

ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉCOMPOSITION D'ACIDES SULFURIQUES RÉSIDUAIRES

Dominique Schwartz, Jean-François Brilhac, Roger Gadiou, Gilles Prado
Laboratoire gestion des risques et environnement, École nationale supérieure de chimie de Mulhouse

Des acides sulfuriques résiduares contaminés par des impuretés organiques ou minérales peuvent être utilisés comme source de matière première pour la production d'acide sulfurique. En effet, l'oléum peut être récupéré par décomposition thermique de déchets d'acide sulfurique en dioxyde de soufre avec conversion ensuite de SO_2 en SO_3 . Or les différentes substances contenues dans ces déchets peuvent affecter leur décomposition thermique. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur la dégradation thermique de tels composés.

Spent sulphuric acid (SSA) contaminated with organic or mineral impurities are valuable raw material resources for production of sulphuric acid. The oleum can be recovered by thermal decomposition of SSA in SO_2 followed by purification and conversion of SO_2 to SO_3 . The impurities contained in the acid waste play an important role in decomposition of the spent sulphuric acid. In this work, we have studied the influence of a mineral (nitric acid) on the decomposition of sulphuric acid.

INTRODUCTION

L'acide sulfurique est un composé très utilisé dans presque chaque branche, inorganique et organique, de la chimie. Il est utilisé pour la production d'engrais, dans la préparation de produits chimiques, dans l'industrie pétrolière, dans certains procédés métallurgiques, dans la production de fibres synthétiques et dans la fabrication de peintures de pigments et d'explosifs. Or, l'acide sulfurique, qui est préparé à partir du soufre (qui représente 0,05 % de la croûte terrestre), est soit dilué soit contaminé après ces différents processus et ne peut être recyclé tel quel. De ce fait, il est devenu nécessaire d'effectuer une purification de ces résidus d'acide sulfurique afin de pouvoir les réutiliser dans les différents procédés où ils interviennent.

Le but de nos travaux est de déterminer les données sur la cinétique de décomposition thermique des acides sulfuriques résiduares pouvant être contaminés par des composés organiques carbonés et/ou azotés ainsi que des composés

minéraux azotés.

Seuls les travaux portant sur la décomposition thermique d'acides purs concentrés et dilués et un acide pollué par un contaminant minéral (l'acide nitrique) seront présentés dans ce texte. La première partie consiste en une étude expérimentale de décomposition thermique à haute température de ces composés, la seconde quant à elle traite de la modélisation cinétique de cette dégradation thermique.

MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Le but de la manipulation est de reproduire à l'échelle du laboratoire les conditions de combustion obtenues dans un incinérateur industriel. Pour cela, il sera donc nécessaire :

- d'introduire en continu les résidus d'acide sulfurique (RAS),
- de vaporiser les gouttelettes de RAS,
- de simuler le post-traitement thermique des gaz de vaporisation à l'aide d'un four.

Réacteur en quartz

La figure 1 donne le schéma du réacteur. Il est constitué d'un tube en quartz d'un diamètre de 2,6 cm et d'une longueur totale de 80 cm. Le fritté, en quartz, est placé à 5 cm à partir de l'entrée du four afin d'être situé dans la zone chaude. Il permet d'une part l'évaporation de la gouttelette et d'autre part la combustion des résidus solides.

L'acide est injecté dans le four à l'aide d'une seringue munie d'un « pousse - seringue » automatique qui permet d'obtenir un débit constant de liquide à l'intérieur du four.

L'atmosphère dans le réacteur est contrôlée par différents débitmètres régulateurs massiques. Les temps de séjour des gaz, provenant de la décomposition thermique, dans le réacteur sont imposés par les débits de gaz. Toutes les parties se trouvant hors de la zone chaude sont maintenues à une température d'environ 300 °C afin d'éviter les condensations d'acide sulfurique en entrée ou en sortie de four.

