

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE EL HADJ LAKHDAR-BATNA

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité

CHIMIE

Présentée par

LAKEHAL AICHA

Thème

Influence de la nature des ions et des résines échangeuses sur les performances de l'électrodéionisation/ Application aux métaux lourds pour la dépollution et aux eaux naturelles pour la déminéralisation

Soutenue publiquement en 2011

Jury

S.BOUGOUL	Professeur Université de Batna	Président
K-E BOUHIDEL	Professeur Université de Batna	Rapporteur
M. ZERDAOUI	Professeur Université de Annaba	Examineur
B. SAIDANI	Professeur Université de Bejaia	Examineur
L. MAKHLOUFI	Professeur Université de Bejaia	Examineur
M.BOUHELASSA	Maître de Conférences Université de Constantine	Examineur

Remerciements

Cette thèse rassemble des années de recherche effectuée au sein du laboratoire de chimie et chimie de l'environnement. Je souhaite remercier mon encadreur, Monsieur le Professeur K.E.Bouhidel qui a suivi cette recherche avec rigueur et compétence scientifique. La confiance qu'il m'a accordée dès le début m'a permis de progresser régulièrement. Les conseils qu'il m'a prodigués au cours de ce travail ont toujours été clairs et appropriés, me facilitant ainsi la tâche et me permettant d'aboutir à la réalisation de ce manuscrit de thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur S. Bougoul, Professeur à l'université de Batna de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury

Je tiens à remercier Monsieur M. Zerdaoui, Professeur à l'Université de Annaba de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je remercie Monsieur L. Makhloufi, Professeur à l'Université de Bejaia pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je remercie également Monsieur M. Bouhelassa Maître de Conférence à l'université de Constantine pour sa participation au jury, c'est un grand honneur qu'il me fait.

Je témoignerai une reconnaissance toute particulière à Monsieur B. Saidani, Professeur à l'Université de Bejaia qui nous a permis de bénéficier d'une initiation de travail sur Autolab PGSTAT 30 au sein de son équipe. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir voulu examiner ce travail, et j'en suis pour cela très honorée.

Je ne saurais oublier mes collègues notamment Kafia Oulmi, chargée de cours à l'université de Batna, dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand moral au cours de la réalisation de ce travail.

J'adresse, pareillement, mes remerciements à Mr Nacer Kora pour son service continuel qu'il m'a offert le long de ma recherche

Le dernier de mes remerciements n'est pas le moindre et s'adresse à ma famille et en particulier à mes parents pour leur aide et leur appui permanents au cours de ces longues années de formation et de travail de recherche.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	2
CHAPITRE I : Etude Bibliographique	
I.1 Eau ultrapure.....	6
I.1.1 Description des procédés pour la production d'eau ultrapure.....	6
I.1.2 Evolution technologique du traitement de l'eau ultrapure.....	8
I.2 Définition et avantage de la technique d'électrodésionisation.....	11
I.3 Principe de l'électrodésionisation	11
I.4 Historique	13
I.5 Applications de l'électrodésionisation.....	15
I.5.1 Production de l'eau ultrapure.....	15
a- L'industrie des semi-conducteurs.....	15
b- Les industries de l'énergie.....	17
c- L'industrie pharmaceutique et biomédicale.....	18
d- Le domaine de la chimie analytique.....	19
I.5.2 Dépollution des eaux.....	19
a- Elimination des métaux lourds.....	19
b- Elimination des Nitrates.....	19
c- Elimination du Bore et de la silice.....	19
I.5.3 Applications potentielles.....	20
I.6 Aspect théorique.....	20
I.6.1 Mécanisme de transfert.....	20
I.6.2 Courbe courant-tension.....	21
I.6.3 Dissociation de l'eau.....	23
a- Théorie de l'électroconvection de I. RUBINSHTEIN.....	24
b- Théorie d'Onsager de l'effet Wien.....	24
c- Théorie de Simons de la réaction chimique.....	25
I.7 Configurations des cellules d'électrodésionisation.....	27
I.7.1 Configuration plane.....	27
I.7.1.1 Electrodésionisation à cellules minces.....	28
I.7.1.2 Electrodésionisation à cellules épaisses.....	30

I.7.2 Configuration en spirale.....	34
I.7.3 Electropermutation.....	35
I.7.4 Désionisation capacitive	36
I.8 Aspect Economique.....	37

CHAPITRE II : Méthodologie Expérimentale

II.1 Cellule d'électrodésionisation.....	40
II.2 les matériaux échangeurs d'ions	41
II.2.1 Membranes échangeuses d'ions.....	41
II.2.2 Résines échangeuses d'ions	42
II.3 Les Solutions.....	42
II.4 Mode de fonctionnement.....	43
II.4.1 Détermination des courants limites.....	43
II.4.2 Déminéralisation / Epuration.....	43
II.4.2.1 Montage électrique.....	43
II.4.2.2 Le pH, la Conductivité et la concentration.....	44
II.4.2.3 Mode opératoire.....	45

CHAPITRE III : Etude des Paramètres de Fonctionnement

III.1 Influence du voltage.....	47
III.1.1 Courbe courant-Tension.....	47
III.1.2 Conductivité de l'eau traitée.....	52
III.1.3 Taux de déminéralisation.....	53
III.1.4 pH.....	54
III.1.5 Flux de déminéralisation.....	55
III.1.6 Evaluation de la mobilité ionique.....	56
III.1.7 Discussion.....	57
III.2 Influence du débit.....	58
III.2.1 Intensité du courant.....	58
III.2.2 Conductivité.....	61
III.2.3 Flux de déminéralisation	63
III.2.4 Taux de déminéralisation.....	64
III.2.5 Mobilité ionique.....	66
III.2.6 Discussion et calcul.....	67

III.3. Influence de la concentration	74
III.3.1. Intensité du courant.....	74
III.3.2. pH.....	76
III.3.3. Paramètre de déminéralisation.....	77
III.3.4. Gain d'efficacité.....	78
III.4 Conclusion	80

CHAPITRE IV : Influence du Design

IV.1. Influence de l'épaisseur	82
IV.1.1 voltage égal et débit égal.....	83
IV.1.1.1 Intensité du courant.....	83
IV.1.1.2 Taux de déminéralisation.....	84
IV.1.1.3 Flux de déminéralisation	87
IV.1.1.4 Rendement électrique.....	89
IV.1.2 Voltage égal et vitesse de passage égale.....	90
IV.1.2.1 Intensité du courant.....	90
IV.1.2.2 Taux de déminéralisation.....	91
IV.1.2.3 Flux de déminéralisation.....	92
IV.1.2.4 Rendement électrique.....	93
IV.1.3 Champ égal et vitesse de passage égale.....	93
IV.1.3.1 Intensité du courant.....	94
IV.1.3.2 Taux de déminéralisation.....	94
IV.1.3.3 Flux de déminéralisation	95
IV.1.3.4 Rendement électrique.....	96
IV.1.3.5 Trajectoire de l'ion.....	97
IV-2 Effet de la configuration	101
IV.2.1 Intensité du courant.....	101
IV.2.2. Taux de déminéralisation	103
IV.2.3 Flux de déminéralisation.....	104
IV.2.4 pH.....	105
IV.2.5 Consommation énergétique.....	106
IV.2.6 Rendement électrochimique.....	107
IV.2.7 Calcul de la mobilité ionique.....	108
IV.3 Conclusion	109

CHAPITRE V : Influence de la Nature du sel

V.1 Electrolyte fort	112
V.2 Tampon phosphate	123
V.3 Amphotères	125
V.4 Solution mixte/Élimination de la polarisation	129
V.4.1 Cas des solutions mixtes NaCl /Tampon phosphate.....	130
V.4.2 Cas des solutions mixtes NaCl /Ampholyte.....	132
V.4.3 Cas des solutions mixtes NaCl / électrolyte faible.....	134
V.4.3.1 Acide Borique et phénol.....	135
V.4.3.2 la glycine.....	140
V.4.3.3 Aniline.....	143

CHAPITRE VI : Etude des métaux lourds

VI Etude des métaux lourds	147
VI.1 Electrodésionisation de solutions diluées contenant un cation métallique.....	148
VI.2 Effet du pH des extrémités	154
VI.2 Conclusion	159
CONCLUSION GENERALE	161
BIBLIOGRAPHIE	164

INTRODUCTION GENERALE

« L'eau !

Eau, tu n'as ni goût, ni couleur, ni arôme, on ne peut te définir, on te goûte, sans te connaître. Tu n'es pas nécessaire à la vie. Tu es la vie ! ».

A. De Saint Exupéry, Terre des Homme.

L'eau est à la fois une curiosité chimique, un véhicule de pollution, mais également une richesse et un enjeu économique majeur de tous les secteurs, dont les besoins en eau ne cesseront de croître et de se diversifier.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés tous les industriels. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pharmacie, les semi-conducteurs, l'énergie, exigent une eau de haute qualité et produisent des effluents très divers, ce qui nécessite chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques. Les procédés basés sur l'utilisation des membranes connaissent dans ce cadre un bel essor.

Notre objectif et notre souhait à travers cette étude est de mieux connaître les atouts et les limites d'une technique membranaire particulièrement récente dont on n'a pas encore la maîtrise. Il s'agit de l'électrodésionisation (EDI). C'est une électrodialyse où le compartiment dilué est rempli de résines échangeuses d'ions : c'est donc un milieu granulaire conducteur ionique, sous champ électrique, dans lequel percole une solution à déminéraliser. Son principal avantage est la régénération en continu grâce au courant électrique.

La théorie et la pratique de cette technique ont été avancées par un grand nombre de chercheurs [16-24]: walters et al en 1955, Kollman en 1957, Gluechauf en 1960, Matejka en 1970, Ganzi en 1980. Les années suivantes ont connu des progrès et des recherches remarquables. Plusieurs systèmes ont été proposés générant plusieurs brevets à plusieurs chercheurs. Le premier dispositif d'EDI a été commercialisé par Millipore en 1987.

Actuellement, dans les systèmes de production de l'eau ultra-pure, l'EDI constitue l'ultime étape après le traitement par l'osmose inverse [10-13,26]. Elle peut aussi être compétitive pour le traitement d'effluents industriels [44-57]. Les aspects économiques et écologiques sont à la base du grand succès de cette technologie.

Malgré ce développement, la littérature ne présente que des études descriptives. La revue *Ultrapure Water* en est une illustration. Contrairement à l'électrodialyse ou à l'échange d'ions, il n'existe pas de théories ni d'équations claires sur l'électrodésionisation [71-104]. Ceci confirme la tendance actuelle de la recherche vers une meilleure connaissance du procédé.

Les équations et principe de l'électrochimie hydrodynamique des milieux poreux et granulaires (électrode volumétrique,...) [105,106] s'appliquent-ils à l'EDI ? Il existe de nombreuses similitudes, cependant les mécanismes de conduction et les réactions de surface sont différents.

Les utilisateurs de l'électrodésionisation possèdent actuellement une bonne expérience, cependant, ces acquis sont souvent individuels et il n'existe pas à ce jour de modèle universel issu de l'analyse de l'ensemble des données obtenues avec des appareillages de conceptions différentes. Malgré tout, de nombreux chercheurs ont tenté de comparer ces différentes conceptions afin d'en tirer des règles simples de fonctionnement ou de choix de système en fonction de l'application souhaitée. C'est dans cette optique que notre travail s'inscrit.

La présentation de ce travail se répartit en six chapitres :

Le premier chapitre est une revue de littérature qui fera tout d'abord le point sur les différentes techniques de production de l'eau ultrapure et leur évolution chronologique, ensuite la technique de l'électrodésionisation sur laquelle porte notre étude sera abordée sous ses différents aspects : théorique, pratique et économique.

Le deuxième chapitre comporte la méthodologie expérimentale. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les quatre chapitres qui suivent.

Le troisième chapitre est consacré aux paramètres descriptifs du fonctionnement de l'électrodésionisation. Ces paramètres sont nombreux, chacun d'eux a son importance et contribue au développement technologique de cette technique, tout en fixant ses limites. On essaiera d'examiner l'influence du voltage, du débit et de la concentration sur les performances du procédé.

Le quatrième chapitre aborde le design. Nous étudierons en particulier l'effet de la configuration de la cellule et son épaisseur sur les performances du procédé.

Pour définir les paramètres pertinents de ce système et pour gérer son fonctionnement, on essaiera dans le cinquième chapitre de mettre en relief certains phénomènes qui influent sur les caractéristiques du procédé et qui réagissent de façon différente à toute modification des paramètres d'entrée. Ce sont par exemple la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau. Nous examinerons leur évolution avec la nature du sel sur une large gamme de conditions opératoire.

Enfin, le sixième chapitre est dévolu à l'étude des problèmes de dépollution. La faisabilité et l'efficacité du procédé d'électrodésionisation pour le traitement de solutions diluées en métaux lourds seront testées.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Eau ultrapure

Cette eau est définie théoriquement comme étant une eau ne contenant que les molécules H₂O, en équilibre avec des ions H⁺ et OH⁻.

Lorsque l'on s'intéresse à l'eau ultrapure, on découvre un vaste domaine, en terme de qualité d'eau, en terme d'application, mais aussi en terme de procédés d'obtention. Nous présenterons dans cette étude quelques systèmes de production avancés d'eau ultrapure, et nous essayerons de montrer de manière succincte les différentes étapes suivies dans leur évolution. Nous verrons alors que l'étape finale de réduction de la teneur en ions est réalisée par déminéralisation en lits mélangés ou par électrodésionisation, étape qui fait l'objet de notre investigation.

I.1.1 Description des procédés pour la production d'eau ultrapure

Les techniques pouvant être utilisées pour la production de cette eau étant variées, mais aucune ne peut prétendre ramener les taux de tous les contaminants à des niveaux compatibles avec les applications les plus exigeantes. Il est indispensable de combiner plusieurs techniques, et cette combinaison est subordonnée à plusieurs paramètres telles que la qualité de l'eau brute, la qualité à atteindre, les contraintes d'exploitation, et notamment les contraintes économiques. Nous avons choisi de présenter deux systèmes de production de l'eau ultrapure afin de décrire la logique de l'enchaînement et le rôle joué par chacune des opérations unitaire. Les systèmes choisis sont illustrés sur les figures (I-1 et I-2).

La première étape dans ces systèmes est un prétraitement, elle permet d'éliminer les contaminants qui risquent de perturber les traitements ultérieurs; on cite la clarification pour éliminer les matières en suspension, notamment les particules colloïdales, la décarbonatation à la chaux pour réduire la dureté de l'eau, une désinfection au chlore ou à la chlora mine pour détruire les bactéries et les particules organiques, une filtration sur sable pour la rétention particulaire ainsi qu'une adsorption sur charbon actif qui est presque incontournable pour enlever le chlore et les matières organiques.

L'étape suivante est l'osmose inverse qui élimine 90 à 99 % de tous les contaminants présents dans l'eau. Elle constitue donc le cœur d'un système de purification, elle est associée à un stockage qui permet de satisfaire des débits importants ou des besoins réduits.

L'eau obtenue par osmose inverse présente encore une salinité résiduelle non négligeable nécessitant un polissage sur résine à lit mélangé ou par **électrodésionisation**. Pour assurer l'affinage fin de l'eau, le système comporte également des microfiltres et des postes d'UV. Il convient de signaler que la qualité de l'eau obtenue ne peut être maintenue qu'en recyclant l'eau à travers divers procédés de purification, via le réservoir de stockage. Il est évident qu'il s'agit ici d'une présentation non exhaustive et qu'il existe d'autres combinaisons de procédés donnant la même qualité de l'eau.

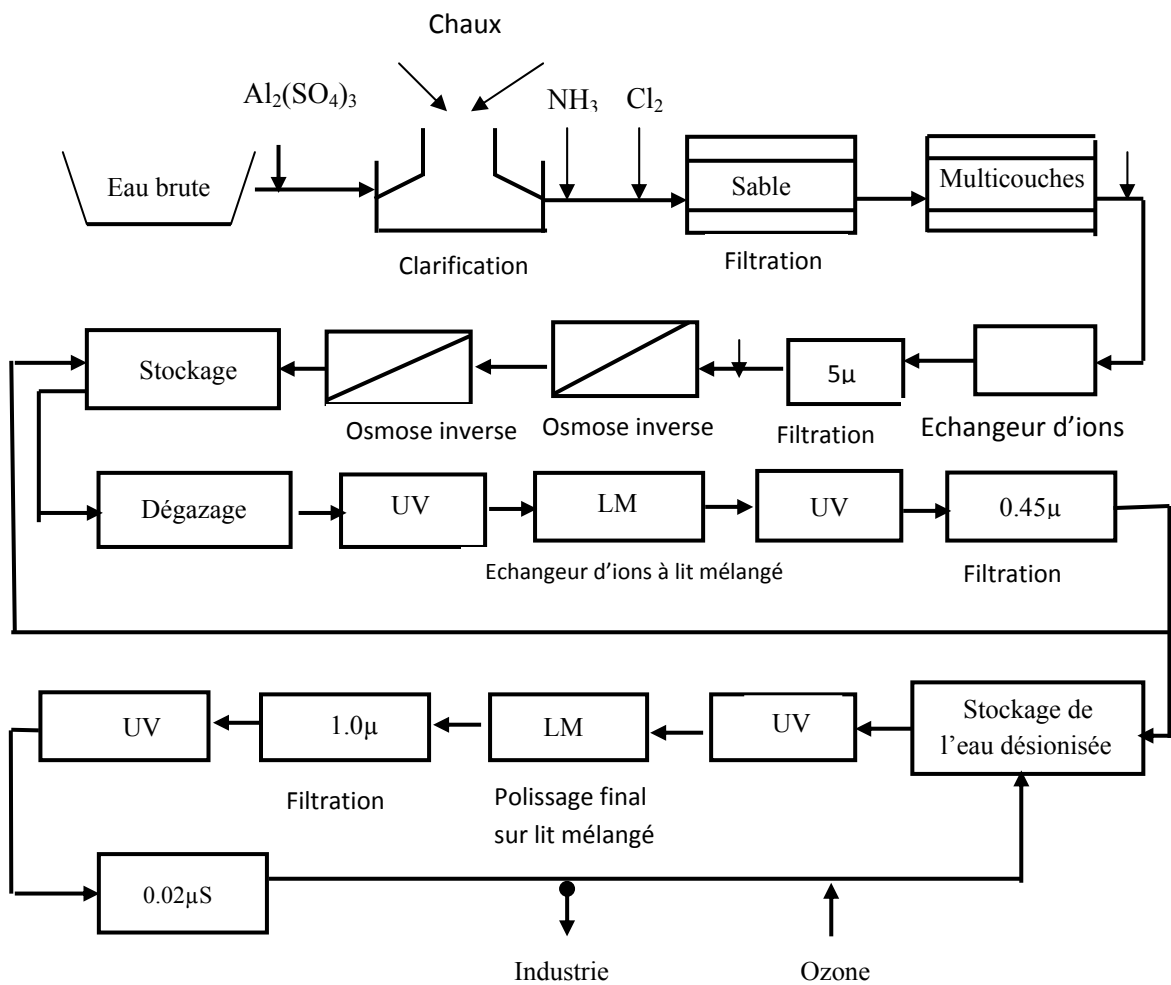


Figure I-1 : Exemple d'installation de production de l'eau ultra-pure appliquée à l'industrie des semi-conducteurs [1].

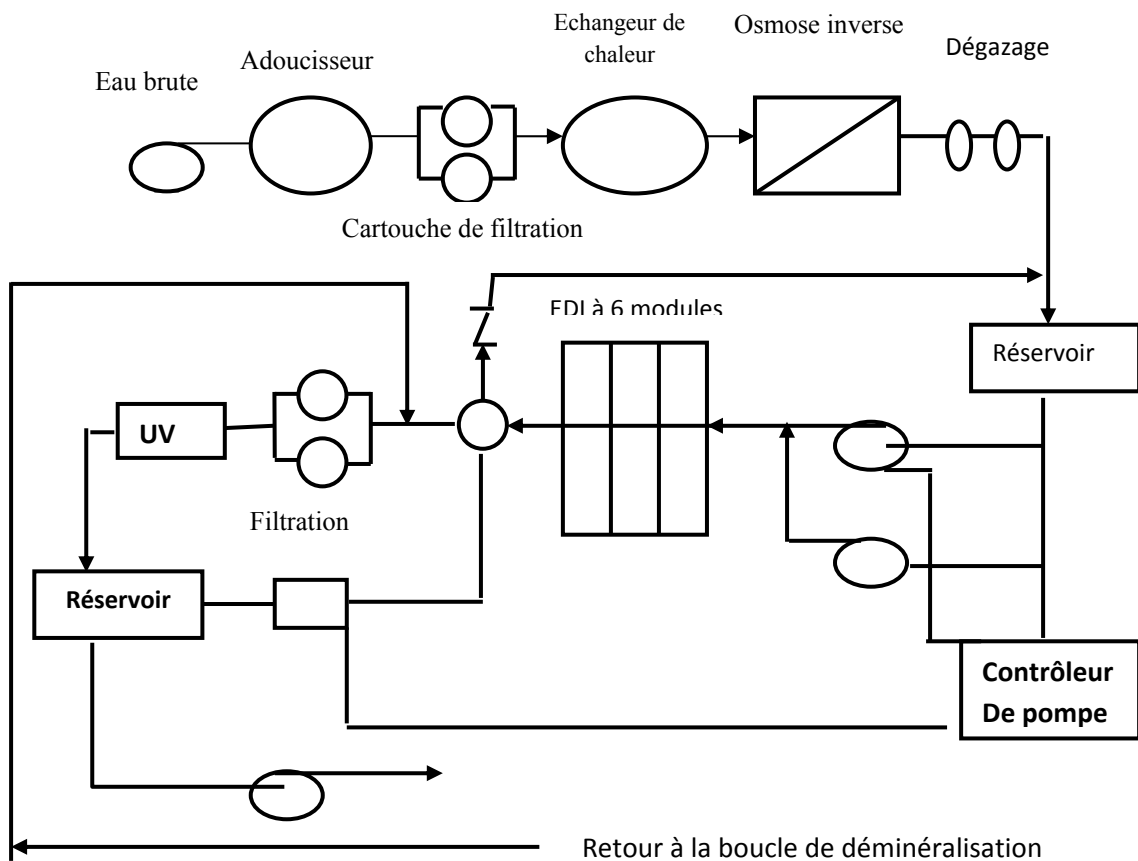


Figure I-2 : Exemple d'installation de production de l'eau ultra-pure appliquée à l'industrie des semi-conducteurs [2].

I.1.2 Evolution technologique du traitement de l'eau ultrapure

Comme nous l'avons indiqué précédemment, il est impossible de donner un modèle universel de chaîne de production de l'eau ultra pure. Cependant on retrouve globalement les mêmes étapes. Sans entrer dans les détails particulièrement fins des procédés, on peut admettre quatre ères technologiques explicitées schématiquement par la figure (I-3).

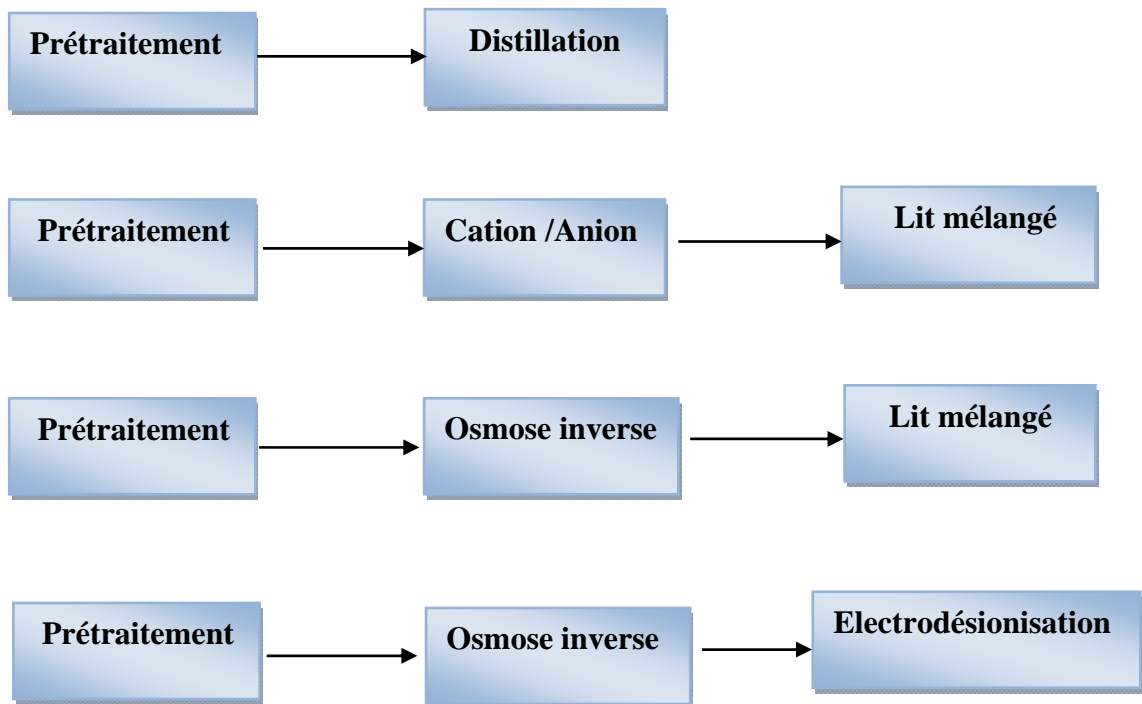


Figure I-3 : Evolution des principales étapes de purification de l'eau

La distillation est probablement la plus ancienne technique de purification de l'eau. Avant 1950, pratiquement toute l'eau désionisée a été produite [3] par distillation. Cette technique possède des capacités de purification exceptionnelles et difficiles à battre, par contre, sa consommation énergétique est élevée.

Le développement des résines synthétiques, stables et de grande capacité d'échange anionique et cationique et notamment à lit mélangé [3,4] a créé vers la fin des années 1940, et au début des années 1950, une révolution dans la production de l'eau désionisée, en annonçant l'ère de l'échange ionique (EI). La déminéralisation sur échangeurs d'ions permet d'obtenir une eau de qualité nettement supérieure à celle des meilleures eaux distillées et ceci à un prix de revient relativement peu élevé avec une exploitation simple. Ainsi la déminéralisation a remplacé la distillation (sauf pour quelques exceptions) et a été la technologie dominante des années 1950 et même jusqu'à présent.

Cependant la tendance vers l'échange ionique implique des routines complexes de régénération dues à l'utilisation des produits chimiques dangereux, dont le stockage, la manipulation, et l'élimination posent des problèmes de sécurité pour l'utilisateur, de corrosion pour le matériel. Les systèmes de déminéralisations réussissent parfaitement à éliminer les ions, mais n'éliminent pas efficacement les matières organiques et les micro-organismes et peuvent même constituer un milieu propice à la croissance des bactéries [5,6].

Les problèmes engendrés par l'utilisation des produits chimiques dangereux ont motivé d'importants efforts dans le développement de nouvelles méthodes de purification de l'eau, donnant naissance vers les années 1970 à l'ère de la technologie membranaire combinée à l'échange ionique. Il s'agit de l'électrodialyse, électrodialyse à polarité inverse et plus particulièrement de l'osmose inverse.

Bien que le phénomène d'osmose soit connu depuis longtemps, il a fallu toutefois attendre les années 1960 pour voir la concrétisation industrielle des premières installations d'osmose inverse qui se généralisèrent par la suite [7]. En effet le taux de rejet élevé des membranes d'osmose inverse, et les améliorations surprenantes en coût des produits chimiques ont fait de la combinaison Osmose inverse/échange ionique (OI/EI) une réalité employée presque dans toutes les installations produisant l'eau de haute qualité [8,9].

A partir des années 1990, l'électrodésionisation (EDI) couplée à l'osmose inverse fournit une alternative intéressante par rapport aux autres méthodes de purification. Elle produit une eau de haute qualité et permet de s'affranchir des inconvénients associés aux échangeurs d'ions classiques. On peut dire actuellement que c'est l'ère de la combinaison osmose inverse/électrodésionisation (OI/EDI) [10-13]. Cette nouveauté (EDI) a non seulement réduit l'utilisation des produits chimiques mais l'a éliminée complètement. On peut citer à titre d'exemple le système de purification de l'eau "Milli-RX" développé par Millipore qui est l'une des compagnies les plus connues par la qualité de ses services auprès des utilisateurs d'eau purifiée. Ce système combine en série les deux techniques de pointe : l'osmose inverse suivie de l'électrodésionisation baptisée "ELIX". Ce système tel que décrit par Millipore, emploie une nouvelle génération de cartouches d'osmose inverse en polyamide pour éliminer la grande partie

des contaminants présents dans l'eau, comporte également un pack de prétraitement qui assure la protection des membranes contre le colmatage [14].

I.2 Définition et avantage de la technique d'électrodésionisation

L'électrodésionisation est un nouveau procédé de traitement de l'eau résultant de la combinaison de deux techniques : l'électrodialyse et l'échange d'ions.

L'électrodialyse ne peut pas être appliquée économiquement pour le traitement des solutions diluées à cause de leur résistance électrique élevée et du développement des phénomènes de polarisation [6, 7,15] qui limitent le courant électrique appliqué. Ceci entraîne une augmentation de la surface de membrane requise, et donc un coût plus élevé de l'installation. D'autre part l'utilisation du procédé d'échange d'ions nécessite une régénération fréquente et très poussée des résines utilisées, ce qui conduit à la pollution de l'environnement. Afin de surmonter ces problèmes, des matériaux échangeurs d'ions qui sont trois à quatre fois plus conducteurs que la solution à traiter sont introduits dans les compartiments de dilution d'un empilement d'électrodialyse [16, 17, 18,19]. Cette mesure réduit d'une manière significative la résistance de l'empilement (consommation d'énergie), et augmente la surface disponible à l'échange d'ions. Il s'agit d'un procédé capable de désioniser efficacement l'eau tout en régénérant les résines échangeuses d'ions en continu sous l'effet d'un courant électrique. Ce procédé possède à la fois les avantages liés aux résines échangeuses d'ions et à l'électrodialyse et minimise les problèmes associés séparément à chaque technologie.

I.3 Principe de l'électrodésionisation [14, 16, 18,20]

La plupart des dispositifs commerciaux d'électrodésionisation comportent une alternance de membranes échangeuses de cations et d'anions disposées parallèlement les unes aux autres, et séparées par des supports qui font respectivement office de compartiments de dilution et de concentration. Le principe de fonctionnement est illustré par la figure (I-4)

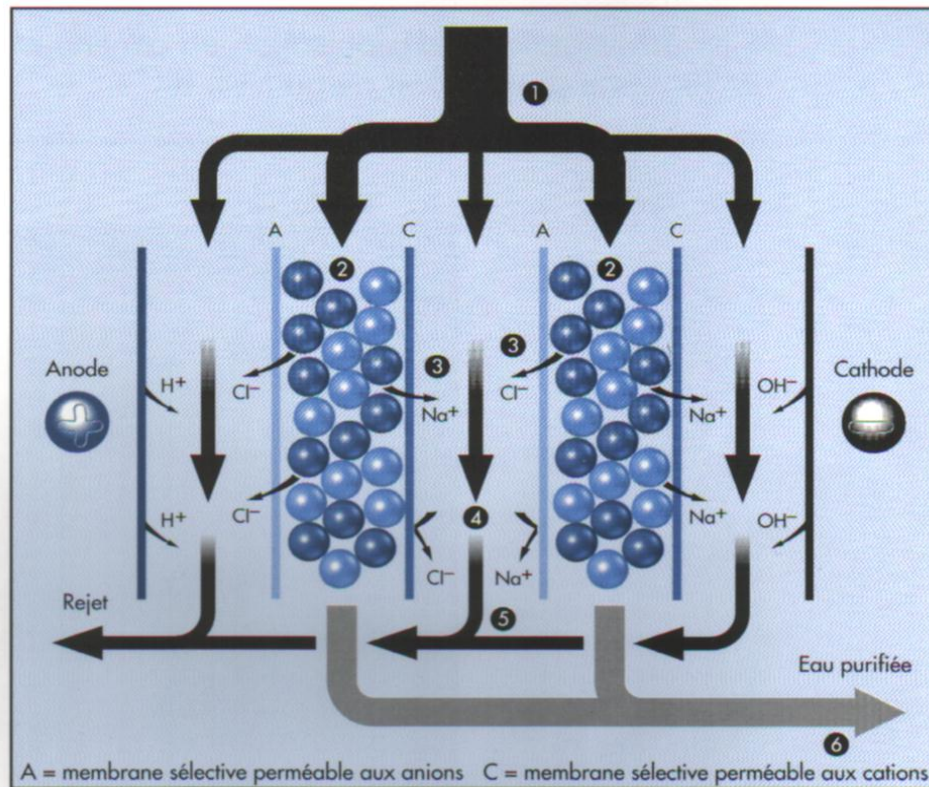


Figure I-4 : Principe de fonctionnement de l'électrodésionisation [14]

1 : Flux d'alimentation.

2 : Compartiment de dilution.

3 : Compartiment de concentration.

4 : Concentration des ions.

A : Membrane sélective perméable aux anions

5 : Elimination des ions.

C : Membrane sélective perméable aux cations

Un module typique d'électrodésionisation peut être considéré comme étant une succession de cellules unitaires, chaque cellule est constituée d'une membrane sélective perméable aux anions d'un côté et d'une membrane sélective perméable aux cations de l'autre côté. L'espace situé au centre de la cellule, entre les deux membranes "compartiment de dilution" est rempli de résine échangeuse d'ions. Les cellules sont séparées les unes des autres par des compartiments intercellulaires nommés compartiments de concentration.

Le flux d'eau introduit dans le module est réparti en plusieurs canaux, la majeure partie (appelée diluat) traverse les cellules de désionisation pour y être purifiée tandis qu'un flux moins important, le concentrat, traverse les compartiments de concentration et d'électrodes pour collecter la charge ionique provenant du diluat.

Les résines échangeuses d'ions capturent les ions dissous dans l'eau d'alimentation. Le courant électrique transversal appliqué au module à l'aide de deux électrodes placées à ses extrémités assure la migration des ions vers leur contre électrode. Les cations sont entraînés à travers une membrane ne laissant passer que les cations, vers la cathode, tandis que simultanément les anions sont dirigés à travers une membrane perméable aux anions, vers l'anode. La progression des ions vers les électrodes est arrêtée par la rencontre d'une membrane sélective incompatible avec leur charge. Ainsi les compartiments de dilution s'appauvrissent en ions, et les compartiments de concentration s'enrichissent progressivement.

Les résines échangeuses d'ions utilisées dans le compartiment de dilution sont sélectionnées avec soin. En effet leur présence accélère le transfert des ions du diluat vers le concentrat, ce qui permet d'assurer une désionisation plus efficace. Les ions H^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau sous l'effet du champ électrique appliqué permettent la régénération continue de ces résines. Cette régénération électrochimique remplace la régénération chimique des techniques de désionisation traditionnelle.

I.4 Historique

La théorie et la pratique de l'électrodésionisation ont été avancées par un grand nombre de chercheurs. Cette technologie a été décrite pour la première fois en 1955 par WALTERS, WEISER, et MAREK qui ont utilisé le processus d'électrodésionisation en batch pour l'élimination des substances radioactives [21].

En 1957 un brevet décrivant un dispositif d'électrodésionisation pour la purification d'acétone a été attribué à KOLLSMAN. Un autre brevet a été également accordé à une compagnie Hollandaise qui a utilisé un dispositif d'électrodésionisation comportant des couches alternatives de résine cationique et anionique pour la désionisation des solutions aqueuses [16,18].

Vers la fin des années 1950 et au début des années 1960, la théorie, la conception, et le mode opératoire de l'électrodésionisation ont été étudiés par GLUECKAUF. Par la suite, SAMMONS et WATTS ont étudié la désionisation de solutions de sels de sodium en utilisant un dispositif formé de plusieurs cellules ; ils ont quantifié le rapport entre la concentration de la solution et le courant appliqué, cependant, ils n'ont pas pris en considération certains paramètres tels que : la vitesse d'écoulement, l'épaisseur de la cellule, la taille et le type de résine utilisée [20-24].

Entre les années 1970-1980, MATEJKA et SHAPOSHNIK avancèrent leur recherche sur les conditions opératoires, et la performance de l'électrodésionisation. MATEJKA a examiné le cas de la production de l'eau de haute pureté [22]. Durant cette période, de nouveaux dispositifs étaient proposés et des brevets étaient accordés à plusieurs chercheurs. En effet, c'est en 1987 qu'une division de Millipore qui fait partie actuellement de US Filter corporation a mis sur le marché les premiers dispositifs commerciaux sous marque déposée "IONPURE".

Les années suivantes ont connu des progrès et des recherches remarquables notamment vers la fin des années 1995 où approximativement 1000 systèmes étaient utilisés dans la production de l'eau de haute pureté à des capacités qui s'étendent de moins de 0.1 à plus 100 m³/h. Les progrès réalisés au cours de ces dernières années ont donné lieu à des systèmes d'électrodésionisation, modulaires, robustes, fiables et économiques nommés "E-Cell" permettant des débits allant de 5 à 2000 gallons par minute (1 à 450 m³/h) et même plus [25].

L'intérêt porté sur cette technique reste croissant car il s'agit d'une alternative très avantageuse à l'échange d'ions classique. A l'aide des chemical abstracts relevés d'Elsevier, nous avons construit l'histogramme de la figure (I-5), qui indique le nombre de références bibliographiques qui concernent cette technique en fonction des années. Cet histogramme conduit à une conclusion sans équivoque : il s'agit d'une technique en pleine explosion. Une bonne revue de cette technologie a été réalisée par Ganzi et al [16, 17, 20,23].

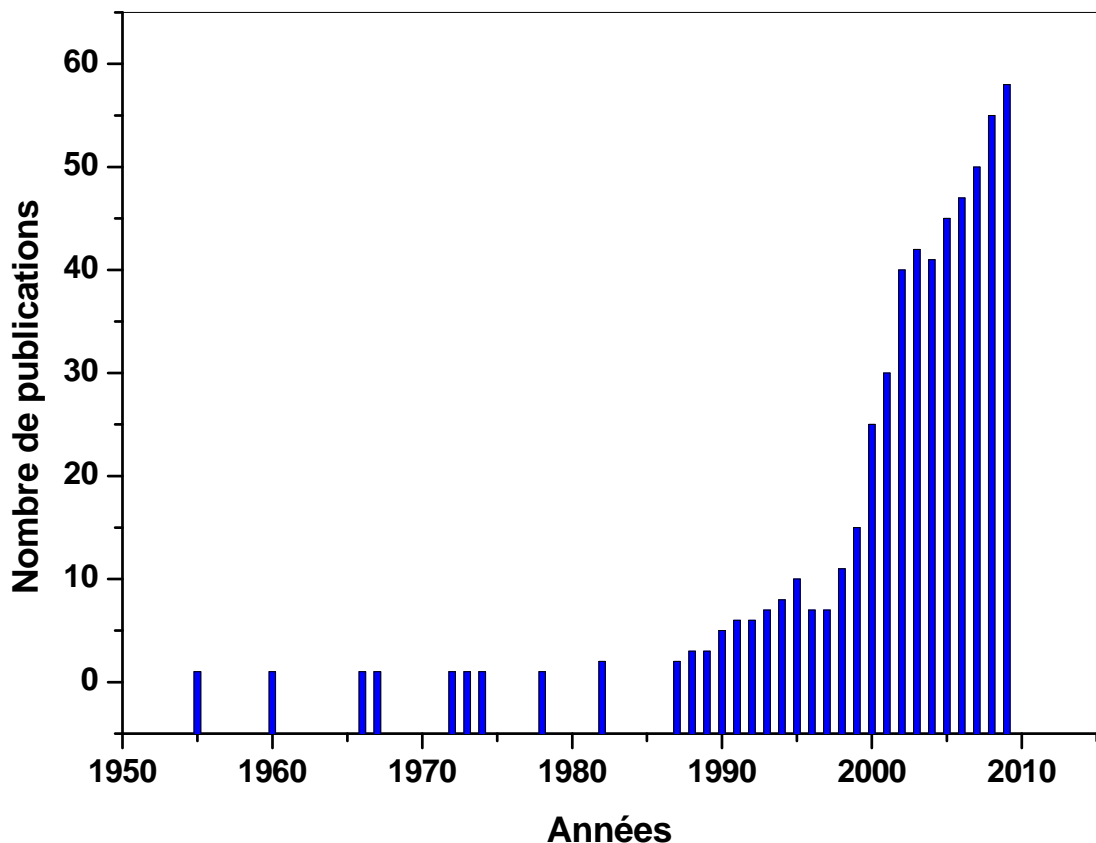


Figure I-5 : Nombre de publications concernant la technique d'électrodéionisation en fonction des années.

I.5 Applications de l'électrodésionisation

I.5.1 Production de l'eau ultrapure

L'électrodésionisation est actuellement la technologie de choix pour la production de l'eau ultrapure utilisée dans les différents secteurs industriels. La notion d'eau ultrapure est relative; chaque industrie a en effet ses normes qui évoluent en permanence.

a- L'industrie des semi-conducteurs

Le secteur du micro-électronique est en constante évolution amenant la création de structures ultrafines dans les circuits intégrés. Cette évolution requiert des niveaux contraignants de nettoyage et de pureté [26,27]. L'eau utilisée comme fluide de rinçage

des produits en cours de fabrication doit remplir des critères de qualité draconiens, se rapprochant des limites théoriques de pureté en termes chimique, physique et biologique [28], et ce d'autant plus que la capacité de mémoire des circuits croît avec la technologie (Tableau I-1).

Ces exigences sur la qualité de l'eau (souvent de l'ordre du ppb voire du ppt) sont dues au fait que le moindre dépôt minéral ou organique sur les surfaces de ces composants entraîne leur détérioration irrémédiable.

Tableau I-1 : Evolution des critères de qualité de l'eau en fonction de la capacité de mémoire [28].

Résolution (μm)	1.5	0.9	0.7	0.5	0.35	0.25
Capacité de mémoire, MB	0.25	1	4	16	64	256
Résistance ($\text{M}\Omega \text{ cm}$)	17.7	17.8	18	18.2	18.2	18.24
COT, ppb	100	50	10	5	1	0.5
SiO_2 , ppb	10	5	3	1	1	0.2
Ions, ppb	1	1	0.5	0.05	0.005	0.001
Oxygène, ppb		500	100	10	1	1
Particules $> 1\mu\text{m l}^{-1}$	2000					
Particules $> 0.5\mu\text{ml}^{-1}$	10,000	2500	100			
Particules $> 0.2\mu\text{ml}^{-1}$		15,000	1000	100		
Particules $> 0.1\mu\text{m l}^{-1}$			5000	500	100	
Particules $> 0.05\mu\text{ml}^{-1}$				5000	1000	200
Particules $> 0.03\mu\text{ml}^{-1}$						1000

En 1995, on a signalé que les pertes résultant d'un problème de l'eau étaient de 2 millions de dollars par jour. Actuellement elles peuvent atteindre des millions de dollars par heure [29]. En raison de ces coûts élevés l'industrie des semi-conducteurs ne peut admettre aucune défaillance dans la production d'eau ultra-pure.

Concernant la consommation de l'eau, chaque étape de fabrication nécessite des opérations de nettoyage suivies de rinçage [30,31]. La consommation d'eau croît par ailleurs avec la complexité du produit semi-conducteur, due au plus grand nombre d'opérations requises. A titre d'exemple : Une usine de fabrication des substrats de 200 mm nécessite au moins 1500 gallons d'eau par minute pour une production mensuelle de 40,000 substrats (soit une consommation de 4 à 5 m³ d'eau par substrat). En d'autres termes, cette usine dépense autant d'eau que 50,000 habitants [32,33]. Pour une taille de 300 mm cette consommation est encore plus élevée, et ne fait que croître le coût.

A savoir aussi, le coût de revient d'un mètre cube d'eau ultrapure est multiplié par 6 par rapport au coût d'achat du mètre cube d'eau brute. Cette valeur s'explique par la complexité des traitements mis en place pour atteindre la pureté de l'eau requise. D'après l'analyse des données de ce secteur, on peut dire qu'il s'agit d'une double motivation : environnementale et économique qui a conduit les spécialistes à remplacer l'échange ionique classique par l'électrodésionisation [33] et de s'intéresser aussi au recyclage de l'eau de process [34-36].

b- Les industries de l'énergie

Les centrales électriques (nucléaire ou thermique) utilisent de l'eau ultrapure dans les circuits de refroidissements et dans les chaudières pour produire de la vapeur [37-39]. Les volumes se comptent en milliers de mètres –cube par heure. Le premier critère caractérisant cette eau est la conductivité, inférieure à 0.2 µS/cm complété par des prescriptions sur les teneurs en silice, fer, cuivre, sodium généralement souhaitées à moins de 20 ppb. Le COT (carbone total) est souhaité à moins de 0.3 ppm. Ces impuretés présentes dans l'eau peuvent provoquer des problèmes de corrosion, de tartre, de primage,... aux quels il faut faire très attention surtout dans les centrales nucléaires où les coûts des réparations des dommages sont très élevés.

c- L'industrie pharmaceutique et biomédicale

Dans l'industrie pharmaceutique, les utilisations de l'eau sont multiples et variées. C'est non seulement une matière première qui entre dans de nombreuses préparations et fabrications de produits, mais également un agent de nettoyage. Différentes qualités d'eau sont nécessaires en fonction de l'usage pour lequel elle est destinée. Ainsi quatre grandes catégories d'eaux sont inscrites à la pharmacopée européenne : l'eau purifiée, l'eau hautement purifiée, l'eau pour préparation injectable (en vrac ou stérilisée) et l'eau potable. La pharmacopée américaine comporte deux catégories supplémentaires : l'eau bactériostatique pour injection et l'eau stérile pour inhalation. L'électrodésionisation permet de donner à l'eau l'état de pureté nécessaire à son rôle médical, conforme aux standards pharmaceutiques internationaux [40-43]. A titre d'exemple, les normes américaines (USP) de l'eau purifiée sont données dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Eau purifiée qualité USP « Purified water » [43]

pH	5,0-7,0
Chlorure, mg/L	≤ 0,5
Sulfate, mg/L	≤ 1,0
Ammonium, mg/L	≤ 0,1
Calcium, mg/L	≤ 1,0
CO ₂ , mg/L	≤ 5,0
Métaux lourds, mg/L	≤ 0,1
COT	≤ 500ppb
Solides totaux, mg/L	≤ 10
Nombre de bactéries, ufc/mL	≤ 100
Pyrogènes	≤ non spécifié

d- Le domaine de la chimie analytique

L'eau ultrapure est utilisée dans les méthodes d'analyse nécessitant le minimum d'interférences, le maximum de précision et de fiabilité. Telles que : spectrométrie atomique, méthodes d'électrophorèses, méthodes chromatographiques de haute sensibilité, préparation de solutions tampons, préparation de solutions standard.

I.5.2 Dépollution des eaux

Les effluents et les rejets industriels sont aujourd'hui régis par un ensemble de lois de plus en plus drastiques. Chaque secteur industriel doit donc gérer et traiter ces effluents avec le plus grand soin, Parmi les solutions dont ils disposent, l'électrodésionisation peut leur apporter des réponses satisfaisantes.

a- Elimination des métaux lourds

L'électrodésionisation a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux lourds. [44-57].

b- Elimination des Nitrates

Depuis quelques années, le problème de la pollution des ressources en eau potable par les nitrates a pris une importance de plus en plus grande en raison, du danger important représenté par ce polluant pour la santé et pour l'environnement. Dans le cas des solutions diluées, les techniques séparatives à membranes échangeuses d'ions et particulièrement l'électrodésionisation s'avèrent les mieux adaptées pour résoudre ce problème de pollution [58,59].

c- Elimination du Bore et de la silice

L'élimination des espèces faiblement ionisées tels que le bore et la silice reste l'élément fort de cette technologie. Les eaux traitées par l'électrodésionisation répondent aux valeurs cibles établies par les différents organismes gouvernementaux ou internationaux [15,60].

I.5.3 Applications potentielles

La technique d'électrodésionisation trouve également des applications très variées, on peut citer :

- ◆ La purification du caprolactame [61] (matière première pour le nylon-6 et les fibres en polyamide)
- ◆ La concentration de l'acide citrique [62]
- ◆ La purification des solutions industrielles d'acide phosphorique [63]
- ◆ La purification et la récupération des acides aminés [64]

Dans tous les cas, l'électrodésionisation semble souvent considérée comme un système "boîte noire" en pratique. Les théories sur la technique sont rarement illustrées. Seules les performances globales du procédé sont étudiées en termes de rendement énergétique, d'efficacité de déminéralisation sur l'effluent présenté.

I.6 Aspect théorique

I.6.1 Mécanisme de transfert

Le mécanisme de transfert dans l'électrodésionisation à lit mélangé est illustré par la figure (I-6).

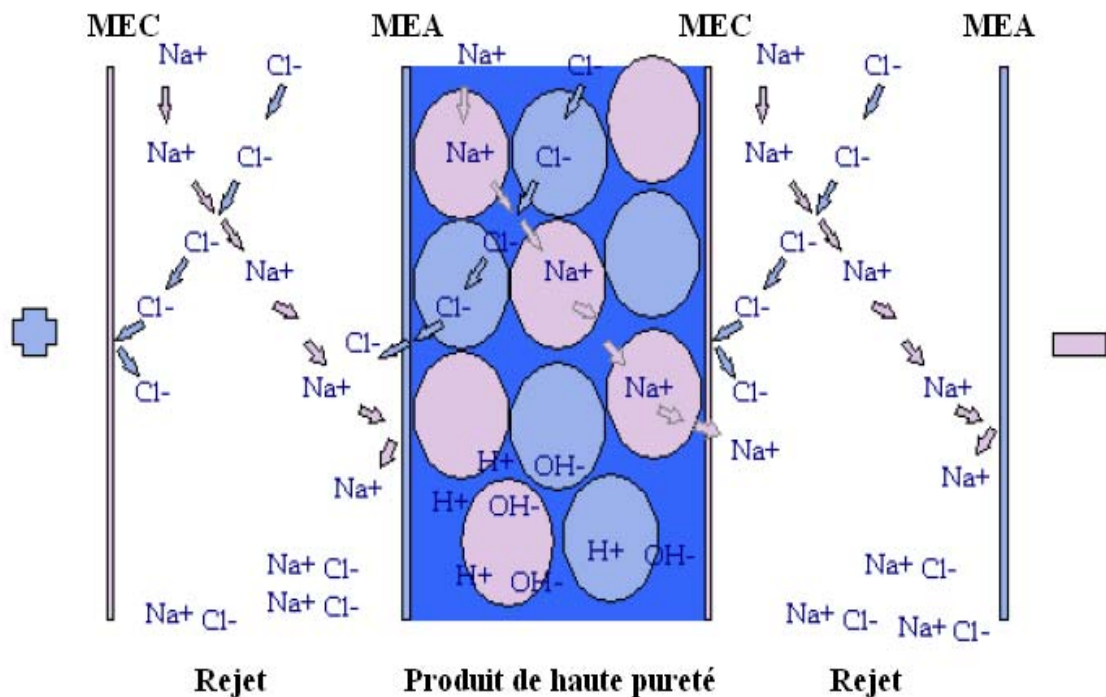


Figure I-6 : Mécanisme de transfert dans l'électrodésionisation à lit mélangé [65].

On distingue deux régimes de transfert : transfert élevé, et électrorégénération [17,20, 65,66].

En régime de transfert élevé, les résines échangeuses d'ions demeurent sous la forme sel. Elles offrent simplement un chemin plus conducteur aux ions dont la cinétique de transfert est contrôlée par le film de diffusion.

Dans le deuxième régime (électro régénération), à une salinité très faible, les résines échangeuse d'ions retrouvent électrochimiquement leur forme (H^+ et OH^-), et la désionisation est conforme au modèle d'une colonne d'échange d'ions à lit mélangé, continûment régénérée. La dissociation électrochimique de l'eau dans ce cas peut être contrôlée par la profondeur relative du lit et par la structure chimique inter faciale des résines et des membranes. Le fonctionnement par électrorégénération permet l'élimination des composés faiblement ionisés tels que la silice, les acides carbonique et silicique, et les composés organiques [15, 60,67].

I.6.2 Courbe courant-tension

L'électrodésionisation étant un procédé électrique, les deux paramètres les plus importants lors d'une déminéralisation sont le potentiel électrique ou le voltage (Volt), et l'intensité de courant (Ampère) appliqués au système. Lorsque le potentiel électrique entre les électrodes de l'empilement augmente, la densité de courant augmente aussi, accélérant le passage des ions. L'écart de concentration en espèces ioniques entre la solution et l'échangeur ionique (membrane ou résine) entraîne une polarisation de concentration qui constitue un obstacle majeure du développement économique et pratique du procédé. Ce phénomène de polarisation instaure une limite supérieure aux courants de l'empilement déterminée par le tracé des courbes Intensité ou densité de courant-différence de potentiel transmembranaire ou totale. L'analyse de ces courbes est nécessaire, elles peuvent donner un certain aperçu qualitatif sur le processus de transfert de masse et prévoir le comportement compliqué de la polarisation.

La procédure de travail et les conditions opératoires ne sont pas les mêmes pour les différents articles consultés [62, 68, 69, 71]. Les différents travaux montrent que les caractéristiques Courant-Tension totale obtenues avec le montage à deux électrodes présentent l'allure de la figure I-7. Ce type de courbe peut s'expliquer par le concept d'une membrane bipolaire.

Toujours dans le but de décrire la courbe I-V certains auteurs ont préféré le montage à quatre électrodes [68,70]. Les courbes intensité-ddp transmembranaire présentent une autre forme caractéristique illustrée par la figure I-8. Pour les deux représentations le point à partir duquel la forme de la courbe Courant-Tension change est défini comme étant la densité de courant limite. Les courbes I-V seront discutées en détail dans la partie expérimentale.

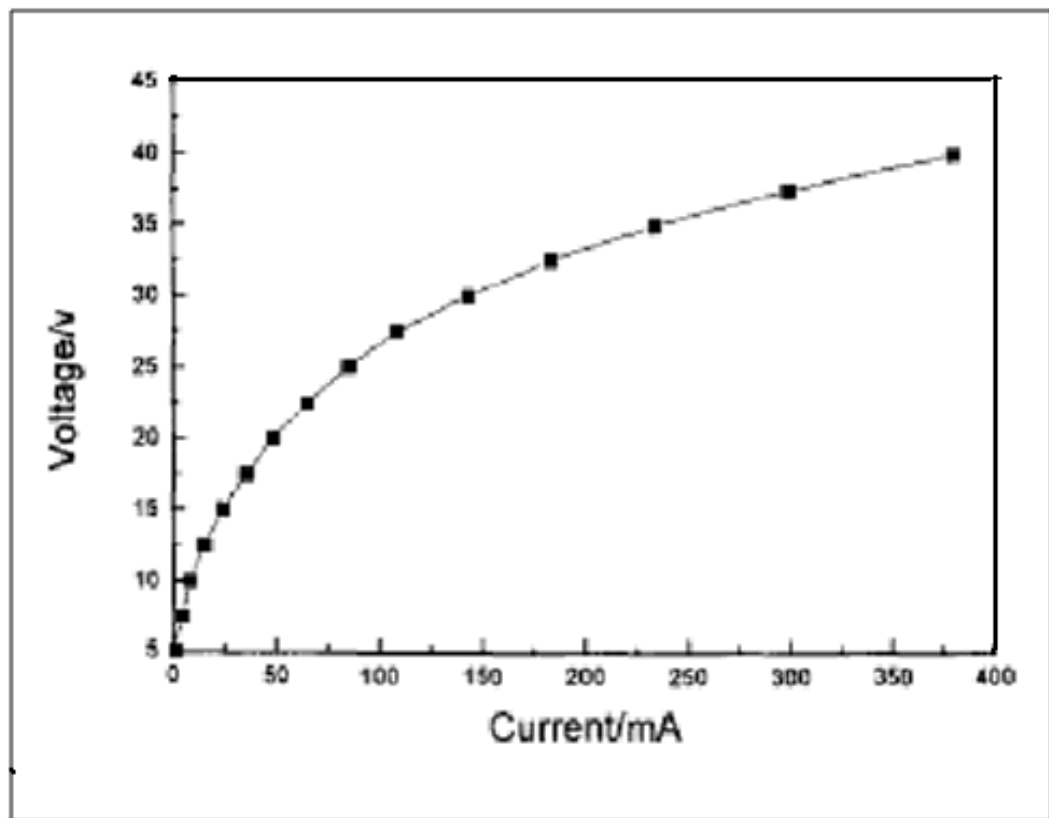


Figure I-7 : Forme caractéristique des courbes I-V obtenues dans les systèmes d'électrodésionisation à deux électrodes [12]

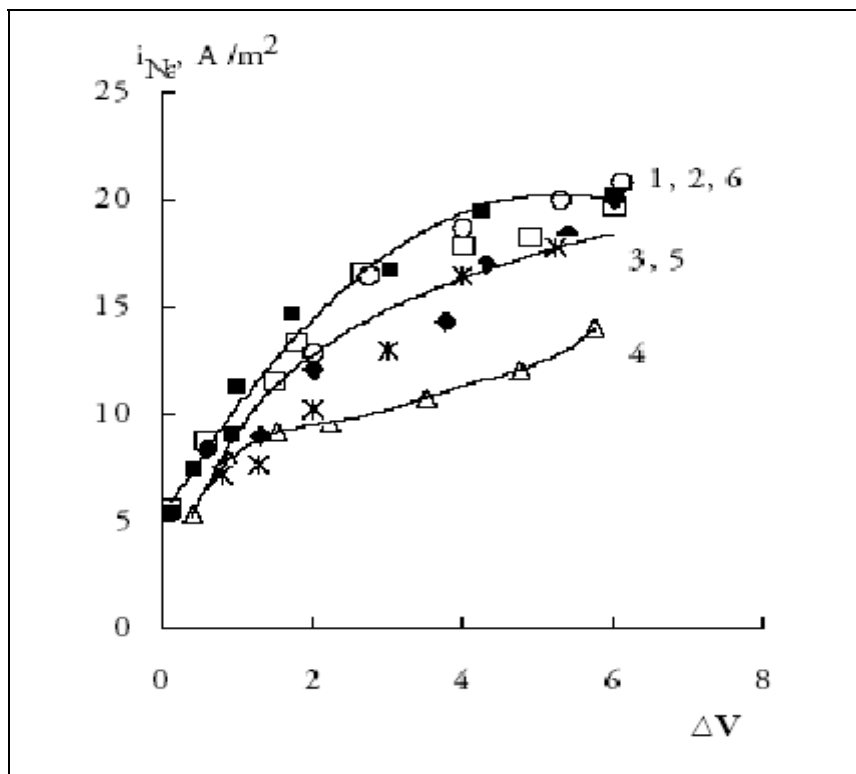


Figure I-8 : Forme caractéristique des courbes I-V obtenues dans les systèmes d'électrodésionisation à quatre électrodes et pour différentes composition du lit de déminéralisation [68]

I-6.3 Dissociation de l'eau

Le phénomène de polarisation de concentration, décrit par la théorie de la couche limite, est commun à tous les systèmes opérant un transfert de matière à travers une interface.

La dissociation de l'eau par les membranes monofonctionnelles échangeuses d'ions apparait comme un phénomène parasite dû à cette polarisation qui génère des espèces indésirables dans le système. En effet, la production des ions OH^- et H_3O^+ ainsi que leur participation dans le transfert abaissent nettement le rendement du processus. En outre, ce phénomène a suscité une attention particulière en électrodialyse à membrane bipolaire ainsi qu'en électrodésionisation où l'efficacité du procédé augmente.

Bien qu'un consentement général soit fait sur l'idée que la dissociation de l'eau se produit au voisinage des surfaces de membranes en régime de polarisation, ce phénomène est soumis à de profondes contradictions concernant les résultats et leur interprétation. En effet plusieurs questions restent toujours posées à savoir :

- Quel est le mécanisme de la dissociation de l'eau ?
- Quelle est la différence entre les comportements des différents échangeurs d'ions quant à la dissociation de l'eau ?
- Quelle approche théorique susceptible d'expliquer ce phénomène ?

D'après Y. Tanaka la réaction de dissociation de l'eau dans les membranes échangeuses d'ions a été observée pour la première fois par Frilette, Kressman et tye, et depuis a été intensivement étudiée par plusieurs auteurs [72,73]. Pour expliquer les phénomènes de polarisation et de dissociation de l'eau différentes théories ont été proposées à savoir :

- Théorie de l'électroconvection d'I. RUBINSTEIN
- Théorie d'Onsager de l'effet Wien
- Théorie de Simons de la réaction chimique

a- Théorie de l'électroconvection de I. RUBINSHTEIN

Rubinstein suggère l'idée d'une interaction entre le champ électrique appliquée et les zones de charges d'espaces créés au-delà de I_{lim} . Cette interaction va engendrer une convection électrique qui fait agiter les molécules d'eau, cassant ainsi la couche limite. Malgré le succès relatif de cette approche, de nombreux cas pratiques restent non expliqués [74,75].

b- Théorie d'Onsager de l'effet Wien

Wien a découvert que la conductivité électrique de la solution croît avec l'augmentation de l'intensité du champ. Ses résultats contredisaient l'idée générale adoptée sur l'extension de la loi d'Ohm aux solutions d'électrolyte [76]

Pour les électrolytes forts, il a remarqué une augmentation significative de la conductivité aux champs élevés de l'ordre de 10^7Vm^{-1} (1^{er} Effet Wien). Cet effet augmente davantage avec l'augmentation de la concentration et du nombre de charge des ions de l'électrolyte.

Dans le cas des électrolytes faibles (2^{ème} effet Wien), Wien a découvert un accroissement plus prononcé de la conductivité avec l'augmentation de l'intensité du

champ. Cette augmentation de la conductivité atteint la limite avec la dissociation complète de l'électrolyte.

On outre Onsager a élaboré une théorie qui s'accorde parfaitement avec les données expérimentales de Wien. Il a démontré que la vitesse de dissociation des électrolytes faibles va croissant avec l'intensité du champ.

