

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Biotechnologies Environnementales  
et de Génie des Procédés

## Mémoire de Magistère

présentée par

Nadjib DROUICHE



## Thème

**REGENERATION D'UNE AMINE SATUREE EN  
SOUFRE PAR UN PROCEDE D'ELECTRODIALYSE**

Soutenue publiquement le 30 octobre 2002 devant le jury

M<sup>me</sup> D. HARIK

MM. N. MAMERI

H. GRIB

M<sup>lle</sup> A. BENSMAILI

M T. AHMED ZAID

M<sup>lle</sup> J. ARRAR

Maître de conférences, ENP

Professeur, ENP

Chargé de cours, ENP

Professeur, USTHB

Maître de conférences, ENP

Chargée de cours, ENP

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Examinatrice

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Biotechnologies Environnementales  
et de Génie des Procédés

## Mémoire de Magistère

présentée par

Nadjib DROUCHE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## Thème

REGENERATION D'UNE AMINE SATUREE EN  
SOUFRE PAR UN PROCEDE D'ELECTRODIALYSE

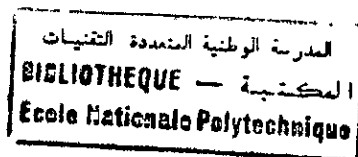
Soutenue publiquement en octobre 2002 devant le jury

M<sup>me</sup> D. HARIK  
MM. N. MAMERI  
H. GRIB  
M<sup>lle</sup> A. BENSMAILI  
M T. AHMED ZAID  
M<sup>lle</sup> J. ARRAR

Maître de conférences, ENP  
Professeur, ENP  
Chargé de cours, ENP  
Professeur, USTHB  
Maître de conférences, ENP  
Chargée de cours, ENP

Présidente  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examineur  
Examinatrice

# Sommaire



INTRODUCTION.....1

## PARTIE THEORIQUE :

### Chapitre I : Généralités sur les membranes

I.1-Introduction.....	3
I.2-Définition.....	3
I.3-Les membranes d'électrodialyse.....	4
I.3.1-Différents types de membranes.....	5
I.3.2-Mode de fabrication.....	6
I.4-Caractéristiques physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions.....	7
I.4.1-Capacité d'échange.....	7
I.4.2-Taux de réticulation.....	7
I.4.3-Selectivité .....	7
I.4.4-Résistance mécanique.....	8
I.4.5-Résistance électrique .....	8
I.4.6-Stabilité chimique et thermique.....	8
I.4.7-Gonflements.....	8
I.5-Les principales techniques membranaires et leurs applications.....	9
I.5.1-Procédé de dialyse.....	9
I.5.2-Procédé de filtration.....	9
I.5.3-Procédé de perméation.....	10

### Chapitre II : Electro dialyse

II.1-Définition..... 11

II.2-Historique..... 11

II.3-Principe de l'électrodialyseur..... 12

II.4-Phénomènes concomitants l'électrodialyse..... 13

    II.4.1-Polarisation primaire ..... 14

    II.4.2-Ionolyse..... 15

    II.4.3-Electro-osmose..... 16

    II.4.4-effet Joule..... 16

    II.4.5-Dénaturation des membranes..... 16

    II.4.6-Courant limite..... 17

II.5-Rendement faradique..... 18

II.6-Domains d'application de l'électrodialyseur..... 19

**Chapitre III : Le pétrole**

III.1-Définition..... 20

III.2-Origine du pétrole..... 20

III.3-Principaux produits pétroliers ..... 20

**Chapitre IV : Le soufre**

IV.1-Définition..... 22

IV.2-Méthodes d'analyse du soufre dans le pétrole..... 23

    IV.2.1-Méthode de combustion de Wickbold..... 23

    IV.2.2-Méthode de l'acétone de plomb..... 24

    IV.2.3-Méthode à la lampe..... 24

    IV.2.4-Méthode par spectrométrie de fluorescence x dispersive en  
         Energie..... 25

    IV.2.5-Méthode au tube de quartz..... 25

IV.3-Effets du soufre..... 26

    IV.3.1-Conséquences sur les installations..... 26

    IV.3.2-Autres conséquences..... 26

## Chapitre V : Les méthodes de désulfuration

V.1-La désulfuration.....	28
V.2-Désulfuration catalytique.....	28
V.2.1-Hydrodésulfuration (HDS).....	28
V.2.2-Désulfuration bio catalytique.....	29
V.2.3-Oxydation catalytique des SO <sub>2</sub> contenus dans les gaz de Combustion.....	31
V.3-Désulfuration par adsorption.....	31
V.3.1-Adsorption des gaz acides.....	31
V.3.2-Traitement caustique.....	31
V.4-Désulfuration par adsorption.....	32
V.4.1-désulfuration d'effluents gazeux de raffinerie au moyen de masses régénérables.....	32
V.4.2-Adsorption sur tamis moléculaire.....	33

## PARTIE EXPERIMENTALE :

### Chapitre VI : Partie expérimentale

VI.1-Introduction.....	34
VI.2-Matériel et méthodes.....	34
VI.2.1-Matériel.....	34
VI.2.2-Principe de la méthode.....	36
VI.3-Détermination du courant limite.....	39
VI.4-Etude des performances du procédé sans membrane bipolaire.....	39
VI.4.1-Protocole d'électrodialyse.....	39
VI.4.2-Influence du courant sur la migration des ions sulfures.....	41
VI.5-Etude des performances avec membrane bipolaire.....	44
VI.5.1-Compétition des ions S <sup>2-</sup> et OH <sup>-</sup> .....	44

VI.5.2-Choix de l'intensité de courant.....	46
VI.5.3-Evolution des ions sodium.....	47
VI.5.4-Evolution du pH et de la conductivité.....	52
VI.5.5-Calcul du rendement d'extraction.....	55
VI.5.6-Calcul du rendement faradique.....	57
VI.6-Régénération de l'amine.....	59
VI.6.1-Régénération de la diéthylamine.....	60
VI.6.2-Evolution des ions sulfures dans le diluât.....	61
VI.6.3-Evolution de la conductivité dans le diluât.....	62
VI.6.4-Evolution des ions sulfures dans le concentrât.....	63
VI.6.5-Evolution du pH en fonction du temps.....	63
VI.6.6-Comparaison entre les systèmes avec et sans couplage.....	64
VI.7-Etude des cycles de régénération .....	65
VI.8-Interférence des anions lors de la régénération de l'amine.....	66
VI.8.1-Dosage des chlorures.....	66
VI.8.2-Dosage des sulfates.....	67
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>68</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	
<b>ANNEXE</b>	

## Liste des abréviations



**MEI** : Membrane échangeuse d'ions.

**MEA** : Membrane échangeuse d'anions.

**MEC** : Membrane échangeuse de cations.

**MBP** : Membrane bipolaire.

**F** : Nombre de Faraday.

**D** : Compartiment Diluât.

**C** : Compartiment Concentrât.

**E** : Compartiment Electrodes.

**I** : Intensité de courant.

**U** : Potentiel.

**C<sub>i</sub>** : Concentration initiale de l'électrolyte.

**C<sub>f</sub>** : Concentration finale de l'électrolyte.

**V<sub>i</sub>** : Volume initial de l'électrolyte.

**V<sub>f</sub>** : Volume final de l'électrolyte.

**R<sub>ext</sub>** : Rendement d'extraction.

**R<sub>F</sub>** : Rendement faradique.

**ppm** : Partie par million.

**ppb** : Partie par billion.

## AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales et de génie des procédés (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), sous la direction de Monsieur le Professeur N. MAMERI. Il m'est agréable de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour son accueil dans son laboratoire, le suivi et les conseils avisés qu'il m'a prodigué au cours de cette étude.

Je remercie Monsieur H. GRIB, chargé de cours à l'ENP, pour l'aide précieuse et la critique de ces recherches qu'il m'a apporté tout au long de cette étude.

Je remercie Madame D. HARIK, Maître de conférences à l'ENP, d'avoir accepté de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Mademoiselle A. BENSMAHJ, Professeur à l'U.S.T.H.B, Monsieur T. AHMED ZAID, Maître de conférences à l'ENP et Mademoiselle J. ARRAR, Chargée de cours à l'ENP d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie aussi l'équipe des enseignants chercheurs du laboratoire notamment Mesdames D. MAMERI, N. ABDI, Messieurs H. LOUNICI, S. OUSSEDIK ainsi que M. DROUCHE pour leur collaboration et leur disponibilité durant cette étude.

Enfin, je remercie le personnel enseignant et technique de l'ENP ainsi que mes amis qui m'ont aidé et encouragé à réaliser ce travail.



# Introduction

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Le pétrole constitue l'une des sources d'énergie les plus utilisées de nos jours. Il est bon marché et contribue à la croissance des pays industrialisés. Son importance réside dans son utilisation diversifiée notamment les carburants qui sont utilisés pour les moteurs automobiles et aviation, les gaz liquéfiés employés pour le chauffage des habitations, les huiles et lubrifiants pour le graissage mécanique, etc....

Cependant l'utilisation du pétrole et ses produits dérivés a sensibilisé l'opinion sur les désastres écologiques et humains. En effet, les risques les plus importants commencent par le forage dont les conséquences sont multiples telles que l'éruption incontrôlée des puits de pétrole et la contamination des nappes phréatiques. D'autre part, les rejets d'oxydes de soufre ( $SO_x$ ) et d'hydrogène sulfureux ( $H_2S$ ) dégagés par la combustion des fuels lourds dans les raffineries constituent une des principales causes de la pollution atmosphérique, et sont à l'origine des pluies acides qui provoquent des nuisances inhérentes à la santé de l'homme et à son environnement.

La présence du soufre dans le pétrole ou ses produits dérivés nécessite donc une désulfuration poussée. Elle peut être obtenue par hydrogénation sous pression, par procédés bi catalytiques ou par fixation des gaz sulfureux formés dès la combustion soit par absorption dans l'éthylamine ou par injection dans le foyer de combustion du calcaire ou de la chaux.

Dans le cadre de notre étude, après avoir préalablement optimisé le courant électrique par des essais de désulfuration d'une solution synthétique de sulfures de sodium, nous nous sommes intéressés à la régénération par électrodialyse de la diéthylamine saturée en sulfures sur un support de charbon actif.

Notre contribution sera consacrée d'abord à des rappels sur les membranes, l'électrodialyse, le pétrole, le soufre et les méthodes de désulfuration, présentés respectivement aux chapitres I, II, III, IV, V.

Dans la partie expérimentale, après une description du matériel utilisé et de la méthodologie adoptée, nous présenterons une série d'essais de désulfuration par électrodialyse dans le but d'optimiser les paramètres de l'électrodialyseur. Une étude sur le couplage d'une colonne contenant de la diéthylamide adsorbée sur charbon actif et saturée en hydrogène sulfureux à l'électrodialyseur tout en suivant l'évolution des ions sulfures, du pH et de la conductivité en électrodialyse. Enfin nous étudions les différents cycles de régénération dans le but d'étudier le phénomène d'adsorption.

## I- Les membranes

### I.1- Introduction

La séparation des mélanges chimiques se fait par des techniques conventionnelles telles que la distillation, la filtration ou l'extraction par solvant.

De nos jours, on a tendance à utiliser de nouveaux procédés qui mettent en œuvre des membranes disposées sur le trajet des mélanges permettant ainsi leur séparation [1].

Les techniques membranaires présentent un très grand intérêt dans plusieurs domaines, car elles sont plus rapides, plus efficaces et surtout plus économiques.

S'effectuant à température ambiante, elles permettent de traiter des constituants thermosensibles ou thermodégradables sans en altérer leurs qualités physico-chimiques, biochimiques ou organiques [2].

### I.2- Définition

Les propriétés des membranes semi-perméables ont été étudiées depuis très longtemps. Mais ce n'est que récemment qu'ont été examinées les possibilités de réaliser des membranes constituées du même matériau que les résines échangeuses d'ions. Dans la plupart de leurs applications, les membranes sont utilisées comme phase de séparation entre deux solutions différentes [3].

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) les plus couramment utilisées sont des échangeurs organiques constitués d'un réseau tridimensionnel de polymère, sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels ioniques, qui ont tendance à se solvater lorsque l'échangeur est mis au contact d'une solution aqueuse.

Pour maintenir la structure de l'échangeur, les chaînes macromoléculaires sont reliées entre elles par des ponts d'où une structure tridimensionnelle plus ou moins réticulée [4].

Lorsque l'ionisation des groupements fonctionnels que porte la membrane (sites échangeurs fixes) donne un réseau de charges négatives, la membrane est dite échangeuse de cations (MEC) ; si ces charges sont positives, la membrane est dite échangeuse d'anions (MEA).

Les ions qui assurent l'électroneutralité du système (les ions échangés) sont appelés les contre-ions. Ces ions mobiles de même signe que les sites de la membrane sont appelés les co-ions [5].

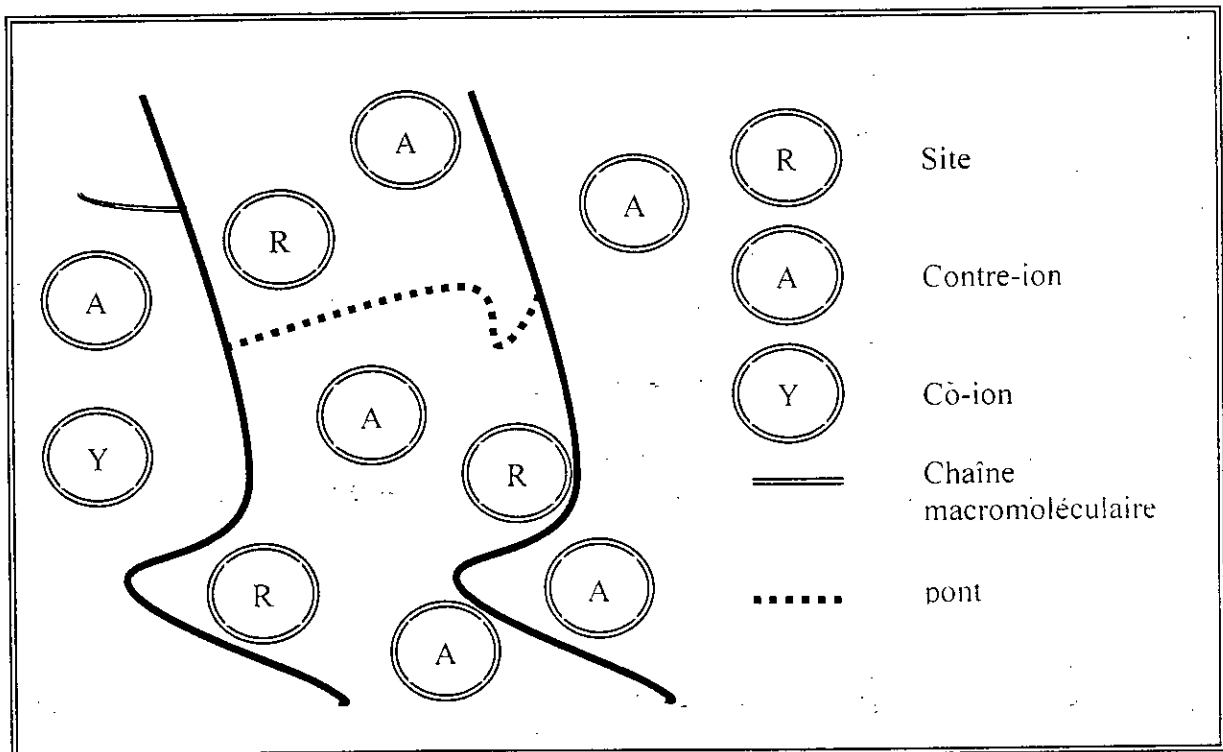


Figure I.1 : Représentation schématique d'un échangeur d'ions.

### I.3- Les membranes d'électrodialyse

#### I.3.1- Différents types de membranes

Elles sont classées en deux catégories :

##### a- Membranes mono fonctionnelles :

Elles sont caractérisées par des sites de même signe [6]. Il existe deux types :

- 1- Les membranes échangeuses d'anions (MEA) : Elles sont perméables aux anions, les groupements fonctionnels sont donc chargés positivement [7].

2- Les membranes échangeuses de cations (MEC) : Les groupements sont chargés négativement ce qui permet le passage des cations (figure n°1.2) [8].

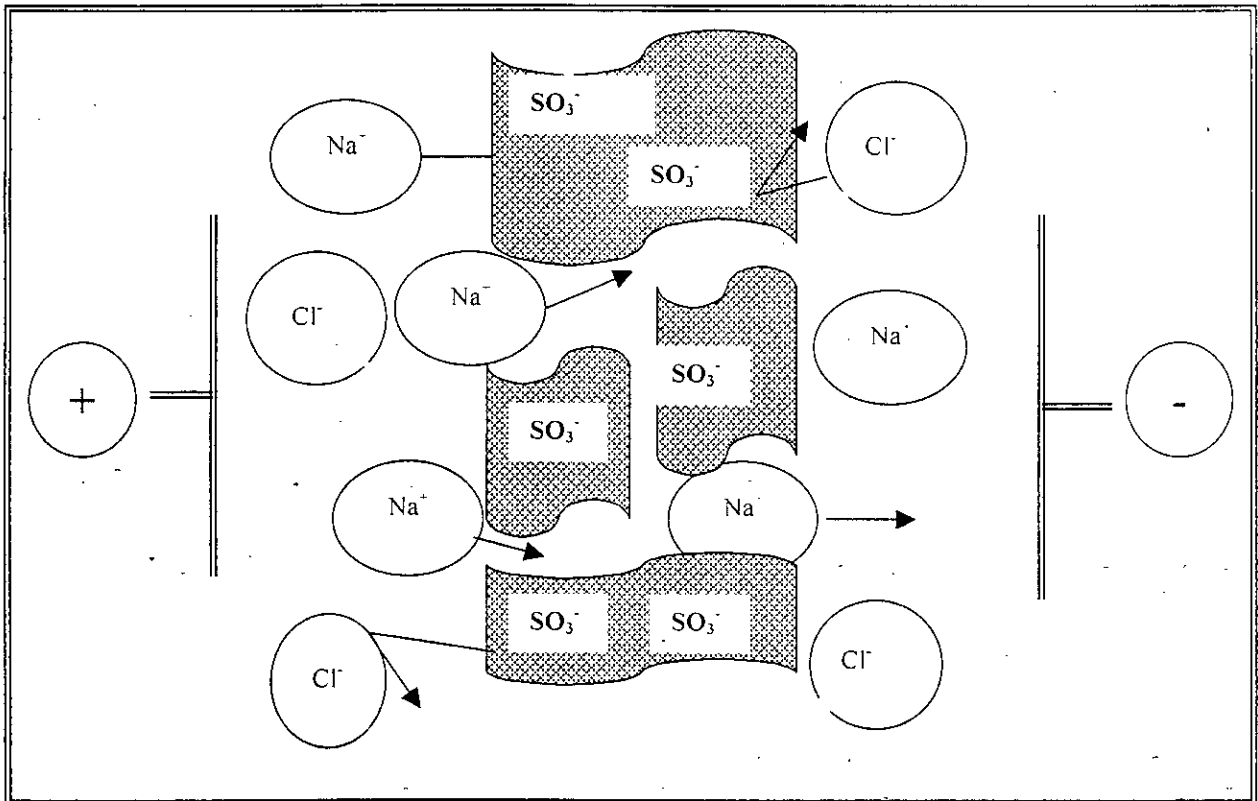


Figure n°1.2 : Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations

Les principaux sites actifs dans les membranes échangeuses d'ions sont donnés dans le tableau n° 1 : [9]

Tableau n°1 : les différents sites actifs des membranes échangeuses d'ions

MEC	MEA
Sulfonique : $SO_3^{2-}$	Alkyl Ammonium
Phosphorique : $PO_3^{2-}$	$NR_3^+$ , $NHR_2$ , $NH_2R^+$
Carboxylique : $COO^-$	Phosphonium : $PR_3^+$
Arsénique : $ASO_3^{2-}$	Sulfonium : $SR_3^+$

**b- Membranes bifonctionnelles :**

Ce sont des membranes qui portent à la fois des groupements ionisables négatifs et positifs, on distingue les membranes suivantes :

**1- Membranes amphotères :**

Les groupements ionisables sont répartis de telle manière que la distance moyenne entre deux sites de signes contraires n'excède pas quelques dizaines d'Angström [10].

**2- Membranes bipolaires :**

Ce sont des membranes formées par collage d'une membrane échangeuse d'anions sur une membrane échangeuse de cations. Celles-ci permettent la production d'acides et de bases à partir de leur sel, par dissociation de l'eau en  $H^+$  et  $OH^-$  au niveau de l'interface [10].

**3- Membranes mosaïques :**

Ce sont des matériaux hétérogènes dont les zones échangeuses de cations et d'anions sont disposées côte à côte perpendiculairement au plan de la membrane [10].

**I.3.2- Mode de fabrication :**

Il existe trois modes de préparation de ces membranes :

- a- La méthode chimique :** très utilisée, généralement, elle est mise en œuvre du latex comportant des noyaux aromatiques tel que, le latex de polystyrène réticulé par du divinylbenzène ou du butadiène. Le styrène peut être sulfoné pour obtenir des MEC ou du chlorométhyle puis aminé pour obtenir des MEA [11].
  
- b- La méthode radiochimique** comporte généralement le greffage radiochimique, sous l'influence d'un rayonnement (bêta, gamma ou X) d'un composé aromatique (tel que le styrène) sur un support inerte (tel qu'une feuille de polyéthylène). Le noyau aromatique peut ensuite être

fonctionnalisé par des réactions analogues à celles de la méthode chimique. Au greffage direct par voie radiochimique, la méthode de greffage par peroxydation radiochimique est préférée. La réaction de peroxydation sous irradiation a été étudiée de façon très détaillée par Chapiro et ses collaborateurs [12]. Cette méthode a permis la préparation d'une grande variété de membranes par greffage d'un certain nombre de monomères sur différents films.

- c- **La méthode photochimique** nécessite la présence de fonctions photosensibles dans le polymère. Ainsi, la polyvinylacétone peut fixer un monomère comme l'acrylonitrile, les fonctions cétones étant sensibles aux rayonnements UV.

#### **I.4- Caractéristiques physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions :**

Les propriétés essentielles des membranes échangeuses d'ions se résument en ces différentes caractéristiques : [13]

##### **I.4.1- Capacité d'échange :**

Un volume donné de matériau membranaire contient un certain nombre de groupements fonctionnels, qu'on appelle la capacité d'échange de la membrane. On exprime en général cette capacité en nombre de milli équivalents par gramme de membrane sèche.

##### **I.4.2- Taux de réticulation :**

Il dépend de la proportion d'agents réticulants introduits au moment de la fabrication de la membrane.

##### **I.4.3- Sélectivité :**

La sélectivité d'une membrane est définie à partir du nombre de transport du contre ion. Ce dernier est déterminé par la différence de potentiel qui s'établit entre deux compartiments séparés par la membrane, et contenant le même électrolyte à deux concentrations différentes.

L'expression de la sélectivité (P) est donnée par la relation suivante :

$$P = \frac{(t_m - t_s)}{1 - t_s}$$

$t_m$  : représente le nombre de transport du contre-ion dans la membrane.

$t_s$  : représente le nombre de transport dans la solution.

#### **1.4.4- Résistance mécanique :**

Les membranes échangeuses d'ions doivent avoir une bonne tenue mécanique pour pouvoir résister aux contraintes auxquelles elles sont soumises lors de leurs utilisations, en particulier, en électrodialyse (montage et démontage du module).

#### **1.4.5- Résistance électrique :**

La membrane échangeuse d'ions doit assurer une bonne perméabilité des contre-ions, donc une bonne conductivité électrique. Cette conductivité électrique dépend de plusieurs paramètres, on citera en particulier : la structure de la membrane, la taille des contre-ions et leur covalence, de la température et de la concentration de l'électrolyte dans lequel elle est immergée.