Les gaz sont analysés à l'aide :

- d'un analyseur infra-rouge pour le dioxyde de soufre (Cosma Cristal 300 de 0,2 et 1 %),
- d'un analyseur à chimie-luminescence pour les oxydes

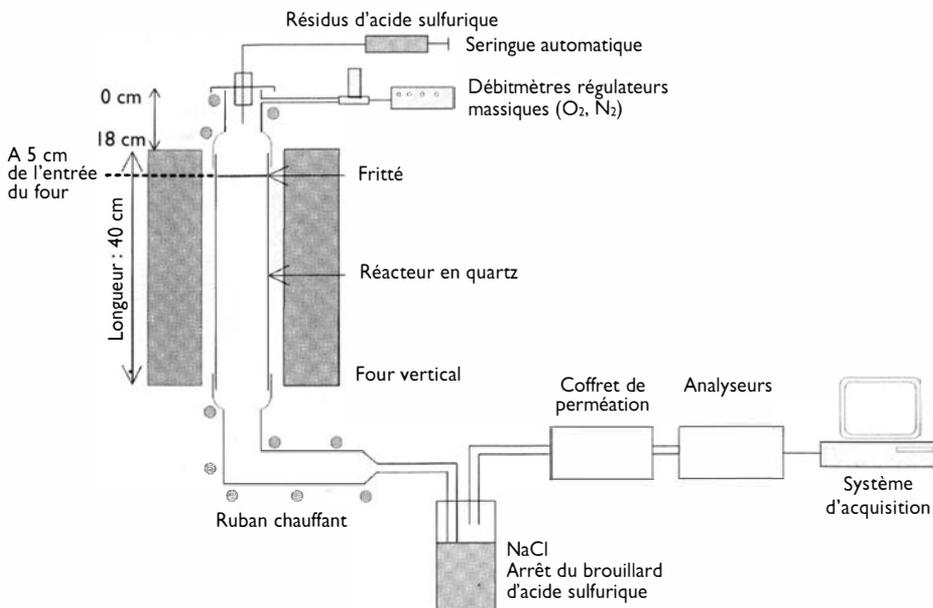


Figure 1 : Four vertical de post combustion des gaz d'évaporation

d'azote (Cosma Topaze 2020 de 10 ppm à 1 %).

Les signaux de ces analyseurs sont enregistrés en continu par un micro ordinateur qui permet, de plus, de traiter les résultats.

Nous avons mesuré les profils thermiques des gaz pour les différentes températures et pour toutes les parties du réacteur. Ce sont ces derniers qui seront utilisés lors de la simulation de la décomposition thermique de l'acide dans notre four.

RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons été amenés à étudier des solutions d' H_2SO_4 pur et dopé par des produits purs (plus particulièrement pour la partie modélisation où la composition exacte doit être connue).

Les paramètres suivants ont été étudiés :

- influence de la concentration d'oxygène de 0 à 6 %,
- influence de la température de 928 à 1156°C,
- influence de la concentration en acide sulfurique,
- influence de contaminants nitrés minéraux.

Le débit d'acide et le temps de séjour ont été fixés respectivement à 1,19 ml/h et à 2,5 secondes. Les concentrations en SO_2 sont comprises entre 5000 et 9000 ppm suivant la concentration en acide de départ.

Les taux de conversion sont calculés en effectuant le rapport de la concentration en SO_2 mesurée sur la concentration théorique en SO_2 . Cette dernière est calculée à partir de la concentration de départ de l'acide (en tenant compte de la concentration, de la masse volumique et du débit gazeux) en supposant que tous les ions sulfates se décomposent en donnant lieu à la formation de SO_2 .

L'objectif de travailler sur des acides purs non dopés est d'obtenir une référence pour étudier l'influence de contami-

