



**HAL**  
open science

# Étude d'un procédé hybride de séparation couplant l'électrodialyse à membrane bipolaire et l'échange d'ions : application à la valorisation de solutions diluées d'acide organique

Meysa Jaouadi

► **To cite this version:**

Meysa Jaouadi. Étude d'un procédé hybride de séparation couplant l'électrodialyse à membrane bipolaire et l'échange d'ions : application à la valorisation de solutions diluées d'acide organique. Génie des procédés. Université de Lorraine; École nationale d'ingénieurs de Gabès (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016LORR0208 . tel-01752412

**HAL Id: tel-01752412**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752412v1>**

Submitted on 30 Oct 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

*Spécialité : Génie des procédés et des produits*

ET DE L'UNIVERSITE DE GABES

*Spécialité : Génie Chimique des procédés*

Présentée par

**Meyssa JAOUADI**

**Etude d'un procédé hybride de séparation couplant l'électrodialyse  
à membrane bipolaire et l'échange d'ions : Application à la  
valorisation de solutions diluées d'acide organique**

Thèse présentée et soutenue le 29 Octobre 2016 devant le jury composé de :

Ahmed BELLAGI	: Prof. (Université de Monastir, ENIM)	Président
Sébastien DEON	: MCF, HDR (Université de Bourgogne-Franche-Comté)	Rapporteur
Amor HAFIANE	: Prof. (CERTÉ)	Rapporteur
Laurence MUHR	: Prof. (Université de Lorraine, ENSIC)	Directrice de thèse
Ahmed HANNACHI	: Prof. (Université de Gabès, ENIG)	Directeur de thèse

**RP2E - Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources,  
Procédés, Produits, Environnement  
Ecole Doctorale « Sciences, Ingénierie et Société »**

Thèse préparée au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) et au  
Laboratoire Génie Des Procédés et Systèmes Industriels (GPSI)

ENSIC, 1, rue Grandville BP20451, F-54001 Nancy Cedex, France

ENIG, Rue Omar Ibnelkhattab, 6029 Zrig, Tunisie

# Dédicaces

## **À MON TRÈS CHER PÈRE FATHI**

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

Je te dédie cette thèse qui concrétise ton rêve le plus cher et qui n'est que le fruit de tes conseils et de tes encouragements.

## **À MA TRÈS CHÈRE MÈRE NAIMA**

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

## **À MES CHÈRES SŒURS NIHEL ET RIHAB**

Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué en cotutelle entre l'Université de Lorraine (France) et l'Université de Gabès (Tunisie) et il s'est déroulé sur des périodes alternées entre le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et le Laboratoire Génie des Procédés et Systèmes Industriels (GPSI) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès.

De nombreuses personnes ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse et je tiens à leur faire part de mes profondes gratitude.

Mes premiers remerciements s'adressent à mes deux directeurs de thèse.

J'adresse mes profondes gratitude à Monsieur Ahmed HANNACHI, Professeur à l'ENIG, à qui je dois la direction de cette thèse. Je tiens à lui exprimer mes respectueux remerciements pour son accueil au sein de son groupe de recherche, pour la qualité de la formation dont il m'a fait bénéficier, pour les conseils et les aides efficaces qu'il m'a généreusement prodigués tout au long de ces quatre années et pour la confiance qu'il m'a accordée pour mener cette thèse.

Merci à celle qui m'a accueillie à mon arrivée à Nancy et qui m'a accompagnée tout au long de ces quatre années. Il s'agit bien sûr de Laurence MUHR.

Merci Laurence de m'avoir guidée dans ce travail et de t'être toujours montrée très disponible malgré ton emploi du temps extrêmement chargé. J'ai énormément appris à tes côtés. Tu as également su détecter les moments où il fallait me redonner confiance, et tu as toujours trouvé les mots justes pour me re-booste quand j'avais l'impression de ne pas m'en sortir avec les manip. Ta gentillesse et tes encouragements ont été une des clés de la construction de cette thèse. Je ne l'oublierai pas.

Je remercie vivement M. Ahmed Bellagi pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance et M. Sébastien DEON et M. Amor HAFIANE, rapporteurs de ce mémoire pour l'attention particulière qu'ils ont portée à ce travail.

Je m'associe à mon directeur de thèse, Professeur Ahmed HANNACHI, pour remercier, le Groupe Chimique Tunisien (GCT), pour sa contribution financière au bon déroulement de ce travail de doctorat.

Une partie des ces travaux s'est déroulée à l'ENSIC Nancy, au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés LRGP. Je tiens donc à remercier les techniciens du laboratoire et les personnels de l'atelier mécanique et l'ensemble des thésards et autres stagiaires qui ont contribué à rendre ces quelques mois aussi productifs.

Durant ces années, le soutien sans borne de ma famille a contribué à me faire avancer. Un immense merci à ma famille que j'aime tant. Un grand merci à mes parents pour m'avoir fait confiance quelle que soit la voie que j'empruntais. Je remercie également très très fort mes deux sœurs. Ma famille a été une source constante d'encouragement, de soutien et de joie.

La naissance de mon fils, le plus beau cadeau que je n'ai jamais reçu, a embelli ma vie et m'a donné chaque jour de nouvelles ressources. Dali a égayé ces années et qui, sans le savoir, m'a souvent aidé à retrouver le moral quand je pensais l'avoir perdu...

Mes dernières pensées vont évidemment à celui qui partage mon cœur et ma vie, mon mari Zakaria, pour m'avoir soutenue lors de la finalisation de cette thèse. Tu m'as connu à une période... disons... « légèrement » stressante... Je crois donc que tu peux tout supporter après cela. Merci d'avoir rendu les derniers mois de thèse beaucoup plus agréables. Merci pour ta présence, ton écoute et ton soutien.

Il va m'être difficile de remercier toutes celles et ceux que j'ai côtoyés pendant ces années.

Un grand merci à ceux qui m'ont ouvert leur porte et offert leur amitié qu'ils soient assurés de ma reconnaissance.

# Résumé

Le présent travail est dédié à l'étude d'un procédé hybride couplant l'électrodialyse à membrane bipolaire et l'échange d'ions. Cette étude est appliquée au traitement de solutions diluées d'acide acétique. L'objectif est double : acquérir une compréhension théorique des processus de transfert et des mécanismes qui impactent la consommation énergétique de ce système hybride et, de façon plus appliquée, proposer une configuration de cellule qui permette d'éliminer l'acide de la solution traitée en la transférant vers un compartiment de concentration. Cette configuration doit permettre d'obtenir le taux de purification le plus élevé possible tout en minimisant la consommation d'énergie. Des critères visant à optimiser le choix des résines échangeuses d'ions (fortes ou faibles) dans les compartiments de dilution sont proposés. L'intérêt de l'utilisation d'une résine cationique forte sous forme  $H^+$  dans le compartiment de concentration est par ailleurs mise en évidence, conduisant à une diminution de la résistance du compartiment et de ce fait de la consommation d'énergie. Une étude réalisée sur des systèmes « couplés » et « découplés » a permis d'identifier les contributions résistives des différents éléments de l'empilement. Cette approche a conduit à la détermination des paramètres d'un modèle qui permet de prévoir la résistance électrique d'un lit de résine dans une solution donnée. Les consommations spécifiques d'énergie (kWh/kg d'acide transféré) ont été évaluées en fonction du taux de purification souhaité. L'ensemble de l'étude a permis d'établir des recommandations pour la conception de la cellule et pour le choix des paramètres opératoires.

Mots clés : Procédé hybride de séparation - Echange d'ions - Electrodialyse à membrane bipolaire – Récupération d'acides organiques -Traitement de solutions diluées.

# Abstract

This work is dedicated to the study of a hybrid separation process involving bipolar membrane electro dialysis and ion exchange. This study is applied to the treatment of diluted effluents. The aim is first to acquire a theoretical understanding of transfer processes and mechanisms that affect energy consumption of this hybrid system. Then, in a more applied way, the objective is to be able to propose a cell configuration that allows to remove the acid from the treated solution by transferring it to a concentration compartment. This configuration must allow to obtain the highest purification rates as possible while minimizing energy consumption. Criteria aiming at optimizing ion exchange resins (strong or weak) in dilution compartment are proposed. The interest of the introduction of strong cationic resin under  $H^+$  form in the concentrated compartment is highlighted, as it enables reducing compartment resistance and hence energy consumption. Furthermore, experimental measurements successively conducted with “decoupled” and “coupled” systems identified resistive contributions of the different elements of the stack. This approach led to the determination of parameters of a model which predicts the resin bed electrical resistance in a given solution. Specific energy consumption (kWh/Kg transferred acid) was evaluated as a function of the desired purification rate. All the work led to recommendations for the cell design and for the choice of operating parameters.

Keywords : Hybrid separation process – Ion exchange – Bipolar membrane electro dialysis – Organic acid recovery - Diluted solutions treatment



# Table de matière

## Sommaire

Dédicaces .....	i
Remerciements .....	ii
Résumé .....	iv
Abstract .....	v
Table de matière .....	6
Nomenclature .....	9
Liste des figures .....	11
Liste des Tableaux .....	14
Introduction générale .....	15
CHAPITRE I : Etude Bibliographique .....	17
I.1 Echange d'ions .....	17
I.1.1 Principe de base .....	17
I.1.2 Propriétés générales des résines échangeuses d'ions .....	18
I.1.3 Les processus mis en jeu lors d'une opération d'échange d'ions .....	21
I.1.4 Propriétés électrochimiques des résines échangeuses d'ions .....	27
I.2 Procédés de séparation électro-membranaires .....	30
I.2.1 Principes de base de l'électrodialyse et exemples d'application .....	30
I.2.2 Propriétés générales des membranes utilisées en électrodialyse .....	31
I.2.3 Configuration de cellules d'électrodialyse .....	33
I.2.4 Les mécanismes mis en jeu .....	35
I.3 Procédés hybrides électrodialyse/échange d'ions .....	43
I.3.1 Les verrous de l'échange d'ions et de l'électrodialyse .....	43
I.3.2 Mise en œuvre du procédé hybride électrodialyse-échange d'ions - Applications au cas du traitement de l'eau .....	43
I.3.3 Les enjeux liés à la purification et à la concentration d'acides organiques .....	44
I.4 Conclusion .....	47
CHAPITRE II : Matériels et Méthodes .....	48
II.1 Dispositif expérimental .....	48
II.1.1 Description du pilote IEX-EDMB .....	48
II.1.2 Produits et Matériaux utilisés .....	50
II.2 Variables contrôlées et techniques d'analyse .....	51
II.2.1 Variables contrôlées .....	51
II.2.2 Techniques d'analyse .....	51

II.3 Détermination des performances du procédé .....	57
II.3.1 Bilans de matière .....	58
II.3.2 Consommation d'énergie .....	60
II.3.3 Rendement faradique .....	60
II.3.4 Taux de purification du compartiment dilué .....	60
II.4 Conclusion .....	61
CHAPITRE III : LES MECANISMES MIS EN JEU : ETUDE EXPERIMENTALE DES PROCESSUS « DECOUPLES » ET « COUPLES » .....	62
III.1 Détermination des fronts d'échange d'ions $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{OH}^-$ .....	63
III.1.1 Cas de la résine anionique forte Ambersep 900 .....	63
III.1.2 Cas de la résine anionique faible Diaion WA30 .....	68
III.2. Concentration d'une solution d'acide acétique par EDMB (sans résine) : identification des verrous .....	71
III.3 Détermination expérimentale des différentes contributions résistives du système hybride .....	74
III.3.1 Mesure de la résistance des compartiments électrolytiques .....	76
III.3.2 Mesure de la résistance des membranes anioniques .....	78
III.3.3 Mesure de la résistance de la membrane bipolaire .....	81
III.3.4 Mesure de la résistance des compartiments de dilution et de concentration .....	82
III.4 Le vieillissement des membranes : impact de l'hybridation et précautions associées	83
III.4.1 Impact lié à la résistance mécanique .....	84
III.4.2 Impact lié au pH des solutions en contact avec la membrane .....	85
III.4.3 Impact du courant et de la densité de courant locale .....	86
III.4.4 Impact lié à la température .....	87
III.5 Conclusion .....	87
CHAPITRE IV : Etude expérimentale appliquée au traitement d'une solution d'acide acétique	89
IV.1. Influence du type de résine (forte ou faible) dans le compartiment de dilution .....	90
IV.1.1 Cas de la résine anionique faible DIAION WA 30 .....	90
IV.1.2 Cas de la résine anionique forte AMBERSEP 900 .....	96
IV.2 Influence de l'introduction de résine cationique forte dans le compartiment de concentration .....	103
IV.2.1 Cas du système DIAION WA 30 (Compartiment de dilution) -AMBERLITE IRN77 (Compartiment de concentration) .....	104
IV.2.2 Cas du système AMBERSEP 900 (Compartiment de dilution) - AMBERLITE IRN77 (Compartiment de concentration) .....	106
IV.3 CONCLUSION .....	109
CHAPITRE V : Consommation énergétique du système IEX-EDMB .....	111
V.1. Etude des contributions résistives des compartiments de dilution et de concentration .....	112
V.2 Etude de la résistance d'un lit de résines échangeuses de cations fortes .....	115

V.3 Discussion concernant la valeur de la résistance du compartiment de concentration en l'absence de résine cationique.....	118
V.4 Etudes de la résistance des lits de résine anionique.....	120
V.5 Evaluation de la consommation énergétique en fonction des taux de purification obtenu dans le compartiment de dilution .....	124
V.6 CONCLUSION.....	127
Conclusion générale & Perspectives .....	128
Références bibliographiques .....	132
Annexes .....	139

# Nomenclature

$a_m(C^+)$  : Activité d'un cation dans la membrane (mol/l).

$a_s(C^+)$  : Activité d'un cation dans la solution (mol/l).

$C_i$  : Concentration de l'ion  $i$  dans la couche limite (mol/l).

$C_i^s$  : Concentration de l'ion  $i$  dans la solution (mol/l).

$C_i^{ms}$  : Concentration de l'ion  $i$  à l'interface membrane/solution (mol/l).

$C_{AC}$  : Concentration globale en acide (mol/l).

$C_i^0$  : Concentration de l'espèce  $i$  dans la solution d'alimentation (mol/l).

$D_i$  : Coefficient de diffusion de l'ion  $i$  ( $m^2/s$ ).

$E$  : Energie consommée(J).

$e$  : Epaisseur du compartiment

$F$  : Constante de faraday ( $C.eq^{-1}$ ).

$h_k$  : Coefficient de Kozeny ( $4.5 \pm 1$ )

$I$  : Intensité de courant (A).

$i$  : Densité de courant ( $A/cm^2$ ).

$L$  : Longueur de la colonne (m)

$N$  : Nombre de moles d'ions acétates fixés sur la résine.

$Pe(t)$  : Puissance électrique consommée au cours du temps (W)

$Q$  : Débit volumique ( $m^3/s$ )

$q_i$  : Capacité du lit de résine (eq).

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ).

$S$  : Surface d'échange de la membrane ( $m^2$ )

$T$  : Température en K.

$t$  : Temps (min,s).

$\bar{t}_i$  : Nombre de transport de l'ion  $i$  dans la membrane.

$t_i$  : Nombre de transport d'un ion  $i$  dans la couche limite.

$U$  : Tension électrique (V).

$U_0$  : Tension de la cellule à courant nul (V).

$u$  : Vitesse interstitielle ( $m.s^{-1}$ )

V: Volume percolé de la solution d'acide acétique(L)

$z_i$  : valence d'un ion i.

### **Lettres grecques**

$\delta$  : Epaisseur de la couche limite (m).

$\rho$  : Masse volumique (Kg/m<sup>3</sup>).

$\lambda_i$  : Conductivité molaire de l'ion sur la résine.

$\varepsilon$  : Porosité externe du lit de résine

$\eta$  : Rendement faradique.

$\eta_R$  : Taux de récupération.

$\eta_a$  : Surtensions de l'anode.

$\eta_c$  : Surtensions de la cathode.

$\mu$  : Viscosité de la phase mobile (Pa.s)

$u_i$  : Mobilité électrique de l'espèce ionique

$\rho$  : Résistivité de la solution ( $\Omega.m$ )

$\mu_m(C^+)$  : Potentiel chimique de l'ion  $C^+$  dans la membrane.

$\mu_s(C^+)$  : Potentiel chimique de l'ion  $C^+$  dans la solution.

$\mu_m^0(C^+)$  : Potentiel chimique standard de l'ion  $C^+$  dans la membrane.

$\mu_s^0(C^+)$  : Potentiel chimique standard de l'ion  $C^+$  dans la solution.

$\phi_m$  : Potentiel électrique dans la membrane.

$\phi_s$  : Potentiel électrique dans la solution.

$\kappa$  : Conductivité en Siemens par mètre (S/m)

$\kappa_b$  : Conductivité spécifique du lit

$\kappa$  : Conductivité spécifique de la phase liquide (phase continue)

$\kappa_r$  : Conductivité spécifique du solide (phase discontinue)

# Liste des figures

Figure I- 1: Fonctionnement d'une résine cationique.....	19
Figure I- 2: Isotherme d'échange d'ions A et B [Helfferich, 1962]. 1 : une isotherme linéaire $K_{B,A} = 1$ ; 2 : une isotherme concave $K_{B,A} > 1$ (échange favorable à l'ion B) ; 3 : une isotherme convexe $K_{B,A} < 1$ (échange défavorable à l'ion B) ; 4: une isotherme sigmoïde .....	24
Figure I- 3: Limitation par diffusion externe.....	24
Figure I- 4: Limitation par diffusion interne .....	25
Figure I- 5: Front de saturation dans une colonne.....	26
Figure I- 6: Propagation d'un front de saturation dans la colonne.....	27
Figure I- 7: Front de percée de saturation .....	27
Figure I- 8: Conductivité spécifique d'un lit en fonction de la conductivité spécifique de la solution interstitiel (NaCl) [Helfferich, 1962] : ● valeurs expérimentales pour l'Amberlite IR 120 ○ valeurs expérimentales pour la Dowex 50-X8 .....	29
Figure I- 9: Représentation schématique pour les applications industrielles diversifiées des membranes échangeuses d'ions [R.K. Nagarale, 2005].....	31
Figure I- 10: Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions.....	32
Figure I- 11: Principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire [Jaime-Ferrer, 2008 ; Wang, 2011].....	33
Figure I- 12: Electro dialyse conventionnelle - Configuration à deux compartiments [Roux de Balman, 2006] .....	34
Figure I- 13: Electro dialyse à membranes bipolaires - Configuration à trois compartiments [Roux de Balman, 2006] .....	35
Figure I- 14: Représentation schématique des phénomènes de transport mis en jeu en électrodialyse. [Roux de Balman, 2006] .....	36
Figure I- 15: Comparaison du coefficient de diffusion de l'acide formique pour différentes membranes anioniques [J.S.Jaime-Ferrer, 2008] .....	36
Figure I- 16: Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique [P.Brun, 1989] .....	40
Figure I- 17: Evolution des propriétés physico-chimiques d'une membrane anionique en fonction du temps : (a) 2M NaOH, (b) 2M HCl, (c) HCl-NaOH cycle de nettoyage [Vasquez, 2016] .....	42
Figure I- 18: Schéma du principe de l'électrodéionisation de (GANZI et al, 1987).....	45
Figure I- 19: Représentation schématique des profils de concentration de l'ion Tar <sup>2-</sup> -des deux côtés de la membrane échangeuse d'anions [Zhang, 2009].....	47
Figure II- 1: Photographie du pilote EDMB-IEX.....	49
Figure II- 2: Schéma de principe expliquant le transfert de l'acide acétique .....	50
Figure II- 3: Photographie du système de chromatographie ionique DIONEX.....	53
Figure II- 4: Courbe d'étalonnage de l'acide acétique .....	53
Figure II- 5: Comparaison des concentrations d'acide acétique obtenues par dosage acido-basique et par chromatographie ionique (Evolution de la concentration d'acide dans le compartiment dilué au cours du temps - Expérience AF+CF décrite dans le chapitre IV) .....	54
Figure II- 6: Chromatogramme obtenu pour le premier échantillon de la figure 2-5 .....	54
Figure II- 7: Représentation schématique du mode de circulation des solutions et des échantillonnages .....	58
Figure III- 1: Configuration du pilote pour le procédé d'échange d'ions en l'absence de courant dans le cas d'une résine anionique forte (Ambersep 900) .....	63
Figure III- 2: Evolution de la concentration de la solution d'acide acétique en fonction du volume percolé.....	65
Figure III- 3: Illustration de la méthode de calcul du nombre de moles adsorbées sur la résine .....	66
Figure III- 4: Evolution de la concentration en sortie de colonne en fonction du temps .....	66
Figure III- 5: Evolution du pH en fonction du temps.....	67

Figure III- 6: Evolution de la conductivité en fonction du temps .....	67
Figure III- 7: Evolution de la concentration de la solution d'acide acétique en fonction du volume percolé.....	68
Figure III- 8: Evolution de la concentration en acide acétique en fonction du temps .....	70
Figure III- 9: Evolution du pH en fonction du temps.....	70
Figure III- 10: Evolution de la conductivité en fonction du temps .....	70
Figure III- 11: Configuration du pilote EDMB-IEX - Pour les mesures dites « EDMB sans résine », aucune résine n'est introduite dans le compartiment N°2.....	72
Figure III- 12: Concentration dans le compartiment dilué en fonction du temps pour une densité de courant de 17.5 mA/cm <sup>2</sup> [Alia, 2013] .....	72
Figure III- 13: Evolution de la différence de potentiel aux bornes de la cellule en fonction du temps [Alia, 2013] .....	73
Figure III- 14: Configuration du pilote en présence des compartiments électrolytiques seuls.....	75
Figure III- 15: Configuration du pilote en présence des compartiments électrolytiques et d'une membrane anionique.....	75
Figure III- 16: Configuration du pilote en présence des compartiments électrolytiques et d'une membrane bipolaire .....	76
Figure III- 17 : Mesure de la tension aux bornes de la cellule illustrée sur figure III-14 (compartiments électrolytiques seuls) en fonction du courant imposé .....	76
Figure III- 18: Tension en fonction du courant dans le cas des compartiments électrolytiques en présence d'une membrane anionique AMX.....	78
Figure III- 19: Tension en fonction du courant dans le cas des compartiments électrolytiques en présence d'une membrane anionique ACS .....	78
Figure III- 20: Tension en fonction du courant dans le cas des compartiments électrolytiques en présence d'une membrane anionique ACM .....	79
Figure III- 21: Conductivité de différentes membranes anioniques en fonction de la concentration en NaCl(M) [Elattar, 1998].....	81
Figure III- 22: Calcul de $U_{cell}(V) - 4.6 * I(A)$ en fonction de I dans le cas du dispositif constitué des compartiments électrolytiques et de la membrane bipolaire .....	82
Figure III- 23: Dégradation d'une membrane anionique AMX après un contact de deux jours avec la résine anionique sous forme OH <sup>-</sup> (sans application de courant) .....	85
Figure III- 24: Agrandissement d'une zone de la membrane qui est présentée sur la figure III-23.....	85
Figure III- 25: Représentation schématique de la surface de la membrane en l'absence et en présence de résine .....	87
Figure IV- 1: Configuration de l'empilement EDMB-IEX dans le cas de l'utilisation de résines anioniques dans le compartiment de dilution .....	91
Figure IV- 2: Evolution de la tension de la cellule en fonction du temps .....	91
Figure IV- 3: Evolution de la conductivité des deux compartiments en fonction du temps.....	92
Figure IV- 4: Evolution du pH des deux compartiments en fonction du temps .....	92
Figure IV- 5: Evolution de la concentration des deux compartiments en fonction du temps.....	93
Figure IV- 6: Evaluation de la quantité nette transférée de l'acide en fonction du temps (Résine anionique faible (Diaion WA30) dans le compartiment de dilution).....	94
Figure IV- 7: Evolution du nombre de moles régénérés en fonction du temps (Résine anionique faible (Diaion WA30) dans le compartiment de dilution) .....	95
Figure IV- 8: Energie consommée en fonction du nombre de moles transférées .....	96
Figure IV- 9: Evolution de la tension de la cellule en fonction du temps .....	97
Figure IV- 10: Evolution de la conductivité des deux compartiments en fonction du temps.....	97
Figure IV- 11: Evolution du pH des deux compartiments en fonction du temps .....	98
Figure IV- 12: Evolution de la concentration des deux compartiments en fonction du temps.....	98
Figure IV- 13: Evaluation de la quantité nette transférée de l'acide en fonction du temps (Résine anionique forte (Ambersep900) dans le compartiment de dilution) .....	99
Figure IV- 14: Evolution du nombre de moles régénérés en fonction du temps (Résine anionique forte (Ambersep900) dans le compartiment de dilution) .....	99

Figure IV- 15: Comparaison du nombre de moles transférées du compartiment dilué vers le compartiment concentré en fonction du temps en utilisant les résines anioniques fortes (Ambersep 900) ou résines anioniques faibles (Diaion WA30) dans le compartiment dilué.....	100
Figure IV- 16: Comparaison de la concentration de l'acide acétique dans le compartiment dilué en fonction du temps en utilisant les résines anioniques fortes (Ambersep 900) ou résines anioniques faibles (Diaion WA30) dans le compartiment dilué .....	100
Figure IV- 17: Comparaison du pH de la solution dans le compartiment dilué en fonction du temps en utilisant les résines anioniques fortes (Ambersep 900) ou résines anioniques faibles (Diaion WA30) dans le compartiment dilué .....	101
Figure IV- 18: Comparaison de l'énergie consommée en fonction du nombre de moles transférées en utilisant les résines anioniques fortes (Ambersep 900) ou résines anioniques faibles (Diaion WA30) dans le compartiment dilué .....	101
Figure IV- 19: Configuration de l'empilement EDMB-IEX dans le cas de l'utilisation de résines anioniques dans le compartiment de dilution et de résines cationiques fortes dans le compartiment de concentration .....	103
Figure IV- 20: Evolution de tension en fonction du temps .....	104
Figure IV- 21: Comparaison du nombre de moles transférées d'acide acétique du compartiment dilué au compartiment concentré en fonction du temps en présence (Diaion WA30 / Amberlite IRN77) et absence (DiaionWA30) des résines cationiques fortes dans le compartiment concentré.....	104
Figure IV- 22: Comparaison de l'énergie consommée en fonction du nombre de moles transférées en présence (Diaion WA30 / Amberlite IRN77) et absence (DiaionWA30) des résines cationiques fortes dans le compartiment concentré .....	105
Figure IV- 23: Représentation schématique du contact existant entre les résines et la membrane anionique lors du transfert des ions Ac-.....	106
Figure IV- 24: Evolution de tension en fonction du temps .....	107
Figure IV- 25: Comparaison du nombre de moles transférées d'acide acétique du compartiment dilué au compartiment concentré en fonction du temps en présence (Ambersep900/ Amberlite IRN77) et absence (Ambersep900) des résines cationiques fortes dans le compartiment concentré.....	107
Figure IV- 26: Comparaison de l'énergie consommée en fonction du nombre de moles transférées en présence (Ambersep900/ Amberlite IRN77) et absence (Ambersep900) des résines cationiques fortes dans le compartiment concentré .....	108
Figure IV- 27: Comparaison du nombre de moles d'ions Ac- remplacés par des ions OH- sur la résine anionique en fonction de la nature de la résine (forte/faible) lorsque l'expérience est conduite en présence de résine cationique dans le compartiment de concentration .....	109
Figure V- 1: Evolution de la différence de potentiel aux bornes de la cellule en fonction du temps pour les quatre configurations étudiées.....	112
Figure V- 2: Le modèle " porous plug " [Mahmoud, 2006]. En haut: représentation schématique des trois trajets pour le courant. En bas à gauche, modèle simplifié consistant en trois éléments de conductance en parallèle. En bas à droite, extension du modèle .....	115
Figure V- 3: Comparaison de la conductivité spécifique du lit (résine cationique forte sous forme H+) et de la conductivité spécifique (interstitielle) en solution en fonction de la concentration en acide acétique de la solution d'acide .....	117
Figure V- 4: Représentation schématique du transport des ions H <sup>+</sup> générés par la membrane bipolaire et des ions Ac <sup>-</sup> transférés au sein du compartiment de concentration .....	119
Figure V- 5: Variation de la concentration en acide acétique dans le compartiment de dilution et du nombre de moles transférées au cours du temps (configuration AF+CF).....	125
Figure V- 6: Consommation spécifique d'énergie (KWh/Kg d'acide acétique transféré) en fonction de la concentration finale visée dans le compartiment de dilution (concentration initiale : 0.033 M).....	126



# Liste des Tableaux

Tableau I- 1: Avantages et inconvénients des différentes résines [Lewatit, 1992].....	22
Tableau II- 1: Propriétés des résines échangeuses d'ions .....	50
Tableau II- 2: Propriétés des membranes .....	51
Tableau II- 3: Comparaison des conductivités théoriques et mesurées dans les compartiments dilués et concentrés (Expérience AF+CF décrite dans le chapitre IV) .....	56
Tableau II- 4: Concentrations en ions $H^+$ (dosage acido-basique) et concentration en ions $Cl^-$ (chromatographie ionique) dans le cas des échantillons prélevés dans le compartiment concentré (expérience AF+CF) .....	57
Tableau III- 1: Conditions opératoires pour le procédé d'échange d'ions en l'absence de courant dans le cas d'une résine anionique forte (Ambersep 900).....	64
Tableau III- 2: Variation du pH, de la conductivité, de la concentration en acide acétique et du volume percolé de l'acide acétique .....	64
Tableau III- 3: Conditions opératoires pour le procédé échange d'ions en l'absence de courant dans le cas d'une résine anionique faible (Diaion WA30).....	68
Tableau III- 4: Variation du pH, de la conductivité, de la concentration d'acide acétique et du volume percolé en fonction du temps.....	69
Tableau III- 5: Consommation énergétique du procédé pour un taux de purification de 50% .....	73
Tableau III- 6: Propriétés des membranes anioniques .....	80
Tableau V- 1: Contribution résistive des compartiments de dilution et de concentration .....	113
Tableau V- 2: Conductivité de différentes résines cationiques sous forme $H^+$ ou sous forme $Cu^{2+}$ et les paramètres qui interviennent dans le modèle d'écoulement [Mahmoud, 2006].....	124

# Introduction générale

Le présent travail entre dans le cadre de l'intensification de procédés grâce au développement de techniques hybrides.

Nous nous intéressons ici à un procédé qui couple une électrodialyse à membrane bipolaire et de l'échange d'ions.

L'objectif de cette hybridation est ici de développer un procédé séparatif qui ne génère pas d'effluent. Le travail est appliqué à la séparation d'acides organiques.

Pour identifier des hybridations intéressantes, il est nécessaire, dans un premier temps, d'effectuer un diagnostic sur les techniques 'seules' afin de déterminer leurs principaux verrous. Ainsi, dans une première partie de ce travail, seront détaillées les techniques de l'électrodialyse et l'échange d'ions. Un état de l'art concernant l'hybridation de ces deux techniques sera ensuite réalisé. Ces études feront l'objet du chapitre I.

Le chapitre II sera dédié à la description du pilote expérimental, aux techniques d'analyse mise en œuvre ainsi qu'aux bilans et calculs réalisés pour évaluer les performances du procédé.

Le travail qui est présenté dans le chapitre III vise quant à lui à répondre à la question suivante : quelles sont les étapes limitantes des mécanismes mis en jeu dans ce procédé hybride et quels sont les principaux facteurs qui influencent la consommation d'énergie ?

Il s'agira alors de développer des méthodologies qui permettent d'acquérir une meilleure compréhension de ces processus. Des expériences seront ainsi réalisées à l'aide de dispositifs successivement « découplés » et « couplés ».

Les performances du système global seront enfin étudiées. L'application de cette étude concerne l'élimination d'acide acétique dans des solutions faiblement chargées.

Ce travail expérimental fait l'objet du chapitre IV. Cette étude peut s'appliquer au traitement d'effluent de fermentation ou au traitement en cours de fabrication de milieux fermentaires pour éliminer des molécules inhibitrices. Le dispositif utilisé comporte de nombreux degrés de liberté puisqu'il est possible d'introduire ou non des résines dans certains compartiments, de faire varier la nature de ces résines, la nature des membranes...

Les performances de plusieurs architectures seront ainsi comparées en termes d'efficacité, de purification et de consommation énergétique.

L'étude de la consommation énergétique fera alors plus spécifiquement l'objet du chapitre V.

La consommation d'énergie étant liée, pour un courant imposé donné, à la valeur de la différence de potentiel aux bornes de la cellule, il s'avère essentiel de bien connaître les contributions résistives des différents éléments de l'empilement.

La spécificité de notre dispositif est la présence de lits de résines échangeuses d'ions. Nous nous intéresserons ainsi plus particulièrement à la résistance de ces lits selon la nature de la résine (anionique faible, anionique forte, cationique forte) et selon la nature de la solution qui percole en prenant en compte l'évolution de la concentration en acide acétique au cours du temps. Nous nous intéresserons également à l'impact de la présence de membranes bipolaires en contact des lits de résines sur le caractère résistif des compartiments correspondants.

Le travail conduira ainsi à l'évaluation de la consommation spécifique d'énergie (kwh/kg d'acide acétique transféré) selon le taux de purification souhaité. Il s'agira alors de dégager quelques règles pour conduire un tel procédé de façon optimale.

# CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Avant de s'intéresser au procédé hybride qui constitue le cœur de notre travail, il est important, dans un premier temps, de s'intéresser à chacune des techniques considérées séparément. Une première partie de cette étude bibliographique présente ainsi un état de l'art sur les procédés d'échange d'ions, puis sur les procédés électro-membranaires. Nous nous intéresserons ensuite aux travaux qui ont déjà été réalisés avec ce type d'hybridation. Il s'agira ensuite de considérer le domaine d'application étudié, à savoir les enjeux liés à la purification et à la concentration d'acides organiques.

## I.1 Echange d'ions

### I.1.1 Principe de base

La première utilisation de l'échange d'ions date des années 1950 et visait à éliminer des métaux polluants des eaux de rinçage (Costa, 1952). L'échange d'ions trouve aujourd'hui de nombreuses applications et est un procédé très utilisé notamment pour la récupération des matières premières et pour le contrôle de la pollution aqueuse.

L'échange d'ions un procédé dans lequel les ions d'un certain signe contenus dans une solution sont retirés de cette solution par fixation sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par d'autres ions de même signe libérés par le solide. L'échange d'ions est stoechiométrique : un ion sortant de l'échangeur doit être remplacé par un ion équivalent de la solution afin de préserver l'électroneutralité dans l'échangeur et dans la solution.

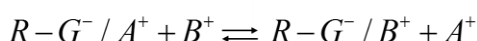
La réaction d'échange d'ions est réversible et sélective. Elle est régie par la loi des équilibres chimiques.

Dans le cas d'un échange monovalent/ monovalent, l'échange de deux ions sur un matériau échangeur d'ions est représenté par :

Echange anionique :



Echange cationique :



Les échangeurs d'ions se présentent le plus souvent sous forme de billes sphériques, mais peuvent exister parfois sous forme de fibres. Un échangeur d'ions est composé d'une matrice insoluble qui porte des groupes chargés, chimiquement liés et des ions mobiles de charge opposée [Wei, 2011].

### **I.1.2 Propriétés générales des résines échangeuses d'ions**

Les résines sont des échangeurs d'ions qui ne peuvent échanger qu'une quantité définie d'ions. La résine est un solide macromoléculaire insoluble dans l'eau constitué d'un squelette de base et de groupes fonctionnels ionisables au niveau desquels se fait l'échange d'ions : cet échange est réversible et quantitatif avec les ions provenant d'une solution avec laquelle ils sont en contact.

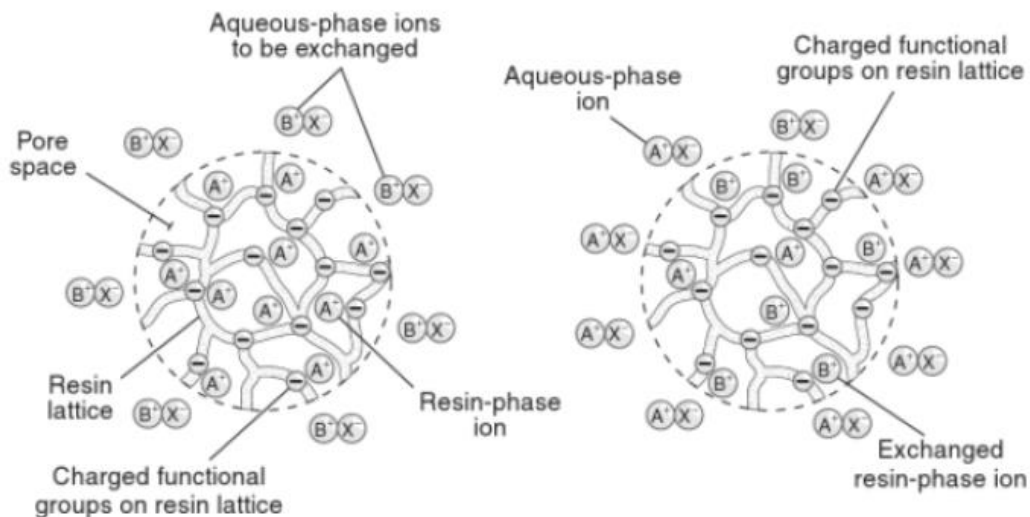
Il existe plusieurs catégories de résines selon la nature des groupements fonctionnels fixés sur le squelette polymérique. Certaines résines portent des groupements assez spécifiques pour avoir une affinité importante pour des familles d'ions données (résines chélatantes, résines de spécialité spécifiques à certains polluants...). Les résines les plus répandues correspondent aux deux catégories suivantes :

- les résines cationiques (ou échangeuses de cations) faiblement ou fortement acides : dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type anionique.
- les résines anioniques (ou échangeuses d'anions) faiblement ou fortement basiques : dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type cationique.

Les deux squelettes de résines les plus communs sont les polystyréniques et les polyacrylates. Le squelette de la résine est façonné chimiquement de manière à obtenir une bille sphérique de taille définie. Le structure de la résine est dite macroporeuse ou de type gel.

Selon la résine utilisée, certains anions ou cations seront enlevés en premier en fonction de l'affinité de cette résine. Ce qui détermine la sélectivité d'une résine est d'une part l'ion avec lequel elle a été régénérée et d'une autre part la charge ionique, le poids moléculaire et la concentration des ions en solution.