#### **1.4.6- Stabilité chimique et thermique :**

Les membranes échangeuses d'ions doivent fonctionner dans une large gamme de température et de pH, en présence d'agents chimiques ou biochimiques agressifs.

#### **1.4.7- Gonflements :**

Les échangeurs d'ions sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais le réseau moléculaire étant poreux, l'eau peut pénétrer à l'intérieur. La capacité hydrophile des sites échangeurs et des contre-ions est responsable de la perméation de la majeure partie de l'eau dans la membrane.

Le taux d'humidité des membranes est voisin en général de 50% mais il peut être de 25 à 80%.



## I.5- Les principales techniques membranaires et leurs applications :

Les procédés membranaires les plus utilisés sont définis ci-dessous :

### I.5.1- Procédé de dialyse :

- a- **Dialyse** : c'est un transfert moléculaire sous l'effet d'un gradient de concentration. L'hémodialyse constitue à l'heure actuelle l'application la plus importante de la dialyse, elle est destinée aux personnes atteintes d'insuffisance rénale partielle ou totale [14].
- b- **Dialyse ionique** : c'est une migration d'ions à travers une membrane ionique sous un gradient de concentration. Elle est utilisée pour la séparation de petites molécules [14].
- c- **Piésodialyse** : c'est une dialyse sous l'effet d'une pression différentielle [14].
- d- **Electrodialyse** : c'est une technique similaire à la dialyse, mais sous l'effet d'un champ électrique additionnel. Sa principale application réside dans le dessalement d'eaux saumâtres, la déminéralisation de solutions diverses ou alors la récupération de certains constituants ionisants [15].
- e- **Electrométathèse** : c'est une technique similaire à l'électrodialyse, mais conduisant à une synthèse chimique dans certaines cellules du module. Cette technique est utilisée pour la séparation de solutions salines ou pour la régénération d'acides [15].
- f- **Electro-électrodialyse** : c'est l'électrodialyse avec réaction d'oxydoréduction aux électrodes dont chaque cellule est équipée. Son domaine d'application réside dans la séparation des solutions salines et la régénération d'acides [15].
- g- **Electrodécantation** : la floculation est amorcée par l'action d'un champ électrique sur les particules colloïdales [15].

### I.5.2- Procédé de filtration :

- a- **Micro-filtration** : c'est une filtration de particules de 0.05 à 3 micromètres sous un gradient de pression. Les applications concernent

la clarification et la stérilisation des eaux et des liquides alimentaires ou biologiques.

- b- Ultrafiltration** : c'est une technique similaire à la microfiltration, mais avec une plage de taille des particules comprise entre 0,002 et 0,05 micromètres. Elle intervient dans différents domaines tels que les industries agro-alimentaires, textiles, pharmaceutiques, le traitement des eaux et des effluents.
- c- Osmose inverse** : c'est un transfert de solvant sous un gradient de pression, du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, à travers une membrane qui retient les particules de la taille des ions. Ses applications concernent le traitement des eaux.
- Production d'eau de consommation par dessalement d'eau de mer ou eau saumâtre.
  - Production d'eau adoucie pour usage industriel.
  - Production d'eau ultra-pure pour l'industrie électronique ou pharmaceutique.
  - Concentration de lait, d'une solution de lactosérum et jus de fruits.\*

### 1.5.3- Procédé de perméation :

- a- Perméation liquide** (pervaporation) : elle consiste à vaporiser partiellement un mélange au travers d'une membrane, dont la face aval est maintenue sous vide partiel, pour assurer le transfert de matière. Sa première application était pour l'obtention d'éthanol absolu à partir d'une distillation contenant 10 à 20% d'eau.
- b- Perméation gazeuse** : c'est une séparation de phases gazeuses par différence de vitesses de passage à travers une membrane sous pression différentielle. Ces applications concernent essentiellement la récupération d'hydrogène des gaz de purge des usines d'ammoniac.

## II- Electrolyse

### II.1- Définition :

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est perméable tout en étant imperméable au solvant.

L'électrodialyse désigne donc le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable, sous l'effet d'un champ électrique [16].

### II.2- Historique :

Depuis plus d'un siècle, les chercheurs ont réalisé des progrès considérables concernant la fabrication des membranes d'électrodialyse permettant ainsi d'élargir son domaine d'application.

Le tableau ci-dessous représente les différentes étapes d'évolution du procédé :

**Tableau n° 2 :** Historique de l'électrodialyse [17]

Année	Chercheurs	Principaux travaux
1890	Oswald	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Etude des propriétés des membranes semi-perméables.</li> <li>▪ Constatation de l'existence du potentiel de membrane à la limite avec la solution et par conséquent une différence de concentration.</li> </ul>
1911	Donnan	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Confirmation de la constatation d'Oswald.</li> <li>▪ Développement des équations mathématiques qui décrivent la concentration à l'équation libre.</li> </ul>
1929	Ko Sollner	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Etude et synthèse des 1<sup>ères</sup> membranes de nitrocellulose.</li> </ul>
1940	Meyer et Strauss	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Suggestion d'un procédé d'électrodialyse comportant plusieurs compartiments utilisant des MEC et MEA, répondant aux critères de sélectivité et de propriétés électriques, cependant leurs propriétés mécaniques et leur stabilité chimique étant restées insuffisantes.</li> </ul>
Début des années 50	Kressmane et Tye	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Etude des phénomènes relatifs aux variations de points avec la MEA pour la destination des densités du courant limite.</li> </ul>
	Giude et Mac Rae	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Description des membranes satisfaisant aux propriétés requises en électrodialyse.</li> </ul>
1953		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Mise sur le marché des 1<sup>ères</sup> membranes industrialisées par la société américaine IONICS (Ionics Incorporated).</li> <li>▪ L'application de l'électrodialyse dans différents domaines.</li> </ul>

1959	Lewis et Tye	▪ Etude des rendements du procédé électrodialyse dans le traitement de plusieurs types de solution de décapage.
1960	Helforch	▪ Etude de la sélectivité de nouvelles membranes synthétiques.
1963	Katz	▪ Publication des résultats obtenus lors du traitement par électrodialyse des eaux usées, ce qui a permis de déduire que ce procédé est efficace pour l'adoucissement de l'eau.
1964	Goldring	▪ Importance du flux trans-membranaire en fonction de la densité de courant.
1965	Astrichemical et Fobuyama	▪ Application industrielle de l'électrodialyse pour la production de sel au Japon puis en Corée au Koweït et à Formose.
1972	Trivedi, Prober et Tuwener	▪ Démonstration de l'intérêt technico-économique pour la récupération et le recyclage des sels de nickel et les cyanures d'argent et de cuivre de l'industrie galvanoplastie.
1980		▪ Introduction d'un nouveau procédé pour la réduction du point de colmatage des membranes, c'est l'électrodialyse à l'inversion du courant.
Les années 90		▪ Fixation à la surface d'une membrane échangeuse de cations, d'un film mince échangeurs d'anions.

### II.3- Principe de l'électrodialyseur:

L'électrodialyse est une technique membranaire séparative qui permet d'éliminer les espèces ionisées minérales ou organiques contenues dans une solution aqueuse [18].

Elle met en œuvre des membranes perméables aux ions dont la force de transfert est le champ électrique.

L'empilement de l'électrodialyse comporte un certain nombre de compartiments séparés par des membranes qui sont alternativement perméables aux anions et aux cations.

Les électrodes sont placées dans les compartiments terminaux. Sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant les membranes échangeuses de cations (MEC) et les anions migrent vers l'anode en traversant les membranes échangeuses d'anions (MEA). Grâce à la disposition alternée des membranes, les cations sont arrêtés par la MEA, et réciproquement ; il en résulte une augmentation de la

concentration des compartiments appelés compartiments de concentration ou concentrât (C) et une diminution dans les compartiments adjacents appelés compartiments de dilution ou diluât (D). L'électrodialyse permet donc d'épurer en électrolyte les solutions du compartiment (D) et de concentrer celles du compartiment (C) [19].

La figure n°: II.1 illustre le principe général d'un électrodialyseur.

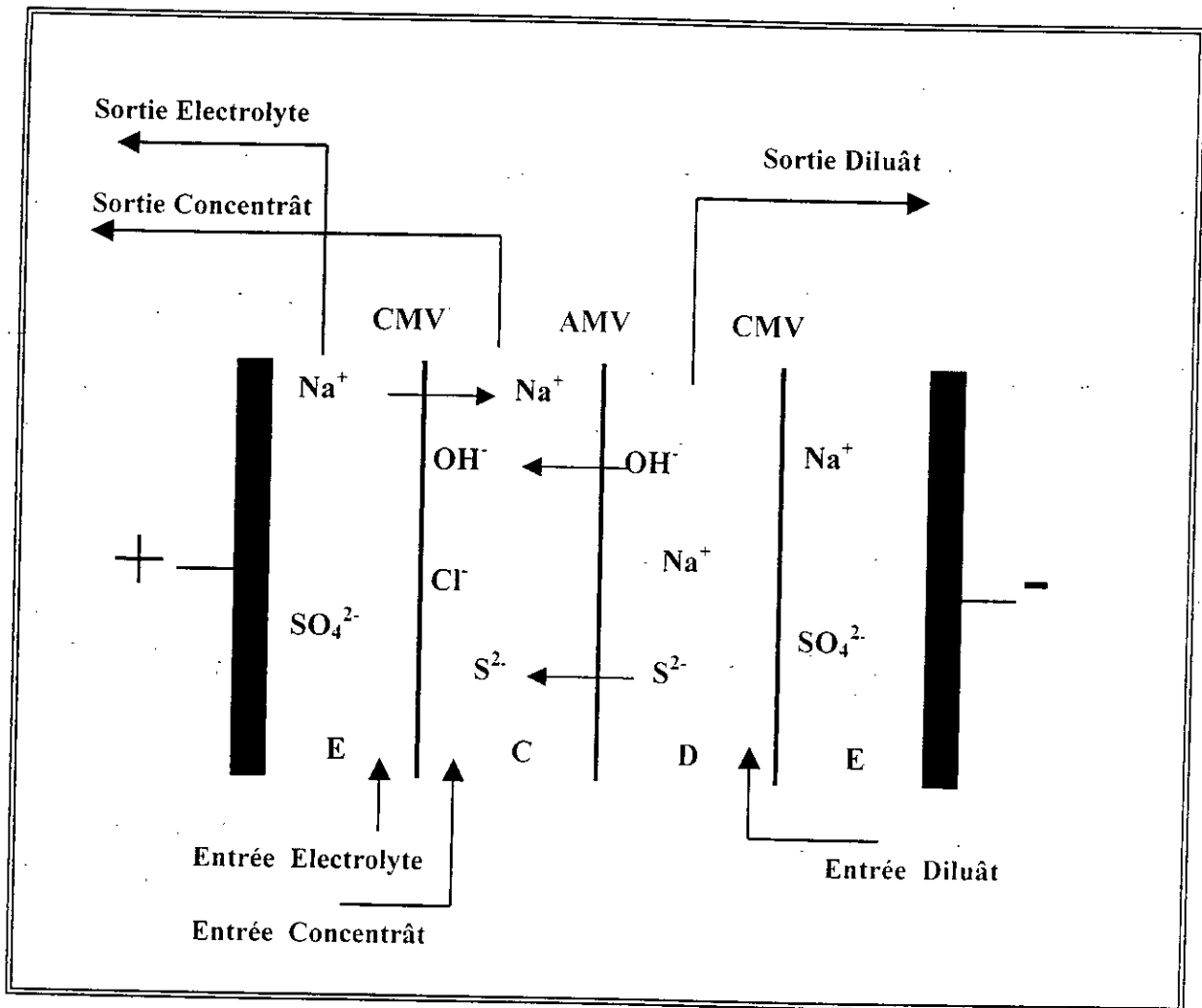


Figure II.1 : Principe de fonctionnement de l'électrodialyseur

#### II.4- Phénomènes concomitant l'électrodialyse

Le transfert de matière au niveau des interfaces membrane-solution s'accompagne de certains phénomènes secondaires entraînant la diminution de l'efficacité de l'électrodialyseur, parmi lesquels nous citerons :

### II.4.1- Polarisation primaire :

Ce phénomène apparaît au voisinage des membranes : En effet, les membranes constituent une barrière pour les ions, qui se déplacent sous l'influence du champ électrique : le nombre de transport  $t_{im}$  (fraction des charges électriques transportées par un ion considéré) des ions dans cette barrière est différent du nombre de transport  $t_i$  dans la solution. [20]

$$t_i = \frac{\lambda_i \cdot Z_i \cdot C_i}{\sum \lambda_i \cdot Z_i \cdot C_i}$$

Avec :

$C_i$  : concentration de l'ion dans la solution

$Z_i$  : charge de l'ion

$\lambda_i$  : conductivité ionique dans la solution

$\sum \lambda_i Z_i C_i$  : somme des termes  $\lambda_i Z_i C_i$  pour tous les ions présents en solution

L'étude de ce phénomène consiste à suivre l'évolution des profils de concentration de part et d'autre de la membrane au cours du passage du courant.

La figure II.2, relative à une membrane échangeuse de cations séparant deux compartiments où circule un électrolyte, montre comment s'amorce et se poursuit le phénomène dans les couches limites  $C_x$  et  $C_y$  respectives du diluât et du concentrât, entre la zone turbulente des solutions (S) et la membrane (M).

En absence de courant, la concentration dans les solutions est uniforme (figure II.2.(1)). Par contre si on applique une tension, le nombre de transport  $t_m$  (nombre de charges électriques transportées, par ion considéré) du cation (1) dans la MEC est supérieur à  $t_s$ , nombre de transport des cations en solution.

Il se produit, alors, au voisinage des interfaces, un abaissement de concentration du côté du concentrât (figure II.2.(2)). [21]

Après un court régime transitoire, des gradients de concentration s'établissent dans les couches limites où la diffusion constitue le seul mode de transport capable d'y fournir le flux complémentaire de cations nécessaires au maintien d'un courant stationnaire (figure II.2.(3)).

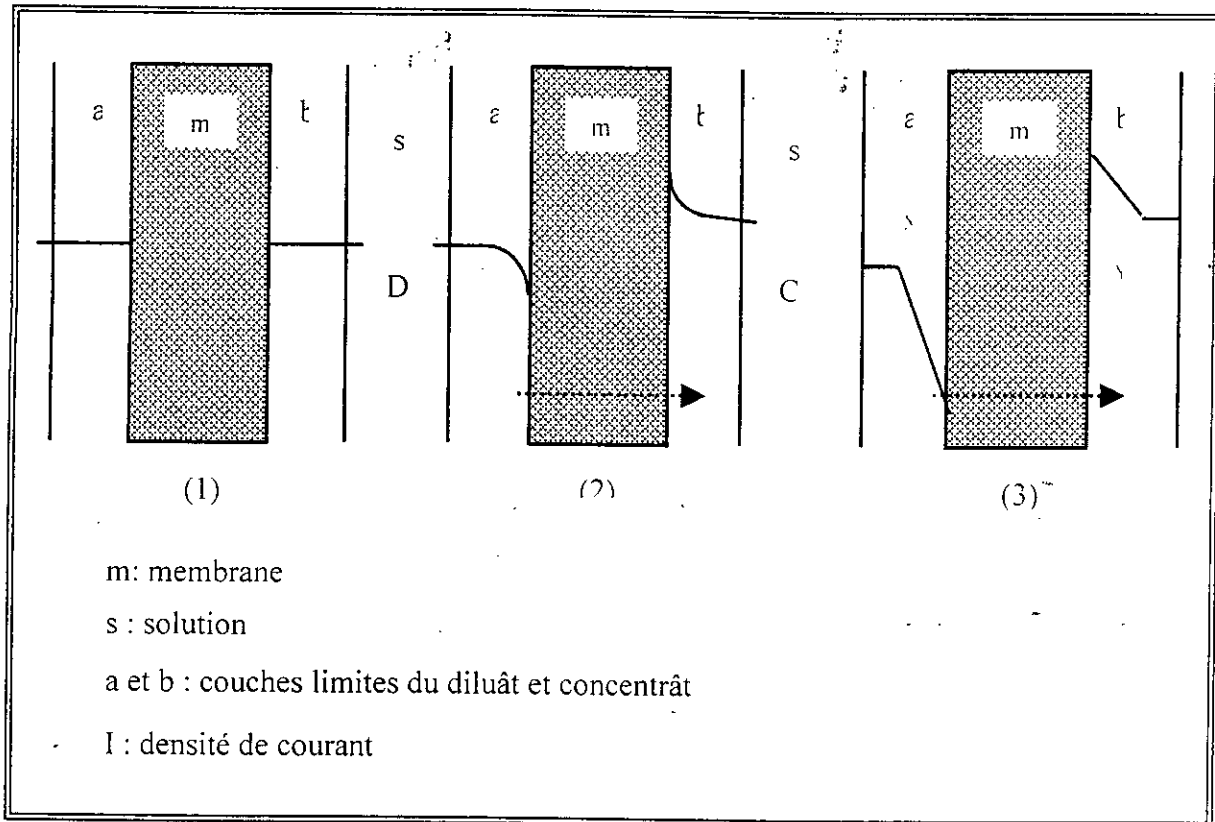


Figure II.2 : Profils des concentrations en électrodialyse

#### II.4.2- Ionolyse :

Quand la concentration des ions au ras de la membrane devient très faible, elle peut se rapprocher de celle des ions issus de l'ionolyse du solvant. A partir d'une certaine valeur, fonction des mobilités ioniques, les ions du solvant contribuent au passage du courant électrique. Par exemple, si dans une solution aqueuse de pH égal à 7, un anion a une mobilité 5 fois plus faible que celle de l'ion hydroxyle, ce dernier franchira de façon significative la membrane perméable aux anions pour transporter sa part de courant électrique dès que la concentration de cet anion atteindra  $1/5$  de  $10^{-7}$  mol/l [16].

### II.4.3- Electro-osmose :

On peut la définir comme étant le flux des molécules qui se produit dans un milieu possédant une charge statique sous l'influence du champ électrique. Selon la nature et l'agencement des membranes, le liquide s'appauvrit ou s'enrichit en molécules d'eau et en molécules neutres entraînées.

La combinaison de l'électro-osmose et des phénomènes de polarisation est parfois dénommée effet Bethe-Toropoff [16].

### II.4.4- Effet Joule :

L'échauffement de la solution au passage du courant électrique ne se manifeste que si la différence de potentiel appliqué aux bornes de la cellule d'électrodialyse est très importante, en même temps que l'intensité. Celle-ci dépend de la résistivité des solutions, notamment de celle du diluât. Pour éviter l'échauffement de la cellule d'électrodialyse et de son contenu, on peut la placer dans un milieu thermorégulé ou bien faire circuler les solutions, en particulier l'électrodât, en les maintenant à une température fixe. On peut aussi rendre le compartiment plus conducteur [16].

### II.4.5- Dénaturation des membranes :

Elle apparaît par suite de leur usage en présence de composés chimiques. La vitesse de cette dénaturation dépend des produits se trouvant dans l'électrodialyseur et de la densité du courant électrique qui la traverse. Elle peut résulter de quatre causes différentes.

#### a- Empoisonnement :

Il s'agit de réactions chimiques entre la membrane et les composés présents dans la solution (phénols, poly phénols, ions de fer, de manganèse....) qui entraînent soit la neutralisation des sites actifs, soit la fixation définitive de molécules ou de radicaux.

#### b- Formation de dépôts :

L'existence de zones appauvries en ions du soluté au voisinage des membranes contenant le diluât peut provoquer une augmentation locale de la concentration soit en ions  $H^+$  soit en ions  $OH^-$ . Ces variations de pH



conduisent alors à la formation de précipités, et notamment à des dépôts d'hydroxydes sur les membranes.

### c- Colmatage :

Quand de gros ions ou de grosses molécules (par exemple, protéines) sont en contact avec les membranes, ils peuvent rester fixés, par suite de l'existence de forces électrostatiques ou de phénomènes d'adsorption : ils forment alors une pellicule colmatante qui annihile les propriétés d'échange de membranes.

Quelquefois, et pour des durées assez longues, des gels se forment.

### d- Formation d'un biofilm :

Lorsque des micro-organismes (bactéries, levures, champignons) trouvent un milieu favorable à leur développement dans l'une ou l'autre des solutions de l'électrodialyseur, ils peuvent se fixer à la surface d'un conduit ou sur une face d'une membrane et constituer un écran isolant au passage des ions et donc du courant électrique[16].

## II.4.6- Courant limite :

Le phénomène de polarisation primaire en électrodialyse devient important quand l'intensité de courant appliquée est élevée.

Lorsque la concentration à l'interface solution-membrane tend vers zéro, on dit alors que la polarisation totale est atteinte ; dans ce cas la valeur de la densité de courant est ce qu'on appelle : la densité de courant limite.

L'expression du courant limite est la suivante :

$$i_m = \frac{Z.F.D.C}{\delta.(t_m - t_s)}$$

$i_m$  : densité de courant I/S

Z : valence de l'ion

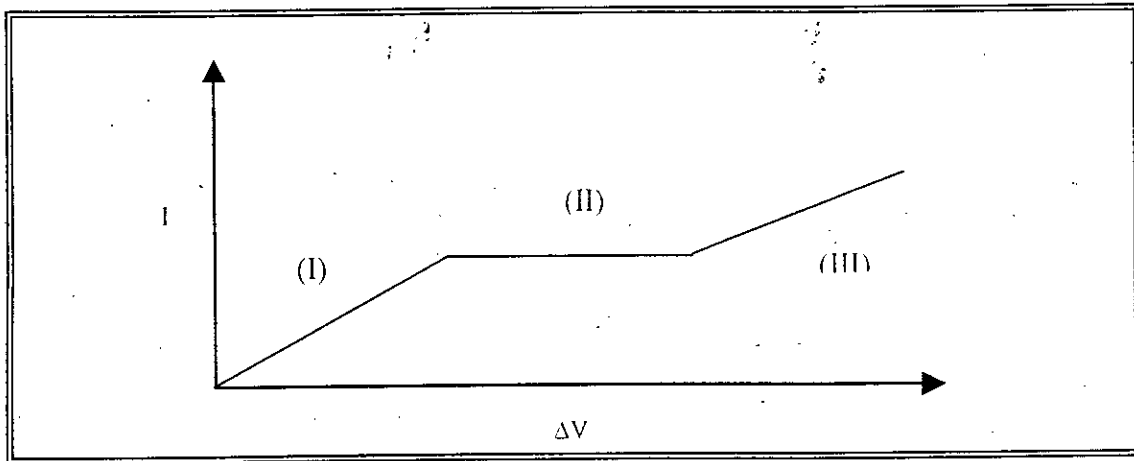
D : coefficient de diffusion de l'ion en solution

$\delta$  : épaisseur de la couche limite

F : constante de Faraday

$t_m$  : nombre de transport dans la membrane

$t_s$  : nombre de transport dans la solution



**Figure II.3 :** courbe intensité / potentiel

La figure II.3 nous permet de déterminer la valeur de la densité du courant limite, on y distingue trois parties :

- a- Une première région linéaire qui correspond à la variation de la densité de courant  $i$  en fonction de la tension appliquée  $V$ . la pente de cette droite représente la somme des résistances de l'électrolyte et des membranes.
- b- Un palier représente la polarisation totale de la cellule de l'électrodialyseur, le flux ionique traversant la membrane atteint sa valeur maximale et la densité de courant reste constante quand la tension augmente.
- c- Une croissance au-delà du palier correspondant au transport des ions  $H^+$  et  $OH^-$  issus de la dissociation de l'eau causée par l'augmentation de la tension[8].

