

وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية للتكنولوجيا
«0»
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

Sujet

REALISATION ET OPTIMISATION D'UN MODULE

D'ELECTRODIALYSE

Proposé par :

N. MAMERI

Etudié par :

BOUCHAFAA Djamel Eddine

BENACHENHOU Med Amine

Dirigé par :

Mr N. MAMERI

Promotion : Juin 1990

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
«0»
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT



Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

Sujet

REALISATION ET OPTIMISATION D'UN MODULE

D'ELECTRODIALYSE

Proposé par :

N. MAMERI

Etudié par :

BOUCHAFAA Djamel Eddine

BENACHENHOU Med Amine

Dirigé par :

Mr N. MAMERI

Promotion : Juin 1990

E.N.P. - 10, Avenue Hacén Badi - EL-HARRACH — ALGER

*** D E D I C A C E S ***
* * * * *
* * * * *
* * * * *

à ma mère à qui je dois tout
à mon père pour son soutien moral
à la mémoire de ma grand'mère
à ma soeur pour m'avoir toujours soutenu
à mon frère pour m'avoir toujours compris
à Toufk, Yazid et Mourad pour leur amitié

Je dédie ce modeste travail à
- mes parents pour leur soutien moral
- mes frères et soeurs
- Latifa
- Toufik

*** R E M E R C I E M E N T S ***



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Au terme de ce projet, nous remercions solennellement Monsieur, MAMERI, promoteur du projet. Nous lui en exprimons notre profonde reconnaissance, pour le sérieux et l'attention toute particulière qu'il a montré pour l'élaboration de ce projet.

"Ce n'est pas assez d'avoir l'esprit bon mais le principal est de l'appliquer bien" (Descartes)

Et, Monsieur MAMERI l'a appliqué.

Nos remerciements s'adressent également à :

- Monsieur MENDJEL, Président du Jury, pour avoir honoré de sa présence cette soutenance
- Monsieur CHIKHI, assistant à l'USTHB. Sans lui, la continuité du projet aurait été stoppée faute de membranes.
- M^{elle} ARRAR, Chef du département génie Environnement; pour avoir bien voulu examiner ce travail.
- M. CHERGUI, assistant à l'ENP, pour l'aide portée
- M. BARIOU, Professeur à l'Université de Rennes; pour toute son expérience
- M. le Propriétaire de la sociétés FACIA. pour son approvisionnement en Electrodes
- M. le Directeur de la B.C.A.
- M. MAHFOUD, pour l'ambiance qu'il a su instaurer au sein du groupe.
- Ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loi à notre formation.

*** CONSTRUISONS LA OU LE CHAMP EST LIBRE ***

*** I N T R O D U C T I O N ***

"Si la tendance actuelle se poursuit, en l'an 2000, le monde sera plus encombré plus pollué, moins stable écologiquement parlant, et plus vulnérable à l'éclatement à moins que les nations dirigeant le monde n'agissent de façon décisive pour modifier les tendances actuelles."

C'est sur cette sombre perspective que se conclut une étude alarmante réalisée à la demande de l'ancien président des Etats-Unis, M. Carter [1]. Celle-ci indique clairement que l'expansion industrielle et l'introduction sans cesse accrue de polluants peuvent entraîner des risques majeurs pour notre environnement.

Ce type de rapport, allié aux pressions médiatiques et écologiques, a conduit la majeure partie des pays industrialisés à adopter ou à renforcer diverses séries de mesures indispensables pour limiter les émissions toxiques d'un grand nombre d'industries de fabrication.

Ceci a engendré des normes de rejets plus sévères, notamment ceux du traitement de surface (secteur responsable d'environ 30% de la pollution industrielle des eaux).

Pour espérer atteindre ces normes, de nombreuses techniques peuvent être mises en oeuvre, parmi lesquelles, on peut citer:

- la méthode de précipitation puis sédimentation ou filtration des boues formées,
- les résines échangeuses d'ions
- l'osmose inverse
- l'ultrafiltration

A ces techniques, s'ajoutent les méthodes modernes issues de l'électrochimie.

Celle-ci peuvent faire directement appel à un processus de dépollution électrochimique ou encore générer in situ par voie électrochimique des agents dépolluants, méthodes qui se définissent comme suit:

- électroflottation
- électrodéposition
- électrodialyse
- électro-électrodialyse

Le sujet qui nous a été proposé est la réalisation d'un module d'électrodialyse et l'étude de ses performances.

Pour ce faire, on effectuera des essais sur deux solutions synthétiques de chlorure de sodium et de sulfate de cuivre

HISTORIQUE

Voici près de 250 ans que l'abbé Nollet a mis en évidence les propriétés des membranes semi-perméables.

Les vessies de porc, qu'il utilisait à l'époque lui ont permis d'étudier l'endosmose, notre osmose actuelle, et de mesurer la différence de pression, généralement appelée pression osmotique, entre deux solutions de concentrations différentes séparées par cette membrane naturelle. Il indiquait ainsi l'origine de l'énergie qui intervenait dans de nombreux processus biologiques.

Cent ans après, Graham (1854) avait recours à des membranes pour séparer les colloïdes des cristalloïdes. A peu près, à la même époque, Traube (1867) montrait que les précipités inorganiques de nature colloïdale pouvaient jouer le rôle de membrane semi-perméable: c'étaient les premières membranes artificielles.

Dès lors, les naturalistes et les physico-chimistes allaient suivre deux voies différentes, mais pas toujours indépendantes, pour étudier cet outil nouveau.

Il faudra encore attendre cent ans, pour que ces découvertes commencent à recevoir des applications pratiques. Cependant, entre-temps, des chercheurs comme Nernst, Haber, Michaelis et Freundlich, échauffaient les théories correspondantes.

Dès lors, les techniques à membranes étaient définies comme l'ensemble des méthodes et des procédés de perméation, c'est à dire: de transfert de masse au travers de membranes à perméabilité sélective [2]

Il y a près d'un quart de siècle que les membranes ioniques sont utilisées pour produire de l'eau douce à partir de l'eau salée [3] ou pour concentrer l'eau de mer: au Japon, tout le sel de table est obtenu par électrodialyse [4]. Par ailleurs, l'électrodialyse sert à purifier, par déminéralisation des solutions de nature très diverses rencontrées dans les industries agro-alimentaires [5], chimiques [6] ou pharmaceutiques [7]. Depuis peu, l'électrodialyse est retenue pour agir sur les effluents industriels [8] ou sur les rejets de certains ateliers de traitements de surfaces, notamment, ceux comportant des bains de galvanisation [9, 10].

D'autre part, les procédés hydrométallurgiques se développent de plus en plus pour traiter les minerais. Souvent, ils donnent naissance à des solutions d'électrolytes

D'autre part, les procédés hydrométallurgiques se développent de plus en plus pour traiter les minerais. Souvent, ils donnent naissance à des solutions d'électrolytes trop peu concentrées en métal pour être recyclées telles quelles, mais trop riches pour être rejetées. [11]

L'électrodialyse, procédé de séparation basé sur le déplacement des ions en solutions sous l'influence d'un champ électrique en présence de membranes à perméabilité sélective (membranes ioniques) permet de traiter ces solutions.

Bibliographie

- [1] Global 2000: A report to the President United Nations Press
- [2] R. Audinos : Journée sur les membranes et leurs applications Mai 1980
- [3] Spieglerk : Principles of desalination, Academic Press, New-York 1966
- [4] Nishiwaki T: Concentration of électrolytes with an electromembrane Process prior to evaporation, New-York 1972
- [5] R. Audinos : Actualité des techniques à membranes dans le domaine agro-alimentaire. R G E
- [6] Leitz. F. : Electrodialysis for industrial water clean up, Environmental Science and technology Vol. 10 n°2 P. 136-139 1976
- [7] Haray : The separation of amino-acids with ion exchange membranes, Bull Chem Soc Jap Vol 36 n°11 P1373, 1376 1963
- [8] Blackburn J: Renoval of salts from process waters, Chem Enging, Vol 84 n°22 P33-41 1977
- [9] Itoi. S. : Electrodialysis of effluents from treatment of metallic surfaces desalination n°28 P193-205 1979
- [10] Itoi. S., Nakamura I, Kawahara T: Electrodialytic waste waters, desalination n°32 P383-389 1980
- [11] Habashi F : Principles of extractives metallurgy-hydrometallurgy Gordon and Breech New-York 1970

I Principes-Généralités

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

L'électrodialyse désigne donc le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable sous l'effet d'un champ électrique [1]

La figure 1 illustre le principe de l'électrodialyse, soit un compartiment (1) délimité par des membranes alternativement anioniques et cationiques comme leur nom l'indique. Les premières ne laissent passer que des anions, les secondes que les cations.

Les anions vont être attirés vers l'anode, ils vont donc sortir du compartiment (1) en traversant la membrane anionique. Les cations vont être attirés vers la cathode et vont également sortir du compartiment (1) en traversant la membrane cationique. Par conséquent, le compartiment (1) va s'appauvrir en ions, on l'appellera de ce fait compartiment de déminéralisation ou de dilution.

Les compartiments (2) et (3) pour lesquels les ions ne peuvent traverser les membranes, vont s'enrichir en ions; on les appellera compartiments de concentration. Il faut remarquer que les termes de "déminéralisation" et de "concentration" ne s'appliquent qu'aux solutions ionisées, la concentration des autres substances que peut contenir le liquide n'étant pas modifiée par le procédé.

Il faut remarquer aussi que les électrodes ne fournissent que le courant d'alimentation de l'électrodialyseur, mais les réactions électrochimiques dont elles sont le siège, se produisant dans un circuit séparé, n'interviennent pas dans les processus de séparation ou de transformation chimique qui se déroulent dans l'électrodialyseur.

L'électrodialyse diffère fondamentalement, sur ces points, des procédés d'électrolyse, dont l'essentiel est constitué par les réactions électrochimiques aux électrodes.

II Les membranes d'électrodialyse

II-1 Caractéristiques générales

Les membranes utilisées en électrodialyse sont des membranes échangeuses d'ions qui se présentent sous la forme de feuilles dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 0,8mm. [2]

Du point de vue propriétés, on distingue deux types de membranes:

- les membranes cationiques qui sont perméables uniquement aux cations et dont le groupement fonctionnel est en général un groupement acide sulfonique ($-SO_3^-$), par exemple de copolymère styrène-divinylbenzène sulfoné
- les membranes anioniques qui sont perméables uniquement aux anions et dont le groupement fonctionnel est en général un groupement aminonium quaternaire ($-NR_4^+$) par exemple: le copolymère styrène-divinylbenzène aminonium quaternaire (Fig. 2)

Du point de vue fabrication, on distingue deux types de membranes: [3]

- les membranes hétérogènes qui sont constituées par des résines échangeuses d'ions mélangées à un liant (chlorure de polyvinyl (PVC), polyéthylène, polystyrène, etc...), et enduites sur une trame en polyacrylonitrile, poly-ester ou polyamide. Les résines utilisées sont du type acide fort et base forte. Dans la plupart des cas, ce sont des copolymères styrène-divinylbenzène sur lesquels on a fixé des groupements fonctionnels (SO_3^- ou NR_4^+).
- les membranes homogènes qui sont obtenues par greffage d'un groupement fonctionnel sur un support inerte (chlorure de polyvinyl, polypropylène, teflon). Ce greffage peut être soit chimique, soit radiochimique. Ces deux types de membranes sont appelées membranes homopolaires.

Il existe un troisième type de membranes, dites membranes bipolaires qui apparaissent maintenant dans la pratique industrielle. Ces membranes peuvent être considérées comme deux feuillets accolés, l'un anionique, l'autre cationique. Elles permettent la dissociation de l'eau en ses ions.

Que les membranes soient homogènes, hétérogènes, homopolaires, bipolaires, elles doivent, pour être utilisées avec succès en électrodialyse, posséder les qualités principales suivantes:

- très grande sélectivité ionique
- faible résistance électrique
- bonne résistance mécanique

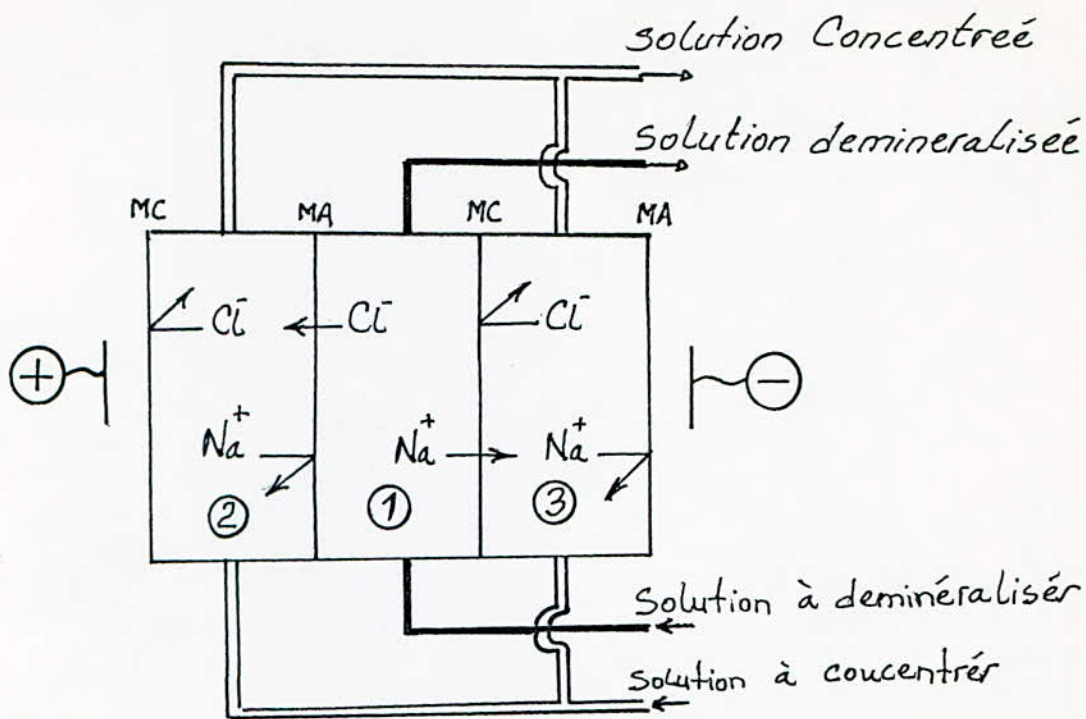
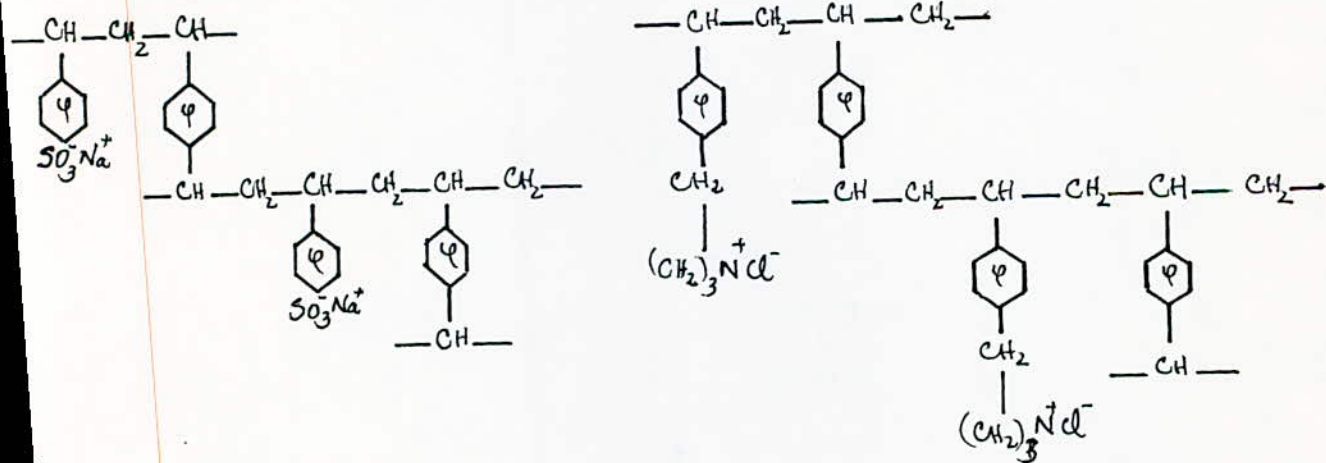


Fig 1 : Principe de l'électrodialyse



(a): membrane cationique

(b): membrane anionique

Fig 2 : Membranes échangeuses d'ions

II-2 Sélectivité

La sélectivité est l'une des propriétés fondamentales d'une membrane échangeuse d'ion. Elle est donc caractérisée par la valeur du nombre de transport de l'ion mobile ou contre-ion dans la membrane, ou plus exactement, elle caractérise l'augmentation du nombre de transport du contre-ion dans la membrane par rapport à sa valeur en solution. [1]

C'est pourquoi, on a coutume de définir la sélectivité d'une membrane par la relation:

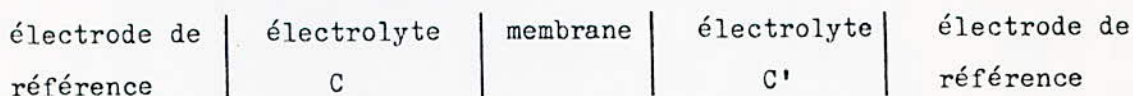
$$\psi = \frac{\bar{t} - t}{1 - t} \quad (1)$$

avec \bar{t} : nombre de transport du contre-ion dans la membrane

t: nombre de transport de l'ion mobile dans la solution

La détermination de \bar{t} peut se faire à partir des mesures des différences de potentiel qui apparaissent de part et d'autre de la membrane dans une cellule d'électrodialyse.

Soit un montage répondant au schéma suivant:



où C et C' représentent des concentrations de l'électrolyte.

Il apparaît de part et d'autre de la membrane, une différence de potentiel (appelé potentiel de membrane), qui, dans le cas d'un électrolyte monovalent et d'une membrane cationique, a pour valeur:

$$E = (\bar{t}_+ - \bar{t}_-) \frac{RT}{F} \log \frac{a}{a'} \quad (2)$$

avec: \bar{t}_+ : nombre de transport du cation dans la membrane

\bar{t}_- : nombre de transport de l'anion dans la membrane

R: constante des gaz parfaits

T: température absolue

F: constante de Faraday (F=9,64853 .10 C)

a, a': activités ioniques

Si la membrane était parfaitement sélective ($\bar{t}_+ = 1$), le potentiel aurait pour valeur:

$$E_0 = \frac{RT}{F} \log \frac{a}{a'} \quad (3)$$

$$\text{d'où: } (\bar{t}_+ - \bar{t}_-) = \frac{E}{E_0} \quad (4)$$

$$\text{or } \bar{t}_+ + \bar{t}_- = 1 \quad (5)$$

$$\bar{t}_- = 1 - \bar{t}_+ \quad (6)$$

$$\bar{t}_+ - \bar{t}_- = \bar{t}_+ - 1 + \bar{t}_+ = 2\bar{t}_+ - 1 = \frac{E}{E_0}$$

$$\text{d'où } \bar{t}_+ = \frac{E + E_0}{2 E_0} \quad (7)$$

La détermination expérimentale de E permet donc de calculer facilement la sélectivité d'une membrane. En général, la plupart des membranes ont une sélectivité supérieure à 80% (en milieu NaCl 0,1 eq gr/l).

Toutefois cette sélectivité diminue lorsque la concentration de l'électrolyte qui l'entoure, augmente par suite de la pénétration de l'électrolyte dans la membrane.

II-3 Résistance électrique

La résistance électrique d'une membrane doit être la plus faible possible, de manière à ne pas entraîner une consommation d'énergie trop importante.

En électrodialyse, on parle de résistance électrique spécifique plutôt de résistivité, pour tenir compte de l'épaisseur de la membrane. On a :

$$r_M = \rho_M \cdot e \quad (8)$$

où :

- r_M : résistance électrique spécifique de la membrane ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- ρ_M : résistivité électrique de la membrane ($\Omega \cdot \text{cm}$)
- e : épaisseur de la membrane (cm)

La résistance r_M dépend :

- de la structure de la membrane
- de la concentration de la solution dans laquelle elle se trouve (Fig 3)
- de la nature de l'électrolyte et en particulier de la valence et de la grosseur des ions qui traversent la membrane.

La figure 4 montre, pour une membrane Nepton CR61, la variation de la conductivité pour différents cations.