Le processus d'échange ionique est purement stœchiométrique. En effet, le nombre de site chargé sur la résine déterminera le nombre d'ions ciblés qui pourront être enlevés, comme l'indique la figure I-1. Lorsque tous les sites sont épuisés, il faut procéder à la régénération de la résine, c'est-à-dire recharger les groupes fonctionnels avec l'ion à échanger.



**Figure I- 1: Fonctionnement d'une résine cationique**

Une résine échangeuse d'ions est caractérisée par sa capacité d'échange, son taux de réticulation, sa stabilité, sa densité, sa granulométrie, sa rétention d'humidité et son affinité.

### I.1.2.1 Capacité d'échange

La capacité d'échange est la caractéristique la plus importante d'un échangeur d'ions puisqu'elle correspond au pouvoir de rétention des ions jusqu'à la saturation. C'est le nombre de moles de charge d'ions que la résine peut échanger par unité de masse. Elle est exprimée par Kg de résine sèche (ou par  $\text{dm}^3$  de résine humide). Elle varie approximativement de 3 à 6 eq/Kg suivant le type de résine. Les valeurs de capacité d'échange peuvent être données en (eq/L) ou en (eq/g). Dans la pratique, on se rapporte souvent à un volume de lit de résine échangeuse d'ions ( $\text{eq/L}_{\text{lit}}$ ) [Wei, 2010 ; Schab, 2010].

Dans le cas des résines fortes, les groupes échangeurs sont complètement dissociés en solution aqueuse et la capacité d'échange est donc fortement corrélée au nombre de groupes fonctionnels greffés sur les chaînes polystyréniques de la résine.

Plusieurs définitions de la capacité peuvent être valides et ont été utilisées dans la littérature [Helfferich, 1962].

La « capacité maximale » correspond au nombre de groupes échangeurs ionisés pour une quantité spécifique de résine. Elle peut être une « capacité massique spécifique » exprimée en  $\text{meq/g}_{\text{sec}}$  ou  $\text{meq/g}_{\text{humide}}$  sous forme  $\text{H}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ .

- La « capacité apparente » (ou effective) est égale au nombre de contre-ions échangeables pour une quantité donnée de résine ( $\text{meq/g}_{\text{sec}}$  ou  $\text{meq/g}_{\text{humide}}$  ou  $\text{eq/L}$  sous forme  $\text{H}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ ). Sa valeur est confondue avec la valeur de capacité maximale dans les cas des résines fortes dont les groupements échangeurs sont entièrement dissociés.

- La « capacité utile » est celle utilisée lorsque l'on se place dans des conditions opératoires telles que l'équilibre n'est pas atteint. Elle est donc obligatoirement inférieure à la capacité maximale.
- La « capacité de percement » est celle utilisée lors des opérations en colonne et correspond à la capacité utilisée jusqu'à ce qu'un critère sur la concentration des ions en sortie soit atteint.

### **I.1.2.2 Taux de réticulation**

C'est le pourcentage de divinylbenzène (DVB) présent dans la structure de la matrice. Les résines échangeuses d'ions sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais vu que le réseau macromoléculaire est poreux, l'eau peut pénétrer à l'intérieur, ce qui produit un gonflement notable. Plus le taux de DVB est élevé plus le gonflement est faible ; les résines plus réticulées résistent mieux aux milieux oxydants.

### **I.1.2.3 Stabilité**

Les résines doivent résister à diverses formes de stress :

- Stress mécanique dans les cas de transfert de résine ou de perte de charge élevée
- Stress osmotique dû aux changements de volume
- Stress thermique dans les cas de température élevée ou de variations de température
- Empoisonnement par matières organiques

Les résines échangeuses d'ions doivent assurer plusieurs années de service. Leur stabilité dans le temps est donc primordiale.

### **I.1.2.4 Densité**

La densité des résines est une caractéristique importante car elle conditionne leur comportement hydraulique.

### **I.1.2.5 Granulométrie**

Le choix de la granulométrie est un compromis : une résine fine aura une bonne capacité utile, mais une perte de charge élevée, et un excès de fines peut conduire au colmatage des collecteurs. À l'opposé, une résine grosse est souvent plus sensible aux chocs osmotiques et sa cinétique est moins rapide, donc sa capacité utile plus faible. Pour toutes les applications qui nécessitent une séparation de différentes résines dans la même colonne le choix de la granulométrie est d'une importance primordiale.

La distribution granulométrique suit approximativement la loi de Gauss, elle est parfaitement

définie par :

- le diamètre moyen qui correspond au tamis laissant passer 50 % des billes,
- le coefficient d'uniformité égal au rapport de l'ouverture (côté de la maille carrée) du tamis laissant passer 60 % des billes à celle du tamis laissant passer 10 % des billes. Ce dernier tamis théorique est aussi appelé taille effective.

En polymérisation classique, le coefficient d'uniformité obtenu est de l'ordre de 1.7 [Smara, 2005].

### **I.1.2.6 Rétention d'humidité**

L'humidité d'une résine (rétention d'eau) est liée à sa porosité et à sa forme ionique. La rétention d'humidité est exprimée comme pourcentage de la masse d'une résine sous une forme ionique donnée.

Environ la moitié de la masse d'une résine est constituée d'eau. L'eau entoure les groupes fonctionnels et remplit les vides du squelette de la résine. Il est clair qu'une résine ayant une forte humidité a moins de matière sèche, donc moins de groupes fonctionnels et moins de capacité, mais, d'un autre côté, une résine très poreuse offre un accès plus facile aux ions de grande taille.

En général, les résines de faible humidité ont une cinétique plus lente et sont plus susceptibles à l'empoisonnement.

### **I.1.2.7 Affinité**

C'est une propriété qui est déterminée en présence de deux ions au moins en solution externe après établissement d'un équilibre. S'ils ne se partagent pas de façon égale, on dit que la résine présente une différence d'affinité pour les deux ions.

Les expériences montrent que les ions polyvalents ont une plus grande affinité que les ions monovalents pour les résines échangeuses d'ions. Au sein d'un groupe d'ions de même charge, les différences d'affinité semblent surtout liées à la taille de l'ion hydraté [Helfferich, 1962].

Le tableau I-1 regroupe les avantages et les inconvénients des différents types de résines.

## **I.1.3 Les processus mis en jeu lors d'une opération d'échange d'ions**

### **I.1.3.1 Les équilibres d'échange d'ions**

Considérons le cas de l'échange de l'espèce A, de charge  $z_A$ , contre l'espèce B, de charge  $z_B$ .





Cet équilibre peut être décrit à l'aide d'une loi d'action de masse, mettant en jeu des activités. Dans la mesure où les coefficients d'activité sont parfois difficiles à déterminer, des grandeurs d'équilibre sont souvent déterminées à partir des concentrations. Ces grandeurs ne sont alors a priori, à une température donnée, pas des constantes.

Le coefficient de sélectivité peut être défini en fonction des concentrations :

$$K_{B,A} = \frac{q_B^{z_A} C_A^{z_B}}{q_A^{z_B} C_B^{z_A}} \quad \text{[I-1]}$$

Il peut également être défini en utilisant les fractions ioniques.

**Tableau I- 1: Avantages et inconvénients des différentes résines [Lewatit, 1992]**

<b>Types de résines</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Résines cationiques fortes	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Convient pour tous les types d'eau,</li> <li>- Elimination complète des cations,</li> <li>- Bonne stabilité physique,</li> <li>- Bonne stabilité à l'oxydation,</li> <li>- Coût initial faible.</li> </ul>	<p>efficacité de fonctionnement</p>
Résines cationiques faibles	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très grande capacité,</li> <li>- Très grande efficacité de fonctionnement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elimination partielle des cations,</li> <li>- Utilisable seulement avec des eaux spécifiques,</li> <li>- Capacité de fonctionnement fixe,</li> <li>- Faible stabilité physique,</li> <li>- Coût initial élevé,</li> <li>- Cinétiques faibles.</li> </ul>
Résines anioniques fortes	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Elimination complète des anions,</li> <li>- Coût initial faible,</li> <li>- Efficacité et qualité variables,</li> <li>- Cinétiques excellentes,</li> <li>- Rinçages court.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Résistance faible aux polluants organiques,</li> <li>- Vie limitée,</li> <li>- Instable thermodynamiquement.</li> </ul>

Résines anioniques faible	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande capacité d'élimination,</li> <li>- Grande efficacité de régénération,</li> <li>- Excellente résistance aux polluants organiques,</li> <li>- Bonne stabilité thermique,</li> <li>- Bonne stabilité à l'oxydation,</li> <li>- Peut-être régénérée avec : <ul style="list-style-type: none"> <li>* excès de soude de la résine fortement basique,</li> <li>* sous-produits alcalins,</li> <li>* ammoniacque et soude</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elimination partielle des anions,</li> <li>- Rinçage long,</li> <li>- Cinétiques faibles</li> </ul>
---------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

La fraction ionique de l'espèce i en solution est définie par :

$$X_i = \frac{z_i C_i}{N} \text{ où } N \text{ est la normalité de la solution,}$$

Tandis que la fraction ionique de cette espèce dans la résine est donnée par :

$$Y_i = \frac{z_i q_i}{Q} \text{ où } Q \text{ est la capacité ionique totale du solide supposée la même pour tous les contre-ions.}$$

Le coefficient de sélectivité est ainsi obtenu en fonction des titres ioniques :

$$K_{x_{B,A}} = \frac{Y_B^{z_A} X_A^{z_B}}{Y_A^{z_B} X_B^{z_A}} \quad \text{[I-2]}$$

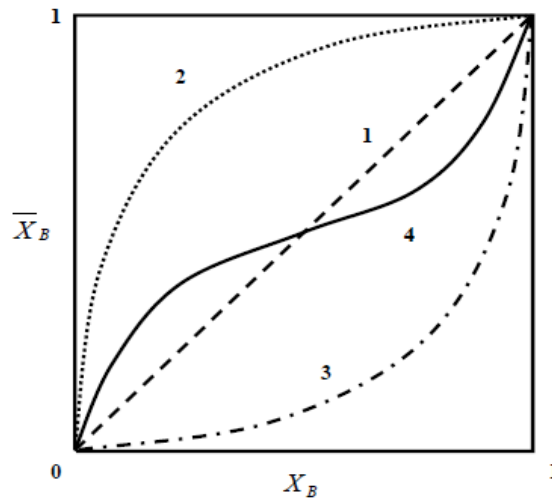
Plus le coefficient de sélectivité  $K_{B,A}$  est grand, plus l'affinité de la résine pour l'ion B est grande, donc plus cet ion est retenu par la résine.

Si  $K_{B,A} \gg 1$ , la résine a une affinité préférentielle pour B et si  $K_{B,A} \ll 1$ , la résine a une affinité préférentielle pour A. L'affinité dépend notamment de :

- La charge des groupes fonctionnels de la résine,
- La taille et la charge de l'ion,
- La concentration des ions,
- L'accessibilité des groupes fonctionnels.

Généralement, cet équilibre est représenté par un diagramme appelé « isotherme » d'équilibre d'échange d'ions. Il représente la répartition entre la phase liquide et la phase solide d'un ion à l'équilibre.

La figure I-2 présente quatre types d'isotherme d'échange d'ions.

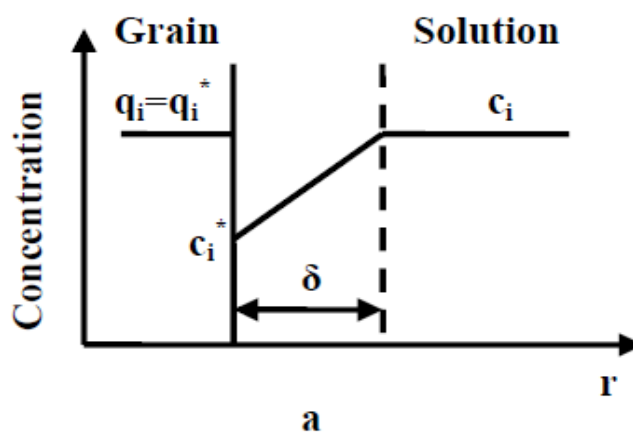


**Figure I- 2: Isotherme d'échange d'ions A et B [Helfferich, 1962]. 1 : une isotherme linéaire  $K_{B,A} = 1$  ; 2 : une isotherme concave  $K_{B,A} > 1$  (échange favorable à l'ion B) ; 3 : une isotherme convexe  $K_{B,A} < 1$  (échange défavorable à l'ion B) ; 4: une isotherme sigmoïde**

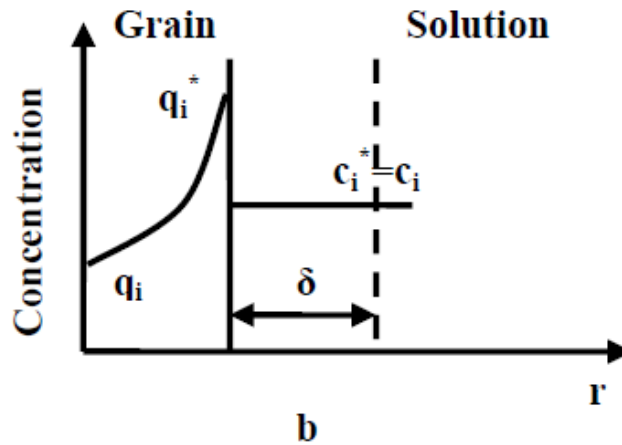
### I.1.3.2 Les phénomènes cinétiques mis en jeu

Lors d'un écoulement en colonne, deux types de processus diffusionnels jouent un rôle déterminant: la diffusion interne (diffusion dans la particule elle-même à l'intérieur du grain de solide) et la diffusion externe (diffusion dans la couche limite de liquide autour de la bille de résine). Ces deux phénomènes sont en série et le phénomène le plus lent déterminera la cinétique globale des deux.

Les deux types de limitation par la diffusion sont représentés sur les figures I-3 et I-4.



**Figure I- 3: Limitation par diffusion externe**



**Figure I- 4: Limitation par diffusion interne**

Dans le cas où c'est la diffusion interne qui est le processus limitant, la diffusion dans le film est très rapide par rapport à celle dans la particule. La concentration en solution de l'espèce  $i$  à l'instant  $t$  est égale à la concentration de  $i$  à l'équilibre ( $c_i=c_i^*$ ) par conséquent le gradient de concentration ne se trouve que dans la résine. Le flux d'échange dépend donc de la concentration des charges fixées et du coefficient d'interdiffusion dans la particule.

Dans le cas où c'est la diffusion externe qui est le processus limitant, la diffusion dans la particule est si rapide que le seul gradient de concentration est celui du film. Le flux d'échange dépend donc de la concentration de la solution et du coefficient d'interdiffusion dans la solution.

### I.1.3.3 L'hydrodynamique

Lors d'un écoulement dans un lit de résine, un paramètre important s'avère être la perte de charge. Dans le cas d'un régime de fonctionnement laminaire et de particules sphériques, il est possible d'utiliser la relation de Kozeny-Carman pour exprimer l'évolution de la perte de charge dans une colonne en fonction de la vitesse interstitielle du fluide :

$$\frac{\Delta P}{L} = h_k \frac{36}{d_p^2} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 \cdot \mu \cdot u \quad \text{[I-3]}$$

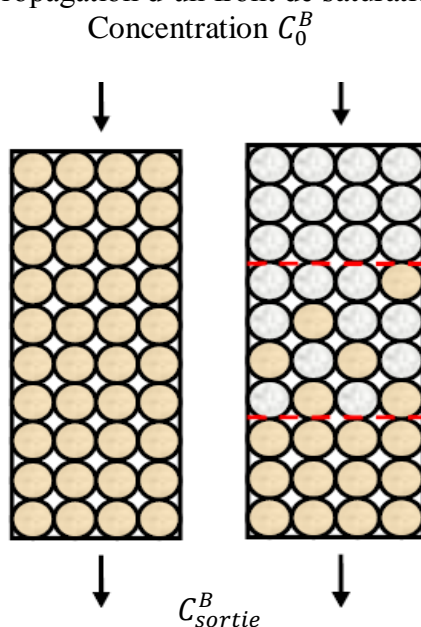
- Avec :
- $\Delta P$  : pertes de charge (Pa)
  - $L$  : longueur de la colonne (m)
  - $h_k$  : coefficient de Kozeny ( $4.5 \pm 1$ )
  - $\mu$  : viscosité de la phase mobile (Pa.s)
  - $u$  : vitesse interstitielle ( $m \cdot s^{-1}$ )

$\varepsilon$  : porosité externe

#### I.1.3.4 Opérations d'échange d'ions en colonne

Considérons le cas où la colonne est remplie d'une résine initialement sous forme A. Si on fait percoler une solution contenant des ions B susceptibles de s'échanger avec les ions A, un front d'échange se forme et se déplace vers la sortie de la colonne (figure I-5).

Les premières couches de résine vont fixer les ions B et libérer une quantité équivalente d'ions A. Le processus se poursuivant, les premières couches de résine se saturent en B, c'est-à-dire qu'elles atteignent un état d'équilibre avec la solution entrante. A partir de ce moment, ces couches ne fixent donc plus de B et ce sont les couches situées en aval qui vont se saturer progressivement. Il y a donc propagation d'un front de saturation.



**Figure I- 5: Front de saturation dans une colonne de résine**

(● Echangeur d'ions sous forme A, ○ Echangeur d'ions sous forme B)

Sur la figure I-6 est représentée la répartition des ions dans la colonne par une courbe donnant, en fonction de la distance à l'entrée de la colonne, à des valeurs croissantes du temps, la concentration en ions B.

Au fur et à mesure de l'introduction de la solution d'alimentation de B dans la colonne, le front de saturation atteint les dernières couches de résine. Des ions B apparaissent alors dans l'effluent : c'est le point de percée. Au bout d'un certain temps, toute la colonne est saturée et la composition de l'effluent est identique à celle de la solution entrante. La figure 1-7 présente

la concentration en ions B en fonction du temps. Cette figure représente le front de percée de saturation.

Il faut noter que la forme des fronts dépend des trois facteurs présentés précédemment, à savoir les équilibres, la cinétique et l'hydrodynamique. De fortes limitations cinétiques peuvent être à l'origine d'un étalement important de fronts générant une percée des composants indésirables avant la saturation de la colonne.

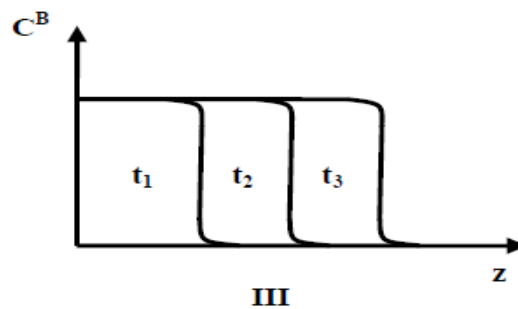


Figure I- 6: Propagation d'un front de saturation dans la colonne

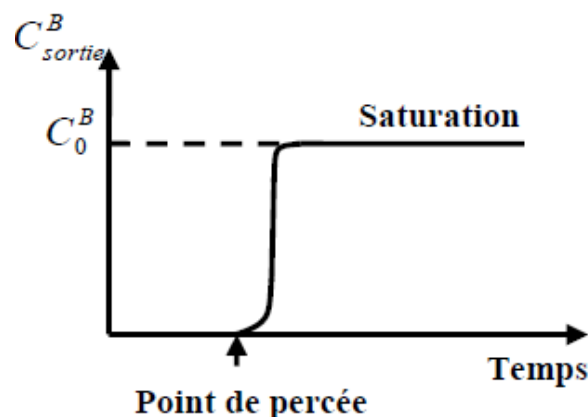


Figure I- 7: Front de percée de saturation

#### I.1.4 Propriétés électrochimiques des résines échangeuses d'ions

Les propriétés électrochimiques mises en jeu telles que la conductivité, la mobilité des ions et le nombre de transport sont analogues pour une solution électrolytique et pour un matériau échangeur d'ions. La particularité est liée au fait que les résines sont considérées comme des électrolytes concentrés mettant en jeu une espèce ionique et un groupement fonctionnel non mobile. Les résines humides dont les groupements fonctionnels sont totalement ionisés se comportent comme des électrolytes forts. Ce sont les plus conductrices. Les résines dont les groupements sont complexes (des résines carboxylate) se comportent comme des électrolytes faibles.

La conductivité spécifique d'un matériel est essentiellement déterminée par la concentration et la mobilité des porteurs des charges que le matériel possède. En assimilant la résine échangeuse d'ions à un milieu électrolytique, la conductivité d'une résine est donnée par les relations suivantes :

$$\bar{k}_l = F^2 \sum_{i=1}^n z_i^2 \bar{u}_i \bar{q}_i \quad \text{[I-4]}$$

$$\bar{k}_l = \sum_{i=1}^n |z_i| \bar{\lambda}_i \bar{q}_i \quad \text{[I-5]}$$

Où :

$F$  est la constante de Faraday;

$\bar{q}_i$  est la concentration en ions fixés dans la résine ;

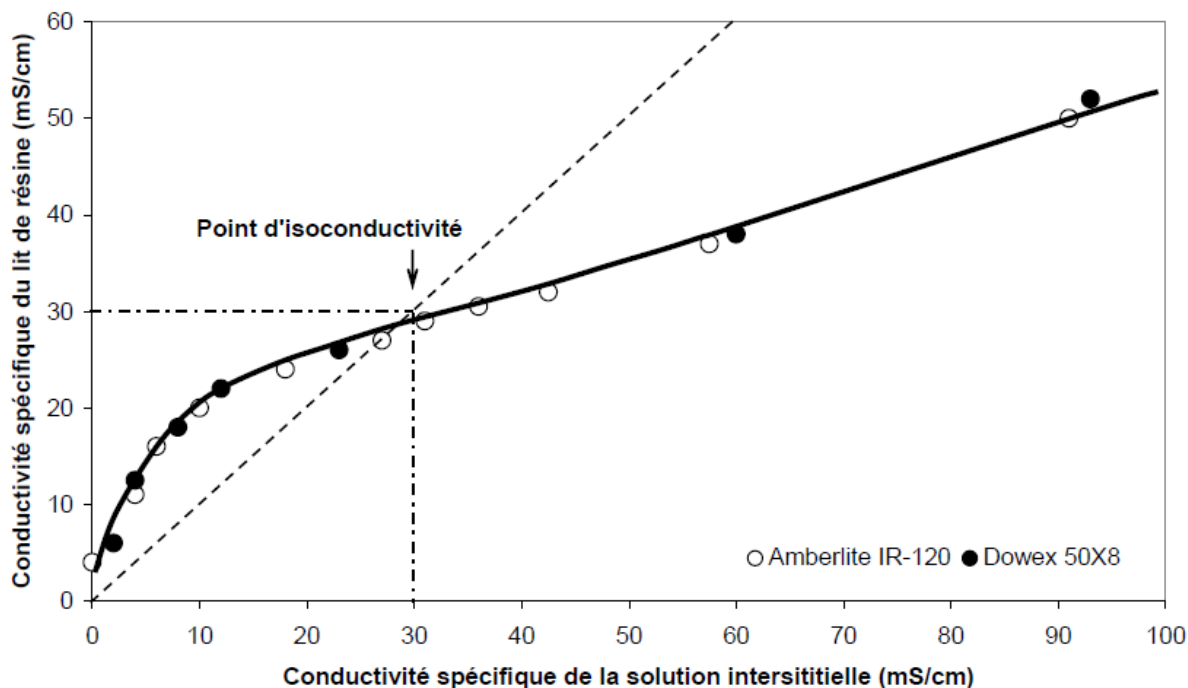
$z_i$  correspond à la valence de l'espèce ionique ;

$\bar{u}_i$  est la mobilité électrique de l'espèce ionique. La barre désigne la phase solide (résine);

$\bar{\lambda}_i$  est la conductivité molaire de l'ion sur la résine.

La concentration ionique dans les résines échangeuses d'ions est souvent assez élevée, généralement supérieure à 1 mol/L. Donc la conductivité électrique des résines échangeuses d'ions est importante. La conductivité de la résine échangeuse d'ions n'est pas constante, mais dépend de la nature des contre-ions. Pour un même ion, elle dépend de la concentration de la solution extérieure. Tant que la solution extérieure est diluée, la conductivité de la résine échangeuse d'ions, dont la concentration ionique est élevée, est supérieure à celle de la solution [Helfferich, 1962].

Cette propriété est illustrée sur la figure I-8 qui présente la conductivité du lit de résine en fonction de la conductivité de la solution interstitielle dans le cas d'une solution de NaCl.



**Figure I- 8: Conductivité spécifique d'un lit en fonction de la conductivité spécifique de la solution interstitiel (NaCl) [Helfferich, 1962] : ● valeurs expérimentales pour l'Amberlite IR 120 ○ valeurs expérimentales pour la Dowex 50-X8**

Nous pouvons observer sur cette figure une première zone jusqu'au point d'isoconductivité qui correspond à des solutions de faible concentration et par conséquent la conductivité de la solution est faible donc le transport est assuré dans le lit de résine d'où l'intérêt de la présence de résine dans un système d'électrodialyse lorsque la solution interstitielle est faiblement conductrice. Cependant pour la deuxième zone il sera inutile de mettre des résines puisque la solution est plus conductrice que le lit de résine.

La **résistance électrique du lit de résine** va impacter la consommation d'énergie dans le cas d'un procédé électro-membranaire. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation.

La conductivité  $K$  d'un lit de résine est liée à la résistance électrique  $R$  du compartiment qui la contient par la relation suivante [Rochaix, 1996]:

$$\kappa = \frac{e}{R.s} \quad [1-6]$$

Où,  $s$  est la section du compartiment et  $e$  son épaisseur.

La notion de **nombre de transport** est une autre propriété électrochimique des résines échangeuses d'ions. Cette notion sera à nouveau abordée par la suite dans le cas des membranes échangeuses d'ions. Dans une solution électrolytique, la concentration de cations et celle d'anions permettent d'assurer l'électroneutralité. Le ratio des nombres de transport est



déterminé par le ratio des mobilités des ions. Dans le cas de résines échangeuses d'ions, la situation est différente. La concentration des contre-ions est beaucoup plus élevée que celles des co-ions si la solution extérieure est diluée. Si un champ électrique est appliqué, le transport du courant électrique est assuré presque totalement par les contre-ions. Le nombre de transport de contre-ions est égal à 1. Quand la concentration de la solution augmente, selon l'exclusion de Donnan, la concentration de co-ions augmente dans les résines échangeuses d'ions et entraîne une diminution du nombre de transport des contre-ions [Wei, 2010].

## **I.2 Procédés de séparation électro-membranaires**

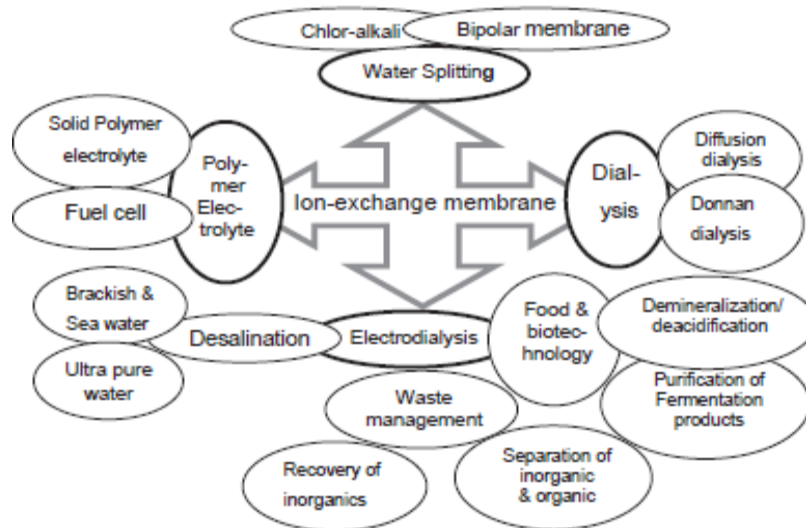
### **I.2.1 Principes de base de l'électrodialyse et exemples d'application**

Une membrane est une barrière, de très faible épaisseur, à travers laquelle on fait passer, de manière sélective, des fluides ou des solutions, sous l'effet d'une force motrice. Elle diffère selon le procédé de séparation : cela peut être la gravité, la pression, un gradient de concentration ou un champ électrique. La séparation par membrane permet donc de purifier ou concentrer une solution en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers une barrière sélective [Roux-de Balmann, 2006]. Dans le cas de l'électrodialyse, la force motrice est un champ électrique.

L'électrodialyse utilise un empilement de membranes échangeuses d'ions disposées en alternance orthogonalement à un champ électrique [Roux-de Balmann 2006]. Cette technique permet l'extraction et la reconcentration d'espèces ionisées, dans le but, soit de dépolluer ou dessaler un effluent, soit d'en récupérer des produits valorisables. L'électrodialyse est ainsi un procédé pouvant s'appliquer dans de vastes domaines. Selon l'arrangement des membranes dans l'empilement, diverses configurations peuvent être obtenues.

L'électrodialyse a été développée en premier lieu pour le dessalement de l'eau saumâtre et de l'eau de mer. La production de sel de cuisine à partir de l'eau de mer est encore l'application industrielle la plus importante de l'électrodialyse [Marian Turek, 2002]. Cette technique comporte de nombreuses autres applications comme le traitement des effluents industriels, l'extraction et la récupération d'ions, notamment dans le cas des métaux lourds [Mohammadi, 2004], la production d'eau d'alimentation de chaudière, la déminéralisation de lactosérum, la désacidification des jus de fruits, la stabilisation tartrique des vins [F. Smaghe, 1992] ou encore la déminéralisation du jus de sucre de canne.

Un schéma détaillant les applications principales des membranes échangeuses d'ions pour des besoins industriels diversifiés est présenté à la Figure I -9 [R.K. Nagarale, 2005].



**Figure I- 9: Représentation schématique pour les applications industrielles diversifiées des membranes échangeuses d'ions [R.K. Nagarale, 2005]**

### I.2.2 Propriétés générales des membranes utilisées en électrodialyse

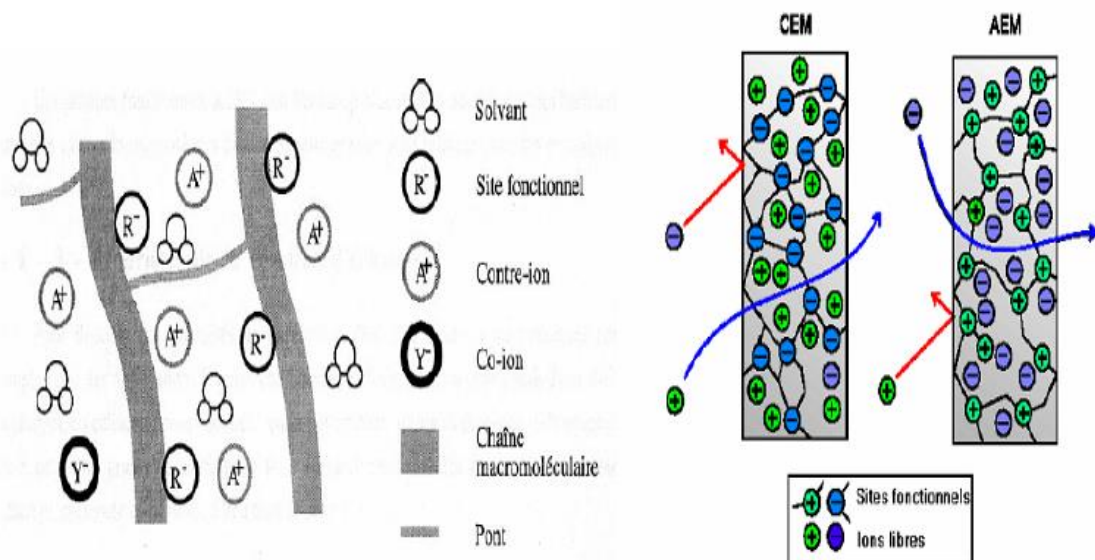
Deux types de membranes sont utilisées en électrodialyse : les membranes échangeuses d'ions (MEI) et les membranes bipolaires (MB).

#### A. Membranes échangeuses d'ions (MEI)

Les membranes échangeuses d'ions sont appelées aussi membranes homopolaires. Ces membranes permettent le transfert sélectif d'espèces chargées selon leur signe de charge, transfert de cations dans le cas des membranes échangeuses de cation (MC) et transfert d'anions dans le cas des membranes échangeuses d'anions (MA) [Audinos, 1997 ; Monzie, 2003].

Une membrane échangeuse d'ions est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire sur lequel sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés contre-ions. Ce sont les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane ; s'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Le transfert sélectif des espèces chargées s'effectue suivant un mécanisme d'échange d'ions de site en site entre les ions de la solution et les contre-ions de la membrane.

Sur la figure I-10 est représenté le principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions.



**Figure I- 10: Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions**

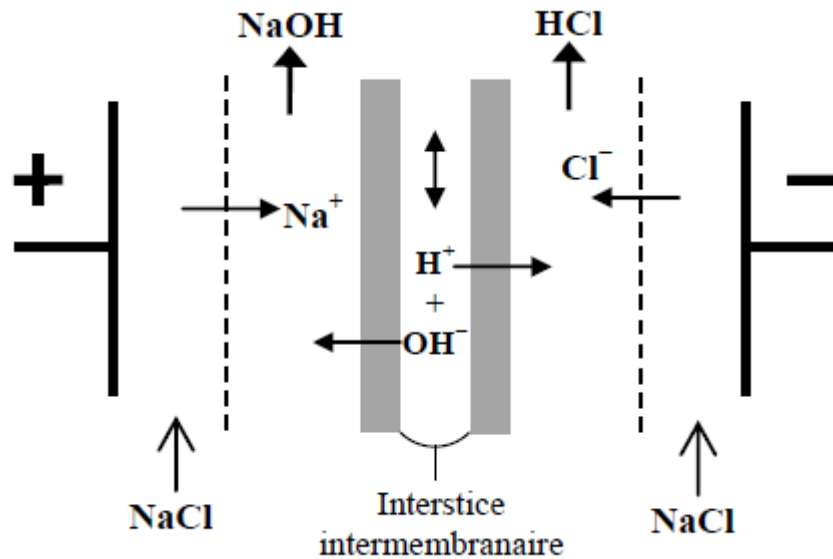
Les membranes échangeuses d'ions peuvent être homogènes ou hétérogènes ; les membranes hétérogènes sont constituées de fines particules colloïdales échangeuses d'ions, réparties dans un liant inerte et les membranes homogènes sont obtenues par polymérisation directe de monomères ou en fonctionnalisant des films de polymères c'est-à-dire en y fixant des groupements fonctionnels, par voie chimique ou radiochimique.

### **B. Membranes bipolaires (MB)**

Les membranes bipolaires résultent de l'accolement de deux membranes échangeuses d'ions de perméabilité opposée ; elles consistent en la juxtaposition d'une face échangeuse d'anions, une face échangeuse de cations et une interface hydrophile de jonction. Au niveau de la jonction des deux couches, il y a dissociation de l'eau, le proton  $H^+$  traverse la couche échangeuse de cations alors que l'ion hydroxyle  $OH^-$  traverse la couche échangeuse d'anions. La figure I-11 présente le principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire [Jaime-Ferrer, 2008 ; Wang, 2011].

Les caractéristiques principales sont [Pinacci, 2002 ; Yu, 2000] :

- Perméabilité à l'eau élevée, afin d'entretenir la réaction de dissociation de l'eau ;
- Faible résistance des deux faces échangeuses d'ions au transfert des ions  $H^+$  et  $OH^-$  produits ;
- Bonne sélectivité des deux faces échangeuses d'ions ;
- Bonne résistance aux pH extrêmes.



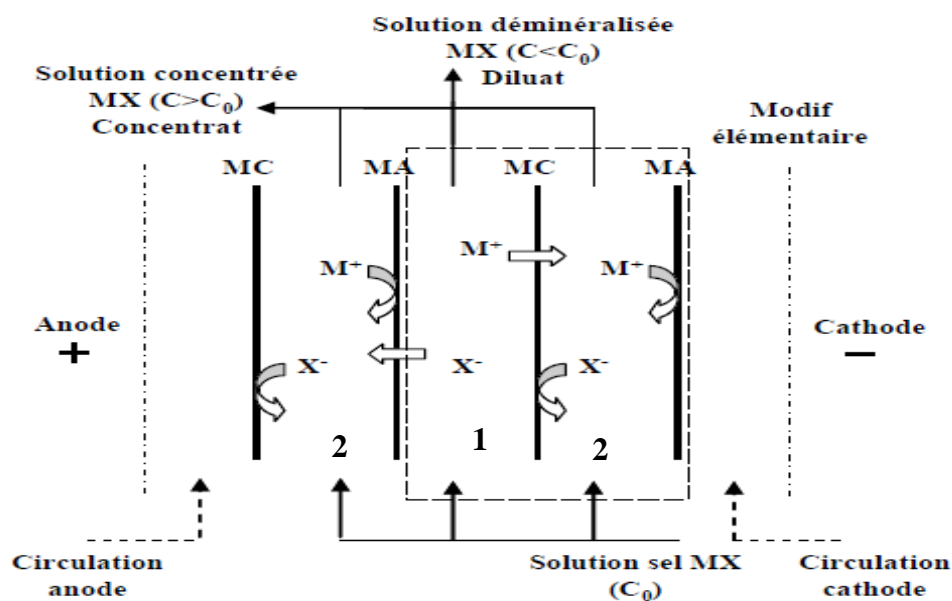
**Figure I- 11: Principe de fonctionnement d'une membrane bipolaire [Jaime-Ferrer, 2008 ; Wang, 2011]**

### I.2.3 Configuration de cellules d'électrodialyse

#### A. Electrolyse conventionnelle

La configuration la plus utilisée est celle à deux compartiments. Son principe est schématisé sur la Figure I-12 [Roux de Balmann, 2006]. Elle met en jeu des membranes échangeuses de cations (MEC) disposées en alternance avec des membranes échangeuses d'anions (MEA).

Les membranes sélectives aux anions (MEA) et aux cations (MEC) sont disposées alternativement entre deux électrodes situées aux extrémités du module. Une différence de potentiel électrique (ou un courant  $I$ ) est appliquée. Une cellule élémentaire est constituée de deux compartiments, le compartiment que nous appellerons (1) où circule la solution concentrée et le compartiment (2) où circule la solution déminéralisée. Lors du passage du courant électrique  $I$ , les cations sont attirés par la cathode : ils peuvent quitter (2) en migrant à travers la MEC mais sont piégés dans (1) à cause de la MEA. Les anions migrent en sens inverse. Donc, le compartiment (2) dans lequel arrive l'effluent brut s'appauvrit progressivement en espèces ioniques tandis que le compartiment (1) s'enrichit en ces mêmes ions. Les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas modifiées et se retrouvent dans le diluât. Selon l'arrangement des membranes échangeuses d'ions dans un empilement, diverses configurations peuvent être obtenues.