Le fonctionnement de l'électrodialyseur en cette région réduit considérablement la durée de vie des membranes.

### II.5- Rendement faradique :

Le rendement faradique d'un électrodialyseur est défini comme étant le rapport du courant électrique théoriquement nécessaire, à la quantité réellement dépensée pour transmettre une quantité donnée d'espèces chargées.

Pour les ions monovalents, le rendement faradique est donné par la relation suivante :

$$R_f = \frac{(C_i \cdot v_i - C_f \cdot v_f) \cdot F}{I \cdot t \cdot n}$$

$C_i, C_f$  : concentration initiale et finale en mole/l

$v_i, v_f$  : volume initial et final en litre

F : nombre de Faraday = 96500 coulombs

I : intensité en ampère

t : temps en seconde

n : nombre de cellules

## II.6- Domaines d'application de l'électrodialyseur :

Bien que diverses applications de la déminéralisation par électrodialyse puissent être envisagées au stade industriel, il n'y a pas eu de réalisations vraiment importantes sauf pour le dessalement des eaux saumâtres [22].

On peut citer certaines applications qui sont en cours de développement : [9]

- La récupération d'acide fluorhydrique et de soude à partir des résidus des industries d'aluminium ou de fluorosilicate.
- La production et récupération d'acides organiques
- La régénération des bains de décapage d'acier inoxydable.
- Le recyclage de la soude dans l'industrie papetière.
- La désulfuration de gaz de combustion par absorption dans une solution alcaline et régénération de celle-ci
- Le recyclage et la concentration des métaux et des acides en galvanoplastie
- La récupération de l'argent dans les bains photographiques.
- La conversion du sulfate de sodium et le recyclage acide/base dans l'industrie chimique, dans le domaine du textile.

### III. Le pétrole

#### III.1 Définition :

Le pétrole brut est un fluide constitué principalement d'hydrocarbures ; il contient également des composés organiques soufrés, oxygénés et azotés. On le rencontre dans les bassins sédimentaires, où il occupe les vides de roches poreuses appelé réservoirs. Les gisements de pétrole correspondent à une accumulation dans une zone où le réservoir présente des caractéristiques favorables et constitue un piège: la fuite du pétrole – moins dense que l'eau – est rendue impossible vers le haut par la présence d'une couverture (argiles, sel) et latéralement par une géométrie favorable (dôme anticlinal, biseau de sables dans des argiles) [23].

#### III.2 Origine du pétrole :

Le pétrole a pour origine la substance des êtres, animaux ou végétaux, vivant à la surface du globe et particulièrement en milieu aquatique. La matière organique ainsi produite se dépose au fond des mers et des lacs et est incorporée aux sédiments. À mesure que ceux-ci sont enfouis, les constituants organiques se transforment, principalement sous l'action de la température, en hydrocarbures dont une partie vient progressivement se concentrer dans les pièges des réservoirs poreux [24].

Si la composition élémentaire globale des pétroles est relativement fixe, la structure chimique de leurs constituants varie plus largement, ce qui entraîne une grande diversité des propriétés physiques (densité, viscosité) ainsi que des teneurs très variables dans les différents types de produits obtenus par raffinage. En particulier, la présence de soufre dans certains pétroles pose des problèmes de corrosion et de pollution atmosphérique, tant au stade du raffinage qu'à celui de l'utilisation industrielle ou domestique de leurs dérivés [24].

#### III.3- Principaux produits pétroliers :

Le but de l'industrie du raffinage est de transformer les divers pétroles bruts traités en produits commerciaux conformes aux spécifications.

La classification de ces composés en fonction du poids moléculaire des hydrocarbures intervenant dans leur composition peut se faire comme suit : [25]

- a- **Gaz** : hydrogène et hydrocarbures légers (gaz industriel et pétrochimie)
- b- **Gaz liquéfiés** : propane et butane commerciaux pour usage domestiques et industriels.
- c- **Carburants** : pour moteurs automobiles et aviation.
- d- **Carburéacteurs** : pour avions à réaction, turbines à gaz ou fusées.
- e- **Kérosène ou pétrole lampant** : pour éclairage, chauffage ou signalisation.
- f- **Gasoil** : carburant pour moteur diesel rapide.
- g- **Fuel-oil domestique** : combustible pour installation de chauffage domestique ou installation industrielle à faible puissance.
- h- **Huiles légères** : bases lubrifiantes entrant dans la composition des huiles moteur ou encore huiles de graissage pour petite mécanique.
- i- **Huiles lourdes** : bases visqueuses entrant dans la composition des huiles moteur.
- j- **Huiles cylindre** : pour machine à vapeur et usages grossiers.
- k- **Paraffines et cires** : protection en alimentation, isolation électrique.
- l- **Fuel-oils lourds** : combustibles pour installation de chauffage de grande puissance pour les centrales électriques, ou carburants pour les gros diesel fixes ou marins.
- m- **Asphaltes** : bitume routier, étanchéité en construction, emballage et moulage.
- n- **Coke** : combustible industriel ou fabrication d'électrodes.

## IV. Le soufre

### IV.1- Définition

Le soufre est un non-métal qui appartient à la famille de l'oxygène. Ce solide diamagnétique a une masse volumique voisine de  $2000 \text{ kg/m}^3$ .

Il s'associe à presque tous les éléments (sauf l'iode, l'azote, le bore, les métaux précieux et les gaz rares de l'air) et peut jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur. Il se combine à l'hydrogène en donnant le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ , gaz à l'odeur d'œuf pourri.

Les composés oxygénés du soufre sont très nombreux. Le soufre est utilisé pour la vulcanisation du caoutchouc. Sous forme combinée (acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sulfates, sulfures), ses utilisations sont nombreuses.

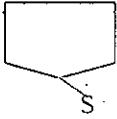
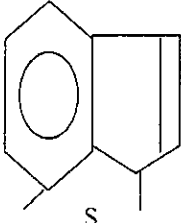
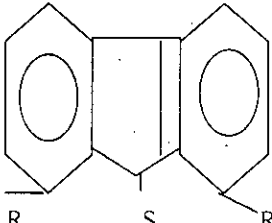
Le soufre est l'un des constituants fondamentaux de la matière vivante ; il est présent dans certains acides aminés. [26]

En effet, les dérivés du soufre sont nombreux, parmi eux se trouvent les dérivés du soufre bivalent : [27]

- **Thiols ou mercaptans** : de formule générale  $\text{R-SH}$ , se subdivisent en thioalcools où R est aliphatique et en thiophènes où R est aromatique. Les produits pétroliers contiennent de nombreux mercaptans.
- **Sulfures** :  $\text{R-S-R}$ , correspondent aux oxydes (éthers-oxydes)  $\text{R-O-R}$ , de nombreux sulfures se trouvent dans les produits pétroliers distillés.
- Dérivés du soufre quadrivalent et les dérivés du soufre hexavalent.
- **Acides sulfoniques** : la classe la plus importante de composés organiques de ce groupe est constituée par les acides sulfoniques  $\text{R-SO}_3\text{H}$  et leurs dérivés.
- **Composés hétérocycliques sulfurés** : les atomes du soufre  $-\text{SO}-$  ou  $-\text{SO}_2-$  peuvent être inclus dans des cycles saturés.
- Dans le pétrole liquide, les composés soufrés les plus importants sont généralement les thiophènes et en particulier les familles du benzothiophène et dibenzothiophène qui ont une structure cyclique.

Les formes du soufre présent dans les fractions pétrolières sont portées dans le tableau IV.1.

**Tableau n°IV.1** : les composés du soufre dans le pétrole [28].

H <sub>2</sub> S Hydrogène sulfureux	S <sub>8</sub> Soufre élémentaire	R-SH mercaptans
R-S-R' sulfures	R-S-S-R' disulfures	 tétrahydrothiophène
 Benzothiophène	 Dibenzothiophène	

**IV.2- Méthodes d'analyse du soufre dans le pétrole****IV.2.1- Méthode de combustion Wickbold :****A- Principe :**

Les prises d'essai des produits gazeux ou liquéfiés sont passées dans une flamme oxydrique d'un brûleur à aspiration ou elles sont brûlées avec un large excès d'oxygène.

Les prises d'essai de produits visqueux ou solides sont de préférence dissoutes dans un mélange essence légère/toluène et traitées ensuite comme prises d'essai de produits liquides. Elles peuvent également être brûlées dans un courant d'oxygène ou dans une nacelle à combustion.

Les oxydes de soufre obtenus sont transformés en acide sulfurique par absorption dans une solution de peroxyde d'hydrogène. En fonction de la quantité de soufre dans la prise d'essai, les ions sulfates de la solution d'absorption sont dosés soit par : conductimétrie, turbidimétrie, néphélométrie ou par indicateurs colorés [29].

**B- Domaine d'application :**

Cette méthode est utilisée pour la détermination de la teneur en soufre totale des gaz naturels, des gaz de raffinerie et des produits pétroliers présents à l'état liquide. Les teneurs faisant l'objet de ce procédé peuvent aller de 1 à 10.000 mg/kg. Elle peut aussi doser les distillats dont la teneur en soufre est inférieure à 300 mg/kg [27].

Pour des prises d'essai ayant des teneurs plus élevées, on peut d'abord les diluer avec un solvant exempt de soufre. Elle ne peut pas être utilisée pour le dosage du soufre dans les huiles.

**IV.2.2- Méthode de l'acétate de plomb :**

L'échantillon vaporisé passe à travers un papier imprégné d'acétate de plomb dans des conditions déterminées. L'acide sulfhydrique réagit avec l'acétate de plomb et provoque une coloration du papier réactif variant du jaune au noir, en fonction de la quantité d'acide sulfhydrique présent.

- Si la coloration persiste, on note que l'acide sulfhydrique est positif.
- Si la coloration jaune initiale disparaît dans les 5 min, il y'a présence de méthyl-mercaptan.

Cette méthode à l'acétate de plomb permet le dosage de l'acide sulfhydrique contenu dans les gaz de pétrole liquéfié, le seuil de détectabilité est de 4 mg d'acide sulfhydrique dans 1 m<sup>3</sup> de gaz, de pétrole liquéfié.

**IV.2.3- Méthode à la lampe :**

Une prise d'essai passée est brûlée dans un système clos en utilisant une lampe convenable et une atmosphère artificielle composée d'anhydride carbonique et oxygène, les oxydes de soufre résultants sont absorbés dans une solution d'eau oxygénée neutre à 1,5% qui oxyde l'anhydride sulfureux.

Après avoir entraîné par l'air l'anhydride carbonique absorbé par l'eau oxygénée, l'acidité est dosée au moyen d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium en présence de rouge de méthyle comme indicateur.



Ce procédé est applicable à l'analyse de produits tels que : l'essence, le pétrole lampant, l'essence lourde, les hydrocarbures aromatiques industriels et autres produits pétroliers liquides qui peuvent être entièrement brûlés dans une lampe, dont la teneur en soufre totale est supérieure à 0,01% en masse.

#### IV.2.4- Méthode par spectrométrie de fluorescence x dispersive en énergie :

L'échantillon est placé dans le rayonnement émis par une source radioactive à faible énergie appliquée, par exemple une source au  $^{55}\text{Fe}$  (rayon typique = 740 MBq).

Le rayonnement X caractéristique qui en résulte est mesuré et le comptage cumulé est comparé avec celui d'un échantillon d'étalonnage préalablement préparé, afin d'obtenir la concentration en soufre.

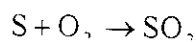
Trois gammes d'étalonnage sont nécessaires pour couvrir le domaine de concentration de 0,01 à 5%.

Cette méthode est applicable pour les hydrocarbures tels que les naphthas, distillats, fuel-oils, résidus huiles de base uniquement pour lubrifiants, carburants sans plomb et leurs constituants.

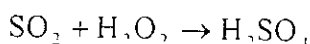
#### IV.2.5- Méthode au tube de quartz :

Le principe de la méthode consiste à faire passer les gaz (vapeurs) résultants de l'évaporation et la combustion de l'échantillon, en présence d'oxygène, sur un quartz fritté.

Le quartz présent comme catalyseur, est sous l'effet de la température qui varie de 900°C à 1000°C. La réaction ayant lieu est celle qui permet d'obtenir le  $\text{SO}_2$  :



Le soufre, produit de la combustion, est d'abord entraîné par un courant d'air purifié, puis sera absorbé par l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour donner l'acide sulfurique :



Elle est applicable pour les produits pétroliers peu volatils tels que :  
Gasoils, fuels, huiles et bitumes. Dans le cas des huiles, la présence de certains additifs peut fausser les résultats.

#### IV.3- Effets du soufre :

Les composés du soufre présents dans les produits pétroliers doivent être éliminés car ils provoquent les effets suivants :

##### IV.3.1- Conséquences sur les installations :

- a- Le soufre est oxydé pendant la combustion et en présence de l'eau formée, il finit par se transformer en acide sulfurique dilué qui corrode les cheminées des installations de chauffage, les tuyaux d'échappement des moteurs et le moteur lui-même à l'arrêt [30].
- b- Le soufre présente de mauvaises odeurs et provoque la corrosion du matériel de stockage.
- c- Il est un poison pour les catalyseurs.
- d- Il diminue la qualité indétonnante des essences.

##### IV.3.2- Autres conséquences :

Nous allons nous intéresser aux émissions de  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  car ce sont les plus dangereux.

###### a- Dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) :

La teneur de l'atmosphère en  $\text{SO}_2$  varie de 0,03 ppb à 50 ppm à proximité des sites industriels polluants.

Les émissions totales dans le monde en  $\text{SO}_2$  sont annuellement de 150 à 200 millions de tonnes dont 100 à 130 millions de tonnes sont causées par les émissions anthropogéniques.

Les émissions naturelles sont dues aux volcans tel que celui du pinatubo (Philippines) en juin 1992 dont l'émission dans l'atmosphère a été estimée à 20 millions de tonnes et aux eaux côtières par l'oxydation du diméthylsulfure produit par les bactéries. Quant aux émissions humaines, les causes sont diverses, à savoir l'utilisation des combustibles contenant du soufre et lors du traitement de minerais sulfurés [31].

**b- L'hydrogène sulfureux (H<sub>2</sub>S) :**

L'hydrogène sulfureux est un gaz acide rejeté dans l'atmosphère par des industries diverses liées par exemple au pétrole et au charbon. Il est incolore, inflammable et d'une odeur similaire à celle des œufs pourris. Ce gaz présente un goût sucré. [32]

C'est un gaz extrêmement toxique puisque son inhalation peut provoquer une mort presque immédiate. En cas d'une concentration moyenne de ce gaz, on observe une dyspnée par œdème du poumon, des troubles de l'équilibre ou coma, des irritations oculaires, nausées, toux et vision de halos autour des lumières. [33]

Le traitement d'une telle intoxication comporte le repos et l'oxygénation.

Selon les spécifications américaines, la teneur en H<sub>2</sub>S dans l'air ne doit pas dépasser 10 ppm en volume, ce qui correspond donc à 15 mg/m<sup>3</sup> d'air pour une durée d'exposition inférieure à 8 heures/jour. [32]

En général, on recommande une teneur inférieure à 20 ppm. [33]

### V.1- La désulfuration :

L'un des procédés d'épuration est la désulfuration qui, par définition, est l'action de désulfurer c'est à dire éliminer le soufre que ce soit celui contenu dans les différents produits pétroliers que dans les effluents gazeux. En effet, grâce à cette technique qui, entrée en application dans les pays les plus industrialisés, la lutte contre la pollution atmosphérique par les oxydes de soufre ( $SO_x$ ) et la lutte contre le problème de corrosion des réservoirs et du matériel utilisé ont pris une très grande ampleur [34].

Les procédés de désulfuration peuvent être classés en trois catégories :

- Désulfuration catalytique
- Désulfuration par absorption
- Désulfuration par adsorption

### V.2- Désulfuration catalytique

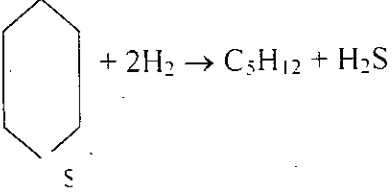
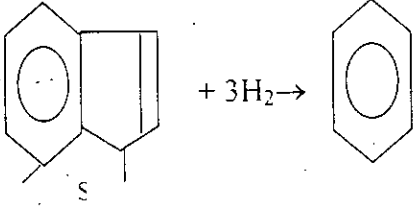
#### V.2.1- Hydrodésulfuration (HDS) :

Dans ce procédé, le soufre est éliminé sous forme  $H_2S$  qui sera récupéré par diverses méthodes. L'opération s'effectue, en général, entre 350-400 °C, sous des pressions allant de 25 à 40 atm et en présence de catalyseurs (tableau n° V.1)

Tableau n°V.1: Les différents catalyseurs utilisés en Hydrodésulfuration [36]

	CATALYSEURS (%massique)			
	CoMo	NiMo	NiCoMo	NiW
Cobalt	2,5		1,5	
Nickel		2,5	2,3	4,0
Molybdate	10,0			
Tungstène				16,0

Les molécules soufrées sont détruites dans l'ordre suivant : mercaptans et sulfures, polysulfures et composés thiophéniques légers (tableau n° V.2).

Composé sulfuré	Réaction de désulfuration
H <sub>2</sub> S	Élimination par absorption ou extraction
Mercaptans	$R-SH + 2H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
Sulfures	$R-S-R' + 2H_2 \rightarrow R-H + R'-H + H_2S$
disulfures	$R-S-S-R' + 3H_2 \rightarrow R-H + R'-H + 2H_2S$
sulfure cyclique	
Benzothiophène	

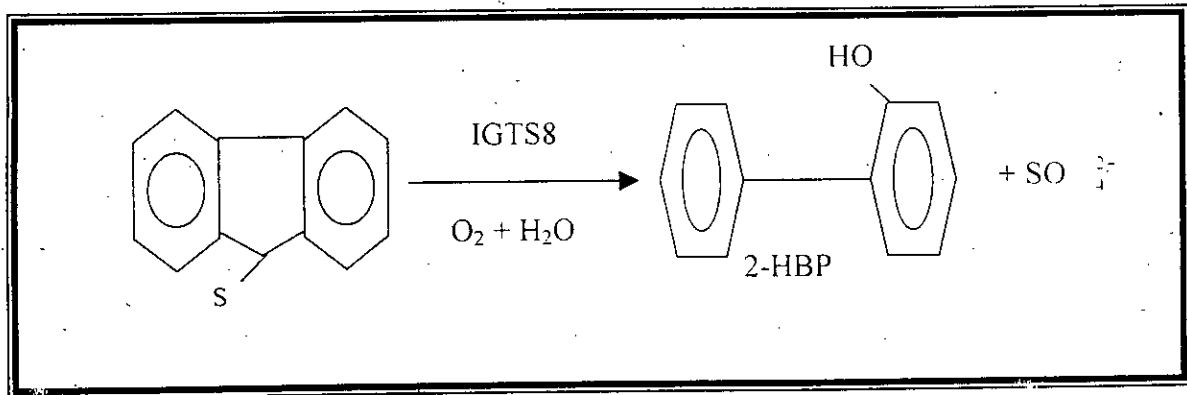
Cependant, cette technique présente quelques inconvénients, à savoir :

- Elle s'effectue à de très hautes températures et pressions.
  - Elle est applicable pour l'élimination des composés sulfurés légers tels que : mercaptans et thiophènes, mais ne l'est pas pour les composés lourds tels que : les dibenzothiophènes.
  - Elle n'est pas sélective et peut modifier certaines caractéristiques.
  - Elle est très onéreuse. En effet, pour traiter l'équivalent de 20000 barils/jour, il faut une unité de HDS coûtant 40 millions de dollars, sans compter le prix des installations pour l'hydrogène et la récupération d'anhydride sulfureux (H<sub>2</sub>S).
- [35]

### V.2.2- Désulfuration biocatalytique :

Cette technique met en jeu une bactérie nommée IGTS8 qui n'est pas spécifique qu'aux composés sulfurés car elle peut détruire une bonne partie des hydrocarbures. Son rôle est d'attaquer les longues chaînes carbone-sulfure en les solubilisant et produire ainsi des composés organiques désulfurés [37].

La bactérie IGTS8, en présence d'oxygène et d'eau, transforme le dibenzothiophène (DBT) en 2-hydroxybiphényl (2-HBP) et sulfate, selon la réaction :



Cette technique est surtout applicable pour les carburants diesel afin de pouvoir réduire leur teneur en soufre de 2000 ppm jusqu'à 500 ppm (selon les nouvelles spécifications).

Ce procédé nécessite :

- Un biocatalyseur qui a pour rôle d'augmenter l'activité des cellules microbiennes et la sélectivité et d'assurer un temps de demi-vie égal à 20h au maximum.
- Un bioréacteur qui est composé de quatre principales phases : air, eau, micro-organismes et le produit à traiter. Le temps de séjour doit être inférieur à 1h.
- Un système de séparation qui permet d'une part d'obtenir un produit traité (désulfuré) et d'autre part de recycler l'eau et la biomasse.
- Un système de récupération des sulfates. Ces derniers sont introduits dans une solution contenant des cations, qui peuvent être soit des ions : sodium (Na<sup>+</sup>), ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ou alors calcium (Ca<sup>2+</sup>), pour produire soit des sulfates de sodium qui seront rejetés en mer, soit des sulfates d'ammonium qui sont de très bons fertilisants ou bien du gypse (CaSO<sub>4</sub>).

### V.2.3- Oxydation catalytique des SO<sub>2</sub> contenus dans les gaz de combustion :

L'opération consiste à oxyder les SO<sub>2</sub> contenus dans les gaz de combustion en SO<sub>3</sub> qui sera converti en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué.

L'effluent gazeux subit d'abord un dépoussiérage à chaud (918°C). Après lavage, les SO<sub>2</sub> sont oxydés en SO<sub>3</sub> dans un convertisseur en présence d'un catalyseur qui est le vanadium pentoxyde. Le gaz est ensuite refroidi jusqu'à 193 °C dans une tour d'absorption qui permet de récupérer l'acide.

Ce procédé est devenu opérationnel depuis 1967 [28].

### V.3- Désulfuration par absorption :

#### V.3.1- Absorption des gaz acides :

Le traitement par l'amine est un procédé d'absorption largement utilisé pour l'élimination des H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> et d'autres gaz acides. Pour cela, on utilise une amine organique (mono-, di- ou tri-éthyl-amine) qui absorbe H<sub>2</sub>S à une température supérieure à 148°C. L'effluent gazeux non traité passe dans une colonne à contre-courant d'une solution d'amine à 68°C[28].

D'autres procédés ont été développés mais en employant des réactifs différents, les plus utilisés sont : phosphate de potassium, acides aminés ou des carbonates de potassium [37].

#### V.3.2- Traitement caustique :

Le traitement caustique est un procédé d'extraction basique permettant l'élimination des acides organiques, des mercaptans, H<sub>2</sub>S et les composés phénoliques sulfureux des produits pétroliers [28].

Cette technique est applicable pour les distillats légers avec des rendements très élevés.

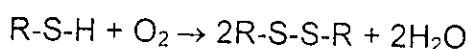
L'opération est réalisée par la mise en contact d'une solution caustique de 5 à 20% en poids avec le produit à traiter à contre-courant, dans une colonne.

Le composé, une fois traité, est évacué à une pression variant de 0,70 à 3,40 bar , et à une température variant entre 38 et 88°C. le rapport produit/solution caustique peut varier de 1 à 10.

La solution caustique est régénérée soit par contact avec une vapeur chaude ou avec de l'air. Mais, cette régénération ne peut atteindre les 100%, elle dépend de la concentration des impuretés contenues dans la solution caustique.

