



# PURIFICATION DE L'ACIDE CHROMIQUE PAR ELECTRODIALYSE

Zahia Benrdjem, Nabila Boutemine, Azzeddine Grid, Rachid Delmi  
Laboratoire de traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels. Département de Chimie  
Université Badji Mokhtar. BP12, Annaba 23000

Reçu le : 28/10/2007

Reçu sous forme révisé le : 06/02/2008

Accepté le : 24/03/2008

## Résumé

Les techniques classiques, permettant d'éliminer les métaux lourds des eaux de rinçage de bain de chromage, étaient soit destructives (précipitation d'hydroxyde ou de carbonates avec l'inconvénient de perte de métal, pertes d'eau, ...) soit de récupération telles que, l'évaporation, et plus récemment, l'échange d'ions. Parmi les alternatives possibles, les techniques électromembranaires, notamment l'électrodialyse, offrent plusieurs avantages qui s'intègrent parfaitement aux tendances mondiales en matière de gestion de la matière et de l'énergie.

Dans ce travail, on a étudié la possibilité de purifier par électrodialyse une solution diluée d'acide chromique. Les études ont été faites sur des échantillons synthétiques de compositions identiques aux solutions de bains industriels. L'étude a porté sur l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la purification de l'acide chromique.

**Mots clés :** récupération du chrome hexavalent, acide chromique, membrane échangeuse d'ions, électrodialyse.

## Abstract

The traditional techniques, allowing to remove heavy metals from rinsing water used in plating baths, were either destructive (precipitation of hydroxide or carbonates with the inconvenience of metal and water loss) or recuperative such as, evaporation, and more recently, ions exchange. Among the possible alternatives, the techniques using membranes, in particular electrodialysis, offer several advantages which are integrated perfectly into the world tendencies as far as matter and energy management is concerned. In this work, we studied the possibility of purifying diluted solution of chromic acid. The studies carried out on synthetic samples of composition simulated industrial baths solutions. The accent is put on some physico-chemical parameters on chromic acid purification.

**Key words:** hexavalent chromium recovery, chromic acid, ion exchange membrane, electrodialysis.

## 1. Introduction

L'activité industrielle de traitement de revêtement de surface métallique génère souvent des effluents polluants. Par exemple, dans les ateliers de chromage, le bain épuisé et les eaux de rinçage des pièces chromées sont rejetés avec des concentrations importantes en acide chromique [1]. Le remplacement de ces solutions contaminées par de nouvelles solutions est une solution coûteuse et pénalisante pour l'environnement.

Pour des raisons économiques et de protection de l'environnement, il est important de recycler le bain après l'avoir purifié. Les eaux de rinçage sont également valorisées par un traitement qui permet de récupérer l'acide chromique.

La méthode classique de conversion de l'acide chromique en chrome trivalent qui sera ensuite précipité permet, seulement d'éliminer l'acide chromique et non le récupérer. L'échange d'ions est une méthode efficace, seulement elle présente la contrainte des cycles de régénération de la résine.

Les procédés électromembranaires, notamment l'électrodialyse, semblent offrir des solutions aux problèmes posés. Ils permettent d'éliminer et de récupérer l'acide chromique [2, 3, 4,5]. Ils ne sont pas soumis à la contrainte de régénération. C'est pourquoi dans ce travail on se propose d'étudier la possibilité de purifier l'acide chromique par électrodialyse.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Présentation des membranes

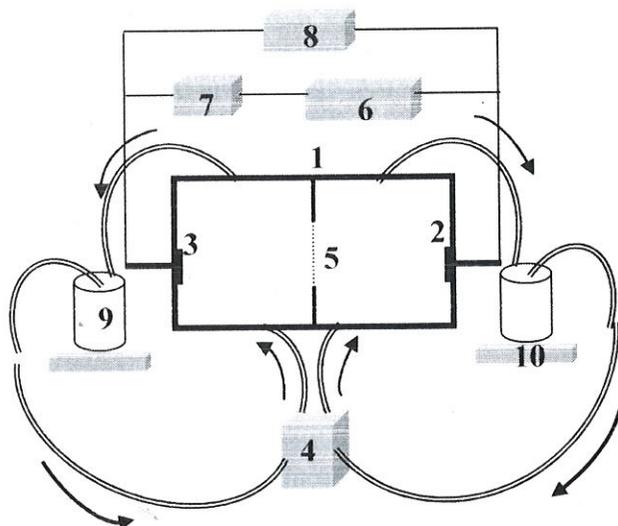
Les principales caractéristiques physico-chimiques des membranes utilisées dans cette étude sont portées dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** Caractéristiques physico-chimiques des membranes

Type de membrane	Capacité d'échange méq/g de Na <sup>+</sup>	Teneur en eau (%)	Groupe fonctionnel
CMV	2,4	40	Sulfonique
CDS	2,13	39,39	Sulfonique

### 2.2 Dispositif expérimental

Principalement la cellule de l'électrodialyse se compose de deux compartiments séparés par une membrane MEC. La membrane est placée verticalement dans la cellule (figure 1).



