Taux d'humidité.....	81
<b>Tab.V.3.</b> Les résultats de l'effet de masse sur le rendement d'élimination du Fe <sup>2+</sup> selon la méthode en batch.....	82
<b>Tab.V.4.</b> Les résultats de l'effet de concentration initiale sur le rendement d'élimination de Fe <sup>2+</sup> selon la méthode en batch.....	84
<b>Tab.V.5.</b> Les résultats de l'effet de temps (cinétique d'adsorption) sur le rendement d'élimination de Fe <sup>2+</sup> selon la méthode en batch.....	86
<b>Tab.V.6.</b> Paramètres de la cinétique d'adsorption de Fer (II) sur résine.....	88
<b>Tabl.V.7.</b> la Valeur calculée du facteur séparation $R_L$ .....	90
<b>Tab.V.8.</b> Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Fe <sup>2+</sup> sur la résine.....	91
<b>Tab.V.9.</b> Les résultats de la régénération de la résine concentrée en ions de Fer (II) par la solution de NaCl à 1 M.....	92
<b>Tab.V.10.</b> La quantité adsorbée pendant chaque cycle de la régénération.....	93

## LISTES DES ABREVIATIONS

---

**A** : Ampère

**C** : concentration (mol /l)

**Ca<sup>2+</sup>** : calcium

**CE** : la capacité d'échange

**CH<sub>2</sub>Cl-O-CH<sub>3</sub>** : chlorométhyle

**Cl<sup>-</sup>** : Chlorure

**cm** : centimètre

**C°** : degré Celsius

**CO<sub>2</sub>** : Dioxyde de carbone

**DCO** : Demande chimique en oxygène

**DVB** : divinylbenzène

**Fe<sup>2+</sup>** : fer (II)

**FeSO<sub>4</sub>** : le sulfate ferreux

**g** : gramme

**h** : heure

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : l'acide sulfurique

**H<sup>3</sup>O<sup>+</sup>** : hydroniums

**(K<sup>+</sup>, MnO<sup>-4</sup>)** : permanganate de potassium

**Kg** : Kilogramme

**L** : litre

**LAF** : laminoir à froid

**m<sup>3</sup>** : mètre cube

**mA** : Milliampère

**Mg<sup>2+</sup>** : magnésium

## LISTES DES ABREVIATIONS

---

**NaCl** : Chlorure de sodium

**PPO** : pseudo premier ordre

**PSO** : pseudo second ordre

**PTB** : tributyle

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**R (%)** : rendement

**REI** : Résines échangeuses d'ions

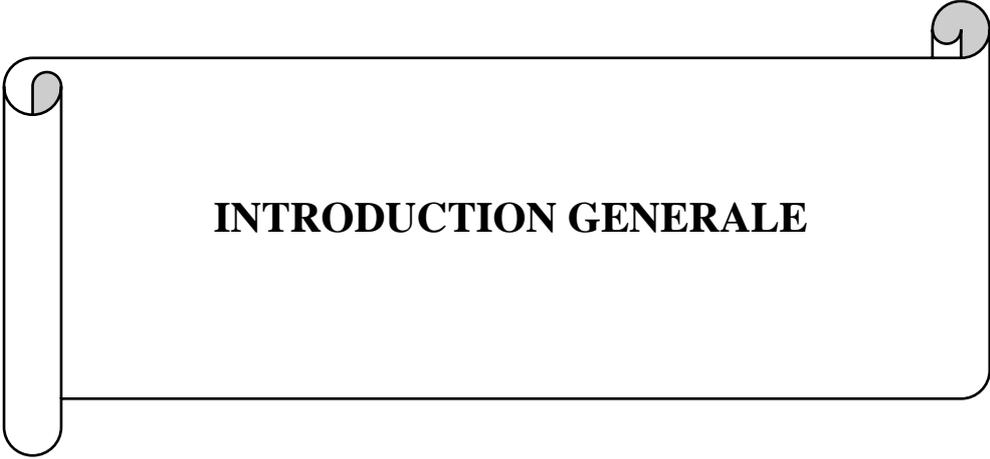
**S** : styrène

**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** : sulfates

**TAC** : Titre Alcalimétrique Complet

**V** : Volt

**Véq** : volume équivalant (ml)



**INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

---

A présent, l'eau est devenue un besoin universel quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression importante sur les réserves en eau. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques, qui une fois rejetés, mettent en péril l'équilibre naturel des écosystèmes.

Souvent, les substances chimiques contenues dans les effluents aqueux sont biocumulable et difficilement biodégradables par le fait de l'insuffisance des systèmes de traitement.

Les acides existant dans la nature et rejetés par plusieurs sources (industrielles ou naturelles) sont pour la plupart toxiques même à de très faibles concentrations. Généralement, ils sont présents dans les effluents liquides.

Afin de protéger les ressources en eau de cette pollution, des efforts doivent être tenté dans l'ensemble des secteurs d'activités et en particulier dans le domaine industriel qui est la principale source de pollution, pour cela l'élimination de l'excès des acides présents dans les eaux peut être résolue en utilisant plusieurs méthodes.

Parmi ces méthodes on peut citer la précipitation, la photo catalyse, l'adsorption et l'échange d'ions. Cette dernière est une technique qui a fait ses preuves dans le traitement des effluents aqueux.

L'échange d'ions est un phénomène réversible entre un solide et un liquide durant lequel il n'y a pas de changement permanent dans la structure du matériau échangeur d'ions. Il est utilisé comme méthode de séparation et de purification dans plusieurs procédés chimiques tels que la dés ionisation, l'épuration de l'eau, ainsi que dans différentes industries, à leur tête l'industrie pharmaceutique et hydro métallurgique [1,2].

Les échangeurs d'ions peuvent être des solides organiques tels que les résines synthétiques et minérales à savoir les zéolites.

Les résines échangeuses d'ions type organiques sont généralement des matériaux macromoléculaires à base de copolymère styrène- divinylbenzène sur lesquels sont greffés des groupements fonctionnels pouvant être des groupements sulfoniques, carboxyliques, phénoliques ou phosphoriques dans le cas des échangeurs cationique et des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou groupements ammonium quaternaire dans le cas des échangeurs de type anionique.

Les résines macroporeuses échangeuses de cations de type acide fort sous forme des grains sphérique, sont préparées par polymérisation radicalaire en suspension en présence des

## INTRODUCTION GENERALE

---

monomères styrènes et divinylbenzène et d'un agent porogène inerte. Des groupements fonctionnels ionisables sont greffés sur les grains de copolymère.

L'objectif de ce travail est l'utilisation d'une résine cationique, pour le traitement de l'eau acidulée de la station de neutralisation qui résulte de l'activité de la ligne de décapage de l'unité **LAF**, pour La neutralisation du pH et au même temps réduira le taux des sulfates et la récupération de fer total dans des eaux de décapage, et évité la neutralisation par décarbonations à la chaux qui provoque une augmentation des matières en suspension (MES) et les bous.

Dans ce contexte, le travail intitulé « **étude d'efficacité d'élimination des ions de Fer (II) dans l'acide sulfurique par la méthode échange d'ions** », est organisée en deux parties :

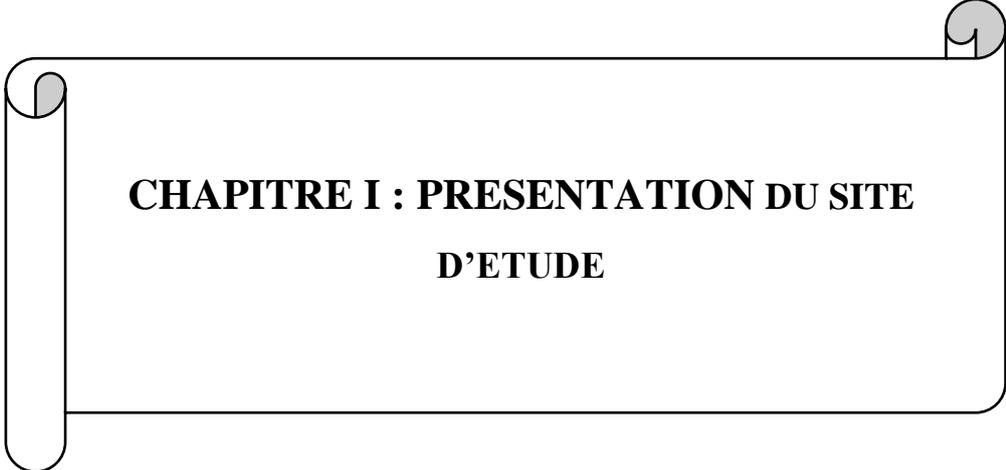
La première partie est la partie théorique qui comporte trois chapitres

- Le premier chapitre, une présentation générale du complexe SIDER EL-HADJAR est exposée ainsi que la présentation de l'unité de laminoir à froid.
- Le second chapitre est entièrement consacré à la littérature des différentes méthodes existante d'élimination d'ion de Fer (II) d'une solution d'acide sulfurique et une présentation générale sur les résines échangeuses d'ions.
- Le troisième chapitre est consacré aux généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption, les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.

La partie pratique, en deuxième tranche, est divisée en deux chapitres :

- Le premier est destiné à la présentation de la méthode d'étude et le protocole expérimental utilisé.
- Le dernier chapitre consiste en une étude expérimentale consacrée aux résultats expérimentaux obtenus lors d'adsorption de l'eau acidulée de la station LAF par la résine.

Enfin, notre travail est clôturé par une conclusion récapitulant l'ensemble des principaux résultats obtenus dans cette étude.



**CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE  
D'ETUDE**

# CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

---

## I.1. INTRODUCTION

Le Complexe SIDER EL-HADJAR est le seul producteur offrant et développant une gamme complète de produits et services acier, des produits de base aux produits à valeur ajoutée, des produits longs aux produits plats, des produits standards aux produits spécialisés, et de l'acier au carbone à l'acier inoxydable et aux alliages.

Dans cette partie nous avons décrit les activités réalisées pendant la durée de notre stage, le stage s'est déroulé au sein de l'unité LAF du Complexe SIDER EL-HADJAR qui à instaurer une maintenance préventive conditionnelle avec une chaîne de mesure sophistiquée.

## I.2. COMPLEXE SIDERURGIQUE ARCELORMITTAL ALGERIE

### I.2.1. SITUATION GEOGRAPHIQUE DU COMPLEXE

Le complexe SIDER EL-HADJAR est situé à l'est du pays dans la zone industrielle d'ANNABA et à 15km au sud de la ville.

Il est limité :

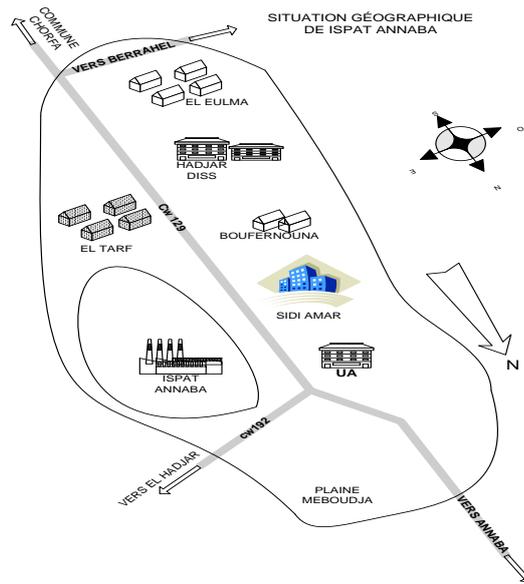
Au Nord par la Cité Sidi –Amar,

A l'Est l'agglomération de Bergouga (commune de Sidi Amar),

A Est –sud Est par l'Oud Mebouja et la Daïra d'El-Hadjar,

AU Sud-Ouest par l'Ouest de la localité Derradji Redjem (commune de Sidi-Amar) [3].

# CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE



**Fig. I.1. Schéma représente la situation géographique du complexe SIDER EL-HADJAR Algérie**

## I.2.2. UNITES ET ACTIVITE(S) PRINCIPALE(S) DESCRIPTION DU COMPLEXE

Le Complexe SIDER EL-HADJAR est composé d'une vingtaine d'installations dont 10 sont des unités de production selon le tableau suivant :

**Tab.I.1. Activités principales**

Installation	Produit	Principaux utilisation
Cokerie	Coke	Métallurgie
HF1 et HF2	Fonte	Métallurgie, fonderie
ACO1	Brames	Industrie de transformation
ACO <sub>2</sub>	Billettes	Industrie de transformation
Laminoir à chaud « LAC »	Tôles fortes	-Construction métallique. -Chantier naval. -Industrie de transformation. -Tubes, bouteilles à gaz.

## CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

Laminoir à froid « LAF »	Tôles fines	-Industrie de transformation. -Electroménager. -Elect, mobilier métallique, conserve.
Etamage	Fer blanc	- emballage métallique. - Divers pour les industries alimentaires et chimiques.
Galvanisation	Tôles galvanisées	- Bâtiments pour L'agronomie. - Industrie alimentaire et élevage.
Aciérie électrique « ACE »	Lingots	- Recherche et production pétrolière. - Transport des hydrocarbures.
Laminoir à fil rond « LFR »	Fil rond à béton	- Bâtiments et travaux publics hydraulique

En plus de ces unités, il existe cinq (05), autres dites unités de service à savoir :

- Une centrale à oxygène pour la production de l'oxygène, l'azote et de l'argon.
- Une centrale électrique (actuellement hors service).
- Un poste de transformation et de distribution électrique.
- Unité de production et distribution de l'air comprimé et de la vapeur à haute pression.
- Unité de transformation de l'eau brute en eau industrielle [3].

### I.3. LAMINOIR A FROID

#### I.3.1. DIVISION LAMINOIR A FROID (LAF)

Le laminoir à chaud en continue ne permet pas dans la pratique d'obtenir des bandes inférieures à 1.8 mm.

Pour obtenir des tôles minces, il est nécessaire d'opérer par le laminage à froid, procédé qui présente autre des avantages très intéressants, aspect de surface sans défauts,

## CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

---

tolérances dimensionnelles ainsi que l'amélioration des caractéristiques mécanique de l'acier. Lors du laminage à chaud, l'oxydation superficielle non la minable de l'acier, est obtenue au contact de l'air, présente un obstacle pour l'obtention des produits sans défauts sur la surface.

Le laminage à froid est une suite d'opérations qui vient après le laminage à chaud. Il a pour but d'obtenir des produits conformes aux avantages cités ci-dessus. La réduction d'épaisseur réalisée sur les divers laminoirs n'est en réalité qu'un apport complet destinée à affermer aux produits toutes les qualités. Le laminoir à froid est équipé de moyens et d'installations lui permettant une production diversifiée en fer blanc et en tôles fines [4].

### I.3.2. OBJECTIFS DE LAMINOIR A FROID (BUT DU LAF)

La tôle noire de provenance du laminoir à chaud (LAC) est traitée au laminoir à froid, par les différentes lignes de production afin d'obtenir un produit semi-fini, tels que :

- Les tôles noires en bobines ou en feuilles.
- Les tôles galvanisées en bobines ou en feuilles.
- Les tôles étamées en feuilles.

### I.3.3. PRESENTATION DU LAMINOIR A FROID

Le LAF comprend deux directions :

\*la direction laminage (LAF).

\*la direction revêtement parachèvement (RPA).

Le LAF était une seule direction qui s'est vu scinde en deux entités distinctes à la suite d'une restructuration interne.

La première direction a pris le nom du LAF, sa vocation étant : le laminage du produit à froid.

# CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

La seconde direction le RPA est le complément du LAF elle parachève le produit lamine à froid en produit fini prêt à la consommation [4].

## I.3.4. COMPOSITION DE LAF ET L'ORGANIGRAMME DE PRODUCTION

### I.3.4.1. Composition de LAF

Le LAF est composé de plusieurs lignes de production ayant chacune un rôle bien définie il comprend :

- ❖ Une ligne de décapage.
- ❖ Une ligne Tandem 5 cages.
- ❖ Une ligne de dégraissage électrolytique.
- ❖ Deux laminoirs skin pass.
- ❖ Une batterie de four de recuit.
- ❖ Une salle de pompes (système refroidissement de toutes les installations du LAF).

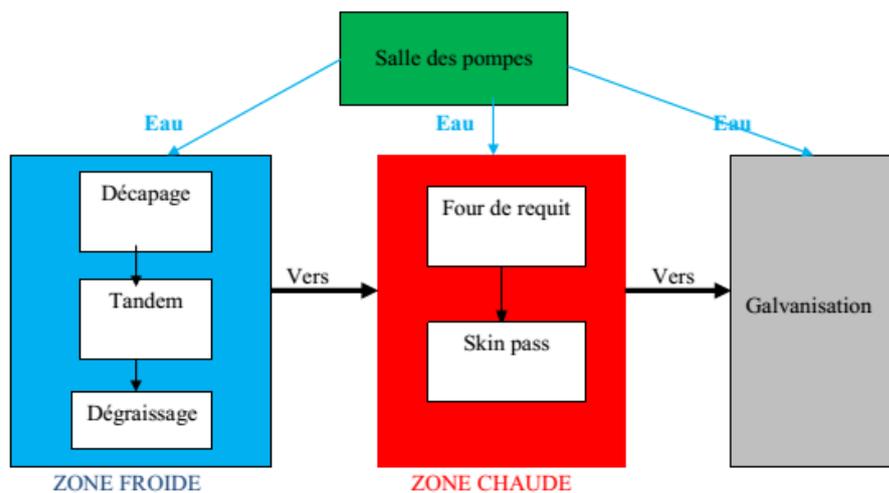


Fig.I.2. Organigramme De Production du LAF

## I.3.4.2. Organigramme du LAF

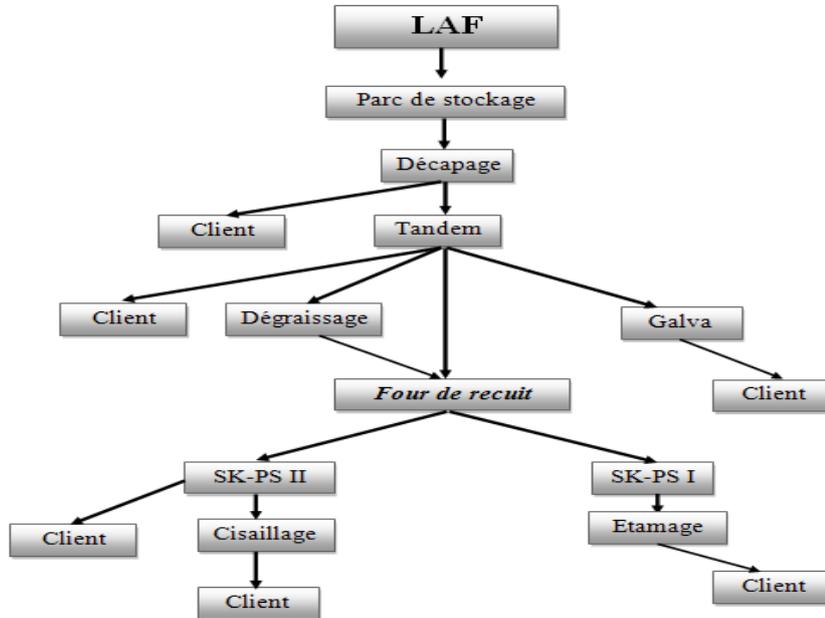


Fig.I.3. Organigramme du laminoir à froid

## I.3.5. ROLE DES DIFFERENTES LIGNES DE PRODUCTION DU LAF

Les bobines laminées à chaud sont acheminées vers le laminoir à froid par un convoyeur (l'arrivée des bobines).



Fig.I.4. Sortie des bobines de LAC

## CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

Les bobines sont identifiées par : un numéro (N° du programme de laminage + N° de la bobine), Le N° de coulée, Le poids unitaire, les dimensions commandées, la nuance, le client, la destination.



**Fig.I.5. Bobine identifiée**

Le convoyeur d'acheminement alimente deux halles de stockage en bobines brutes laminées à chaud (parc de stockage). La manutention des bobines se fait grâce à des ponts roulants de 25 t et 32t.



**Fig.I.6. Parc LAF**

### **I.3.5.1. Ligne de décapage**

La ligne de décapage reçoit les bobines du laminoir à chaud(LAC), son rôle consiste à : l'élimination des oxydes de fer, ce procédé s'effectue mécaniquement par ondulation de la tôle

et chimiquement par immersion de celle-ci dans des bacs d'acide sulfurique pour éliminer la calamine, la rouille et les parties composées au laminage.

La ligne de décapage est composée de trois sections :

### **I.3.5.1.1. Section entrée**

- ✓ Préparation des bobines pour éliminer les têtes et queues de bande.
- ✓ Soudage pour constituer une bande continue.
- ✓ Accumulation pour assurer une vitesse constante dans la section traitement.

### **I.3.5.1.2. Section traitement**

- ✓ Bacs de décapage à l'acide sulfurique.
- ✓ Bacs de rinçage à l'eau froide.
- ✓ Bacs de rinçage à la vapeur d'eau.

### **I.3.5.1.3. Section sortie**

- ✓ Accumulateur, pour assurer une vitesse constante dans la section traitement.
- ✓ Cisaille de rives pour rectifier la géométrie en largeur.
- ✓ Huileuse, pour un huilage de protection de la bande.

### **I.3.5.1.4. Unité de régénération**

Elimine sous forme de sel (sulfate de fer) la calamine dissoute par l'acide sulfurique (section traitement).