Dans ce type de désulfuration, on utilise généralement des activateurs qui, une fois mélangés à la solution caustique, permettent d'améliorer la qualité des produits pétroliers ou l'élimination totale des mercaptans, parmi lesquels, nous citerons : méthanol, crésol, phénol, phénolate et le ferrocyanure.

Ce procédé est parfois combiné à une oxydation du type :



On remarque que cette réaction ne contribue pas à la diminution de la teneur en soufre, elle a pour but de transformer le mercaptan en un disulfide qui est moins dangereux vis-à-vis des catalyseurs à base de plomb.

#### V.4- Désulfuration par adsorption : [34]

##### V.4.1- Désulfuration d'effluents gazeux de raffinerie au moyen de masses régénérables :

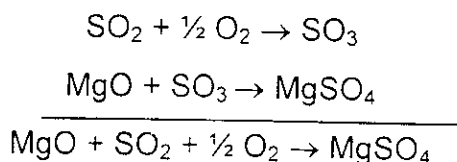
Ce procédé utilise une masse désulfurante régénérable à base de MgO (oxyde de magnésium) qui fixe les SO<sub>x</sub> sous forme de sulfate de magnésium. Le solide est régénéré par réduction du sulfate au moyen de H<sub>2</sub>S.

L'intégration de ce procédé avec une unité Claus permet de transformer en soufre élémentaire, les SO<sub>x</sub> récupérés, sans dépense d'énergie ni de réactifs coûteux.

L'opération s'effectue en deux étapes :

##### 1<sup>ère</sup> étape : La désulfuration

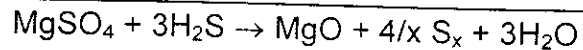
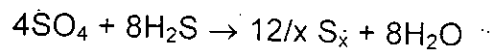
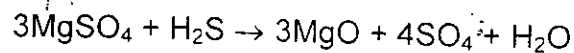
La désulfuration se fait comme suit :





**2<sup>ème</sup> étape : La régénération**

Les réactions qui ont lieu sont :

**V.4.2- Adsorption sur tamis moléculaire : [28]**

Cette technique est en général applicable pour l'adsorption sélective des composés sulfureux issus des hydrocarbures légers à savoir : GPL (gaz de pétrole liquéfié), propane, butane, pentane et oléfines légers.

Par cette méthode, on peut éliminer le  $\text{H}_2\text{S}$ , les sulfides, les disulfides et les mercaptans.

L'opération consiste en le passage du produit à traiter à travers le tamis moléculaire à température ambiante et à pression très élevée permettant ainsi la liquéfaction de l'hydrocarbure.

Il existe plusieurs types de tamis moléculaires : 4A, 5A et le 13X, tous fabriqués à base d'alcali-métal-alumino-silicate ayant les mêmes propriétés que l'argile et le feldspath.

Le 13X est le plus efficace car il possède une capacité d'adsorption plus grande et peut fixer de très fines particules tels que les aromatiques.

L'adsorption sur tamis moléculaire présente un très grand intérêt, elle est actuellement de plus en plus utilisée et surtout en industrie pétrolière ou pétrochimique.

## VI.1- INTRODUCTION :

L'étude présentée ici a pour but de régénérer la diéthylamine saturée en soufre par électrodialyse et cela après avoir effectué des essais de déminéralisation d'une solution de sulfures de sodium permettant l'optimisation du courant électrique.

L'avantage des techniques électromembranaires réside dans le fait qu'elles peuvent réaliser en une seule opération l'élimination du rejet soufré et la régénération de l'amine grâce à un système de couplage colonne aminé-électrodialyse.

## VI.2- MATERIEL ET METHODES :

Nous présentons ici le matériel utilisé pour les essais d'électrodialyse ainsi que le protocole expérimental suivi des tests.

### VI.2.1- MATERIEL :

#### A. MODULE D'ELECTRODIALYSE :

Le module d'électrodialyse a été fabriqué au laboratoire des biotechnologies. Le matériau utilisé pour les différents éléments représentés sur la figure n°VI.1 est du plexiglas qui possède une bonne tenue mécanique. Il est facilement usinable, ayant une bonne résistance mécanique et inerte vis à vis des acides et bases.

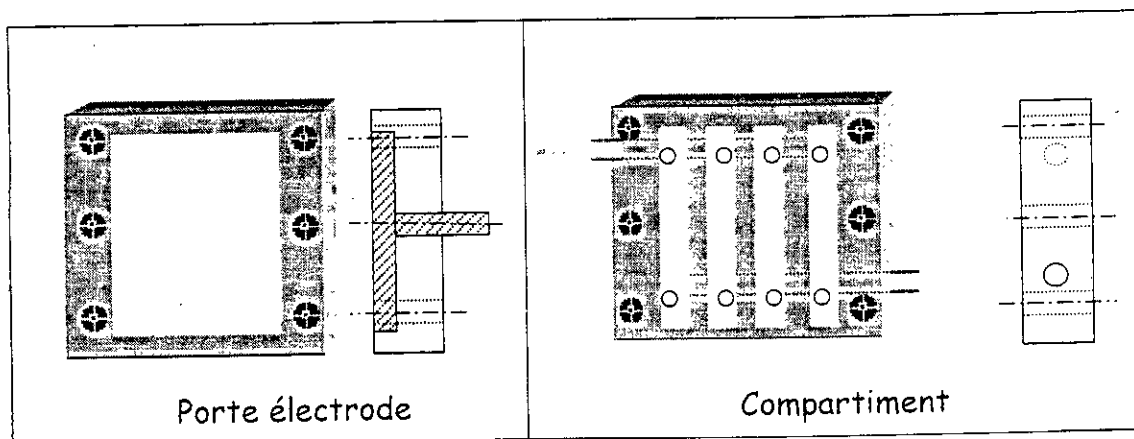


Figure n°VI.1 : Plan des éléments du module d'électrodialyse de laboratoire.

L'électrodialyseur comprend deux porte-électrodes et un nombre variable de compartiments, choisis selon l'utilisation. Lors de notre étude, 3 compartiments ont été nécessaires. Ces éléments ont une épaisseur de 10mm. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des joints en caoutchouc. L'étanchéité des électrodes au sein du porte-électrode est obtenue à l'aide de gel de silicone.

La circulation des solutions est assurée par des pompes à eau de marque SIEBEC-FRANCE® reliées aux compartiments à l'aide de tuyaux iso-versinic (fluoroélastomère à base de viton) et les alimentant latéralement du bas vers le haut. Les fluides circulent avec un débit de 460 l/h.

Le champ électrique est imposé au moyen de deux électrodes en titane platiné reliées à un générateur débitant un courant continu stabilisé en tension et en intensité de marque P.FONTAINE FRANCE® MC 3030C (tension maximale = 33v). Les paramètres courant-tension sont suivis par deux multimètres de marque Phywe (France).

## B. LES MEMBRANES :

Les membranes échangeuses d'ions utilisées sont des membranes micro poreuses à support organique. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau n°VI.1.

Tableau n°VI.1 : caractéristiques des membranes échangeuses d'ions utilisées.

Code	Fabriquant	Marque	Type	R ( $\Omega\text{cm}^{-2}$ )	$C_E$ (még/g)	e ( $\mu\text{m}$ )
AMV	Asahi Glass	Sélémion	MEA	2	1,2	110-150
CMV	Asahi Glass	Sélémion	MEC	2,7	2,4	110-150
MBP	Tokoyama soda		MBP			

## C. COLONNE AMINE :

La colonne utilisée pour le couplage avec l'électrodialyseur est un tube en acier de 1m de long et 8mm de diamètre, dont le rôle est de contenir la résine saturée en son soufre.

## VI.2.2- PRINCIPE DE LA METHODE:

Les cellules d'électrodialyse, éléments principaux de ce procédé, se composent de 3 circuits dans lesquels circulent les solutions aqueuses de sels et de sulfures, séparés par des MEI.

Sous l'effet d'un champ électrique, les anions et les cations migrent au travers des MEI (figure n°VI.2).

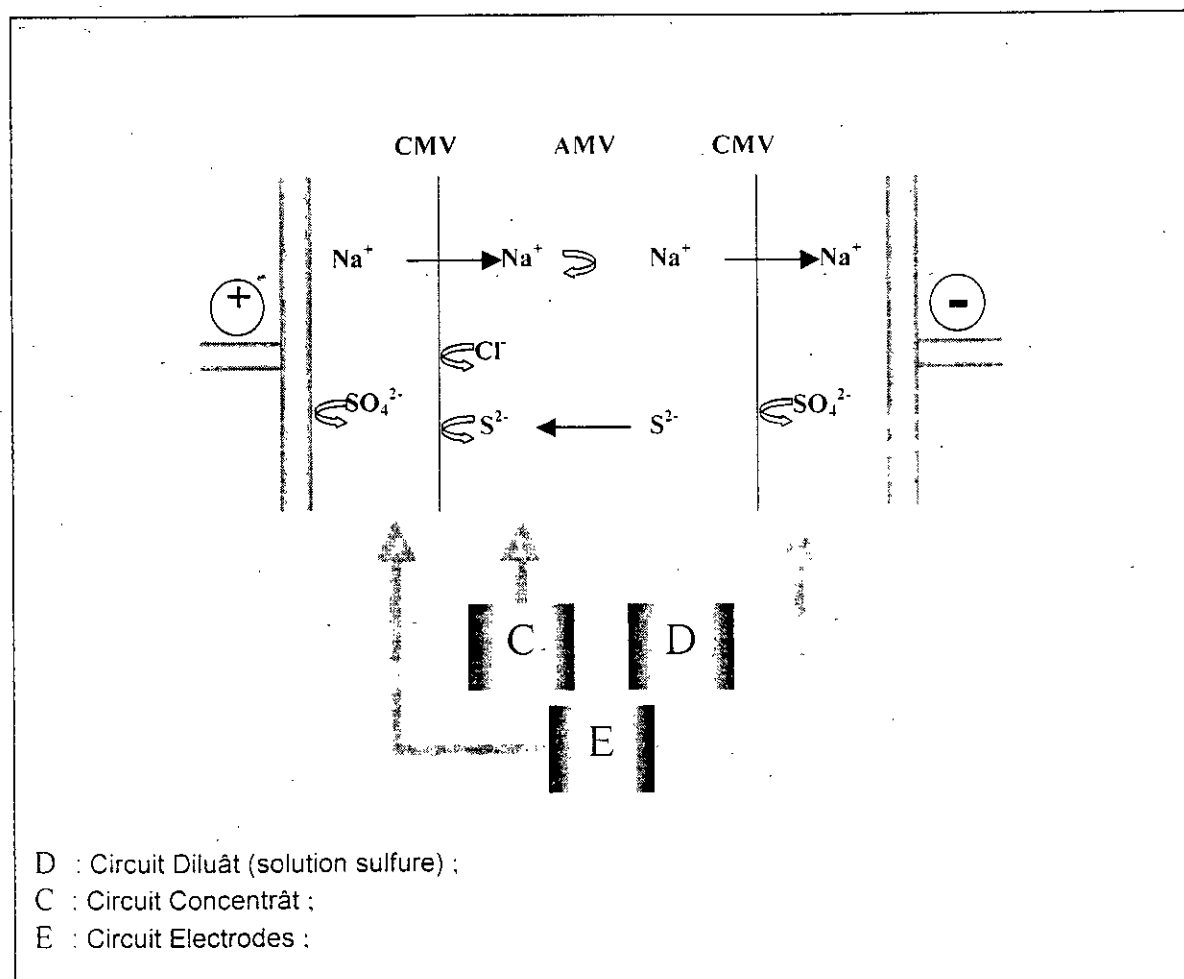


Figure n°VI.2 : Schéma d'électrodialyse

La deuxième technique (figure n°VI.3), utilise des membranes bipolaires, MBP, pour générer des ions hydroxyles et des protons. La cellule élémentaire est composée d'une membrane bipolaire, générant un flux acide et un flux basique. L'acide et base produits sont confinés dans des compartiments limités d'un côté par la membrane bipolaire et de l'autre coté respectivement par une membrane anionique (AMV) et cationique (CMV). Entre ces deux MEI circule la solution de sulfure.

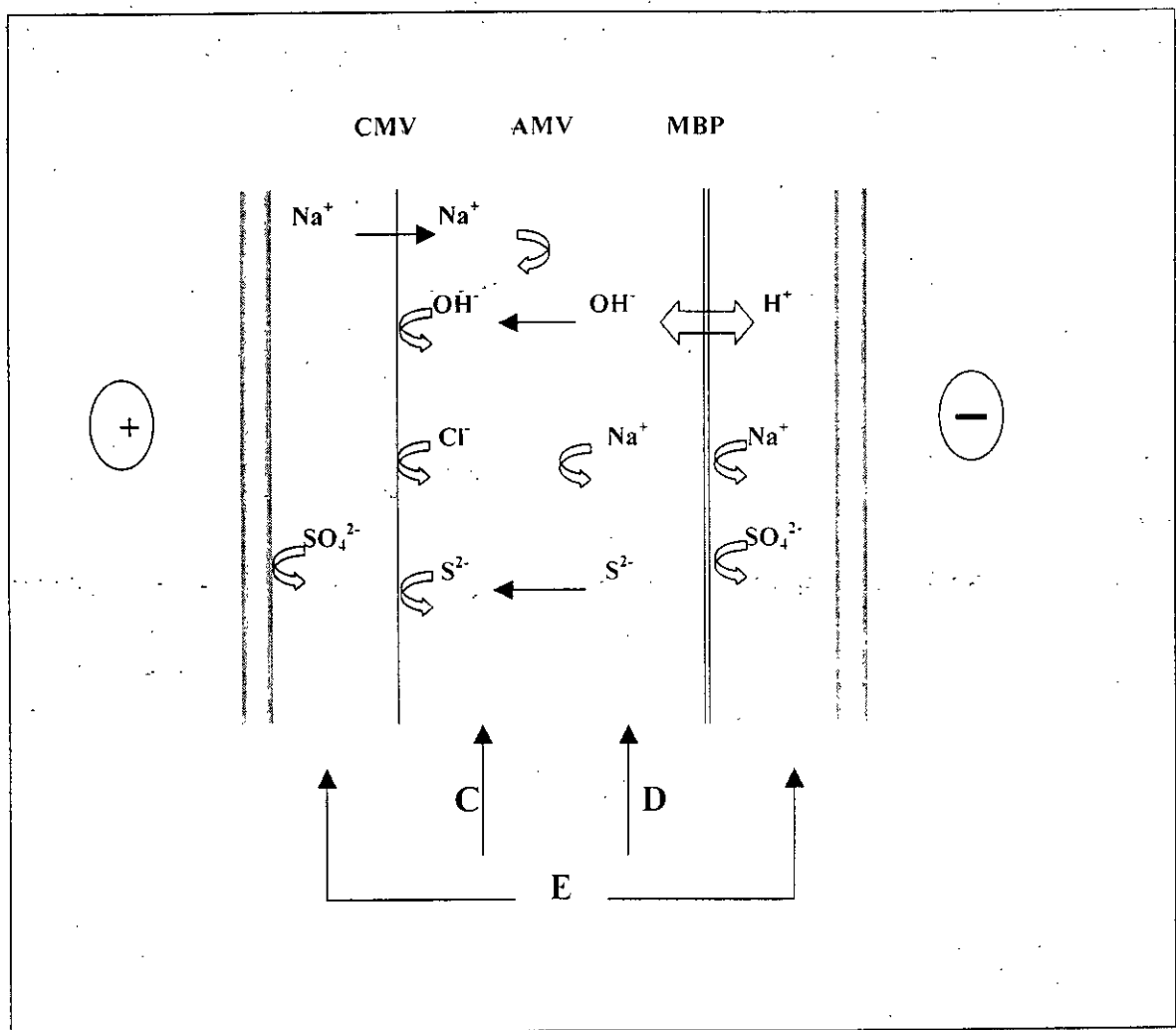


Figure n°VI.3 : Schéma d'électrodialyse utilisant une membrane MBP

Le passage d'un faraday entraîne la formation d'une mole d'ions  $\text{OH}^-$  à la cathode et d'une mole de protons à l'anode. Dans le même temps, une sélectivité idéale des membranes conduirait au transfert d'une mole d'ion sodium à travers la membrane cationique et d'une demi-mole d'ions sulfure à travers la membrane anionique pour former ainsi respectivement 1 mole de soude et 1 demi-mole de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) dans le compartiment concentrât et une demi-mole d'acide sulfurique dans le compartiment électrodes, alors que le compartiment diluât s'appauvrit en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{S}^{2-}$ .

### VI.3- DETERMINATION DU COURANT LIMITE :

Le relevé point par point de la tension aux bornes de l'électrodialyseur lors d'un balayage de la densité de courant nous permet de tracer la courbe *Intensité - tension* qui est représentée sur la figure n°VI.4.

La linéarité de la courbe pour les densités de courant supérieures à 170 mA traduit le comportement quasi-ohmique de l'empilement.

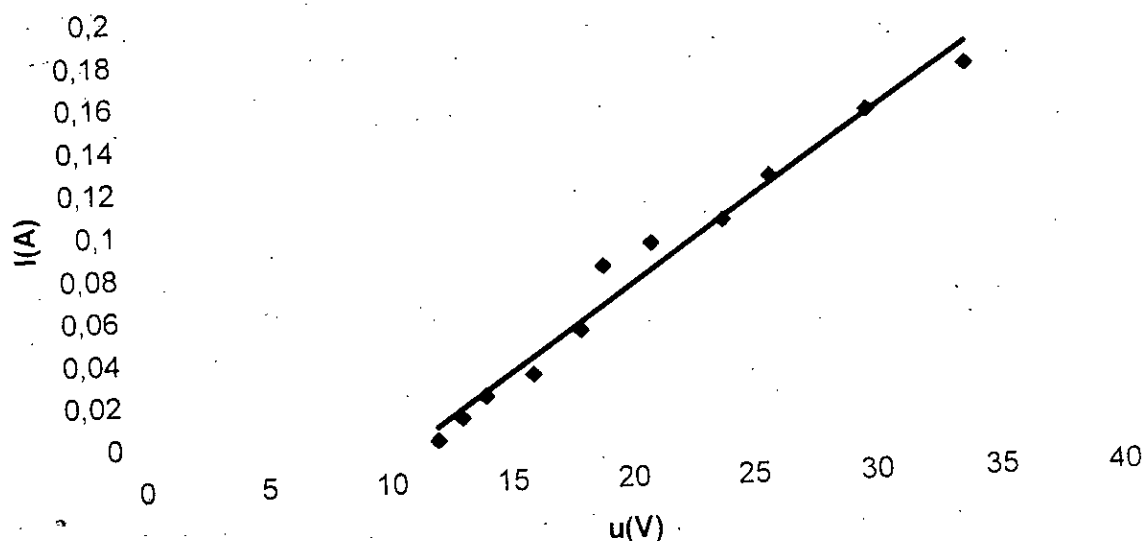


Figure n°VI.4 : Courbe intensité-courant

### VI.4- ETUDE DES PERFORMANCES DU PROCÉDE SANS MEMBRANE BIPOLAIRE

#### VI.4.1- Protocole d'électrodialyse :

Deux séries d'essais sont réalisés pour mieux comprendre l'intérêt ou non de la membrane bipolaire. Le tableau n°VI.2 répertorie les solutions utilisées dans chaque compartiment.

Tableau n°VI.2: Solutions utilisées lors des essais par électrodialyse.

Circuit	solution	Concentration (M)	Volume (ml)
Diluât	Na <sub>2</sub> S	0,1	400
Concentrât	NaCl	0,1	250
Electrodes	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2	1000

Afin d'homogénéiser les solutions et d'atteindre un état d'équilibre des membranes, les pompes, sont mises en route une dizaine de minutes avant l'application du champ électrique. Les solutions sont contenues dans des béchers. Après application du champ électrique, des échantillons de 1ml sont prélevés à intervalles réguliers dans les 3 compartiments. De plus, les paramètres suivants sont relevés : tension, intensité , pH et conductivité.



#### VI.4.2- Influence du courant sur la migration des ions sulfures:

Dans cette étude nous avons utilisé le dispositif représenté dans la figure.VI.2.

On fait circuler les solutions dans les différents compartiments pendant 10 minutes avant l'application du champ électrique afin d'atteindre un état d'équilibre des membranes et d'homogénéiser ainsi les solutions.

Pour établir l'emprise du courant appliqué sur la désulfuration, nous avons effectué une série d'essais en appliquant quatre intensités de courant, à savoir, 25, 50, 100 et 150 mA tout en gardant les conditions opératoires citées dans le tableau IV.2.

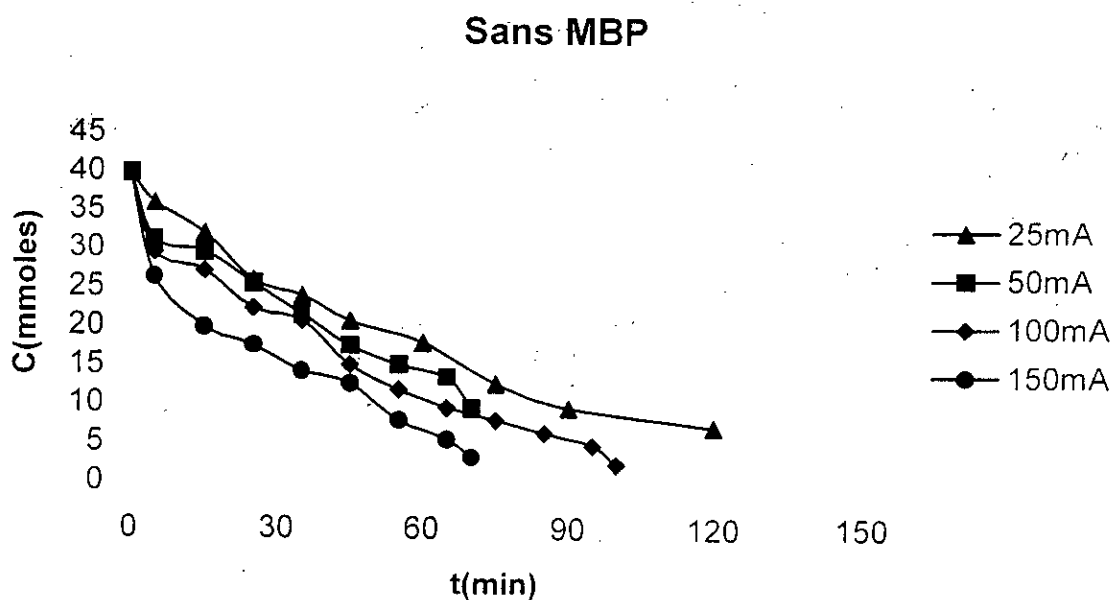
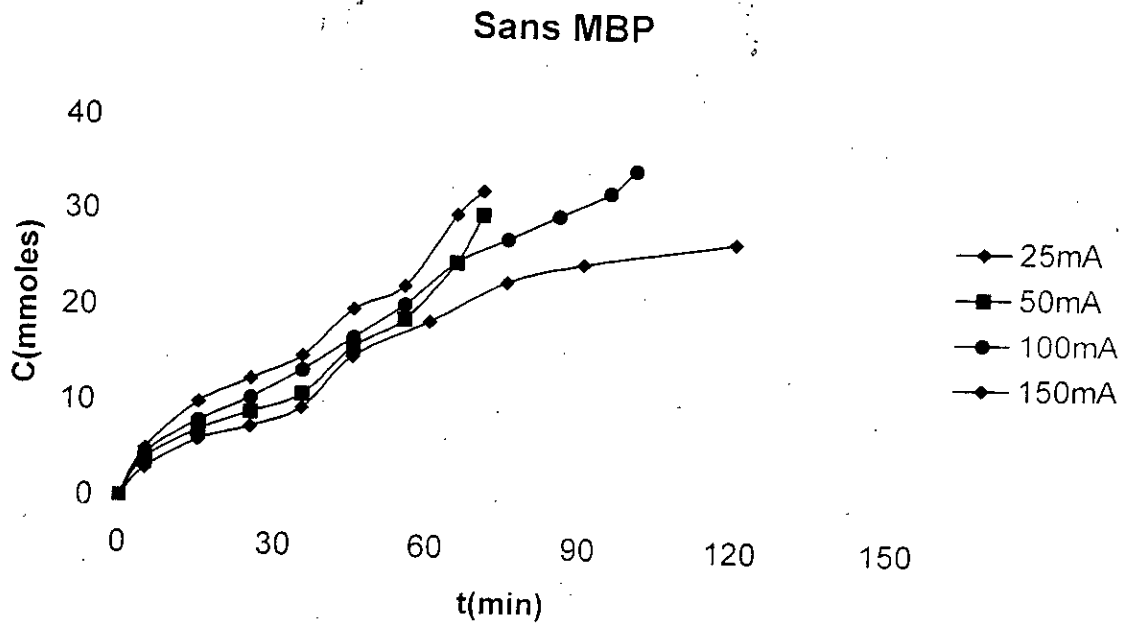


Figure n°VI.5 : Influence du courant sur l'évolution des ions sulfures dans le diluât

Dans le compartiment diluât, nous observons une influence de la densité de courant représentée sur la figure n°VI.5. En effet, pour  $I = 150$  mA, nous avons pu atteindre une concentration de 3,2 mmoles et ce après 70 min, alors qu'avec 100 mA, une concentration finale de 2,4 mmoles est obtenue mais avec un temps plus long de 100 min. Cette différence est due au fait qu'avec un courant plus élevé, la migration des ions sulfures est plus rapide. Cependant, nous n'avons pas pu dépasser les 150 mA vu que la tension est trop élevée et risque d'endommager les membranes.



