

N° : 02/2006-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (USTHB) ALGER
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER
EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par

M^{elle} CHERNAI BAHIA
SUIJET :

**REUTILISATION D'UNE EAU ISSUE DES REJETS INDUSTRIELS
PAR ELECTRODESIONISATION**

Soutenu publiquement le : 17 /04/ 2006, devant le jury composé de :

| | | |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Mr A. KHOUIDER | Professeur à l'U.S.T.H.B | Président |
| Mr D. E. AKRETCHÉ | Professeur à l'U.S.T.H.B | Directeur de thèse |
| Mme S. DJEBBAR | Professeur à l'U.S.T.H.B | Examineur |
| Mr M. AMARA | Maître de Conférence à l'U.S.T.H.B | Examineur |
| Mr R. SEDKAOUI | Ingénieur | Invité |
| Mr O. SOUILAH | Chargé de cours à l'U.S.T.H.B | Invité |

SOMMAIRE

| | |
|------------------------------------|----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
|------------------------------------|----------|

Chapitre I : ECHANGE D'IONS SUR RESINES

| | |
|---|----|
| I.1. Généralités | 3 |
| I.1.1. Définition et principe | 3 |
| I.1.2. Historique..... | 3 |
| I.1.3. Quelques applications des résines échangeuse d'ions | 4 |
| I.1.4. Nature des résines échangeuses d'ions | 4 |
| I.2. Méthodes et techniques d'études | |
| I.2.1. Les réactions d'échange..... | 4 |
| I.2.2. Techniques de l'échange..... | 5 |
| a) Fixation | 5 |
| b) Elution..... | 6 |
| c) Régénération | 7 |
| I.3. Etude théorique des caractéristiques physico-chimique des résines échangeuses d'ions | |
| I.3.1. Capacité d'échange | 7 |
| a) La capacité totale | 7 |
| b) La capacité d'échange utile..... | 7 |
| I.3.2. Stabilité et longévité | 8 |
| I.3.2.1. Stabilité chimique du squelette | 8 |
| I.3.2.2. Stabilité des groupes actifs..... | 8 |
| I.3.2.3. Résistance au séchage | 9 |
| I.3.2.4. Stabilité osmotique..... | 9 |
| I.4. Propriétés des résines en milieu aqueux | 9 |
| I.4.1. Gonflement de la résine | 9 |
| I.4.2. Solvatation des groupements fonctionnels ionisables..... | 10 |
| I.4.3. Mécanisme d'échange..... | 10 |
| I.4.4. Affinité relative d'une résine cationique..... | 11 |
| a) Valence de l'ion | 11 |
| b) Rayon ionique | 11 |
| I.5. Les limites de l'échange..... | 12 |

Chapitre II : L'ELECTRODIALYSE

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction..... | 13 |
| II.2. Principe..... | 13 |
| II.2.1. Description de la technique | 13 |
| II.2.2. Le rôle des électrodes | 14 |
| II.3. Empilement de cellule | 15 |
| II.4. Paramètre caractérisant le procédé d'électrodialyse..... | 15 |
| II.4.1. Rendement faradique | 15 |
| II.4.2. Consommation électrique | 16 |
| II.4.3. Quantité de matière transférée par unité de surface..... | 16 |
| II.4.4. Consommation énergétique d'électrodialyse..... | 16 |
| II.4.5. Le flux..... | 17 |
| II.5. Généralité sur les membranes électrodialyse..... | 17 |
| II.5.1. Définition..... | 17 |
| II.5.2. Propriétés mécanique..... | 18 |
| II.5.3. Propriétés physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions | 18 |
| II.5.3.1. Caractérisation des membranes à l'équilibre..... | 18 |
| a) Le gonflement | 18 |
| b) Capacité d'échange | 19 |
| II.5.3.2. Caractérisation des membranes en phase de transfert | 19 |
| a) La sélectivité | 19 |
| b) La conductivité..... | 20 |
| c) Diffusion et autodiffusion | 20 |
| d) Résistance | 20 |
| II.6. Théorie des transports membranaires | 20 |
| II.6.1. Equation de Nerst-Planck | 21 |
| II.6.2. La thermodynamique des processus irréversible..... | 23 |
| II.6.3. La théorie des vitesses absolues | 24 |
| II.7. Limites de l'électrodialyse..... | 24 |
| a) Polarisation de concentration | 25 |
| b) Densité de courant limite | 27 |
| c) Polarisation secondaire..... | 28 |
| II.8. Application..... | 30 |

Chapitre III : L'ELECTRODESIONISATION

| | |
|---|----|
| III.1. Définition..... | 31 |
| III.2. Avantages de l'électrodésionisation..... | 31 |
| III.3. Historique..... | 32 |
| III.4. Technologie de l'électrodésionisation..... | 33 |
| III.4.1. Les modules plans..... | 35 |
| III.4.1.1. Modules plans à cellules minces..... | 35 |
| a) Espace inter membranaire..... | 36 |
| b) Densité du lit..... | 36 |
| c) Optimisation de l'électrorégénération..... | 37 |
| III.4.1.2. Modules à cellules épaisse..... | 39 |
| III.4.2. Modules en spiral..... | 42 |
| III.5. Conclusion..... | 44 |

Chapitre IV : PARTIE EXPERIMENTALE

| | |
|--|----|
| IV.1. Caractérisation des rejets industriels étudiés | 45 |
| IV.1.1. Solution BCR..... | 45 |
| IV.1.2. Solution ENIEM | 45 |
| IV.2. Dispositifs expérimentaux..... | 47 |
| IV.2.1. Echangeuse d'ions sur résine | 47 |
| IV.2.1.1 Caractérisation de la résine utilisée..... | 48 |
| IV.2.2 L'électrodialyse..... | 48 |
| IV.2.2.1. Cellule d'électrodialyse..... | 48 |
| a) Les électrodes..... | 48 |
| b) Deux compartiments de rinçage..... | 49 |
| c) Les compartiments de concentrations | 49 |
| d) Un compartiment diluât | 49 |
| e) Les membranes..... | 49 |
| IV.2.3. L'électrodésionisation..... | 52 |
| IV.2.4. Le matériel | 52 |
| a) Les pompes..... | 52 |
| b) Alimentation électrique..... | 52 |
| IV.3 Produits utilisés | 54 |
| IV.3.1 La résine..... | 54 |

| | |
|--|----|
| IV.3.1.1 Prétraitement des R.E.I | 54 |
| IV.3.2 L'électrodialyse..... | 54 |
| IV.3.3 L'électrodésionisation..... | 55 |
| IV.4 Paramètres d'étude et techniques d'analyses | 56 |
| IV.4.1 La densité de courant limité | 56 |
| IV.4.2 La conductivité..... | 56 |
| IV.4.3 pH..... | 56 |
| IV.4.4 Analyse..... | 57 |

Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSION

| | |
|--|----|
| V.1 Traitements des rejets sur résines échangeuses d'ions | 58 |
| V.1.1 Etude de la fixation..... | 58 |
| V.2 Traitements des rejets par l'électrodialyse | 61 |
| V.2.1. densité de courant limite..... | 61 |
| V.2.1.1. Méthodes | 61 |
| V.2.1.2. Résultats | 61 |
| V.2.2. Influence de densité de courant..... | 64 |
| V.2.3. pH dans les compartiments d'alimentation (diluât) | 66 |
| V.2.4. Récupération des métaux..... | 67 |
| V.2.5. Le flux de transfert des ions dans le compartiment de concentration | 71 |
| V.3 Traitements des rejets par l'électrodésionisation | 71 |
| V.3.1 Influence de densité de courant..... | 72 |
| V.3.2 Constat de la purification par la conductivité..... | 74 |
| V.3.3 pH dans les compartiments d'alimentation (diluât) | 76 |
| V.3.4 Etude de la concentration | 77 |
| V.3.5 Le flux de transfert des ions dans le compartiment de concentration | 80 |
| V.4 Comparaison entre l'électrodialyse et l'électrodésionisation..... | 81 |
| V.4.1. Le taux de déminéralisation | 81 |
| V.4.2. Etude de la concentration | 83 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| CONCLUSION GENERALE | 86 |
|----------------------------------|-----------|

INTRODUCTION GENERALE

La faiblesse des ressources hydriques en Algérie a amené plusieurs recherches à s'orienter vers l'utilisation des eaux non conventionnelles. Parmi ces voies, la réutilisation des eaux industrielles peut constituer l'une des solutions d'appoint d'autant plus que celles-ci sont fortement consommatrices d'eau. En plus de cela, les activités industrielles restent à l'origine d'une part importantes des pollutions de l'air et de l'eau. L'industrie est responsable d'environ 50% des rejets toxiques, notamment en métaux en traces et polluants organiques. Dans notre travail, nous avons examiné la possibilité de recycler l'eau issue de deux usines différentes en testant deux techniques séparément, puis en combinaison selon la technique dite d'électrodésionisation.

Selon la loi N°83-17 du 16 juillet 1983 portant code des eaux [1] " les industries sont tenues à procéder au recyclage des eaux utilisées chaque fois que cela est techniquement et économiquement réalisable". Les eaux résiduaires sont de plus en plus réutilisées dans le processus et de nombreuses techniques ont été développées pour le traitement des rejets. Parmi elles, on peut citer l'échange d'ions sur résines et l'électrodialyse. Cependant, la discontinuité du procédé à résine et la déminéralisation rapide du diluât en électrodialyse qui crée une zone de résistance élevée limitent l'utilisation de ces procédés. L'introduction de résines échangeuses d'ions dans les compartiments diluât permet d'assurer une conductivité minimale du système à cause de la présence de charges fixes.

Cette combinaison appelée électrodésionisation permet un recyclage en continu avec un minimum d'encombrement du point de vue technologique. C'est un procédé hybride qui combine deux techniques de séparation bien connues: l'électrodialyse et l'échange d'ions sur résine. Ce système permet de baisser la consommation d'énergie électrique par effet joule et augmenter l'épaisseur des compartiments de travail.

Ces différentes techniques ont été utilisées pour le traitement des eaux de rejets de deux unités industrielles que sont les usines ENIEM de Tizi-Ouzou et BCR de Bordj-Ménaiel. En effet ces deux sources se sont avérées très polluantes à travers les rejets bruts dans la nature des métaux en traces comme le Nickel, Fer et le Chrome. Le tableau (1) représente une fiche technique des deux unités considérées.

Notre mémoire est divisé en deux parties :

La première partie de cette thèse est regroupée en trois chapitres : le premier est consacré à la théorie des résines échangeuses d'ions, le second présente les principes

fondamentaux de l'électrodialyse, alors que le troisième développe la technologie de l'électrodésionisation

Dans la deuxième partie, nous présenterons tout d'abord les caractéristiques des rejets industriels étudiés ainsi que les différents dispositifs expérimentaux. Puis nous présenterons les principaux résultats obtenus dans un dernier chapitre avant de conclure.

Tableau (1) : Inventaire des unités industrielles classées polluantes dans l'Algérois [2]

| Wilaya | Dénomination | Activités | Localisation | Branche d'activité | Volume d'eau usée rejeté en (m ³ /j) | Lieu de rejet | Nature de rejet |
|-------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------|---|---|--------------------------------|-----------------|
| Boumerdes | BCR | Coutellerie | Bordj-Menaël | Sidérurgie & Métallurgie | 160 | Réseau d'assainissement public | Brut |
| Tizi Ouzou | ENIEM Unité Froid | Production des électroménagers | Oued Aissi | Electricité/Electronique | 1.04 | / | / |
| Tizi Ouzou | ENIEM Unité Cuisson | Production des électroménagers | Oued Aissi | Electricité/Electronique | / | / | / |
| Tizi Ouzou | ENIEM Unité Climatisation | Production des électroménagers | Oued Aissi | Electricité/Electronique Informatique/Télécom | / | / | / |

CHAPITRE I

ECHANGE D'IONS SUR RESINE

I.1. Généralités :

I.1.1. Définition et principe :

L'échange d'ions sur résine est un procédé dans lequel les ions contenus dans une solution sont fixés sur un matériau solide (échangeur d'ions), qui libère à son tour une quantité équivalente en ions de même signe vers la solution.

I.1.2. Historique :

La découverte de l'échange d'ions date du XIX^{ème} siècle suite à une observation faite par les deux chercheurs **THOMPSON** et **WAY** qui ont remarqué que le sulfate d'ammonium, après percolation à travers un tube rempli de terre se transformait en sulfate de calcium. Cette terre fut identifiée plus tard comme étant des silico-aluminates appelés zéolites [3] [4].

L'aluminosilicate de sodium a été utilisé pour la première fois en 1905 par **GANS** pour l'adoucissement de l'eau chargée en ions métalliques. Trente ans après **LIEBKNEST** et **SMIT** ont découvert que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations chimiquement stable. Un an plus tard, **ADAMS** et **HOLMES** ont synthétisé les premiers échangeurs de cations et d'anions, produit de la polycondensation du phénol avec du formaldéhyde d'une part et une polyamine d'autre part [5].

DALELIO a synthétisé la première résine en 1944 à base de polystyrène. Deux ans plus tard, **MC BURNEY** a produit des résines échangeuses d'anions par chlorométhylation suivie par une amination sur le même type de squelette. Ces résines ont une basicité forte permettant l'adsorption des acides faibles. Les résines échangeuses d'ions ont été commercialisées pour la première fois par **DOW** Chemical sous le nom commercial de Dowex 50 et **ROHM** et **HAAS** sous le nom d'Amberlite IR-120.

Des résines macroporeuses fortement réticulées sont apparues dès la fin des années 50; elles ont été mises en œuvre afin de faire face aux problèmes d'empoisonnement des eaux de surfaces par les acides organiques naturels présents et limiter les contraintes mécaniques provenant des débits de plus en plus élevés des installations.

Entre 1970 et 1972, des résines échangeuses d'anions à squelette polyacrylique sont apparues sur le marché. Ces résines possèdent une résistance exceptionnelle à

l'empoisonnement organique et une grande stabilité mécanique due à l'élasticité du polymère [5]. De nos jours les résines échangeuses d'ions font toujours l'objet de nombreuses études concernant leurs synthèses, caractérisations, fonctionnalisation et applications.

I.1.3. Quelques applications des résines échangeuses d'ions:

Une des plus importantes et anciennes applications des résines échangeuse d'ions est la désionisation naturelle de l'eau [6] par passage sur des échangeurs de cations et des échangeurs d'anions. Ensuite, c'est la purification et la concentration en hydrométallurgie qui a été développée. Dans ce domaine, c'est l'uranium qui a été à la base de leur promotion industrielle [7-8].

Les techniques de séparation pour l'analyse ont été aussi une source importante dans la promotion des résines échangeuses d'ions.

I.1.4. Nature des résines échangeuses d'ions :

Une résine échangeuses d'ions est constituée d'un réseau tridimensionnel de polymère de poids moléculaire élevé sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels ionisés qui lui confèrent la propriété d'échangeur d'ions.

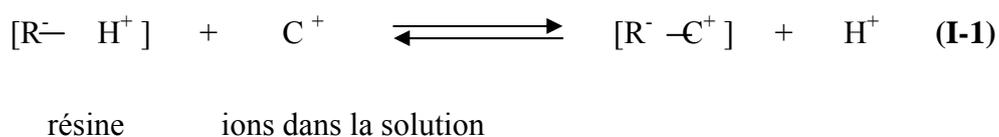
Les résines échangeuses d'ions peuvent être d'origine minérale (zéolites tels que les silico-aluminates) ou organique. Ces dernières sont les plus utilisées en hydrométallurgie.

I.2. Méthodes et techniques d'études :

I.2.1. Les réactions d'échange :

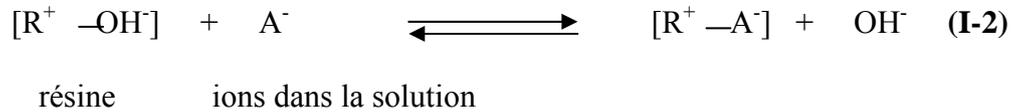
Les résines échangeuses de cations contiennent des groupements acides dont les hydrogènes mobiles qui sont échangés avec les cations de la solution.

Les échanges se font suivant la réaction (I-1) :



Les résines échangeuses d'anions contiennent des groupements basiques qui libèrent par hydrolyse des ions OH⁻ échangeables avec les anions de la solution.

Les échanges se font suivant la réaction (I-2):



I.2.2. Technique de l'échange :

Deux techniques, en discontinue (méthode en batch) et continue (dynamique) réalisée en colonne, sont couramment utilisées dans les études d'échange d'ions.

La méthode en colonne, où la solution traverse le lit de résine, à contre ou à co-courant permet un meilleur contact entre la solution et la résine, favorisant ainsi un rendement d'échange plus important.

Dans le cas de la méthode en discontinue (batch), la concentration à l'équilibre dépend des conditions initiales telles que la concentration initiale dans la solution et dans l'échangeur ainsi que de la sélectivité du matériau [9].

L'utilisation d'une résine échangeuse d'ions induit trois opérations complémentaires :

a) Fixation :

La fixation est l'étape durant laquelle la réaction d'échange d'ions prend place. Celle-ci est dépendante de la concentration et de la valence des ions présents dans la solution à traiter.

Généralement l'échange d'ions ne peut se faire que pour des solutions moyennement diluées de concentration inférieure à 0.1N [10-11]. Soit par exemple une solution contenant des ions B s'écoulant sur une résine chargée initialement par les ions A ayant un coefficient de partage nettement inférieur dans les conditions opératoires fixées. Un échange peut avoir lieu entre la résine et la solution suivant la réaction (I-3):



Le suivi de la concentration des ions B dans la solution effluente en fonction du volume écoulé permet de tracer des courbes de saturation (figure (1)), dans le but de déterminer la capacité d'échange utile et la capacité à la saturation.

Le volume V_1 indique le début de fuite en ions B dans la solution, on définit alors une capacité d'échange utile qui correspond à un début « breakthrough ». Juste après l'écoulement du volume V_2 , ce qui indique le début de la saturation, l'effluent atteint la concentration de la solution injectée. La résine est en équilibre avec la solution et la fixation est déterminée d'où une capacité d'échange maximale.

C : Concentration dans l'effluent

C_0 : Concentration initiale en solution

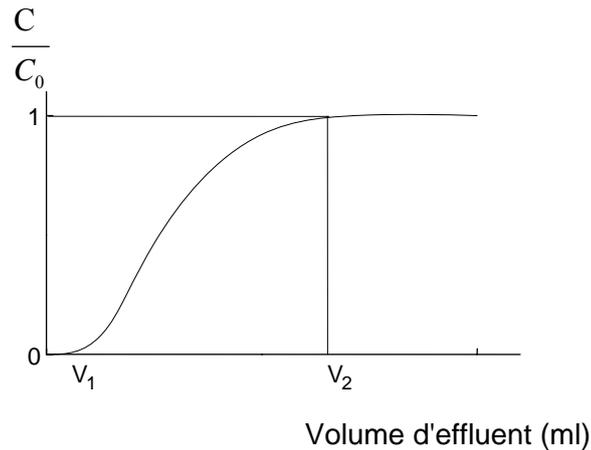


Fig (1) : Courbe de saturation

b) Elution :

Cette opération permet de remettre la résine dans son état initial et de récupérer les ions fixés. Elle s'effectue à une vitesse plus lente que la fixation. La figure (2) représente l'évolution de la concentration des ions libérés de la résine en fonction du volume de l'éluant écoulé.

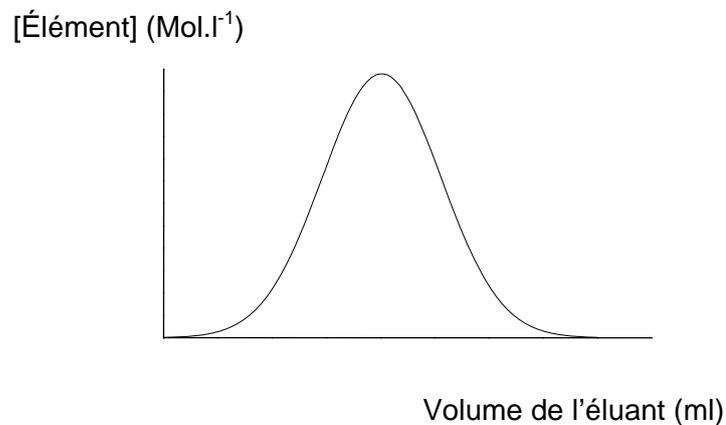


Fig (2) : Courbe d'élution

En utilisant une solution concentrée de cet ion par percolation (soit ascendant dans le cas de contre courant soit descendant dans le cas de co-courant), on effectue des échanges dans le lit de résine tout en suivant l'évolution de la concentration jusqu'à ce que celle-ci chute à une valeur C qui tend vers zéro. Si l'ion considéré doit être reconcentré, il est intéressant que le volume de l'éluât soit aussi réduit que possible. Dans ce cas on ne sélectionne que le pic d'éluât, le reste sera recyclé avec la solution à traiter [11]. Le pic le plus étroit possible correspond à la meilleure efficacité de l'éluât.

c) Régénération :

Lorsque tous les ions de la résine (généralement H^+) ont été échangés, la résine ne peut reprendre son rôle qu'après avoir été régénérée. L'ion peut être à nouveau fixé sur la résine en utilisant la technique à co-courant ou bien à contre courant. Dans le cas de la régénération à co-courant, la solution régénérante circule dans le même sens que la solution à traiter contrairement à la régénération en contre courant. Cette dernière est la plus coûteuse en terme d'investissement initial. Mais utilise plus efficacement les produits chimiques régénérant.

I.3. Etude théorique des caractéristiques physico-chimique des REI :

I.3.1. Capacité d'échange :

C'est le nombre de groupements fonctionnels accessibles à l'échange d'ions par unité de masse et de volume d'échangeur d'ions. Elle est exprimée en milliéquivalent par gramme (meq/g) de résine sèche (capacité massique C_p) ou de résine humide (capacité volumique C_v). On détermine alors:

a) La capacité totale : (appelée capacité d'échange)

C'est le nombre de groupement fonctionnel [12], elle est fonction du type de résine. En général la capacité totale des cations est supérieure à celle des anions.

b) La capacité d'échange utile :

Elle représente la quantité d'ions réellement échangée au cours du procédé d'échange d'ions et dépend des paramètres suivants :

- concentration et type d'ions à fixer
- température [13]
- hauteur du lit de résine
- débit de percolation
- taux de régénération (plus le taux est important, plus le pouvoir d'échange est grand) [3]

Lorsque la sélectivité d'une résine est favorable pour un ion en solution, un échange important se fait au cours de la phase de saturation pour cet ion, permettant ainsi une utilisation optimale de la résine. La longueur de la zone de réaction dépend alors de paramètres tels que le débit et les concentrations ioniques, mais pas de la longueur de la colonne. Lorsque la sélectivité est défavorable, un phénomène de diffusion se développe. La longueur de la zone de réaction dépend alors du coefficient de sélectivité et de la longueur du lit: un lit de résine plus grand correspond à une zone de réaction plus grande d'où une capacité utile de la résine plus élevée.

I.3.2. Stabilité et longévité :

Les résines doivent assurer plusieurs années de service. Leurs stabilités dans le temps sont donc primordiales.

I.3.2.1. Stabilité chimique du squelette :

Les résines industrielles ont un taux de réticulation suffisant pour assurer leur parfaite insolubilité. Lorsque une résine se trouve dans un milieu très oxydant, pouvant éventuellement attaquer le squelette et le déréliculer, il serait judicieux d'utiliser des résines très réticulées, telles que les résines macroporeuses qui résistent mieux à l'oxydation. Toutefois dans les conditions habituelles du traitement de l'eau, les résines peuvent fonctionner en permanence durant des années (parfois même jusqu'à vingt ans) sans perdre leurs propriétés physico-chimiques.

I.3.2.2. Stabilité des groupes actifs :

Le groupe sulfonique est extrêmement stable. Par contre les groupements ammonium dans les résines échangeuses d'anions sont sensibles à la température, sous l'effet de la

chaleur. La résine subit une dégradation dite de **HOFFMAN** qui peut transformer les ammoniums quaternaires (base forte) en amines tertiaires (base faible) ou même dégrader le groupe actif en entier.

I.3.2.3. Résistance au séchage :

Le séchage et la réhydratation répétés conduisent à la rupture de la plupart des échangeurs du type gel; il y a donc lieu de les conserver à l'état humide.

I.3.2.4. Stabilité osmotique :

Le groupe actif de la résine se modifie au cours de l'échange d'ions, l'ion fixé n'a en général ni la même taille, ni surtout la même couche d'hydratation que l'ion déplacé. La bille de résine peut donc gonfler ou se contracter au cours de la réaction, exemple lorsque on passe de la forme COOH à COONa, les tensions que subit la résine sont appelées forces osmotiques. Donc la nature et la force des chocs osmotiques varient selon les espèces ioniques qui se trouvent en solution et leurs concentrations.

I.4. Propriétés des résines en milieu aqueux :

I.4.1. Gonflement de la résine :

Les résines sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais le réseau macromoléculaire étant poreux, l'eau peut pénétrer à l'intérieur des grains et provoque ainsi leur gonflement. Une résine échangeuse d'ions, séchée à l'air, contient en générale environ 10 % d'eau.

Les ions fixés et les ions mobiles équilibrants sont donc en forte concentration (plusieurs fois molaire) si on les rapporte à l'eau contenue dans les grains. Lorsque on place une telle résine dans une solution diluée, on observe un phénomène d'osmose et une pénétration d'eau dans les grains aura lieu : ce phénomène rend compte de la tendance des ions internes à se diluer.

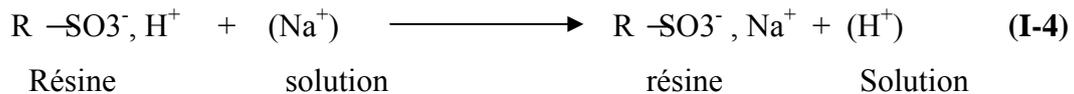
La pénétration de l'eau provoque une déformation élastique de la matrice qui se traduit par une pression de gonflement. La teneur en eau de la résine gonflée peut aller de 50 à 90% [14].

I.4.2. Solvatation des groupements fonctionnels ionisables :

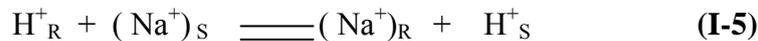
Considérant par exemple une résine sulfonique: Les ions SO_3^- restent liés à la résine tandis que les protons sont libres de se déplacer à l'intérieur du grain. Les forces électrostatiques entre ions de signe contraire les maintenant à l'intérieur du grains figure (3).

I.4.3. Mécanisme d'échange :

Lorsqu'on plonge une résine gorgée d'eau dans une solution contenant des ions, ceux-ci traversent les mailles du réseau et diffusent jusqu'au centre actifs: par suite une quantité équivalente d'ions fixés initialement sur résine passent dans la solution, nous pouvons représenter ce phénomène réversible, dans le cas d'une résine cationique sous forme acide et d'une solution de chlorure de sodium par exemple par l'équation (I-4):



soit :



R: résine S: solution

La constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction à une température donnée est :

$$K_{\text{A/B}}^0 = \frac{| \text{B} |_{\text{R}} | \text{A} |_{\text{S}}}{| \text{B} |_{\text{S}} | \text{A} |_{\text{R}}} \quad \text{avec : A : H}^+ \text{ et B : Na}^+ \quad \text{(I-6)}$$

K : est une grandeur caractéristique de la réaction. Elle dépend de la température et elle est sans dimension.

Si K est élevée ($>10^4$), on peut considéré que la réaction est totale, si bien que les ions Na^+ sont remplacés quantitativement par les H^+ dans la solution.

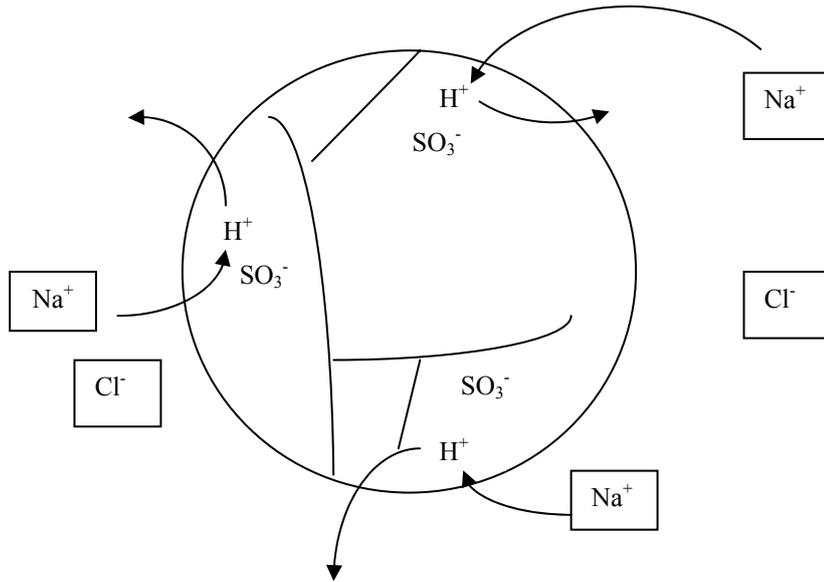


Fig (3) : Schéma d'échange dans le grain de résine

I.4.4. Affinité relative d'une résine cationique :

Il a été remarqué que les ions ne sont pas partagés de la même manière au sein d'une résine. L'affinité relative dépend de plusieurs facteurs :

a) Valence de l'ion :

Pour des solutions diluées et à température ambiante, l'affinité augmente avec la valence de l'ion chargé.



Par contre pour les concentration élevées on obtient un effet contraire, l'échange des ions monovalents est plus favorisé que celui des multivalents [15].

b) Rayon ionique:

Aux mêmes conditions, l'affinité augmente également avec le diamètre de l'ion.