Elle régénère ainsi l'acide sulfurique et permet la recirculation de cet acide dans la section traitement.

## CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

- **Caractéristiques techniques :**

a) - Diamètre de la bobine : min 682mm

-Diamètre intérieur : max 782mm.

-Diamètre nominal : 762mm.

b) - Différentes vitesses de la ligne :

-Section centrale : 60 m/mn.

-Section sortie : 70 m/mn.

- **Caractéristique générales :**

-**Produit à traiter** : acide laminé à chaud.

-**Produit obtenu** : acide laminé, décalaminé, cisailé de rives et plané.

-**Production de la ligne** : 750000 T capacité nominale annelle.

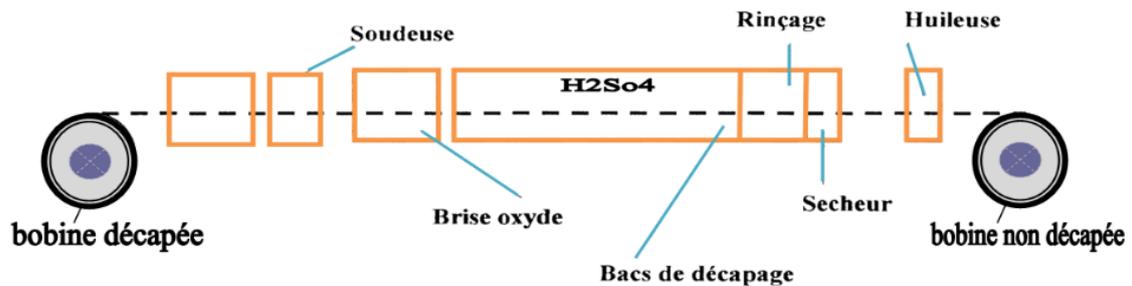


Fig.I.7. La ligne de décapage



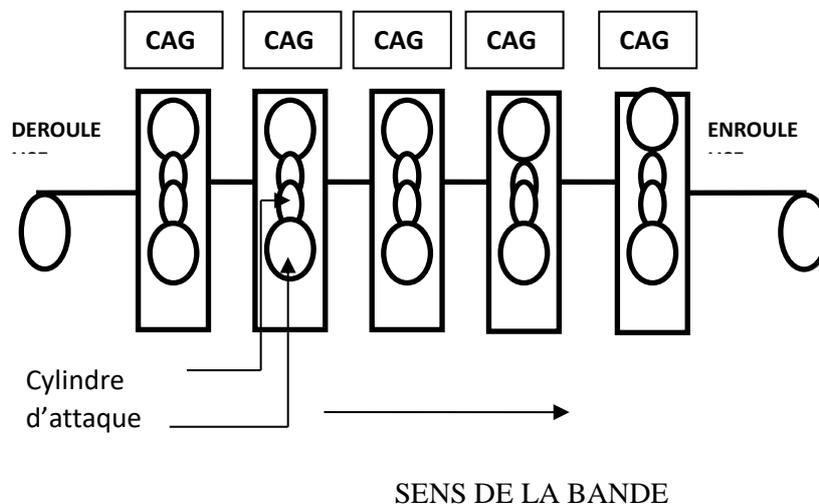
Fig.I.8. Décapage

## I-2-5-2 ligne tandem

Le tandem est destiné au laminage des tôles d'acier décapées par une réduction d'épaisseur en une seule passe, ce laminoir comprend cinq (05) cages du type quatre (04) cylindre), qui appliquent sur la tôle des pressions de laminage considérables.

Il peut laminier des bobines ayant ces caractéristiques :

- Poids : 24 T.
- Largeur : 1350mm.
- Production : 900.000 T/AN.



**Fig.I.9. Les cages du tandem**

### ❖ Description du laminoir tandem :

Le laminoir tandem est composé de trois zones

**1-Zone d'entrée :** elle comprend un convoyeur d'entrée, la préparation des bobines et la débobineuse.

**2-Zone de laminage :** elle est constituée essentiellement du laminoir tandem comprenant cinq cages identiques. Chacune de ces cages de travail se compose à son tour de la cage proprement dite : de la commande et des équipements auxiliaires.

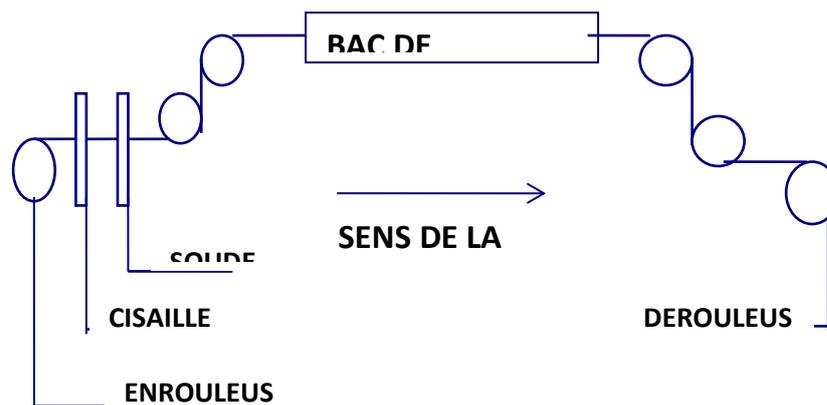
**3-Zone de sortie** : elle est composée de : chariot de bobine, zone d'inspection, convoyeur de bobines, enrouleuse et peseuse de bobines.

**Tab.I.2. Caractéristiques des bobines**

	<b>Entrée</b>	<b>Sortie</b>
Bande d'épaisseur mini	1.5 mm	0.16 mm
Epaisseur maxi	4.5 mm	0.16 mm
Largeur mini	600 mm	600 mm
Largeur maxi	1350 mm	1350 mm
Diamètre extérieur mini	762 mm	508 mm et 420 mm
Diamètre intérieur maxi	900 mm	1880 mm
Poids max	24t	24t

### I.3.5.3. Le dégraissage

La ligne de dégraissage est installée perpendiculairement à la sortie du laminoir réversible. Il reçoit du tandem les bobines laminées. Son rôle est de dégraisser la bande de toute imprégnation d'huile et de graisse de laminage par immersion de la tôle dans des bains d'eau chaude et de soude caustique suivie d'un brossage énergétique, d'un lavage et d'un séchage. Le passage des bandes à traiter s'effectue sur le plan horizontal. Ce dégraissage est de type électrolytique avec solution alcaline. Sa production nominale est de 140.00 tonnes par an.



**Fig.I.10. Schéma de dégraissage**

### I.3.5.4. Four de recuit

Lors du laminage à froid, le métal est écroui, devient dur, et difficile pour toute autre transformation, le but du recuit est de redonner au métal ses propriétés mécaniques convenables, (emboutissage, résistance, dureté ...etc.). Pendant l'opération de recuit, il y a donc transformation métallurgique, le métal subit une recristallisation, selon la qualité destinée le recuit est effectué dans des fours mono piles à cloches, à des températures variables et contrôlées de (500-740) C°.

Les fours se composent de 3 éléments :

- Base.
- Coiffe de protection.
- Cloche mobile chauffant qui vient recouvrir le bout.

Le cycle de recuit est généralement le suivant :

- Une base en cours de changement ou déchargement.
- Une base en cours de chauffe (base – coiffe de protection – four).
- Une base en cours de refroidissement (base – coiffe de protection – coiffe de refroidissement).
- Une pile en cours de 2eme refroidissement.

#### I.3.5.4.1. Base de recuit



**Fig.I.11. Base de recuit**

## CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

La base supporte la plaque de base qui est sillonnée par des rainures en forme spirale. Le gaz de protection qui arrive au centre du plateau passe à travers ces rainures pour aller vers l'extérieur. Le gaz de protection passe dans le milieu de bobine et ressort à travers cette ouverture en spirale pratiquée dans la plaque conductrice de la chaleur.

### I.3.5.4.2. Coiffe de protection

Le capuchon qui coiffe l'empilement de bobines est fabriqué en acier réfracteur au nickel. Chrome. Sans ce capuchon, circule le gaz de protection.

### I.3.5.4.3. Procédé

Le recuit des bobines serrées s'effectue sur des basses comportant un dispositif de circulation destiné à accélérer les échanges thermiques .la charge se compose de bobine superposées qui constituent les piles (5 bobines de largeur max de 900mm par pile).

Chaque pile est coiffée d'une cloche étendue par joint torique au sable sous laquelle on envoie un gaz de protection (gaz HNX95 % N, 5% H2), afin d'éviter toute oxydation du métal et tout dépôt de carbone sur la taule pendant l'opération.

Un four à cloche, venant coiffer l'ensemble assure le chauffage de la charge à une température voisine de 700 C°.

-poids d'un four 22.5t.

-12 brûleurs disposés tangentiellement à la cloche et répartis en 2 étages.

-combustible : gaz naturel (pré mélange d'air et gaz circulant à grande vitesse).

Après une durée de maintien qui dépend du métal à recuire et des caractéristiques à obtenir, on enlève la cloche chauffante et la charge se refroidit.

-D'abord par rayonnement de sa coiffe de protection

-Ensuite par circulation d'air forcé (extra- cool), autour de cette coiffe de protection à l'aide d'une coiffe de refroidissement. Le procédé permet de refroidir les charges de 700 C° à la température de décaissage (en général déterminée par le risque d'oxydation des bobines chaudes).

## CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

Le refroidissement extra cool utilise des échangeurs de chaleur et des ventilateurs extérieurs. Ils sont isolés des gaz chauds pendant le chauffage, au cours du refroidissement une partie du gaz (HNX) est déviée à travers le système externe, il est envoyé dans un échangeur grâce à la ventilation et ensuite est réintroduit refroidi dans la base.

Tous les gains et tous les dispositifs sont parfaitement étendus aux infiltrations d'air, car ce sont les principaux risques pour la qualité du produit.

Après refroidissement extra- cool, un second refroidissement est utilisé. On retire les bobines des bases pour les mettre sur une installation de ventilation, accélérant ainsi le temps de refroidissement nécessaire entre la température de décrochage et la température au SKIN.PASS.



Fig.I.12. Bassin de recuit

### I.3.5.4.4. Caractéristiques de four de recuit

-Nombre de bases de recuit.....	63
-Nombre de fours.....	31
-Nombre des coiffes protectrices.....	65
-Nombre des coiffes de refroidissement.....	30
-Poids maximal d'empilage sur base.....	86 T
-Diamètre extérieur de refroidissement de la pile.....	1880 mm

## CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

- Diamètre inférieur de la bobine..... 508/610 mm
- Hauteur d'empilage sur base..... 4800 mm
- Epaisseur max..... 2 mm
- Epaisseur min..... 0.16 mm
- Largeur max..... 1350 mm
- Largeur min..... 550mm

La température de recuit est de l'ordre de 740C°.

### I.3.5.5. Lignes skin pass

#### I.3.5.5.1. Le skin pass N°I

Le skin pass n°1 reçoit les bobines venant du bassin de recuit et a pour rôle de faire des opérations de glaçage du métal qui permet de donner un aspect de surface final au produit (planéité, rugosité) et améliorer la limite élastique [4].

#### I.3.5.5.2. Le skin pass N° II

Il reçoit les bobines venant des bassins de recuit et a pour rôle d'effectuer un écrouissage superficiel sur la bande destinée principalement à la tôle fine.

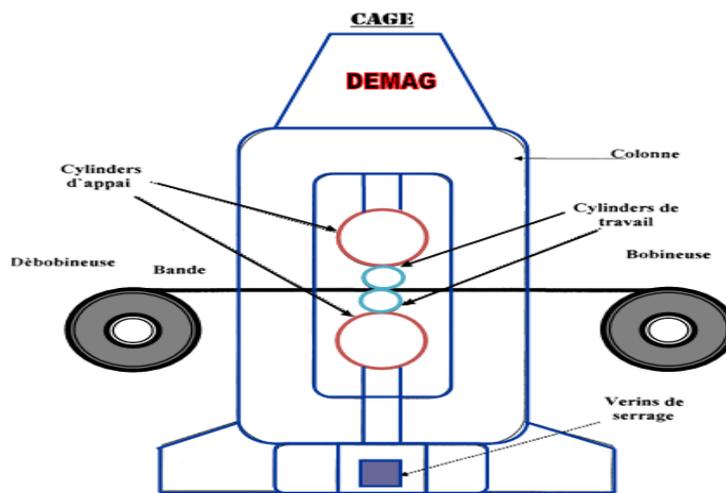


Fig.I.13. Skin-pass

- Ligne d'emballage et expédition chez le client après le skin-pass



**Fig.I.14. Emballage des bobines**



**Fig.I.15. Transport des bobines**

### **I.3.6. LA SALLE DES POMPES**

Tant que les opérations de laminage à froid, les machines tournantes fortement écroui serait impropre à l'utilisation s'il n'était pas soumis à un système de refroidissement qui lui restitue ses performances en particuliers de ces fonctionnements. Nous avons une installation de pompage se composent de:

-01bâche a eau sous terrain.

-07(Sept) groupes motopompes centrifuges installées en parallèle.

-04 réfrigérants.

-03 filtres à sable.

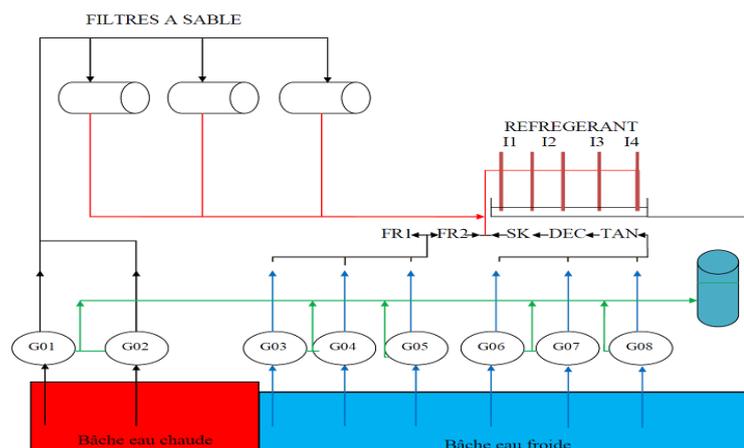
# CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

-01 group diesel.

-01 ballon d'amorçage.

-02 pompes à vide (d'amorçage).

## I.3.6.1. Schéma d'installation de la salle des pompes



**Fig.I.16. L'installation de la salle des pompes**

## I.3.7. SECURITE DE LAF

Faire de la prévention au travail c'est préserver la santé et la sécurité des salariés dans l'entreprise. Il s'agit d'une obligation légale, chaque année, les accidents du travail et les maladies professionnelles se traduisent par des pertes en journées de travail, les conséquences humaines, financières et juridiques de ces dysfonctionnements sont majeures pour les entreprises et leur personnel, l'employeur est responsable de la santé et de la sécurité des salariés de son entreprise. Il est chargé de préserver leur santé physique et mentale et leur sécurité, pour cela, il doit :

- ❖ Identifier les dangers liés à son activité.
- ❖ Evaluer les risques et transcrire les résultats de cette évaluation dans un document unique.
- ❖ Proposer et mettre en place des actions de prévention.

## CHAPITRE I : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

La direction de sécurité concentre ses efforts pour la mise en place et le fonctionnement de deux principaux programmes de sécurité :

1- OHSAS 18001 : Cette norme a pour objectif d'avoir une gestion rigoureuse et efficace de la santé et la sécurité au travail.

2- Standards de sécurité « FPS » : Les FPS sont des Standards de Prévention créés suite aux accidents mortels recensés sur les sites du complexe SIDER EL-HADJAR, actuellement nous avons 11 standards applicables dans notre site.

L'équipe de la direction santé et Sécurité au travail focalise aussi sur autres processus d'amélioration continu tel que :

Le suivi et l'analyse des accidents de travail survenu dans notre site.

- Le suivi des indicateurs de performance de sécurité.
- La formation des travailleurs sur les risques inhérents à l'activité, standards.
- L'exploitation des REX accidents survenu au niveau du groupe.
- Plusieurs programmes de Santé soutenant le programme « En route vers le zéro accident » (Safety steward, démarche 5 S.....).
- Un système d'évaluation et de reporting adéquat et introduction d'indicateurs de performances clés [4].

### I.3.8. LAF ET L'ENVIRONNEMENT

Les effluents résiduels issus de la transformation des métaux et de leur traitement de surface sont de nature variée, plus ou moins toxiques pour l'environnement. Sur le site de Montataire, les effluents sont directement liés aux différentes lignes de fabrication.

Les effluents générés sont donc principalement dus aux traitements de la tôle :

- Décapage chimique.
- Huile de laminage.
- Dégraissage.
- Rinçage et brossage.
- Huile de skin pass.

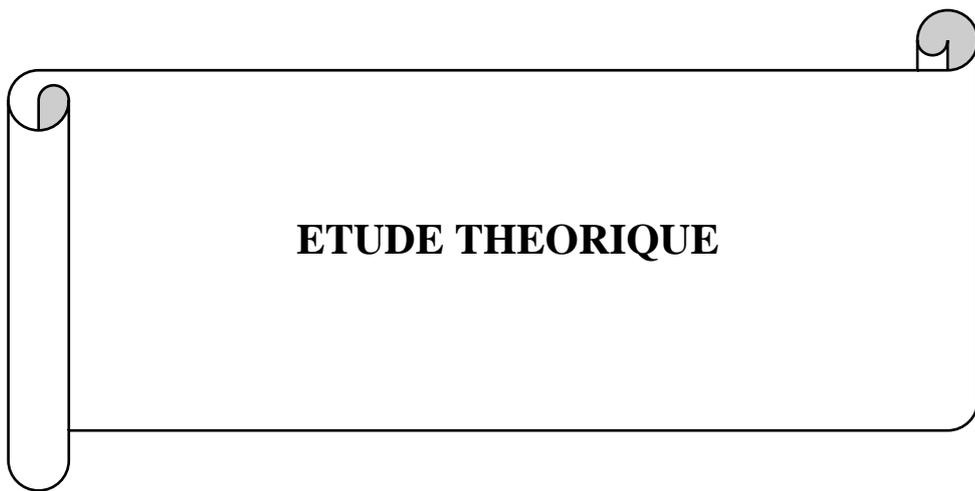
Pour cela, le respect et la protection de l'environnement est une priorité pour le laminoir à froid [4].

### I.4. CONCLUSION

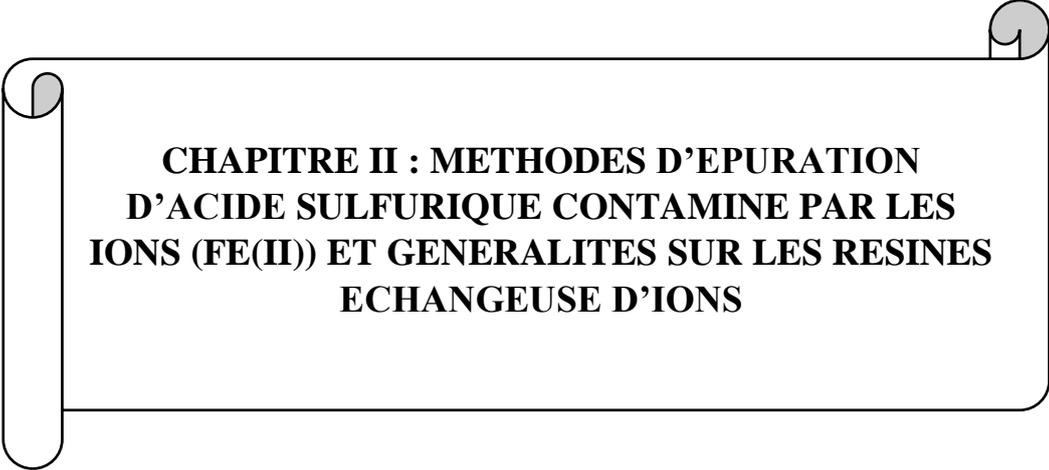
Comme c'est décrit auparavant, le complexe SIDERURGIQUE d'EL-HADJAR, avec sa grande superficie et ses grandes installations, présente un pôle stratégique et économique important qui sert à évoluer le domaine industriel en Algérie et cela permet de renforcer ses relations économiques avec d'autres pays du monde.

Dans notre époque l'intérêt majeur des entreprises, c'est d'augmenter leur production tout en minimisant les pertes dues au dysfonctionnement de ses machines, ce qui nécessite l'installation d'une politique de maintenance adéquate.

Qui de plus, envers notre étude, le secteur de la régénération du bain d'acide usée par selon la méthode de cristallisation au niveau de laminoir à froid où sa destination, vers le secteur considéré, nous incite à établir une étude sur la technique d'échangeur d'ions.



**ETUDE THEORIQUE**



**CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION  
D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES  
IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES  
ECHANGEUSE D'IONS**

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

### **II.1. INTRODUCTION**

L'élimination et/ou l'épuration des acides contaminés par impuretés métalliques (ion de Fer II) ou l'eau acidulé contenus dans les effluents aqueux des industries métalliques (complexe de SIDER El-Hadjar...) a retenu l'attention de nombreux chercheurs au cours de ces dernières décennies. Pour atteindre ce but, différents procédés physico-chimiques d'épuration ont été étudiés pour la récupération des acides afin de trouver le meilleur procédé d'élimination du polluant ( $Fe^{2+}$ ).

L'équipe de SIDER El-Hadjar voit que la méthode d'échangeur d'ion est plus efficace et économique par rapport à l'ancienne méthode qu'est la cristallisation. Pour cela, nous allons faire une recherche bibliographique entre les différentes méthodes d'épuration des acides contaminés par les impuretés métalliques et spécialement la méthode d'échange d'ions.