**Figure n°VI.6 :** Influence du courant sur l'évolution des ions sulfures dans le concentrât

Nous constatons que l'aspect de la courbe  $I=100$  mA, donne de meilleurs résultats. En effet, nous obtenons une concentration finale de 35 mmoles après 100 min de déminéralisation, comparé à une concentration de 30 mmoles avec un courant plus élevé et une concentration de 27,5 mmoles pour un courant plus faible encore et un temps beaucoup plus long.

Nous pouvons expliquer cela par le fait qu'avec une faible intensité, en l'occurrence 25 et 50 mA, le passage des ions sulfures est plus lent.

La chute de concentration des sulfures dans le diluât a pour corollaire l'augmentation dans le compartiment concentrât, comme c'est illustré sur la figure n°VI.6. Cependant les meilleurs résultats sont obtenus pour un courant de 100 mA.

Le bilan de matière des ions  $S^{2-}$ , montre que la concentration des ions sulfures varie peu à travers le temps et ce pour les différents courants appliqués, et cette variation est due soit à la rétention par les sites des membranes de faibles quantités d'ions  $S^{2-}$  et par un colmatage sur leur surface. Cependant, un équilibre est atteint très rapidement après 5 à 10 minutes.

**Tableau n°VI.3:** Evolution de la teneur totale en ions  $S^{2-}$ (mmoles) dans l'électrodialyseur.

t (min)	25 mA	50 mA	100 mA	150 mA
0	40	40	40	40
5	39	35,2	34,1	31,4
15	38	36,6	35,2	30
25	35,5	34,6	32,9	30,1
35	33,5	32,6	34,3	29,4
45	35	33,6	32,2	32,8
55		34,2	32,5	30,5
60	36,75			
65		38,6	34,6	35,6
70		39,6		35,7
75	35,3		35,5	
85			36,4	
90	34,6			
95			37,3	
100			37,4	
120	34,7			

## VI.5- ETUDE DES PERFORMANCES DU PROCEDE AVEC MEMBRANE BIPOLAIRE :

VI.5.1- Compétition des ions  $S^{2-}$  et  $OH^-$  :

Pour établir l'emprise de la compétition des ions  $OH^-$  et  $S^{2-}$  sur la désulfuration, nous avons effectué une série d'essais en appliquant trois différentes intensités de courant, à savoir, 50, 100 et 150 mA tout en gardant les conditions opératoires au tableau VI.2.

Les figures n°VI.7 et VI.8 représentent l'évolution du nombre de moles en sulfures dans les compartiments diluât et concentrât correspondant aux intensités de courant citées ci-dessus.

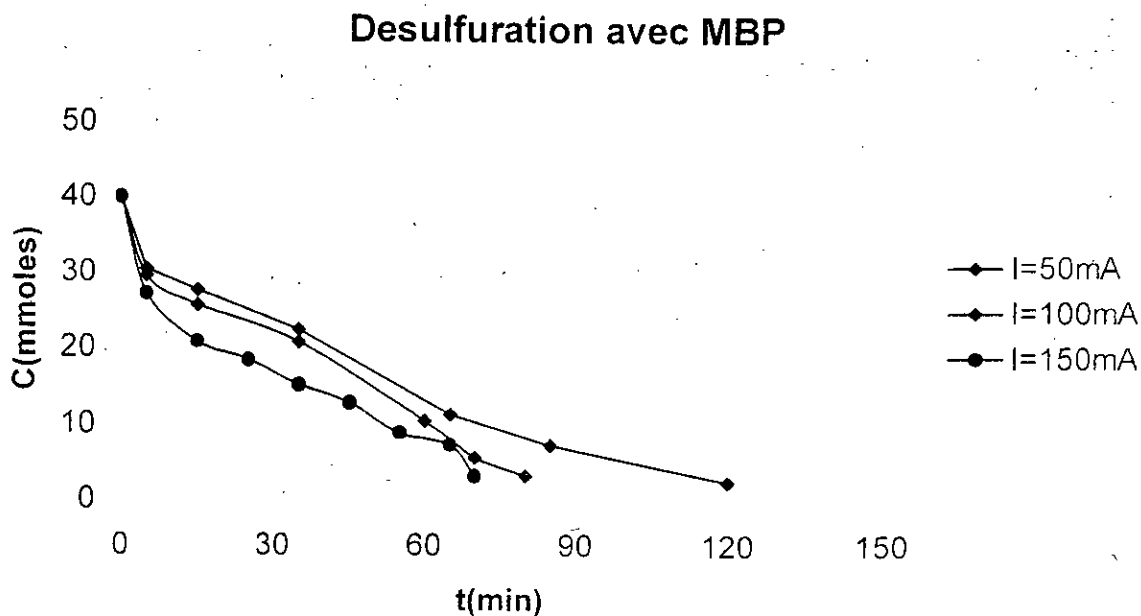
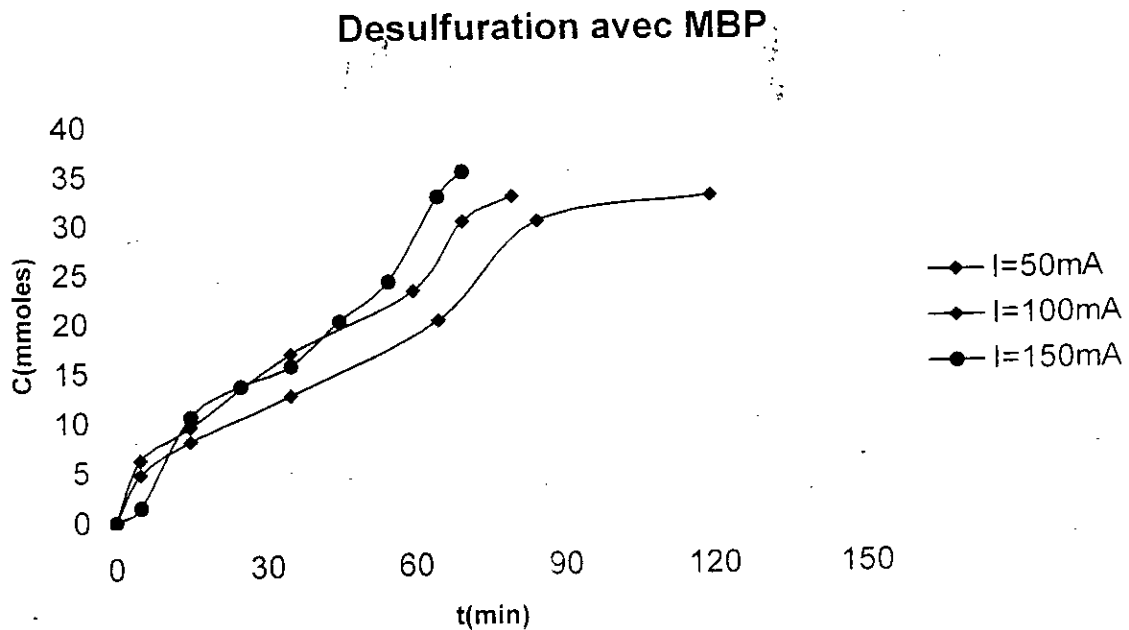


Figure n°VI.7 : Influence du courant sur l'évolution des ions sulfures dans le diluât



**Figure n°VI.8 :** Influence du courant sur l'évolution des ions sulfures dans le concentrât

Nous remarquons que l'allure de la courbe pour un courant de 100 mA nous donne les meilleurs résultats. En effet, nous obtenons après 35 min de déminéralisation une concentration de 17 mmoles, avec un courant de 100 mA alors que pour les courants de 50 mA, et 150 mA seulement 12,5 mmoles et 15,5 mmoles sont récupérées.

Nous pouvons expliquer cela par le fait qu'avec une faible intensité, en l'occurrence 50mA, la migration des ions sulfures est plus lente, ce qui est normal avec la littérature [3]. Par contre avec un courant de 150 mA, la migration de ces ions se trouve en compétition avec celle des ions  $\text{OH}^-$  générés par la MBP. Les ions  $\text{OH}^-$  formés par la MBP étant plus nombreux avec 150 mA, et étant plus mobiles que les ions sulfures, il en résulte que ces derniers passent moins bien à travers la membrane anionique.

VI.5.2- Choix de l'intensité de courant :

Nous avons rapporté sur la figure VI.9, le nombre de moles des ions sulfures en fonction de l'intensité de courant et ce à  $t = 35$ mn.

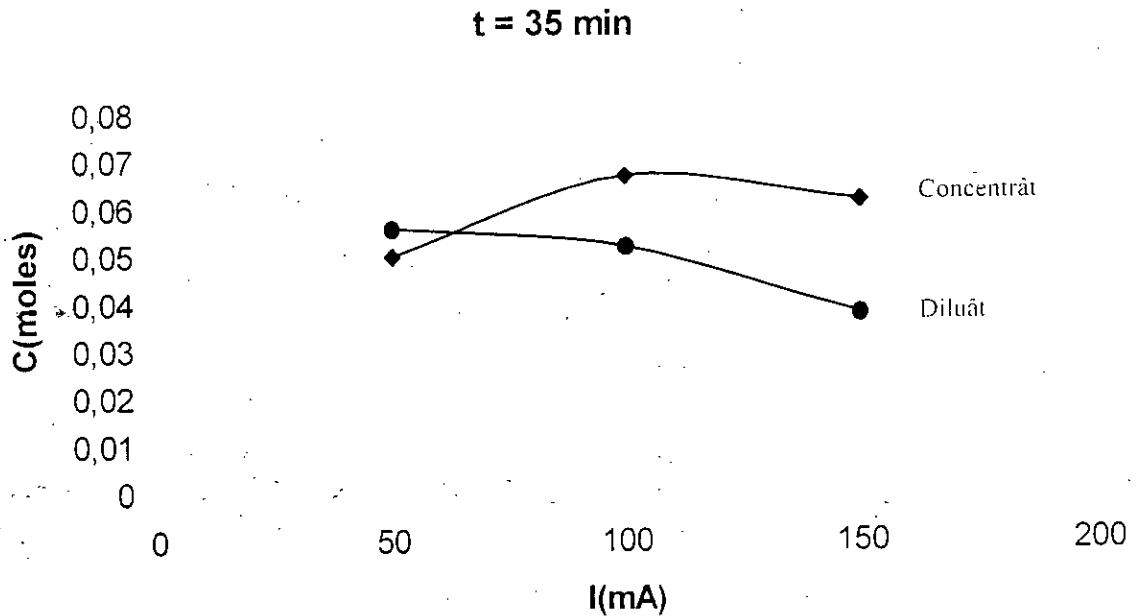


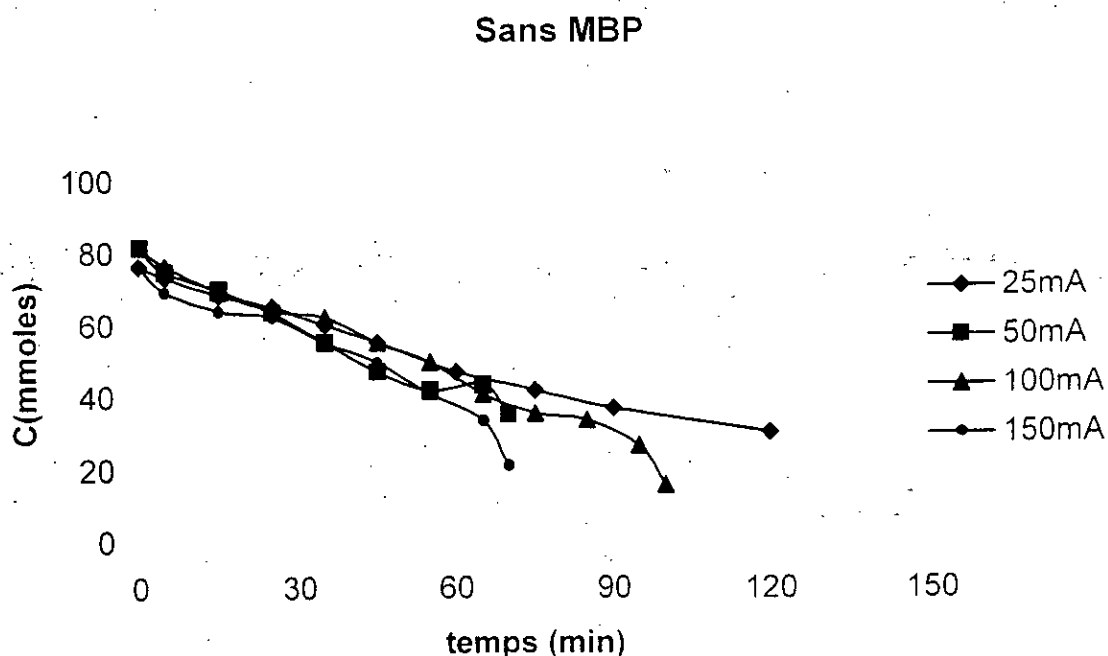
Figure n° VI.9 : Influence de l'intensité de courant sur l'évolution des ions sulfures avec la MBP

Cette figure montre nettement un optimum de désulfuration que ce soit dans le diluât ou le concentrât pour un courant de 100 mA.

### VI.5.3- Evolution des ions sodium :

La migration des ions sulfures est toujours accompagnée par celle des ions sodium en sens opposé. Nous avons donc suivi l'évolution de ces derniers en fonction du temps dans les trois compartiments.

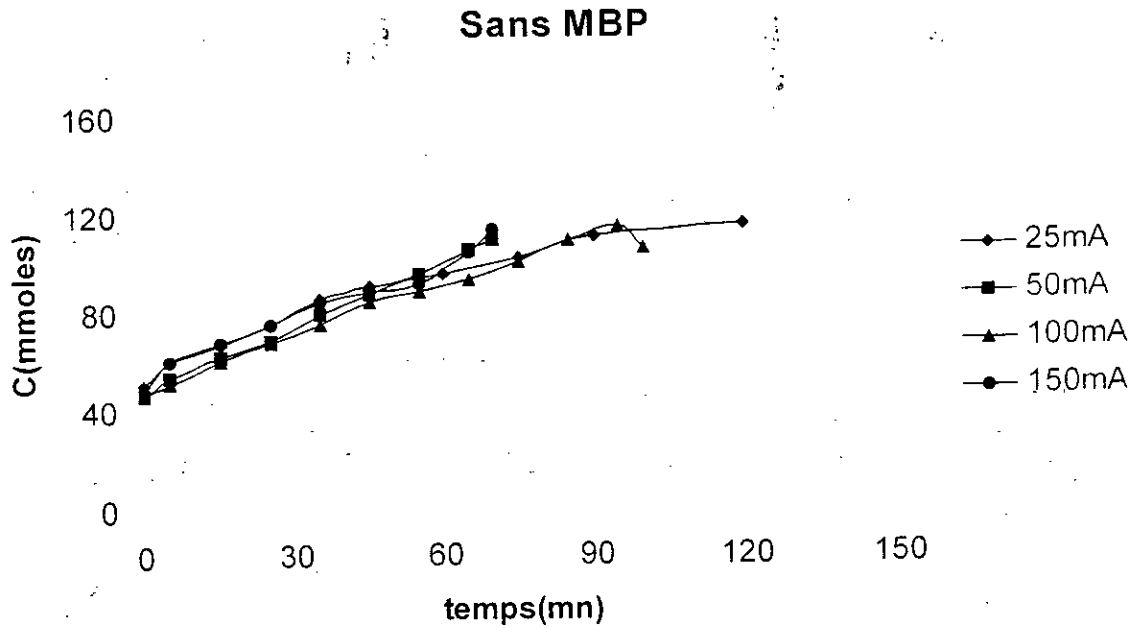
Les résultats sont reportés sur les figures VI.10, VI.11, et V.12 pour la première série (avec CMV). Nous avons aussi reporté les résultats obtenus dans le compartiment diluât sans l'utilisation de la MBP (figVI.13).



**Figure n° VI.10** : Evolution des ions sodium en fonction du temps dans le diluât pour différents courants appliqués et pour le dispositif sans MBP.

La migration des ions  $\text{Na}^+$  dans le compartiment diluât est illustrée sur la figure n°VI.10 ou nous remarquons un passage des ions  $\text{Na}^+$  du compartiment diluât vers le compartiment concentrât (fig.VI.10).

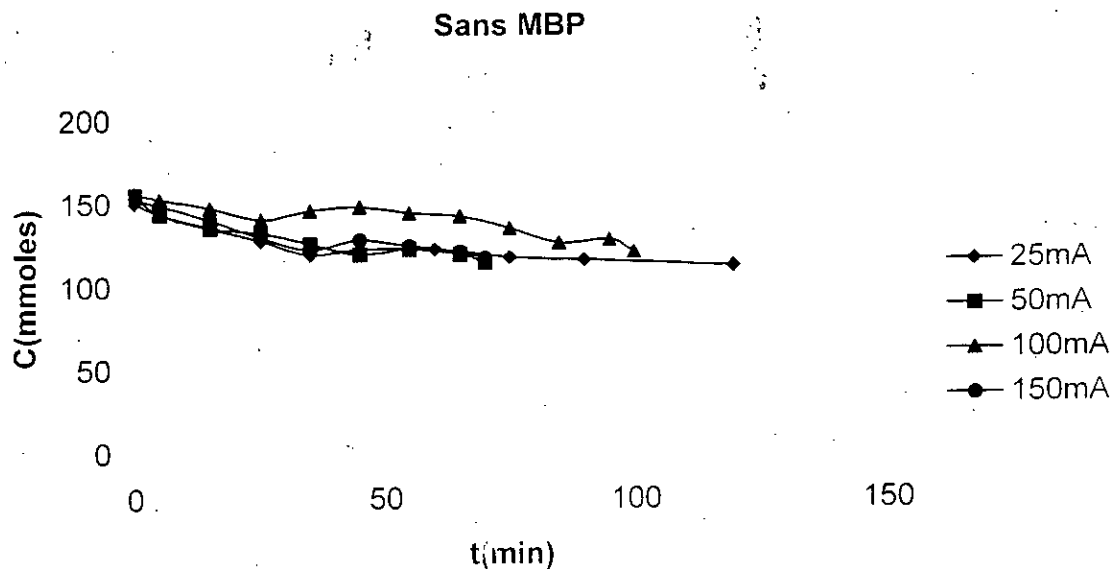
Cependant, nous remarquons que la diminution de ces derniers croît très légèrement avec l'augmentation de l'intensité de courant.



**Figure n° VI.11 :** Evolution des ions sodium en fonction du temps dans le concentrât pour Différents courants appliqués et pour le dispositif sans MBP

La migration des ions sodium se fait du compartiment électrodes vers celui du concentrât (fig.VI.11). Ce passage augmente linéairement en fonction du temps jusqu'à atteindre une concentration finale d'environ 110 mmoles pour les différentes intensités de courants appliquées, cette concentration est atteinte plus rapidement avec un courant de 150 mA, cela veut dire que plus le courant est élevé plus le passage est important.





**Figure.n° VI.12 :** Evolution des ions sodium en fonction du temps dans le compartiment électrodât sans MBP

Nous remarquons un passage des ions sodium du compartiment électrodes vers le concentrât, ce passage augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre des concentrations finales d'environ 115 mmoles pour les différentes intensités de courant.

A partir des figures VI.10, VI.11 et VI.12 nous pouvons dire que la migration des ions sulfures est accompagnée par celle des ions sodium en sens opposé. nous pouvons dire que la déminéralisation se fait d'une manière convenable.

Le bilan de matière des ions  $\text{Na}^+$ , montre que la concentration des ions sodium varie peu à travers le temps et ce pour les différents courants appliqués, et cette variation est due soit à la rétention par les sites des membranes de faibles quantités d'ions  $\text{Na}^+$  et par un colmatage sur leur surface.

**Tableau n°VI.4:** Evolution de la quantité des ions  $\text{Na}^+$  (mmoles) dans l'électrodialyseur.

t	25 mA				50 mA				100 mA				150 mA			
	$n_D$	$n_C$	$n_E$	B	$n_D$	$n_C$	$n_E$	B	$n_D$	$n_C$	$n_E$	B	$n_D$	$n_C$	$n_E$	B
0	77	50	151	278	82	47	146	284	82	46	157	285	77	48	153	278
5	73	60	145	278	75	54	145	273	77	52	153	281	69	61	150	279
15	68	67	136	271	70	62	136	268	69	61	148	278	64	68	141	272
25	65	75	128	268	64	68	133	264	64	68	141	272	62	75	130	267
35	60	85	120	264	55	78	126	259	62	75	146	283	55	84	123	262
45	55	90	123	268	47	87	120	253	55	84	148	286	50	87	128	266
55					42	95	123	259	50	87	144	281	41	91	125	257
60	47	95	123	264												
65					44	105	120	268	41	93	143	276	34	103	121	258
70					35	108	115	258					21	112	118	251
75	42	102	118	261					36	100	136	270				
85									34	109	127	269				
90	37	110	116	263												
95									27	114	128	269				
100									16	105	121	242				
120	30	115	113	258												

## Désulfuration avec MBP

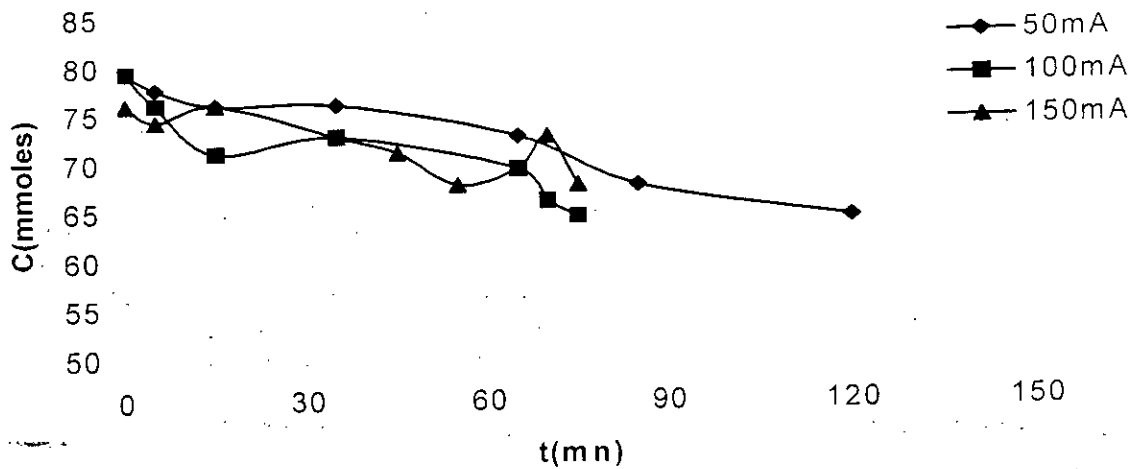


Figure n° VI.13 : Évolution des ions sodium dans le diluât en fonction du temps avec MBP

La figure n°VI.13 montre clairement que la membrane bipolaire empêche le passage des ions sodium et cela quelle que soit l'intensité de courant appliquée. Ceci est confirmé par l'allure de la courbe représentant un palier dès le début de l'essai. Ce résultat étant attendu au vu que la membrane bipolaire produit des ions  $H^+$  six fois plus que le nombre des ions  $Na^+$ . Ce qui se traduit par le fait que les ions  $H^+$  sont très mobiles par rapport aux ions  $Na^+$ , vont passer devant les  $Na^+$  et ainsi gênent le passage de ces derniers.