- de la température : l'expérience a montré que la variation de la résistance spécifique en fonction de la température est la même pour toutes les membranes ; elle diminue d'environ 70% quand la température augmente de 25 à 75 °C

II-4 Rendement Faradique

Le rendement faradique dans un électrodialyseur est la fraction du courant électrique utilisée pour transférer anions et cations du circuit dilué vers le circuit concentré c'est-à-dire le rapport du nombre d'équivalents d'électrolytes transférés dans une cellule au nombre de faradays qui ont traversé cette cellule 3

Deux phénomènes contribuent à abaisser le rendement faradique :

- le shuntage du courant dans les circuits hydrauliques
- la permselectivité imparfaite des membranes

Si l'on désigne par :

- i (A/m²) la densité de courant traversant une cellule
- F la constante de Faraday (96485 c/mol)
- t_- et t_+ les nombres de transport respectivement de l'anion dans la membrane

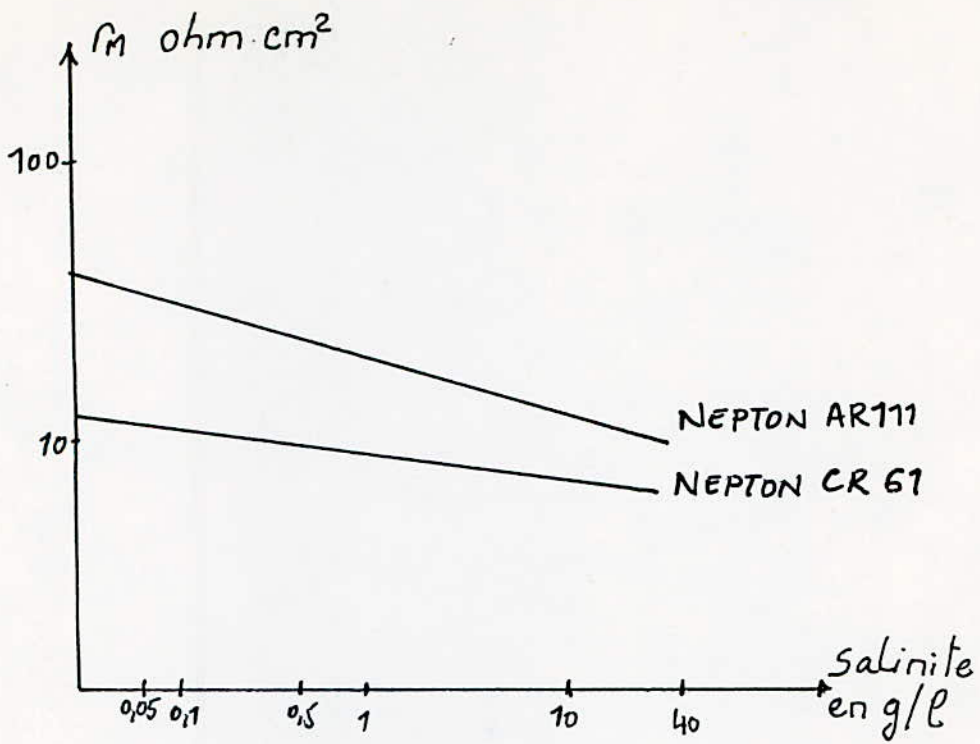


Fig 3 : Variation de la résistance électrique des membranes

NEPTON à 25°C en milieu NaCl en fonction de la concentration

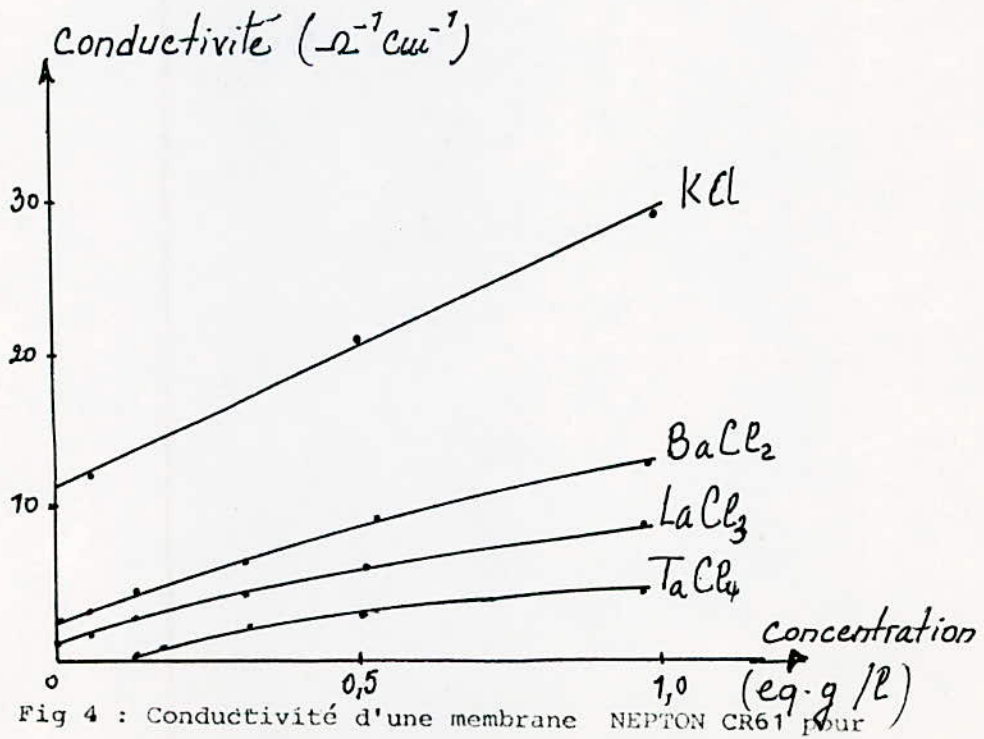


Fig 4 : Conductivité d'une membrane NEPTON CR61 pour différents cations

anionique et du cation dans la membrane cationique
 quatre flux d'ions peuvent être calculés en eq/s/m^2 :

- le flux utile de cations à travers la membrane cationique $\frac{i}{F} \bar{t}_+$
 - le flux utile d'anions à travers la membrane anionique $\frac{i}{F} \bar{t}_-$
 - le flux nuisible de cations à travers la membrane anionique $\frac{i}{F} (1 - \bar{t}_-)$
 - le flux nuisible d'anions à travers la membrane cationique $\frac{i}{F} (1 - \bar{t}_+)$
- d'où les flux efficaces égaux de cations et d'anions $\frac{i}{F} (\bar{t}_+ + \bar{t}_- - 1)$

Le rendement faradique R_F peut s'écrire

$$R_F = \bar{t}_+ + \bar{t}_- - 1 \quad (9)$$

égal à 1 pour des membranes parfaitement permselectives $\bar{t}_+ = \bar{t}_- = 1$

Le rendement faradique peut également s'exprimer en fonction des permselectivités des membranes et des nombres de transport des ions en solution.

$$p_c = \frac{\bar{t}_+ - t_+}{1 - t_+} \quad , \quad p_a = \frac{\bar{t}_- - t_-}{1 - t_-} \quad (10)$$

d'où

$$R_F = p_c (1 - t_+) + p_a (1 - t_-) \quad (10)$$

Si les permselectivités p_c et p_a des membranes cationiques et anioniques sont égales ($p_c = p_a = p$), le rendement faradique R_F est alors égal à la permselectivité commune p

$$R_F = p \quad (11)$$

II-5 Resistance mécanique

Une membrane doit avoir une bonne résistance mécanique afin de résister à des différences de pressions éventuelles et afin de permettre des montages ou des démontages aisés des modules. C'est pourquoi beaucoup de membranes sont tramées, ce qui leur donne une bonne tenue mécanique (pression de rupture supérieure à 10 bars).

II-6 Tenue en température

La tenue en température des membranes est limitée à 60-70°C, principalement à cause de groupements ammonium quaternaires, des membranes anioniques, quant aux membranes cationiques, les groupements sulfoniques permettent d'atteindre une température 120°C

II-7 Tenue en milieu oxydant

La plupart des membranes tiennent relativement mal en milieu oxydant. C'est pourquoi, il importe que la teneur en chlore libre d'une eau saline (ou autre) entrant dans un électrodialyseur soit nulle.

Cette mauvaise tenue en milieu oxydant pose surtout un problème pour cette application c'est le cas de la membrane IONAC MC 3470 XL

II-8 Durée de vie

La durée de vie des membranes dépend évidemment de leur structure mais aussi des conditions d'utilisation: densité de courant, nature des solutions, température, etc. L'expérience montre que dans la plupart des cas, la durée de vie est comprise entre 2 à 5 ans, la valeur moyenne étant d'environ 3 ans.

II-9 Prix

Les prix des membranes interviennent pour une partie importante du coût d'une installation d'électrodialyse (entre 20 et 30%).

En 1986, la plupart des prix étaient compris entre 150 et 300 FF/M², les membranes homogènes étant en général moins chères que les membranes hétérogènes par suite de leur plus grande facilité de fabrication.

Le tableau I donne un aperçu des principales membranes commercialisées disponibles sur le marché en 1979.

Pays d'origine	Fabricant	
U . S . A	Ionies	Nepton CR61 AZL 386 AR163 QZL 386
	Ionac chemical corp	Ionac MC 3470 MA 3475 R
	Dupont de Nemours	Nafion
	Rai Research corp	Permion
JAPON	Asahi chemical co	Aciplex K 101
	Asahi Glass co	Selemion CMV AMV
	Tokuyoma Soda	Neosepta CMS ACS
U.R.S.S	Ministère des industries chimiques	MA - MK
FRANCE	Rhône-Poulenc	ARP - CRP

Tableau I : principales membranes d'électrodialyse commercialisées en 1979

III Les modules d'électrodialyse

III-1 Description générale

Un électrodialyseur est constitué par un empilement de membranes alternati-
-vement anioniques et cationiques, séparées par des compartiments dans les-
-quels circulent les solutions, cet empilement est serré entre deux presses,
soit à l'aide de tiges filtrées et de boulons, soit à l'aide d'un verin hydrau-
-lique [4]

La figure 5 représente une vue éclatée d'un électrodialyseur. La technologie
est proche de celle des filtres-presses.

Notons que les termes "modules d'électrodialyse" ou "stack" sont souvent uti-
-lisés pour désigner l'électrodialyseur proprement dit.

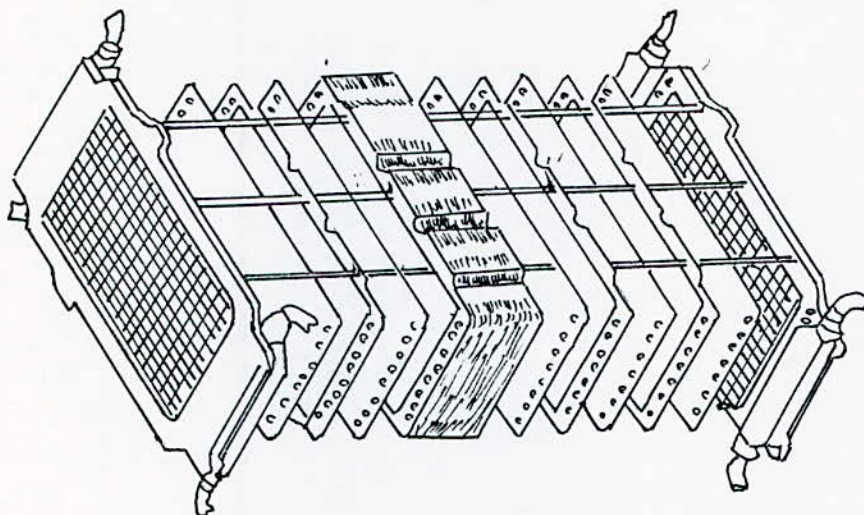


Fig 5 : Vue éclatée d'un électrodialyseur

- Nombre de cellules unitaires par module:

Un module d'électrodialyse peut être considéré comme une succession de cellules unitaires; une cellule unitaire étant l'ensemble constitué par:

- un compartiment de déminéralisation
- une membrane cationique
- un compartiment de concentration
- une membrane anionique

Le nombre de cellules unitaires par modules doit être assez élevé de manière, d'une part à minimiser les pertes d'énergie aux électrodes, et, d'autre part à rendre l'installation la plus compacte possible. Ce nombre est toutefois limité par des considérations pratiques d'assemblage et de maintenance ainsi que par des problèmes de différence de potentiel électrique limité. En effet, il est souhaitable pour des raisons de sécurité de ne pas dépasser des tensions de l'ordre de 500 à 800V, en général le nombre de cellules unitaires est compris entre 100 et 500.

Notons que pour faciliter l'exploitation, certains constructeurs assemblent les membranes d'un module par paquets indépendants de 50 cellules unitaires, chaque paquet étant séparé du suivant par une entretoise en matière plastique dans laquelle on fait circuler le circuit de concentration [5]

- Empilements horizontaux et empilement verticaux

L'empilement des membranes peut se faire de deux façons: soit verticalement, soit horizontalement

La disposition verticale présente l'avantage de faciliter le dégazage éventuel des solutions (air, CO₂), d'éviter un affaissement des membranes et de permettre une bonne irrigation du module.

Toutefois, la disposition horizontale présente l'avantage de permettre des montages et des démontages de modules beaucoup plus aisés.

La Société IONICS, qui est la plus importante dans le domaine de l'électrodialyse, a toujours utilisé ce système. Quant aux sociétés Boby et Branswerk qui, jusqu'à ces dernières années, utilisaient le système vertical, elles l'ont abandonné. C'est ainsi que leurs dernières installations de Tr^éste en Italie (1100m³/j) et de Benghazi en Lybie (20 000m³/j) ont toutes leurs membranes disposées horizontalement. [3]

III-2 Electrodes

Dans le cas le plus simple, un module d'électrodialyse est équipé de deux électrodes (une anode et une cathode) qui sont placées à chacune de ses extrémités, mais il est possible et parfois souhaitable de placer à l'intérieur du module une ou plusieurs élec

-trodes reliées chacune et alternativement à un pôle positif et négatif (branche-ment électrique parallèle).

Ce système à multi-électrodes est utilisé:

- soit lorsque le nombre de cellules unitaires est trop élevé, de manière à diminuer la tension électrique aux bornes du module
- soit lorsqu'on veut faire travailler plusieurs paquets de membranes à des densités de courants différentes, ce qui permet d'améliorer les performances de l'appareil.
- soit lorsque l'utilisateur possède un redresseur ayant une tension de sortie trop faible.

Deux familles principales d'électrodes sont utilisées: électrodes métalliques et électrodes de graphite

- Les électrodes métalliques, de longue durée de vie, comportent un métal de base de (titane, niobium) recouvert de platine et ou d'oxydes de ruthénium. L'utilisation d'électrodes métalliques dans l'électrodialyse à inversion, les conduit à être alternativement anodes et cathodes, ce qui aggrave les problèmes de corrosion électrochimiques de ces électrodes. La société Ionics a retenu pour cet usage le niobium platiné.

- à l'opposé, les électrodes de graphite, de moindre coût et de durée de vie plus faible, doivent être considérées comme consommables; leur emploi est indiqué quand la présence de produits très corrosifs interdit l'emploi d'électrodes métalliques, car rencontré notamment dans les industries agro-alimentaires

Bien que les réactions aux électrodes ne jouent pas de rôle direct dans le procédé, des transferts d'ions se produisent entre les cellules et les compartiments d'électrodes.

La pratique courante est de disposer, aux extrémités des empilements, des membranes cationiques plus robustes que les anioniques, qui supportent mieux les conditions électrochimiques plus sévères, causées par le voisinage des électrodes, notamment les conditions oxydantes du compartiment anodique. [6]

En conséquence, à une extrémité de l'empilement, les cations sont extraits du compartiment anodique vers les cellules, tandis qu'à l'autre extrémité, des cations sont extraits des cellules vers le compartiment cathodique. (voir fig.6)

III-3 Compartiments

-1 - Différents types de compartiments

Chaque module d'électrodialyse est caractérisé par le type de compartiment utilisé et, en particulier, par le système de distribution et de répartition du liquide entre les membranes. [7]

Il existe actuellement deux systèmes : écoulement labyrinthe et écoulement en nappe

-1-1a- Ecoulement labyrinthe:

Ce système (fig 7) mis au point et breveté par la société américaine Ionics, permet de faire circuler les liquides à des vitesses élevées (jusqu'à 70cm/s) tout en maintenant entre les membranes une distance uniforme; toutefois, il a l'inconvénient de créer des pertes de charges élevées.

- 1-2- Ecoulement en nappe:

Ce système, utilisé par la société japonaise A.C.I, est constitué par un grillage plastique, qui permet à la fois de soutenir les membranes et de créer une turbulence. Les vitesses de passage, toujours calculées pour un compartiment supposé vide, sont en général inférieures à 10cm/s et très souvent de l'ordre de 6 à 8cm/s, la figure 8 montre un compartiment de ce type utilisé en U.R.S.S tandis que la figure 9 représente différentes sortes de grillages plastiques tissées à partir d'un fil de 0,2mm de diamètre. L'espacement entre les membranes, fixé par le croisement de deux fils, est donc de 0,4mm. L'épaisseur d'une cellule est voisine de 1mm.

Les solutions sont introduites et extraites par un certain nombre de rampes formées par la superposition de trous percés à travers les membranes et les joints des séparateurs.

- 2 - Matériaux utilisés

Le matériau utilisé pour les compartiments doit:

- avoir une résistance électrique élevée
- permettre une bonne étanchéité
- pouvoir résister à une température de l'ordre de 60°C
- avoir une rigidité suffisante
- ne pas se déformer sous pression
- être d'un prix de revient le moins élevé possible

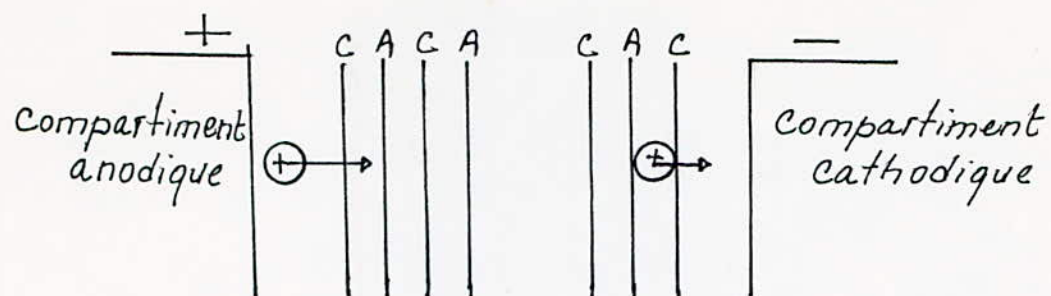


Fig 6 : Principe d'un empilement de cellules

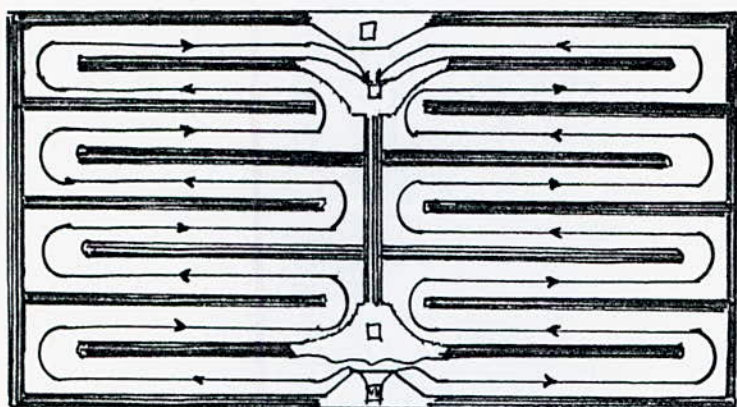


Fig 7 : Espaceur à labyrinthe

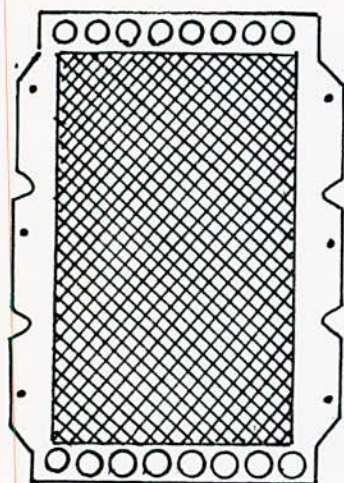


Fig 8 : Système d'écoulement en nappe

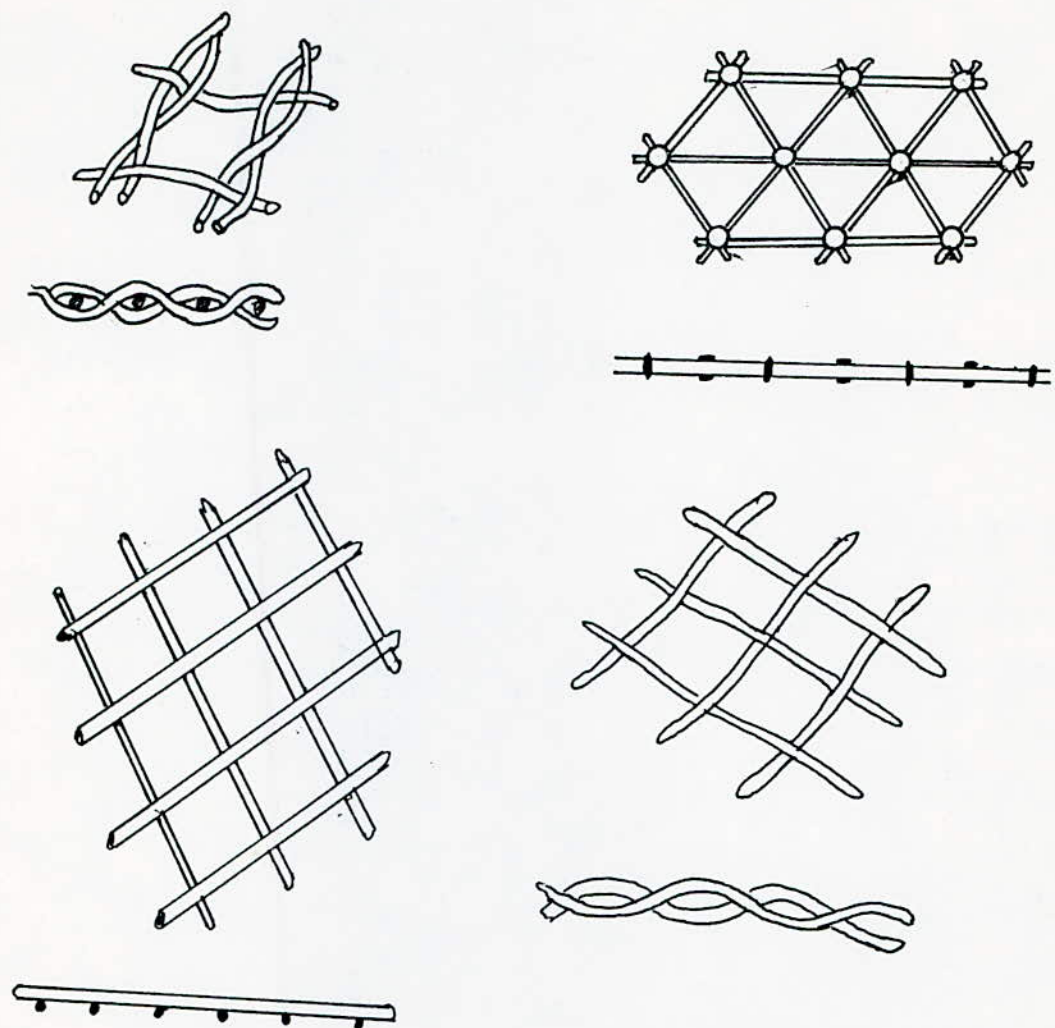


Fig 9 : Différents types de grillages plastiques utilisés.

Les matériaux les plus utilisés sont des matériaux plastiques tels que le PVC, le polyéthylène, le polypropylène, ainsi que certains caoutchoucs synthétiques

-3 - Caractéristiques géométriques

L'épaisseur des compartiments est un des paramètres essentiels d'un électrodi-alyseur. En effet, une épaisseur trop élevée entraîne une consommation d'énergie importante par effet Joule; tandis qu'une épaisseur trop faible provoque des pertes de charges importantes avec comme conséquence des difficultés d'étanchéité et une énergie de pompage élevée. De plus, les risques de bouchage et d'encrassement augmentent lorsque l'épaisseur du compartiment diminue.

La plupart des électrodialyseurs ont des compartiments dont l'épaisseur est comprise entre 0,6 et 1,5mm; le chiffre de 1mm étant le plus courant.

A noter toutefois, la société française S.R.T.I qui utilise des cellules appelées fines épaisseur de 0,3mm. Quant aux dimensions externes, elles sont limitées en général par celles des membranes, ainsi que par des problèmes de facilités de manipulation. [8]

Le tableau II donne un aperçu des différents modules existants.

Nous avons indiqué, sur le même tableau, pour chacun des compartiments, la fraction de membrane utile qui représente le rapport de la surface utile de la membrane pour le passage du courant à la surface totale de la membrane.

Il est évident que pour une installation de dessalement (ou autres), le coût de l'investissement en membranes sera d'autant plus élevé que la fraction de membrane utile q sera faible. Le rapport q est, pour la plupart des modules, égal ou supérieur à 70%.

Caractéristiques	M o d u l e s			
	C . E . A S 50	Boby-Branswerk 15-5	Ionics MarkIII	Ionics Mark IV
Dimensions hors tout mm	1400-500	1520x520	1020x460	1015x915
Surface totale d'une membrane DM2	70	75	47	94
Surface utile d'une membrane DM2	50	58	33	60
Fraction de membrane utile %	72	77	70	64
Distance entre membrane mm	1	1	1,02	1,02
Nombre de cellules unitaires par module	300	300	320	960
Surface totale de membranes par module M2	420	450	300	1780
Débit maximal par module (M3/h)	50	50	25	50

Tableau II : caractéristiques de quelques modules d'électrodialyse

IV Conditions de fonctionnement

1- Circuits hydrauliques

Tout module d'électrodialyse est parcouru par trois circuits hydrauliques. [1]

- un circuit constitué par la solution à déminéraliser appelé circuit de déminéralisation
- un circuit destiné à recueillir les sels provenant du circuit précédant de concentration
- un circuit de rinçage des électrodes

Les matériaux de tuyauterie sont généralement des matières plastiques qui présentent l'avantage d'être des isolants électriques, fréquemment le PVC alimentaire, parfois le polypropylène.