### **II.2. METHODE DEPURATION POUR LA RECUPERATION DES ACIDES**

Il existe plusieurs méthodes d'élimination des ions de fer (II) :

- Extraction liquide-liquide.
- Précipitation.
- Électrodéposition.
- Électrodialyse.
- Cristallisation.
- Échange d'ions.

#### **II.2.1. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui semble être la plus adaptée pour des concentrations moyennes en soluté.

## CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS

C'est une technique efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules [5].

### II.2.1.1. Présentation d'extraction liquide-liquide

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [8,9]:

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation azéotrope
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques)
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

Le figure II.1 représente le principe d'extraction liquide-liquide.

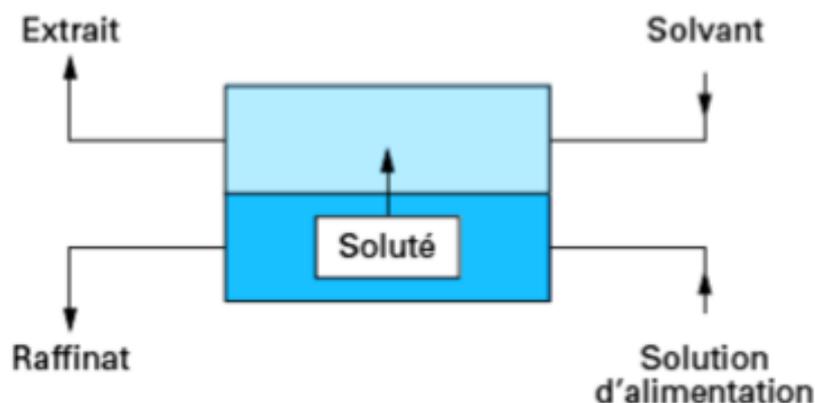


Fig.II.1. Schéma de Principe de l'Extraction Liquide-Liquide (Étage théorique)

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire, métallurgique...etc.

Apelblat [6] a étudié l'extraction de l'acide sulfurique pour des concentrations allant de 0 à 10 M par le méthyl-diphényle, le phosphate et le phosphate de tributyle (TBP).

Dans une autre étude [7], l'alanine 336 a été utilisée pour extraire l'acide sulfurique de la liqueur de décapage résiduaire. Il apparaît que l'extraction de  $H_2SO_4$  augmente avec la concentration en solvant.

### **II.2.1.2. Les étapes d'extraction liquide-liquide**

Ce procédé contient trois étapes essentielles :

1. Une étape d'extraction à l'aide d'un solvant approprié, où l'essentiel du soluté contenu dans la phase aqueuse passe dans la phase organique.
2. La 2<sup>ème</sup> étape correspond au lavage de la phase organique ainsi obtenue afin de récupérer les impuretés éventuellement transférées lors de la 1<sup>ère</sup> étape d'extraction.
3. La dernière étape correspond à la récupération du soluté désiré soit à l'aide d'un procédé de distillation soit en alimentant le procédé de réextraction par une solution aqueuse. La phase organique ainsi épuisée peut-être le siège d'un recyclage au sein de la 1<sup>ère</sup> étape du procédé [10].

### **II.2.1.3. Inconvénient extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide permet d'obtenir des taux élevés de récupération de l'acide du bain. Cependant, cette technique utilise des réactifs relativement chers dont leur récupération n'est pas évidente.

## **II.2.2. PRECIPITATION**

Cette méthode consiste à précipiter des métaux dissous rencontrés principalement dans les effluents de traitement de surface, les rejets d'hydrométallurgie et les eaux de lavage de gaz de combustion et d'ordures ménagères [11,12].

La précipitation est établie comme la méthode de récupération des acides sulfurique.

### **II.2.2.1. Choix du réactif de précipitation**

#### **II.2.2.1.1. Précipitation sous forme d'hydroxydes**

Comme les hydroxydes de métaux lourds sont généralement insolubles, on utilise souvent la précipitation par ajout de chaux.

La solubilité du métal, c'est-à-dire la concentration en métal présent sous toutes ses formes dans la solution, dépend donc fortement du pH [13].

#### **II.2.2.1.2. Précipitation sous forme de composés soufrés**

La précipitation peut alors être effectuée sous forme de composés soufrés extrêmement peu solubles qui permettent ainsi de précipiter des métaux faiblement complexés et dans une zone étroite de pH. On utilise du sulfure de sodium donnant des sulfures colloïdaux qui exigent la coprésence d'hydroxyde de fer pour être floculés, et également des dérivés de mercaptans organiques permettant une floculation moins difficile [13].

### **II.2.2.2. Facteurs influant sur le processus de précipitation**

Il en existe cinq facteurs :

- Le choix du réactif.
- La température : qui influe sur la cinétique de la réaction.

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

- Le degré de valence du métal dans l'eau.
- La formation possible d'ions complexes [13].

### **II.2.2.3. Principe de précipitation du fer**

La précipitation du fer consiste à mettre le fer sous forme ferrique par oxydation. Parfois on peut utiliser l'air avec succès, mais le plus souvent, on a recours au chlore ou au permanganate de potassium. Chaque réactif d'oxydation doit être évalué pour obtenir le meilleur résultat.

Après oxydation et précipitation du fer, un certain volume de boues est produit. Il faut l'examiner afin de pouvoir décider si la solution peut être filtrée directement ou si elle a besoin d'un traitement de sédimentation avant filtration.

En générale lorsque la teneur en fer est inférieure à 5 mg/L, l'eau peut être directement filtrée [13].

### **II.2.2.4. Inconvénient de la méthode de précipitation**

La méthode couramment utilisée est la neutralisation à la chaux de l'acide et la précipitation des métaux. Cette technique ne permet pas de récupérer l'acide et en plus elle génère de grandes quantités de boues polluantes difficiles à gérer [13].

## **II.2.3. ELECTRODEPOSITION**

De nombreux chercheurs ont travaillé sur la récupération  $H_2SO_4$  à partir des déchets d'acides en enlevant l'ion métallique par électrolyse [14,15]. Cependant, un abattement intéressant de la solution de décapage exige un niveau accru de la concentration des ions métalliques dans la solution à traiter.

### **II.2.3.1. Inconvénient d'électrodéposition**

Le coût de l'entretien est élevé en raison des dommages graves de l'appareil par les gaz émis.

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

### **II.2.4. ELECTRODIALYSE**

L'électrodialyse est un procédé de purification des eaux usées galvanoplasties et de l'extraction de métaux non ferreux.

Des effluents industriels contenant de l'acide sulfurique ont été traités par électrodialyse [16,17]. C. Negro et al. [18] ont étudié la possibilité de récupérer l'acide sulfurique à partir de solution d'acide sulfurique contenant du sulfate de cuivre.

L. Cifuentes et al. [19,20] ont également étudié l'application de l'électrodialyse au système  $H_2SO_4-CuSO_4$ .

L'électrodialyse est une technologie propre, qui permet de valoriser les effluents traités. Cependant, l'efficacité de cette technique dépendra de :

- La configuration d'électrodialyse adoptée.
- La nature des membranes.
- Les conditions opératoires.

#### **II.2.4.1. Cellule d'électrodialyse**

L'élimination des impuretés métalliques (Fe (II)) contenant dans une solutions d'acide sulfurique par électrodialyse a été réalisée sur une cellule de laboratoire (Fig.II.3). La cellule est composée de quatre compartiments :

- Compartiments d'alimentation (A).
- Compartiments de rinçage d'électrode anodique (EA).
- Compartiments de receveur (R).
- Compartiments de rinçage cathodique (EC).

Chaque compartiment a une épaisseur de 6,5 mm aux extrémités de la cellule, sont placées deux électrodes :

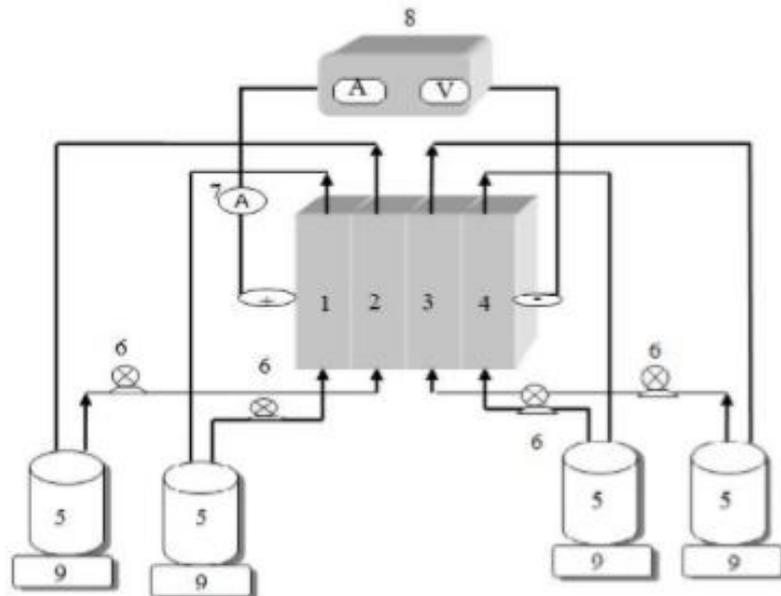
- L'anode en titane platiné dans le compartiment (EA).
- La cathode en graphite dans le compartiment (EC).

## CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS

La surface utile de chaque électrode est de  $10,87 \text{ cm}^2$ . Les deux électrodes sont reliées à un générateur de courant à intensité régulière (0 – 2,5 A, 0 - 40V).

L'électrodialyse a été réalisé en mode galvanostatique de façon à maintenir le courant constant. Les compartiments et les supports des électrodes sont en plexiglas, matériau inerte en présence d'acide.

A l'aide de pompes péristaltiques, les différents compartiments sont alimentés par la solution étudiée ( $150 \text{ g.L}^{-1}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $26 \text{ g.L}^{-1}$  en  $\text{Fe(II)}$ ) et les autres solutions ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $10^{-1} \text{ N}$ ,  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-1} \text{ N}$ ). La circulation des solutions dans les compartiments A et R se fait en mode de circuit fermé [21].



**Fig.II.2. Représentation schématique du montage expérimental d'électrodialyse à quatre compartiments fonctionnant en circuit fermé**

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

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

La solution à traiter circule dans le compartiment d'alimentation (A) alors que la solution d'acide sulfurique à 0,1 N dans le compartiment (EA).

Dans le compartiment receveur (R) où devaient se transférer les impuretés métalliques, circule une solution d'acide nitrique à 0,1 N.

Dans le compartiment (EC) circule également une solution d'acide nitrique à 0,1 N.

Les compartiments EA et A sont séparés par une membrane anionique (AMX) alors que les compartiments A et R sont séparés par une membrane cationique (CMX).

La membrane AMX qui sépare les compartiments R et EC empêche le transfert des cations vers Ec.

Sous l'effet du champ électrique les ions ferreux, contenus dans la solution à traiter sont transférés dans le compartiment receveur où ils seront concentrés. Ainsi la solution acide circulant dans le compartiment A est épurée des impuretés du fer (II) [21].

### **II.2.4.2. L'expérience d'électrodialyse de "Abla Chekioua et Rachid Delimi"**

Chekioua et R. Delimi ont appliqué la technique d'électrodialyse à l'épuration d'une solution synthétique d'acide sulfurique concentré en cations Fe (II), dont la composition est proche à celle d'un bain acide usé.

Cette étude a montré que sous les conditions opératoires suivantes : CMX ; 20 mA.cm<sup>-2</sup>; 25°C; 7 h, le taux d'épuration obtenu par électrodialyse est encourageant et est égal à 66,32%. Le taux d'épuration pourrait être amélioré par l'utilisation de membranes anioniques dont la fuite en protons est faible et aussi des membranes cationiques moins susceptibles au colmatage [21].

### **II.2.4.3. Inconvénient de la méthode d'électrodialyse**

- Exige température de 85 °C n'est pas pratique.
- Nécessite une consommation d'énergie plus élevée pour éviter l'évaporation de la solution.

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

### **II.2.5. CRISTALLISATION**

T. Ozdemir et al. [22] ont suggéré la récupération des métaux à partir de déchets acides de décapage par la méthode de cristallisation.

En cas de récupération de l'acide sulfurique à partir de déchets liqueur de décapage, la cristallisation est basée sur les relations de solubilité de sulfate de fer dans l'eau. La méthode est basée sur la cristallisation de sel quand on refroidit les solutions saturées et l'acide sulfurique libre est récupéré.

Cependant, ce procédé est grand consommateur d'énergie par conséquent non économique.

#### **II.2.5.1. Composition de la chaine de cristallisation**

Chaque chaine de cristallisation est équipée de :

- 4 réservoirs montrés en cascade,
- Pompes d'acide chargé,
- Échangeur de chaleur,
- Pompe de dosage d'acide frais,
- Centrifugeuse, d'une soufflante,
- Bac collecteur,
- Pompes d'acide régénéré.

#### **II.2.5.2. Dispositif de la ligne de cristallisation (REP 72)**

L'unité de régénération reçoit en continu du bac de décapage n<sup>o</sup>4 (REP 31) de l'acide sulfurique chargé à régénérer.

L'acide à régénérer est à 90°C. Il est réfrigéré dans les échangeurs de chaleur (REP 72) en contre-courant avec l'acide régénéré recyclé. Une pompe de dosage injecte à l'acide à régénérer de l'acide pur suivant les besoins. L'acide mélange est dirigé vers les chaines de cristallisation (REP 72).

## CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS

L'installation comprend 3 chaines de cristallisation. On peut exploiter séparément la 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup>, 3<sup>o</sup> chaine en fonction du rendement de décapage et de la concentration de fer dans l'acide.

L'acide chargé entre dans le premier cristalliseur et y est refroidi à  $-1^{\circ}\text{C}$  environ, pour intensifier la réfrigération l'acide est remué par circulation d'air entre les circuits de refroidissement, le sel s'accumulant au fond du cristalliseur est transféré dans le cristalliseur suivant, jusqu'au 4<sup>ème</sup> par un système « Air lift » et finalement déversé de l'acide, il est ensuite transporté hors de la halle par une bande transporteuse pour être stocké dans un silo.

De la centrifugeuse, l'acide régénéré coule dans un collecteur, il est ensuite aspiré et refoulé à travers l'échangeur à contre-courant avec l'acide chargé chaud dans le bac de décapage n°4 (REP 31)

La production d'air pour la circulation et les « Air-lifts » est produite par des soufflantes à piston rotatif [4].

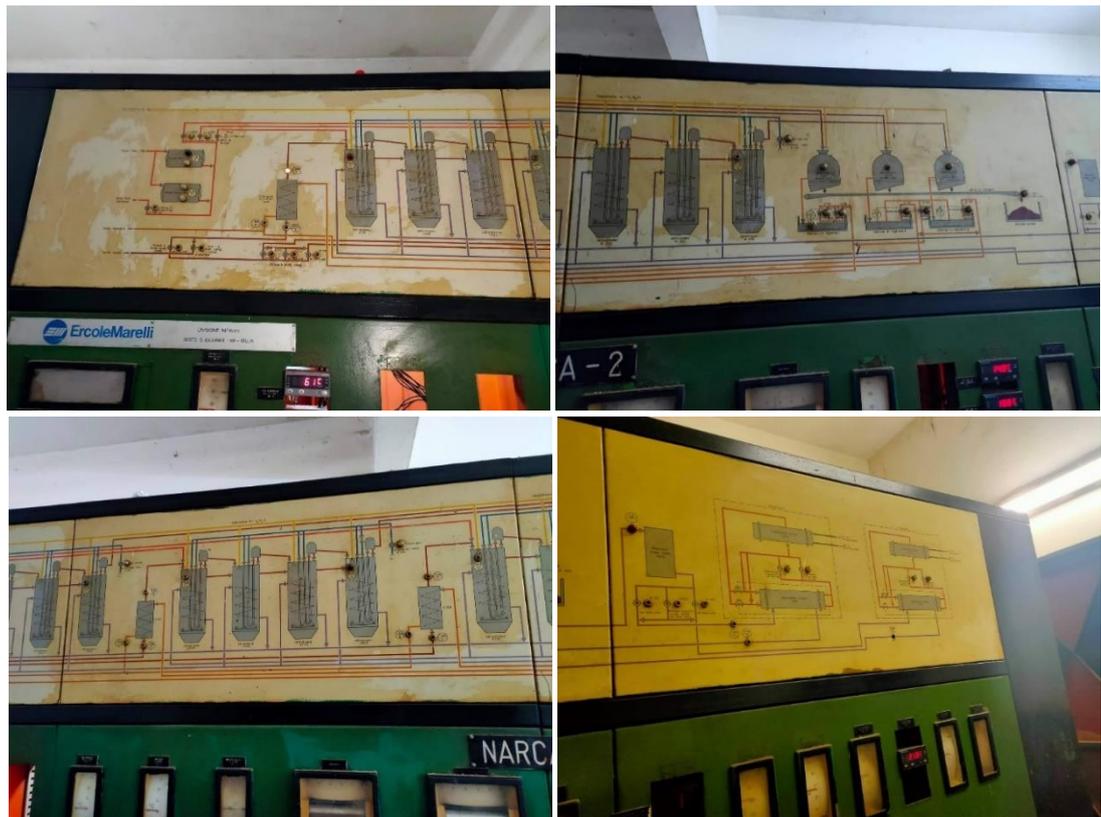


Fig.II.5. Principe la régénération au niveau de SIDER El-Hadjar

**CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE  
CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES  
ECHANGEUSE D'IONS**

---

**II.2.5.3. Conditions de démarrage de la cristallisation (l'unité de régénération)**

- ✓ Volume d'acide sulfurique chargé à régénérer: 21m<sup>3</sup> /h.
- ✓ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 18 %.
- ✓ Concentration moyenne : 70 g Fe / L.
- ✓ Concentration maximale : 90 g Fe / L.
- ✓ Température : 90 °C [4].

**II.2.5.4. Caractéristiques d'acide obtenu régénéré**

- ✓ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 24 %.
- ✓ Concentration moyenne : 35 g Fe / L
- ✓ Concentration maxi : 45 g Fe / L
- ✓ Température : 45 °C [4].

**II.2.5.5. Consommation lors de la cristallisation**

- ✓ Eau de refroidissement : 330 m<sup>3</sup> / h.
- ✓ Température d'entrée de l'eau : 30 ° C.
- ✓ Température sortie de l'eau : 35 ° C [4].

Rendement de cristallisation en sulfate de fer (FeSO<sub>4</sub> \* 7 H<sub>2</sub>O) = 3750 Kg /h.

**II.2.5.6. Inconvénient de la méthode de la cristallisation**

La méthode de cristallisation contient de nombreux points négatifs, dont les plus important sont :

- Grande consommation d'énergie.
- Ne permet pas de recycler l'acide usé.

Cette méthode est actuellement adoptée dans le complexe SIDER El-Hadjar, et en raison de ces inconvénients, nous avons essayé de trouver une autre méthode différente et plus économique en l'occurrence la méthode d'échange d'ions.

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

### **II.2.6. ECHANGE D'IONS**

On a également utilisé des résines échangeuses d'ions pour récupérer l'acide sulfurique [23,24] pour des applications industrielles.

Cette technique a été proposée par l'équipe du complexe SIDER El-Hadjar, car ils la considèrent comme la méthode idéale pour l'épuration de l'acide sulfurique du bain de décapage, contaminé par des cations métalliques du fer (II).

D'après leur étude théorique, ont déduit que cette méthode « l'épuration par résine échangeuse d'ions » a un rendement plus élevé par rapport l'ancienne méthode « la cristallisation »

Ils voient aussi que cette méthode « l'épuration par résine échangeuse d'ions » peut être régénère.

Sans doute cette avantage « régénération des résines échangeuse d'ions » par la solution de NaCl nous permet d'obtenir une matière première importante dans le complexe SIDER El-Hadjar qu'est « le chlorure ferrique ».

Ce dernier « le chlorure ferrique » est utilisé dans toutes les unités de purification d'eau du complexe.

#### **II.2.6.1. Principe d'applications du chlorure ferrique**

On utilise le chlorure ferrique ou chlorure de fer (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) comme flocculant dans le traitement des eaux usées et dans la production d'eau potable. Avec l'ajout de petites quantités de chlorure ferrique dans l'eau de départ, l'hydroxyde de fer (III) précipite et absorbe les solides fins et les colloïdes.

Normalement ce composé est produit et commercialisé sous forme de solution avec une concentration minimale de 40% W/W. À partir de cette solution il est aussi possible de produire du chlorure ferrique solide cristallisé avec un point de fusion de  $37^\circ\text{C}$  [25].

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

### **II.2.6.2. Utilisations du chlorure ferrique**

- Purification de l'eau (potabilisation).
- Traitement des eaux résiduaires urbaines ou industrielles en traitement physico-chimique pour l'abatement du phosphore, des matières en suspension, des colloïdes, et de la DCO.
- Utilisé pour lutter contre les problèmes d'odeurs et pour le conditionnement des boues sur filtre presse.
- Utilisé dans l'industrie automobile ou l'électronique, pour l'attaque de métaux.
- En électronique, le perchlorure de fer est utilisé pour graver les circuits imprimés.
- Utilisé comme catalyseur pour la réaction de l'éthylène et du dichlore, mise en œuvre dans la production industrielle de chlorure de vinyle, le monomère de base pour la fabrication du PVC [26].