**Figure I- 12: Electro dialyse conventionnelle - Configuration à deux compartiments [Roux de Balmann, 2006]**

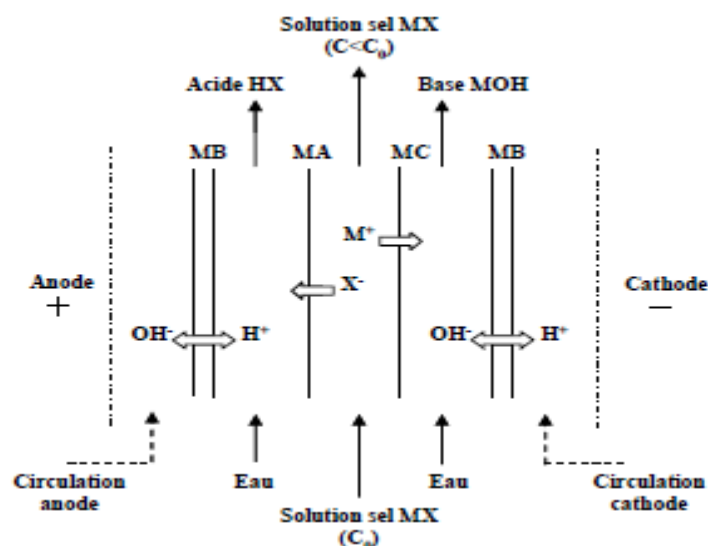
Avec une configuration à 2 compartiments, l'électrodialyse est employée pour le dessalement du fromage utilisé dans les glaces, gâteaux, sauces et aliments pour bébé [Greiter, 2002], pour la déminéralisation du jus de sucre de canne [El Khattabi, 1996], pour la stabilisation tartrique du vin [Goncalves et al. 2003] et également pour dessaler le petit-lait du fromage utilisé dans pour déacidifier les jus de fruits [Calle, 2002 ; Edwin,2009].

[Elisseeva, 2002 ; Fangfang, 2016] ont utilisé la configuration à deux compartiments pour la déminéralisation d'effluents industriels contenant des aminoacides. De même [Resbeut, 1998] ont utilisé cette technique pour déminéraliser une solution de phénylalanine.

### **B. Electro dialyse à membrane bipolaire**

La figure I-13 présente l'exemple d'une électrodialyse à membranes bipolaires dans le cas d'une configuration à trois compartiments. Ce type de configuration permet, à partir d'un sel, d'obtenir l'acide et la base correspondante. Cela conduit à des potentialités très intéressantes.

Plusieurs études utilisent ce type de configuration. De façon non exhaustive, nous pouvons citer les travaux de Choi et al [choi, 2002] qui ont utilisé la configuration à 3 compartiments pour convertir du lactate de sodium en acide lactique en substituant l'ion sodium par l'ion hydrogène, ceux de Yu et al. pour la production de vitamine C [Yu, 2000], ceux de Jaime-Ferrer et al qui ont étudié la formation d'acide formique et d'hydroxyde de sodium à partir de formate de sodium en utilisant respectivement un système à deux compartiments [J.S.Jaime-Ferrer, 2009] et à trois compartiments [J.S.Jaime-Ferrer, 2008].



**Figure I- 13: Electrodialyse à membranes bipolaires - Configuration à trois compartiments [Roux de Balman, 2006]**

Le système à deux compartiments permet alors d'obtenir 2 types de solutions : HA+NaA et NaOH tandis que le système à trois compartiments permet d'obtenir les 3 solutions HA, une solution appauvrie en NaA et NaOH.

#### **I.2.4 Les mécanismes mis en jeu**

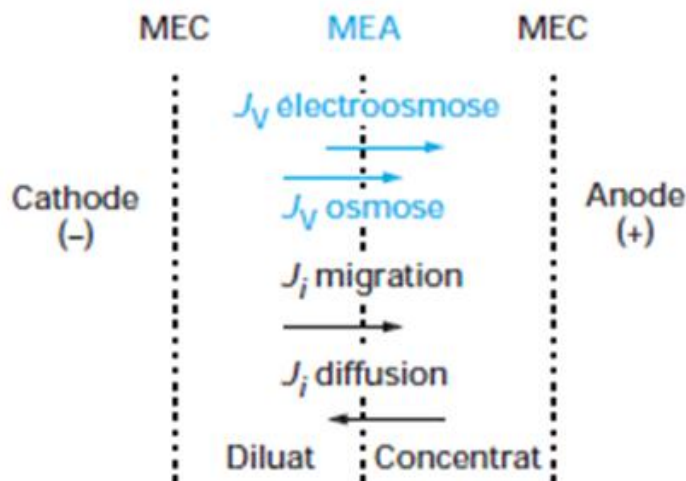
Pour bien comprendre les limitations de l'électrodialyse, il est indispensable de considérer les principaux phénomènes de transfert pouvant intervenir lors du traitement de solutions. En effet, la migration des espèces chargées, résultant de l'application d'un champ électrique, s'accompagne d'un certain nombre d'autres phénomènes qui sont responsables de limitations [P. Brun, 1989].

Dès lors qu'un gradient de concentration en soluté existe de part et d'autre des membranes, le phénomène de diffusion contribue au transfert des espèces. Le flux de **diffusion** est orienté du compartiment le plus concentré vers le compartiment le plus dilué, de manière à annuler la différence de potentiel chimique induite par le gradient de concentration. Simultanément, il s'établit un flux de solvant dirigé du compartiment le plus dilué vers le compartiment le plus concentré: c'est le phénomène d'**osmose**, qui constitue une des contributions au transfert de solvant.

Parallèlement, dès que l'on applique une différence de potentiel aux bornes de l'empilement, les espèces ioniques migrent à travers les membranes échangeuses d'ions en entraînant avec elles des molécules d'eau de solvatation. Le transfert de soluté s'accompagne donc d'un

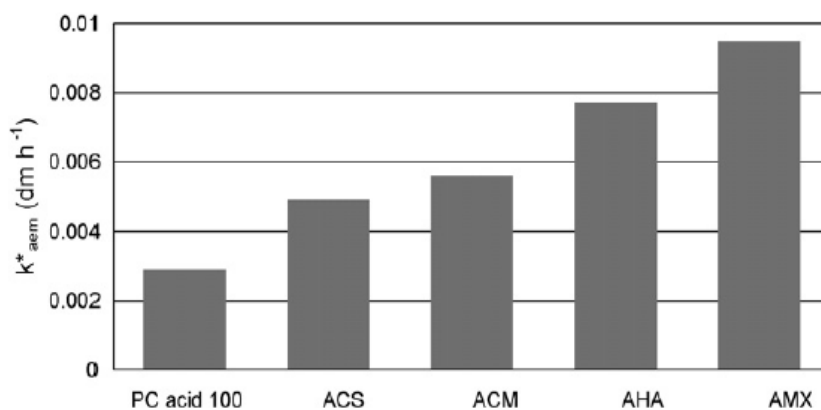
transport de solvant. Ce phénomène, qui est en réalité un co-transport de solution, est appelé **électro-osmose**. Ce co-transport d'eau constitue une limitation à la concentration du fluide, la concentration maximale que l'on peut atteindre étant fixée par le degré de solvation du soluté dans la membrane.

Ces différents mécanismes de transport sont illustrés sur la figure I-14.



**Figure I- 14: Représentation schématique des phénomènes de transport mis en jeu en électrodialyse. [Roux de Balman, 2006]**

Dans le cas de l'étude visée, une propriété importante de la membrane anionique concerne son aptitude à laisser diffuser la forme moléculaire de l'acide AH. La rétrodiffusion de l'acide du compartiment de concentration vers le compartiment dilué doit être la plus faible possible pour ne pas pénaliser le rendement. Jaime-Ferrer et al. ont comparé les coefficients de diffusion de l'acide formique pour différentes membranes anioniques [J.S.Jaime-Ferrer, 2008]. Leurs résultats sont illustrés sur la figure I-15.



**Figure I- 15: Comparaison du coefficient de diffusion de l'acide formique pour différentes membranes anioniques [J.S.Jaime-Ferrer, 2008]**

Nous pouvons noter que, dans le cas de l'acide formique, la membrane AMX est la plus défavorable pour le critère qui concerne la rétrodiffusion de l'acide. Il s'avère que, pour d'autres critères qui seront développés par la suite, nous avons malgré tout travaillé avec ce type de membrane. L'impact de ce choix sera discuté.

Plusieurs propriétés des membranes échangeuses d'ions jouent un rôle important sur la sélectivité des transferts et la consommation énergétique :

### **Exclusion ionique et potentiel de Donnan**

La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan [Donnan, 1911].

L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente : le potentiel de Donnan. Du fait de la concentration des charges fixes négatives, comparativement plus grande dans la membrane, les cations sont attirés par la membrane et ont une concentration plus élevée dans la membrane que dans la solution adjacente. Par contre, la concentration des co-ions est plus grande dans la solution que dans la membrane (exclusion de Donnan). Il apparaît donc une différence de concentration des anions et des cations entre la membrane (riche en cations) et la solution adjacente (riche en anions). Puisque l'électroneutralité est requise en tout point de la membrane et de la solution, la diffusion des ions entraîne la création d'un espace de charges qui vient contrecarrer le gradient de concentration : un équilibre s'établit ainsi entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre côté. Le potentiel Donnan ne peut pas être directement mesuré. Il peut seulement être évalué en faisant intervenir la thermodynamique.

Les potentiels électrochimiques d'un ion  $i$  de valence  $z_i$  dans la membrane ( $i$ ) et dans la solution ( $i$ ) s'écrivent :

$$\mu_m(i) = \mu_m^0(i) + RT \ln a_m(i) + Fz_i\phi_m \quad [1-7]$$

$$\mu_s(i) = \mu_s^0(i) + RT \ln a_s(i) + Fz_i\phi_s \quad [1-8]$$

Où,  $\mu_m^0(i)$  et  $\mu_s^0(i)$  représentent respectivement le potentiel chimique standard de l'ion  $i$  dans la membrane et dans la solution.  $a_m(i)$  et  $a_s(i)$  sont respectivement les activités du cation dans



la membrane et en solution et  $\phi_m$  et  $\phi_s$  sont les potentiels électriques dans la membrane et dans la solution.

$R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  : la température absolue (K) et  $F$  : la constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ ).

A l'équilibre, les potentiels électrochimiques sont égaux. En faisant l'hypothèse que les potentiels chimiques standards sont identiques et en assimilant l'activité des ions à leur concentration, l'expression du potentiel de Donnan ( $\phi_m$  et  $\phi_s$ ) s'écrit :

$$\phi_m - \phi_s = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{C_s^i}{C_m^i} \quad [1-9]$$

Où  $C_m^i$  et  $C_s^i$  sont respectivement la concentration de l'ion  $i$  dans la membrane et dans la solution.

Ce phénomène d'exclusion de Donnan est à l'origine de la permsélectivité. Une membrane soumise à une différence de potentiel se comporte comme un conducteur ionique sélectif aux cations (MEC) ou aux anions (MEA).

### Permsélectivité

Une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite permsélective si elle assure le passage exclusif des contre-ions tout en empêchant la migration des co-ions. La permsélectivité d'une membrane est quantifiée en utilisant la notion de nombre de transport. Ce nombre représente la fraction de courant transportée par une espèce  $i$  ( $t_i$ ) et est définie en solution par la relation [I-10] :

$$t_i = \frac{u_i z_i C_i}{\sum u_i z_i C_i} \quad [I-10]$$

$u_i$  : mobilité électrique de l'ion  $i$ ;  $z_i$  : valence de l'ion  $i$ ;  $C_i$  : concentration de l'ion  $i$

Par définition, la somme des nombres de transport est égale à 1.

$$\sum_i t_i = 1$$

Pour une membrane échangeuse de cations idéale, avec une sélectivité parfaite, le transport du courant est assuré par des cations:

$$\sum_{\text{Cations}} \bar{t}_i = 1 \quad \sum_{\text{anions}} \bar{t}_i = 0$$

$\bar{t}_i$  : Nombre de transport de l'ion  $i$  dans la membrane

De façon analogue, pour une membrane échangeuse d'anions:

$$\sum_{\text{Cations}} \bar{t}_i = 0 \quad \sum_{\text{Cations}} \bar{t}_i = 0$$

**La permselectivité** est donnée par l'expression suivante:

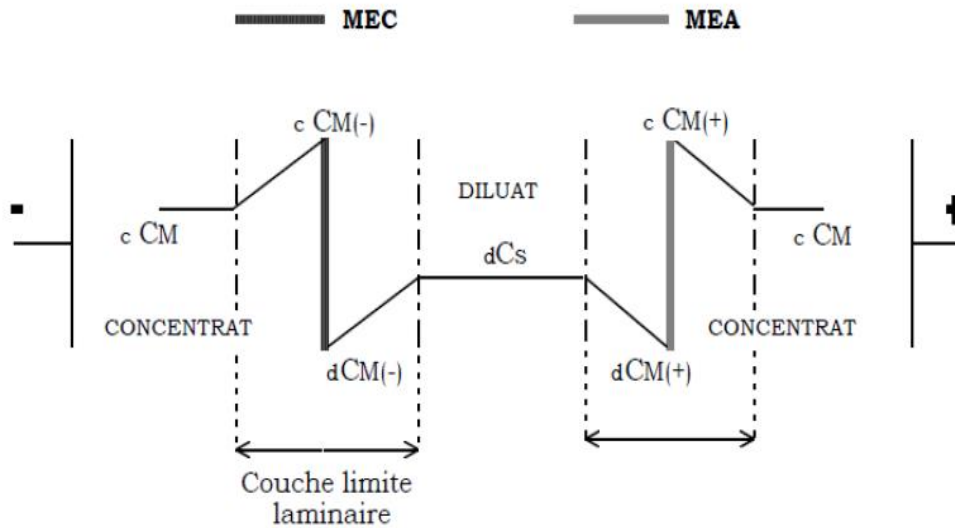
$$\varphi = \frac{(\bar{t} - t_s)}{1 - t_s} \quad [1-11]$$

Où  $t_s$  et  $\bar{t}$  sont les nombres de transport de l'ion considéré respectivement dans la solution et dans la membrane.

La différence du nombre de transport entre la phase solution et la membrane conduit à la constitution de couches limites de diffusion à la surface de la membrane. En outre la résistance de ces couches peut former une contribution significative à la résistance totale du procédé [Elattar, 1998 ; Tongwen, 2001 ; Amang, 2003]. Il est donc nécessaire non seulement de connaître les caractéristiques principales de transport des membranes, mais également de prédire le comportement de ces membranes en relation avec leurs propriétés structurales.

### **Polarisation de concentration (courant limite)**

D'après ce qui précède, lors du passage du courant, il s'établit rapidement un profil de concentration lié aux différences de mobilité des ions dans la solution et dans les membranes. Ces dernières sont, en effet, conçues pour que les nombres de transport des contre-ions à transférer soient plus grands dans la membrane que dans la solution. Il y aura une accumulation progressive des espèces au voisinage de la membrane jusqu'à établissement d'un équilibre entre le flux transféré sous l'action du gradient électrique et le flux de diffusion en sens inverse sous l'action du gradient de concentration. Côté dilué, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu côté concentré: c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique [Cooke, 1961]. Ce mécanisme est illustré sur la figure I-16.



**Figure I- 16: Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique [P.Brun, 1989]**

Lorsque la densité de courant croît, le flux de migration de l'espèce  $i$  augmente. Une limite est toutefois atteinte lorsque la concentration sur l'interface membrane-diluât s'annule. L'expression de la **densité de courant limite** peut être obtenue en effectuant un bilan de matière à l'état stationnaire. L'équation de continuité des flux dans la couche limite et dans la membrane est considérée. Ces flux comportent un terme de migration et un terme de diffusion. Les flux de migration sont exprimés en fonction du nombre de transport. Dans le cas par exemple du transfert de cations à travers une MEC, la densité de courant limite s'exprime à l'aide de la relation I-12 :

$$i_{lim} = \frac{C_D^+ DF}{(t^+ - t^-) \delta} \quad [1-12]$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'ion considéré ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) et  $\delta$  est l'épaisseur de la couche limite (m).

Le coefficient de transfert de matière peut être introduit :

$$k = \frac{D}{\delta}$$

La densité de courant limite s'exprime ainsi sous la forme :

$$i_{lim} = \frac{k C_D^+ DF}{(t^+ - t^-)} \quad [1-13]$$

Si cette densité de courant est dépassée, les contre-ions nécessaires au transport dans la membrane cationique sont générés au niveau de l'interface membrane-diluât par la dissociation du solvant. Comme les ions  $H^+$  sont consommés par le transport, l'excès d'ions  $OH^-$  est à l'origine d'une augmentation de pH. Les protons sortant du côté concentrat sont quant à eux en

surnombre, générant une décroissance du pH. Ces différences de pH de part et d'autre de la membrane peuvent entraîner son altération.

Nous pouvons noter que la densité de courant limite dépend de l'épaisseur de la couche limite. Une augmentation du débit ou l'utilisation de promoteurs de turbulence permettent ainsi de diminuer l'épaisseur de cette couche et augmenter la densité de courant limite.

### **Résistance électrique des membranes**

Dans les procédés électromembranaires, la résistance électrique de la membrane doit être la plus faible possible afin de limiter la chute ohmique aux bornes de la cellule et par conséquent la consommation énergétique.

La résistance dépend de la nature des ions transportant le courant ainsi que de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau, de son degré de réticulation et de la concentration de la solution dans laquelle la membrane est équilibrée [Lteif, 1999 ; Dlugolecki.P, 2010].

### **Colmatage**

Le colmatage est un phénomène qui se produit à l'interface membrane/solution et dont la conséquence est une diminution de la perméabilité et une variation de la sélectivité de la membrane au cours du temps. Il s'agit d'une accumulation ou d'un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface soit à l'intérieur de la membrane.

Cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane et entraîne une baisse générale des performances du procédé (rendement faradique, qualité des produits, coût élevé...) ce qui limite l'efficacité de l'électrodialyse. D'après les travaux de Ghalloussi et al [Ghalloussi, 2011 ; Ghalloussi, 2013 ; Vasquez, 2014] les membranes échangeuses d'anions sont plus affectées par ces aspects que les membranes échangeuses de cations.

S'il se forme un colmatage, trois effets interviennent:

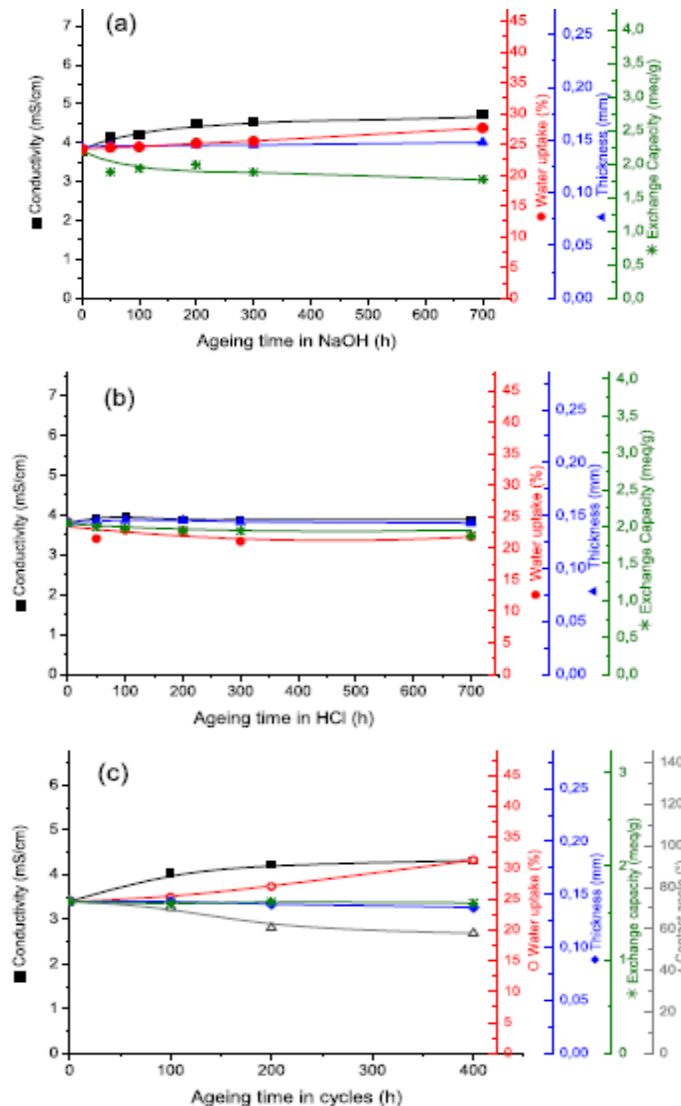
- augmentation de la résistance électrique de la cellule, ce qui entraîne une chute de courant [Lindstrand, 2000; Lee, 2002; Park, 2003; Mikhaylin, 2016].
- perte de perméabilité, ce qui réduit le taux de passage des ions à travers la membrane.
- altération de la membrane, soit de façon réversible ou irréversible. Ce dernier effet est le facteur le plus important, car un colmatage irréversible rend la membrane inutilisable et nécessite l'arrêt de l'installation, le démontage de l'empilement membranaire et le remplacement des membranes endommagées [Bazinet, 2001].

### **Vieillessement des membranes**

Des études réalisées en **milieux oxydants** montrent que la structure du polymère de la membrane peut être altérée [Dammak, 2009] et que, dans le cas de membranes anioniques

portant des sites ammonium quaternaire [Vasquez, 2014], ces sites pouvaient faire l'objet d'une dégradation.

Vasquez et al. ont par ailleurs étudié l'évolution des propriétés d'une membrane AMX au contact d'une **solution alcaline ou acide**. La figure I-17 présente l'évolution des propriétés physico-chimiques en fonction du temps dans une solution de NaOH 2M et dans une solution HCl (2M) [Vasquez, 2016].



**Figure I- 17: Evolution des propriétés physico-chimiques d'une membrane anionique en fonction du temps : (a) 2M NaOH, (b) 2M HCl, (c) HCl-NaOH cycle de nettoyage [Vasquez, 2016]**

En se basant sur l'évolution structurelle et mécanique des membranes, ces auteurs ont proposé des mécanismes de vieillissement selon la nature des membranes. Une exposition à une solution NaOH (2M) de la membrane AMX conduit à une modification du liant PVC. Les sites ammonium quaternaire subissent une réaction de déshydrochloration. L'exposition à l'acide chlorhydrique concentré n'a par contre pas provoqué de graves altérations des propriétés mécaniques ou des propriétés physico-chimiques des membranes AMX.

Si l'électrodialyse est un procédé propre permettant de développer des produits dans de nombreux secteurs, les applications sont encore limitées par des problèmes liés aux membranes utilisées. Le succès des procédés à membranes dépend en grande partie de leurs performances et de leur durée de vie. L'idée de ce travail est de combiner les forces motrices des différentes techniques de séparation pour améliorer les performances de séparation des procédés membranaires [Brun, 1989 ; Mahmoud, 2003 ; Wei, 2010].

### **I.3 Procédés hybrides électrodialyse/échange d'ions**

#### **I.3.1 Les verrous de l'échange d'ions et de l'électrodialyse**

Les opérations d'échange d'ions mettent en œuvre une étape de saturation qui doit être suivie d'une étape de régénération qui nécessite l'utilisation de produits chimiques et génère des effluents. Face à la nécessité de développer des procédés qui génèrent moins de déchets, cet aspect constitue souvent un frein pour les procédés d'échange d'ions.

Le procédé hybride étudié vise ainsi à lever ce verrou grâce à une régénération électrochimique des résines. Dans le cas de l'utilisation de membranes bipolaires, des protons sont apportés sans être accompagnés d'un anion, comme cela est le cas lors de l'utilisation d'une solution acide. De même, des ions hydroxydes peuvent être générés sans apport de cations.

En ce qui concerne l'électrodialyse, la limite est liée au fait qu'elle ne permet pas de traiter des solutions de conductivité trop basse, d'où une limite en terme de purification. Une conductivité basse conduit en effet à une forte résistance du compartiment considéré et ainsi à une consommation énergétique élevée qui peut s'accompagner d'un échauffement par effet Joule. Les résines échangeuses d'ions sont des matériaux conducteurs électriques grâce aux ions mobiles et aux conducteurs ioniques qu'elles contiennent. Leur introduction dans les compartiments où circule une solution de faible conductivité permet d'assurer une certaine conductance au compartiment. Le procédé hybride permet ainsi de diminuer la consommation énergétique.

#### **I.3.2 Mise en œuvre du procédé hybride électrodialyse-échange d'ions - Applications au cas du traitement de l'eau**

L'hybridation entre l'électrodialyse et l'échange d'ions peut être conduite en mode discontinu ou continu. Dans le premier cas, le terme d'électrorégénération est souvent utilisé tandis que, dans le second cas, celui d'électrodéionisation est choisi.

**Electrorégénération :** La charge des résines est tout d'abord réalisée en l'absence de courant. Les résines sont ensuite régénérées en appliquant une différence de potentiel ou un courant. La technique d'électrorégénération, appelée aussi électromigration, a été décrite il y a 50 ans par Spiegler et Coryell (1952). Face à la croissance des prix des produits purs et aux problèmes causés par les rejets industriels, le procédé d'électromigration a pris une place prépondérante dans l'industrie mondiale. Des études récentes ont par exemple montré l'efficacité de l'électrorégénération pour l'élimination de métaux lourds de solutions de faibles concentrations [Vasilyuk 2004 ; Smara 2005], pour la séparation du césium...

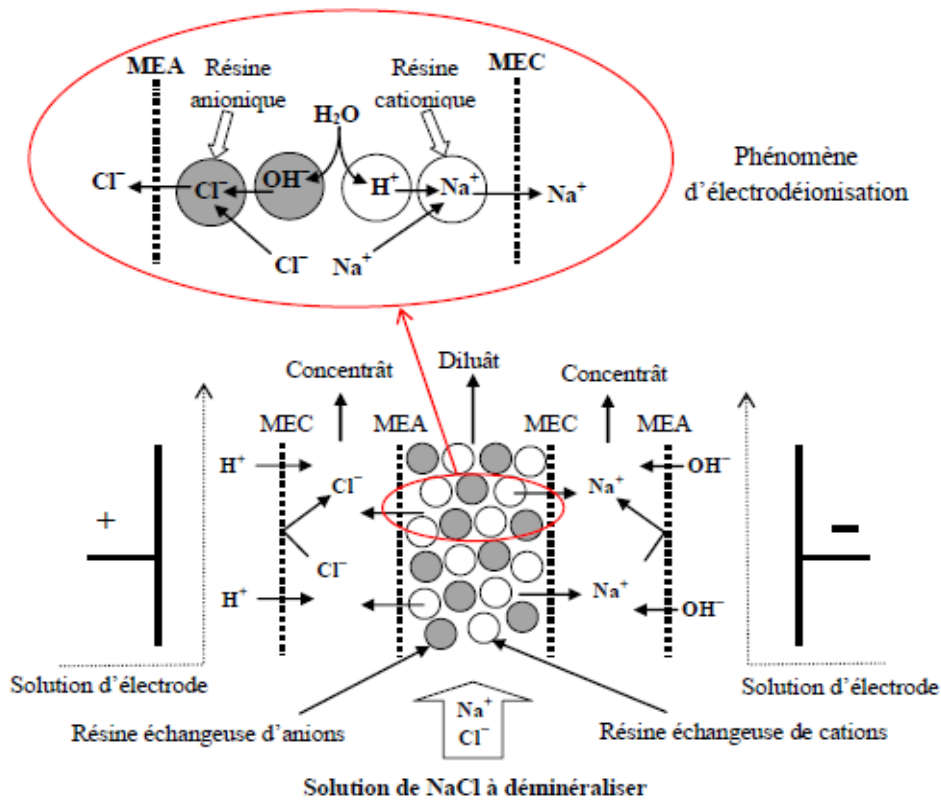
**Electrodéionisation (EDI) :** Le courant (ou une différence de potentiel) est appliqué durant l'étape de charge. Les composés indésirables sont éliminés de façon continue, ce qui conduit à une régénération continue des résines. La combinaison de l'électrodialyse conventionnelle (ED) et des résines échangeuses d'ions apporte alors une conductivité ionique qui permet de réduire la résistance électrique de l'empilement et permet d'atteindre des taux de purification très élevés. Adaptée au traitement de solutions très diluées, l'EDI est commercialisée pour produire de l'eau ultra pure [Ganzi., 1987 ; Monzie, 2003 ; Wood, 2009]. La figure I-18 illustre le premier système commercialisé en 1987 par Ganzi.

Ces procédés hybrides ont fait l'objet de nombreuses études dans le cas du traitement d'eau visant à obtenir de l'eau de haute pureté [Ganzi, 1987 ; Monzie, 2003 ; Monzie, 2005 ; Wood, 2009]. Arar et al. [Arar, 2014], dans un court état de l'art réalisé en 2014, répertorient différentes applications de l'EDI en traitement de l'eau : la production d'eau très pure, l'élimination de cations métalliques de l'eau ainsi que certaines applications spécifiques de traitements d'effluents. Parmi ces dernières applications, nous pouvons citer, de façon non exhaustive, le traitement des effluents du procédé Merox (oxydation de mercaptans) pour obtenir de la soude [Keremati, 2010] ou la purification d'acide phosphorique contenant des cations métalliques [Elleuch, 2006].

### **I.3.3 Les enjeux liés à la purification et à la concentration d'acides organiques**

Les acides organiques trouvent de nombreuses applications dans notre vie quotidienne : alimentaire, pharmaceutique, cosmétiques, pour la détergence ... Ils peuvent être produits par synthèse chimique, mais dans le cadre de la chimie verte un intérêt tout particulier se porte sur leur obtention par fermentation ou à partir de sucres. Les acides organiques ainsi produits constituent également une source de molécules plateformes pour la fabrication de produits biosourcés. Ces applications requièrent en général des acides de haute pureté impliquant des techniques séparatives adaptées.

Un autre domaine où la séparation d'acides organiques constitue un enjeu important concerne le développement de procédés de fermentations « intégrés » pour la production de certains acides organiques ou pour l'élimination de composés inhibiteurs des processus de fermentation [Gao.M, 2004 ; Gao.M, 2005 ; Joo.S.T, 2011 ; Joo.S.T, 2013]. Joo Shun Tan et al ont par exemple mis en évidence que l'élimination de l'acétate d'un milieu de culture grâce à des résines échangeuses d'ions permettait d'améliorer la production de leur molécule cible, à savoir un alpha-interferon-2b. Ces auteurs ont travaillé en introduisant tout d'abord les résines directement dans le milieu de culture [Joo.S.T, 2011], puis en couplant le bioréacteur à un lit expansé [Joo.S.T, 2013]. Nous pouvons noter que la résine choisie par ces auteurs pour éliminer les ions acétate en colonne est la résine Diaion WA 30 qui présente une excellente durabilité contre l'encrassement biologique. Cette résine anionique faible fera par la suite l'objet de notre étude expérimentale.



**Figure I- 18: Schéma du principe de l'électrodéionisation de (GANZI et al, 1987)**

Enfin, une autre application de la séparation des acides organiques concerne la récupération d'acides carboxyliques dans des effluents aqueux [Vertova,2009]. Les acides carboxyliques constituent en effet des sous-produits dans de nombreux procédés industriels. La récupération de ces acides permet alors d'abattre le COD et de valoriser une fraction concentrée. La



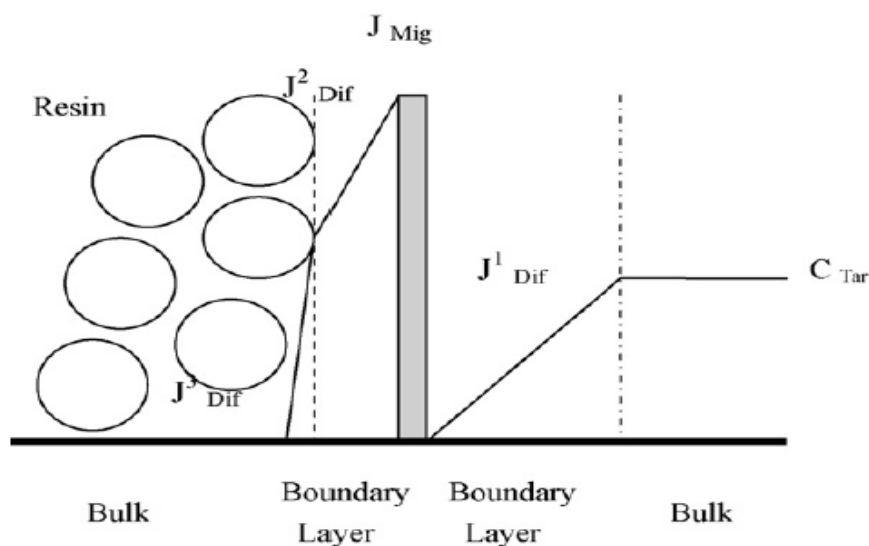
spécificité dans ce cas est liée à la très faible concentration d'acide organique dans la solution à traiter.

Pour toutes ces applications, les opérations unitaires de purification jouent un rôle clé. La séparation et la purification des acides organiques issus de matrices complexes, dans lesquelles elles sont parfois très diluées, constituent un vrai défi.

Parmi l'arsenal des techniques séparatives, les procédés électro-membranaires présentent un intérêt tout particulier pour des raisons environnementales. Un état de l'art réalisé par Huang et al. [Huang, 2007] met en évidence le développement d'un très grand nombre d'architectures de procédés fondés sur l'électrodialyse pour la production d'acides organiques. Ces architectures résultent souvent de l'hybridation de plusieurs techniques. Nous pouvons citer, de façon non exhaustive, l'électrodialyse conventionnelle, l'électrodialyse à membrane bipolaire, l'électro-électrodialyse, l'électro-déionisation ... Widiassa et al [Widiassa, 2004] ont mis en évidence l'intérêt du couplage de l'électrodialyse conventionnelle avec l'échange d'ions (utilisation d'un lit mélangé) pour la récupération d'acide citrique. Zhang et al. [Zhang, 2009] ont développé une architecture pour convertir les sels d'acide tartrique dans la forme acide. Ils ont utilisé un couplage d'électrodialyse à membrane bipolaire et d'échange d'ions (résines cationiques) : l'architecture développée vise alors à s'affranchir de la faible solubilité de la forme bitartrate. Dans le cas du traitement de milieux de fermentations, les études intègrent par ailleurs parfois une étape de prétraitement notamment par nanofiltration [Wozniak, 2014].

Les études précédemment citées comportent souvent un caractère applicatif assez fort, et sont liées à la production d'une molécule qui comporte parfois des propriétés spécifiques. Des méthodologies sont proposées pour évaluer le coût et la consommation énergétique de l'EDMB [Strathmann.H, 2000] ou encore pour comparer les coûts de différents types de procédés séparatifs [Wang.Y, 2011].

Il faut toutefois souligner le fait que peu de travaux fondamentaux sur les processus de transferts mis en jeu ont été réalisés. Zhang et al [Zhang, 2009] sont de rares auteurs à avoir tenté de proposer des mécanismes. Leur approche est illustrée sur la figure I-19.



**Figure I- 19: Représentation schématique des profils de concentration de l'ion Tar2-des deux côtés de la membrane échangeuse d'anions [Zhang, 2009]**

Dans la mesure où les résines sont en contact avec la membrane et où les transferts résine-membrane peuvent se faire sans passer par la solution, nous émettons certains doutes quant au mécanisme proposé. Des études complémentaires concernant ces aspects sont requises.

#### **I.4 Conclusion**

Après avoir présenté chacune des techniques mises en jeu dans le procédé hybride étudié, à savoir l'électrodialyse et l'échange d'ions, nous avons réalisé un état de l'art sur le procédé hybride. Ce procédé est d'ores et déjà largement utilisé et commercialisé dans le domaine de l'eau ultra-pure. En ce qui concerne la production d'acides organiques, l'électrodialyse « seule » est largement utilisée mais peu d'études mettent en jeu un procédé hybride. Les travaux exposés sont de plus souvent très appliqués.

L'objectif du présent travail est de purifier des solutions diluées d'acide acétique et d'obtenir des solutions concentrées qui puissent être valorisables. A notre connaissance, des procédés hybrides électrodialyse - échange d'ions n'ont pas été étudiés pour ce type d'application.

L'objectif de notre travail sera ainsi double, avec un volet visant à développer une architecture de procédé pour l'application visée et un volet visant à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

# CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Après avoir présenté dans le chapitre I le principe de l'hybridation échange d'ions - procédé électro-membranaire, il s'agit dans le présent chapitre de décrire le dispositif expérimental utilisé pour notre étude. Ce dispositif vise plus spécifiquement à extraire des molécules d'acide acétique d'une solution diluée et à les transférer vers une solution où elles seront concentrées pour être valorisables.

Dans une première partie de ce chapitre nous décrirons le dispositif ainsi que les propriétés des membranes et résines utilisées. Nous nous intéresserons ensuite aux paramètres mesurés ainsi qu'aux techniques d'analyse utilisées. La précision de ces techniques sera discutée. Enfin, la méthodologie utilisée pour évaluer les critères de performance du procédé sera détaillée.

## II.1 Dispositif expérimental

### II.1.1 Description du pilote IEX-EDMB

L'étude expérimentale a été réalisée sur un pilote de type 'filtre presse' qui a été construit par l'atelier du LRGP. Ce pilote, présenté dans la figure II-1, est modulable, et peut comporter entre 2 et 7 compartiments, formés de blocs indépendants. Chaque compartiment peut être utilisé avec ou sans résine. Les dimensions de chaque élément sont données ci-dessous :

- Les deux compartiments électrolytiques présentent une surface d'échange de 30×200 mm, pour une épaisseur de 15 mm. Ils contiennent chacun une électrode sous forme de grille en titane platiné dont la maille est d'environ 3 mm.
- Les compartiments internes présentent une surface d'échange de 20×200 mm, pour une épaisseur de 15 mm.

Des joints toriques ainsi qu'un système de serrement par vis assurent l'étanchéité du système. La circulation est assurée par des pompes péristaltiques Ismatec.