1-1 Circuits de déminéralisation

Dans ce circuit, la solution s'appauvrit progressivement en ions suivant la densité du courant appliquée, une attention particulière doit être faite aux vitesses de passage dans ce circuit qui doivent être suffisamment élevées si l'on veut éviter les phénomènes de polarisation

1 -2 Circuit de concentration

Ce circuit est en général constitué par un recyclage de la solution brute, ce recyclage a pour but:

- de diminuer les quantités d'eau à rejeter. En effet, l'évacuation de ces eaux pose souvent des problèmes techniques (risque de pollution du milieu receveur) et augmente le coût de l'exploitation.
- de permettre d'avoir des pressions voisines de part et d'autre des membranes. En général, le débit du circuit de concentration est choisi de manière à ce que la pression dans ce circuit soit inférieure d'environ 50 à 100mbar à celle du circuit de déminéralisation.

Toutefois, il n'est pas souhaitable d'avoir des concentrations trop élevées.

En effet, lorsque la concentration de l'eau à traiter devient importante,

- la sélectivité des membranes diminue
- le transport d'eau augmente
- les risques de précipitation augmentent

Nous détaillerons ces différents points plus loin.

Dans certains cas, le circuit de concentration peut être constitué par une solution tout à fait différente de la solution à déminéraliser.

1 - 3 Circuit de rinçage d'électrodes

Les diverses réactions d'électrodes qui sont nécessairement associées à tout procédé d'électrodialyse posent deux problèmes:

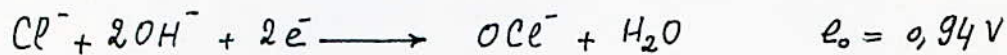
- elles entraînent une consommation d'énergie supplémentaire
- les produits formés aux électrodes ($Cl_2, O_2, H_2, OH...$) peuvent entraîner des difficultés d'exploitation (tenue des membranes en milieu oxydant, entartrage de la cathode).

En général, le circuit de rinçage d'électrodes est constitué:

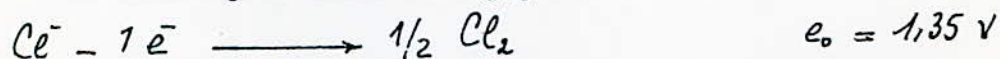
- soit par une partie du circuit de concentration préalablement acidifié
- soit par une solution d'acide sulfurique concentré qui est recyclée.

Réactions anodiques:

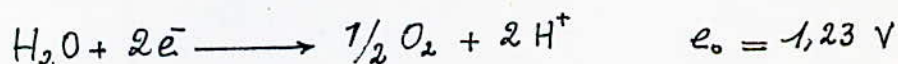
Si une saumure est utilisée pour rincer les électrodes, les ions chlorures peuvent être oxydés pour produire de l'hypochlorite



Le chlore peut aussi se dégager



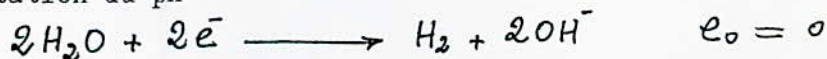
Si une solution d'acide sulfurique est utilisée ou si la teneur en sulfates de la saumure est élevée par rapport aux chlorures, on a un dégagement d'oxygène



Dans tous les cas, les membranes placées près de l'anode doivent avoir des propriétés spéciales qui leur permettent de résister en milieu oxydant.

Réaction cathodique:

A la cathode, la réaction la plus importante est la formation d'hydrogène avec augmentation du pH



Cette augmentation de pH peut entraîner la précipitation de divers hydroxydes tels que $Mg(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$ si le milieu n'est pas assez acide ou si l'on a une mauvaise irrigation.

IV - 2 Types de procédés [2]

2 - 1 Procédé discontinu

Dans ce procédé, (fig.10), appelé aussi procédé par cuvée, la solution à traiter est stockée dans un réservoir d'où un groupe d'électro-pompe le fait circuler en circuit fermé dans les compartiments de déminéralisation du module d'électrodialyse. Le temps de déminéralisation de la cuvée dépend de son volume, de la concentration initiale de l'eau brute, de la concentration finale de l'eau déminéralisée et de la différence de potentiel appliquée.

Ce procédé présente certains avantages :

- il permet de traiter une solution de n'importe quelle concentration sans modification.
- il permet d'obtenir une solution exactement à la concentration désirée (200ppm par exemple)
- les membranes travaillent dans de bonnes conditions (la densité de courant diminuant au cours de la déminéralisation).

Toutefois, il ne peut être utilisé pour des installations de grande capacité (au dessus de 500m³/j) par suite de la nécessité des cuves de stockage de plus en plus importante et des difficultés qu'il y a à homogénéiser des volumes élevés.

2 - 2 Procédé continu

Dans ce procédé, appelé aussi procédé à passage direct, la solution à déminéraliser ne passe qu'une seule fois dans un module d'électrodialyse. Il est parfois nécessaire d'avoir plusieurs étages ou plusieurs lignes en parallèles (fig11).

Ce type de procédé est utilisé pour toutes les installations de grandes capacités (au dessus de 500 M³/J).

C'est le cas par exemple d'une installation réalisée par la SRTI dans le Sud Algérien, qui produit 2500M³/J d'eau à une concentration d'environ 0,2g/l à partir d'eau brute d'une salinité de 2,5g/l. Cette installation comprend deux lignes d'une capacité unitaire de 55M³/h, alimentée chacune par 65M³/h d'eau brute, le taux de conversion est donc de 85%. [3]

La faible concentration demandée est liée à l'usage intérieur de l'eau

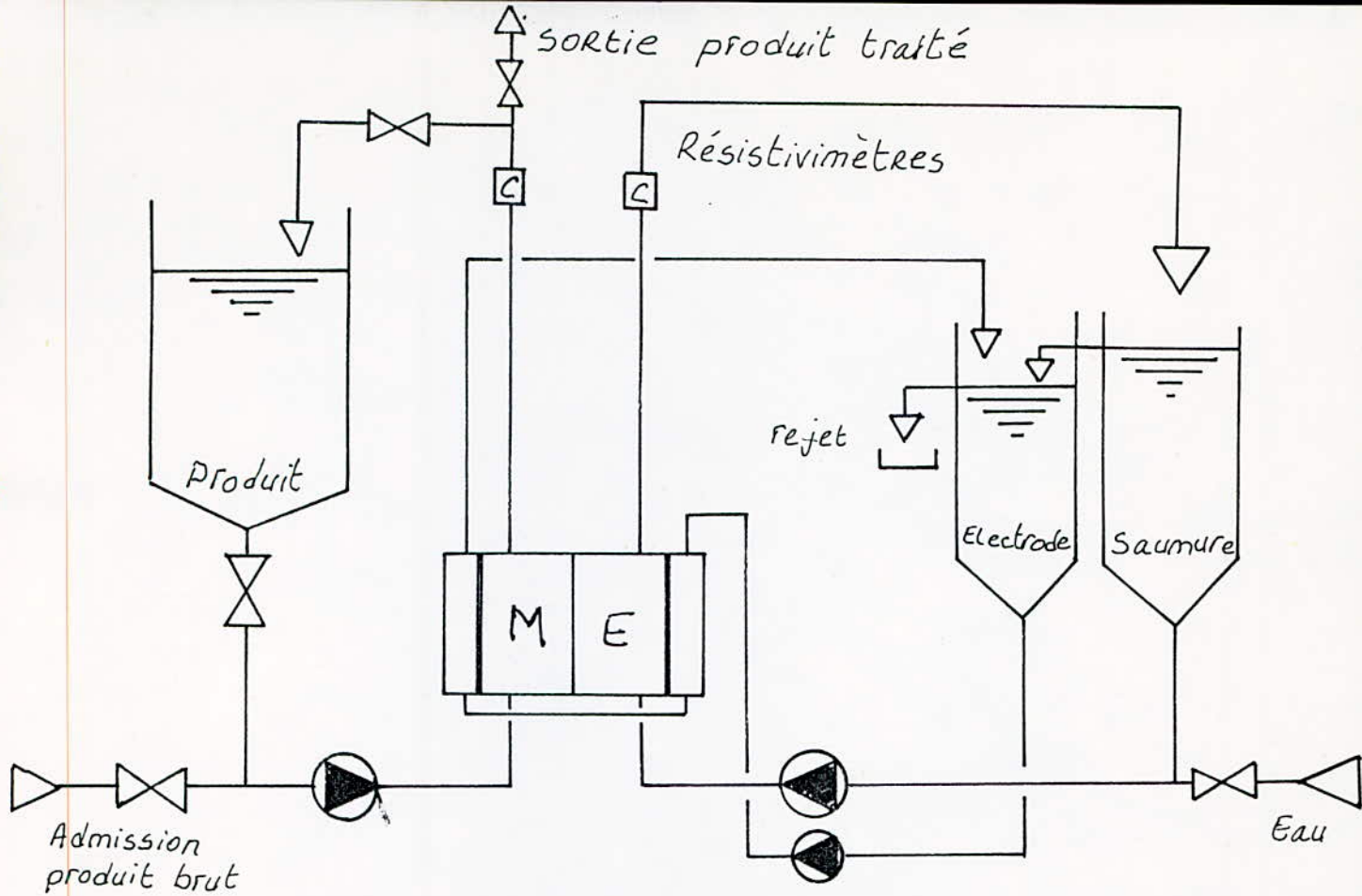


Fig 10 : Procédé discontinu-Shéma de principe.

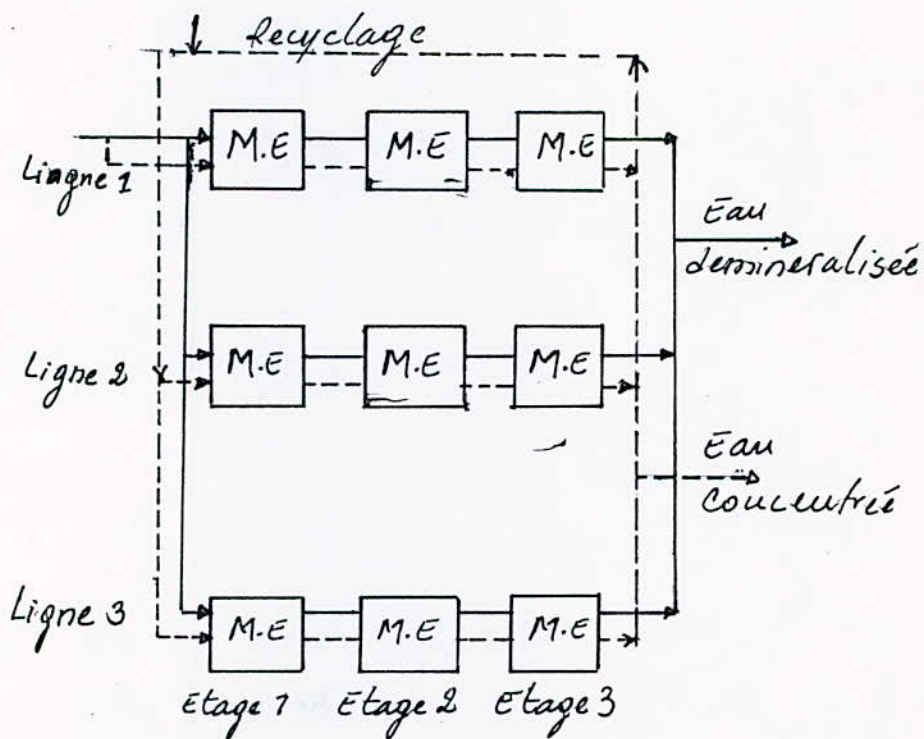


Fig 11 : Procédé continu pour une installation de grande capacité-Shéma de principe.

produite: eau de procédé de soierie artificielle. Un post-traitement par échange d'ions abaisse encore cette concentration avant usage.

Le traitement est effectué par passage direct. Chaque ligne comprend quatre étages de dessalement en série; chaque étage est constitué par un empilement en série qui comprend plus de 840 cellules.

Le débit par cellule est donc de 65l/h, valeur nominale de la technologie Aqualyser.

Par rapport au procédé discontinu, le procédé direct présente plusieurs inconvénients:

- toutes les membranes ne travaillent pas dans les mêmes conditions (concentrations différentes)
- toute variation de la concentration d'entrée entraîne une variation de la concentration de sortie.

2 - 3 Procédé continu à recirculation

Ce procédé (fig.12) consiste à renvoyer en tête du module d'électrodialyse, une fraction plus ou moins importante de la production. Ce procédé peut trouver son intérêt dans le cas d'une installation à passage direct où l'on désire une production à salinité constante, voir également dans des applications de concentrations.

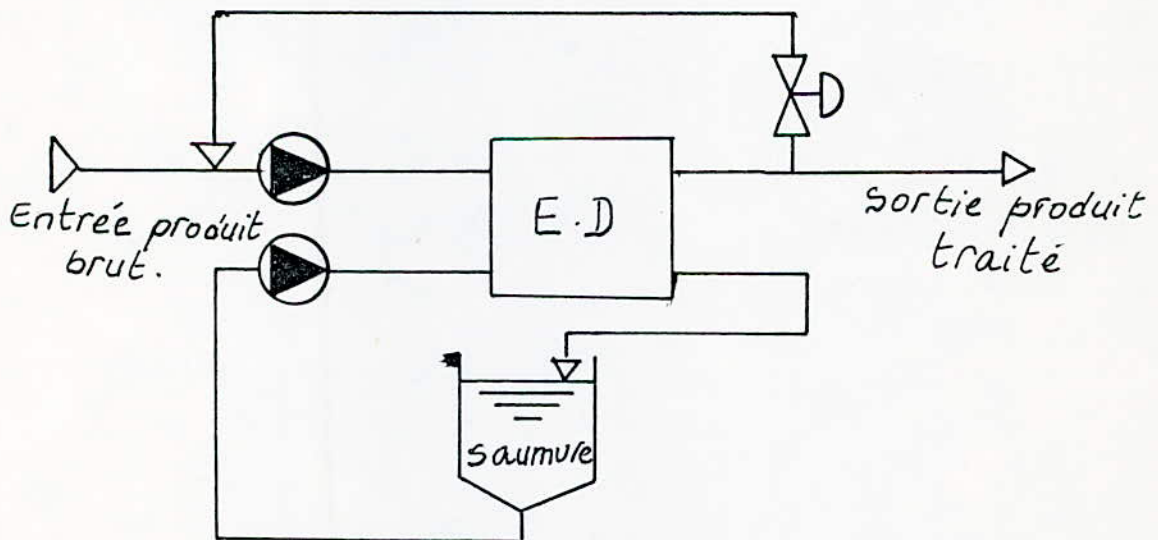


Fig 12 : Procédé continu à recirculation.

V Les facteurs limitatifs du réacteur électrodialytique

1- Polarisation primaire

1 - 1 Nature du phénomène

En électrodialyse, les ions de la solution se déplacent sous l'effet d'un champ électrique.

Chaque membrane ionique ne laisse passer que les ions de même signe. Par conséquent, la solution s'enrichit en ions d'un côté de la membrane et s'appauvrit de l'autre (fig 13).

Les changements de concentration aux voisinages de la membrane créent des flux diffusionnels qui ont tendance à transmettre les changements de concentration au sein de la solution [9]

Dans un tel système, si l'on augmente l'intensité du champ appliqué à partir d'une valeur nulle, on trouve que le flux d'ions à travers la membrane, et par conséquent l'intensité du courant, augmentent de façon linéaire. (fig 14)

Si le flux d'ions augmente, la différence de concentration dans les couches limites doit augmenter aussi pour assurer le flux par diffusion. Cette augmentation peut continuer jusqu'au point où la concentration d'un côté de la membrane s'approche de zéro. A ce moment là, le système a atteint un état limite et le flux de sel ne peut plus augmenter.

Si l'on continue à augmenter le champ appliqué, il se crée dans les zones de basse concentration un champ électrique d'intensité locale très forte. La présence de ce champ déplace l'équilibre ionique de l'eau et les molécules d'eau se séparent en ions H_3O^+ et OH^- .

La migration de ces ions à travers les membranes provoque les différences de pH qui sont nuisibles aux membranes et qui peuvent entraîner la précipitation de matières solides sur les membranes.

Ainsi, il est toujours important de faire fonctionner une installation d'électrodialyse en dessous de son intensité limite [10]

Si l'on trace l'intensité traversant un empilement en fonction de la tension appliquée à celui-ci, on obtient une courbe du type de la fig.15 qui présente trois parties distinctes:

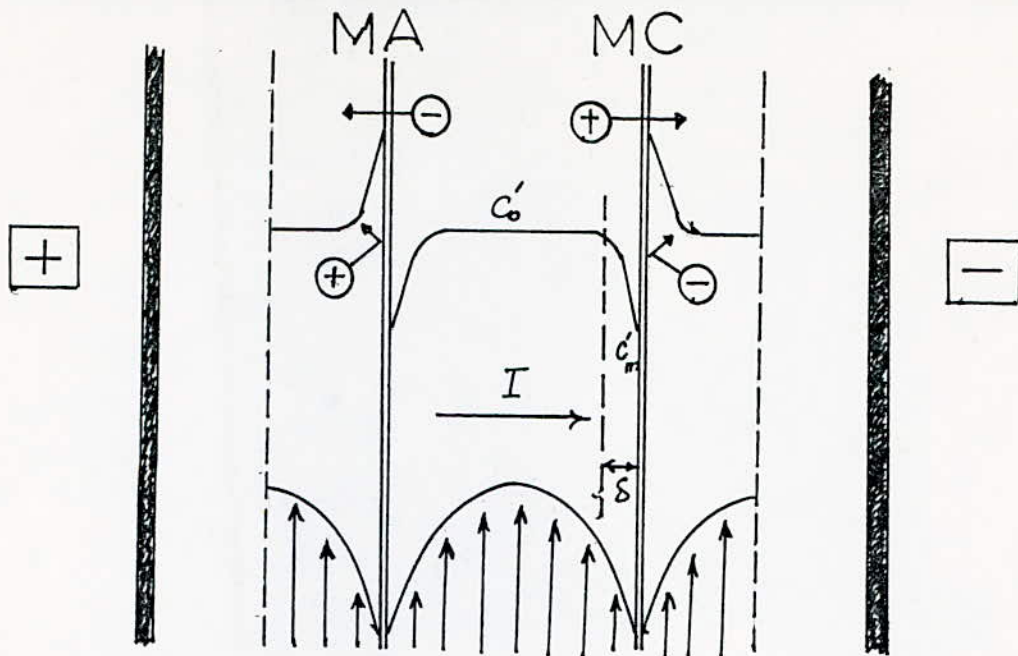


Fig 13 : Migration des ions et formation des couches de polarisation.

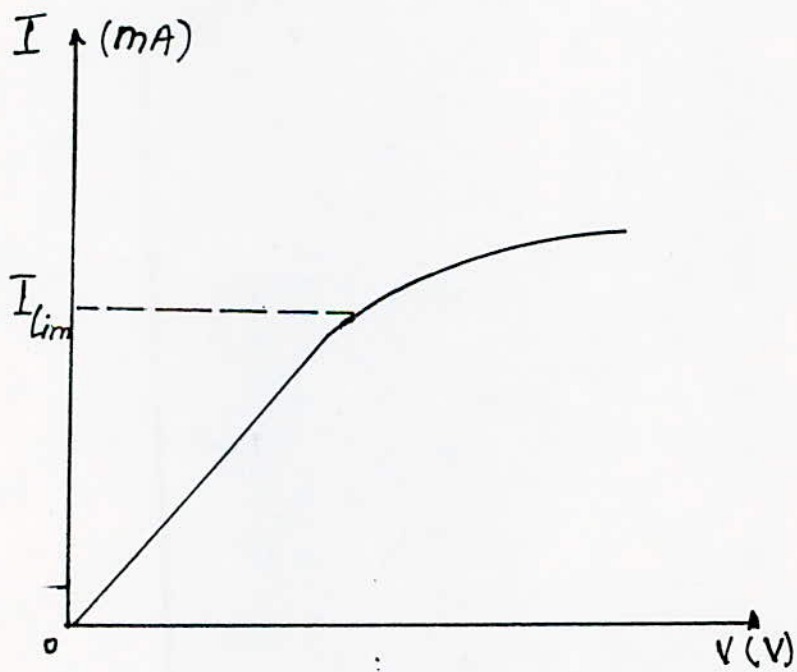


Fig 14 : Variation du courant en fonction de la tension appliquée.

- une région pratiquement linéaire, la pente, dans cette partie de la courbe, rend compte de la somme des résistances de l'électrolyte et des membranes, plus un terme de polarisation de concentration

- un palier: la cellule se trouve alors en état de polarisation totale; la concentration à l'interface membrane-solution est nulle.

L'intensité limite correspondante est fixée par les conditions d'apport de matière aux membrane-solution. Elle est limitée par la diffusion, la migration et la convection

- une croissance au delà du palier dont il ne faudrait pas croire qu'elle constitue un moyen de dépasser l'intensité limite, car il s'agit d'une conduction par les ions H^+ et OH^- de l'eau qui est décomposée, et non par ceux qu'il s'agit de transférer

La valeur de l'intensité limite dépend évidemment de la concentration. Si nous considérons un compartiment en circulation dans lequel la concentration de la solution décroît de l'entrée à la sortie, le régime de la polarisation s'établira d'abord près de la sortie.

Cette polarisation, dite polarisation primaire, est donc la première limite rencontrée quand on cherche à augmenter le transfert d'ions à travers l'unité de surface des membranes.

En raison de la différence du nombre de transport des ions dans la solution et la membrane, on va avoir formation de zones à gradients de concentration et apparition sur chacune des faces de la membrane d'une couche limite diffusionnelle dont l'épaisseur δ est limitée par l'écoulement des solutions. (fig 13)

L'apparition de cette couche limite de polarisation provient du fait que les nombres de transport des ions (anion, cation) étaient du même ordre de grandeur en solution (environ 0,5) tandis que dans la membrane, ils sont très différents [11] par exemple, pour une membrane cationique idéale:

$$\bar{t}_+ = 1 \text{ (Cation)} \quad , \quad \bar{t}_- = 0 \text{ (anion)} \quad .$$

Dans ce cas, la concentration en cations diminue côté diluat car il n'y a pas convection dans la couche de polarisation mais uniquement diffusion et migration. Dans la couche limite, les profils de concentration peuvent être approximés par leurs asymptotes (loi de Nernst)

Supposons qu'on étudie une membrane cationique idéale [12,13]

- a/1 - Côté diluat, dans la couche de polarisation, le flux de matière est égal à :

$$J_k = \frac{i t_+}{F Z_+} - D_k \frac{dC_k}{dx}$$

avec : i : densité de courant (A/m²)

t_+ : nombre de transport, fraction de courant total transporté par le cation

Z_+ : charge du cation

F : constante de Faraday 96 500 c/mole

D_k : coefficient de diffusion du cation (m²/s)

C_k : concentration du cation (mole/m³)

x : direction normale au plan des membranes

J_k : flux de matière (mole/m².s)

- a/2 - Dans la membrane, seule, l'électromigration a lieu

$$\bar{J}_k = \frac{i \bar{t}_+}{F Z_+} \quad \bar{J}_k : \text{flux de matière dans la membrane}$$

pour que l'on ait conservation de la masse, il faut que les flux soient égaux; on aboutit à l'expression suivante:

$$\frac{i}{F Z_+} (\bar{t}_+ - t_+) = -D_k \frac{dC_k}{dx}$$

Celle-ci est intégrée entre les limites en supposant que D_k et δ sont constants

$$x = 0 \quad \Rightarrow \quad C_k = C'_0$$

$$x = \delta \quad \Rightarrow \quad C_k = C'_m$$

$$\text{d'où } \frac{i}{F Z_+} (\bar{t}_+ - t_+) = \bar{K}_d (C'_0 - C'_m)$$

$$\text{avec } \bar{K}_d = \frac{D_k}{\delta} \quad : \quad \text{coefficient global de transfert de masse (m/s)}$$

Lorsque la concentration à l'interface (C'_m) s'annule, la densité de courant atteint sa valeur critique qui découle de la relation précédente:

$$i_{\text{crit}} = \frac{D_k C'_0 F Z_+}{\delta (\bar{t}_+ - t_+)}$$

Le coefficient de diffusion du cation D et la densité de courant i sont, en général, des données invariables pour une situation particulière. [14]

Par conséquent, le seul moyen pour diminuer les effets de polarisation-concentration, est, de réduire l'épaisseur de la couche .