### **II.2.6.3. Action chimique**

L'action chimique de ce coagulant amène :

- Une diminution du TAC,
- Une augmentation du CO<sub>2</sub> libre,
- L'ajout dans l'eau de chlorure Cl<sup>-</sup> [26].

### **II.2.6.4. Impact du chlorure ferrique**

#### **II.2.6.4.1. Impact sur la Santé**

- Problèmes respiratoires et irritation des muqueuses.
- Irritation sur la peau.
- Causes des irritations sérieuses dans les yeux.

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

### **II.2.6.4.1. Impact sur l'environnement**

Le chlorure ferrique peut diminuer le pH des cours d'eau, représentant ainsi une menace potentielle pour la faune et la flore aquatiques (rivière, fleuve, nappe phréatique) [25].

## **II.3. GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

### **II.3.1. L'échange d'ions**

La première observation d'échange d'ions a été faite dans les années 1850 par deux chimistes anglais, Thompson et Way sur certains sols cultivables, qui ont été identifiés par la suite en 1912 par Lemberg et Wigner comme des argiles, des glauconites, des zéolites et des acides humiques.

En 1858, le phénomène d'échange d'ions a été interprété comme étant un processus chimique réversible et équilibré par Hünenberg et Stohman.

En 1903, le premier échangeur d'ions industriel d'origine synthétique est fabriqué par Harms et Rümpler [27,28].

En 1905, la première application pratique de l'échange d'ions est découverte par Gans qui prouva qu'il était possible d'adoucir les eaux naturelles en substituant les ions calcium et magnésium par des ions sodium [Mégard, 2006].

En 1935, Adams et Holmes fabriquent [29,30], le premier échangeur d'ions artificiels de nature organique. Ces composés ont été utilisés pour la première fois dans des installations industrielles de déminéralisation d'eaux naturelles en grande Bretagne en 1937.

Le domaine des échangeurs d'ions a connu un grand essor en 1942 avec la synthèse des résines polystyrène sulfoné échangeuses de cation par Alelio [31], suivie en 1949, de la synthèse des résines échangeuses d'anions à réseau polystyrenique par McBurney.

A l'heure actuelle, l'industrie utilise l'échange d'ions pour récupérer certains composés ioniques dans des milieux complexes (dans les solutions d'attaques de minerais : l'uranium), pour traiter les solutions pour plaquage électrolytique en électronique, en chimie analytique (chromatographie), pour adoucir l'eau des centrales thermiques et surtout dans les CNPE. En effet, dans le cadre de l'utilisation en CNPE avec notamment un débit élevé, l'échange d'ions est le seul procédé efficace et résistant pour traiter l'eau. De plus, il s'agit d'un procédé dont la maintenance et la filière déchet sont maîtrisées.

## CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS

### II.3.2. RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Un échangeur d'ions est un solide insoluble comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeables avec d'autres provenant d'une solution. Les échangeurs d'ions peuvent être d'origines naturelles ou synthétiques.

Les résines échangeuses d'ions notées REI, sont des substances macromoléculaires solides, insolubles et hydratées qu'on trouve généralement sous forme de fibre ou de bille sphérique [32,33], elles possèdent la possibilité d'échanger les ions qu'elles contiennent avec les ions contenus dans la solution aqueuse avec laquelle elles sont mises en contacts. Elles sont constituées par des chaînes polymériques formant un squelette tridimensionnel sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels comportant les ions échangeables responsables de la propriété d'échange d'ions [34,35].

Les résines contiennent des ions mobiles, de charges opposées aux groupes fonctionnels ionisés qui sont désignés par le terme 'contre ion' Considérant la REI comme une éponge à l'intérieur de laquelle flotte des contres ions.

### II.3.3. PRINCIPES ELEMENTAIRES DE L'ECHANGE D'IONS

L'échange d'ions fait partie des phénomènes de sorption. L'échange d'ions est un processus qui permet la modification de la composition ionique d'une solution, ainsi les ions qui y sont contenus sont retirés par fixation sur un matériau solide, pour y être remplacés en quantité équivalente par les ions de même signe provenant du solide [36].

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédé chimique qu'on peut classer selon trois catégories :

- **La substitution** : Les ions d'une solution peuvent être retirés pour y être remplacés.
- **La séparation** : Le passage d'une solution constituée de différents ions à travers un tube contenant un échangeur d'ions, induit une séparation des ions par ordre croissant d'affinité pour l'échangeur.
- **L'élimination** : Qu'est une méthode de déminéralisation obtenue lors de l'utilisation de deux types d'échangeurs d'ions, cationique et anionique [37].

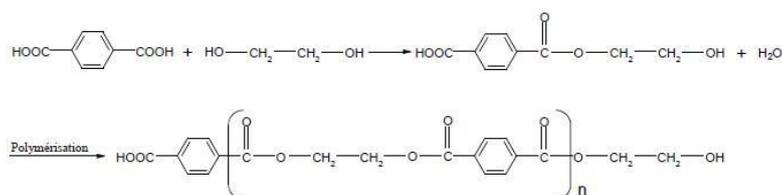
**CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE  
CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES  
ECHANGEUSE D'IONS**

**II.3.4. SYNTHESE DES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

Il est important de connaître la fabrication des résines échangeuses d'ions pour comprendre la structure morphologique, qui lui donne ses propriétés physico- chimique qui influe sur le mécanisme de dégradation. La fabrication des résines sera décrite ci-après :

**II.3.4.1. Les résines de première génération**

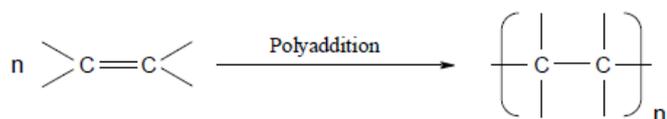
Les premières Résines échangeuse d'ions dites de première génération étaient synthétisées par polycondensation, qui permet d'associer des monomères de tous degrés de polymérisation avec élimination d'eau (figure II.4).



**Fig.II.4. Mécanisme de polymérisation.**

**II.3.4.2. Les résines de deuxième génération**

Le degré de réticulation et la taille de REI obtenues de cette façon sont difficiles à maîtriser car la polycondensation est affectée par les conditions expérimentales, d'où l'apparition d'une autre méthode de synthèse qu'est la polyaddition, donnant lieu à des REI de deuxième génération (figure II.4).



**Fig.II.5. Mécanisme de polyaddition.**

Ces résines de type gel correspondent généralement à un polystyrène réticulé porteur de groupes fonctionnels [38,39]. Leur synthèse se fait à base de vinylbenzène, aussi appelé styrène (S), et de divinylbenzène (DVB), qu'est utilisé pour créer des ramifications entre les chaînes (figure II.6).

## CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS

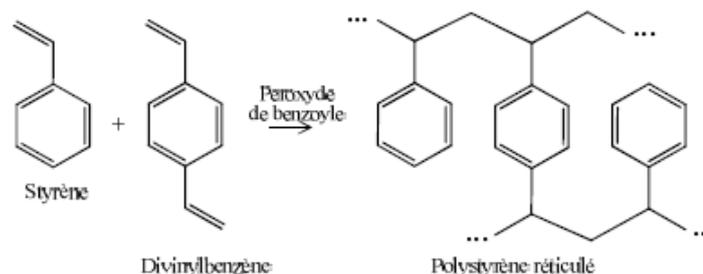


Fig.II.6. Réaction de fabrication d'une résine polystyrène réticulé.

### II.3.4.3. Les résines de troisième génération

Il existe une troisième génération de résines dites macroporeuses [40,41] fabriquées de la même manière que les résines de type gel à une différence près : l'ajout d'une substance « porogène » soluble dans le monomère mais qui ne polymérise pas, et détruite à la fin de la réticulation. Il induit la formation de pores artificiels dans les billes de résine.

Ce type de résine permet de retenir des composés plus grands et d'augmenter la longévité de la résine, cependant elles réduisent la capacité d'échange.

Les résines macroporeuses sont plus réticulées que les résines de type gel pour compenser l'effet négatif de la porosité sur la résistance mécanique.

### II.3.4.4. Les résines de quatrième génération

Il est également important de signaler l'existence de résines échangeuses d'anions à squelette Polyacrylique possédant une résistance exceptionnelle face à l'empoisonnement organique et une très bonne stabilité mécanique due à l'élasticité du polymère [37].

## II.3.5. CLASSIFICATION DES RESINES SELON LEUR NATURE

Les résines sont divisées en deux grandes classes suivant leurs activités chimiques : résines inertes et résines fonctionnalisées.

### II.3.5.1. Résines Inertes

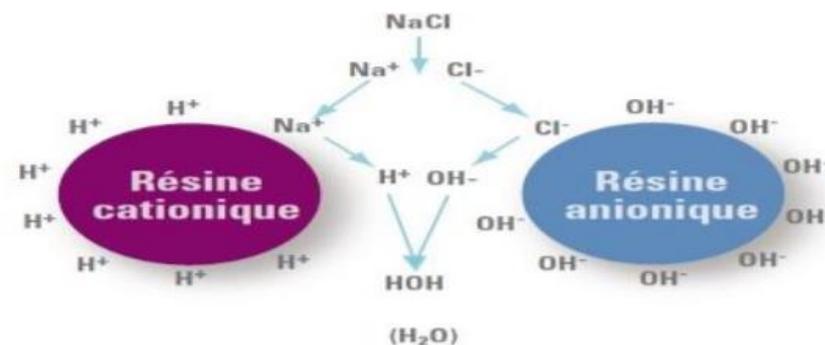
Les résines inertes correspondent à une gamme assez importante de polymères ne possédant pas de sites acides ou basiques (sans groupements actifs) et qui présentent des degrés de porosité et de polarité importante. Les propriétés structurales (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé. Ces paramètres

## CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS

ont le rôle prédominant sur les paramètres d'adsorption parmi les résines commerciales inertes, on distingue deux catégories, résines type gel et résines type macroporeux.

### II.3.5.2. Résines fonctionnalisées (Résines échangeuses d'ions)

La structure de la résine est un polymère (comme tous les plastiques) sur lequel un ion fixe a été fixé de façon permanente. Cet ion ne peut être enlevé ou remplacé, il fait partie de la structure. Pour préserver la neutralité électrique de la résine, chacun de ces ions fixes doit être neutralisé par un contre-ion de charge opposée. Ce contre-ion est mobile et peut sortir de la résine ou y entrer. La figure III.6 représente schématiquement des billes échangeuses de cations et d'anions



**Fig.II.7. Représentation schématique de billes de résines échangeuses de cations et d'anions.**

### II.3.5.3. Types des résines échangeuses d'ions

Selon la nature des groupements fonctionnels fixés sur le squelette polymérique, on distingue :

#### II.3.5.3.1. Les résines échangeuses cationiques

Ces résines ont pour groupements fonctionnels des radicaux acides, fortement acide pour les uns, et faiblement acide pour les autres [42].

On distingue:

##### II.3.5.3.1.1. Les résines échangeuses cationiques fortement acides

Obtenues par greffage des radicaux sulfoniques, fixent la totalité des cations en solution.

##### II.3.5.3.1.2. Les résines échangeuses cationiques faiblement acides

**CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE  
CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES  
ECHANGEUSE D'IONS**

Obtenues par greffage de radicaux carboxyliques, fixent de préférence les cations de valence multiple.

**II.3.5.3.2. Les résines échangeuses anioniques**

Ces résines ont pour groupements fonctionnels des radicaux basiques, fortement basiques pour les uns, faiblement basiques pour les autres [43].

On distingue:

**II.3.5.3.2.1. Les résines échangeuses anioniques fortement basiques**

Obtenues par greffage d'ammonium quaternaire, neutralisent tous les anions même d'acide faible (silice) et transforment les sels neutres en bases correspondantes.

**II.3.5.3.2.2. Les résines échangeuses anioniques faiblement basiques**

Obtenues par greffage d'amines primaires, secondaires ou tertiaires, neutralisent les acides forts mais pas les sels neutres et les acides faibles.

**II.3.5.3.3. Les Résines échangeuses d'ions polyfonctionnels**

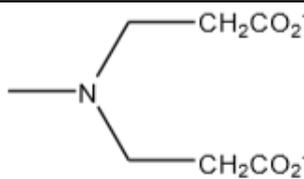
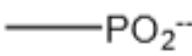
Ce sont des résines qui contiennent différents groupements fonctionnels, ces groupements peuvent être de même charges ou de charges opposées, dans ce cas-là elles sont dites REI amorphes [44].

Les Tableaux ci-dessous référencent les principales résines échangeuses d'ions utilisées dans l'industrie. Pour chacune d'elles, le groupement fonctionnel est précisé [37].

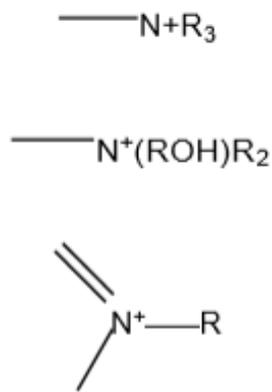
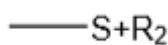
**Tab.II.1. Les principales résines échangeuses de cations.**

Réseau macromoléculaire + groupement fonctionnel	Groupements fonctionnels
Polystyrène sulfoné (copolymère styrène+ divinylbenzène sulfoné)	$\text{—SO}_3^-$
Poly méthacrylate et polyacrylate	$\text{—CO}_2^-$

**CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE  
CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES  
ECHANGEUSE D'IONS**

Polystyrène- Aminodiacétate	
Polyalkylphosphonate	

**Tabl.II.2. Les principales résines échangeuses d'anions**

Réseau macromoléculaire + groupement fonctionnel	Groupements fonctionnels
Polystyrène-ammonium quaternaire	
Polystyrène-sulfonium	

### II.3.6. PROPRIETES GENERALES DES REI

La taille des billes, le pourcentage en DVB ainsi que la fonctionnalisation de la résine sont des paramètres souvent interdépendants fixés durant la synthèse d'une résine, qui déterminent son comportement vis-à-vis des solutions ainsi que ses propriétés générales qui vont être explicitées dans ce qui suit.

#### II.3.6.1. La granularité

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

La nature du milieu réactionnel, la force d'agitation et de la concentration des monomères présents en solution lors de la fabrication des résines conditionnent la taille des billes qui n'est pas forcément uniforme. Les résines se présentent en général sous forme de petites billes de forme sphérique de taille comprise entre de 500 à 700  $\mu\text{m}$ , elles peuvent être aussi broyées d'un diamètre de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Les billes de petite taille (250  $\mu\text{m}$  pour les résines de type gel et 1  $\mu\text{m}$  pour les résines de type macroporeux) augmentent la surface de contact avec la solution, favorisant ainsi l'échange, cependant elles entraînent une limitation de l'écoulement, alors qu'une bille de grande taille maintient un débit constant [37].

### **II.3.6.2. Les taux de DVB**

Les chaînes polystyrènes linéaires sont solubles dans l'eau, l'ajout du DVB permet de réticuler le polymère et le rend ainsi insoluble.

Un mélange de DVB pur n'existe pas, il y a toujours présence d'éthylstyrène, aussi le taux de réticulation est le pourcentage molaire de pur DVB utilisé pour la polymérisation. Il est essentiel de souligner que du fait de l'hétérogénéité du squelette il est impossible de mesurer la quantité exacte de DVB. [Korkisch, 1989] [45,46].

Le pourcentage de DVB peut être compris entre 0,25 et 25% (4), mais il se situe généralement entre 2 et 15 % (1). Ainsi le taux de pontage des résines de type gel est en général de 8% alors que pour les REI macroporeuses il est de 15 %.

Plus le pourcentage de DVB est grand plus la résine devient rigide et moins élastique, aussi ce taux affecte la porosité intra-granulaire, et le gonflement des billes.

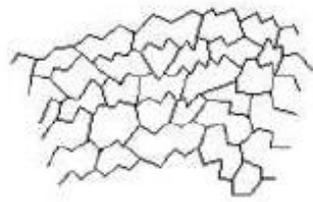
### **II.3.6.3. La porosité**

On distingue deux types de porosité :

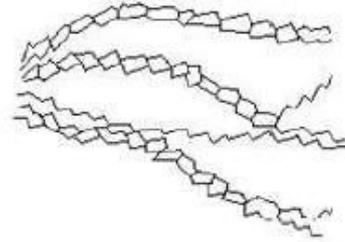
- La porosité inter-granulaire qui correspond à l'espacement entre les billes de résine. Elle est proportionnelle à la taille des grains, à leur granulométrie et à leur capacité de gonflement.
- La porosité intragranulaire est représentative du vide à l'intérieur des grains ; elle n'est pas uniforme et elle dépend du taux de réticulation, ainsi plus la proportion de DVD est élevée plus le réseau tridimensionnel est serrée moins la porosité est grande.

Les résines de types gel sont formées d'un réseau de petits pores de taille globalement inférieurs à 10nm, Alors que les résines macroporeuses ont des pores de grande taille qui varient de 10 à 100 nm. Les figures II.8 et II.9 représentent les différents types de résine [47].

## CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS



**Fig.II.8. Résine de type gel.**



**Fig.II.9. Résine de type macroporeuse.**

### II.3.6.4. Le gonflement

Le gonflement d'une résine est proportionnel aux nombres de groupements fonctionnels hydrophiles présents sur le squelette et varie en sens inverse avec le taux de réticulation.

### II.3.6.5. Adsorption de solutés

Au contact d'une solution, il y a un phénomène de partage des solutés. Ces solutés peuvent être de deux types : non électrolytiques ou électrolytiques. Ce transfert est caractérisé par un équilibre car il est réversible. L'adsorption de solutés peut être caractérisée par une isotherme de sorption. Un point particulier de l'isotherme correspond au coefficient de partage (égal au rapport de la quantité de matière en phase résine divisée par celle en solution) pour les conditions expérimentales dans lesquelles le point a été mesuré [36].

### II.3.6.6. La capacité d'échange (CE)

L'échange entre une résine et une solution d'électrolyte est relié à la quantité initiale de la résine présente en solution, ainsi qu'aux nombres de groupements fonctionnels présents sur le squelette de la résine, qui contiennent un certains nombres de contre-ions échangeables [48,49]. Le pouvoir de fixation d'une résine est donné par la capacité d'échange (CE) exprimée en équivalents gramme, qui renseigne sur le nombre de contre-ions échangeables des groupes fonctionnels présents dans la résine pour une certaine quantité. La CE est indépendante de la taille, de la forme et de la nature des contre-ions. On distingue :

#### II.3.6.6.1. La capacité d'échange théorique

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

Elle renvoie au nombre d'équivalents présents dans une quantité bien déterminée de résine. Concernant les polymères monofonctionnels elle est égale au nombre de groupes fonctionnels, et elle est calculée à partir de la masse du monomère porteur du groupe. Cette capacité est dite théorique car en réalité les ions compensateurs n'ont pas accès à tous les sites présents sur le squelette de la résine, cette accessibilité dépend de la taille de l'ion ainsi que du taux de réticulation de la résine.

### **II.3.6.6.2. La capacité maximale**

Elle correspond au nombre maximum de groupements fonctionnels qui interviennent dans une réaction d'échange vis-à-vis d'un ion donné. Elle peut être déterminée expérimentalement par un dosage en retour.

### **II.3.6.6.3. La capacité apparente**

Elle représente le nombre de contre-ions échangeables pour une certaine quantité de résine dans un environnement physicochimique donnée. La capacité apparente de la résine est influencée par la nature, la concentration, et le pH de la solution extérieur.

### **II.3.6.6.4. La capacité de sorption**

C'est la quantité d'électrolytes non dissociées en solution qui peut pénétrer dans le réseau tridimensionnel de la résine par sorption et non par échange ionique [37].

### **II.3.6.7. L'équilibre réactionnel**

L'état d'équilibre est atteint lorsque les concentrations des réactifs et des produits sont constants, l'échange d'ions est une réaction très différente du partage de solutés, et de l'adsorption d'eau libre. Il a lieu lorsque les électrolytes d'une solution sont de même signe mais différents de ceux de la résine I avec laquelle ils sont en contacts [37].

### **II.3.6.8. L'affinité**

L'affinité de la résine exprime sa tendance de fixer certains ions plus que d'autres [50]. Cette tendance est relative, elle est fonction de plusieurs paramètres, comme l'équilibre hydrophile-hydrophobe, la taille des ions, leurs valences, leurs électronégativités et leurs propriétés périodiques. Plus la mobilité des ions dans la structure est faible, plus la résine aura tendance à privilégier une espèce ionique par rapport à une autre de même charge. Lorsqu'on veut accroître

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

la différence d'affinité entre plusieurs ions, il est donc nécessaire d'augmenter la réticulation de la résine.

### **II.3.6.9. La sélectivité**

Lorsqu'une résine est en contact avec une solution qui contient différents ions, des échanges ont lieu entre les deux phases, une fois l'équilibre atteint, on remarque que les ions ne sont pas partagés de manière identique. Ce déséquilibre est induit par les préférences propres de la résine, regroupées sous le terme de sélectivité [37].

### **II.3.7. MISE EN ŒUVRE DE L'ECHANGE D'IONS**

Le procédé d'échange ionique peut être accompli par deux méthodes qui sont en batch ou en colonne.

#### **II.3.7.1. Méthode en batch**

La résine et la solution sont mélangées dans un réservoir et soumises à une agitation. La concentration à l'équilibre dépend des conditions initiales telles que la concentration initiale dans la solution et la sélectivité du matériau [51].