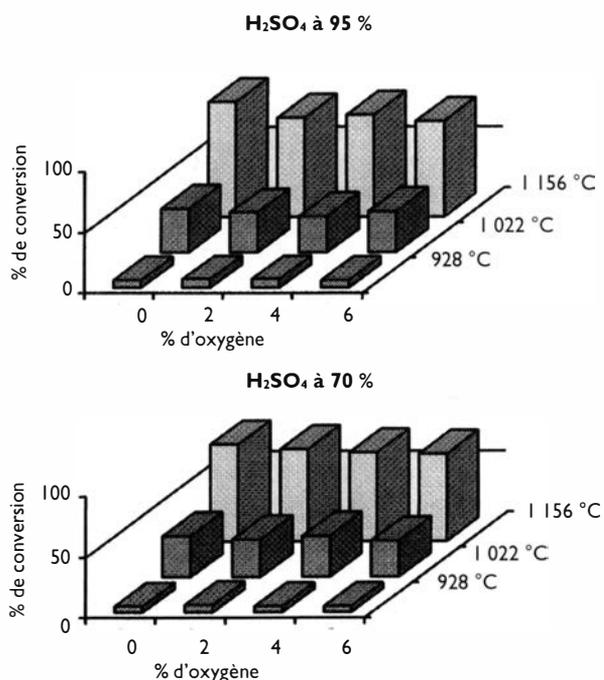


Figure 2 : Taux de conversion en SO_2 en fonction de la température et de la concentration en oxygène

nants sur le taux de conversion.

Acides purs à 95 % et à 70 % (massique)

Les mélanges ont les compositions suivantes : 95 % H_2SO_4 - 5 % H_2O et 70 % H_2SO_4 - 30 % H_2O . Les manipulations ont été réalisées en utilisant des mélanges gazeux d'azote et d'oxygène.

Nous constatons une influence importante de la température de décomposition sur les taux de conversion de SO_2

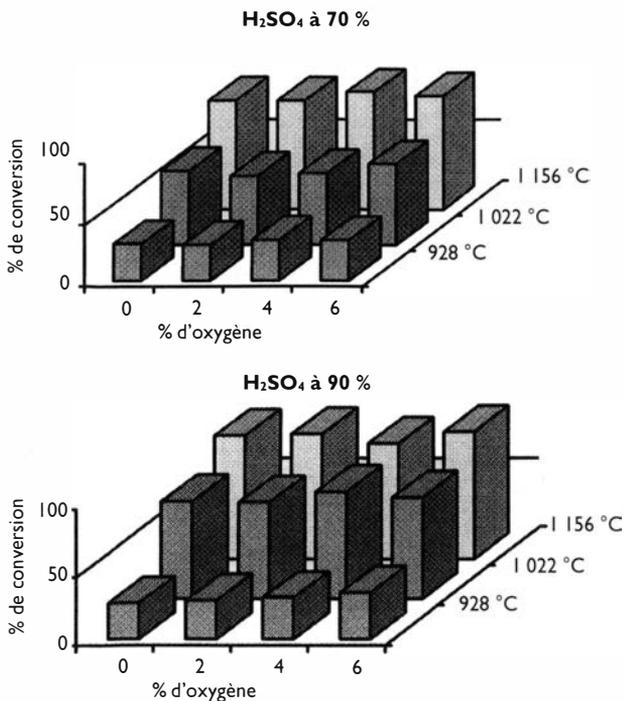


Figure 3 : Taux de conversion en SO₂ en fonction de la température et de la concentration en oxygène

en SO₂ mais aucun effet de la teneur en oxygène et ceci quelle que soit la concentration en acide sulfurique de départ. De plus, il n'y a pas d'influence notable de la concentration en acide de départ sur les taux de conversion.

Influence d'un contaminant minéral nitré

L'acide nitrique a été choisi pour « simuler » un contaminant nitré minéral, de plus c'est un contaminant souvent rencontré dans les acides résiduaire (ex : acide de nitration).

Acides à 70 et 90 % en H₂SO₄-HNO₃ 1 %-H₂O

Les mélanges préparés ont la composition suivante :

0,98 % HNO ₃	1,08 % HNO ₃
70 % H ₂ SO ₄	90 % H ₂ SO ₄
29 % H ₂ O	9 % H ₂ O

La présence de 1 % d'acide nitrique dans l'acide sulfurique a une influence positive sur les taux de conversion en SO₂ surtout à basse température. Il n'y a toujours aucun effet de la présence de l'oxygène sur ces taux. Par contre la température de décomposition joue toujours un rôle important sur la décomposition de l'acide sulfurique.