Il existe déjà des corrélations très classiques pour déterminer le coefficient de transfert de matière $\bar{K}d = D/k_0$

Ces corrélations relient les nombres:

de Sherwood $Sh = \bar{K}d \rho / D$

de Reynolds $Re = \rho d_e v / \mu$

et de Schmidt $Sc = \mu / \rho D$

où: v : vitesse moyenne de la solution à déminéraliser

d_e : diamètre de la raie

ρ : masse volumique de la solution

μ : viscosité dynamique

En régime laminaire, il y a l'équation de Graetz et de Lévêque:

$$Sh = 1,62 \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d_e}{L} \right)^{1/3}$$

et, en régime turbulent, il y a l'équation de Dittus et Boelter:

$$Sh = 0,023 Re^{0,8} \cdot Sc^{0,33}$$

La meilleure façon pour réduire l'épaisseur δ de la couche est de provoquer le plus de turbulence possible. En général, l'augmentation des frais de pompage rendent inintéressante l'opération en régime pleinement turbulent. La plupart des constructeurs préfèrent opérer en régime "laminaire perturbé", en plaçant des promoteurs de turbulence dans les canaux où se forment les couches de polarisation. [15]

Ces promoteurs permettent également de maintenir une distance entre membranes aussi faible que possible afin de réduire la résistance électrique de la cellule. [16]

Les conséquences de la polarisation sont d'une importance capitale: [14]

- Formation près des membranes de couches de faible concentration qui augmentent la résistance électrique, et par là même, la consommation d'énergie.

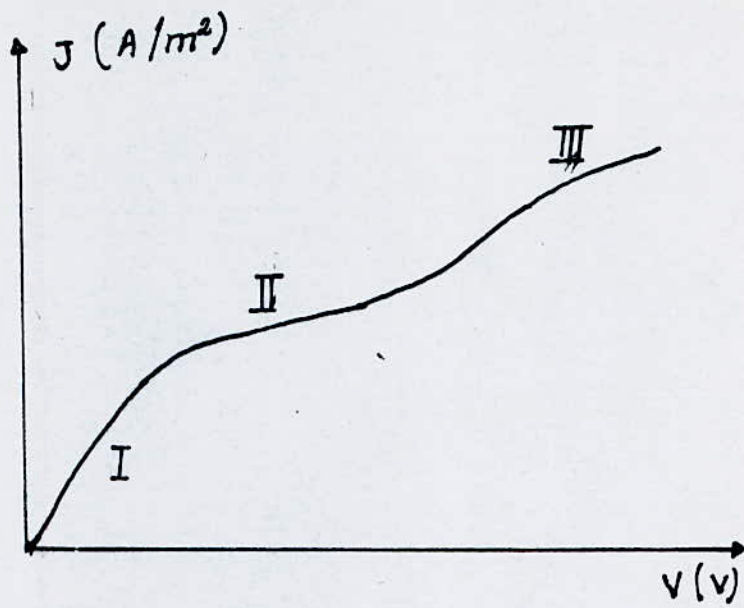


Fig 15 : Courbe de polarisation.

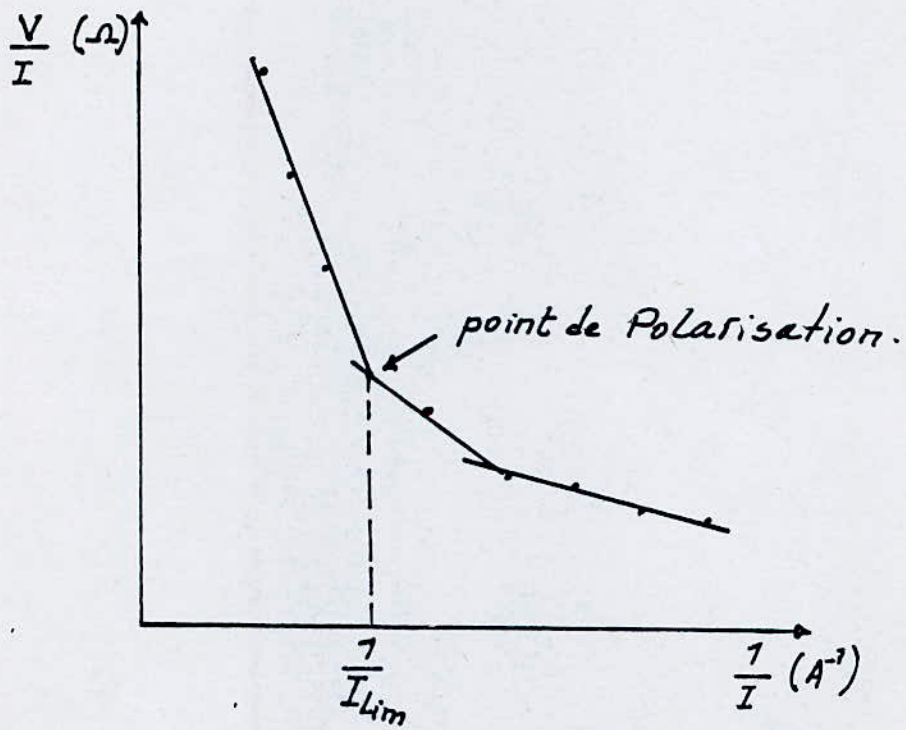


Fig 16 : Détermination expérimentale du point de polarisation.

- Transport du courant par les ions H^+ et OH^- de l'eau, d'où diminution du rendement faradique
- Variations locales de pH qui peuvent entraîner des précipitations, en particulier d'hydroxyde de magnésium lorsque ce dernier élément est présent. La figure 16 montre comment on peut déterminer expérimentalement le point de polarisation d'un module.

La courbe $\frac{V}{I} = f\left(\frac{1}{I}\right)$ (V: tension appliquée au module et I: intensité du courant qui le traverse) a, en général une cassure plus nette au point de polarisation que la courbe $V/I = f(I)$

1 - 2 Moyens utilisés pour lutter contre les effets éventuels de la polarisation [1]

Il est évident que toute installation d'électrodialyse doit fonctionner à une densité de courant opératoire inférieure à la densité de courant limite.

Malgré cela, des phénomènes de polarisation, et, par suite d'entartrage, peuvent se produire localement, dûs par exemple à une mauvaise irrigation.

Plusieurs procédés sont utilisés pour lutter contre les effets éventuels de la polarisation comme l'acidification du circuit de concentration au moyen d'acide sulfurique ou chlorhydrique afin d'augmenter la solubilité des sels.

2 - 0 Polarisation secondaire, empoisonnement et encrassement des membranes

On désigne par polarisation secondaire, les effets irréversibles ou difficilement réversibles de la polarisation primaire, qui est, elle, parfaitement réversible. Ces effets se traduisent souvent par la formation de dépôts insolubles sur les membranes et par la dégradation de leurs performances. [3]

L'empoisonnement des membranes peut résulter de la migration d'espèces ionisées de tailles trop grandes pour traverser les membranes, avec dépôt de gels par dépassement des concentrations critiques correspondantes, ou par blocage des macro-ions, sur et dans les membranes. Ces phénomènes peuvent se produire notamment avec les polymères ionisés, certains tensio-actifs (surfactants) ioniques, les formes colloïdales de l'hydroxyde de fer III aux pH voisins de la neutralité, etc...

La terminologie, pour désigner ces dépôts, n'est pas figée. On appelle souvent entartrage (scaling) les dépôts d'origine minérale, encrassement (fouling) ceux d'origine organique.

2 - 1 Problème de prétraitement

Avant d'être traitée par ED, une eau saline doit, dans certains cas, subir un prétraitement afin d'éliminer les éléments gênants que l'on peut classer en quatre (4) groupes :

- les matières en suspension
- les produits organiques
- les poisons des membranes
- les éléments entartrants

2 - 1-1 Elimination des matières en suspension

Il est indispensable de n'introduire dans un ED que les liquides exempts de matières en suspension afin d'éviter des bouchages des compartiments qui se traduiraient par de mauvaises irrigations et des risques accrus de polarisation.

Pour cela, une infiltration à environ $5\mu\text{m}$ est nécessaire. Dans de nombreux cas, cette filtration est faite en deux étapes :

- d'abord, préfiltration sur filtre à sable ou filtre à diatomées.
- ensuite, finition sur des filtres à cartouches (en acétate de cellulose, par ex

2 - 1 -2 Elimination des matières organiques [1]

Les matières organiques et colloïdales qui sont dans la plupart des cas, très légèrement ionisés, se déposent contre les membranes dont les pores (10 à 50Å) sont de dimensions inférieures à celles des colloïdes (50 à 5000Å).

Comme en général les colloïdes sont chargés négativement, ce sont les membranes anioniques qui sont le plus affectées par ce phénomène de colmatage qu'on appelle fouling.

L'acide humique est un des composés organiques les plus nuisibles pour l'ED. Suivant les caractéristiques de l'eau, un ou plusieurs prétraitements peuvent être nécessaires, décantation avec ou sans floculation, absorption sur charbon actif, etc...

Toutefois, un module colmaté peut être nettoyé par un lavage de quelques heures avec de la soude ($0,1$ à $0,5\text{N}$)

2 - 1-3 Empoisonnement des membranes

Certains corps (fer, manganèse, silice), sont considérés comme de véritables poisons pour les membranes.

En effet, ils peuvent rester bloqués à l'intérieur de la membrane, soit par suite de précipitation sous forme d'hydroxyde, soit par suite, de leur taille ou de leur valence élevée. Cet empoisonnement se traduit par une augmentation de la résistance électrique et une diminution de la selectivité. Dans le cas du dessalement des eaux saumâtres, les concentrations de ces éléments dans l'eau saline que l'on peut considérer comme acceptables sont les suivants:

Fer < 0,3 mg/l

Manganèse < 0,3 mg/l

Sicile < 20 mg/l

Notons que pour le fer, certains auteurs sont beaucoup plus stricts et indiquent comme concentration acceptable pour cet élément, soit 0,1 mg/l, soit 0,05 mg/l.

Au delà de ces valeurs, il est nécessaire d'éliminer ces ions par un pré-traitement qui consiste, en général, en une oxydation (air, permanganate, chlore...) suivie d'une filtration.

Ainsi, on peut oxyder 2 mg/l de Fe^{2+} en Fe^{3+} et 1 mg/l de Mn^{2+} en Mn^{4+} avec une dose de chlore de 2,6 mg/l.

Notons, à ce propos, que le problème de la chloration avant ED est très délicat. En effet, il est nécessaire d'éviter tout excès de chlore à l'entrée du module si l'on ne veut pas avoir une dégradation rapide des membranes anioniques qui sont sensibles en milieu oxydant.

2 - 1-4 Elimination des éléments entartrants (Ca, Mg)

On peut avoir un phénomène d'entartrage dans le circuit de concentration par suite de la précipitation de composés tels que $CaCO_3$, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$ et $CaSO_4$.

On peut, alors, éviter ce risque d'entartrage si l'on élimine les deux éléments en cause (Ca, Mg) au moyen, soit d'un traitement chimique (précipitation), soit d'un adoucissement sur résines échangeuses d'ions.

Le problème est alors un problème économique, car l'installation de prétraitement peut représenter un investissement très important. C'est pourquoi, dans de nombreux cas, on préfère acidifier le circuit de concentration pour éviter la précipitation de CaCO_3 et augmenter le taux de rejet de manière à travailler bien au dessous de la limite de solubilité de CaSO_4 .

3 Electrodialyse à inversion [3]

L'ampleur des problèmes posés par les phénomènes de polarisation secondaire et l'encrassement des membranes est très variée. La nature des solutions à leur apporter l'est également. Une réponse partielle largement développée est l'inversion comme le montre la figure 17, transforme les compartiments de dilution en compartiments de concentration et vice versa.

Elle doit être accompagnée d'une inversion hydraulique, au prix d'une complication de l'alimentation en fluides de l'empilement de cellules. L'intervalle entre chaque inversion est généralement de vingt à trente minutes.

4 Limitation liée au transport d'eau (Fig.18)

Il est, un fait d'expérience, que le transfert de chaque mole de sel s'accompagne du passage d'une certaine quantité d'eau. Ce transport d'eau est la résultante de plusieurs phénomènes élémentaires.

a- le phénomène d'osmose

Dû à la différence de pression osmotique entre les deux solutions, et qui conduit à un transport d'eau dans le sens diluat-concentrat. Ce phénomène n'intervient que lorsque la teneur en électrolyte du concentrat est élevée ($> 1M$), et il est indépendant de la densité de courant. [12]

b- le phénomène d'électro-osmose

Lié à la migration des ions et qui comprend: [17]

* l'eau fortement liée à l'ion par des forces électrostatiques
(eau de première solvatation)

* l'eau drainée par entraînement visqueux ou électroconvection

Ces deux moles de transport d'eau est dû au fait que les membranes sélectives utilisées contiennent une certaine quantité d'eau.

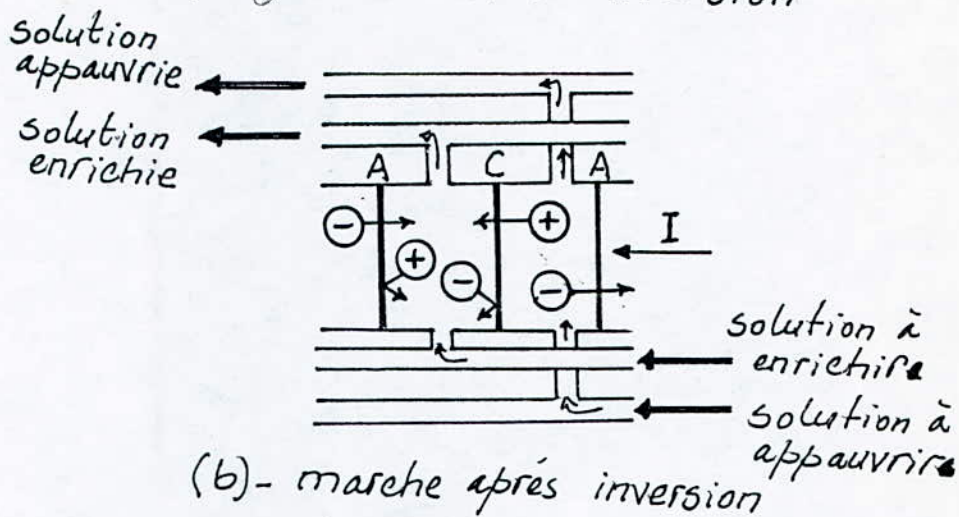
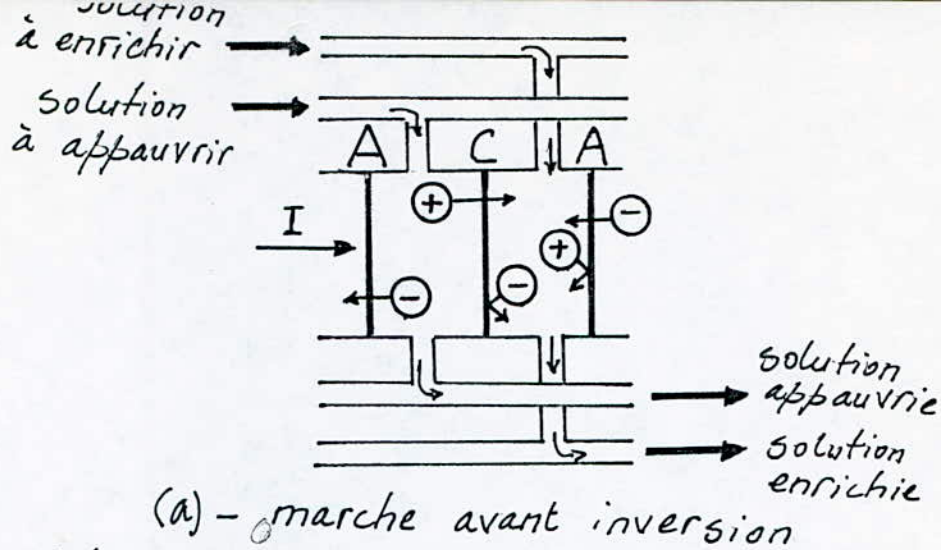


Fig 17 : Electrodialyseur à inversion.

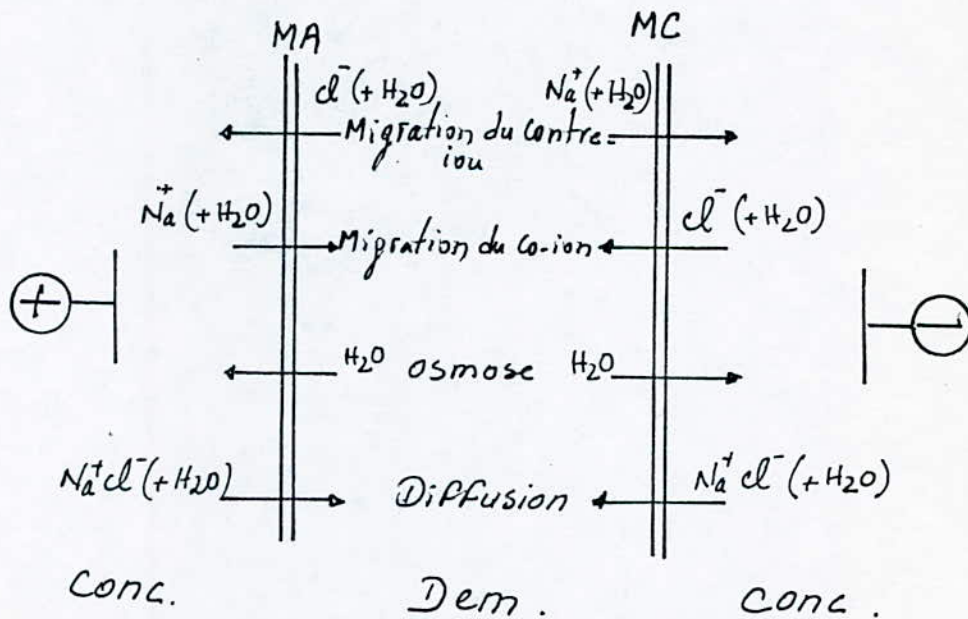


Fig 18 : Mecanisme du transport d'eau à travers les membranes.

Près des groupements fonctionnels de ces membranes, la concentration en contre-ions est très supérieure à celle des co-ions.

Les contre-ions se déplaçant vers une électrode vont donner une impulsion des co-ions comme en solution aqueuse, il en résulte un déplacement de ces molécules d'eau dans le même sens que celui des contre-ions

Le transport électrosmotique d'eau dépend essentiellement de:

- la nature de la membrane

* capacité d'échange

* taux de pontage (% en poids de l'agent réticulant dans la membrane). Plus il est faible, plus la membrane gonfle et plus le transfert d'eau est élevé

- la nature des solutions: grosseur, mobilités des ions et valence

Le gonflement de la membrane varie en fonction de la nature de l'ion compensateur par exemple pour une membrane cationique sulfonique, lorsque l'on passe de la forme Na^+ à la forme Ca^{2+} , le pourcentage d'eau dans la membrane passe de 15 à 7% . [18]

- les concentrations des solutions dans les deux circuits

- de la température

- de la densité de courant: plus le courant sera fort, plus les contre-ions migreront à travers la membrane et entraîneront les molécules d'eau.

Il en résulte que seule l'expérience permet de déterminer le transport d'eau avec précision. On peut, toutefois, en première approximation, adopter la valeur de 12 moles d'eau par équivalent gramme transféré. Cette valeur correspond au nombre d'hydratation primaire qu'il est convenu d'attribuer au chlorure de sodium (seule, l'électro osmose a été prise en compte).

$$t_w (\text{Na}^+) = 8 \text{ moles/équiv.g}$$

$$t_w (\text{Cl}^-) = 4 \text{ moles/équiv.g}$$

Toutefois, des valeurs beaucoup plus importantes peuvent être observées dans certains cas et en particulier lorsque les deux circuits sont à des concentrations très différentes (phénomène d'osmose). [1]

Exemples de calcul

1er cas: soit une eau saumâtre à 5g/l que l'on dessale par électrodialyse jusqu'à 0,5g/l et supposant que la valeur du transport d'eau soit égale à 12 moles/équiv.g. En volume, ce transport d'eau présente:

$$\frac{12 \cdot 18 \cdot 76 \cdot 92}{1000} = 16,61 \text{ l/m}^3$$

soit 1,66%, ce qui est négligeable.

2ème cas: soit une eau à 270g/l (cas de la mer morte), que l'on voudrait des-saler jusqu'à 500 ppm.

Avec $t_w=12$ moles/équivalent.g, le transport d'eau représenterait:

$$\frac{12.18.4600}{1000} \simeq 10001/m^3 \text{ soit } 100\%$$

Il n'est donc pas possible de traiter cette eau par électrodialyse.

Notons qu'avec certaines membranes très peu réticulées (Nepton, par exemple), on a obtenu des transports d'eau de l'ordre de 30% en volume, ce qui représente évidemment un sérieux handicap.

De plus, indépendamment des questions d'investissements en membranes et de consommation d'énergie, le transport d'eau limite les possibilités de l'électrodialyse. (voir 2ème cas)

5 Teneur en ions métalliques

L'obtention de la solution diluée est surtout tributaire de sa concentration finale. En effet, pour que le courant électrique puisse passer, il est indispensable que la teneur en ions métalliques soit suffisante. Dans le cas où la conductivité du diluat est trop faible, la résistance du module augmente, et l'énergie disponible pour la séparation diminue.

6 Fuite de courant

Dans un module d'ED en fonctionnement, tout le courant ne passe pas à travers la surface active des membranes:

- une partie peut passer par les canalisations extérieures: ce sont les fuites de courant externes qui peuvent être la cause de phénomènes de corrosion, ainsi que des perturbations dans les mesures électriques de pH ou de résistance. En valeur relative, ces fuites de courant externes sont en général peu élevées (de l'ordre de 1 à 2% du courant principal).
- une autre partie circule à travers les conduites d'amenée et de distribution de liquide à l'intérieur du module: ce sont les fuites de courant internes qui sont de l'ordre de 2 à 4%. Mais elles peuvent atteindre localement des valeurs plus élevées par suite d'une augmentation accidentelle de la résistance d'une cellule unitaire et être ainsi à l'origine d'échauffements importants par effet Joule, qui peuvent entraîner des brûlures de membranes ou des détériorations de compartiments.

VI Economie du procédé

Dans tout ce qui suit, on raisonnera sur les compartiments de dilution.

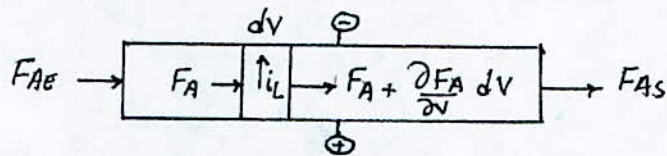
VI - 1 Fonctionnement au courant limite

Ce cas limite est très important en pratique, puisque l'étude correspondante permet de déterminer la surface minimale des membranes qui devraient être utilisées.