Les travaux de Wien et d'Onsager ont été appliqués pour expliquer la dissociation de l'eau et les conductivités élevées observées aux interfaces des membranes échangeuses d'ions. Cette théorie prédit un comportement identique pour les membranes échangeuses d'anions et de cations, alors que certains auteurs trouvent que la dissociation de l'eau se passe aux membranes échangeuses d'anions.

c- Théorie de Simons de la réaction chimique

La théorie de Simons explique la dissociation de l'eau par des réactions catalytiques de transfert entre les molécules d'eau et les groupes fixes chargés à la surface de la membrane [77]. Les groupes fixés dans la membrane échangeuse d'anions sont généralement des ammoniums quaternaires qui se transforment en amines tertiaires par des réactions de protonation et de déprotonation du type :



La transformation s'accompagne d'une production d'ions H_3O^+ et OH^- .

Les comportements des différentes membranes échangeuses d'ions sont très différents quant à la dissociation de l'eau. Il est largement admis que la dissociation de l'eau a principalement lieu sur les membranes échangeuse d'anions que sur les membranes échangeuses de cations [73]. De là a découlé la théorie de R. Simons supportée même dans le cas des membranes bipolaires. Cette théorie a été largement adoptée. Cependant elle ne répond pas à certains phénomènes particuliers comme le courant supracritique sur la membrane cationique. Notons également que ces théories sont basées sur l'existence d'un champ électrique local très fort (10^8V/m). Ce champ n'a jamais été mis en évidence.

K. E. Bouhidel [78,79] estime que ce champ est dû à une accumulation de charges de même signe à l'interface créant ainsi une zone de non électroneutralité, les forces de répulsion contre-ion-contre-ion son probablement à l'origine de la dissociation de l'eau. L'étude de K. E. Bouhidel et K. Oulmi [79] utilisant la méthode des solutions tampons a montré que :

- ◆ La dissociation de l'eau ou un phénomène semblable se produit à l'interface des membranes échangeuses de cations.
- ◆ La contribution du proton au courant supracritique est relativement importante.
- ◆ La dissociation de l'eau n'est pas une condition nécessaire pour obtenir le courant supracritique
- ◆ La différence entre les conséquences de la polarisation de concentration qui se produisent à l'interface des membranes échangeuses d'ions dépend beaucoup plus de la nature de l'électrolyte et des conditions expérimentales que de la nature de la membrane. Ce dernier point à été clairement élucidé par une autre contribution pratique de K. E. Bouhidel et S. Benslimene utilisant l'addition des électrolytes faibles [80].

Les membranes bipolaires constituent un autre domaine de grand intérêt à la dissociation de l'eau, en raison de leur application technologique (production soft des acides et des bases). Afin d'amorcer ce phénomène, de nombreux auteurs préconisent l'utilisation de catalyseurs. A. Tanioka est l'un des auteurs qui a présenté des études très riches concernant les mécanismes de base de la dissociation de l'eau [81, 82].

Concernant l'électrodésionisation, la dissociation de l'eau est peu étudiée. Il semble à priori raisonnable de penser qu'un tel phénomène doit exister dans les lits mélangés de manière similaire aux membranes bipolaires car l'EDI à lit mélangé est constituée de sphères tangentes les unes aux autres. Les points de tangences constituent des membranes bipolaires où la dissociation de l'eau peut se produire (figure I-9). Nous essayerons d'aborder ce sujet complexe sur la base de nos résultats expérimentaux [83,84] que nous allons présenter par la suite.

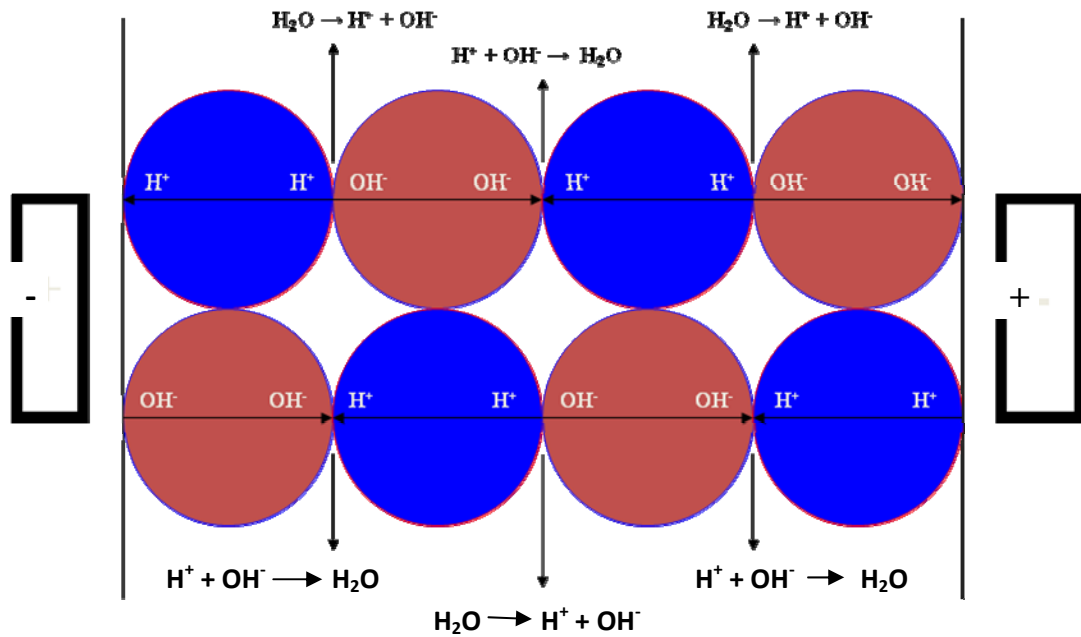


Figure I-9 : Dissociation de l'eau dans l'électrodésionisation à lit mélangé [84].

I.7 Configurations des cellules d'électrodésionisation

La technologie d'électrodésionisation a parcouru un long chemin depuis son apparition commerciale en 1987 [12, 18,20]. L'évolution progressive de cette technologie a donné naissance à plusieurs configurations de modules qui sont fortement topiques et prometteuses, et qui s'articulent sur deux approches de conceptions : en plan ou en spirale.

1.7.1 Configuration plane

Les modules plans sont les plus répandus dans le commerce. Ils sont constitués de membranes empilées en mille feuilles, séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation du liquide. Cette configuration est formée d'un arrangement multiple et alternatif de compartiments de dilution et de concentration, hydrauliquement en parallèle et électriquement en série. Ces modules peuvent être classés en deux catégories : à cellules minces ou à cellules épaisses, selon l'épaisseur des compartiments de dilution allant de 2 à 3 mm pour les cellules minces et de 8 à 10 mm pour les cellules épaisses [65,85].

1.7.1.1 Electrodesionisation à cellules minces

Ce type de dispositif est constitué de compartiments de dilution relativement minces ayant une épaisseur d'environ 3mm, remplis d'un mélange de résines échangeuses d'ions et des compartiments de concentration de 1 mm d'épaisseur (figure I-10).

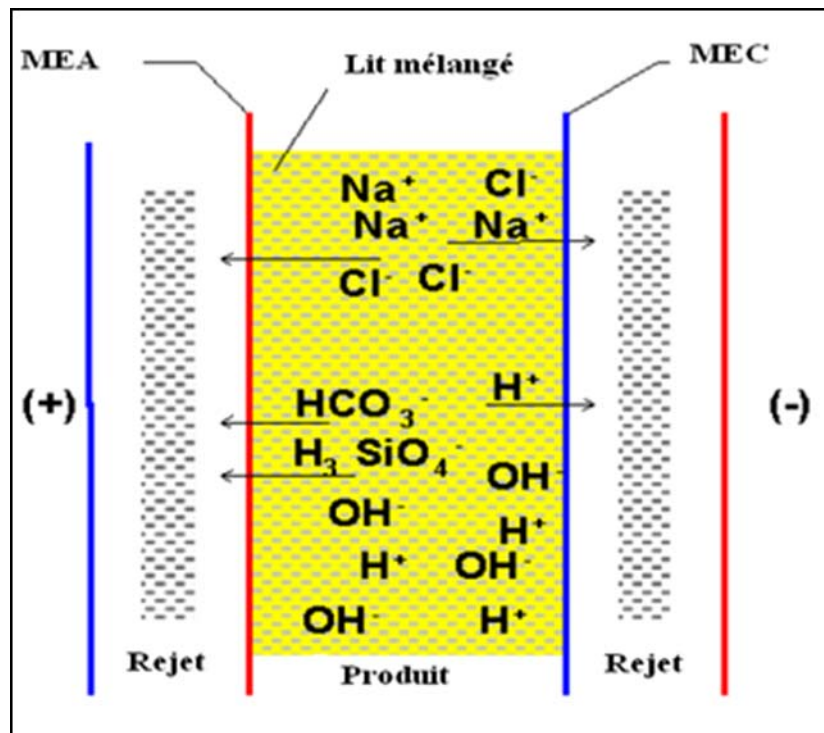


Figure I-10 : Représentation d'une cellule mince [65]

L'optimisation du fonctionnement de l'électrodesionisation à lit mélangé implique plusieurs facteurs :

- **Espacement inter membranaire**

La distance de migration est évidemment l'une des contraintes fondamentales du processus d'électrodesionisation qu'on essaiera d'examiner ultérieurement dans la partie expérimentale.

- **Densité du lit**

La performance d'un dispositif d'électrodesionisation à lit mélangé peut sensiblement être améliorée par l'utilisation des résines échangeuses d'ions de dimensions uniformes qui assurent une densité de lit plus élevée, au lieu des résines conventionnelles [17,24].

L'effet de la densité du lit sur l'élimination des sels a été examiné par G.C.Ganzi et al, leurs résultats expérimentaux sont illustrés par les données du tableau (I-3). Ces résultats confirment que dans tous les cas, la qualité de l'eau produite par les dispositifs utilisant une résine uniforme est nettement meilleure.

Tableau I-3 : Performance de l'électrodésionisation à lit mélangé en fonction de la qualité de résine utilisée [17].

Conductivité de solution d'alimentation ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Résistivité du produit ($\text{M}\Omega\text{-cm}$)	
	Résine standard	Résine uniforme
145	0.4	0.7
87	0.8	1.5
65	1.5	5.2
41	3.4	10.5

- **Optimisation de l'électrorégénération**

La combinaison membrane/résine doit être soigneusement choisie pour catalyser la dissociation électrochimique de l'eau qui est nécessaire pour la régénération des résines. Cette dissociation se produit préférentiellement aux interfaces bipolaires résine/résine et résine/membrane. Le choix des résines est dicté par les contraintes mécaniques et les propriétés de transfert [24, 85]. Il dépend également des conditions opératoires et des contaminants à éliminer.

En plus du choix approprié des résines et des membranes, l'augmentation de la conductivité du concentrat par l'addition d'un sel ou par l'augmentation du taux de recouvrement, diminue sensiblement la résistance électrique du module, augmente le passage du courant, et par conséquent améliore le processus d'électrorégénération. Cependant l'augmentation du gradient de concentration engendre certains problèmes tels que : la migration retour des co-ions et la fuite osmotique de l'eau.

L'innovation récente dans la technologie d'électrodésionisation à lit mélangé qui consiste à incorporer les résines échangeuses d'ions dans les compartiments de concentration, permet d'éliminer le besoin d'injection du sel, favorise le transfert des ions et réduit la concentration de la couche limite. Il en résulte ainsi une meilleure élimination des sels. [20, 24,65]. Cette innovation a réduit considérablement la

résistance du module et a permis d'augmenter le volume du produit avec la même qualité de désionisation.

1.7.1.2 Electrodesionisation à cellules épaisses

L'électrodesionisation à cellules épaisses est connue commercialement en 1996 où les premières unités pilotes ont été installées [65]. Dans cette conception le compartiment de dilution est rempli de couches alternées ou de zones séparées de résines échangeuses d'ions.

Le principe d'élimination des ions se distingue par la présence d'un seul type de résine à n'importe quel point donné entre les membranes. Le transfert des co-ions n'est pas possible, il en résulte alors une dissociation de l'eau donnant les ions H^+ et OH^- nécessaires au transfert tout en maintenant la neutralité électrique.

Parmi les dispositifs d'électrodesionisation à cellules épaisses les plus répandus sur le marché, on distingue les "Clustered-bed" nommés également (CEDI-CB), dans ces dispositifs, l'emplacement séparé des résines anioniques et cationiques est assuré par un liant inerte. Cette conception offre des flux élevés, mais elle présente plusieurs inconvénients ; à savoir l'utilisation d'un liant inerte qui sert à maintenir la résine en place peut bloquer l'écoulement du liquide et le passage du courant, et par conséquent augmente la chute de pression et la résistance électrique du module.

Les problèmes rencontrés dans cette technologie ont été surmontés par l'utilisation d'une nouvelle technique qui consiste à incorporer des couches séparées de résines anioniques et cationiques dans les compartiments de dilution sans avoir recours au matériau liant, de même les compartiments de concentration sont remplis de résine (figure I-11). Cette nouvelle technologie dite "Layered-bed" ou (CEDI-LB) a réduit considérablement la résistance électrique du module [65]. Cependant elle présente la difficulté de maintenir une densité de courant uniforme à travers les différentes couches de résine.

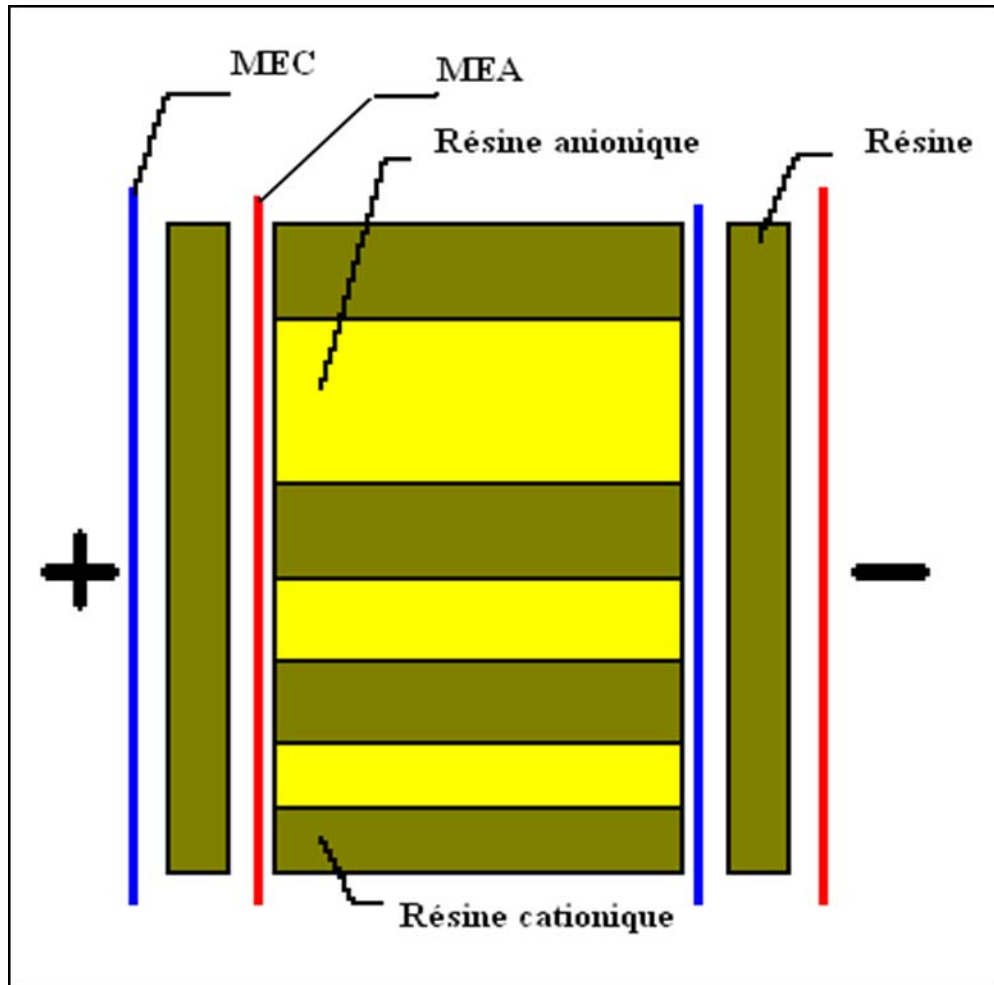


Figure I-11 : Représentation d'une cellule épaisse (CEDI-LB) [65].

Après avoir mis un accent particulier sur ces deux types de modules, on cite également une autre variante qui semble avoir une très grande importance ; il s'agit de la technique d'électrodésionisation à lits séparés [24, 19,86], dont le principe de fonctionnement est illustré par la figure (I-12). Dans ces dispositifs les résines échangeuses d'ions cationiques et anioniques occupent respectivement les compartiments anodique et cathodique qui sont hydrauliquement en série, et séparés par un compartiment central de concentration. Ce compartiment est limité par une membrane anionique du côté de la cathode, et d'une membrane cationique du côté de l'anode.

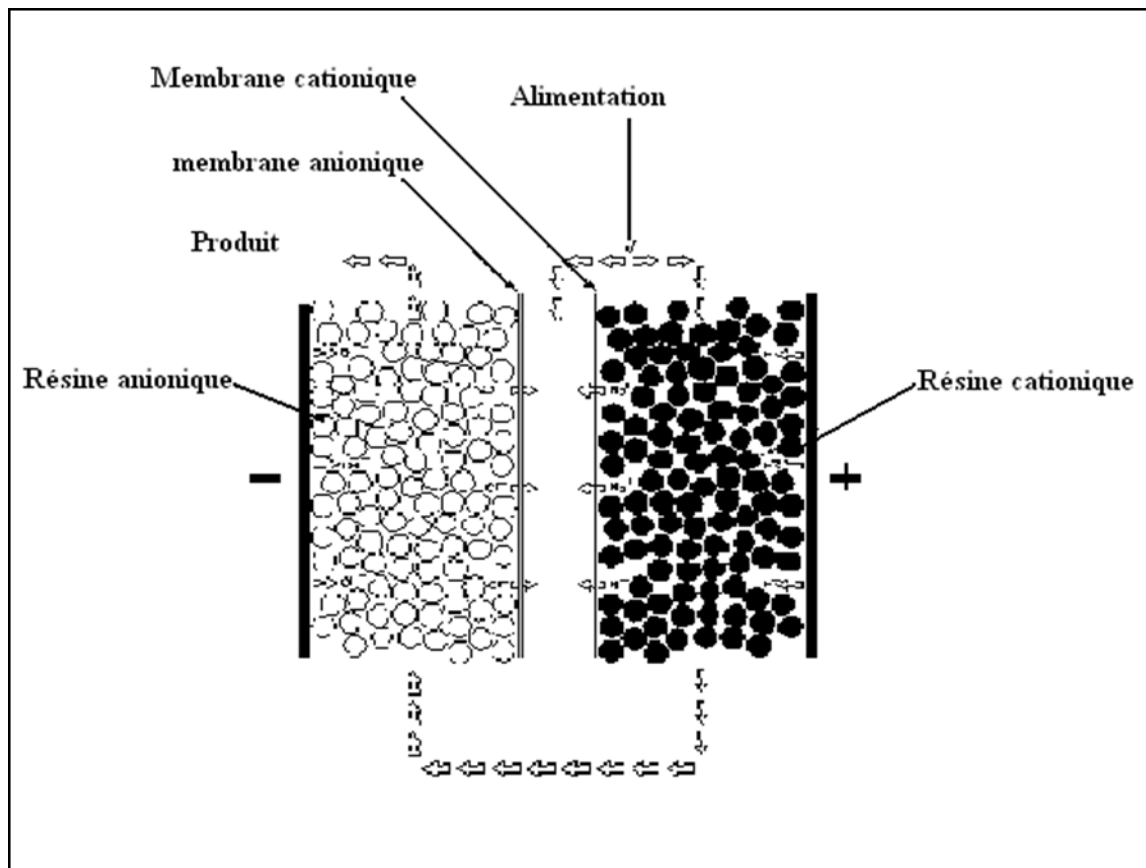
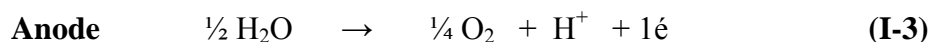
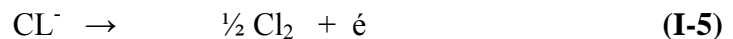


Figure I-12: Principe de fonctionnement de l'électrodésionisation à lits séparés [19].

La régénération des résines échangeuses d'ions dans ce processus est due aux ions H^+ et OH^- provenant des réactions aux électrodes, mentionnées ci dessous :



Une autre réaction se produit également à l'anode ayant pour conséquence la formation du chlore libre :



Une étape supplémentaire de dégazage est absolument nécessaire afin d'éliminer les gaz engendrés par ces réactions.

Le procédé d'EDI utilisant des lits séparés de résines cationiques et anioniques offre la possibilité de traitement des effluents industriels avec succès [53,56] ; présente également des avantages en termes de souplesse de conception et de simplicité mécanique. La difficulté potentielle dans l'exploitation de cette configuration est qu'elle

nécessite une paire d'électrodes pour chaque cellule, ce qui rend son empilement non rentable.

En plus de ce qui a été avancé, une autre configuration, qui n'a pas connu le succès commercial des configurations décrites ci-dessus, mérite d'être mentionnée en raison de son originalité et de son intérêt scientifique. Il s'agit de l'électrodésionisation à membranes bipolaires dont le principe de fonctionnement est donné par la figure (I-13). Dans ce dispositif, le compartiment de résines cationiques est séparé du compartiment de résines anioniques par une membrane bipolaire [19, 87-90]. La solution à traiter passe successivement à travers les deux lits de résines échangeuses d'ions de polarité différente.

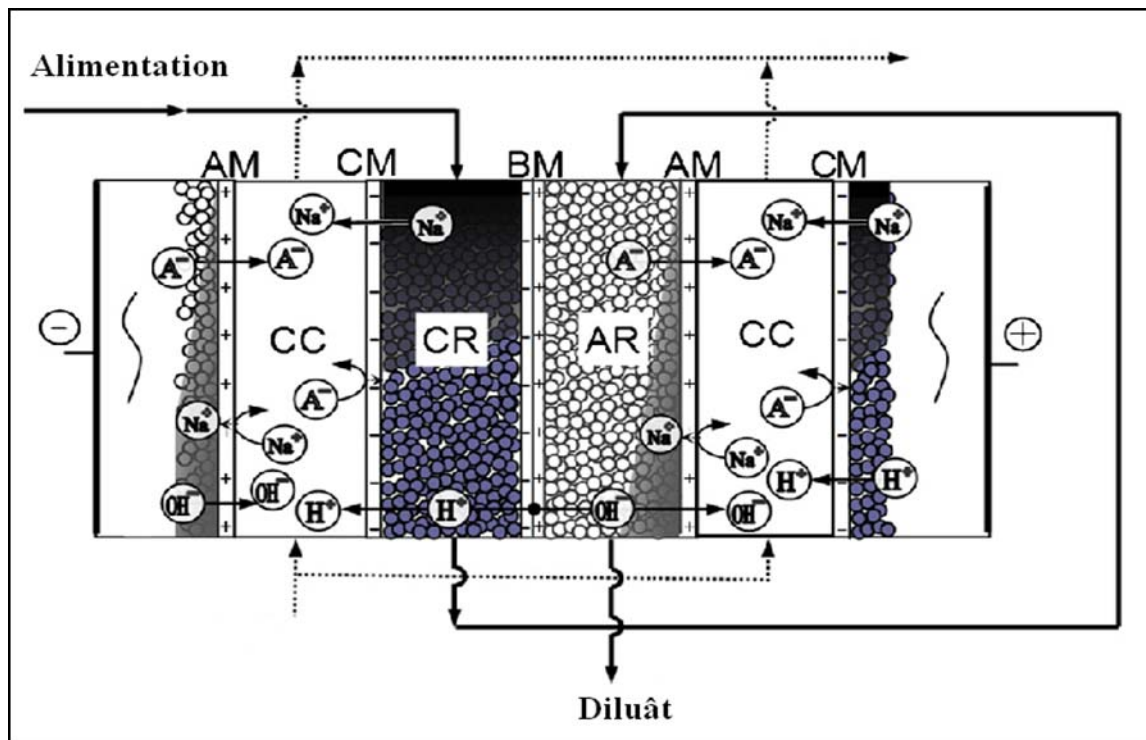


Figure I-13: Principe de fonctionnement de l'électrodésionisation à membranes bipolaires [88].

L'application d'un champ électrique entraîne la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire, ce qui permet la régénération en continu de la résine. Cette configuration n'engendre aucun gaz dans le produit, sa performance a été sensiblement améliorée par l'introduction des résines dans le compartiment de concentration ainsi qu'avec l'utilisation d'un compartiment de protection entre le diluât et le concentrât [88,89].

Cette configuration présente une efficacité remarquable, néanmoins sa commercialisation est limitée principalement par la durée de vie des membranes bipolaires.

1.7.2 Configuration en spirale

Ce type de module se présente comme une cellule unitaire, les membranes anioniques et cationiques séparées par les grains de résines sont enroulées en spirale sur une électrode centrale, l'enroulement se termine par une contre électrode [91]. Le principe de fonctionnement est illustré par la figure (I-14).

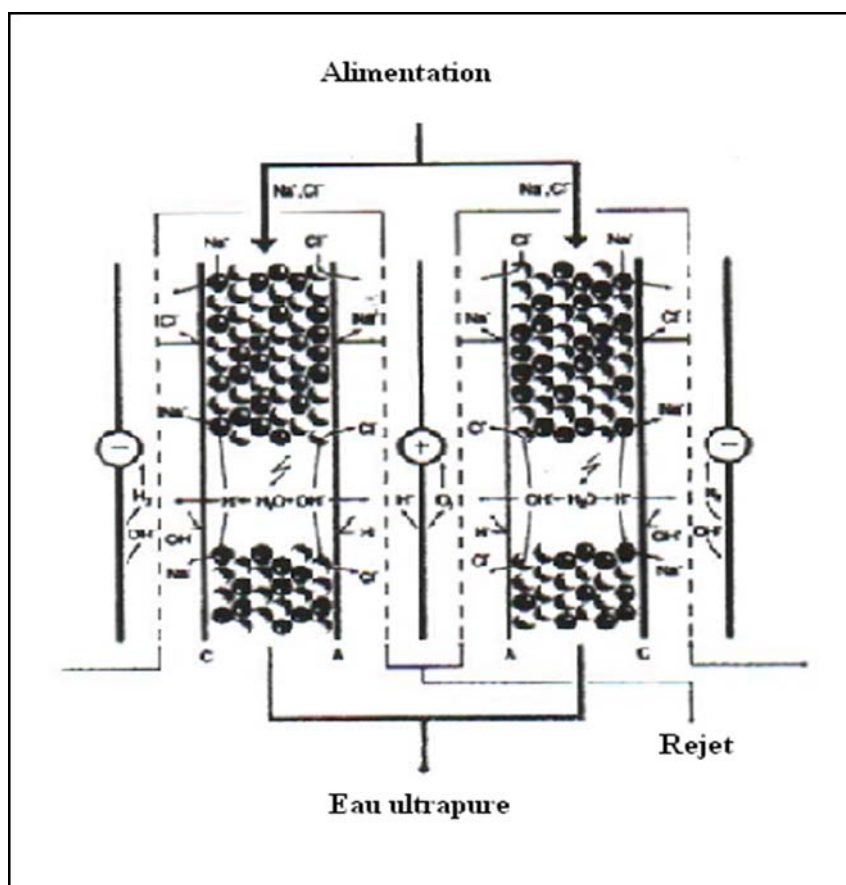


Figure I-14 : Principe de fonctionnement du module d'électrodésionisation en spirale [91].

Deux courants d'eau traversent le module ; l'un se désionise en traversant les résines échangeuses d'ions selon un chemin en spirale tandis que l'autre se concentre en traversant respectivement l'électrode externe, le compartiment de concentration et finalement l'électrode interne. Cette configuration a l'avantage d'éliminer efficacement les espèces faiblement ionisées telle que la silice, l'anhydride carbonique en raison du

degré de régénération élevé des résines [26,91]. Ces modules ont gagné une grande acceptation depuis leur apparition en 1994.

Pour la technologie d'électrodésionisation on a également envisagé l'utilisation des textiles échangeurs d'ions nés des recherches effectuées pendant plus de 20 ans par l'institut Textile de France [63, 92-94]. Ces textiles échangeurs d'ions sont des matériaux macro poreux, régénérables, non réticulés, ayant une cinétique d'échange supérieure à celle des résines échangeuses d'ions, ils permettent de traiter des volumes importants sans perte de charge notable.

Avant de clore ce point concernant les différents types de configurations, il nous paraît utile de citer encore deux variantes du procédé d'électrodésionisation qui ont suscité l'intérêt scientifique des chercheurs notamment pour la dépollution des effluents industriels. Il s'agit de l'électropermutation et de la désionisation capacitive.

1.7.3 Electropermutation

L'électropermutation se distingue par l'emplacement de la résine entre deux membranes de même type (figure I-15). Les ions (cation) fixés sur la résine sont échangés contre les protons qui migrent sous l'effet du champ électrique du compartiment donneur vers le compartiment de permutation. Ces ions vont à leur tour migrer au compartiment receveur où ils seront concentrés ou déposés après réduction. Des résultats forts intéressants ont été obtenus pour le traitement de divers types d'effluents [95-97]. Toutefois ce procédé se heurte à un phénomène limitatif, dû à la grande mobilité des protons.

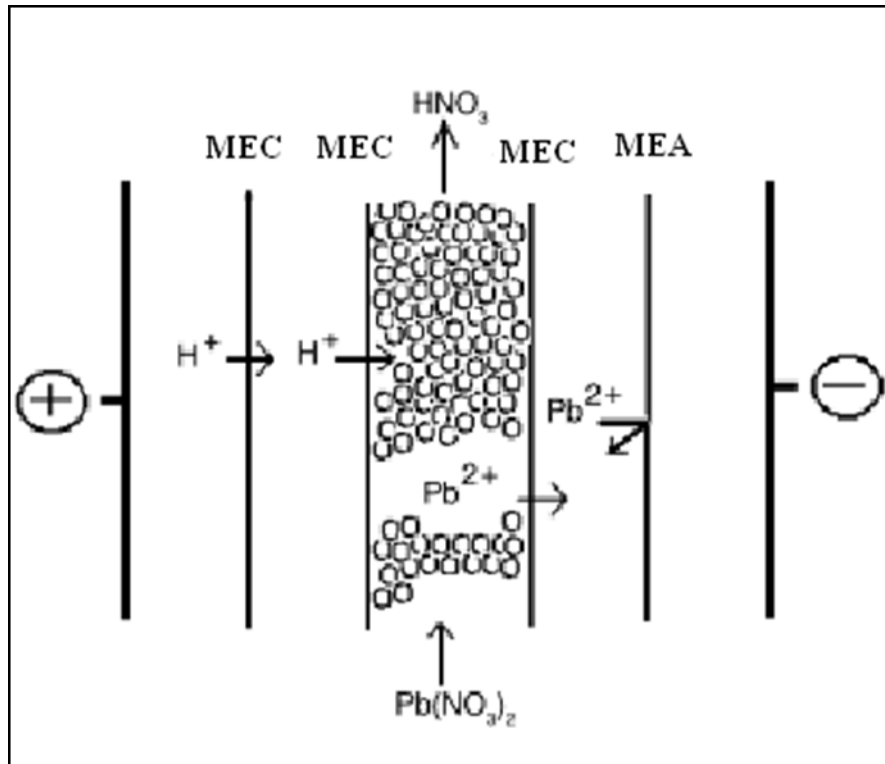


Figure I-15 : Principe de fonctionnement du module d'électropermutation [96].

MEA : Membrane sélective perméable aux anions

MEC : Membrane sélective perméable aux cations

1.7.4 Désionisation capacitive

La désionisation capacitive est un procédé de collection/décharge basé sur la formation de la double couche à l'interface solution/électrode [98-101]. Ce procédé nécessite des électrodes de grande surface spécifique telles que les aérogels de charbon actif. Son principe de fonctionnement est illustré par la figure (I-16).

L'eau à désioniser traverse la cellule électrochimique, après polarisation les ions sont enlevés électrostatiquement de l'eau et retenus dans la double couche électrique formée à la surface des électrodes. L'eau quittant la cellule est ainsi purifiée. Le système peut fonctionner en polarité inverse sans impact négatif sur le procédé de désionisation, qui est énergétiquement avantageux, car les limitations associées aux membranes telles que la concentration de polarisation et le colmatage ont été surmontées.

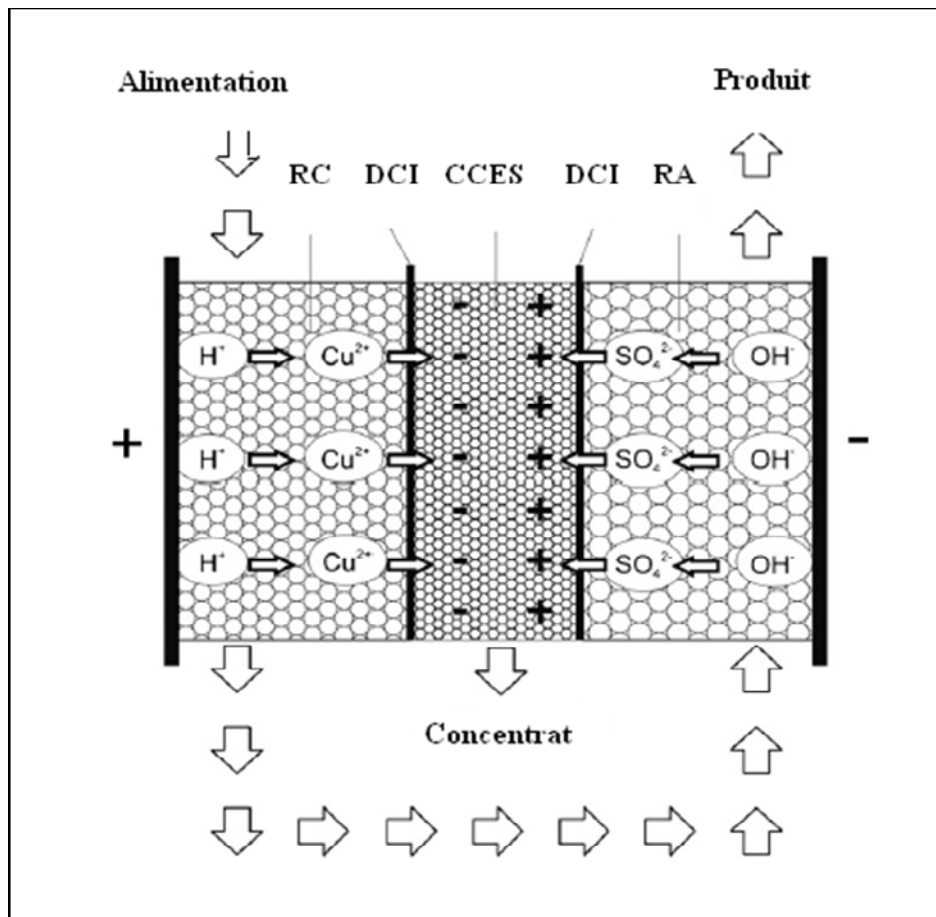


Figure I-16: Principe de fonctionnement d'une cellule de désionisation capacitive [101].

Nous aurons l'occasion de commenter en détail quelques configurations par la suite (chapitre expérimental).

I.8 Aspect Economique

Les contraintes économiques sont très importantes pour les industriels et s'est généralement le facteur déterminant pour le choix du procédé. La sélection d'un procédé à partir de ces contraintes dépend des coûts capitaux et des dépenses annuelles qui sont très difficiles à évaluer et elles doivent être déterminées au cas par cas.

L'étude économique et comparative de l'électrodésionisation (EDI) et de l'échange ionique à lit mixte (LM) a été effectuée par C. Edmonds et E. Salem [102]. Ainsi que par V. I. Fedorenko [103]. Les résultats les plus importants de leur étude sont résumés dans les tableaux I-4 et I-5 qui représentent respectivement le capital et les dépenses annuelles relatives à chaque cas considéré.

Tableau I-4 : Coût capital de l'équipement de l'électrodésionisation (EDI) et de l'échange ionique à lit mixte (LM) (mille \$) [102,103].

Débit (m ³ /h)	TDS Elevée		TDS moyenne		TDS Faible	
	EDI	LM	EDI	LM	EDI	LM
11	60	152	60	152	60	151
44	150	216	150	216	150	216
132	385	397	385	354	385	352

Tableau I-5 : Dépenses annuelles de l'électrodésionisation (EDI) et de l'échange ionique à lit mixte (LM) (mille \$) [102,103].

Débit (m ³ /h)	TDS Elevée		TDS moyenne		TDS Faible	
	EDI	LM	EDI	LM	EDI	LM
11	30.8	73.8	28.7	60.2	27.6	49.6
44	83.6	120.9	75.6	94.2	71.1	72.6
132	177.8	240.2	153.5	176.7	140.3	126.2

Concernant les dépenses annuelles (Tableau I-5), l'électrodésionisation est de plus en plus rentable avec l'augmentation de TDS. Elle présente également un capital très avantageux par rapport à l'échange ionique (Tableau I-4), excepté le cas de débit élevé et TDS faible (600 gpm, 4.16 ppm).

Cette étude a indiqué également que l'électrodésionisation pourrait être une technique raisonnable et une alternative économique à l'échange ionique pour plusieurs applications.

CHAPITRE II

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Nous avons procédé à l'étude de l'électrodésionisation en entreprenant deux types de mesure : détermination des courants limites et déminéralisation. Cette étude a nécessité tout d'abord la conception et la réalisation des pilotes (cellules) adaptables à cette étude

II.1 Cellule d'électrodésionisation

La cellule d'électrodésionisation (EDI) faisant l'objet de cette étude a été conçue et réalisée au sein du laboratoire. Le matériau utilisé pour sa réalisation est le Plexiglas ayant une structure inerte, et une bonne résistance chimique et mécanique. Cette cellule est schématiquement représentée sur la figure (II-1).

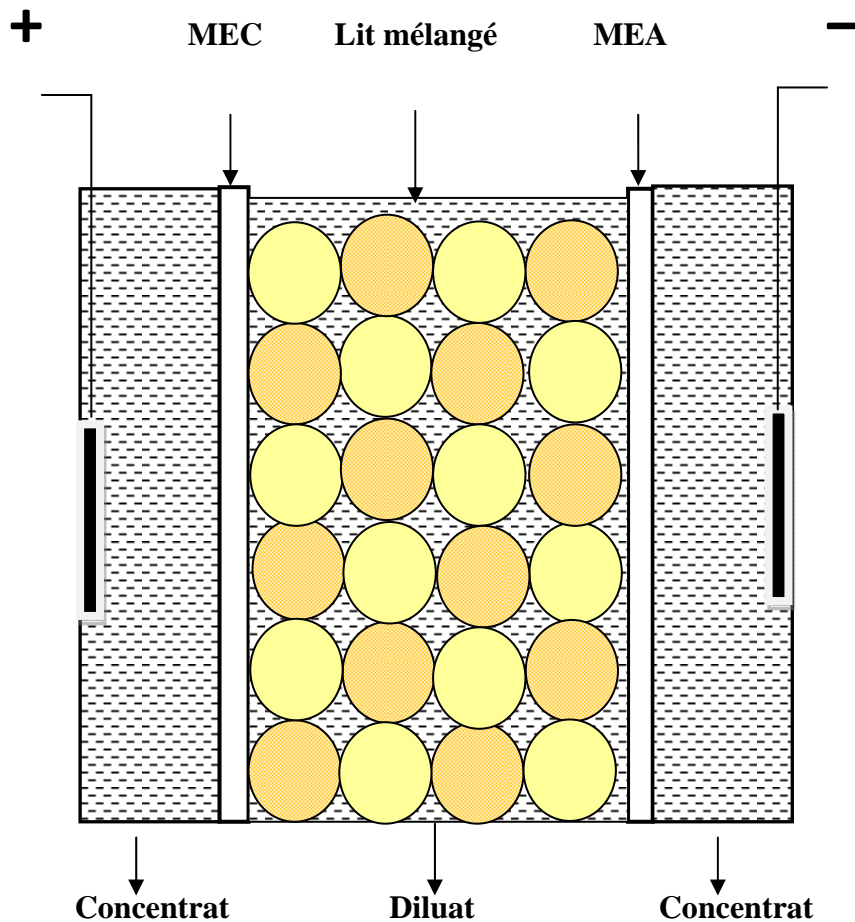


Figure II-1 : Schéma de la cellule d'électrodésionisation

Elle est constituée de deux demi-cellules identiques parfaitement symétriques représentant à la fois des compartiments d'électrodes et de concentration ; et d'un troisième compartiment de dilution intercalé entre les deux demi-cellules. Les compartiments de concentration possèdent à leurs extrémités internes l'emplacement rectangulaire des électrodes (de dimensions 3.2 cm .0.9 cm .0.6 cm) pour l'injection du courant. Leur contenance en électrolyte est de 25 ml. Sur la face opposée à l'électrode se trouve une ouverture rectangulaire limitant la surface active de la membrane. Le compartiment du milieu présente sur chacune de ces deux faces parallèles une ouverture identique à celle des compartiments de concentration ; présente également sur ses extrémités (supérieure et inférieure) une ouverture assurant le passage du liquide. Ce compartiment est rempli d'un mélange de résine échangeuse d'ions (cationique et anionique), maintenu à l'aide de supports inertes et perméables au liquide. La membrane cationique est insérée entre le compartiment cathodique et l'une des faces du compartiment du milieu ; la membrane anionique est insérée entre le compartiment anodique et l'autre face du compartiment du milieu. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par des joints et un système de serrage.

II.2 les matériaux échangeurs d'ions

II.2.1 Membranes échangeuses d'ions

Les deux types de membranes (cationique et anionique) utilisés dans cette étude sont fournis par la société Japonaise Asahi-Glass. Leurs propriétés électriques et physico-chimiques sont réunies dans le tableau (II-1).

Tableau II-1 : Propriétés des membranes échangeuses d'ions

	Membrane échangeuse de cations (MEC)	Membrane échangeuse d'anions (MEA)
Type	Selemion CMV	Selemion AMV
Surface utile	2.88	2.88
Epaisseur	0.15	0.14
Capacité d'échange, meq/g	2.4	1.9
Résistance, Ωcm^2	2-3.5	2-3.5

II.2.2 Résines échangeuses d'ions

Le compartiment central de notre cellule est rempli d'un mélange homogène de résine cationique et anionique dans des proportions volumiques de 50%. Les propriétés de ces résines sont données dans le tableau II-2

Tableau II-2 : Propriétés des résines échangeuses d'ions

	Résine échangeuse de cation fortement acide	Résine échangeuse d'anions fortement basique
Type	Merck/Art 4765 (LAB)	Merck/Art 4766 (LAB)
Masse volumique g/ml	0.8	0.5
Capacité d'échange	4.5	5
Teneur en eau, %	45-55	35-45
Granulométrie, mesh	20-50 ou 0.3-0.9 mm	20-50 ou 0.3-0.9 mm

II.3 Les Solutions

Notre étude a été effectuée avec les solutions de sels suivants : KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂, Na₂SO₄, Na₂HPO₄/ NaH₂PO₄, CH₃COONH₄, C₆H₆OH, H₃BO₃, NH₂CH₂COOH, C₆H₅NH₂. Ces solutions traversent le compartiment de dilution à un débit donné. Par ailleurs, une solution tampon constituée d'hydrogénophosphate de disodium/ dihydrogénophosphate de sodium (Na₂HPO₄/ NaH₂PO₄) a été introduite dans les compartiments de concentration pour préserver la solution à déminéraliser de toute modification pouvant résulter de la production et de la migration d'ions H⁺ et OH⁻ formés aux électrodes.

L'électrodésionisation des cations métalliques Ni²⁺ et Cu²⁺ a été également testée avec des solutions synthétiques préparées à partir de sels de sulfate. Les compartiments d'extrémités contiennent une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) ou de tampon citrique

II.4 Mode de fonctionnement

II.4.1 Détermination des courants limites

Pour la détermination des courants limites, les caractéristiques I-V (intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire) sont obtenues en effectuant des mesures en régime potentiostatique à l'aide d'un appareil Autolab (PGSTAT 30 METROHM). Cet appareil dédié aux études électrochimiques peut soit générer une tension et mesurer le courant qui en résulte, soit générer un courant et mesurer la tension qui en découle. Il est piloté par un PC grâce à deux logiciels, le premier pour les études en tension et courant donnant ainsi des courbes voltampérométriques, chronoampérométriques et chrono-voltamétriques, le second pour les études en fréquence donnant des courbes impédancemétriques. Les mesures sont effectuées avec une vitesse égale 0.01V/s et un pas de 0.05V.

II.4.2 Déminéralisation / Epuration

II.4.2.1 Montage électrique

Le montage électrique utilisé dans cette étude est schématisé sur la figure (II-2). Ce montage se compose d'un générateur de tension de marque Leybold-Heraeus N°52230, utilisé pour obtenir des tensions allant jusqu'à 30 volts. Le générateur est relié à la cellule par deux électrodes de travail en graphite, placées à ses extrémités. Un ampèremètre de marque ITT instruments MX-512 est branché en série avec le générateur et la cellule, permet la mesure de l'intensité du courant traversant le système. D'autre part, la ddp transmembranaire est suivie grâce à deux électrodes de référence en or connectées à un voltmètre de marque Perel KD-512.

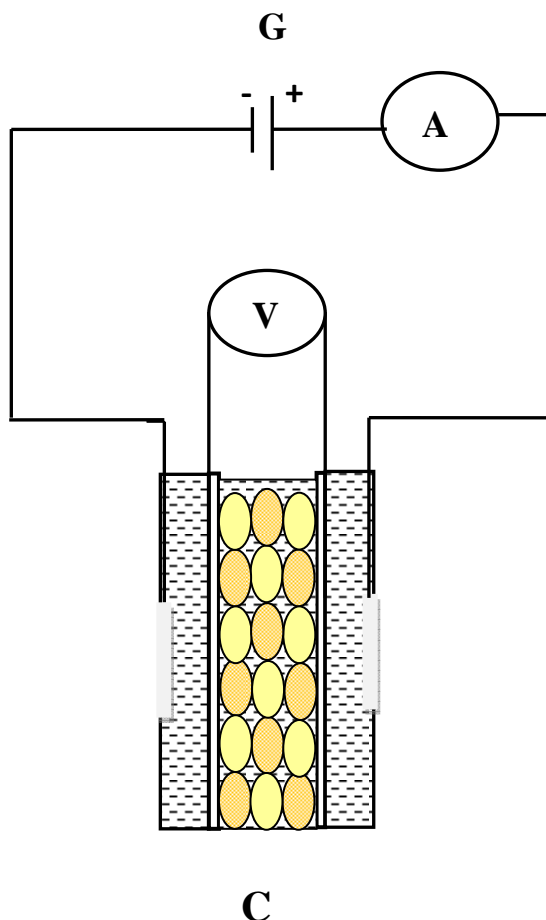


Figure II-2 : Montage électrique

V : Voltmètre

A : Ampèremètre

G : Générateur de tension

C : Cellule d'électrodésionisation

II.4.2.2 Le pH, la Conductivité et la concentration

Le pH et la conductivité de la solution à traiter sont suivis à la sortie du compartiment central respectivement par un pH-mètre Ion-Analyser de type pH 250 et un conductimètre Tacussel de type CD 78.

La variation de conductivité est convertie en variation de concentration à l'aide d'une courbe d'étalonnage conductivité-concentration préalablement établie pour les différents sels étudiés. Par ailleurs la concentration des cations métalliques (Cu^{2+} et Ni^{2+}) a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible.

II.4.2.3 Mode opératoire

- ◆ Les essais ont été effectués en continu. Avant toute mesure, les échantillons de membranes et les résines échangeuses d'ions doivent être prétraités et équilibrés dans la solution à étudier.
- ◆ On remplit les deux compartiments d'électrodes avec la solution tampon de pH connu.
- ◆ On place la solution à déminéraliser dans une ampoule à décanter placée en tête de la cellule.
- ◆ On fait passer cette solution dans le compartiment de dilution (compartiment central) à une vitesse bien définie. Le maintien de la vitesse d'écoulement est assuré par le rétablissement du niveau de la solution dans l'ampoule à décanter.
- ◆ On met le système sous tension.
- ◆ On relève l'intensité du courant correspondante. Ainsi que la tension transmembranaire
- ◆ Pour chaque essai relatif aux conditions opératoires choisies, un volume d'environ 15ml est recueilli au bas de la cellule pour effectuer les mesures de pH et de conductivité.

CHAPITRE III

ETUDE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT

L'électrodésionisation (EDI) peut contenir plusieurs cellules élémentaires de deux compartiments (diluât et concentrat). Le système d'EDI ainsi constitué comprend les membranes échangeuses d'ions, les électrodes, les espaceurs et éventuellement des lits de résines ou de textiles échangeurs d'ions. C'est donc un système complexe multifonctionnel dont le comportement dépend d'un grand nombre de paramètres. La première étape de ce travail consistera à relier les paramètres de fonctionnement de l'EDI en fonction de leurs caractéristiques. On s'intéressera essentiellement à l'étude de l'influence du voltage, du débit et de la concentration sur la performance du procédé d'EDI.

III.1 Influence du voltage

Afin d'examiner l'influence du voltage sur la performance du processus d'électrodésionisation, Il nous a paru pertinent de suivre en mode potentiostatique, l'évolution de l'intensité du courant, du rendement (taux de déminéralisation), du flux, et de la conductivité du diluât.

III.1.1 Courbe courant-Tension

Le premier paramètre examiné est l'intensité du courant, sa variation en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule, au cours de l'électrodésionisation en continu est illustrée par la figure III-1. La courbe présentée par cette figure peut être divisée en trois tronçons linéaires de pente différente :

- Le premier tronçon entre 0 et 4.5 volts, est une zone de faible courant, similaire à la partie non faradique d'une courbe électrochimique classique (solution-métal). Elle est également similaire à la première partie de la courbe d'une membrane bipolaire avant la tension critique de dissociation de l'eau.
- La deuxième zone, entre 4.5 et 15 volts, présente une pente plus élevée,
- La troisième zone, au delà de 15 volts, est caractérisée par une pente plus élevée. L'intensité du courant augmente, tandis que l'efficacité correspondante stagne ou diminue (figures III-6 et III- 7).

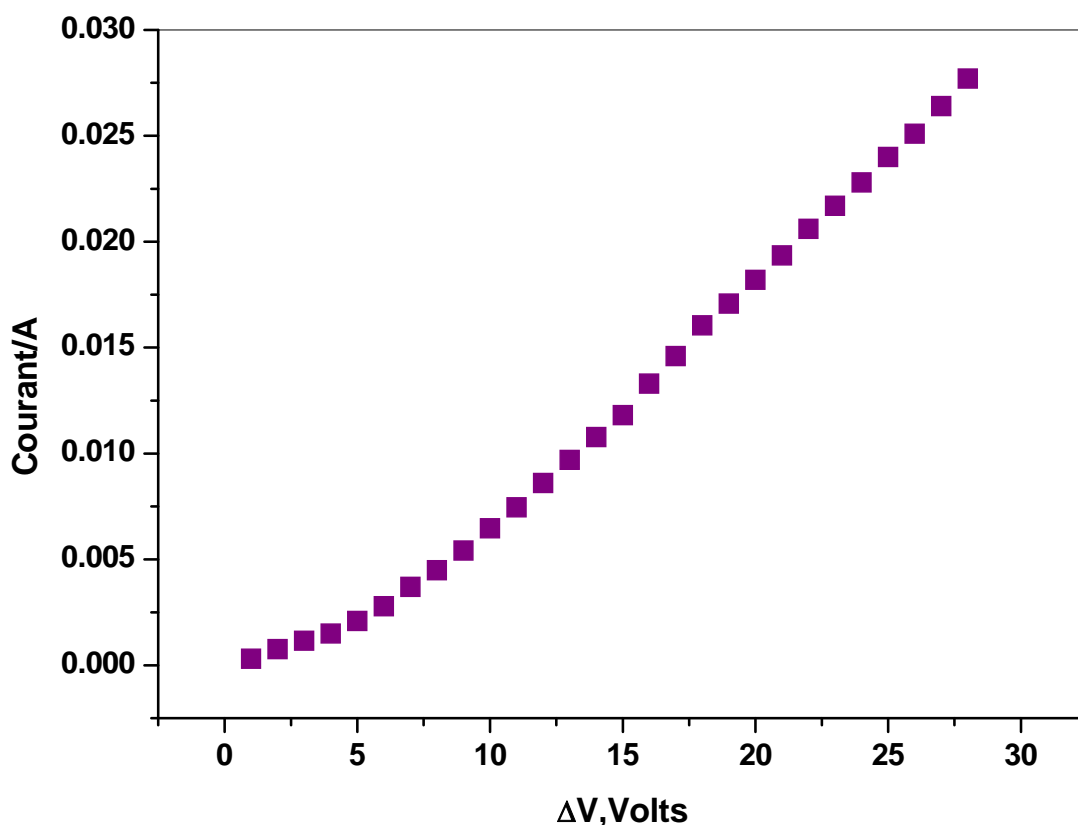


Figure III-1 : Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3} \text{ M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

Une réflexion sur le transfert des ions du compartiment de dilution vers le compartiment de concentration peut également être menée en mesurant l'évolution de l'intensité du courant I en fonction de la tension transmembranaire à l'aide d'un appareil Autolab (PGSTAT 30 METROHM). La courbe obtenue a l'allure suivante (figure III-2). Cette courbe comprend trois zones distinctes : La première correspond à une variation linéaire du courant en fonction de la ddp transmembranaire. Cette zone est suivie d'une courbure (palier très court) aux alentours de 2 volts. Dans la troisième zone on observe une augmentation de courant plus faible que la première.

Sur cette courbe, l'absence d'un vrai plateau, observé en électrodialyse classique, est probablement due à la dissociation de l'eau qui peut se produire même avant que le courant limite (I_{lim}) soit atteint.

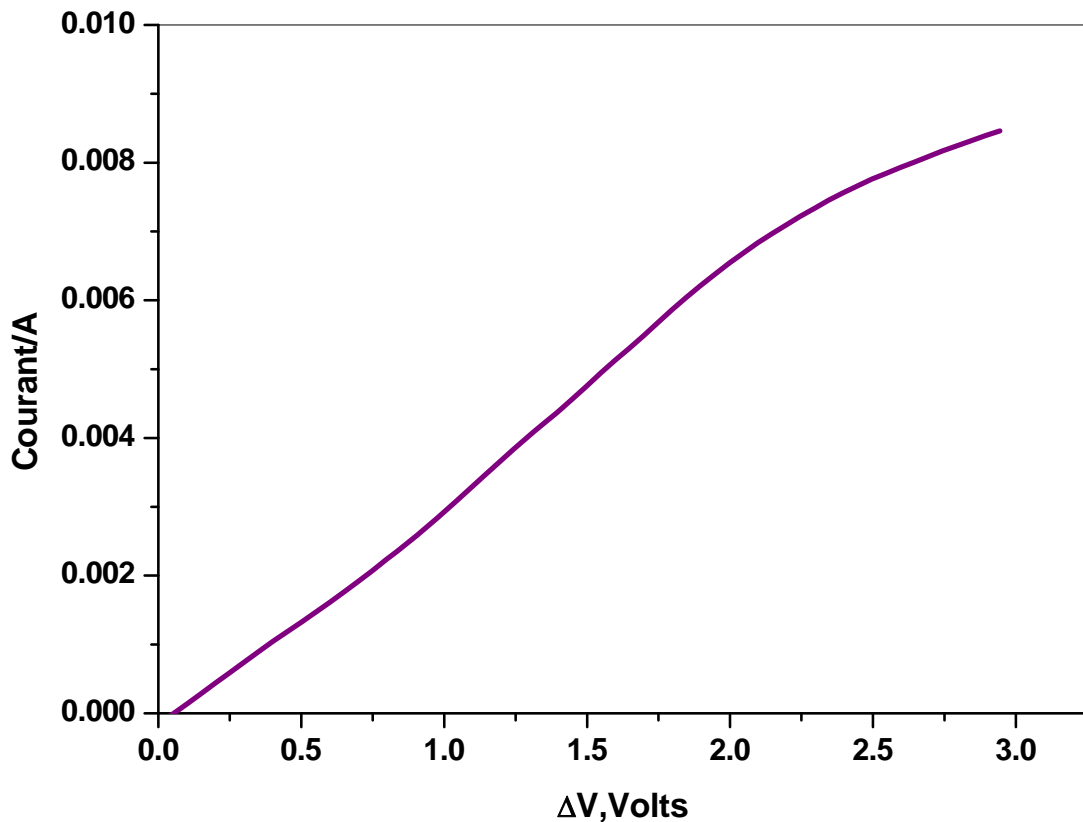


Figure III-2 : Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl 6.10^{-3} M. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

La caractéristique courant-tension transmembranaire (Figure III-2) obtenue à l'aide d'un montage à 4 électrodes se distingue par la détermination précise d'Ilim.

En portant le rapport V/I en fonction de $1/I$ (COWAN-BROWN), le point de changement de pente qui représente le point de polarisation est observé à une tension transmembranaire de l'ordre de 2.2 volts et une intensité de courant égale à 7.45 mA (figure III-3).

Sur la figure III-4, on peut observer que ce point de polarisation correspond à une différence de potentiel totale de l'ordre de 15 volts.

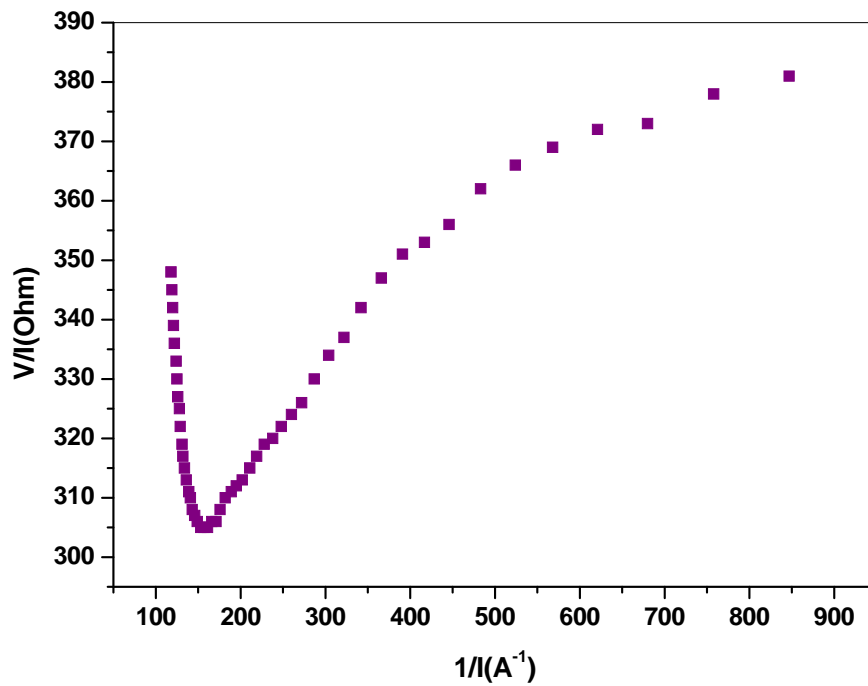


Figure III-3: Représentation de COWAN-BROWN $V/i = f(1/i)$. Essai effectué avec une solution de $NaCl 6.10^{-3} N$ dans une cellule d'épaisseur 6mm et à un débit de 2.5ml/mn.

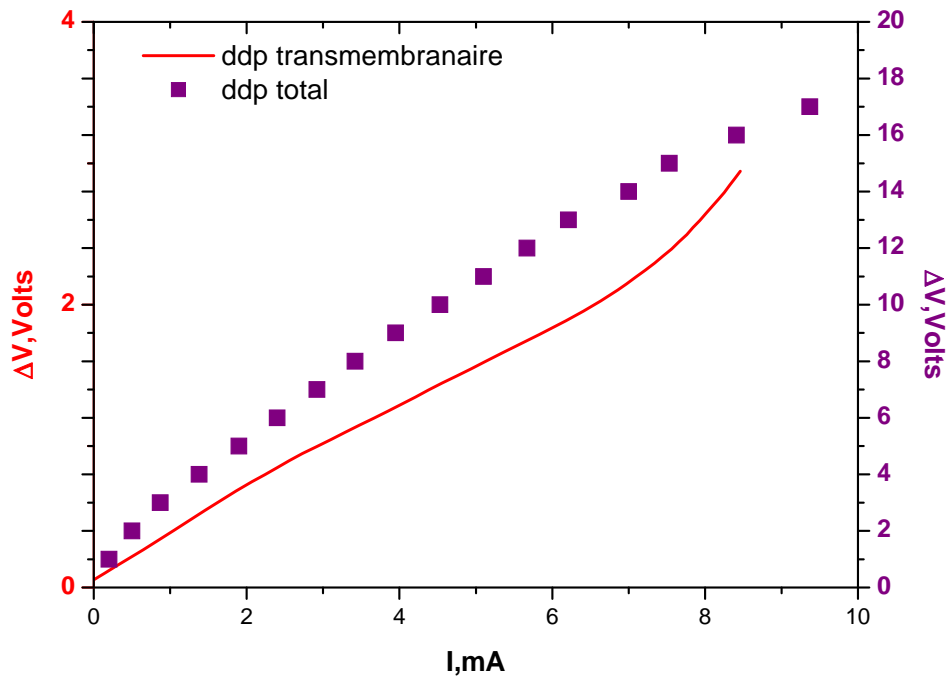


Figure III-4: Courbes $i-V$ obtenues lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $NaCl 6.10^{-3} M$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

A des fins de comparaison, nous avons également reporté sur la figure III-5 les variations de la tension transmembranaire en fonction de la tension totale appliquée. On obtient une allure parabolique d'équation (III-1) exprimant la corrélation entre ces deux grandeurs.

$$V_m = a + b V_t + c V_t^2 \quad \text{(III-1)}$$

Avec :

V_m la tension transmembranaire

V_t la tension totale

a, b, c des constantes égales à -0.07755, 0.06208 et 0.00575 respectivement

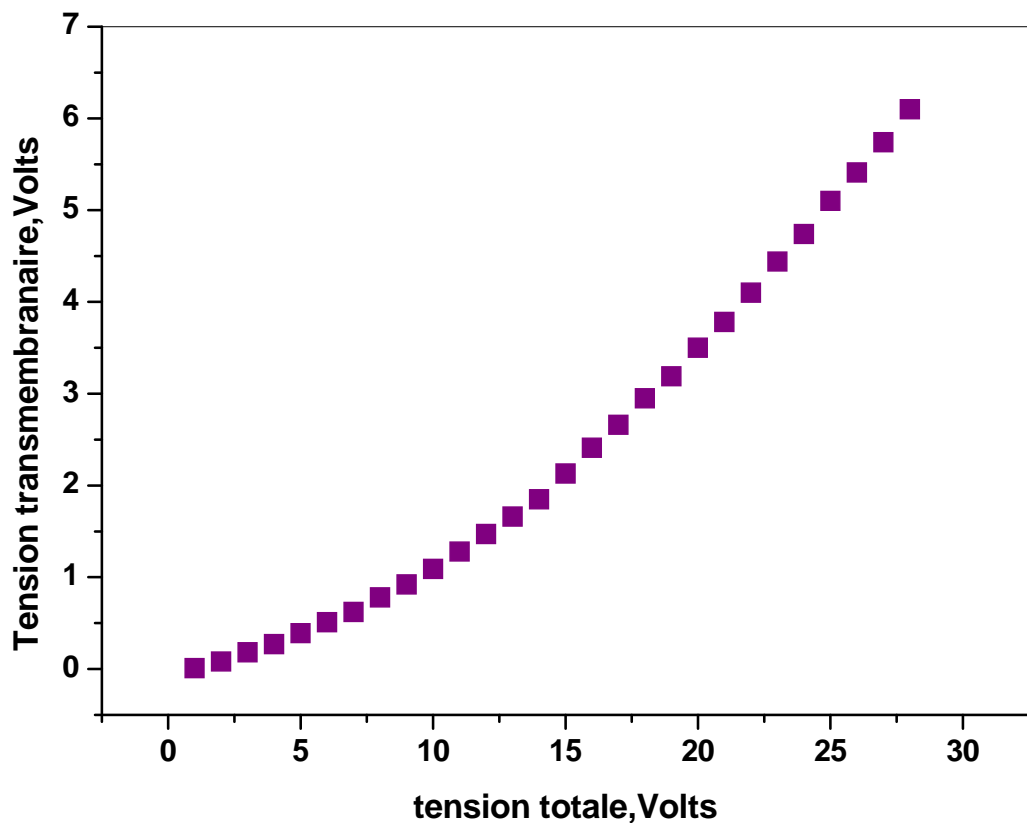


Figure III-5: Evolution de la tension transmembranaire avec la tension totale lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl 6.10^{-3} M. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

III.1.2 Conductivité de l'eau traitée

La conductivité (exprimée en Siemens/cm) est une mesure indirecte du degré de déminéralisation. La contribution de chaque ion à la conductivité est proportionnelle à la concentration de l'ion, à sa mobilité et à sa charge absolue. Étant donné que la conductivité électrique est assurée par le flux des ions porteurs du courant plus la solution est déminéralisée, moindre sera sa conductivité. La variation de la conductivité en fonction du voltage appliqué est illustrée par la figure (III-6).