I.5. Les limites de l'échange :

Dans certains cas, les résines peuvent subir un empoisonnement qui peut être d'origine physique (précipitation dans le lit, attrition des grains) ou chimique si un ion possède une affinité très élevée pour la résine et devient difficilement élué.

CHAPITRE II

L'ELECTRODIALYSE

II.1. Introduction :

L'électrodialyse peut être définie comme étant une technique de transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable par application d'un champ électrique.

Elle permet la migration d'ions dans un milieu liquide ou pâteux et leur transfert de la solution A vers la solution B, séparées par des membranes dont la sélectivité est uniquement liée à la taille et la charge des espèces ionique dispersées. L'électrodialyse était à l'origine un procédé de laboratoire utilisé pour éliminer de leurs sels certaines solutions colloïdales [16]. Le développement des membranes sélectives vis avis des anions et des cations a totalement révolutionné le procédé.

II.2. Principe :

II.2.1. Description de la technique :

L'électrodialyse est une technique séparative dans laquelle des espèces ionisées, minérales ou organiques sont transportées à travers des membranes ionique. Les deux principaux types de membranes d'électrodialyse utilisées sont:

- Les membranes échangeuses de cations perméable aux cations et imperméable aux anions, désignées par MEC.
- Les membranes échangeuses d'anions perméable aux anions et imperméable aux cations, désignées par MEA.

Sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes et au sens de circulation des solutions, les cations migrent vers la cathode en traversant les membranes échangeuses de cations (MEC) et les anions migrent vers l'anode en traversant les membranes échangeuses d'anions (MEA)[17][18]. Le principe de l'électrodialyse est illustré par la figure (4). Grâce à la disposition alternée des membranes, les cations sont arrêtés par les MEA, alors que les anions le sont par les MEC. Il en résulte une augmentation de concentration des ions dans les compartiments de concentrations (concentrât) (2), et une diminution dans le compartiment d'alimentation (diluât) (1).

II.2.2. Le rôle des électrodes :

Les électrodes fournissent le courant d'alimentation à l'électrodialyseur mais les réactions électrochimiques dont elle sont le siège, se produisent dans un circuit relui, et n'interviennent pas dans le processus de séparation ou de transformation chimique qui se déroule dans l'électrodialyseur.

L'électrodialyse diffère fondamentalement, sur ce point des procédés électrochimiques classiques dont l'essentiel est constitué par les réactions électrochimiques aux électrodes.

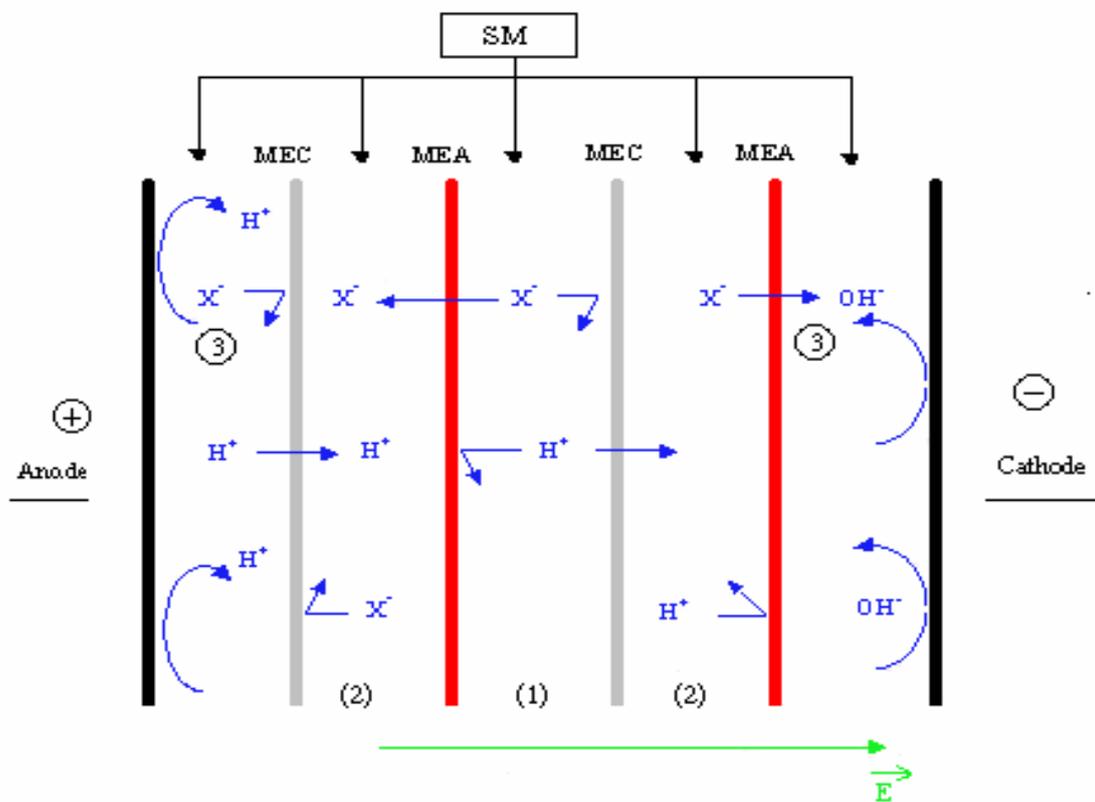


Fig (4) : Schéma de principe de l'électrodialyse

(1) : compartiment de dilution

(2) : compartiments de concentration

(3) : compartiments de rinçage

MEA : membrane échangeuse d'anions

MEC : membrane échangeuse de cations

II.3. Empilement de cellule :

La cellule d'électrodialyse est constituée généralement de plusieurs compartiments. Chaque membrane dans la cellule est séparée par deux compartiments remplis de fluide et des joints d'étanchéité. Les parties supérieures et inférieures de ces joints et membranes sont percées de trous. La disposition alternée des MEA et MEC entraîne une déminéralisation de la solution à traiter appelée diluât par opposition au concentrât circulant dans les compartiments adjacents ou la concentration ionique augmente.

II.4. Paramètres caractérisant le procédé d'électrodialyse :

L'efficacité du procédé d'électrodialyse est généralement déterminée à partir des paramètres suivants :

II.4.1. Rendement faradique :

Les valeurs des concentrations en ions transférés dans le compartiment de concentration, sont mesurées au cours de la durée de l'essai. Le rendement représente la fraction de courant utilisée pour transférer l'ion considéré, du circuit diluât vers le circuit concentrât.

Son expression est la suivante :

$$R_f = \frac{z_i \cdot \Delta C_i \cdot V \cdot F}{I \cdot \Delta t} \quad (\text{II-1})$$

z_i : valence

ΔC_i : variation de la concentration

V : volume du concentrât

F : constante de **FARADAY**

I : intensité de courant

t : temps. En générale, R_f s'exprime en pourcentage

II.4.2. Consommation électrique :

L'énergie électrique moyenne (W) consommée pour le transfert des ions, est calculée pour la durée totale de l'essai et ramenée à l'unité de volume de la solution traitée; elle est exprimée par la relation :

$$W = \frac{I.U.t}{V} \quad (\text{II-2})$$

U : tension mesurée aux bornes du pilote

V : volume de solution traitée (diluât)

W : est exprimé en (W.h.m⁻³)

II.4.3. Quantité de matière transférée par unité de surface :

Afin de comparer les performances des pilotes utilisés (surface membrane et le volume de solution), la quantité de matière transférée (q_i) doit être exprimée par la formule :

$$q_i = \frac{(C_i^0 - C_i^t)}{S} V \quad (\text{II-3})$$

C⁰_i : concentration initiale en ions i dans le diluât

C^t_i : concentration de l'ion i dans le diluât au temps t

S : surface totale de la membrane

q_i : est exprimée en mol.cm⁻²

II.4.4. Consommation énergétique d'électrodialyse :

L'énergie (E) consommée par la cellule d'électrodialyse est fonction de la ddp (ΔU) et de la durée de l'électrodialyse. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$E_{\text{cell}} = \Delta U / t \quad (\text{II-4})$$

II.4.5. Flux :

On définit le flux d'une espèce i comme étant la quantité de matière (mole, ions, molécules) qui traverse perpendiculairement, à la vitesse V , une surface S d'une membrane échangeuse d'ions par unité de temps. Il peut être représenté par l'équation suivante :

$$\Delta J_i = \frac{\Delta n}{S \Delta t} \quad (\text{II-5})$$

II.5. Généralité sur les membranes d'électrodialyse :

II.5.1. Définition :

Les membranes utilisées dans la technique d'électrodialyse doivent posséder une capacité d'échange d'ions suffisante rendant celles-ci électriquement conductrice.

Une membrane échangeuse d'ions (MEI) est constituée par un arrangement dans l'espace, de longues chaînes de molécules organiques polymérisées qui forment la trame et sur lesquelles sont fixés 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 (figure (5)), d'où un réseau tridimensionnel plus au moins réticulé. Si l'ionisation des groupes fonctionnels que portent les membranes (les 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 échangeables) sont appelés les contre ions. Les ions mobiles de même signe que les sites de la membrane sont appelés les co-ions.

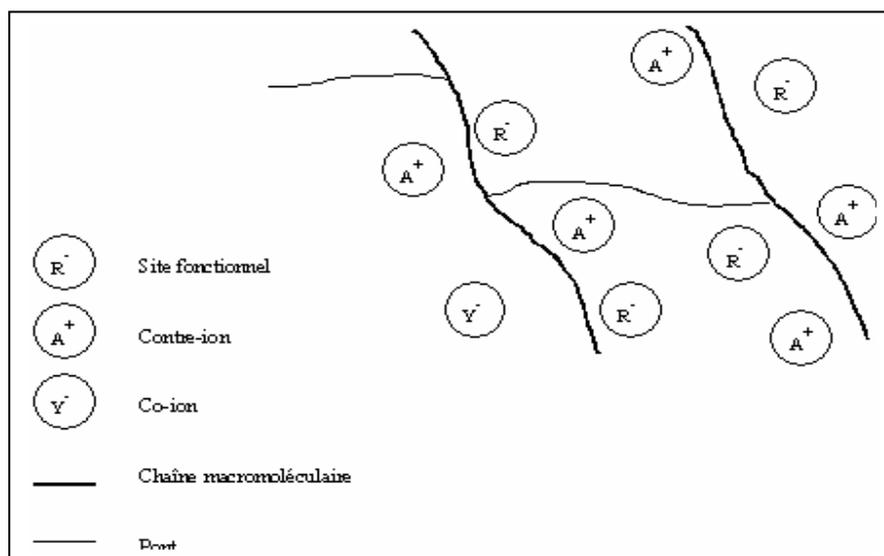


Fig (5) : Représentation schématique d'un échangeur d'ion (type cationique)

II.5.2. Propriétés mécaniques :

Une bonne résistance mécanique est exigée, afin que les membranes puissent être manipulées et qu'elles ne se détériorent pas lors de leur fonctionnement. Dans la plus part des cas les fabricant des membranes d'ions renforcent leurs solidités par l'introduction d'une trame de tissu [19].

II.5.3. Propriétés physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions :

II.5.3.1. Caractéristiques des membranes en phase d'équilibre :

a) Le gonflement :

Les échanges d'ions sont des réseaux macromoléculaires lacunaires insolubles, au contact d'une solution aqueuse, le solvant pénètre à l'intérieur de la membrane et provoque son gonflement [20].

Le gonflement est favorisé par plusieurs facteurs :

- faible taux de réticulation
- faible concentration de la solution externe

- solvation élevée des contres ions
- forte polarité des solvants
- capacité d'échange importante

b) Capacité d'échange :

On appelle capacité d'échange d'une M.E.I, le nombre d'équivalents de sites fixés par gramme de membrane sèche.

II.5.3.2. Caractéristiques des membranes en phase de transfert :

a) La sélectivité :

C'est la propriété la plus importante d'une membrane car elle détermine son application. Une membrane échangeuse d'ion sépare deux solutions électrolytes est dite permsélective, lorsqu'elle favorise la migration d'un type d'ion (contre-ion) tout en empêchant la migration des ions de signe contraire (co-ion). Ce n'est pas une constante caractéristique de la membrane, elle dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations.

Elle nous permet d'introduire le degré de permsélectivité de la membrane par l'expression suivante :

$$P = \frac{t_m - t_s}{1 - t_s} \quad \text{(II-6)}$$

Avec t_m et t sont respectivement le nombre de transfert du contre-ion respectivement dans la membrane et dans la solution.

Pour les membranes échangeuses de cations on a :

$$P = \frac{(t_+)_m - (t_+)_s}{1 - (t_+)_s} \quad \text{(II-7)}$$

Et pour les membranes échangeuses d'anions :

$$P = \frac{(t_-)_m - (t_-)_s}{1 - (t_-)_s} \quad \text{(II-8)}$$

b) La conductivité :

Dans la phase membranaire, elle est assurée par le déplacement des charges mobile. Ainsi dans une M.E.I la conductivité est assurée par les contre-ions et les co-ions. Par conséquent, la conductivité est en fonction de la mobilité des ions dans la membrane.

c) Diffusion et autodiffusion :

En absence d'un courant électrique, des ions peuvent traverser une M.E.I. On parle alors de diffusion si la concentration en électrolyte est différente de part et d'autre de la membrane. Dans ce cas, les ions diffusent du milieu le plus concentré vers le milieu le plus dilué. Pour des solutions identique de part et d'autre, on parle de flux d'auto diffusion.

d) Résistance :

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein de la membrane échangeuses d'ions.

Elle doit être plus faible possible de manière à ce que son utilisation n'entraîne pas une grande consommation énergétique. Elle dépend de plusieurs facteurs :

- taux de greffage
- taux de réticulation
- nature du contre ions
- la concentration de la solution a la température du système

Elle est souvent déterminée par une mesure conductimétrique qui se fait par une pince conductimétrique conçue par la société **RHONE-POULENC** et modifiée par **AUCLAIR** et **MOLENAT**. La conductivité de plusieurs membranes ne peut être comparée que si elle est mesurée dans des conditions exactement identiques (température, électrolyte, concentration etc....). Elle est comprise entre 0.7 et 18 ohm/cm suivant les caractéristiques des membranes.

II.6. Théorie des transports membranaires :

L'analyse des phénomènes de transfert dans les membranes peut se faire suivant trois théories différentes [21] :

- Théorie basée sur l'équation d'électro-diffusion de **NERNST-PLANK**
- Théorie basée sur la thermodynamique des processus irréversibles
- Théorie des vitesses absolues (théorie cinétique)

II.6.1. Equation de Nernt-Plank :

L'utilisation de l'équation de **NERNST-PLANK** a fait l'objet des premiers traitements des problèmes du transport de matière à travers les membranes échangeuse d'ions. Dans cette théorie la membrane est considérée comme une phase épaisse assimilable à une solution [22].

L'épaisseur du flux molaire J_i d'une espèce ionique (i) qui traverse une membrane échangeuse d'ions se compose de trois termes :

- un terme de diffusion
- un terme de migration
- un terme de convection

Le flux dû à la diffusion créé par un gradient de potentiel chimique ($-\frac{d\mu}{dx}$) s'écrit :

$$J_i(d) = \frac{DC_i}{RT} \left(-\frac{d\mu}{dx}\right) = -D_i C_i \frac{d \ln a_i}{dx} \quad \text{ou} \quad a_i = \gamma_i C_i \quad \text{(II-9)}$$

$$J_i(d) = -D_i \left[\frac{dC_i}{dx} + C_i \frac{d \ln \gamma_i}{dx} \right] \quad \text{(II-10)}$$

a_i : désigne l'activité de l'ion i et γ_i Son coefficient d'activité

C_i : sa concentration et D_i étant son coefficient de diffusion

La diffusion des charges créées à l'interface génère un potentiel électrique ϕ ou Potentiel de diffusion qui agit comme force de transfert. Le flux dû à ce champ électrique est donné par l'équation :

$$J_i(e) = -U_i Z_i C_i \frac{d\phi}{dx} \quad \text{(II-11)}$$

Z_i : désigne la charge de l'ion

D_i : est relié à la mobilité U_i par la relation de **NERNST EINSTEIN**

$$D_i = \frac{RT}{F} U_i \quad \text{(II-12)}$$

D'où:

$$J_i(e) = -\frac{Z_i F C_i D_i}{RT} \frac{d\phi}{dx} \quad \text{(II-13)}$$

Le troisième terme, le flux de l'espèce (i) par convection est défini par la relation suivante :

$$J_i(c) = C_i V_c \quad (\text{II-14})$$

Où:

V_c est la vitesse de convection qui est définie comme étant la vitesse du centre de gravité local des espèces mobiles.

Le flux total est alors donné par la relation suivante :

$$J_i = J_i(d) + J_i(e) + J_i(c) \quad (\text{II-15})$$

$$J_i = - D_i \left[\frac{dC_i}{dx} + C_i \frac{d \ln \gamma_i}{dx} \right] - D_i \left[\frac{Z_i F C_i}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right] + C_i V_c \quad (\text{II-16})$$

L'équation de **NERNST-PLANK** présente des limites parmi lesquelles on peut citer:

- L'application d'un champ électrique à des M.E.I provoque non seulement l'électromigration des ions, mais aussi un flux d'eau appelé flux électro-osmotique qui dans certains cas ne peut être négligé.
- Dans la couche non agitée, la diminution de la concentration de la solution électrodialysée à l'interface de la membrane ne peut laisser supposer constant le coefficient de diffusion du contre ion.

La membrane est considérée comme une phase gel, c'est à dire qu'elle est assimilable à une solution. Le coefficient de diffusion au sein de la membrane est supposé constant alors qu'il est fortement dépendant de l'état physico-chimique de la membrane.

L'équation de **NERNST-PLANK** ne tient pas compte des interactions entre les différentes espèces qui traversent la membrane. Ces interactions sont aussi négligeables. L'équation est quelque fois couplée à celle de **POISSON**.

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{-\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{II-17})$$

Dans cette équation, ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative, ϕ le potentiel électrique et ρ la densité de charge locale définie comme :

$$\rho = \left(\sum_{i=1}^n C_{i(-)} Z_i - \sum_{i=1}^n C_{i(+)} Z_i \right) F \quad (\text{II-18})$$

II.6.2. La thermodynamique des processus irréversibles :

Contrairement à l'équation de **NERNST-PLANK**, la thermodynamique des phénomènes irréversibles prend en considération l'influence des différentes forces d'intégration existant dans le système sur la détermination des flux des particules. Suivant la relation de base de la thermodynamique irréversibles établie par **ONSAGER** [23], le flux de chaque espèce est une fonction linéaire des forces de transfert [24].

$$J_i = \sum_k L_{i,k} X_k \quad (\text{II-19})$$

Appelées relation phénoménologique linéaires dans laquelle L_{ik} sont les coefficients phénoménologiques qui obéissent aux équations de réciprocity d'**ONSAGER**.

$$L_{i,k} = L_{k,i} \quad (\text{II-20})$$

La formule précédente n'est valable que si la loi fondamentale de la thermodynamique des processus irréversibles est vérifiée :

$$\phi = T \frac{dS}{dt} = \sum_i J_i F_i \quad (\text{II-21})$$

ϕ : est la fonction dissipative, T : la température absolue et $\frac{dS}{dt}$ est la vitesse locale de production d'entropie à l'intérieur du système. Pour les raisons pratiques, on exprime souvent les forces en fonction des flux.

$$F_k = R_{ki} J_i \quad (\text{II-22})$$

Où :

Les R_{ki} sont appelés « coefficients de résistance ». Un modèle **SPIEGLER** [25] basé sur des considérations mécaniques à été proposé pour traité ce genre de problème, modèle de la force de frottement qui est proportionnelle à la vitesse relative moyenne de l'espèce k soit :

$$F_{i,k} = -f_{i,k} (V_i - V_k) \quad (\text{II-23})$$

$f_{i,k}$: le coefficient de friction

Cette théorie a été appliquée aux traitements théoriques des transferts membranaires. Cependant elle présente des difficultés d'interprétation essentiellement liée aux coefficients obtenus.

II.6.3. La théorie des vitesses absolues :

Selon cette approche [26], l'échange d'ion est représenté par un ensemble de barrières énergétique que l'espèce mobile doit franchir.

Deux paramètres vont définir l'étape élémentaire de transport ionique :

- la distance moyenne « l » du saut entre deux sites adjacents.
- la fréquence moyenne « k » du saut.

« k » est définie selon la théorie des vitesses absolues par la relation suivante :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (\text{II-24})$$

ΔG^0 : L'enthalpie libre d'activation

k_B : la constante de **BOLTZMANN**

T : température absolue

R : la constante des gaz parfaits

h : la constante de **PLANK**

La vitesse des ions est définie comme étant le produit de la distance « l » par la fréquence k.

Soit la relation suivante :

$$V = k.l \quad (\text{II-25})$$

II.7. Limites de l'électrodialyse :

Le transport électromembranaire s'accompagne de phénomènes secondaires qui viennent perturber et diminuer l'efficacité du procédé. Il s'agit d'une part, de la polarisation de la concentration dite polarisation primaire et d'autre part, aux colmatages des MEI [21,27-28]. Dans le cas de l'électrodialyse, la polarisation primaire est déterminée essentiellement par la densité de courant et les vitesses d'écoulement des flux du diluât et du concentrât. Par contre le colmatage est dû à l'adsorption de polyélectrolytes ionique qui pénètrent dans la membrane et entraînent une baisse sensible de la perméabilité sélective par l'occupation des sites échangeurs d'ions.

a) Polarisation de concentration :

La figure (6) schématise les profils de concentration qui s'établissent dans un électrodialyseur, lors du passage du courant. Les variations de concentration dans la couche non agitée (couche de diffusion δ) de part et d'autre de la membrane sont liées aux différences de mobilités des ions dans la solution et dans la membrane.

Ces dernières sont en effet, conçues afin que les nombres de transport des contre ions à transférer soient plus grand dans la membrane que dans la solution. Cela se traduit par un gradient de concentration au niveau de l'interface membrane/solution dans la couche de diffusion. Lorsque on applique un champ électrique au système, les ions M^{n+} vont se déplacer du côté anodique vers le côté cathodique à travers les membranes avec une densité de courant i .

A des concentrations faibles dans le diluât, le nombre de transport \bar{t}_+ dans la MEC est supérieur aux nombres de transport M^{n+} dans la solution. Il se traduit alors par un appauvrissement en ions du côté du diluât. Le flux de migration est représenté par les équations suivantes il est exprimé en équivalents par seconde et par m^2 :

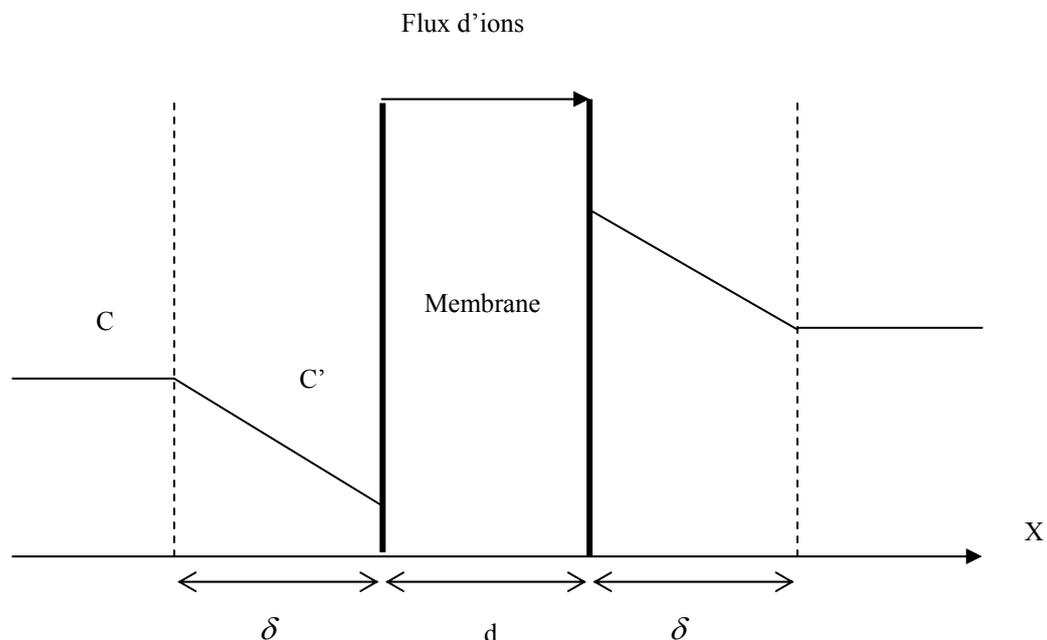


Fig (6) : Profil de concentration des contre-ions dans les couches de diffusion d'une membrane durant l'Electrodialyse

- Un flux $\bar{J}_m = \frac{i}{Z_i F} \bar{t}_+$ de cations dans l'épaisseur de la membrane
- Un flux $J = \frac{i}{Z_i F} t_+$ de cations dans la solution adjacente à la membrane

Où :

\bar{t}_+, t_+ sont les nombres de transport du cations dans la solution et dans la membrane

i : la densité de courant appliquée à l'électrodialyseur (A/m²)

F : constante de **FARADAY**

Z_i : charge de l'ion

L'augmentation du gradient de concentration, pour une membrane qui présente une bonne sélectivité, s'explique par un nombre de transport (\bar{t}_+) dans la membrane beaucoup plus élevée que celui en solution (t_+). Comme le flux d'électromigration dans la membrane est nettement supérieur à celui en solution (J_i), il se crée une couche d'épaisseur δ où se produit le gradient de concentration.

Ce gradient conduit à l'établissement d'un flux diffusionnel dans la couche limite, visant à la mise en place d'un équilibre.

$$\bar{t}_i \frac{i}{Z_i F} = - D_i \frac{dC_i}{dx} + t_i \frac{i}{Z_i F} \quad (\text{II-26})$$

Avec :

$$J_{\text{diff}} = - D \frac{dC}{dx} \quad \text{et} \quad J_m = J_{\text{diff}} + J$$

En intégrant cette relation on obtient :

$$\frac{D(C - C')}{\delta} = \frac{i}{Z_i F} (\bar{t}_i - t_i) \quad (\text{II-27})$$

D : Coefficient de diffusion de l'ion en solution (m²/S)

δ : Epaisseur de la couche de diffusion (m)

C : Concentration de l'ion dans la couche limite (mol.l⁻¹)

X : Coordonnées de direction dans la couche limite

b) Densité de courant limite :

Plus la densité de courant augmente, plus le terme $(\frac{C-C'}{\delta})$ augmente et cela provoque un accroissement du flux d'ions jusqu'à ce que la concentration à la paroi membranaire devienne nulle ($C' \rightarrow 0$). Alors la polarisation est dite totale et c'est la densité maximale de courant appelée densité de courant limite et notée I_{lim} qui peut être atteinte.

$$i_{lim} = Z_i F \frac{D_i C}{\delta(t_i - t_i)} \quad (\text{II-28})$$

Pour mettre en évidence ce phénomène de polarisation primaire, on peut mener une mesure de l'intensité de courant qui traverse la cellule d'électrodialyse en fonction de la tension U appliquée

[29]. La courbe obtenue est représentée dans la figure (7).

On y observe trois parties distinctes :

- Une région linéaire noté A, où la loi d'**Ohm** $U = RI$ est vérifiée.
- Un palier B qui marque l'état de polarisation totale de la cellule et qui nous donne la valeur de la densité du courant limite.
- Une partie croissante qui n'est pas due à une reprise du transfert des espèces en solution mais à l'électrolyse de l'eau.

En effet lorsque la tension devient suffisamment grande le courant appliqué sert à la dissociation de l'eau en H_3O^+ et OH^- qui transporte à leur tour le courant. Ceci entraîne une surconsommation néfaste d'énergie et des variations de pH pouvant occasionner des dégradations irréversibles (brûlure), et une augmentation de la résistivité du milieu. L'efficacité du procédé est donc altérée, l'électrodialyse doit être menée avec des densités de courant inférieur à la densité de courant limite.

En pratique, cette valeur est déterminée en mesurant l'intensité I (en Ampère) pour une tension U (en Volt) croissante appliquée aux bornes de l'empilement. L'intensité I et la densité de courant i sont liées par l'expression :

$$I = i.s \quad (\text{II-29})$$

Où, s est l'aire de la membrane.

En portant le rapport $\frac{U}{I}$ en fonction de $\frac{1}{I}$, on obtient le point de changement de pente P, appelé point de polarisation qui donne la valeur de I_{lim} (figure (8)). Cette technique de détermination de I_{lim} est appelée méthode **COWAN** et **BROWN**.

La densité de courant limite I_{lim} est donc une fonction directe de la concentration ionique de la solution à déminéraliser. Lors de l'électrodialyse, au fur et à mesure que la concentration en ions diminue, le courant limite diminue.

S'il est dépassé, la concentration à l'interface membrane/solution tend vers zéro et la résistance de la solution tend vers l'infini. Ceci crée un échauffement local pouvant entraîner une détérioration irréversible de la membrane (brûlure, variation de pH). I_{lim} doit donc être impérativement connu et maîtrisé tout au long de l'électrodialyse.

Pour cela, il sera intéressant de déterminer I_{lim} à concentration constante. Les conditions opératoires pourront alors être fixées de manière à ne jamais dépasser I_{lim} .

c) **Polarisation secondaire** :

D'après **AUDINOS** la polarisation secondaire représente l'ensemble des phénomènes qui font diminuer le flux de matière au cours de transfert membranaire.

Il peut s'agir d'un colmatage, de la formation de dépôt, ou de l'empoisonnement des membranes [30] [31].

- Le colmatage (Fouling) est un phénomène qui correspond aux dépôts de matière organiques ou minérales à la surface et au sein de la membrane. Les matières organiques chargées négativement affectent généralement les membranes échangeuses d'anions.
- L'entartrage (Scaling) est la précipitation de composés minéraux cristallins sur la surface de la membrane.
- L'empoisonnement (poisoning) est la fixation de contre ions volumineux ou multivalents dans la membrane, ce qui rend la polarisation encore plus complexe, et se traduit par une augmentation de la résistance électrique et souvent par une perte de sélectivité de la membrane et donc une diminution du rendement [32].