Conclusions

Kogtev et col.^[1] ont étudié l'effet de composés organiques sur le rendement en SO₂. Ils ont mis en évidence l'influence importante de la présence

d'hydrocarbures sur le taux de conversion en SO₂. Ceci provient de la formation des conditions réductrices dans le système. Ils ont constaté que la présence d'agents réducteurs, tels CO, l'hydrogène ou la poussière de charbon contribue à la réduction des vapeurs d'acide sulfurique^[2]. Vitukhnovskaya et col.^[3] ont étudié l'influence de la température sur les taux de conversion de H₂SO₄ en SO₂. Ils ont travaillé à des températures inférieures à 800 °C et ont constaté une augmentation de la concentration en SO₂ lorsque la température augmente, mais les taux de conversion pour ces températures étaient faibles que l'on se trouve en présence ou non de réducteurs dans le gaz. Krasil'nikov et col.^[4] ont étudié la décomposition thermique des acides sulfuriques résiduaire en fonction de la teneur en oxygène et ils ont constaté que la quantité de SO₂ est indépendante de la concentration en oxygène dans le gaz.

SIMULATION

Nous avons construit un mécanisme pour décrire la chimie d'un mélange H₂SO₄ et HNO₃ basé sur les travaux de Wendt et col.^[5] pour la chimie du soufre et Ballod et col. pour celle de l'azote^[6]. Nous avons modifié certaines réactions du soufre en accord avec les travaux de Merryman^[7] et Smith^[8]. Nous obtenons ainsi un mécanisme à 33 réactions réversibles pour l'ensemble du mécanisme.

La figure 4 montre les résultats obtenus pour l'acide sulfurique à 95 %, sans oxygène et nous constatons que les taux de conversion calculés sont très semblables aux valeurs mesurées sur le réacteur tubulaire.

Le modèle rend également compte de la non-influence de l'oxygène ainsi que du taux d'acide sur la conversion en SO₂ en accord avec les résultats expérimentaux.

Le tableau I donne les résultats expérimentaux et ceux obtenus lors de la simulation d'un mélange à 70 % de H₂SO₄ et 1 % HNO₃ ainsi que les valeurs de la simulation pour un acide pur à 70 % en fonction de la température de décomposition.

Les valeurs de NO obtenues par la simulation correspondent aux valeurs obtenues si 100 % de l'acide nitrique se décomposait en donnant NO. Seule une faible quantité de

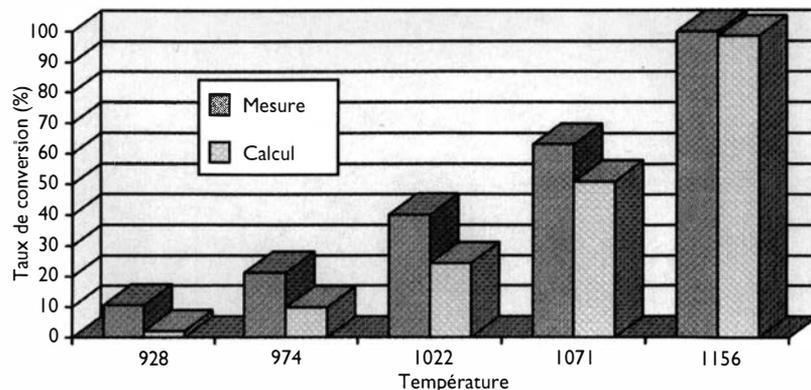


Figure 4 : Comparaison entre les taux calculés et mesurés

Tableau I : Taux de décomposition en SO₂ obtenus par la simulation pour l'acide pollué (H₂SO₄ à 70 %-HNO₃ à 1 %) et l'acide pur à 70 %

Température (°C)	Taux mesurés avec HNO ₃ % O ₂	Taux calculés avec HNO ₃	Taux calculés sans HNO ₃	
			Taux de décomposition %	
1156	0	91	94	98
	6	103	94	98
1022	0	51	33	24,3
	6	52	33	24,3
928	0	19	11	2,2
	6	21	11	2,2

NO₂ subsiste en fin de simulation pour les faibles températures. Nous constatons que le modèle décrit bien l'augmentation du taux de conversion en SO₂ en présence d'acide nitrique.