**VI.5.4- Evolution du pH et de la conductivité :**

Lors des essais, nous avons suivi l'évolution du pH et de la conductivité en fonction du temps pour les différents courants appliqués avec CMV et MBP.

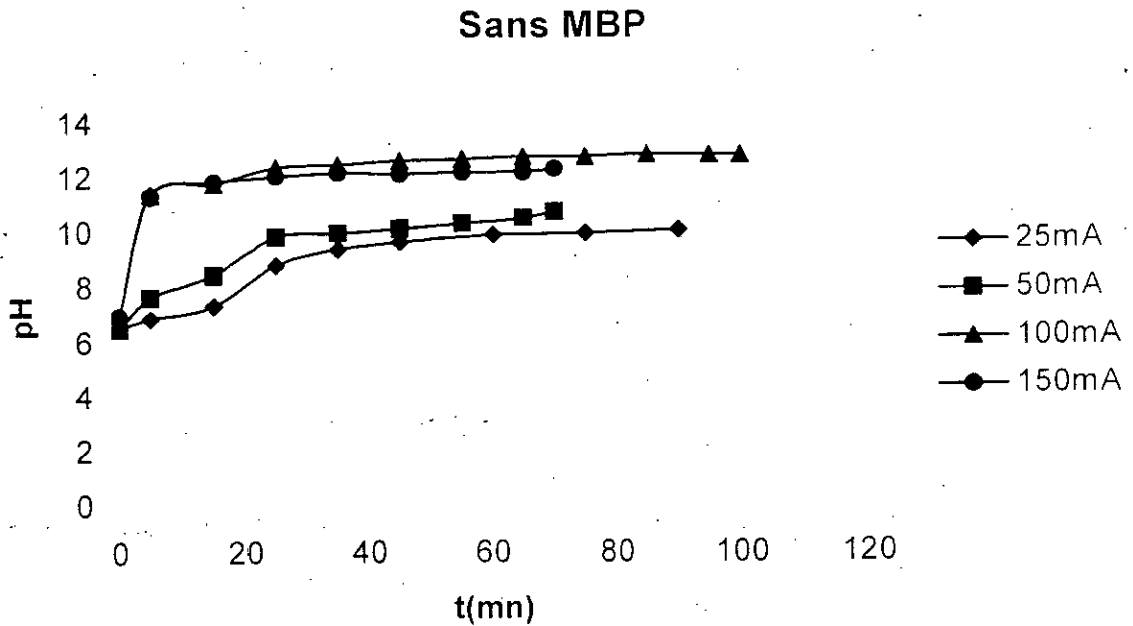


Figure n° VI.14 : Evolution du pH en fonction du temps dans le concentrat sans MBP

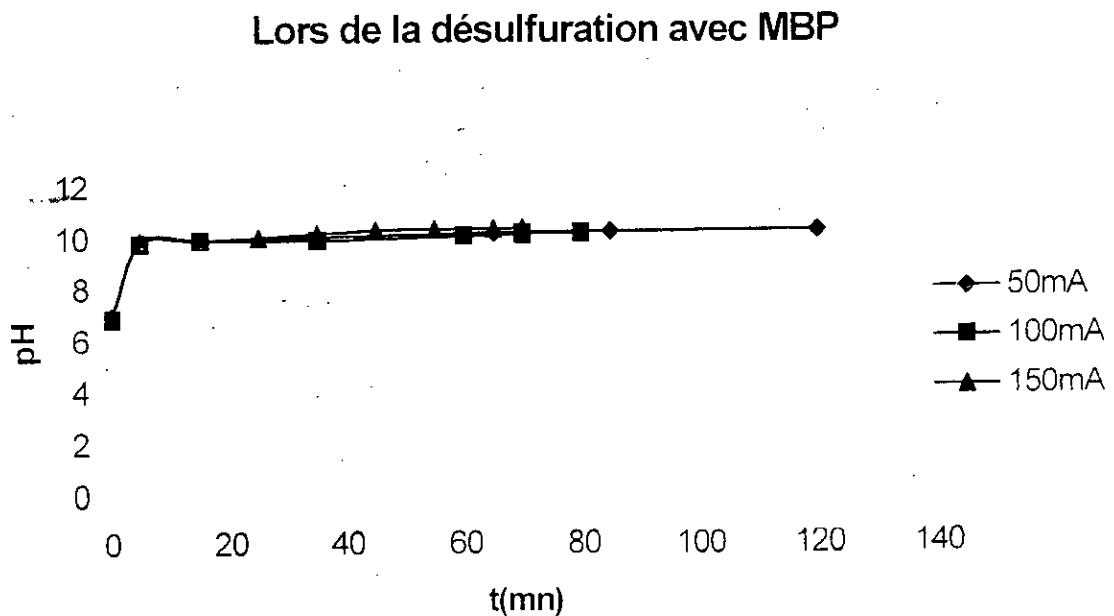
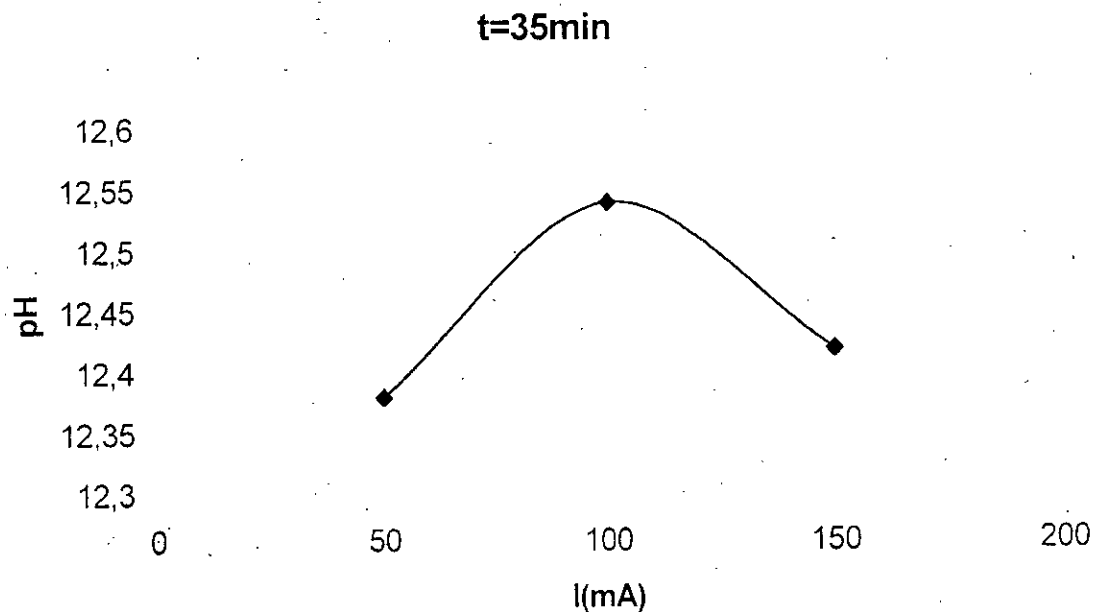


Figure n°VI.15 : Evolution du pH en fonction du temps dans le concentrat avec MBP

Les courbes évolutives du pH sur les figures VI.14 et VI.15 relatives à la CMV et MBP montrent que les pH croissent très rapidement de 7 à 12 pour les différentes intensités dans les deux cas, ceci est dû au passage des ions  $\text{OH}^-$  du compartiment diluât vers le concentrât, de ce fait nous pouvons dire que le passage des ions  $\text{OH}^-$  est suivi par celui des ions sulfures.

Des paliers sont obtenus au bout de 20 min d'électrodialyse. Néanmoins, le palier atteint pour  $I = 100 \text{ mA}$  est le plus élevé comparé aux autres, et cela dans les deux cas.



**Figure n°VI.16** : Influence de l'intensité de courant sur l'évolution du pH

Cette même allure est observée pour la conductivité ou nous avons une diminution de celle-ci en fonction du temps dans le diluât pour les différents courants (fig. VI.17). Cependant, en reportant la variation de la conductivité en fonction de l'intensité appliquée (figure n°VI.18), nous remarquons que pour 100 mA, les valeurs de cette dernière sont les plus faibles à l'inverse du pH.

Cela peut s'expliquer par le fait que pour un courant de 100 mA, le passage des ions sulfures est très important, entraînant ainsi la diminution de la conductivité qui est donnée principalement par ces ions. Alors qu'en appliquant un courant plus élevé, en l'occurrence 150mA, les ions  $\text{S}^{2-}$  sont plus retenus car dans

ce cas les ions hydroxydes sont non seulement générés en plus grand nombre mais aussi très mobiles et, par conséquent migrent en premier et gênent les  $S^{2-}$ , d'où la diminution du pH à ce courant.

**Lors de la désulfuration avec MBP**

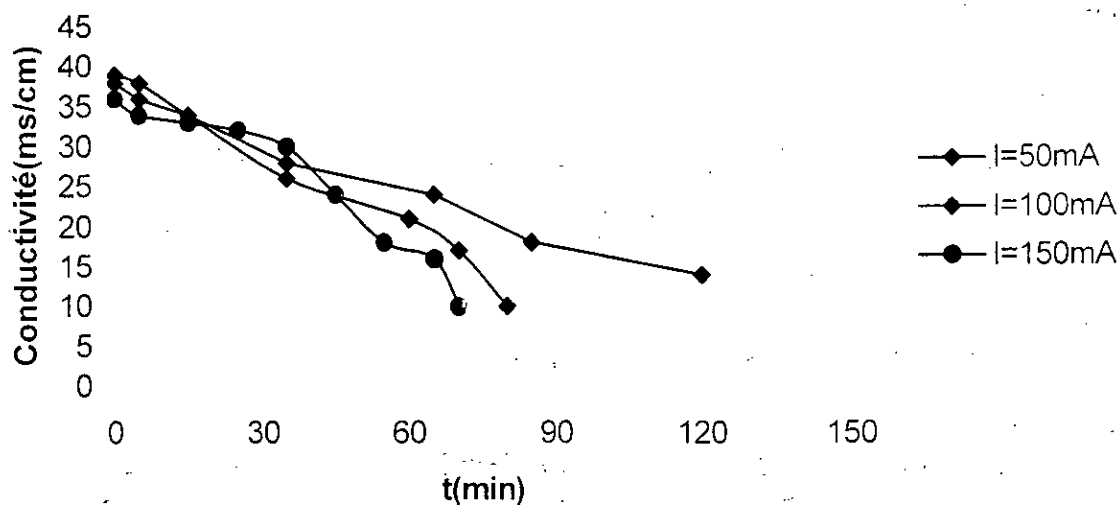


Figure n°VI.17 : Variation de la conductivité en fonction du temps pour les différentes intensités de courant dans le diluât

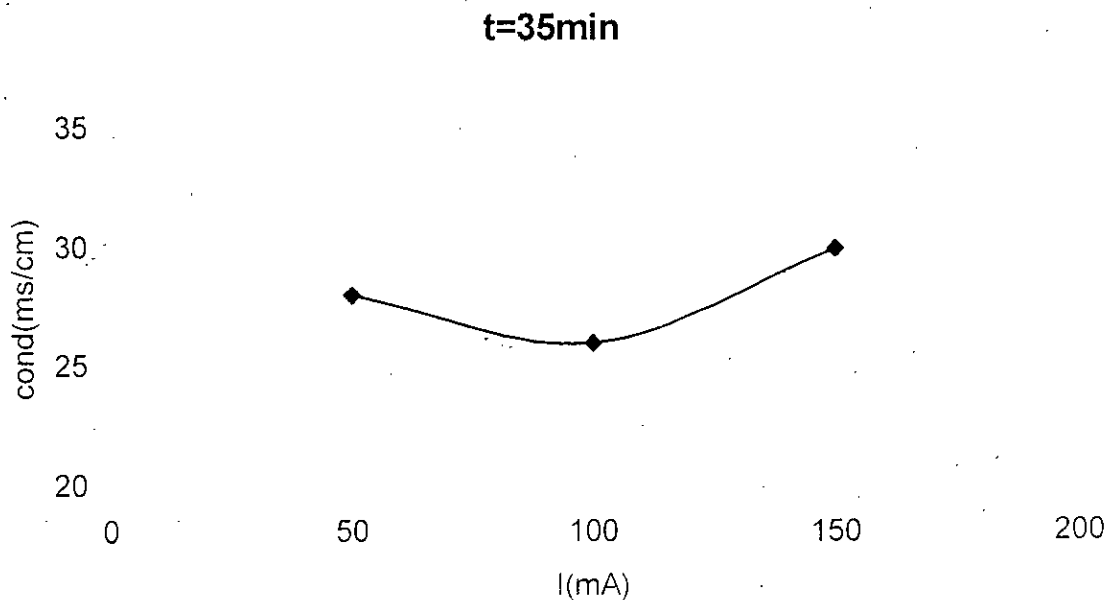


Figure n°VI.18 : Influence de l'intensité de courant sur l'évolution de la conductivité

**VI.5.5- Calcul du rendement d'extraction :**

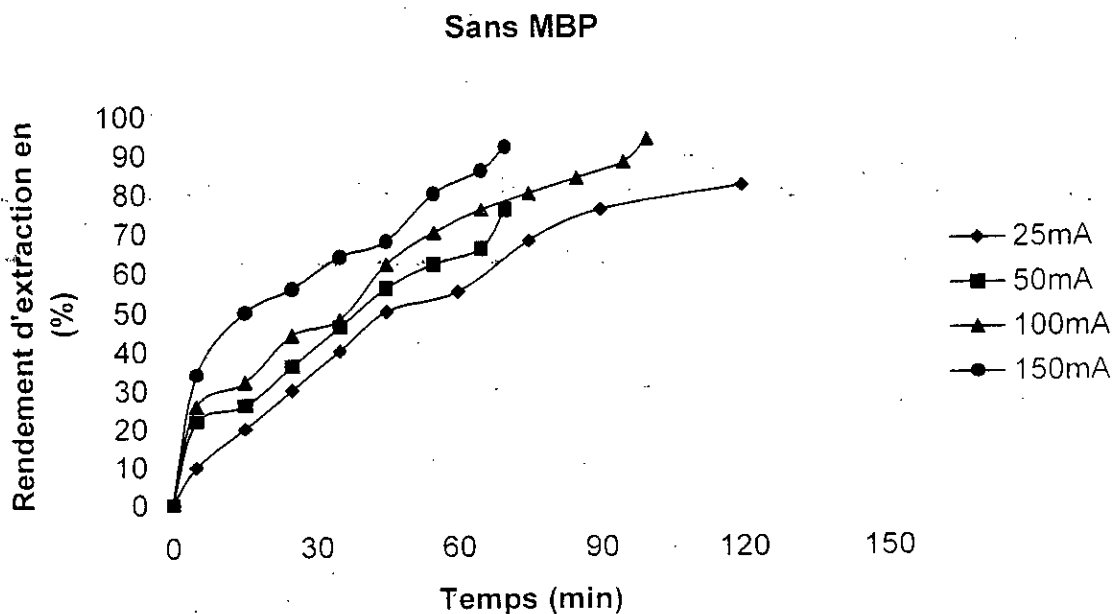
Nous avons déterminé le rendement d'extraction ( $R_{ext}$ ), pour chaque intensité de courant appliquée, à l'aide de la formule suivante :

$$R_{ext} = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100$$

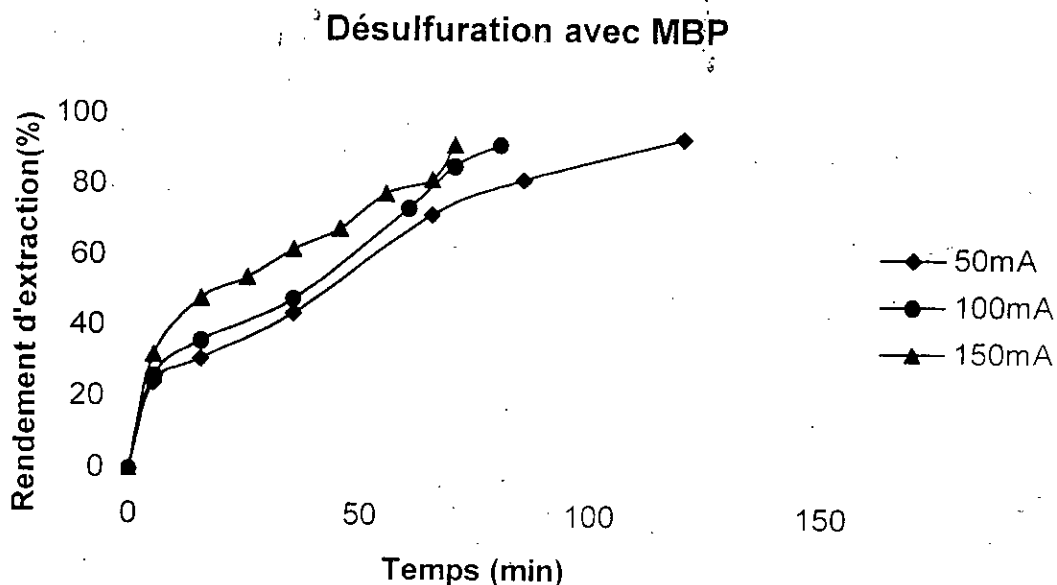
$n_i$  : nombre de moles initiales dans le compartiment diluât (en mmole)

$n_f$  : nombre de moles finales dans le compartiment diluât (en mmole)

Nous avons reporté sur les figures n°VI.19 et n°VI.20 les valeurs des rendements d'extraction des sulfures dans le compartiment diluât en fonction du temps pour les différentes valeurs d'intensités appliquées avec et en absence de MBP.



**Figure n°VI.19 :** Evolution du rendement d'extraction pour les différentes intensités de courant en absence de MBP



**Figure n°VI.20** : Evolution du rendement d'extraction pour les différentes intensités de courant avec MBP

L'utilisation de la MBP a permis d'obtenir un taux d'extraction des sulfures supérieur à 90% pour l'ensemble des intensités de courant appliquées (Fig. VI.20).

En l'absence de la MBP, des taux d'extraction similaires ont été obtenus pour des courants de 100 et 150 mA, contrairement aux valeurs relativement faibles de courant égal à 25 et 50 mA, n'atteignant respectivement que 76 et 82 % (Fig.VI.19).

Ce taux augmente plus rapidement avec l'intensité de courant dans les deux cas envisagés.



**VI.5.6- Calcul du rendement faradique :**

Le calcul du rendement faradique ( $R_F$ ) a été établi pour chaque intensité de courant appliquée, à partir de la formule suivante :

$$R_F = \frac{(C_i \cdot V_i - C_f \cdot V_f) \cdot F}{I \cdot n \cdot t}$$

$C_i$ ,  $C_f$ : concentration initiale et finale en mole/l.

$V_i$ ,  $V_f$ : volumes initial et final en l.

$F$ : nombre de Faraday = 96500 coulombs.

$I$ : intensité de courant en Ampère.

$t$ : temps en seconde.

$n$ : nombre de cellules.

**Remarque :** dans notre cas le nombre de cellules est égale à 1.

Nous avons reporté sur les figures n°VI.21 et n°VI.22 les valeurs des rendements faradiques des sulfures dans le compartiment diluât en fonction du temps pour les différentes valeurs d'intensités de courant appliquées sans et avec membrane bipolaire.

Les résultats obtenus montrent que les rendements faradiques de la désulfuration sont de 6 à 60%, avec et sans membrane bipolaire, et les rendements sont plus réguliers pour une intensité de courant de 100 mA et de l'ordre de 6 à 13%.

Les résultats obtenus démontrent clairement que la désulfuration est réalisable quelque soit l'intensité de courant appliquée.

Cependant, nous rappellerons que le but essentiel de ces différents essais est de déterminer le courant optimal permettant l'obtention de meilleurs rendements faradiques et d'extraction et la valeur de ce courant est de 100 mA et ce dernier fera l'objet de notre choix pour la suite des expériences.

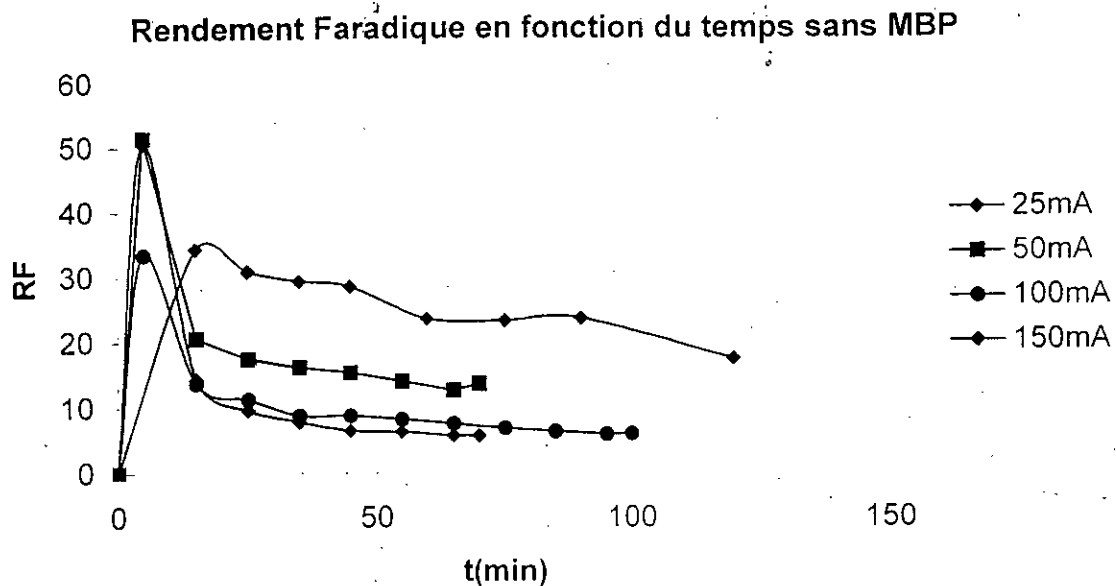


Figure n°VI.21 : Rendement faradique pour les différentes intensités de courant en absence de MBP

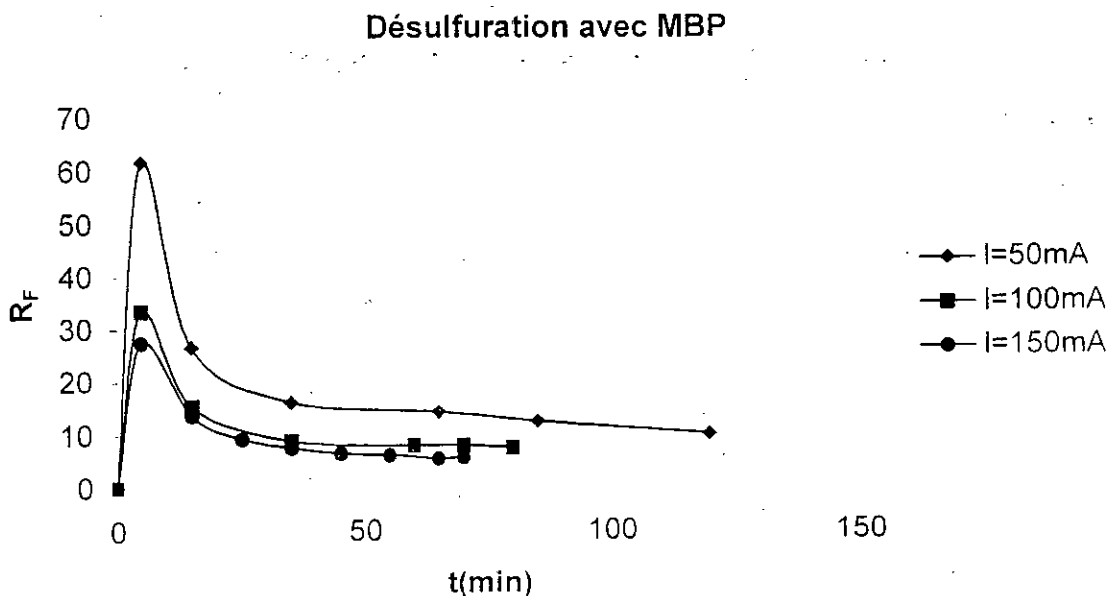


Figure n°VI.22 : Rendement faradique pour les différentes intensités de courant avec MBP

**VI.6- REGENERATION DE L'AMINE :**

Dans cette seconde partie, nous avons adsorbé de la diéthylamine ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH) pure sur charbon actif, que nous avons ensuite saturé en hydrogène sulfureux, et cela à l'intérieur d'une colonne en acier de 8 mm de diamètre et d'un mètre de longueur . Le gaz est introduit directement dans la colonne après sa formation suivant le schéma décrit sur la figure VI.23.