VI - 1-1 Calcul de la surface minimale (S) des membranes

VI - 1-1-1 Bilan de matière dans la cellule d'ED:

Ecrivons le bilan de matière du constituant A dans un élément de volume



$$F_{AE} = F_A + \left(\frac{\partial F_A}{\partial V} \right) dx + \frac{i_L \cdot R_g \cdot \bar{t}_+ \cdot dA_c}{Z_+ \cdot F} + \left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \right) dx \quad (1)$$

F_{AE} : flux de matière à l'entrée du compartiment de dilution

\bar{t}_+ : nombre de transport du contre-ion dans la membrane

R_g : rendement en courant

i_L : courant limite

Z_+ : nombre d'électrons mis en jeu

A_c : surface de la membrane cationique

C_a : concentration de la solution

F_{AS} : flux de matière à la sortie du compartiment

Si Q_v désigne le débit volumique du diluat et C_x la concentration molaire locale du constituant A, alors (1) devient:

$$Q_v C_x = Q_v \left(C_x + \frac{\partial C_x}{\partial x} dx \right) + \frac{i_L R_g \bar{t}_+}{Z_+ \cdot F} dx + l \cdot h \frac{\partial C_x}{\partial t} dx \quad (2)$$

- δ - surface de la membrane par unité de longueur de cellule (m²/m)
- l - largeur d'une cellule
- h - épaisseur d'une cellule

La densité de courant limite i_L est reliée au coefficient moyen \bar{k}_d de transfert de matière par la relation:

$$i_L = \frac{z_+ \cdot F \cdot \bar{k}_d}{\bar{t}_+ - t_+} C_x$$

où \bar{t}_+ : nombre de transport de l'ion dans la membrane

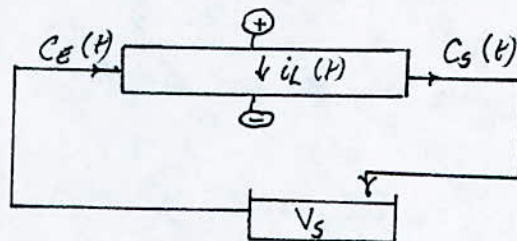
t_+ : nombre de transport de l'ion dans la solution

L'expression (2) prend alors la forme:

$$Q_v \frac{\partial C_x}{\partial x} + \frac{\bar{k}_d R_D \bar{t}_+ \delta C_x}{\bar{t}_+ - t_+} + l \cdot h \left(\frac{\partial C_x}{\partial t} \right) = 0 \quad (3)$$

VI - 1-1-2 Bilan de matière dans le réservoir de stockage

Puisque le volume de la solution saline à traiter en réacteur fermé est trop importante, on associe au module d'ED proprement dit, un bac de stockage de volume V_s et l'on assure une recirculation permanente du mélange.



Soit $C_E(t)$ et $C_S(t)$ les concentrations instantanées à l'entrée et à la sortie du module d'ED, le bilan de matière dans le réservoir de stockage s'écrit alors

$$\underbrace{Q_v C_S(t)}_{\text{entrée}} = \underbrace{Q_v C_E(t)}_{\text{sortie}} + \underbrace{V_s \frac{dC_E(t)}{dt}}_{\text{disparition}} \quad (4)$$

En introduisant le temps de passage $t_s = V_s / Q_v$ de l'électrolyte dans le réservoir il vient:

$$C_S(t) = C_E(t) + t_s \frac{d(C_E(t))}{dt} \quad (5)$$

L'évolution spatio-temporelle de la concentration $C(x, t)$ peut être obtenue par résolution comptée des deux relations (3) et (5).

Cette résolution peut être réalisée dans le cas général, mais le calcul complet est relativement fastidieux et inutilement précis.

En effet, l'intérêt d'une telle opération avec recyclage à partir d'un bac de stockage, réside dans la possibilité de traiter des volumes importants d'électrolytes, de telle sorte que la capacité V_s du réservoir est beaucoup plus grande que celle du module d'ED. Dans ces conditions, l'approximation

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} \ll \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Supposant que le changement de concentration dans le temps est négligeable par rapport à la modification spatiale, est tout à fait raisonnable si V_s est élevée

Cette hypothèse, fondée ici sur l'intuition, a pu être vérifiée mathématiquement [19/2]

Dans ce cas, l'équation (3) devient:

$$Q_v \frac{\partial C_x}{\partial x} + \frac{\bar{K}_d R_\theta \bar{E}_+}{\bar{E}_+ - E_+} \delta C_x = 0 \quad (6)$$

en intégrant

$$\int_{C_E(t)}^{C_1(t)} \frac{dC_x}{C_x} = \int_0^L - \frac{\bar{K}_d R_\theta \bar{E}_+}{(\bar{E}_+ - E_+) Q_v} \delta dx$$

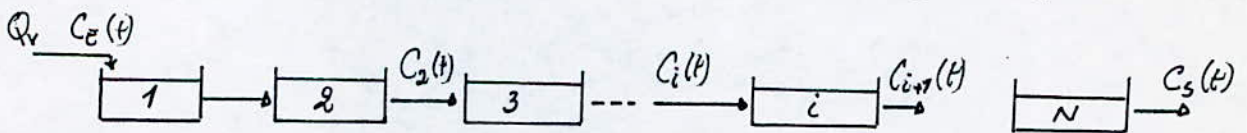
$$C_1(t) = C_E(t) \exp \left[- \frac{\bar{K}_d R_\theta \bar{E}_+}{(\bar{E}_+ - E_+) Q_v} A_c \right] \quad (7)$$

avec:

A_c : surface d'une membrane cationique, si on raisonne sur un cation

$C_1(t)$: concentration de l'électrolyte dans le 1er compartiment de dilution

Mais un module d'électrodialyse comprend N cellules identiques disposées en séries:



Pour la cellule de rang i , la relation entre les concentrations $C_i(t)$ à l'entrée et $C_{i+1}(t)$ à la sortie se déduit aisément de l'expression (7)

$$C_{i+1}(t) = C_i(t) \exp \left[- \frac{\bar{K}_d R_\theta \bar{E}_+ A_c}{(\bar{E}_+ - E_+) Q_v} \right] \quad (8)$$

En écrivant cette équation caractéristique pour les N cellules du module et en faisant le produit membre à membre des égalités correspondantes, il vient:

$$C_S(t) = C_E(t) \exp \left[- \frac{N \bar{K}_d R_\theta \bar{E}_+ A_c}{(\bar{E}_+ - t_+) Q_V} \right] \quad (9)$$

En remplaçant $C_S(t)$ trouvée dans (9) dans l'équation (5), elle devient:

$$C_E(t) \exp \left[- \frac{N \bar{K}_d R_\theta \bar{E}_+ A_c}{(\bar{E}_+ - t_+) Q_V} \right] = C_E(t) + t_s \frac{d C_E(t)}{dt} \quad (10)$$

En intégrant (10) de C_0 à $C_E(t)$ et de 0 à t (en seconde), on trouve:

$$C_E(t) = C_0 \exp \left\{ - \frac{t}{t_s} \left[1 - \exp \left[- \frac{N \bar{K}_d R_\theta \bar{E}_+ A_c}{(\bar{E}_+ - t_+) Q_V} \right] \right] \right\} \quad (11)$$

C_0 : concentration initiale du diluat

VI - 1-1-3 Calcul de l'air S des membranes

L'air S_c des membranes cationiques nécessaires pour l'obtention de la concentration finale C_F du circuit de la déminéralisation après t_F secondes, peut être calculé à partir de (11)

$$N A_c = - \frac{Q_V (\bar{E}_+ - t_+)}{R_d R_\theta \bar{E}_+} \ln \left[1 - \frac{t_s}{t_F} \ln \left(\frac{C_0}{C_F} \right) \right] \quad (12)$$

La surface totale des membranes cationiques est:

$$S_c = (N + 1) A_c \quad (13)$$

La surface totale des membranes anioniques est:

$$S_A = N A_c \quad (14)$$

Donc, la surface totale des membranes est:

$$S = (2N + 1) A_c \quad (15)$$

Le coefficient moyen de transfert de matière K_d peut être déduit à partir du nombre adimensionnel de Sherwood.

En régime laminaire, il y a l'équation de Graetz et de Levêque:

$$Sh = \frac{\bar{K}_d d_e}{D_A} = 1,62 \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d_e}{L} \right)^{0,33} \quad (16)$$

avec $d_e = 4$ section de passage/périmètre mouillé = $\frac{2l \cdot h}{1+h}$

$$\text{avec } Re = \frac{\bar{V} h}{\nu}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_A}$$

\bar{V} : vitesse moyenne du fluide

$$d'o\grave{u}: K_d = 1,62 \left(\text{Re Sc} \frac{de}{L} \right)^{1/3} \frac{DA}{de} \quad (17)$$

$$\text{en rempla\c{c}ant Re et Sc dans (17), on obtient } \bar{K}_d = 1,62 \left(\frac{DA^2 \nabla}{L \cdot de} \right)^{1/3} \quad (18)$$

en rempla\c{c}ant l'expression de \bar{K}_d trouvée en (18), dans l'équation (12), A_c devient, sachant que $Q_v = \bar{v} \ell \cdot h$

$$A_c = -0,6173 \ell \cdot \left(\frac{h^4 L}{D_A^2} \right)^{1/3} \cdot \frac{(\bar{e}_+ - e_+) \bar{v}^{2/3}}{N R_0 \bar{e}_+} \cdot \frac{1}{\eta} \left[1 - \frac{t_s}{t_f} \ln \frac{C_0}{C_f} \right] \quad (19)$$

VI - 1-2 Recherche du point optimal de fonctionnement

Le coût total C_T du fonctionnement de l'installation par unité de temps peut être décomposé en quatre termes distincts: [21]

$$C_T = \underbrace{C_e \bar{i} A_c U_c}_A + \underbrace{C_p Q_v \Delta P}_B + \underbrace{C_{IS}}_C + \underbrace{C_c}_D \quad (20)$$

où:

A: le coût de l'énergie électrique consommée

B: l'énergie mécanique de pompage

C; les frais d'amortissements des investissements et de fonctionnement de l'ED (remplacement des membranes)

D: le prix des équipements de contrôle, réservoirs, vannes... assimilables à un terme constant C_c

Dans l'expression (20):

\bar{i}_L : densité de courant limite moyenne pendant la durée de l'opération

U_c : tension du module d'ED supposée constante pour un fonctionnement au courant limite dont l'expression est:

$$\bar{i}_L = \frac{z_+ F V_s}{t_f A_c} (C_0 - C_f)$$

Le terme correspondant à l'énergie électrique consommée, $C_e \bar{i}_L A_c U_c$ ne dépend donc pas de la vitesse débitante du diluat et peut être ainsi englobé dans les frais fixes C_c .

Il vient alors:

$$C_T = C_p Q_v \Delta P + C_{IS} + C' \quad (21)$$

Par ailleurs, la chute de pression dans un canal rectangulaire de longueur L est donnée par

$$f = \frac{\Delta P}{\frac{L}{h} \frac{1}{2} \rho \bar{v}^2} = 0,107 Re^{-0,22} \quad (22)$$

f: fugacité

Si la puissance mécanique dissipée dans l'appareillage annexe représente R% de celle dissipée dans les compartiments de dilution, on aura:

$$Q_V \Delta P = (1+R) Q_V f \cdot \frac{L}{h} \cdot \frac{1}{2} \rho \bar{v}^2 \quad (23)$$

mais $Q_V = L \cdot h \cdot \bar{v}$

$$Q_V \Delta P = (1+R) f A_c \cdot \frac{1}{2} \rho \bar{v}^3 \quad (24)$$

On notera, à partir de (21), que le premier terme représentant le coût du pompage, est une fonction croissante de \bar{v} , alors que le second ($C_1 S$) en est une fonction décroissante.

Il existe donc une valeur optimale de \bar{v} qui peut être obtenue par annulation de la dérivée $\frac{dC_t}{d\bar{v}}$.

La valeur \bar{v} trouvée minimise donc C_t (voir fig.19)

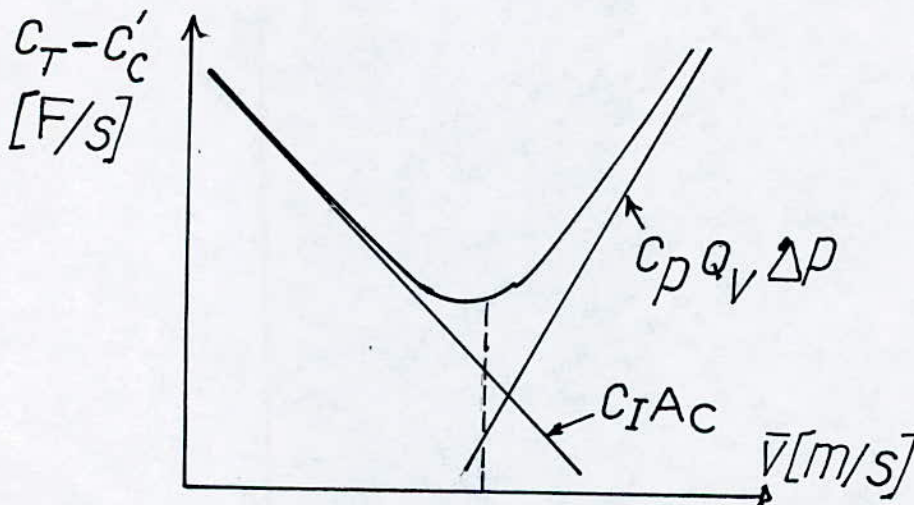


Fig.19 Minimisation du coût total opératoire

VI - 2 Fonctionnement à densité de courant i constante

Dans la plupart des systèmes électrochimiques et, en particulier en ED, le fonctionnement permanent au courant limite de diffusion constitue un phénomène indésirable qu'il faut éviter (voir chapitre VI).

On se propose donc d'opérer à une densité de courant i constante inférieure à i_L .

Dans des conditions hydrodynamiques fixées, le coût total de fonctionnement du procédé par unité de temps est:

$$C_T = C_e I U_c + C_p Q_v \Delta P + C_I S + C_c \quad (20)$$

où l'intensité totale I reste constante pendant toute la durée de l'opération et dont l'expression est:

$$I = i A c = \frac{z F V_s (C_o - C_f)}{t_F} = \text{constante} \quad (25)$$

Pour une densité de courant i imposée, l'aire des membranes est parfaitement définie à partir de (25).

La densité de courant optimale permettant de minimiser C_T est obtenue:

- en explicitant : $U_c = U_o + R_e i$ (26)

- en exprimant le terme électrique $Q_v \Delta P$ sous la forme

$$Q_v \Delta P = (1+R) F \cdot A_c \cdot \frac{1}{2} \rho \bar{v}^3 = (1+R) F \cdot \frac{1}{2} \rho \bar{v}^3 \cdot \frac{I}{i} \quad (27)$$

La combinaison des relations (20) et (27) fournit alors l'expression suivante du coût C_T

$$C_T = I \left[C_e R_e i + \frac{1}{i} \left[C_I + C_p \cdot (1+R) F \cdot \frac{1}{2} \rho \bar{v}^3 \right] \right] + C_c + C_e U_o I \quad (28)$$

La densité de courant optimale est obtenue en annulant la dérivée $\frac{\partial C_T}{\partial i}$, on obtient ainsi:

$$i_{opt} = \left[\frac{C_I + C_p (1+R) F \cdot \frac{1}{2} \rho \bar{v}^3}{R_e C_e} \right] \quad (29)$$

et $A_{c,opt} = \frac{I}{i_{opt}}$
 ce qui conduit à:

$$S_{opt} = (2N+1)A_c = (2N+1) \frac{I}{i_{opt}} \quad (30)$$

VI - 2-1 Possibilité d'opérer à i_{opt} jusqu'à la fin du procédé

Dans le cas d'un fonctionnement à densité de courant constante, il importe de vérifier que la densité opératoire reste constamment inférieure à la densité de courant limite, qui diminue au cours de l'opération par suite de l'appauvrissement de la solution en espèce électro-active.

On a ainsi:

- au début de l'opération ($t=0$)

$$i_L = \frac{z_+ F \bar{K}_d C_0}{\bar{t}_+ - t_+}$$

- à la fin de l'opération ($t=t_f$)

$$i_L = \frac{z_+ F \bar{K}_d C_F}{\bar{t}_+ - t_+}$$

puisque $C_F < C_0$, donc $i_L(t=0) > i_L(t=t_f)$.

Il n'est pas possible de réaliser l'opération électrochimique à la densité de courant optimale jusqu'à la fin du procédé.

Si i_{opt} est supérieur à $i_L(t)$ à l'instant t considéré.

Il existe une concentration critique en dessous de laquelle la densité opératoire devra être diminuée.

La concentration critique C^* jusqu'à laquelle il serait possible d'opérer sans difficulté est donnée par:

$$C^* = \frac{i_{opt}}{i_L(t=0)} C_0 \quad (31)$$

Remarque: dans tout ce qui précède, on considère que le transport d'eau est négligeable ($V_s = cte$).

I - Réalisation d'un module d'électrodialyse

Pour réaliser un électrodialyseur, il faut disposer de bonnes membranes, connaître les phénomènes de transport dans et auprès de ces membranes, et leur associer une technologie adaptée.

1/ - Caractéristiques des membranes d'ED.

1-1 - Nature des membranes.

Les membranes utilisées sont des membranes homopolaires comportant des groupes ionisés; leur mode de fabrication est homogène, obtenues par fixation d'un groupement fonctionnel sur un support inerte.

Les caractéristiques techniques de ces membranes sont présentées dans le tableau suivant:

Désignation commerciale	Type des membranes	Epaisseur <i>μm</i>	Résistance élec- -trique ds NaCl <i>Ω.cm⁻¹</i>	Nbre de trpt du ctre-ion ds NaCl
ASAHI Glass Selemion CMV	cationique	110 à 150	3 à 5 (0,5M)	0,91 (0,5M)
Selemion AMV	anionique	110 à 150	3 à 5 (0,5M)	0,93 (0,5M)

1 - 2 - Tenue en température

La résistance spécifique de ces membranes en fonction de la température diminue de 70% lorsque la température passe de 25 à 75°C.

1 - 3 Résistance aux agents chimiques.

La résistance de ces membranes aux quelques agents chimiques est résumée dans le tableau ci-dessous.

Type de membrane	NaCl 3%	HCl 20%	H ₂ SO ₄ 4%	Acide acétique 50%	Méthanol	Phénol	Oxyd fort
C M V	0	0	0	0	0	+	+
A M V	0	0	0	0	0	+	+

0 : non attaquée

+ : attaquée

1 - 4 Durée de vie.

D'après les conditions d'utilisation variées, on peut estimer la durée de vie moyenne de ces membranes à 2 ans.

2/ - Module d'électrodialyse

Cet électrodialyseur est constitué par un empilement de membranes alternativement anioniques et cationiques, séparées par des compartiments dans lesquels circulent les solutions de déminéralisation et de concentration.

Le schéma éclaté de cet électrodialyseur est représenté à la fig.n°1

2 - 1 Empilement des cellules.

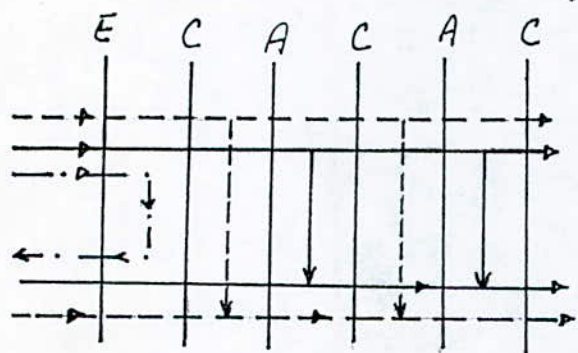
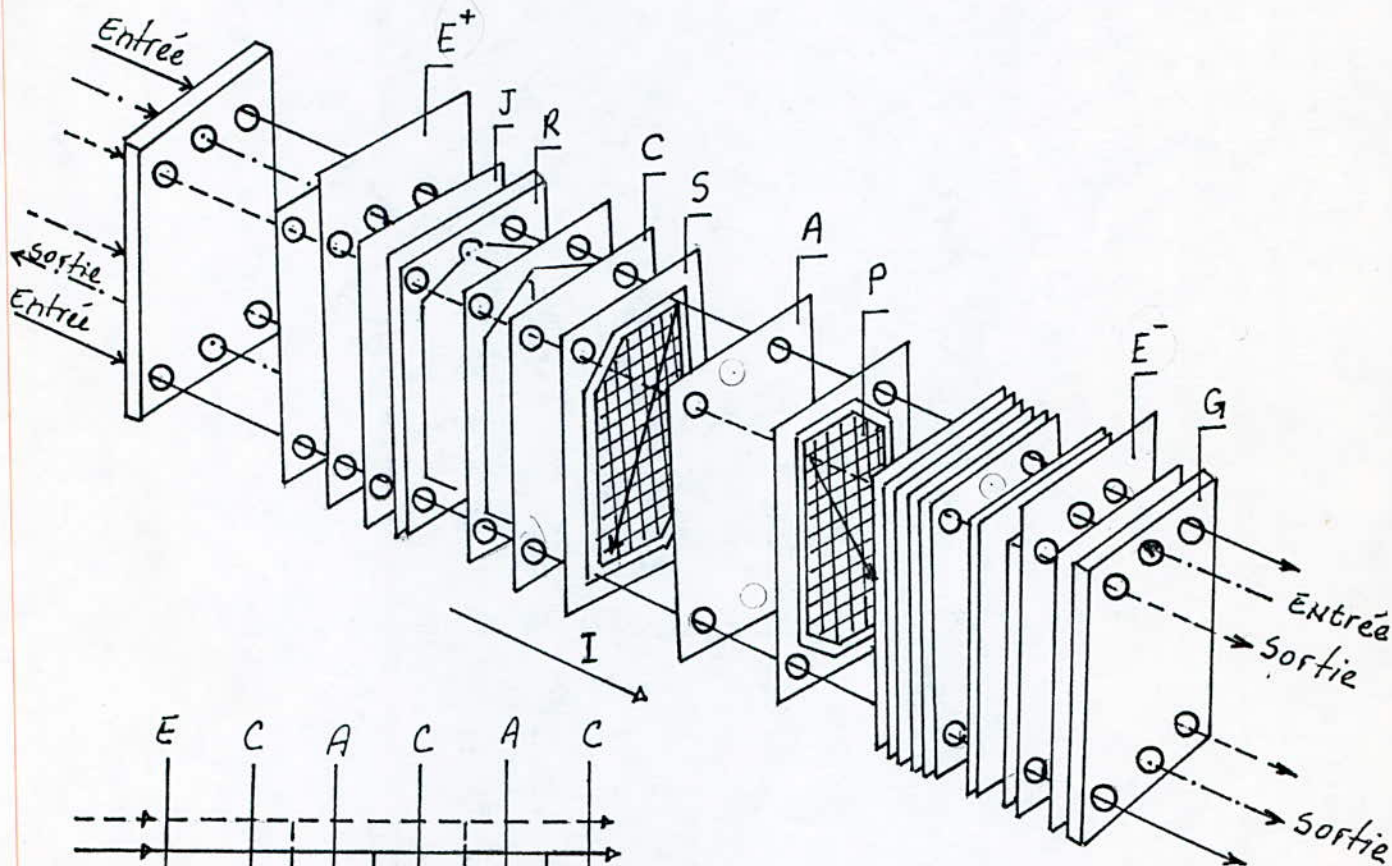
Les dimensions hors tout des membranes sont de 134x75mm², elles sont séparées par des joints d'étanchéité et aussi par des cadres séparateurs constituant une grille tissée à partir d'un fil de 0,5mm de diamètre formant des trous rectangulaires de 0,8x1mm²

L'épaisseur d'un compartiment est de 1mm. La périphérie du cadre constitue le joint d'étanchéité du compartiment.