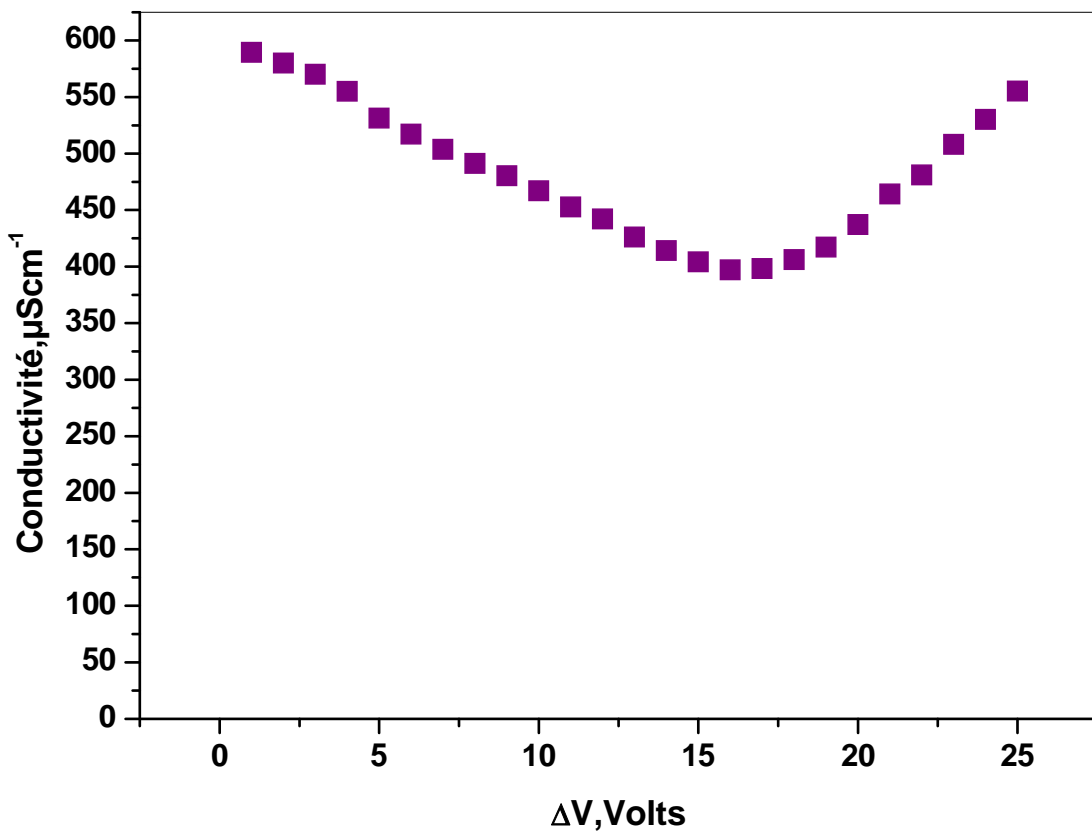


Figure III-6 : Variation de la conductivité du diluât en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6 \cdot 10^{-3}$ M. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

On remarque que cette figure confirme les trois zones distinctes de la figure (III-1) :

- Dans la première zone, la conductivité diminue lentement, entre 0 et 4.5Volts.
- Dans la deuxième zone, entre 4.5 et 15 volts, la pente de la courbe est beaucoup plus importante ; le flux éliminé J est plus élevé.

- Dans la troisième zone, au-delà de 15 volts, la conductivité stagne puis augmente, le flux $J = Q\Delta C$ reste constant. Ceci est en contradiction avec la troisième partie de la figure (III-1) où I continue à augmenter. En effet la ré-augmentation de la conductivité est probablement due à la dissociation de l'eau qui sera expliquée plus loin.

III.1.3 Taux de déminéralisation (Rendement R)

Le rendement R du processus d'électrodésionisation, appelé également taux de déminéralisation est calculé à partir de la relation suivante :

$$R \% = \frac{C_e - C_f}{C_e} \quad \text{(III-2)}$$

C_e et C_s représentent respectivement la concentration de la solution à l'entrée et à la sortie de la cellule.

L'influence du voltage sur le rendement du processus d'électrodésionisation en continu est illustrée par la figure (III-7).

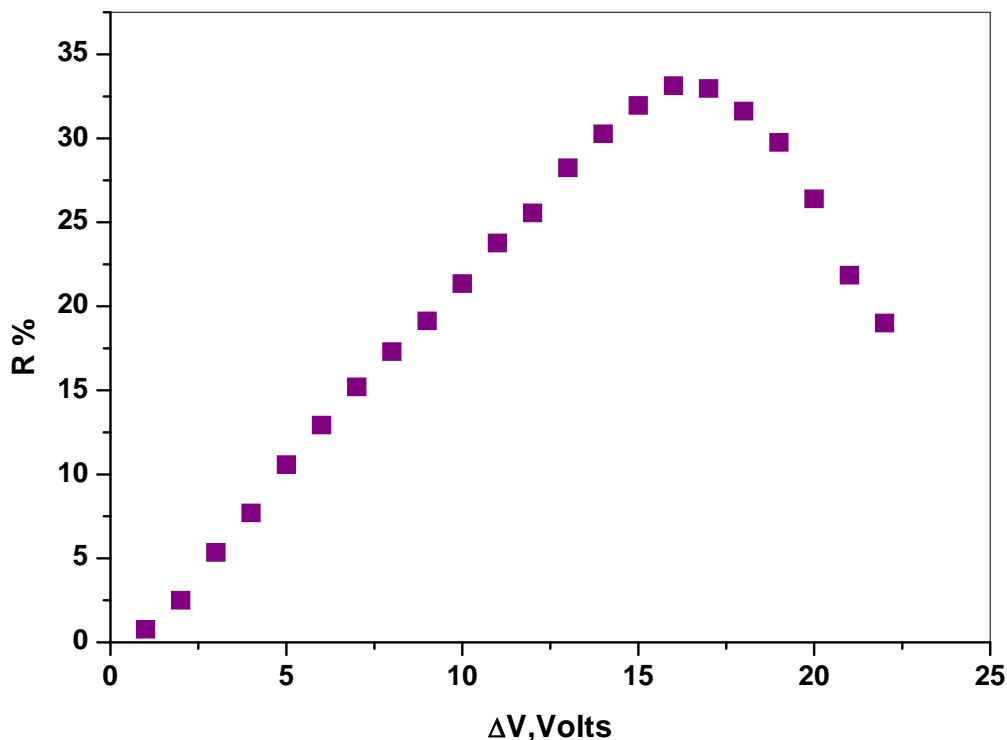


Figure III-7: Evolution du taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3} \text{ M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

On note une très bonne efficacité entre 4 et 15 volts puis l'évolution du rendement stagne et même diminue aux voltages plus élevés, ce qui révèle l'existence d'un voltage limite (ΔV_{lim}). Ceci confirme les résultats expérimentaux précédents.

III.1.4 pH

Concernant l'évolution du pH en fonction du voltage appliqué, on peut remarquer sur la figure III-8 qu'à partir de 15 volts la diminution du pH devient notable traduisant ainsi la dissociation de l'eau et la régression du taux de déminéralisation

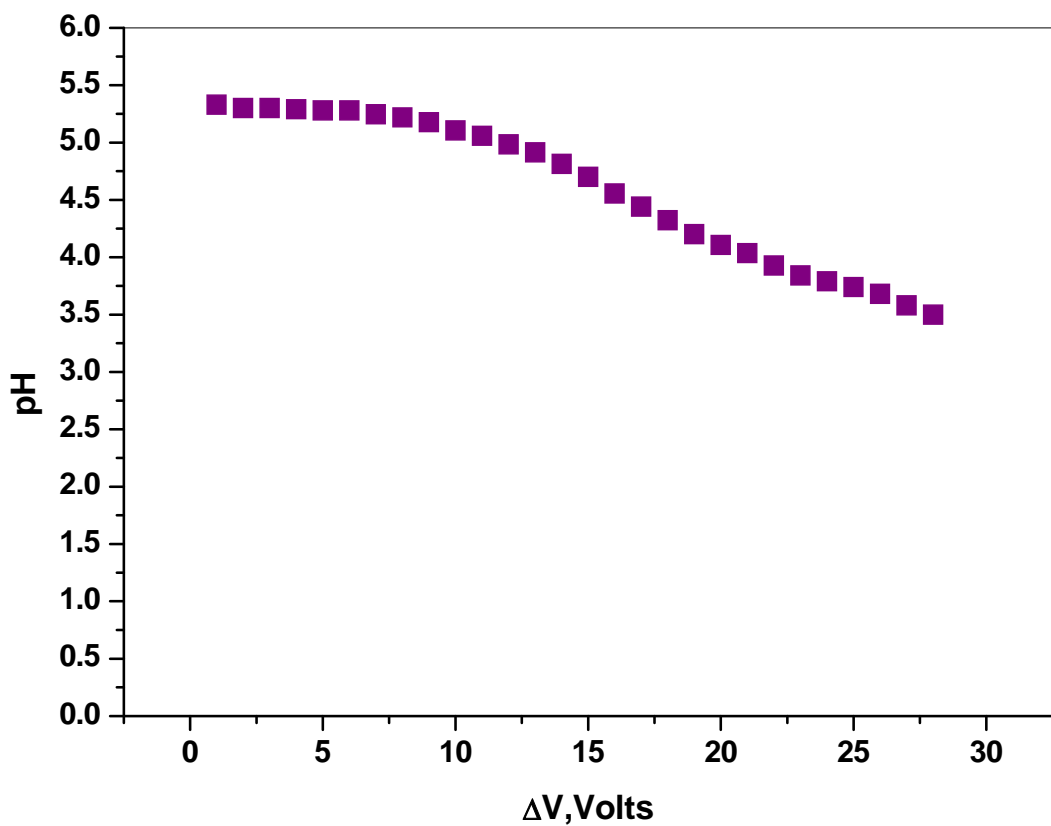


Figure III-8: Variation du pH en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3} \text{ M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

III.1.5 Flux de déminéralisation

Le tracé du rapport J/C_{moy} (défini à partir de la conductivité moyenne de la solution à l'intérieur de la cellule) en fonction du voltage transmembranaire est linéaire (figure III-9). Ce résultat est très important car il traduit une augmentation régulière du flux de déminéralisation en fonction du voltage conformément à la loi de Nernst Planck (terme de migration : $J_i = U_i Z_i C_i \frac{\Delta E}{l}$).

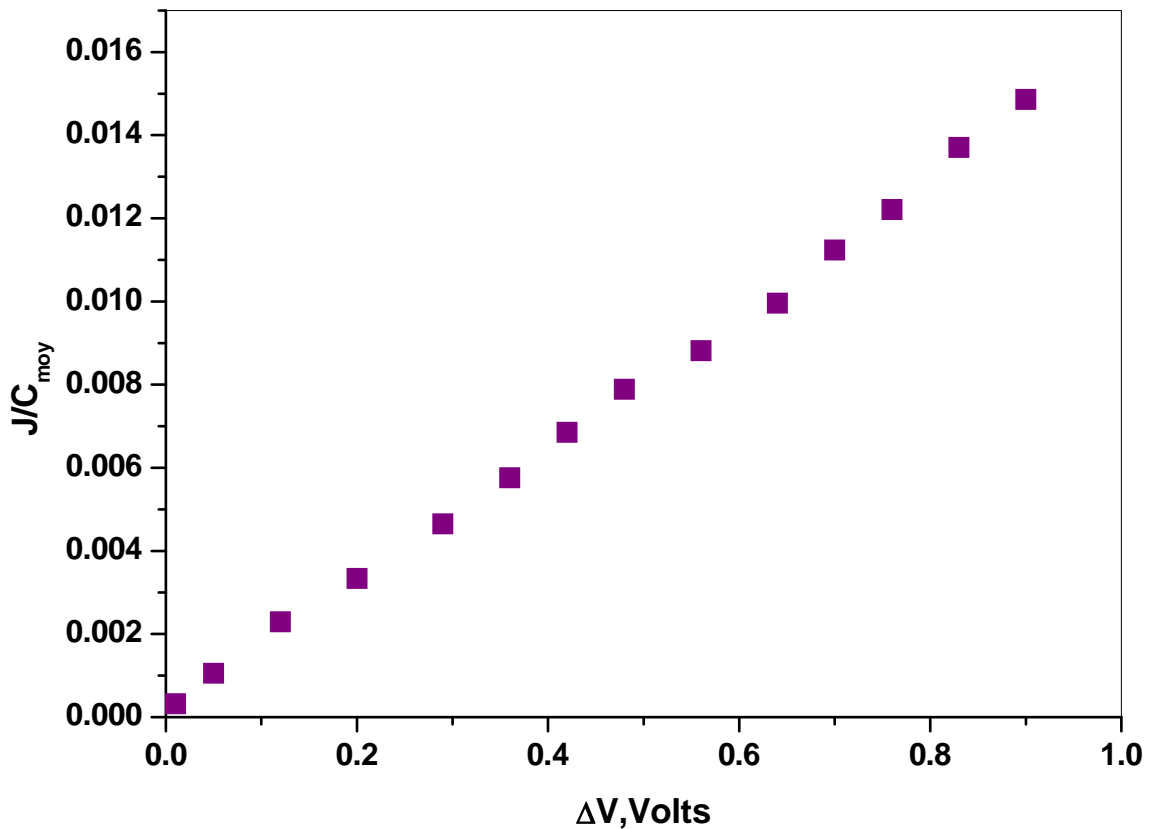


Figure III-9 : Evolution du rapport J/C_{moy} en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

III.1.6 Evaluation de la mobilité ionique

Les phénomènes de transport membranaires sont généralement traités à partir de l'équation de Nernst-Planck [14,42].

$$J_i = D_i \frac{dc}{dx} + z_i C_i U_i \text{grad } \varphi + v C_i \quad (\text{III-3})$$

Avec J_i le flux de l'espèce i .

Le premier terme décrit la diffusion de l'ion mobile i ayant une concentration C_i et un coefficient de diffusion D_i dans l'échangeur. Le deuxième terme explique la migration de l'ion sous un gradient de potentiel $\text{grad}\varphi$, z_i et u_i étant sa valence et sa mobilité, respectivement. Le troisième terme décrit le flux de convection dû au mouvement de la phase liquide dans le matériau échangeur d'ions.

En négligeant les termes de diffusion et de convection, l'équation (III-3) se réduit au flux de migration qui s'écrit classiquement :

$$J_i = U_i Z_i C_i \frac{d\varphi}{dx} \quad (\text{III-4})$$

En première approximation, on peut estimer que pour le lit de résine : $\frac{d\varphi}{dx} \approx \frac{\Delta E}{l}$

Avec ΔE : Différence de potentiel aux bornes du lit de résine

l : largeur du lit

On peut écrire alors:

$$J_i = U_i Z_i C_i \frac{\Delta E}{l} \quad (\text{III-5})$$

Cette équation simplifiée nous permettra d'évaluer la mobilité ionique U_i à l'intérieur d'une cellule d'électrodésionisation en optant pour une approche de type boîte noire. Les valeurs de la mobilité ionique calculées à différents voltages, pour une section de passage réelle de l'ordre de 1.2 cm^2 et un débit de 2.5 ml/mn sont données par la figure III-10. D'après ces résultats, on remarque que la mobilité ionique reste plus ou moins indépendante du voltage appliqué. Entre 5 et 15 volts on note une mobilité moyenne U_x de l'ordre de $0.004 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ V}^{-1}$, et ceci pour concentration initiale de 6.10^{-3} N .

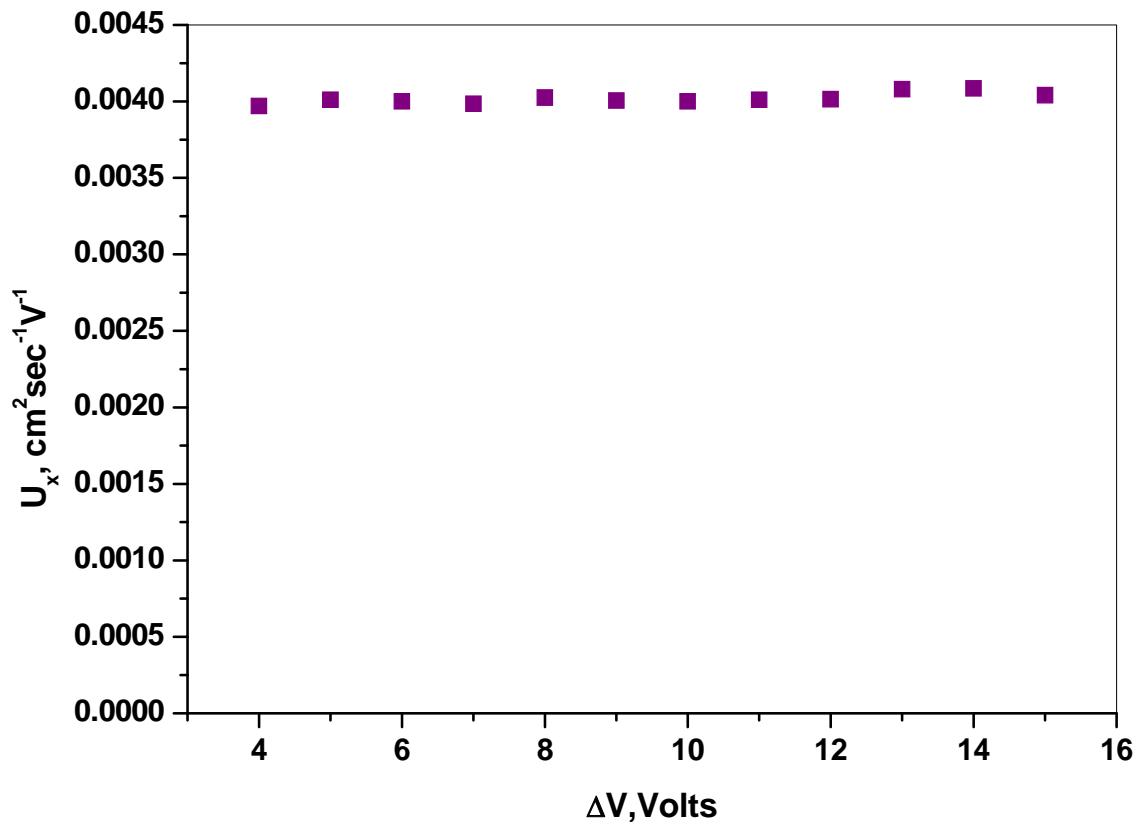


Figure III-10 : Evaluation de la mobilité ionique en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

III.1.7 Discussion

Les figures III 1-8 sont complémentaires et confirment nettement trois zones distinctes : 0-4.5 Volts, 4.5-15 volts et au delà de 15 volts.

- Dans la première zone, la petite pente, peut être expliquée par des phénomènes non faradiques.
- Entre 4.5 et 15 volts c'est la zone optimale, où la résistance globale de l'empilement est minimale (pente plus élevée). I et J augmentent linéairement avec la tension globale appliquée. Donc on s'attendait à l'application directe de la partie migration de l'équation de Nernst-Planck.
- Dans la troisième zone (15 volts et plus), le courant continu à croître, tandis que J (ou R) stagne. Ce résultat est inattendu. En effet, si J stagne, Na^+ et Cl^- ne

contribuent pas au transport du courant dans le lit central mélangé. Quels sont alors les espèces conductrices qui expliquent l'augmentation de l'intensité du courant ?

La stagnation de J peut être expliquée par la diffusion pure (limitation du flux J_{lim}) entre la solution et la surface des résines. Toutefois, l'augmentation de l'intensité du courant peut être expliquée par les phénomènes de polarisation de concentration et de dissociation de l'eau comme en électrodialyse à membrane bipolaire. Les problèmes de dissociation de l'eau en électrodialyse sont connus et largement exposés dans la littérature [72, 73, 77, 79, 80,82], par contre en EDI ils sont peu étudiés [70, 83,84].

III.2 Influence du débit

Nonobstant la nature électrique du procédé, l'électrodésionisation demeure aussi un système où les aspects hydrodynamiques influencent fortement le fonctionnement. Pour cela nous allons suivre l'évolution des paramètres examinés précédemment, en fonction du débit pour deux séries de mesures : la première a été effectuée avec NaCl de concentration $6.10^{-3}M$ et à trois voltage différents et la deuxième avec les électrolytes KCl, NaCl et LiCl à la concentration de $6.10^{-3}M$ et en maintenant le voltage constant.

III.2.1 Intensité du courant (I)

Concernant la première série de mesures, la figure (III-11) dénote clairement une augmentation de l'intensité du courant avec le débit jusqu'à une valeur limite (4.5-5.5 ml/mn) quelque soit le voltage appliqué. Au-delà de 5.5 ml/mn, I augmente très lentement ou stagne : un changement de pente important et un seuil de débit Q_{lim} sont obtenus. La fonction dérivée dI/dQ donne un changement de pente abrupte vers $Q = 5$ ml/mn (Figure III-12). Pour la deuxième série, les courbes de la figure III-13 présentent la même allure. Un changement de pente important et un seuil de débit Q_{lim} sont également obtenus pour les différents sels examinés.

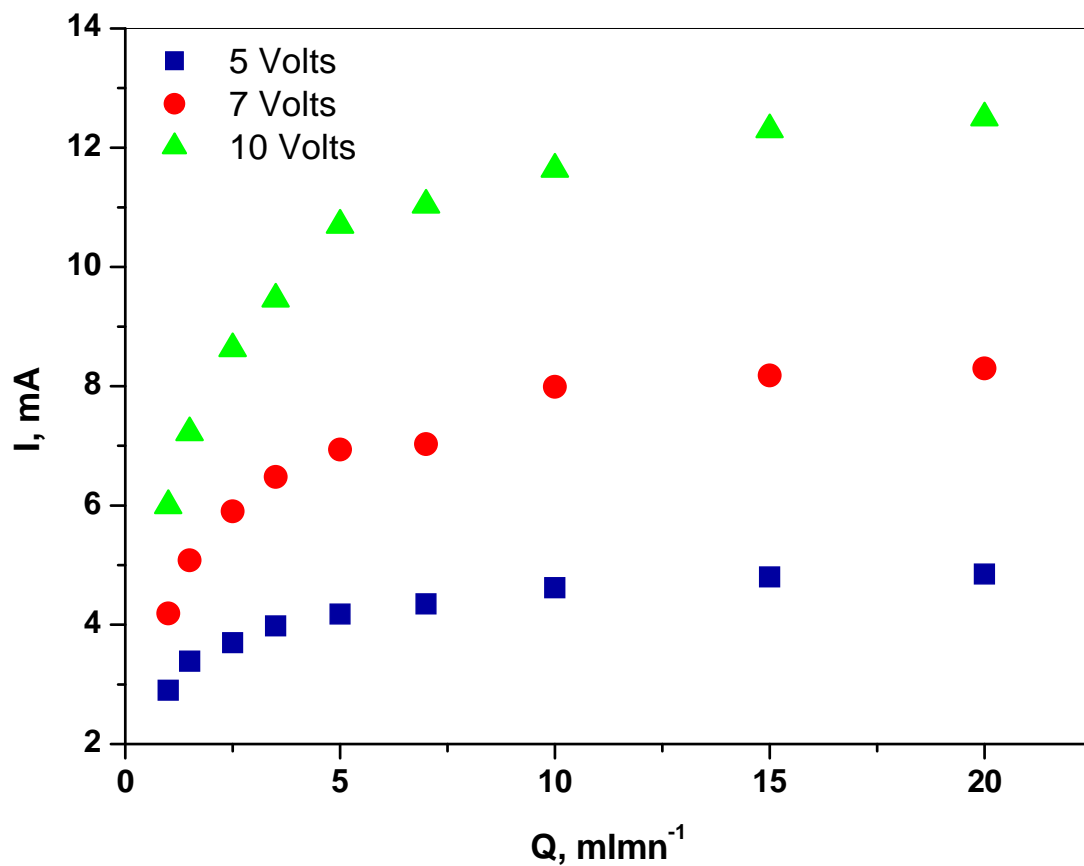


Figure III-11 : Influence du débit sur l'intensité du courant lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$ dans une cellule d'épaisseur 6mm.

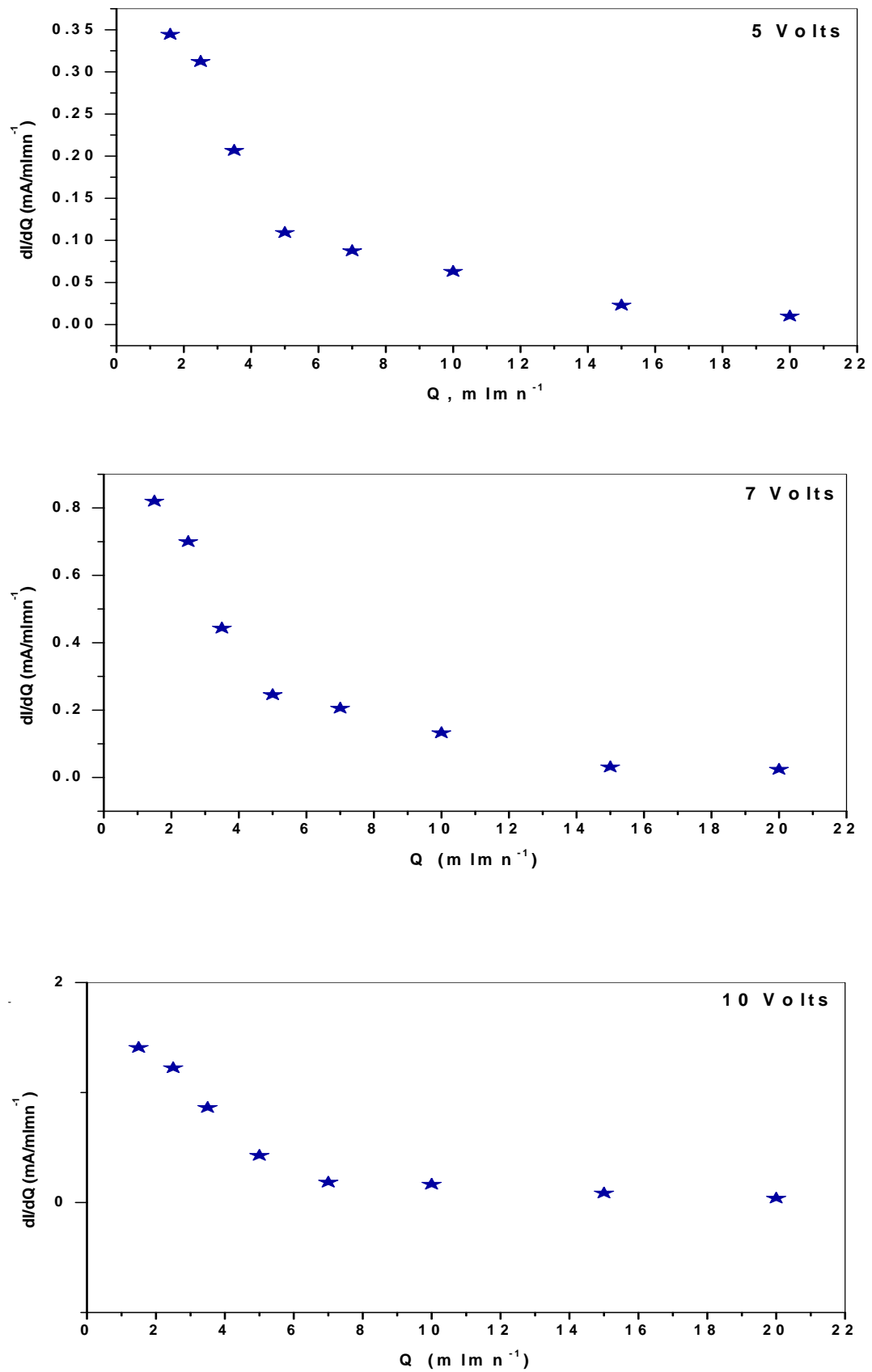


Figure III-12 : Représentation de la dérivée dI/dQ en fonction du débit

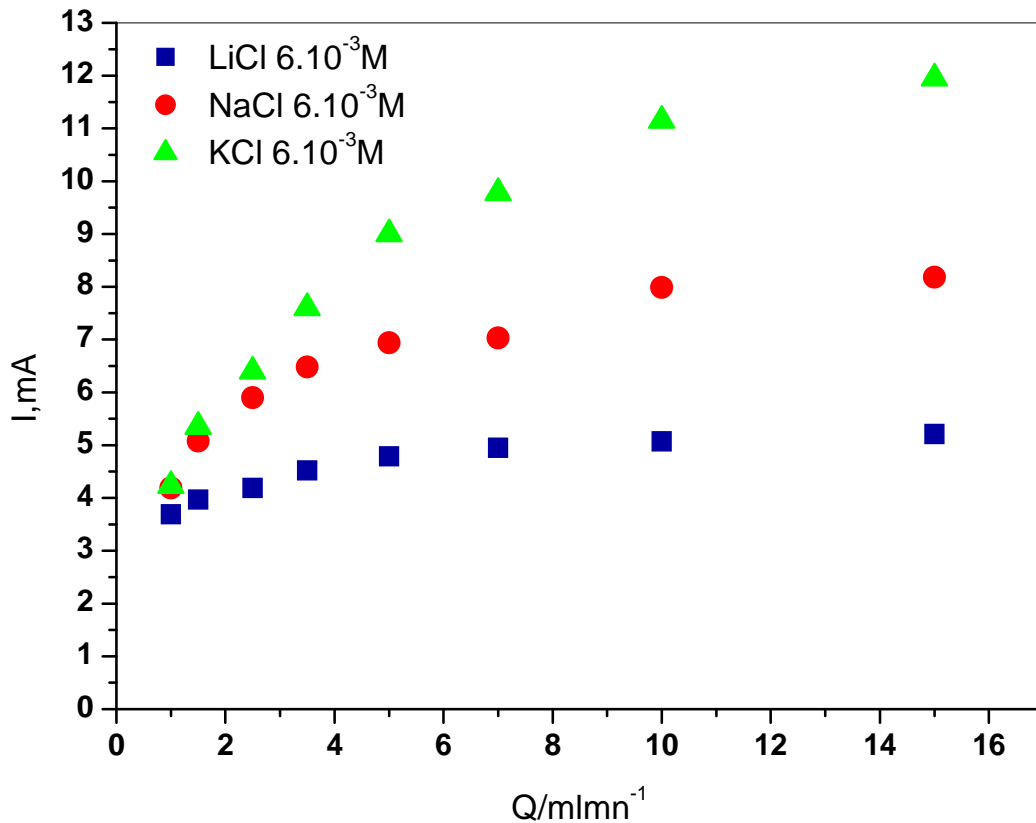


Figure III-13 : Influence du débit sur l'intensité du courant lors de l'électrodésionisation en continu des différents sels de concentration 6.10^{-3}M dans une cellule d'épaisseur 6mm. Essais effectués à 7 volts.

III.2.2 Conductivité

La conductivité du diluat mesure la concentration de la solution traitée, permet de calculer le flux de transfert de masse $J = Q\Delta C$, et l'efficacité correspondante R . Si l'on examine l'influence du débit sur la conductivité du diluat, mesurée à chaque nouveau débit pour différents voltages et différents sels considérés. Les figures III-14 et III-15 démontrent d'une manière claire une augmentation remarquable de la conductivité en fonction du débit, traduisant ainsi la régression de l'efficacité de la cellule. Les figures III-14 et III-15 confirment le seuil de débit Q_{lim} .

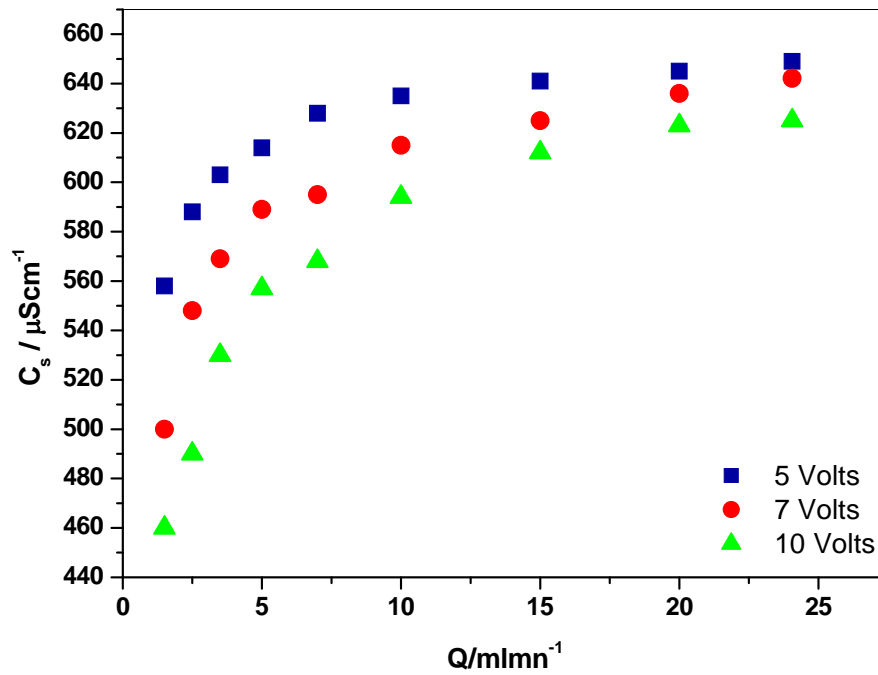


Figure III-14 : Influence du débit sur la conductivité du diluât lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$ dans une cellule d'épaisseur 6mm.

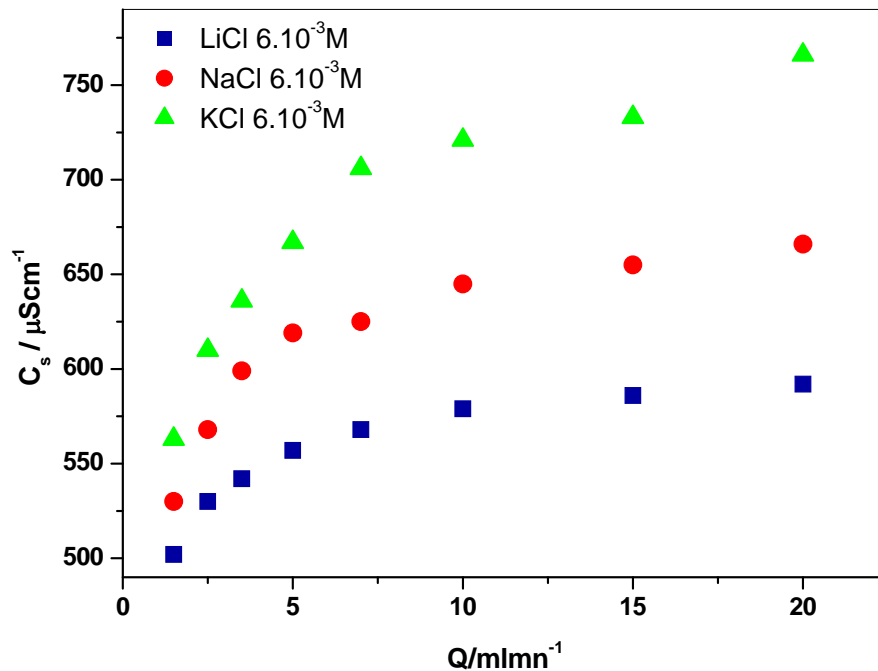


Figure III-15 : Influence du débit sur la conductivité du diluât lors de l'électrodésionisation en continu des différents sels de concentration 6.10^{-3}M dans une cellule d'épaisseur 6mm. Essais effectués à 7 volts.

III.2.3 Flux de déminéralisation

Le flux de déminéralisation J est défini comme suit :

$$J = Q\Delta C \quad \text{(III-6)}$$

Avec Q le débit de l'écoulement à travers la cellule et ΔC le gain d'efficacité (Différence entre les concentrations entrée sortie). Les figures III-16 et III-17 illustrent l'influence des conditions hydrodynamiques sur le flux de déminéralisation obtenu selon le mode de fonctionnement en continu. Les courbes obtenues répondent à une équation de type $J = KQ^n$ qui sera développée par la suite. Et ceci quelque soit le voltage appliqué et le sel considéré.

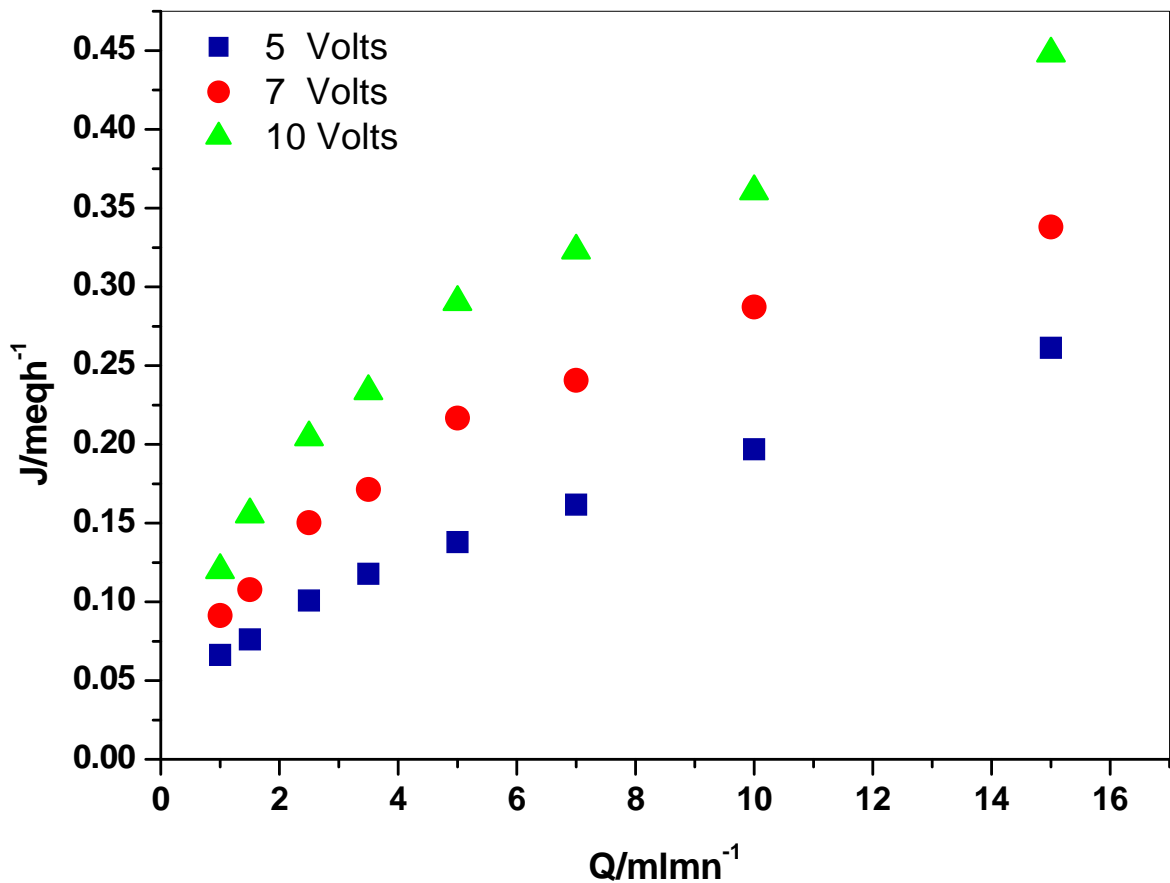


Figure III-16 : Influence du Débit sur le flux de transfert de masse $J=f(Q)$ lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$ dans une cellule d'épaisseur 6mm.

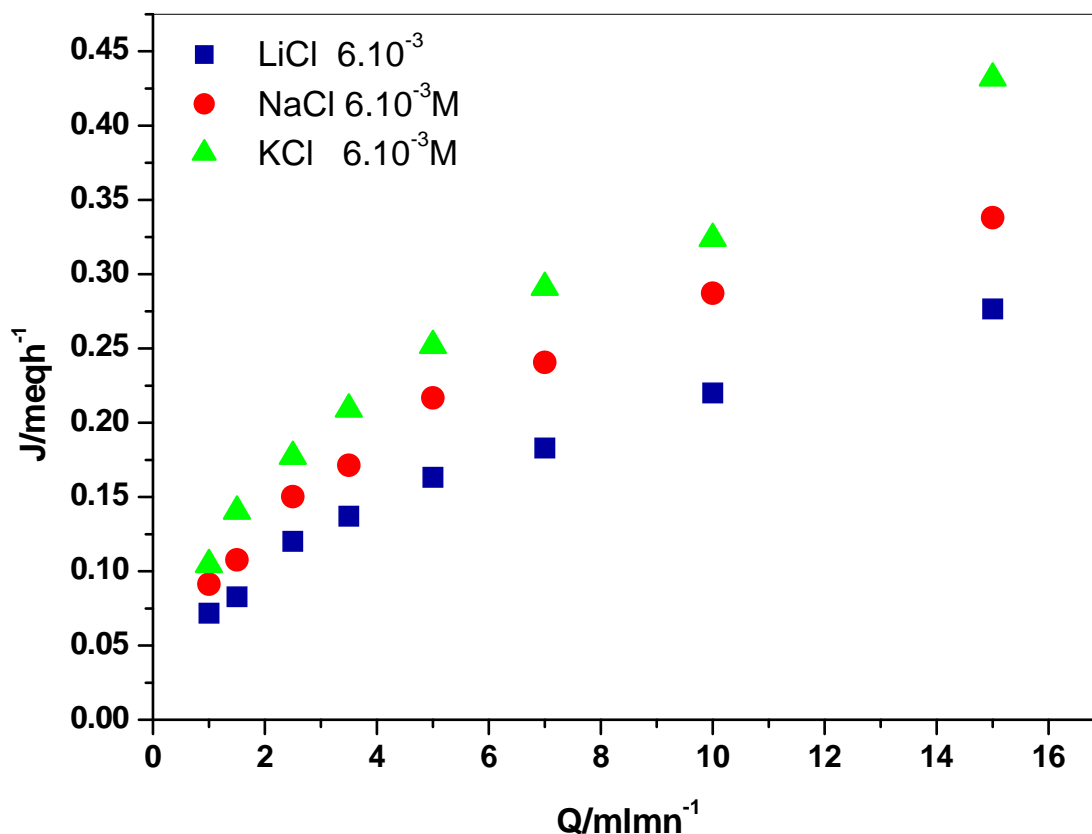


Figure III-17: Influence du Débit sur le flux de transfert de masse $J=f(Q)$ lors de l'EDI en continu des différents sels de concentration $6.10^{-3}M$ dans une cellule d'épaisseur 6mm. Essais effectués à 7 volts.

III.2.4 Taux de déminéralisation

Sur la figure III-18 relative au mode de fonctionnement en continu, sont tracées les courbes représentant la variation du taux de déminéralisation en fonction du débit pour trois voltages différents et sur la figure III-19 pour trois sels différents.

On remarque que quelque soit le voltage appliqué, le taux de déminéralisation décroît rapidement avec l'augmentation du débit. Les courbes de ces figures (III-18 et III-19 et leur dérivée est une autre confirmation de la valeur limite Q_{lim} . Le phénomène est observé indépendamment de la tension appliquée aux bornes de l'empilement d'EDI avec tous les sels examinés. Le changement de pente des courbes est particulièrement évident à proximité de $Q = 5ml/mn$. Q_{lim} peut aussi être déterminée par le point d'intersection des deux parties linéaires des courbes.

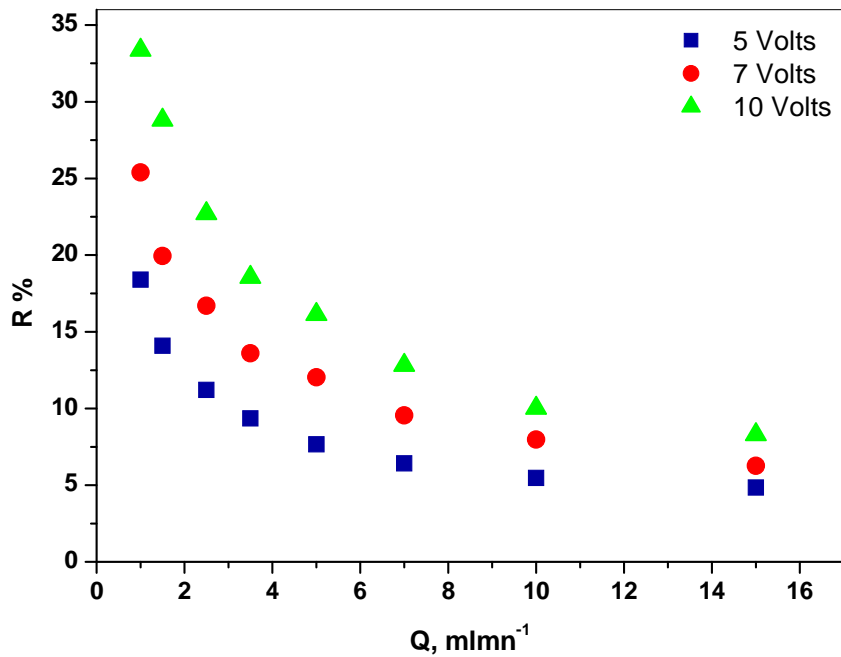


Figure III-18 : Influence du débit sur le taux de déminéralisation lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$ dans une cellule d'épaisseur 6mm à trois voltage différents.

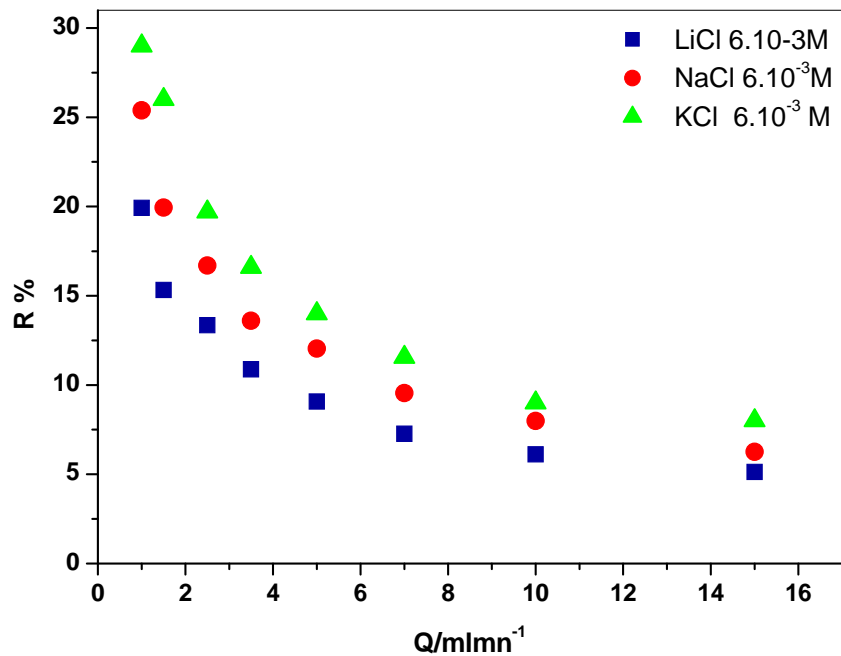


Figure III-19 : Influence du débit sur le taux de déminéralisation lors de l'électrodésionisation en continu des différents sels de concentration 6.10^{-3}M dans une cellule d'épaisseur 6mm. Essais effectués à 7 volts.

III.2.5 Mobilité ionique

Les figures III-20 et III-21 illustrent l'influence des conditions hydrodynamiques sur la mobilité ionique évaluée à l'aide de l'équation de Nernst Planck simplifiée. Sur ces figures on peut observer une augmentation remarquable de la mobilité ionique en fonction du nombre de Reynolds de grain couramment employé. Ce nombre passe de 0.18 à 2.78 en faisant varier le débit de 1 à 15ml/mn. En effet de bonnes conditions hydrodynamiques dans le lit de résine permettent aux ions d'être plus mobiles qu'en solution aqueuse où la mobilité ionique [106] est de $5.10^{-4} \text{cm}^2.\text{sec}^{-1}.\text{V}^{-1}$ pour Na^+ et $7.10^{-4} \text{cm}^2.\text{sec}^{-1}.\text{V}^{-1}$ pour Cl^- . Ces résultats sont en accord avec la littérature [16].

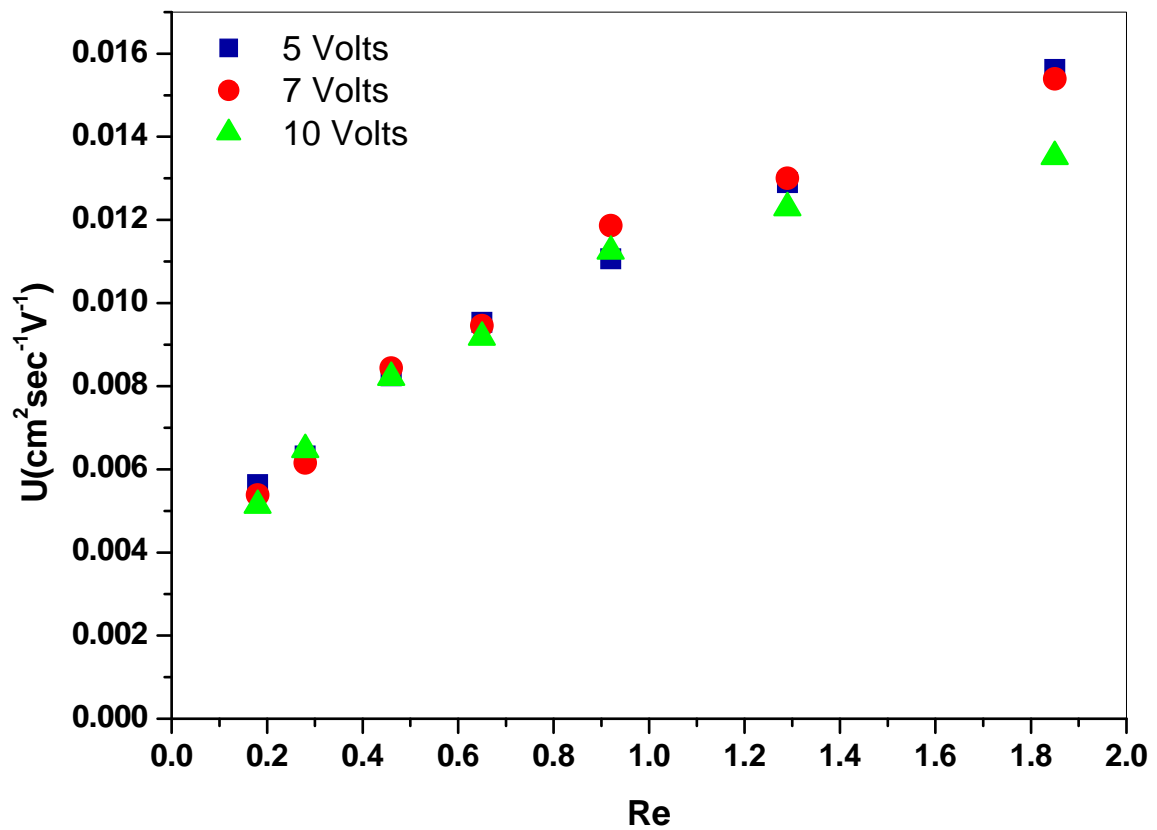


Figure III-20: Influence du débit sur la mobilité ionique lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl de concentration 6.10^{-3}M dans une cellule d'épaisseur 6mm.

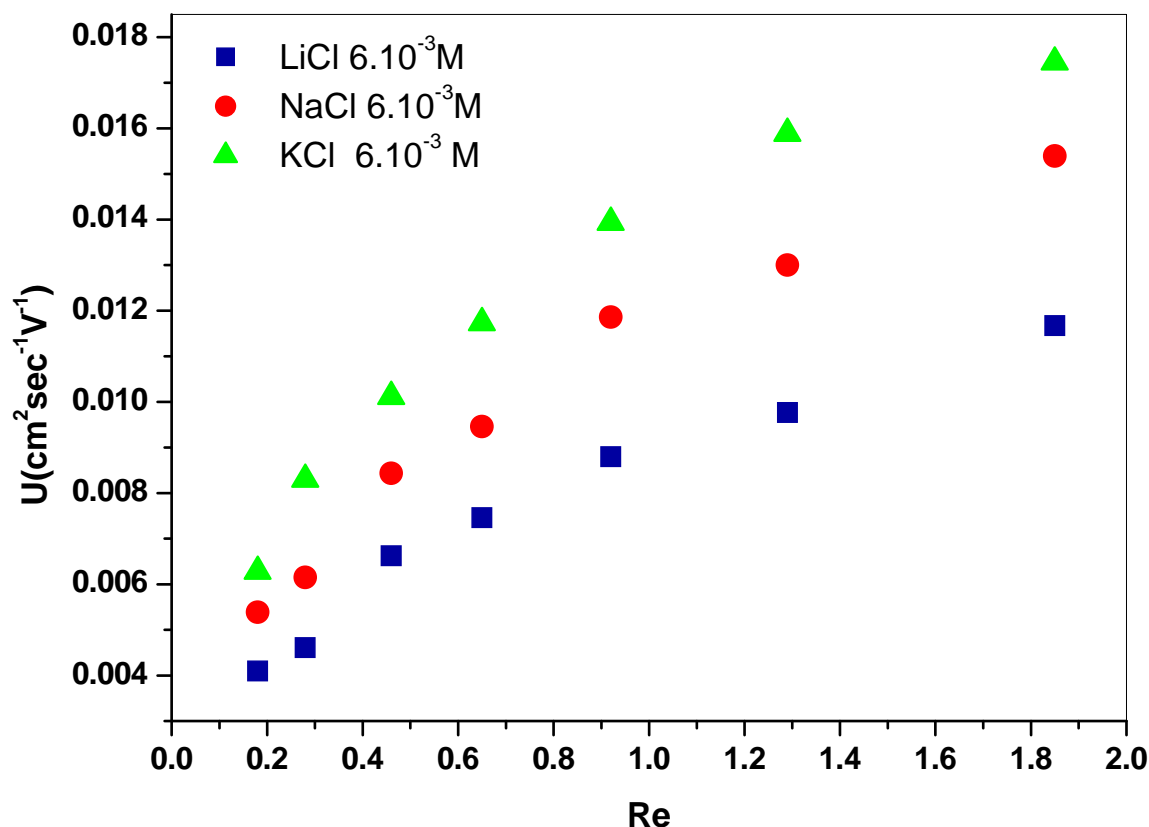


Figure III-21: Influence du débit sur la mobilité ionique lors de l'électrodésionisation en continu des différents sels de concentration $6.10^{-3}M$ dans une cellule d'épaisseur 6mm. Essais effectués à 7 volts.

Ces résultats font également apparaître un rapport de mobilité de l'ordre de 1.22 entre K^+ et Na^+ , 1.59 entre K^+ et Li^+ et 1.3 entre Na^+ et Li^+ .

III.2.6 Discussion et calcul

a-Débit limite Q_{lim} et courant limite correspondant

Les courbes des figures III11-III19 confirment la présence d'une valeur limite de débit. Ce débit seuil (4.5-5.5ml/mn) correspond probablement à une stagnation de courant ou courant limite. La valeur Q_{lim} dépend de la tension appliquée : plus faible ($\approx 4.5ml/mn$) à 5volts et plus élevée ($\approx 5.5ml/mn$) à 10volts.

Entre 0 et Q_{lim} le courant augmente avec le débit. Ceci s'explique aisément par l'hydrodynamique (diminution de l'épaisseur de la couche limite de diffusion).

Lorsque le débit augmente, un autre effet inverse se présente : le temps de séjour de la solution dans le lit mélangé diminue. Nous avons alors deux cinétiques principales : la vitesse de passage de la solution traitée et la cinétique de diffusion des ions du soluté de la solution à la surface des résines échangeuses d'ions.

b-Flux de transfert de masse : Courbe et équation

Si maintenant la courbe est directement tracée pour $J = f(Q^{0.5})$ au lieu de $J = f(Q)$. Le résultat (Figures III-22 et III-23) est tout à fait remarquable et original. La courbe est linéaire et reproductible à différents voltages appliqués et pour les différents sels considérés. L'équation correspondante a cette forme simple : $J = KQ^{0.5}$. Il est facile de vérifier que la pente K dépend directement de la tension appliquée V ($J = K' \Delta V Q^{0.5}$), de la concentration de la solution à traiter C_i ($J = K'' C_i \Delta V Q^{0.5}$), de la nature du sel ainsi que d'autres paramètres tel que : le diamètre des grains de résine.

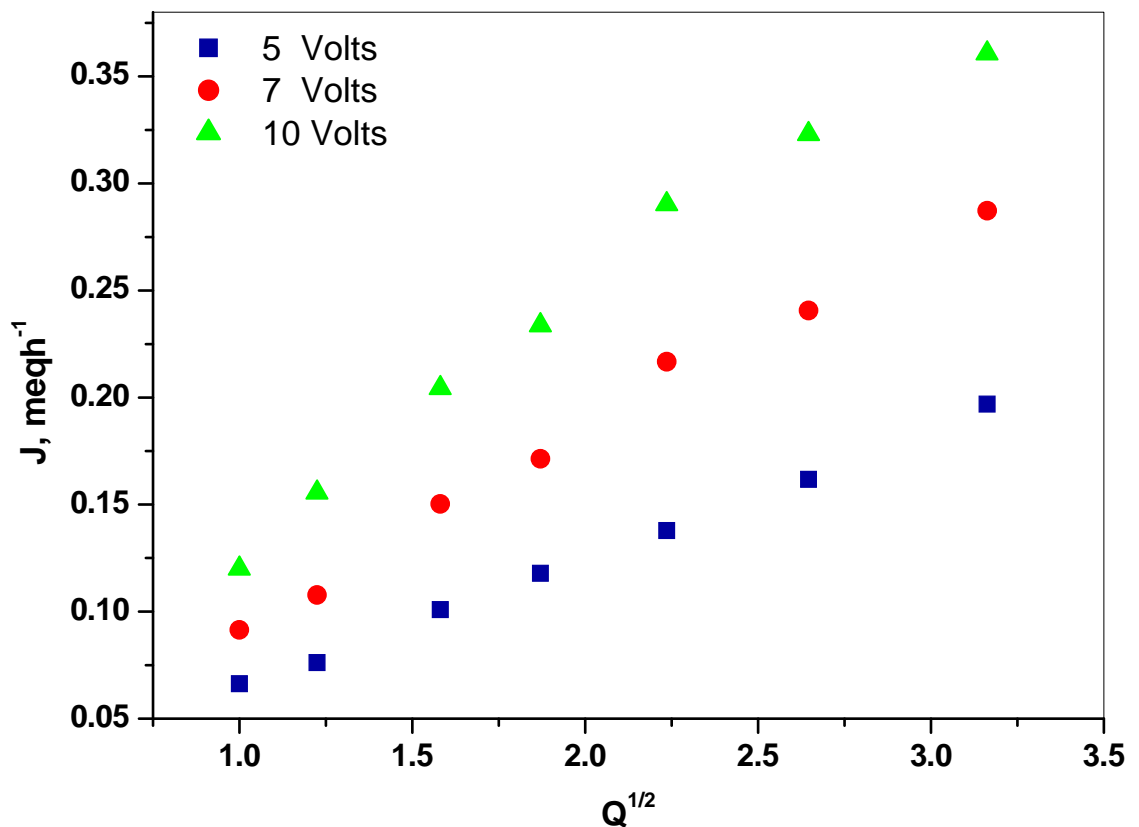


Figure III-22 : Influence du débit sur le flux de transfert de masse $J = f(Q^{1/2})$ lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$ dans une cellule d'épaisseur 6mm.