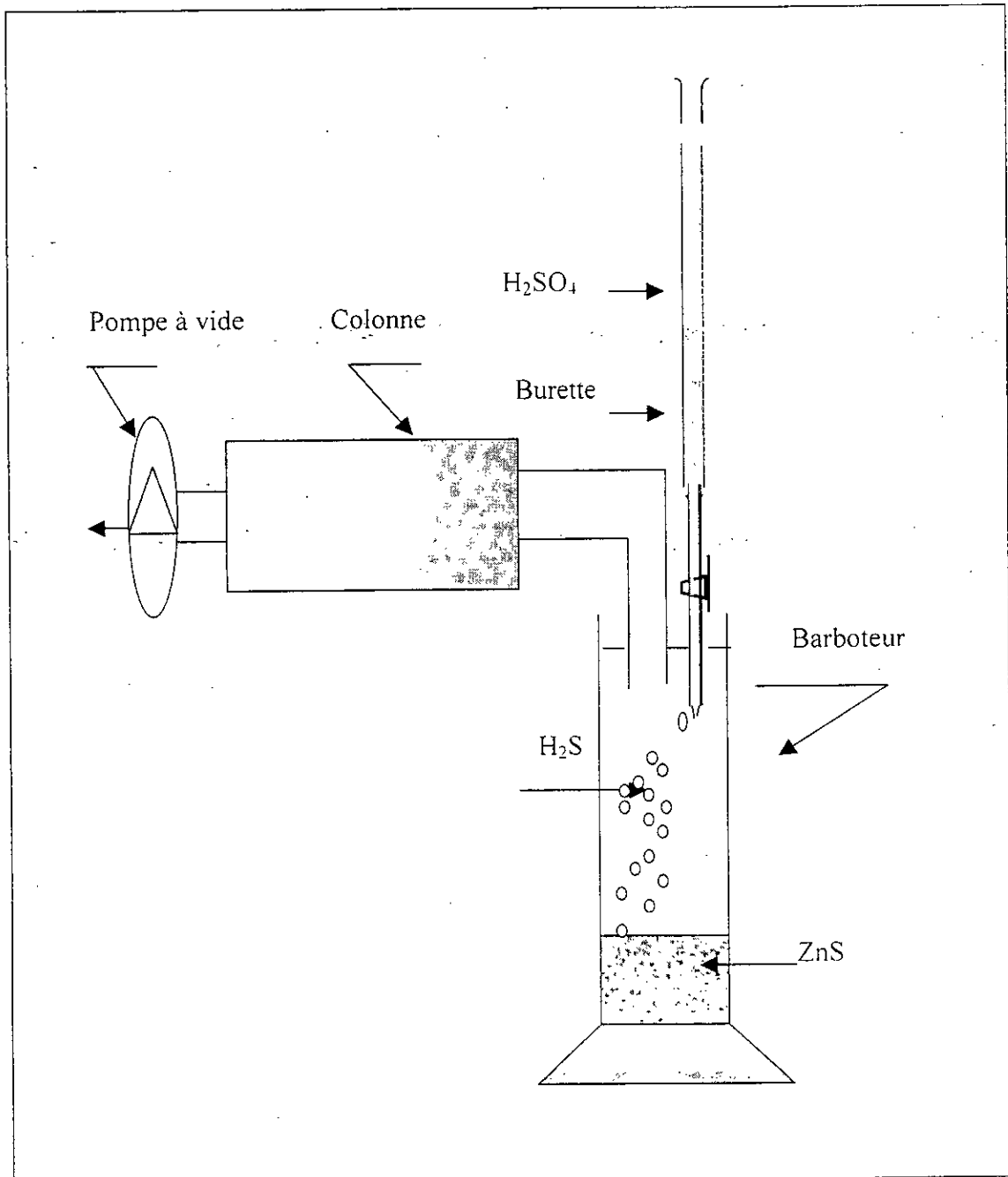


Figure n°VI.23 : Adsorption de l'hydrogène sulfureux

VI.6.1- Régénération de la diéthylamine :

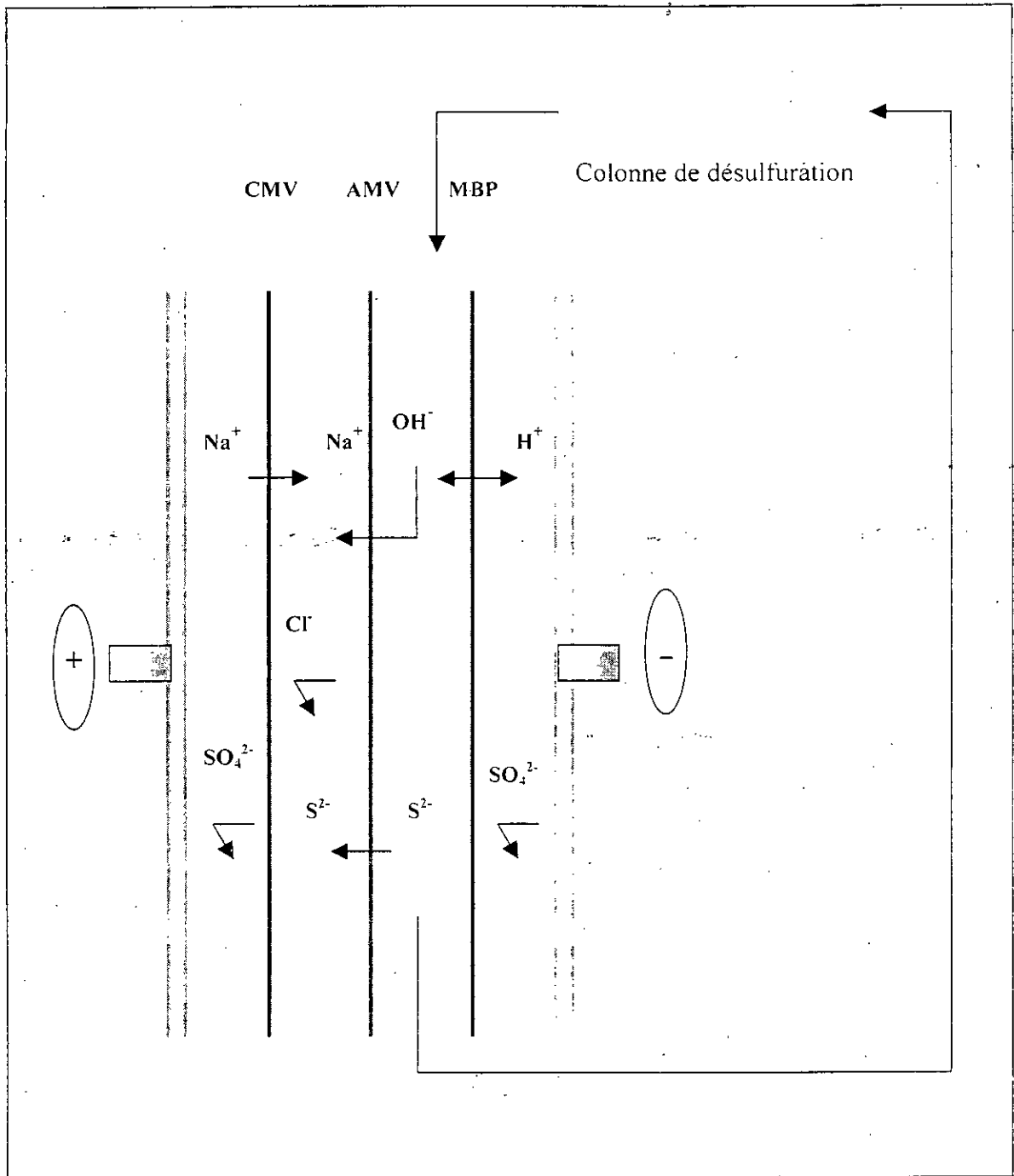


Figure n°VI.24 : Montage de l'électrodialyseur dans le système avec couplage

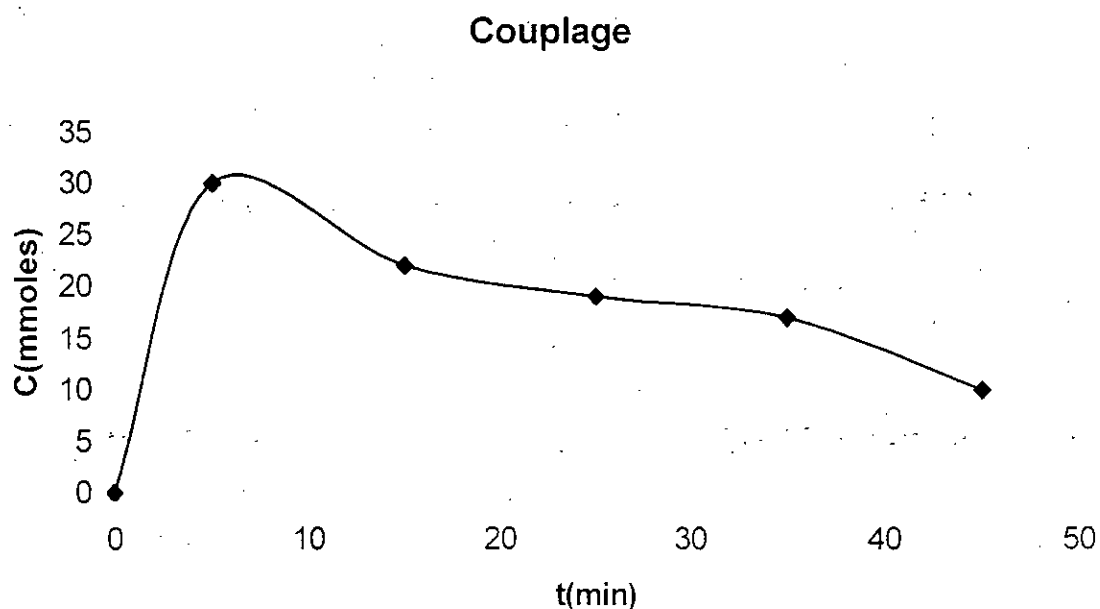
Les conditions expérimentales retenues pour l'ensemble des manipulations qui vont suivre sont décrites comme suit :

Tableau n°VI.5 :

Circuit	solution	concentration	Volume (ml)
Diluât	NaCl	0,05M	500ml
Concentrât	NaCl	0,1M	250ml
Electrodes	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2M	1000ml

### VI.6.2- Evolution des ions sulfures dans le Diluât :

L'évolution du nombre de moles des sulfures dans le compartiment diluât en fonction du temps d'électrodialyse est représenté sur la figure n°VI.25.



**Figure n°VI.25 :** Evolution des ions sulfures dans le diluât

Après l'application du champ électrique, les ions OH<sup>-</sup> générés par la membrane bipolaire traversent la colonne et libèrent ainsi les ions sulfures adsorbés sur l'amine, et c'est ainsi qu'une concentration initiale de 30 mmoles est obtenue dans le diluât.

Pour le dosage des sulfures, des échantillons de 1 ml sont prélevés dans le compartiment diluât et concentrât à intervalles réguliers de temps, et sont dosés par ampérométrie et cela grâce à une électrode spécifique au soufre.

Au cours du temps, nous obtenons une diminution significative des ions sulfures, qui est due à leur migration vers le concentrât, pour atteindre 22 mmoles

après 15 minutes de fonctionnement. A partir de ce temps, un équilibre est établi entre les ions  $S^{2-}$  libérés par échange d'ions avec les  $OH^-$  générés par la MBP et ceux qui migrent vers le concentrât, ceci est observé par l'apparition d'un palier qui signifie aussi que la colonne a une grande capacité d'échange.

Au bout de 35 minutes d'électrodialyse, la courbe décroît de nouveau indiquant un appauvrissement en ions sulfures jusqu'à leur absence presque totale dans la résine.

### VI.6.3- Evolution de la conductivité dans le diluât :

Nous avons relevé les valeurs de la conductivité dans le compartiment diluât à chaque prise d'essai. La courbe correspondant à son évolution en fonction du temps est illustrée sur la figure n°VI.26.

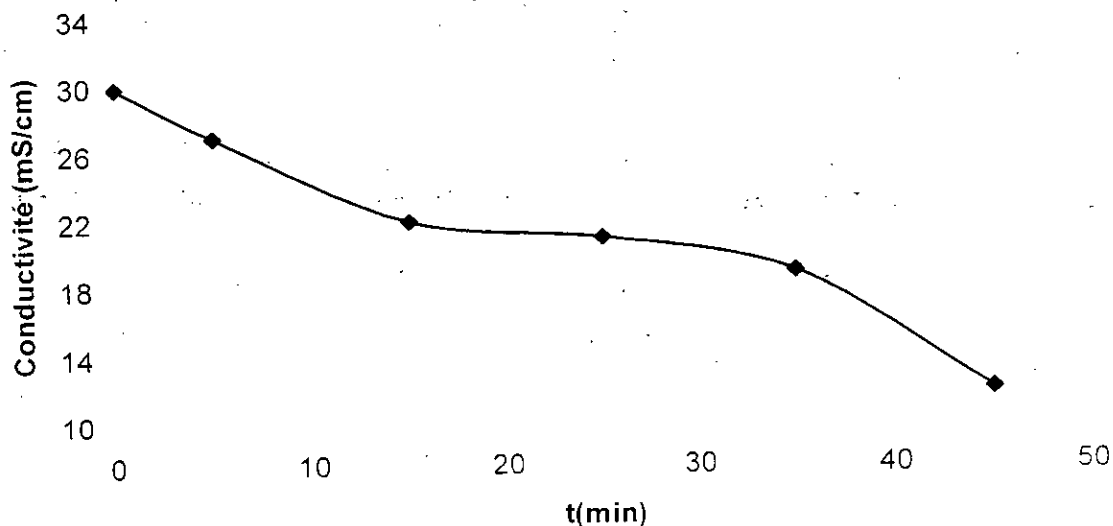
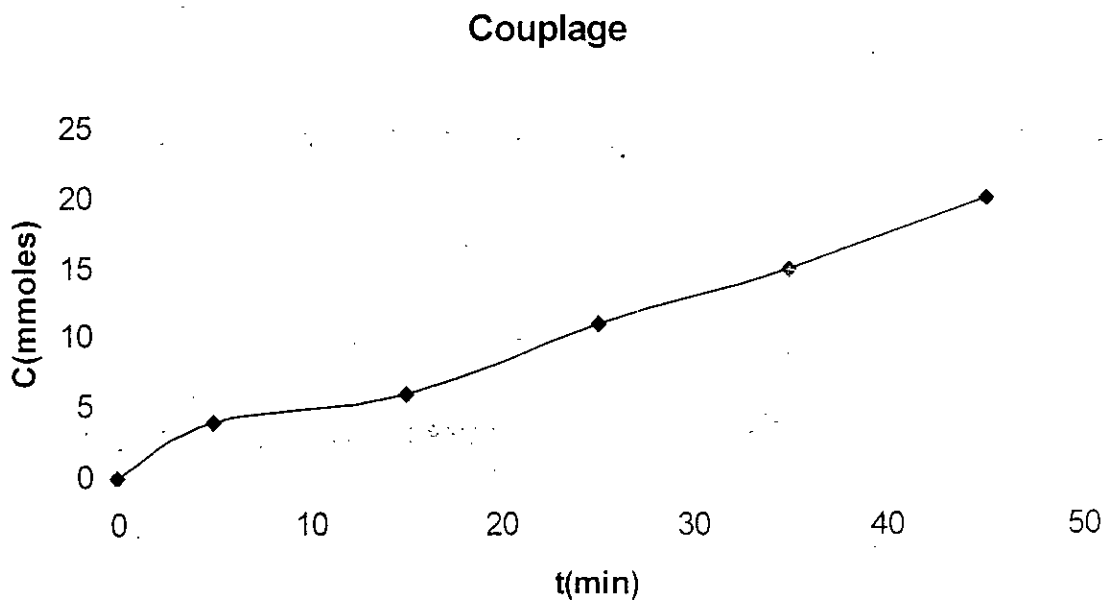


Figure n°VI.26 : Evolution de la conductivité au cours du temps dans le diluât

Cette courbe a une allure similaire à celle illustrée sur la figure n°VI.25 relative à la variation du nombre de moles des ions sulfures en fonction du temps dans le compartiment diluât. Ceci nous démontre que nous pouvons suivre l'évolution des ions sulfures par le suivi de la conductivité.

**VI.6.4- Evolution des ions sulfures dans le concentrât :**

La figure n°VI.27 représentant l'évolution du nombre de moles des ions sulfures dans le compartiment concentrât, montre une augmentation quasi linéaire pour atteindre une concentration de 20 mmoles aux alentours de 45 minutes de manipulation.



**Figure n°VI.27 :** Evolution des ions sulfures dans le concentrât

**VI.6.5- Evolution du pH en fonction du temps :**

La figure n°VI.28 représentant l'évolution du pH en fonction du temps, dans le compartiment diluât montre une augmentation assez élevée du pH générée par la dissociation des molécules d'eau par la MBP, pour atteindre un pH stabilisé à environ 10,5.

Ceci est dû à l'arrivée des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{S}^{2-}$  mais également à leur départ vers le compartiment concentrât, ce qui montre qu'à après 5 minutes, le régime stationnaire est atteint.

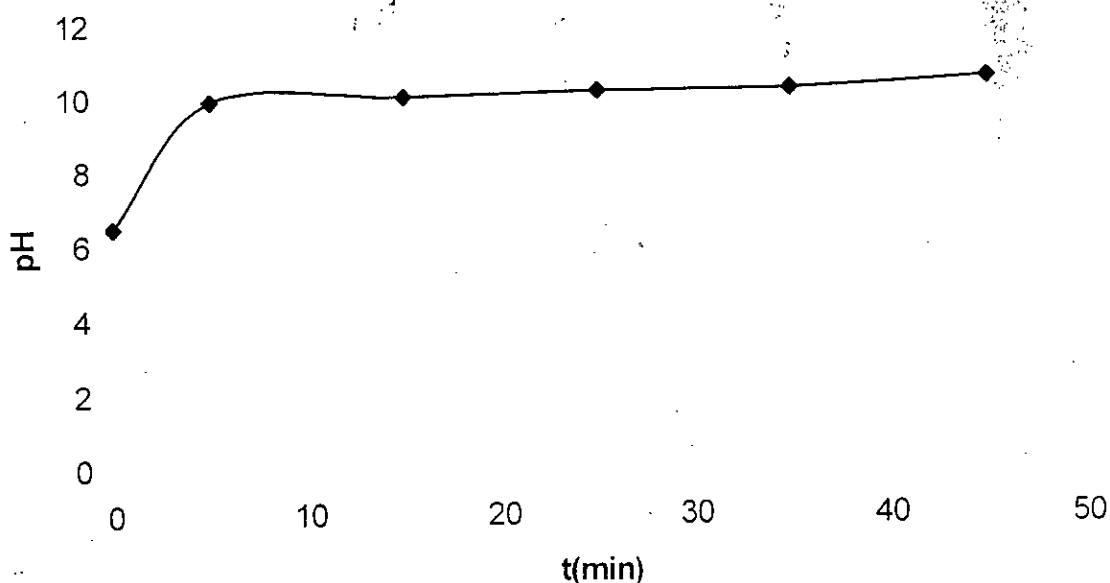


Figure n°VI.28 : Evolution du pH au cours du temps dans le diluât

#### VI.6.6- Comparaison entre les systèmes avec et sans couplage :

Les courbes représentant l'évolution des ions sulfures dans le système avec et sans couplage (figure n°VI.29) ont des allures différentes. Il y'a dans le cas de l'utilisation de la colonne couplée d'autres paramètres qui interviennent ; à savoir :

- La cinétique de désorption des ions  $S^{2-}$ .
- La réduction de l'effet des ions  $OH^-$  dans la concentration des ions  $S^{2-}$  dans le compartiment concentrât.

Le palier observé pour la courbe avec couplage montre bien un apport en ions  $S^{2-}$  provenant de leur libération par la résine en même temps que leur migration à travers la membrane anionique. La désorption des ions  $S^{2-}$  se fait instantanément d'après les résultats obtenus. En effet dans les premiers moments, 30 mmoles sont menés dans la solution qui ne contenait, rappelons le, pas d'ions  $S^{2-}$  au démarrage de l'expérience. Nous avons donc affaire à une cinétique de désorption des ions  $S^{2-}$  très rapide. Ce résultat est très encourageant dans le sens où cette étape ne sera pas contraignante pour les performances du procédé du fait qu'il réduit la concurrence entre les ions  $OH^-$  et  $S^{2-}$  lors de la concentration de ces derniers.