On peut monter ce pilote selon de multiples configurations: en série, en parallèle, à co- ou contre-courant. La Figure II-1 permet de visualiser le pilote monté sur son support en configuration « quatre compartiments ».

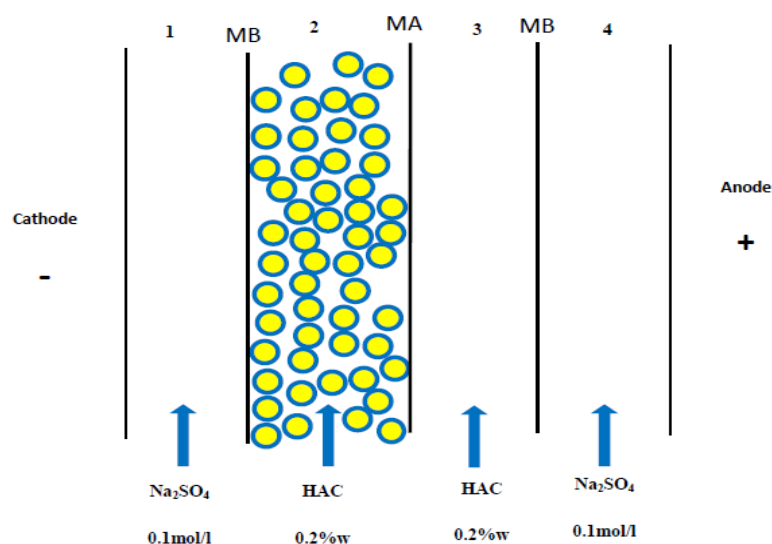


**Figure II- 1: Photographie du pilote EDMB-IEX**

Un exemple de dispositif utilisé dans le cadre de notre étude est schématisé sur la figure II.2. Il comporte de gauche à droite : un compartiment électrolytique (N°1), une membrane bipolaire, un compartiment de dilution où circule la solution de laquelle on souhaite éliminer l'acide acétique (N°2), une membrane anionique à travers laquelle on souhaite faire passer l'ion acétate, un compartiment de concentration où l'on souhaite concentrer l'acide acétique (N°3), une membrane bipolaire et un compartiment électrolytique (N°4).

Le transfert souhaité repose ainsi sur le principe suivant : dans le compartiment N°2, l'apport d'ions  $\text{OH}^-$  permet de dissocier l'acide acétique  $\text{AcH}$ . L'ion acétate  $\text{Ac}^-$  migre ensuite à travers la membrane anionique vers le compartiment N°3 dans lequel l'apport d'ions  $\text{H}^+$  permet de former à nouveau l'acide acétique.

Les variantes du dispositif sont liées à l'introduction de résines échangeuses d'ions dans les compartiments N°2 et N°3. Des résines échangeuses d'anions (fortes ou faibles) ont, pour certaines séries d'expériences, été introduites dans le compartiment N°2 tandis que des résines échangeuses de cations fortes, sous forme  $\text{H}^+$ , ont pu être introduites dans le compartiment N°3.



**Figure II- 2: Schéma de principe expliquant le transfert de l'acide acétique**

### II.1.2 Produits et Matériaux utilisés

Les produits chimiques utilisés proviennent de la société Sigma-Aldrich : le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) et l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ont respectivement des puretés supérieures à 99%, 98% et 99%.

Les solutions sont préparées avec de l'eau déminéralisée obtenue par un système de laboratoire de purification d'eau du type « Purelab Classic ». Il s'agit d'eau ultra pure d'une qualité de  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ .

Les résines échangeuses d'ions ont également été achetées auprès de la société Sigma-Aldrich. Leurs propriétés sont rassemblées dans le tableau II-1.

Les membranes proviennent de la société Eurodia. Leurs propriétés sont rassemblées dans le tableau II-2.

**Tableau II- 1: Propriétés des résines échangeuses d'ions**

<i>Resin</i>	<i>Matrix</i>	<i>Structure</i>	<i>Capacity</i>	<i>Particle size</i>
DIAION WA30	Anionic Weakly basic Macroreticular	Styrene-DVB Functional group : dimethyl amine	Free base form > 1.5meq/mL-R	Average : 470 $\mu\text{m}$
AMBERSEP 900 OH	Anionic Strongly basic Macroreticular	Styrène-DVB Functional group : Type 1 quaternary ammonium	> 0.8 meq/mL	300-750 $\mu\text{m}$
AMBERLITE IRN77	Cationic Strongly acidic Gel	Styrene-DVB Functional group : sulfonic acid	$\geq 1.90 \text{ eq/L}$	600-700 $\mu\text{m}$

**Tableau II- 2: Propriétés des membranes**

<i>Membrane type</i>	<i>Nature</i>	<i>Characteristic</i>	<i>Thickness (mm)</i>	<i>Electric resistance* (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</i>
AMX (Neosepta)	Strongly basic	High mechanical strength	0.12-0.18	2.0 - 3.5
ACS (Neosepta)	Strongly basic	Mono-anion permselective	0.12-0.20	3.0 - 6.0
ACM (Neosepta)	Strongly basic	Proton blocking	0.10-0.13	2.0 -4.5
BP (Tokuyama Soda)	Bipolar		200-350	-

\*Electric resistance : equilibrated with 0.5 N NaCl solution, at 25 °C

## II.2 Variables contrôlées et techniques d'analyse

### II.2.1 Variables contrôlées

Les variables suivantes ont été contrôlées :

- La tension de la cellule : La tension électrique est délivrée par un générateur de courant «Sorensen» du type DCS 150-7<sup>E</sup> de capacité maximale 150V-7A. Il peut fonctionner en mode potentiostat (potentiel imposé/courant mesuré) ou en mode galvanostat (potentiel mesuré/courant imposé).
- Le pH des solutions électrolytiques : la mesure a été faite à l'aide d'un pH mètre «Symphony SC80PC VWR».
- La conductivité des solutions électrolytiques : la mesure a été faite à l'aide d'un conductimètre Meterlab (Radiometer analytical) de type CDM210 dont la gamme de détection est comprise entre 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et 999,9  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Les paramètres qui ont été suivis au cours du temps sont les suivants : évolution de la tension de la cellule puisqu'on travaille à courant imposé, conductivité, pH et concentration en acide acétique des solutions qui circulent dans les compartiments dits «dilués» (N°2) et «concentrés» (N°3).

### II.2.2 Techniques d'analyse

Dans la majeure partie de l'étude, la concentration de l'acide acétique a été évaluée à l'aide d'un dosage acido-basique. Pour une série d'expériences, les analyses ont également été

réalisées par chromatographie ionique. Les résultats obtenus par les deux méthodes seront confrontés, ce qui conduira à une discussion concernant la précision des résultats et aux sources d'erreurs de ces méthodes respectives.

### II.2.2.1 Dosage acido-basique

Des échantillons de 10 mL sont régulièrement prélevés dans les compartiments de dilution et de concentration. L'acide acétique est dosé par pH métrie. Le dosage est réalisé par de la soude de concentration adéquate avec la phénolphthaléine comme indicateur coloré.

Le dosage conduit à la concentration globale en acide acétique :

$$C_{AC}=C_g= [HAC] + [AC^-] = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \quad [II-1]$$

Connaissant le pka de l'acide acétique, la concentration de la forme acétate est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$[CH_3COO^-] = \frac{K_a [CH_3COOH]}{[H_3O^+]} \quad [II-2]$$

Il faut noter que l'utilisation de cette méthode de dosage repose sur l'hypothèse que les compartiments de dilution et de concentration ne contiennent que de l'acide acétique. Les traces d'autres ions sont considérées comme négligeables devant la concentration d'acide acétique. Afin de vérifier la validité de l'utilisation de cette méthode d'analyse, il nous a ainsi semblé intéressant de confronter les résultats obtenus avec ceux donnés par un dosage par chromatographie ionique.

### II.2.2.2 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique qui repose sur la différence d'affinité des ions pour le support échangeur d'ions lorsque le mélange est injecté dans une colonne. Les ions présentent ainsi des temps de rétention différents. L'appareil utilisé est un DIONEX ICS-3000 System muni d'un système de suppression. La détection des ions est réalisée par une mesure de conductivité. Le supprimeur permet de réduire la conductivité de l'éluant et permet ainsi d'avoir une meilleure sensibilité pour la mesure de la conductivité de l'ion étudié.

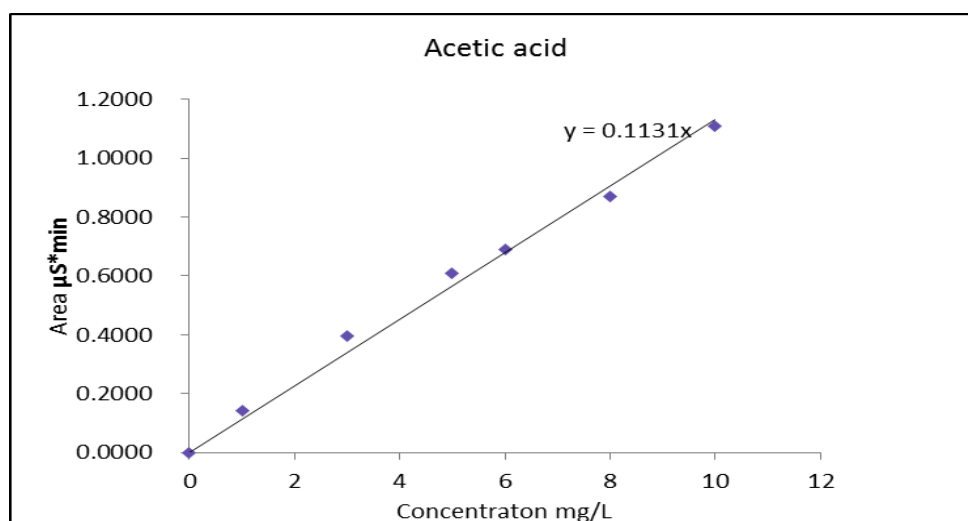
Le dispositif expérimental est illustré sur la figure II-3. Une colonne IonPack AS 18, 4 mm est utilisée. Cette colonne est maintenue à une température de 25°C. L'éluant est une solution de KOH. En milieu alcalin, l'acide acétique passe sous forme acétate et c'est cet anion qui est dosé par cette technique. Un gradient d'éluant en KOH est mis en oeuvre : de 18 mM à 42 mM en 15 minutes (à t=0 min [KOH]=18mM, à t=15 min [KOH]= 42mM). Une boucle d'injection de 25 µL est utilisée. La température au niveau du détecteur est de 35°C.



**Figure II- 3: Photographie du système de chromatographie ionique DIONEX**

L'étalonnage a été réalisé avec une série de différentes concentrations de la solution d'acide acétique (1mg /L 3mg /L 5mg /L 6mg /L 8mg /L 10 mg /L).

La courbe d'étalonnage est représentée sur la Figure II-4.

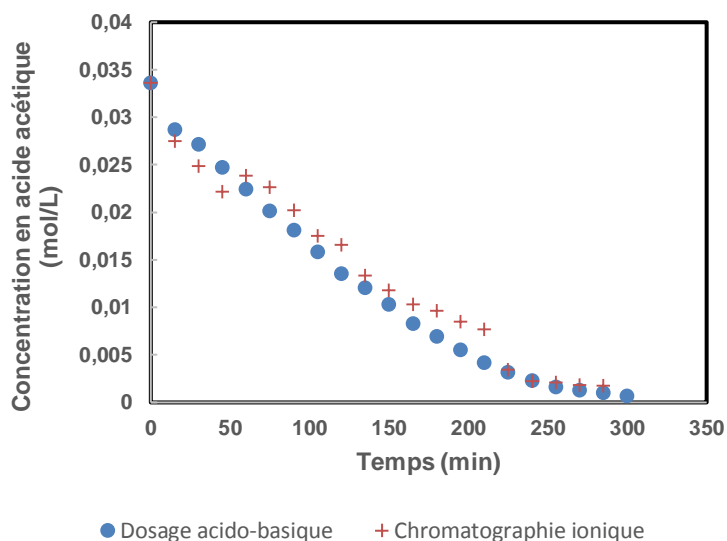


**Figure II- 4: Courbe d'étalonnage de l'acide acétique**

Le dosage par chromatographie ionique a été réalisé lors de l'expérience qui est présentée dans le chapitre IV sous la dénomination AF+CF. L'exploitation de ces résultats sera réalisée dans le chapitre IV. L'objectif ici est de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes de dosage. La figure II-5 présente l'évolution de la concentration dans le compartiment dilué au

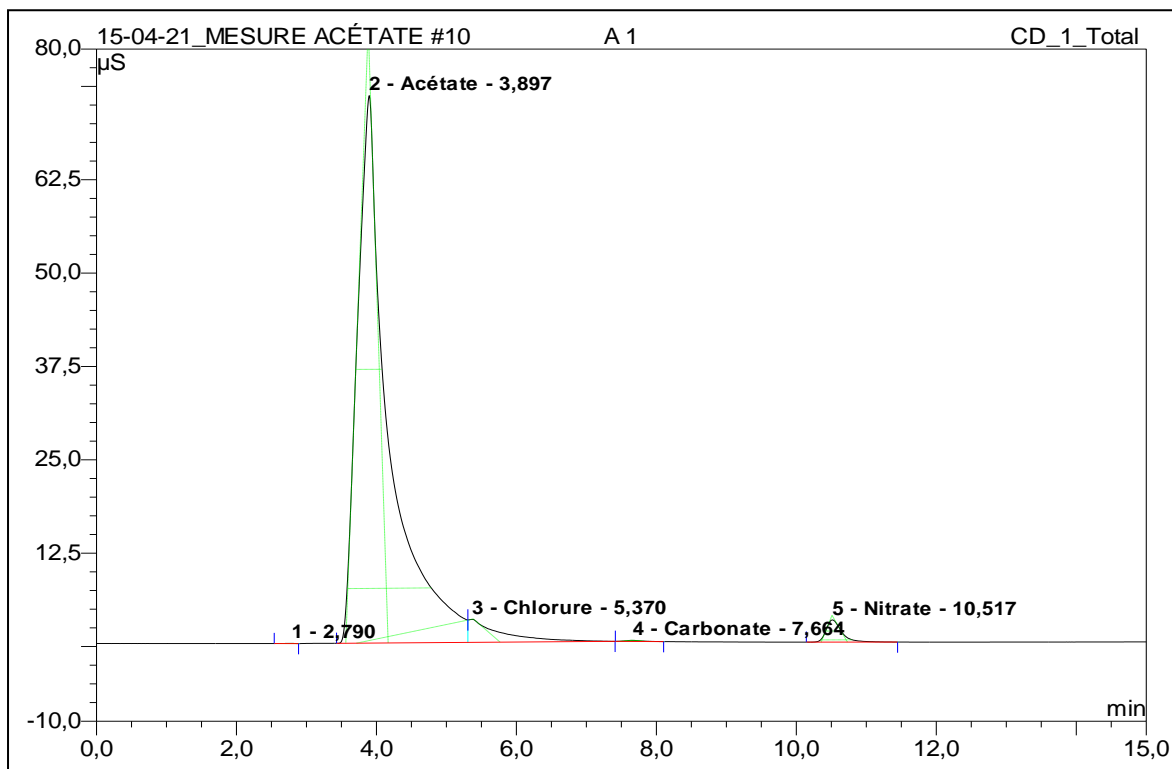


cours du temps dans le cas de mesures réalisées par le dosage acido-basique et par chromatographie ionique. Nous pouvons observer une bonne cohérence des résultats obtenus.



**Figure II- 5: Comparaison des concentrations d'acide acétique obtenues par dosage acido-basique et par chromatographie ionique (Evolution de la concentration d'acide dans le compartiment dilué au cours du temps - Expérience AF+CF décrite dans le chapitre IV)**

La figure II-6 présente le chromatogramme obtenu pour le premier échantillon.



**Figure II- 6: Chromatogramme obtenu pour le premier échantillon de la figure 2-5**

D'un point de vue qualitatif, nous pouvons observer des traces d'autres éléments, mais leur concentration semble très faible devant celle de l'acide acétique. Pour réaliser une affirmation quantitative, il aurait fallu réaliser un étalonnage pour le dosage de ces ions, ce qui n'a pas été fait.

Nous pouvons noter que le dosage par chromatographie ionique des échantillons du compartiment de concentration s'avère délicat en raison de leur concentration élevée. En fin d'expérience, des concentrations de l'ordre de 0.07 M soit environ 4 g/L sont obtenues. Pour être dans la gamme de linéarité de la mesure, il faut ainsi réaliser des dilutions d'un facteur 1000. Malgré la plus grande précision de la chromatographie, cette technique, bien adaptée pour des traces ou des éléments mineurs, l'est beaucoup moins pour des éléments majeurs.

### **II.2.2.3 Discussion concernant la précision des mesures de concentration**

Cette étude a à nouveau été réalisée dans le cas de l'expérience AF+CF présentée dans le chapitre IV.

En se basant sur le dosage acido-basique, les équations II-1 et II-2 permettent d'évaluer les concentrations en ions acétate et en protons. La connaissance de la conductivité de ces ions permet d'évaluer la conductivité théorique du milieu.

Le tableau II-3 compare les conductivités théoriques et mesurées dans les compartiments dilués et concentrés.

Nous pouvons observer une bonne cohérence des conductivités calculées et mesurées dans le cas du compartiment dilué.

Dans le cas du compartiment concentré, un écart existe entre les valeurs calculées et mesurées. Cet écart atteint environ 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en fin d'expérience. Nous avons ainsi suspecté la présence d'autres ions dans le milieu. Une analyse par chromatographie ionique a alors mis en évidence la présence d'ions chlorure dans ces échantillons.

Ces ions chlorures ont été dosés par chromatographie ionique.

Le tableau II-4 compare les concentrations en ions  $\text{H}^+$  évaluées par le dosage acido-basique et la valeur de la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  dosés par chromatographie ionique.

**Tableau II- 3: Comparaison des conductivités théoriques et mesurées dans les compartiments dilués et concentrés (Expérience AF+CF décrite dans le chapitre IV)**

Compartiment dilué		Compartiment concentré	
$\sigma$ Théorique ( $\mu\text{s/cm}$ )	$\sigma$ Mesuré ( $\mu\text{s/cm}$ )	$\sigma$ Théorique ( $\mu\text{s/cm}$ )	$\sigma$ Mesuré ( $\mu\text{s/cm}$ )
210.2	282.3	210.2	357
170.6	269.4	208.3	372
168.5	259.9	205.6	416
159.3	249.2	206.6	442
156.6	237.1	217.3	474
148.9	224.4	223.2	495
140.2	212	228.9	516
144.3	197.8	232.1	533
129.9	184.3	235.0	550
127.5	173.5	237.8	563
121.3	160.4	243.2	570
105.5	142.3	249.5	589
97.5	129.8	250.1	603
93.1	116.1	256.8	615
76.2	101.3	262.8	628
71.1	87.1	264.1	639
58.2	73.3	276.8	652
49.6	62.5	277.5	664
47.0	53.5	281.8	673
47.6	45.7	272.4	689
45.4	38.1	279.8	672

Si nous supposons que ces ions chlorures sont « accompagnés » d'un proton, les concentrations mesurées génèrent une erreur inférieure à 2%. Pour le dernier échantillon, nous pouvons évaluer la conductivité générée par 0.0012 M d'HCl.

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 76.31 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{Smol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{H}^+) = 349.65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{Smol}^{-1}$$

La conductivité liée à cette pollution du milieu est ainsi de 511  $\mu\text{S/cm}$ . Cet écart correspond à celui qui était mesuré.

Afin de comprendre l'origine de ce relargage, nous avons mis dans l'eau les résines échangeuses de cations qui avaient été disposées dans le compartiment de concentration et avons effectué une chromatographie ionique sur les échantillons de cette eau. Ces résines relarguent en effet un peu de HCl. Elles auraient nécessité une étape de lavage supplémentaire.

Cette difficulté a été rencontrée dans le cas de l'utilisation des résines cationiques fortes dans le compartiment de dilution. L'erreur générée par ce relargage a toutefois un faible impact sur la précision des résultats obtenus.

**Tableau II- 4: Concentrations en ions H<sup>+</sup> (dosage acido-basique) et concentration en ions Cl<sup>-</sup> (chromatographie ionique) dans le cas des échantillons prélevés dans le compartiment concentré (expérience AF+CF)**

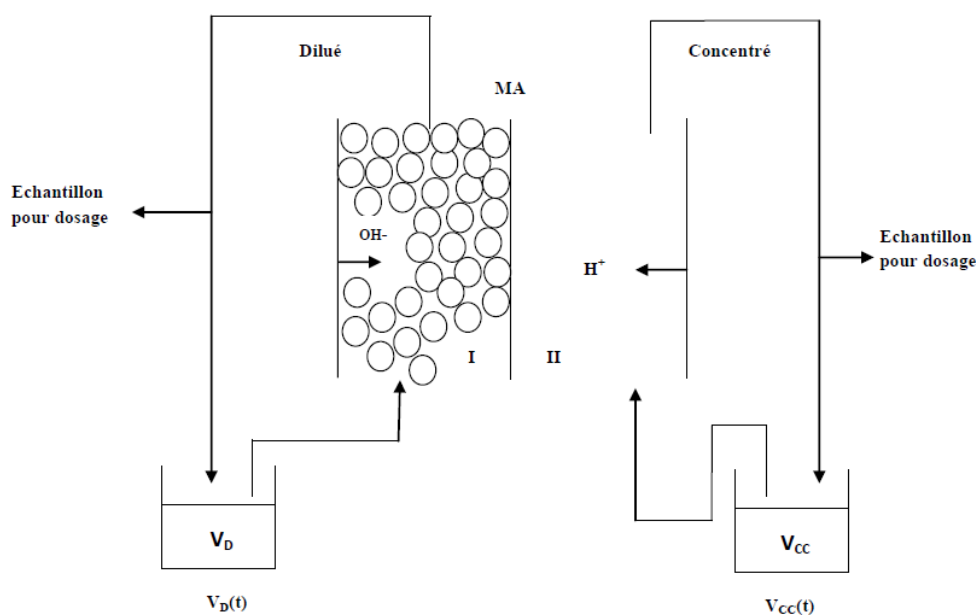
Dosage [H <sup>+</sup> ] (mol/L)	Dosage [Cl <sup>-</sup> ] (mol/L)
0,0373	0,0004
0,0396	0,0005
0,0419	0,0006
0,0439	0,0007
0,0464	0,0007
0,0488	0,0008
0,0518	0,0009
0,0537	0,0009
0,0557	0,0009
0,0577	0,0010
0,0599	0,0010
0,0618	0,0010
0,0648	0,0010
0,0666	0,0010
0,0685	0,0012
0,0705	0,0011
0,0730	0,0011
0,0750	0,0012
0,0730	0,0012
0,0752	0,0012

### II.3 Détermination des performances du procédé

Cette partie vise à décrire comment les paramètres déterminés précédemment vont permettre d'évaluer les performances du procédé. Dans un premier temps, nous détaillerons les bilans de matière qui permettent d'évaluer le nombre de moles transférées au cours du temps ainsi que le taux de régénération de la résine. Nous nous intéresserons ensuite aux aspects liés à la consommation énergétique.

### II.3.1 Bilans de matière

La figure 2-7 illustre, de façon schématique, le mode de circulation des solutions et les échantillonnages réalisés au cours des expériences. L'ensemble des bilans de matière est réalisé grâce à la détermination de la concentration des compartiments de dilution et de concentration au cours du temps. L'objectif de cette partie est de présenter comment, à partir de la connaissance de ces concentrations, est évalué le nombre de moles transférées ainsi que le taux de régénération de la résine au cours du temps. Il faut noter que ce taux de régénération ne peut pas être évalué de façon directe au cours de l'expérience. Il peut toutefois être évalué en fin d'expérience à l'aide de la réalisation d'une courbe de percée.



**Figure II- 7: Représentation schématique du mode de circulation des solutions et des échantillonnages**

#### II.3.1.1 Bilan sur le compartiment concentré

- Calcul du nombre de moles d'acide acétique initialement dans le compartiment concentré (compartiment 3)

$$n_3(t=0) = V_{\text{conc}3}(t=0) \cdot C_{0\text{conc}3} \quad \text{[II-3]}$$

Avec :

$C_{0\text{conc}3}$  : Concentration initiale de l'acide acétique dans le compartiment concentré

$V_{\text{conc}3}(t=0)$  : Volume initial de la solution qui circule dans le compartiment concentré

- Bilan au temps t

$$n_3(t) = n_3(t=0) - n_{\text{échan}3}(t) + n_{\text{transf}}(t) \quad \text{[II-4]}$$

et 
$$n_3(t) = V_{\text{conc}3}(t) \cdot C_{\text{conc}3}(t) \quad \text{[II-5]}$$

Avec :

$n_{\text{échan}3}(t)$  : nombre de moles prélevées lors des échantillonnages côté concentré

$n_{\text{transf}}(t)$  : nombre de moles transférées

Les équations (II-3), (II-4) et (II-5) permettent ainsi d'évaluer le nombre de moles transférées au cours du temps  $n_{\text{transf}}(t)$  du compartiment dilué vers le compartiment concentré.

### II.3.1.2 Bilan sur le compartiment dilué

Le nombre de moles d'acide acétique initialement dans le compartiment dilué (compartiment 2)

$$n_2(t=0) = V_{\text{dilué}2}(t=0) \cdot C_{0\text{dilué}2} + Q_R \quad \text{[II-6]}$$

$C_{0\text{dilué}2}$  : Concentration initiale de l'acide acétique dans le compartiment dilué

$V_{\text{dilué}2}(t=0)$  : Volume initial de la solution qui circule dans le compartiment dilué

$Q_R$  : Capacité du lit de la résine

Il faut noter que dans le cas des expériences qui sont présentées dans le chapitre IV, les résines du compartiment dilué sont initialement mises sous forme acétate.

Après un temps  $t$ , le nombre de moles d'acide acétique est donné par :

$$n_2(t) = n_2(t=0) - n_{\text{échan}2}(t) + n_{\text{transf}}(t) \quad \text{[II-7]}$$

avec

$n_{\text{échan}2}(t)$  : nombre de moles prélevées lors des échantillonnages côté dilué

$n_{\text{transf}}$  : nombre de moles transférées

$$n_2(t) = V_{\text{dilué}2}(t) \cdot C_{\text{dilué}2}(t) + (\text{nombre de moles sur la résine}) \quad \text{[II-8]}$$

$$n_2(t) = V_{\text{dilué}2}(t) \cdot C_{\text{dilué}2}(t) + (Q_R - \text{nombre de moles régénérées}) \quad \text{[II-9]}$$

D'après l'équation (II-9) on en déduit le nombre de moles sur la résine au cours du temps

$$n_{\text{sur la résine}}(t) = n_2(t=0) - n_{\text{échan}2}(t) + n_{\text{transf}}(t) - V_{\text{dilué}2}(t) \cdot C_{\text{dilué}2}(t) \quad \text{[II-10]}$$

L'équation II-10 permet ainsi d'évaluer le nombre de moles régénérées sur la résine au cours du temps. À titre d'exemple, pour la résine anionique forte (Ambersep900), les expériences qui sont présentées dans le chapitre IV conduisent, jusqu'à un temps de 160 minutes, à une valeur proche de 0, le calcul donnant « -0.001 » par exemple. Cela montre quelle précision on peut atteindre. On peut assimiler cette valeur à 0.

### II.3.2 Consommation d'énergie

Nous avons choisi de travailler à courant imposé. Le courant  $I(A)$  est ainsi constant au cours de nos expériences.

La différence de potentiel  $U_{cell}(t)$  aux bornes de la cellule est mesurée au cours du temps.

La puissance électrique  $P_e(t)$  (W) consommée au cours du temps est ainsi :

$$P_e(t) = I U_{cell} \quad (\text{II-x})$$

L'énergie consommée jusqu'à un temps  $t$  d'opération est donnée par l'intégration de cette grandeur :

$$E(t_f) = \int_0^{t_f} I U_{cell} dt \quad [\text{II-11}]$$

Nos mesures étant réalisées de façon discrète, l'énergie consommée entre  $t_i$  et  $t_{i+1}$  a été calculée de la façon suivante :

$$E = \frac{UI(t_i) + UI(t_{i+1})}{2} * (t_{i+1} - t_i) \quad [\text{II-12}]$$

### II.3.3 Rendement faradique

Ce rendement représente la fraction de courant électrique qui a servi à transférer les ions acétates du compartiment dilué vers le compartiment concentré. Il se calcule à l'aide de l'expression suivante :

$$\eta = \frac{n_{transf} \cdot z \cdot F}{\Delta t \cdot N \cdot I} \quad [\text{II-13}]$$

Avec

$n_{transf}$  : nombre de moles transférées du compartiment dilué vers le compartiment concentré

$z$  : valence des ions acétates ( $z=1$ )

$F$  : nombre de Faraday ( $F=96487$  C/mole de charge)

$\Delta t$  : intervalle de temps (s) durant lequel le transfert a été réalisé.

$N$  : nombre de cellules unitaires dans l'empilement (ici  $N=1$ )

$I$  : courant (A)

### II.3.4 Taux de purification du compartiment dilué

Un taux de purification, exprimé en pourcentage, peut permettre de caractériser l'efficacité du procédé pour purifier la solution qui est traitée dans le compartiment de dilution. Il est défini par la relation suivante:

$$\eta_R = \left( \frac{C_{AC2}^0 - C_{AC2}^t}{C_{AC2}^0} \right) \cdot 100 \quad \text{[II-14]}$$

$C_{AC2}^0, C_{AC2}^t$  : sont respectivement la concentration de l'acide acétique à l'instant initial et à un instant t.

## II.4 Conclusion

Dans le présent chapitre, le dispositif expérimental hybride d'électrodialyse à membrane bipolaire et d'échange d'ions a été décrit.

La configuration utilisée pour la cellule vise plus spécifiquement à permettre la purification d'une solution d'acide acétique grâce au transfert des molécules d'acide vers une solution concentrée. Afin d'évaluer les performances du dispositif utilisé, plusieurs paramètres seront mesurés au cours du temps : le pH, la conductivité et la concentration en acide acétique au niveau des compartiments dilués et concentrés. La valeur de l'intensité sera fixée et la tension aux bornes de la cellule sera mesurée. Ces mesures permettront de calculer la valeur du flux de transfert de matière ainsi que la consommation énergétique.

Certaines conditions opératoires comme la valeur du courant ou les débits n'ont cependant pas été précisées dans le présent chapitre. La détermination de ces paramètres nécessite en effet une investigation préalable afin de tenir compte des mécanismes mis en jeu. En raison de l'hybridation, ces mécanismes sont complexes. L'étude expérimentale des processus « découplés » et « couplés » qui est présentée dans le chapitre III vise ainsi à mieux comprendre ces mécanismes.



# **CHAPITRE III : LES MECANISMES MIS EN JEU : ETUDE EXPERIMENTALE DES PROCESSUS « DECOUPLES » ET « COUPLES »**

Les mécanismes mis en jeu dans le système hybride étudié sont nombreux, avec notamment les processus d'échange d'ions, le transfert à travers les membranes échangeuses d'ions, le transport au sein du lit de résines échangeuses d'ions, la dissociation de l'eau au sein des membranes bipolaires. Afin de pouvoir déterminer les conditions opératoires optimales du système global, il est nécessaire dans un premier temps d'étudier chacun de ces processus et d'identifier, selon les cas, les étapes limitantes.

Ainsi, dans une première partie de ce chapitre, les différents mécanismes seront étudiés de façon découplée : l'échange d'ions en l'absence de courant, l'EDMB en l'absence d'échange d'ions.

Dans une deuxième partie, les différentes contributions résistives du système hybride seront évaluées à l'aide de systèmes expérimentaux successifs, permettant de progressivement cumuler les effets.

Enfin, dans une troisième partie, l'impact de l'hybridation sur le vieillissement des membranes sera abordé.

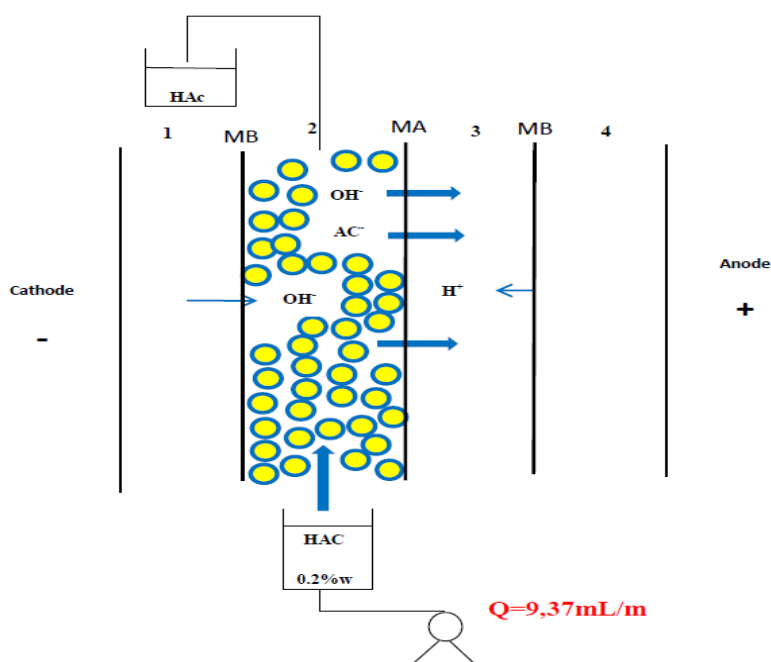
### III.1 Détermination des fronts d'échange d'ions $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{OH}^-$

Le but de cette partie est de mesurer les fronts d'échange d'ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{OH}^-$  pour les deux types de résines utilisées.

#### III.1.1 Cas de la résine anionique forte Ambersep 900

Dans un premier temps, l'échange d'ions en absence de courant a été étudié dans le cas de la résine anionique forte Ambersep900.

Le dispositif expérimental est illustré sur la figure III-1. La cellule est composée de quatre compartiments séparés de droite à gauche par une membrane bipolaire, une membrane anionique et une deuxième membrane bipolaire. Un lit de résines échangeuses d'anions (Ambersep 900) est disposé dans le compartiment N°2.



**Figure III- 1: Configuration du pilote pour le procédé d'échange d'ions en l'absence de courant dans le cas d'une résine anionique forte (Ambersep 900)**

Une solution de 2L d'acide acétique 0.033 M (0,2% massique) est percolée au niveau du compartiment N°2.

Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau III-1. Le protocole expérimental est le suivant : afin de mettre les résines sous forme  $\text{Ac}^-$ , nous avons fait percoler une solution d'acide acétique (0,2% massique) sur le lit de résine. Le tableau III-2 présente la variation du

pH, de la conductivité, de la concentration en acide acétique et du volume percolé en fonction du temps à la sortie de la cellule.

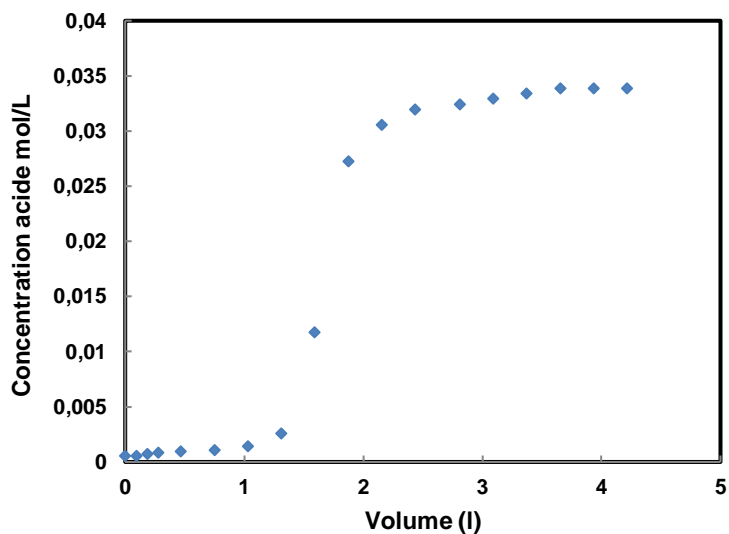
**Tableau III- 1: Conditions opératoires pour le procédé d'échange d'ions en l'absence de courant dans le cas d'une résine anionique forte (Ambersep 900)**

Concentration solution Acide Acétique	pH initial	Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Débit (mL/min)
0,2% massique	3,1	284,4	9,37

**Tableau III- 2: Variation du pH, de la conductivité, de la concentration en acide acétique et du volume percolé de l'acide acétique**

Temps (minutes)	pH	Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Concentration $\text{CH}_3\text{COOH}$ mol/l	Volume= $Q*t$ (L)
0	10,2	83,9	0,000517	0
10	8,5	52,5	0,000564	0,0937
20	7,6	39,2	0,000705	0,1874
30	6,7	31,07	0,000846	0,2811
50	5,2	30,76	0,00094	0,4685
80	4,7	33,56	0,001081	0,7496
110	4,4	45,3	0,001645	1,0307
140	4,2	52,3	0,00282	1,3118
170	4,0	70,8	0,01316	1,5929
200	4,0	85,3	0,02585	1,874
230	3,9	97,3	0,03149	2,1551
260	3,5	132,9	0,03196	2,4362
300	3,3	210,6	0,03243	2,811
330	3,2	250,6	0,0329	3,0921
360	3,1	270,7	0,0329	3,3732
390	3,1	279,4	0,03337	3,6543
420	3,1	283,3	0,03384	3,9354
450	3,0	285,1	0,03384	4,2165

La figure III-2 illustre la courbe de percée obtenue.