#### **II.3.7.2. Méthode en colonne**

La méthode en colonne consiste à mettre une quantité de résine dans une colonne et injecter la solution à traiter à l'une de ces extrémités, l'écoulement peut être réalisé à contre ou à co-courant, c'est la technique du lit fixe. Par contre, la technique du lit mobile consiste à injecter la résine à contre-courant de la solution.

### **II.3.8. APPLICATIONS DES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

Les résines échangeuses d'ions sont utilisées dans des domaines très variées, entre autre :

#### **II.3.8.1 Chimie industrielle**

Les résines sont utilisées dans de nombreuses industries pour :

- Purifier, déminéraliser des solutions ou encore piéger certaines molécules.
- Élimination des ions d'un milieu organique (sucrierie et industries alimentaires),
- Récupération d'ions métalliques et régénération des solutions,

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

- Pour la bonne marche des centrales nucléaires, extraction de l'uranium et le traitement des produits radioactifs.

### **II.3.8.2. Chimie analytique**

Les résines peuvent être utilisées pour l'adsorption de plusieurs produits organiques polaires, tels que les aminoacides, colorants, composés biologiquement actifs. Aussi, comme support d'adsorption d'extractants (l'Aliquat 336, acide chromotropique, acide thiosalicylique), comme support pour la réalisation de réactions chimiques et/ou biochimiques. Elles sont préconisées lors de la récupération de cations métalliques en solution.

### **II.3.8.3. Traitement des eaux**

Les résines sont utilisées dans l'adoucissement des eaux, c'est-à-dire la réduction de la dureté de l'eau induite par les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , et magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ . Elles servent aussi pour enlever les nitrates, les phosphates et la matière organiques naturelles présentes dans l'eau [37].

## **II.3.9. REGENERATION DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS [52]**

Lorsque la résine est saturée, donc en équilibre avec la solution entrante, il est possible de la régénérer, c'est-à-dire d'effectuer la réaction inverse de celle d'échange au moyen d'une solution concentrée en contre ion d'origine. Cette étape, d'une durée de 15 à 60 min, peut se réaliser dans le même sens que la régénération (à co-courant) ou en sens inverse (à contrecourant). La régénération à contre-courant nécessite un volume de solution régénérant nettement inférieur à celui requis pour une régénération à co-courant.

### **II.3.9.1. Principe régénération des résines échangeuses d'ions**

La régénération consiste à faire traverser la résine par une solution très concentré en réactifs de manière à inverser la réaction. Cette opération doit être suivie d'un rinçage destiné à éliminer la solution régénérant imprégnant le lit de résine [41].

## CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS

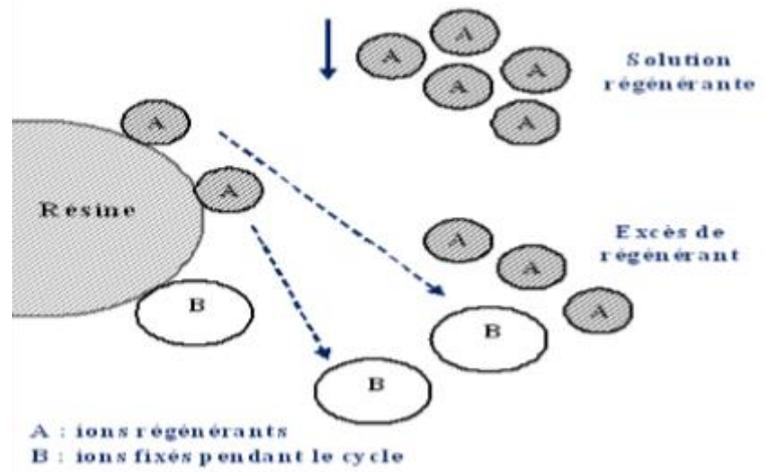


Fig.II.10. Principe de régénération d'un échangeur d'ions.

### II.3.9.2. Modes de régénération [53]

Il existe deux modes de régénération :

#### II.3.9.2.1. Régénération à co-courant

Dans ce mode de régénération, le flux de régénérant est dirigé au travers du lit de résine dans le même sens que l'eau en cycle de production, c'est-à-dire de haut en bas dans les procédés classiques. Ce mode de régénération a l'avantage de ne pas exiger un dispositif élaboré de réparations haute des flux puisque le courant de régénérant est automatiquement réparti de façon quasi uniforme par les couches hautes du lit de résine.

#### II.3.9.2.2. Régénération à contre-courant

Dans ce mode de régénération, le régénérant circule à contre-courant par rapport à l'eau traitée en cours de cycle. Pour les échangeurs d'ions classiques traitant l'eau en cours de cycle de haut en bas, l'écoulement du régénérant s'effectue de bas en haut.

Ce mode présente, par rapport à la régénération co-courant, de très nombreux avantages :

- La solution régénérante s'attaque en premier lieu aux couches basses de résine très peu saturées qui sont donc très facilement débarrassées des quelques ions indésirables qu'elles contenaient en fin de cycle.

## **CHAPITRE II : METHODES D'EPURATION D'ACIDE SULFURIQUE CONTAMINE PAR LES IONS (FE(II)) ET GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSE D'IONS**

---

- La solution régénérant ne s'appauvrit que lentement en ions régénérants et ne s'enrichit que progressivement en ions à éliminer.

La régénération à contre-courant permet donc d'obtenir :

- Un meilleur rendement de régénération.
- Des couches basses très bien régénérées, donc une fuite ionique permanente réduite.

### **II.4. CONCLUSION**

Cette analyse bibliographique ressort que le présent travail porte sur l'étude de purification par la méthode d'échange d'ions pour l'épuration d'acide sulfurique contaminé par les ions (Fe(II)). Dans le chapitre suivant, on va présenter des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption, les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.



**CHAPITRE III : GENERALITES SUR  
L'ADSORPTION**

### III.1. INTRODUCTION

Une des procédés très habituellement adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces.

### III.2. DEFINITION

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER [54], en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [55].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe et appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [56].

### III.3. TYPES D'ADSORPTION

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption adsorption physique et adsorption chimique [57].

#### III.3.1. ADSORPTION PHYSIQUE

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [58].

### III.3.2. ADSORPTION CHIMIQUE

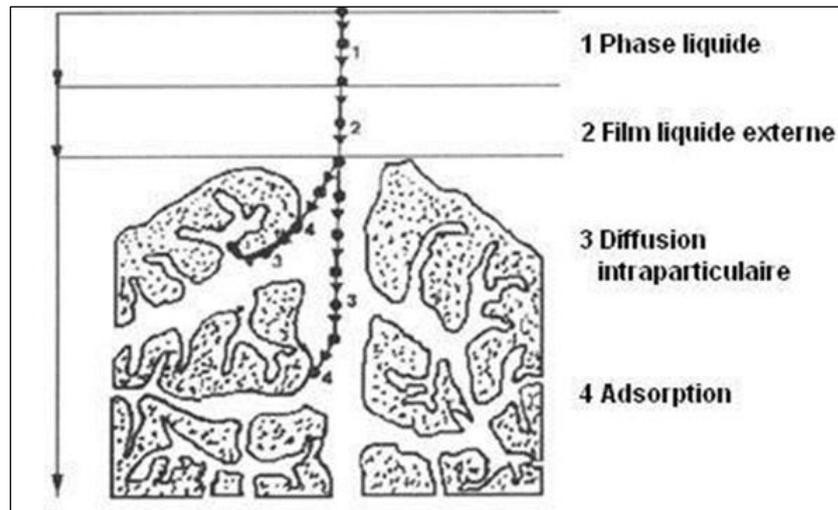
L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant [59]. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 kJ/mol [60].

Tab.III.1. Distinction entre l'adsorption physique et chimique [61]

Propriétés	Adsorption Physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement faible	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Mono ou multicouches	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

### III.4. MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [62].



**Fig.III.1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.**

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [63] :

- 1-Diffusion de l'adsorbât, de la phase liquide externe, vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2-Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3-Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4-Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [64].

### III.5. PRINCIPAUX FACTEURS INFLUENÇANT SUR L'ADSORPTION

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus

## CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

---

intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs [65].

### III.5.1. LA SURFACE SPECIFIQUE

L'adsorption lui est proportionnelle [66]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption par ce que la surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiple sa porosité totale [67].

### III.5.2. LA NATURE DE L'ADSORBAT

D'après la règle de LUNDELIUS : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [68].

### III.5.3. LA NATURE DE L'ADSORBANT

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [69].

### III.5.4. LA POLARITE

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires [70]. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire

## CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

---

de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [71].

### III.5.5. LA POROSITE

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [72].

### III.5.6. LE pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [73].

### III.5.7. LA TEMPERATURE

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [74].

## III.6. CINETIQUE D'ADSORPTION

La compréhension des mécanismes cinétiques basés sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimal de adsorbant et la connaissance des facteurs qui doivent être optimisés pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [75]. La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise optimale à un adsorbant dans un procédé d'adsorption [76]. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où plus courants sont comme suit [77] :

### III.6.1. MODELE DU CINETIQUE PSEUDO PREMIER ORDRE

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de liaisons entre solutés et sites actifs [78]. L'équation différentielle de Lagergren est exprimée par la formule qui suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. III. 1})$$

Où :

$k_1$  : La constante de vitesse du premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant ( $\text{mg/g}$ ).

$q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant  $t$ .

➤ L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  donne :

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (\text{Eq. III. 2})$$

➤ L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue permettant de calculer  $q_e$  théorique et la constante de vitesse du premier ordre  $K_1$  [79].

➤ La valeur de  $q_t$  en  $\text{mg/g}$  est obtenue à l'instant  $t$  par :

$$q_t = (c_0 - c_t) \frac{v}{m} \quad (\text{Eq. III. 3})$$

Où :

$v$ : Volume de la solution (L).

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

$c_0$  : Concentration initiale de la solution ( $\text{mg/L}$ ).

$c_t$ : Concentration résiduelle à l'instant  $t$  de la solution ( $\text{mg/L}$ ).

### III.6.2. MODELE DU CINETIQUE PSEUDO SECONDE ORDRE

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre [80].

Ce modèle attribué à Ho et McKay s'exprime comme suit [81] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. III. 4})$$

$k_2$ : Est la constante de vitesse de second ordre ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

L'intégrale de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant,  $q_0$  et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{Eq. III. 5})$$

Ou encore :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. III. 6})$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de  $\frac{1}{(q_e - q_t)}$  en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse  $k_2$  ainsi qu'à  $q_e$  théorique [82].

### III.7. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Si on représente respectivement les différentes quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles du soluté à l'équilibre ; on obtient ainsi, ce que l'on appelle « l'isotherme d'adsorption » qui est une caractéristique pour chaque couple d'adsorbat/adsorbant à une température donnée [83].

### III.7.1. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde),

L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (IV.2) présente cette classification [84] :

- a) **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.
- b) **Les isothermes de type L** (dite Langmuir) ; sont les plus fréquentes. Ce comportement rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbât sont orientées à plat.
- c) **Les isothermes de type H** (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- d) **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement [85].

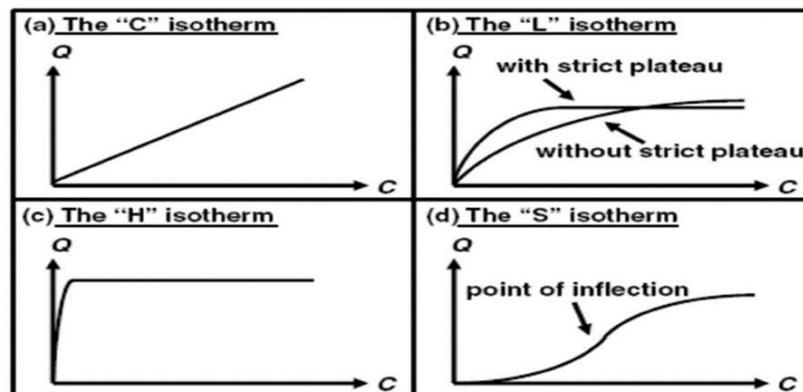


Fig.III.2. Classes des isothermes d'après Gilles [86].

### III.7.2. MODELISATION D'ISOTHERME

Nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu l'adsorption

## CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

[87]. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre, pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [88].

### III.7.2.1. Isotherme de Langmuir

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules)

[89,90]. L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = q_m k_L c_e \quad (\text{Eq. III. 7})$$

Où :

$q_e$ : Quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$x$  : Masse de l'adsorbat adsorbés (mg).

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

$q_m$ : Capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg/g).

$k_L$ : Constante de Langmuir (l/mg).

$c_e$ : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $k_L c_e$  peut être très inférieur à 1 et donc est négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m k_L c_e \quad (\text{Eq. III. 8})$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $k_L c_e$  devient largement supérieur à 1 cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ .

Par ailleurs, la linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_e k_L}\right) \left(\frac{1}{c_e}\right) + \left(\frac{1}{q_m}\right) \quad (\text{Eq. III. 9})$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $\left(\frac{1}{q_e k_L}\right)$  et d'ordonnée à l'origine  $\left(\frac{1}{q_m}\right)$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $k_L$  [91].

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimension ( $R_L$ ), appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir est calculé selon l'équation suivante [92] :

$$R_L = \frac{1}{1 + b c_0} \quad (\text{Eq. III. 10})$$

Où :

$c_0$ : La concentration initiale est ce en métal seulement dans la solution.

- $0 < R_L < 1$  : favorable
- $R_L = 0$  : il est irréversible.
- $R_L = 1$  : linéaire.
- $R_L > 1$  : non favorable.

$$b = \left(\frac{1}{c_0}\right) + k_L \quad (\text{Eq. III. 11})$$

### III.7.2.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$q_e = k_f c_e^{1/n} \quad (\text{Eq. III. 12})$$

Avec :

$c_e$ : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

## CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

$q_e$ : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

$k_f$ : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

$\frac{1}{n}$ : Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarisée :

$$\text{Log}q_e = \text{log}k_f + \frac{1}{n}\text{log}c_e \quad (\text{Eq. III. 13})$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $\frac{1}{n}$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de  $\frac{1}{n}$ , différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $\frac{1}{n} \ll 1$  l'isotherme de type H.
- $\frac{1}{n} < 1$  l'isotherme convexe de type L.
- $\frac{1}{n} = 1$  l'isotherme linéaire de type C.
- $\frac{1}{n} > 1$  l'isotherme concave de type S.

Plus  $\frac{1}{n}$  est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [93,94].

### III.8. DOMAINES D'APPLICATION DE L'ADSORPTION

Les nombreuses applications de l'adsorption on cite (Koller, 2004) :

- Le raffinage des produits pétroliers.
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La catalyse.
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.

## CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

➤ La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [95].

### III.9. LES ADSORBANTS

Les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse développée, ce qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [96].

#### III.9.1. MATERIAUX ADSORBANTS

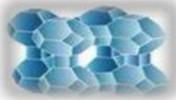
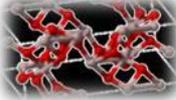
L'adsorption est reconnue comme un de procédés les plus efficaces pour l'élimination des polluants qui se trouve dans l'eau, encore faut-il choisir le bon adsorbant.

Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants [97]. Tous ces adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques qui sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

**Tab.III.2. Caractéristiques physiques des principaux adsorbants [98].**

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Taille des pores (nm)	Porosité Interne	Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )	Exemple
Charbons actifs	400-2000	1-4	0,4-0,8	300-600	
Tamis moléculaires Carbonés	300-600	0,3-0,8	0,35-0,5	500-700	

## CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Zéolites	500-800	0,3-0,8	0,3-0,4	600-750	
Gels de silice	600-800	2-5	0,4-0,5	700-800	
Alumines activités	200-400	1-6	0,3-0,6	800-950	
Adsorbants à base de polymère (résine)	100 à700	4,0à2,0	0,4à0,6	400à700	

### III.9.2. CRITERES DE CHOIX D'ADSORBANT

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

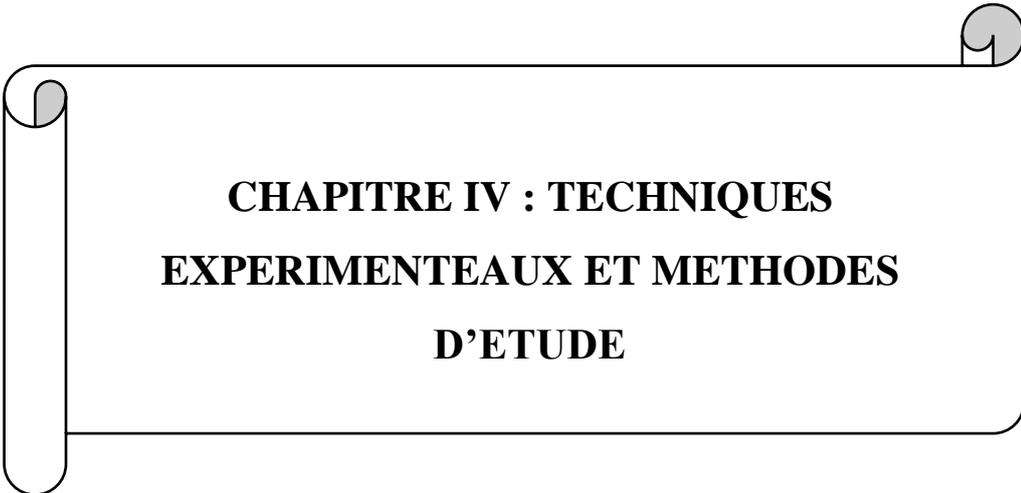
- Haute capacité d'adsorption.
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration.
- Sélectivité élevée.
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.
- Prix peu élevé [99].

### III.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté des informations générales sur la technique d'adsorption, ainsi que la cinétique et les isothermes de cette dernière.



**ETUDE PRATIQUE**



**CHAPITRE IV : TECHNIQUES  
EXPERIMENTEAUX ET METHODES  
D'ETUDE**

## CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

### IV.1. PROBLEMATIQUE

Dans le but de finaliser notre parcours universitaire de Master, on a été orienté vers l'industrie pour être arranger à l'expérience. L'industrie qui nous a accueillie pour effectuer nos travaux de fin d'étude est le Complexe SIDER El-Hadjar de la ville de Annaba qui est d'une très grande envergure et qui présente le plus grand complexe industriel en l'Afrique.

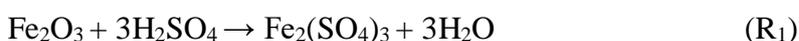
La continuation de la production d'acier du Complexe nécessite toujours le traitement des différents types d'acier au niveau de laminoir à chaud pour effectuer la finition des formes d'acier.

Pendant le traitement de laminage à chaud des bobines d'acier, l'oxygène de l'atmosphère réagit avec le fer à la surface de l'acier pour former une croûte qui se forme sur place d'un mélange d'oxydes de fer. Ce phénomène est inacceptable puisque l'acier doit être par la suite traité au niveau de laminoir à froid [21] puisque le laminoir à chaud en continu ne permet pas dans la pratique d'obtenir des bandes inférieures à 1.8 mm.

Donc, pour obtenir des tôles minces, il est nécessaire d'opérer par le laminage à froid, procédé qui présente autre des avantages très intéressants, aspect de surface sans défauts, tolérances dimensionnelles ainsi que l'amélioration des caractéristiques mécaniques de l'acier.

Mais avant de faire le processus de la finition des tôles d'acier au niveau de laminoir à froid, nous devons faire un processus important dans ce dernier (LAF) qui est appelé décapage chimique pour l'élimination du mélange d'oxydes de fer qui est la calamine des surfaces métalliques qui se forme à la surface d'acier dans l'unité de laminoir à chaud. Ce procédé s'effectue mécaniquement par ondulation de la tôle et chimiquement qui est habituellement réalisé par immersion de celle-ci dans des bacs d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) pour éliminer la calamine, la rouille et les parties composées au laminage. Cette étape est une étape importante dans les industries de finition des métaux.

Le décapage avec l'acide sulfurique à 20-25% et à 95-100°C [100] se déroule avec la dissolution de l'oxyde de fer selon les réactions suivantes [101]:



## CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE



Lors de décapage, l'acide s'enrichissent graduellement en ions métalliques (Fe(II), Zn(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II)...). Selon ce cas, l'efficacité de bain de décapage réduit [102].

Le remplacement de l'acide usé par un nouvel acide rend le procédé du traitement moins économique.

Donc l'élimination de ce polluant ( $\text{Fe}^{2+}$ ) dissoute par l'acide sulfurique constitue à passer au niveau de l'unité de la régénération qu'elle régénère l'acide sulfurique et permet la recirculation de cet acide dans la section traitement.

La régénération d'acide sulfurique contaminé par les ions de Fer (II) au niveau de laminoir à froid dans le Complexe SIDER El-Hadjar fait par la méthode de cristallisation.

Avec le temps, l'équipe de Complexe SIDER El-Hadjar voit que la méthode utilisée actuellement pour la régénération "cristallisation" est grand consommateur d'énergie par conséquent non économique ainsi voit qu'il a un rendement relativement faible.

C'est pourquoi ils ont fait une étude majeure qui cherche des stratégies réelles, économiques et utiles [103].

Dans ce cadre, l'encadreur de stage Mr "M. Dahak" nous a proposé de faire notre étude sur la méthode des résines échangeuses d'ions pour l'épuration d'acide sulfurique contaminé par les ions de Fer (II), car en théorie, il voit qu'il est le procédé le plus approprié.