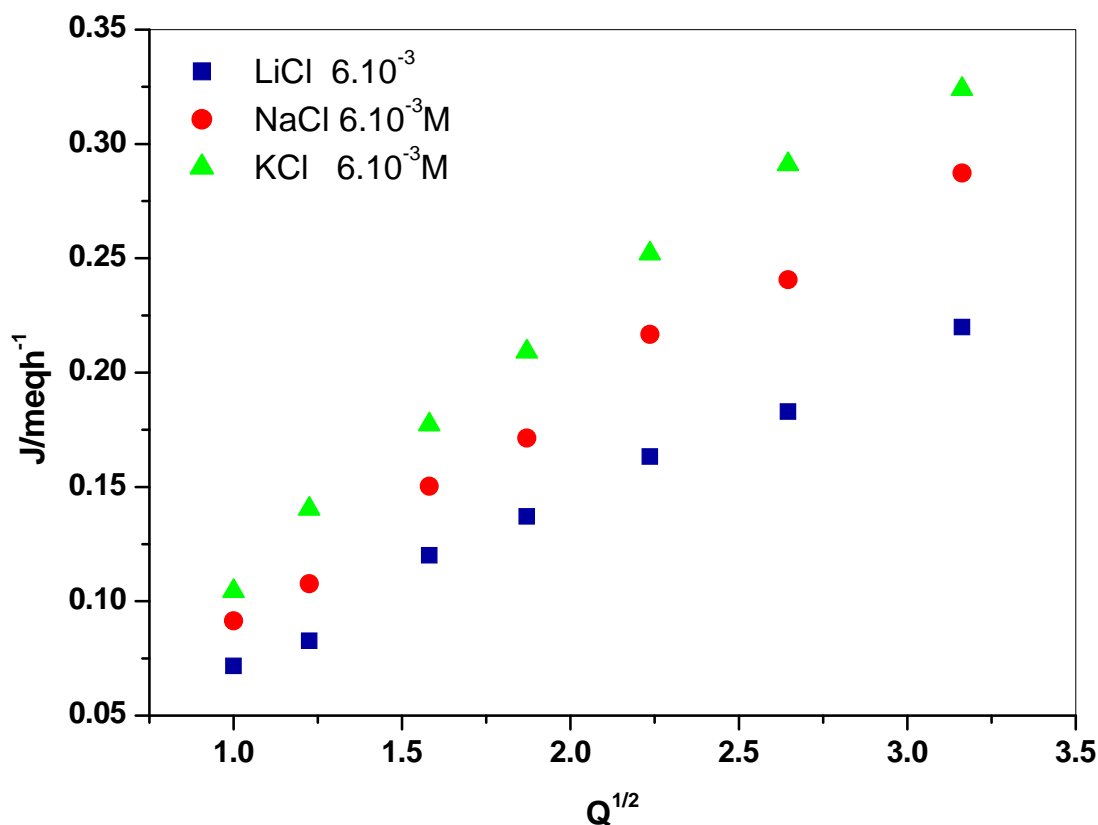


Figure III-23 : Influence du débit sur le flux de transfert de masse $J = f(Q^{1/2})$ lors de l'électrodésionisation en continu des différents sels de concentration $6.10^{-3}M$ dans une cellule d'épaisseur 6mm. Essais effectués à 7 volts.

Les courbes représentées par les figures III-22 et III-23 et l'équation correspondante sont des résultats très importants car on observe le même comportement pour les systèmes électrochimiques (électrodes tournantes, poreuses et à lit fluidisé).

Pour les électrodes poreuses et à lit fluidisé, la littérature [106] donne $K_d = bv^\alpha$ où K_d est le coefficient de transfert de masse (proportionnel à J), v est la vitesse linéaire de l'écoulement, b est un facteur de proportionnalité et α une constante qui dépend du régime d'écoulement. Les valeurs de α varient de 0.33 à 0.5 dans le régime d'écoulement laminaire et de 0.5 à 1 dans le régime d'écoulement turbulent. α est donc similaire à notre paramètre hydrodynamique n . Pour les électrodes tournantes [24] le flux limite est proportionnel à $\omega^{0.5}$ où ω est la vitesse de rotation.

Dans notre cas $Q = s.v$ où v est la vitesse linéaire de l'écoulement dans le lit d'EDI. Avec la détermination graphique de n , K , K' , l'équation obtenue sera décrite avec plus de précision.

c- Taux de déminéralisation: Courbe et équation

En utilisant les équations. III-2 et III-6, les relations suivantes se déduisent aisément :

$$\begin{aligned} R (\%) &= 100 \frac{\Delta C}{C} \frac{Q}{Q} = 100 \frac{J}{C} \frac{1}{Q} = 100 K Q^n \frac{1}{Q} & \text{(III-7)} \\ &= 100 K' \Delta V \frac{Q^n}{Q} = 100 \frac{K'' \Delta V Q^n}{C} \\ &= 100 \frac{K'' \Delta V}{C} Q^{n-1} = 100 \frac{K'' \Delta V}{C} Q^a \end{aligned}$$

Avec :

$$a = n-1 \quad \text{(III-8)}$$

$$K = \frac{K' \Delta V}{C} \quad \text{(III-9)}$$

$$K' = \frac{K}{\Delta V} \quad \text{(III-10)}$$

$$K'' = \frac{KC}{\Delta V} \quad \text{(III-11)}$$

$$K = 100 \frac{K' \Delta V}{C} \quad \text{(III-12)}$$

K'' Est finalement une constante qui dépend d'autres paramètres de la cellule. Pour une concentration initiale constante et un voltage donné, le taux de déminéralisation R est donc proportionnel à Q^a :

$$R = KQ^a \quad \text{(III-13)}$$

Si a est effectivement une constante, la courbe $\text{Log } R = f(\text{Log } Q)$ doit être linéaire avec une pente égale à a . l'équation qui en résulte est :

$$\text{Log } R = a \text{Log } Q + \text{Log } K = a \text{Log } Q + \text{Log } \frac{K' \Delta V}{C} \quad \text{(III-14)}$$

Les courbes expérimentales illustrant en coordonnées bi-logarithmiques la variation du taux d'élimination du sel en fonction du débit sont représentées sur les figures III-24 et III-25, et déterminent plus précisément les constantes a , n et K . ces courbes sont obtenues en considérant une concentration d'alimentation en sel de $6.10^{-3}M$.

Ici on remarque également que les courbes obtenues sont tout à fait remarquables : linéaires et parallèles les unes aux autres. Les différents paramètres de l'équation (III-14) sont déduits facilement des courbes (figures III-24 et III-25) et résumés dans les tableaux (III-1, et III-2)

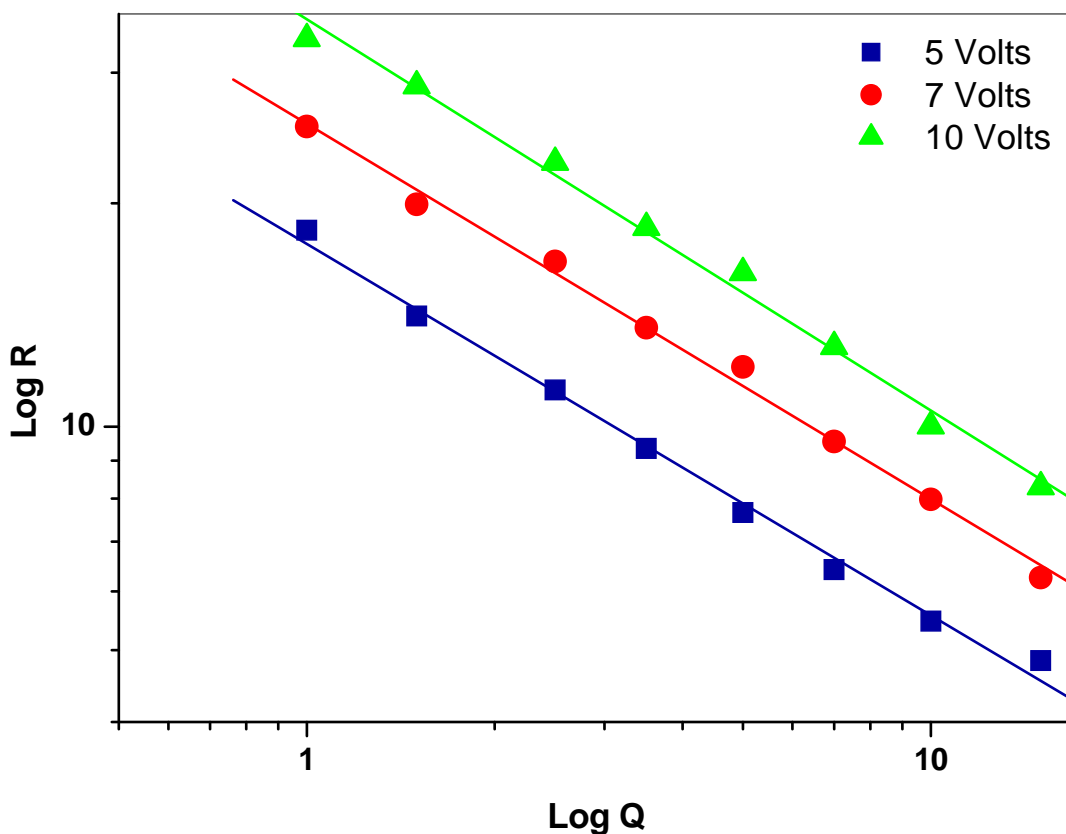


Figure III-24 : Représentation en échelle logarithmique de l'influence du débit sur le taux de déminéralisation lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$ dans une cellule d'épaisseur 6mm à trois voltage différents.

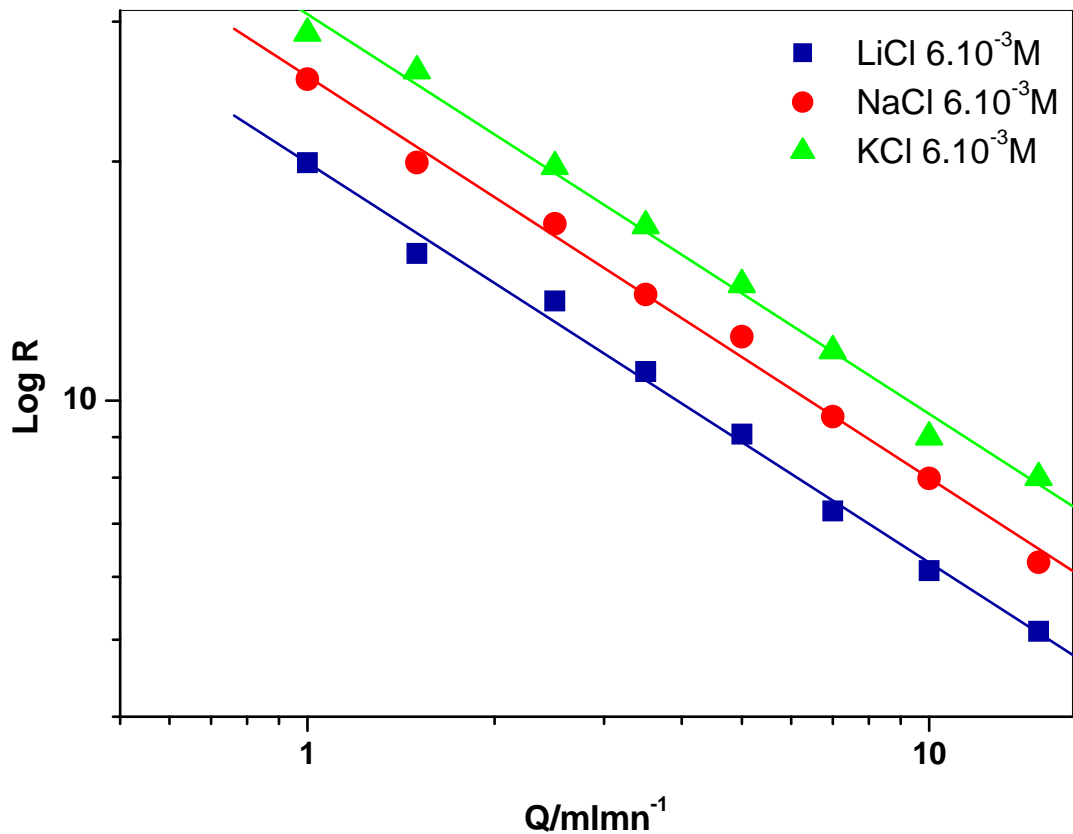


Figure III-25 : Représentation en échelle logarithmique de l'influence du débit sur le taux de déminéralisation lors de l'électrodésionisation en continu des différents sels de concentration $6.10^{-3}M$ dans une cellule d'épaisseur 6mm. Essais effectués à 7 volts.

Tableau III-1 : paramètres de l'équation $R = KQ^a$. Essai effectué à différents voltage avec une solution de $NaCl\ 6.10^{-3}M$

	Voltage		
	5V	7V	10V
A et n	-0.50, +0.50	-0.506, +0.494	-0.52, +0.48
K	17.6	24.7	35.39
$K' = K/\Delta V$	3.52	3.52	3.53

Tableau III-2 : paramètres de l'équation $R = KQ^a$ pour les différents sels de concentration $6.10^{-3}M$. Essai effectué à $\Delta V = 7$ Volts dans une cellule d'épaisseur 6mm.

Sel	LiCl	NaCl	KCl
A et n	-0.503, 0.497	-0.506, 0.494	-0.52, 0.48
K	19.9	24.7	30.6

Les valeurs du rapport des constantes K relatives aux couples KCl/ NaCl, KCl/ LiCl et NaCl/ LiCl sont de l'ordre de 1.23, 1.53 et 1.24 respectivement. En examinant les résultats trouvés, on peut remarquer que ces rapports avoisinent ceux des mobilités correspondantes. Une relation de type linéaire semble donc exister entre le flux J et la mobilité ionique.

Il est également possible d'exprimer R et J comme suit :

$$R (\%) = 100 K Q^a = 100 \frac{K'' \Delta V}{c} Q^{n-1} \quad \text{(III-15)}$$

$$J = K'' c \Delta V Q^n \quad \text{(III-16)}$$

Les équations (III-15) et (III-16) sont très importantes car la littérature récente [71,104] ne donne pas de relation simple et explicite entre le transfert de masse J et le débit. Nous rappelons que K'' est une constante qui dépend de l'aire spécifique des résines échangeuses d'ions, de la nature du soluté (NaCl, KCl, etc.) exprimé par sa mobilité (U_i) et de l'épaisseur de la cellule (e). Donc le paramètre K'' doit être examiné soigneusement afin de construire un modèle préliminaire de l'EDI.

Si nous attribuons à n la valeur 0.5, les équations (III-15) et (III-16) peuvent être exprimées comme :

$$R = K Q^{n-1} = K Q^{-0.5} = K \frac{1}{\sqrt{Q}} = K \frac{\sqrt{Q}}{Q} \quad \text{(III-17)}$$

$$J = K Q^n = K Q^{0.5} = K \sqrt{Q} = K \frac{Q}{\sqrt{Q}} \quad \text{(III-18)}$$

Ces relations sont extrêmement importantes, elles aident à comprendre les mécanismes de transfert : lorsque Q augmente, J augmente par un effet hydrodynamique (réduction de l'épaisseur de la couche limite de diffusion). En même temps le flux diminue ($Q^{-0.5}$) en raison de la diminution du temps de séjour.

J est alors proportionnel à $v^{0.5}$ (v est la vitesse du liquide à travers le lit mélangé) exactement comme en électrochimie hydrodynamique (électrode tournante) où I est proportionnel à la racine carré de la vitesse de rotation. Dans les deux cas (déplacement de l'électrode ou déplacement de la solution), l'augmentation du nombre de Reynolds améliore le transfert de masse en réduisant la couche limite et en augmentant le coefficient de transfert de masse global.

III.3. Influence de la concentration

La concentration est l'une des contraintes les plus critiques à considérer. Pour évaluer son influence sur le processus d'électrodésionisation, nous allons examiner en continu les paramètres les plus significatifs pour différentes concentrations.

III.3.1. Intensité du courant

Les courbes intensités de courant-ddp transmembranaire ont été tracées pour les solutions de NaCl aux différentes concentrations à l'aide d'un appareil Autolab (PGSTAT 30 METROHM). Le relevé de ces courbes (figure III-26) montre une augmentation remarquable de l'intensité du courant en fonction de la concentration. La valeur de l'intensité de courant limite I_{lim} du système relative à chaque concentration considérée est déterminée à partir de la représentation de Cowan-Brown. Les valeurs du courant limite I_{lim} , tension limite V_{lim} ainsi que la résistance limite R_{lim} sont rassemblées sur le tableau III-3. A partir de ces résultats, on peut remarquer que la polarisation de concentration est plus marquée avec la solution électrolytique dont la concentration est faible. Le tracé de la courbe $I_{lim} = f(C)$, montre que l'intensité du courant limite croît proportionnellement avec la concentration de NaCl (Figure III-27).

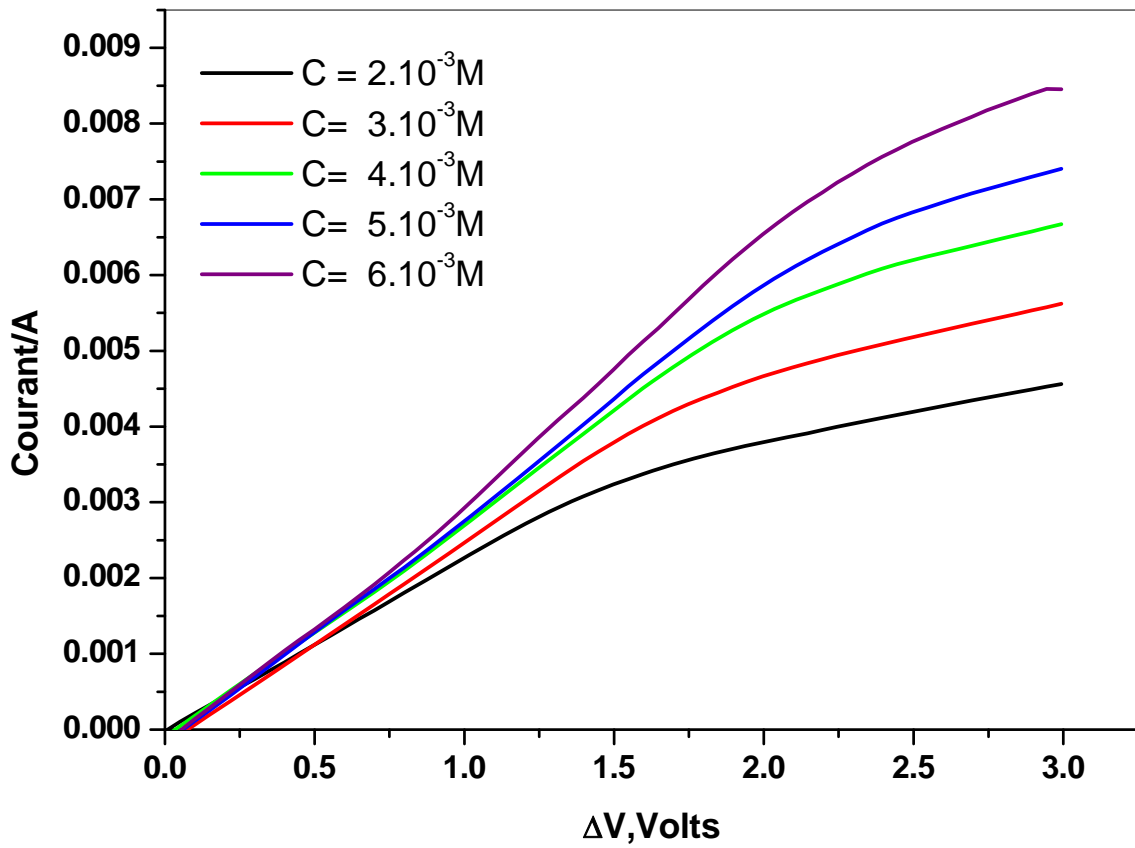


Figure III-26: Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl à différentes concentration. Essai effectué à un débit de 2.5 ml/mn dans une cellule de 6 mm d'épaisseur.

Tableau III-3 : Valeurs de l'intensité du courant limite, de la résistance et de la tension limite pour les différentes concentrations en électrolyte NaCl.

Concentration (Mol/l)	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006
i_{lim} (mA) Cowan-Brown	3.42	4.32	5.53	6.35	7.45
R_{lim} (Ohm)	440.11	390.71	349.42	334.50	300.28
V_{lim} (Volts)	1.5	1.69	1.93	2.12	2.238

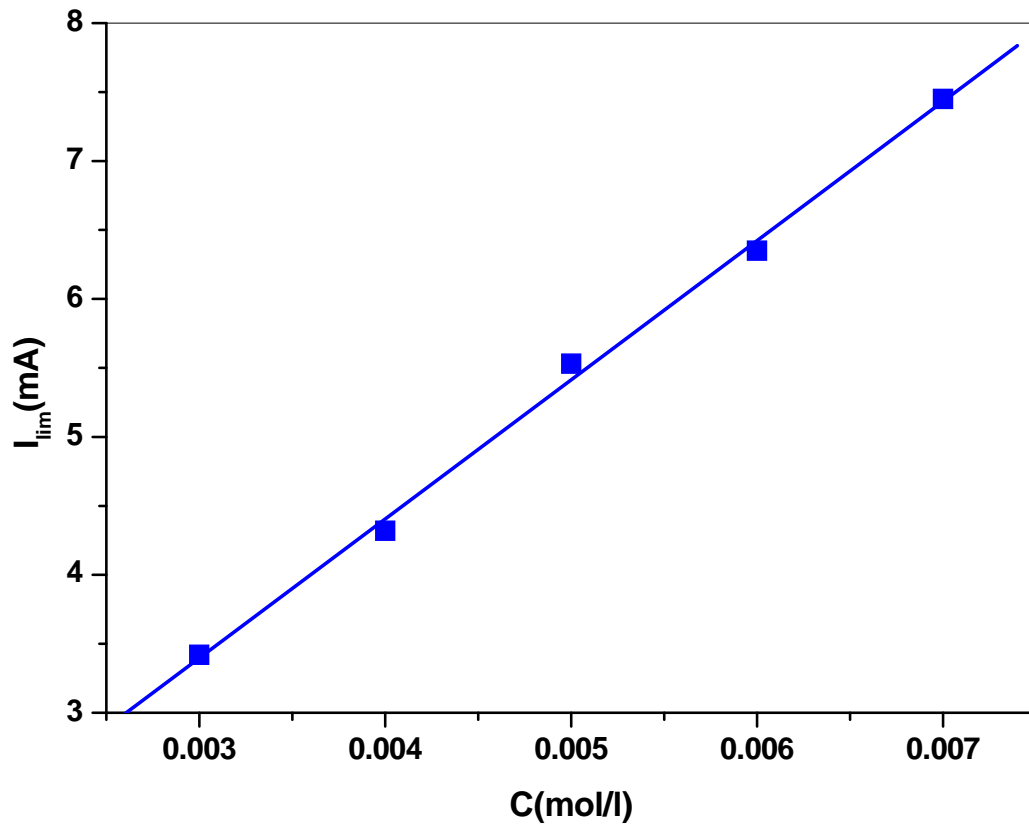


Figure III-27: Variation de l'intensité du courant limite en fonction de la concentration lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué à un débit de 2.5 ml/mn dans une cellule de 6 mm d'épaisseur.

III.3.2. pH

L'évolution du pH au cours de l'électrodésionisation en continu est illustrée par la figure (III-28). En examinant cette figure, on note un pH acide quelque soit la concentration considérée. En outre, sa variation en fonction du voltage imposé n'est pas très sensitive ce qui reflète le pourcentage réel d'élimination du sel.

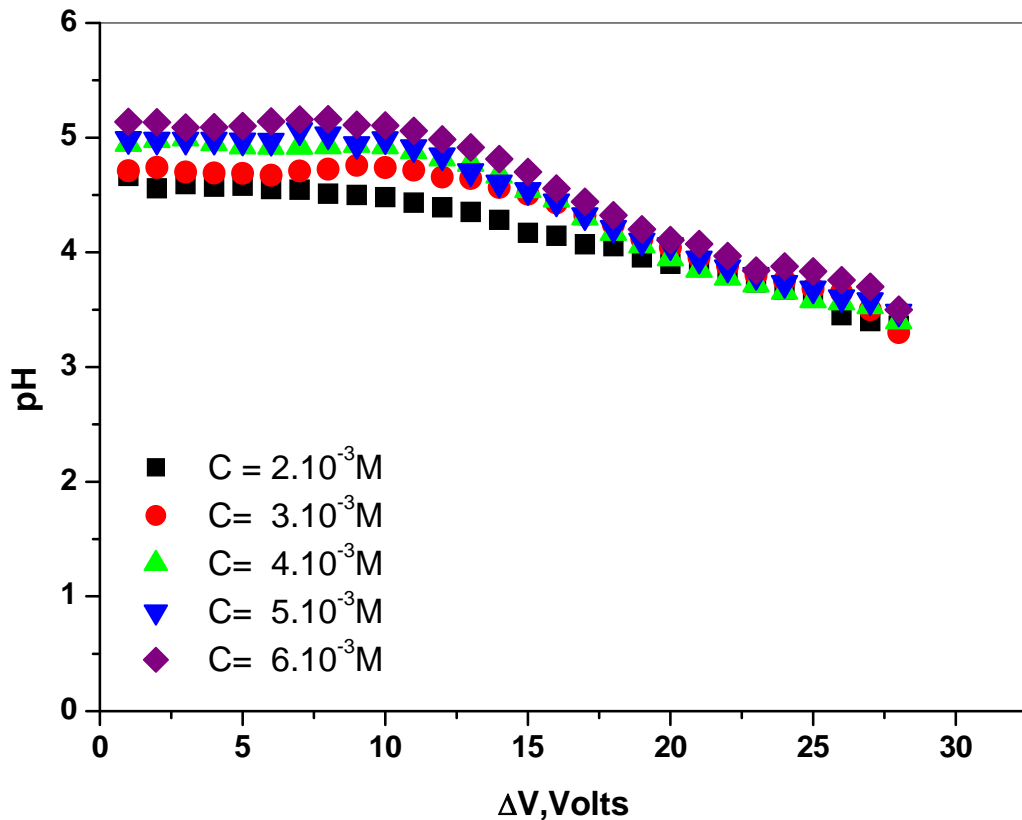


Figure III-28: Variation du pH en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu des solutions de NaCl de différentes concentrations. Essai effectué à un débit de 2.5 ml/mn dans une cellule de 6 mm d'épaisseur.

III.3.3. Paramètre de déminéralisation

Nous avons représenté sur la figure (III-29) la variation du paramètre de déminéralisation (C_s/C_e) du diluat en fonction du voltage appliqué au cours de l'électrodésionisation en continu, et ce pour chaque concentration considérée. On observe que le paramètre de déminéralisation diminue avec l'augmentation du potentiel. On constate également que cette diminution est limitée quelque soit la concentration considérée.

Les courbes dénotent clairement un voltage limite (ΔV_{Lim}) au delà duquel le processus d'électrodésionisation est inefficace.

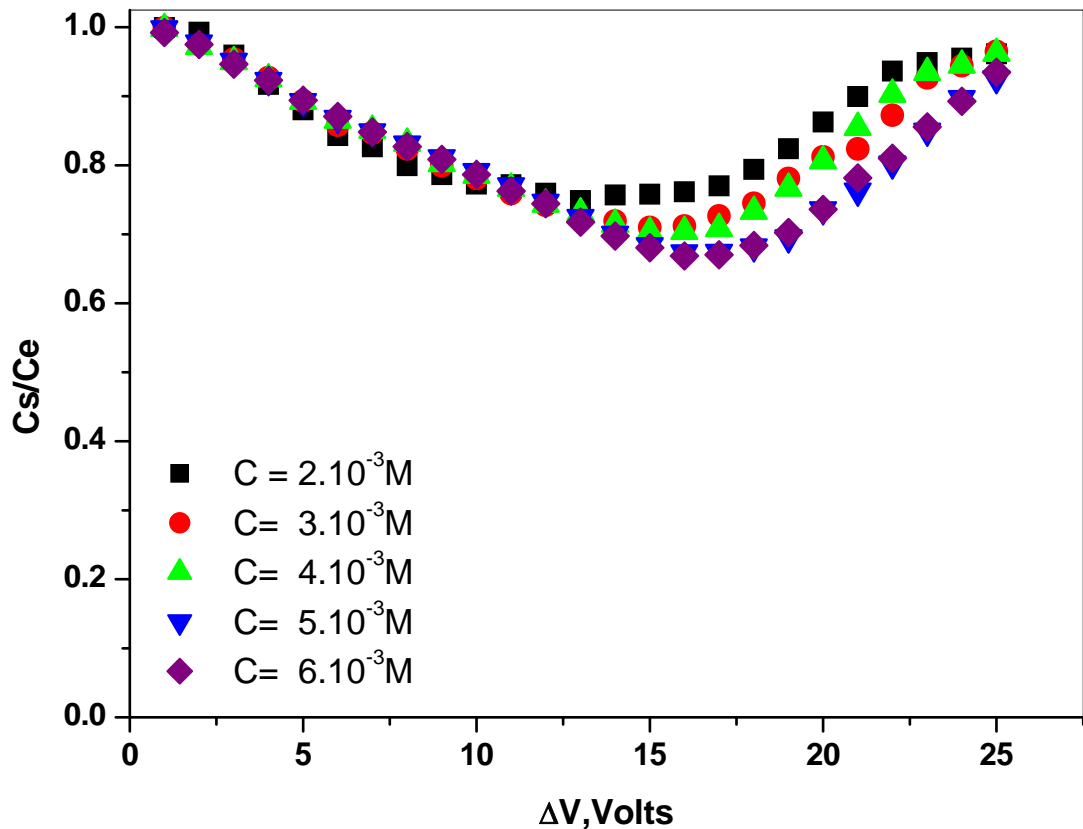


Figure III-29: Variation du paramètre de déminéralisation (C_s/C_e) en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu des solutions de NaCl de différentes concentrations. Essai effectué à un débit de 2.5 ml/mn dans une cellule de 6 mm d'épaisseur.

III.3.4. Gain d'efficacité

Sur la figure (III-30), on a reporté pour les concentrations considérées l'évolution du gain d'efficacité (différence entre les conductivités entrée et sortie) en fonction du voltage. On observe une augmentation du gain avec la concentration. Cette augmentation est d'autant plus importante que le voltage imposé est grand. Ce résultat peut d'ailleurs se retrouver autrement en traçant la variation du gain en fonction de la concentration d'alimentation (figure III-31). Nous remarquons un faisceau de courbes sensiblement linéaires dont la pente augmente avec l'augmentation du voltage indiquant une amélioration notable du gain. Les résultats des figures III-30 et III-31 mettent en évidence la proportionnalité existant entre le flux et la concentration dans une gamme de potentiel inférieure à V_{lim} .

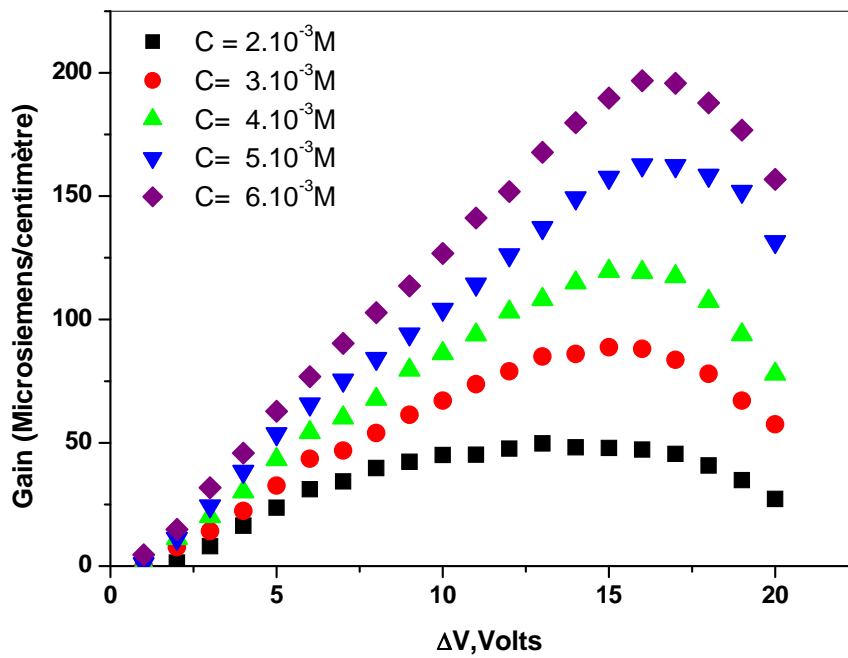


Figure III-30: Effet de la concentration sur le gain lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl. Essai effectué à un débit de 2.5 ml/mn dans une cellule de 6 mm d'épaisseur.

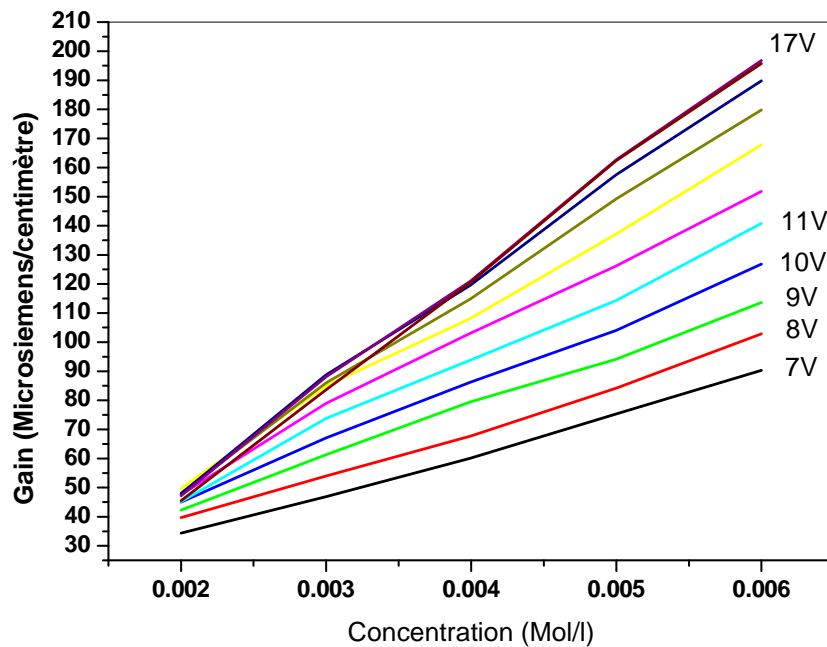


Figure III-31: Evolution du gain en fonction de la concentration initiale de NaCl lors de l'EDI en continu dans une cellule d'épaisseur 6 mm. Essai effectué à un débit de 2.5 ml/mn.

III.4 Conclusion

Notre étude a été axée sur l'étude de l'influence de la tension appliquée V , du débit Q , de la concentration C sur l'efficacité de l'électrodésionisation. Les résultats les plus remarquables sont :

- ❖ En faisant varier le voltage, la caractéristique I-V a montré un comportement ohmique avec un meilleur rendement dans la gamme de potentiel inférieure à V_{lim} . Les résultats indiquent également la proportionnalité du flux conformément à l'équation de Nernst Planck. Ce flux stagne au delà de V_{lim} justifiant l'hypothèse de dissociation de l'eau.
- ❖ L'influence du débit sur l'efficacité du procédé s'est traduite par une équation originale du type $J = k Q^n$ reproductible à différents voltages et pour différents sels examinés. Cette équation est tout à fait remarquable, elle relie directement le flux massique J au débit Q .
- ❖ En faisant varier la concentration, les résultats obtenus indiquent une évolution linéaire du flux avec la concentration dans la gamme de potentiel inférieur à V_{lim} .

CHAPITRE IV

DESIGN

IV.1. Influence de l'épaisseur

L'une des contraintes de conception la plus importante qui agit sur la performance de l'électrodésionisation à lit mélangé est la distance séparant les membranes. Bien entendu, le transport des ions par la résine nécessite la présence d'un chemin conducteur continu le long d'un type approprié de résine, c'est à dire : la résine cationique pour le transport des cations et la résine anionique pour le transport des anions. Si on considère un lit mélangé de grains de résines anioniques et cationiques, de même diamètre et en quantités égales comme étant un empilement cubique simple, la probabilité (P) d'avoir un chemin conducteur direct peut être lié au nombre de grains de résine (N) entre les membranes par l'équation (IV-1) [24].

$$P = \frac{N+1}{2^N} \quad (\text{IV-1})$$

L'effet de l'espace inter-membranaire sur la performance de l'électrodésionisation à lit mélangé a été étudié expérimentalement par G.C.Ganzi et al. Leurs résultats expérimentaux, représentés sur le tableau (IV-1), montrent un espace inter-membranaire optimum d'environ 2.3 mm. En effet la plupart des dispositifs commerciaux emploient un espacement de 2.3 à 3mm, ce qui correspond approximativement à trois grains de résines entre les membranes [65].

En revanche d'autres systèmes ayant un espacement inter-membranaire relativement élevé ont été, selon S.Thate et al, commercialisés avec succès [19].

Tableau IV-1 : Performance de l'électrodésionisation à lit mélangé en fonction de l'épaisseur de la cellule. Conductivité initiale de NaCl égale 600 μ S/cm à 25°. Vitesse de passage égale 0.86cm/sec [65].

Epaisseur de la cellule (mm)	1.0	2.3	4.7	7.2
% d'élimination des sels	99.8	99.9	94.3	71.7
Conductivité du produit (μ S/cm)	1.2	0.6	34	170

Pour notre part nous essayons de voir l'effet de l'épaisseur de la cellule d'électrodésionisation sur l'efficacité du processus, en examinant en continu et sous plusieurs conditions opératoires, l'évolution de l'intensité du courant, du rendement, du flux, ainsi que l'aspect énergétique en considérant des cellules d'épaisseur 2, 4 et 6mm.

IV.1.1 voltage égal et débit égal

IV.1.1.1 Intensité du courant

Les mesures de l'intensité du courant réalisées en mode potentiostatique au cours de l'électrodésionisation en continu, sous ces conditions opératoires sont représentées sur la figure (IV-1).

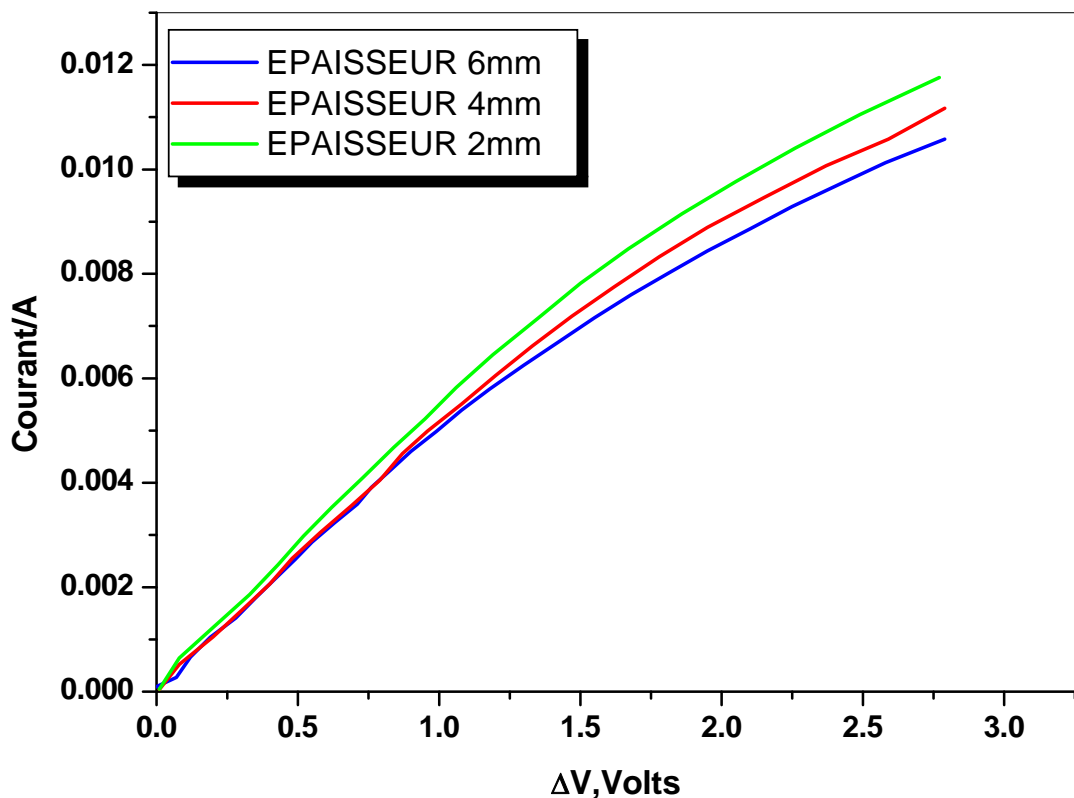


Figure IV-1: Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué dans des cellules de différentes épaisseurs à voltage égal et débit égal.

On note des valeurs nettement plus élevées dans la cellule de faible épaisseur. L'écart entre les intensités du courant traversant les différentes cellules est d'autant plus élevé que le voltage appliqué est grand.

IV.1.1.2 Taux de déminéralisation

L'évolution du taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué pour les différentes épaisseurs considérées est illustrée par la figure (IV-2). On observe des écarts notables entre les performances des différentes cellules. La cellule de 2mm d'épaisseur présente des taux de déminéralisation les plus élevés quelque soit le voltage appliqué.

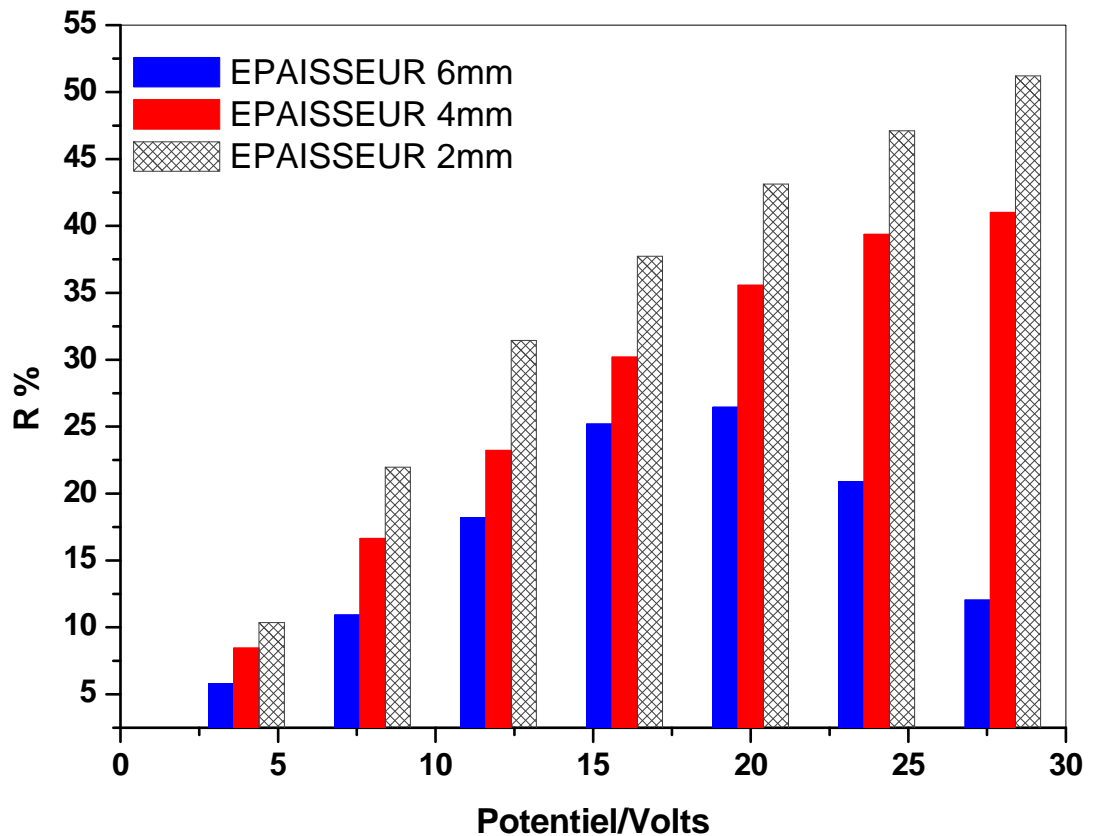


Figure IV-2 : Evolution du taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$.

De même en appliquant un voltage donné et en faisant varier le débit la figure IV-3 confirme le résultat précédent.

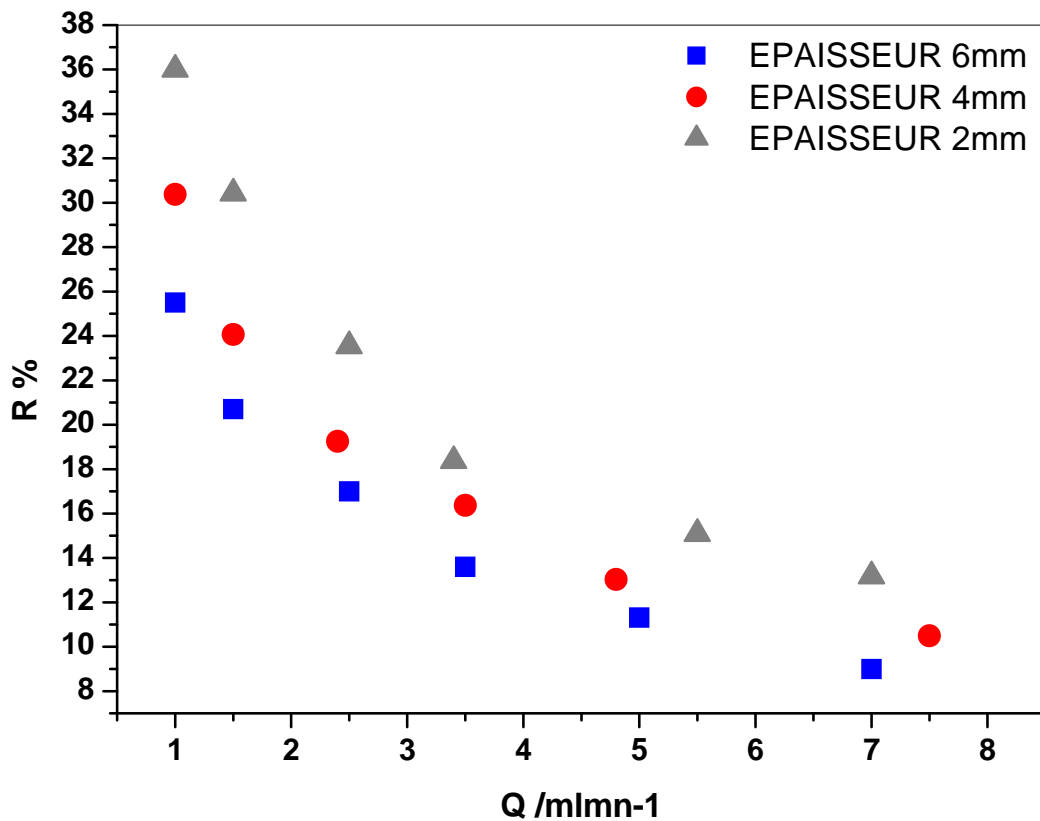


Figure IV-3 : Evolution du taux de déminéralisation en fonction du débit lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6 \cdot 10^{-3}M$. Essai effectué à 10 volts dans des cellules de différentes épaisseurs.

Si l'on représente en coordonnées bi-logarithmique la variation du taux de déminéralisation en fonction du débit pour les trois épaisseurs considérées (Figure IV-4), on remarque que cette variation est linéaire. Les points figuratifs des résultats expérimentaux constituent des droites parallèles d'équation :

$$\text{Log } R = a \text{ Log } Q + \log K$$

Avec a la pente de la droite et k l'ordonnée à l'origine

Les paramètres de l'ajustement de cette équation relatifs à chaque épaisseur sont représentés sur le tableau IV-2.

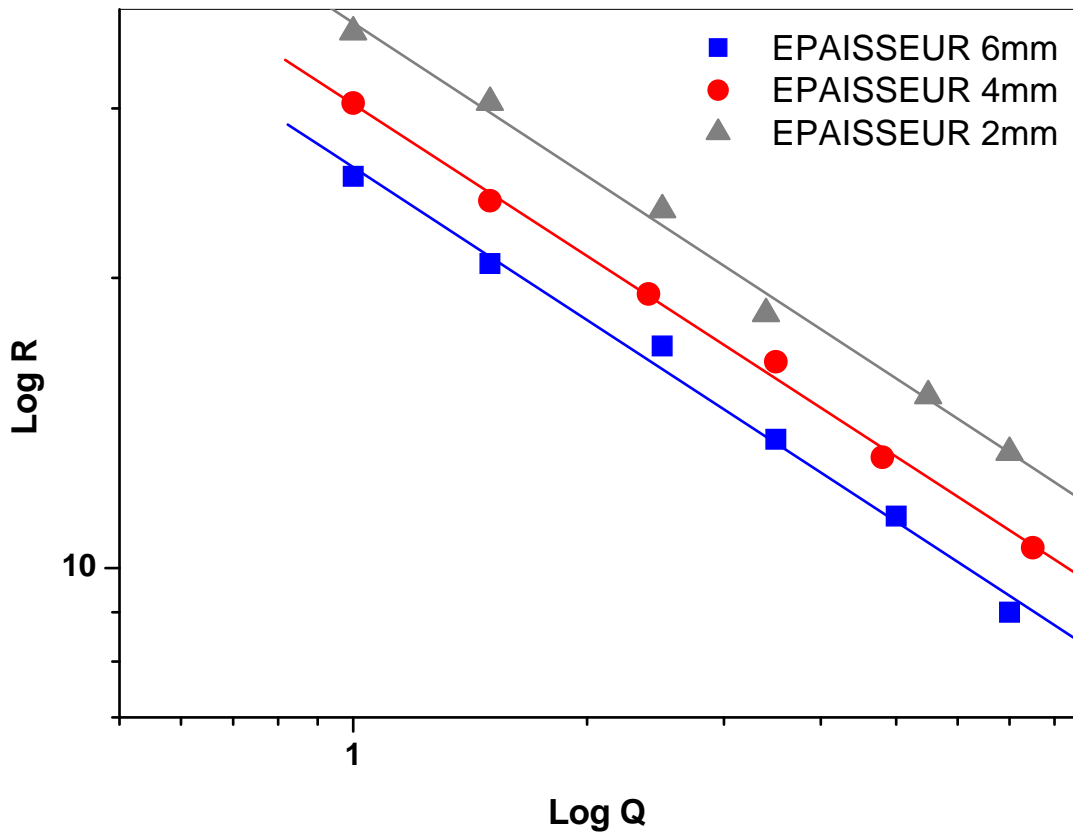


Figure IV-4 : Représentation en échelle logarithmique de l'évolution du taux de déminéralisation en fonction du débit lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué à 10 Volts dans des cellules de différentes épaisseurs.

Tableau IV-2 : paramètres de l'équation $R = KQ^a$. Essai effectué à 7 Volts avec une solution de NaCl $6.10^{-3}M$ dans des cellules de différentes épaisseurs.

Epaisseur mm	6	4	2
a et n	-0.52, 0.48	-0.52, 0.48	-0.52, 0.48
K	26.053	30.308	36.7874

Le tracé de $1/K$ en fonction de l'épaisseur de la cellule (Figure IV-5) est une droite d'équation : $1/K = \alpha + \beta x$. Les facteurs de proportionnalité α et β sont égaux à 0.02165 et 0.0028 respectivement.

D'après ces résultats on peut remarquer que les équations établies précédemment (III-17 et III-18) se retrouvent quel que soit l'épaisseur considérée. Ces résultats mettent également en évidence une relation inversement proportionnelle entre le flux et l'épaisseur de la cellule.

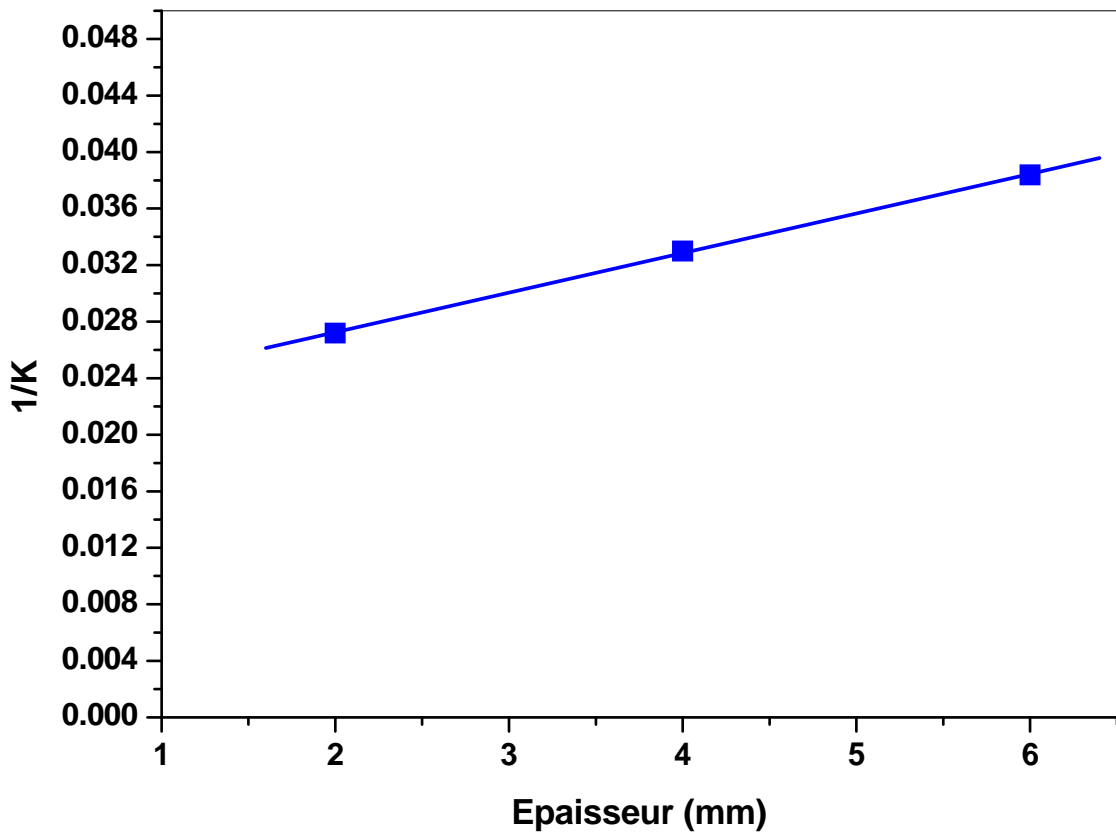


Figure IV-5 : Variation du rapport $1/K$ en fonction de l'épaisseur de la cellule

IV.1.1.3 Flux de déminéralisation J

L'évolution du flux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué est représentée sur la figure (IV-6). Ce flux évolue d'une manière similaire au rendement.

D'autres essais ont été effectués en faisant varier le débit (Figure IV-7). Les résultats obtenus montrent également des flux nettement plus élevées pour la cellule de 2mm d'épaisseur.

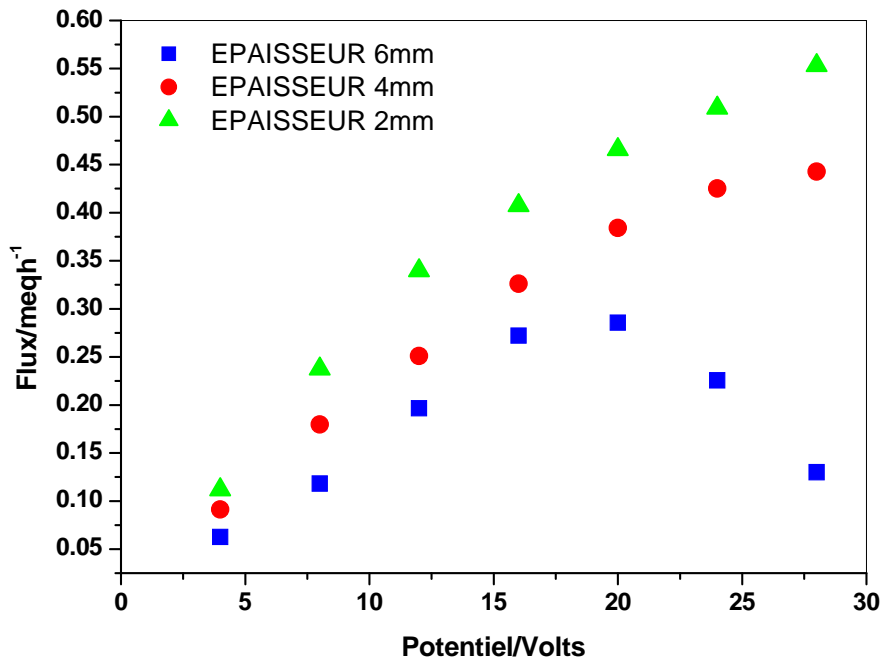


Figure IV-6 : Evolution du Flux en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué dans des cellules de différentes épaisseurs à un débit de 3ml/mn.

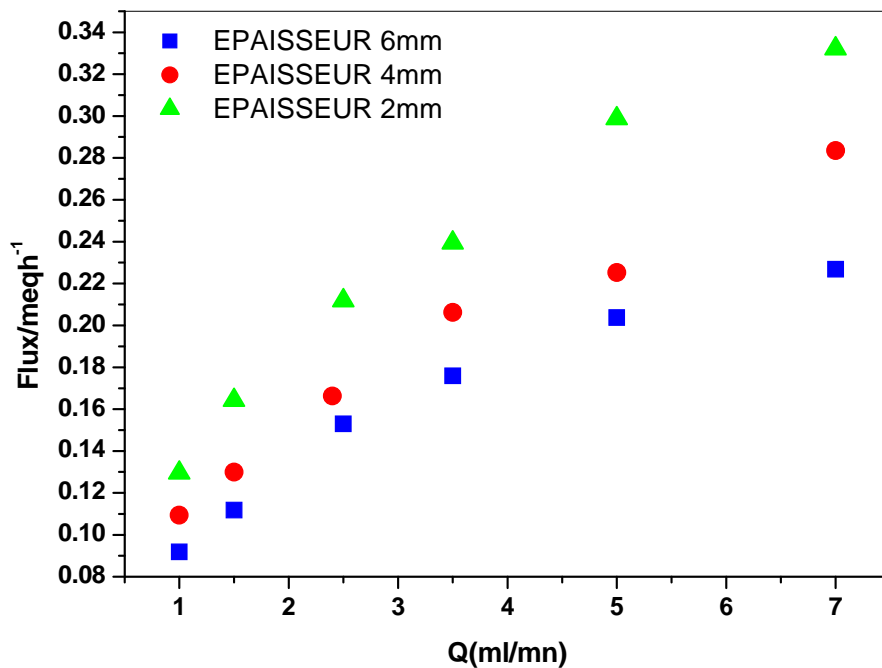


Figure IV-7 : Evolution du Flux en fonction du débit lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué à 10 volts dans des cellules de différentes épaisseurs.

A voltage égal et débit égal, la faible épaisseur présente toujours les meilleures performances. Ce résultat est justifié par :

- ◆ la résultante des vitesses est plus favorable avec la faible épaisseur ; la distance à parcourir par l'ion est moindre, et la force motrice est plus élevée.
- ◆ L'agitation : à faible épaisseur, la vitesse de passage, donc Reynolds est plus élevé favorisant ainsi la diffusion solution-grain.

IV.1.1.4 Rendement électrique

Si on introduit les aspects énergétiques, en considérant le rendement électrique (ρ) exprimé en équivalent gramme de sel éliminé par watt heure dépensé, on note sur la figure IV-8 un rendement électrique plus élevé dans la forte épaisseur. Toutefois l'écart entre les résultats des différentes cellules n'est pas très sensitif aux faibles voltages.

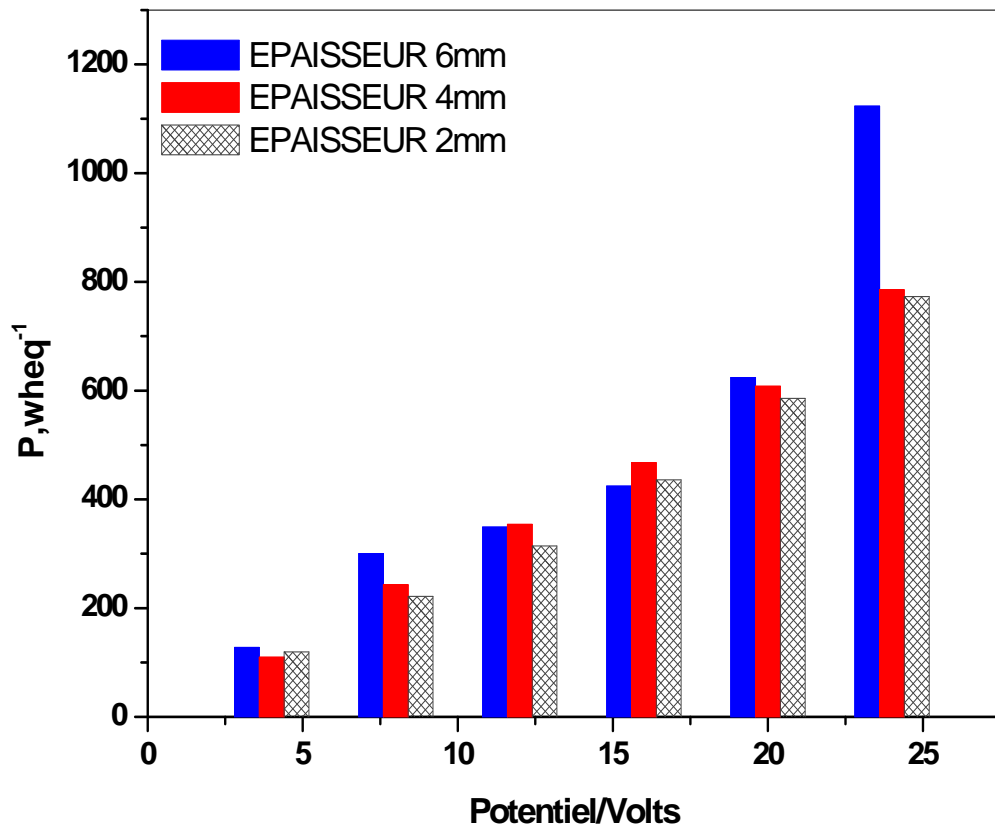


Figure IV-8 : Evolution de l'énergie électrique en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans des cellules de différentes épaisseurs à un débit de 3ml/mn.