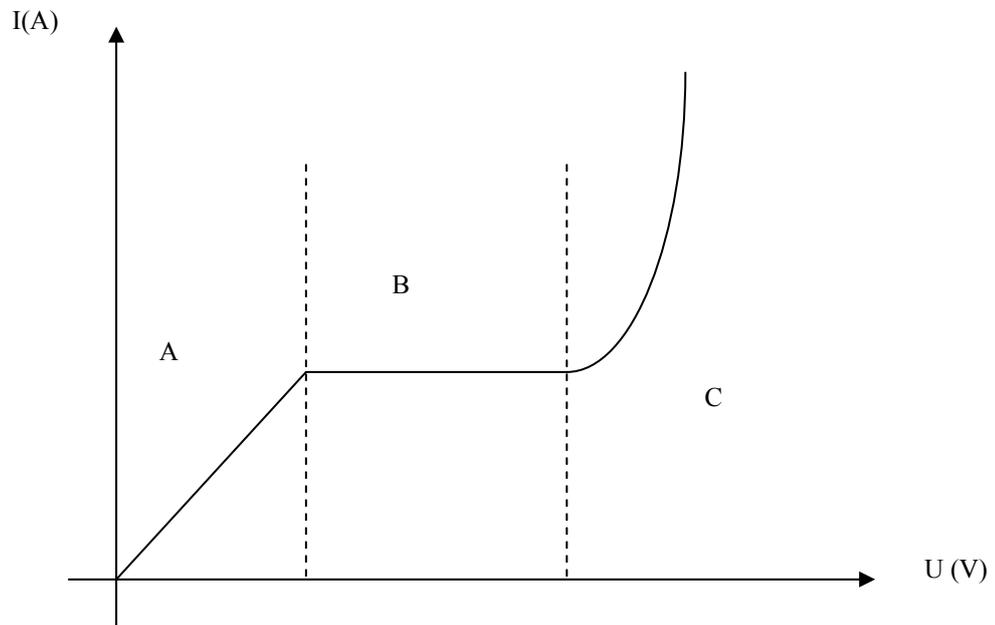


Fig (7) : Evolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes de l'implément

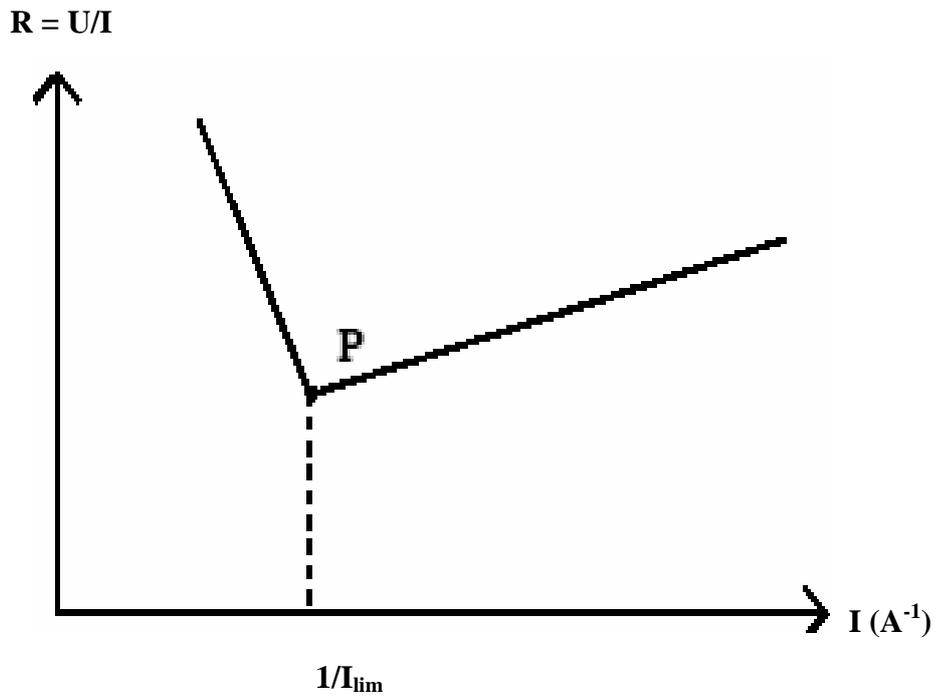


Fig (8) : Détermination expérimentale de la valeur de I_{lim}

II.8. Application :

Le domaine courant d'utilisation d'électrodialyse est la déminéralisation de liquide contenant initialement des ions minéraux en solution aqueuse [33], ou non aqueuse à des concentrations de l'ordre de 0,05 à 1 mole/l. L'électrodialyse est une technique très intéressante pour la production du sel (NaCl).

Dans ce domaine elle est en concurrence avec l'Osmose Inverse (OI); technique qui consiste à produire du Chlorure de Sodium et de l'eau potable [34-36].

Cette application a été développée au Japon. Les travaux de recherche et développement y ont débuté avant dans le cadre d'un programme coopératif organisé par **TITI** (ministère japonais du commerce et de l'industrie). L'électrodialyse est plus rentable comme technique puisque elle permet de traiter une grande quantité d'eau pour un coût énergétique acceptable [37].

L'électrodialyse occupe une grande place dans l'industrie agro-alimentaire pour traiter les co-produits [38] où elle est utilisée entre autre pour désacidifier des jus de fruits et les vins [39-41] ainsi que le dessalement du lactosérum (petit lait) [42]. On la retrouve également dans les industries de traitement de surfaces pour la récupération des métaux lourds (Au, Cu, Ag, Ni ...) et des cyanures [43-47].

CHAPITRE III

L'ELECTRODESIONISATION

III.1. Définition :

L'électrodésionisation est un procédé hybride de purification - concentration qui résulte de la combinaison de deux techniques: l'échange d'ions sur résines et l'électrodialyse [48-50]. La désionisation de toute solution s'effectue en continu à l'aide des ions H^+ et OH^- produits au niveau des électrodes [51].

C'est une technique qui se développe de plus en plus particulièrement dans l'industrie micro-électronique et pharmaceutique.

III.2. Avantages de l'électrodésionisation :

La récupération d'ions ou la désionisation s'effectue en général par électrodialyse [52] [53]. Cependant, la déminéralisation rapide du diluât crée une zone de résistance élevée et provoque ainsi un phénomène de polarisation de concentration qui empêche le courant de passer. L'introduction de résines échangeuses d'ions permet d'assurer une meilleure conductivité du système et ce, à cause de la présence des charges fixes qui retiennent les contre ions mobiles.

Cette combinaison illustre donc l'électrodésionisation en continu [54-57]. Ceci permet de baisser la consommation d'énergie électrique par effet joule et d'augmenter l'épaisseur des compartiments de travail [58-60]. La surface spécifique élevée des résines échangeuses d'ions permet d'élever les rendements faradiques des ions en travaillant à des densités de courant plus élevées que celles utilisées en électrodialyse. De ce fait, le degré de déminéralisation est aussi beaucoup plus élevé [61-64]. Cet état de fait est bien illustré par la figure (9).

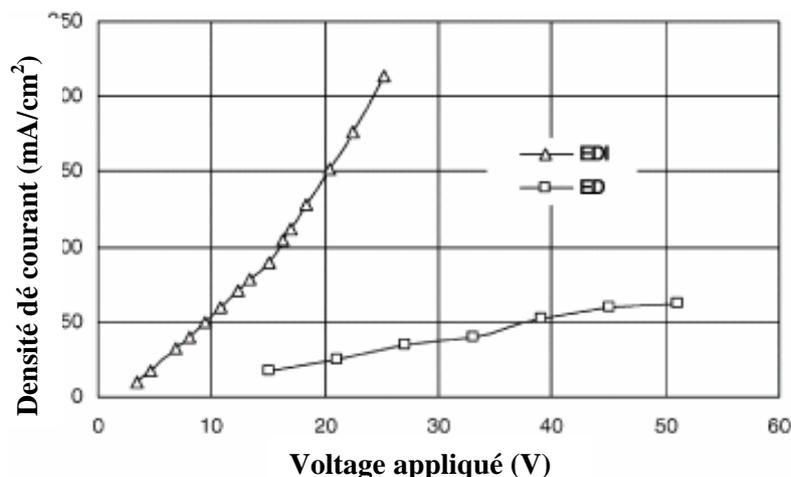


Fig. (9) : Comparaison entre l'électrodialyse et l'électrodésionisation

Parmi les avantages de l'EDI par rapport aux systèmes conventionnels on notera :

- Une opération simple et continue.
- L'élimination complète des produits chimiques de régénération.
- Faible consommation d'énergie.
- Une pollution pratiquement nulle.
- Encombrement minimum.
- Il produit une eau de haute pureté avec un écoulement constant.

IV.3. Historique :

La théorie et la pratique en matière d'électrodésionisation ont été avancées par un grand nombre de chercheurs dans le monde entier [65-67]. Elle a été décrite pour la première fois dans une publication en 1955 par **WALTERS**, **WEISER**, et **MAREK** qui ont expérimenté le processus d'électrodésionisation en batch pour l'élimination de substances radioactives [68]. En 1957, deux brevets ont été attribués respectivement à **KOLLSMAN** et à une compagnie hollandaise pour la mise au point de dispositifs d'électrodésionisation servant à la purification d'acétone [69] et à la désionisation de solutions aqueuses. Ce dernier comporte des couches alternatives de résine échangeuse de cations et de résine échangeuse d'anions.

Vers le début des années 1960, **GLUECKAUF** a développé la théorie, la conception, et le mode opératoire de l'électrodésionisation. Il fut suivi par **SAMMONS** et **WATTS** qui ont étudié la désionisation des solutions de sels de sodium à l'aide d'un dispositif constitué de plusieurs cellules. Cette étude a d'ailleurs permis de trouver une corrélation entre la concentration de la solution et le courant appliqué. Cependant, ils n'ont pas pris en considération certains paramètres tels que: la vitesse d'écoulement, l'épaisseur de la cellule, la taille et le type de résine utilisée.

Entre les années 1970 et 1980, **MATEJKA** et **SHAPOSHNIK** s'intéressèrent à l'optimisation des conditions opératoires pour améliorer les performances de l'électrodésionisation. Pour illustrer ces expériences, **MATEJKA** a examiné le cas de la production de l'eau de haute pureté. Durant cette période, de nouveaux dispositifs furent proposés et de nombreux brevets déposés. C'est ainsi qu'en 1987, une division de Millipore

qui fait partie actuellement de US Filter corporation a mis sur le marché les premiers dispositifs commerciaux sous marque déposée "IONPURE" [70-72].

Depuis, des dispositifs commerciaux sont maintenant fabriqués par un grand nombre de compagnies (**TOWE** et **AL** ; **PARSI** et **AL** ; **RYCHEN** et **AL** ; **STEWART** et **DARBOURET**).

Les années suivantes, la recherche sur l'électrodésionisation a connu des progrès remarquables. En effet, vers la fin des années 1995, on pouvait dénombrer approximativement 1000 systèmes qui étaient utilisés dans la production de l'eau de haute pureté avec des capacités qui s'étendent de moins de 0.1 à plus de 100 m³/h. Les progrès réalisés ont permis de donner naissance à des systèmes d'électrodésionisation, modulaires, robustes, fiables et économiques désignés par l'appellation "E-Cell" permettant des débits allant de 1 à 450 m³/h et même plus [73].

III.4. Technologies de l'électrodésionisation :

Cette technologie d'électrodésionisation a connu une évolution considérable depuis la première application commerciale en 1987 [74][75]. Les progrès enregistrés ont permis de réduire les frais d'exploitation, pour améliorer l'efficacité et pour éliminer l'utilisation des produits chimiques et dangereux.

Ce qui a donné naissance à différentes configurations de modules qui sont fortement prometteuses pour des applications futures [54][66]. Toutes les nouvelles conceptions s'articulent autour de deux approches: cellule en plan ou cellule en spirale. Le principe de tous les dispositifs commerciaux d'électrodésionisation est basé sur une alternance de membranes échangeuses de cations et d'anions disposées parallèlement les unes par rapport aux autres, elles sont séparées par des supports qui font respectivement office de compartiments de dilution et de concentration [64]. La figure (10) illustre le principe de fonctionnement, tandis que la figure (11) représente une vue éclatée d'un dispositif d'électrodésionisation nommé ELIX, développé par Millipore [76].

Un module continu d'électrodésionisation est une succession de cellules unitaires constituées d'une membrane sélective perméable aux anions d'un côté et d'une membrane sélective perméable aux cations de l'autre côté [77]. L'espace situé entre les deux membranes représente le compartiment de dilution dans lequel on introduit une résine échangeuse d'ions afin de faciliter le transfert des ions dans les solutions de faible force ionique. Les dispositifs EDI exigent également des compartiments de concentration.

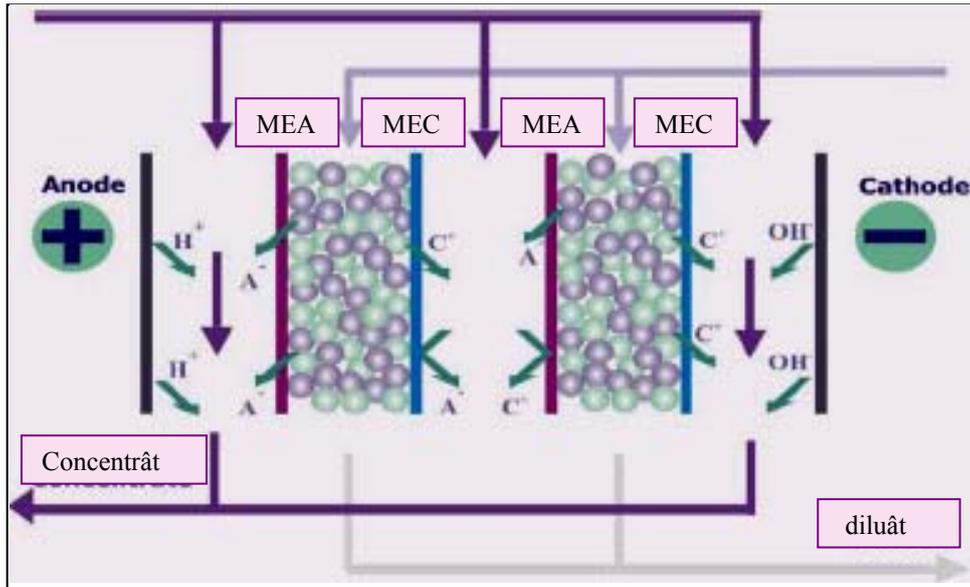


Fig (10) : Principe de fonctionnement de l'électrodésionisation

MEA : Membrane sélective perméable aux anions

MEC : Membrane sélective perméable aux cations

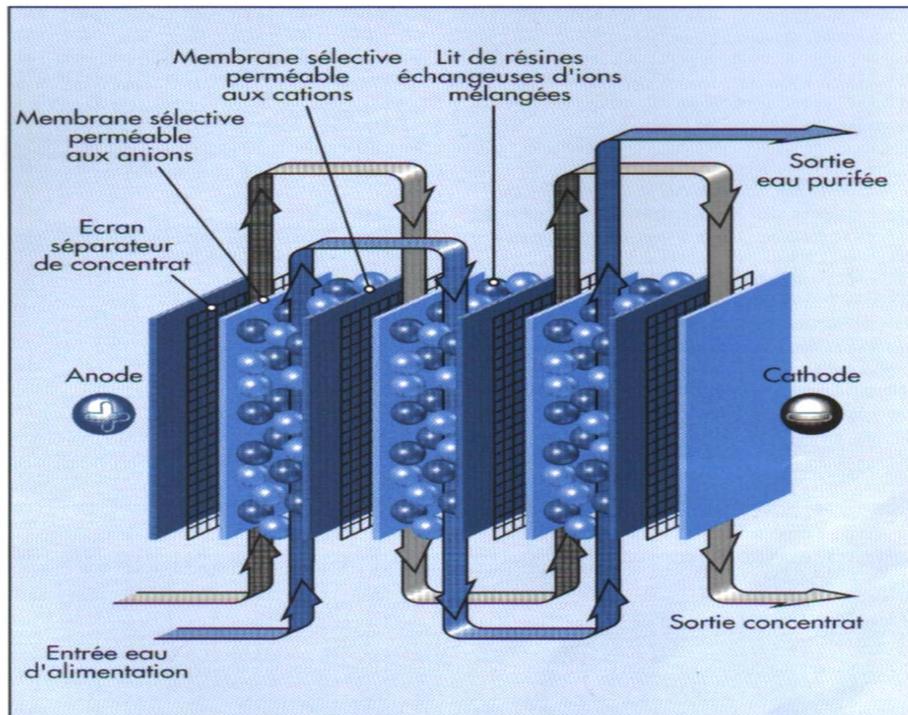


Fig (11) : Perspective d'un module d'électrodésionisation

La solution à traiter est répartie, dans les compartiments dilués à travers les lits de résines pour y être purifiée, tandis qu'une autre solution traverse les compartiments de concentration et d'électrodes pour collecter la charge ionique provenant du dilué.

L'électrodésionisation utilise un mécanisme de réaction et de transport pour éliminer les ions. Lorsqu'un potentiel électrique de source continue est appliqué aux bornes de la cellule, on observe une migration des ions vers l'électrode de signe opposé. Les cations sont entraînés à travers une membrane perméable aux cations vers la cathode et inversement les anions peuvent traverser la membrane perméable aux anions vers l'anode. Les ions ne peuvent pas atteindre l'électrode dans leur progression. Ils sont arrêtés par une membrane sélective incompatible avec leur charge.

Ainsi l'eau obtenue dans les compartiments de dilution s'appauvrit en ions, et les compartiments de concentration s'enrichissent progressivement [78][79]. Pendant que les ions sont enlevés, les résines échangeuses d'ions sont régénérées en continu par les ions H^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau sous l'effet du champ électrique appliqué sans utilisation d'adoucissant supplémentaire.

Cette régénération électrochimique remplace la régénération chimique des techniques de désionisation traditionnelle et aussi le remplacement coûteux des résines. Dans la majorité des applications commerciales, on incorpore des dispositifs à module plan et spiral.

III.4.1. Les modules plans :

Les modules plans sont les plus répandus dans le commerce. Ils constituent un empilement feuilleté de membranes séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation du liquide. Il s'agit d'un arrangement multiple et alternatif de compartiments de dilution et de concentration, hydrauliquement en parallèle et électriquement en série.

Ces modules peuvent être classés en deux catégories: à cellules minces ou à cellules épaisses, basée sur l'épaisseur des compartiments de dilution allant de 2 à 3 mm pour les cellules minces et de 8 à 10 mm pour les cellules épaisses [80].

III.4.1.1. Modules plans à cellules minces :

La première cellule fut commercialisée en 1987 par la Division de l'Eau du Processus de **MILLIPORE**. Ces modules sont constitués de compartiments de dilution relativement minces ayant une épaisseur d'environ 3mm, remplis d'un mélange de résines échangeuses

d'ions, et des compartiments de concentration de 1 mm d'épaisseur (figure (12)). Les résultats obtenus par ce module ont montré l'extrême efficacité et fiabilité du processus [56]. Le fonctionnement de l'électrodésionisation à lit mélangé implique plusieurs facteurs :

a) Espace inter membranaire :

La distance de migration est l'une des contraintes fondamentales du processus d'électrodésionisation vu qu'elle est directement proportionnelle au flux.

b) Densité du lit :

La performance d'un dispositif d'électrodésionisation à lit mélangé peut sensiblement être améliorée par l'utilisation des résines échangeuses d'ions de dimensions uniformes qui assurent une densité de lit plus élevée par rapport à celles qui possèdent une large distribution de la taille des grains [57][81]. L'effet de la densité du lit sur l'élimination des sels a été examiné par G.C.GANZI et AL, qui ont montré que la qualité de l'eau produite par les dispositifs utilisant une résine uniforme est nettement meilleure [56].

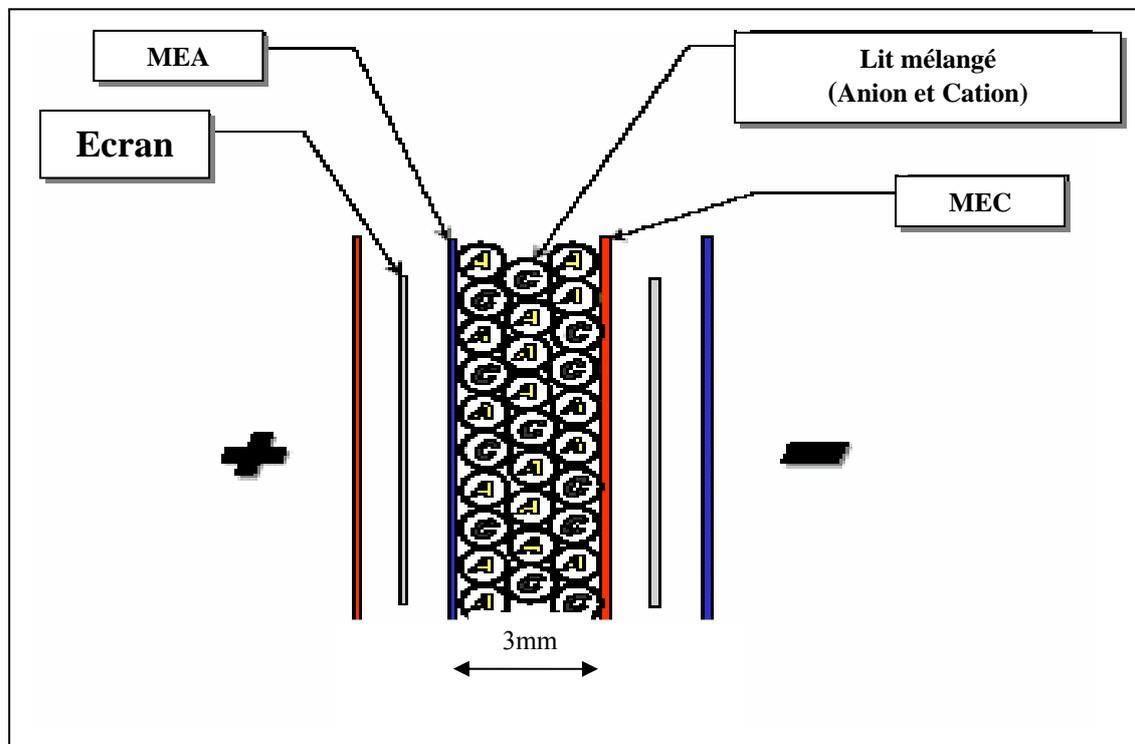


Fig (12) : Représentation d'une cellule mince

c) Optimisation de l'électrorégénération :

La combinaison membrane/résine doit être soigneusement choisie pour catalyser la dissociation électrochimique de l'eau qui est nécessaire pour la régénération des résines. Dans une cellule de model mince à lit mélangé, on distingue deux zones à l'intérieur du compartiment diluât interfaces résine/résine et résine/membrane.

La dissociation de l'eau se produit préférentiellement à ce niveau. Le choix des résines est dicté par les contraintes mécaniques et les propriétés de transfert [81]. Il dépend également des conditions opératoires et des ions à éliminer.

Ici, la résine échangeuse d'ions agit comme un conducteur pour accélérer le passage d'ions du compartiment diluât à travers la membrane vers le compartiment concentrât. La présence des résines échangeuses d'ions facilite la conduction, Cela est montré dans la figure (13).

En plus du choix approprié des résines et des membranes, l'augmentation de la conductivité dans le compartiment concentrât par l'addition d'un sel diminue sensiblement la résistance électrique du module et augmente le passage du courant [80]. Ceci améliore le processus d'électrodésionisation bien qu'un gradient de concentration dans le compartiment de concentration puisse engendré des problèmes tels que la migration retour des co-ions appelée la fuite osmotique de l'eau.

La nouveauté dans la technologie d'électrodésionisation à lit mélangé consiste à introduire des résines échangeuses d'ions dans les compartiments de concentration en éliminant ainsi le besoin d'injection d'un sel (figure (14)). Ceci facilite le transfert des ions en même temps une meilleure élimination des sels. La couche limite est aussi réduite, ce qui diminue le phénomène de polarisation [75][81].

Cette innovation a réduit considérablement la résistance du module et a permis d'augmenter le volume du produit avec la même qualité

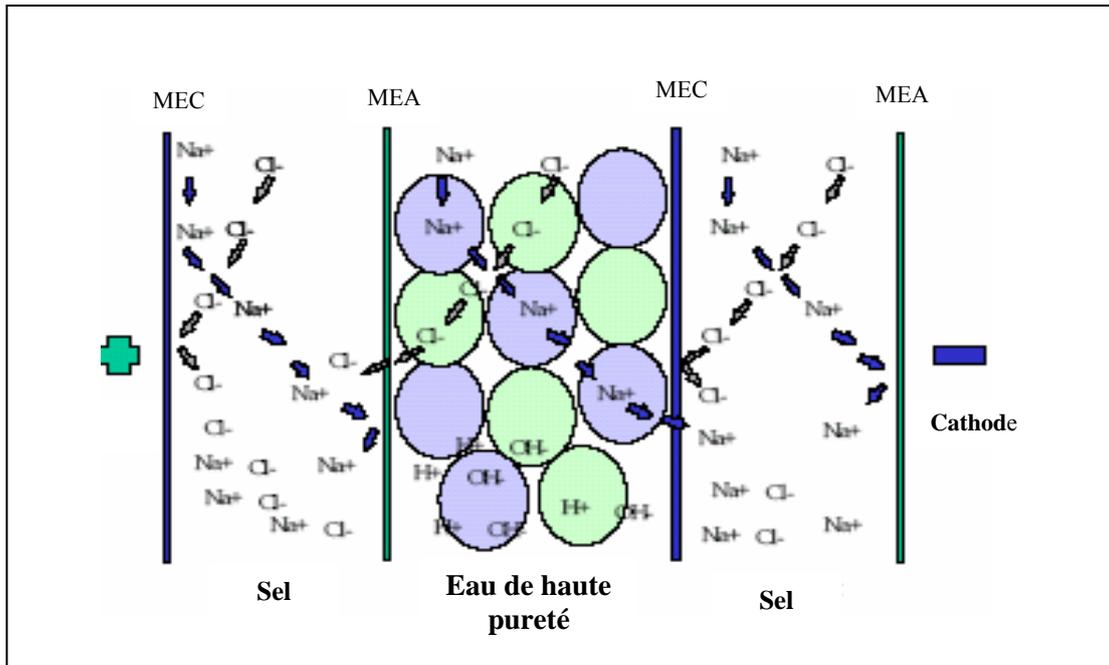


Fig (13) : Mécanisme de transfert dans l'électrodésionisation a lit mélangé

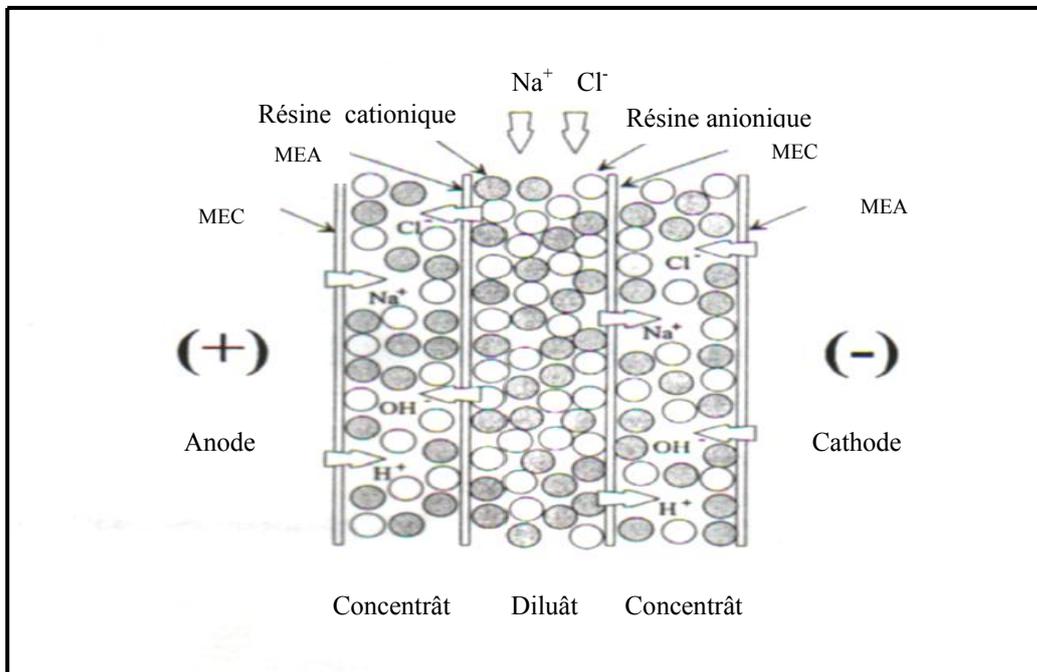


Fig (14) : Innovation dans la technologie d'électrodésionisation à cellule mince

III.4.1.2. Modules à cellules épaisses :

L'électrodésionisation à cellules épaisses est connue commercialement en 1996 où les premières unités pilotes ont été installées [80][82]. Cette technologie est définie par l'utilisation de lits séparés de résines échangeuses de cations et d'anions à l'intérieur des compartiments de dilution (figure (15)) [83]. Le principe d'élimination des ions se distingue par la présence d'un seul type de résine à n'importe quel point donné entre les membranes. Le transfert des co-ions n'est pas possible, il en résulte alors une dissociation de l'eau donnant les ions H^+ et OH^- nécessaires au transfert tout en maintenant la neutralité électrique.

Parmi les dispositifs d'électrodésionisation à cellules épaisses les plus courants sur le marché, on distingue les "Clustered-bed" nommés également (CEDI-CB). Dans ce modèle les résines échangeuses d'anions et de cations sont séparées par un liant inerte. Cette conception offre des flux élevés, mais elle présente plusieurs inconvénients.