Et à partir de là, nous réaliserons dans cette partie une étude expérimentale sur l'élimination des ions de Fer (II) dissous en solution d'acide sulfurique (bain de décapage chimique) par la méthode des résines échangeuses d'ions.

### IV.2. OBJECTIF DE L'ETUDE

Dans notre étude, notre objectif est d'étudier la possibilité de la régénération de l'acide sulfurique issu de l'opération du décapage chimique des tôles d'acier via une résine sélective pour but d'augmenter le taux de régénération par rapport à la méthode actuelle (régénération via cristallisation).

### **IV.3. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES**

#### **IV.3.1. RESINE PUROLITE C160S**

La résine utilisée au cours de ce travail est une résine commerciale échangeuse de cations fortement acide possédant des groupements fonctionnels d'acide sulfonique fixés sur une matrice polystyrénique. Elle contient une quantité importante d'eau de son poids. Cette résine ayant pour appellation « Purolite C160S » est fabriquée par la société PRODUCT DATA SHEET.

Utilisé pour :

- Déminéralisation – acide citrique et glycolique.
- Déminéralisation.

Ses avantages :

- Excellente résistance aux chocs osmotiques et thermiques.
- Capacité élevée.

La figure IV.1 illustre l'image réalisée à l'échelle macroscopique de la résine.



**Fig.IV.1 l'image de la résine « Purolite C160S »**

## CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

Le tableau IV.1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques typiques de la résine utilisée.

**Tabl.IV.1. Les principales caractéristiques physico-chimiques typiques de la résine Purolite C160S**

<b>Structure du polymère</b>	Polystyrène macroporeux réticulé au divinylbenzene
<b>Apparence</b>	Billes sphériques
<b>Groupe fonctionnel</b>	Acide sulphonique
<b>Forme ionique</b>	Forme Na <sup>+</sup>
<b>Capacité totale (min.)</b>	2.3 eq/L (50.3 kg/ft <sup>3</sup> ) (Forme Na <sup>+</sup> )
<b>Plage de granulométrie des billes</b>	425 - 1200 µm
<b>&lt; 425 µm (max.)</b>	2 %
<b>Coefficient d'uniformité (max.)</b>	1.6
<b>Densité réelle</b>	1.3
<b>Densité apparente (approx.)</b>	820 - 860 g/L (51.2 - 53.8 lb/ft <sup>3</sup> )
<b>Températures limites</b>	120 °C (248.0 °F) (Forme H <sup>+</sup> )
<b>Températures limites</b>	140 °C (284.0 °F) (Forme Na <sup>+</sup> )

### IV.3.2. L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique, appelé jadis huile de vitriol ou vitriol fumant, est un composé chimique de formule chimique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> incolore, inodore et visqueux. C'est un acide minéral dont la force est

## CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

seulement dépassée par quelques super acides. Il est miscible dans l'eau en toutes proportions, ou il se dissocie en libérant des cations hydroniums  $\text{H}^3\text{O}^+$  et des cations sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ .

L'hydratation de l'acide sulfurique est fortement exothermique c'est pourquoi, pour éviter les projections, on prendra toujours soin de verser l'acide dans l'eau et non l'inverse.

L'acide sulfurique a souvent été considéré comme un baromètre de l'activité industrielle.

Et dans notre cas est utilisée pour le décapage du fer.

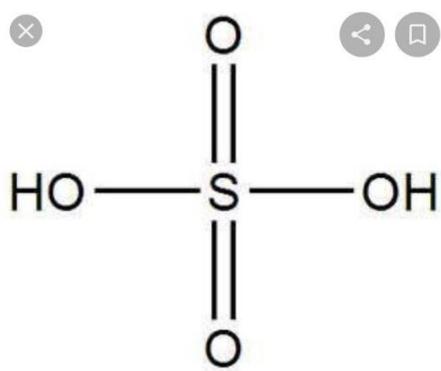


Fig.IV.2. Structure de l'acide sulfurique

Le tableau IV.2 représente les propriétés physico-chimique d'acide sulfurique.

Tab.IV.2. Propriétés physico-chimique d'acide sulfurique

<b>Formule brute</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$
<b>Nom IUPAC</b>	Sulfuric acid
<b>Masse molaire</b>	98.08
<b>Masse volumique</b>	$1.83 \text{ g/Cm}^3$
<b>Température de fusion</b>	$10.49 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>Température d'ébullition</b>	$290 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>densité</b>	$1.836 \text{ à } 15 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>Concentrations commerciales</b>	92 à 98.5 % en masse

## CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

L'acide sulfurique utilisé pendant le décapage chimique est préparé dans Complexe SIDER El-Hadjar comme suite :

**Tab.IV.3. Préparation de 150 m<sup>3</sup> d'acide sulfurique au niveau de Complexe SIDER El-Hadjar**

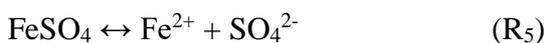
150 m <sup>3</sup> de solution d'acide sulfurique	
23 m <sup>3</sup> acide sulfurique à 98 %	127 m <sup>3</sup> eau déminéralisé

### IV.3.3. SULFATE FERREUX

Le sulfate ferreux, ou sulfate de fer (II), est un sel de fer (II) dont la formule chimique est FeSO<sub>4</sub> est un sel de fer (II) composé des anions sulfate et des cations ferreux.

Le sulfate ferreux se présente sous forme de petits cristaux verts à l'état hydraté, et d'une poudre blanchâtre à l'état anhydre.

Le sulfate ferreux s'ionise en solution aqueuse selon l'équilibre suivant :



Et le Fe<sup>2+</sup> (ion ferreux) s'oxyde très facilement en ion ferrique :



C'est pour cela que les solutions de sulfate ferreux virent en quelques temps du vert au rouille.



**Fig.IV.3. Sulfate ferreux**

## CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

### IV.3.4. SOLUTION DE $\text{KMnO}_4$ A 0.02 M ET LA SOLUTION DE $\text{NaCl}$ A 1 M

Les solutions de  $\text{KMnO}_4$  et  $\text{NaCl}$  utilisées dans ce travail ont été préparées à partir de réactifs chimiques purs destinés à l'analyse.

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée. Les pesées des solutés ont été effectuées avec une balance de précision de marque PIONEER.

Le tableau IV.3 représente la préparation de ses solutions.

Tab.IV.3. Préparation des réactifs chimiques

	Concentration (M)	Masse du réactif pure (g)	Eau distillée (L)
Solution de $\text{KMnO}_4$	0.02	3.1606	1
Solution de $\text{NaCl}$	1	58.44	1

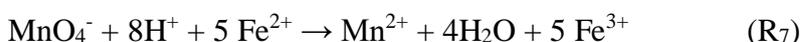
### IV.4. METHODE D'ANALYSE

Le but d'un dosage est de déterminer la quantité de matière contenue dans un échantillon.

Le dosage volumétrique est une technique où la concentration d'une solution inconnue est déduite de la mesure d'un certain volume d'une autre solution de concentration connue.

Le Fer est l'espèce chimique dont on recherche la teneur dans une solution de concentration inconnue  $C_A$ .

L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  a des propriétés d'oxydoréduction et c'est le réducteur du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Il peut donc réagir avec un oxydant tel l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  selon l'équation de réaction :



Nous allons utiliser cette réaction chimique pour doser la solution.

## **CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE**

---

### **IV.5. PROCESSUS EXPERIMENTAL**

#### **IV.5.1. CARACTERISATION DE LA RESINE UTILISEE**

##### **IV.5.1.1. Détermination de l'indice de gonflement**

L'indice de gonflement est déterminé à partir d'une colonne contenant la résine et dans laquelle la hauteur du lit de résine est modifiée après contact avec l'eau.

Le protocole expérimental consiste à placer dans une éprouvette graduée de 10cm de hauteur et de 0,4cm de diamètre, une quantité de 1 g de résine et de noter la hauteur occupée avant ( $H_i$ ) et après sa mise en contact avec l'eau sur une durée de 24h ( $H_f$ ).

##### **IV.5.1.2. Détermination du taux d'humidité**

Pour déterminer la quantité d'humidité, on sèche une masse  $M_i$  de la résine à  $80^{\circ}C$  et après chaque 24 heure, on mesure la nouvelle masse ( $M_f$ ) jusqu'à ce qu'elle ne change pas.

#### **IV.5.2. MISE EN ŒUVRE DE L'ECHANGE D'IONS**

##### **IV.5.2.1. Tests d'adsorption entre la résine et les ions de $Fe^{2+}$**

Le procédé d'échange ionique est réalisé selon la méthode en batch.

La résine et la solution du bain de décapage chimique sont mélangées dans un bécher et soumises à une agitation. La concentration à l'équilibre dépend des conditions initiales telles que la concentration initiale dans la solution, le temps d'agitation et la masse de résine. Et on fait le dosage des ions de  $Fe^{2+}$  chaque dix minutes.

##### **IV.5.2.2. Processus du dosage d'ions de $Fe^{2+}$**

A l'aide d'une pipette jaugée on prélève 10 mL de la solution à traiter de concentration inconnue que l'on introduit dans un bécher avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On remplit la burette d'une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $K^+$ ,  $MnO_4^-$ ) de concentration  $C_{MnO_4^-} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ .

## CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

L'équivalence du dosage est repérée par la coloration de la solution en violet par l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$ .



**Fig.IV.4. Protocol du dosage d'ions de  $\text{Fe}^{2+}$**

### IV.5.2.3. Régénération de la résine concentrée par les ions de $\text{Fe}^{2+}$

Le procédé de la régénération de la résine concentrée par les ions de  $\text{Fe}^{2+}$  est réalisé selon la méthode en batch.

La résine concentrée et la solution de  $\text{NaCl}$  à 1 M sont mélangées dans un bécher et soumises à une agitation. Et on fait le dosage des ions de  $\text{Fe}^{2+}$  chaque dix minutes.

## IV.6. PARAMETRE A SUIVRE LORS DE L'ECHANGE D'IONS

### IV.6.1. EFFET DE MASSE DE LA RESINE

L'étude de l'effet de masse de la résine pour l'élimination des ions de Fer (II) a été réalisée sur les conditions suivante :  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C = 1.2 \text{ mol/L}$ ,  $t = 120 \text{ min}$  avec la masse de résine varié de 0.1 à 1.3 gramme.

## CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

### IV.6.2. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE

En ce qui concerne l'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'élimination des ions de fer (II) de concentrations variables de l'ordre de 0.15 à 0.75 mol/L à  $T= 25^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1\text{h}$ ,  $m_{\text{résine}}=1\text{ g}$ .

### IV.6.3. EFFET DU TEMPS DE CONTACT ENTRE LA RESINE ET LA SOLUTION (CINETIQUE D'ADSORPTION)

L'étude de l'effet du temps de contact entre la résine et la solution d'acide usagée pour l'élimination des ions de fer (II) a été réalisée sur les conditions suivante :  $T= 25^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 1.2\text{ mol/L}$ ,  $m_{\text{résine}} = 1\text{ g}$  avec durée de temps variée de 0 à 120 minutes.

## IV.7. EXPRESSION DES RESULTATS

### IV.7.1. L'INDICE DE GONFLEMENT

L'équation suivante permet de réaliser le calcul de l'indice de gonflement:

$$\text{Indice}_{\text{gonflement}} = 100 * (\text{H}_f - \text{H}_i) / \text{H}_f \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Sachant que :

$\text{H}_i$  : hauteur initial de la résine.

$\text{H}_f$  : hauteur final de la résine.

### IV.7.2. LE TAUX D'HUMIDITE

Le taux d'humidité est déterminé par la relation suivante :

$$\text{Taux}_{\text{humidité}} = 100 * (\text{M}_i - \text{M}_f) / \text{M}_f \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Sachant que :

$\text{M}_i$  : la masse initiale de la résine.

$\text{M}_f$  : la masse finale de la résine.

## CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

---

### IV.7.3. RENDEMENT D'ELIMINATION DES IONS DE FER (II)

Le rendement d'élimination des ions de Fer (II) correspond au nombre de cations extraits par rapport au nombre initial de cations dans la solution à traiter. Il s'exprime en pourcentage :

$$R = (C_i - C_e) / C_i \times 100 \quad (\text{Eq.IV.3})$$

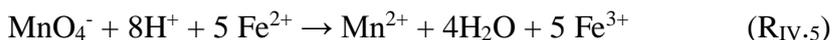
Sachant que :

$C_i$  : Concentrations initiale finale du fer (II).

$C_f$  : Concentrations finale du fer (II).

### IV.7.4. CONCENTRATION DES IONS DE FER (II)

A partir de la réaction chimique suivante :



L'expression de la concentration des ions de Fer (II) s'exprime comme suite :

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = (5 * C_1 * V_{\text{éq}}) / V_2 \quad (\text{Eq.IV.4})$$

Sachant que :

$C_1$  : la concentration de la solution de permanganate de potassium.

$V_{\text{éq}}$  : le volume de la solution de permanganate de potassium à équilibre.

$V_2$  : volume de la solution à traité.

### IV.7.5. LA QUANTITE ADSORBEE

La quantité adsorbée est calculé à partir de la relation suivante :

$$q = (C_0 - C_{\text{éq}}) * V/m \quad (\text{Eq.IV.5})$$

Sachant que :

## CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

---

$C_0$  : la concentration initiale de la solution à traiter.

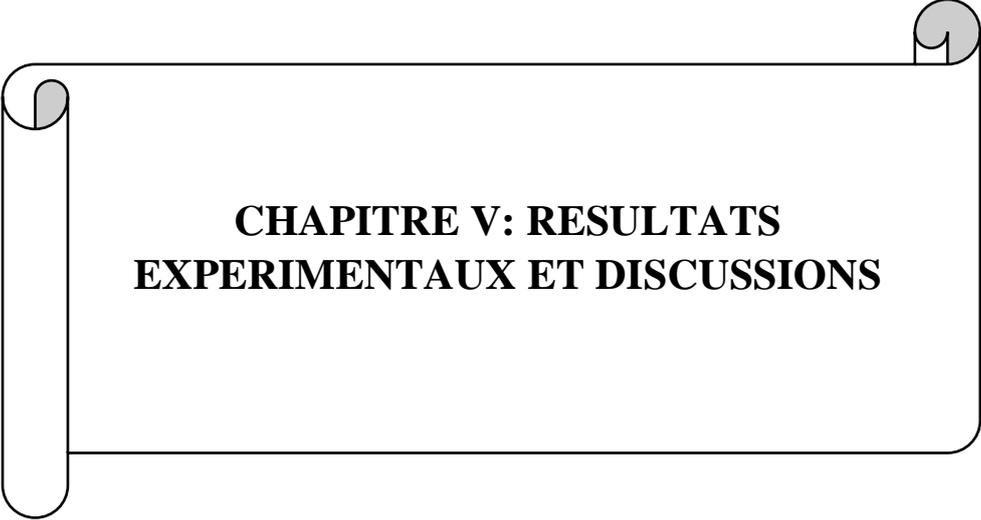
$C_{\text{éq}}$  : la concentration à l'équilibre de la solution à traiter.

$V$  : volume de la solution à traiter.

$m$  : la masse de la résine.

### IV.8. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré les techniques expérimentales et les différentes méthodes d'étude. Sur le chapitre suivant nous avons exprimé les résultats et les discussions de notre travail.



**CHAPITRE V: RESULTATS  
EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS**

### V.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenu durant notre étude expérimentale sur l'élimination des ions de Fer (II) à partir des résines échangeuse d'ions.

### V.2. CARACTERISATIONS DES RESINES

#### V.2.1. ANALYSE D'INDICE DE GONFLEMENT

Le tableaux V.1 montre les résultats de l'indice de gonflement pour la résine Purolite C160S prétraitée. On remarque que l'indice de gonflement est 4 % avec l'eau. Ainsi la bille de la résine peut gonfler ou se contracter considérablement lors de son contact avec l'eau et avec l'acide.

**Tabl.V.1. Indice de gonflement**

Résine	Avec l'eau
Indice de gonflement	4%

#### V.2.2. Analyse De Taux Humidité

La valeur de taux d'humidité (35-40 %) montre que la résine neuve contient une assez grande quantité d'eau.

**Tab.V.2. Taux d'humidité**

Poids de résine (g)	Poids après séchage (g)	Taux d'humidité(%)
0.4085	0.2244	35-40

### V.3. REGENERATION D'ACIDE USAGEE AVEC LA RESINE SELON LA METHODE DE BATCH

#### V.3.1. EFFET DE LA MASSE DE LA RESINE

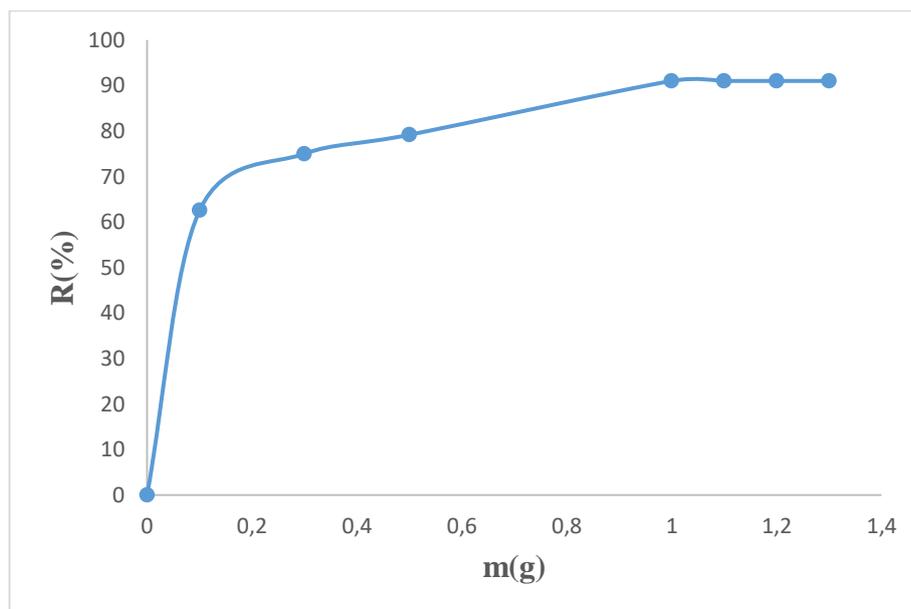
Dans le but de déterminer la quantité nécessaire de résine correspondant à une élimination optimale du  $Fe^{2+}$ , une série de suspensions contenant 10 ml de la solution d'acide sulfurique usagée contenant 1.2 mol/L du  $Fe^{2+}$  et une masse de résine variant de 0.1g à 1,3g a été préparée dans des erlenmeyers pendant 30 minutes.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau V.3.

**Tab.V.3. Les résultats de l'effet de masse sur le rendement d'élimination du  $Fe^{2+}$  selon la méthode en batch**

<b>Quantité de la résine(g)</b>	0.1	0.3	0.5	1	1.1	1.2	1.3
<b>Véq (mL)</b>	0.9	0.6	0.5	0.2	0.3	0.4	0.35
<b>C (mol/L)</b>	0.45	0.3	0.25	0.1	0.15	0.2	0.175
<b>R (%)</b>	62.5	75	79.16	91	91	91	91

Le figure V.1 représente la variation du rendement d'élimination du  $Fe^{2+}$  par rapport la quantité de la résine selon la méthode de Batch



**Fig.V.1. Variation du rendement d'élimination du  $\text{Fe}^{2+}$  en fonction de la masse de la résine selon la méthode en batch ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C= 1.2\text{ mol/L}$ ,  $V= 10\text{ m L}$ ,  $t= 120\text{ min}$ )**

Les résultats montrent que le rendement (%) d'élimination du  $\text{Fe}^{2+}$  augmente avec l'augmentation de la masse de la résine jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale de 91% à 1 gramme de résine. Au-delà d'une masse de 1g, le taux a tendance à se stabiliser à l'apparence d'un palier de saturation.

### V.3.2. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE

Pour étudier l'influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du  $\text{Fe}^{2+}$ , des essais ont été réalisés sur des solutions d'acide sulfurique avec des concentrations différentes de 0.15, 0.3, 0.6 et 0.75 mol/L contenant du Fe (II) comme impureté métallique. Les autres paramètres sont maintenus constants.

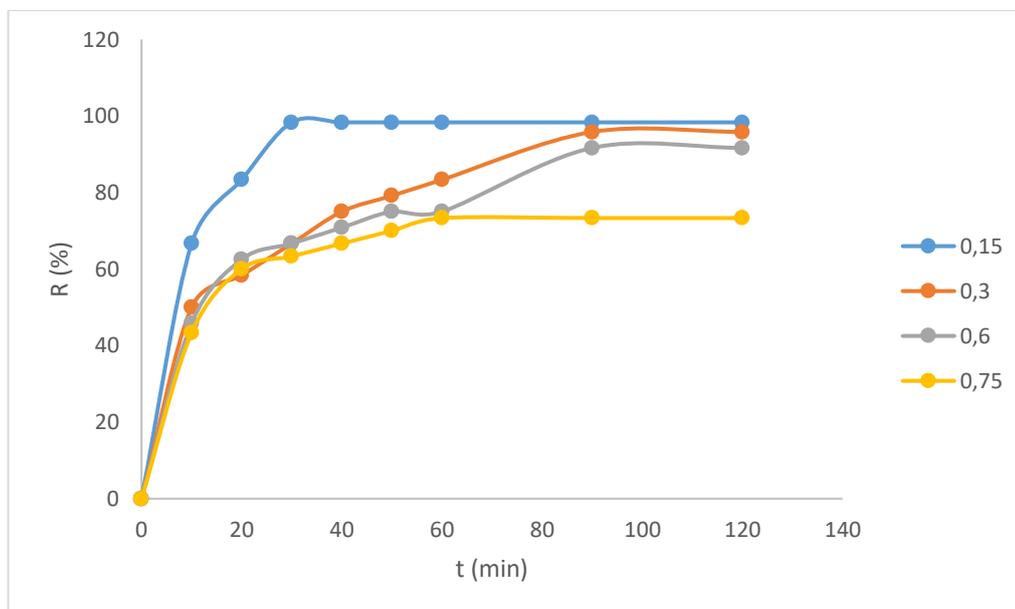
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableaux V.4.

## CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

**Tab.V.4. Les résultats de l'effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du Fe<sup>2+</sup> selon la méthode en batch**

<b>0.15 mol/L</b>								
<b>Temps (min)</b>	10	20	30	40	50	60	90	120
<b>Véq (mL)</b>	0.1	0.05	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
<b>C (mol/L)</b>	0.05	0.025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
<b>R(%)</b>	66.66	83.33	98.33	98.33	98.33	98.33	98.33	98.33
<b>0.3 mol/L</b>								
<b>Temps (min)</b>	10	20	30	40	50	60	90	120
<b>Véq (mL)</b>	0.3	0.25	0.2	0.15	0.125	0.1	0.025	0.025
<b>C (mol/L)</b>	0.15	0.125	0.1	0.075	0.0625	0.05	0.0125	0.0125
<b>R(%)</b>	50	58.33	66.66	75	79.16	83.33	95.83	95.83
<b>0.6 mol/L</b>								
<b>Temps (min)</b>	10	20	30	40	50	60	90	120
<b>Véq (mL)</b>	0.65	0.45	0.4	0.35	0.3	0.3	0.1	0.1
<b>C (mol/L)</b>	0.325	0.225	0.2	0.175	0.15	0.15	0.05	0.05
<b>R(%)</b>	45.83	62.5	66.66	70.83	75	75	91.66	91.66
<b>0.75 mol/L</b>								
<b>Temps (min)</b>	10	20	30	40	50	60	90	120
<b>Véq (mL)</b>	0.85	0.6	0.55	0.5	0.45	0.4	0.4	0.4
<b>C (mol/L)</b>	0.425	0.3	0.275	0.25	0.225	0.2	0.2	0.2
<b>R(%)</b>	43.33	60	63.33	66.66	70	73.33	73.33	73.33

La courbe V.2 illustre la variation du rendement d'élimination du  $\text{Fe}^{2+}$  par rapport la concentration initiale selon la méthode de Batch



**Fig.V.2. Effet de concentration initiale sur l'élimination des ions du  $\text{Fe}^{2+}$  sur la résine selon la méthode en batch ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $m=1\text{g}$ ,  $V=10\text{mL}$ ,  $t=120\text{min}$ )**

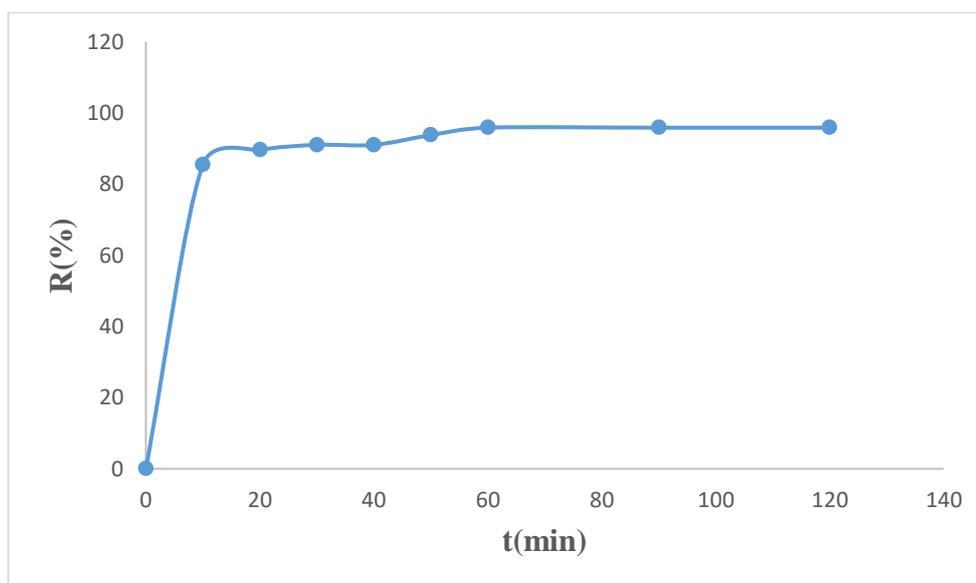
La figure V.2 montre que l'augmentation de la concentration initiale de 0.15 à 0.75 mol/L entraîne une diminution du rendement d'élimination des ions  $\text{Fe}(\text{II})$  de 100 à 73.33 %. Ce qui montre que la concentration d'acide sulfurique initiale a une influence sur l'élimination des ions  $\text{Fe}(\text{II})$ . Cette évolution peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  entre la solution et la surface de l'adsorbant.

### V.3.3. ÉTUDE CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU $\text{Fe}^{2+}$ SUR LA RESINE (EFFET DE TEMPS)

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption pour une concentration initiale de 1.2 mol/L, avec une masse de 1 g de la résine. Les résultats de la cinétique d'adsorption sont représentés dans le tableau V.5.

**Tab.V.5. Les résultats de l'effet du temps (cinétique d'adsorption) sur le rendement d'élimination du  $Fe^{2+}$  selon la méthode de Batch**

<b>Temps (min)</b>	10	20	30	40	50	60	90	120
<b>Véq (mL)</b>	0.35	0.25	0.2	0.2	0.15	0.1	0.1	0.1
<b>C (mol/L)</b>	0.175	0.125	0.1	0.1	0.075	0.05	0.05	0.05
<b>R(%)</b>	85.41	89.58	91	91	93.75	95.83	95.83	95.83



**Fig.V.3. Cinétique d'adsorption du  $Fe^{2+}$  sur la résine  
( $m=1g$ ,  $C=1.2mol/L$  et  $T=25^{\circ}C$ ).**

D'après l'allure de la figure V.3, nous remarquons une forte fixation dès le début de processus de contact et l'équilibre est atteint au bout 60 de minutes de contact. La rapidité d'adsorption, peut être expliquée par le fait au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du résine adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. A ce niveau, il y'a un pseudo-équilibre entre la vitesse d'adsorption et de désorption, l'adsorption devient relativement plus lente ce qui donne l'impression d'un équilibre.

Dans tous les tests d'adsorption, nous avons opté pour un temps de 60 minutes afin de nous assurer de l'établissement de l'équilibre entre les différentes phases.

Plusieurs modèles cinétiques sont développés afin de mettre en évidence les paramètres essentiels des cinétiques d'adsorption. L'adsorption des ions de Fer (II) sur la résine a pu être modélisée en utilisant les modèles du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

### V.3.3.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (PPO)

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

La validité de l'équation de Lagergren est d'abord testée en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  (Figure V.4).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (Eq.V.1)$$

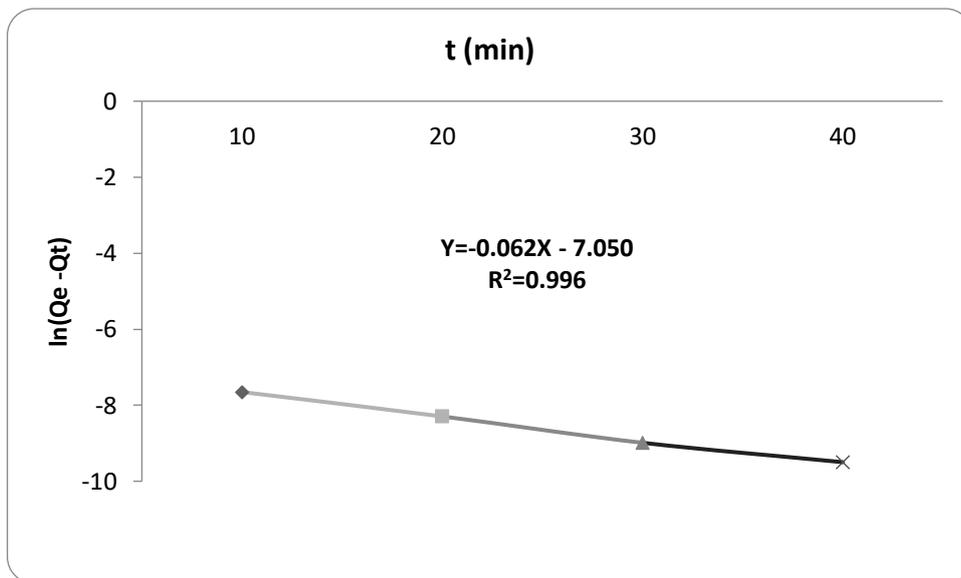


Fig.V.4. Modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions de Fer (II) sur résine

### V.3.3.2. Modèle du cinétique pseudo seconde ordre(PSO)

Par contre le modèle du cinétique pseudo deuxième ordre est applicable à un intervalle de temps plus large [6].

La Figure V.4 illustre la cinétique du pseudo seconde ordre.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (Eq.V.2)$$

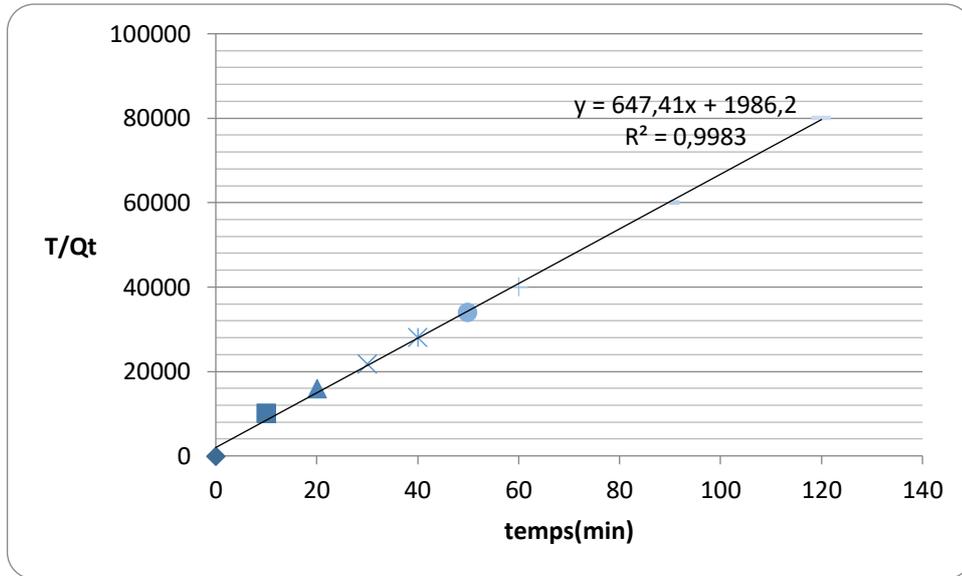


Fig.V.5. Modèle du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions de Fer (II) sur résine

Tab.V.6. Paramètres de la cinétique d'adsorption de Fer (II) sur résine.

Modèle	PPO			PSO			q <sub>e.exp</sub> (mol.g <sup>-1</sup> )
	q <sub>e.cal</sub> (mol.g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e.cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	
Résultats	0.000867	0.062	0.996	0.001544	211.215	0.998	0.0015

L'étude des régressions linéaires présentés dans les Figures (V.4, V.5) est récapitulé dans le Tableau V.6. Elle montre que les coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>) pour le modèle cinétiques PSO décrivent mieux le processus d'adsorption de Fe<sup>2+</sup> sur la résine. En outre, les valeurs calculées théoriquement (q<sub>e,cal</sub>) par ce modèle concorde bien avec celles de l'expérimentation (q<sub>e,exp</sub>).

## V.3.4. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour exprimer quantitativement le rapport entre l'abondance de l'adsorption et la concentration résiduelle des corps dissous, les modèles les plus largement rependus sont des modèles d'isotherme d'adsorption de Langmuir et de Freundlich.

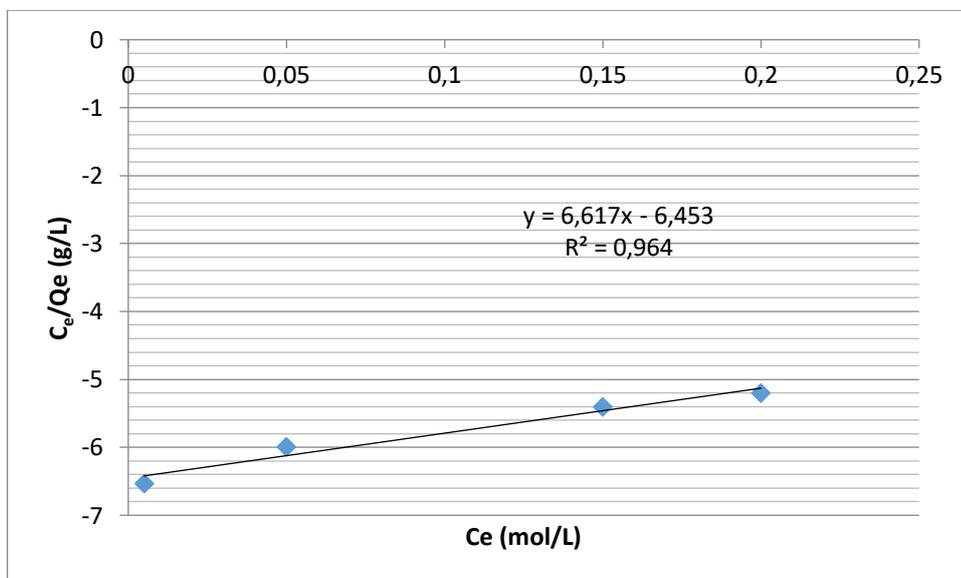
### V.3.4.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été utilisée pour décrire le comportement d'adsorption dans la présente étude.

La forme linéaire de l'équation (V.3) d'isotherme de Langmuir est donné par :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (Eq. V.3)$$

Les résultats expérimentaux de l'élimination de  $Fe^{2+}$  selon l'équation de Langmuir sont illustrés dans la Figure V.6.



**Fig.V.6. Isotherme d'adsorption de  $Fe^{2+}$  sur la résine selon le modèle de Langmuir**

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation  $R_L$  selon l'équation suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq.V.4}$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{mol/L}^{-1}$ ). La valeur de  $R_L$  a indiqué l'isotherme de type Langmuir.  $R_L$  la valeur démontre que l'adsorption est de nature variable soit défavorable si  $R_L > 1$ , linéaire si  $R_L = 1$ , favorable si  $0 < R_L < 1$  et irréversible si  $R_L = 0$ . Le calcul de  $R_L$  est mentionné dans le tableau V.7.

**Tabl.V.7. la Valeur calculée du facteur séparation  $R_L$ .**

$C_0$	0.15
$R_L$	0.8666

A partir des données calculées en Tableau V.7, le  $R_L$  est supérieur à 0 mais inférieur à 1 indiquant que L'isotherme de Langmuir est favorable.

### V.3.4.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été également utilisée pour expliquer les phénomènes observés. L'isotherme de Freundlich est représentée par l'équation (V.5) :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq.V.5})$$

La figure ci-dessous montre l'isotherme d'adsorption de Fer (II) sur la résine selon le modèle de Freundlich.

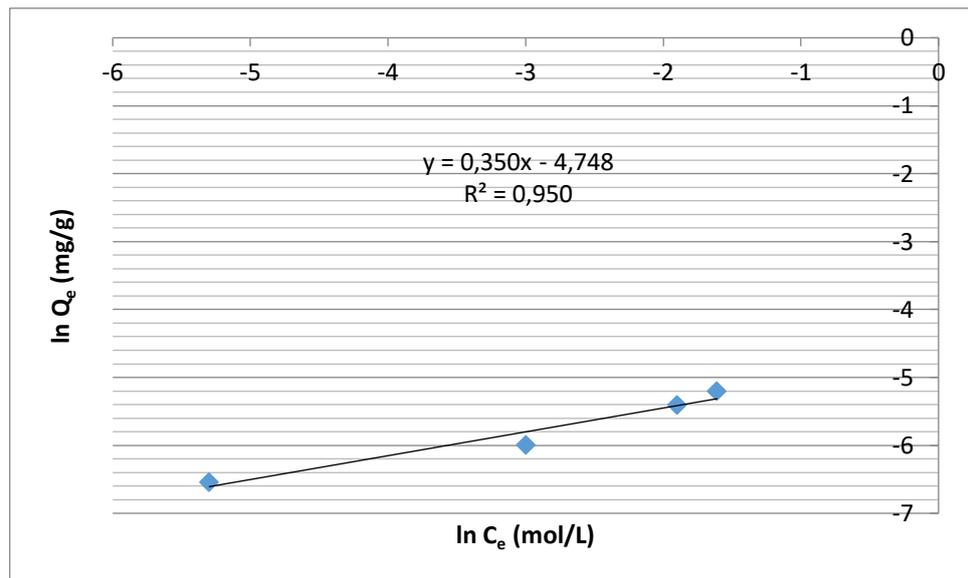


Fig.V.7. Isotherme d'adsorption de Fe<sup>2+</sup> sur la résine selon le modèle de Freundlich

Afin de mieux comparer les deux modèles, nous avons regroupés les résultats obtenus dans le tableau V.8.

Tab.V.8. Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Fe<sup>2+</sup> sur la résine

Modèle	Modèle					
	Langmuir			Freundlich		
Paramètres d'adsorption	q <sub>m</sub> (mol/g)	K <sub>L</sub> (mol/g)	R <sup>2</sup>	1/n	k <sub>F</sub> (mol/g)	R <sup>2</sup>
Résultats	0.151	1.026	0.964	0.350	0.00899	0.950

L'étude des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich, représentées respectivement par les figures (V.6 et V.7) et le tableau V.8, montre d'après les valeurs de R<sup>2</sup> que le modèle de Langmuir est le mieux adapté.

**V.4. REGENERATION DE LA RESINE AVEC LA SOLUTION DE NaCl A 1 M**

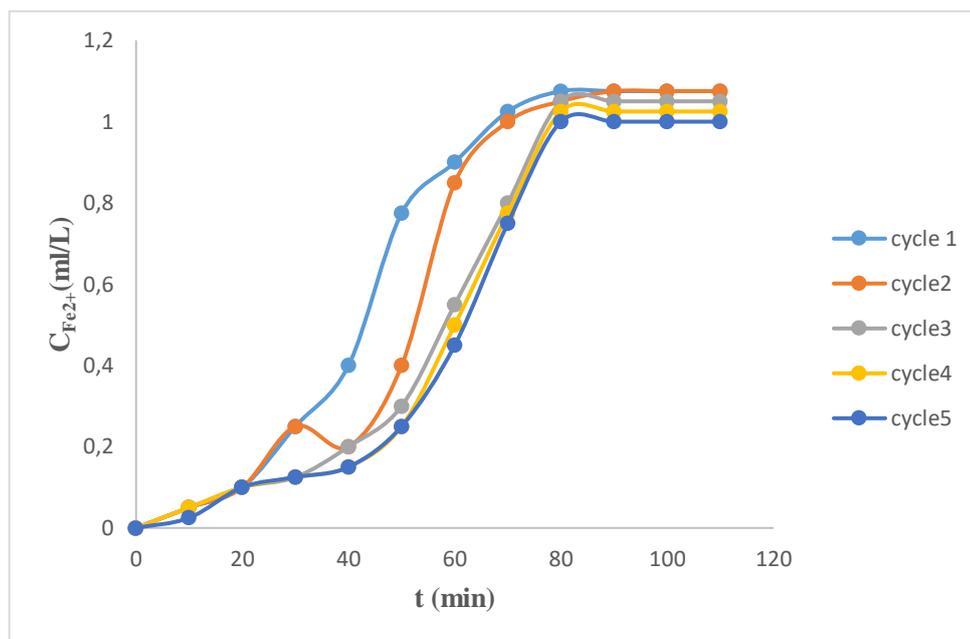
Lorsque l'importance d'idée derrière ce travail est d'obtenir le chlorure ferreux qui utilise au niveau du complexe SIDER El-Hadjar comme matière première importante pour les traitements des eaux de différentes unités du complexe, nous infections la régénération de la résine utilisée durant notre travail (concentré par les ions de Fer II) avec la solution de NaCl à 1 M afin d'obtenir ce produit (chlorure ferreux).

Alors, dans cette section nous s'intéressons à la régénération de la résine utilisée (1 g) avec la solution NaCl à 1 M, nous avons répété ce processus cinq fois.

Les résultats sont regroupés dans le tableau V.9 et mêmes dans la figure V.9.