Description du mécanisme

Une analyse de sensibilité sur ce mécanisme montre que la réaction déterminante sur le plan cinétique est la décomposition thermique du SO₃. En présence de radicaux, la réaction de SO₃ avec les atomes d'oxygène est très importante. Pour l'acide nitrique, on observe jusqu'à 800 K une décomposition en NO₂ et NO, le passage à haute température permettant de transformer NO₂ en NO. La décomposition de HNO₃ amène la formation d'atomes d'oxygène qui augmente le taux de conversion de SO₃ en SO₂.

CONCLUSIONS

Nous constatons l'influence importante de la présence de contaminants et de la température sur la décomposition thermique de solutions d'acide sulfurique. La concentration en oxygène quant à elle n'a un effet que très faible sur les valeurs en dioxyde de soufre. D'autre part, la concentration en acide dans les solutions n'est pas un paramètre influençant la conversion de SO₃ en SO₂.

Au terme de cette étude, nous sommes en mesure de proposer un modèle cinétique prenant en compte la destruction de l'acide sulfurique en présence ou non d'agents polluants, tel HNO₃. Il est mis en évidence d'après le modèle cinétique, que les radicaux oxygène influencent fortement la conversion de SO₃ en SO₂ et rendent bien compte de l'action de l'acide nitrique, qui lors de sa décomposition génère de tels radicaux, améliorant ainsi la conversion de SO₃.

Dominique Schwartz, Jean-François Brillhac, Roger Gadiou, Gilles Prado

Laboratoire gestion des risques et environnement, École nationale supérieure de chimie de Mulhouse - 25, rue de Chemnitz - 68200 Mulhouse

Remerciements : ces travaux ont été effectués en collaboration avec la société Rhône Poulenc dans le cadre d'un projet Incipro.

Bibliographie

- [1] Kogtev S.E., Nikandrov I.S., Borisenko A.S. et Peretrutov A.A., Zh. Prikl. Khim. Leningrad. 59, n° 4, pp. 727-730, 1986.
- [2] Krasil'nikov M.V., Shenfel'd B.E. et Khludenev A.G., Zh. Prikl. Khim. Leningrad. 63, n° 11, pp. 2558-2560, 1990.
- [3] Vitukhnovskaya M.S. et Belyanskaya E. A., Zh. Prikl. Khim. Leningrad. 33, n° 11, pp. 2427-2434, 1960.
- [4] Krasil'nikov M.V., Shenfel'd B.E. et Sushchev V.S., Zh. Prikl. Khim. Leningrad. 63, n° 5, pp. 1135-1138, 1990.
- [5] J. O. L. Wendt, T. L. Corley, J. T. Moorcomb, *Effect of sulfur on nitrogen oxide formation in combustion process.*, Rapport EPA/600/7-88, 200, 1988.
- [6] A.P. Ballod, T.A. Titarchuk, G.S. Ticker And A. Ya. Rozovskii., React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 40, n° 1, 95-100 (1989).
- [7] E. L. Merryman, A. Levy, 13th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 427, 1971.
- [8] I. O. Smith, S. Tseregounis, S. N. Wang, Int. J. Chem. Kinet., 14, 679, 1982.

Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des Déchets

Proceedings of the international Congress on Waste Solidification-Stabilisation Processes

28 novembre - 1^{er} décembre 1995 - Nancy - France
89 communications dont 39 en anglais :

- Gisement et analyse : typologie des déchets, analyse élémentaire, spéciation des eaux, minéralogie.

- Procédés (liants hydrauliques, autres liants minéraux, bitumes, plastiques, vitrification).

- Évaluation des procédés : tests de contrôle, suivi de la qualité de la production, aspects économiques.

- Devenir des produits stabilisés, stockage, utilisation-valorisation. Évolution dans le temps et analogues naturels.

Format 15*21, 536 pages - Prix de l'ouvrage : 580 F (dont 30,23 F TVA 5,5 %) + 25 F (port)

SAP - 7, chemin de Gordes - F-38100 Grenoble
Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09