En effet, l'utilisation d'un liant inerte afin de tenir les résines en place peut, également bloquer l'écoulement du liquide et le passage du courant en augmentant la chute de pression et la résistance électrique à travers le lit de résine. La tension de l'empilement atteint généralement 600V pour une intensité de courant allant de 3 à 4.5A. Pour baisser la résistance électrique et améliorer le transfert des ions, on injecte de chlorure de sodium dans le compartiment concentré de façon continue, mais cette solution crée plusieurs problèmes comme la différence de concentration entre les compartiments dilués et concentrés et facilitera la diffusion du co-ion si les membranes ne sont pas perméables.

Les problèmes rencontrés dans cette technologie ont été surmontés, par l'utilisation d'une nouvelle technique qui consiste à introduire des couches séparées de résines échangeuses d'ions dans les compartiments de dilution sans faire appel au matériau liant. De même, les compartiments de concentration sont remplis de résine (figure (16)).

Cette nouvelle technologie dite "Layered-bed" ou (CEDI-LB) a minimisé considérablement la résistance électrique du module. Ceci apparaît clairement sur la figure (17) qui présente la variation de la résistance électrique en fonction de la température dans le cas des dispositifs CEDI-LB et CEDI-CB. Cette technologie d'électrodésionisation continue (CEDI-LB) est meilleure par rapport à celle dénommée CEDI-CB du point de vue économique, puisque une intensité de courant de 3 Ampères dans un dispositif CEDI-LB de 24 paires de cellules est obtenue par l'application d'une tension de 38V, ce qui correspond approximativement à 6% de la tension de fonctionnement du système (CEDI-CB), et par conséquent de sa consommation d'énergie [80].

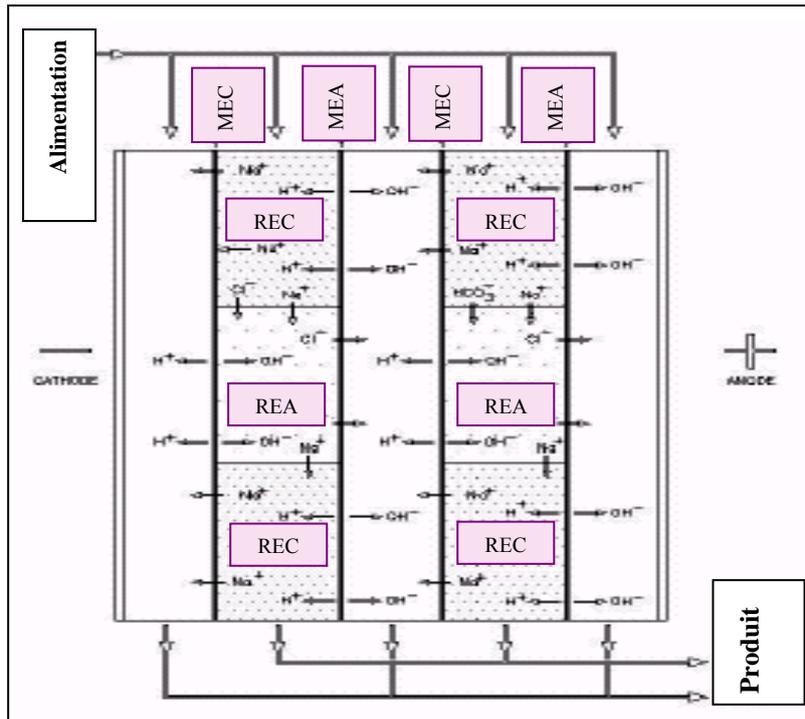


Fig (15) : Représentation d'une cellule épaisse

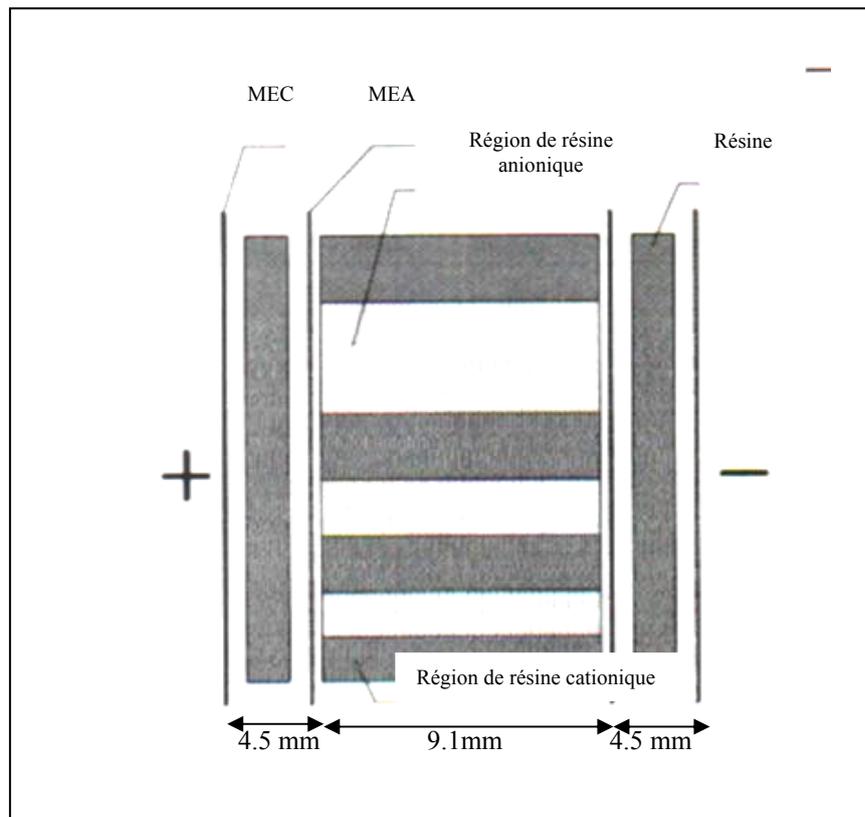


Fig (16) : Représentation d'une cellule épaisse (CEDI-LB)

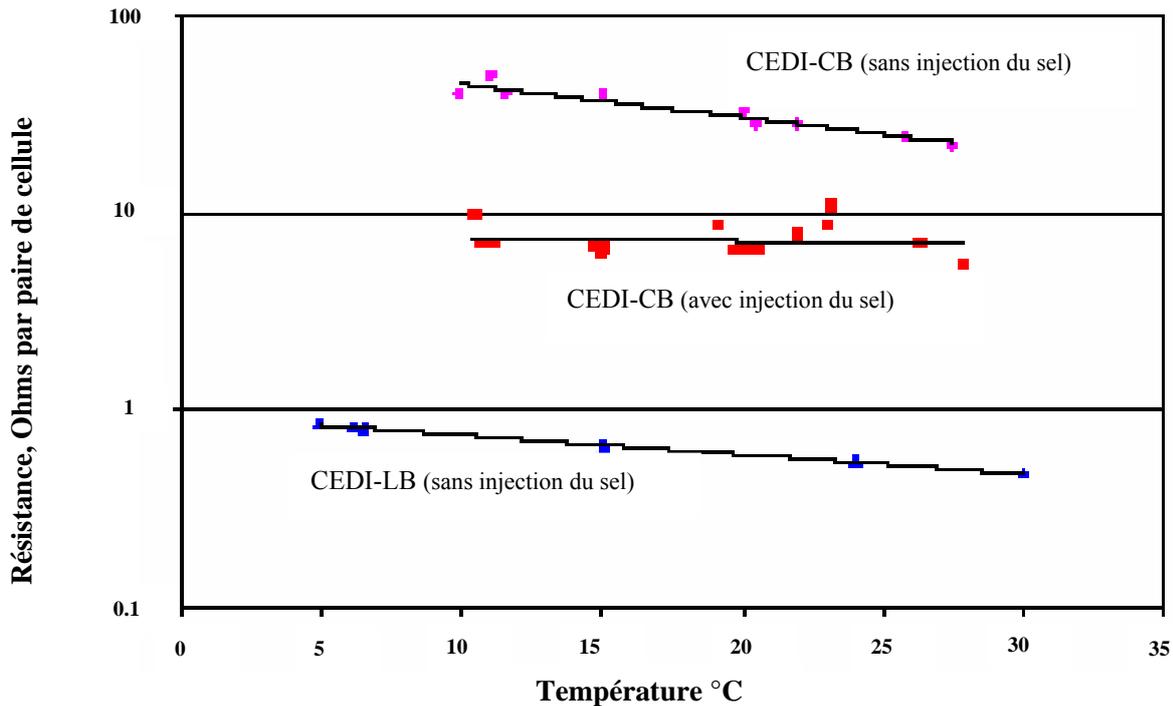


Fig (17) : Variation de la résistance électrique en fonction de la Température

Après avoir mis un accent particulier sur ces deux types de modules, on cite également une autre forme de dispositif d'électrodésionisation qui revêt une très grande importance; il s'agit de la technique d'électrodésionisation à lits séparés [55][81], dont le principe de fonctionnement est illustré par la figure (18).

Dans ces dispositifs, la résine échangeuse de cations est placée dans un compartiment entre une membrane échangeuse de cations et l'anode, avec la résine en contact directement avec l'électrode, idem pour la résine échangeuse d'anions qui est placée entre une membrane échangeuse d'anions et la cathode.

Les deux membranes échangeuses d'ions créent un compartiment de concentration au centre de la cellule. Elles occupent respectivement les compartiments anodique et cathodique qui sont hydrauliquement en série, et séparés par un compartiment central de concentration. Les résines sont régénérées par les ions H^+ et OH^- de la dissociation de molécules d'eau aux électrodes.

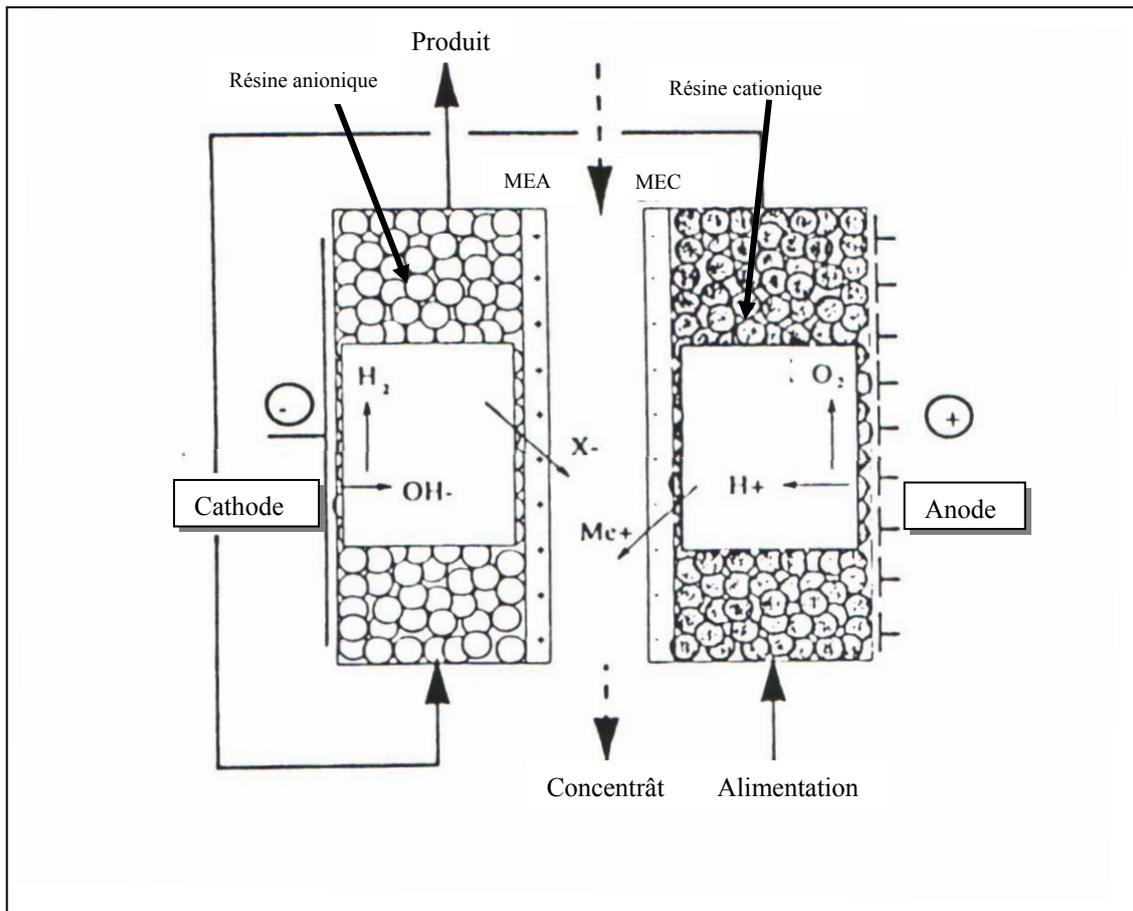


Fig (18) : Principe de fonctionnement de l'électrodésionisation à lits séparés

Cette technique nécessite un dégazage et une paire d'électrodes pour chaque cellule, ce qui rend ainsi son empilement non rentable. Ce problème peut être évité par l'utilisation de membranes bipolaires qui possèdent la propriété de dissocier l'eau sous l'effet d'un champ électrique [55].

III.4.1.2. Modules en spirale :

Dans ce type de module, les membranes échangeuses d'ions sont séparées par les grains de résines et sont enroulées en spirale sur une électrode centrale, l'enroulement se termine par une contre électrode [82], le principe de fonctionnement est illustré par la figure (19). Une perspective tridimensionnelle du module est aussi représentée sur la figure (20).

Deux courants d'eau traversent le module, l'un se désionise en traversant les résines échangeuses d'ions selon un chemin en spirale, tandis que l'autre se concentre en traversant respectivement l'électrode externe, le compartiment de concentration et finalement l'électrode interne. Cette nouvelle configuration a l'avantage d'éliminer efficacement les espèces faiblement ionisées telle que la silice et l'anhydride carbonique en raison du degré de régénération élevé des résines. **RYCHEN** et **AL** ont comparé le module plan au module spiral en examinant le degré de régénération des résines le long d'un lit réparti en 4 portions égales. Les résultats obtenus ont montré que la performance était meilleure pour le module en spirale, ce qui est en accord avec l'avancée de cette technologie commercialement depuis 1994, date de son apparition [82-84].

III.5. Conclusion :

Le procédé d'électrodésionisation permet de donner un nouveau départ à l'électrodialyse en traitant des solutions de plus en plus diluées [85][86], selon un schéma continu qui ne fait intervenir aucun réactif.

L'amélioration des technologies, l'ouverture du champ d'application et la diminution des coûts qui deviennent compétitifs rendent cette technique beaucoup plus attrayante [87]. Les dernières recherches ont permis de montrer que l'on peut aussi utiliser d'autres matériaux à la place des résines échangeuses d'ions: les textiles échangeurs d'ions développés par l'Institut Textile de France [88], qui sont des matériaux macro poreux, régénérables, non réticulés, hydrophiles ayant une cinétique d'échange élevée. Ils permettent de traiter des volumes importants sans perte de charge notable [89][90].

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1. Caractérisation des rejets utilisés :

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à des solutions contenant des métaux lourds qui forment des complexes avec les ions cyanures et les sulfures. Ces solutions proviennent des rejets industriels de deux entreprises Algériennes BCR et ENIEM.

IV.1.1. Solution BCR :

L'unité coutellerie de Bordj-Menail U.C.B fait partie de l'entreprise nationale de production boulonnerie, coutellerie et robinetterie.

B.C.R est implantée dans la Daira de Bordj-Menail, à 65 Km de l'est d'Alger et à 25 Km du chef lieu de la wilaya de Boumerdes.

Elle est spécialisée dans la fabrication des produits de coutellerie, platerie, en acier inoxydable qui subissent un traitement galvanique (Nickelage, Argenture). L'unité U.C.B dispose d'une section de traitement de surfaces spécialisée dans les traitements chimiques et électrolytiques. Elle utilise des bains contenant des métaux lourds qui sont par la suite traités simplement par précipitation et stockage sous forme de boues à l'air libre.

IV.1.2. Solution ENIEM:

L'unité de production d'appareils électroménagers ENIEM de Tizi-Ouzou se situe à Oued-aissi à quelques km de la ville.

Elle est spécialisée dans la fabrication des produits électroménagers qui subissent un traitement de surface (Zincage, Chromage).

Une station de traitement chimique existe en aval de la chaîne de production (réduction et précipitation des métaux). Dans les sociétés industrielles les rejets constituent un important problème de pollution, qui impose un contrôle des eaux régulier afin de rester dans les normes. Chaque industrie utilise un traitement pour l'élimination des matières flottantes et des solides en suspension. La neutralisation et l'homogénéisation permet de préparer l'eau résiduaire pour le milieu récepteur (lacs, rivières,...etc).

Cependant ce traitement reste insuffisant. Les tableaux (2) et (3) résument les caractéristiques des eaux usées des deux entreprises avant de les rejetés dans la nature.

Tableau (2) : Rejet de BCR

| Paramètres | Valeur exigée | Résultats |
|---|----------------------|------------------|
| PH | 5,5 - 8,5 ± 0,1 | 8 |
| DCO (mg/l) | 120 ± 5 | 126.72 |
| Fe³⁺ (mg/l) | 5 | < 0.06 |
| Ni²⁺ (mg/l) | 5 | 70.00 |
| Cr⁶⁺ (mg/l) | 0.1 | 0.92 |
| Tensioactifs anioniques (mg/l) | 10 | 18.67 |

Tableau (3) : Rejet d'ENIEM

| Paramètres | Valeur exigée | Résultats |
|--|----------------------|------------------|
| PH | 5,5 - 8,5 ± 0,1 | 11,30 |
| Conductivité ($\mu\text{s} / \text{cm}^2$) | - | 3050 |
| DCO (mg/l) | 120 ± 5 mg/l | 360 |
| DBO₅ (mg/l) | 40 | 80 |
| MES (mg/l) | 30 ± 1 Mg /l | 40 |
| Fe³⁺ (mg/l) | 5 ± 0.1 | 4.25 |
| Ni²⁺ (mg/l) | 5 | 0.157 |
| Cr⁶⁺ (mg/l) | 0.1 mg/l | 0.174 |

IV.2. Dispositifs expérimentaux :

IV.2.1. Echange d'ions sur résine :

D'un point de vue pratique nous avons utilisé une colonne en verre pyrex de 13 cm de hauteur et d'un diamètre de 3.3 cm, contenant un lit de résine traité de 9 cm. Le débit a été fixé à environ 20 cm^3 par heure, à l'aide d'un perfuseur médical placé au bas de la colonne (figure (21)). Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à une résine cationique pour traiter les solutions de rejet ENIEM et BCR. La résine échangeuse d'anions n'a été utilisée que pour l'électrodésionisation.

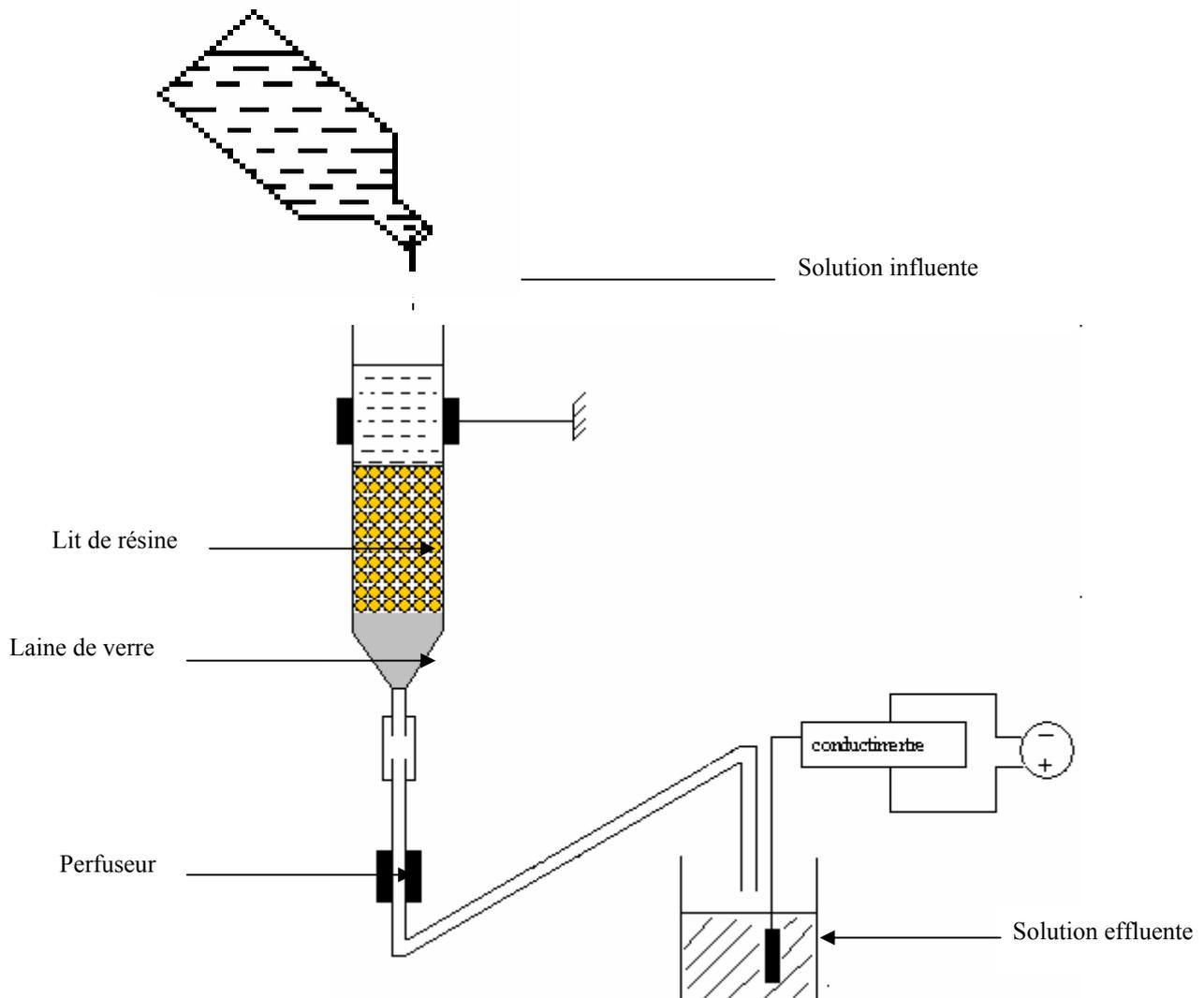


Fig (21) : Dispositif expérimental d'une colonne de résine à lit fixe : schéma de l'installation au laboratoire

IV.2.1.1. Caractérisation de la résine utilisée :

Nous avons utilisé des résines commerciales de type cationique Amberlite CG -120 (Na⁺-form) et de type anionique Dowex 2X8 (Cl⁻ - form) fabriquée par **FLUKA**. Il s'agit d'un polystyrène sur lequel sont greffés des groupements actifs. Le tableau (4) regroupe les propriétés des résines étudiées.

Tableau (4) : Propriétés des résines échangeuses d'ions

| Résines Echangeuses D'ions | Type | Groupe Fonctionnel | densité | Capacité en meq/g | Limite D'emploi | |
|-----------------------------------|-------------|---------------------------|----------------|--------------------------|------------------------|--------------|
| | | | | | En PH | En °C |
| Amberlite CG- 120 | Acide fort | sulfonique | 1.27 | 4.4 | 0-14 | 120 |
| Dowex 2X8 | Base forte | Amine type II | 0.70 | 3.5 | 0-14 | 70 |

IV.2.2. L'électrodialyse :

IV.2.2.1. Cellule d'électrodialyse :

Le schéma général du procédé d'électrodialyse utilisé, est représenté sur la figure (22). Alors que la figure (25) donne une vue éclatée du module qui est constitué de sept cadres identiques en plexiglas, des joints en caoutchouc et un empilement de membranes échangeuses d'anions et de cations en alternance.

Les compartiments d'électrodes sont disposés aux extrémités de l'empilement et ne forment qu'un seul circuit qui permet d'annuler les effets des réactions parasites aux électrodes. Les cadres à travers les quels circulent les solutions salines sont entourés de joints de caoutchouc sous forme de sandwich; l'ensemble est serré entre deux flasque situées aux extrémités à l'aide de tiges filetées. Notre cellule fait apparaître trois circuits hydrauliques : de dilutions, concentration, et rinçage des électrodes (deux électrodes, et cinq compartiments).

a) Les électrodes :

Les électrodes utilisées sont en titane platiné, elles sont placées dans un porte électrode situé aux extrémités de l'empilement (figure (23)).

b) Deux compartiments de rinçages :

Les compartiments de rinçages (1), d'épaisseur 1.2 cm de largeur 9.7 cm et 12.4 cm de hauteur, sont alimentés par une solution de NaCl.

c) Les compartiments de concentrations :

Dans les compartiments de concentration anodique (2) et cathodique (3) de mêmes dimensions que celles du compartiment de rinçage, circule une solution de HCl.

d) Un compartiment diluât :

Le compartiment central; appelé compartiment diluât (4) contient le rejet a traiter (solution d'alimentation). D'après la figure (24), nous constatons que dans les compartiments de concentration, la solution circule de haut en bas, tandis que dans le compartiment diluât, la solution traverse le cadre sous forme de zigzag.

e) Les membranes :

Les membranes utilisées dans l'électrodialyse sont conditionnées dans une solution de NaCl (0.5N), sont lavées avant chaque utilisation à l'eau déminéralisée. Les deux membranes anionique et cationique ont une longueur de 12.7 cm et une largeur de 10 cm, d'où une surface totale de 127 cm². Lorsque la solution circule dans chaque compartiment, sous l'effet d'un champ électrique les ions traversent uniquement la surface de la membrane utile qui se trouve sous forme de sandwich entre deux cadres, cette surface est de 37.4 cm².