**Tab.V.9. Régénération de la résine concentrée avec le Fe<sup>2+</sup> par NaCl à 1 M**

<b>Nombre de cycle</b>	<b>1</b>							
<b>Temps (min)</b>	10	20	30	40	50	60	70	80
<b>Véq (mL)</b>	0.1	0.2	0.5	0.8	1.5	1.8	2.05	2.1
<b>C (mol/L)</b>	0.05	0.1	0.25	0.4	0.775	0.9	1.025	1.075
<b>Nombre de cycle</b>	<b>2</b>							
<b>Temps (min)</b>	17	20	25	30	50	60	70	80
<b>Véq (mL)</b>	0.1	0.2	0.25	0.4	0.8	1.7	2	2.1
<b>C (mol/L)</b>	0.05	0.1	0.125	0.2	0.4	0.85	1	1.05
<b>Nombre de cycle</b>	<b>3</b>							
<b>Temps (min)</b>	10	20	30	40	50	60	70	80
<b>Véq (mL)</b>	0.1	0.2	0.25	0.4	0.6	1.1	1.6	2.1
<b>C (mol/L)</b>	0.05	0.1	0.125	0.2	0.3	0.55	0.8	1.05
<b>Nombre de cycle</b>	<b>4</b>							
<b>Temps (min)</b>	10	20	30	40	50	60	70	80
<b>Véq (mL)</b>	0.1	0.2	0.25	0.3	0.5	1	1.55	2.05
<b>C (mol/L)</b>	0.05	0.1	0.125	0.15	0.25	0.5	0.775	1.025
<b>Nombre de cycle</b>	<b>5</b>							
<b>Temps (min)</b>	10	20	30	40	50	60	90	120
<b>Véq (mL)</b>	0.05	0.2	0.25	0.3	0.5	0.9	1.5	2
<b>C (mol/L)</b>	0.025	0.1	0.125	0.15	0.25	0.45	0.75	1



**Fig.V.8. Courbes représentant les cinq cycles de régénération de la résine concentrée par les ions de Fer (II) avec la solution de NaCl à 1 M**

Le calcul de la quantité adsorbée pendant chaque cycle de la régénération est présentés dans le tableau V.10.

**Tab.V.10. La quantité adsorbée pendant chaque cycle de la régénération**

Cycle	1	2	3	4	5
<b>Quantité adsorbée (mol/g)</b>	0.01075	0.01075	0.0105	0.01025	0.01

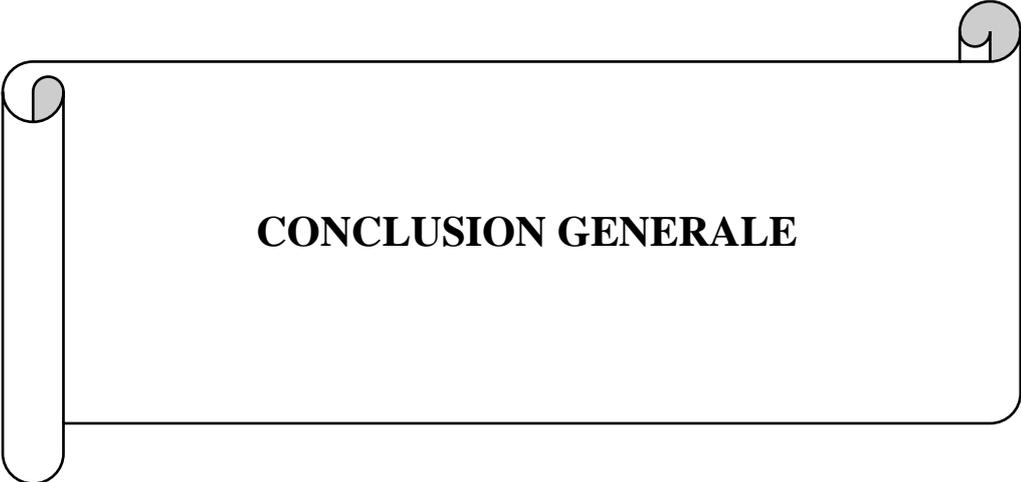
On remarquons que les quantites adsorbée sont presque egaux pendant les cinq cycles, ce qu'indique que cette résine « PUROLITE C160S » a une grande durabilité et à partir de là, nous pouvons travailler avec elle pendant longtemps.

Grace à cette analyse, nous concluons que ce processus « les résines échangeuse d'ions » est vraiment économique.

### V.5. CONCLUSION

Les résultats de ce chapitre ont démontré que l'élimination des ions de Fer (II) était possible par le procédé d'échange d'ions cationiques.

Il a un rendement plus élevé par rapport à l'ancienne méthode « cristallisation » dans les conditions optimales.



**CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

---

Au cours de ce travail, qui a fait l'objet de ce mémoire, l'accent a été mis sur l'étude d'efficacité d'élimination des ions de Fer (II) dissoute dans la solution d'acide sulfurique (bain de décapage chimique) du complexe sidérurgique d'El-Hadjar Annaba par les résines échangeuse d'ions.

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

- L'étude de l'influence des paramètres (masse de la résine, temps et concentration initiale), ont permis de déterminer les conditions optimales d'élimination des ions de Fer (II) par la résine échangeuse d'ion :
  - La masse correspondante à une élimination maximale est égale à 1g.
  - Le temps correspondant à une élimination maximale est égal à 60 min.
  - La concentration initiale correspondante à une élimination maximale est égale à 0.15 mol/L.
- L'étude de la cinétique d'adsorption montre que le modèle cinétique de pseudo second ordre décrivent mieux le processus d'adsorption de  $Fe^{2+}$  sur la résine. En outre, les valeurs calculées théoriquement ( $q_{e,cal}$ ) par ce modèle concorde bien avec celles de l'expérimentation ( $q_{e,exp}$ ).
- La modélisation des isothermes adsorptions a montré que l'adsorption de  $Fe^{2+}$  sur la résine selon le modèle de Langmuir est le mieux adapté.
- La régénération de la résine utilisée « PUROLITE C160S » a montré que nous pouvons travailler avec elle pendant longtemps.
- La régénération de la résine contaminée par les ions de Fer (II) par la solution de NaCl permet d'obtenir le chlorure ferreux qui utilise comme matière première pour les traitements des eaux au niveau de différents unités du complexe sidérurgique d'El-Hadjar.

Cette étude a montré que sous les conditions opératoires suivantes :  $m=1$  g,  $t=60$  min,  $c=0.15$  mol/L, le rendement d'élimination des ions de Fer (II) obtenu par échangeur d'ions est prometteur et est approchant à 95.83%.

## CONCLUSION GENERALE

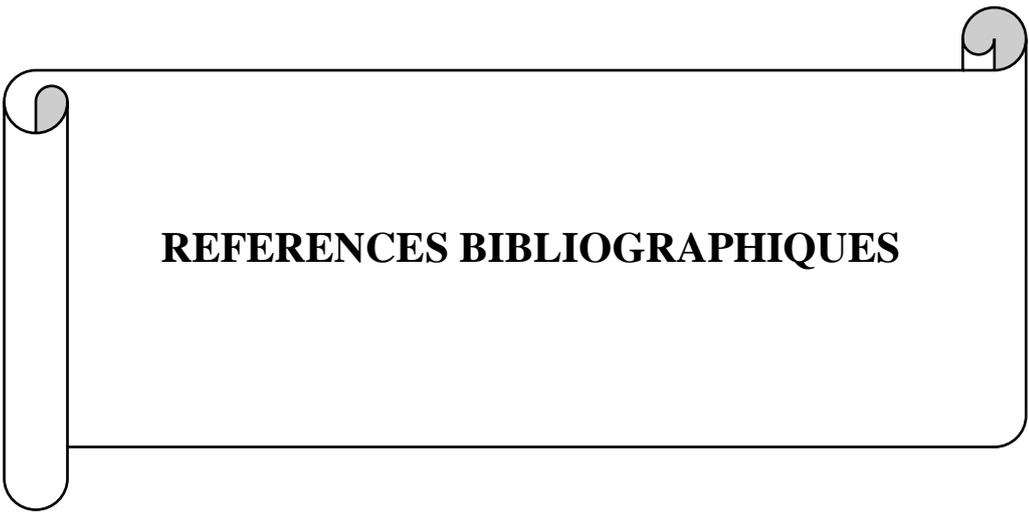
---

A partir de cette étude nous concluons que la régénération du bain du décapage chimique du complexe sidérurgique d'El-Hadjar par la méthode « d'échangeur d'ions » est plus efficace et économique par rapport la méthode ancienne « cristallisation ».

Nous avons aussi estimé que cette méthode « d'échangeur d'ions » devrait être mis en œuvre au niveau du complexe sidérurgique d'El-Hadjar sur colonne pour faciliter le processus de régénération de la résine car ils travaillent dans le complexe en grande quantité, contrairement à ce que nous avons fait en mode batch car nous n'avons pas fourni les moyens nécessaires pour cela, mais cela reste une étude réussie et encourageante.

Ce que nous avons également découvert, c'est qu'en travaillant de cette méthode « Échangeur d'ions », nous pouvons travailler dans un système fermé ou l'acide contaminé qui sort de l'unité de décapage chimique passe directement à l'unité de régénération, ce qui nous permet de gagner du temps et aussi d'être l'acide moins concentré par les ions de fer (II), ce qui conduit à préserver la durée de vie de la résine plus contrairement à la méthode ancienne « cristallisation », dans laquelle l'unité de la régénération n'est pas actionnée jusqu'à que le fer atteigne 55%.

Ce travail, ne reste pour nous qu'un début d'expérience et une porte ouverte pour la suite de notre formation.



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] Dégréement, mémonto, techniquedel'eau, 9ème Ed.1989.
- [2] M. Amara, H. Kerdjoudj. Desalination.155 (2003) 79-87.
- [3] Document Arcelor Mittal.
- [4] Document description générale du LAF.
- [5] MADHAVAN R. Liquide-Liquide Extraction – An Overview. Chem Eng World 2000; 35:7.
- [6] Apelblat A., 1973.Extraction of sulphuric acid by methyl diphenyl phosphate and tributyl phosphate, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1198–1201.
- [7] Agrawal A., Kumari S., Ray B.C., Sahu K.K., 2007. Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route, Hydrometallurgy, Vol. 88, 58–66.
- [8] COTE G Extraction liquide-liquide Techniques de l'Ingénieur, fascicules J 2760.
- [9] COULSON J.M. and RICHARDSON J.F. Chemical Engineering Vol.2, 3rd Edition, 585-602 Pergamon Press Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt, 1977.
- [10] A. BOURAQADI IDRISSE, EXTRACTION PAR SOLVANT : ÉTUDE ET MODELISATION DU SYSTEME TRIBUTYLPHOSPHATE - ACIDES MONOCARBOXYLIQUES, École doctorale : Transferts, Dynamique Des Fluides, Energétique et Procédés, pp. 40-42, Nov.2006.
- [11] Buban K.R., Collins M.J., Masters I.M., 1999. Zinc and iron control: overview iron control in zinc pressure leach processes, Journal Metal, Vol. 51 (12), 23–25.
- [12] Ismael M.R.C., Carvalho J.M.R., 2003. Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc, hydrometallurgy, Minerals Engineering, Vol. 16, 31–39.
- [13] <https://WWW.emse.fr/fichp-9> Précipitation des métaux
- [14] Watanabe M., Nishimura S., 1979. Process for Recovery of Waste H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCL, U.S. patent, Vol.4, 177,119.
- [15] Kerney U., 1994.Treatment of spent pickling acid from hot dip galvanising, Resources, Conservation and Recycling, Vol. 10, 145–151.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [16] Mario B., Nancy T., Virginie G., Agnes C., Gerald P., Roger S., Claude G., 1997. Recovery of spent acid by electro-dialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation-exchange membranes, *Hydrometallurgy*, Vol. 45 (1/2), 137–160.
- [17] Liu H., Covington J., 1994. Acid recovery from synthetic Cu, Fe, Ni solution using electro-dialysis, *J. Cheng. University of Science and Technology*, Vol. 80 (6), 73–79.
- [18] Negro C., Blanco M.A., Lopez-M.F., De Jong A.M.C.P., LaCalle G., Van E. J., D.2001.Schmal, Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths, *Separation Science and Technology*, Vol. 36 (7), 1543–1556.
- [19] Coiffeuses L., Crisostoma G., Ibanez, J.P., Casas J.M., F. Alvarez, Cifuentes G., 2002. On the electro-dialysis of aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub> electrolytes with metallic impurities, *Journal of Membrane Science*, Vol. 207, 1–16.
- [20] Cifuentes L., Casas J.M., 2004. Advances in the treatment of CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-As-Sb-H<sub>2</sub>O solutions by electro-dialysis, *CIM Bulletin*, Vol. 97, 72–75.
- [21] A. Chekioua, R. Delimi, Elimination par électrodialyse des ions Fe(II) d'une solution d'acide sulfurique, vol. 31, pp. 8-17, mai.2015.
- [22] Ozdemir T., C. Oztin., Kincal N.S., 2006. Treatment of waste pickling liquors: process synthesis and economic analysis, *Chemical Engineering Communications*, Vol. 193, 548–563.
- [23] Shamritska I.P., Meleshko V.P., Poluhina L.A., 1971. Theory and practice of sorption processes, *Voronezh*, Vol. 5, 76.
- [24] Poluhina I.A., Shamritska I.P., 1972. Theory and practice of sorption processes, *Voronezh*, 7, 32.
- [25] <https://www.3v-tech.com/fr/technologies-and-solutions/12/chlorure-ferrique>
- [26] <http://pravarini.free.fr/Chlorure-Ferrique.html>
- [27] Thompson (H.S.). On the adsorbent power of soils. *J. Royal agric. Soc. (GB)* 11 (1850) 68.
- [28]. Way (J.T.). *J. Royal Agric. Soc. (GB)* 11 (1850). 313.
- [29] Gans (R). *Jb. Preuss. Geol. Landesamt* 26. (1905) 126.
- [30]. Adams (B.A.) et HOLMES (E.L). *J. Soc.Chem. Ind.* 54 (1925) 1.
- [31] D'alelio (G.F). *US Pat* 2 366 007.
- [32] K. Dorfnerion Echangers, Edt. WalterdeGruyter, NewYorkBerlin, (1991).
- [33] Roger. L. *Mémento Technique de l'Eau.* (1989).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [34] Simons G. Van nostrand Reinhold. Ions exchange Training manual, New York (1991).
- [35]. Kiefer R., Kalinitchev A. L., Holl W. H. Column performance of ion exchange resin with aminophosphate functional group for elimination of heavy metals- Reactive & Functionnal Polymers, (2007).
- [36] M. Aurélie, Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les Réacteurs à Eau sous Pression. Application et validation d'un modèle dédié, l'École nationale supérieure des mines de Paris, pp.13, Oct.2012.
- [37] W. Zouai, Etude des propriétés physico-chimiques d'une résine échangeuse d'ions avant et après modifications chimiques, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, pp.4, Jui.2019.
- [38] Mc Burney (C.H). US Pat. 2 591 573.
- [39] The Permutit Co. Ltd. Pat 849 112, 860 695 et 889 304.
- [40] Farben Fabriken Bayer. Brit. Pat. 885 719, 885 720 et 894 391.
- [41] M. Rumeau, les échangeurs d'ions dans le traitement des eaux et la récupération des résidus, TS. M. L'eau Mai (1977).
- [42] Notice technique sur les centrales thermiques. « Le traitement des eaux ». Fascicule N°10, 2eme Edition, Avril 1970.
- [43] Best Water Technology, BWT group. « Déminéralisation sur résine » (les standards PERMO), Service pub PERMO, 06-08, 2000.
- [44] D. Herve, infirmation chimie. P109, (1972).
- [45] K. DorfnerionEchangers, Edt.WalterdeGruyter, NewYorkBerlin, (1991).
- [46] LSavidan, RésinesEchangeusesd'Ions, Edt.DunodParis, (1965).
- [47]. A. Guyot, synthesis and structure of polymer support, (New York), (1981).
- [48] H. Guettaf, F. Iayadene, A. Saaggou, J. ZerouketI.Rabia, caractérisation de résine échangeuses d'ions I, rapport interne CDM (1993).
- [49] T. VAredenetF.Dedadel, ecahnge d'ions, principe et applications, techenique de l'ingénieur J2860, paris.
- [50] K. Issaad et K. Chinhani, utilisations des Résine cationiques pour la Récupération des Métaux, Thèse d'Ingénieur, U.S.T.H.B. (1991).
- [51] M. Marthol, compréhensive analytical chemistry, XIV, Elsevier, Sci, Pub, comp, (newYork), 1976.
- [52] Degrémont. « Mémento technique de l'eau ». 10ème édition, Tome 1, Paris-2005.
- [53] Jacques Mayet. « La pratique de l'eau ». 2èmeédition, 1994.
- [54] Chitour C E., 2004. Physico-chimie des surfaces ; Tome 2,2eme (éd) augmentée ; Alger.
- [55] Bach L et Aichiou L., 2017. Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation une surface de réponse, Mémoire de master 2017.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [56] Naidja L., 2010. Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, p 23.
- [57] Talidi A., 2006. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat.
- [58] Dubey S P, Gopal K, Bersillon J L., 2009. Utility of adsorbents in the purification of drinking water: A review of characterization, efficiency and safety evaluation of various adsorbents, *J. Environ. Biol.* 30: 327–332.
- [59] Bendou S., 2009. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère, université M'Hamed Bougera Boumerdes, p 32.
- [60] Meljac L., 2004. Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées, modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monnet, décembre.
- [61] C.E Chitour. Physicochimie des surfaces. Office des publications universitaires p, 87100, (2004).
- [62] Weber W J, Vanvliet B M, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [63] Lauwerys R., 1990. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris.
- [64] Weber, W. J et Vanvliet, B.M. Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase. 1ère (éd).
- [65] Bougdah N., 2007. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Thèse de Magister en Pollution chimique et environnement. Université 20 Août 1955, Skikda.
- [66] Edeline F., 1998. L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux », édition Cebedoc Sprl, Liège.
- [67] Edeline F., 1998. L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [68] Bougdah N., 2016. Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels, Thèse.
- [69] Bouacherine S., 2013. Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Mémoire.
- [70] Robert L, Dardel F., 1988. Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés.
- [71] Chittour C E, Physicochimie des surface, L'adsorption gaz-solide et liquide-solide.17, 415.
- [72] Errais E., 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat université Strasbourg, p 60.
- [73] Errais E., 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis.
- [74] Errais E., 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg.
- [75] Haneche A., 2017. Évaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale, Mémoire.
- [76] Guesmia C Y., 2017. Etude de la cinétique de l'adsorption du vert de malachite sur un adsorbant à base de grains de citrouille, Mémoire.
- [77] Messeaouda S., 2016. Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels, Thèse.
- [78] Arris S, étude expérimentale de l'élimination des polluants organique et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréale thèse de doctorat, université mentouri.
- [79] Haddad H et Saal., 2011. Élimination du plomb par adsorption sur le phosphore naturel algérien. Mémoire de master, université A. MIRA, Bejaia, Algérie.
- [80] Batzias F A et Sidiras D K., 2007. Dye adsorption by prehydrolysed beech suw dust in batch and fixed-bed systems», bioresource technology 98: 1208-1217.pared from waste apricot, Journal of Hazardous Materials B137: 1719-1729.
- [81] Boudrahem F., 2012. Adsorption du plomb et de Cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétales, Thèse de Doctorat, Université de Bejaïa.
- [82] Y. S. Ho and McKay G., 1999 Pseudo-second order model for sorption processes», Process Biochem, 34 p-p 451–465.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [83] Daoud T., 2007. Bio sorption simultanée du plomb et du fer sur une biomasse morte la streptomycetes rimosus, Ecole nationale polytechnique -enp- 10 avenue Hassan badi, El-Harrach.
- [84] Desjardins R., 1990. Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> (éd) revue et améliorée, édition de l'Ecole polytechnique de Montréal.
- [85] Maiza H., 2000. Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p 3, 4.
- [86] Benhamed I., 2015. Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique. École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, p. 12, 22, 23, 24.
- [87] Sedira N., 2013. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de datte mémoire de magister.
- [88] Desjardins R, Le traitement des eaux, 2<sup>ème</sup> (éd) Revue améliorée. Ing /professeur à l'écolepolytechnique de Montréal.
- [89] Boucif Allam A., 2008. Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, Ecole nationale supérieure polytechnique.
- [90] Amirouche L épouse Outioua., 2011 Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des poly phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [91] Bouras O., 2003. Propriétés absorbantes d'argiles pontées organiphiles : Synthèse et caractérisation, Thèse doctorat, Université de Limoge.
- [92] Gherbi N., 2008. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de doctorat.
- [93] 2003. Le noble V, Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable, Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Thèse de doctorat, université de Limoge.
- [94] Stoeckli F, Slasl A, Guillot A, Hugi-Cleary D., 2002. Microporous and Mesoporous Materials, 51, 197.
- [95] Koller E., 2004. Génie chimique aide-mémoire 2<sup>ème</sup> (éd) DUNOD Paris (France).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [96] Koller E., 2001 Génie chimique, (éd) Dunon.
- [97] Obeid L., 2014. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI p 33.
- [98] Lian-Ming SUN et Francis M, Adsorption Aspects théoriques, technique de l'ingénieur, J 2 730.
- [99] Yahiaoui N., 2012. Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, p. 35, 37, 38, 45.
- [100] Yasuhiro K, Toshiyuki N, Kazunari M., 2004. A new synthesis route from spent sulfuric acid pickling solution to ferrite nanoparticles, Hydrometallurgy, Vol. 74, 57–65.
- [101] Archana A., Sahu K.K., 2009. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, Journal of Hazardous Materials, Vol.171, 61–75.
- [102] Magdalena R., Maciej W., 2011. Selective removal of zinc(II) from spent pickling solutions in the presence of iron ions with phosphonium ionic liquid Cyphos IL 101, Hydrometallurgy, Vol. 110, 85–90.
- [103] Gábor C., Tamás K., Tamaás I. T., 2005. Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques, Hydrometallurgy, Vol. 77, 19– 28.