**Figure 1 :** montage de l'installation de purification de l'acide chromique

- 1- Cellule à deux compartiments
- 2- Cathode
- 3- Anode
- 4- Pompe péristaltique
- 5- Membrane échangeuse de cations
- 6- Alimentation stabilisée
- 7- Milliampermètre
- 8- Voltmètre
- 9- Béchers contenant les solutions à étudier
- 10- Agitateurs magnétiques

La composition des solutions synthétiques a été choisie par rapport à la composition de l'eau de rinçage des pièces chromées. Nous avons adopté une concentration en acide chromique voisine de celles des eaux de rinçage industrielles. Les compartiments extrêmes comportent des électrodes en titane platiné à travers lesquelles on applique un champ électrique. Le compartiment anodique (3) est alimenté par une solution d'acide chromique contenant des impuretés métalliques le Zinc ou le Fer. Cependant, le compartiment cathodique (2) est alimenté par une solution d'acide sulfurique.

Le procédé de purification consiste à débarrasser la solution d'acide chromique des impuretés métalliques par leur transfert dans le compartiment cathodique (2). Toutes les expériences ont été réalisées en circuit fermé (batch).

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élimination des impuretés métalliques

Les conditions opératoires d'électrodialyse sont les suivantes :

- Dans le compartiment anodique circule la solution:  
 $[\text{CrO}_3 (10^{-1} \text{ M}) + \text{ZnSO}_4 (10^{-2} \text{ M}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (10^{-4} \text{ M})]$ .  
 Ou la solution:  
 $[\text{CrO}_3 (10^{-1} \text{ M}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (10^{-2} \text{ M}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (10^{-4} \text{ M})]$ .

D'après Vallejo [6], quand la concentration de l'acide chromique et le pH sont égaux à  $10^{-1}$  M et 1,8 respectivement, la forme prédominante de chrome (VI) est l'espèce  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

- Dans le compartiment cathodique circule une solution d'acide sulfurique à  $5 \cdot 10^{-2}$  M.
- La température est de  $25^\circ\text{C}$ .
- La durée d'électrodialyse est de 7 heures.

Le suivi de la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les compartiments a permis de calculer le taux d'élimination ( $T$ ) des ions métalliques, et leur nombre de transport ( $t_i$ ) selon les équations suivantes.

$$T = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$C_i$ ,  $C_f$ : concentration initiale et finale des ions métalliques dans le compartiment d'alimentation.



$$t_i = \frac{Z_i J_i F}{i} \quad (2)$$

$t_i$ : nombre de transport de l'ion métallique  
 $Z_i$ : la charge électrique de l'ion métallique  
 $F$ : la constante de Faraday  
 $i$ : densité de courant  
 $J_i$ : le flux de l'ion métallique à travers la membrane. Ce flux est égal à:

$$J = \frac{\Delta n}{S \Delta t} \quad (3)$$

Où  
 $\Delta n = n_{i+1} - n_i$   
 $n_{i+1}$ : nombre de moles de l'ion métallique à l'instant  $t_{i+1}$   
 $n_i$ : nombre de moles de l'ion métallique à l'instant  $t_i$   
 $\Delta t = t_{i+1} - t_i$   
 $S$ : surface effective de la membrane.

### 3.1.1 Influence de la nature de la membrane

On a étudié l'influence de la nature de la membrane sur l'efficacité d'élimination des ions métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Pour cela, nous avons choisi deux types de membranes CMV et CDS. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Taux d'élimination et nombre de transport des ions  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . La densité de courant est de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  et le débit égal à  $15 \text{ ml min}^{-1}$ .

	Membrane CMV		Membrane CDS	
	T (%)	t	T (%)	t
$Zn^{+2}$	4,82	0,10	2,98	0,09
$Fe^{+3}$	8,08	0,43	2,35	0,06

On remarque que pour les deux types de cations métalliques étudiés, le taux d'élimination et le nombre de transport obtenus avec la membrane CMV sont meilleurs que ceux obtenus avec la membrane CDS.