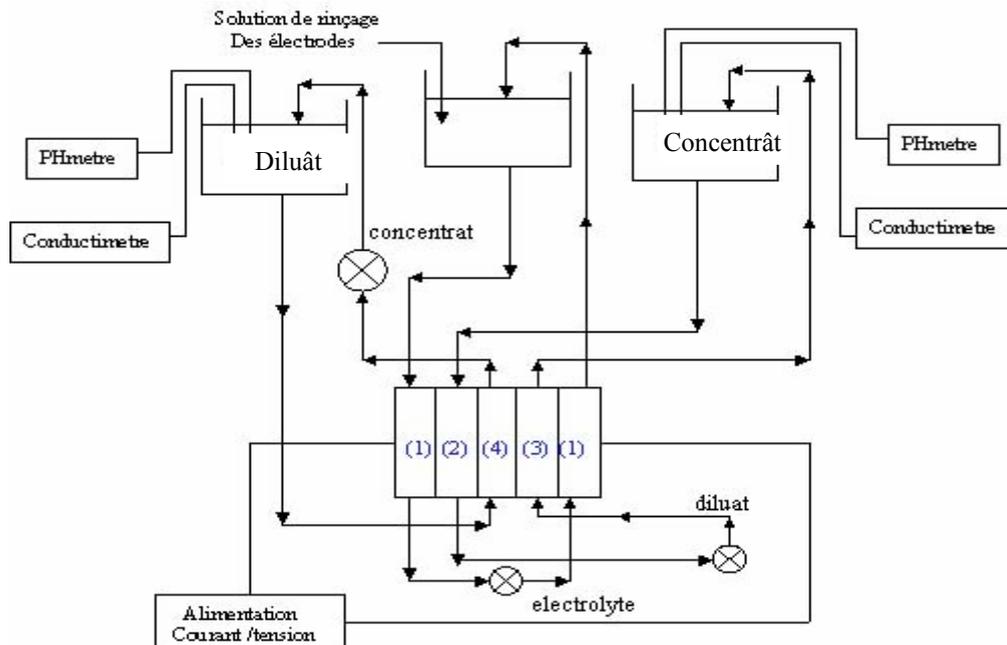


Fig (22) : Représentation schématique du montage global utilisé

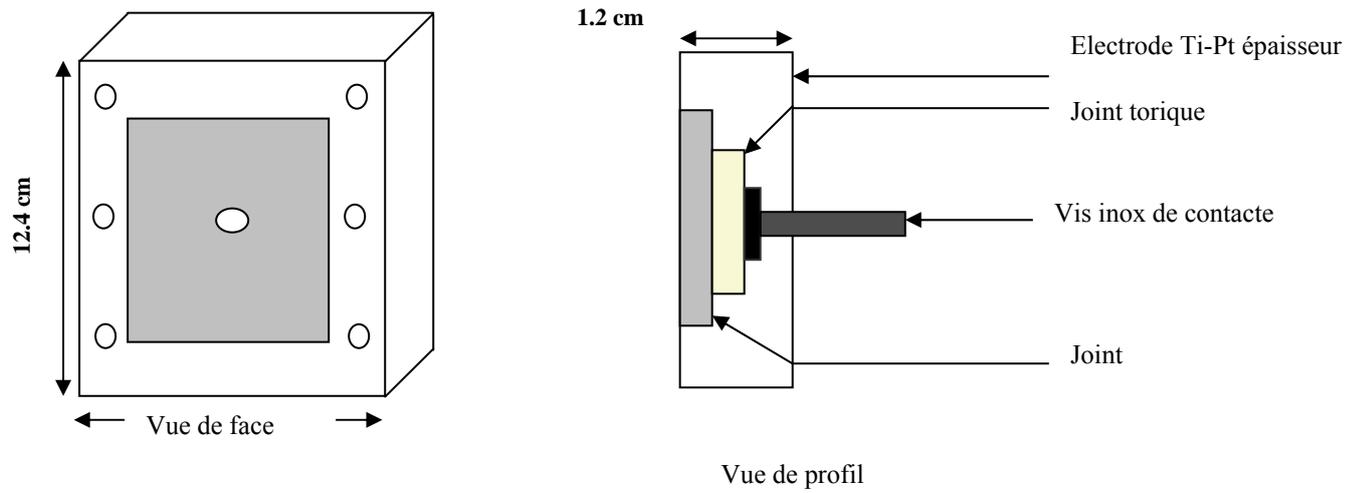


Fig (23) : Porte électrode

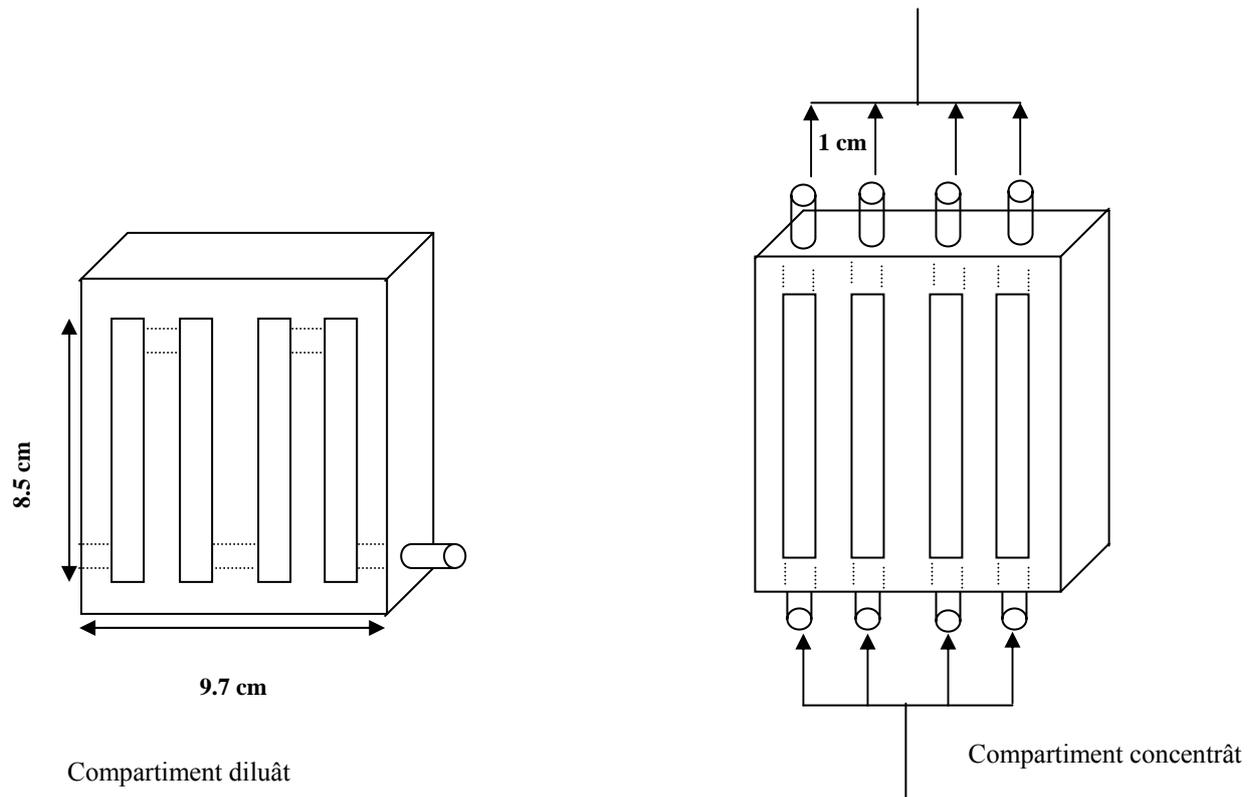


Fig (24) : Schéma des compartiments diluât et concentrât

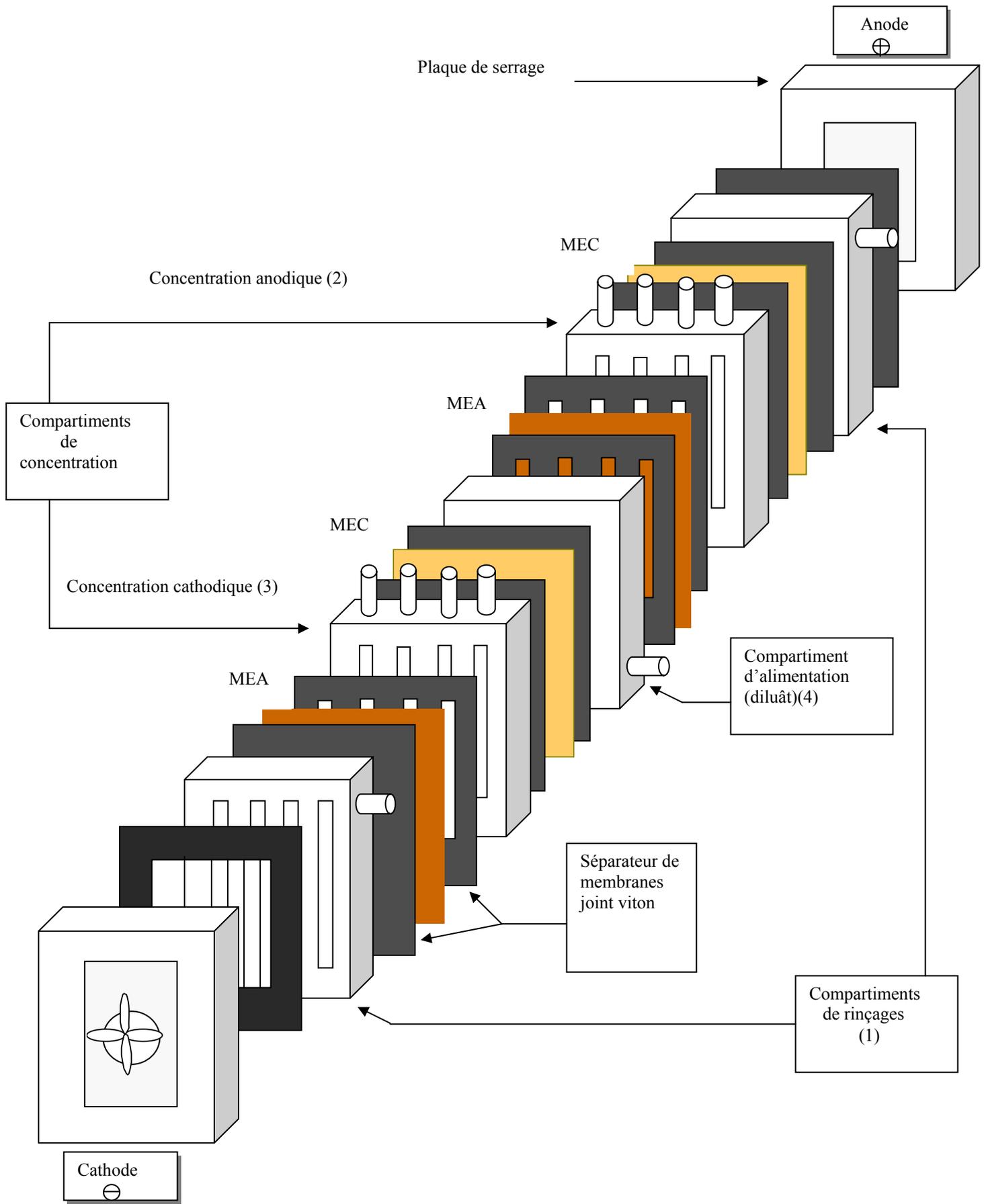


Fig (25) : Vue éclatée du module d'électrodialyse

IV.2.3. L'électrodésionisation :

Le montage du procédé que nous avons imaginé pour purifier l'eau et concentrer les métaux est présenté sur la figure (26). La cellule utilisée est une cellule d'électrodialyse à cinq compartiments telle que décrite précédemment dans laquelle des quantités de résine ont été introduites entre deux membranes dans des compartiments séparés. L'un contient une résine REC (Amberlite CG-120) et l'autre une REA (Dowex 2X8).

Dans le compartiment (3) on introduit une résine (REC) entourée de deux membranes échangeuses de cations (CXsb), par contre, dans le compartiment (2) on introduit une résine (REA) entourée de deux membranes échangeuses d'anions (AXsb). Ces deux compartiments sont situés de part et d'autre du compartiment de concentration (4) où arrivent les ions traités par les deux résines.

La régénération des deux résines se fait grâce aux compartiments de rinçages (1) par la production de H^+ et OH^- qui provient de la dissociation de l'eau sous l'effet d'un champ électrique, ce qui supprime le besoin d'une régénération chimique.

IV.2.4. Le matériel :

a) Les pompes :

Le montage expérimental fait apparaître trois circuits hydrauliques de dilution, de concentration, et de rinçage (figure (27)), dans lesquels la circulation des fluides est assurée respectivement par les pompes suivantes :

[MAGNA - WASTON MARLOW 313S - COLE PARMER MODE SPEED 7544-60].

b) Alimentation électrique :

Le champ électrique est imposé par deux électrodes reliées à un générateur de courant de marque CONSORT : 300V-2000 mA. Type E802.

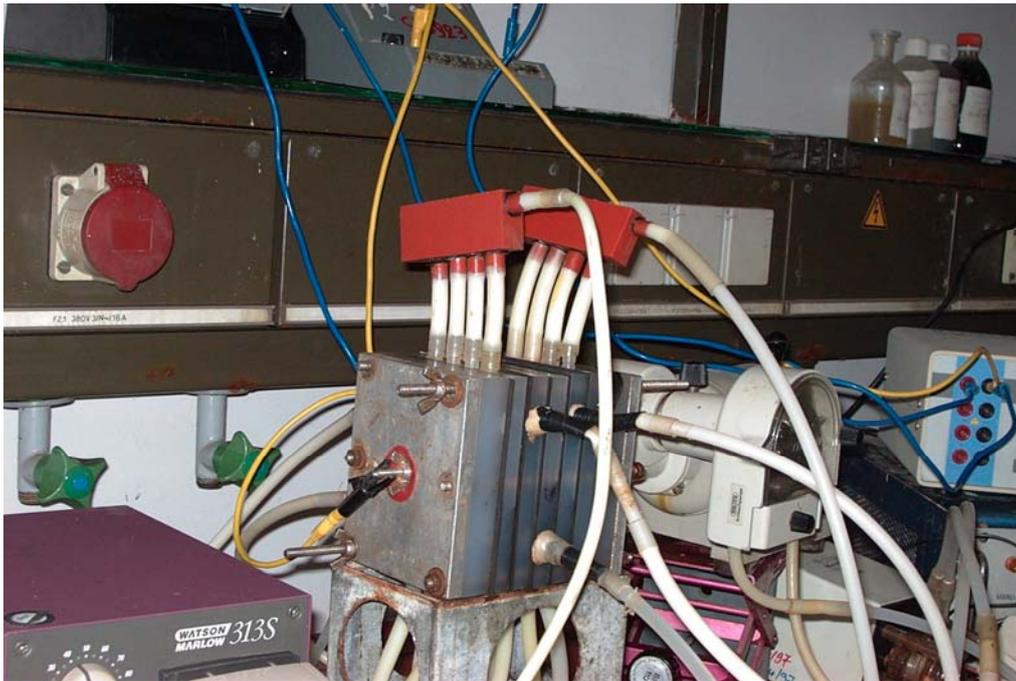


Fig (26) : Cellule d'électrodésionisation utilisée.



Fig (27) : Le matériel utilisé

IV.3. Produits utilisés :

IV.3.1. La résine :

IV.3.1.1. Prétraitement des R.E.I :

Avant d'utiliser la résine, il faut la mettre en état de fonctionnement optimum, notamment en la débarrassant des impuretés qui auraient pu se fixer lors de son élaboration et pouvant empêcher sa conversion totale à la forme ionique standard.

Le prétraitement consiste d'abord à laisser les résines (REC, REA) dans de l'alcool éthylique pendant deux jours environs; afin de mieux éliminer les déchets organiques incrustés sur les billes de résine, elle est ensuite lavée à l'eau distillée avant d'être traitée à l'acide chlorhydrique (1N) et à la soude (NaOH) 1N.

Afin d'obtenir des propriétés d'échange constantes, on fait subir à la résine 3 à 4 cycles d'échange rapides. Un cycle d'échange comprend les étapes suivantes :

- lavage à l'eau distillée
- traitement par HCl (1N)
- lavage à l'eau distillée
- traitement par NaOH (1N)

A la fin de ce traitement, on fait passer du HCl (1N) sur la REC qui devient sous forme de H^+ , le lavage est arrêté lorsque le pH de la solution de rinçage est égal au pH de HCl versé, ce qui veut dire que la REC a fixé tous les H^+ jusqu'à saturation. Il en est de même pour la REA, qui est lavée avec NaOH (1N). Pour s'assurer de la fixation des ions on a suivi l'acidité et la conductivité des solutions. La résine cationique dans la colonne est sous forme H^+ , on percole la solution à traiter, ces derniers sont dosés par l'absorption atomique.

IV.3.2. L'électrodialyse :

Pour tous les essais d'électrodialyse effectués, la solution qui alimente le circuit de dilution est une solution des rejets de l'ENIEM ou de BCR. Elle circule dans le compartiment de déminéralisation et s'appauvrit progressivement en ions, jusqu'à l'obtention de la concentration désirée (purification).

On fait circuler une solution HCl (1N) dans le compartiment de concentration entre une membrane échangeuse d'anions (AXSb) et une membrane échangeuse de cations (CX Sb).

Elle est destinée à recueillir les ions provenant du circuit précédent (le diluât). Par contre en ce qui concerne les deux compartiments de rinçages ils sont séparés du compartiment de concentration par une membrane échangeuse d'anions (coté cathodique) et une membrane échangeuse de cations (coté anodique), ou circule une solution de NaCl (1N) (figure (28)). Ces solutions sont utilisées pour la plupart des expériences mentionnées dans le chapitre d'électrodialyse.

IV.3.3. L'électrodésionisation :

A l'intérieur des compartiments de dilution de la cellule d'électrodésionisation, nous avons introduit des résines échangeuses de cations et d'anions à travers lesquelles circule l'eau de rejet industriel. Cependant, dans le compartiment de concentration circule une eau distillée qui se charge en ions. Pour les compartiments de rinçage, on fait circuler une solution de Na₂SO₄ (1N).

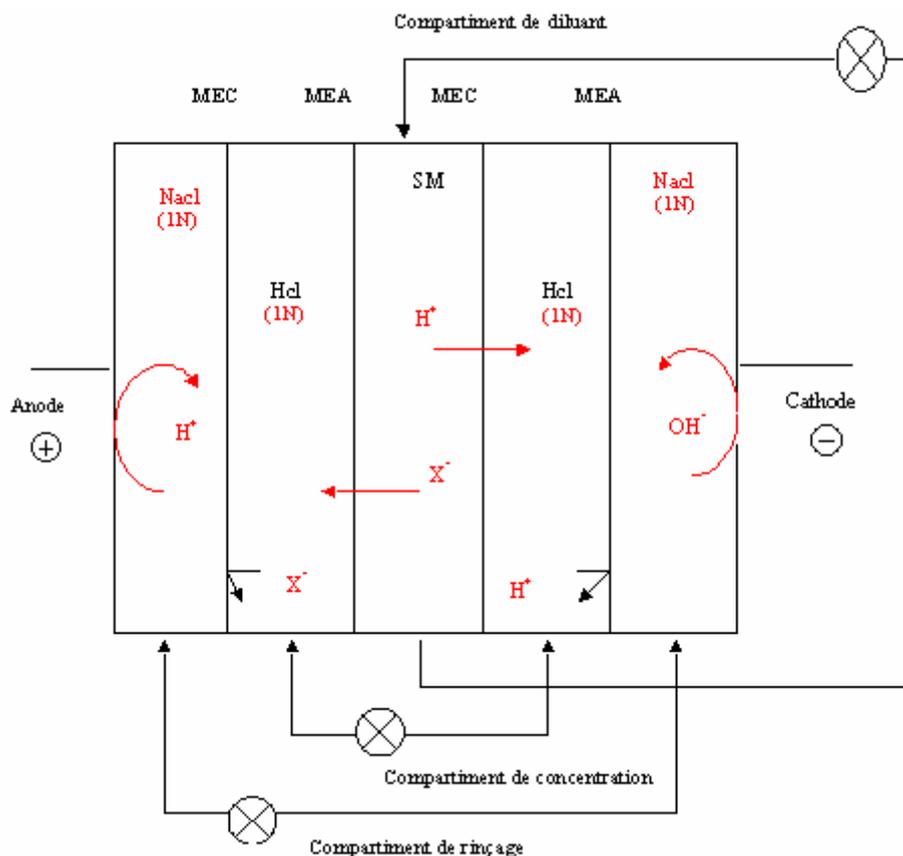


Fig.(28) : Electrolyse à quatre membranes

IV.4. Paramètres d'étude et technique d'analyses :

IV.4.1. Densité de courant limite :

Des essais prospectifs ont été effectués afin de déterminer le courant limite imposé aux électrodes. L'intensité de courant appliquée ne doit pas dépasser une valeur critique dite courant limite dont l'expression est :

$$I_{\text{lim}} = FC \frac{D}{\delta} \left(\frac{1}{t_m} - t \right) \quad (\text{V-1})$$

Où:

F : constante de **FARADAY**

C : concentration dans la solution d'alimentation

D : coefficient de diffusion du contre ion dans la couche de diffusion adhérente à la membrane.

δ : Épaisseur de cette couche.

t_m, t : le nombre de transport du contre ion respectivement dans la membrane et la solution .

Les courbes $I = f(V)$ enregistrés nous permettent de définir le palier de diffusion. Cette méthode est très pratique pour déterminer les zones de travail efficace, au delà des quelles le rendement du procédé chute, ce qui a pour conséquence globale une mauvaise déminéralisation de la solution a traiter.

IV.4.2. Conductivité :

Elle est mesurée au moyen d'une cellule conductimétrique reliée à un conductimètre à affichage digital de marque HANNA - instrument HI8820N. La conductivité est mesurée à un intervalle de temps régulier dans les deux compartiments (diluât et concentrât).

IV.4.3. pH :

Le contrôle du pH dans les compartiments d'alimentation et de concentration a été effectué avec un pH-mètre de marque HANNA - instruments pH 211 (micro processor pH meter).

IV.4.4. Analyse:

La concentration des ions dans les deux compartiments a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de marque UNICAM 929.

La longueur d'onde du faisceau est choisie en fonction de l'élément à doser, les valeurs sont regroupées dans le tableau (5), l'appareil est couplé à un ordinateur facilitant les réglages de l'alignement du système optique et les opérations d'étalonnage.

Tableau (5) : Longueurs d'ondes des éléments

| Elément | Cd | Ni | Cr | Fe |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sensibilité (mg/l) | 0.032 | 0.063 | 0.05 | 0.06 |
| Longueur D'onde Primaire (nm) | 228.8 | 232 | 357.9 | 248.3 |
| Longueur D'onde D'émission (nm) | 326.1 | 341.5 | 425.4 | 372 |

CHAPITRE V
RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Traitement des rejets sur résine échangeuses d'ions :

Dans un premier temps, nous avons examiné la possibilité de traitement des rejets liquides industriels étudiés par échange d'ions sur résines. Il s'agit d'une technique classique et conventionnelle qui est souvent utilisée pour le traitement de solutions diluées.

V.1.1. Etude de la fixation :

Nous avons étudié la fixation des solutions à l'aide du suivi de la conductivité en fonction du volume des effluents. Les figures (29) et (30) illustrent cette évolution où une différence est observée en corrélation avec les compositions initiales.

Les résultats obtenus montrent que les ions de la solution issue de l'usine BCR se fixent mieux, ce qui peut s'expliquer par une meilleure affinité des composants de celle-ci pour la résine utilisée. De plus, la cinétique de fixation des ions de la solution issue de l'usine BCR est plus rapide vu que le changement de pente est brusque et suivi d'un palier très net indiquant la saturation de la résine. La solution issue de l'usine ENIEM sature, par contre, d'une manière plus lente la résine étudiée.

Les fuites ioniques concernant trois métaux ont aussi été étudiées. Elles ont permis de confirmer les hypothèses énoncées précédemment comme le montrent les figures (31) et (32). Les résultats obtenus ont montré, tout d'abord, que les volumes d'eaux récupérés exempts de métaux étaient relativement faibles puisqu'on observe une saturation rapide de la résine. De plus, la récupération par élution a mis en évidence de faibles facteurs de concentration obtenus par élution.

Si on rajoute l'aspect discontinu de l'opération, la technique d'échange d'ions sur résine n'apparaît pas comme attractive pour le recyclage des eaux de process des industries auxquelles nous nous sommes intéressés. Ceci nous a amené à examiner l'application d'une autre technique conventionnelle qui est l'électrodialyse.

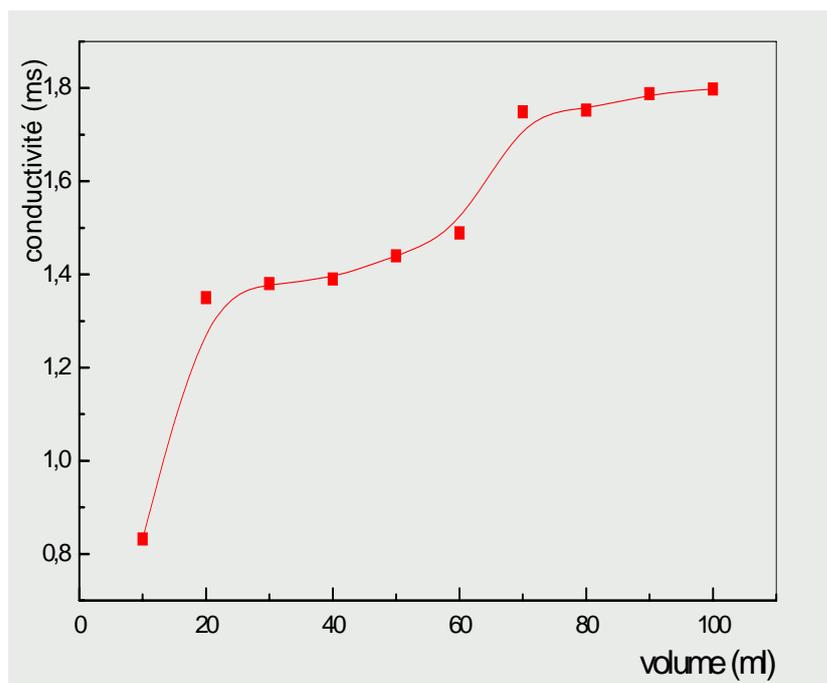


Fig (29) : Variation de la conductivité en fonction du volume d'effluent
Solution issue de l'usine ENIEM - Résine Amberlite CG120

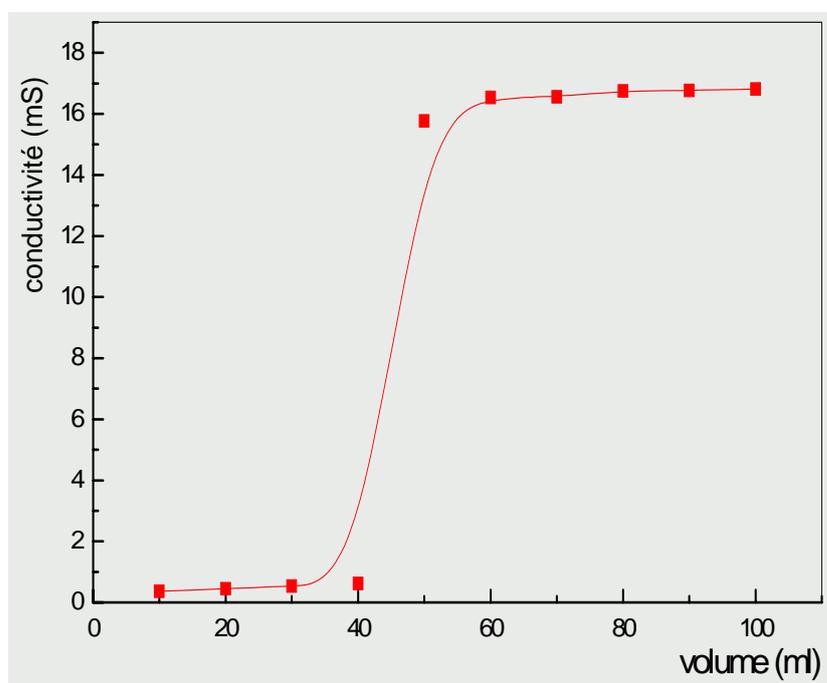


Fig (30) : Variation de la conductivité en fonction du volume d'effluent
Solution issue de l'usine BCR - Résine Amberlite CG120

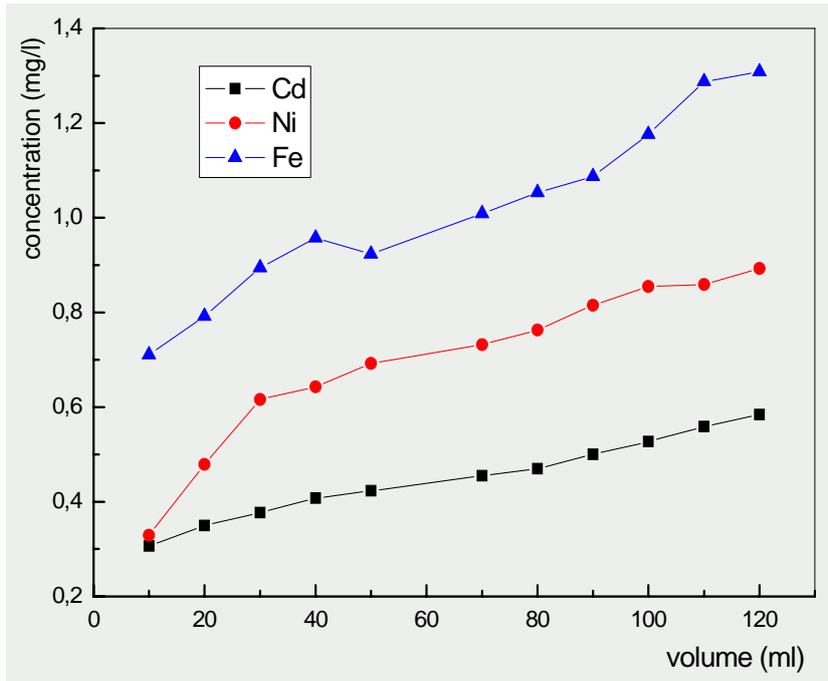
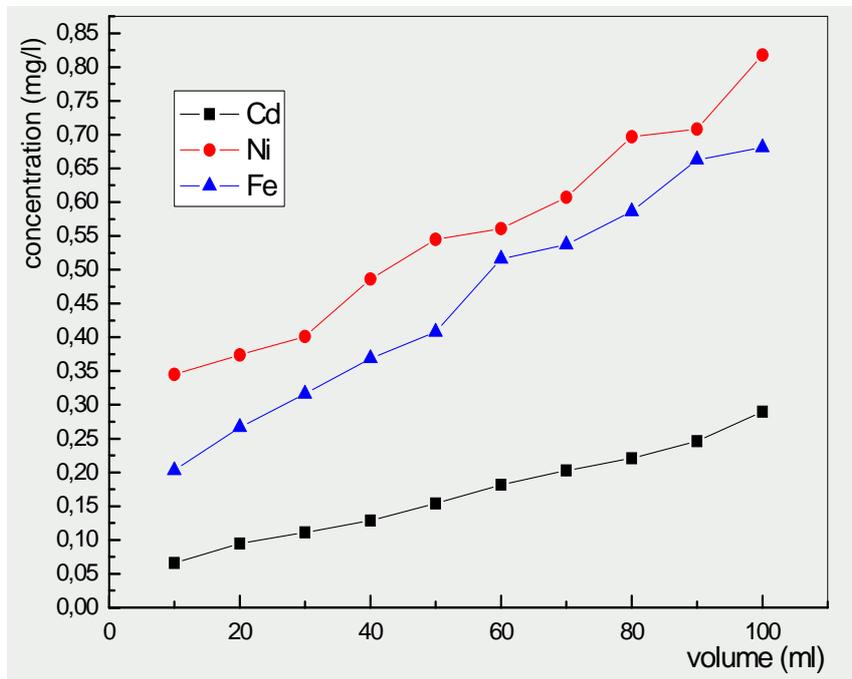


Fig (31) : Fixation des ions métalliques - rejet ENIEM -



Fig(32) : Fixation des ions métalliques - rejet BCR -

V.2. Traitements des rejets par électrodialyse :

V.2.1. Densité de courant limite :

Par souci d'un usage correct des membranes échangeuses d'ions utilisées lors de l'électrodialyse, l'établissement de couche de polarisation s'avère une méthode très pratique pour situer la zone de travail efficace, au-delà de laquelle le rendement du procédé chute et a pour conséquence globale une mauvaise déminéralisation de la solution à traiter.

La densité de courant limite est déterminée en enregistrant la variation du courant en fonction des tensions $I = f(V)$.

V.2.1.1 Méthode :

L'établissement des courbes courant-tension s'effectue en procédant à une électrodialyse en continu. Où à chaque variation de d.d.p appliqué, l'intensité de courant est mesurée à l'aide d'un Ampèremètre de marque IVAC BRUXELLE.

V.2.1.2. Résultats :

Les courbes obtenues sont représentées sur les figures (33) et (34). Elles présentent les trois branches classiques telles que mentionnées dans le chapitre II. Le palier de polarisation correspond à une densité de courant limite d'environ 21.4 mA/cm^2 pour la solution ENIEM, ce qui correspond à une intensité de courant de 800 mA, tandis que les rejets de BCR présentent un courant limite de 40 mA/cm^2 ce qui correspond à une intensité de courant de 1500 mA.

Une représentation de U/I en fonction de $1/I$ permet, dans certains cas de mieux mettre en évidence la valeur du courant limite. Les figures (35) et (36) sont établies selon cette relation elles confirment les valeurs obtenues.