IV.1.2 Voltage égal et vitesse de passage égale

D'autres essais ont été réalisés sous des conditions hydrodynamiques identiques dans les différentes cellules considérées à une vitesse de passage de l'ordre de 20.83 cm/mn.

IV.1.2.1 Intensité du courant

On constate sur la figure IV-9 relative au mode de fonctionnement en continu que l'homogénéisation des conditions hydrodynamiques (même vitesse de passage dans les différentes cellules) a considérablement réduit l'écart entre les intensités du courant traversant les cellules. La distinction entre les différentes épaisseurs n'est pas très nette.

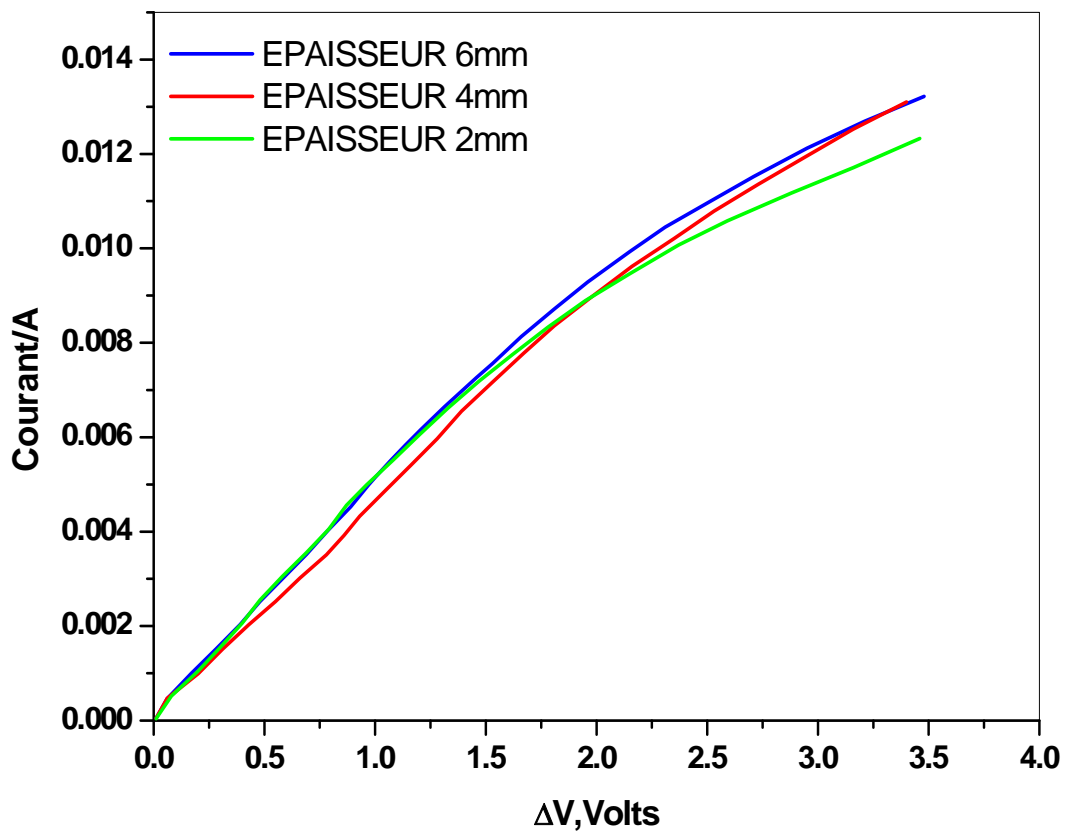


Figure IV-9: Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué à vitesse de passage égale (20.83 cm/mn).

IV.1.2.2 Taux de déminéralisation

Concernant l'effet de l'épaisseur sur le taux de déminéralisation, les résultats obtenus au cours de l'électrodésionisation en continu à vitesse égale (Figure IV-10) présente une allure similaire à celle obtenue précédemment (Figure IV- 2) à débit égal. En cherchant un taux de déminéralisation maximal, il s'avère que la cellule de faible épaisseur est la meilleure. L'écart entre les performances des différentes cellules est d'autant plus important que le voltage appliqué est grand. Ces résultats semblent évidents, et sont plus ou moins attendus, car le champ électrique créé par un voltage donné est plus fort dans la cellule de faible épaisseur.

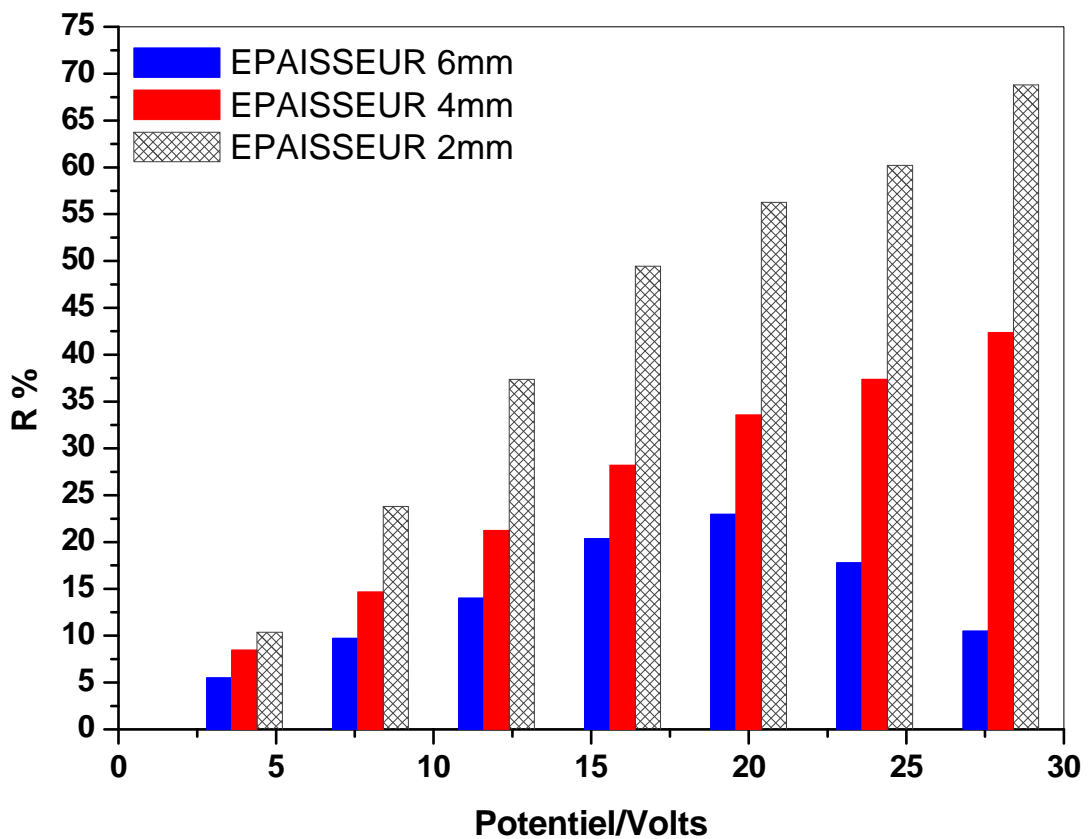


Figure IV-10 : Evolution du taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans des cellules de différentes épaisseurs à vitesse de passage égale (20.83 cm/mn).

IV.1.2.3 Flux de déminéralisation J

Sur la figure IV-11, nous avons reporté l'évolution du flux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu et à vitesse égale d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$, respectivement pour les cellules d'épaisseur 6,4 et 2mm. En examinant cette figure on peut remarquer un comportement inverse par rapport au taux de déminéralisation sur toute la gamme de potentiel utilisée. Les flux obtenus avec la cellule de 2mm d'épaisseur sont plus faibles par rapport à ceux des deux autres cellules de plus grande épaisseur où les flux sont plus ou moins comparables.

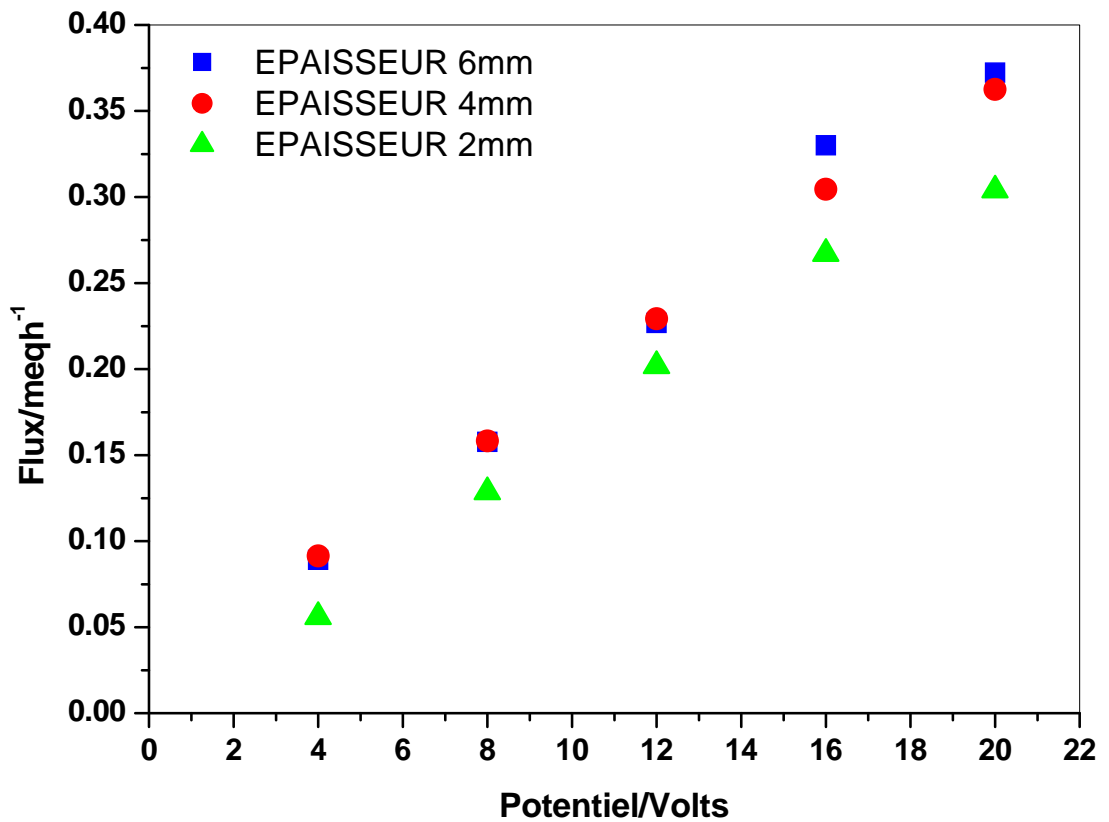


Figure IV-11 : Evolution du flux en fonction du voltage appliqué lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué dans des cellules de différentes épaisseurs à vitesse de passage égale.

IV.1.2.4 Rendement électrique

La figure IV-12 présente la tendance générale d'évolution du rendement électrique des différentes cellules examinées à voltage égal et vitesse de passage égale. Les résultats obtenus sous ces conditions opératoires indiquent des rendements électriques légèrement plus élevés pour la cellule mince.

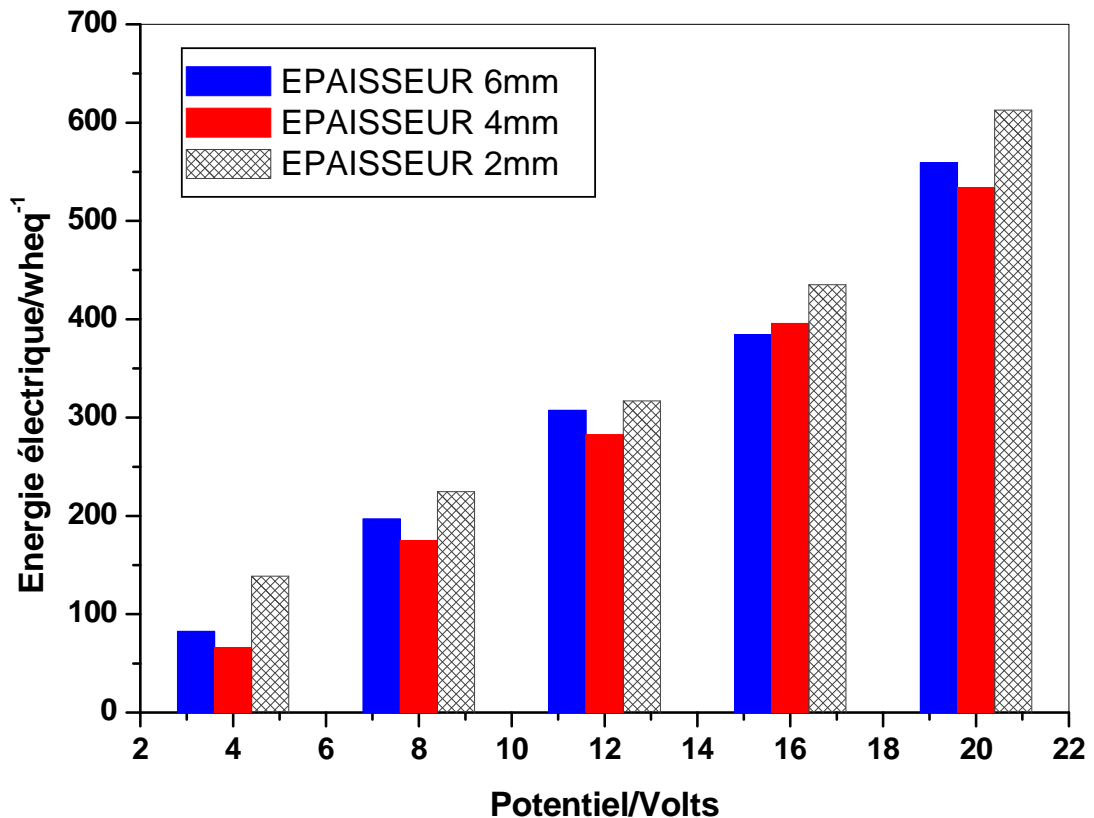


Figure IV-12 : Variation de l'énergie électrique en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6 \cdot 10^{-3}M$. Essai effectué dans des cellules de différentes épaisseurs à vitesse de passage égale.

IV.1.3 Champ égal et vitesse de passage égale

Les essais effectués précédemment présentaient un intérêt purement pratique. La comparaison des différentes cellules sera beaucoup plus nette et significative, en examinant l'évolution des différents paramètres sous des conditions expérimentales (champ et vitesse de passage) identiques.

IV.1.3.1 Intensité du courant

La figure IV-12 relative au mode de fonctionnement en continu montre qu'à champ égal et vitesse de passage égale, l'intensité du courant est sensiblement supérieure dans la cellule épaisse. L'écart entre les intensités du courant traversant les différentes cellules est d'autant plus important que le champ appliqué est grand.

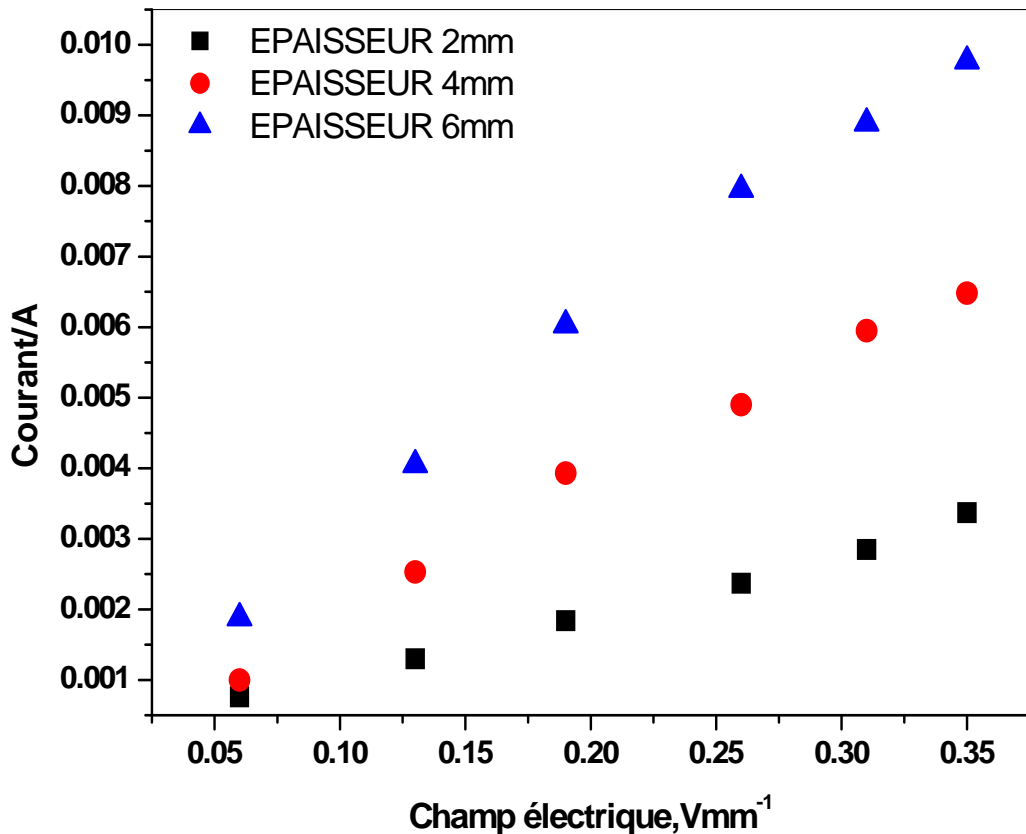


Figure IV-12 : Influence de l'épaisseur de la cellule d'électrodésionisation sur l'intensité du courant. Essai effectué en continu à champ électrique égal et vitesse de passage égale.

IV.1.3.2 Taux de déminéralisation

Les résultats obtenus en ajustant les paramètres expérimentaux (champ et vitesse de passage) dans les différentes cellules considérées, sont représentés sur la figure IV-13. D'après ces résultats, on peut observer des écarts notables entre les performances des différentes cellules.

Le taux de déminéralisation augmente remarquablement avec l'épaisseur de la cellule, notamment aux faibles champs où les phénomènes de polarisation sont négligeables.

Sous ces conditions opératoires identiques, la faible épaisseur se distingue par une faible distance à parcourir par l'ion, ce qui laisse supposer que c'est la cellule la plus performante. Cependant, la forte épaisseur présente une grande surface d'échange qui l'emporte sur la distance.

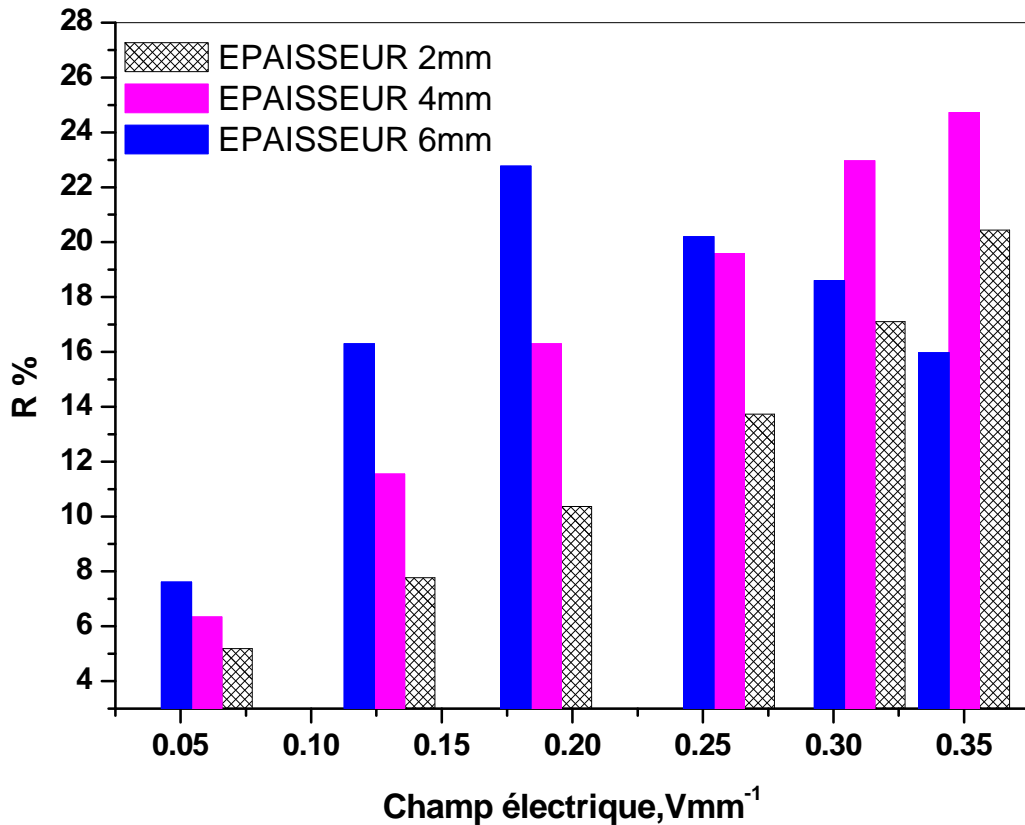


Figure IV-13 : Influence de l'épaisseur de la cellule d'électrodésionisation sur le taux de déminéralisation. Essai effectué en continu à champ électrique égal et vitesse de passage égale.

IV.1.3.3 Flux de déminéralisation J

L'évolution du flux de déminéralisation des différentes cellules, sous des conditions opératoires identiques est illustrée par la figure IV-14. En se référant au taux de déminéralisation, on note également le même comportement.

Le flux augmente considérablement avec l'épaisseur de la cellule. Ce résultat est en accord avec la variation du courant. Le flux étant proportionnel au champ électrique, à la racine carré du débit, mais aussi à la surface des grains. On s'attendait à un meilleur flux avec la forte épaisseur.

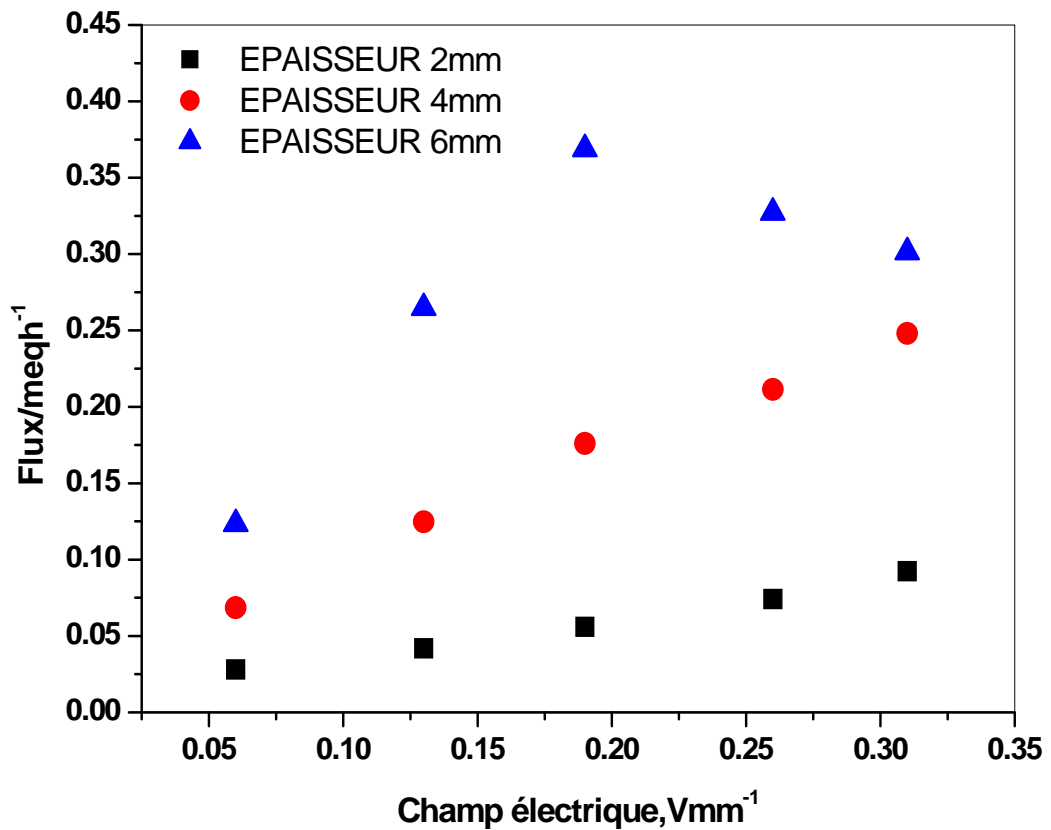


Figure IV-14 : Influence de l'épaisseur de la cellule d'électrodésionisation sur le flux de déminéralisation. Essai effectué en continu à champ électrique égal et vitesse de passage égale

IV.1.3.4 Rendement électrique

En comparant les résultats obtenus avec les différentes cellules à champ électrique égal et vitesse de passage égale (Figure IV-15), on peut remarquer qu'en diminuant l'épaisseur de la cellule, le rendement électrique est remarquablement réduit.

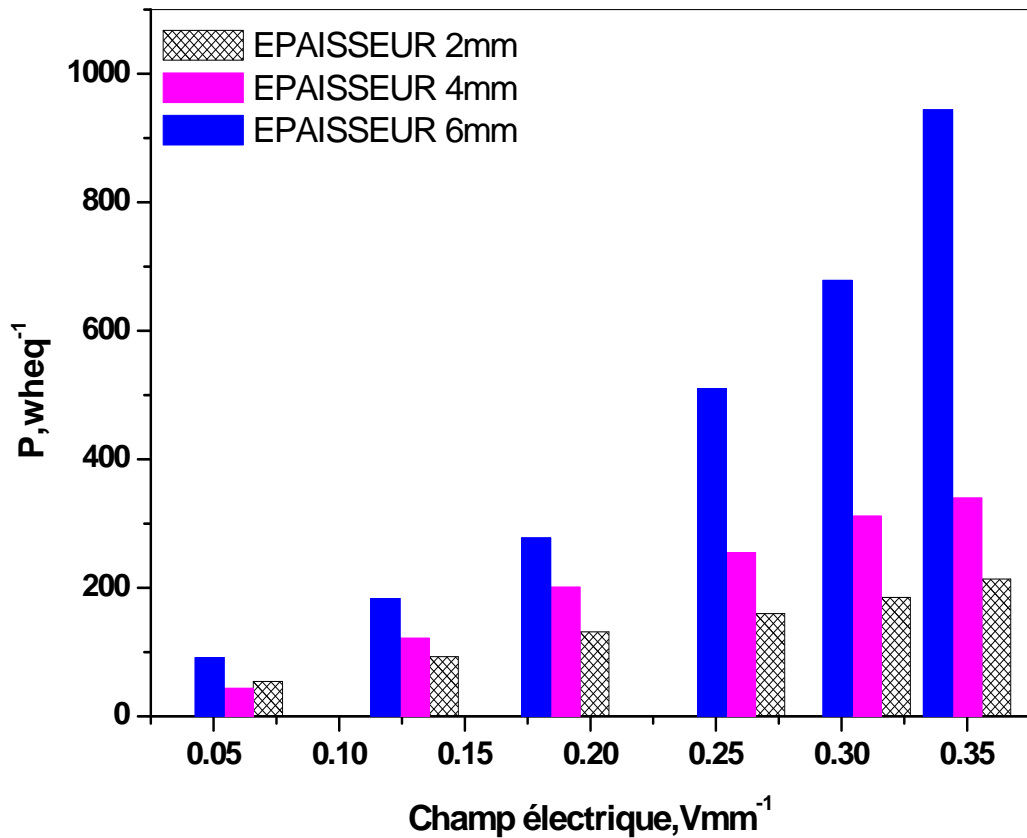


Figure IV-15 : Influence de l'épaisseur de la cellule d'électrodésionisation sur le rendement électrique. Essai effectué en continu à champ électrique égal et vitesse de passage égale

IV.1.3.5 Trajectoire de l'ion

Une observation minutieuse des résultats précédemment exposés laisse supposer que les ions à l'intérieur de la cellule d'électrodésionisation sont soumis à la résultante de deux vitesses : une vitesse de migration horizontale due principalement au champ électrique, et une vitesse de passage verticale due au débit (Figure IV-16). Ces deux vitesses s'influencent évidemment et affectent la distance parcourue par l'ion, et par conséquent le taux de déminéralisation.

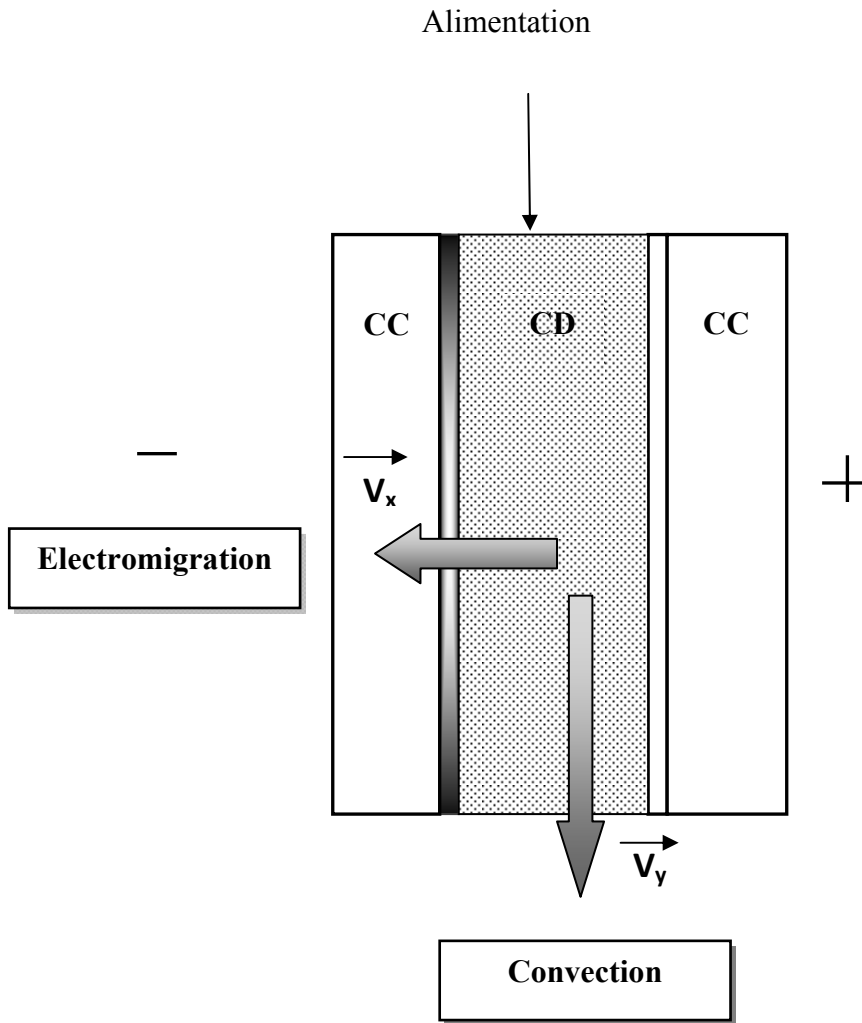


Figure IV-16 : Illustration des forces déterminant la trajectoire de l'ion

L'ion lancé parallèlement aux électrodes se déplace à une vitesse constante V_y dans la direction de l'écoulement, et le champ électrique E qui est orienté à l'horizontal lui imprime une autre vitesse constante V_x .

La position horizontale de l'ion s'exprime alors par :

$$X = V_x t \quad (\text{IV-2})$$

Et la position verticale par :

$$Y = V_y t \quad (\text{IV-3})$$

En éliminant le paramètre temps (t) présent dans ces deux équations on obtient :

$$X = \frac{V_x}{V_y} y \quad (IV-4)$$

Cette expression constitue une approche simple permettant d'apprécier le paramètre adimensionnel lié à l'épaisseur (x/x_0).

x étant la distance efficace du transfert et x_0 l'épaisseur de la cellule.

L'évolution du paramètre adimensionnel X/X_0 et du degré de déminéralisation en fonction du champ électrique appliqué au cours de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$ est représentée par les figures IV-17, IV-18 et IV-19 pour les cellules d'épaisseur 6, 4 et 2mm respectivement. En examinant ces figures, on peut remarquer que le paramètre adimensionnel lié à l'épaisseur (x/x_0) suit une évolution analogue à celle du degré de déminéralisation. Ses valeurs doivent vraisemblablement correspondre à celles du degré de déminéralisation. Ces résultats remarquables procurent à notre approche une marque de qualité et de consistance permettant de prévoir le rendement pour une épaisseur donnée.

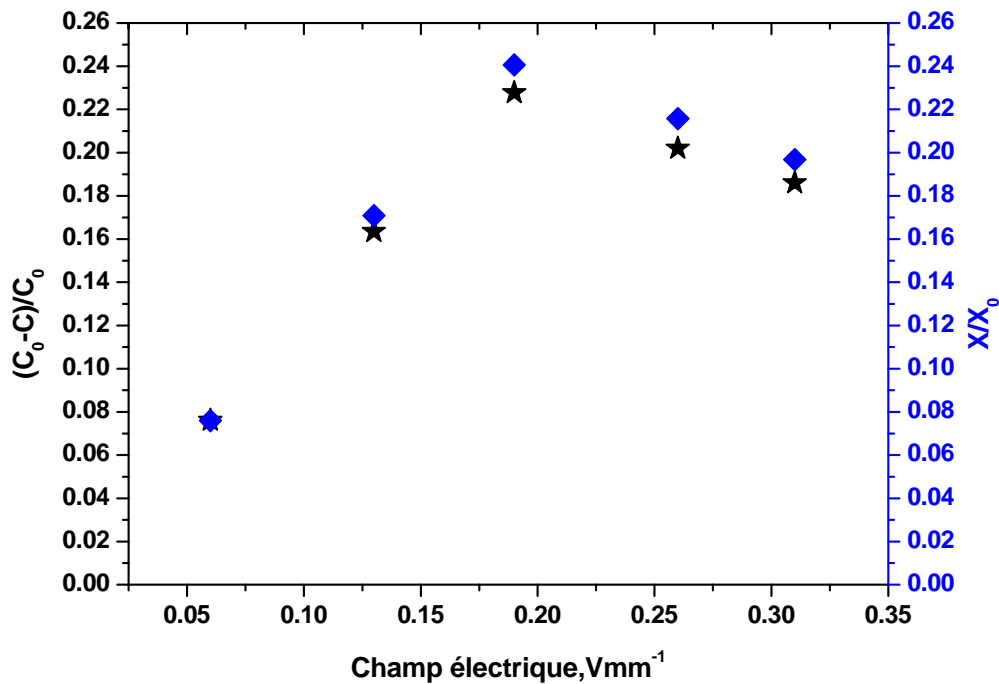


Figure IV-17 : Evolution du paramètre adimensionnel X/X_0 et du degré de déminéralisation en fonction du champ électrique appliqué au cours de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué à une vitesse de passage de l'ordre de 20.83 cm/mn dans une cellule de 6mm d'épaisseur.

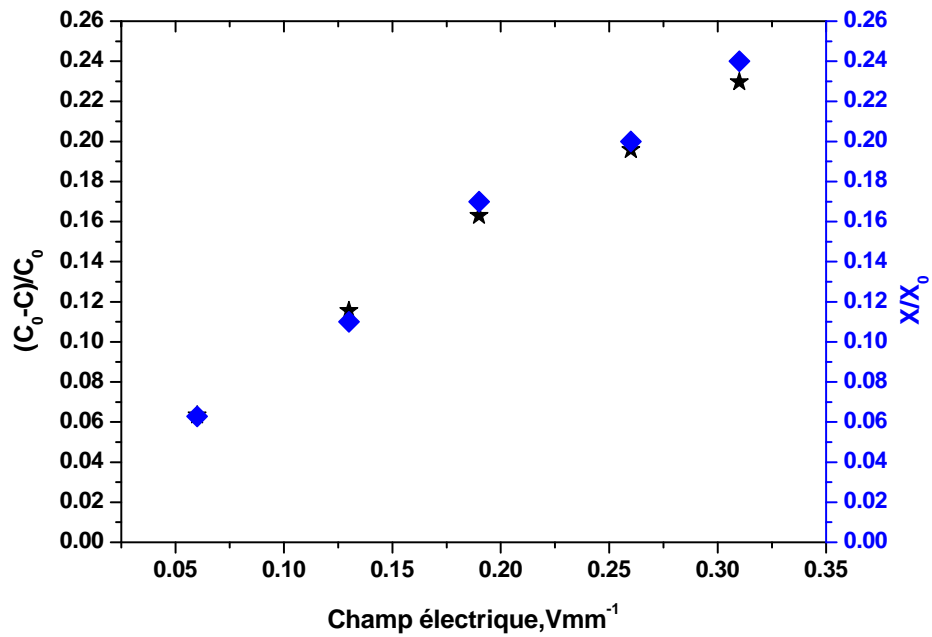


Figure IV-18 : Evolution du paramètre adimensionnel X/X_0 et du degré de déminéralisation en fonction du champ électrique appliqué au cours de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $NaCl\ 6.10^{-3}M$. Essai effectué à une vitesse de passage de l'ordre de $20.83\ cm/mn$ dans une cellule de $4mm$ d'épaisseur.

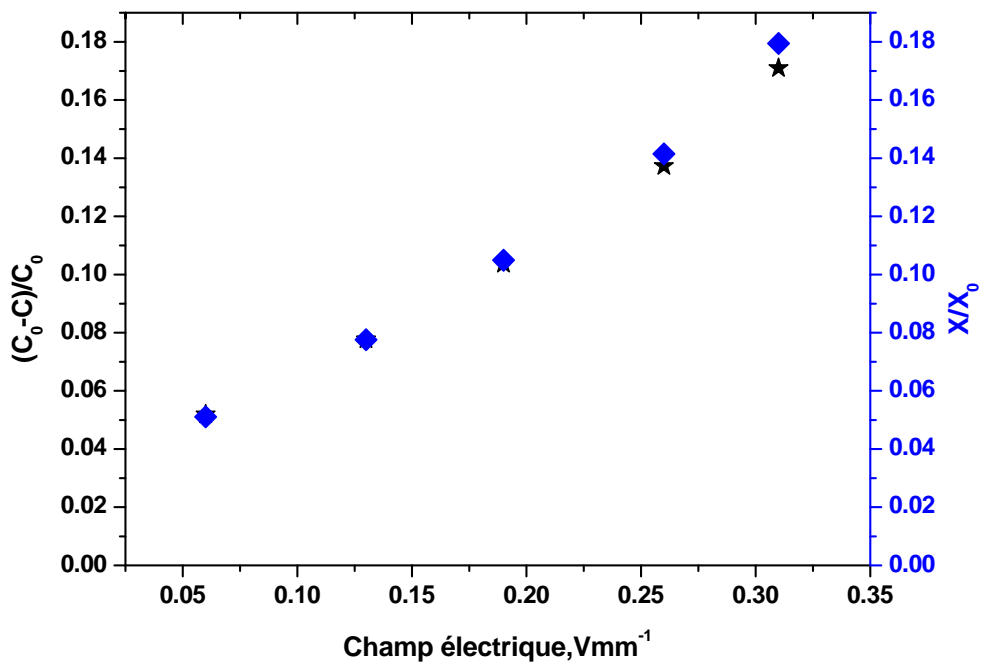


Figure IV-19 : Evolution du paramètre adimensionnel X/X_0 et du degré de déminéralisation en fonction du champ électrique appliqué au cours de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $NaCl\ 6.10^{-3}M$. Essai effectué à une vitesse de passage de l'ordre de $20.83\ cm/mn$ dans une cellule de $2mm$ d'épaisseur.

IV.2 Effet de la configuration

La littérature a montré que l'électrodésionisation (EDI) présentait des avantages par rapport à l'électrodialyse classique en termes d'efficacité de déminéralisation et de pertes énergétiques. Ses compartiments de dilution peuvent être garnis de matériaux échangeurs d'ions sous la forme de monocouche, multicouches ou mélangés [12,17-20, 24, 65, 68,85]. Nous nous sommes proposés d'étudier les possibilités qu'offre cette technique en considérant cinq configurations différentes : lit inerte, lit cationique, lit anionique, lit mélangé et lit ordonné en deux couches de polarité inverse. L'idée qui peut germer de cette étude est de savoir s'il serait possible d'augmenter la performance du procédé en jouant sur la composition et la configuration du lit de résines échangeuses d'ions.

Dans cette étude la déminéralisation est réalisée avec une solution d'alimentation en NaCl de concentration $6 \cdot 10^{-3}N$, circulant en simple passe à un débit de 1.5 ml/mn.

IV.2.1 Intensité du courant

Sous les mêmes conditions opératoires, les caractéristiques courant-tension transmembranaire obtenues pour les différents cas étudiés en mode potentiostatique à l'aide d'un appareil Autolab (PGSTAT 30 METROHM) sont représentées sur la figure IV-20. Globalement, l'intensité du courant augmente avec le potentiel. Pour les différents systèmes considérés, on peut distinguer sur la courbe I-V trois zones dans le sens des potentiels croissants. Dans la première zone, l'intensité du courant augmente linéairement avec le potentiel transmembranaire et la pente de la droite obtenue est supérieure à celle de la troisième zone ou on assiste également à une augmentation progressive de l'intensité du courant. Une région de courbure existe entre les régions I et III. L'effet de la configuration sur les courbes I-V apparaît à partir des tensions assez faibles et la distinction entre les différentes courbes est très claire.

La valeur du courant limite I_{lim} a été obtenue en traçant la résistance, égale à $\frac{U}{I}$ en fonction de l'inverse de l'intensité $\frac{1}{I}$. Cette valeur est obtenue à l'intersection de deux tangentes (présentation de Cowan-Brown). Les valeurs d' I_{lim} ainsi déterminées font apparaître l'ordre croissant suivant (Tableau IV-3):

Lit inerte < lit anionique < lit cationique < lit mixte < lit ordonné

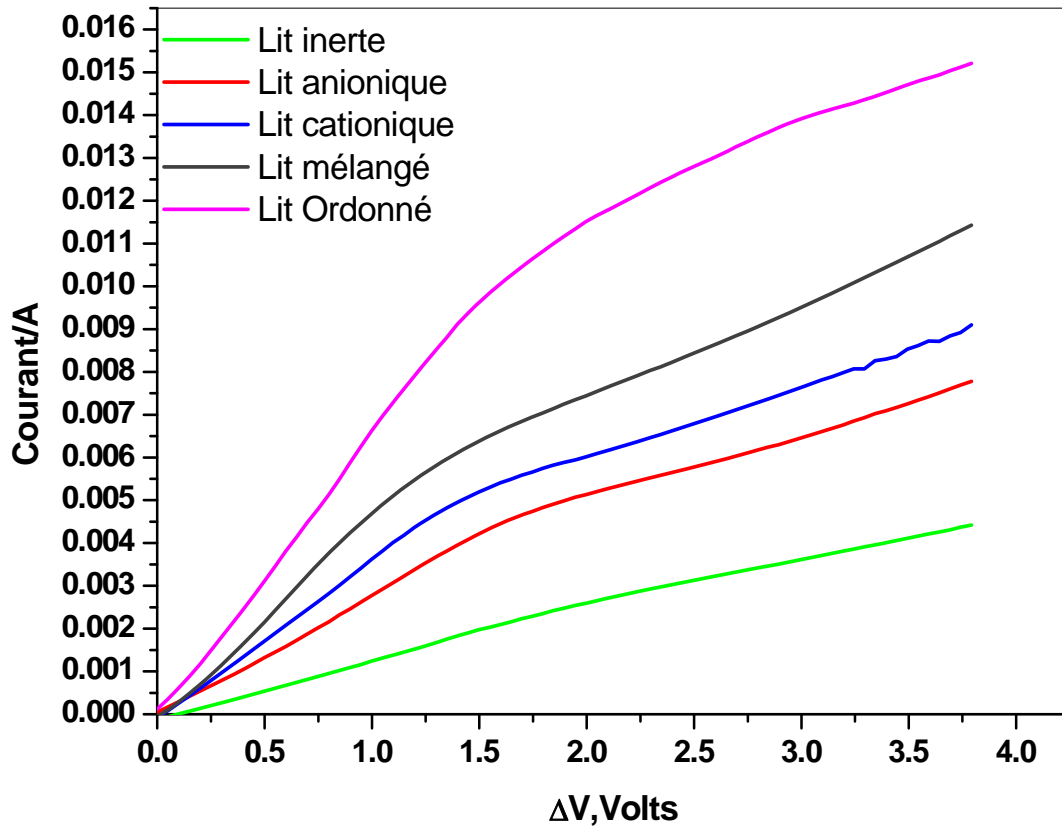


Figure IV-20 : Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 1.5ml/mn.

Comme le lit de résines échangeuses d'ions est un mélange composé de deux phases de propriétés différentes (la phase résine et la phase liquide), dans leur parcours à travers un lit de résine échangeuse d'ions, les ions peuvent suivre deux chemins possibles : soit à travers la résine échangeuse d'ions, soit à travers la solution interstitielle autour des grains de résine. Sur un plan électrique, le lit de résine échangeuse d'ions a un comportement analogue à celui d'un circuit électrique équivalent représenté par deux résistances montées en parallèle. L'utilisation d'un lit inerte nous a permis d'estimer la résistance de la solution interstitielle et comparer son importance par rapport aux autres configurations avec résine (tableau IV-3), les valeurs

de la résistance limite R_{lim} calculée à partir du courant limite et la tension limite font apparaître l'ordre croissant suivant :

Lit ordonné < lit mixte < lit cationique < lit anionique < Lit inerte

Tableau IV-3 : Valeurs des intensités de courant limite, résistance et voltage limite des différentes configurations considérées.

Configuration	Inerte	Anionique	Cationique	mélangé	Juxtaposé
i_{lim} (mA) Cowan-Brown	2.50	4.61	5.06	5.8	10.126
R_{lim} (Ohm)	744.37	348.77	272.16	202.91	147.79
V_{lim} (Volts)	1.86	1.60	1.376	1.17	1.51

A partir de ces résultats on peut remarquer que l'introduction des résines dans le compartiment de déminéralisation a considérablement réduit la résistance du système, indiquant ainsi que le chemin préférentiel des ions est la résine qui est pratiquement la seule zone conductrice dans le cas des solutions très diluées. Il apparaît également que la polarisation de concentration est plus marquée avec les lits anionique et cationique qu'avec le lit mixte ou le lit ordonné en deux couches juxtaposées. Cette remarque peut s'expliquer par la différence de mobilité des ions entre la résine et la solution créant une accumulation de charge de même signe aux interfaces des échangeurs d'ions.

IV.2.2. Taux de déminéralisation

L'étude comparative de l'effet configuration sur la performance du procédé d'EDI montre que les taux de déminéralisation des systèmes d'EDI de configurations simples à lit cationique et à lit anionique sont comparables et relativement faibles par rapport à ceux du système d'EDI à lit mélangé (figure IV-21). Car la résine dans ce cas favorise le passage d'un seul type d'ions. Le taux de déminéralisation devient plus important avec l'utilisation d'un lit mélangé. Cependant, aux valeurs de potentiel élevées cet accroissement remarquable du taux de déminéralisation est limité en raison du phénomène de polarisation de concentration qui persiste malgré la présence des résines. Il est maintenant bien connu qu'un phénomène tel que la dissociation de l'eau est accentué dans les zones de contact des échangeurs d'ions de signes opposés.

Par ailleurs, le système d'EDI comportant un lit de résine ordonnée en deux couches de polarité inverse présente la meilleur efficacité en terme de rendement de déminéralisation sur toute la gamme de potentiel considérée.

Ceci nous mène à penser que les surconcentrations en ions H^+ et OH^- sont retardées. Ces résultats font également apparaître une valeur de potentiel limite, à partir de laquelle une augmentation de la ddp n'influe pas de manière significative sur le degré de déminéralisation. Une telle valeur est considérée comme un optimum, et son dépassement ne conduit qu'à une consommation supplémentaire d'énergie. Cela prouve que l'augmentation de la surface utile des membranes échangeuses d'ions dans le cas du lit ordonné en deux couches juxtaposées de polarité inverse, ne suffit apparemment pas à compenser l'activité catalytique de dissociation de l'eau.

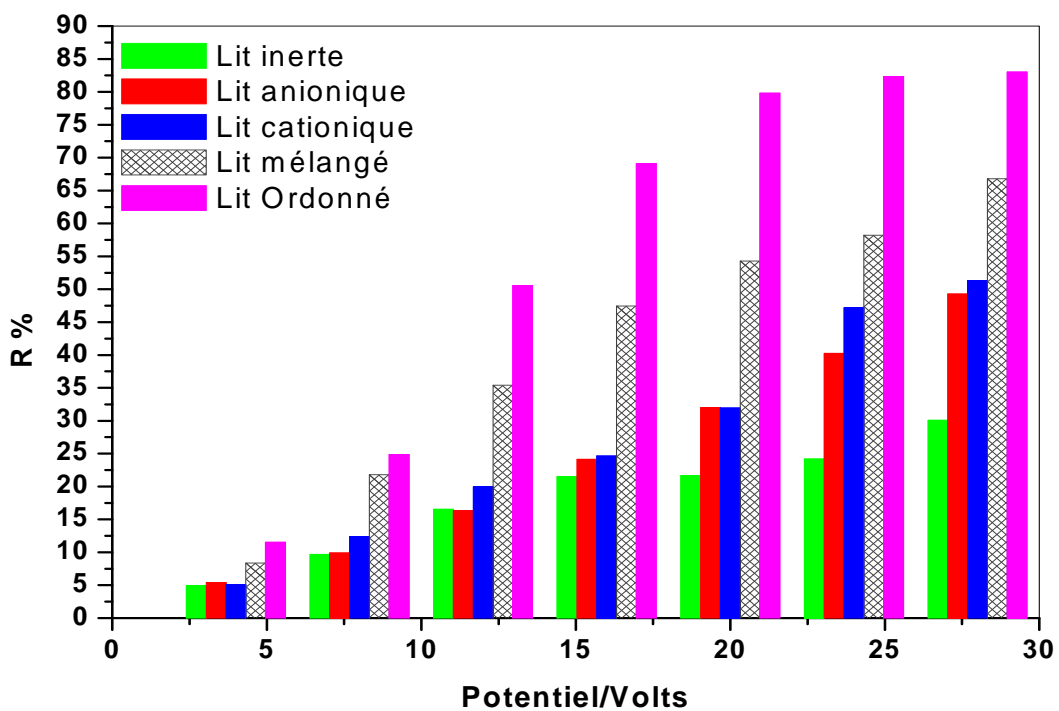


Figure IV-21 : Evolution du taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $NaCl$ $6.10^{-3}M$. Essai effectué dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 1.5ml/mn.

IV.2.3 Flux de déminéralisation

La figure IV-22 illustre la variation du flux en fonction du voltage appliqué pour les différentes configurations étudiées. On peut observer sur cette figure que l'EDI à lit mixte présente un accroissement du flux par rapport aux lits de résine cationique, anionique ou inerte. Cet accroissement du flux est encore plus important et atteint une valeur maximum aux voltages élevés si le lit de résine est ordonné en deux couches juxtaposées de polarité inverse.

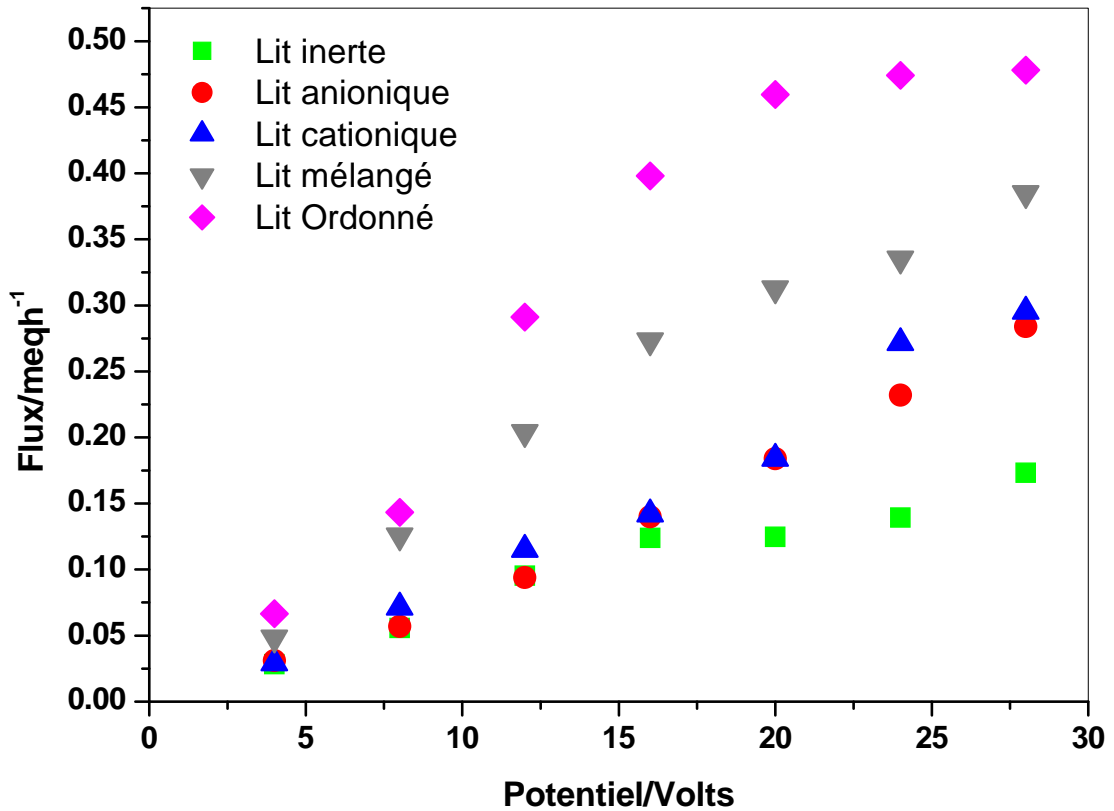


Figure IV-22 : Variation du Flux en fonction du voltage appliqué lors de l'EDI en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 1.5ml/mn.

IV.2.4 pH

Les courbes de variation de pH obtenues en fonction de la différence de potentiel appliquée dans les différents systèmes sont rassemblées sur la figure IV-23. L'observation de ces courbes confirme vis-à-vis de la dissociation de l'eau une différence de comportement entre les différentes configurations. Nous remarquons qu'aux faibles voltages, le diluat obtenu avec les configurations à lit cationique, à lit mélangé et à lit ordonné en deux couches de polarité inverse présente un pH plus acide qu'avec les configurations à lit anionique ou inerte. Nous pouvons également observer que le pH n'a pas l'air d'être influencé par l'augmentation du potentiel jusqu'à 12 Volts. Cependant au-delà de cette valeur, le pH a tendance à diminuer avec l'augmentation du potentiel. L'acidification observée est plus rapide dans le cas du lit cationique et le lit mélangé qu'avec le lit ordonné en deux couches de polarité inverse.

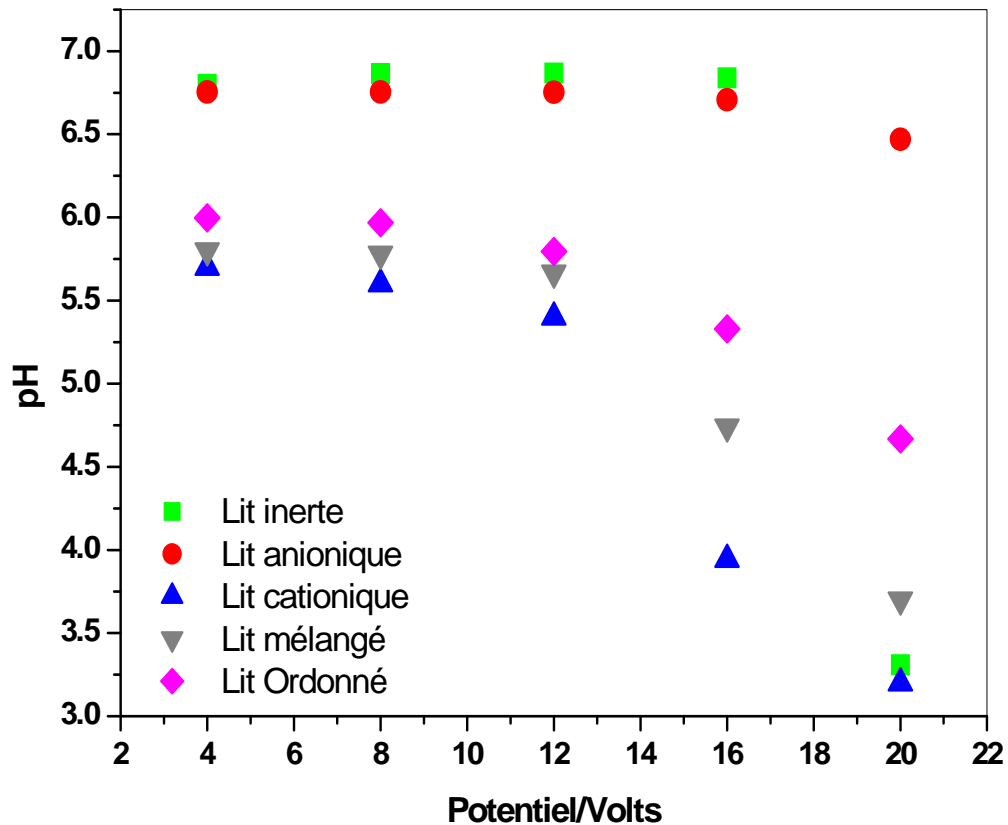


Figure IV-23 : Variation du pH en fonction du voltage appliqué lors de l'EDI en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 1.5ml/mn.

En revanche, dans le cas du lit anionique, la variation du pH n'est pas très sensitive. On note un pH plus ou moins neutre quel que soit le voltage appliqué.

IV.2.5 Consommation énergétique

Afin de comparer la consommation énergétique des différentes configurations, on considère le rendement électrique ρ exprimé en équivalent gramme de sel éliminé par watt heure dépensé. D'après les résultats de la figure IV-24, les systèmes à lit mélangé et à lit ordonné présentent aux faibles voltages des consommations énergétiques analogues, et qui sont légèrement inférieures par rapport à celles des autres systèmes. On peut remarquer également qu'aux voltages élevés, le lit ordonné en deux couches de polarité inverse présente un avantage énergétique appréciable par rapport au système à lit mélangé.

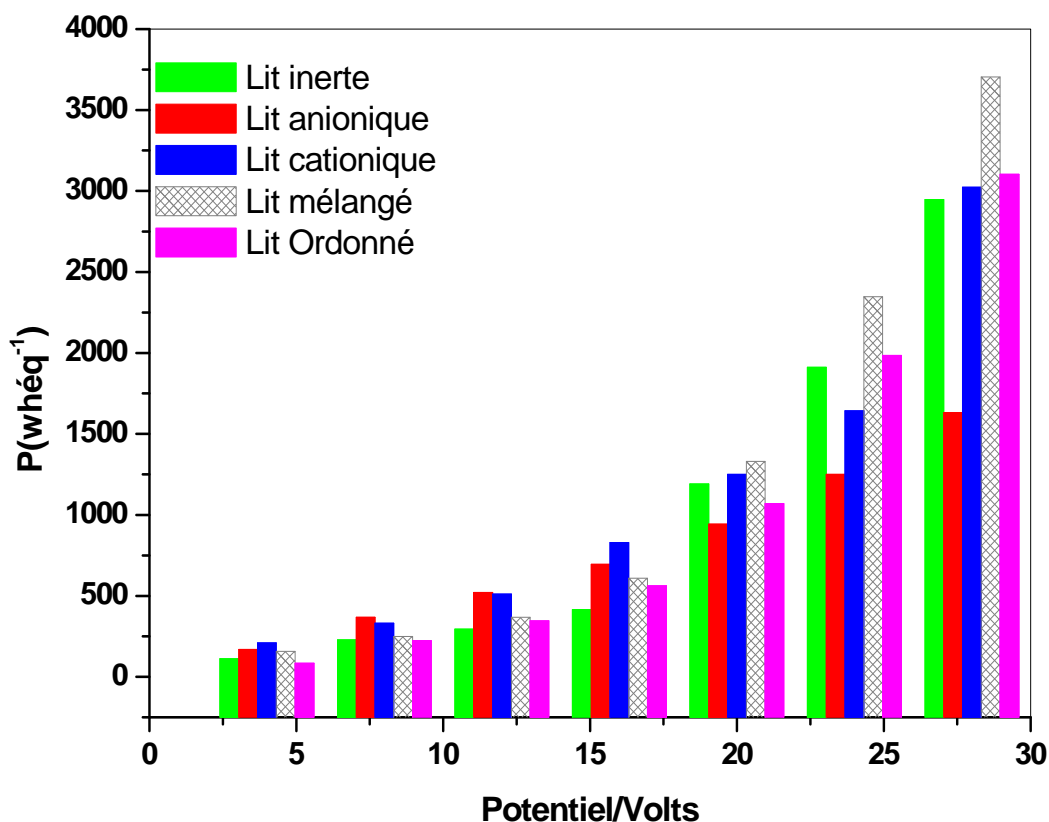
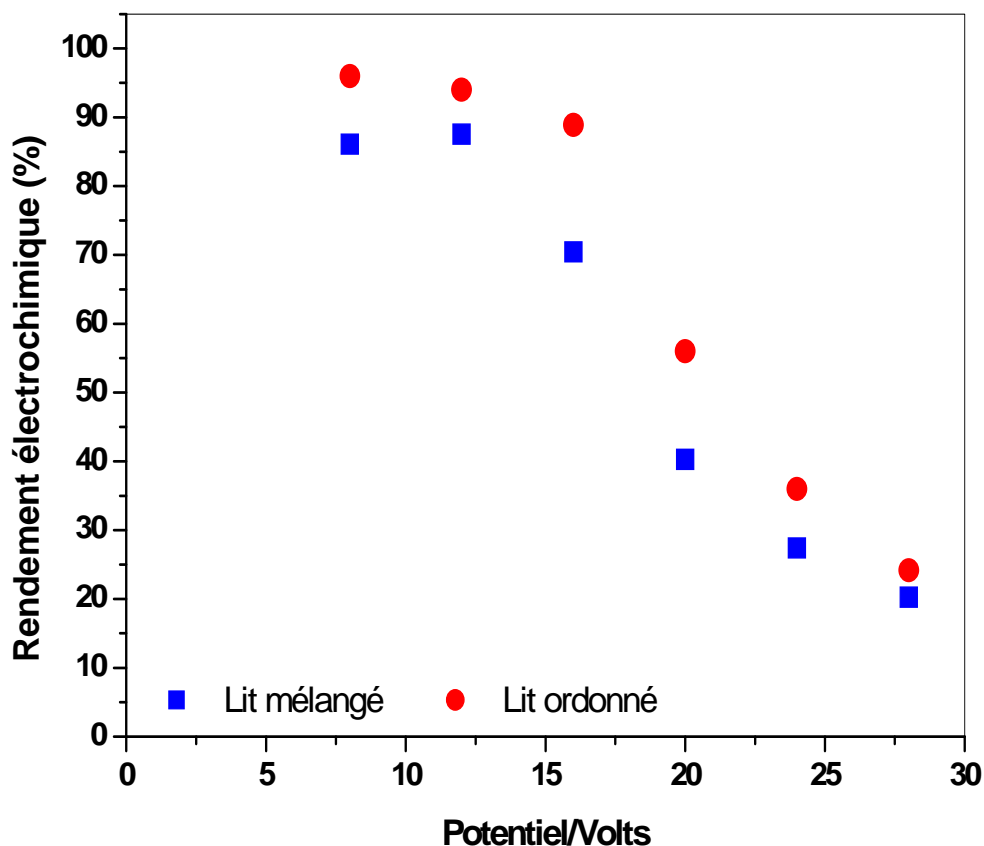


Figure IV-24 : Variation de l'énergie électrique en fonction du voltage appliqué lors de l'EDI en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 1.5ml/mn.