Les parties supérieures et inférieures de ces joints et des membranes sont percées de trous dont la superposition constitue les rampes d'alimentation de collecte des solutions diluées et concentrées parcourant l'empilement.

Les canaux de chaque type (dilué, concentré) communiquent avec les compartiments du même type.

- Circuit de déminéralisation
- - - - - Circuit de concentration
- · · · · Circuit de rinçage des électrodes



- E: Eléctrodes
- J: Joint d'électrode
- R: Compartiment de rinçage des électrodes
- C, A: Membranes cationique et anionique
- S: Joint séparateur
- P: Promoteur de turbulence
- I: Courant électrique
- G: Porte électrode

Fig A: Vue éclatée de l'électrodialyseur.

La surface utile des membranes est de 50,7 % de la surface totale qui est de 100,5 cm².

La position de travail des cellules est verticale. Le débit nominal traversant un compartiment est de 32,4 l/h; la vitesse linéaire moyenne de la solution en négligeant la présence du cadre séparateur, est de 5 cm/s, une correction tenant compte de la présence du promoteur de turbulence conduit à une vitesse de 6 cm/s.

Le nombre de Reynolds correspondant est voisin de 90.

Le principe de ces empilements est d'avoir à côté de chaque électrode, des membranes cationiques qui peuvent mieux supporter les conditions électrochimiques plus sévères causées par le voisinage des électrodes, notamment les conditions oxydantes du compartiment anodique.

2-2)-Electrodes.

Le module est équipé de deux électrodes qui sont placées à chacune des extrémités. On a utilisé deux familles d'électrode:

-Une paire d'électrodes métalliques: comportent un métal à base de Nickel recouvert d'or. Ces électrodes ont une durée de vie assez longue.

- Une paire d'électrodes en graphite: de moindre coût et de durée de vie plus faible.

3/- Environnement hydraulique et électrique (Fig n° 8).

3-1. Circuit hydraulique.

Le procédé utilisé étant le procédé discontinu, l'eau est introduite dans deux cuves, l'une de déminéralisation, l'autre de concentration.

Au début de l'opération, ces deux cuves sont remplies de la solution à déminéraliser.

La solution est aspirée par des pompes, et la vitesse est réglée par des débitmètres placés dans les circuits de recirculation.

Le système opère ainsi jusqu'à l'obtention des concentrations désirées dans les deux cuves.

3-2. Système électrique.

L'utilisation d'un générateur de courant faible nous a permis de contrôler les variations du courant au niveau de la cellule.

Les tensions des cellules étant de l'ordre du volt, suivant la surface de la cellule, l'intensité de courant varie peu avec la tension. Pour cela, on utilise un potentiostat type TACUSSEL qui est adapté aux séquences d'inversion de courant.

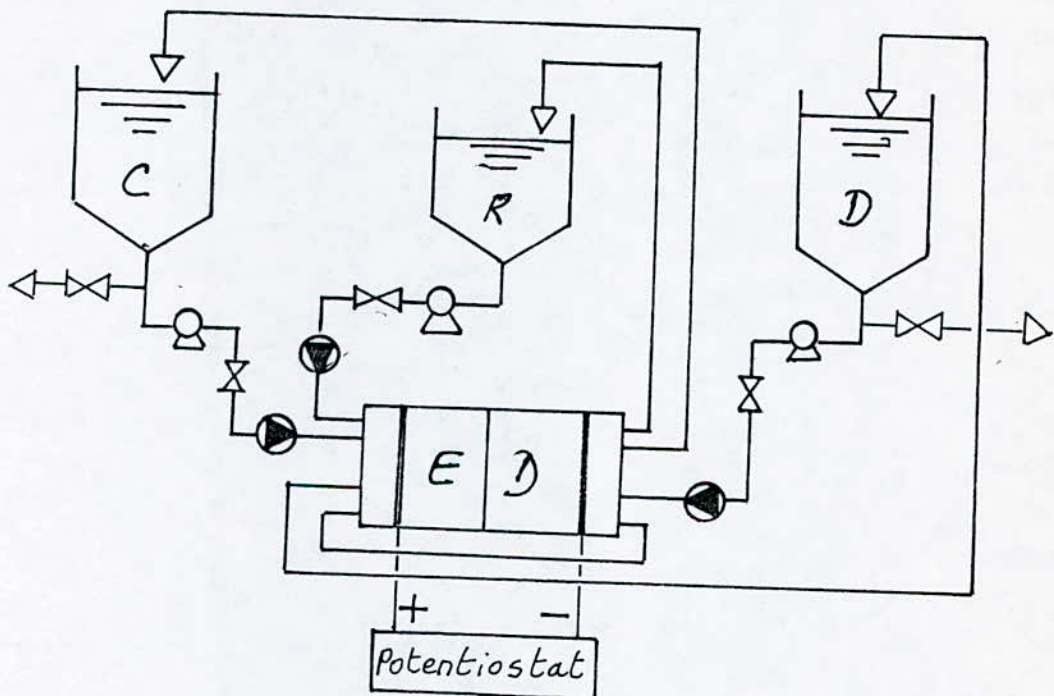
II- Mode opératoire :

Le mode opératoire est le suivant:

- Remplir les deux bacs de concentrat et de diluat avec les solutions désirées, à des concentrations c et c' et des volumes v et v' .
- Remplir le bac du circuit de rinçage des électrodes avec une solution H_2SO_4 0,2 N.
- Fixer le courant opératoire.
- Régler les vitesses de passage des solutions aux valeurs désirées.

Pour l'électrodialyse à inversion, on inverse les polarités des électrodes ainsi que les circuits hydrauliques.

Les prélèvements des échantillons se font à la sortie du module et ceci pour des facilités d'exploitation.



(C): Bac de stockage du diluat

(D): Bac de stockage du concentrat

(R): Bac de rinçage des électrodes

Fig B : Installation du module d'électrodialyse

III- Exposé des résultats et discussion:

III-1- Essais effectués sur eau saumâtre :

III-1-1- Evolution de la concentration de la solution dans le circuit de déminéralisation en fonction de la vitesse de passage :

Lors de cette expérience, nous avons étudié l'influence de la vitesse de passage de la solution sur l'évolution de la concentration de cette dernière.

Pour cela, on a travaillé à 3 débits différents (2,7 ; 5,4 et 16,2 l/h) en imposant une densité de courant de 12mA/cm².

La concentration initiale de la saumure étant de 2,5 g/l (en NaCl).

Le volume de la solution à déminéraliser est de 25 litres.

A intervalle de temps réguliers (15 mn), on dose la concentration de la saumure par la méthode de Mohr (voir annexe).

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux I, II et III :

Tableau I : $\bar{I} = 0,6$ A ; $C_0 = 2,5$ g/l ; $V = 3$ cm/s ;

t (mn)	15	30	45	60	75	90
$C_E(t)$ (g/l)	2,41	2,33	2,25	2,17	2,10	2,02

t(mn)	105	120	135	150
$C_E(t)$ (g/l)	1,95	1,89	1,82	1,76

Tableau II : $I = 0,6$ A ; $C_0 = 2,5$ g/l ; $V = 6$ cm/s

t (mn)	15	30	45	60	75	90
$C_E(t)$ (g/l)	2,41	2,32	2,23	2,15	2,01	2,00

t (mn)	105	120	135	150	165	180
$C_E(t)$ (g/l)	1,92	1,85	1,79	1,72	1,66	1,60

t (mn)	195	210	225	240
$C_E(t)$ (g/l)	1,54	1,49	1,43	1,38

Tableau III : $I = 0,6$ A ; $C_0 = 2,5$ g/l ; $V = 18$ cm/s ;

t(mn)	15	30	45	60	75	90
$C_E(t)$ (g/l)	2,41	2,32	2,23	2,15	2,07	1,95

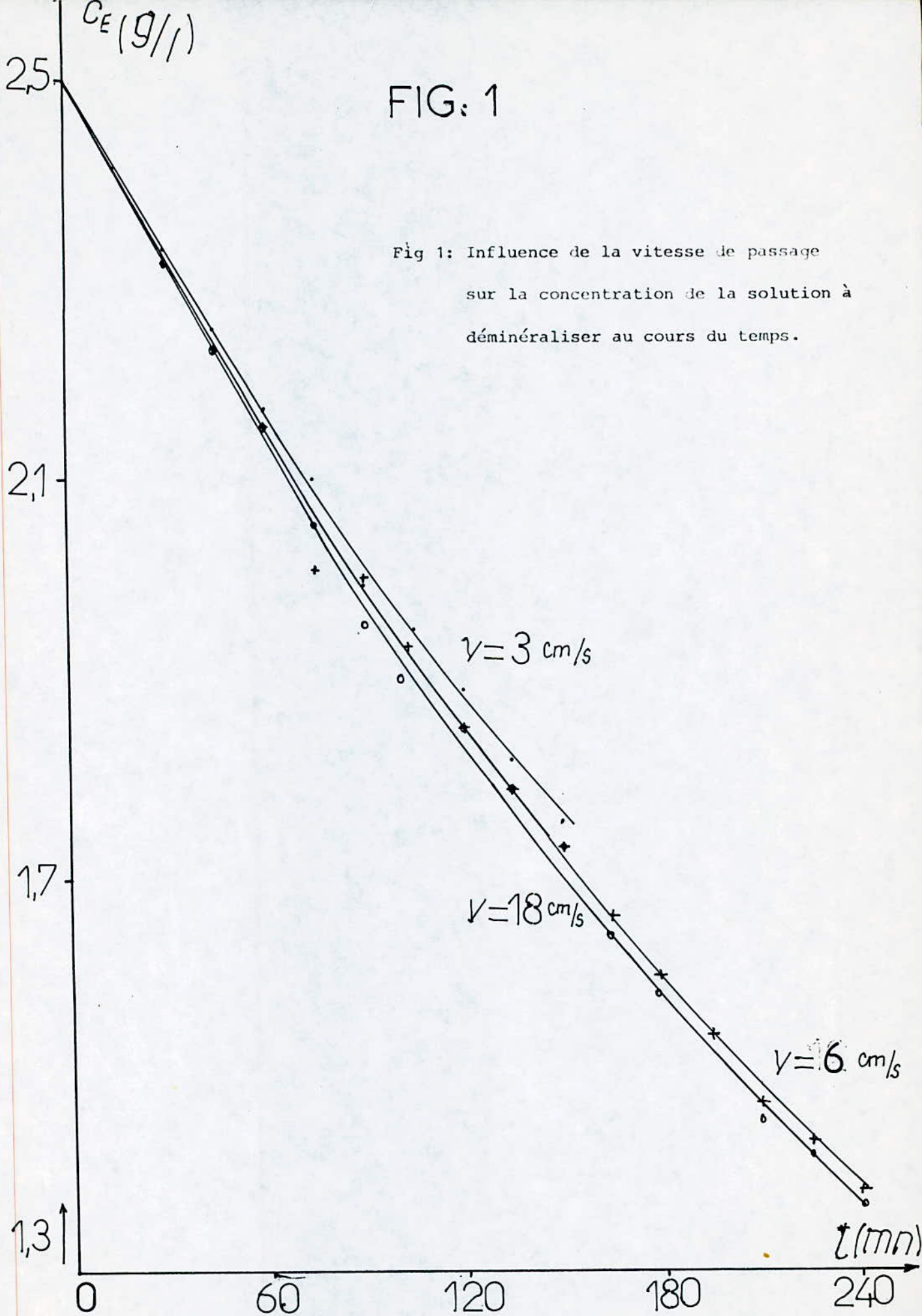
t(mn)	105	120	135	150	165	180
$C_E(t)$ (g/l)	1,90	1,85	1,78	1,72	1,65	1,59

t (mn)	195	210	225	240
$C_E(t)$ (g/l)	1,54	1,48	1,42	1,37

La Fig(1) établie à partir des tableaux ci dessus, nous permet de choisir pour une concentration donnée, la vitesse optimale la plus économique.

FIG: 1

Fig 1: Influence de la vitesse de passage sur la concentration de la solution à déminéraliser au cours du temps.



C'est ainsi que pour une concentration initiale de 2,5 g/l, on constate que la vitesse de passage dans le domaine d'étude (3 à 18 cm/s), influe peu sur l'évolution de la concentration en fonction du temps. De ce fait, pour des considérations économiques, nous opéreront à une vitesse de 6 cm/s. En effet, triplé cette dernière ne diminuerait la concentration que de 0,83% .

Donc, dans tout ce qui suit, on travaillera avec une vitesse de 6 cm/s (5,4 l/h).

* Remarque: La vitesse de passage est déduite du débit:

$$Q_v = V.l.h$$

Q_v : débit en m³/s

V : vitesse de passage dans le circuit de déminéralisation en m/s

l : largeur d'un compartiment de dilution en m

h : épaisseur d'un compartiment de dilution en m

III-1-2* Influence de la densité de courant sur la concentration finale de la saumûre :

Ayant fixé la vitesse de passage à 6 cm/s, nous avons étudié l'influence de la densité de courant sur la concentration finale de la saumûre après un temps fixé à 4 heures.

Pour cela, on a travaillé à 4 densités de courant différentes.

Pour chaque essai, la concentration initiale est de 2,5 g/l.

Des échantillons ont été prélevés toutes les 15 minutes et dosés par la méthode de Mohr.

Le volume de la solution à déminéraliser est toujours de 2,5 l.

Les résultats sont résumés dans le tableau IV

t (mn)	I = 0,2 A	I = 0,4 A	I = 0,6 A	I = 0,8 A
	$C_E(t)$ (g/l)	$C_E(t)$ (g/l)	$C_E(t)$ (g/l)	$C_E(t)$ (g/l)
15	2,475	2,440	2,410	2,385
30	2,435	2,370	2,310	2,250
45	2,410	2,320	2,240	2,140
60	2,380	2,270	2,180	2,065
75	2,340	2,210	2,090	1,965
90	2,330	2,115	2,010	1,875
105	2,295	2,115	1,930	-----
120	2,250	2,065	1,870	-----
135	2,235	2,005	1,786	-----
150	2,210	1,955	1,720	-----
165	2,180	1,920	1,690	-----
180	2,155	1,840	1,625	-----
195	2,130	1,825	1,555	-----
210	2,110	1,775	1,510	-----
225	2,075	1,730	1,450	-----
240	2,050	1,690	1,395	-----

Tableau IV : Influence de la densité de courant sur la concentration finale de la saumûre

A partir du tableau mentionné préalablement, on a pu tracer le faisceau de courbes représentées dans la Fig(2) donnant l'évolution de la concentration du sel (NaCl) en fonction du temps pour différentes valeurs de la densité de courant.

*Remarque : Pour le dernier essai, c'est à dire, pour la densité de courant de 16 mA/cm², la manipulation a été arrêtée au bout de 90 mn, car le courant opératoire avoisine le courant limite (vu que le courant limite est proportionnel à la concentration et que celle-ci diminue au cours du temps).

Ce courant limite peut être calculé à partir de la relation établie dans le chapitre V (voir polarisation):

$$i_{Lm} = \frac{z_+ F \bar{K}_d}{t_+ - t_-} C_E(t)$$

avec $C_E(t)$: concentration à l'entrée de l'électrodialyseur à l'instant t en éq-gr/m³.

Déterminons d'abord le coefficient moyen de transfert de masse \bar{K}_d : \bar{K}_d est donné par l'équation suivante (voir chap V) :

$$\bar{K}_d = 1,62 \left(\frac{D_{Na^+} \bar{v}}{L \cdot de} \right)^{1/3}$$

Prigent et Coll(1974) ont mesuré, pour une membrane très comparable à la CMV, un coefficient de diffusion de l'ion Sodium $D_{Na^+} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

avec

$$de = \frac{2 \cdot l \cdot h}{l + h}$$

- L = Longueur d'une membrane en mètre

$L = 0,1 \text{ m}$.

$$\bar{K}_d = 1,62 \left(\frac{(2 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 0,06}{0,1 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/3}$$

$$\bar{K}_d = 2,169 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

Pour une membrane CMV, \bar{v} est pris égal à 0,01. [3]

Le nombre de transport de Na^+ dans la saumûre est voisin de 0,5. [10]

À $t = 90 \text{ mn}$, $C_E(t) = 1,875 \text{ g/l NaCl}$

ce qui correspond à une densité de courant limite

$$i_{lim} = 16,8 \text{ mA/cm}^2$$

La Fig(2) confirme que le taux de déminéralisation augmente avec la densité de courant, comme le prévoit la théorie.

FIG. 2

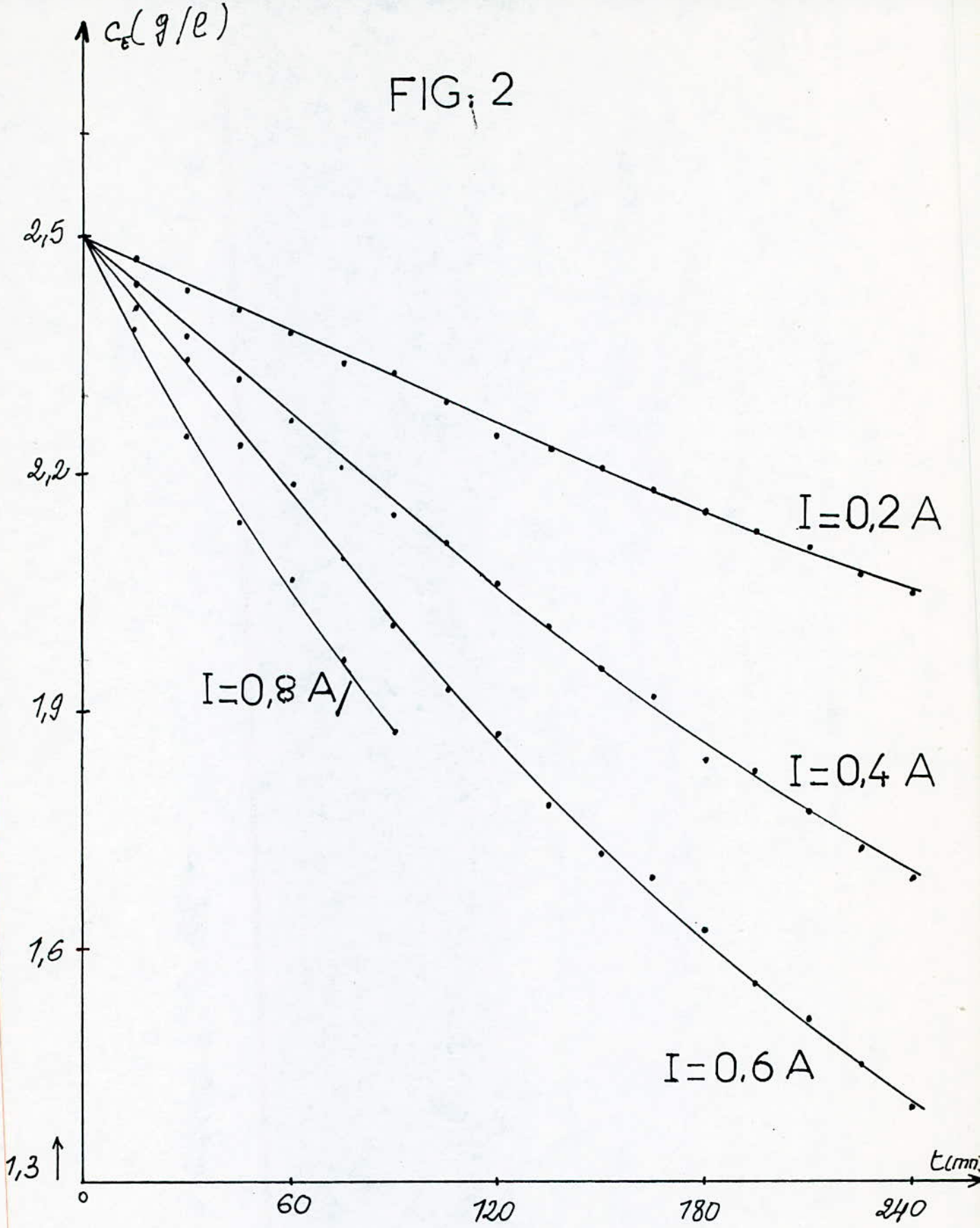


Fig 2: Influence de la densité de courant sur la concentration de la solution à déminéraliser au cours du temps.

III-1-3- Influence de la concentration initiale sur le rendement Faradique :

Le but de cette expérience est de déterminer le rendement Faradique , et ce, en fonction de la concentration initiale de la solution à déminéraliser.

Pour ce faire, on a fixé la vitesse de passage (6 cm/s) et la densité de courant (12 mA/cm²) et on a fait varier la concentration initiale de la saumûre.

Des échantillons ont été prélevés toutes les 15 mn.

Le rendement Faradique représente le rapport entre la quantité de sel théorique qui devrait passer d'un circuit à l'autre sur la quantité réelle qui est passée.

Ce même rapport peut être exprimé par:

$$R_F = \frac{C_E(th)}{C_E(pr)}$$

R_F : Rendement Faradique

$C_E(th)$: Concentration théorique à l'entrée du module

$C_E(pr)$: Concentration pratique à l'entrée du module

La concentration pratique est déterminée comme suit:

Lors de l'établissement des différentes équations du chapitre VI-1, on a supposé qu'on travaillait à la densité de courant limite, mais ceci ne peut se faire à cause des problèmes de polarisation que cela engendre.

La relation donnant la concentration d'entrée en fonction du temps est donnée par la relation (11) chap VI).

$$C_E(t) = C_0 \exp \left\{ -\frac{t}{t_s} \left[1 - \exp \left[-\frac{N F R_0 \bar{E}_+ A_c}{(t_+ - t_-) Q_v} \right] \right] \right\} \quad (1')$$

Mais lors de nos manipulations, on a travaillé à des densités de courant opératoires inférieures à la densité de courant limite.

donc

$$i_{op} = \frac{Z_+ F \bar{K}_d C^*}{\bar{t}_+ - t_+}$$

où

i_{op} : la densité de courant opératoire

C^* : concentration à laquelle le courant limite correspond à i_{op} à l'instant t .

En reportant la valeur de i_{op} dans l'équation(1'), cette dernière devient:

$$C_E(t) = C_0 \text{Exp} \left\{ -\frac{t}{t_s} \left[1 - \text{Exp} \left[-\frac{N i_{op} R \theta \bar{t}_+ A_c}{Z_+ F Q_v C^*} \right] \right] \right\} \quad (1'')$$

Déterminons d'abord C^* :

$$C^* = \frac{i_{op} (\bar{t}_+ - t_+)}{Z_+ F \cdot \bar{K}_d}$$

$$\bar{K}_d = 2,169 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} ; \quad i_{op} = 12 \text{ mA/cm}^2$$

$$C^* = 1,34 \text{ g/l}$$

En reportant la valeur de C^* dans l'équation(1''), on pourra alors tracer les courbes théoriques pour les différentes concentrations initiales.