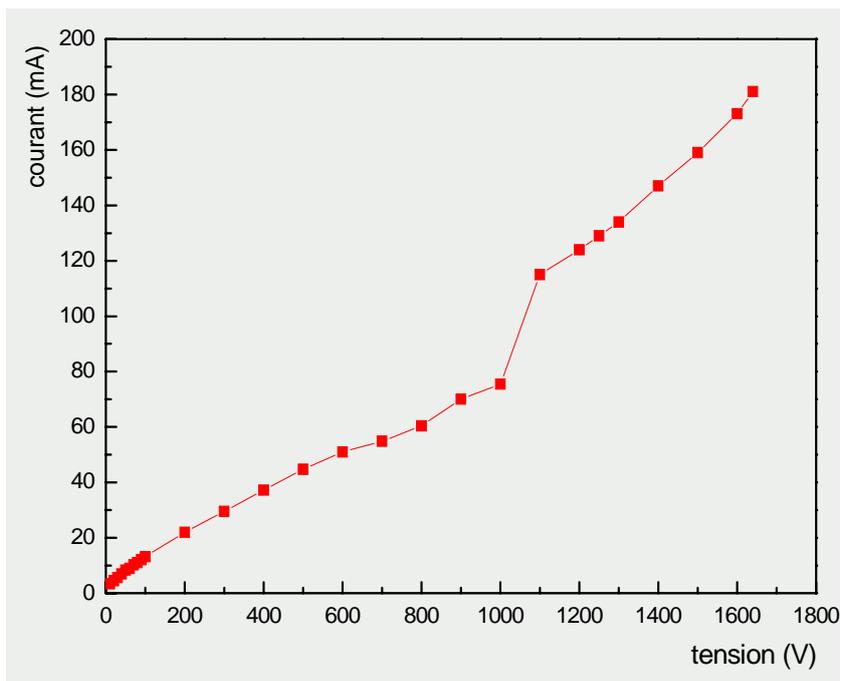
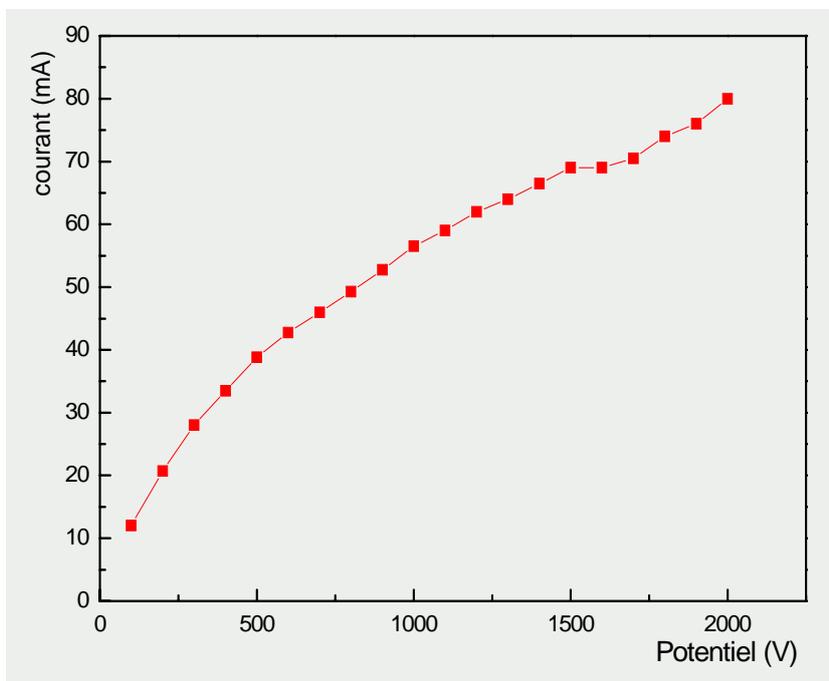


Fig (33) : Variation du courant en fonction du potentiel pour la solution de l'ENIEM



Fig(34) : Variation du courant en fonction du potentiel pour la solution de BCR

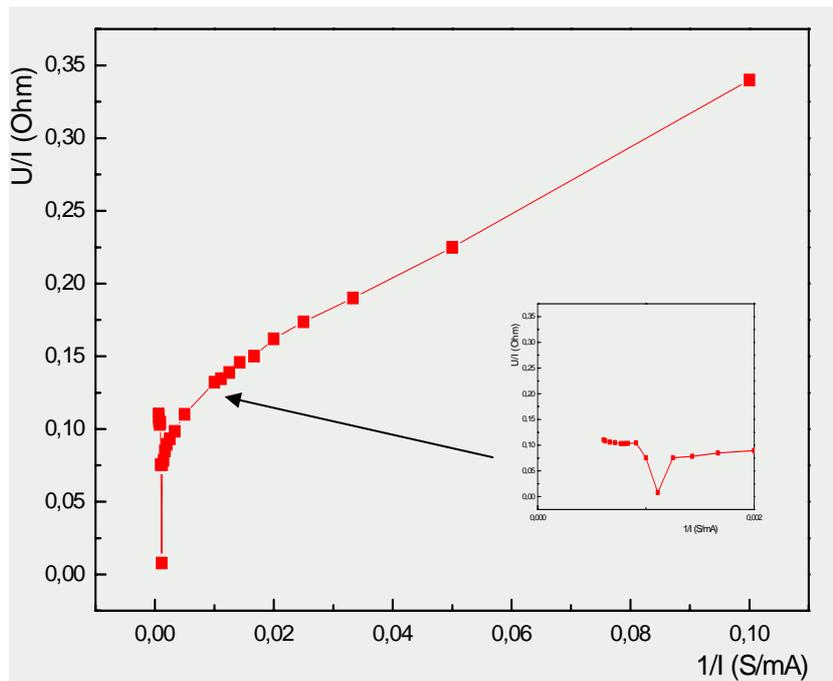


Fig (35) : $U/I = f(1/I)$ pour la solution ENIEM

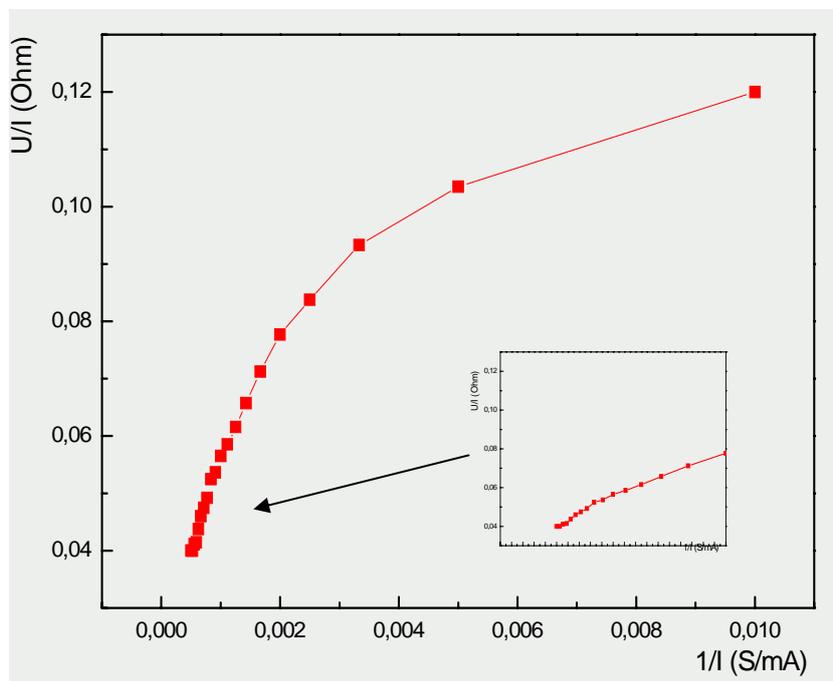


Fig (36) : $U/I = f(1/I)$ pour la solution BCR

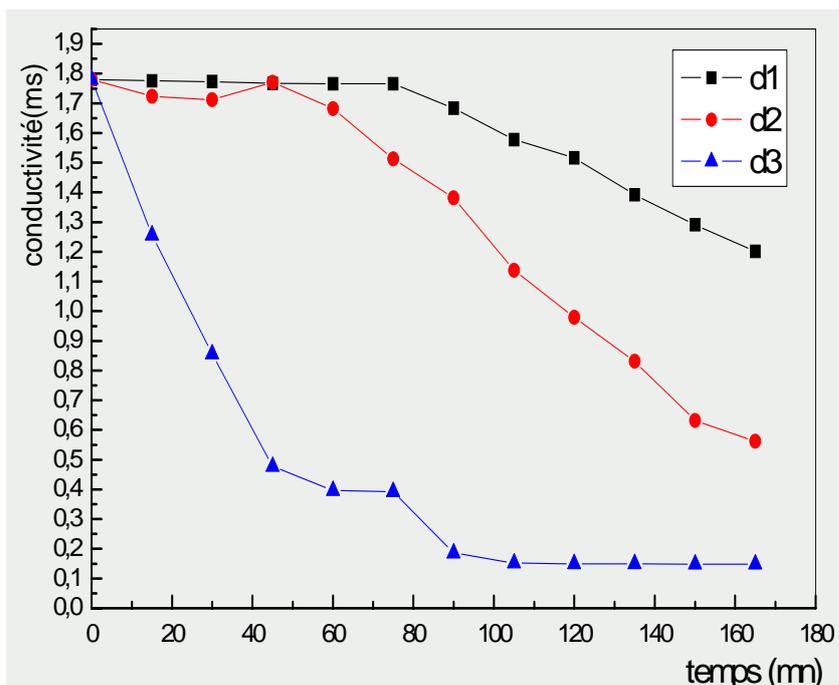
V.2.2. Influence de la densité de courant :

Les rejets issus des usines BCR et ENIEM ont été traités par électrodialyse. Le premier paramètre auquel nous nous sommes intéressés est la densité de courant qui peut agir sur les flux des différents ions et aussi sur les rendements faradiques. Pour cela, nous avons tout d'abord déterminé le courant limite par le tracé des courbes intensité - potentiel du système étudié, puis nous avons choisi trois densités de courant pour chaque rejet.

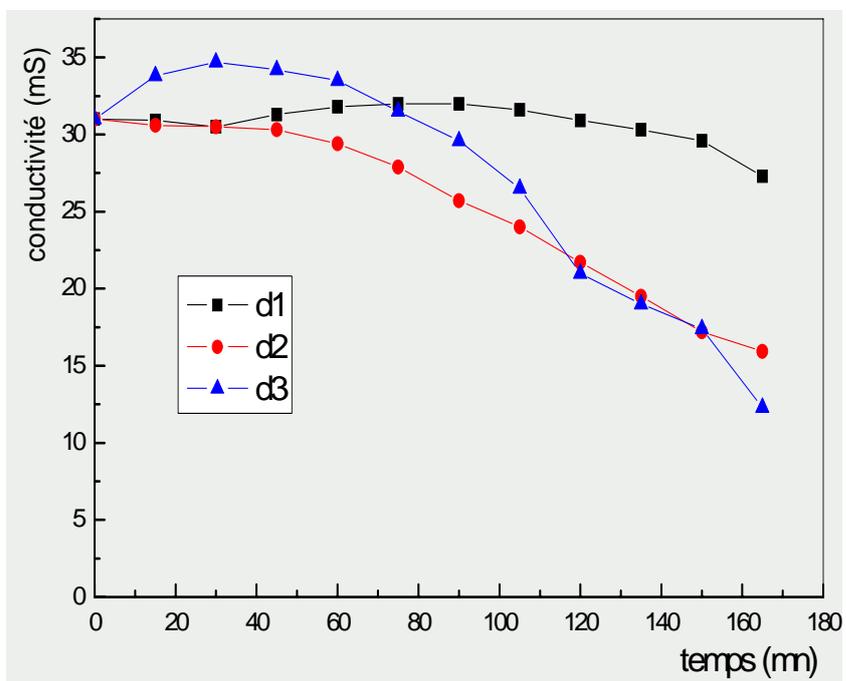
Cette différence est due à la composition des deux solutions qui influe sur le courant limite. C'est ainsi que pour les rejets de l'ENIEM, nous avons appliqué des densités respectives de 7, 9 et 20 mA/cm² alors que pour les rejets de BCR nous avons fixé les densités de courant aux valeurs de 13, 27 et 33mA/cm².

Sur les figures (37) et (38), sont portées les conductivités du compartiment central (diluât) en fonction des différentes densités de courant à des temps de prélèvements réguliers. Les résultats obtenus montrent une chute régulière de la conductivité, ce qui était attendu. De plus, on remarque que toutes les valeurs sont plus basses lorsque la densité de courant augmente sauf pour le cas de la solution issue de l'usine BCR où la densité la plus élevée provoque une faible déminéralisation. Ceci peut s'expliquer par l'apparition d'une polarisation de concentration.

En effet, lorsque on fait croître la densité de courant jusqu'à la valeur limite à partir de laquelle celle-ci se manifeste, les concentrations des ions dans le diluât vont décroître jusqu'à pratiquement s'annuler. Ces résultats nous permettent de choisir comme densité de courant optimale de travail l'intervalle compris entre 7 et 9 mA/cm² pour la solution ENIEM et celui compris entre 13 et 27 mA/cm² pour le solution BCR.



**Fig (37) : Variation de la conductivité en fonction du temps par électrodialyse
- rejets de ENIEM -**



**Fig(38): Variation de la conductivité en fonction du temps par électrodialyse
- rejets de BCR -**

V.2.3. pH dans les compartiments d'alimentation (diluât) :

Nous avons suivi la variation du pH en fonction du temps dans les compartiments de diluât. Les figures (39) et (40) représentent respectivement ces variations dans les rejets issus de l'ENIEM et de BCR. Sur les deux figures, on constate une diminution importante du pH dans le compartiment d'alimentation, ce qui n'était pas attendu.

Cependant, les pH initiaux étant alcalins, la déminéralisation par électrodialyse provoque un départ important des ions OH^- qui se combine à un apport probable de protons issus de la fuite ionique de la membrane échangeuse d'anions. Ce résultat montre que le recyclage des rejets par électrodialyse fournit une eau acide qui ne peut donc être réutilisée dans le procédé.

Cette diminution de pH engendre également une augmentation de tension de 12 à 19V pour BCR et de 18 à 25V pour l'ENIEM avec des intensités de courant respectivement de 500mA et 250mA, due à la baisse de la conductivité du diluât.

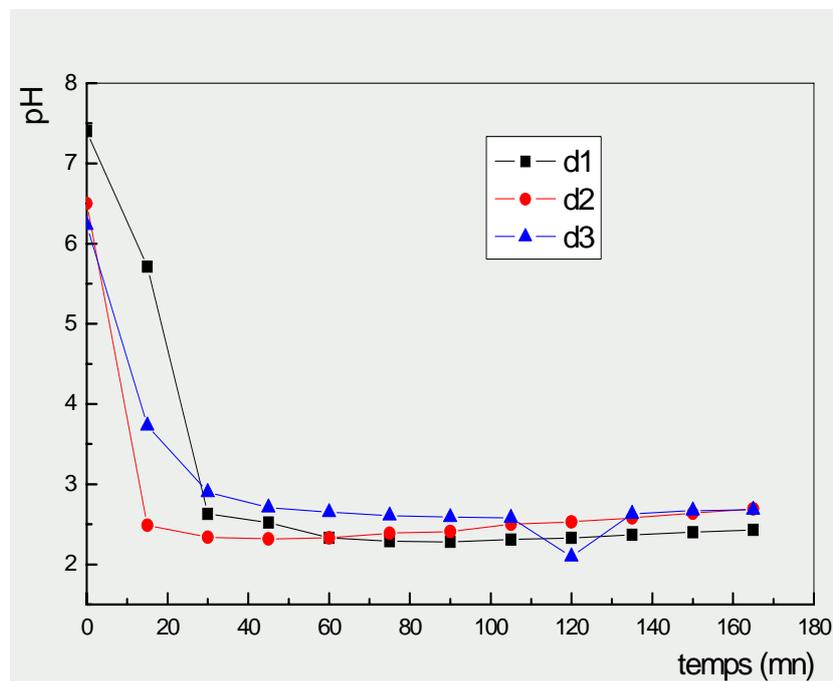
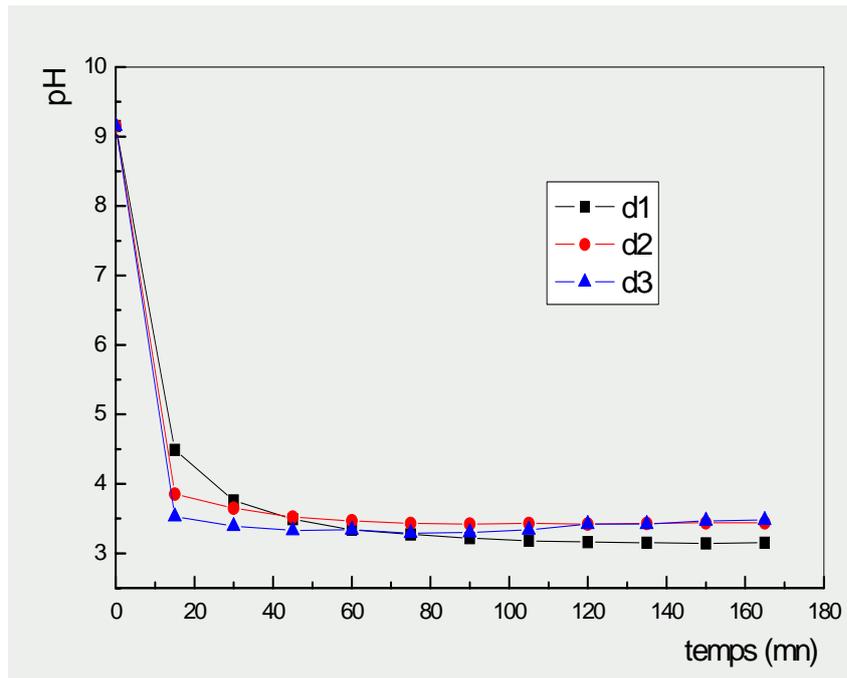


Fig (39) : Variation du pH en fonction du temps d'électrodialyse - Rejets ENIEM -



**Fig (40) : Variation du pH en fonction du temps d'électrodialyse
- Rejets BCR -**

V.2.4. Récupération des métaux :

Nous avons suivi la variation de la concentration des métaux en fonction du temps dans le compartiment de concentration afin d'examiner la possibilité de les réinjecter dans le circuit d'électrolyse. Pour cela, la concentration obtenue devrait dépasser la concentration initiale. Nous avons donc représenté cette variation en portant le rapport C_0/C à l'ordonnée.

Les figures suivantes montrent que dans tous les cas, la concentration initiale n'est pas atteinte pour des temps relativement importants pour des électrodialyses à l'échelle laboratoire. De ce fait, aucune concentration ne peut être obtenue confirmant ainsi que l'électrodialyse n'est pas la méthode adaptée à notre problème.

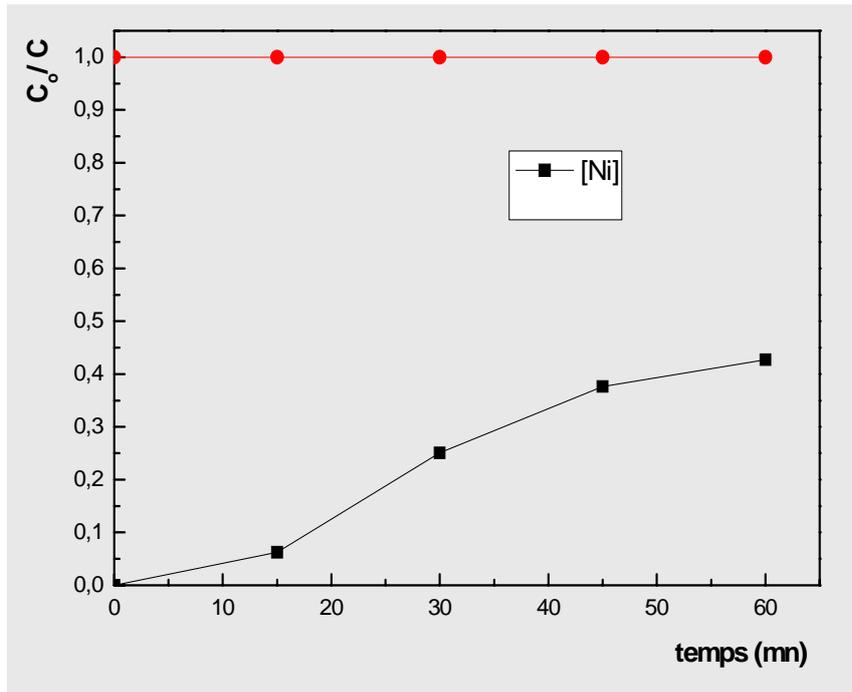


Fig (41) : Variation de la concentration du Ni dans le concentrât en fonction du temps
- rejet ENIEM -

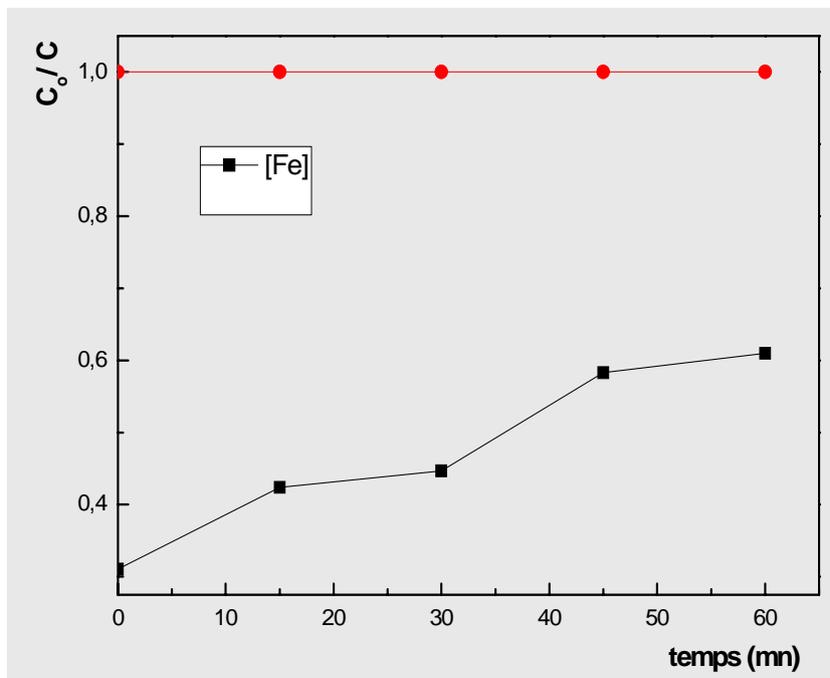


Fig (42) : Variation de la concentration du Fe dans le concentrât en fonction du temps
- rejet ENIEM -

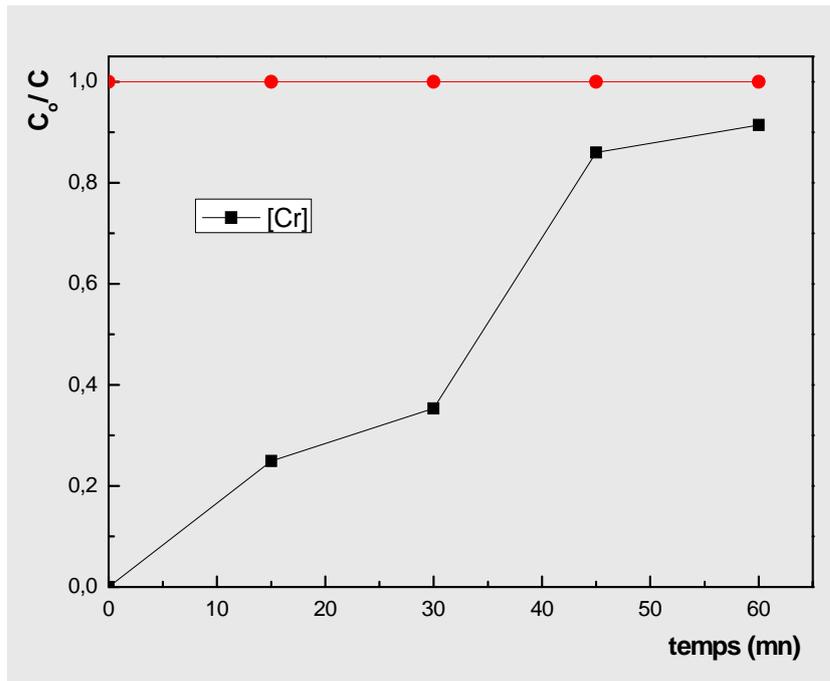


Fig (43) : Variation de la concentration du Cr dans le concentrât en fonction du temps
- rejet ENIEM -

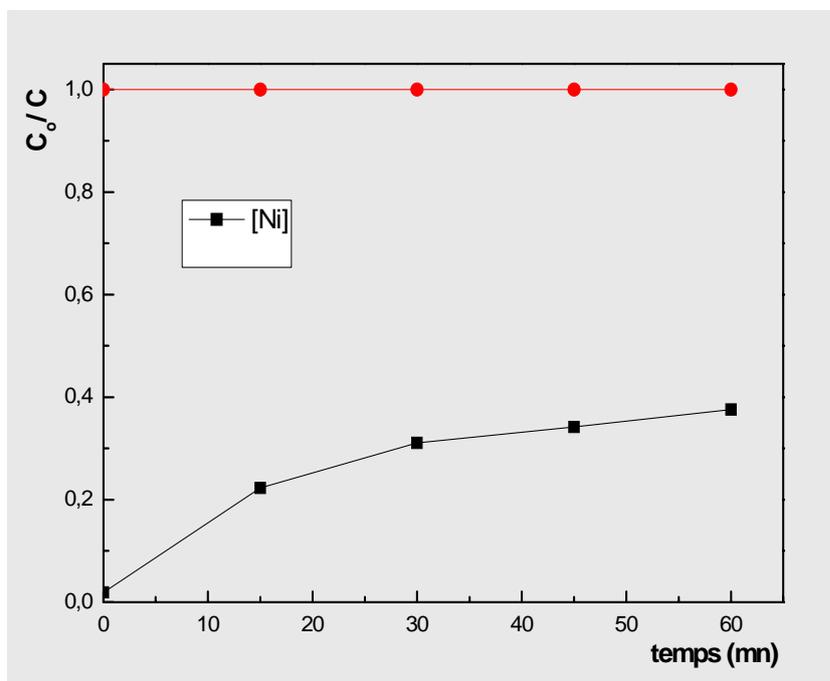
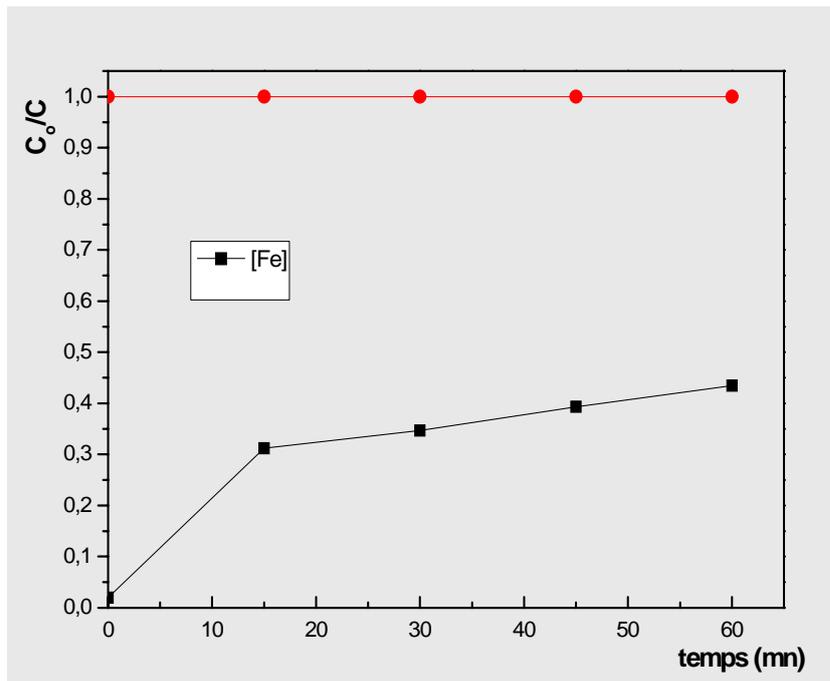
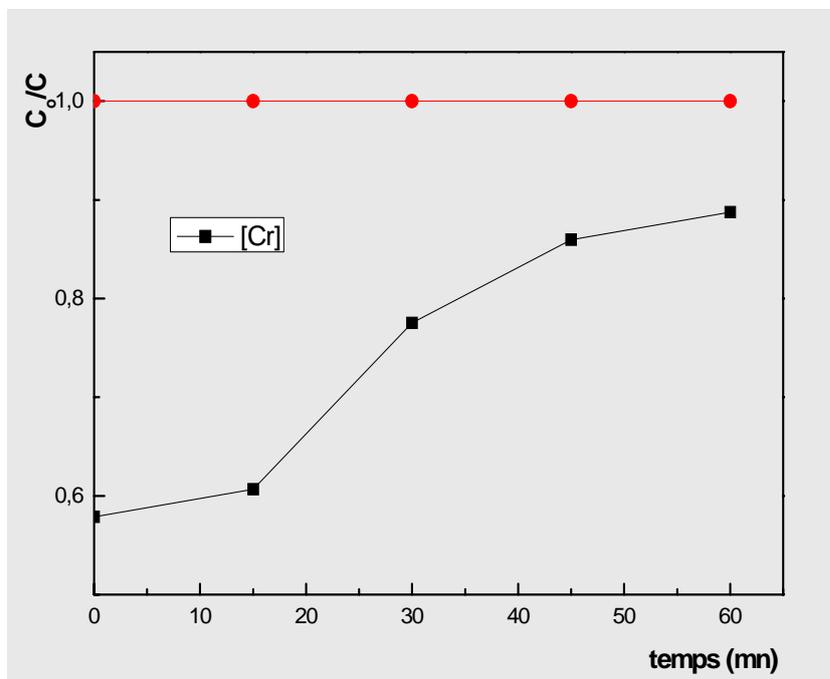


Fig (44) : Variation de la concentration du Ni dans le concentrât en fonction du temps
- rejet BCR -



**Fig (45) : Variation de la concentration du Fe dans le concentrât en fonction du temps
- rejet BCR -**



**Fig (46) : Variation de la concentration du Cr dans le concentrât en fonction du temps
- rejet BCR -**

V.2.5. flux de transfert des ions dans le compartiment de concentration:

Nous avons enfin mesuré les flux des différents ions métalliques en fonction de la densité de courant afin d'examiner la cinétique de transfert. Les valeurs de ces flux sont regroupées dans les tableaux (6) (7). On observe un flux qui n'est pas constant. Ceci montre qu'il est difficile d'atteindre un régime stationnaire vu la complexité des solutions traitées.