**Figure III- 2: Evolution de la concentration de la solution d’acide acétique en fonction du volume percolé**

Le calcul de la quantité d’ions acétate fixés est explicité de façon graphique à l’aide de la figure III-3. Le nombre de moles d’ions acétate fixés est la différence entre la quantité percolée ( $C_0V_{\text{final}}$ ) et la quantité qui est sortie de la colonne ( $\int_0^{V_{\text{final}}} C dV$ ). Il faut par ailleurs déduire le nombre de moles qui restent dans les tubes et dans le volume interstitiel ( $C_0V_{\text{tubes+inters.}}$ )

L’estimation de l’acétate adsorbé par les résines est définie par l’équation [III-1] :

$$N = C_0V - \int_0^V C dv - C_0V_{\text{tubes+inters.}} \quad \text{[III-1]}$$

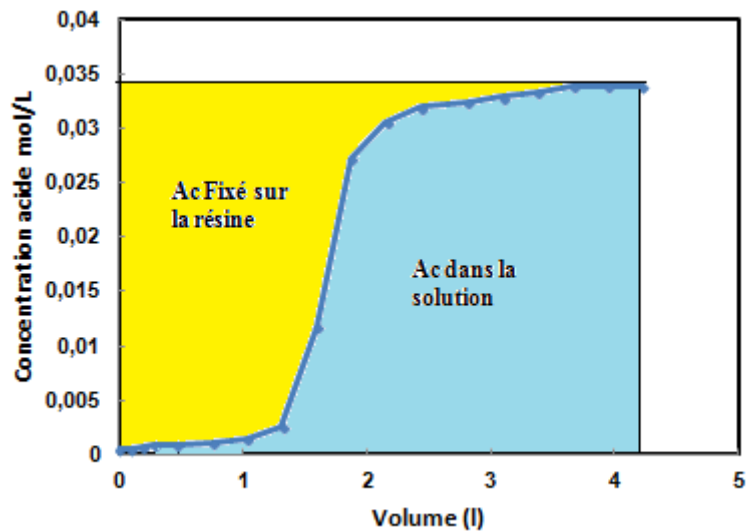
Avec,

N: Le nombre de moles d’ions acétates fixés sur la résine

V: le volume percolé de la solution d’acide acétique

C: la concentration de la solution d’acide acétique dans chaque compartiment

$C_0$ : la concentration initiale de l’acide acétique



**Figure III- 3: Illustration de la méthode de calcul du nombre de moles adsorbées sur la résine**

La quantité  $C_0V - \int_0^{V_{final}} dV$  est égale à 0.0541 mol.

Le volume des tubes et interstitiel est évalué à environ 150 mL.

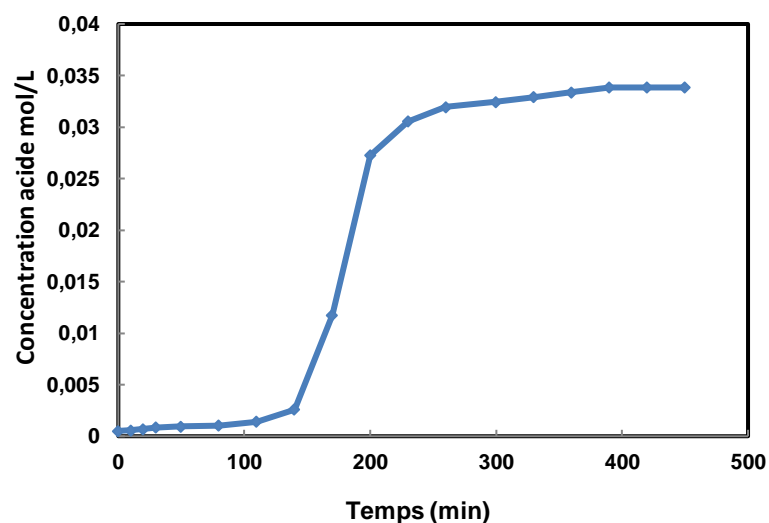
Ainsi  $N=0.0492$  moles.

Le volume de la cellule est de  $2\text{ cm} \times 20\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$  soit  $60\text{ cm}^3$ .

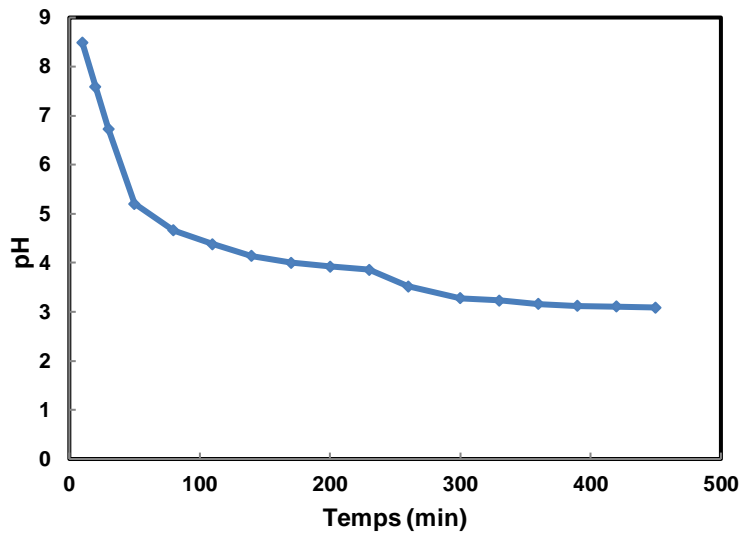
En raison de la difficulté technique pour remplir la cellule, un espace de 1 cm de haut environ n'était, au cours de cette expérience, pas rempli. Le volume de lit est ainsi de 57 mL.

La capacité mesurée de la résine est ainsi de 0.86 eq/L. La capacité indiquée par le fournisseur est  $\geq 0.8$  eq/L. Le résultat obtenu est ainsi en accord avec les informations du fournisseur.

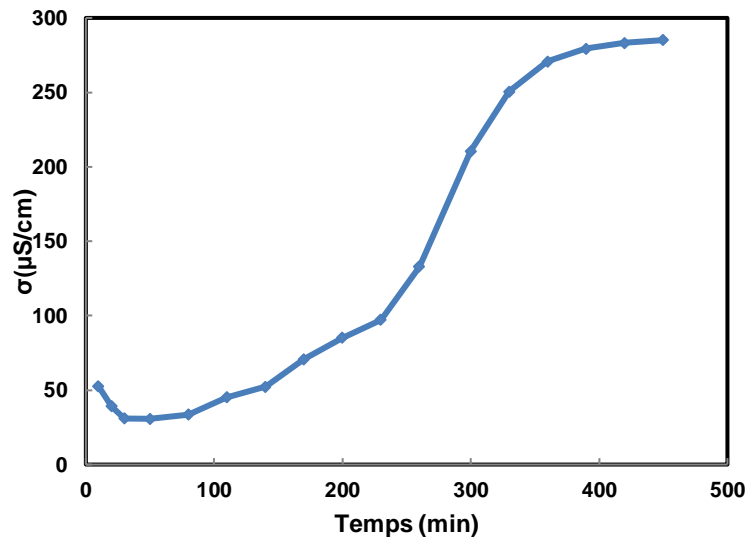
Les figures III-4, III-5 et III-6 représentent respectivement l'évolution de la concentration en acide acétique, du pH et de la conductivité en fonction du temps en sortie du lit de résine.



**Figure III- 4: Evolution de la concentration en sortie de colonne en fonction du temps**



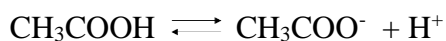
**Figure III- 5: Evolution du pH en fonction du temps**



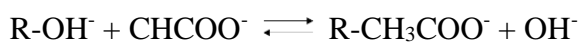
**Figure III- 6: Evolution de la conductivité en fonction du temps**

L'évolution du pH et de la conductivité peut être expliquée en considérant les mécanismes mis en jeu :

Equilibre de dissociation de l'acide acétique en solution:

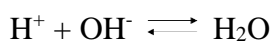


Processus d'échange d'ions :

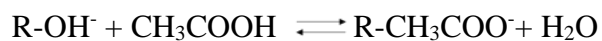


Où R-X désigne les groupements X fixés sur la résine.

Réaction de formation d'eau :



Ces trois processus résultent en un processus global d'échange d'ions réactif :



Après la sortie du volume interstitiel, la solution en sortie de colonne a une conductivité et un pH correspondant à ceux d'une eau faiblement acide et très faiblement ionisée.

A saturation, la solution en sortie correspond à celle de l'acide acétique en entrée.

### III.1.2 Cas de la résine anionique faible Diaion WA30

Un travail analogue a été réalisé avec la résine anionique faible (DIAION WA30).

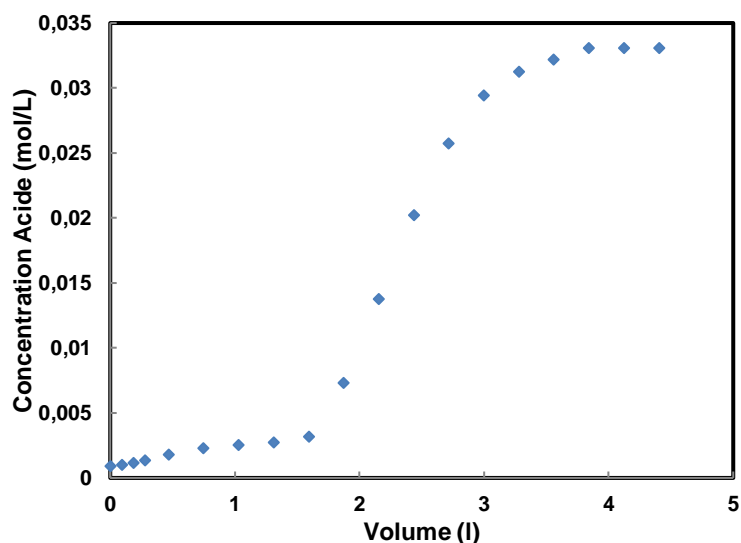
Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau III-3.

**Tableau III- 3: Conditions opératoires pour le procédé échange d'ions en l'absence de courant dans le cas d'une résine anionique faible (Diaion WA30)**

Concentration Solution Acide Acétique	pH initial	Conductivité (μS/cm)	Débit (mL/min)
0,2% massique	3,1	273,7	9,37

Le tableau III-4 présente la variation du pH, de la conductivité, de la concentration en acide acétique et du volume percolé en fonction du temps à la sortie de la cellule.

La figure III-7 présente la concentration de la solution d'acide acétique en sortie de colonne en fonction du volume percolé.



**Figure III- 7: Evolution de la concentration de la solution d'acide acétique en fonction du volume percolé**

**Tableau III- 4: Variation du pH, de la conductivité, de la concentration d'acide acétique et du volume percolé en fonction du temps**

Temps (minutes)	pH	Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )	Concentration $\text{CH}_3\text{COOH}$ (mol/L)	Volume (L)
0	9,6	2210	0,00092	0
10	7,2	289,6	0,001012	0,0937
20	4,5	167,8	0,001196	0,1874
30	4,2	142,3	0,00138	0,2811
50	4,0	102,2	0,00184	0,4685
80	3,9	94,4	0,0023	0,7496
110	3,8	92	0,002576	1,0307
140	3,7	89,1	0,00276	1,3118
170	3,7	85,5	0,00322	1,5929
200	3,7	84,8	0,00736	1,874
230	3,7	86,7	0,0138	2,1551
260	3,6	90,8	0,02024	2,4362
290	3,5	115,6	0,02576	2,7173
320	3,4	154,1	0,02944	2,9984
350	3,3	176,9	0,03128	3,2795
380	3,3	201,3	0,0322	3,5606
410	3,2	235,2	0,03312	3,8417
440	3,2	258,3	0,03312	4,1228
470	3,1	274,3	0,03312	4,4039

Les figures III-8, III-9 et III-10 présentent respectivement la concentration de la solution d'acide acétique, la variation du pH et de la conductivité en fonction du temps.



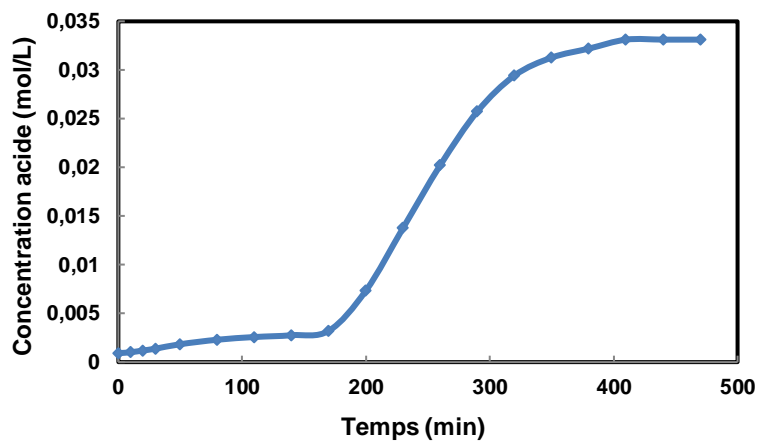


Figure III- 8: Evolution de la concentration en acide acétique en fonction du temps

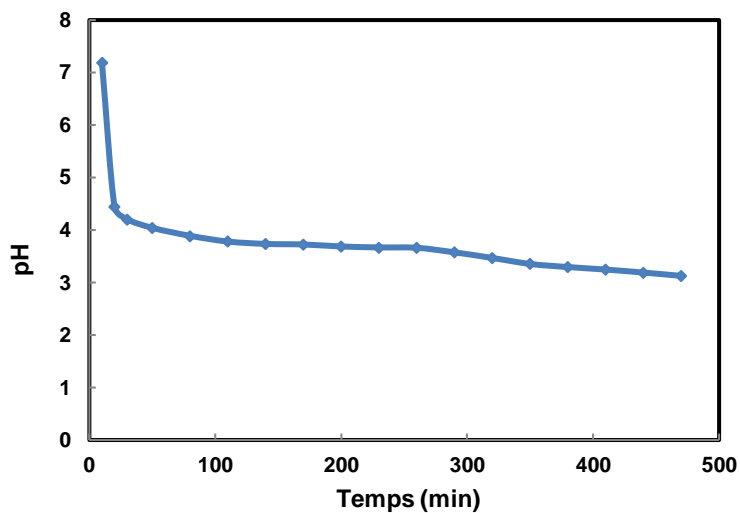


Figure III- 9: Evolution du pH en fonction du temps

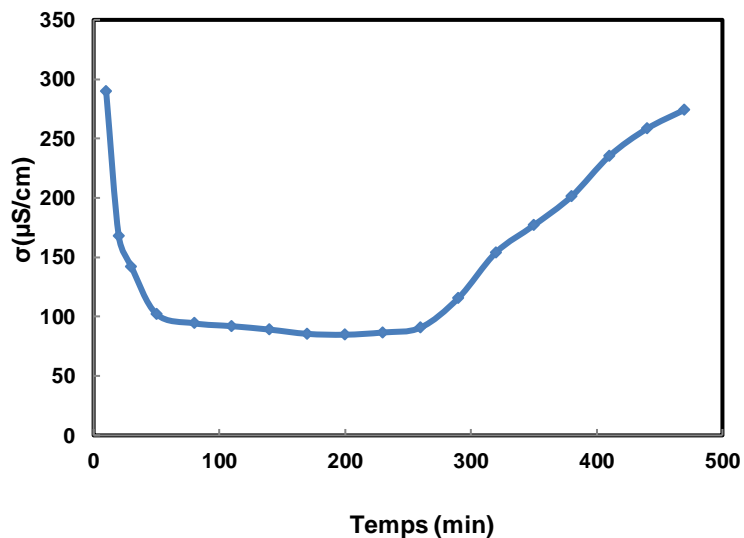


Figure III- 10: Evolution de la conductivité en fonction du temps

La première fraction entre  $t=0$  et  $t= 10$  min (très fort pH et conductivité élevée) correspond au volume interstitiel du liquide qui était en contact avec la résine sous forme  $\text{OH}^-$ .

Un mécanisme analogue à celui décrit précédemment d'échange d'ions réactif est mis en œuvre. Une différence réside toutefois dans le fait que la résine Diaion WA30 est une résine faible. L'équilibre d'échange d'ions met en jeu une fixation moins favorable de l'ion acétate que dans le cas d'une résine forte. Le fait que l'échange d'ions soit couplé à une réaction joue dans ce cas un rôle très important pour déplacer les équilibres.

Nous pouvons observer sur la figure III-10 qu'après la sortie du volume interstitiel la conductivité est d'environ  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  alors qu'elle était plutôt de l'ordre de  $50 \mu\text{S}/\text{cm}$  dans le cas de la résine forte. De même, le pH est un peu inférieur (environ 3.7 pour la résine faible contre 4.2 pour la résine forte). Malgré le mécanisme d'échange d'ions réactif, la résine faible laisse passer une petite concentration résiduelle d'acide.

Un calcul analogue à celui réalisé précédemment conduit à une quantité  $N$  d'ions acétate fixés sur la résine de  $0.0731 - 0.150 \cdot 0.033$  soit  $N= 0.068$  moles.

Si on considère un volume de lit de 57 mL, cela conduit à une capacité mesurée de 1.19 eq/L.

La capacité indiquée par le fournisseur est  $\geq 1.5$  eq/L.

La capacité mesurée est un peu faible. Une hypothèse pourrait être liée au fait que, même une fois l'équilibre atteint, la résine n'est pas totalement sous forme acétate.

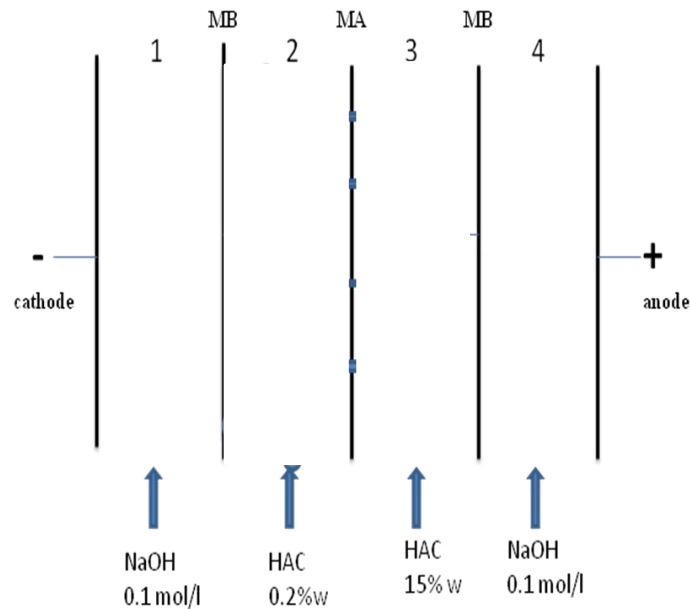
### **III.2. Concentration d'une solution d'acide acétique par EDMB (sans résine) : identification des verrous**

*Préambule : Les résultats qui sont présentés dans cette partie avaient fait l'objet d'un travail préliminaire à la thèse dans le cadre d'un stage de fin d'études [Rehouma, 2013]. Les expériences ont été reproduites en début de thèse dans le cadre de la continuité des travaux et de l'identification des différents verrous. Par soucis de transparence, les courbes qui sont issues des travaux précédents sont référencés comme telles [Rehouma, 2013].*

Le dispositif expérimental est illustré sur la figure III-11. Dans un premier temps, ce dispositif a été utilisé en l'absence de résine dans le compartiment N°2. L'étude a ensuite été réalisée en introduisant des résines échangeuses de cations fortes dans le compartiment N°2. Deux cas ont été étudiés, celui où la résine est initialement sous forme  $\text{OH}^-$  et celui où la résine est initialement sous forme acétate  $\text{Ac}^-$ .

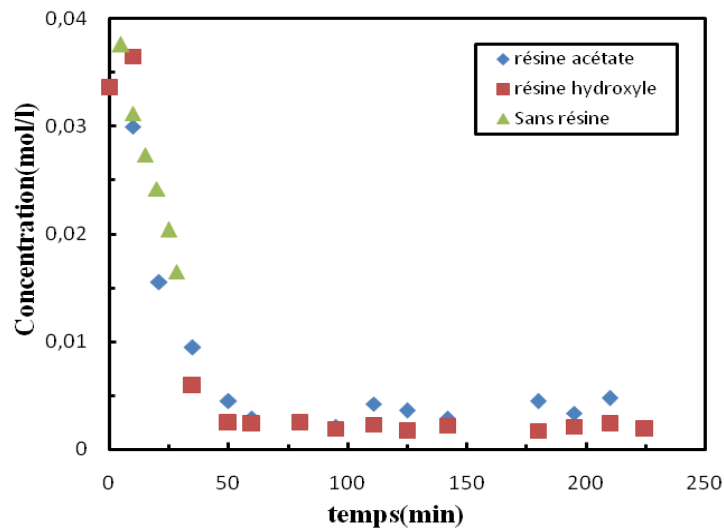
La spécificité de ce dispositif par rapport à celui qui est présenté dans le chapitre II est liée au fait qu'une solution concentrée (15% massique) d'acide acétique circule dans le compartiment

N°3. L'objectif est d'étudier la faisabilité de l'élimination de l'acide dilué (0.2% massique) vers une solution concentrée. Les expériences sont réalisées à courant imposé. Pour ces expériences, le volume de solution qui circule dans les compartiments N°2 et N°3 est de 500 mL.



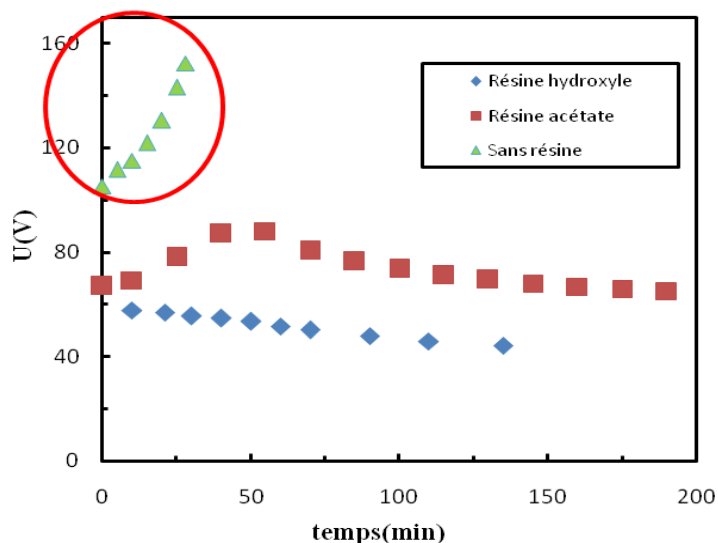
**Figure III- 11: Configuration du pilote EDMB-IEX - Pour les mesures dites « EDMB sans résine », aucune résine n'est introduite dans le compartiment N°2**

La figure III-12 présente l'évolution de la concentration dans le compartiment dilué au cours du temps dans les trois cas (sans résine (EDMB), avec la résine initialement sous forme  $\text{OH}^-$  et sous forme  $\text{Ac}^-$  lorsque la densité de courant est de  $17.5 \text{ mA/cm}^2$ ).



**Figure III- 12: Concentration dans le compartiment dilué en fonction du temps pour une densité de courant de  $17.5 \text{ mA/cm}^2$  [Alia, 2013]**

La figure III-13 présente l'évolution de la différence de potentiel aux bornes de la cellule en fonction du temps.



**Figure III- 13: Evolution de la différence de potentiel aux bornes de la cellule en fonction du temps [Alia, 2013]**

Lorsque les expériences sont réalisées en l'absence de résine, nous pouvons observer une augmentation rapide de la différence de potentiel. Lorsque la valeur atteint 150 V, le système s'arrête car il s'agit de la limite pour le galvanostat/potentiostat dont nous disposons. C'est la raison pour laquelle nous pouvons observer sur la figure III-12 qu'il n'est alors pas possible d'obtenir une concentration inférieure à 0.015 M dans le compartiment N°2.

Cette expérience met en évidence un des verrous bien connu de l'électrodialyse. Lorsque la concentration du compartiment de dilution diminue, la conductivité de la solution diminue, ce qui génère une chute ohmique importante dans ce compartiment. Une différence de potentiel trop grande aux bornes de la cellule génère une forte consommation énergétique et un échauffement par effet Joule. Le tableau III-5 compare les consommations énergétiques des trois configurations pour un taux de purification de 50 %.

**Tableau III- 5: Consommation énergétique du procédé pour un taux de purification de 50%**

Essai	E (kJ)
Sans résines	143.2
Résines acétate	109.6
Résines hydroxyle	89.1

Nous pouvons observer que la consommation d'énergie est beaucoup plus grande en l'absence de résine. La faible consommation mesurée dans le cas des résines hydroxyles est due au fait que les ions hydroxyles ont une conductivité plus grande que les ions acétate mais aussi au fait qu'un processus d'échange d'ions permet en début d'expérience de faire chuter la concentration d'acide.

Nous pouvons noter qu'un autre processus, qui a été décrit dans le chapitre I, joue un rôle clé sur le rendement énergétique. Il s'agit du processus de rétrodiffusion. Ce processus est d'autant plus pénalisant que la concentration dans le compartiment concentré est élevée.

Cette étude préliminaire met clairement en évidence l'intérêt de l'utilisation de résines échangeuses d'ions pour le système étudié. Malgré la présence de résine, la résistance de la cellule conduit cependant à une consommation énergétique assez importante. C'est la raison pour laquelle l'étude de toutes les contributions résistives de ce système hybride s'avère nécessaire.

### **III.3 Détermination expérimentale des différentes contributions résistives du système hybride**

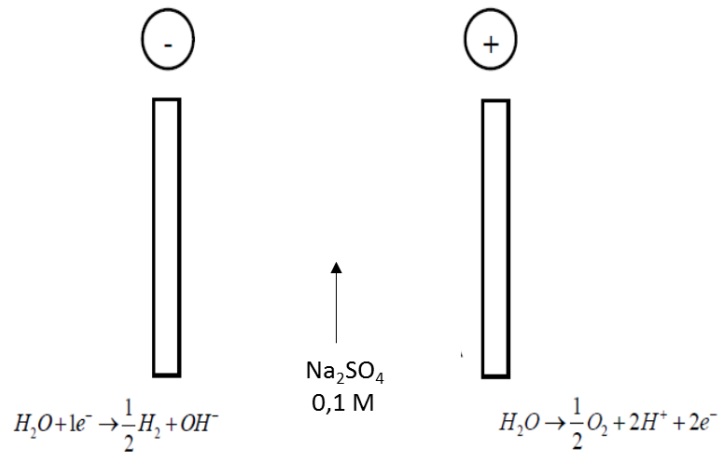
La résistance des différentes composantes de la cellule joue un rôle évident sur la chute ohmique de la cellule et par voie de conséquence sur la consommation énergétique. Une investigation concernant l'influence des paramètres opératoires sur ces valeurs de résistance est donc essentielle.

La mesure des différentes contributions résistives est basée sur des lois d'additivité : la résistance de la cellule a été mesurée pour les empilements suivants : en présence uniquement des compartiments électrolytiques, en ajoutant le compartiment dilué avec et sans résine, en ajoutant le compartiment concentré avec et sans résine. Ces mesures ont été réalisées en utilisant différents types de membranes anioniques.

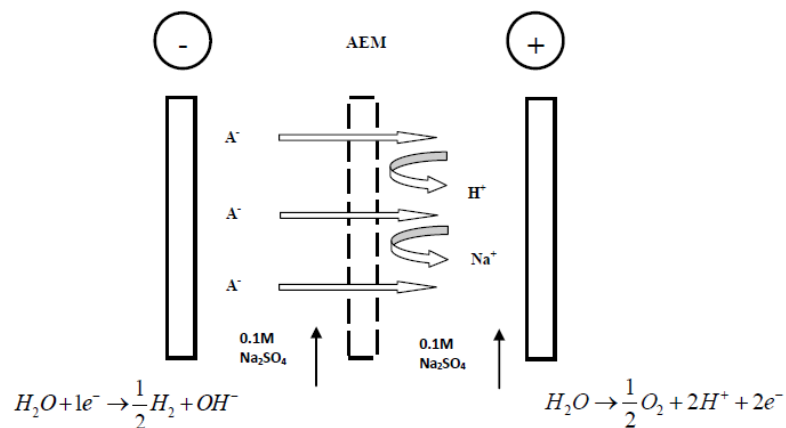
La cellule est constituée d'un empilement de compartiments. Nous considérons que la résistance de la cellule est égale à la somme des résistances de chaque élément qui constitue cet empilement.

$$R_{\text{cellule}} = R(\text{compartiment électrolytique1}) + R_{\text{MB}} + R(\text{lit de résines}) + R(\text{membrane anionique}) + R(\text{compartiment3}) + R_{\text{MB}} + R(\text{compartiment électrolytique2})$$

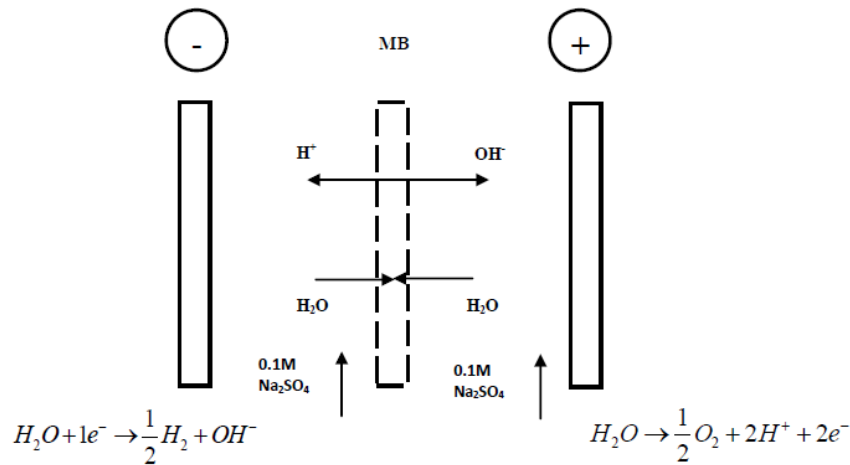
Afin d'étudier les différentes contributions résistives de cet ensemble, des systèmes dits « découplés » ont successivement été étudiés. Ils sont illustrés sur les figures III-14 à III-16. Le système illustré sur la figure III-14 comporte uniquement les compartiments électrolytiques. Les systèmes de la figure III-15 et III-16 comportent les compartiments électrolytiques et respectivement une membrane anionique (figure III-15) et une membrane bipolaire (figure III-16). L'étude des contributions résistives des compartiments qui comportent un lit de résine sera quant à elle présentée dans le chapitre V.



**Figure III- 14: Configuration du pilote en présence des compartiments électrolytiques seuls**



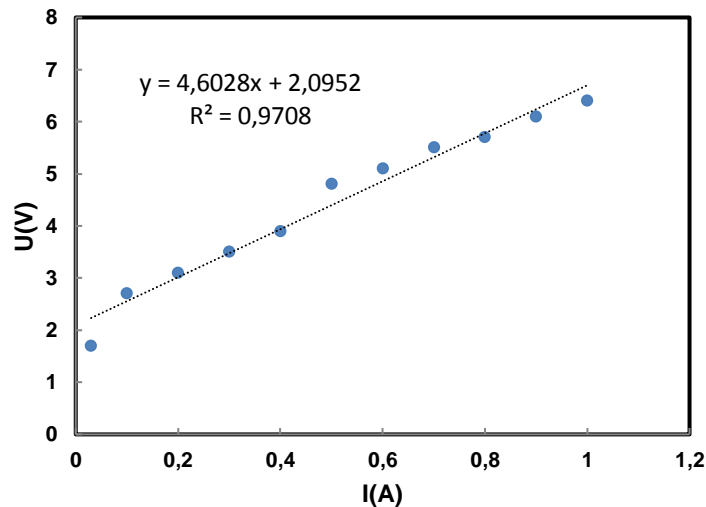
**Figure III- 15: Configuration du pilote en présence des compartiments électrolytiques et d'une membrane anionique**



**Figure III- 16: Configuration du pilote en présence des compartiments électrolytiques et d'une membrane bipolaire**

### III.3.1 Mesure de la résistance des compartiments électrolytiques

Dans le cas du dispositif de la figure III-14, la tension a été mesurée aux bornes de la cellule en fonction du courant. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III-17.



**Figure III- 17 : Mesure de la tension aux bornes de la cellule illustrée sur figure III-14 (compartiments électrolytiques seuls) en fonction du courant imposé**

La tension globale de la cellule peut s'exprimer de la façon suivante :

$$U_{\text{cell}} = U_0 + \eta_a + |\eta_c| + U_{\text{ohm}} \quad \text{[III-2]}$$

Où  $U_0$  est la tension de la cellule à courant nul,  $\eta_a$  et  $\eta_c$  sont les surtensions de l'anode et la cathode et  $U_{ohm}$  représente la chute ohmique. Si on fait l'hypothèse que les lignes de courant sont perpendiculaires aux électrodes on peut écrire :

$$U_{cell} = U_0 + \eta_a + |\eta_c| + RI \quad \text{[III-3]}$$

Cette approche nous conduit à :

$$U_0 + \eta_a + |\eta_c| = 2.1 \text{ V}$$

$$R \text{ (compartiment électrolytique)} = 4.6 \ \Omega$$

Cette valeur expérimentale peut être comparée à une valeur théorique évaluée en considérant la conductivité de la solution (conductivité théorique d'une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M : 2.5988 S/m), la résistance est déterminée par la relation suivante :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad \text{[III-4]}$$

Avec

$\rho$  : la résistivité de la solution ( $\Omega \cdot \text{m}$ )

$L$  : épaisseur du compartiment (m) ( $2 \times 1.5 \cdot 10^{-2}$  m)

$S$  : Surface d'échange de la membrane ( $\text{m}^2$ ) ( $2 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-2}$   $\text{m}^2$ )

Cela conduit à une résistance  $R = 2,9 \ \Omega$ . La conductivité de la solution expérimentale de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  utilisée n'a malheureusement pas été mesurée. L'écart pourrait être dû à un effet de la température sur la conductivité ou bien à une concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  inférieure à 0.1M. Dans la mesure où les expériences suivantes ont été réalisées avec cette même solution, la valeur de  $4.6 \ \Omega$  sera retenue.

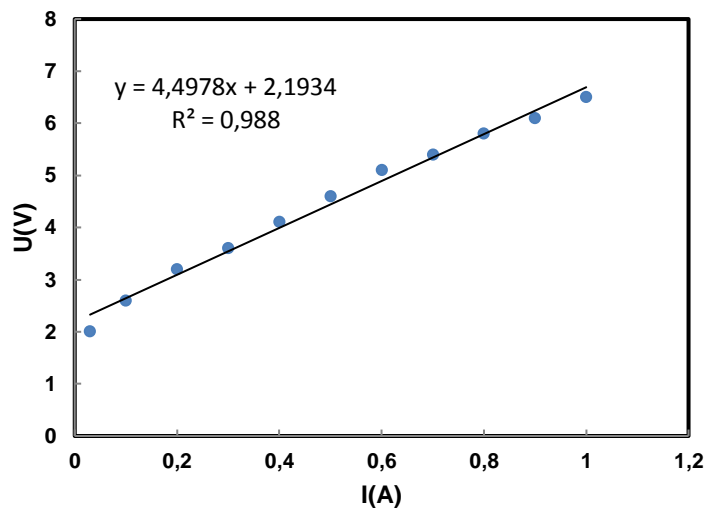
Nous pouvons noter que cette valeur de résistance aurait pu être diminuée en augmentant la concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Le choix de la concentration des solutions dans les compartiments électrolytiques doit ainsi être pris en compte dans la réflexion qui vise à diminuer la consommation énergétique du procédé.



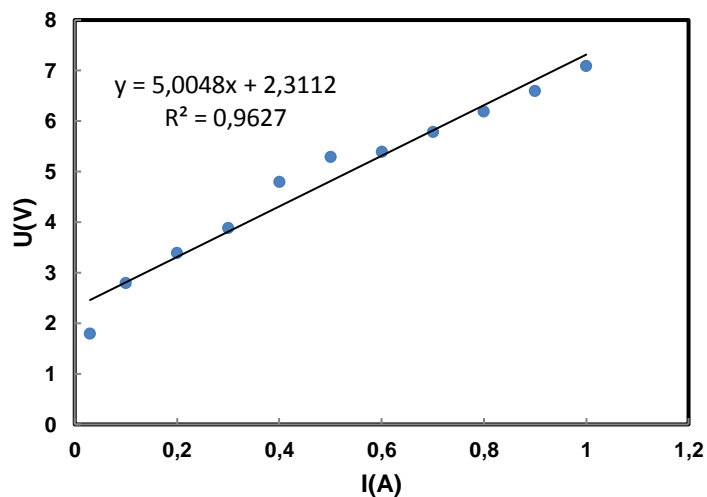
### III.3.2 Mesure de la résistance des membranes anioniques

Une approche analogue à la précédente a été réalisée avec le dispositif illustré sur la figure III-15 en utilisant des membranes AMX, ACS et ACM.

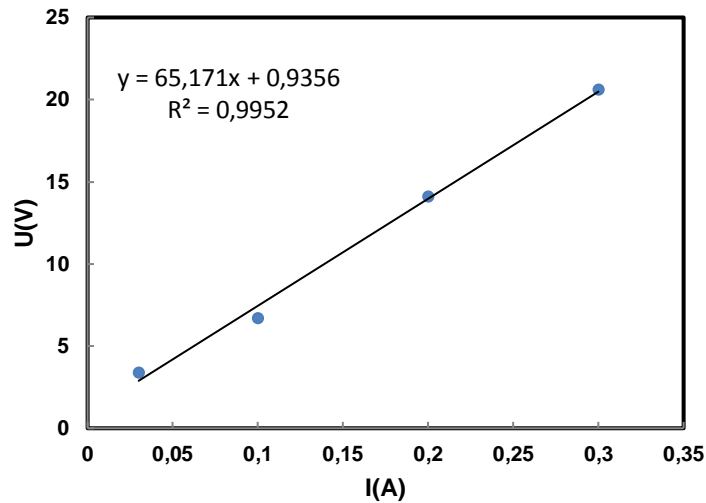
Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III-18 à III-20.



**Figure III- 18: Tension en fonction du courant dans le cas des compartiments électrolytiques en présence d'une membrane anionique AMX**



**Figure III- 19: Tension en fonction du courant dans le cas des compartiments électrolytiques en présence d'une membrane anionique ACS**



**Figure III- 20: Tension en fonction du courant dans le cas des compartiments électrolytiques en présence d'une membrane anionique ACM**

Il est possible de recalculer l'équation de ces droites en imposant une ordonnée à l'origine de 2.1 V. Cela ne modifie que très peu les coefficients  $R^2$  et conduit aux relations suivantes :

Membrane AMX :  $U (V) = 4.6319 I (A) + 2.1 (R^2 = 0.9867)$

Membrane ACS :  $U(V) = 5.3081 I (A) + 2.1 (R^2 = 0.9578)$

Membrane ACM :  $U(V) = 59.965 I (A) + 2.1 (R^2 = 0.9862)$

La résistance de la cellule est égale à la somme des résistances de chaque élément constitutif.

$$R_{\text{cellule}} = R (\text{compartiment électrolytique}) + R (\text{membrane anionique})$$

Nous pouvons en déduire :

$$R(\text{AMX}) \sim 0.03 \ \Omega$$

$$R(\text{ACS}) \sim 0.7 \ \Omega$$

$$R(\text{ACM}) \sim 55.4 \ \Omega$$

Les données fournisseurs concernant ces membranes sont indiquées dans le tableau III-6.