Les résultats obtenus expérimentalement sont reportés dans le tableau V.

t (mn)	$C_0 = 2,5 \text{ g/l}$		$C_0 = 3,75 \text{ g/l}$		$C_0 = 5,0 \text{ g/l}$	
	$C_E(t) \text{ (g/l)}$	$R_F \cdot 10^2$	$C_E(t) \text{ (g/l)}$	$R_F \cdot 10^2$	$C_E(t) \text{ (g/l)}$	$R_F \cdot 10^2$
15	2,41	100,02	3,66	99,97	4,90	100,00
30	2,34	99,07	3,56	100,17	4,82	99,89
45	2,21	100,58	3,46	100,01	4,73	98,78
60	2,16	98,31	3,36	100,38	4,70	98,36
75	2,08	97,13	3,33	98,27	4,55	99,42
90	2,00	95,59	3,26	97,21	4,46	99,17
105	1,90	94,60	3,11	98,41	4,33	99,76
120	1,88	89,15	3,06	96,46	4,31	97,76
135	1,80	85,97	3,00	94,55	4,20	97,76
150	1,73	81,17	2,96	91,78	4,16	96,53
165	1,70	73,43	2,80	92,53	4,08	95,18
180	1,63	65,83	2,75	89,39	4,00	94,01
195	1,51	57,70	2,70	85,83	3,93	92,52
210	1,46	43,38	2,63	82,38	3,83	91,59
225	1,40	25,36	2,58	77,63	3,78	89,26
240	1,40	6,23	2,51	72,63	3,58	90,34

Tableau V : Influence de la concentration initiale
sur le rendement Faradique.

En traçant $C_E(t)$ en fonction du temps (voir fig 3), (théorique et expérimentale), on remarque que l'écart entre la valeur théorique et expérimentale devient plus important quand la concentration initiale de la saumûre diminue.

Cette constatation est plus visible en traçant R_F en fonction du temps (voir Fig 4).

En effet, lorsque la concentration diminue, la mobilité des ions augmente. Ceci va faire augmenter le flux nuisible d'anions dans la membrane cationique et vice-versa. On aura donc un encrassement progressif des membranes au cours du temps, ce qui constituera une résistance additive pour le module d'électrodialyse.

Ceci peut être vérifié en déterminant la constante de vitesse de disparition pour les différentes concentrations C_0 .

Supposant que la réaction est d'ordre 1; la vitesse de disparition des ions du compartiment de dilution s'écrit:

$$- \frac{dC_E(t)}{dt} = k C_E(t) \quad \text{avec } k : \text{ constante de vitesse}$$

$$\int_{C_0}^{C_E(t)} \frac{dC_E(t)}{C_E(t)} = \int_0^t -k dt$$

$$\ln \frac{C_E(t)}{C_0} = -kt$$

Les valeurs sont reportés dans le tableau VI pour les différentes concentrations initiales.

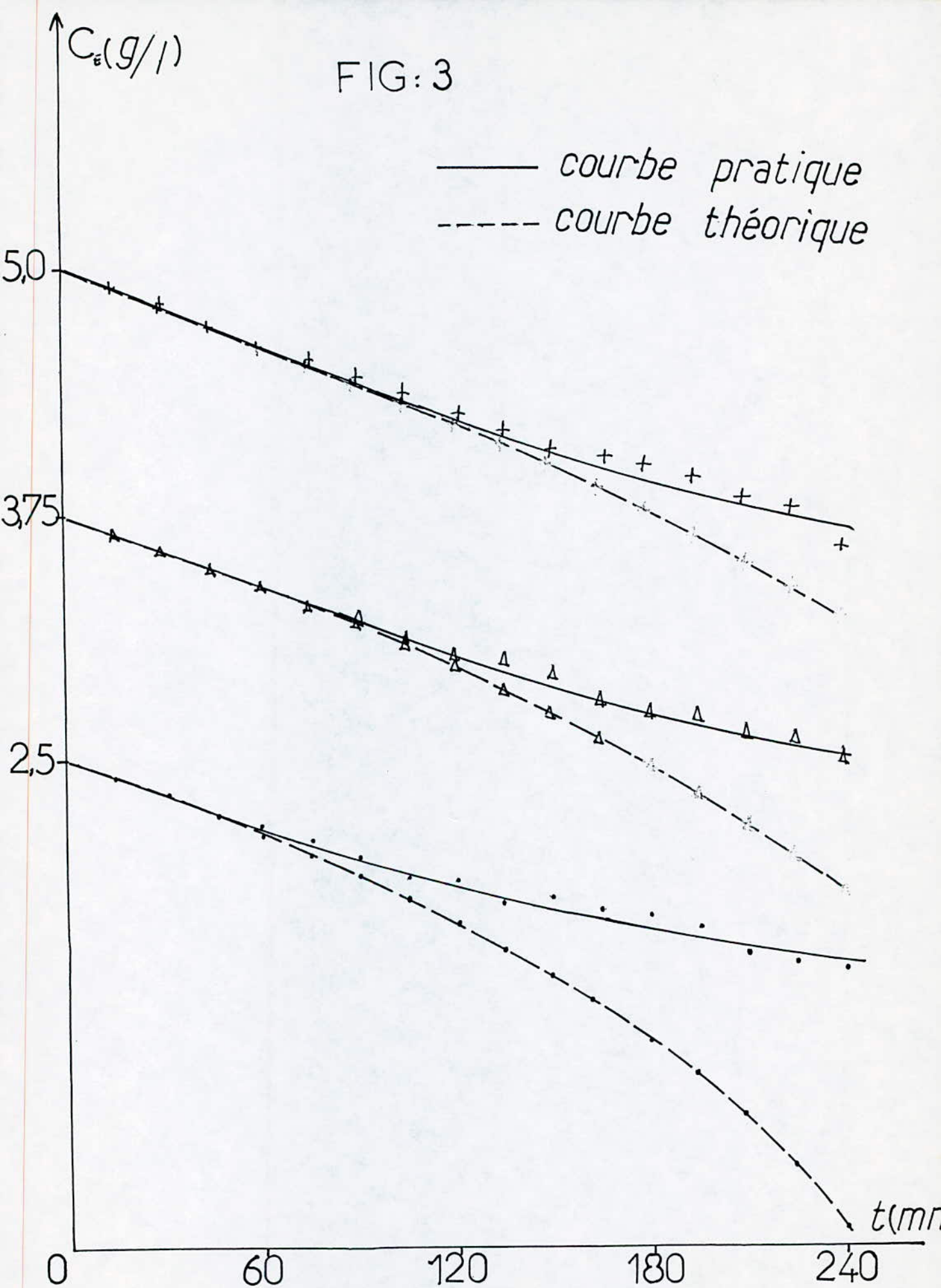


Fig 3: Evolution de la concentration au cours du temps pour différentes concentrations d'entrée.

FIG: 4

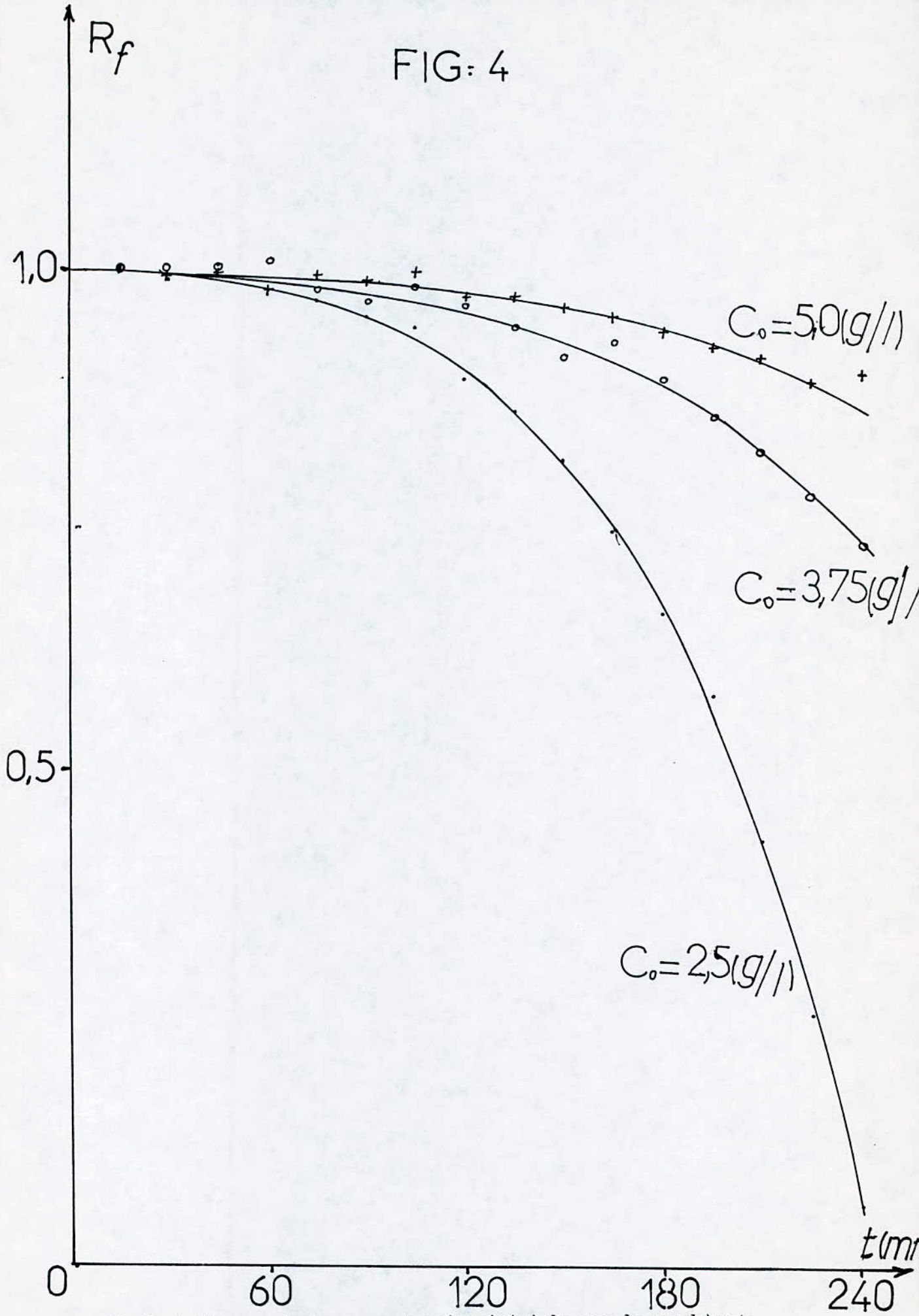


Fig 4: Influence de la concentration initiale sur le rendement Faradique à densité de courant constante.

t (mn)	Co=2,5 g/l	Co= 3,75 g/l	Co= 5,0 g/l
	$-\text{Ln} \frac{C_E(t)}{C_0(t)}$	$-\text{Ln} \frac{C_E(t)}{C_0(t)} \cdot 10^2$	$-\text{Ln} \frac{C_E(t)}{C_0(t)} \cdot 10^2$
15	3,67	2,43	2,02
30	6,61	5,20	3,66
45	12,33	8,05	5,55
60	14,62	10,98	6,19
75	18,39	11,88	9,43
90	22,31	14,00	11,43
105	27,44	18,71	14,39
120	28,50	20,33	14,85
135	32,85	22,31	17,43
150	36,82	23,65	18,39
165	38,56	29,21	20,33
180	42,77	31,05	22,31
195	50,42	32,85	24,08
210	53,78	35,48	26,65
225	57,98	37,39	27,97
240	57,98	40,15	33,41

Tableau VI : Influence de la concentration initiale
sur la constante de vitesse de disparition

En traçant $-\ln \frac{C_E(t)}{C_0} = f(t)$ pour les différentes concentrations C_0 (voir fig 5), on a trouvé des droites dont les pentes sont égales à $-k$.

Cela confirme d'une part l'hypothèse émise, à savoir que la réaction est d'ordre 1 et d'autre part, nous permet de déterminer les valeurs de k pour les différentes concentrations.

-pour $C_0 = 2,50 \text{ g/l}$ on a $k = 24,58 \cdot 10^{-5} \text{ mn}^{-1}$

-pour $C_0 = 3,75 \text{ g/l}$ on a $k = 17,36 \cdot 10^{-5} \text{ mn}^{-1}$

-pour $C_0 = 5,00 \text{ g/l}$ on a $k = 12,57 \cdot 10^{-5} \text{ mn}^{-1}$

On voit que la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration, ce qui confirme notre hypothèse

III-1-4- Influence de la concentration initiale de la saumûre sur le taux de déminéralisation :

A partir des résultats obtenus lors des manipulations précédentes (partie III-1-3), on peut calculer le taux de déminéralisation en fonction du temps.

Le taux de déminéralisation est déterminé à partir de l'équation suivante:

$$\tau = \frac{C_0 - C_E(t)}{C_0}$$

Les résultats sont résumés dans le tableau VII.

60 $-\text{Ln} \frac{C_E}{C_0} \cdot 10^2$

FIG: 5

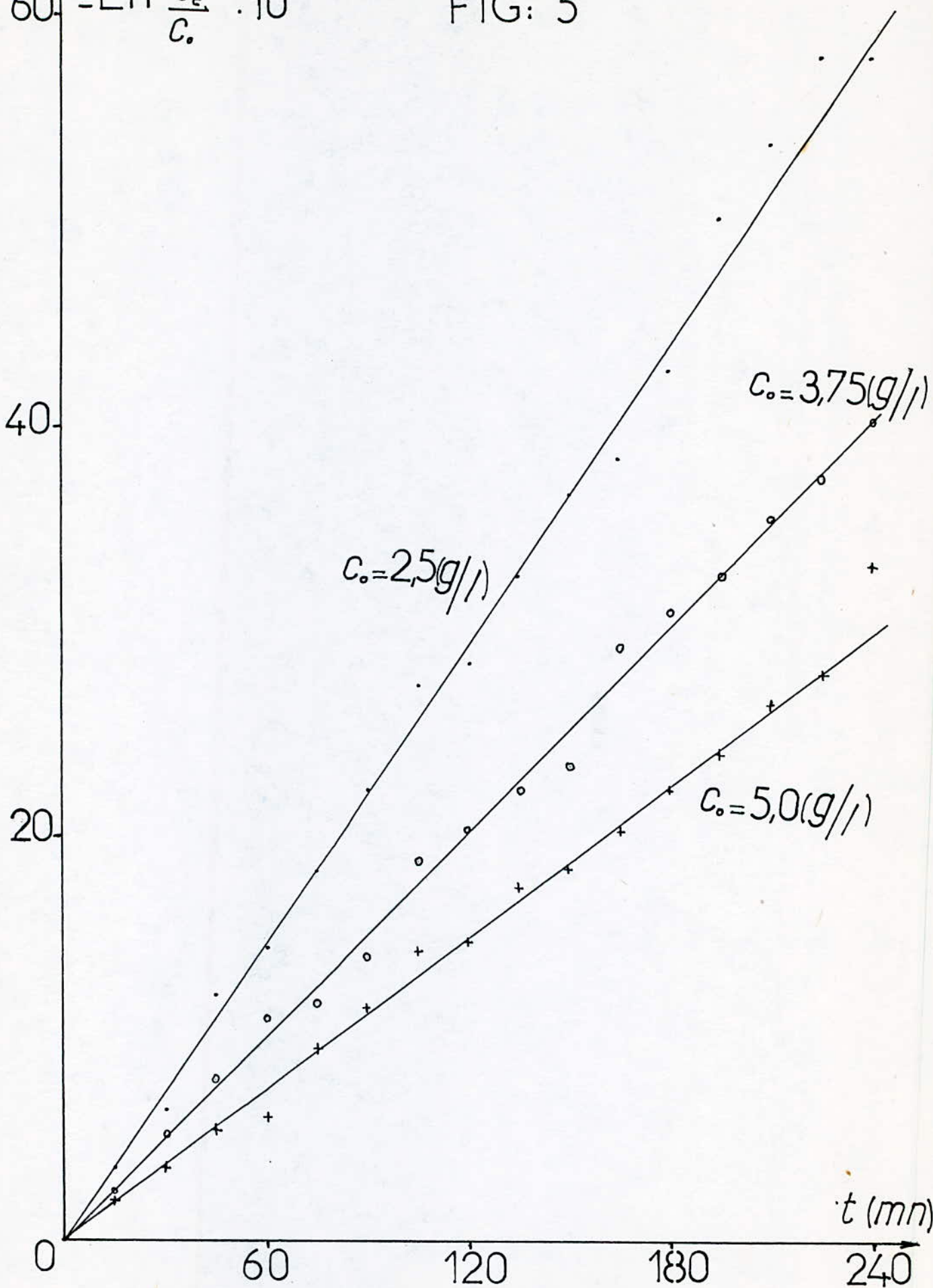


Fig 5: Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale.

t (mn)	Co=2,50 g/l	Co=3,75 g/l	Co=5,00 g/l
	$\tau \cdot 10^{-2}$	$\tau \cdot 10^{-2}$	$\tau \cdot 10^{-2}$
15	3,6	2,4	2,0
30	6,4	5,0	3,6
45	11,6	7,7	5,4
60	13,6	10,4	6,0
75	16,8	11,2	9,0
90	20,0	13,0	10,8
105	24,0	17,1	13,4
120	24,8	18,4	13,8
135	28,0	20,0	16,0
150	30,8	21,1	16,8
165	32,0	25,3	18,4
180	34,8	26,6	20,0
195	39,6	28,0	21,4
210	41,6	29,8	23,4
225	44,0	31,2	24,4
240	44,0	33,1	28,4

Tableau VII : Influence de la concentration initiale sur le taux de déminéralisation.

De la fig (6), on voit que le taux de demineralisation augmente lorsque la concentration diminue.

La densité de courant et la vitesse de passage étant mainteues (cst) pour $C_0=5g/l$, le taux de demineralisation n'atteint que les 28,4%, pour une durée de 240mn, ceci est du à la faible densité de courant appliquée par contre pour $C_0=2,5g/l$, le taux de demineralisation approche les 44%, pour

la même durée, ce qui est très bon vu q'on ne dispose que de deux (2) cellules.

5 - 22 2

FIG: 6

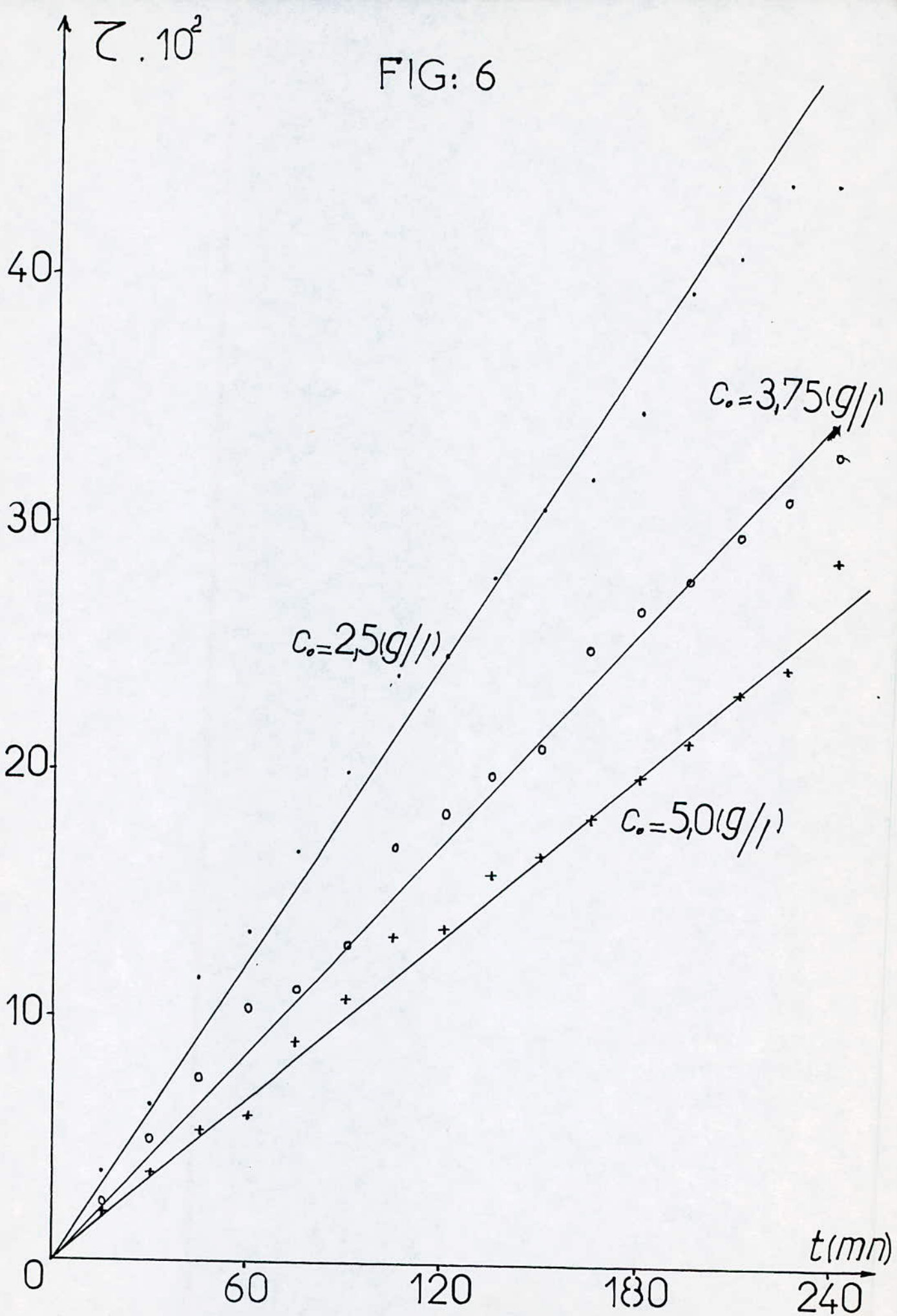


Fig 6: Evolution du taux de déminéralisation au cours du temps pour différentes concentrations initiales

III-2-Concentration d'une solution synthétique de sulfate de cuivre.

III-2-1-Evolution de la concentration de la solution à déminéraliser au cours du temps.

Lors de cette expérience, on a suivi l'évolution de la concentration de la solution à déminéraliser au cours du temps.

Pour ce faire, on a utilisé un volume de 2,5 l de la solution à déminéraliser à 5 g/l en Cu SO_4 et 2 l de la solution à concentrer à 5 g/l en Cu SO_4 , la vitesse de passage étant fixée à 6 cm/s.

Comme on ne pouvait doser les échantillons sur place, on a déterminé les différentes concentrations de la solutions à différents instants, à partir des relations théoriques, et ceci pour ne pas travailler à une densité de courant limite.

Les différentes concentrations ont été estimées à l'aide de l'équation suivante (voir chapitre III-1)

$$C_E(t) = C_0 \text{Exp} \left\{ -\frac{t}{t_s} \left[1 - \text{Exp} \left[-\frac{N_c i_{opt} R_\theta \bar{E}_+ A_c}{Z_+ F Q_v C^*} \right] \right] \right\} \quad (A)$$

La densité de courant étant fixée à 12 mA/cm²

$$A_c = 50 \text{ cm}^2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$Q_v = V \cdot l \cdot h = 1,5 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$R_\theta = 0,8 \quad \dot{K}_d = 1,131 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$\bar{E}_+ = 0,91 \quad [3]$$

puisque la densité de courant limite est directement proportionnelle à la concentration, on calculera pour chaque concentration trouvée, sa densité de courant limite correspondante. Si cette dernière est proche de la densité de courant opératoire, on diminuera cette dernière.