Tableau (6) : le flux des ions transférés dans le compartiment de concentration avec une densité 9 mA/cm² – rejet ENIEM

| Temps (mn) | 0-15 | 15-30 | 30-45 | 45-60 |
|--|-------------|--------------|--------------|--------------|
| $J_{i(Ni)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 0.88 | 0.62 | 0.40 | 0.30 |
| $J_{i(Fe)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 0.52 | 0.28 | 0.19 | 0.14 |
| $J_{i(Cr)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 0.42 | 1.48 | 1.23 | 0.94 |

Tableau (7) : le flux des ions transférés dans le compartiment de concentration avec une densité 27 mA/cm² – rejet BCR

| Temps (mn) | 0-15 | 15-30 | 30-45 | 45-60 |
|--|-------------|--------------|--------------|--------------|
| $J_{i(Ni)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 0.32 | 0.66 | 0.61 | 0.51 |
| $J_{i(Fe)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 0.51 | 0.31 | 0.39 | 0.34 |
| $J_{i(Cr)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 2.19 | 1.60 | 2.43 | 1.86 |

V.3. Traitement des rejets par électrodésionisation :

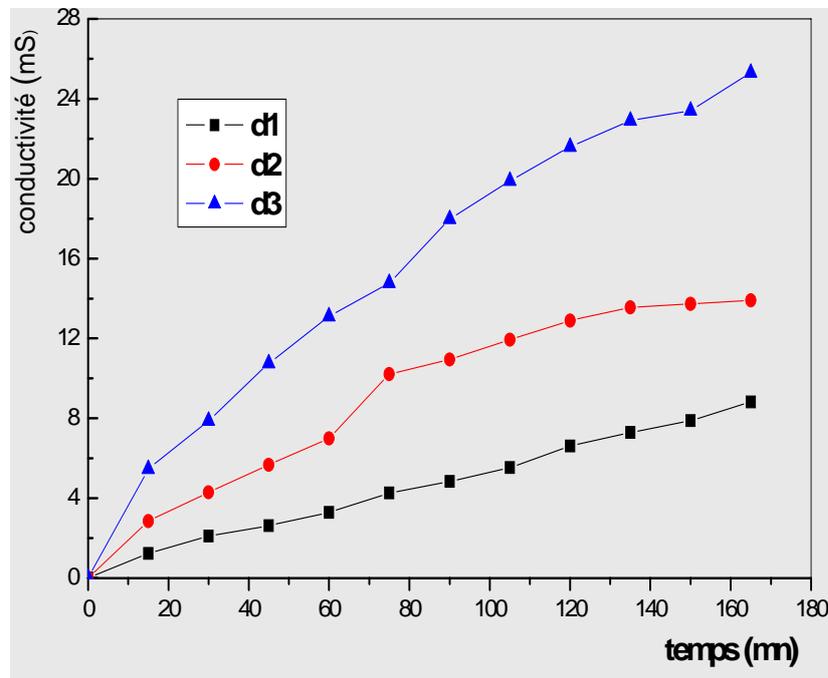
Dans la dernière phase de notre travail, nous avons étudié la combinaison des deux techniques testées pour le recyclage de nos rejets. Il s'agit de l'électrodésionisation qui fonctionne en continu comme l'électrodialyse, mais où les compartiments de concentration sont remplis de résines échangeuses d'ions afin de maintenir la conductivité plus ou moins constante durant l'expérience. Ce schéma inverse le rôle des compartiments dans la mesure où le compartiment central devient un compartiment de concentration alors que les

compartiments adjacents deviennent des compartiments de dilution qui fournissent de l'eau épurée.

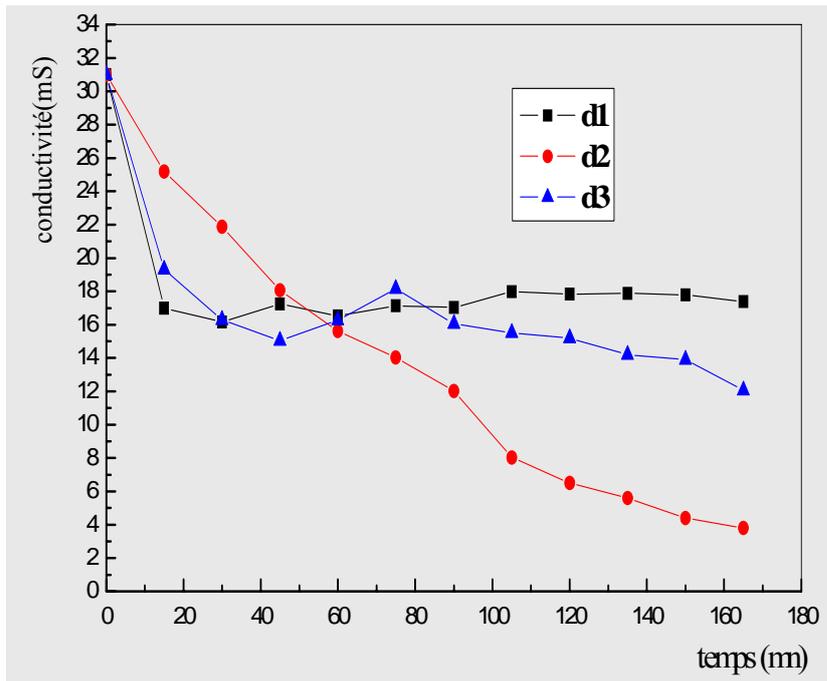
V.3.1. Influence de la densité de courant :

Les figures (47) et (48) représentent la variation de la conductivité en fonction du temps pour le rejet ENIEM avec des intensités de courant de 250-350-750 mA correspondant à des densités de 7-9-20 mA/cm² alors que les figures (49) et (50) représentent le rejet de BCR dans les compartiments de concentration et le compartiment d'alimentation pour des intensités de courant de : 500-1000-1250 mA correspondant à 13-27-33 mA/cm².

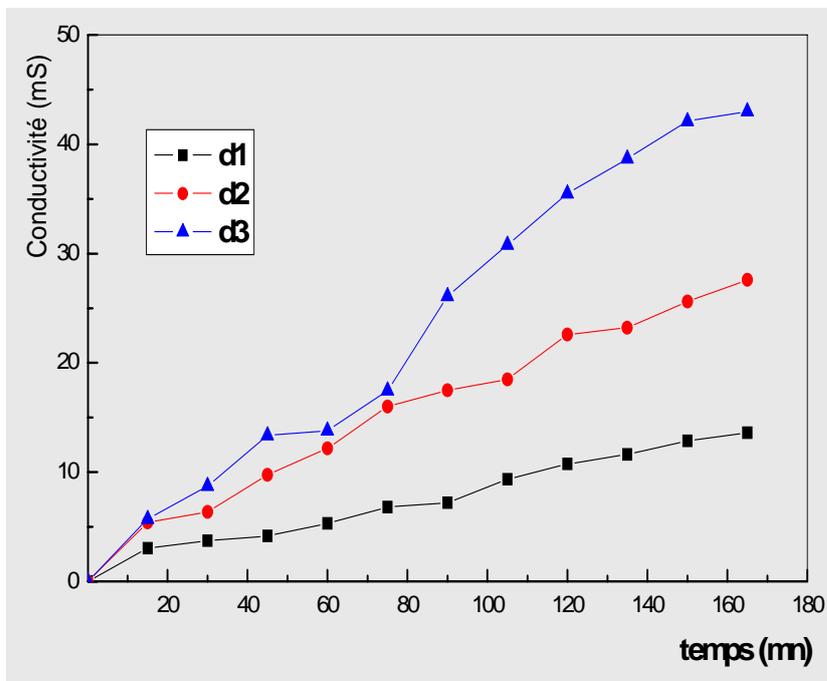
On remarque aussi que la conductivité commence à chuter linéairement pour tous les cas a partir d'un temps $t > 80$ mn. Ces résultats nous permettent de dire que les meilleures densités pour le traitement des rejets d'ENIEM et BCR sont respectivement égales à 9 et 27 mA/cm² où on obtient une bonne augmentation de la conductivité dans le compartiment de concentration et en parallèle une diminution dans le compartiment d'alimentation.



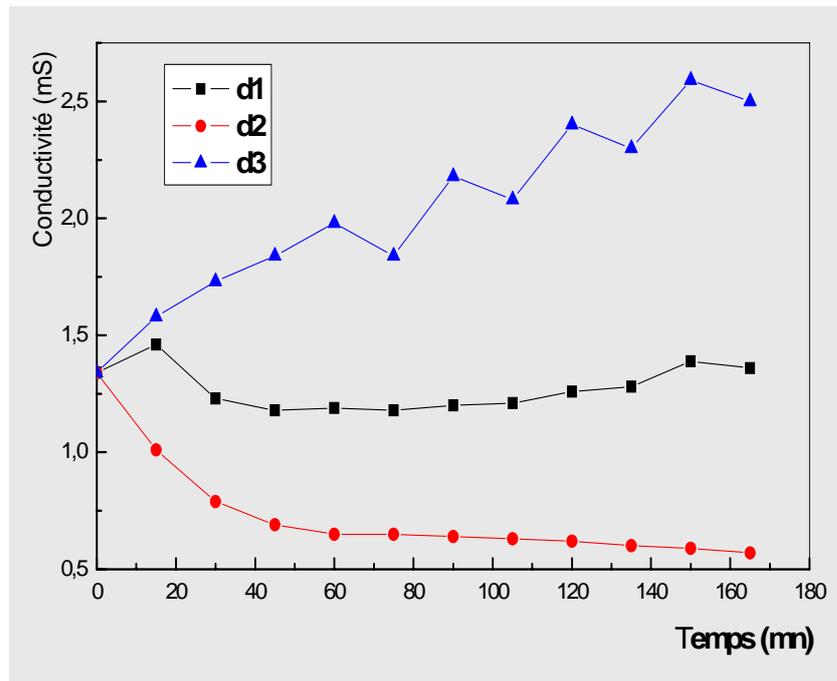
Fig(47) : Variation de la conductivité en fonction du temps dans le compartiment de concentration pour le rejet d'ENIEM.



Fig(48) : Variation de la conductivité en fonction du temps dans le compartiment de dilution pour le rejet d'ENIEM.



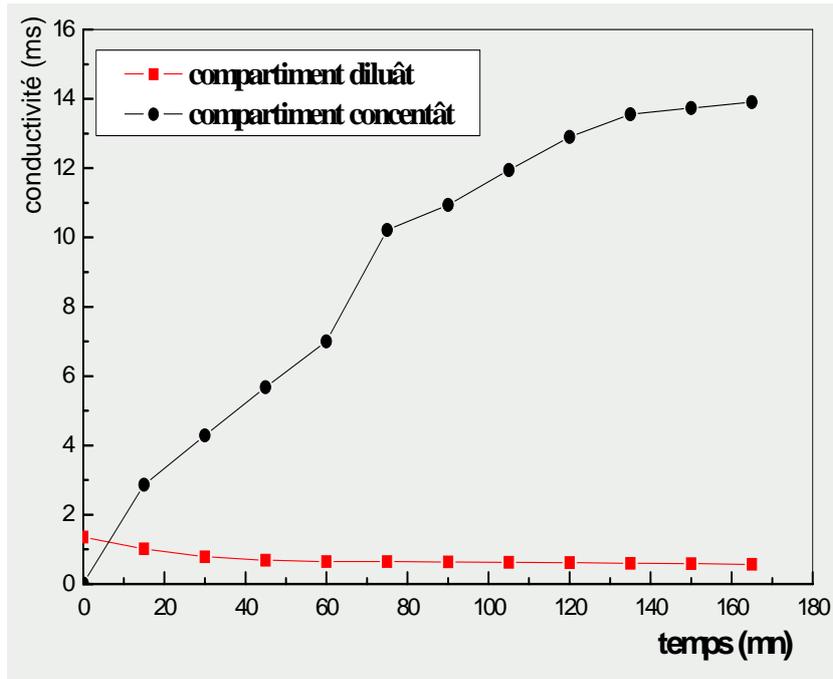
Fig(49) : Variation de la conductivité en fonction du temps dans le compartiment de concentration pour le rejet BCR.



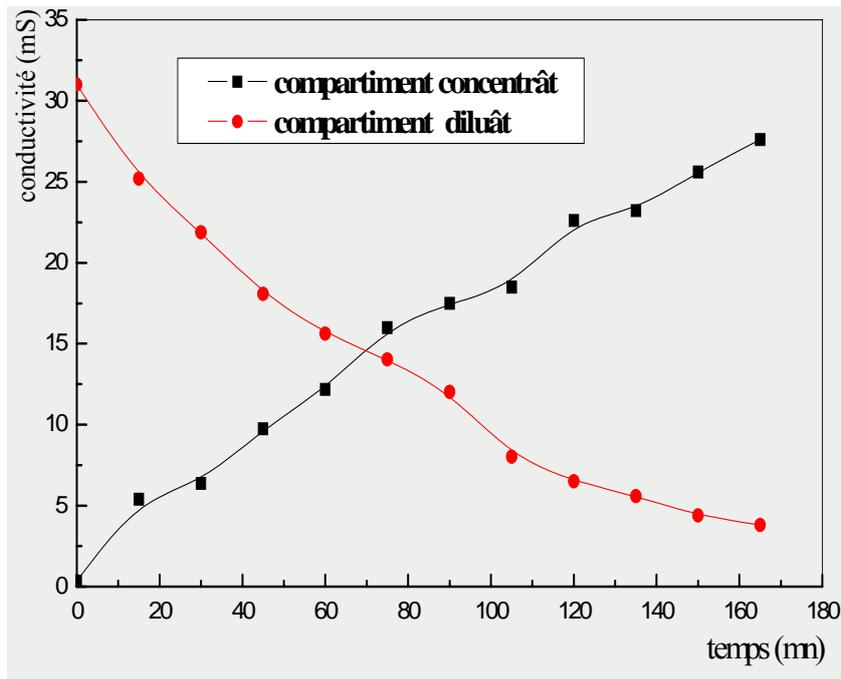
Fig(50) :Variation de la conductivité en fonction du temps dans le compartiment de dilution pour le rejet BCR.

V.3.2. Constat de la purification par la conductivité :

Les deux figures (51) et (52) représentent la variation de la conductivité en fonction du temps pour des intensités de courant de 1000 mA pour BCR et de 350 mA pour l'ENIEM lors d'électrodésionisations. La chute prononcée de la conductivité dans les compartiments adjacents et l'élévation simultanée de ce paramètre dans le compartiment central traduit l'apparition d'une eau pure en même temps que la récupération et la concentration de tous les éléments qui existaient auparavant dans les rejets étudiés.



Fig(51) : Variation de la conductivité en fonction du temps avec $I=350$ mA pour le rejet d'ENIEM

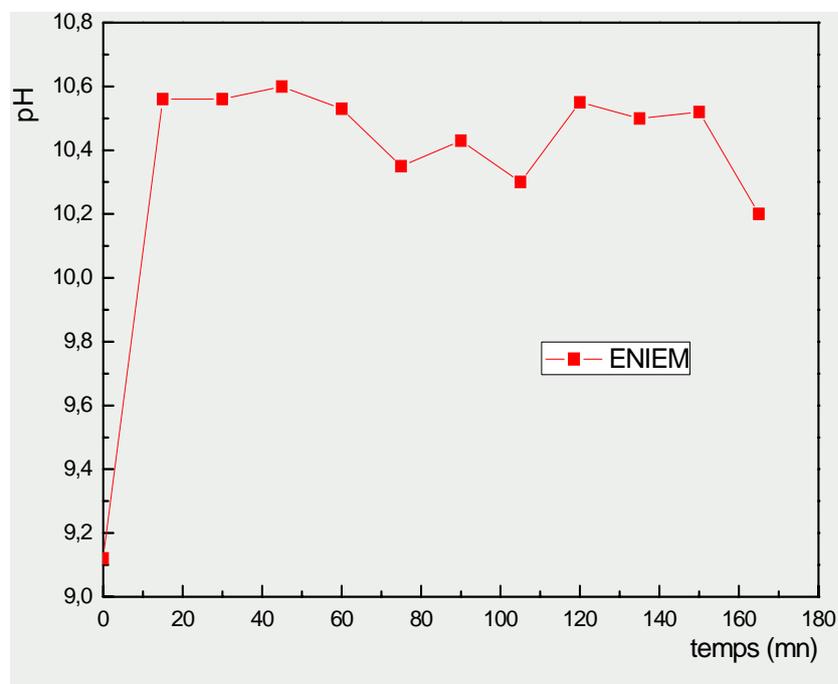


Fig(52) : Variation de la conductivité en fonction du temps avec $I=1000$ mA pour le rejet BCR.

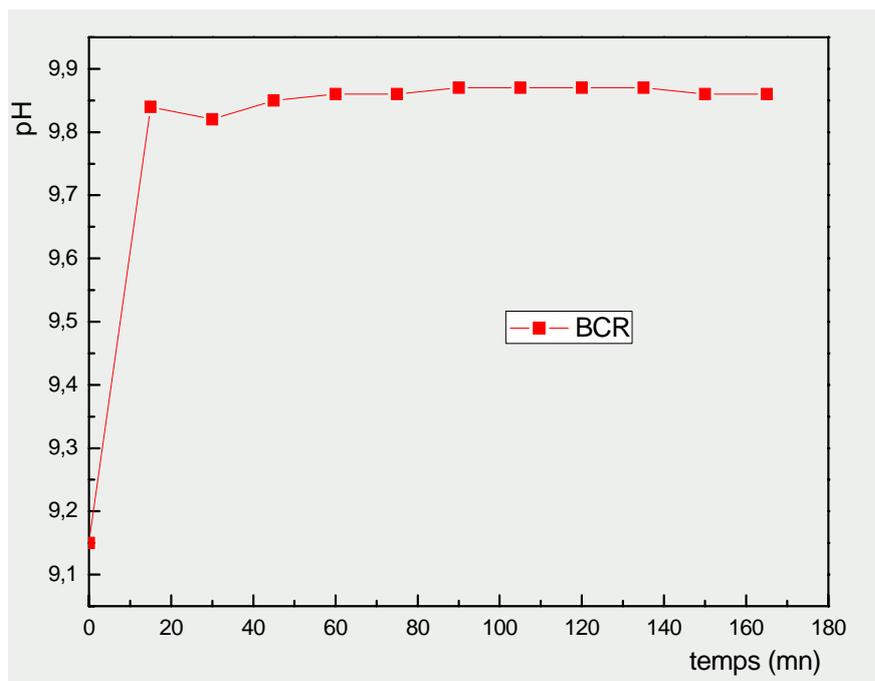
V.3.3. pH dans les compartiments d'alimentation (diluât) :

Nous avons suivi la variation du pH en fonction du temps dans les compartiments de diluât et les résultats sont représentés dans les figures (53) et (54). On constate que les valeurs restent pratiquement constantes avec une légère augmentation après le premier quart d'heure de la manipulation.

L'eau épurée est donc légèrement alcaline contrairement à celle obtenue par l'électrodialyse ceci est dû aussi au fait que les ions H^+ et OH^- produits aux électrodes se fixent sur la résine en éluant les métaux qui vont vers le compartiment de concentration. L'eau obtenue peut donc être réutilisée puisqu'elle n'est pas corrosive.



**Fig(53): Variation du pH en fonction du temps par l'électrodésionisation
- rejet ENIEM -**

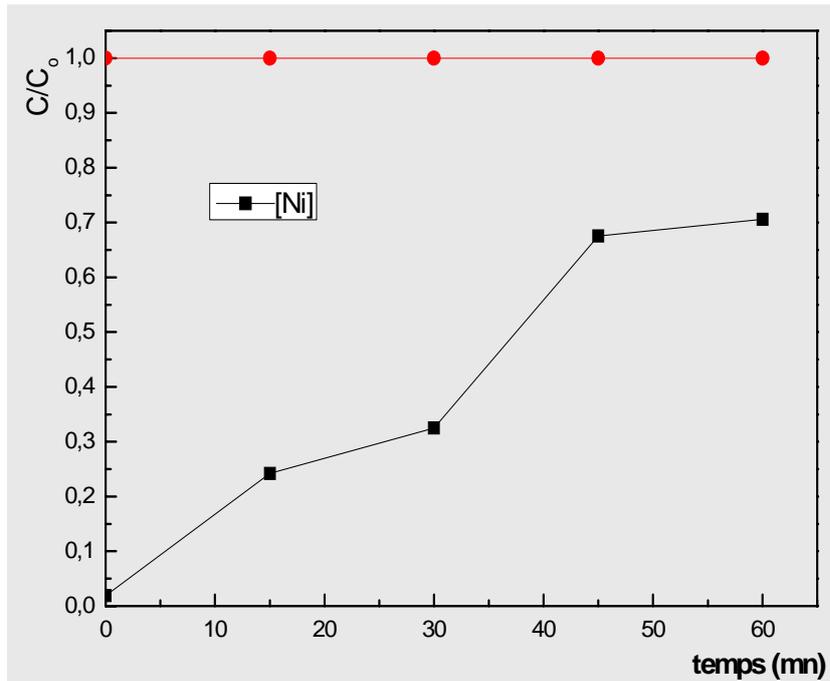


**Fig(54): Variation du pH en fonction du temps par l' électrodésionisation
- rejet de BCR -**

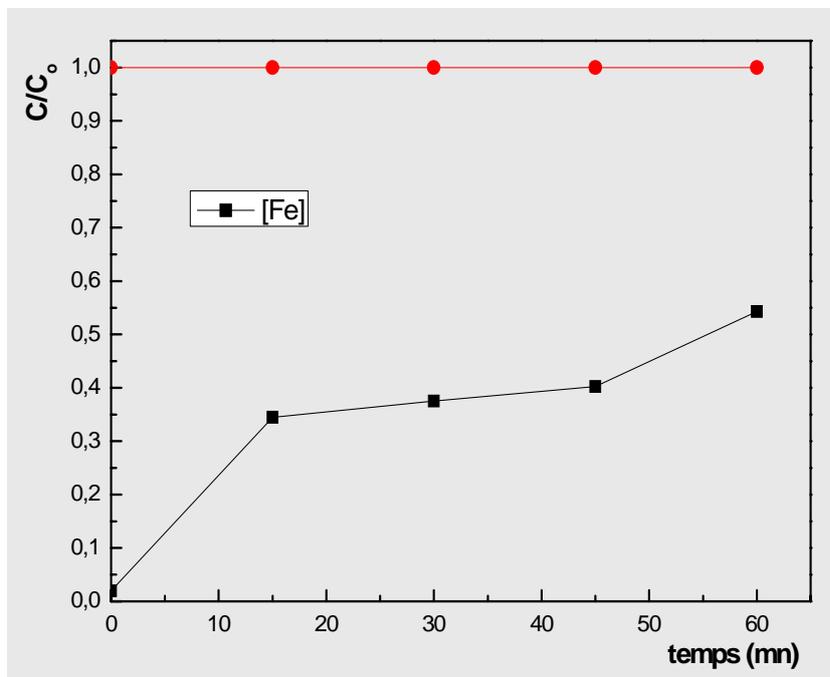
V.3.4. Etude de la concentration :

Comme nous l'avons fait en électrodialyse, nous avons suivi la concentration des ions récupérés dans le compartiment central cette fois-ci. Les figures suivantes montrent aussi que les facteurs de concentration demeurent faibles puisque la concentration initiale n'est pas atteinte. Cependant, ils sont plus élevés que dans le cas de l'électrodialyse et la conductivité chute jusqu'à une valeur de 4 mS dans le compartiment de dilution au lieu de 20 mS pour le cas de l'électrodialyse.

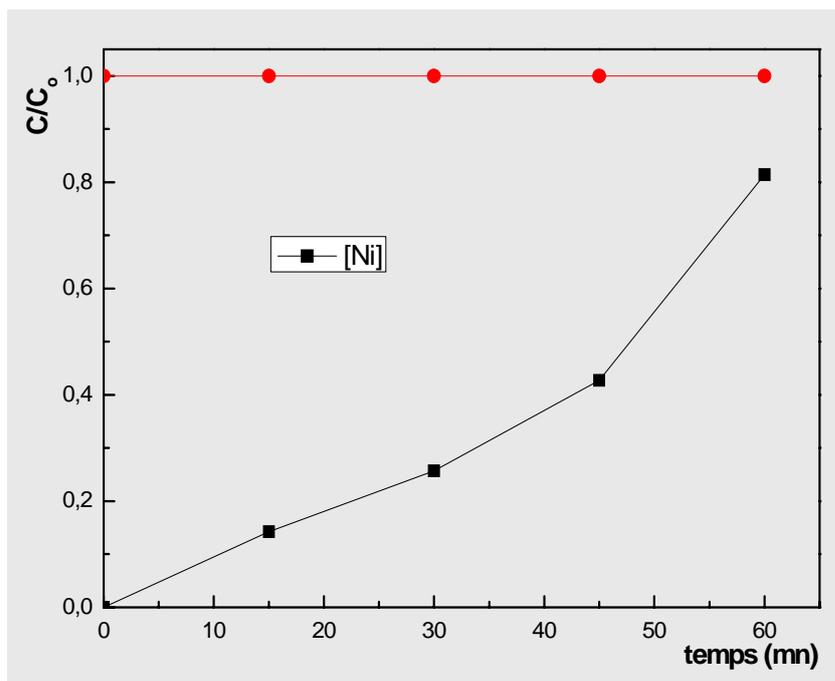
La polarisation de concentration n'a pas été mise en évidence pour ce cas montrant le rôle des résines échangeuses d'ions dans le maintien d'une conductivité minimum dans tout le système.



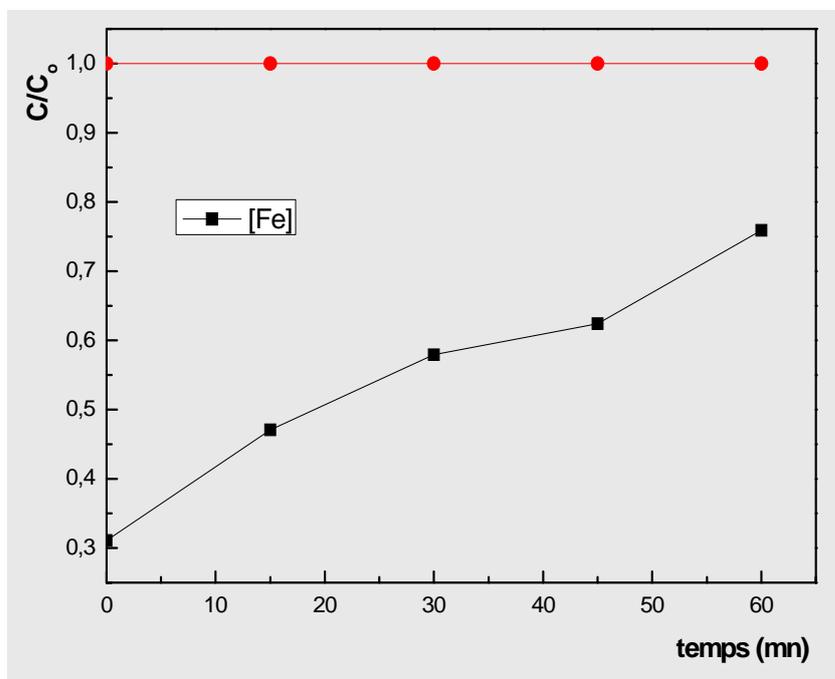
Fig(55) : Concentration du Ni en fonction du temps pour le rejet ENIEM lors d'électrodésionisations



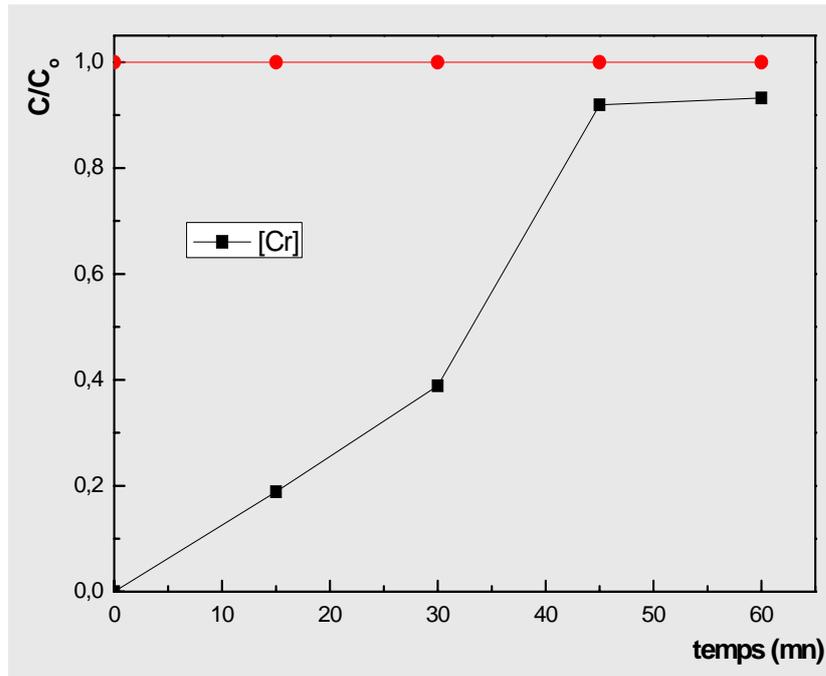
Fig(56) : Concentration du Fe en fonction du temps pour le rejet ENIEM lors d'électrodésionisations



Fig(57) : Concentration du Ni en fonction du temps pour le rejet BCR lors d'électrodésionisations



Fig(58) : Concentration du Fe en fonction du temps pour le rejet BCR lors d'électrodésionisations



Fig(59) : Concentration du Cr en fonction du temps pour le rejet BCR lors d'électrodésionisations

V.3.5. Flux de transfert des ions dans le compartiment de concentration:

Les tableaux (8) et (9), regroupent les valeurs des flux des ions Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} dans le compartiment de concentration. On a une chute linéaire du flux en fonction du temps, ce qui dénote que le régime stationnaire est difficilement atteint et qu'un prolongement de l'expérience peut conduire à un flux stable avec des taux de concentration plus élevés.