IV.2.6 Rendement électrochimique

La variation du rendement électrochimique en fonction du voltage appliqué dans les cas des configurations : à lit mélangé et à lit ordonné est représentée par la figure IV-25. Sur cette figure, on peut observer la similitude des deux courbes tracées. Les résultats montrent que l'augmentation du potentiel entraîne une diminution du rendement électrochimique. Cette diminution s'explique par l'apparition du phénomène de polarisation de concentration qui persiste quel que soit la configuration considérée. En effet la cellule à lit ordonné présente des rendements électrochimiques plus élevés que la cellule à lit mélangé.



Fi

Figure IV-25 : Variation du rendement électrochimique en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 1.5ml/mn.

IV.2.7 Calcul de la mobilité ionique

Les valeurs des mobilités calculées en utilisant l'équation de Nernst-Planck (III-5), pour les différentes configurations sont illustrées par la figure IV-26. En examinant cette figure, on peut remarquer que la mobilité ionique reste plus ou moins indépendante du voltage appliqué et ceci quelle que soit la configuration considérée. Les valeurs des mobilités calculées sont de l'ordre de $6.6.10^{-4}$, $8.8.10^{-4}$, $1.2.10^{-3}$, $5.7.10^{-3}$ et $5.3.10^{-3}$ respectivement pour les configurations de type inerte, anionique, cationique, mixte et ordonnée. D'après ces résultats on voit donc clairement le rôle conducteur électrique de la résine. Il est remarquable de constater que les configurations ordonnée et mélangée permettent aux ions d'être 8 à 9 fois plus mobile qu'en solution.

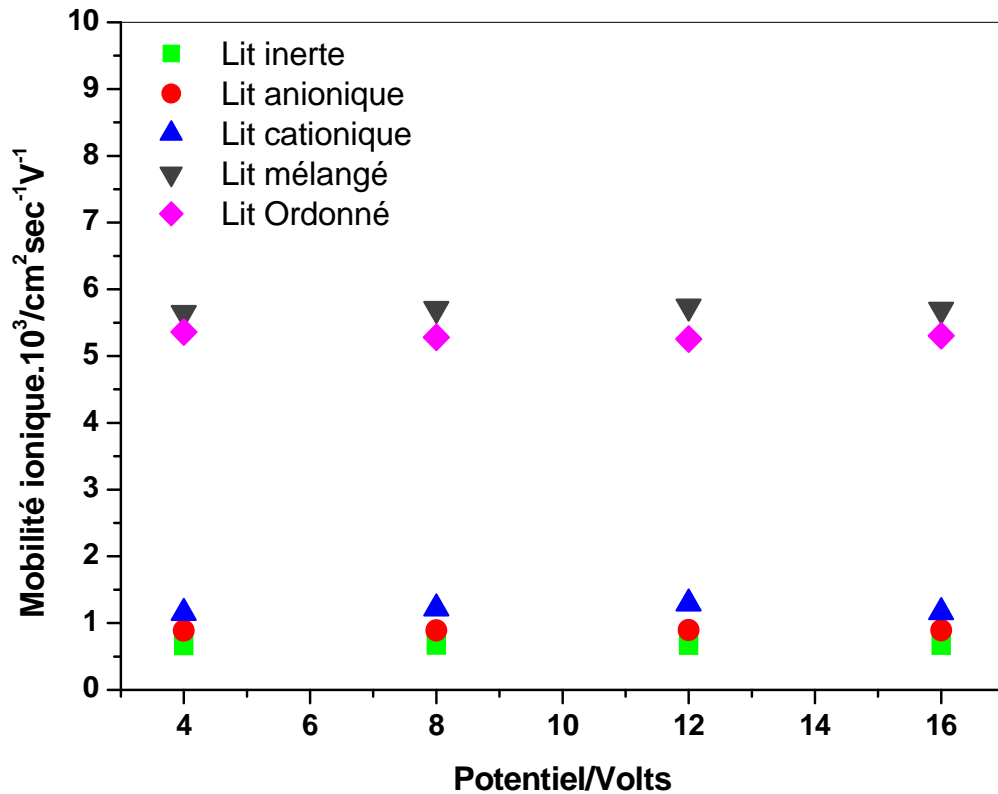


Figure IV-26 : Variation de la mobilité ionique en fonction du voltage appliqué lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 1.5ml/mn.

IV.3 Conclusion

L'épaisseur et la configuration comptent parmi les paramètres influant la performance du procédé d'électrodésionisation.

- ❖ Lors de l'exploitation des résultats concernant l'épaisseur, la cellule mince a montré les meilleures performances à voltage égal. Toutefois, à champ égal et vitesse de passage égal cette dernière voit sa performance inversée. Les taux de déminéralisation et les flux augmentent remarquablement avec l'épaisseur.
- ❖ Le raffinement d'un modèle est souvent lié à la richesse des données expérimentales. L'équation $J = KQ^n$ se retrouve avec les différentes épaisseurs considérées. Une relation inversement proportionnelle entre le flux et l'épaisseur de la cellule a été également mise en évidence.

- ❖ L'utilisation d'un lit inerte nous a permis d'estimer la résistance de la solution interstitielle et comparer son importance par rapport aux autres configurations avec résine. Ces résultats ont montré que l'introduction des résines dans le compartiment de déminéralisation a considérablement réduit la résistance du système, indiquant ainsi que le chemin préférentiel des ions est la résine qui est pratiquement la seule zone conductrice dans le cas des solutions très diluées.
- ❖ La littérature a montré que l'électrodésionisation à lit mélangé présentait des avantages par rapport à l'électrodialyse classique en termes d'efficacité de déminéralisation et de pertes énergétiques. Toutefois les résultats de cette étude réalisée avec différents types de configurations ont montré que l'utilisation de lits de résines optimisés en d'autre terme ordonnés devrait permettre d'améliorer les performances de déminéralisation en les amenant à des valeurs nettement meilleures que celles du lit mélangé.
- ❖ Pour chaque type de configuration, il existe un seuil, à partir duquel une augmentation de la ddp n'influe pas de manière significative sur le degré de déminéralisation. Une telle valeur est considérée comme un optimum, et son dépassement ne conduit qu'à une diminution de la durée de vie des matériaux échangeurs d'ions.
- ❖ La trajectoire des ions a été également discutée en optant pour une approche simple, similaire à celle de Millikan.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA NATURE DU SEL

Dans la suite de ce travail et pour approfondir nos connaissances au sujet de l'électrodésionisation, l'influence de la nature du sel s'avère nécessaire. Afin d'évaluer son impact sur la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau, des solutions de sels mono (LiCl, NaCl, KCl), bivalents (CaCl₂, Na₂SO₄), tampon (Phosphates), et amphotères (CH₃COONH₄) de concentration 6.10⁻³N ont été utilisées en considérant deux cellules d'épaisseurs 2 et 6mm. Le comportement de ces différents sels a été examiné par le suivi des paramètres électro- dialytiques à savoir : le courant, le flux, le taux de déminéralisation et le pH en fonction du voltage appliqué.

V.1 Electrolyte fort

□ Intensité du courant

Les caractéristiques courant-ddp transmembranaire obtenues avec les différents sels sont représentées sur les figures V-1 à V-4. Les courbes présentent la même allure.

La comparaison des trois sels monovalents KCl, NaCl et LiCl est donnée par les figures V-1 et V-2. Les deux figures correspondent aux cellules d'épaisseur 6 et 2 mm. D'après ces résultats, on constate que le contre ion K⁺ présente une intensité de courant plus élevée par rapport à celle de Na⁺ et Li⁺. L'écart est d'autant plus important que le voltage appliqué est grand. Cet ordre était prévisible connaissant les mobilités de ces trois contre-ions (Figure III-25).

L'ordre des courants limites relatifs aux contre ions K⁺, Na⁺ et Li⁺ (Tableau V-1) est le suivant : $I_{lim}(K^+) > I_{lim}(Na^+) > I_{lim}(Li^+)$. Cet ordre est bien connu en électrodialyse [79,109].

D'autre part, on remarque que NaCl présente une intensité de courant nettement supérieure à celle de CaCl₂ (Figure V-3) et à celle de Na₂SO₄ (Figure V-4). Il en résulte alors (Tableau V-2) : $I_{lim}(Ca^{++}) < I_{lim}(Na^+)$;

$$I_{lim}(SO_4^{--}) < I_{lim}(Cl)$$

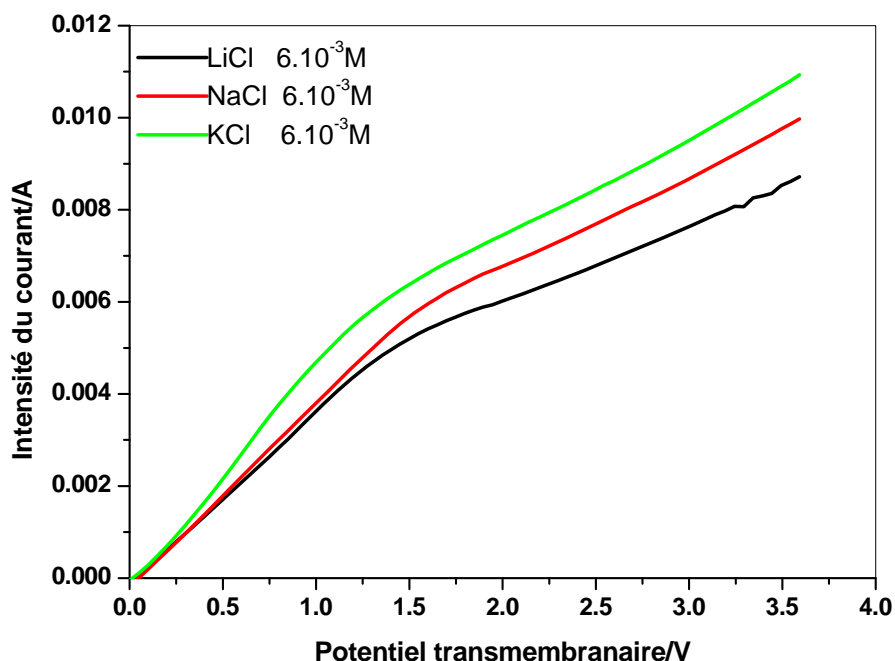


Figure V-1 : Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sels monovalents de concentration $6 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

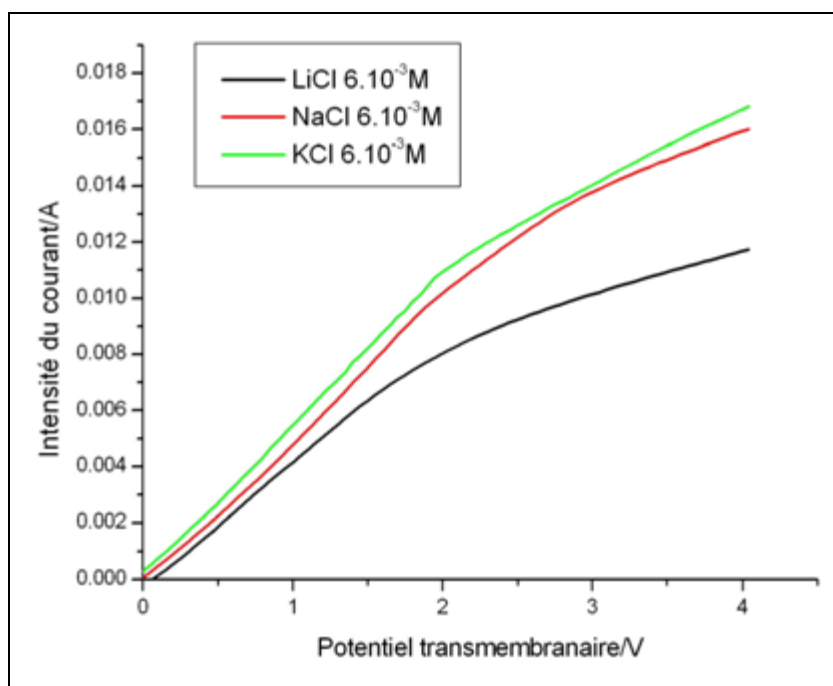


Figure V-2 : Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sels monovalents de concentration $6 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. Essai effectué dans une cellule de 2mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

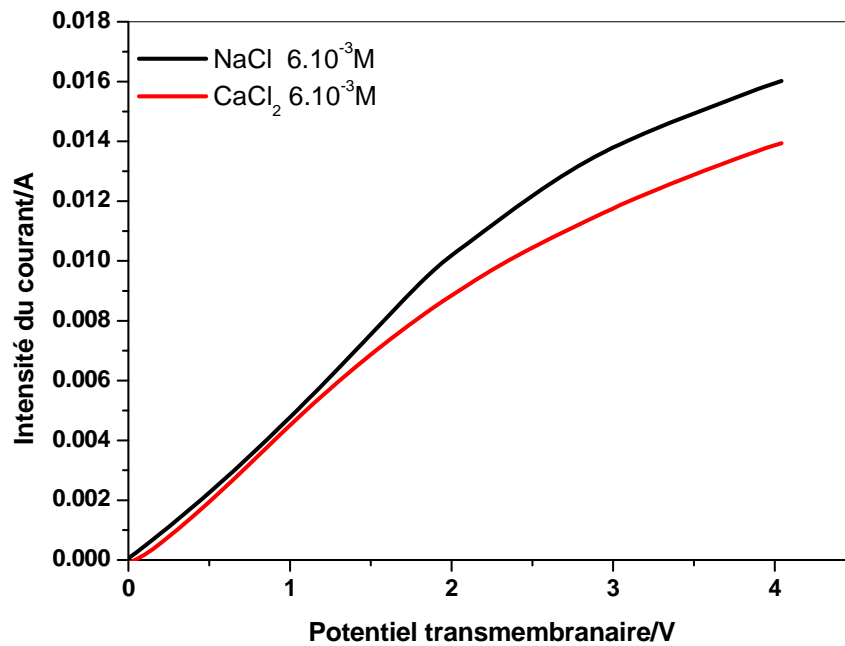


Figure V-3: Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sel de concentration $6.10^{-3}N$ dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 2.5 ml/mn. Cas de NaCl et $CaCl_2$.

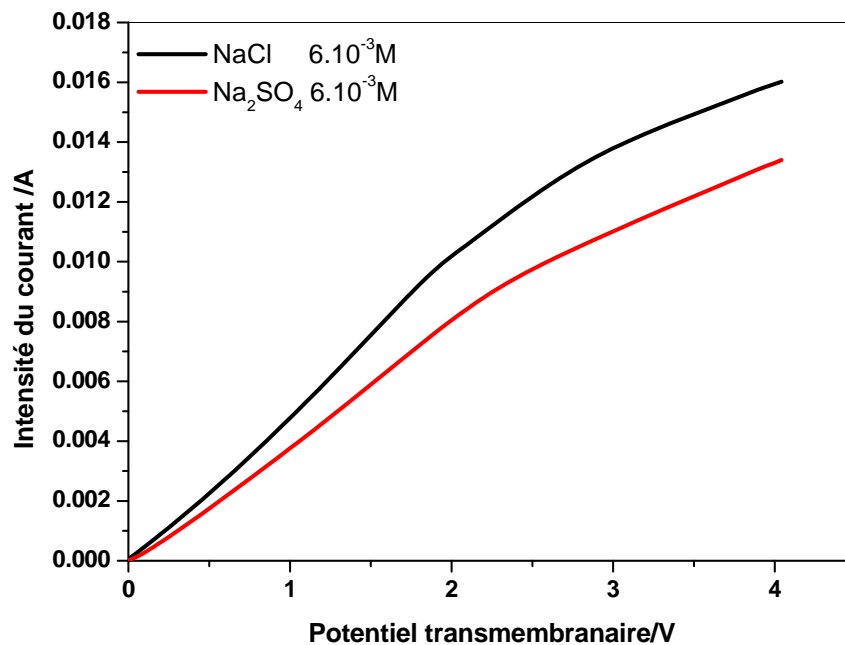


Figure V-4: Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sel de concentration $6.10^{-3}N$ dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 2.5 ml/mn. Cas de NaCl et Na_2SO_4 .

Tableau V-1 : Valeurs des intensités de courant limite, résistance et voltage limite pour les différents sels examinés dans une cellule d'EDI de 6mm d'épaisseur.

Sel	LiCl	NaCl	KCl
I_{lim} (mA)	4.76	5.6	6
R (Ohm)	270.94	256.54	202.2
V_{lim} (Volts)	1.29	1.45	1.2

Tableau VII-2 : Valeurs des intensités de courant limite, résistance et voltage limite pour les différents sels examinés dans une cellule d'EDI de 2mm d'épaisseur.

Sel	LiCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄
I_{lim} (mA)	7.73	9.81	10.99	7.9	8.9
R (Ω)	229.2	193.43	180.6	212.27	245.35
V_{lim} (Volts)	1.77	1.89	1.98	1.81	2.18

□ Flux de déminéralisation J

Sur les figures V-5 à V-8, nous avons reporté les variations du flux en fonction du voltage appliqué pour les différents sels considérés. Les courbes obtenues viennent confirmer une fois de plus l'ordre d'évolution déjà observé en examinant le courant. On peut constater que le flux du contre ion K^+ est toujours supérieur à celui de Na^+ qui, lui même supérieur à celui de Li^+ (Figures V-5 et V-6). Toutefois, les différences observées entre les flux, bien qu'elles existent, sont assez légères dans le cas d'une cellule de faible épaisseur. Concernant le chlorure de calcium ($CaCl_2$) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4), ces derniers présentent des flux nettement inférieurs par rapport à NaCl (figures V-7 et V-8).

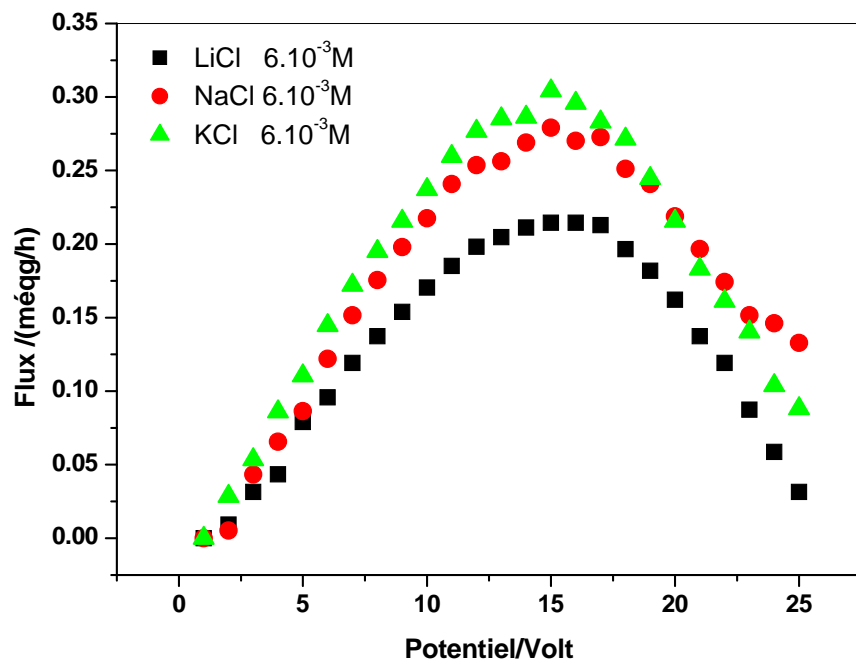


Figure V-5 : Variation du flux en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sels monovalents de concentration $6.10^{-3}N$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

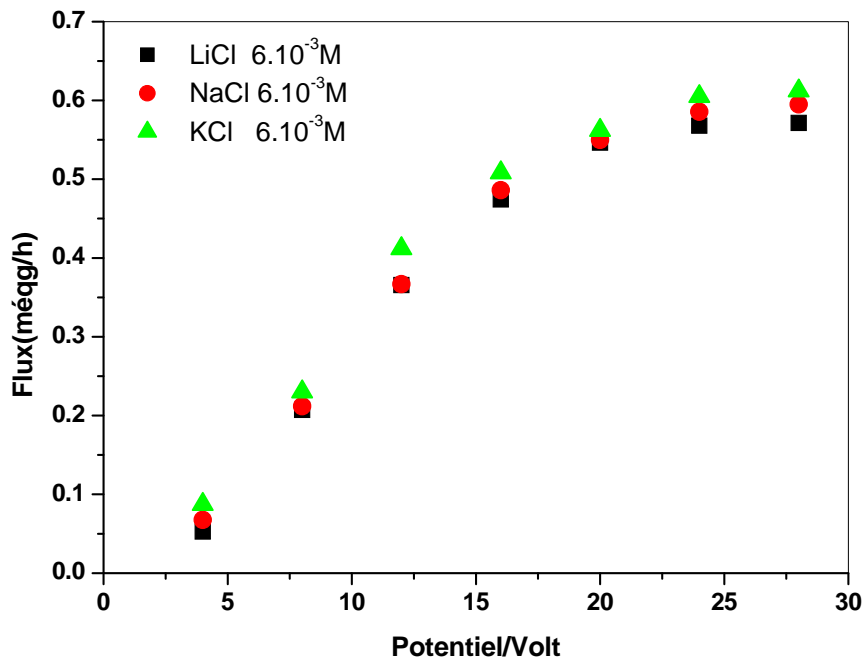


Figure V-6 : Variation du flux en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sels monovalents de concentration $6.10^{-3}N$. Essai effectué dans une cellule de 2mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

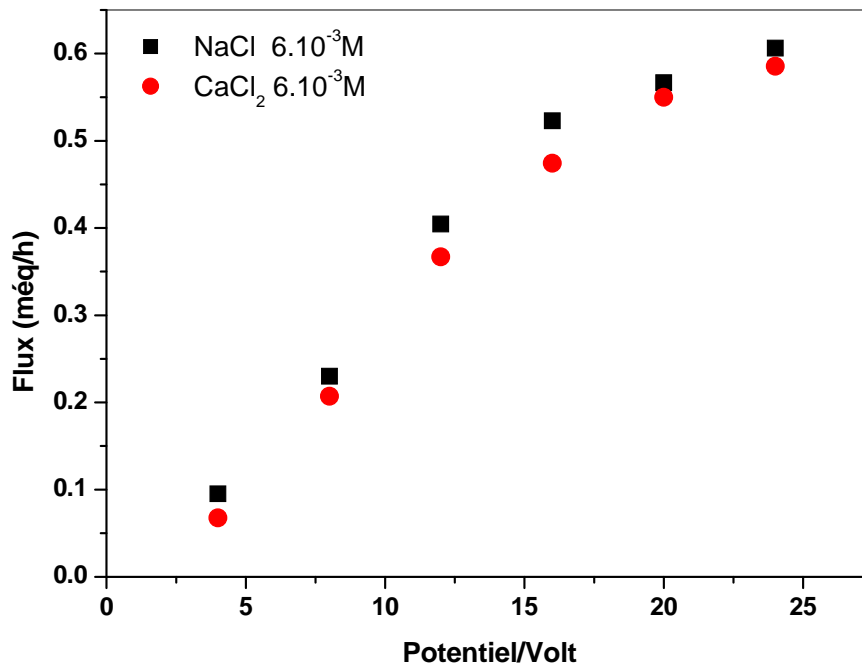


Figure V-7 : Variation du flux en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sel de concentration $6.10^{-3}N$ dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 2.5 ml/mn. Cas de NaCl et Na₂SO₄.

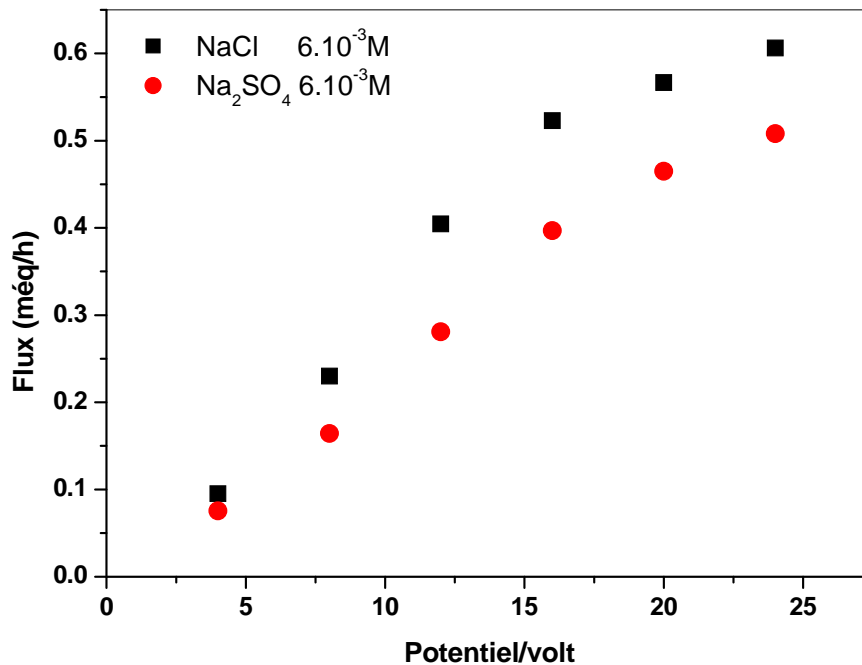


Figure V-8 : Variation du flux en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sel de concentration $6.10^{-3}N$ dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 2.5 ml/mn. Cas de NaCl et Na₂SO₄.

□ Taux de déminéralisation

Concernant la variation du taux de déminéralisation des différents sels examinés en fonction du voltage appliqué, il est logique que l'ordre décelé auparavant avec le courant et le flux reste le même. Ainsi on peut remarquer sur les figures V-9 et V-10 que le taux de déminéralisation du contre ion K^+ est supérieur à celui de Na^+ et Li^+ . L'écart est plus marqué avec la cellule épaisse. Nous remarquons aussi que NaCl présente des taux de déminéralisation nettement supérieurs par rapport à ceux de $CaCl_2$ et de Na_2SO_4 (Figure V-11).

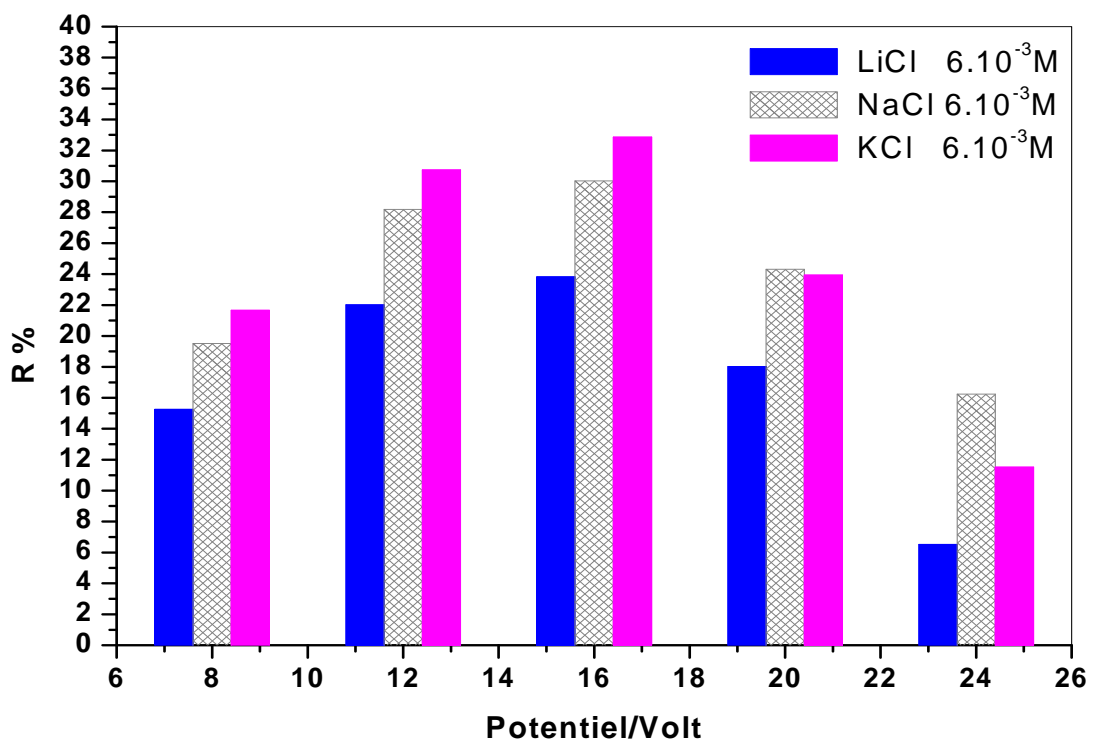


Figure V-9 : Variation du Taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sels monovalents de concentration $6.10^{-3}N$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

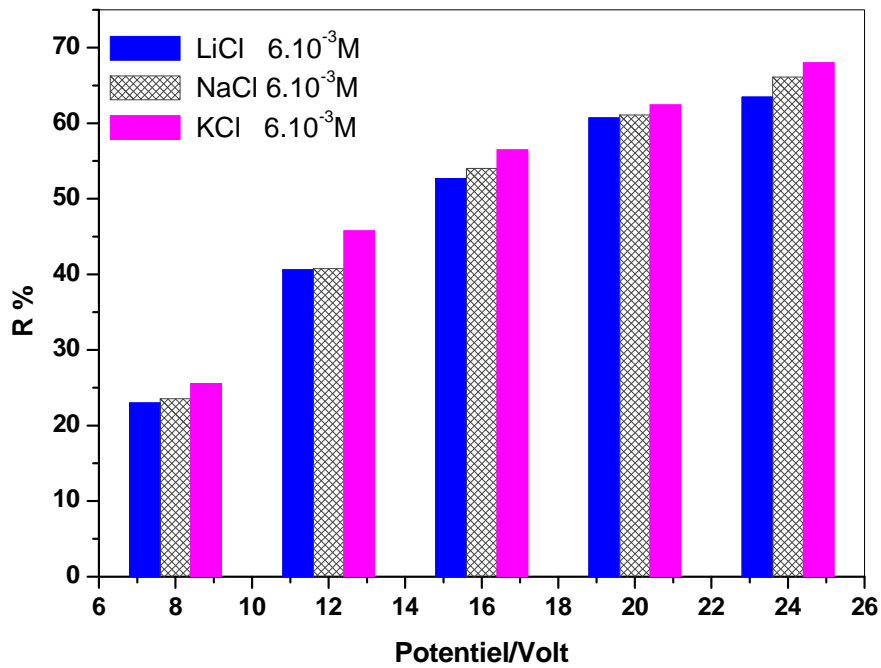


Figure V-10 : Variation du Taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sel monovalent de concentration $6.10^{-3}N$. Essai effectué dans une cellule de 2mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

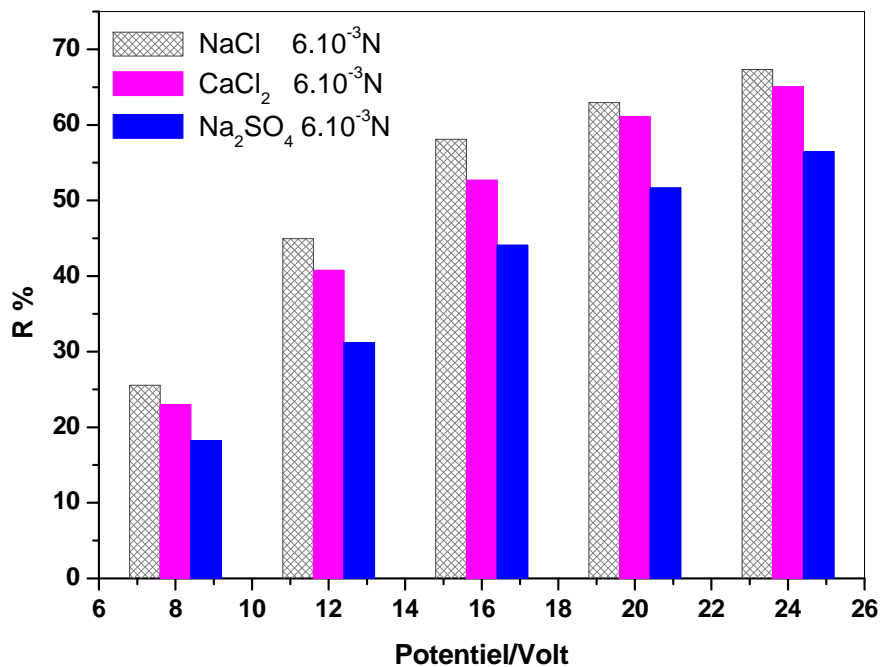


Figure V-11 : Variation du Taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sel de concentration $6.10^{-3} N$. Essai effectué dans une cellule de 2mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

□ Le pH

La variation du pH en fonction du voltage appliqué pour les différents sels examinés est illustrée par les figures V-12, V-13 et V-14. D'après ces résultats on ne note aucune modification notable du pH en passant d'un sel à un autre. D'autre part sa variation en fonction du voltage imposé n'est pas très sensitive ce qui reflète le pourcentage réel d'élimination du sel.

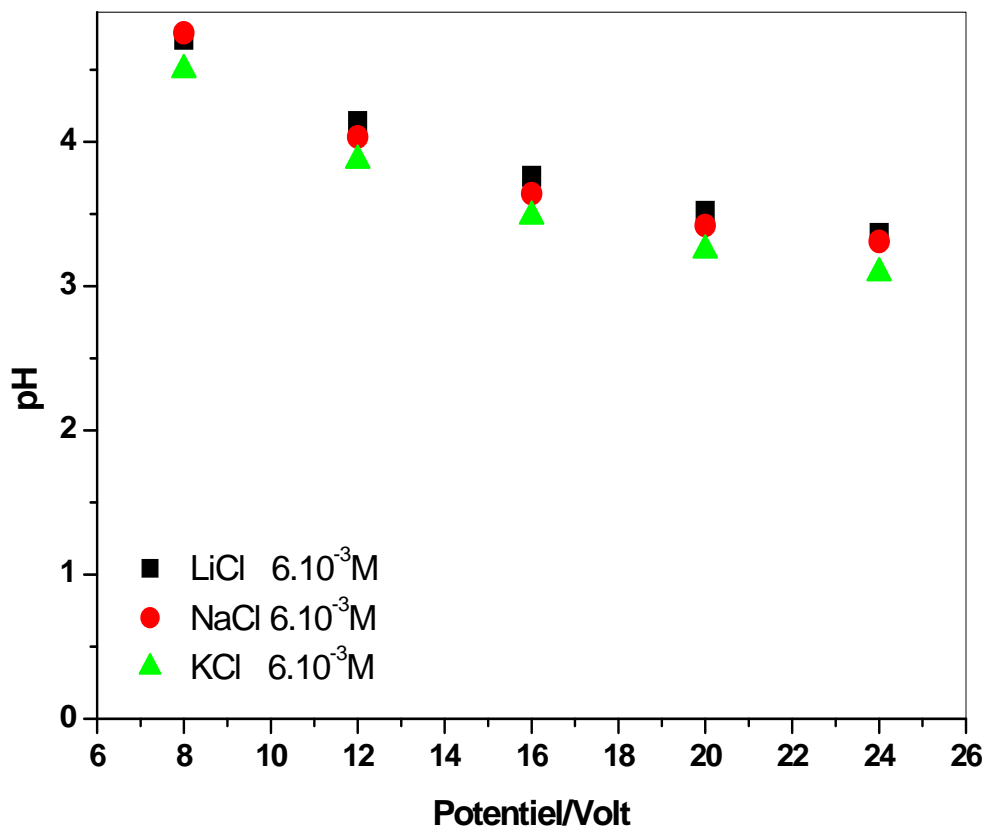


Figure V-12 : Variation du pH en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sel monovalent de concentration $6.10^{-3} N$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

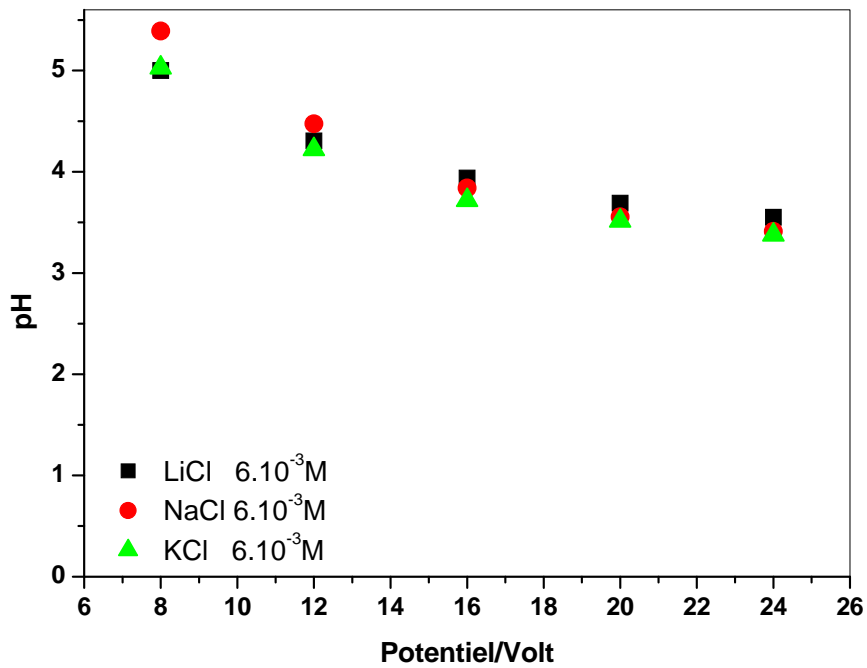


Figure V-13 : Variation du pH en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sel monovalent de concentration $6.10^{-3}N$. Essai effectué dans une cellule de 2mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

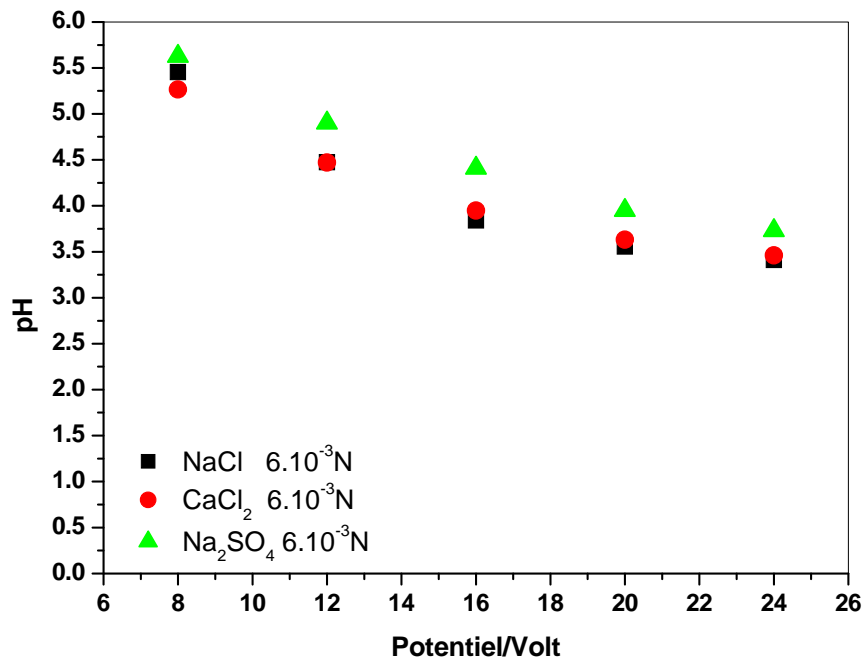


Figure V-14 : Variation du pH en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des différentes solutions de sel de concentration $6.10^{-3}N$. Essai effectué dans une cellule de 2mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

□ Discussion

Concernant le comportement électro dialytique des différents sels examinés, on observe la similitude des courbes tracées, et ceci quelque soit le paramètre considéré. Pour les cations étudiés l'ordre de passage suivant a été observé : $K^+ > Na^+ > Li^+$ et Ca^{++} . Pour les anions on note : $Cl^- > SO_4^{--}$.

Ces résultats peuvent être expliqués, d'un point de vue qualitatif, en s'appuyant sur la théorie de solvatation qui prédit une hydratation plus importante pour les ions multivalents que pour les ions monovalents.

La diminution du transfert dans le milieu échangeur ionique est donc d'autant plus grande que le rayon hydraté de l'espèce est élevé. Le transfert du soluté semble donc être corrélé à un effet stérique. De telles corrélations entre le flux ionique et les rayons hydratés ont été reportées dans le cas d'échange de cations par dialyse de Donnan pour les cations monovalents : Lithium Li^+ , Sodium Na^+ et Potassium K^+ [110]. Les résultats obtenus en EDI sont en adéquation avec l'échelle d'hydratation des ions. Cependant, il apparait une inversion entre Li^+ et Ca^{++} , ce qui montre bien la difficulté d'apporter une explication tranchée à l'ordre des flux observés. L'hydratation n'explique pas, seule, le phénomène.

Le transfert de matière qui s'opère est fonction également des propriétés physicochimiques du matériau échangeur d'ions. En effet, les forces électrostatiques attractives entre les sites fonctionnels du matériau et les contre ions sont d'autant plus importantes que la valence est élevée. Le mouvement des ions dans les échangeurs d'ions est donc contrôlé par leur mobilité. Les contre ions se déplacent à des vitesses différentes. La différence dans le mécanisme de transfert entre monovalents et divalents vis-à-vis d'un échangeur d'ions, peut donc faciliter leur séparation. En utilisant l'équation de Nernst Planck, les rapports des mobilités trouvés sont de l'ordre de 1.22 entre K^+ et Na^+ , 1.3 entre Na^+ et Li^+ , 1.08 entre Ca^{++} et Li^+ et 1.48 entre Cl^- et SO_4^{--} . Il en ressort que K^+ est plus mobile que Na^+ , qui, lui-même plus mobile que Li^+ nous remarquons également que Cl^- est plus mobile que SO_4^{--} .

V.2 Tampon phosphate

L'évolution des caractéristiques de l'électrodésionisation en fonction du voltage appliqué dans le cas des solutions simples à base de NaCl et de tampon phosphate sont illustrées par les figures V-15, V-16 et V-17.

D'après ces résultats, on peut remarquer que l'intensité du courant dans le cas d'une solution tampon est nettement inférieure à celle de NaCl. L'écart entre les caractéristiques I-V des deux sels est d'autant plus important que le voltage appliqué est grand (Figure V-15).

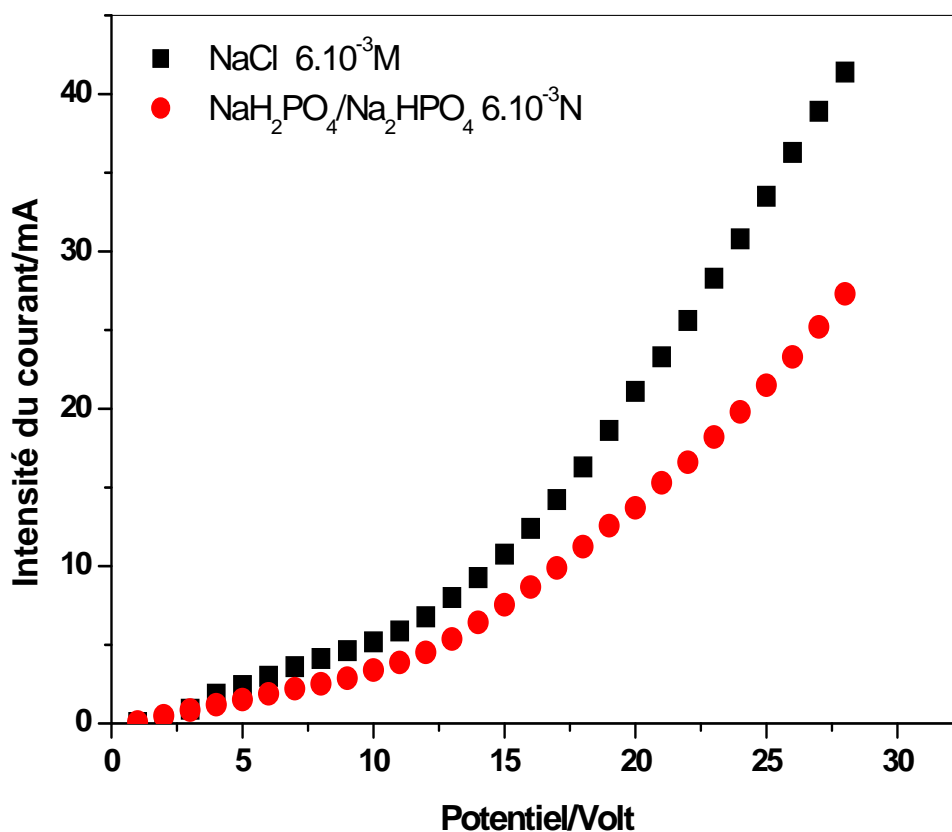


Figure V-15 : Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage appliqué au cours de l'EDI en continu des solutions examinées de concentration $6 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

Concernant l'évolution du taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué, les résultats de la Figure V-16 démontrent clairement que le taux de déminéralisation s'accroît avec le voltage appliqué, accroissement qui atteint pour NaCl, une valeur maximale limite aux alentours de 15 Volts. Dans le cas de la solution tampon, ce palier disparaît, et l'accroissement est d'autant plus important que le voltage appliqué est grand.

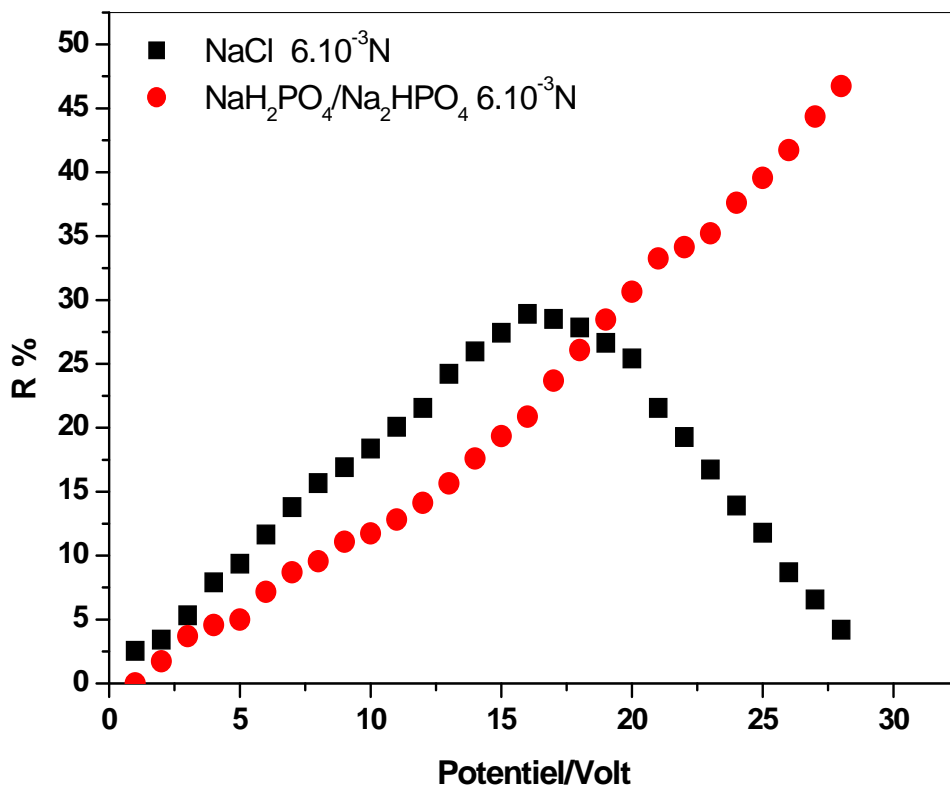


Figure V-16 : Variation du Taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué lors de l'EDI en continu des solutions examinées de concentration $6.10^{-3}N$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

Nous observons également pour les deux sels, une différence entre les valeurs de pH (figure V-17). Dans le cas de NaCl nous observons un décrochement de la courbe aux alentours de 15 volts. Au delà de cette valeur le pH passe progressivement de 5.5 à 3.5. Par contre dans le cas de l'électrodésionisation d'une solution tampon phosphate, le pH est maintenu constant quelque soit le voltage appliqué.

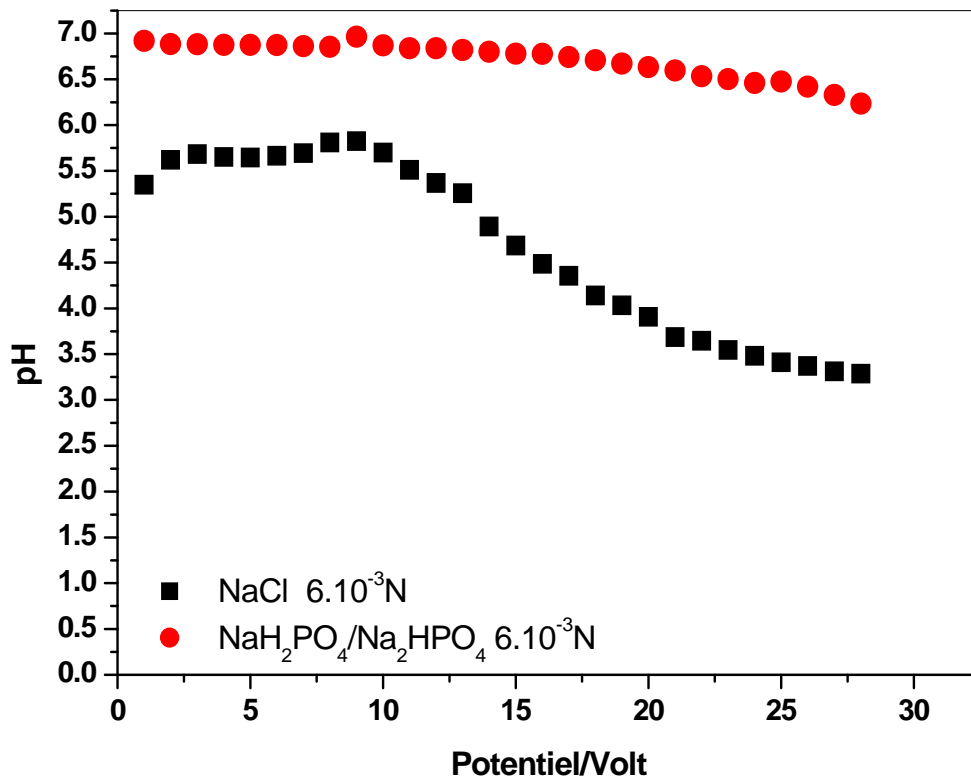


Figure V-17: Variation du pH en fonction du voltage appliqué lors de l'EDI en continu des solutions examinées de concentration $6.10^{-3}N$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

V.3 Amphotères

Comme pour le cas de la solution tampon, les résultats de la figure V-18 permettent de noter une diminution remarquable de l'intensité du courant de la solution ampholyte (CH_3COONH_4) par rapport à celle de NaCl. On remarque qu'au delà de 15 Volts, l'écart entre les caractéristiques I-V s'élargie davantage avec le voltage appliqué.

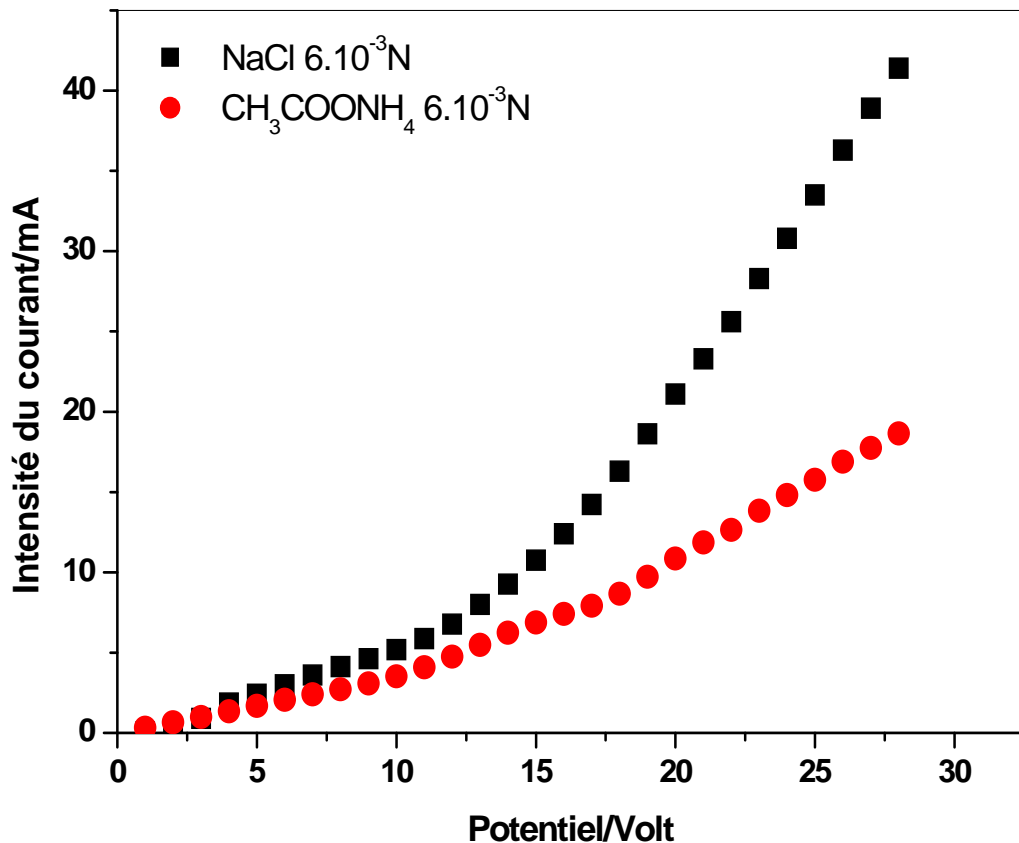


Figure V-18 : Variation de l'intensité du courant en fonction du voltage appliqué lors de l'EDI en continu des solutions examinées de concentration $6 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

Par ailleurs, en examinant la variation du taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué (Figure V-19), on peut également remarquer la dissimilitude de comportement des deux sels. Le taux de déminéralisation de la solution ampholyte augmente proportionnellement avec le voltage appliqué tandis que pour NaCl, il stagne et même diminue au delà de 15Volts.

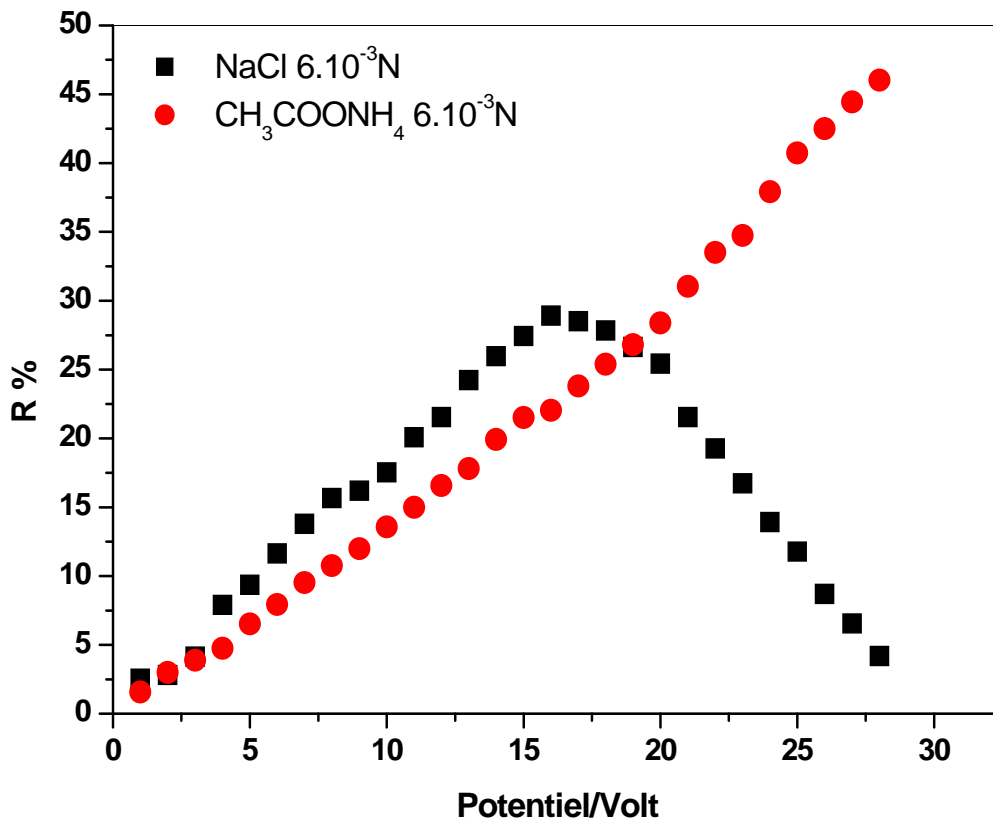


Figure V-19 : Variation du Taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué lors de l'EDI en continu des solutions examinées de concentration $6.10^{-3} N$. Essai effectué dans une cellule de 6 mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

La différence de comportement des deux sels est également remarquable en examinant leur variation de pH en fonction du voltage appliqué. Sur la Figure V-20, on peut remarquer que la baisse de pH dans le cas de la solution ampholyte est très négligeable par rapport à celle de NaCl.

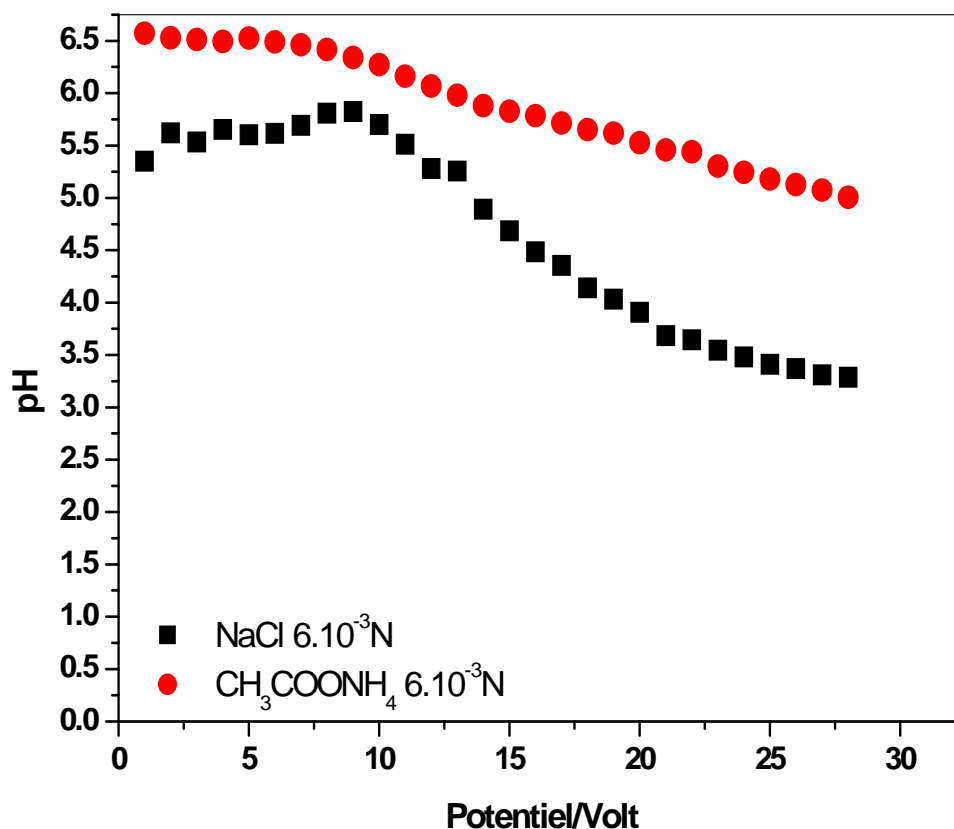
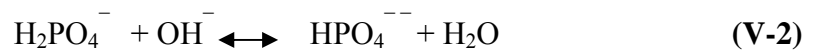
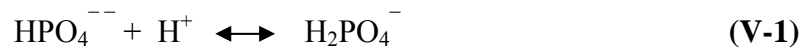


Figure V-20 : Variation du pH en fonction du voltage appliqué lors de l'EDI en continu des solutions examinées de concentration $6.10^{-3}N$. Essai effectué dans une cellule de 6 mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

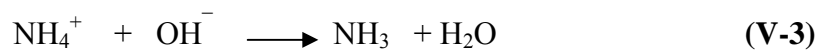
□ Discussion

En électrodésionisation, la polarisation de concentration est facilement obtenue avec les électrolytes forts tels que : NaCl, KCl, LiCl, Na₂SO₄ ; au-delà d'une tension critique, nous observons la dissociation de l'eau et une diminution nette de l'efficacité, ce qui limite le procédé. Ces phénomènes ne sont pas observés avec les sels tampons ou amphotères. L'efficacité en terme de taux de déminéralisation augmente continuellement avec la tension appliquée sans dissociation apparente de l'eau ou autres phénomènes anormaux.