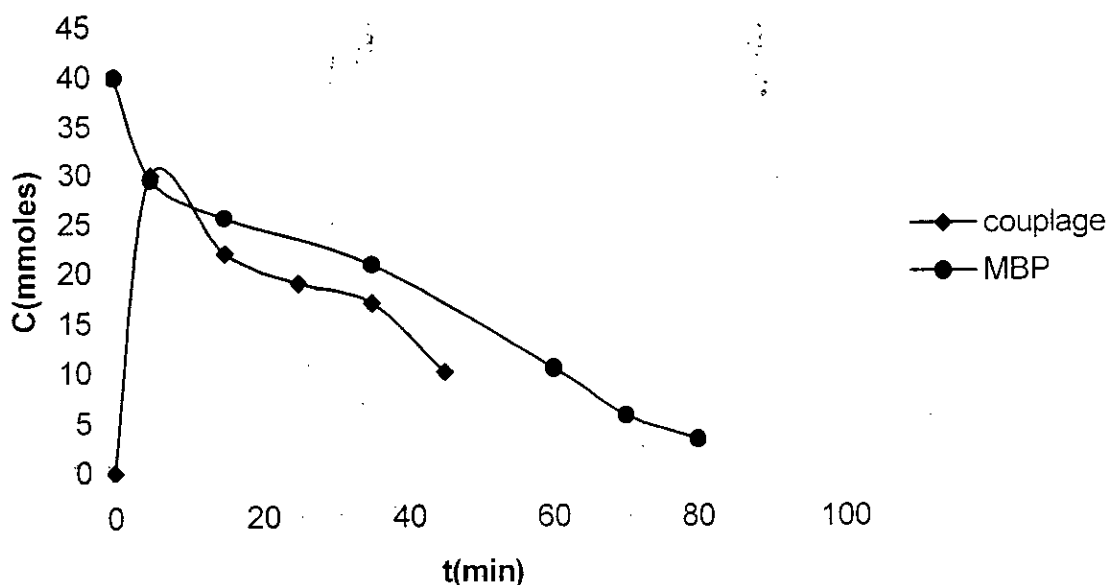


Figure n°VI.29 : Comparaison entre les systèmes avec et sans couplage dans le diluât

### VI.7- ETUDE DES CYCLES DE REGENERATION :

Notre travail s'est finalisée par l'étude des cycles de régénération de l'amine saturée en soufre, et les résultats obtenus sont illustrés sur les figures VI.30 et VI.31.

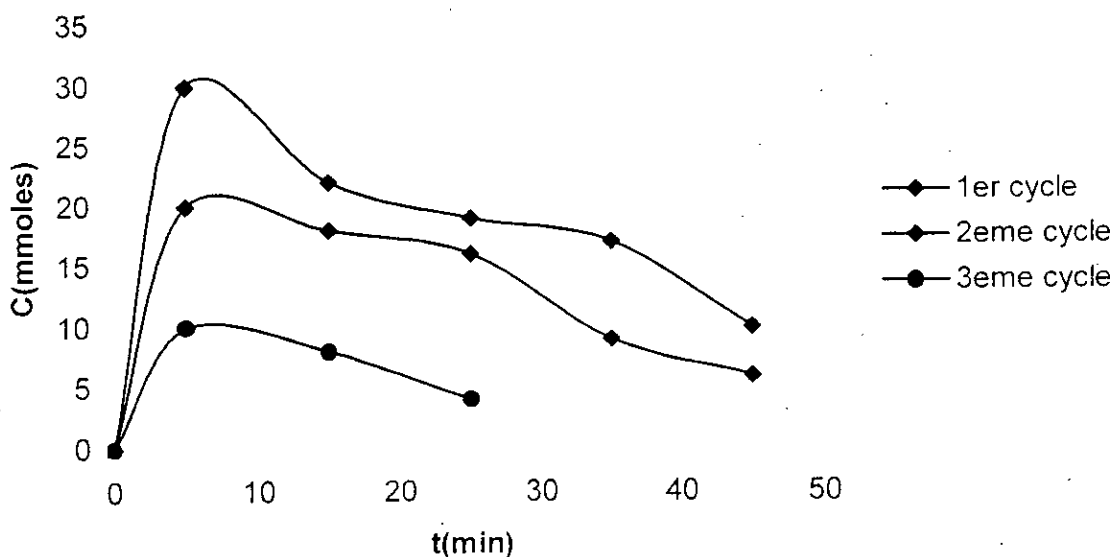


Figure n°VI.30 : Evolution de la concentration en sulfures dans le diluât lors des différents cycles de régénération

La figure n°VI.30 montre un nette diminution du rendement, ce dernier peut être interprété par le fait que les sites actifs de la résine ont été saturés par les ions OH<sup>-</sup> libérés par la membrane bipolaire.

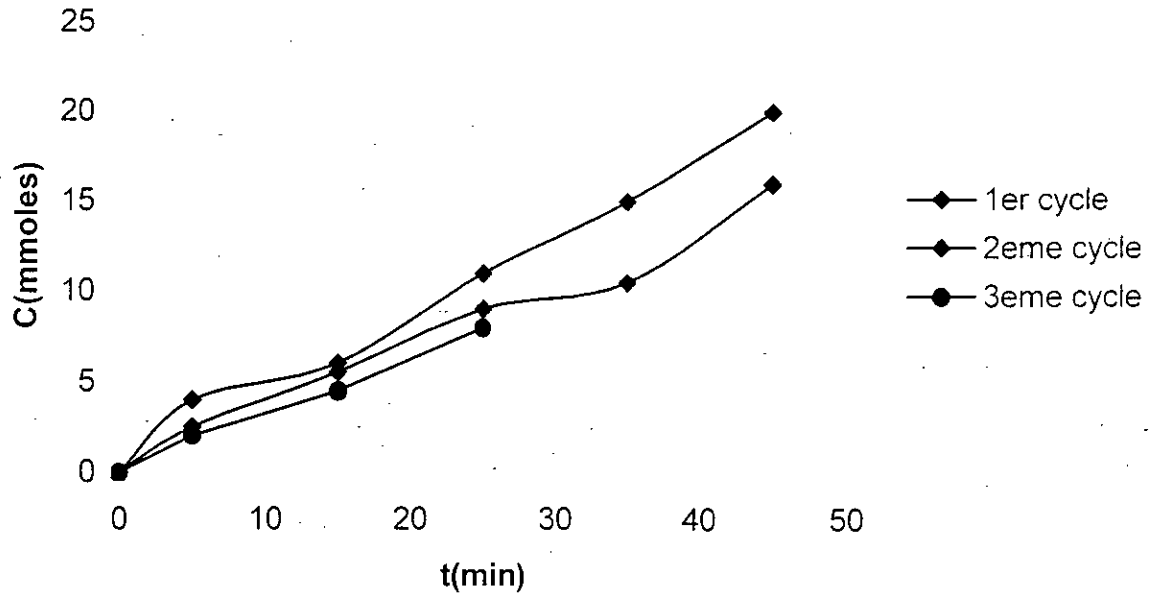


Figure n°VI.31 : Evolution de la concentration en sulfures dans le concentrât lors des différents cycles de régénération

Durant les premières 25 minutes les résultats sont pratiquement du même ordre de grandeur au vu de la perte de performance acceptable au fur et à mesure des cycles.

## VI.8- INTERFERENCE DES ANIONS LORS DE LA REGENERATION DE L'AMINE

### VI.81- Dosage des chlorures:

Lors des essais, nous avons suivi les concentrations en ions chlorures dans le compartiment concentrât au début au milieu et à la fin de l'expérience et ce pour différentes intensités de courant.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

Tableau n° VI.6 :

Temps	Concentration en chlorures (M)		
	50 mA	100 mA	150 mA
	C(M)	C(M)	C(M)
$t_0$	0,10	0,10	0,10
$t_{1/2}$	0,09	0,09	0,90
$t_f$	0,08	0,08	0,80

Le tableau n°VI.6 montre clairement que la concentration en ions chlorures varie peu au cours du temps et ce quelle que soit l'intensité de courant appliqué, de ce fait nous pouvons conclure que les ions chlorures n'interfèrent pas dans l'opération de désulfuration.

#### VI.8.2-Evolution des ions sulfates :

Tableau n°VI.7 :

Temps	50 mA	100 mA	150 mA
	C(M)	C(M)	C(M)
$t_0$	0,200	0,200	0,200
$t_{1/2}$	0,018	0,017	0,017
$t_f$	0,017	0,016	0,016

Le tableau n°VI.7 révèle une légère évolution des ions sulfates pour les différentes intensités de courant appliquées, ceci nous confirme la bonne permselectivité de la membrane cationique qui empêche la migration des ions sulfates vers le diluât et le concentrât.

# Conclusion

*Le travail présenté porte sur l'utilisation d'une nouvelle méthode permettant la régénération d'une amine saturée en soufre par un procédé d'électrodialyse.*

*Dans la première partie, et en absence de MBP, nous avons déterminé les performances de l'électrodialyseur par désulfuration d'une solution synthétique de sulfure de sodium. L'optimisation du courant nous a permis d'obtenir de meilleurs résultats avec un courant de 100 mA, et pour lequel les rendements d'extraction sont de l'ordre de 94%.*

*Lors de l'utilisation de la MBP, nous avons constaté qu'il n'y avait pas de compétition entre les ions sulfures et hydroxydes pour un courant de 100 mA, et que les rendements d'extraction atteignaient les 90%. Par contre pour un courant plus élevé, en l'occurrence 150 mA, la compétition de ces ions existait, et le passage des ions sulfures est relativement faible pour un courant de 50 mA. C'est ainsi que notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un courant de 100 mA pour la réalisation du couplage de la résine aminée à l'électrodialyseur. Dans cette partie nous avons pu à partir d'une concentration initiale de 30 mmoles en sulfures libérés par échange d'ions dans la colonne avec les ions hydroxydes, atteindre une concentration finale de 10 mmoles et ce dans le compartiment diluât. Dans le compartiment concentrât, une concentration finale de 20 mmoles est atteinte au bout de 45 minutes. Par ailleurs nous avons constaté que l'évolution de la conductivité suit celle des ions sulfures, et ce quelle que soit l'intensité de courant appliquée.*

*Notre travail a été finalisée par l'étude des différents cycles de régénération de l'amine saturée en soufre, et les résultats nous ont confirmé l'existence d'un phénomène de désorption des ions sulfures, et l'existence d'une diminution du rendement d'adsorption de la résine au cours des cycles.*

---

## Conclusion

---

*L'objectif recherché a été plus ou moins atteint. Néanmoins il serait intéressant d'envisager l'utilisation d'autres supports, et d'appliquer ce procédé à d'autres dérivés soufrés comme les sulfates ou les sulfites.*

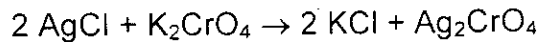
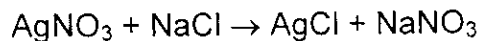
A. DOSAGE DES IONS MINERAUX :

**Dosage des Chlorures :**

le dosage des chlorures s'effectue par la méthode volumétrique de Mohr.

Principe :

- On fait agir un milieu neutre, une solution à filtrer de nitrates d'argent sur une prise d'essai connue de solution tirée de chlorures de sodium.
- La réaction se fait en présence de chromate de potassium.



réactifs :

- Solution de nitrates d'argent à 0,01 N
- Indicateur coloré  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  à 10%

Mode opératoire :

- Prendre 10 ml de l'échantillon à analyser
- Ajouter 0,1 ml gouttes de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (coloration jaunâtre).
- Titrer avec  $\text{AgNO}_3$  à 0,01 N jusqu'à coloration brunâtre.

Expression des résultats :

$$\begin{aligned} \text{Formule générale} &= \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} \times M_{\text{Cl}^-} \times 1000}{\text{P.E}} \\ &= \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times 0,01 \times 35,5 \times 1000}{10} \end{aligned}$$

Formule appliquée = concentration des  $\text{Cl}^-$  en mg/l =  $V_{\text{AgNO}_3} \times 35,5$

avec :

$V_{\text{AgNO}_3}$  : volume d' $\text{AgNO}_3$  nécessaire pour le dosage de l'échantillon.

$N_{\text{AgNO}_3}$  : normalité d' $\text{AgNO}_3$

$M_{Cl^-}$  : masse molaire des  $Cl^-$ .

P.E : prise d'essai.

#### **Dosage du Sodium :**

- Le dosage de sodium s'est fait par photométrie de flamme.

L'appareil utilisé est un spectromètre d'absorption atomique de type Spectra 620 ASQ.

Mode opératoire :

- Préparer une gamme d'étalonnage de sodium à partir de NaCl.
  - Etalonner l'appareil avec de l'eau distillée et l'étalon de 20g/l pour le 0 et le 100%. Recommencer jusqu'à ce que l'étalonnage soit reproductible.
  - Faire passer les étalons du moins concentré au plus concentré et tracer la courbe d'étalonnage en portant en abscisses les concentrations et en ordonnées les valeurs (en pourcentage) correspondantes.
  - Détermination de la quantité de sodium contenue dans un échantillon en tirant sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage, en tenant compte des dilutions effectuées.
- 
-

## Dosage des Sulfures :

Le dosage des ions sulfures est réalisé par ampérométrie.

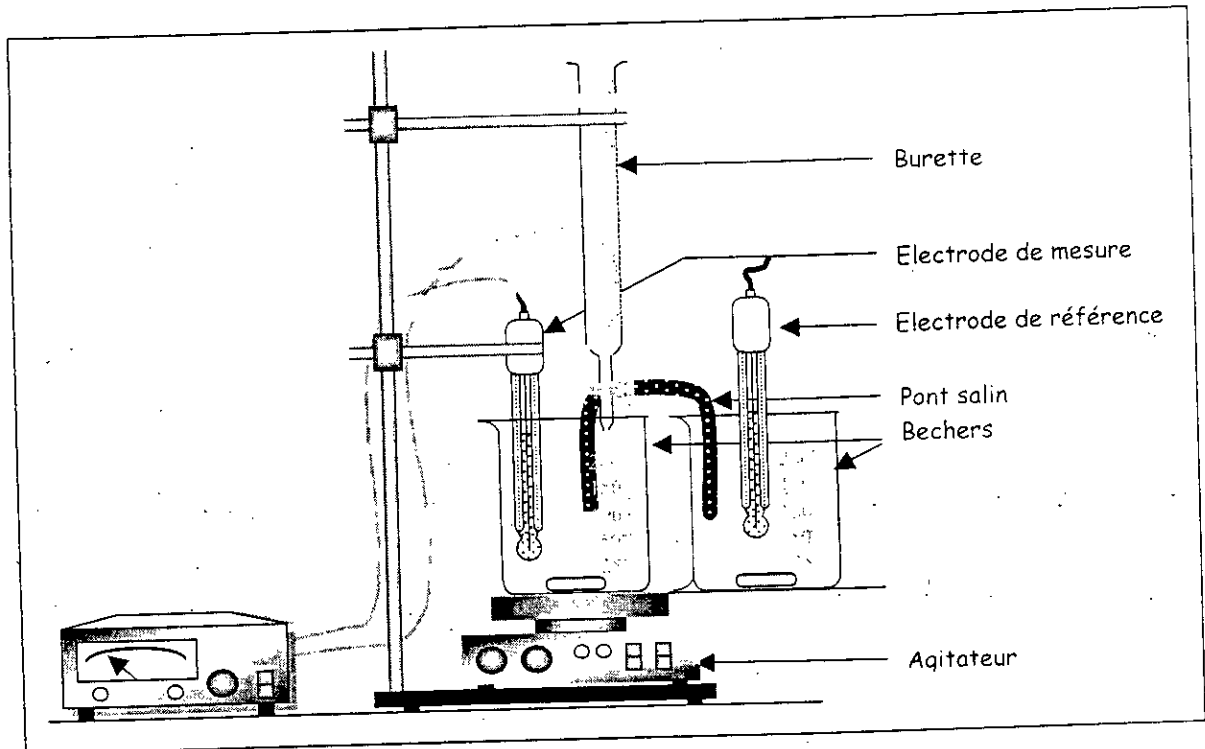


Figure n°VI.32 : Schéma de montage pour le dosage des ions par ampérométrie

### Réactifs :

- Solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) à 0,01M
- Solution de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) à 1M

### Appareillage :

- Voltmètre
- Agitateur magnétique
- Electrode spécifique au soufre de type : Ag/S EA 306
- Electrode de référence de type : XC 100
- Pont salin

### Mode opératoire :

- Remplir la burette avec la solution d' $\text{AgNO}_3$  à 0,01 M.



- Placer l'électrode de référence dans un bêcher rempli de la solution de  $\text{KNO}_3$ .
- Placer l'électrode spécifique dans un bêcher se trouvant sur la plaque d'agitation.
- Relier les deux bêcher par le pont salin.
- Prendre 0,5 ml de l'échantillon à analyser et lui ajouter 10ml d'eau déminéralisée.
- Allumer la plaque d'agitation et le voltmètre.
- Titrer avec la solution d' $\text{AgNO}_3$  jusqu'à diminution de la valeur du potentiel.
- Dans ce cas relever la valeur du volume d' $\text{AgNO}_3$  correspondante.

Expression des résultats :

Au point d'équivalence, nous avons :

$$N(\text{Na}_2\text{S}) = N(\text{S}^{2-}) = N(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) / V(\text{Na}_2\text{S})$$

Avec :

$N(\text{AgNO}_3)$  : normalité d' $\text{AgNO}_3$ .

$N(\text{Na}_2\text{S})$  : normalité de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

$V(\text{AgNO}_3)$  : volume d' $\text{AgNO}_3$ .

$V(\text{Na}_2\text{S})$  : volume de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

---

---

- [1] : A.MAUREL, « Dessalement des eaux par électrodialyse », technique de l'ingénieur, J2850, pages 1-3, 1988.
- [2] : S.MAZROU, « Application des procédés électromembranaires aux solutions de chlorures de sodium pour la production de l'acide chlorhydrique et de soude », thèse de magistère, U.S.T.H.B, Alger, 1994.
- [3] : K.SALEM, « Elimination des nitrates des eaux polluées par les procédés à membranes échangeuses d'ions », Thèse de doctorat de l'université de Montpellier II (27 avril 1993).
- [4] : R.AUDINOS, « les membranes artificielles », collection « que sais je » n°2096, presses universitaires, Ed.Bouchère, Paris, 1983.
- [5] : G.LATOURE, « Techniques séparatives sur membranes-mise en œuvre industrielle », Cours dispensé à l'ICPI, Lyon du 13 au 17 octobre 1986.
- [6] : S.MOKRANE, « Régénération d'une amine par un procédé d'électrodialyse », projet de fin d'études, ENP (1999).
- [7] : S.GRAILLON, « Contribution à l'étude du traitement d'effluents nitrates par électrodialyse à membrane bipolaire », Thèse de doctorat de l'université de Montpellier II-(1 juillet 1996).
- [8] : J.P.BRUN, « Procédés de séparation par membranes », Edition Masson, Paris, 1989.
- [9] : P.APTEL, « Les procédés de séparation par membrane, La houille blanche », n°7/8, 1986, page 524-529.
- [10] : A.CHEIKH, « Traitement des eaux chargées en nitrates par bioréacteur électrochimique », projet de fin d'études, ENP (1999).
- [11] : « N.MENNAD, « Défluoruration des eaux potables par procédé électrochimique », projet de fin d'études, ENP (1991).
- [12] : A.CHAPIRO, « Mechanism of peroxydation of solid polymers as derived from the kinetics of the induced graft copolymerization », J.Polym. Sci. Symp. – 50 (1975).
- [13] : A.CHAIB, « Elimination des nitrates des eaux potables par électrodialyse », projet de fin d'études, ENP (1998).
- [14] : R.BIMAIM, N.VLADAM, « Techniques à membranes et procédés propres », environnement et technique, n°93, Fev, 1990.
- [15] : S.LADJALIA, « Traitement d'un raffinat acide par électrodialyse », projet de fin d'études, université de Blida (1998).
- 
-

- [16] : A.BONNIN, « Electrodialyse », Technique de l'ingénieur, pages 6-7 J.28401, (1999).
- [17] : R.DESJARDINS, « le traitement des eaux » pages 29-30, édition de l'école polytechnique de Montréal, juillet(1991).
- [18] BELALA. Y. 'La dissociation de l'eau en électrodialyse. Thèse, Magister (1997).
- [19] : S.A. Eurodia Industrie, « Notice technique, Electrodialyseur Modèle Eur.2-D589 », Eurodia (1994).
- [20] :T.SADAT, « Extraction et séparation des acides aminés par électrodialyse », thèse de magistère, ENP, (1996).
- [21] : S.K.ADHICARY,U.K.TIPINS, « Defluoridation during desalination of brackish water by electrodialysis », Desalination 71 (1989), pages 301-302.
- [22] : APPLGATE (L.E), « Membrane séparation processes », chemical engineering (USA), 11 juin 1984, pages 64-89.
- [23] : « Encyclopédie Universalis », 1998.
- [24] : M.IRMAIL, K.ICHALLAMENE, « Etude corrélatrice et expérimentale de pétroles bruts et contribution à la simulation de distillationsTBP », Projet de fin d'études, ENP, (1998).
- [25] : P.WHITIER, « Raffinage et génie chimique », Tome II, édition Technip, 1972.
- [26] : « Dictionnaire hachette multimédia encyclopédique », Hachette livre, (1997), pages 20.
- [27] : P.PASCAL, « Nouveau traité de chimie minérale », Tome II, édition Masson (1960), pages.371-374.
- [28] : J.Mc KETTA et NY.M.DEKKER, « Encyclopedia of chemical processing and design », Tome 15, 1982, pages 216-246.
- [29] : Institut national de normalisation, (IANOR), Produits pétroliers-Détermination de la teneur en soufre, ISO 8754, 1992.
- [30] : M.BELGACEM, MHEZIL, « Etude analytique des fractions pétrolières issues d'un pétrole brut HRS 162 », projet de fin d'études, ENP (1994).
- [31] : <http://www.sfc.fr/vignes/vig3-so2.htm>, « Dioxyde de soufre », pages 1.
- [32] : Le journal de l'ingénieur Electrique, « L'Alspa 8000-p320 pilote : l'unité de désulfuration de la plus grande centrale thermique en Europe », n°45, juillet (1998).
- [33] : Nouveau Larousse Médical, librairie Larousse 1990, pages 948-949.
- 
-

- [34] : A.DESCHAMPS, C.DEZAEL, Ph.COURTY, Y.BARTHEL,S.FRANCKOWIAK.  
« Désulfuration d'effluents gazeux de raffinerie au moyen de masses  
régénérables », IFP N°2, Mars-Avril 1989, pp.236-239.
- [35] : Haslbeck, J.L., et coll., Symp. On dry SO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>  
Control technologies, San Diego, C 10412, Nov. 1984.
- [36] : P. CARPENTIER, « Etude de la sorption des oxydes de soufre par des  
masses régénérables à base d'oxyde de magnésium », Thèse Université  
Paris, (1987).
- [37] : G.HEINRICH, KASZTELAN et L.KERDRAON, « Raffinage des gazoles :  
désulfuration profonde et réduction des aromatiques par hydrotraitement »,  
Institut Français du Pétrole (IFP), vol.49.N°5, septembre-octobre 1994,  
pages 475-489.
- [38] : Johnson.S.W, « Achievement of biocatalytique desulfurization », Society of  
Petroleum Engineers, october 1995, pages 1-9.
- [39] : <http://www.emsc.fr/environnement/fiches/1-8-5.html>, « Epuration des  
effluents industriels, captation des gaz acides par les amines », pages 1-2.
- [40] :N.ZEMMOURI, « Conception et réalisation d'un électrodialyseur », projet de  
fin d'études, ENP (1997).
- 
-

## ملخص:

الهدف من هذه الدراسة يكمن في تصفية محلول إصطناعي ملوث بالكبريت يضم طريقة الكهرودياليز بأنبوب مشبع بالكبريت. تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة العوامل المؤثرة و هي شدة التيار الكهربائي- النقالية .- PH.

كلمات مفتاحية: كبريت- نزع الكبريت- كهرودياليز

## **Résumé :**

Le but de ce travail a consisté à étudier la désulfuration d'une solution synthétique de sulfures de sodium par couplage d'une colonne à l'électrodialyseur.

Cette étude a concerné différents paramètres notamment : l'intensité de courant appliquée, le pH et la conductivité.

**Mots clés :** désulfuration, électrodialyse et sulfures

## **Abstract :**

The aim of this work has consisted to study the désulfurization of synthetic solution of sulfur of sodium by combining of colon and electro dialysis process.

This study has concerned different parameters: electrical courant applied and conductivity.

**Key words:** desulfurization, electro dialysis and sulfurs.