Cependant, ceci sera probablement accompagné par une chute plus importante de la conductivité du compartiment de dilution entraînant par là même des zones de résistances du système. Cette baisse de flux peut signifier aussi que la purification a été rapide. C'est l'effet de la synergie du procédé hybride qui utilise l'échange d'ions et le champ électrique

Tableau (8) : le flux des ions transférés dans le compartiment de concentration avec une densité 9 mA/cm² – rejet ENIEM

| Temps (mn) | 0-15 | 15-30 | 30-45 | 45-60 |
|---|------|-------|-------|-------|
| $J_i^{(Ni)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 0.96 | 0.65 | 0.82 | 0.59 |
| $J_i^{(Fe)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 0.58 | 0.31 | 0.20 | 0.18 |

Tableau (9) : le flux des ions transférés dans le compartiment de concentration avec une densité 27 mA/cm² – rejet BCR

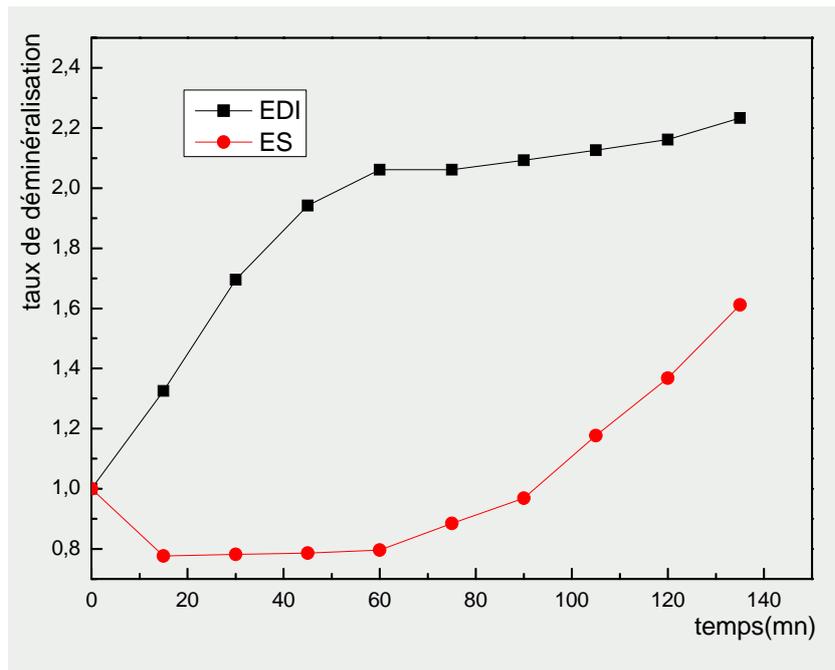
| Temps (mn) | 0-15 | 15-30 | 30-45 | 45-60 |
|---|------|-------|-------|-------|
| $J_i^{(Ni)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 0.73 | 0.68 | 0.69 | 0.96 |
| $J_i^{(Fe)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 0.74 | 0.63 | 0.45 | 0.48 |
| $J_i^{(Cr)}$ mol.S ⁻¹ .m ⁻² 10 ⁻⁷ | 1.64 | 1.75 | 2.56 | 1.89 |

V.4. Comparaison entre l'électrodialyse et l'électrodésionisation:

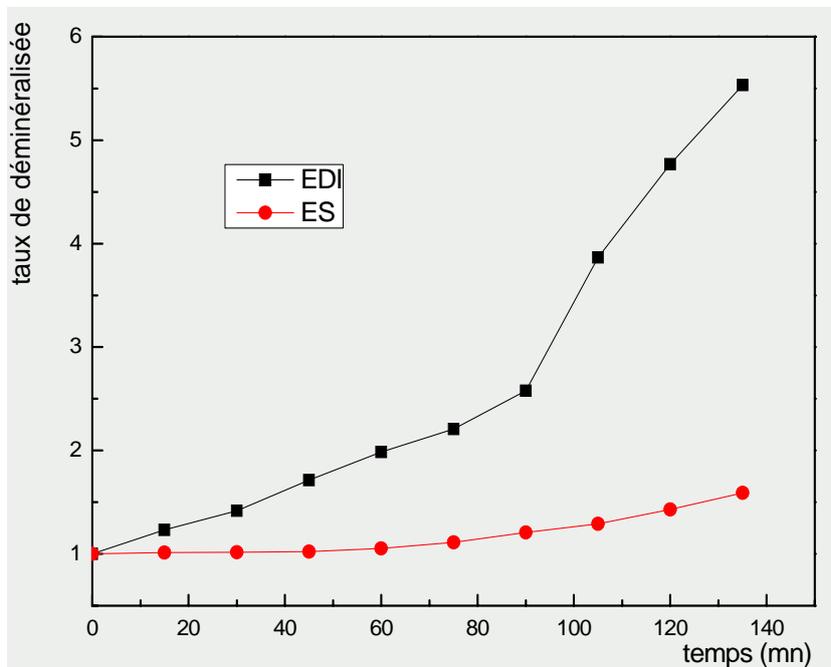
V.4.1. Taux de déminéralisation :

Les deux systèmes continus utilisés (électrodialyse et électrodésionisation) diffèrent de par le nombre d'opérations unitaires intégrées. En effet, si pour l'électrodialyse on ne considère que le transfert d'ions à travers la membrane qui définit la déminéralisation, pour l'électrodésionisation on peut considérer que trois opérations sont regroupées en une seule : fixation, élution puis transfert d'ions. Ceci a pour effet d'améliorer le taux de déminéralisation ($\frac{\lambda_0}{\lambda}$) des rejets comme le montrent les figures (60) et (61).

L'eau provenant de l'électrodésionisation est donc plus pure d'autant plus que le système ne se polarise pas puisque les charges fixes de la résine échangeuse d'ions maintiennent un minimum de conductivité du système ce qui n'est pas le cas de l'électrodialyse où les solutions s'épuisent rapidement en ions provoquant l'apparition de différences de potentiels électriques importantes entre les compartiments, ce qui empêche le courant de passer. En plus de cet avantage, l'électrodésionisation donne naissance à des flux d'ions plus importants et des facteurs de concentration plus grands avec une énergie moindre.



Fig(61) : Taux de déminéralisation en fonction du temps dans le compartiment dilât
- rejet ENIEM -



Fig(60) : Taux de déminéralisation en fonction du temps dans le compartiment diluât
- rejet de BCR -

V.4.2. Etude de concentration :

D'après les quatre figures on peut dire que l'allure des courbes de Ni et Fe est presque la même pour l'électrodésionisation et l'électrodialyse pour un temps respectivement inférieur à 30 min et 45 min au-delà, on remarque la chute des concentrations en Ni et Fe dans le compartiment d'alimentation pour l'électrodésionisation.

Ces analogies peuvent être expliquées par l'existence d'autres ions en solution qu'on n'a pas pu mettre en évidence par le dosage à cause de leurs faibles concentrations, et qui probablement sont fixés préférentiellement par la résine. Une fois le Nickel et le Fer fixés, on observe bien cette chute en concentration.

On constate d'après l'allure des courbes que le transfert des ions est plus rapide pour l'électrodésionisation que l'électrodialyse. Ce qui nous amène à conclure que l'existence des résines dans les compartiments diluât permet d'augmenter le transport du courant et par conséquent ce transport peut être commandé par la concentration des ions dans le compartiment de concentration.

On peut dire que le mécanisme de transfert des ions au niveau de l'électrodésionisation se fait en deux étapes, d'abord les ions dissous dans l'eau de rejet sont transportés dans les grains de résine par diffusion, et puis de la résine vers la membrane par le courant continu.

On peut conclure que la résine échangeuses d'ion agit comme un conducteur pour accélérer le passage d'ion du compartiment diluât à travers la membrane vers le compartiment concentrât, donc sa présence facilite la conduction se qui se traduit par un degré de déminéralisation beaucoup plus rapide.

a) Le rejet d'ENIEM :

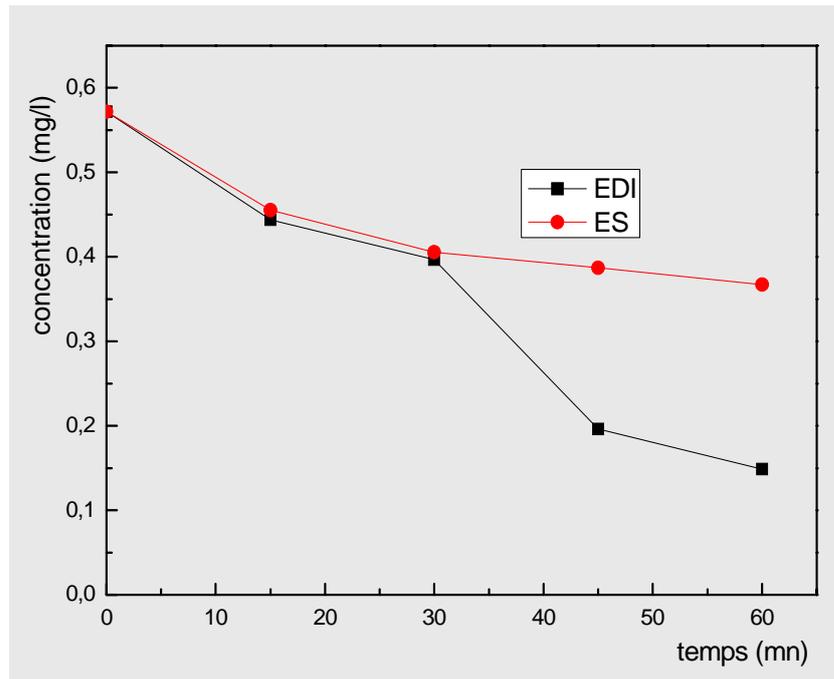


Fig (62) : Concentration du Ni en fonction du temps pour le rejet ENIEM avec l'électrodésionisation et l'électrodialyse

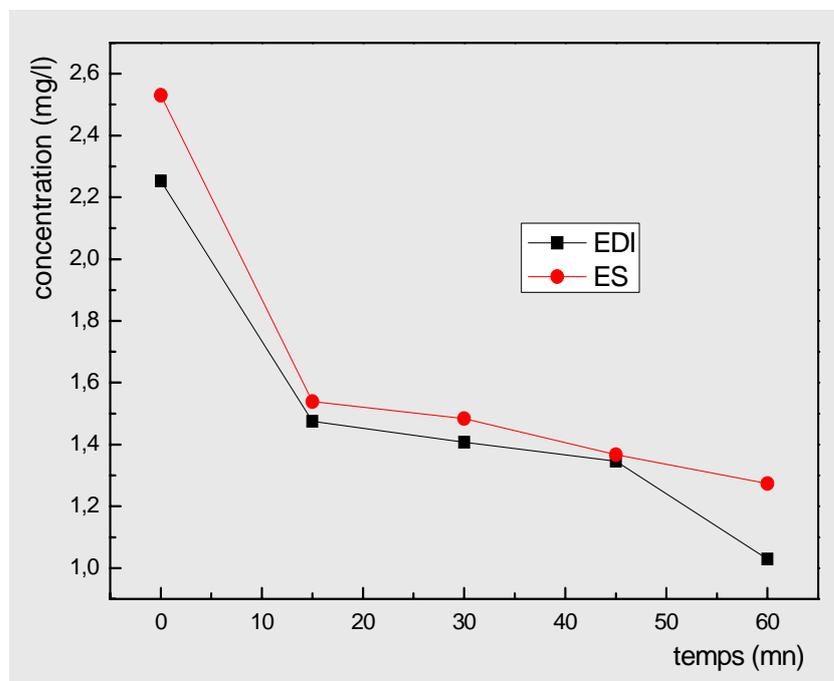


Fig (63) : Concentration du Fe en fonction du temps pour le rejet ENIEM avec l'électrodésionisation et l'électrodialyse

b) Le rejet de BCR :

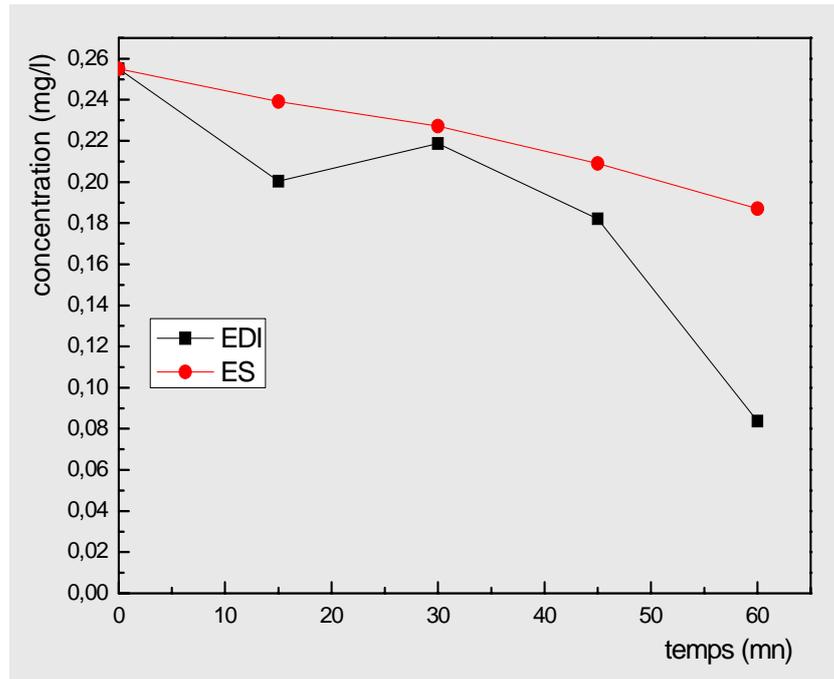


Fig (64) : Concentration du Ni en fonction du temps pour le rejet BCR avec l'électrodésionisation et l'électrodialyse

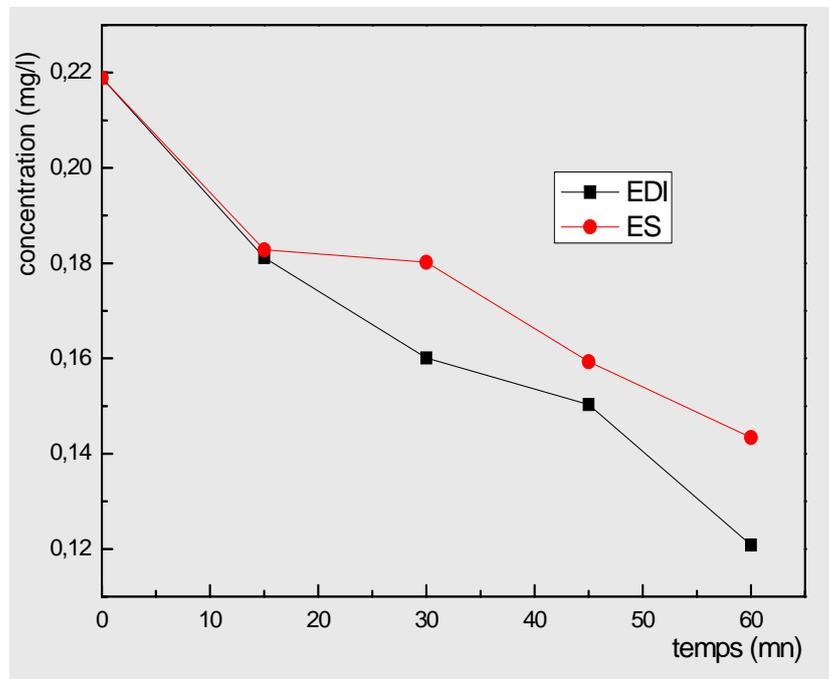


Fig (65) : Concentration du Fe en fonction du temps pour le rejet BCR avec l'électrodésionisation et l'électrodialyse

CONCLUSION GENERALE

Dans notre travail, nous avons montré que l'électrodésionisation qui est usuellement utilisée pour produire de l'eau ultrapure, peut constituer une alternative intéressante pour la réutilisation des eaux issues de rejets industriels. En effet, contrairement au procédé d'échange d'ions sur résine qui est discontinu et à l'électrodialyse qui a ses limites dans le traitement de solutions diluées, l'électrodésionisation est un procédé continu qui permet de choisir le degré d'épuration de l'eau rejetée avec une récupération intéressante des ions métalliques qui peuvent être injectés à nouveau dans le circuit d'électrolyse. On peut ainsi obtenir une eau industrielle "à la carte" avec un minimum d'énergie puisque les densités de courant utilisées sont faibles. Le phénomène de polarisation que l'on rencontre en électrodialyse peut être évité par la présence des résines échangeuses d'ions qui sont la garantie d'une conductivité non nulle sur toute la longueur de la cellule. Les résultats obtenus montrent que l'on peut atteindre un double objectif par cette technique : l'économie d'eau et la préservation de l'environnement.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références :

- [1] Loi N° 83-17 du 16 juillet 1983 portant code des eaux modifiée par l'ordonnance N°96-13 du 15 juin 1996 (Tizi-ouzou).
- [2] Agence de bassin, Algérois - Hodna - Soummam, N°01 - Mai 2002.
- [3] K. Dorfner, Ion exchangers, edition. Walter de Gruyter, NewYork.(1991).
- [4] F. C. Nachod and J. Schubert, Ion exchange, technologie Academie press. INC, pub, N.Y (1956).
- [5] T.V.Arden and F. Dedadel; « échange d'ions, principes d'application ». Technique de l'Ingenieur. J2860, paris.
- [6] F. Aulas, M. Rumeau and B. Tyburce. Sci. Tech. Eau., 16, **(1983)**, 261.
- [7] F.T. Bunus, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, **(1974)**, 917.
- [8] D.E. Akretche, « milieu acides et résines échangeuses d'ions essais de séparation uranium-molybdène ». Thèse de Magister, USTHB **(1983)**.
- [9] C. E. Harland, "ion exchange: Theory and Practice" 2ème edition, Royal society of Chemistry, **(1994)**.
- [10] L. Savidan. « Resines Echangeuses d'Ions », Edt Dunod, paris **(1965)**.
- [11] J. Lehto and R. Harjula, React. Func. Polym., 27, (1995).
- [12] M. O. Mecheri, P. Budiman-Sastrowardoyo, J.C.Rouchaud, and M. Fedoroff. Radiochim. Acta, 50, **(1990)**, 169.
- [13] M. Hadioui, M. O. Mecheri, F. Fernane, Z. Harrache and M. Fedoroff. Science et Technologie, 20, **(2003)**, 93.
- [14] Laborelec, section 5 « problèmes de chimie et de physique des centrales, théorie des échangeurs d'ions ». **(1968)**.
- [15] K. Issaad and K. Chihani, « Utilisation des résines cationiques pour la récupération des métaux ». Thèse d'Ingénieur, USTHB, **(1991)**.
- [16] Y. Gong, X. L. Wang and L. X. Yu. Desalination, 172, **(2005)**, 157.
- [17] A. Bonnin, « opération unitaire électrodialyse »Techniques de l'ingénieur, J 2840, **(1988)**, 1.
- [18] H. Strathmann. Stud. Environ. Sci., 59, **(1994)**, 495.
- [19] A. Lounis, « Mise en Oeuvre de l'Electrodialyse dans le traitement alcalin des minerais D'uranium Algérien ». Thèse de Doctorat, USTHB, **(1997)**.
- [20] P. Aimar, couplage électrodialyse. Electrolyse, « application à la récupération de l'argent

dans le fixateur photographique usagé, 211P. Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse, N°221, **(1982)**.

[21] J.P. Brun « procédés de séparation par membrane ».Edition Masson, Paris, **(1989)**, 398.

[22] P. Buck, J. Memb. Sci.,17,**(1984)**, 1.

[23] L. Onsager, Phy. Rev., 38, **(1931)**, 2225.

[24] I. Prigogine. « Introduction de la thermodynamique des phénomènes irréversible », Edition, Dunod, Paris **(1968)**.

[25] K. S. Spiegler, Trans. Faraday Society, 54, **(1958)**, 1408.

[26] N. Lakashminaraynaiah « transport phenomena in membrane » Academic. Press, New-York and London **(1969)**.

[27] O. Kedem and Y. Maoz. Desalination, 19, **(1976)**, 465.

[28] M. Taky, G. Pourcelly, F. Lebon and C. Gavach. J. Electroanal. Chem., 336, **(1992)**, 171.

[29] G. Tishchenko. "Limiting factors in electrodialysis of whey. Membrany Tekhnol, 210 (1991).

[30] E. Korngold, E. Korosy, F. Rahay and M. F. Taboch, Desalination, 8, **(1979)**, 195.

[31] K.Urano, Y.Masaki and Y.Naito, Desalination ,58, **(1986)**,177.

[32] R.Delimi «colmatage d'une membrane échangeuse d'anions par des ions organiques Aromatiques. Etude des propriétés à l'équilibre et sous courant électrique». Thèse de Doctorat de l'U.S.T.L de Montpellier, **(1995)**.

[33] N. Kabay, M. Demircioglu, E. Ersoz and I. Kurucaovali. Desalination, 149, **(2002)**, 343.

[34] « Dessalement des eaux par électrodialyse » Technique de l'ingénieur, J2850.

[35] Ting- Chia Huang and I-You YU, J. Chinese Institute of Chemical Engineers, 5, **(1974)**, 39.

[36] K. Korngolde and K, Strathmannh. Desalination, 24, **(1978)**, 129.

[37] R. Audinos, "Séparation électrochimiques. Electrodialyse". Technique de l'ingénieur P1825, 1.

[38] F. Smagghe. Bioressource Techonologie, 39, **(1992)**,195.

[39] R. Audinos, L. Iurton and M. Moutounet, Science des aliments, 5, **(1985)**, 619.

[40] K. Vinod, B. Shahi, S. Makwana, S. K. Thampy and R. Rangarajan, Desalination, 151, **(2002)**, 33.

[41] Y.Sedakaoui, Disacidification et Clarification de jus d'Argumes par des Procédés Membranaires, Thèse de Magister, USTHB **(2005)**.

- [42] V. J. Violleau « déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum » thèse de doctorat (Institut National de polytechnique de Toulouse) **(1999)**.
- [43] D. E . Akretche, H. Kerdjoudj and C. Gavach. Gruttee proceedings, Poitiers, 59, **(1994)**,1.
- [44] K.L Gering and J. F. Scamehorn. Science Technologie, 23, **(1988)**, 2231.
- [45] S. B. Tuwiner, Environmental Protection Agency Report Number, **(1973)**, EPAR 273-287.
- [46] V. E. Santarosa, F. Peretti, V. Caldart, J. Zoppas and M. Zeni. Desalination, 149, **(2002)**, 389-391.
- [47] J. Pierard, E. Paquay and M. Degrez. Desalination, 149, **(2002)**, 393.
- [48] M.Amara and D.E.Akretche. International workshop. Rome, Italy, December 3-4, **(1998)**, 61.
- [49] N. Meyer, W. J. Parker, P. J. Van Geel and M. Adiga. Desalination, 175, **(2005)**,153.
- [50] P. Yu, Z. Zhu, Y. Luo, Y. Hu and S. Lu. Desalination, 174, **(2005)**, 231.
- [51] B. Hernou, H. Zanapalido, T. Prato and L. Zhany, "Removal of weakly ionized species by EDI" Ultrapure water journal, December **(1999)**.
- [52] M. J.C. Catoune, Galv. Org. Trai. Surf., 513, **(1981)**, 489.
- [53] R. audinos. Chemical Engineering Science, 38 , **(1983)**, 431.
- [54] Yu. S. Dzyazko and V.N. Belyakov. Desalination, 162, **(2004)**, 179.
- [55] S. Thate, N. Specogna and G. Eigenberger, "Production of high-purity water by continuous electrodeionization. A comparison of different concepts", Ultrapure water Europe conference, Amsterdam, September (1998), and Ultrapure water journal, October **(1999)**, 1.
- [56] G. C. Ganzi, Y. E. Gozy, A. J. Guffrida and A. D. Jha, Ultrapure water journal, April **(1987)**, 43.
- [57] G. C. Ganzi, J. H. Wood and C. S. Griffin, "Water purification and recycling using the ion pure CDI process", Aiche summer national meeting, August **(1991)**, Piltsburgh.
- [58] I. Monzie, L. Muhr, F. Lopicque and G. Grévilot. Chemical Engineering Science, Octobre, **(2005)**, 1388.
- [59] F. Dimascio, J. Wood and J. M. Fenton. The Electrochemical Society Interface. **(1998)**, 26.
- [60] P.B. Spoor, L.koene, W. R. Ter Veen and L. J. J. Janssen. Journal of Applied Electrochemistry, 32, **(2002)**, 1.

- [61] E. E. Korngold. Desalination, 16, **(1975)**, 225.
- [62] L. Koene and L. J. J. Janssen, Electrochim. Acta, 47, **(2001)**, 695.
- [63] V.I.Demkin, Y. A. Tubashov, V. I. Panteleev and Y.V.Karlin. Desalination, 64, **(1987)**, 367.
- [64] I.N. Widiassa, P.D. Sutrisna and I.G. Wenten. Separation and Purification Technology 39, **(2004)**, 89.
- [65] R. Wen, S. Deng and Y. Zhang. Desalination, 181, **(2005)**, 153.
- [66] J. Wang, S. Wang and M. Jin. Desalination, 132, **(2000)**, 349.
- [67] O. Souilah, D. E. Akretche and M. Amara. Desalination, 167, **(2004)**, 49.
- [68] W. R. Walters, D. W. Weiser and L. J. Marek. Industrial and Engineering Chemistry, 47, **(1955)**, 61.
- [69] Kollsman, U.S.A, patent 2, 815,320 , **(1957)**.
- [70] G. C. Ganzi, A. J. Giuffrida and T. E. Stone. The effect of ion-exchange membrane proprieties on the ion-pure continuous deionisation process Icom. Chicago. USA **(1990)**.
- [71] G. C. Ganzi, J. H. Wood and C. S. Griffin. Environmental progress, 11, **(1992)**, 49.
- [72] J. Wood and J. Gifford, "Improvements in Continuous electrodeionization for power plant applications" International water conference, Orlando, December, **(2002)**, 11.
- [73] J. Dailly, "Ecell promises chemical free future" Membrane Technology, **(2000)**, 12.
- [74] C. Goffin and J.C. Calay, Desalination 132, **(2000)**, 249.
- [75] G. C. Ganzi, A. Djha, F. Dimascio and J. H. Wood, "Theory and practice of continuous electrodeionization", Ultrapure water journal, **(1997)**, 64.
- [76] Millipore's Technology on electrodeionization systems for the production of ultrapure water, Internal research articles; Paris.
- [77] B. Chernai , O. Souilah and D.E. Akretche, Journées Nationales de Chimie, ENSET Oran , Novembre **(2004)**.
- [78] I. Monzie, L. Muhr, F. Lapique and G. Grévillet. Chemical Engineering Science, 60, **(2005)**, 1389.
- [79] K. H. Yeon, J. H. Song and S. H. Moon. Water Research, 38, **(2004)**, 1911.
- [80] J. D. Gifford and D. Atnoor. "An innovation approach to continuous electrodeionization module and system design for power application", International water conference", Pittsburgh, October **(2000)**, 22.
- [81] J. H. Wood, G. C. Ganzi and P. A. Springthorpe, "Continuous electrodeionization: module design considerations for the production of high-purity water", Ion exchange conference, England, July **(2000)**.

- [82] P. Rychen, S. Alonso and H. P. Alt, Ultrapure water journal, May/June **(1997)**, 40.
- [83] Li-Shioung. Liang «continious EDI processes for production of ultra pure water » Semie Conducteur pur water and chemicals conference **(2001)**, 1.
- [84] P. Rychen and J. Leet. Ultrapure water journal, February **(2000)**, 36.
- [85] O. souilah, B. Chernai and D. E. Akretche, transfer membrans znd modelling during an industriel effluent, treatement by means of electrodeionisation. Wold congress of Chemical Engineering, Glasgow. (Ecosse), **(2005)**, 10.
- [86] E. F. Spiegel, P. M. Thompson, D. J. Helden, H. V. Doan, D. J. Gaspar and H. Zapanalidou. Desalination, 123, **(1999)**, 85.
- [87] S. Willis. World Water and Environmental Engineering, 27, **(2004)**, 34.
- [88] S. Ezzahar, thèse de doctorat « Electro-extraction des cations en solution diluée par l'association de membranes et textiles échangeurs d'ions » Université de Montpellier II, Science et Technique du Languedoc **(1996)**.
- [89] J. Sandeaux, S. Ezzahar, A. F. Cherif , R. Sandeaux and C. Gavach, "Continuous electropermutation with ion exchange textiles", The international congress on membranes and membranes process, ICOM 96, August 18/23, Yokohama, Japan.
- [90] E. Dejean, E. Laktionov, J. Sandeaux, R. Sandeaux, G. Pourcelly and C. Gavach. Desalination, 114, **(1997)**, 165.