L'efficacité d'élimination des ions  $Fe^{3+}$  obtenue à l'aide de la membrane CMV est

environ deux fois plus grande que celle obtenue avec les ions  $Zn^{2+}$ .

On peut conclure que la membrane CMV est plus appropriée que la membrane CDS pour l'élimination des ions métalliques

### 3.1.2 Influence du débit de circulation

Le débit est un des paramètres les plus importants dont dépend les performances du procédé. Pour bien voir son effet sur l'élimination des ions métalliques, nous avons réalisé une série d'expériences d'électrodialyse à différents débits de circulation de la solution. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3.

Le tableau 3 fait apparaître une augmentation du nombre de transport ( $t$ ) et du taux d'élimination ( $T$ ) des ions métalliques avec l'augmentation du débit de circulation de la solution. Pour les deux ions étudiés l'augmentation du nombre de transport et du taux d'élimination dans la plage  $8-15 \text{ ml min}^{-1}$  est moins importante. Par contre au débit égal à  $30 \text{ ml min}^{-1}$  les augmentations sont plus élevées. Cependant la consommation de l'énergie électrique des pompes devient également importante. C'est pourquoi pour l'étude de densité de courant on retient la valeur du débit  $8 \text{ ml min}^{-1}$ .

**Tableau 3 :** flux de transfert vers le compartiment concentrat et taux d'élimination des ions  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , à différentes valeurs du débit. La densité de courant appliquée est de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Débit $\text{mL min}^{-1}$	4	8	15	30
$t_{Zn^{+2}}$	0,09	0,14	0,15	0,28
$T_{Zn^{+2}} (\%)$	3,9	4,5	4,8	8,4
$T_{Fe^{+3}}$	0,22	0,36	0,43	0,58
$T_{Fe^{+3}} (\%)$	5,1	8,7	9,1	10,5

### 3.1.3 Influence de la densité de courant

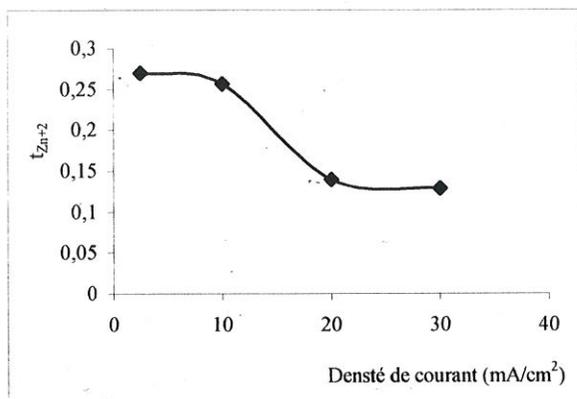
Dans le but d'examiner l'effet de la densité de courant appliquée pendant l'électrodialyse sur l'efficacité d'élimination des ions, nous avons

effectué une série d'expériences d'électrodialyse à différentes densités de courant, et ceci pour la solution d'acide chromique contenant des ions métalliques. Les résultats sont exprimés par le tableau 4 et les figures 2 et 3.

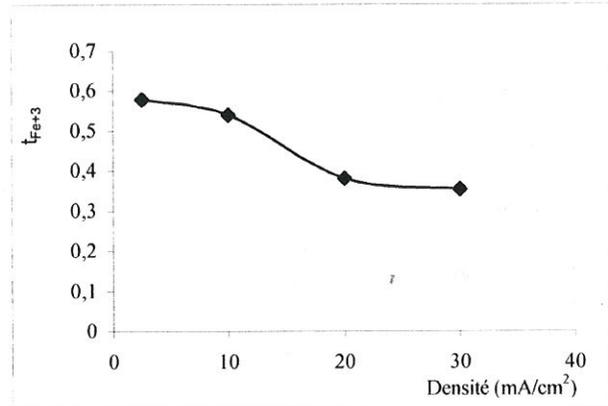
**Tableau 4 :** flux de transfert vers le compartiment concentrat et taux d'élimination des ions  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , à différentes valeurs de densité de courant. Le débit est égal à  $8 \text{ ml min}^{-1}$ .

Densité de courant $\text{mA cm}^{-2}$	2,5	10	20	30
$J_{Zn^{+2}} \cdot 10^{+8}$ $\text{mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	0,35	1,33	1,45	2
$T_{Zn^{+2}} (\%)$	1,18	4,02	4,50	6,17
$J_{Fe^{+3}} \cdot 10^{+8}$ $\text{mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	0,5	1,87	2,63	3,66
$T_{Fe^{+3}} (\%)$	1,50	8,33	8,68	11,94

Le tableau 4 décrit que les flux de transfert ions métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans le compartiment concentrat, ainsi que les taux d'élimination augmentent progressivement avec la densité de courant appliquée. On remarque aussi que l'efficacité d'élimination des ions  $Fe^{3+}$  est deux fois plus que celle des ions  $Zn^{2+}$ .