L'utilisation de la solution tampon a permis de maintenir le pH constant et les anions phosphates (HPO₄⁻ et H₂PO₄⁻) neutralisent tout ion H⁺ ou OH⁻ provenant de la dissociation de l'eau (Equations V-1 et V-2), et par conséquent l'efficacité du procédé augmente.



Dans le cas d'une solution ampholyte, les ions H_3O^+ et OH^- issus de la dissociation de l'eau ne conduisent pas le courant. Ils sont immédiatement et simultanément neutralisés par les ions NH_4^+ et CH_3COO^- comme illustrés par les équations V-3 et V-4. Ceci explique l'absence de polarisation et l'augmentation remarquable de l'efficacité du procédé.



Ces expériences ont démontré l'existence de la dissociation de l'eau en électrodésionisation. Cependant le phénomène de régénération par H^+ et OH^- (explication donnée par plusieurs auteurs) n'est pas nécessaire. Au contraire cette dissociation de l'eau réduit l'efficacité.

V.4 Solution mixte/Élimination de la polarisation

Les résultats précédents nous mènent à penser à l'utilisation de solutions mixtes afin de surmonter le problème de polarisation de concentration accentuée, particulièrement dans la cellule épaisse.

Nous pensons que le transfert d'une espèce ionique dans le mélange peut être modifié par rapport à son transfert en solution simple. Ainsi l'ajout d'un tampon ou d'un ampholyte peut augmenter le transfert des espèces ioniques comme NaCl. Cette augmentation du transfert dépend de la nature des ions en présence et de leur concentration. Pour voir de quelle manière la solution rajoutée agit-elle sur le cours de l'électrodésionisation de NaCl, nous faisons varier la proportion ou la concentration de cette solution et nous essayerons d'analyser et de comprendre l'évolution des différents paramètres (intensité du courant, taux de déminéralisation, pH) en fonction du voltage appliqué.

V.4.1 Cas des solutions mixtes NaCl /Tampon phosphate

L'évolution des caractéristiques de l'électrodésionisation en fonction du voltage appliqué lors de l'utilisation des solutions mixtes à base de NaCl et du tampon phosphate, dans des rapports de concentration différents est illustré par les figures V-21, V-22 et V-23.

En examinant le relevé des courbes intensité-potential pour les différentes solutions considérées (figure V-21), on peut constater une diminution du courant avec l'augmentation de la proportion du tampon phosphate. Cette diminution est perceptible au voltage élevé au delà de 15 volts.

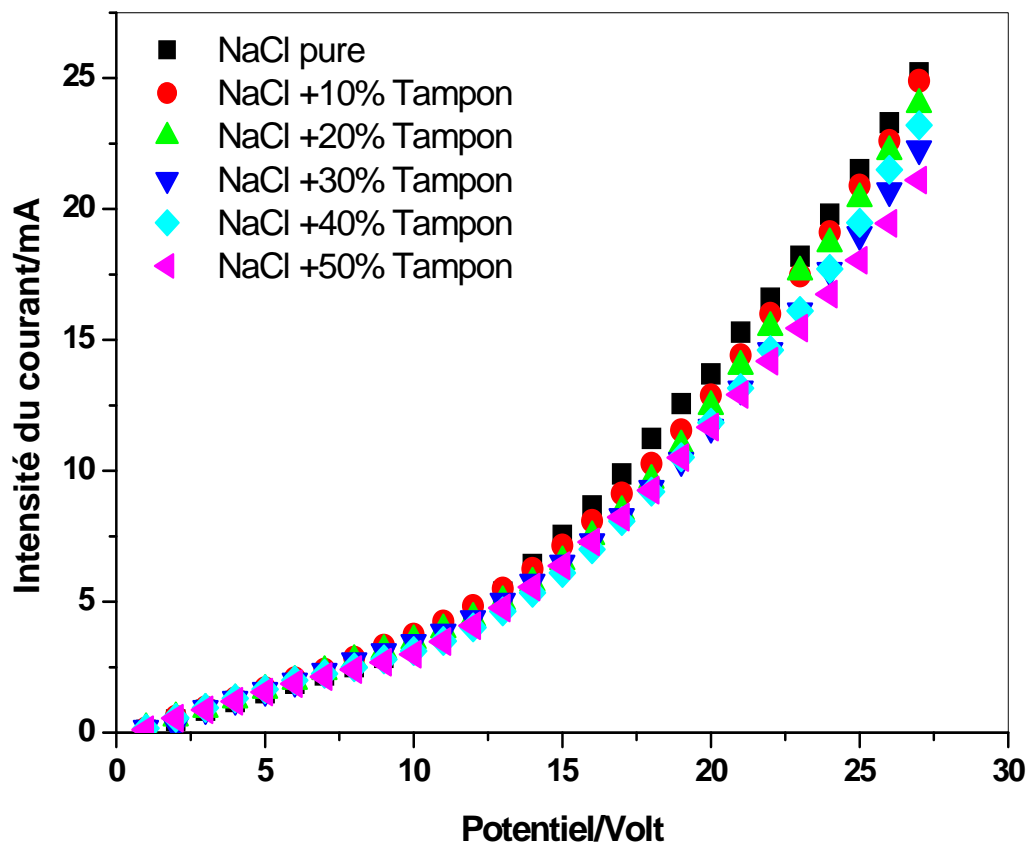


Figure V-21 : Effet de l'addition d'une solution tampon sur l'intensité du courant au cours de l'EDI en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

Par ailleurs les courbes de la figure V-22 permettent de mettre en évidence l'augmentation du taux de déminéralisation avec l'augmentation de la proportion en solution tampon. A partir d'une proportion de 30%, on peut remarquer qu'il ne peut être que positif de travailler au voltage élevé. On constate la disparition du palier et l'augmentation proportionnelle du taux de déminéralisation avec le voltage appliqué.

On peut voir aussi, qu'à partir de cette proportion qui est de l'ordre de 30 % en solution tampon, le pH de la solution s'équilibre aux alentours de 6.8 quelque soit le voltage appliqué (Figure V-23).

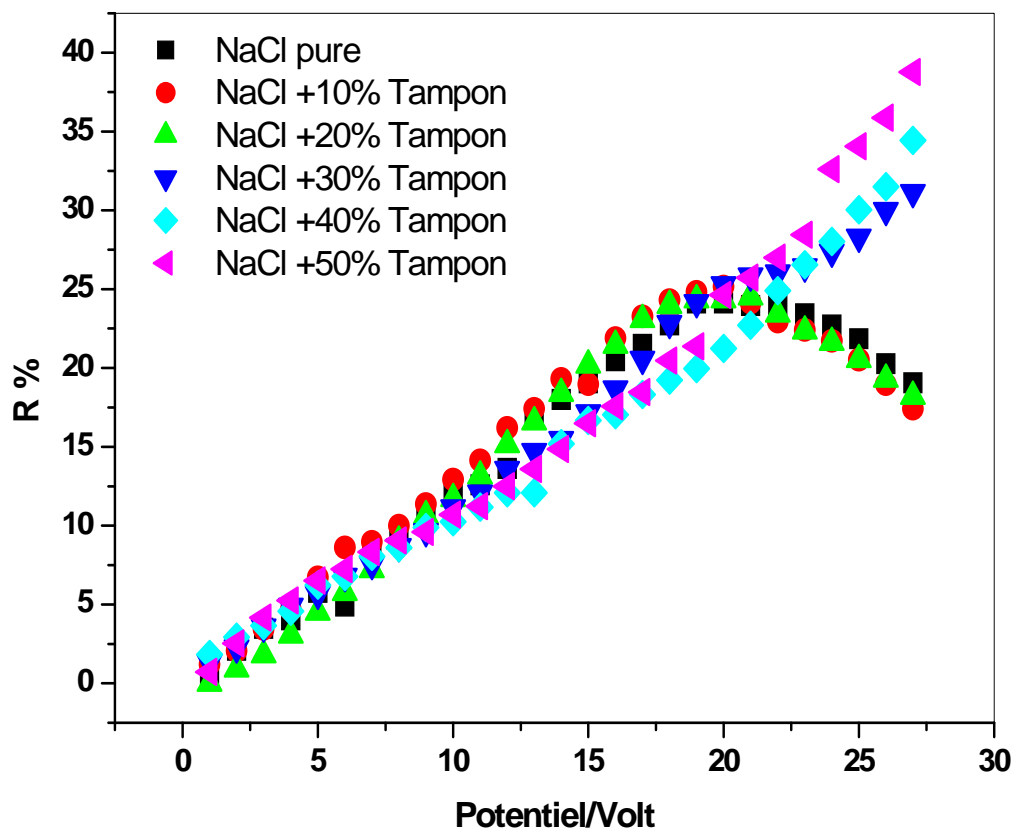


Figure V-22 : Effet de l'addition d'une solution tampon sur le taux de déminéralisation d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

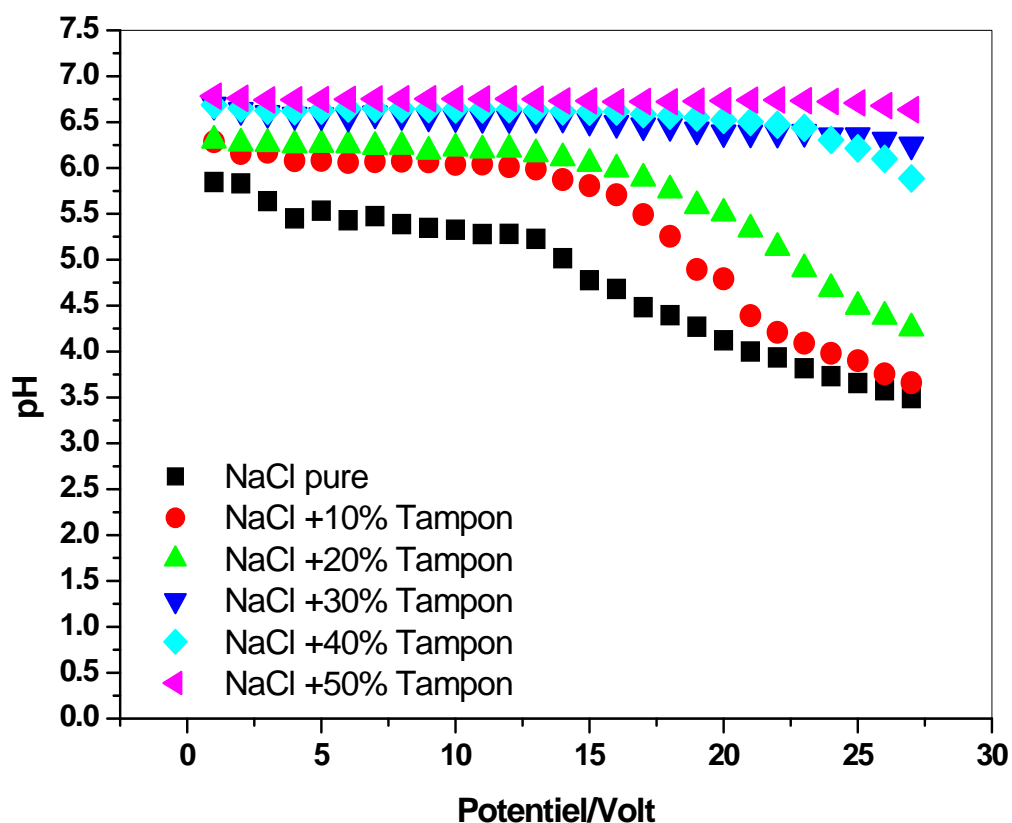


Figure V-23 : Effet de l'addition d'une solution tampon sur le pH lors de l'EDI d'une solution de NaCl 6.10^{-3} M. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

V.4.2 Cas des solutions mixtes NaCl /Ampholyte

Nous avons également considéré des mélanges de solution NaCl et de solution ampholyte dans des proportions différentes. Pour ces cas, on retrouve les mêmes observations qu'avec les solutions mixtes NaCl/tampon. L'allure générale des courbes Intensité du courant-ddp (Figure V-24) montre qu'avec l'augmentation de la concentration en solution ampholyte, l'intensité du courant diminue sensiblement au delà de 15 volts. Cette diminution du courant s'est traduite par un gain certain en terme du taux de déminéralisation (Figure V-25) à partir d'une concentration en solution ampholyte supérieur à 20 %.

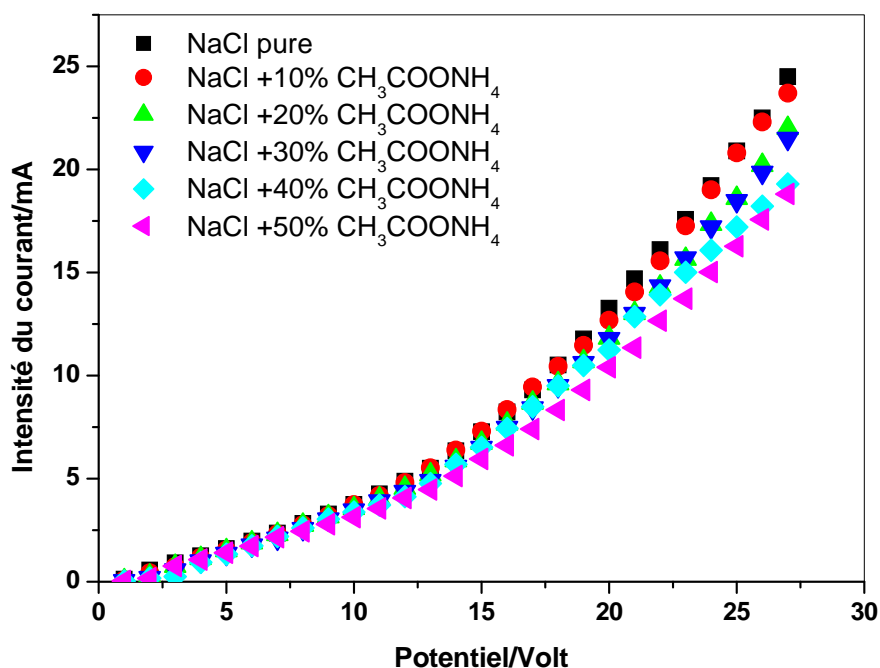


Figure V-24 : Effet de l'addition d'une solution amphotère sur l'intensité du courant lors de l'EDI en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

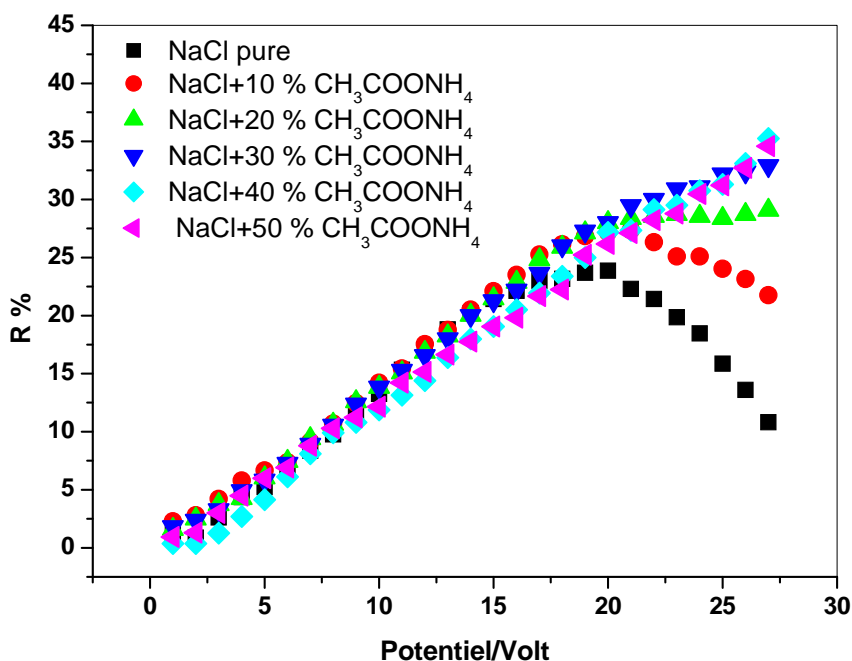


Figure V-25 : Effet de l'addition d'une solution amphotères sur le taux de déminéralisation d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

Concernant l'évolution du pH en fonction de la concentration en solution ampholyte, on peut remarquer sur la figure V-26 qu'à partir d'une proportion de l'ordre de 20 à 30 %, la diminution du pH devient minime (de 6 à 5.8) et la solution conserve un pH plus ou moins neutre quelque soit le voltage appliqué.

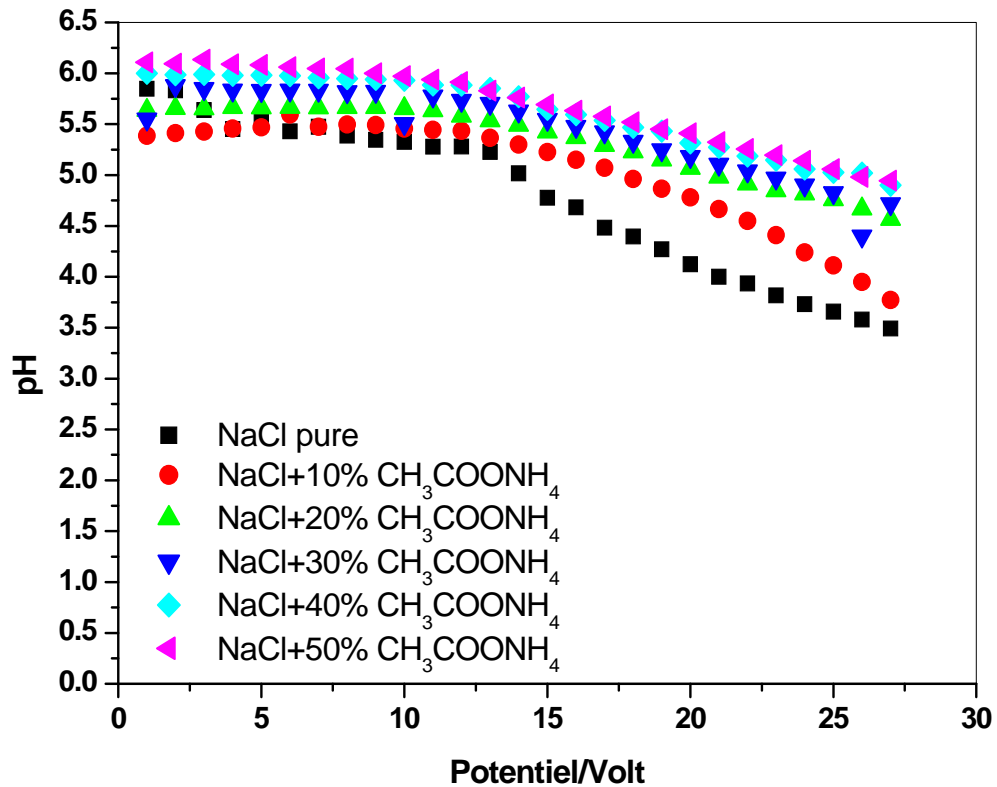
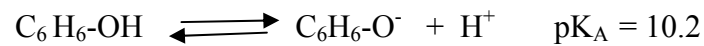


Figure V-26 : Effet de l'addition d'une solution amphotères sur le pH lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl 6.10⁻³M. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

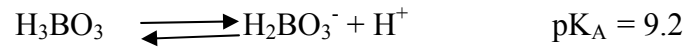
V.4.3 Cas des solutions mixtes NaCl / électrolyte faible

Nous avons également examiné l'influence de la présence d'un électrolyte faible sur l'électrodésionisation de NaCl. Les électrolytes faibles utilisés sont les suivants:

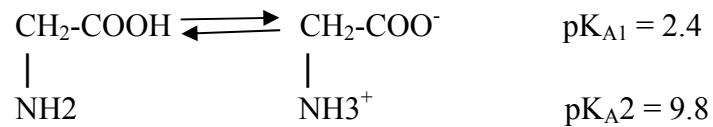
- **Le phénol**



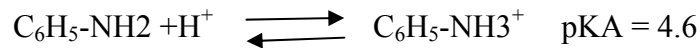
- **L'acide borique**



- **La Glycine**



- **L'aniline**



V.4.3.1 Acide Borique et phénol

Les caractéristiques I-V pour les différentes concentrations en acide borique sont regroupées sur la figure V-27, et celles correspondant aux différentes concentrations en phénol sont regroupées sur la figure V-28. En examinant ces courbes, on peut remarquer une légère augmentation du courant avec la concentration. Cette augmentation est d'autant plus visible avec le phénol qu'avec l'acide borique.

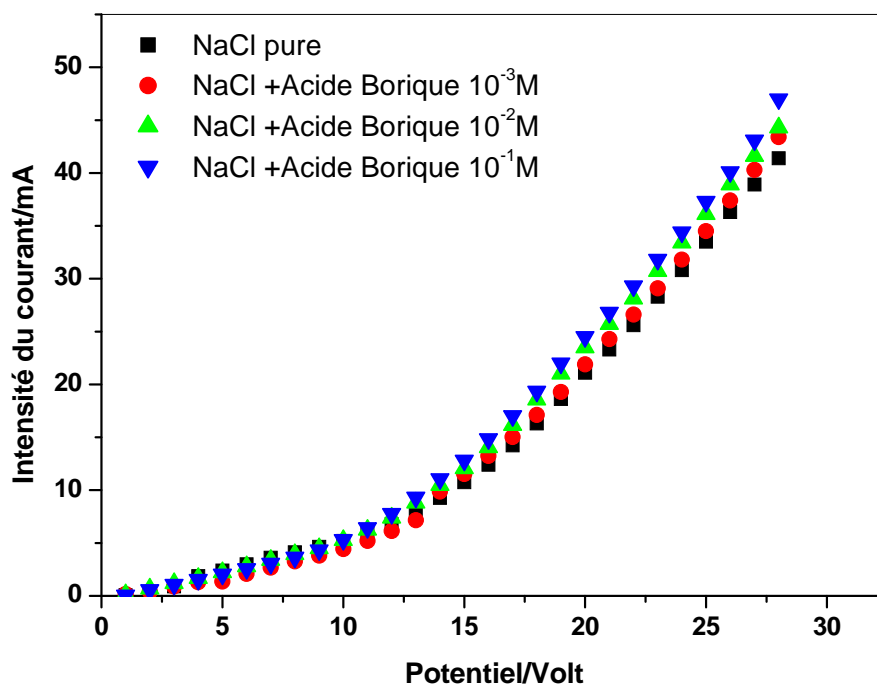


Figure V-27: Effet de l'addition de l'acide borique sur l'intensité du courant lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. . Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

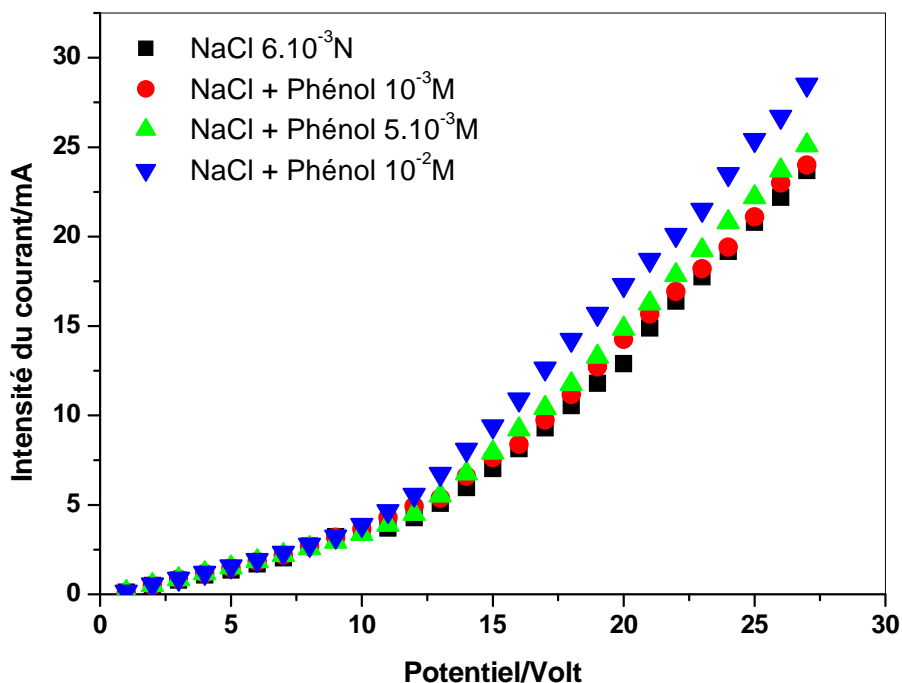


Figure V-28: Effet de l'addition du phénol sur l'intensité du courant lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl $6.10^{-3}M$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

Les courbes représentant la variation du taux de déminéralisation en fonction du voltage appliqué, sans et avec addition d'acide borique à différentes concentrations sont représentées dans la figure V-29. L'allure générale des courbes se distingue par un accroissement brusque et remarquable du taux de déminéralisation aux alentours de 15 volts dès que l'on franchit une concentration 10^{-3} M en acide borique. Notons également que la même observation sera faite dans le cas de l'addition du phénol (Figure V-30).

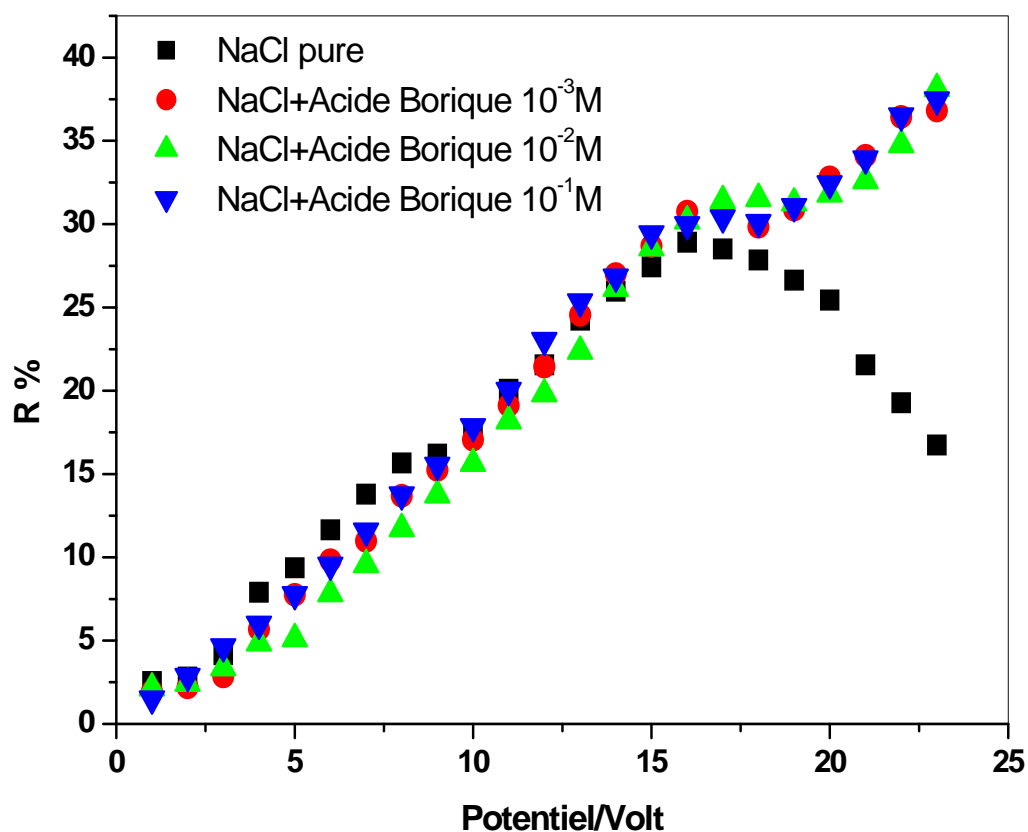


Figure V-29: Effet de l'addition de l'acide borique sur le taux de déminéralisation lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl $6 \cdot 10^{-3}$ M. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

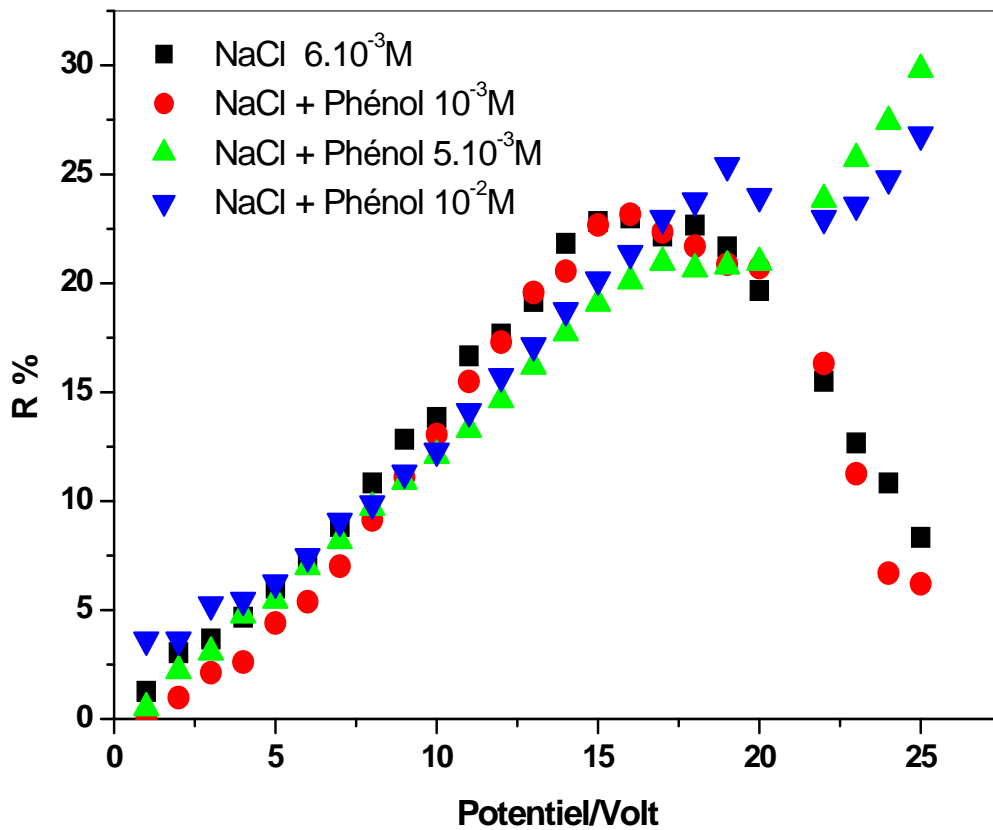


Figure V-30: Effet de l'addition du phénol sur le taux de déminéralisation lors de l'EDI en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

Conjointement à l'augmentation du taux de déminéralisation, l'évolution du pH d'une solution mixte comportant l'acide borique ou le phénol se distingue par rapport à celle d'une solution simple de NaCl par une augmentation brusque de pH aux alentours de 15 volts à partir de 10^{-3} M (Figures V-31, V-32).

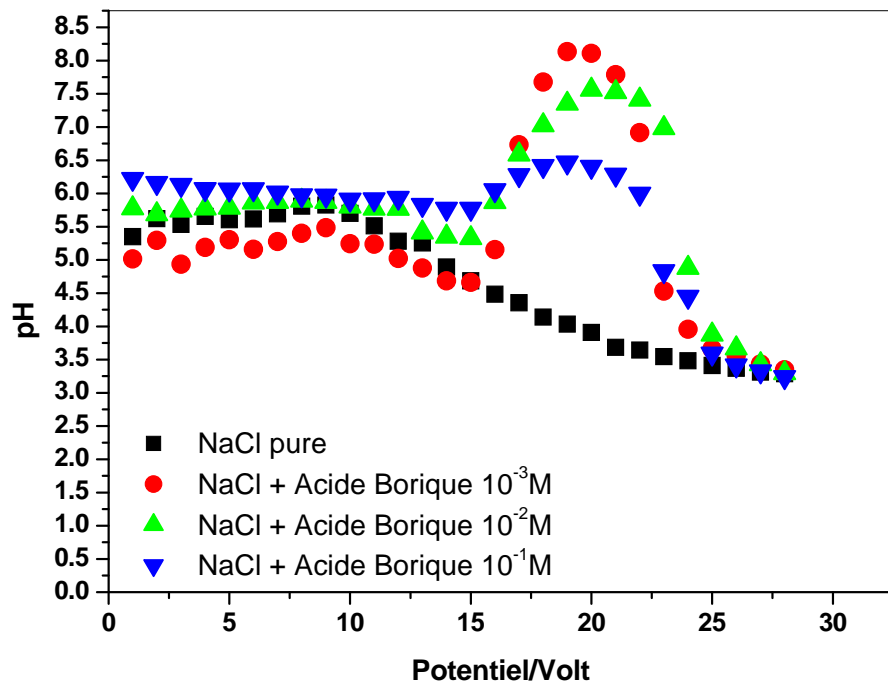


Figure V-31: Effet de l'addition de l'acide borique sur le pH lors de l'EDI en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

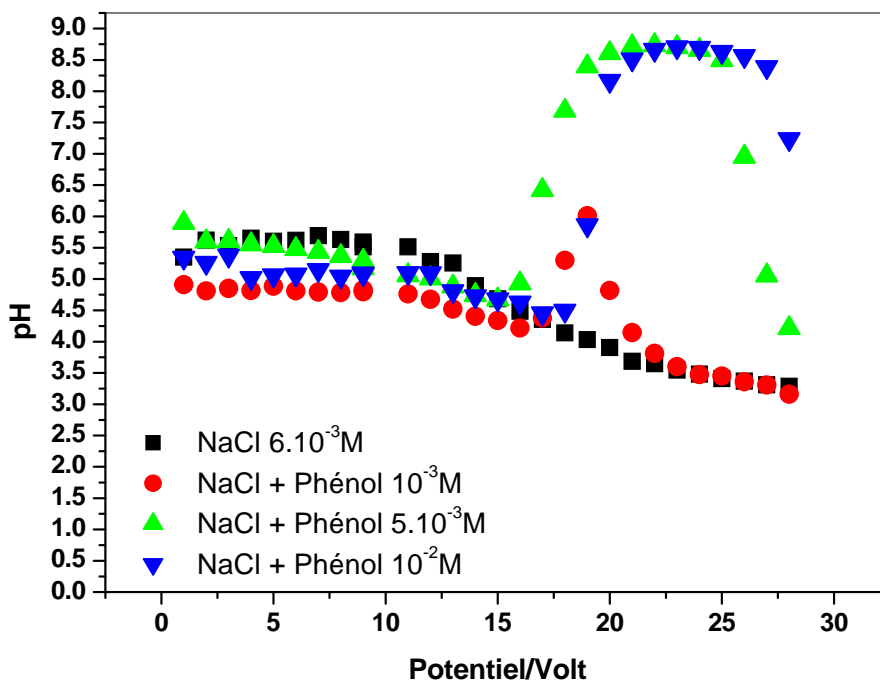


Figure V-32: Effet de l'addition du phénol sur le pH lors de l'EDI en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6.10^{-3}\text{M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

V.4.3.2 la glycine

Les mêmes constatations ont été faites dans le cas de la glycine.

On peut remarquer sur la figure V-33 que l'influence de la concentration de la glycine sur l'intensité du courant est très modeste. Cependant elle se manifeste par le relèvement remarquable du taux de déminéralisation (Figure V-34) au voltage élevé (aux alentours de 15 volts) et à des concentrations de glycine supérieures à 10^{-3} M. D'autre part, l'effet de la glycine fait augmenter brusquement le pH de la solution qui peut atteindre 8 aux alentours de 15 volts (Figure V-35).

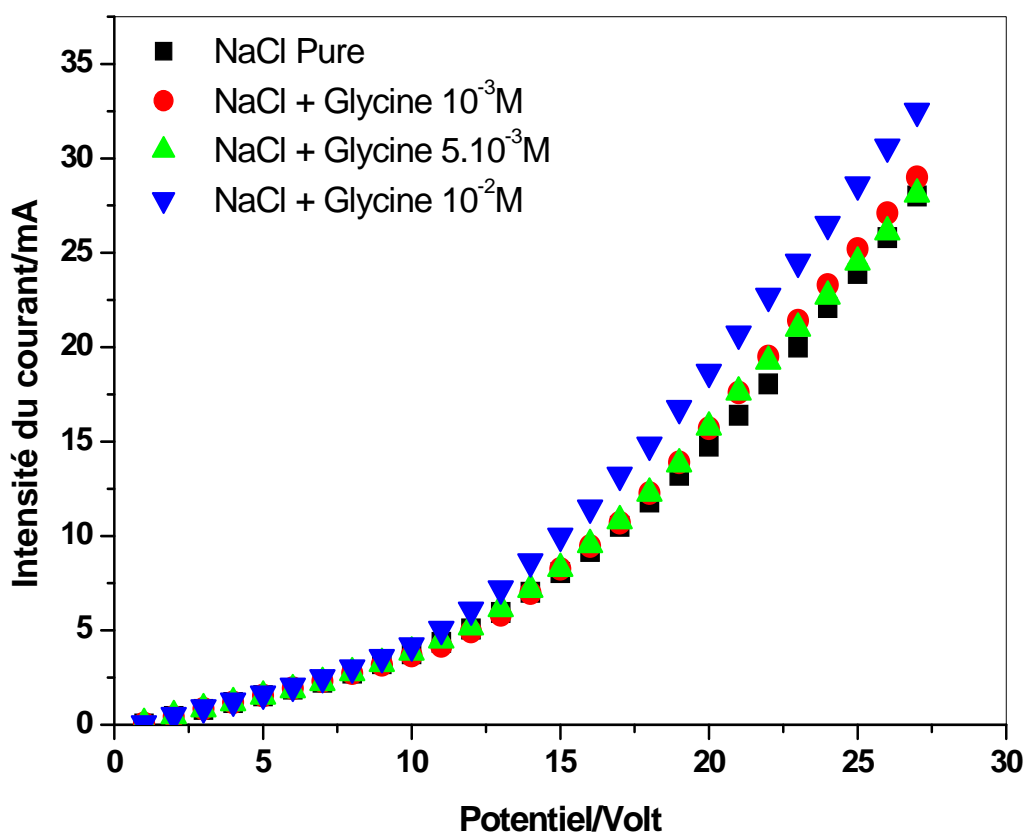


Figure V-33: Effet de l'addition de la glycine sur l'intensité du courant lors de l'EDI en continu d'une solution de $\text{NaCl } 6 \cdot 10^{-3}$ M. Essai effectué dans une cellule de 6 mm d'épaisseur à un débit de 2.5 ml/mn.

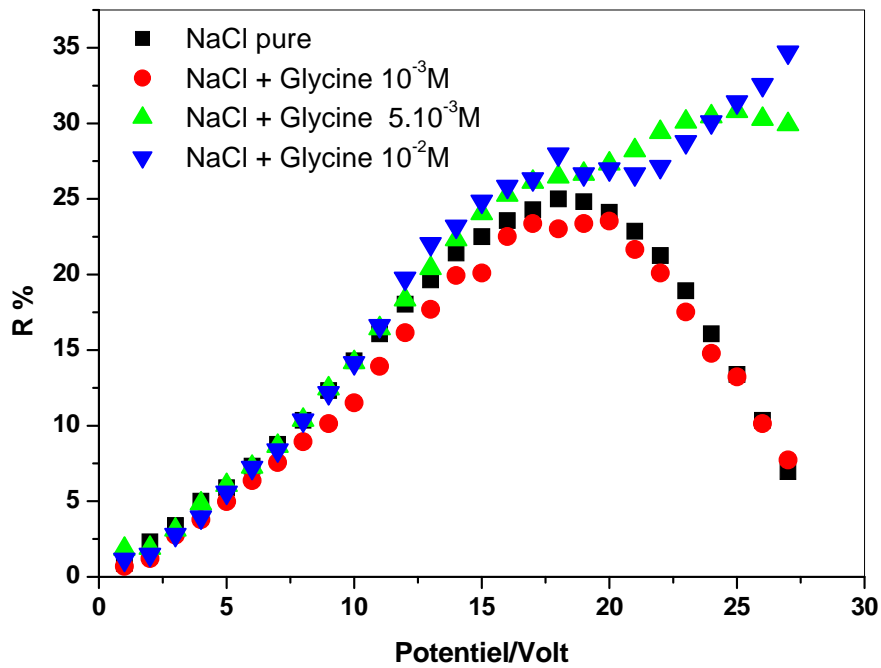


Figure V-34: Effet de l'addition de la glycine sur le taux de déminéralisation lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl 6.10^{-3} M. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

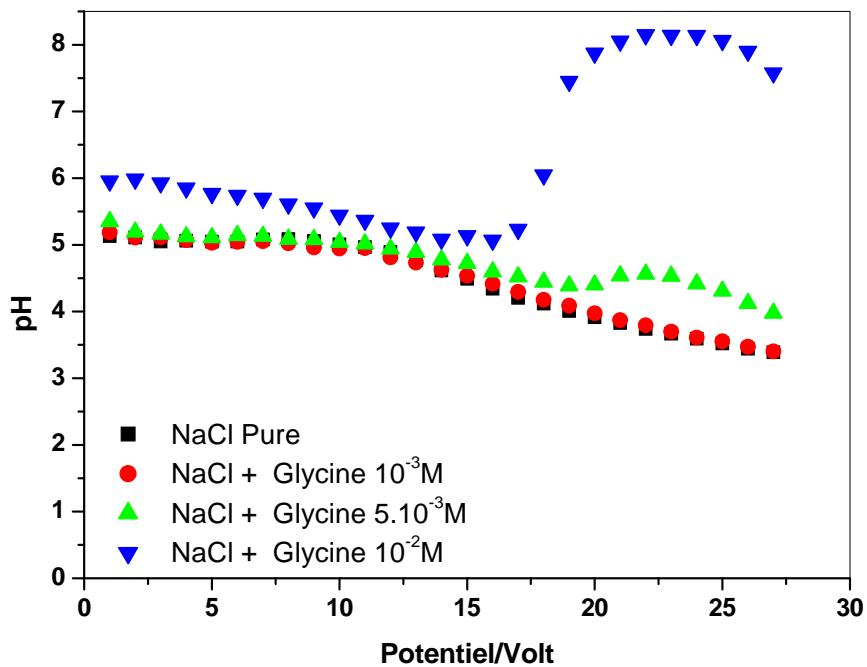


Figure V-35: Effet de l'addition de la glycine sur le pH lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl 6.10^{-3} M. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

La séparation de la glycine des sels minéraux est une autre question importante que nous avons essayé d'aborder. Pour cela nous avons examiné en batch l'électrodésionisation d'une solution contenant 10^{-1} M de glycine et 6.10^{-3} M de NaCl.

Les variations du taux de purification de la glycine et du pH en fonction du temps suite à l'application d'une différence de potentiel égale à 10 volts sont reportées sur la figure V-36. D'après ces résultats on peut remarquer qu'en opérant avec des conditions hydrodynamiques et électriques appropriées, on obtient des taux de purification très élevés sans variation notable du pH.

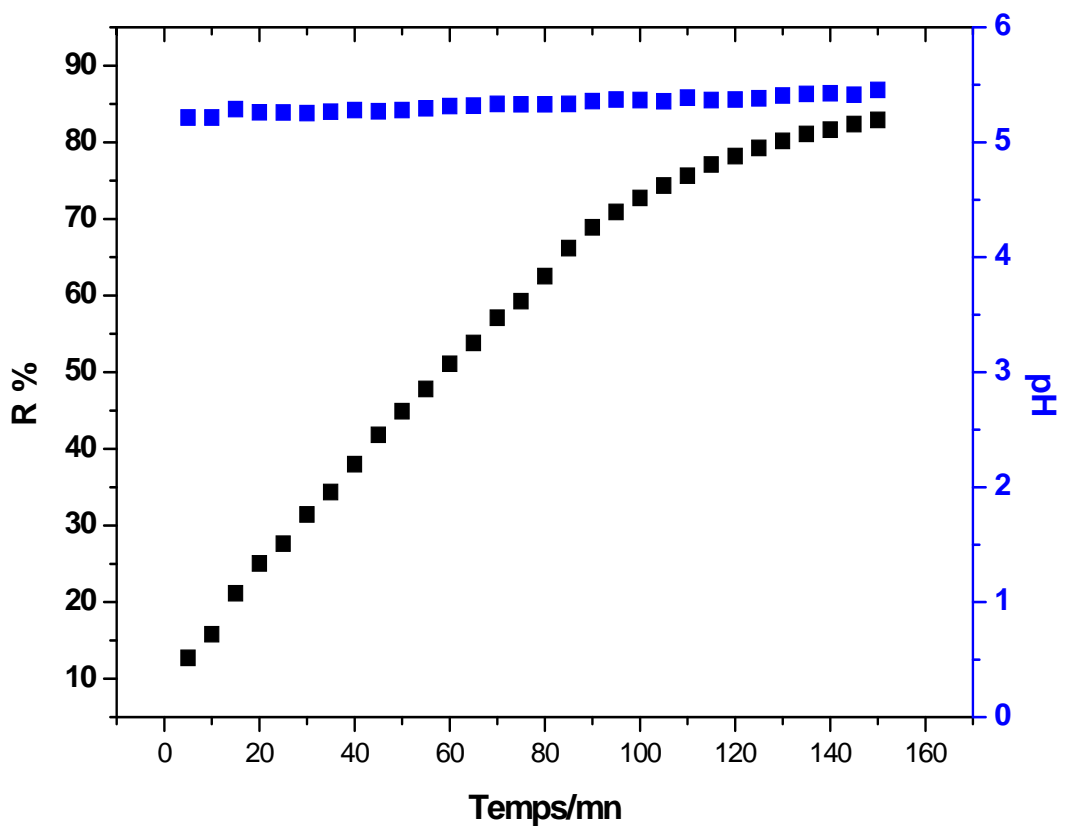


Figure V-36 : Variation du taux de déminéralisation et du pH en fonction du temps lors de l'EDI en batch d'une solution contenant 6.10^{-3} M de NaCl et 10^{-1} M de glycine.

V.4.3.3 Aniline

Concernant l'aniline (Figures V-37, V-38 et V-39), elle nous fait observer des résultats comparables à ceux obtenus avec les autres électrolytes faibles.

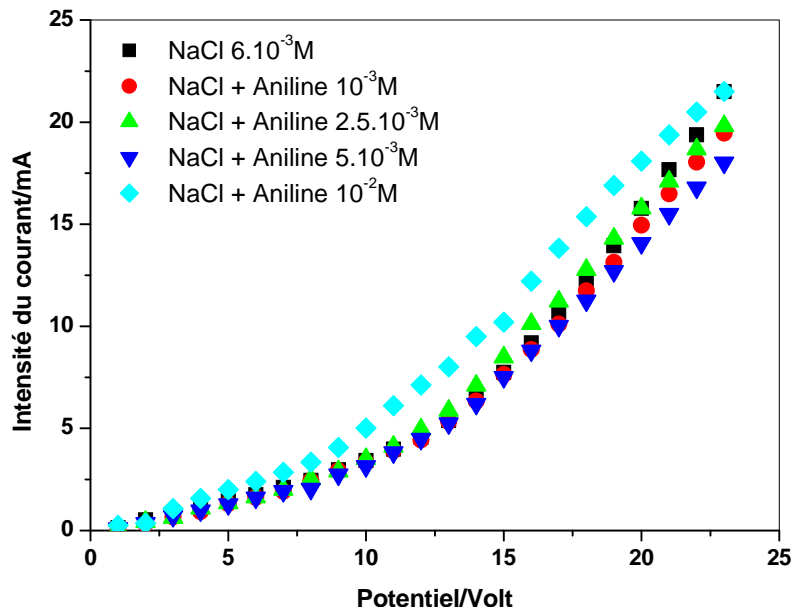


Figure V-37: Effet de l'addition de l'aniline sur l'intensité du courant lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

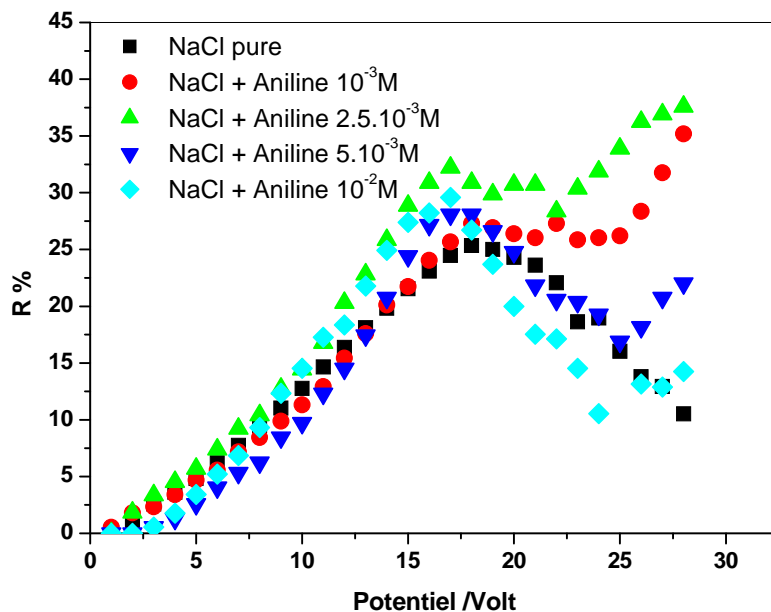


Figure V-38: Effet de l'addition de l'aniline sur le taux de déminéralisation lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

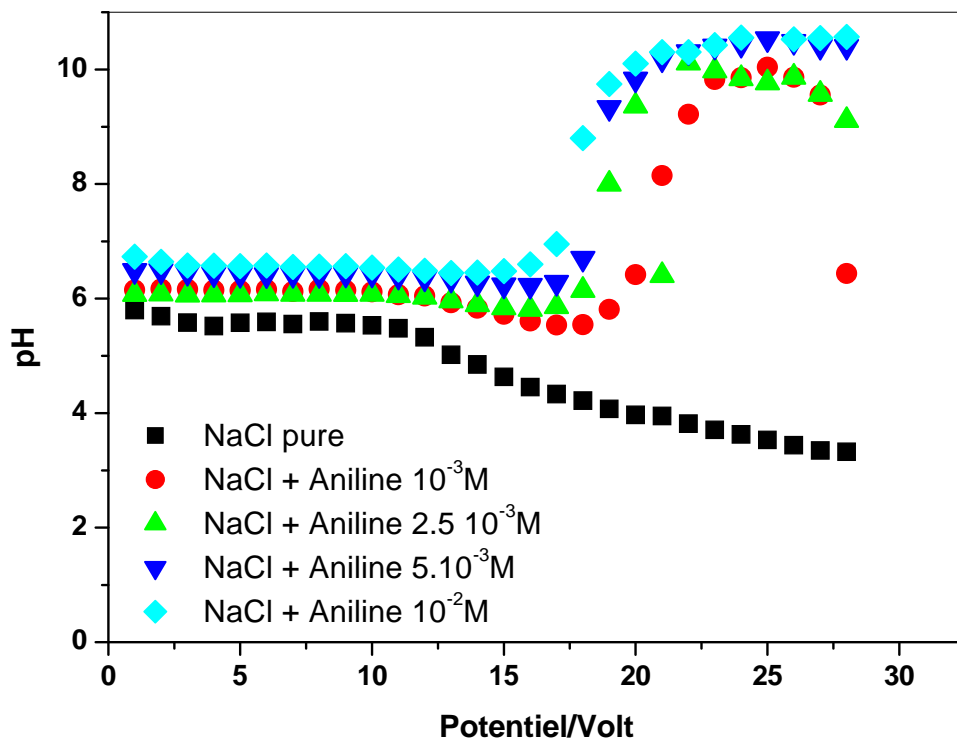
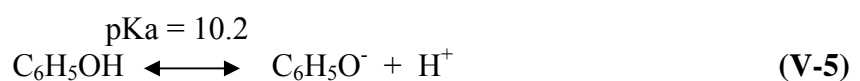


Figure V-39: Effet de l'addition de l'aniline sur le pH lors de l'EDI en continu d'une solution de NaCl 6.10^{-3} M. Essai effectué dans une cellule de 6mm d'épaisseur à un débit de 2.5ml/mn.

□ Discussion

D'après ces résultats on peut conclure :

- La zone ohmique n'est pas influencée par l'addition des électrolytes faibles, puisque le pH dans ces milieux est inférieur à 9. Les électrolytes faibles ne sont pas dissociés dans cette gamme de pH ($pK_{a_{\text{phénol}}} = 10.2$ et $pK_{a_{\text{acide borique}}} = 9.2$), et donc leur contribution est négligeable.
- Les électrolytes faibles n'influent pas sur la valeur du courant limite (I_{lim}). Mais au delà de cette valeur (I_{lim}) et comme $pK_a < pK_w$ de l'eau, les électrolytes faibles vont se dissocier par effet sacrificiel selon les réactions suivantes :



- L'effet de l'électrolyte faible sur l'évolution du courant n'est pas très sensitif. Cependant, il agit fortement sur le pH et sur le taux de déminéralisation. Pour expliquer le comportement électrodialytique de NaCl en présence d'un électrolyte faible, nous pensons que la différence des mobilités d'ions dans les membranes et dans les résines échangeuses d'ions favorise l'apparition des régions de charge d'espace et de non électro neutralité. L'ion H_3O^+ , comme un pompier, se dissocie de l'électrolyte faible et vient compenser l'excès de charge. L'augmentation du taux de déminéralisation au voltage élevé peut être attribuée à l'effet Wien. On peut dire aussi que les propriétés des échangeurs ioniques changent avec l'augmentation de la concentration en électrolyte faible.
- Nous avons remarqué que les électrolytes faibles possèdent le même comportement. Notons seulement que l'existence d'une forme zwitterion, électriquement neutre pour la glycine sur une large gamme de pH lui confère un taux de purification très élevé. Ce résultat si marqué permet d'envisager la possibilité d'isoler et de purifier d'autres acides aminés.

CHAPITRE VI

METAUX LOURDS

VI Etude des métaux lourds

Aujourd'hui, en dépit des progrès incontestables dans le domaine de la dépollution chimique, on constate que les métaux lourds restent encore très dispersés dans l'environnement. Les nombreuses utilisations dont ils font l'objet augmentent par le biais des eaux usées, leur concentration dans les eaux et dans les sols.

Différents procédés peuvent être mis en œuvre pour traiter les effluents industriels riches en métaux. Ces procédés ont été amplement décrits [107,108]. Ils varient d'une branche industrielle à l'autre, mais les principes sont identiques. Il pourra être utile de montrer, à l'aide d'exemple pris dans ce domaine, dans quelles voies on peut chercher une solution satisfaisante. Une brève description des opérations sera alors nécessaire.

Dans les usines de galvano métallurgie, des objets métalliques sont revêtus par électrolyse, d'une couche de métal plus noble tel que l'or, l'argent, le cuivre, le zinc, le cadmium, le chrome, etc. ; le but de l'opération est en général de donner à ces objets un aspect plus agréable ou d'accroître leur résistance à la corrosion. On trempe les objets dans des bains où, sous l'action d'un courant électrique traversant le liquide, un dépôt métallique se fixe à leur surface. Ils sont ensuite sortis du bain et rincés à l'eau jusqu'à élimination des dernières traces de liquide du bain qui y adhèrent. Très fréquemment, le traitement ne se limite pas à un bain unique; les objets doivent passer successivement par plusieurs bains avant que l'opération soit terminée. Ces bains sont alternés par des rinçages répétés produisant des quantités énormes d'eau usée. La réutilisation de cette eau suppose l'introduction d'un échangeur d'ions dans le circuit. Toutefois, La lutte contre la pollution industrielle a stimulé, ces dernières années, la recherche et le développement de technologie propre telle que l'électrodésionisation qui se trouve d'avantage sollicitée.

La plupart des études publiées dans ce domaine ont porté sur la dépollution des effluents et sur la concentration des métaux lourds, notamment le nickel [44-57]. Le travail de Spoor est statistiquement le plus complet. Il s'est concentré principalement sur l'étude des caractéristiques du système d'EDI à lit cationique en faisant varier la largeur du lit, la concentration du nickel dans la résine et en électrolyte ainsi que le taux de réticulation de la résine [45-48]. L'accent a été mis sur le taux de déminéralisation et sur l'efficacité du courant.

En outre, Spoor a essayé d'apporter des réponses pratiques au problème de précipitation limitant le procédé [50,51]. Il s'est intéressé également à la simulation des résultats expérimentaux afin de proposer un modèle capable de représenter le traitement industriel de solutions diluées en nickel [49].

Par ailleurs le procédé d'électropermutation qui s'apparente à l'électrodésionisation a gagné une grande acceptation dans ce domaine. Les travaux récents de smara et al ont montré que ce procédé permet d'épurer efficacement les solutions faiblement concentrées en ions métalliques, ainsi que les mélanges cationiques de métaux lourds (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) avec des taux d'épuration élevés [95-97]. Notons également qu'une attention particulière a été accordée récemment à l'application de l'électrodésionisation dans le traitement des effluents industriels nécessitant d'abaisser la concentration en chrome à des niveaux très bas en vue de leur recyclage ou de leur rejet [57].

La présente étude suit la même approche. Nous essayerons d'appliquer le procédé d'électrodésionisation à l'extraction de métaux lourds en adoptant une cellule à lit mélangé d'épaisseur 2 mm.

VI.1 Electrodésionisation de solutions diluées contenant un cation métallique

Afin d'épurer des solutions contenant des cations polluants à faible concentration, et pallier au problème de précipitation des hydroxydes métalliques, nous avons examiné la performance du procédé d'électrodésionisation avec des solutions de sulfate de nickel et de sulfate de cuivre de concentration $6.10^{-3}N$ et de pH 3.5. Ces solutions circulent à travers le compartiment de dilution à un débit de 2.5 ml/mn. Les compartiments d'extrémités renferment une solution de tampon citrique qui permet de maintenir le pH aux alentours de 4. Nous avons suivi la variation de l'intensité du courant, de la concentration du diluat, du flux ainsi que du taux d'épuration (rendement) en fonction du voltage appliqué.

Les représentations suivantes (Figures VI-1a et VI-1b) indiquent l'évolution de l'intensité du courant et de la concentration en cation métallique à la sortie du compartiment d'alimentation en fonction du voltage appliqué, lors de l'électrodésionisation en continu des solutions de $NiSO_4$ et $CuSO_4$.

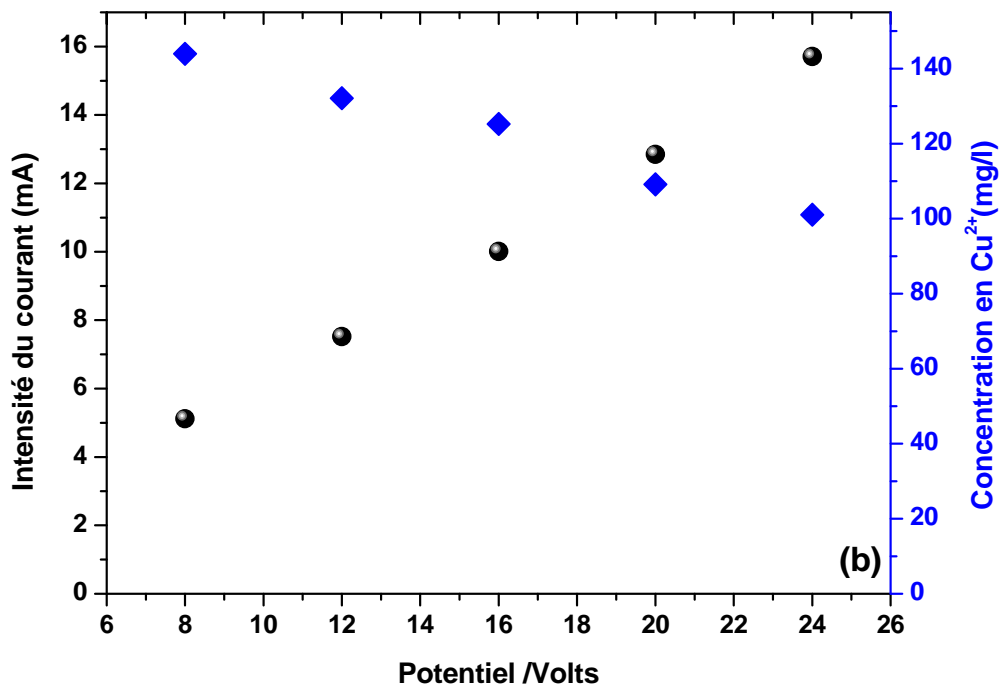
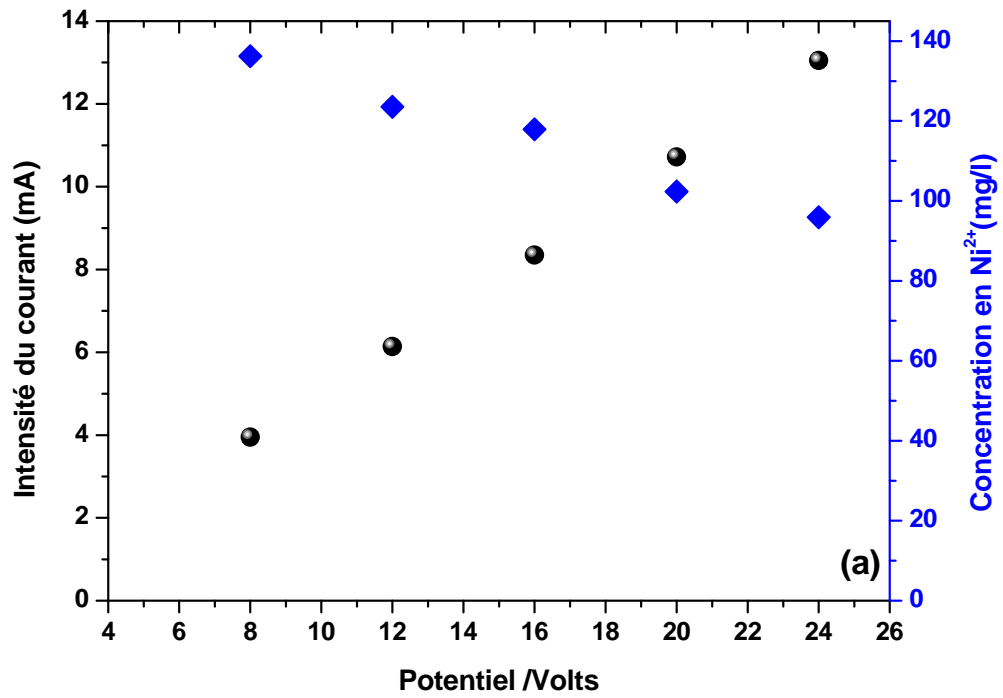


Figure VI-1: Variation de l'intensité du courant et de la concentration du diluat en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de sel métallique $6 \cdot 10^{-3} N$. Essai effectué dans une cellule d'épaisseur 2mm à un débit de 2.5ml/mn. a) solution de NiSO₄, b) Solution de CuSO₄.