**Tableau III- 6: Propriétés des membranes anioniques**

<i>Membrane type</i>	<i>Nature</i>	<i>Characteristic</i>	<i>Thickness (mm)</i>	<i>Electric resistance* (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</i>
AMX (Neosepta)	Strongly basic	High mechanical strength	0.12-0.18	2.0 - 3.5
ACS (Neosepta)	Strongly basic	Mono-anion permselective	0.12-0.20	3.0 - 6.0
ACM (Neosepta)	Strongly basic	Proton blocking	0.10-0.13	2.0 -4.5

\*Electric resistance: equilibrated with 0.5 N NaCl solution, at 25 °C

La dimension de ces membranes est 2 cm \* 20 cm. Ces données conduiraient en milieu NaCl 0.5 N à :

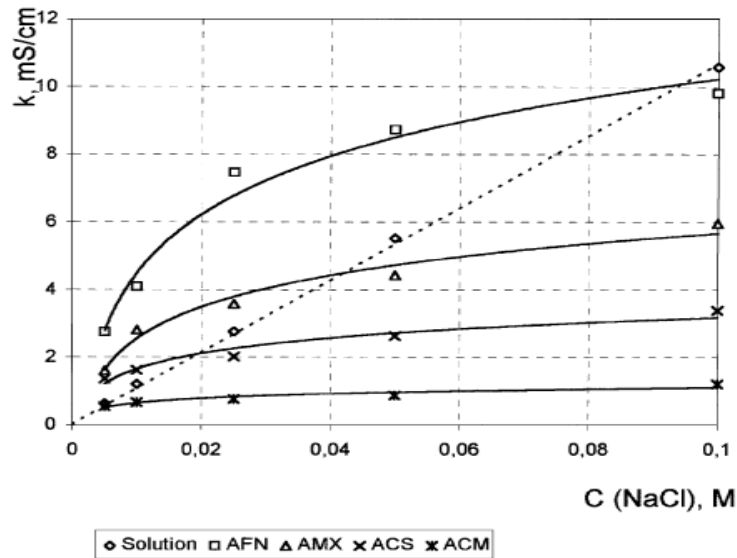
R(AMX, NaCl 0.5 N) : 0.05 - 0.09  $\Omega$

R(ACS, NaCl 0.5 N) : 0.08 - 0.15  $\Omega$

R(ACM, NaCl 0.5 N) : 0.05 - 0.11  $\Omega$

Les valeurs obtenues pour la membrane AMX sont du même ordre de grandeur. La différence observée pour la membrane ACS pourrait être liée au fait que les membranes ACS sont caractérisées par le fait qu'elles sont en théorie sélectives aux ions monovalents. Dans l'expérience réalisée, elles peuvent laisser passer les ions hydroxyles mais pas les ions sulfates. Le résultat obtenu semble corroborer cette caractéristique.

Le résultat obtenu pour la membrane ACM est assez surprenant. La valeur de résistance mesurée est très supérieure à celle indiquée par le fournisseur. Nous pouvons noter qu'une valeur élevée de résistance pour cette membrane avait aussi été obtenue par Elattar et al (figure III-21) [Elattar, 1998].



**Figure III- 21: Conductivité de différentes membranes anioniques en fonction de la concentration en NaCl(M) [Elattar, 1998]**

### III.3.3 Mesure de la résistance de la membrane bipolaire

La tension a été mesurée aux bornes de la cellule en fonction du courant dans le cas du dispositif illustré sur la figure III-16.

Afin d'éclairer la méthodologie utilisée pour déterminer la résistance de la membrane bipolaire, il faut tout d'abord rappeler l'expression théorique de cette résistance [Wang, 2011 a] :

$$R_{MB} = \frac{2.3RT \Delta pH}{IF} \quad \text{[III-5]}$$

Avec

$R = 8.3144621 \text{ J/mol.K}$ ,  $T$  la température (K), et  $\Delta pH$  est la différence de pH de part et d'autre de la membrane bipolaire.

$R_{MB}$  est donc inversement proportionnelle à  $I$ .

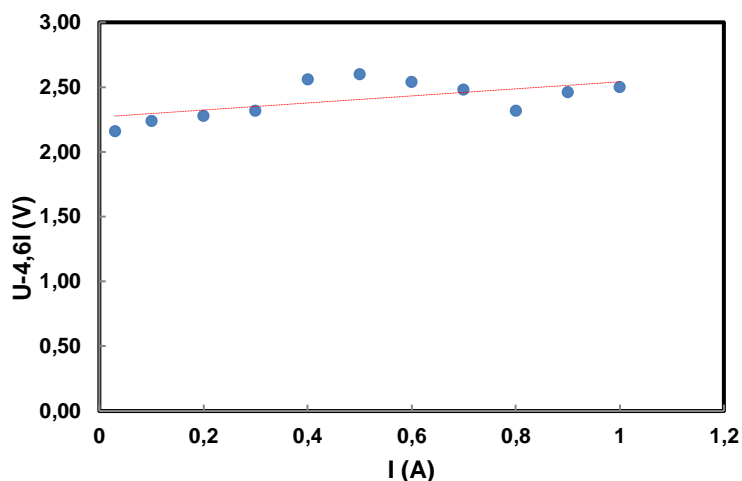
En tenant compte de l'additivité des résistances, la valeur de la différence de potentiel aux bornes de la cellule est donnée par :

$$U_{cell} = U_0 + \eta_a + |\eta_c| + [R(\text{compartiments électrolytiques}) + R_{MB}] I$$

soit

$$U_{cell} = \left[ U_0 + \eta_a + |\eta_c| + \frac{2.3RT \Delta pH}{F} \right] + R_{Elect.comp.} I$$

Afin d'évaluer la contribution de la membrane bipolaire, la figure III-22 porte ( $U_{cell} - 4.6 I$ ) en fonction de  $I$ .



**Figure III- 22: Calcul de  $U_{cell}(V)-4.6*I(A)$  en fonction de  $I$  dans le cas du dispositif constitué des compartiments électrolytiques et de la membrane bipolaire**

Nous pouvons observer sur la figure III-22 que la valeur de  $U_{cell}(V)-4.6*I(A)$  ne présente pas une tendance de variation en fonction de  $I$  et qu'elle peut être considérée comme constante. La valeur moyenne est de 2.33 V.

La contribution de la membrane bipolaire est donc  $2.33-2.1 = 0.23$  V

L'équation III-5 d'évaluer une chute de potentiel en considérant les valeurs suivantes :

$R = 8.3144621$  J/mol.K,  $T = 295.15$ K,  $F = 96485$  C/mol

$\Delta pH$  est la différence de pH entre les faces de la membrane bipolaire. Considérons pour ce calcul les conditions de pH qui correspondent à l'utilisation de la membrane bipolaire pour la configuration de la figure III-1. Considérons ainsi un pH neutre pour la solution de  $Na_2SO_4$  et le pH de la solution acide dans le compartiment dilué (il est égal à 3.1).

La chute de potentiel calculée est de 0.23 V. Malgré des conditions opératoires différentes pour l'utilisation de la membrane bipolaire, la chute de potentiel calculée est analogue (en tenant compte de la précision, il est sans doute plus correct de conclure au fait que les ordres de grandeur sont proches).

### III.3.4 Mesure de la résistance des compartiments de dilution et de concentration

Pour cette étude, un protocole différent du précédent a été mis en œuvre. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre V.

### **III.4 Le vieillissement des membranes : impact de l'hybridation et précautions associées**

Outre la sélectivité et la conductivité des membranes, un autre paramètre important concerne leur vieillissement. Une altération des membranes au cours du temps entraîne la nécessité de les changer et a donc un impact sur le coût de fonctionnement de l'installation.

A titre indicatif, le coût d'achat des membranes pour le pilote de laboratoire (membranes commercialisées par la Société Eurodia) est environ de 250 € pour un format A4 (soit environ 4000 €/m<sup>2</sup>) pour la membrane bipolaire et de 75 € pour un format 0.5 m × 0.5 m (300 €/m<sup>2</sup>) pour les membranes AMX. Wang et al. [Wang, 2011a, 2011b] ont réalisé en 2011 une étude pour évaluer le coût d'une installation d'EDMB pour la conversion du gluconate de sodium en acide gluconique. Les prix indiqués dans cet article sont les suivants : Neosepta BP-1 : 1350 \$/m<sup>2</sup> - Neosepta CMX et Neosepta AMX : 135 \$/m<sup>2</sup>. Malgré la différence de prix liée à la surface vendue (pilote de laboratoire/installation industrielle), ces ordres de grandeurs mettent en évidence le coût élevé des membranes, notamment des membranes bipolaires. Le changement de membranes implique par ailleurs un travail de débâtissage de l'empilement. La prise en considération des paramètres qui influent sur le vieillissement et la durée de vie des membranes est donc essentielle.

Dans cette partie, une étude de la littérature décrit dans un premier temps l'impact de différents paramètres sur le vieillissement des membranes dans le cas d'électrodialyses « classiques » (ED ou EDMB) sans hybridation. La spécificité du système qui fait l'objet de notre étude étant l'hybridation EDMB-IEX, nous nous intéresserons dans un second temps à l'influence de l'hybridation sur ces paramètres.

#### ***Etude bibliographique concernant le vieillissement des membranes dans le cas d'électrodialyses « classiques » (ED ou EDMB) sans hybridation***

Le vieillissement des MEI s'accompagne d'une diminution du rendement des opérations et par conséquent d'une surconsommation d'énergie ce qui oblige à les remplacer. Il est donc important de trouver un moyen pour détecter le degré de vieillissement de la membrane et de savoir à quel moment il est plus avantageux de la remplacer.

Le phénomène du vieillissement a fait l'objet de plusieurs recherches [Rodrigues, 2001; Diasse, 2004; Pointié, 1999; Pointié, 2007; Ramkumar, 2007 ; Causserand, 2008].

En effet, le phénomène du vieillissement de membrane a été étudié dans les installations de production d'eau qui utilisent des procédés membranaires ; ces études ont montré que le contact

avec des produits chimiques comme le chlore joue un rôle important dans le vieillissement des membranes [Maurin, 2006].

M. Pontié [Pointié, 1999] a validé une nouvelle méthode SP (Streaming Potentiel) pour contrôler le vieillissement des membranes poreuses. Cette technique a été validée pour une membrane ayant sur une surface de 30 cm<sup>2</sup> et un seuil de coupure correspondant à un poids moléculaire de 10 kDa.

La méthode SP prend en considération les variations du pH, de la solution d'électrolyte et l'effet des solutions acide fort ou base forte sur la surface de la membrane.

Pontié a montré que la technique SP, qui dépend de la concentration de l'électrolyte, peut fournir des informations sur l'énergie libre d'adsorption des ions à la surface de la membrane et montrent une adsorption spécifique des ions d'eau elle-même sur la surface.

Une autre étude réalisée sur des membranes utilisées en électrodialyse a montré que le colmatage des MEIs peut être aussi considéré comme un processus de vieillissement de ces membranes [Korngold, 1970; Urano, 1984].

Le vieillissement dépend des contraintes mécaniques, du pH et de la température [Ghalloussi, 2011 ; Ghalloussi, 2012 ; Ghalloussi, 2013 ]. WG.Vasquez et al [Vasquez, 2014] ont montré que les membranes échangeuses d'anions sont plus touchées par le vieillissement que les membranes échangeuses de cations

Le vieillissement des membranes est ainsi lié à plusieurs aspects :

- aspects liés à la résistance mécanique
- aspect chimique (contact avec la résine)
- aspect "courant" (notion de courant limite)
- aspect température (effet joule)

La spécificité de ces différents aspects dans le cas du système hybride EDMB-IEX étudié fait ainsi l'objet de la suite de cette étude.

#### **III.4.1 Impact lié à la résistance mécanique**

Cet impact est lié au débit Q et à la perte de charge au niveau du lit de résine.

En présence de résines, la vitesse du fluide au contact des membranes est une vitesse interstitielle  $\frac{Q}{\varepsilon S}$  où Q (m<sup>3</sup>/s) est le débit volumique,  $\varepsilon$  est la porosité externe du lit de résine (proche souvent de 0.4) et S est la section du lit (2 cm×1.5 cm). Pour un débit donné, cette vitesse est supérieure à la vitesse en fût vide  $\frac{Q}{S}$  qui est celle d'un système sans résine. Le choix du débit résulte d'un compromis. En effet, une vitesse élevée permet de diminuer l'épaisseur

de la couche limite au niveau des membranes et donc de favoriser les transferts. Lorsque la solution circule en batch, cette diminution du temps de séjour ne pénalise par ailleurs pas le traitement. Une augmentation du débit conduit cependant à une augmentation des pertes de charge dans le lit de résine. La pression générée ne doit pas être trop élevée pour ne pas altérer les membranes.

Une approche empirique a été adoptée pour notre étude. Des essais réalisés à débits croissants nous ont conduits à choisir un débit  $Q=42\text{mL}/\text{min}$ .

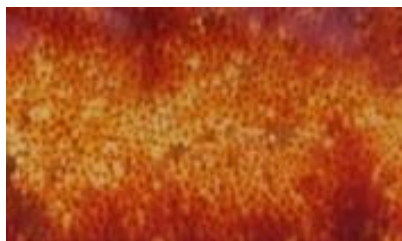
#### **III.4.2 Impact lié au pH des solutions en contact avec la membrane**

Les membranes échangeuses d'anions de type AMX ne sont pas résistantes aux milieux alcalins. Il est préconisé par le fournisseur de les utiliser dans une plage de pH 0-8.

Lors des premières expériences, nous avons laissé en contact les résines échangeuses d'ions sous forme  $\text{OH}^-$  avec la membrane durant 24 heures environ. La membrane avait changé de couleur comme si elle présentait des signes de « brûlures ». Une photographie de cette membrane est présentée sur la figure III-23. La figure III-24 est un agrandissement d'une zone colorée de la membrane. Nous pouvons observer des points de coloration au contact des grains de résine et de la membrane.



**Figure III- 23: Dégradation d'une membrane anionique AMX après un contact de deux jours avec la résine anionique sous forme  $\text{OH}^-$  (sans application de courant)**



**Figure III- 24: Agrandissement d'une zone de la membrane qui est présentée sur la figure III-23**



Lors des expériences suivantes, nous avons utilisé un protocole différent. Les résines sont rincées puis, dès qu'elles sont disposées dans la cellule, nous faisons percoler de l'acide acétique afin de les mettre sous forme  $\text{Ac}^-$ . Les résines sont ainsi au préalable sous forme acétate.

Par ailleurs, dans le cas de certaines configurations comme celle qui est illustrée sur la figure III-1, une des faces de la membrane anionique est en contact avec un compartiment dans lequel une membrane bipolaire génère des ions  $\text{OH}^-$ . Il faut ainsi être vigilant lors du suivi du pH de ce compartiment. Le système doit être arrêté si la valeur du pH se rapproche de 8.

C'est la raison pour laquelle dans les expériences suivantes, dès que les résines sont placées dans le module, nous avons fait circuler une solution d'acide acétique pour mettre les résines sous forme acétate.

Par ailleurs, dans le cas de certaines configurations comme celle qui est illustrée sur la figure III-1, une des faces de la membrane anionique est en contact avec un compartiment dans lequel une membrane bipolaire génère des ions  $\text{OH}^-$ . Il faut ainsi être vigilant lors du suivi du pH de ce compartiment. Le système doit être arrêté si la valeur du pH se rapproche de 8.

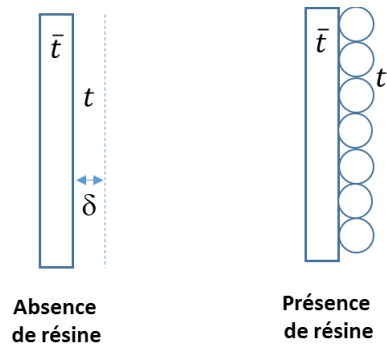
### **III.4.3 Impact du courant et de la densité de courant locale**

Par définition, la densité de courant est le rapport du courant et de la surface. Dans le cas de l'électrodialyse « classique » la surface à prendre en compte est celle de la membrane, par contre dans notre cas, notamment lorsque la solution est très diluée, le courant circule au niveau de la surface de contact entre les grains de résine et la membrane. Cette surface est différente de celle de la membrane. Il est donc fort probable qu'il y ait une densité de courant locale très importante au niveau des points de contact. Nous avons dans certains cas observé des petits points de brûlure sur la membrane. Les premières études ont été réalisées avec une densité de courant de  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Afin d'éviter tout problème lors des études en milieux très dilués, nous avons ensuite choisi de travailler avec une densité de courant plus faible  $12,5 \text{ mA/cm}^2$ .

Cette notion de densité de courant local au contact grain de résine - membrane fait l'objet de réflexions pour des perspectives de travail. Il serait en effet intéressant d'utiliser des matériaux échangeurs d'ions non sphériques pour ces applications. Le développement de matériaux structurés de type monolithe serait intéressant.

Un autre volet en lien avec la densité de courant et concernant l'impact du contact grain de résine - membrane mérite d'être discuté. Il s'agit de la notion de courant limite.

Dans le cas de l'électrodialyse classique, le courant limite est dû à la différence du nombre de transport des différents ions dans la membrane (en général noté  $\bar{t}$ ) et dans la solution, au niveau de la couche limite (en général noté  $t$ ). Il semble difficile de définir une couche limite liquide au contact de la membrane lorsque des résines sont présentes. Ces propos sont illustrés de façon schématique sur la figure III-25. Un nombre de transport  $t'$ , fonction de  $t$  en solution et du nombre de transport dans la résine doit être défini. Cette étude fait également l'objet de perspectives pour ce travail.



**Figure III- 25: Représentation schématique de la surface de la membrane en l'absence et en présence de résine**

#### III.4.4 Impact lié à la température

Il est recommandé par le fournisseur de membranes AMX de les utiliser à une température  $T \leq 40^\circ\text{C}$ . Un échauffement se produit au sein de la cellule en raison de l'effet Joule. De façon analogue à la problématique soulevée précédemment concernant une densité de courant locale au niveau du contact grain de résine-membrane, l'échauffement peut être local et générer des points de brûlure. Le choix d'une densité de courant de  $12.5 \text{ mA/cm}^2$  a permis de limiter ce type de problème.

#### III.5 Conclusion

L'étude expérimentale des processus découplés et couplés nous a montré l'intérêt de l'hybridation et nous a permis d'identifier les paramètres clés du procédé qui permettent d'améliorer les performances énergétiques du système.

L'évaluation des contributions résistives des différents constituants de la cellule nous a permis de faire un choix pour le type de membrane adéquat. Les membranes de type ACM ont une résistance beaucoup plus élevée que les autres membranes. Leur utilisation sera donc peu recommandée.

Le choix du type de membrane anionique dans la cellule s'avère stratégique. Par ce choix, les critères suivants doivent être pris en considération : la résistance chimique, mécanique, la sélectivité, la valeur de la résistance électrique, la conductivité et le vieillissement des membranes.

Ce dernier paramètre s'avère jouer un rôle clé puisqu'il impacte la consommation énergétique. En effet, le vieillissement s'accompagne d'une diminution du rendement des opérations et une augmentation de leurs coûts et par conséquent une surconsommation d'énergie. Le changement de membrane a un impact sur le coût de fonctionnement des installations.

# **CHAPITRE IV : Etude expérimentale appliquée au traitement d'une solution d'acide acétique**

Après avoir étudié l'influence des différentes contributions pour les mécanismes mis en jeu dans le système hybride, il s'agit d'étudier le comportement d'un système global.

En préambule à la présentation de ce travail, il s'agit, dans un premier temps, de justifier le choix du système étudié. Ce système vise à traiter une solution diluée d'acide acétique. La solution qui circule dans le compartiment de dilution est initialement de 0.2%w. L'objectif est de diminuer cette teneur. Parmi les applications potentielles de ce type de traitement, nous pouvons citer l'élimination d'acide organique dans des effluents dilués ou encore l'élimination d'acide organique en cours de fermentation. L'étude présentée dans ce chapitre est réalisée avec des solutions pures d'acide acétique. Une étude complémentaire pour ces applications serait de travailler avec des matrices réelles. Cela constituera une perspective de ce travail. Lors de l'élimination de l'acide acétique, il est en général nécessaire, pour le valoriser, de le concentrer. Dans l'étude préliminaire qui est présentée au paragraphe III.3, une solution de 15 %w d'acide circulait dans le compartiment de concentration. Ce type d'approche permet d'évaluer notamment l'effet de la rétrodiffusion de l'acide du compartiment concentré vers le compartiment dilué. Cette configuration ne permet cependant pas de faire un dosage de l'acide transféré du compartiment dilué vers le compartiment concentré car la variation de la concentration du compartiment concentré est alors trop peu sensible. Nous avons ainsi choisi de travailler avec une étape qui peut être considérée comme une étape initiale du procédé. Au début du traitement, des solutions de même concentration (0.2%w) circulent dans les compartiments de dilution et de concentration. Il est ainsi possible d'évaluer les flux transférés. L'idée, en termes d'application, est de renouveler ensuite la solution à traiter et de conserver au cours des étapes de traitement la solution concentrée dont la concentration augmentera progressivement.

Dans ce chapitre, l'influence du type de résine utilisée dans le système hybride est plus particulièrement étudiée. Quatre systèmes sont considérés pour l'étude du traitement d'une

solution diluée d'acide acétique : dans un premier temps, de la résine sera introduite uniquement dans le compartiment de dilution et nous comparerons les performances du procédé dans le cas d'une résine anionique forte (Ambersep 900) et dans le cas d'une résine anionique faible (Diaion WA30). Dans un deuxième temps, nous étudierons l'influence de la présence d'une résine cationique forte sous forme  $H^+$  dans le compartiment de concentration. L'étude sera alors réalisée dans les deux cas correspondant à la présence respective des résines anioniques fortes et faibles dans le compartiment de dilution.

#### **IV.1. Influence du type de résine (forte ou faible) dans le compartiment de dilution**

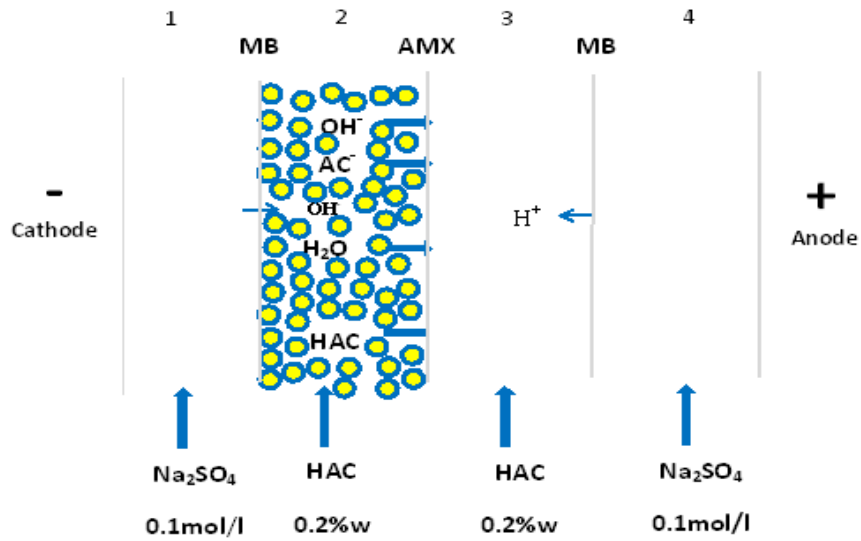
##### **IV.1.1 Cas de la résine anionique faible DIAION WA 30**

Dans cette partie, le dispositif utilisé est illustré sur la figure IV-1.

La cellule est composée de quatre compartiments séparés de droite à gauche par une membrane bipolaire, une membrane anionique de type AMX une deuxième membrane bipolaire.

Un lit de résines échangeuses d'anions faibles (DIAON WA30) est disposé dans le compartiment N°2. La capacité du lit pour la résine anionique faible est d'environ 0,07eq.

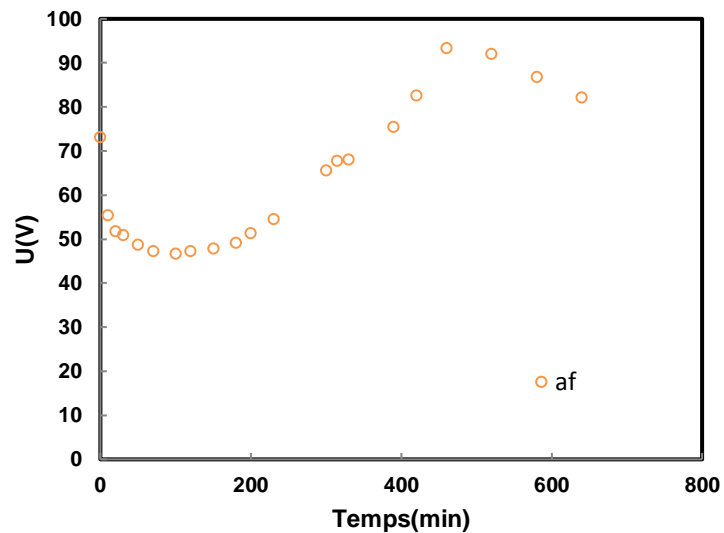
Pour tous les essais expérimentaux, le protocole suivant est mis en œuvre : les résines sont rincées puis, dès qu'elles sont disposées dans la cellule, nous faisons percoler dans le compartiment N°2 de l'acide acétique afin de mettre les résines sous forme acétate. A l'état initial pour les essais réalisés, les résines sont sous forme  $Ac^-$ . Le circuit correspondant est rincé à l'eau puis vidangé. Une solution de 2L d'acide acétique 0.033 M (0,2% massique) est ensuite percolée au niveau du compartiment N°2 avec une circulation en boucle (mode dit « batch »). Une circulation analogue, avec une solution de composition identique, circule au niveau du compartiment N°3. Le débit de circulation est de 42 mL/min. Les expériences sont toutes réalisées avec un courant imposé de 0.5A, soit une densité du courant de 12,5 mA/cm<sup>2</sup>. Dans les compartiments électrolytiques circule une solution de sulfate de sodium 0.1M.



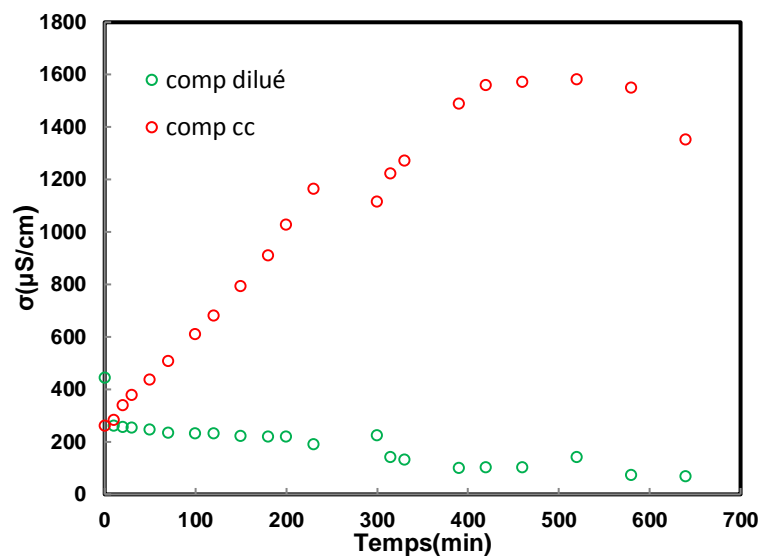
**Figure IV- 1: Configuration de l’empilement EDMB-IEX dans le cas de l’utilisation de résines anioniques dans le compartiment de dilution**

Les figures IV-2, IV-3, IV-4 et IV-5 présentent l’évolution de la tension de la cellule, de la conductivité, du pH et de la concentration en acide acétique respectivement dans les compartiments dilués et concentrés au cours du temps.

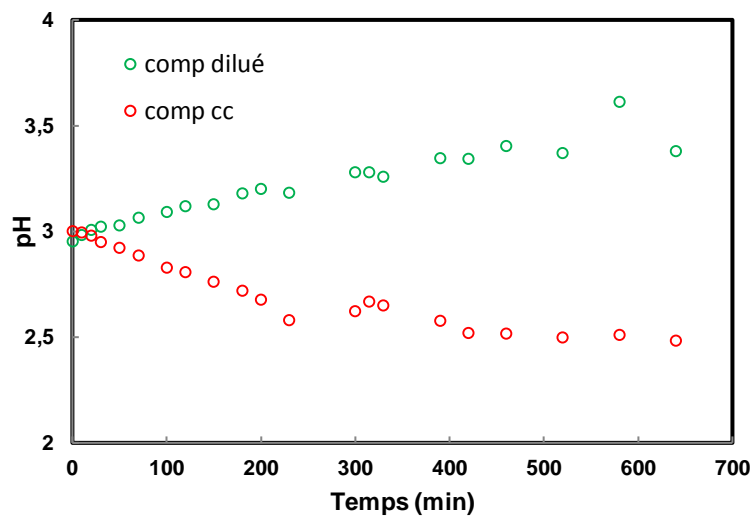
Les tableaux A-1 et A-2 qui sont en annexe A rassemblent l’ensemble des résultats obtenus.



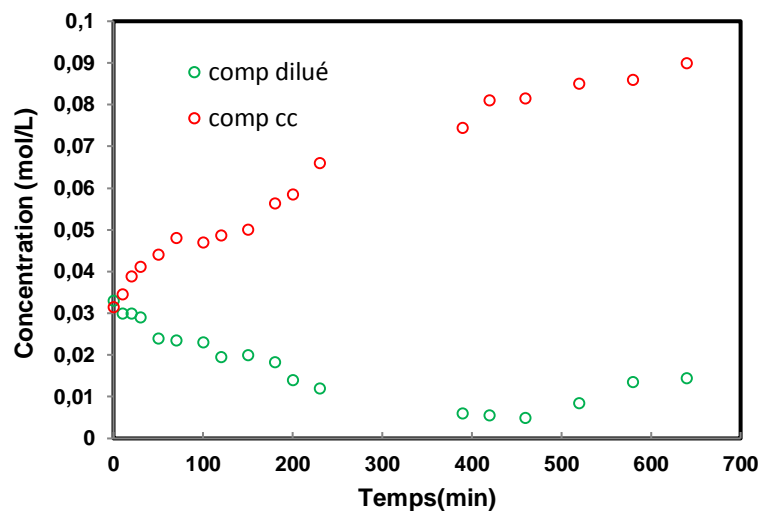
**Figure IV- 2: Evolution de la tension de la cellule en fonction du temps**



**Figure IV- 3: Evolution de la conductivité des deux compartiments en fonction du temps**



**Figure IV- 4: Evolution du pH des deux compartiments en fonction du temps**



**Figure IV- 5: Evolution de la concentration des deux compartiments en fonction du temps**

Sur la figure IV-2, nous pouvons observer que :

- Dans les premiers instants la tension diminue : ce régime transitoire concernant la tension sera discuté dans le chapitre V.
- Après un palier d'environ 200 min, la tension augmente. Cette observation est à relier à l'évolution de la conductivité dans le compartiment dilué présentée sur la figure IV-3. Une diminution de la conductivité de la solution entraîne une augmentation de la chute ohmique.

La chute ohmique mesurée est principalement due à la chute ohmique dans le compartiment dilué. En effet, la concentration et donc la conductivité dans les autres compartiments est beaucoup plus élevée.

Sur la figure IV-3, nous pouvons observer que la conductivité de la solution du compartiment concentré augmente jusqu'à un temps d'environ 400 minutes. Ceci est lié au transfert des ions acétate dans ce compartiment. A partir de  $t=400$  min, malgré l'application d'un courant, la conductivité des deux compartiments est constante.

Cette observation est à relier à celle de la figure IV-5. Au-delà de 400 minutes, les concentrations d'acide dans les compartiments dilués et concentrés sont constantes. Deux mécanismes peuvent expliquer ce résultat:

- La concentration en ions acétate  $Ac^-$  étant très faible dans le compartiment dilué, le transport du courant est majoritairement assuré par les ions  $OH^-$  qui sont générés par la membrane bipolaire.

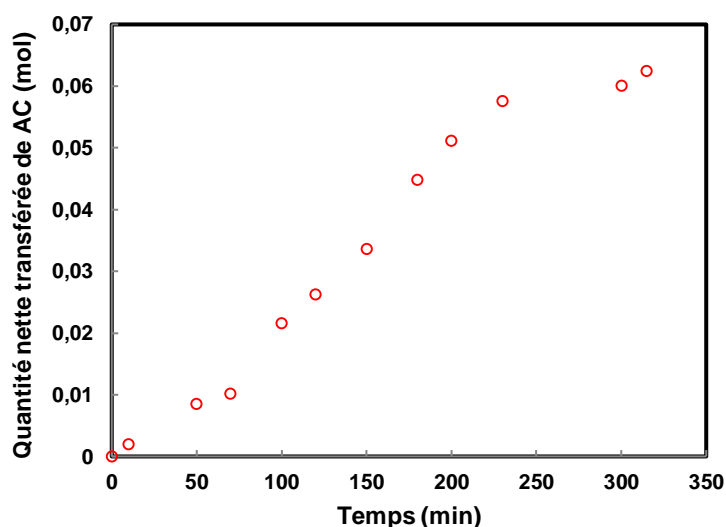


- Le transport d'ions acétate du compartiment dilué vers le compartiment concentré est compensé par un mécanisme de rétrodiffusion des molécules d'acide à travers la membrane. Ce flux dépend principalement de la différence de concentration entre les deux compartiments. Les molécules d'acide peuvent diffuser à travers la membrane anionique et la membrane bipolaire. Mais, sous l'effet du champ électrique appliqué, les molécules d'acide ne peuvent pas passer à travers la membrane bipolaire vue que, en arrivant à l'interface de la membrane bipolaire, les molécules se dissocient en proton et en ion acétate.

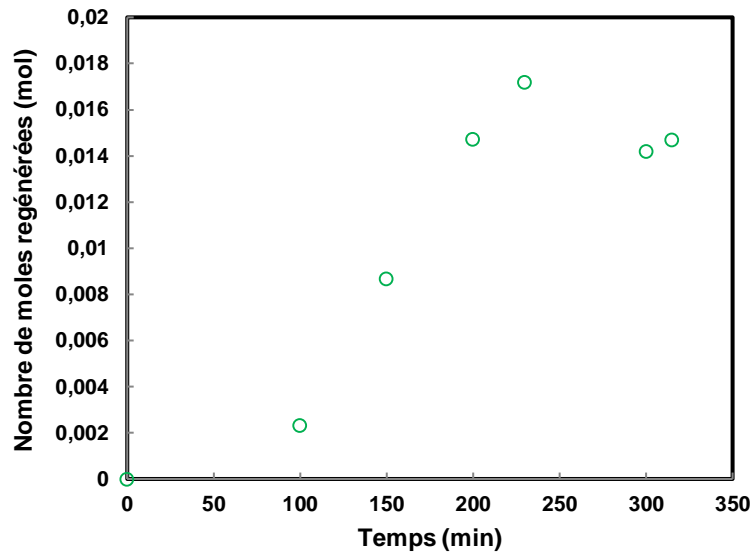
Les deux processus mentionnés, à savoir le transport des ions  $\text{OH}^-$  et la rétrodiffusion de l'acide contribuent tous deux à faire tendre les concentrations des 2 compartiments vers un palier à partir d'un certain temps. Ces mécanismes pénalisent diminuent le rendement faradique du procédé.

Sur la figure IV-4 nous pouvons observer que le pH du compartiment dilué augmente au cours du temps et celui du compartiment concentré diminue. Ces observations sont dues à la présence des membranes bipolaires. Sous l'effet d'une différence de potentiel, la membrane bipolaire génère la formation d'ions  $\text{OH}^-$  dans le compartiment dilué. Dans le compartiment concentré, la seconde membrane bipolaire produit des ions  $\text{H}^+$  qui s'associent aux ions acétates venant du compartiment dilué pour former de l'acide acétique.

La réalisation des bilans de matière selon la méthodologie qui est présentée dans le chapitre II permet d'évaluer la quantité nette transférée au cours du temps et ainsi le nombre de moles qui sont régénérées sur la résine. Ces résultats sont présentés sur les figures IV-6 et IV-7.



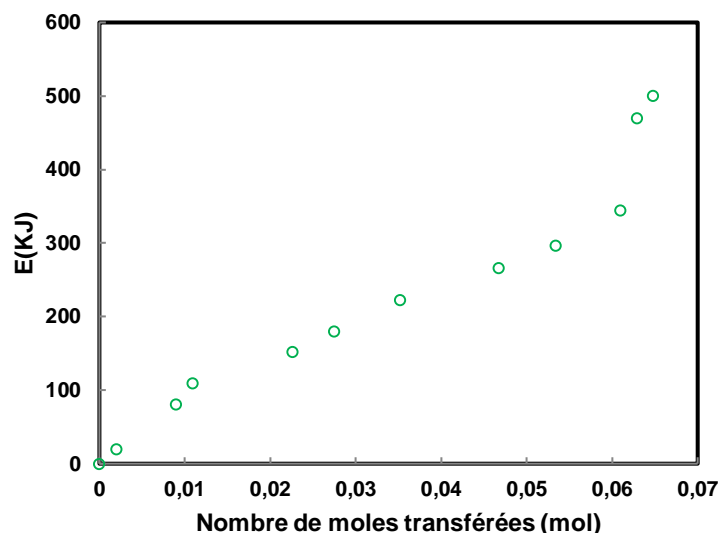
**Figure IV- 6: Evaluation de la quantité nette transférée de l'acide en fonction du temps (Résine anionique faible (Diaion WA30) dans le compartiment de dilution)**



**Figure IV- 7: Evolution du nombre de moles régénérés en fonction du temps (Résine anionique faible (Diaion WA30) dans le compartiment de dilution)**

Nous pouvons observer sur la figure IV-6 que la quantité nette transférée de l'acide augmente de façon assez régulière jusqu'à un temps de 230 minutes où le nombre de moles transférées est de 0.058 moles puis est presque stable puisque ce nombre atteint une valeur de 0.062 moles à 315 minutes. Si l'expérience est arrêtée à 230 minutes, le rendement faradique moyen est de 81 % alors que si l'expérience est poursuivie jusqu'à 315 minutes, le rendement chute à 63%. Nous pouvons observer sur la figure IV-7 que jusqu'à un temps de 230 minutes le nombre de moles d'ions acétate qui sont régénérés sur la résine Diaion WA30 augmente progressivement pour atteindre une valeur de 0.017. D'après les résultats présentés dans le chapitre 3, la capacité de ce lit de résine est environ 0.07 eq. Après un temps de 230 minutes environ  $\frac{1}{4}$  de la capacité a été régénéré sous forme  $\text{OH}^-$ .