L'équation précédente devient:

$$C_E(t) = 0,5 \text{Exp} \left[-0,036 t \left[1 - \text{Exp} \left[-\frac{0,476}{C^*} \right] \right] \right]$$

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant:

t(mn)	15	30	45	60
$C_E(t)$ (g/l)	4,76	4,51	4,25	3,98

pour $C_E(t) = 3,98$ g/l, la densité de courant limite correspondante est:

$$i_{Lim} = \frac{z_+ F \bar{K}_d C_E(t)}{\bar{E}_+ - E_+}$$

$$\text{où } \bar{K}_d = \left(\frac{D_{Cu^{2+}} \bar{V}}{L \cdot de} \right)^{1/3} \cdot 1,62$$

$$\bar{K}_d = 1,131 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$i_{Lim} = 13,6 \text{ mA/cm}^2$$

puisque i_{opt} représente 88 % de i_{Lim} , on abaisse la densité de courant à 10 mA/cm^2
L'équation (A) devient

$$C_E(t) = 3,98 \text{ Exp} \left[-0,036 t \left[1 - \text{Exp} \left[- \frac{0,3967}{C_E(t)} \right] \right] \right]$$

Les valeurs de $C_E(t)$ à différents instants sont reportées dans le tableau

t(mn)	15	30	45	60
$C_E(t)$ (g/l)	3,78	3,57	3,35	3,12

pour $C_E(t) = 3,12$ g/l, la densité de courant limite correspondante vaut $10,7 \text{ mA/cm}^2$.
On abaisse alors la densité de courant i_{opt} à 8 mA/cm^2 .

L'équation (A) devient alors:

$$C_E(t) = 3,12 \text{ Exp} \left[-0,036 t \left[1 - \text{Exp} \left[- \frac{0,3173}{C_E(t)} \right] \right] \right]$$

Les valeurs $C_E(t)$ à différents instants sont reportés dans le tableau suivant:

t(mn)	15	30	45	60
$C_E(t)$ (g/l)	2,97	2,80	2,63	2,44

pour $C_E(t) = 2,44$ g/l, la densité de courant limite correspondante vaut $8,37$ mA/cm²

On abaisse alors la densité de courant à 6 mA/cm².

L'équation (A) devient :

$$C_E(t) = 2,44 \exp \left[-0,036 t \left[1 - \exp \left[-\frac{0,238}{C^*} \right] \right] \right]$$

Les valeurs de $C_E(t)$ sont reportées dans le tableau suivant:

t(mn)	15	30	45	60
$C_E(t)$ (g/l)	2,32	2,20	2,07	1,93

pour $C_E(t) = 1,93$ g/l, la densité de courant limite correspondante vaut $6,6$ mA/cm²

Dressons un tableau récapitulatif

t (mn)	15	30	45	60	75	90	105	120
$C_E(t)$ g/l	4,76	4,51	4,25	3,98	3,78	3,57	3,35	3,12

t (mn)	135	150	165	180	195	210	225	240
$C_E(t)$ g/l	2,97	2,80	2,63	2,44	2,32	2,20	2,07	1,93

Les différents échantillons dosés ultérieurement par absorption atomique (voir annexe) ont donné des résultats suivants:

t(mn)	15	30	45	60	75	90	105	120
$C_E(t)$ g/l	4,76	4,58	4,27	4,10	4,00	3,66	3,55	3,36

t(mn)	135	150	165	180	195	210	225	240
$C_E(t)$ g/l	3,24	3,06	2,88	2,83	2,66	2,56	2,42	2,32

D'après la figure (7), on voit que l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques, n'est pas très important; ceci peut être vérifié en déterminant le rendement Faradique à différents instants.

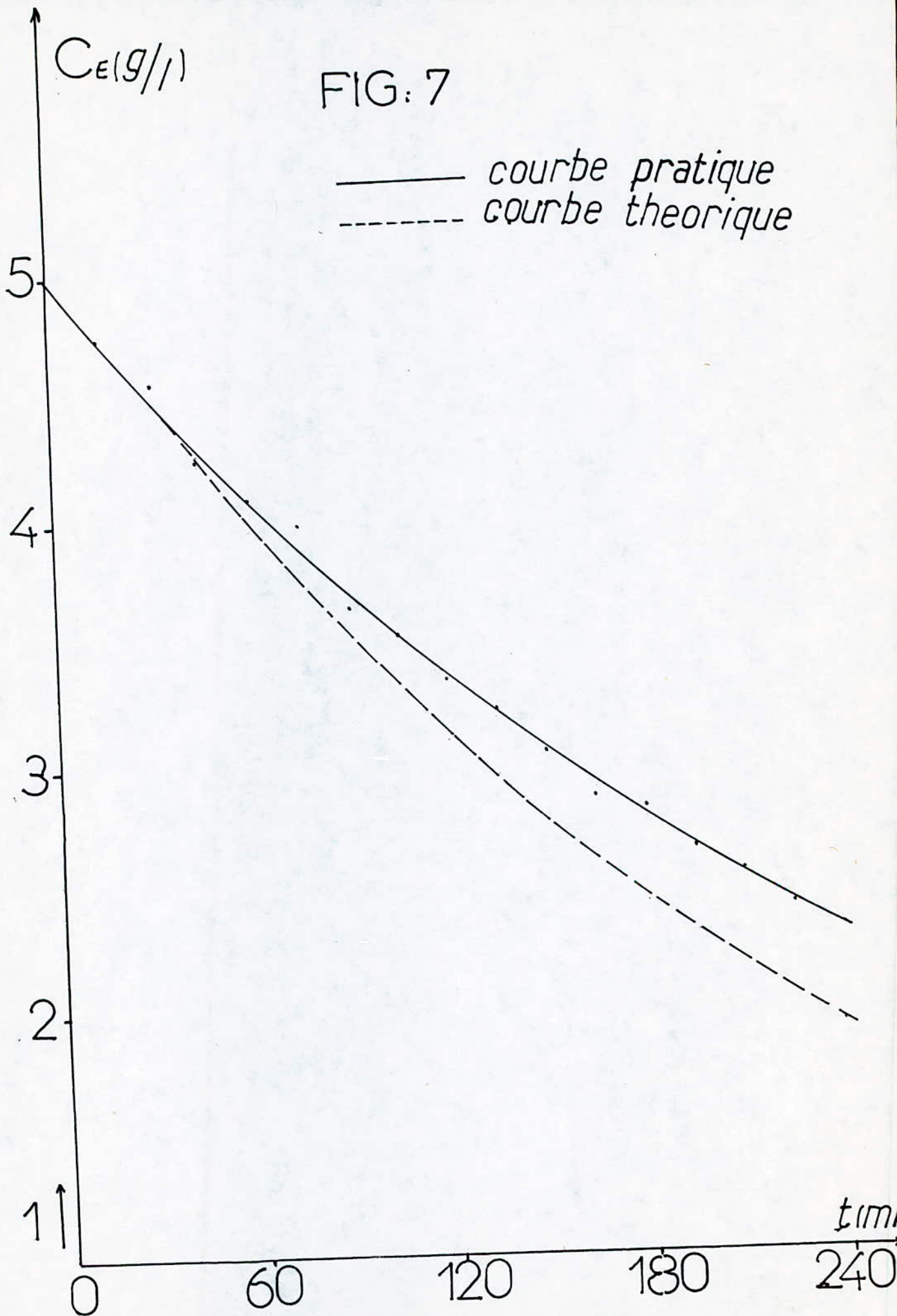


Fig 7: Evolution de la concentration au cours du temps.

Le rendement Faradique est déterminé par:

$$R_F = \frac{C_E (t) \text{ théorique}}{C_E (t) \text{ expérimentale}}$$

Les valeurs trouvées sont résumées dans le tableau suivant:

t(mn)	15	30	45	60	75	90	105	120
$R_F \cdot 10^2$	100	98,47	99,53	97,01	94,5	97,54	94,36	92,85

t(mn)	135	150	165	180	195	210	225	240
$R_F \cdot 10^2$	91,66	91,50	91,32	86,22	87,22	85,93	85,83	83,19

la figure (8) montre l'évolution du rendement Faradique au cours du temps . On désigne ici le rendement Faradique la fraction entre la quantité d'ions grammes transportés et le transfert de quantité d'électricité en Faradays.

Comme on le voit ,ce rendement reste très important et supérieur à 80%, même au bout de 4 heures .

III-2-2. Concentration d'une solution synthétique de sulfate de cuivre.

Ayant déterminé la fréquence de variation de la densité de courant opératoire (toutes les heures), on s'est proposé de concentrer une solution de sulfate de cuivre ,en maintenant tous les paramètres fixés lors de la manipulation précédente.

$$V = 6 \text{ cm/s}$$

$$V \text{ concentrat} = 21 \text{ l} \quad ; \quad C_0 (\text{concentrat}) = 5 \text{ g/l.}$$

$$V \text{ Diluat} = 2,5 \text{ l} \quad ; \quad C_0 (\text{Diluat}) = 5 \text{ g/l.}$$

Afin d'éviter tous problème éventuel, on a procédé à une inversion périodique du courant ,et ceci toutes les quatre heures pendant 15 mn.

Ceci nous permettait de changer la solution à déminéraliser avec toujours les mêmes caractéristiques ,c à d , $V = 2,51$ et $C_0 = 5 \text{ g/l}$.

Au bout de 20 Heures, le fonctionnement (sans compter) le temps nécessaire à

FIG: 8

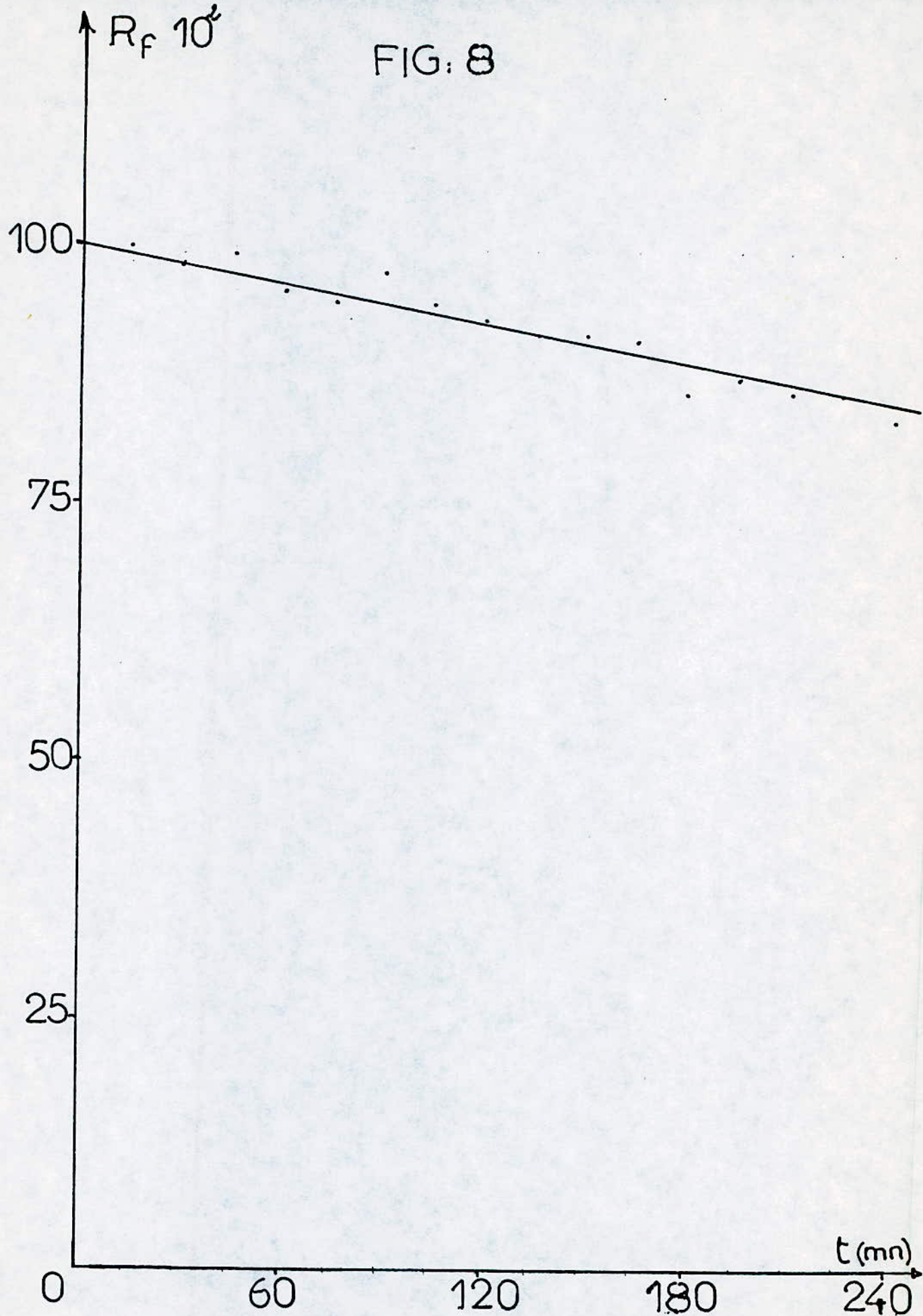


Fig 8: Variation du rendement Faradique au cours du temps

l'inversion du courant, ainsi que le remplacement de la solution à déminéraliser), on a prélevé un échantillon du bac de concentration.

Le dosage a donné

$$C_f = 20,69 \text{ g/l}$$

la concentration finale qu'on devrait obtenir est

$$C'_f = \frac{(C_{ef} - C_{0D}) V_D \cdot N + C_{0c} \cdot V_c}{V_c}$$

où C_{ef} : concentration finale du liquide à déminéraliser pendant 4 heures de travail;

C_{0D} : concentration initiale à l'intérieur du bac de déminéralisation
= 5 g/l ;

V_D : volume du liquide de déminéralisation = 2,5 l ;

N : nombre de changements du volume du diluat = 5 ;

C_{0c} : concentration initiale du bac de concentration = 5 g/l

V_c : volume du bac de concentration = 2 l ;

Théoriquement, on a trouvé qu'au bout de 4 heures, la concentration finale dans le bac est de 2,32 g/l de déminéralisation, d'où la concentration finale du bac de concentration, qu'on devrait obtenir pendant 20 heures est

$$C'_f = 21,73 \text{ g/l}$$

donc, nous voyons que le bilan de matière a été respecté à la précision expérimentale près.

C O N C L U S I O N

Les objectifs fixés dès le début de cette étude ont été atteints.

En effet, nous avons réalisé un module d'électrodialyse à l'échelle laboratoire. Ce dernier a été optimiser après étude des paramètres opératoires (vitesse de passage, densité de courant, temps, rendement Faradique etc...).

Les conditions optimales obtenues ($V=6$ cm/s, $i=12$ mA/cm² ...) cadrent bien avec les résultats d'autres auteurs travaillant avec ce type de technique.

Le rendement de notre électrodialyseur (90%) est très correcte. Il nous permet d'envisager une étude avec une surface d'échange plus importante, c'ad, avec un module à l'échelle semi-pilote.

D'autre part, une application pratique de notre module a été entamé en vu de trouver une solution aux problèmes de pollution engendrés par les bains de galvanoplastie de la Banque Centrale d'Algerie (B.C.A.).

Le temps qui nous a été impératif, nous a permis de tester une concentration d'une solution de sulfate de cuivre par électrodialyse, en vu de réutiliser ce concentrat comme ajoût dans les bains de cuivrage, par contre, le diluat servira au rinçage de nouvelles pièces.

Aux conditions experimentales utilisées ($i = 12$ mA/cm², $V=6$ cm/s et $Co = 5$ g/l), nous avons au bout de 20 heures de fonctionnement, concentré 4 fois notre solution avec un rendement de 85 %. Ces résultats, vu notre surface d'échange utilisée sont très correctes, comparativement aux données bibliographiques.

On constate au vu de cette étude que la technique électrodialytique est remarquablement bien adaptée à la réduction de la pollution. Elle offre des méthodes de séparation ou de reconcentration aisément dimensionnables, généralement peu encombrantes, le tout lié à une facilité et une souplesse d'emploi plus importantes que celles observées avec les techniques traditionnelles.

De plus, ces méthodes permettent une diminution effective de la pollution: elles ne génèrent pas de sous produits polluants nécessitant des stockages en décharge classée ou d'éventuels traitements extérieurs.

On peut, dans le cas d'installations de dépollution classiques utilisant notamment des résines échangeuses, des méthodes d'évaporation, leur adjoindre avec bénéfice un module d'électrodialyse.

La prise de conscience des pouvoirs publics et des industriels alliée à une évolution de cette technique assure au procédé électrodialytique un avenir riche de promesses...

S O M M A I R E

	Page
- INTRODUCTION -	(1)
- HISTORIQUE -	(2)
I - Principe ; Généralités,.....	(4)
II - Les membranes d'électrodialyse,.....	(5)
II-1 - Caractéristiques générales,.....	(5)
II-2 - Sélectivités,.....	(7)
II-3 - Résistance électrique,.....	(8)
II-4 - Rendement Faradique,.....	(8)
II-5 - Résistance mécanique,.....	(10)
II-6 - Tenue en température,.....	(10)
II-7 - Tenue en milieu oxydant,.....	(10)
II-8 - Durée de vie,.....	(11)
III - Les modules d'électrodialyse,.....	(13)
III-1- Description générale,.....	(13)
III-1-1 Nombre de cellules unitaires par module,.....	(14)
III-1-2 Empilements horizontaux et empilements verticaux,.....	(14)
III-2- Electrodes,.....	(14)
III-3- Compartiments,.....	(16)
III-3-1- Différents types de compartiments,.....	(16)
III-3-2- Matériaux utilisés,.....	(16)
III-3-3- Caractéristiques géométriques,.....	(19)
IV - Conditions de fonctionnement,.....	(21)
IV-1- Circuit hydraulique,.....	(21)
IV-1-1- Circuit de dilution,.....	(21)
IV-1-2- Circuit de concentration,.....	(21)
IV-1-3- Circuit de rinçage des électrodes,.....	(22)
IV-2- Types de procédés,.....	(23)

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I	-	Réalisation d' un module d'électrodialyse ,.....	(47)
I-1-		Caractéristiques des membranes d'électrodialyse,.....	(47)
I-2-		Module d'électrodialyse,.....	(48)
I-3-		Environnement hydraulique et électrique,.....	(50)
II	-	Mode opératoire,.....	(51)
III	-	Exposés des résultats et discussion,.....	(52)
III-1-		Essais effectués sur une eau saumâtre,.....	(52)
III-1-1-		Evolution de la concentration de la solution dans le circuit de déminéralisation en fonction de la vitesse de passage,.....	(52)
III-1-2-		Influence de la densité de courant sur la concentra- tion finale de la saumure,.....	(55)
III-1-3-		Influence de la concentration initiale sur le rende- ment Faradique,.....	(59)
III-1-4-		Influence de la concentration initiale de la saumure sur le taux de déminéralisation,.....	(66)
III-2-		Concentration d'une solution synthétique de sulfate de cui- vre,.....	(71)
III-2-1-		Evolution de la concentration de la solution à dé- minéraliser au cours du temps,.....	(71)
III-2-2-		Concentration d'une solution synthétique de sul- fate de cuivre,.....	(76)
		Conclusion,.....	(79)

- Annexe

- Bibliographie

IV-2-1-	Procédé discontinu,.....	(23)
IV-2-2-	Procédé continu,.....	(23)
IV-2-3-	Procédé continu à recirculation,.....	(25)
V-	Facteurs limitatifs du réacteur électrodialytique,.....	(26)
V-1-	Polarisation primaire,.....	(26)
V-2-	Polarisation secondaire,.....	(32)
V-3-	Electrodialyse à inversion,.....	(35)
V-4-	Limitation liée au transport d'eau,.....	(35)
V-5-	Teneurs en ions métalliques,.....	(38)
V-6-	Fuite de courant,.....	(38)
VI-	Economie du procédé,.....	(39)
VI-1-	Fonctionnement au courant limite,.....	(39)
VI-2-	Fonctionnement à densité de courant i constante,.....	(45)

A N N E X E

1- Dosage des chlorures par la méthode de Mohr :

-Principe :

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de AgNO_3 en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge, caractéristique du chromate d'argent.

2- Dosage des ions cuivreux par absorption atomique :

-Principe :

La solution est injectée à l'intérieur d'un four, où elle est séchée puis calcinée et enfin, dans une dernière phase, les sels de cuivre sont dissociés à l'état de cuivre atomique.

-Matériels spéciaux :

- Four spécial d'atomisation sans flamme,
- spectromètre d'absorption atomique équipé d'une lame à cathode creuse de cuivre et d'une lampe au Deutérium pour la correction du bruit de fond et d'un enregistreur.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 : Maurel;A: " L'électrodialyse;principe et application "
Cycle de perfectionnement- Genie électrochimique.
- 2 : Gerard Guerif (ingenieur S.R.T.I- BUC). " L'électrodialyse et ses applications"
(1980)
- 3 : André Bonnin : Technique de l'ingenieur. "Electrodialyse" . 1987.
- 4 : Leitz. F : " Electrodialysis for industrial water clean up " Environmental
Science and Technologie, Vol 10, N° 2, P.136-139. (1976).
- 5 : Spiegler.K. " Principles of Desalination ", Academic Press, New-York, (1966).
- 6 : Kawahara.T, Asada.K and Ishida.T: Desalination, Vol 23,(1977),213-222.
- 7 : Ting-Chia Huang and I You YU: Journal of membrane science,(1987).
- 8 : Kuroda.O, Takahashi.S, and Nomura.M: " Characteristic of flows and mass transfert
rate in an electrodialyser compartment including spacer"
Desalination (NL) 46, (1983),P.225-32.
- 9 : Applegate Lie:"Membrane separation process". Chemical engineering,P. 64- 89. 1984
- 10 : Prigent.Y : " Cours d'électrodialyse ", Option agro-alimentaire, 3^{ème} année
E.N.S.C.R. Théorie; 1981.
- 11 : Helfferich : " Ion exchange ", Mc Graw Hill, New-York. 1962.
- 12 : Guillot.N, Sorin.S : " Etude de la séparation d'électrolytes par électrodialyse"
E.N.S.C.R. 1984/1985.
- 13 : Strathman.H : Journal membrane science. Vol 9, P. 121-189. 1981.
- 14 : Clifton.M : " Polarisation dans les procédés de séparation par membrane ".
Journée sur les membranes et leurs applications. Toulouse.1980.
- 15 : Sonnin.A,et Probststein.R : " A hydrodynamic of desalination by electrodialysis ",
Desalination.(NL).5.P.293-329. (1968).
- 16 : Probststein.R, Sonnin.A et Gur-Arie.A : " A turbulent flow theory of electrodialysis"
-sis ". Desalination.(NL).1.P.165-187. (1972).
- 17 : Demarty.M : " Etude de l'électroosmose et méthode de détermination des coefficients
de couplage des membranes échangeuses d'ions à groupement sulfoni-
-que ". Thèse Sc,Phys, Rouen; 1974.
- 18 : Prigent.Y : " Propriétés chimiques et gonflement des membranes échangeuses d'ions"
Bull.Sco;Chim.Fr; 2245-2252. (1968).
- 19 : A.T.S. Walker et AIA Wraag : Electrochemica Acta. Vol 22 . 1129 .(1977).

- 20 ; Enriquez.M et Granados : Thèse de Docteur-Ingenieur. Institut National Polytechnique de Lorraine. 1982.
- 21 : Coeuret.F et Strock.A : " Element de génie électrochimique ". Technique et Documentation Lavoisier. 1984.