D'après les résultats des figures VI-1a et VI-1b, on peut constater que l'augmentation du voltage appliqué entraîne une augmentation progressive de l'intensité du courant et une diminution sensible de la concentration du métal. Ces résultats traduisent une élimination quantitative des cations (Ni^{2+} et Cu^{2+}) étudiés.

Par ailleurs, nous avons reporté sur la figure IV-2 les variations de l'intensité du courant en fonction du voltage transmembranaire pour les deux solutions de sels métalliques considérés (NiSO_4 et CuSO_4). Dans les deux cas nous observons la même allure. Toutefois, l'intensité du courant dans le cas de CuSO_4 est légèrement plus élevée comparée à celle de NiSO_4 .

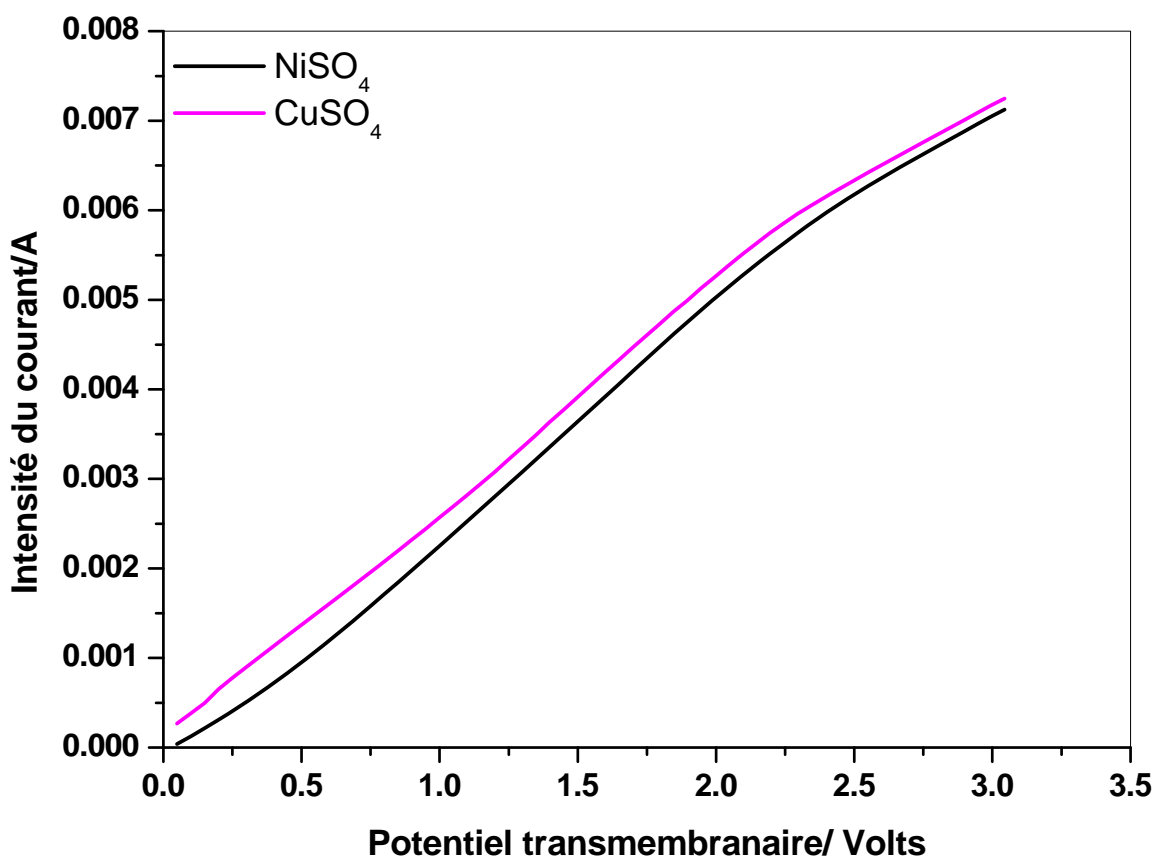


Figure VI-2: Variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel transmembranaire au cours de l'électrodésionisation en continu d'une solution de sel métallique de concentration $6 \cdot 10^{-3}$ N et de pH 3 à un débit de 2.5ml/mn.

La similitude de comportement des deux cations métalliques Cu^{2+} et Ni^{2+} est également remarquable en examinant leur variation du flux en fonction du voltage appliqué. Les résultats obtenus (Figure VI-3) montrent une augmentation remarquable du flux des ions Ni^{++} et Cu^{++} avec le voltage appliqué. On peut constater aussi que le flux de Cu^{2+} est légèrement supérieur à celui de Ni^{2+} quel que soit le voltage appliqué.

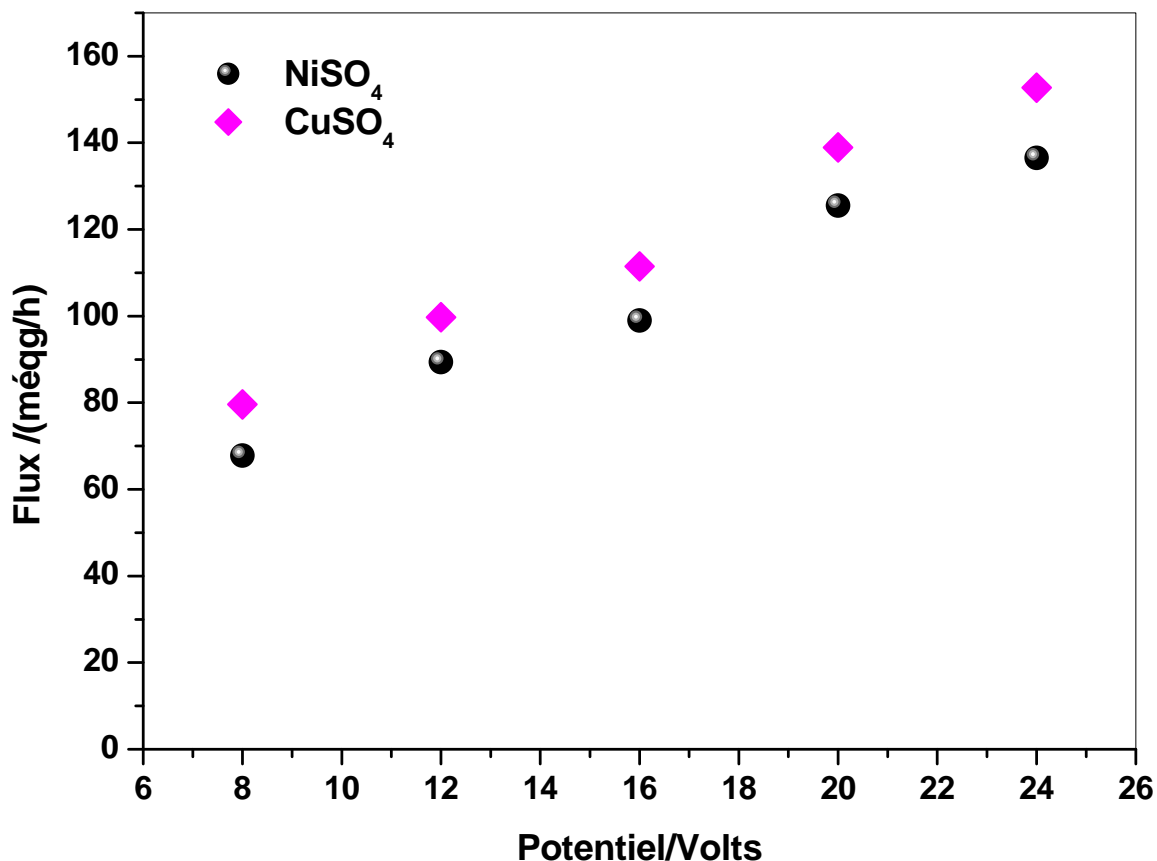


Figure VI-3: Variation du flux en fonction du voltage appliqué au cours de l'électrodésionisation en continu d'une solution de sel métallique de concentration 6.10^{-3} N et de pH 3 à un débit de 3ml/mn.

Sur la figure IV-4 nous avons reporté les variations du taux d'épuration en fonction du voltage appliqué. Les résultats obtenus viennent confirmer une fois de plus l'ordre d'évolution déjà observé en examinant le flux. On peut constater que le taux d'épuration de Cu^{2+} est toujours supérieur à celui de Ni^{2+} . Toutefois, les différences observées entre les taux d'épuration des deux sels, bien qu'elles existent, sont assez légères. La similitude de comportement des deux sels est probablement due à leurs mobilités voisines.

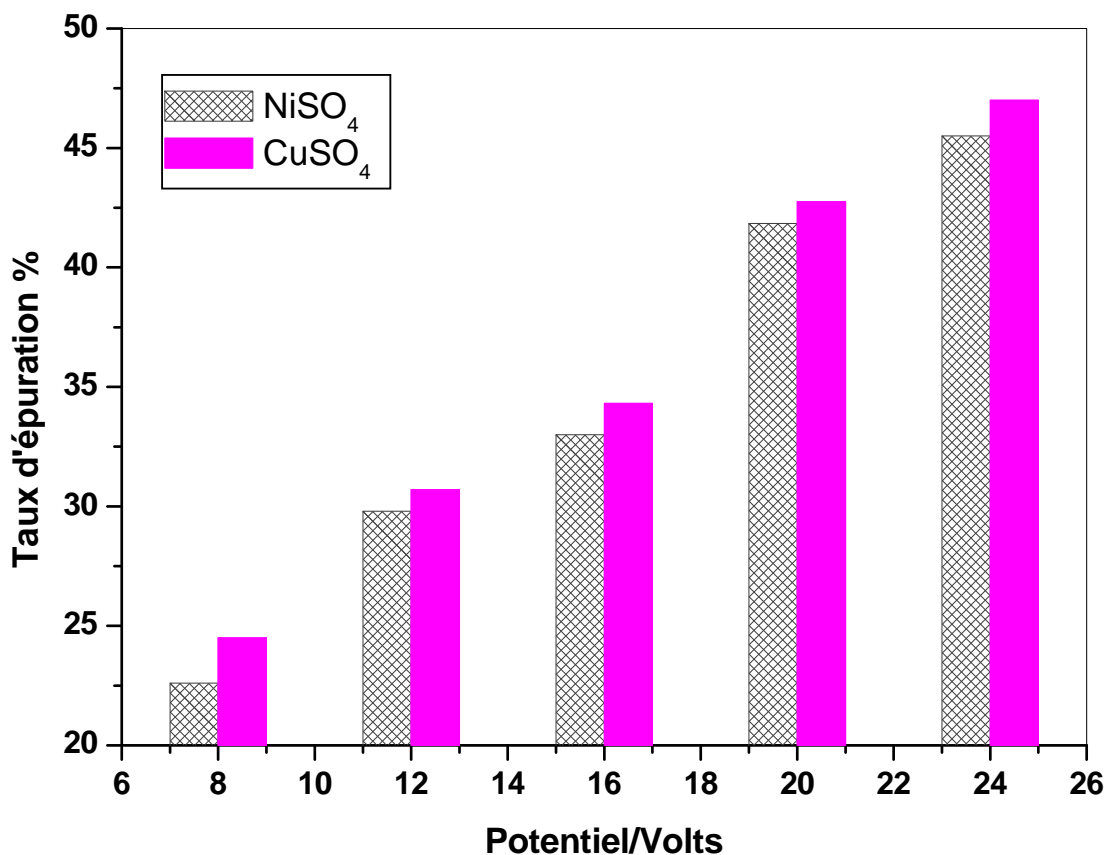


Figure VI-4: Variation du taux d'épuration en fonction du voltage appliqué au cours de l'électrodésionisation en continu d'une solution de sel métallique de concentration 6.10^{-3} N et de pH 3 à un débit de 3ml/mn.

Concernant le pH, sa variation en fonction du voltage appliqué pour les deux sels examinés est illustrée par la figure VI-5. D'après ces résultats on ne note aucune modification notable du pH en passant de NiSO₄ à CuSO₄. D'autre part sa variation en fonction du voltage imposé est négligeable.

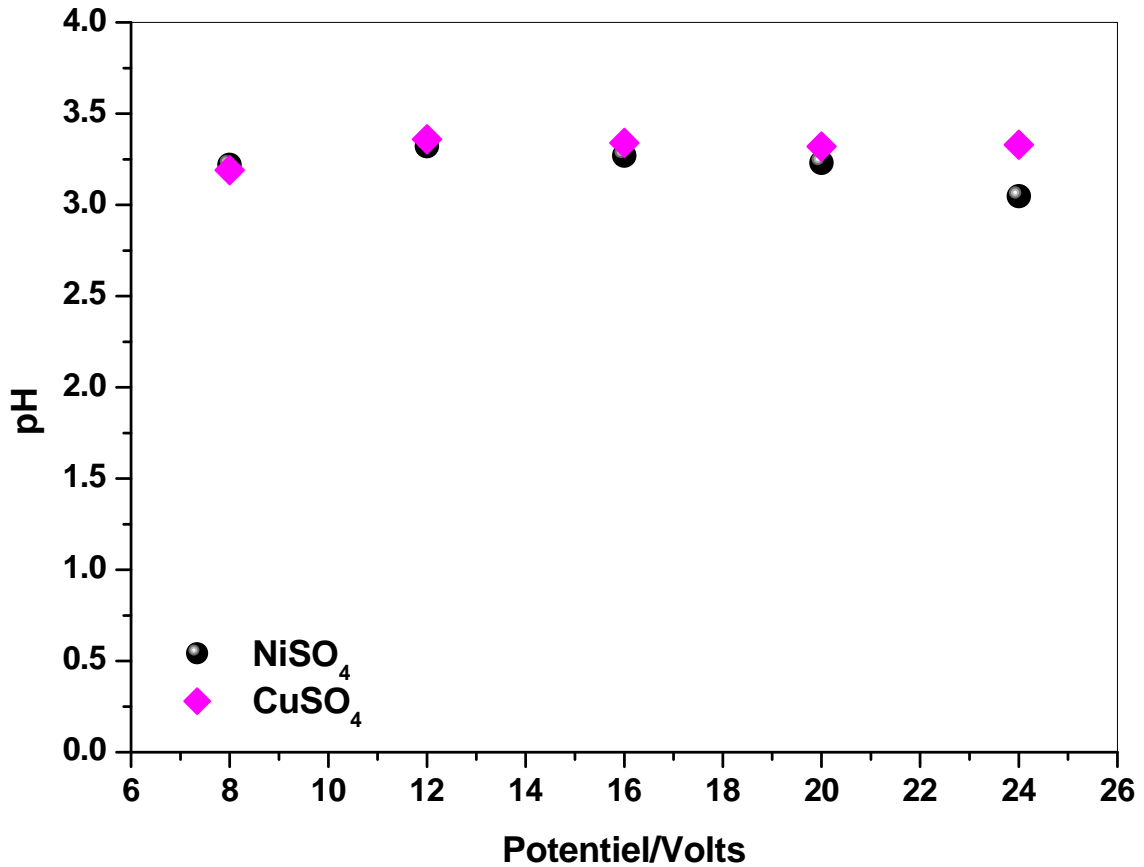


Figure VI-5: Variation du pH en fonction du voltage appliqué au cours de l'électrodésionisation en continu d'une solution de sel métallique de concentration 6.10^{-3} N et de pH 3 à un débit de 3ml/mn.

VI.2 Effet du pH des extrémités

Afin d'augmenter l'efficacité de la cellule d'électrodésionisation pour le traitement des solutions contenant des polluants de métaux lourds à faible concentration et pallier au problème de précipitation, l'étude de l'influence de la concentration de l'acide occupant les compartiments d'extrémités s'avère nécessaire. Pour cela, nous avons examiné une solution de sulfate de nickel $6.10^{-3}N$ et de pH 4, en faisant varier la concentration de l'acide sulfurique dans les compartiments d'extrémités de 0.02 à 0.1 N. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures VI-6 à VI-9.

En examinant le relevé des courbes intensité-potentiel (Figure VI-6), on peut constater une augmentation de l'intensité du courant avec l'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique occupant les compartiments d'extrémités. Cette augmentation est particulièrement remarquable au delà de 0.06N.

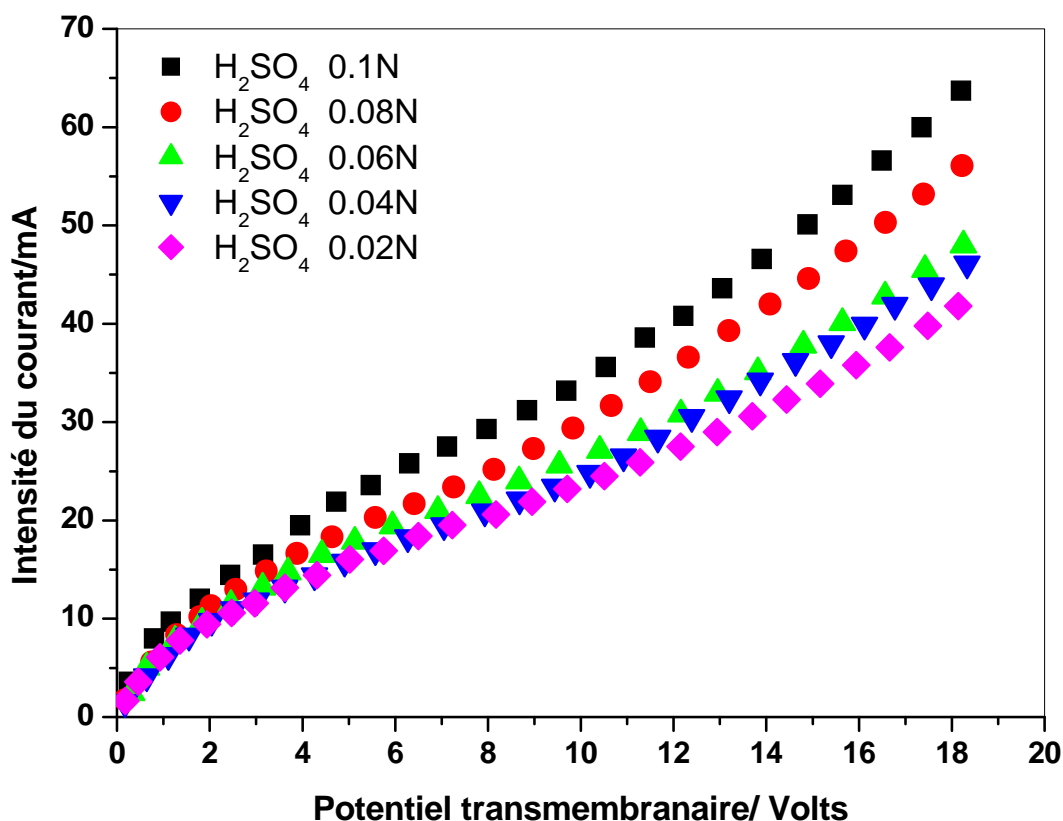


Figure VI-6: Variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel transmembranaire au cours de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $NiSO_4$ $6.10^{-3} N$ de pH 4. Essais effectués à un débit de 2.5ml/mn Pour différentes concentrations de H_2SO_4 aux extrémités.

En examinant les résultats de la figure VI-7, on peut remarquer que la concentration du cation métallique à la sortie du compartiment d'alimentation diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide dans les compartiments d'extrémités. Nous remarquons aussi que l'épuration de la solution traitée s'accroît davantage avec l'augmentation du voltage appliqué.

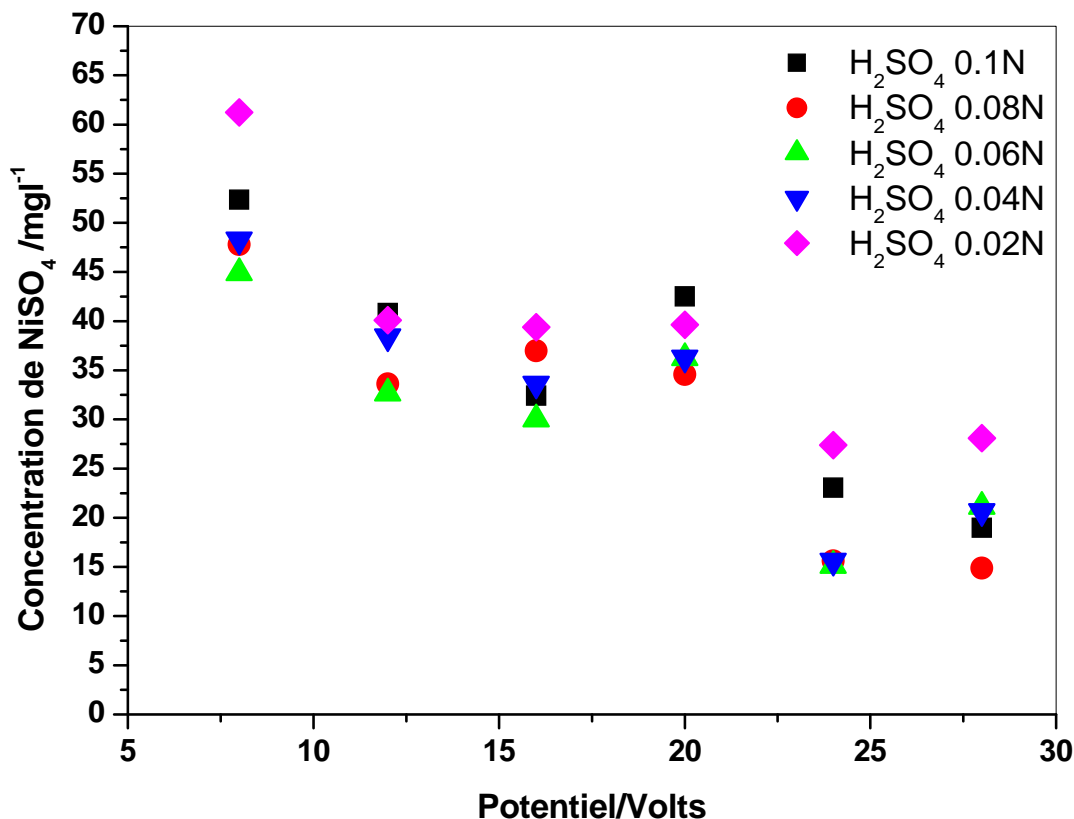


Figure VI-7: Variation de la concentration de NiSO_4 en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodéionisation en continu d'une solution de NiSO_4 à un débit de 2.5ml/mn et à différentes concentration de H_2SO_4 aux extrémités.

Concernant l'évolution du taux d'épuration de la solution traitée en fonction du voltage appliqués, les résultats de la figure VI-8 démontrent clairement que le taux d'épuration s'accroît avec le voltage appliqué, cet accroissement n'est pas très sensitif avec l'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique H_2SO_4 occupant les compartiments d'extrémités. De même, on peut remarquer sur la figure VI-9 que l'influence de la concentration de H_2SO_4 sur le flux est très modeste.

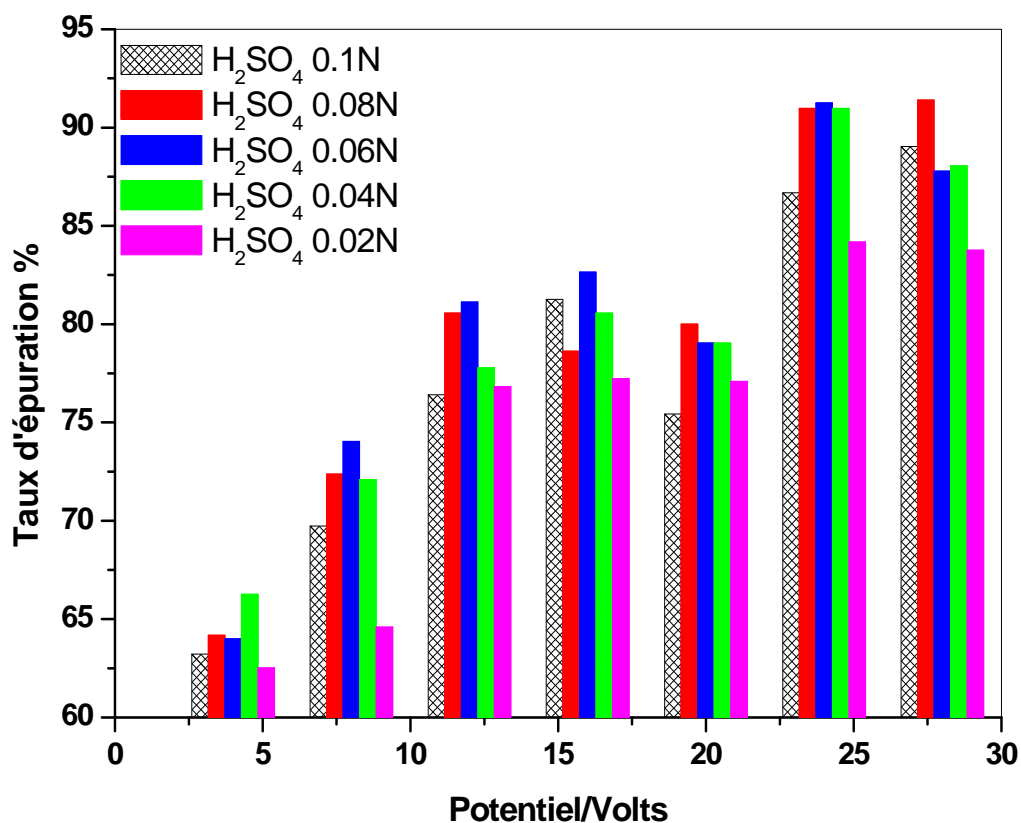


Figure VI-8: Variation du taux d'épuration en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $NiSO_4$ à un débit de 2.5ml/mn et à différentes concentration de H_2SO_4 aux extrémités.

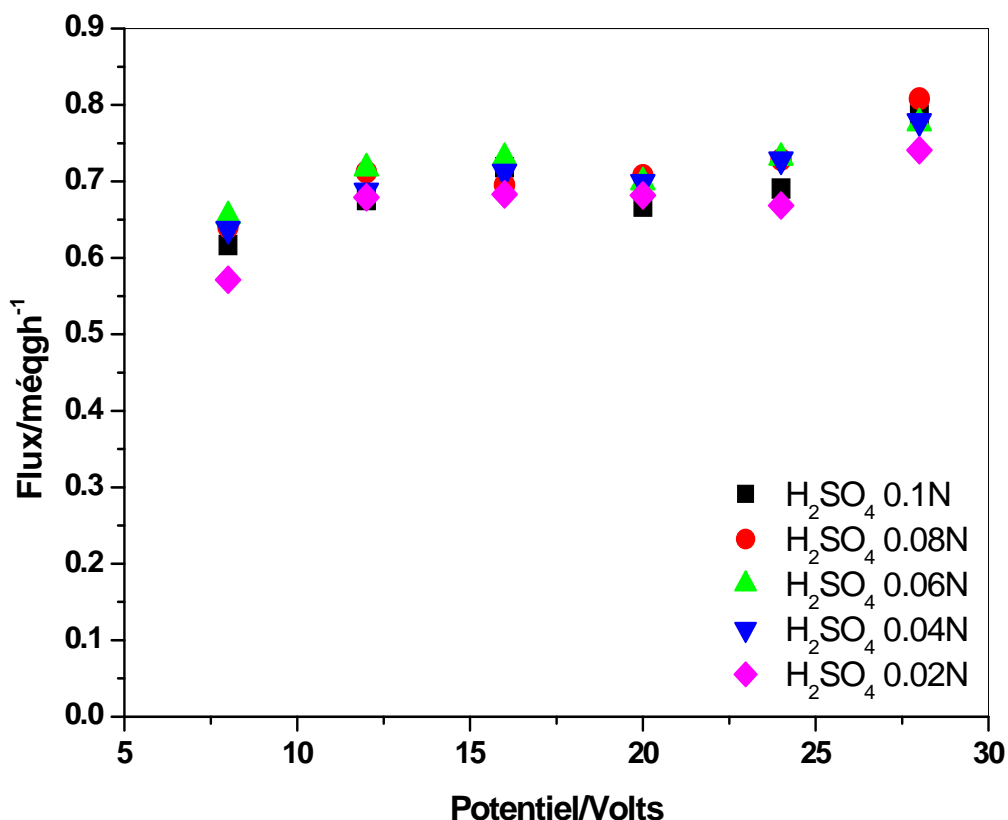


Figure VI-9: Variation du flux en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de NiSO_4 6.10^{-3}N à un débit de 2.5ml/mn et à différentes concentration de H_2SO_4 aux extrémités.

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau VI-1. Ce tableau permet de comparer plusieurs paramètres relatifs à l'efficacité du procédé : Intensité du courant (I , mA), concentration de la solution à la sortie du compartiment d'alimentation (C , mg l^{-1}), le rendement faradique (R_f , %), le rendement électrique (P , wheq^{-1}) et le taux d'épuration (T_E , %).

Nous pouvons déduire des différents résultats obtenus (tableau VI-1) que l'augmentation du voltage et de la concentration de l'acide occupant les compartiments d'extrémité favorise le transfert de masse et l'épuration de la solution. Néanmoins, elle induit une diminution du rendement faradique et par conséquent une augmentation de la consommation énergétique. Lorsque la concentration de l'acide dans les compartiments d'extrémités est très élevée, il se produit une fuite protonique considérable vers la solution d'alimentation. Cette diffusion pourrait alors freiner le transfert de cations vers le compartiment cathodique.

Tableau VI-1 : Variation de la concentration, du rendement faradique, du taux d'épuration en fonction du voltage appliqué lors de l'électrodésionisation en continu d'une solution de $\text{NiSO}_4 \cdot 6.10^{-3}\text{N}$ à un débit de 2.5ml/mn et à différentes concentration de H_2SO_4 aux extrémités.

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ N	Voltage Volts	8	12	16	20	24	28
0.1N	I (mA)	21	30	38.6	50.1	63.7	82.8
	C (mg l ⁻¹)	52.35	40.83	32.42	42.51	23.05	18.97
	R _F (%)	78.72	60.37	49.90	35.69	32.25	25.49
	T _E (%)	69.73	76.40	81.26	75.43	86.67	89.03
	P (wheq ⁻¹)	272.4	532.8	859.4	1502.1	2213.7	2944.6
0.08N	I (mA)	18.64	24.3	31.7	42	53.2	66
	C (mg l ⁻¹)	47.79	33.62	36.98	34.58	15.61	14.89
	R _F (%)	92.04	78.59	58.79	45.15	40.53	32.82
	T _E (%)	72.37	78.62	80.56	80.01	90.97	91.39
	P (wheq ⁻¹)	233	409.3	729.5	1187.2	1752.3	2286.5
0.06N	I (mA)	18	23.5	28.9	37.8	48	61.3
	C (mg l ⁻¹)	44.91	32.66	30.02	36.26	15.13	21.13
	R _F (%)	97.50	81.82	67.79	49.56	45.06	33.94
	T _E (%)	74.04	81.12	82.64	79.04	91.25	87.78
	P (wheq ⁻¹)	220	393.1	632.6	1081.6	1575.7	2211
0.04N	I (mA)	17.3	20	23.4	30.5	38	46.1
	C (mg l ⁻¹)	48.27	38.42	33.62	36.26	15.61	20.65
	R _F (%)	98.78	92.19	81.61	61.43	56.75	45.28
	T _E (%)	72.09	77.79	80.56	79.04	90.97	88.06
	P (wheq ⁻¹)	217	348.9	525.5	872.7	1251.6	1657.5
0.02N	I(mA)	15.5	19.41	23.2	29	35.8	43.9
	C (mg l ⁻¹)	61.24	40.10	39.38	39.62	27.37	28.098
	R _F (%)	98.79	93.81	78.91	63.01	55.73	45.22
	T _E (%)	64.60	76.81	77.23	77.09	84.17	83.76
	P (wheq ⁻¹)	217	342.9	543.5	850.7	1285.3	1659.5

VI.2 Conclusion

Tous les travaux sur l'électrodésionisation recherchant la meilleure solution pour le traitement des eaux usées, portent à croire que celle-ci existe et est unique. La réalité est plus complexe. Il existe une multitude de solutions donnant chacune des résultats satisfaisants. Pareillement aux idées implicitement véhiculées sur l'efficacité du lit cationique pour le traitement des eaux usées chargées en métaux, notre recherche effectuée avec une cellule à lit mélangé a donné également des résultats probants. Les taux d'épuration relativement élevés dénotent clairement l'efficacité du procédé à lit mélangé pour le traitement des effluents industriels de faible concentration en métaux lourds. En outre, l'optimisation du pH des différents compartiments permettra d'améliorer les performances du procédé, tout en éliminant le problème de précipitations des hydroxydes.

CONCLUSION GENERALE

Bien que les phénomènes de transport et les mécanismes de dissociation de l'eau restent aujourd'hui sujet à de nombreuses discussions, le champ d'application de l'électrodésionisation s'est considérablement élargi. Les performances du procédé pour la production de l'eau ultra-pure sont confirmées. Plusieurs autres applications existent. Certaines sont largement implantées à l'échelle industrielle, d'autres sont en état d'émergence et d'autres sont encore en état de recherche et de développement.

A travers cette étude nous avons essayé de mettre en relief les différents points qui doivent être pris en considération dans le cadre d'une meilleure connaissance du procédé d'électrodésionisation. Les résultats les plus remarquables sont :

- ◆ le transfert des ions à travers le lit de résines échangeuses d'ions obéit à l'équation de Nernst-Planck.
- ◆ Le flux éliminé est optimal dans une gamme de voltage. Au-delà, les phénomènes de polarisation de concentration et de dissociation de l'eau deviennent prépondérants
- ◆ L'influence de l'hydrodynamique sur l'efficacité du procédé s'est traduite par une équation originale $J = KQ^n$, similaire aux équations classiques de l'électrochimie hydrodynamique. Cette équation est tout à fait remarquable, elle relie directement le flux massique J au débit Q .
- ◆ Le flux éliminé croît proportionnellement avec la concentration du sel.
- ◆ L'équation $J = KQ^n$ se retrouve avec les différentes épaisseurs considérées.
- ◆ La trajectoire des ions a été également discutée en optant pour une approche simple, similaire à celle de Millikan.
- ◆ l'utilisation de lits de résines optimisés (ordonnés) permet d'améliorer les performances de déminéralisation en les amenant à des valeurs nettement meilleures que celles du lit mélangé.
- ◆ L'étude de la nature du sel a montré que le problème de polarisation de concentration pourrait se contrer en ajoutant des solutions amphotères ou tampons. Une quantité allant de 20 à 30 % serait suffisante pour réduire, voire éliminer ce problème.
- ◆ Pareillement aux idées implicitement véhiculées sur l'efficacité du lit cationique pour le traitement des eaux usées chargées en métaux lourds, nos résultats

montrent également qu'il serait sans doute intéressant d'envisager l'utilisation du lit mélangé en milieu acide à cette fin.

Evidemment, les résultats obtenus ne présentent pas un caractère absolu. Il faut procéder à d'autres expérimentations similaires à plus grande échelle avant de formuler des conclusions générales. Ces résultats contribuent à la formation d'une base de données qui peut s'unir aux systèmes informatiques en vue de prévoir les caractéristiques d'un système d'électrodésionisation de type donné dans des conditions définies.

Les retombées de cette étude portent essentiellement sur les connaissances de base du procédé d'électrodésionisation. Ces connaissances pourront être utiles pour de futures recherches et, éventuellement, pour les entreprises visant à remplacer l'échange d'ions par l'EDI. Des économies importantes pourraient se faire en utilisant de manière optimale ce procédé. La Compréhension des mécanismes et les causes de la polarisation de concentration offre des perspectives intéressantes dépassant le domaine de l'eau hautement purifiée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. H. Paul. An over view of semiconductor water systems. *Ultrapure water journal*, July/August (2000) 68-70.
- [2] D. Schwarz, J. Gifford, J. Telepciak. Case study of an EDI system at the Honeywell solid state. *Ultrapure water journal*, May/June (2002) 22-26.
- [3] W. E. Katz. EDI and membranes: practical ways to deduce chemical usage when producing high-purity water. *Ultrapure water journal*, July/August (1999), 52-55.
- [4] M. Henley. Ion exchange continue to play important role in water deionization. *Ultrapure water journal*, July/ August (2000), 17-20.
- [5] L.Owen, M. Tragesser. Fundamental of High-purity water used in microelectronic applications. *Ultrapure water Journal*, May/June, (2001) 41-44.
- [6] L. Chiaverini, A. Sharpe, and T. Ito. Improvements to final polish mixed –bed resin for semiconductor high-purity water. *May/June, (2001) 41-44* *July/August 2001*.
- [7] T. Ikeda, H. MuraGishi, R. Bairinji, T. Uemura. Advanced reverse osmosis membrane modules for novel ultrapure water production process. *Desalination*, 98 (1994) 391-400.
- [8] L. M. Farmen, and C. Dale. The use of high –efficiency RO in semiconductor application. *April (2001) 41-44*.
- [9] K. Frederick. A realistic look at RO/DI combination. *Ultrapure water journal*, July/August (1998) 47-52.
- [10] W. E. Katz. EDI and membranes: practical ways to deduce chemical usage when producing high-purity water. *Ultrapure water journal*, July/August (1999) 52-55.
- [11] B.Pare, R.A Hango. Electrodeionization replaces aging mixed beds serving semiconductor manufactures. *Ultrapure water journal*, July/August (2000) 36-38.
- [12] J. Wang, S. Wang, M. Jui, "A study of the electrodeionization process, high-purity water production with a RO/EDI system", *Desalination*, 132, (2000) 349-352.

- [13] Jung-Hoon Song, Kyeong-Ho Yeon, Jaeweon Cho and Seung-Hyeon Moon, Effects of the Operating Parameters on the Reverse Osmosis-Electrodeionization Performance in the Production of High Purity Water, *Korean J. Chem. Eng.*, 22(1), 108-114 (2005).
- [14] Millipore's Technology on electrodeionization systems for the production of ultrapure water, Internal research articles; Paris.
- [15] Y.Tanaka. Ion exchange membranes: Fundamentals and application. Membrane Science and Technology Series, 12, 2007.
- [16] G. C. Ganzi, Y. E. Gozy, A. J. Guffrida, and A. D. Jha. High purity water by Electrodeionization. Performance of the Ionpure continuous deionization system. *Ultrapure water journal*, April (1987) 43-50.
- [17] G. C. Ganzi, J. H. Wood, C. S. Griffin. Water purification and recycling using the ion pure CDI process. Aiche summer national meeting, Pittsburgh, August 1991.
- [18] F. Dimascio, J. Wood, J. M. Fenton, "Continuous electrodeionization : production of high-purity water without regeneration chemical" *The electrochemical society interface*, (1998), 26-29.
- [19] S. Thate, N. Specogna, G. Eigenberger. Production of high-purity water by continuous electrodeionization: A comparison of different concepts. *Ultrapure water Europe conference*, Amsterdam, September (1998). And *Ultrapure Water Journal*, October (1999) 1-12.
- [20] G. C. Ganzi, A. Djha, F. Dimascio, J. H. Wood. Theory and practice of continuous electrodeionization. *Ultrapure water journal*, July/august (1997), 64-69.
- [21] W. R. Walters, D.W. Weiser, and L.J. Marek. Concentration of radioactive aqueous wastes. *Industrial and Engineering Chemistry*, 47 (1) January (1955) 61-67.
- [22] Z. Matejka. Continuous production of high –purity water by electro-deionisation. *J. Appl.Chem. Biotechnol.*, 21 April (1971) 117-120.

- [23] G. C. Ganzi, J. H. Wood, and C. S. Griffin. Water purification and recycling using the CDI process. *Environ. Progr.* 11 (1) February (1992) 49-53.
- [24] J. H. Wood, G. C. Ganzi, P. A. Springthorpe. Continuous electrodeionization: module design considerations for the production of high-purity water. Ion exchange conference, England, July 2000.
- [25] J. Dailly. Ecell promises chemical free future. *Membrane technology* (2000), 12-14.
- [26] P. Rychen, J. Leet, "The use of EDI in treating semiconductor grade water" *Ultrapure water journal*, February (2000), 36-40.
- [27] S. A. Malik, M. A. Malik, "Ultrapure water for semiconductor industry", *Journal of the institution of electrical engineers, Pakistan*, 32 (Apr-June 1995) 73-78.
- [28] T. Franken, "Ultrapure water: more than membrane technology alone", *Membrane Technology*, N° 105,(1999), 9-12.
- [29] K. H. Mayer, M. Burkhart, J. H. Rydzewski, "Hydrostatic pressure and leak testing of polymer piping systems used in high-purity water applications", *Ultrapure water journal*, May, June (2002), 27-40.
- [30] D. Sinha, "The use of high-purity water in the wafer cleaning process", *Ultrapure water journal*, May/June, (1999), 20-23.
- [31] D. Sinha, "Process considerations source reduction opportunities for high-purity water in wet cleaning of silicon wafer", *Ultrapure water journal* September (2000), 55-57.
- [32] K. L. Ogden, E. Castro, J. Barber, "Minimization of water usage for BOE Etch process", *Ultrapure water journal*, May/June (2002),16-21.
- [33] B. Paré, and R. Hango. Pros and cons of EDI technology in microelectronics applications. *Ultrapure water Journal* ,May/ June (2001) 29-31.
- [34] M. Okazaki, M. Uraki, K. Miura, T. Nishida, "Water recycling using sequential membrane treatment in the electronics industry", *Desalination*, N° 131, (2000), 65-73.

- [35] L. Owen, M. Tragesser. Semiconductors: Fundamentals of high-purity water used in microelectronics applications. *Ultrapure Water Journal*, May/June (2001) 41-44.
- [36] C.Esteban. Etude des procédés utilisables en vue du recyclage de l'eau ultrapure utilisée dans une usine de micro-électronique. Thèse de Doctorat de l'université de Savoie (1999.)
- [37] M.A.Malik & S.A.Malik. Water purification treatment in nuclear power plants. *Journal of the Institution of Electrical & Electronics Engineers, Pakistan*, 36(1998)56-72.
- [38] B. Hernou, H. Zanapalido, L. Zhang, K.sims and L.Siwak. Electrodeionization in power plant applications. *Ultrapure water Journal*, July/August (1994) 33-41.
- [39] J. Wood. Continuous electrodeionisation for power plants. *Filtration & Separation*, June (2008) 17-19.
- [40] M. Henley. Pharmaceutical industry is important high-purity water user. *Ultrapure water Journal*, March (2001) 13-15.
- [41] V. I. Fedorenko. Equipment for Chemico-Pharmaceutical Plants ; Mechanization and automation of technological processes. Peculiarities of the design and operation of water electrodeionization systems. *Pharmaceutical Chemistry journal*, 37 (8) (2003) 433-436.
- [42] J. M. Hutcheson. Alternatives to distillation in the production of WFI quality water. *Filtration& separation* , November/December (1995) 939-945.
- [43] W.V. Collentro. An overview of USP purified water –Part III. *Ultrapure Water*, 10 (1993) 27-34,
- [44] N. A. Linkov, J. J. Smit, V. M. Linkov, V. D. Grebenyuk. Electroadsorption of Ni²⁺ ions in an electrodialysis chamber containing granulated ion-exchange resin. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 1189-1193.

- [45] P.B. SPOOR, W.R. TER VEEN and L.J.J. JANSSEN. Electrodeionization 1: migration of nickel ions absorbed in a rigid, macroporous cation exchange resin. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(2001) 523-530.
- [46] P.B. SPOOR, W.R. TER VEEN and L.J.J. JANSSEN. Electrodeionization 2: The migration of nickel ions absorbed in a flexible ion exchange resin. *Journal of Applied Electrochemistry* 31(2001) 1071-1077.
- [47] Peter Benjamin Spoor, Removal of nickel ions from galvanic wastewater streams using a hybrid ion exchange –electrodialysis system, Thèse de doctorat d'état, Université Eindhoven (2002)
- [48] P.B. SPOOR, L. KOENE, W.R. TER VEEN and L.J.J. JANSSEN. Electrodeionisation 3: The removal of nickel ions from dilute solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 1–10.
- [49] P.B. SPOOR, L. KOENE and L.J.J. JANSSEN. Potential and concentration gradients in a hybrid ion-exchange/electrodialysis cell. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 369– 377.
- [50] P.B. Spoor, L. Koene, W.R. ter Veen, L.J.J. Janssen. Continuous deionization of a dilute nickel solution. *Chemical Engineering Journal* 85 (2002) 127–135.
- [51] P.B. Spoor, L. Grabovska, L. Koene , L.J.J. Janssen. Pilot scale deionisation of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system. *Chemical Engineering Journal* 89 (2002) 193–202.
- [52] K. Yeon, J. Song, and S. Moon. A study on stack configuration of continuous electrodeionization for removal of heavy metal ions from the primary coolant of a nuclear power plant. *Water Research* , 38 (2004) 1911–1921.
- [53] X.CHEN, Z. WU. A new configuration of membrane stack for retrieval of nickel absorbed in resins. *J Zhejiang Univ SCI*, 6B (6) (2005) 543-545.
- [54] Y.S. Dzyazko, Purification of a diluted solution containing nickel using electrodeionization, *Desalination* 198 (2006) 47–55.

- [55] L.M. Rozhdestvenska, Y.S. Dzyazko, V.N. Belyakov. Electrodeionization of a Ni_2^+ solution using highly hydrated zirconium hydrophosphate. *Desalination* 198 (2006) 247– 255.
- [56] X. Feng, Z. Wu, X. Chen. Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water. *Separation and Purification Technology*, 57 (2007) 257–263.
- [57] L. Alvarado, A. Ramírez, I. R.Torres. Cr(VI) removal by continuous electrodeionization: Study of its basic technologies. *Desalination* 249 (2009) 423–428.
- [58] N. Meyer, W.J. Parker, P.J. Van Geel, M. Adiga. Development of an electrodeionization process for removal of nitrate from drinking water Part 1" Single-species testing. *Desalination* 175 (2005) 153-165.
- [59] N. Meyer, W.J. Parker*, P.J. Van Geel, M. Adiga. Development of an electrodeionization process for removal of nitrate from drinking water Part 2: Multi- species testing. *Desalination* 175 (2005) 167-177.
- [60] R. Wen, S. Deng, Y. Zhang. The removal of silicon and boron from ultra-pure water by electrodeionization. *Desalination* 181 (2005) 153-159.
- [61] P.Yu , Z. Zhu, Y. Luo , Y. Hu, S. Lu. Purification of caprolactam by means of an electrodeionization technique. *Desalination* **174** (2005) 231-235.
- [62] I.N. Widiassa , P.D. Sutrisna, I.G. Wenten. Performance of a novel electrodeionization technique during citric acid recovery. *Separation and Purification Technology* **39** (2004) 89–97.
- [63] M.B. C. Elleuch, M. B Amor, G. Pourcelly. Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles. *Separation and Purification Technology* 51 (2006) 285-290.
- [64] T.V. Eliseeva, V.A. Shaposhnik, E.V. Krisilova, A.E. Bukhovets. Transport of basic amino acids through the ion-exchange membranes and their recovery by electrodialysis. *Desalination* **241**(2009)86-90.

- [65] J. D. Gifford, D. Atnoor. An innovation approach to continuous electrodeionization module and system design for power application. International water conference, Pittsburgh, October (2000) 1-7.
- [66] J.W. Lee, K.H. Yeon, J.H. Song, S.H. Moon. Characterization of electroregeneration and determination of optimal current density in continuous electrodeionization. *Desalination* 207 (2007) 276–285.
- [67] B. Hernou, H. Zapanalido, T. Prato, L. Zhany. Removal of weakly ionized species by EDI. *Ultrapure water journal*, December (1999).
- [68] C.A. Iurash, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, V.I. Zabolotsky, E.I. Volodina. Dependence of salt and water ion fluxes through ion-exchange membranes under electro dialysis on the ion-exchange bed composition. *Desalination* 124 (1999) 105-113.
- [69] Y.Ervan and I.G. Wenten. Study on the influence of applied voltage and feed concentration on the performance of electrodeionization. *J.Sci.Technol* 24 (2002) 955-963
- [70] J.H. Song, K.H. Yeon, and S.H. Moon. Effect of current density on ionic transport and water dissociation phenomena in a continuous electrodeionization (CEDI). *Journal of Membrane Science* 291 (2007) 165–171.
- [71] F. Liu, G. Zhang, H. Zhang, J. Mo, Performance evaluation of electrodeionization process based on ionic equilibrium with plate and frame modules, *Desalination* 221 (2008) 425–432.
- [72] Y.Tanaka. Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 303 (2007) 234-243.
- [73] Y. Tanaka. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 350 (2010) 347-360.
- [74] I. Rubinshtein, B. Zaltzman, O.Kedem. Electric fields in and around ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 125(1997) 17-21.

- [75] I. Rubinshtein, B. Zaltzman, J. Pretz, and C. Linder. Experimental verification of the electroosmotic mechanism of overlimiting conductance through a cation exchange electro dialysis membrane. *Russian Journal of Electrochemistry* 38 (2002) 853-863.
- [76] L. Antropov. *Electrochimie théorique*. Edition Mir (1979).
- [77] R. Simons. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes. *Electrochim Acta* 29 (1984) 151-158.
- [78] K.E. Bouhidel, M. Rumeau. Comparison of the electro dialytic properties on NiSO₄ and NiCl₂, Influence of the salt nature in electro dialysis. *Desalination* 132 (2000) 195-197.
- [79] K. E. Bouhidel, K.Oulmi, "Concentration polarisation in electro dialysis : buffer solutions experimental method", *Desalination* 132 (2000) 199-204.
- [80] K. E. Bouhidel, S. Benslimane. Ion exchange membrane modification by weak electrolytes and glycine: reduction and elimination of the concentration polarization plateau in electro dialysis. *Desalination* 199 (2006) 67-69.
- [81] K. Shimizu, A. Tanioka. Effect of interface structure and amino groups on water splitting and rectification effects in bipolar membranes. *Polymer* 38 (1997) 5441-5446.
- [82] A. Tanioka, K. Shimizu, T. Hosono, R.Eto, T. Osaki. Effect of interfacial state in bipolar membrane on rectification and water splitting. *Colloids and surface: physicochemical and engineering aspects* 159 (1999) 395-404.
- [83] K. E. Bouhidel, A. Lakehal. Influence of voltage and flow rate on electrodeionization (EDI) process efficiency. *Desalination* 193 (2006) 411-421
- [84] K. E. Bouhidel, A. Lakehal. The prevention of the concentration polarization and the water dissociation in electrodeionization by an amphoteric salt NH₄CH₃COO. *Desalination* 200 (2006) 627-628

- [85] J.Wood, J.Gifford, J. Arba, M.Shaw. Production of ultrapure water by continuous electrodeionization. *Desalination* 250 (2010) 973-976.
- [86] H. Neumeister, R. Flucht, L. Furst, V. D. Nguyen, H. M. Verbeek. Theory and experiments involving an electrodeionization process for high-purity water production. *Ultrapure water journal*, April (2000), 22-26.
- [87] S. Thate, N. Specogna, G. Eigenberger, "Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membrane", *Proceeding, euromembrane*, (2000), conference, September, 102-103.
- [88] A.Grabowski, G. Zhang, H. Strathmann, G. Eigenberger. The production of high purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of the anion-exchange membrane permselectivity, *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 297–306.
- [89] A. Grabowski, G. Zhang , H. Strathmann , G. Eigenberger. Production of high purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of concentrate and protection compartment. *Separation and Purification Technology* 60 (2008) 86–95.
- [90] T. Xu and C. Huang. Electrodialysis-Based Separation Technologies: A Critical Review. *AIChE Journal*, Vol. 54, No. 12(2008) 3147-3159.
- [91] P. Rychen, S. Alonso, H. P. Alt, "High-purity water production with the latest modular electrodeionization technology", *Ultrapure water journal*, May/June (1997), 40-46.
- [92] E. Dejean, E. Laktionov, J. Sandeaux, R. Sandeaux, G. Pourcelly, and C. Gavach. Electrodeionization with ion-exchange textile for the production of high resistivity water: Influence of the nature of the textile. *Desalination*, 114 (1997)165–173.
- [93] E. Laktionov, E. Dejean, J. Sandeaux, C. Gavach, and G. Pourcelly. Production of high resistivity water by electrodialysis. Influence of ion-exchange textiles as conducting spacers. *Separation Science and Technology*, 34 (1999) 69–84

- [94] K. Basta, A. Aliane, A. Lounis, R. Sandeaux, J. Sandeaux, and C. Gavach. Electroextraction of Pb²⁺ ions from diluted solutions by a process combining ion-exchange textiles and membranes. *Desalination*, 120:175–184, 1998.
- [95] A. Smara, R. Delimi, C. Poinsignon, and J. Sandeaux. Electroextraction of heavy metals from dilute solutions by a process combining ion-exchange resins and membranes. *Separation and Purification Technology*, 44 (2005) 271–277.
- [96] A. Smara, R. Delimi, E. Chainet and J. Sandeaux, Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process. *Separation and Purification Technology* 57 (2007) 103–110.
- [97] A.Smara. Electroextraction de métaux lourds en solution diluée par un procédé combinant résines et membranes échangeuses d'ions. Thèse de Doctorat de l'université de Anaba Algerie (2005).
- [98] T.J. Welgemeod, C.F. Schutte. Capacitive deionization technology: an alternative desalination solution. *Desalination* 183(2005)327-340.
- [99] K. Dermentzis. Continuous electrodeionization through electrostatic shielding. *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2953–2962.
- [100] K. Dermentzis K. Ouzounis. Continuous capacitive deionization–electrodialysis reversal through electrostatic shielding for desalination and deionization of water. *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7123–7130.
- [101] K. Dermentzis, D. Papadopoulou, A. Christoforidis and A. Dermentzi. A new process for desalination and electrodeionization of water by means of electrostatic shielding zones – ionic current sinks. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 2 (1) (2009) 33- 42
- [102] C. Edmonds, E. Salem. Deminéralization: an economic comparison between EDI and mixed- bed ion exchange. *Ultrapure Water* (1998) 43-47.
- [103] V.I. Fedorenko. Ultrapure water production by continuous electro deionization method: Technology and Economy. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 38 (2004) 35-40.

- [104] I. Monzie, L. Muhr, F. Lopicque, and G. Grévillet. Mass transfer investigations in electrodeionization processes using the microcolumn technique. *Chemical Engineering Science*, 60 (2005) 1389 – 1399.
- [105] F. Coeuret and A. Stork. *Eléments de génie électrochimique*. Tec. Doc., Paris, 1984.
- [106] A.J Bard and L.R. Faulkner. *Electrochimie, principe, Méthodes, et applications*, Editions Masson, Paris, France(1983).
- [107] J.F. Blais, S. Dufresne, G. Mercier. Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev.Sci.Eau* 12 (1999) 687-711.
- [108] L.J.J. Janssen and L. Koene. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chemical Engineering Journal* 85 (2002) 137-146.
- [109] M.Taky. Contribution à l'étude de la polarisation électrochimique des membranes échangeuses d'ions. Thèse de doctorat d'état université de Languedoc, Roussillon, Montpellier, France, (1991).
- [110] S. Mokrani, L. Dammak, G. Bulvestre, C. Larchet, B.Auclair. Experimental and theoretical studies of the crossed ionic fluxes through a cation exchange membrane, *Journal of Membrane Science* 199 (2002) 147-150.

Résumé

Le présent travail de recherches traite l'efficacité du processus d'EDI. Nous avons examiné l'influence de la tension appliquée V , du débit Q , de la concentration C et de la nature de sel sur l'efficacité de la cellule en mesurant l'intensité du courant I , et les concentrations d'entrée C_{in} et de sortie C_{out} de la solution traitée. L'efficacité R est définie par :

$R (\%) = 100 (\Delta C / C_{in}) Q/Q$ où $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ et $Q \Delta C = J$ est le flux de transfert de masse.

Le principal résultat est qu'une équation originale, empirique, et simple entre l'efficacité R et le débit Q est établie : $R = K' \Delta V Q^{-n}$ où $n \approx 0.5$ ou $\text{Log } R = \text{Log } (K' \Delta V) - n \text{ Log}(Q)$, une équation logarithmique linéaire entre R et Q . Le flux de transfert de masse $J = Q \Delta C$ est alors directement proportionnel à Q et inversement à \sqrt{Q} : $J = K Q^n \approx K Q^{0.5}$. Cette équation remarquable est obtenue avec les divers sels examinés. Ce résultat est très important parce qu'il présente des analogies avec les équations classiques de l'électrochimie hydrodynamique.

Les autres résultats intéressants sont : l'équation de Nernst-Planck est globalement respecté ; présence d'un voltage optimal de fonctionnement. Au voltage plus élevée, la polarisation de concentration est atteinte; nous observons une dissociation de l'eau et une diminution nette de l'efficacité. Nous remarquons que ce problème en EDI peut facilement être résolu par l'addition de sels amphotères sacrificiels.

L'optimisation du lit de résine a été et demeure un défi sérieux pour la conception. Nous avons comparé cinq configurations différentes. Nos résultats sont récapitulés par cet ordre d'efficacité : lit ordonné en deux couche juxtaposées > lit mélangé > lit (cationique, anionique, inerte).

Dans cette étude nous avons également démontré la faisabilité et l'efficacité de l'EDI à lit mélangé pour l'épuration des solutions diluées de métaux lourds.

ABSTRACT

The present research work deals with Electrodeionization (EDI) process efficiency. We have investigated the influence of the applied voltage V , the flow rate Q , the concentration C and the salt nature on cell efficiency by measuring current intensity I , and inlet C_{in} and outlet C_{out} concentrations of the treated solution.

The efficiency R is defined by: $R (\%) = 100 (\Delta C / C_{in}) Q / Q$ where

$\Delta C = C_{in} - C_{out}$ and $Q \Delta C = J$ is the mass transfer flux. The main finding was that an original, empirical, and simple equation between the efficiency R and the flow rate Q is established:

$R = K' \Delta V Q^{-n}$ where $n \approx 0.5$ or $\text{Log } R = \text{Log } (K' \Delta V) - n \text{Log } (Q)$, a linear logarithmic equation between R and Q . The mass transfer flux $J = Q \Delta C$ is then directly proportional to Q and inversely to : \sqrt{Q}

$J = K Q^n \approx K Q^{0.5}$. This remarkable equation is obtained with various examined salts. This is an important result because it presents strong analogies with the habitual equations of electrochemical hydrodynamics.

The other interesting results are: the Nernst-Planck equation is globally respected; there is an optimal working voltage. At higher voltage, the concentration polarization is easily obtained; we observe water dissociation and neat decrease in efficiency. This problem in EDI may be easily solved by the addition of sacrificial amphoteric salts, which improve seriously the efficiency.

The optimizations of the EDI resin bed has been and remains a serious challenge for the design. We have compared five different configurations. Our results are summarized by this efficiency order: Two layers ordered bipolar bed > homogenous mixed bed > (cationic, anionic, inert) bed.

In this study we have also demonstrated the applicability of this technique for the purification of the diluted heavy metal solutions.

ملخص

الفرز الكهربائي المدمج (EDI) فى استعمال مستمر لانتاج الماء على النقاوة. التجديد الالكترونى المستمر للمبادلات الايونية ذات السرير الممزوج هو الميزة الاساسية لهذه التقنية الحديثة. رغم تطورها السريع لا توجد اى نظرية او معادلات أو آلية واضحة للتجديد أو للنقل. نعالج فى هذا البحث فعالية (EDI) . حيث عالجتنا تأثير الكمون المطبق V . التدفق Q . التركيز C . ونوعية الملح على فاعلية الخلية وذلك بقياس شدة التيار I . و التراكيز C_{in} (التركيز الابتدائى او تركيز الدخول) و C_{tuo} (التركيز النهائى او تركيز الخروج) للمحلول المعالج.

الفاعلية R معروفة ب : $R \% = 100 (\Delta C / C_{in})$

اين $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ و $J = Q \Delta C$

أهم نتيجة تحصلنا عليها فى هذا البحث هي عبارة عن معادلة جديدة وبسيطة تربط بين الفاعلية R

و التدفق Q . وهى كالاتى $R = K' \Delta V Q^{-n}$ أين $n \approx 0.5$

و $\text{Log } R = \text{Log } (K' \Delta V) - n \text{Log } Q$ وهى عبارة عن معادلة لوغاريتمية خطية بين R و Q

حيث $J = Q \Delta C$ يتناسب طرديا مع Q . وعكسيا مع $Q^{1/2}$

هذه المعادلة توافقت مع كل الأملاح المعالجة وهى نتيجة مهمة جدا لأنها تتطابق مع المعادلات الكلاسيكية للكيمياء الكهربائية والهيدروديناميكية. أهم النتائج الأخرى المتحصل عليها هي :

- معادلة نارنست بلانك محفوظة أو مطبقة
- وجود كمون امثل للتشغيل.
- فى الكمون المرتفع يوجد تركيز الاستقطاب . نلاحظ تفكك الماء و انخفاض تام للفاعلية. نلاحظ بان هذا المشكل فى EDI يمكن حله بسهولة بإضافة املاح امفوتيرية.
- لا يزال إيجاد الحالة المثلى للسرير الايونى يمثل تحد حقيقى لاستعمالات هذى التقنية. لهذا الغرض قمنا بمقارنة خمس تمثيلات مختلفة. نتائج الفاعلية المتحصل عليها ملخصة فى الترتيب التالى. سرير منظم بطبقتين ملتصقتين من المبادلات الايونية < سرير ممزوج < سرير (كاتيونى انيونى شامل). فى هذى الدراسة بينا أيضا استعمال و فعالية هذه التقنية فى تنقية المياه الملوثة بالمعادن