La figure IV-8 représente l'Energie consommée en fonction de nombre de moles transférées.



**Figure IV- 8: Energie consommée en fonction du nombre de moles transférées**

Nous pouvons observer sur la figure IV-8 que lorsque le nombre de moles transférées est de l'ordre de 0.06, la consommation d'énergie croît de façon très rapide, ce qui est cohérent avec l'ensemble des interprétations réalisées précédemment.

#### **IV.1.2 Cas de la résine anionique forte AMBERSEP 900**

Un travail analogue au précédent a été réalisé dans le cas de la résine anionique forte (Ambersep 900). Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui qui est présenté sur la figure IV-1 avec un lit de résines échangeuses d'anions fortes disposé dans le compartiment N°2. La capacité du lit pour la résine anionique forte est environ de 0.05 eq.

Les figures IV-9, IV-10, IV-11 et IV-12 présentent l'évolution de la tension de la cellule, de la conductivité ionique, du pH et de la concentration en acide acétique dans le compartiment dilué et concentré au cours du temps. Les tableaux B-1et B-2 qui sont en annexe B rassemblent l'ensemble des résultats obtenus.

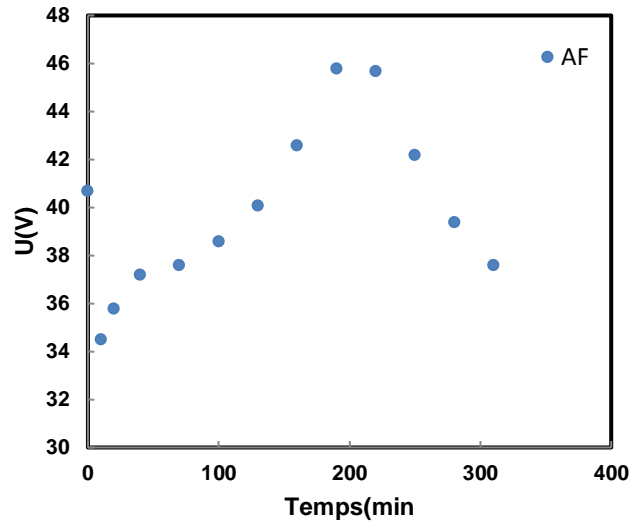


Figure IV- 9: Evolution de la tension de la cellule en fonction du temps

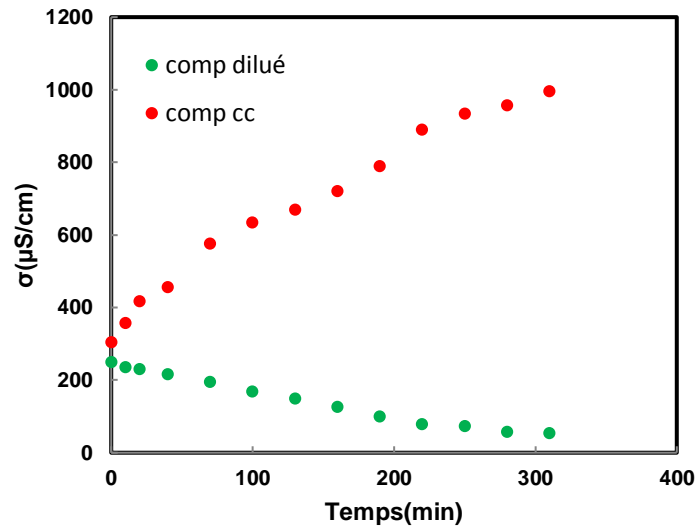
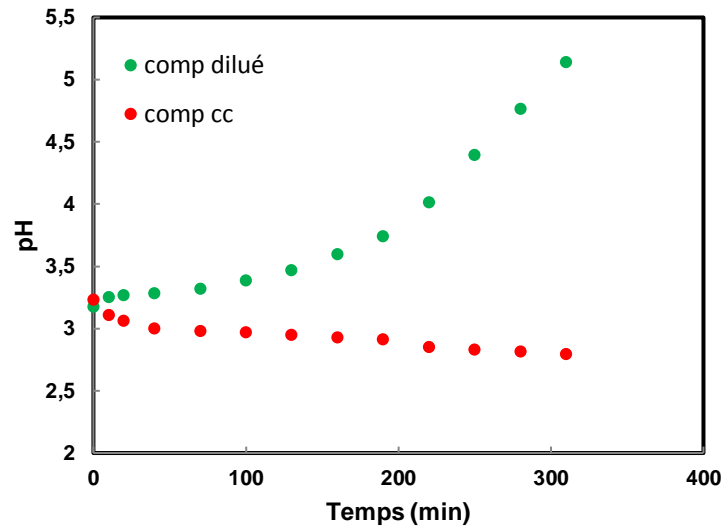
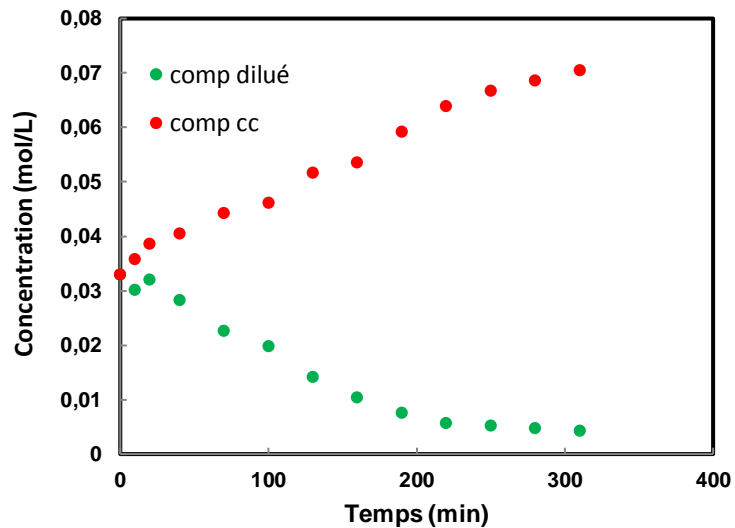


Figure IV- 10: Evolution de la conductivité des deux compartiments en fonction du temps

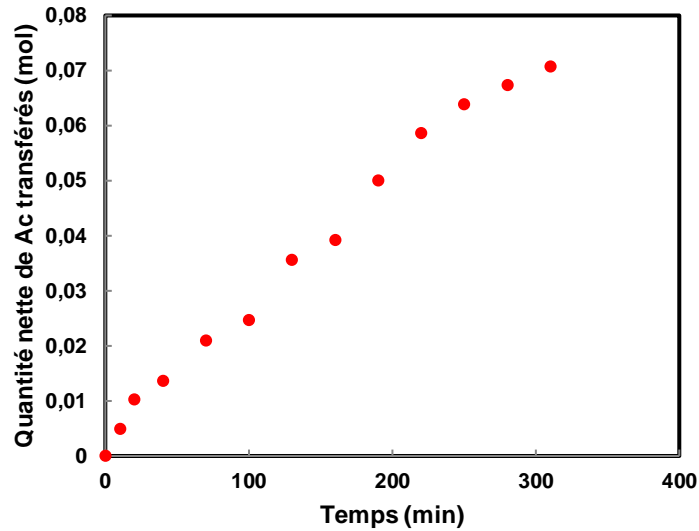


**Figure IV- 11: Evolution du pH des deux compartiments en fonction du temps**

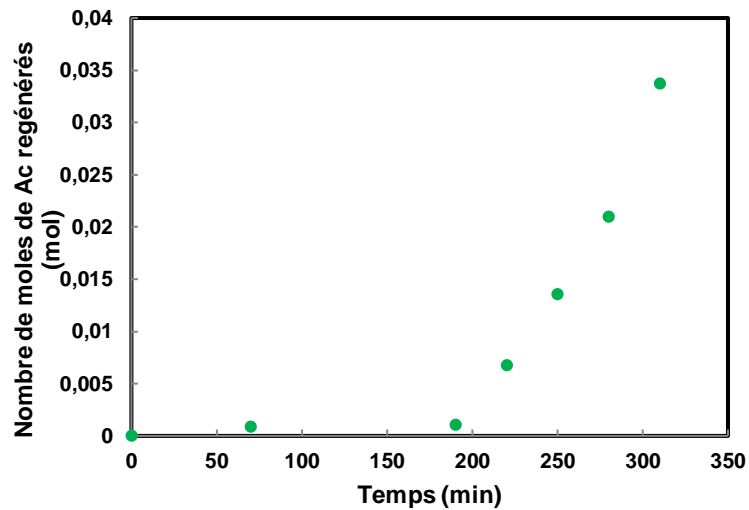


**Figure IV- 12: Evolution de la concentration des deux compartiments en fonction du temps**

Les bilans de matière nous ont permis d'évaluer la quantité nette transférée au cours du temps et ainsi le nombre de moles qui sont régénérées sur la résine. Ces résultats sont présentés sur les figures IV-13 et IV-14.

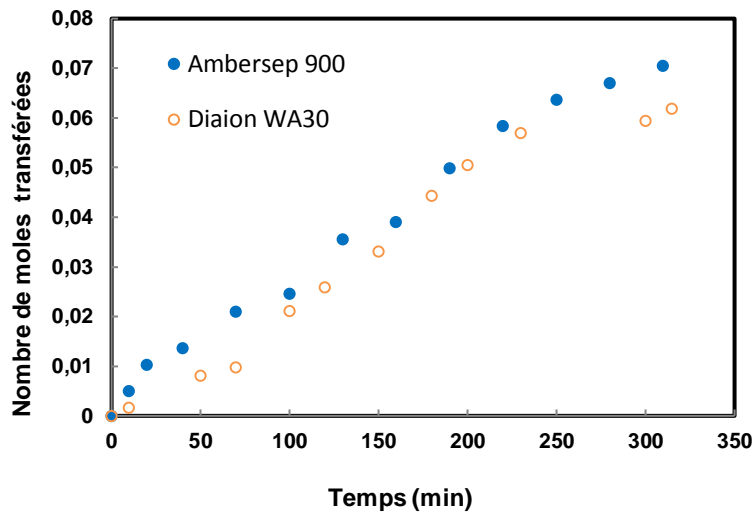


**Figure IV- 13: Evaluation de la quantité nette transférée de l'acide en fonction du temps (Résine anionique forte (Ambersep900) dans le compartiment de dilution)**

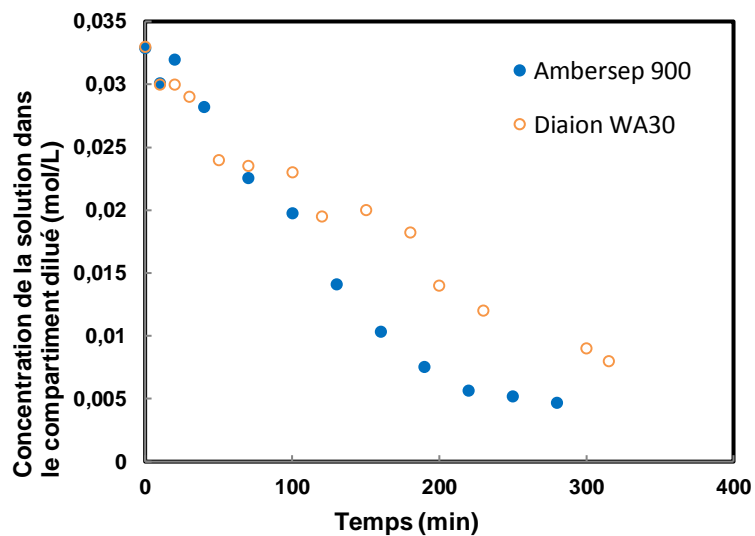


**Figure IV- 14: Evolution du nombre de moles régénérés en fonction du temps (Résine anionique forte (Ambersep900) dans le compartiment de dilution)**

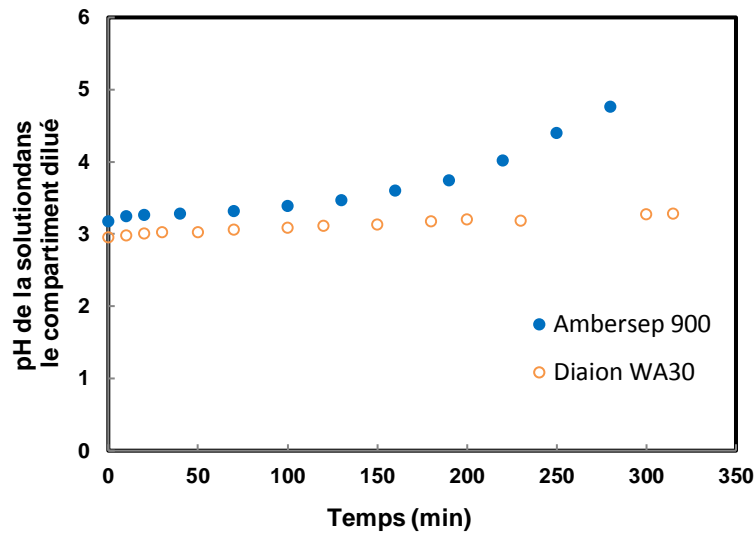
Afin d'évaluer l'influence du type de résine, les figures IV-15 à IV-18 comparent les résultats obtenus en utilisant la résine anionique forte (Ambersep 900) et la résine anionique faible (Diaion WA30) dans le compartiment de dilution.



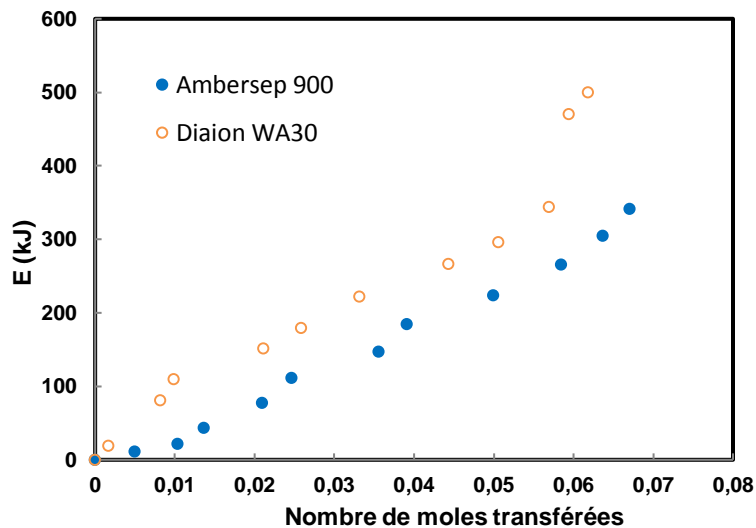
**Figure IV- 15: Comparaison du nombre de moles transférées du compartiment dilué vers le compartiment concentré en fonction du temps en utilisant les résines anioniques fortes (Ambersep 900) ou résines anioniques faibles (Diaion WA30) dans le compartiment dilué**



**Figure IV- 16: Comparaison de la concentration de l'acide acétique dans le compartiment dilué en fonction du temps en utilisant les résines anioniques fortes (Ambersep 900) ou résines anioniques faibles (Diaion WA30) dans le compartiment dilué**



**Figure IV- 17: Comparaison du pH de la solution dans le compartiment dilué en fonction du temps en utilisant les résines anioniques fortes (Ambersep 900) ou résines anioniques faibles (Diaion WA30) dans le compartiment dilué**



**Figure IV- 18: Comparaison de l'énergie consommée en fonction du nombre de moles transférées en utilisant les résines anioniques fortes (Ambersep 900) ou résines anioniques faibles (Diaion WA30) dans le compartiment dilué**

Nous pouvons observer sur la figure IV-15 que le nombre de moles transférées au cours du temps dans le compartiment de concentration est analogue avec les deux résines. Nous pouvons toutefois observer des différences en ce qui concerne la concentration en acide dans le compartiment dilué en fonction du temps. Cette différence est très nette pour des temps supérieurs à 200 min. Dans le cas de la résine faible, lorsque la concentration en acétate diminue, les ions hydroxyles générés par la membrane bipolaire sont échangés avec les  $\text{Ac}^-$



fixés sur la résine tandis que dans le cas de la résine forte, la résine s'avère plus difficile à régénérer : les  $\text{OH}^-$  générés par la membrane bipolaire prennent plus difficilement la place des  $\text{Ac}^-$  fixés.

Cette analyse est corroborée par la comparaison des figures IV-7 et IV-14 qui présentent le nombre de moles régénérées en fonction du temps respectivement pour la résine faible et pour la résine forte. La résine faible est progressivement régénérée tandis que pour la résine forte, jusqu'à environ 190 min, aucune régénération n'a lieu. Nous pouvons observer sur la figure 4.17 que le temps  $t=190$  minutes correspond à un début d'augmentation du pH. La résine forte ne peut être régénérée qu'en présence d'une fraction ionique en ion  $\text{OH}^-$  suffisamment élevée. Le fait que la résine faible a une affinité plus faible pour les ions acétate que la résine forte peut conduire à des critères de choix des résines selon l'objectif recherché : si l'on souhaite effectuer une électro-régénération de la résine, il est préférable d'utiliser une résine faible tandis que si l'on souhaite avant tout maintenir une faible concentration en ions acétate en solution, il est préférable d'utiliser une résine forte. Le premier cas sera plus adapté à un mode de fonctionnement cyclique (cycles d'adsorption et d'électro-régénération partielle) tandis que le deuxième cas s'applique à des fonctionnements continus (analogues à ceux des systèmes d'électro-déionisation en continu).

La figure IV-18 compare l'énergie consommée en fonction du nombre de moles transférées pour les deux types de résine. Nous pouvons observer que la consommation énergétique est un peu supérieure dans le cas de la résine faible. Tout au long de l'expérience, la différence de potentiel aux bornes de la cellule est un peu plus élevée dans le cas de la résine faible (en moyenne environ 50V pour la résine faible et 40V pour la résine forte). Le lit de résine anionique faible est plus résistif, ce qui conduit à une consommation d'énergie supérieure. Cela est lié au fait que la dissociation des résines faibles n'est que partielle. Le taux de dissociation est très dépendant du pH et de la nature des groupements qui sont fixés sur la résine. Bhandari et al. [Bhandari, 2000] ont évalué le taux de dissociation de plusieurs résines faibles en fonction du pH. Leurs résultats montrent que le taux de dissociation de la résine Diaion WA30 décroît au-delà d'un pH de 2.5, avec un taux d'environ 90 % à pH 2.5 et environ 80% à pH 3. Cela explique le fait que cette résine soit moins conductrice.

## IV.2 Influence de l'introduction de résine cationique forte dans le compartiment de concentration

Les expériences réalisées dans cette partie sont analogues aux précédentes, la seule différence étant la présence de résines cationiques fortes sous forme  $H^+$  dans le compartiment de concentration.

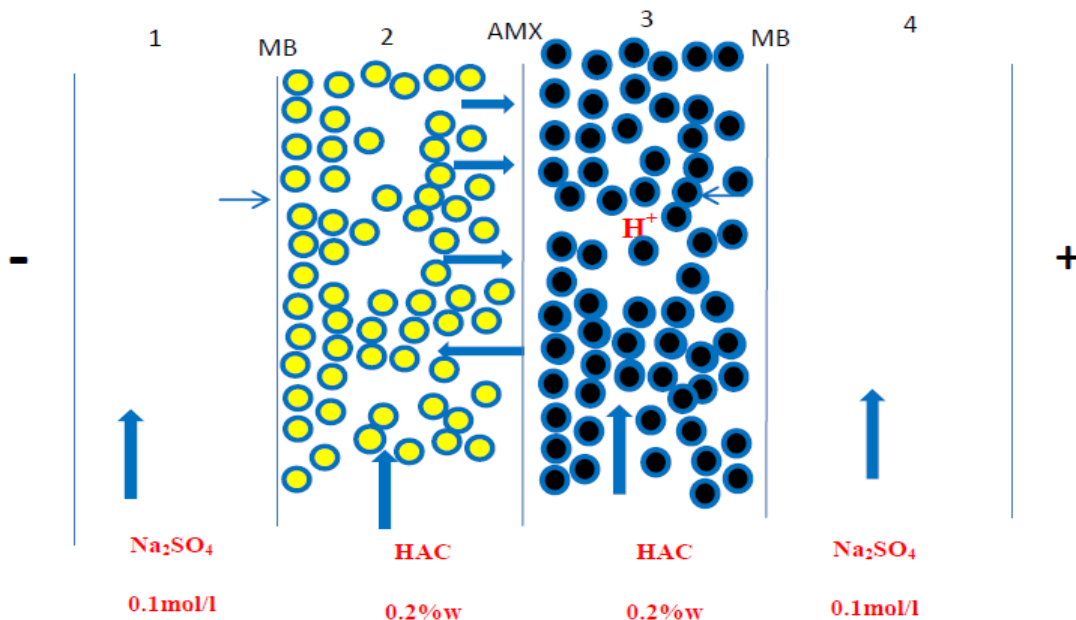
Ainsi, la concentration initiale en acide acétique est de 0,2% w dans les compartiments 2 et 3, la membrane anionique utilisée est une membrane AMX et le courant imposé est de 0.5 A, ce qui correspond à une densité de courant est de  $12,5mA/cm^2$ .

Le dispositif expérimental est illustré sur la figure IV-19.

Dans cette deuxième partie, deux cas ont été étudiés :

-Résine anionique faible (Diaion WA30) dans le compartiment de dilution (N°2) en présence de résine cationique forte (Amberlite IRN77) dans le compartiment de concentration (N°3).

-Résine anionique forte (Ambersep900) dans le compartiment de dilution (N°2) en présence de résine cationique forte (Amberlite IRN77) dans le compartiment de concentration (N°3).



**Figure IV- 19: Configuration de l'empilement EDMB-IEX dans le cas de l'utilisation de résines anioniques dans le compartiment de dilution et de résines cationiques fortes dans le compartiment de concentration**

## IV.2.1 Cas du système DIAION WA 30 (Compartiment de dilution) -AMBERLITE IRN77 (Compartiment de concentration)

L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans les tableaux C-1 et C-2 en annexe C. La figure IV-20 compare l'évolution de la tension aux bornes de la cellule au cours du temps en absence et en présence de résine cationique forte dans le compartiment de concentration. La figure IV-21 compare les nombres de moles transférées en fonction du temps. Enfin, la figure IV-22 compare les énergies consommées en fonction du nombre de moles transférées.

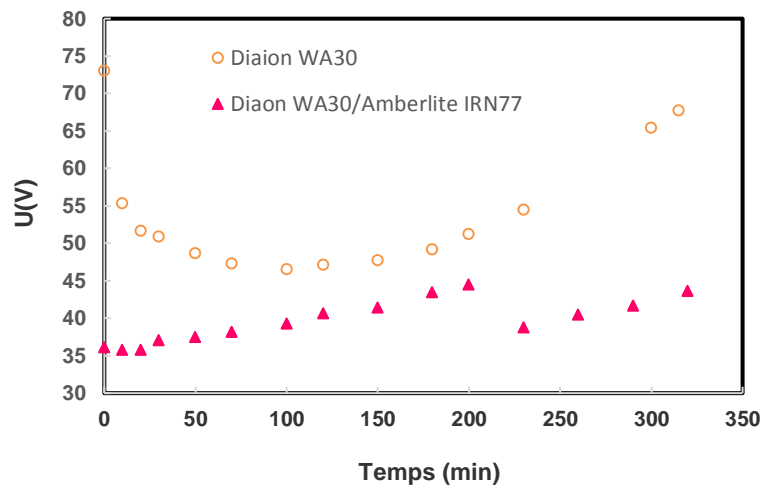


Figure IV- 20: Evolution de tension en fonction du temps

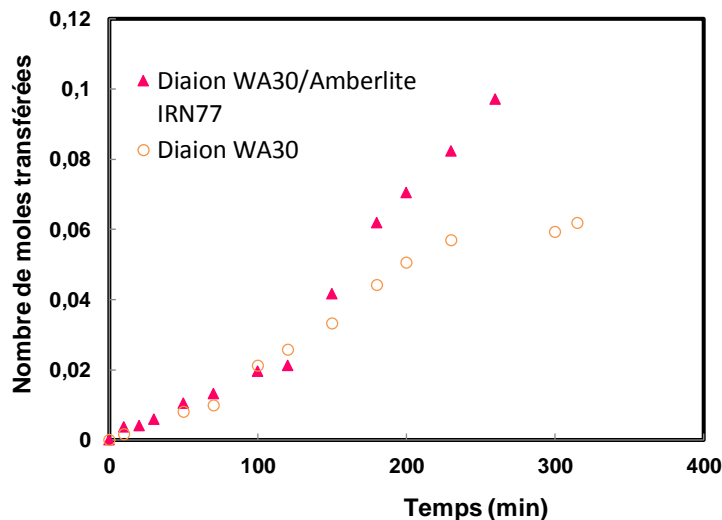
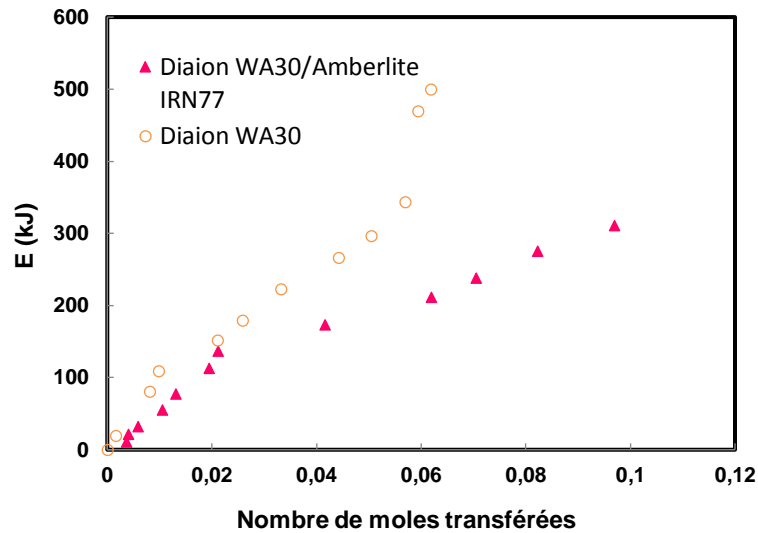


Figure IV- 21: Comparaison du nombre de moles transférées d'acide acétique du compartiment dilué au compartiment concentré en fonction du temps en présence (Diaion WA30 / Amberlite IRN77) et absence (DiaionWA30) des résines cationiques fortes dans le compartiment concentré

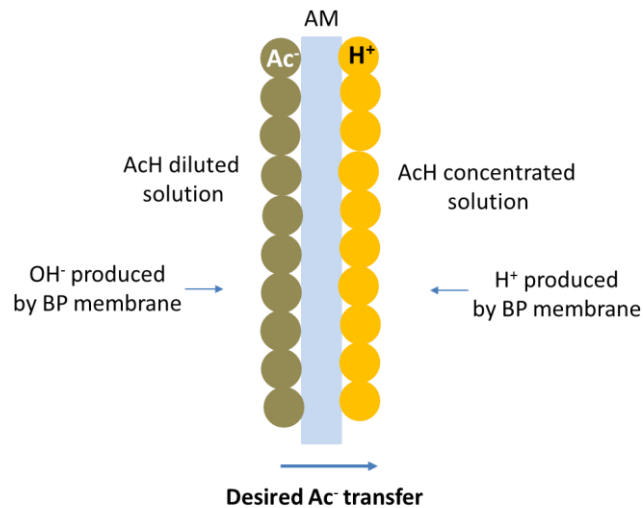


**Figure IV- 22: Comparaison de l'énergie consommée en fonction du nombre de moles transférées en présence (Diaion WA30 / Amberlite IRN77) et absence (DiaionWA30) des résines cationiques fortes dans le compartiment concentré**

Nous pouvons observer sur la figure IV-20 que la présence de résines cationiques fortes dans le compartiment de concentration permet de diminuer la tension aux bornes de la cellule tout au long de l'expérience. La présence de résines diminue la résistance du compartiment de concentration.

Nous pouvons observer sur la figure IV-21 que le nombre de moles transférées au cours du temps dans le compartiment de concentration n'est initialement pas impacté par la présence de résine mais, qu'à partir de 180 minutes environ, le transfert devient plus important en présence de résines cationiques. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette observation : une augmentation du flux du compartiment dilué vers le compartiment concentré et/ou une diminution du flux de rétrodiffusion.

L'observation de la figure IV-23 permet de laisser penser que la présence d'une résine cationique forte sous forme  $H^+$  peut générer une force motrice favorable au transfert des ions  $Ac^-$  qui sont fixés sur la résine anionique dans le compartiment de dilution.

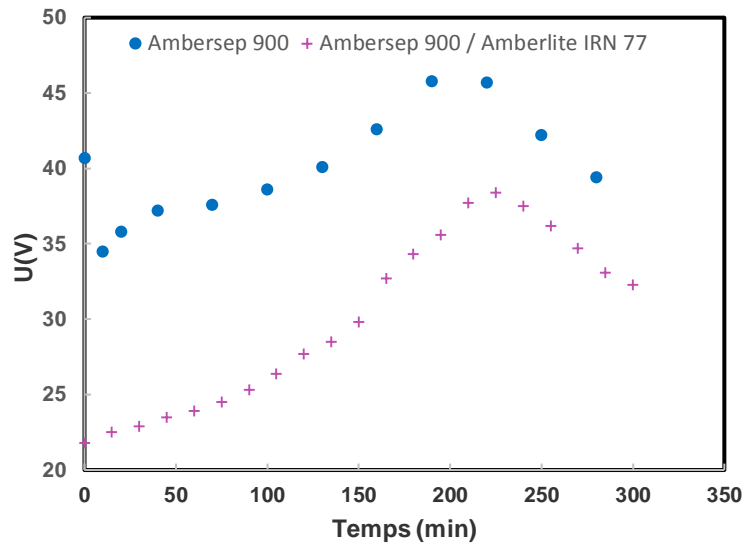


**Figure IV- 23: Représentation schématique du contact existant entre les résines et la membrane anionique lors du transfert des ions  $\text{Ac}^-$**

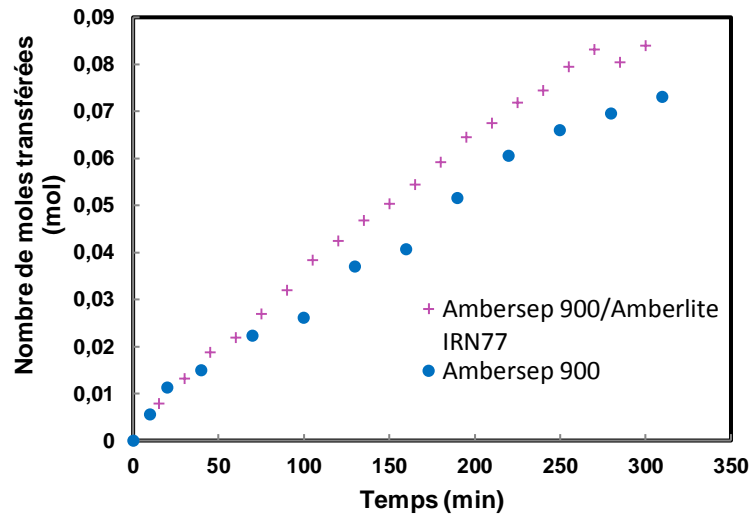
Nous pouvons par ailleurs observer sur la figure IV-22 que l'énergie consommée pour un nombre net de moles transférée est plus faible en présence de résine cationique. Une diminution de la résistance du compartiment de concentration permet de réduire la consommation énergétique.

#### **IV.2.2 Cas du système AMBERSEP 900 (Compartiment de dilution) - AMBERLITE IRN77 (Compartiment de concentration)**

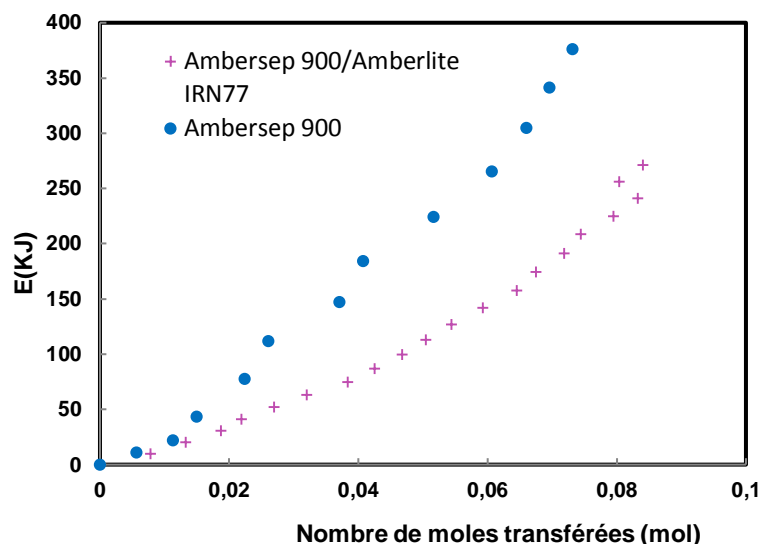
L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans les tableaux D-1 et D-2 en annexe D. En suivant une approche analogue à la précédente, les figures IV-24, IV-25 et IV-26 comparent, en absence et en présence de résines cationiques fortes, respectivement l'évolution de la tension aux bornes de la cellule, le nombre de moles transférées en fonction du temps et les énergies consommées en fonction du nombre de moles transférées.



**Figure IV- 24: Evolution de tension en fonction du temps**



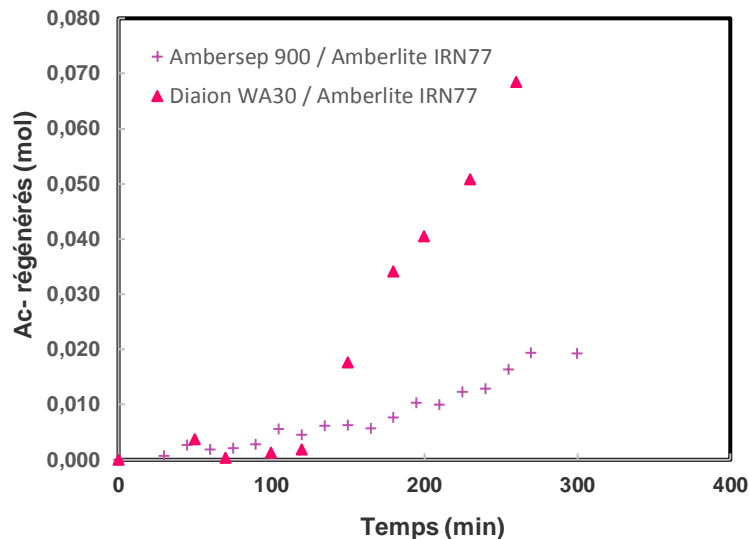
**Figure IV- 25: Comparaison du nombre de moles transférées d'acide acétique du compartiment dilué au compartiment concentré en fonction du temps en présence (Ambersep900/ Amberlite IRN77) et absence (Ambersep900) des résines cationiques fortes dans le compartiment concentré**



**Figure IV- 26: Comparaison de l'énergie consommée en fonction du nombre de moles transférées en présence (Ambersep900/ Amberlite IRN77) et absence (Ambersep900) des résines cationiques fortes dans le compartiment concentré**

La présence de résines cationiques contribue à diminuer la résistance du compartiment de concentration (figure IV-24). Elle permet ainsi de diminuer la consommation énergétique (figure IV-26). Elle permet par ailleurs d'accélérer le transfert (figure IV-25).

Un aspect avait été précédemment mentionné concernant l'influence de la nature des résines anioniques dans le compartiment de dilution, il s'agissait de leur aptitude à être régénérées. La figure IV-27 compare le nombre de moles régénérées au cours du temps dans le cas de la résine faible (Diaion WA30) et de la résine forte (Ambersep 900) lorsqu'une résine cationique est dans le compartiment de concentration. Dans le cas du système Ambersep 900 / Amberlite IRN 77, en fin d'expérience, une courbe de percée d'acide acétique a été réalisée sur le lit afin de mesurer le nombre de sites régénérés sous forme  $\text{OH}^-$ . Cette mesure a conduit à une valeur de 0.021 moles à comparer à la valeur de 0.019 moles évaluée à l'aide du bilan de matière en fin de traitement. Malgré une différence de 10%, les ordres de grandeur sont bien respectés. Pour cette expérience, la capacité du lit avait par ailleurs été mesurée en début d'expérience et évaluée à 0.0548 eq. D'après les résultats obtenus dans le chapitre 3, la capacité du lit de résine Diaion WA30 avait été évaluée à 0.068 eq.



**Figure IV- 27: Comparaison du nombre de moles d'ions Ac- remplacés par des ions OH- sur la résine anionique en fonction de la nature de la résine (forte/faible) lorsque l'expérience est conduite en présence de résine cationique dans le compartiment de concentration**

Nous pouvons ainsi, pour chaque résine, évaluer un pourcentage de régénération (proportions d'ions Ac<sup>-</sup> initialement sur la résine qui ont été remplacés par des ions OH<sup>-</sup>).

Résine Diaion WA30 :  $100 \times 0.068 / 0.068 = 100\%$

Résine Ambersep 900 :  $100 \times 0.019 / 0.0548 = 34.7\%$

Il semble ainsi possible de régénérer totalement (ou presque si nous considérons la marge de précision évoquée précédemment) la résine anionique faible.

Malgré sa plus forte résistivité, la résine anionique faible peut ainsi s'avérer très intéressante si l'on souhaite travailler en mode cyclique en alternant des étapes d'adsorption (sans courant) et d'électrorégénération.

### IV.3 CONCLUSION

Une première conclusion peut être réalisée : le système hybride EDMB-IEX étudié permet de réaliser le traitement d'une solution diluée (0.2%w) d'acide acétique en transférant l'acide du compartiment de dilution vers un compartiment de concentration.

Cette étude a par ailleurs permis de réaliser les observations suivantes :

***Critères de choix concernant la nature de la résine anionique dans le compartiment de dilution: forte (Ambersep 900) ou faible (Diaion WA 30) ?***



- Le lit de résine anionique forte présente une résistance plus faible que le lit de résine anionique faible. Il conduit ainsi à une consommation énergétique plus faible pour un nombre de moles transférées donné.

- Le lit de résine anionique forte sous forme  $\text{Ac}^-$  est cependant plus difficile à régénérer sous forme  $\text{OH}^-$  que le lit de résine anionique faible.

Ainsi, dans le cas d'un fonctionnement cyclique comportant des étapes d'adsorption et d'électrorégénération, l'utilisation d'une résine faible peut s'avérer être intéressante.