**Figure 2 :** Variation du nombre de transport des ions  $Zn^{2+}$  en fonction de la densité de courant. Le débit est égal à  $8 \text{ ml min}^{-1}$



**Figure 3 :** Variation du nombre de transport des ions  $Fe^{3+}$  en fonction de la densité de courant. Le débit est égal à  $8 \text{ ml min}^{-1}$ .

Les figures 2 et 3 correspondant aux ions  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  respectivement montrent qu'avec l'augmentation de la densité de courant le nombre de transport diminue. Un résultat semblable a été également obtenu par Marder et al [7] mais qui est exprimé par la diminution de l'efficacité de courant (au lieu du nombre de transport) avec l'augmentation de la densité. A partir d'une densité de courant  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  la diminution du nombre de transport devient significative. De plus le tableau 4 révèle qu'en passant de la densité  $10$  à  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  le taux d'élimination ne s'améliore que très légèrement. A la valeur  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  le taux est plus élevé, mais il correspond à un nombre de transport plus faible.

#### 4. Conclusion

A travers cette étude nous avons essayé de montrer qu'il est possible d'éliminer les impuretés métalliques contenues dans les solutions d'acide chromique par électrodialyse. L'influence de différents paramètres physico-chimique sur l'efficacité de la technique a été étudiée. Les résultats les plus remarquables sont les suivants :

- Parmi les deux types de membranes étudiées, la membrane CMV donne une meilleure efficacité d'élimination des impuretés métalliques.
- Le nombre de transport des ions métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  et l'efficacité d'élimination augmentent avec l'augmentation du débit.
- Avec l'augmentation de la densité de courant l'efficacité d'élimination augmente, par contre le nombre de transport des ions métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  diminue.



## Références bibliographiques

- [1] Weiner. R, Epuration des eaux résiduaires dans la transformation, *Edition Eyrolles*, (19)
- [2] Patrick.K.NG, Snyder.D, Combing electrolysis and dialysis for regeneration of chromic acid etching solution, *journal of membrane science*, vol. 13, (1983), pp.327-336.
- [3] Roualdes.S, Kourda.N, Durand.J et Pourcelly.G, Plasma-grafted PVDF polymers as anion exchange membranes for electrotransport of Cr (VI), *Desalination*, Vol. 146, (2002), pp.273-278.
- [4] Frenzel I., Holdik H., Stamatialis D.F, Pourcelly G., Wessling M, Chromic acid recovery by electro-electrodialysis. II. Pilot scale process, development and optimization, *Sep. Purif. Thechnol*, Vol. 21, (2005), pp.61-69.
- [5] Chaudhary. A J, Granguli. B, Grimes.S.M, the regeneration and recycle of chromium etching solutions using concentrator cell membrane technology, *Chemosphere*, vol. 62, (2006), pp841-846.
- [6] Vallejo M.E, Persin.F, Innocent.C, Sistas.P, Pourcelly.G, Electrotransport of Cr(VI) through an anion exchange membrane, *Separation and Purification Technology*, vol. 20, (2000), pp.61-69.
- [7] Marder. L, Sulzbach. G.O, Bernardes.A.M, Ferreira.J.Z, Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electrodialysis, *journal of the Brazilian chemical society*, Vol. 14, (2003), N° 4.

## Abréviation

Symbole	Désignation et unité
CMV	Membrane échangeuse de cations
CDS	Membrane échangeuse de cations
T	Taux d'élimination des ions métalliques, (%)
$C_i$	Concentration initiale des ions métalliques dans le compartiment d'alimentation, (mg L <sup>-1</sup> )
$C_f$	Concentration finale des ions métalliques dans le compartiment d'alimentation, (mg L <sup>-1</sup> )
$t_i$	Nombre de transport de l'ion métallique.
$Z_i$	La charge électrique de l'ion métallique
F	La constante de faraday 96500, (C mol <sup>-1</sup> )
$i$	Densité de courant, (mA cm <sup>-2</sup> )
$J_i$	Le flux de transfert de l'ion métallique à travers la membrane, (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
$n$	Nombre de moles d'ion métallique, (mol)
$t$	Temps, (s)
S	Surface effective de la membrane, (cm <sup>2</sup> )