Dans un mode de fonctionnement où le courant (ou la tension) est appliqué de façon continue avec comme objectif le meilleur traitement possible pour la solution diluée, il est par contre préférable d'utiliser un lit de résine forte.

### ***Influence de la présence d'une résine cationique forte sous forme $\text{H}^+$ dans le compartiment de concentration***

- L'ajout de résines fortes permet de faire diminuer la résistance du compartiment de concentration, ce qui conduit à une diminution de la consommation énergétique.

- Un effet positif sur les processus de transfert a été mis en évidence lors de la présence de résine cationique forte qui s'avère être en contact avec la membrane anionique.

# CHAPITRE V : Consommation énergétique du système IEX-EDMB

Dans le chapitre III, nous avons étudié les contributions résistives des différents éléments de l'empilement. Nous avons vu que la différence de potentiel aux bornes de la cellule peut s'exprimer sous la forme :

$$U_{\text{cell}} = U_0 + \eta_a + |\eta_c| + \sum R_i I$$

Avec:

$$\sum R_i = R(\text{compartiment électrolytique1}) + R_{\text{MB}} + R(\text{Comp. 2}) + R_{\text{AMX}} + R(\text{Comp.3}) + R_{\text{MB}} + R(\text{compartiment électrolytique2}) \quad [\text{V-1}]$$

$$U_0 + \eta_a + |\eta_c| = 2.1 \text{ V}$$

$$R(\text{compartiment électrolytique1}) + R(\text{compartiment électrolytique2}) = 4.6 \ \Omega$$

$$R(\text{AMX}) \sim 0.03 \ \Omega$$

$$R_{\text{MB}} \sim 0,46 \ \Omega$$

L'objectif de cette partie est de déterminer les contributions résistives des compartiments de dilution (N°2) et de concentration (N°3).

Les systèmes considérés correspondent aux configurations qui sont étudiées dans le chapitre IV.

La détermination de ces deux contributions vise ainsi à connaître la différence de potentiel  $U_{\text{cell}}$  aux bornes de la cellule en fonction des conditions opératoires.

C'est la maîtrise de cette grandeur qui permet de gérer la consommation énergétique du système.

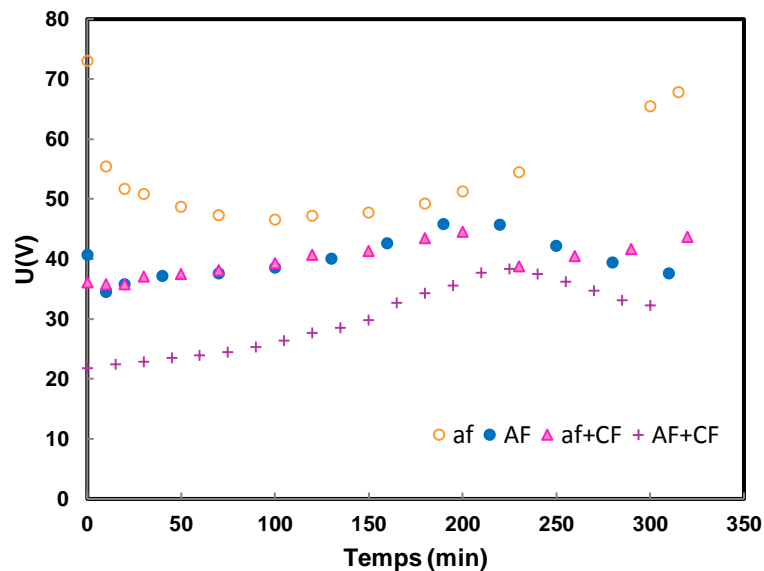
## V.1. Etude des contributions résistives des compartiments de dilution et de concentration

La figure V-1 illustre l'évolution de la tension mesurée aux bornes de la cellule au cours du temps pour les 4 systèmes étudiés :

- Les points notés af et AF correspondent à la configuration de la figure IV-1 où la résine anionique est respectivement la résine faible (af) DIAON WA30 et la résine forte (AF) Ambersep 900.

Ces résines anioniques sont initialement mises sous forme acétate.

- Les points notés af+CF et AF+CF correspondent à la configuration de la figure IV-19 où CF est la résine cationique forte AmberliteARN77. Cette résine est sous forme  $H^+$ .



**Figure V- 1: Evolution de la différence de potentiel aux bornes de la cellule en fonction du temps pour les quatre configurations étudiées**

Afin de comparer les chutes ohmiques des différents systèmes, nous avons choisi de travailler dans les conditions initiales mais « stabilisées ». Cette notion de stabilisation sera discutée par la suite. Au bout de 15 à 20 min, la concentration mesurée dans le compartiment dilué en acide acétique est très proche pour les différentes expériences ( $0.0305 \pm 0.0015$  M). Le tableau V-1 rassemble la valeur des tensions mesurées pour les 4 configurations dans cette plage de temps. D'après l'équation [V-1] et en considérant les valeurs de résistances obtenues précédemment : La contribution résistive des compartiments de dilution et de concentration peut être évaluée comme suit :

$$R(\text{Comp. Dilution } 2) + R(\text{Comp. Concentration } 3) = (U_{\text{cell}} - 2.1)/0.5 - (4.6 + 2 \cdot 0.46 + 0.03)$$

**[V-2]**

Ces valeurs sont reportées dans le tableau V-1.

**Tableau V- 1: Contribution résistive des compartiments de dilution et de concentration**

Configuration	af*	AF*	af+CF*	AF+CF*
U <sub>cell</sub> (V)	51,7	35,8	35,8	22,6
R (total) (Ω)	103,4	71,6	71,6	45,2
R(comp2.Dil)+R(comp3.conc) (Ω)	94,0	62,2	62,2	35,8

\*af : Résine anionique faible dans le compartiment dilué (N°2), AF : Résine anionique forte dans le compartiment dilué (N°2), af+CF: Résine anionique faible dans le compartiment dilué (N°2) +Résine cationique forte dans le compartiment Concentré (N°3), AF+CF: Résine anionique forte dans le compartiment dilué (N°2), +Résine cationique forte dans le compartiment Concentré (N°3)

Une première remarque peut être faite : dans le cas du traitement de solutions très diluées, la résistance des membranes est faible devant celle des compartiments de solutions à traiter.

Les résultats présentés dans le tableau V-1 nous permettent d'obtenir un système de 4 équations :

$$R_{af2} + R_{sol3} = 94 \Omega \quad \text{[V-3]}$$

$$R_{AF2} + R_{sol3} = 62,2 \Omega \quad \text{[V-4]}$$

$$R_{af2} + R_{CF3} = 62,2 \Omega \quad \text{[V-5]}$$

$$R_{AF2} + R_{CF3} = 35,8 \Omega \quad \text{[V-6]}$$

Où  $R_{af2}$ ,  $R_{AF2}$ ,  $R_{CF3}$  et  $R_{sol3}$  sont respectivement les résistances du compartiment 2 rempli de résine anionique faible, du compartiment 2 rempli de résine anionique forte, du compartiment 3 rempli de résine cationique forte et du compartiment 3 dans lequel circule la solution sans résine.

La différence des équations [V-3] et [V- 4] puis [V-5] et [V-6] conduit respectivement à des valeurs de  $R_{af2} - R_{AF2}$  de 31.8 et 26.4 Ω, soit  $29.1 \pm 2.7 \Omega$ . Malgré l'incertitude sur les mesures, il est clair que le lit de résine anionique forte sous forme acétate immergé dans la solution d'acide acétique 0.0305 M est plus conducteur que le lit de résine anionique faible.

La différence des équations [V-3] et [V-5] puis [V- 4] et [V-6] conduit respectivement à des valeurs de  $R_{\text{sol3}} - R_{\text{CF3}}$  de 31.8 et 26.4  $\Omega$ , soit  $29.1 \pm 2.7 \Omega$ . Malgré à nouveau l'incertitude sur les mesures, il est clair que la présence d'une résine cationique forte sous forme  $\text{H}^+$  permet de diminuer la résistance de ce compartiment.

Sur la plage de temps considérée, la concentration moyenne d'acide acétique dans le compartiment de concentration est de  $0.0369 \pm 0.0015 \text{ M}$  avec une conductivité moyenne de  $364 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

Connaissant la dimension du compartiment (section = 2 cm x20 cm, épaisseur = 1.5 cm), la résistance théorique attendue pour le compartiment 3  $R_{\text{sol3}}$  peut être calculée :

$$R = \frac{e}{s * \kappa} \quad [\text{V-7}]$$

Avec

e : épaisseur en mètre (m)

S : section en mètres carrés ( $\text{m}^2$ )

$\kappa$ : conductivité en Siemens par mètre (S/m)

Cela conduirait à une valeur théorique de 103  $\Omega$ , ce qui est bien supérieur à la valeur que nous avons puisque d'après l'équation [V-4],  $R_{\text{sol3}} \leq 62,2 \Omega$

Cette observation pourrait être expliquée par le fait que les ions  $\text{H}^+$  (et les ions  $\text{OH}^-$  sur l'autre face) générés par la membrane bipolaire contribuent à la conductivité du milieu dans le compartiment correspondant. Dans le compartiment 3, les ions  $\text{H}^+$  qui sont produits par la membrane bipolaire migrent en direction de la membrane anionique où les ions  $\text{Ac}^-$  arrivent. La migration de ces ions contribue à la conductivité du milieu. Cela met en évidence la limite de l'utilisation de l'équation [V-7] dans les compartiments où des ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  sont générés par une membrane bipolaire. En l'absence d'autres lois, cette relation est pour l'instant souvent utilisée pour le calcul de la consommation énergétique en EDMB. Elle surestime les consommations puisqu'elle ne prend pas en compte la contribution de la conductivité apportée par ces ions.

L'équation [V-7] ne permettant pas de déterminer la grandeur  $R_{\text{sol3}}$  dans le système d'équations, nous allons nous intéresser à la grandeur  $R_{\text{CF3}}$  qui est la résistance du compartiment de concentration en présence de résines cationiques fortes.

## V.2 Etude de la résistance d'un lit de résines échangeuses de cations fortes

Le calcul de la conductivité d'un lit de résines échangeuses d'ions peut être réalisé en considérant l'approche de Helfferich [Helfferich, 1962], qui considère la contribution de trois conductances en parallèle liées à 3 modes de transport : un transport uniquement à travers la solution, un transport uniquement via les billes de résine et un transport qui alterne des passages par la solution et par la résine.

Le calcul de la conductivité du lit fait ainsi intervenir 3 termes :

$$\kappa_b = \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 \quad [V-8]$$

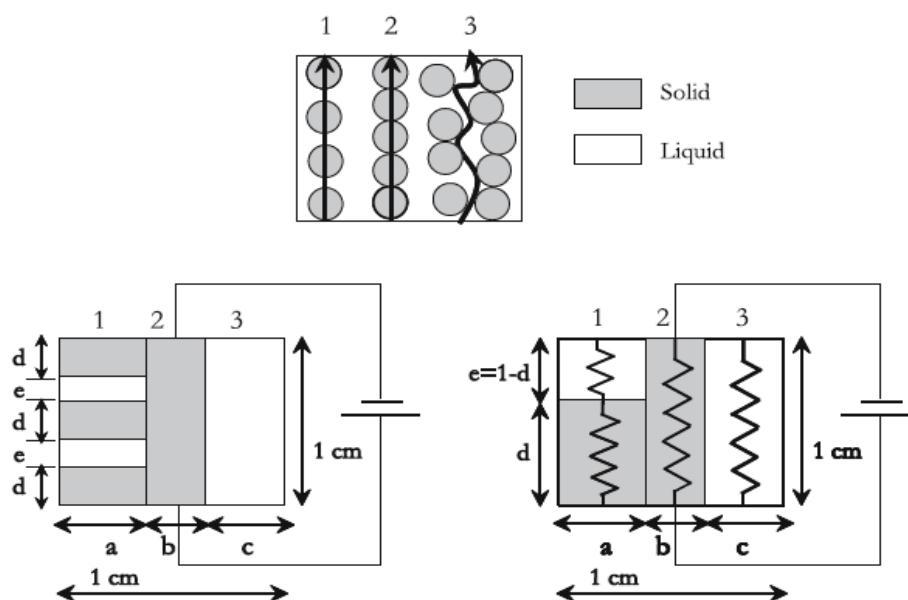
$$\kappa_1 = \frac{a \kappa \kappa_r}{d \kappa + e \kappa_r} \quad \kappa_2 = b \kappa_r \quad \kappa_3 = c \kappa$$

Où  $\kappa_b$ ,  $\kappa$  et  $\kappa_r$  sont respectivement la conductivité spécifique du lit, de la phase liquide (phase continue) et du solide (phase discontinue). Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  sont des paramètres empiriques qui dépendent notamment du taux de réticulation de la résine.

La résine Amberlite IRN77 a un taux de DVB de 8%. Nous avons ainsi pour ces paramètres considérés ceux obtenus par Mahmoud et al. [Mahmoud, 2006] dans le cas de la résine Dowex HCRS 8% sous forme  $H^+$ .

$a = 0.657$  ;  $b = 0.033$  ;  $c = 0.31$  ;  $d = 0.911$  ;  $e = 0.089$

Cette approche est illustrée sur la figure V-2.



**Figure V- 2: Le modèle " porous plug " [Mahmoud, 2006]. En haut: représentation schématique des trois trajets pour le courant. En bas à gauche, modèle simplifié consistant en trois éléments de conductance en parallèle. En bas à droite, extension du modèle**

Dans le cas de l'expérience qui est décrite au paragraphe II-2, la résine cationique forte ne change pas de forme au cours du temps, elle reste sous forme  $H^+$ . Pour la valeur de la conductivité de la résine sous forme  $H^+$ , nous avons également considéré la valeur obtenue par Mahmoud et al. [Mahmoud, 2006].

$$\kappa_r \text{ (forme } H^+) = 200 \text{ mS.cm}^{-1}.$$

Sur la plage des temps considérés, nous avons vu précédemment que la conductivité  $\kappa$  de la solution reste proche d'une valeur moyenne de  $364 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

L'équation [V-8] nous permet d'obtenir une conductivité du lit de résines

$$\kappa_b = 9,35 \text{ mS.cm}^{-1}.$$

$$\text{Soit } R_{CF3} = 4\Omega.$$

Si nous considérons maintenant la valeur  $R_{CF3} = 4\Omega$ , le système d'équations [V-3] à [V-6] devient :

$$R_{af2} = 62,2 - 4 = 58,2 \Omega \quad [\text{V-5}']$$

$$R_{AF2} = 35,8 - 4 = 31,8 \Omega \quad [\text{V-6}']$$

En utilisant ces valeurs dans les équations [V-3] et [V-4] nous obtenons

$$R_{sol3} = 94 - 58,2 = 35,8 \Omega \quad [\text{V-3}']$$

$$R_{sol3} = 62,2 - 31,8 = 30,4 \Omega \quad [\text{V-4}']$$

Malgré une incertitude, les deux expériences (qui sont totalement indépendantes) conduisent à des résultats proches.

$$R_{sol3} = 33,1 \pm 2,7 \Omega$$

La résolution du système conduit, pour la plage de temps considéré ( $t = 15-20$  minutes), aux résultats suivants :

$$R_{af2} \approx 58,2 \Omega$$

$$R_{AF2} \approx 31,8 \Omega$$

$$R_{sol3} \approx 33,1 \Omega$$

Avant de poursuivre la discussion concernant les valeurs de  $R_{af2}$ ,  $R_{AF2}$  et  $R_{sol3}$ , il nous semble intéressant de discuter la valeur obtenue pour  $R_{CF3}$ . Nous pouvons observer que la conductivité du lit de résine ( $9,35 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) est très grande devant celle de la solution ( $0,364 \text{ mS.cm}^{-1}$ ).

Il est clair que la présence de résines permet d'augmenter la conductivité du lit.

Dans la mesure où il s'agit d'un compartiment de concentration, la question qui se pose est de savoir jusqu'à quelle valeur de concentration la présence de résines s'avère être intéressante. Il

nous faut pour cela calculer la conductivité d'une solution d'acide acétique en fonction de sa concentration.

Pour calculer la conductivité de la solution, il faut prendre en considération le taux de dissociation de l'acide.

Si  $C_0$  (mol/L) est la concentration de l'acide, les concentrations en protons  $[H^+]$  et en ions acétate  $[Ac^-]$  sont solutions des équations [V-9] et [V-10]:

$$C_0 = [H^+] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) \quad [V-9]$$

$$[Ac^-] = [H^+] \quad [V-10]$$

Avec

$$K_a = 1.76 \cdot 10^{-5}$$

La conductivité de la solution est calculée en considérant les valeurs suivantes (25°C) [David R., 1994].

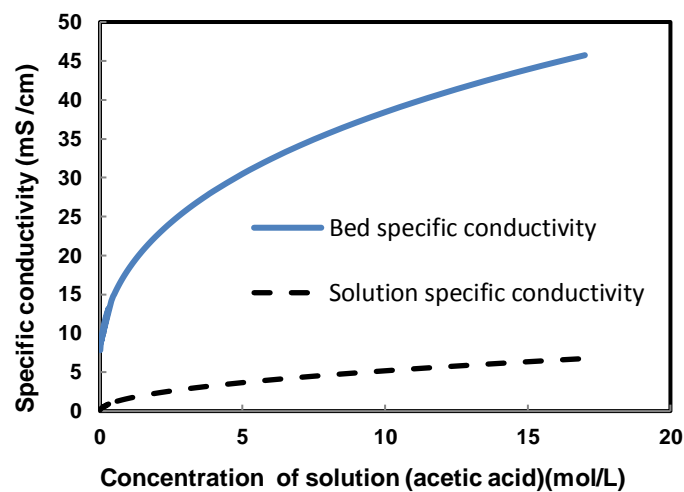
$$\lambda [H^+] = 349.65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$$

$$\lambda [AC^-] = 40.9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$$

La valeur de  $\kappa_r$  est calculée en considérant les concentrations d'ions  $[H^+]$  et  $[Ac^-]$  obtenues précédemment.

$$\kappa \text{ (mS/cm)} = 390.55 [H^+](\text{mol/L}) = 390.55 [Ac^-](\text{mol/L})$$

La figure V-3 présente la conductivité de la solution ainsi que celle du lit de résine en fonction de la concentration d'acide.



**Figure V- 3: Comparaison de la conductivité spécifique du lit (résine cationique forte sous forme  $H^+$ ) et de la conductivité spécifique (interstitielle) en solution en fonction de la concentration en acide acétique de la solution d'acide**



Nous pouvons observer sur la figure V-3 que, quelle que soit la concentration d'acide acétique, la conductivité du lit est supérieure à celle de la solution. Ce résultat est lié à l'évolution de la conductivité de la solution d'acide acétique avec la concentration : lorsque la concentration augmente, le taux de dissociation diminue. La conductivité augmente donc ainsi faiblement avec la concentration. La conséquence est qu'il s'avère intéressant d'introduire un lit de résine échangeuse de cations fort sous forme H<sup>+</sup> quelle que soit la gamme de concentration de l'acide acétique. Une conclusion similaire serait obtenue avec tous les acides faiblement dissociés.

### V.3 Discussion concernant la valeur de la résistance du compartiment de concentration en l'absence de résine cationique

La résolution du système nous a précédemment conduits à une valeur expérimentale de  $R_{sol3}=33,1\pm 2,7 \Omega$  alors que la valeur théorique calculée à l'aide de l'équation [V-7] conduisant à une valeur de 103  $\Omega$ . Nous avons émis l'hypothèse que les ions H<sup>+</sup> générés par la membrane bipolaire et les ions Ac<sup>-</sup> transférés au niveau de la membrane anionique contribuent à la conductivité avant qu'ils ne se rencontrent pour former l'acide acétique AcH peu dissocié. Nous pouvons, à l'aide de l'équation [V-7], calculer une conductivité apparente de la solution :

$$\kappa_{app} = \frac{e}{S.R}$$

Avec :

$$R=R_{sol3}=33,1 \Omega$$

$$e : \text{épaisseur en mètre (m)} = 1,5\text{cm}$$

$$S : \text{section en mètres carrés (m}^2\text{)} = 2\text{cm} \times 20\text{cm}$$

$$\kappa_{app} = 0,113\text{S.m}^{-1}$$

La conductivité réelle de la solution en sortie de cellule étant de 364  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , l'écart de conductivité permet de calculer une concentration apparente en ions H<sup>+</sup> et Ac<sup>-</sup>.

$$C_{apparenteH^+etAc^-} = \frac{(0,113 - 0,0364)}{(349,65 + 40,9) \cdot 10^{-4}}$$

$$= 1,96 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{apparente H^+ et Ac^-} = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Nous pouvons comparer cette grandeur à la quantité théorique d'ions  $H^+$  générés par litre de solution.

Sachant que le courant est de 0,5A et le débit de 42mL/min, le nombre de  $H^+$  généré pour un rendement de 100%, par unité de volume est :

$$C_{H^+ \text{ généré Rend } 100\%} = \frac{0,5 * 60}{96485 * 42 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 7,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

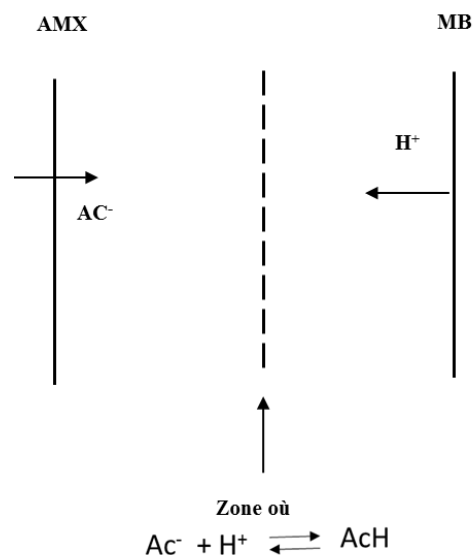
$$C_{H^+ \text{ généré Rend } 100\%} = 7,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

La concentration apparente calculée précédemment est un peu plus faible que cette grandeur. Cela peut tout d'abord être dû à l'influence du rendement faradique. Un rendement faradique de 80% conduirait à :

$$C_{H^+ \text{ généré Rend } 80\%} = 5,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Un autre aspect est lié au fait que les ions  $H^+$  générés par la membrane bipolaire et les ions  $Ac^-$  transférés au niveau de la membrane anionique ne contribuent pas de façon conjointe à la conductivité.

Comme cela est illustré sur la figure V-4, ils contribuent chacun au transport du courant de part et d'autre de la zone où a lieu la réaction entre  $Ac^-$  et  $H^+$ .



**Figure V- 4: Représentation schématique du transport des ions  $H^+$  générés par la membrane bipolaire et des ions  $Ac^-$  transférés au sein du compartiment de concentration**

En raison de son faible taux de dissociation, l'acide formé contribue ensuite peu à la conductivité. Une concentration apparente en ions  $H^+$  et  $Ac^-$  de l'ordre de 2mol/L pour une concentration générée pour chacun d'entre eux de l'ordre de 6 mol/L constitue un ordre de grandeur cohérent avec le mécanisme proposé.

Une remarque peut être faite ici concernant le calcul de  $R_{CF3}$  effectué précédemment.

Il est fort probable, qu'en raison du mécanisme décrit, la conductivité de la solution soit un peu supérieure à celle considérée dans le calcul de  $R_{CF3}$ , soit 0,364mS/cm. Si  $R_{CF3}$  est calculée à l'aide de l'équation 8 en considérant  $\kappa_{app}=0,113S.m^{-1}$ , la nouvelle valeur obtenue pour la conductivité du lit est de

$$\kappa_{bCF}=14,84 \text{ mS/cm}$$

$$\text{soit } R_{CF3}= 2,5\Omega$$

Un système d'équations 3 à 6 conduit alors à

$$R_{af2} = 62,2-2,5= 59,7 \Omega$$

$$R_{AF2} = 35,8-2,5= 33,3 \Omega$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{sol3} = 94-59,7= 34,3 \Omega \\ R_{sol3} = 62,2-33,3= 28,9 \Omega \end{array} \right.$$

$$\text{Soit } R_{sol3} =31,6\pm 2,7 \Omega$$

Les valeurs 'corrigées' en tenant compte de la conductivité apportée par  $H^+$  générée et  $Ac^-$  transférés deviennent

$$R_{af2} = 59,7 \Omega$$

$$R_{AF2} = 33,3 \Omega$$

$$R_{sol3} = 31,6 \Omega$$

Ces valeurs seront utilisées dans la suite de l'étude.

#### **V.4 Etudes de la résistance des lits de résine anionique**

Afin de clore notre étude, deux valeurs méritent d'être discutées,  $R_{af2}$  et  $R_{AF2}$ . Il s'agit de la résistance des résines anioniques immergées dans la solution du compartiment de dilution.

Sur la plage de temps considérée, la concentration moyenne d'acide acétique dans le compartiment de dilution est de  $0,0305 \pm 0,0015M$  avec une conductivité moyenne de  $255 \mu S/cm$ .

Dans ce compartiment des ions  $OH^-$  sont produits par la membrane bipolaire. Les ions  $OH^-$  rencontrent rapidement les moles d'acide  $AcH$  au sein de la solution pour former des ions  $Ac^-$  et de l'eau. Malgré le fait que les ions  $OH^-$  sont plus conducteurs que les ions  $Ac^-$ , nous négligeons dans les calculs qui vont suivre l'effet de cette contribution sur la conductivité apparente.

Pour ce compartiment de dilution, nous connaissons la conductivité de la solution  $\kappa = 255 \mu S/cm$  ainsi que la résistance du lit de résine, ce qui permet d'évaluer la conductivité du lit  $\kappa_b$ .

L'équation 8 peut alors être utilisée pour évaluer la conductivité spécifique du solide  $\kappa_R$ .

En considérant l'approche de Helfferich [Helfferich, 1962], la conductivité de la phase solide est une combinaison des conductivités qui correspondent aux formes présentes.

Ainsi

$$\kappa_R = \kappa_{R_{OH^-}} \bar{X}_{OH^-} + \kappa_{R_{Ac^-}} \bar{X}_{Ac^-} \quad [V-11]$$

Avec  $\bar{X}_{OH^-}$  et  $\bar{X}_{Ac^-}$  les fractions de chacune des formes sur la résine

$$\bar{X}_{OH^-} + \bar{X}_{Ac^-} = 1 \quad [V-12]$$

Ce calcul peut être réalisé pour chacune des résines.

Il faut bien sûr considérer cette approche comme une recherche d'ordre de grandeur car les paramètres a, b, c, d et e de l'équation [V-8] dépendent du type de résine utilisé. Les résines anioniques utilisées ont des matrices un peu différentes, ce qui impacte ces paramètres.

Dans le cas de la résine Diaion WA30,

$$R_{af2} = 59,7 \Omega$$

$$\kappa_{b_{af2}} = \frac{e}{S.R} = 0,0628 S/m$$

$$\kappa_{b_{af2}} = 0,628 ms/cm$$

D'après la figure IV-27 du chapitre IV qui indique le nombre de moles d'ions  $\text{Ac}^-$  régénérés sur la résine en fonction du temps, il s'avère que dans la plage des temps considérés (15-20min), la résine est entièrement sous forme acétate.

Ainsi

$$\kappa_{R_{\text{Ac}^-_{af_2}}} = 0,987 \text{ mS} / \text{cm}$$

Afin de déterminer  $\kappa_{R_{\text{OH}^-_{af_2}}}$ , il faut considérer les résultats au temps ( $t=260$  min) puisque nous avons vu que la résine est alors régénérée ( $\bar{X}_{\text{OH}^-} = 1$ ).

Pour l'expérience af+CF, à  $t=260$  min, nous avons  $U_{\text{cell}}=40,5\text{V}$ ,  $\kappa_{\text{dilué}}=177,7 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

Au niveau du compartiment de concentration, en raison de la conductivité apparente discutée précédemment, la résistance du compartiment varie peu au cours du temps (environ  $2,5 \Omega$  en début d'expérience et  $2 \Omega$  en fin d'expérience).

Nous considérons pour les calculs d'ordre de grandeur qui suivent cette valeur comme constante.

Ainsi, à  $t=260$  min

$$R_{af_2} = \frac{(40,5 - 2,1)}{0,5} - (4,6 + 2 \times 0,46 + 0,03 + 2,5)$$

$$R_{af_2} = 68,75 \Omega \text{ Soit } R_{af_2} = 0,0545 \text{ S} / \text{m}$$

$$\kappa_{b_{af_2}} (t = 260 \text{ min}) = 0,545 \text{ mS} / \text{cm}$$

L'équation 8 en prenant  $\kappa = 0,1777 \text{ mS} / \text{cm}$  conduit à  $\kappa_{R_{af_2_{\text{OH}^-}}} = 0,975 \text{ mS} / \text{cm}$

Nous pouvons constater que la conductivité de la résine Diaion WA30 sous forme  $\text{OH}^-$  est assez proche de celle obtenue lorsque la résine est sous forme  $\text{Ac}^-$ . Cela pourrait sembler surprenant car les ions  $\text{OH}^-$  sont plus conducteurs. Cela pourrait s'expliquer par l'effet de l'augmentation du pH au cours du temps dans le compartiment dilué. Nous avons en effet vu précédemment que le taux de dissociation de la résine faible Diaion WA30 diminue quand le pH augmente.

Un calcul analogue peut être réalisé dans le cas de la résine anionique forte Ambersep 900.

A  $t=15-20$  min, nous avons vu précédemment que  $R_{AF_2}=33,3\Omega$  avec  $\kappa = 0,255 \text{ mS} / \text{cm}$

$$\kappa_{b_{AF_2}} = 1,126 \text{ mS} / \text{cm}$$

L'équation 8 nous conduit à  $\kappa_{R_{AF_2}} = 2,7035 \text{ mS} / \text{cm}$

D'après la figure 4-27, à t=15-20 min, la résine forte est sous forme  $Ac^-$ .

$$\text{Ainsi, } \kappa_{RAF_2_{Ac^-}} = 2,7035mS/cm$$

La résine forte sous forme  $Ac^-$  est plus conductrice que la résine faible sous la même forme.

Afin d'évaluer la conductivité de la résine sous forme  $OH^-$ , considérons les résultats de l'expérience AF+CF à t= 300 min.

Nous avons vu précédemment, qu'à t= 300 min,

$$\bar{X}_{OH^-} = 0,35, \bar{X}_{AC^-} = 0,65, U_{cell} = 32,3V \text{ et } \kappa_{dilué} = 38,1\mu S/cm$$

Ainsi,

$$R_{AF_2} = \frac{(32,3 - 2,1)}{0,5} - (4,6 + 2 \times 0,46 + 0,03 + 2,5)$$

$$R_{AF_2} = 52,35\Omega \text{ Ce qui conduit à } \kappa_{bAF_2} = 0,716mS/cm$$

L'utilisation d'un solveur pour l'équation 8 conduit à  $\kappa_{RAF_2} = 13,06mS/cm$

Or d'après l'équation [V-11]

$$\kappa_{RAF_2} = \kappa_{RAF_2_{OH^-}} \bar{X}_{OH^-} + \kappa_{RAF_2_{Ac^-}} \bar{X}_{AC^-}$$

$$\text{Avec } \kappa_{RAF_2_{Ac^-}} = 2,7035mS/cm, \bar{X}_{AC^-} = 0,65, \bar{X}_{OH^-} = 0,35 \text{ et } \kappa_{RAF_2_{OH^-}} = 32,29mS/cm$$

La résine forte est plus conductrice sous forme  $OH^-$  que sous forme  $AC^-$  (rapport de 12 environ). Ce rapport est supérieur au rapport des conductivités de ces deux ions en phase liquide ( $198/40,9 = 4,8$ ). Pour résumer, au niveau du compartiment de dilution, nous pouvons estimer des ordres de grandeur pour les conductivités des deux résines sous forme  $OH^-$  et sous forme  $AC^-$ .

Résine Diaion WA30 (af)

$$\kappa_{R,af_{Ac^-}} \approx 0,99mS/cm$$

$$\kappa_{R,af_{OH^-}} \approx 0,98mS/cm$$

Résine Ambersep 900 (AF)

$$\kappa_{AF_{Ac^-}} \approx 2,70mS/cm$$

$$\kappa_{AF_{OH^-}} \approx 32,29mS/cm$$

A titre d'information, le tableau V-2 [Mahmoud, 2006] indique la conductivité de différentes résines cationiques sous forme  $H^+$  ou sous forme  $Cu^{2+}$ . Nous n'avons pas trouvé de données analogues pour de résines anioniques.

**Tableau V- 2: Conductivité de différentes résines cationiques sous forme  $H^+$  ou sous forme  $Cu^{2+}$  et les paramètres qui interviennent dans le modèle d'écoulement [Mahmoud, 2006]**

Parameter	Dowex 50 WX 2%		Dowex 50 WX 4%		Dowex HCR-S 8%	
	$H^+$	$Cu^{2+}$	$H^+$	$Cu^{2+}$	$H^+$	$Cu^{2+}$
$\kappa/mS\ cm^{-1}$	265	29	242	20	200	10
<i>a</i>	0.651	0.633	0.674	0.663	0.657	0.633
<i>b</i>	0.069	0.087	0.046	0.057	0.033	0.121
<i>c</i>	0.28	0.28	0.28	0.28	0.31	0.246
<i>d</i>	0.835	0.851	0.906	0.890	0.911	0.874
<i>e</i>	0.165	0.149	0.094	0.110	0.089	0.126

Nous pouvons observer que la conductivité des résines anioniques est inférieure à celle de la résine cationique sous forme  $H^+$ . Cela est la raison pour laquelle, lorsque des résines sont présentes dans les compartiments de concentration et de dilution, la principale contribution résistive vient du compartiment de dilution.

### V.5 Evaluation de la consommation énergétique en fonction des taux de purification obtenu dans le compartiment de dilution

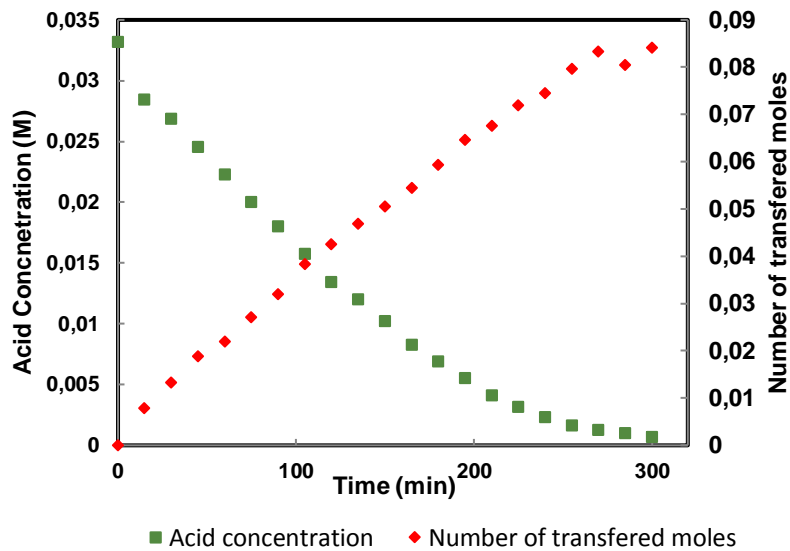
Dans la mesure où les études précédentes ont mis en évidence le fait que le système AF+CF est le moins consommateur d'énergie, l'étude qui suit est réalisée dans le cadre de cette configuration.

La figure V-5 présente la variation de la concentration en acide acétique dans le compartiment de dilution ainsi que le nombre de moles d'acide acétique transféré du compartiment dilué vers le compartiment concentré au cours du temps.

Nous pouvons observer que lorsque la concentration d'acide dans le compartiment de dilution devient très faible, le flux transféré diminue. Dans la mesure où peu d'ions acétate sont disponibles, le transport du courant est alors assuré par d'autres ions, notamment par les ions  $OH^-$  générés par la membrane bipolaire. L'énergie est alors consommée pour un transfert qui n'est pas celui souhaité.

Les processus qui gèrent la cinétique du transfert évoluent donc au cours du temps.

Jusqu'à t=240 minutes environ nous pouvons observer que le nombre de moles transférées présente une variation presque linéaire en fonction du temps.



**Figure V- 5: Variation de la concentration en acide acétique dans le compartiment de dilution et du nombre de moles transférées au cours du temps (configuration AF+CF)**

Le rendement faradique peut être calculé, sachant que le nombre de moles transférées pour t=240 minutes est 0,07448moles,

$$\eta = \frac{0,07448 \times 96485}{0,5 \times 240 \times 60}$$

$$\eta = 99,8\%$$

Sur cette première période, un rendement faradique proche de 100% est obtenu.

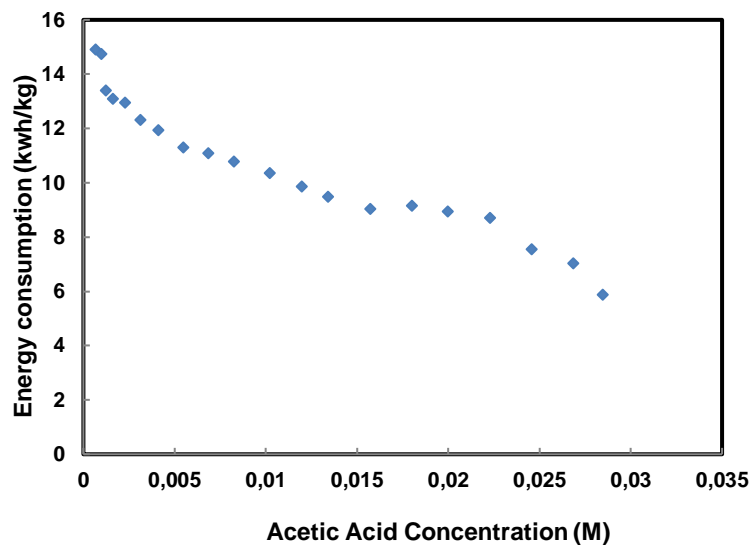
Le flux de transfert est dans cette première étape dépendant du courant appliqué.

Dans une deuxième étape, le flux de transfert devient très faible. Lorsque la concentration de la solution du compartiment dilué est proche de 0,002M, le flux net devient très faible. Le processus est alors limité par d'autres mécanismes liés à la force motrice du transfert et/ou à la rétrodiffusion.

Un régime intermédiaire correspond à la transition entre ces deux étapes.

La consommation énergétique peut être évaluée grâce à la connaissance de U(V) et I(A) au cours du temps. La figure 5-6 porte la consommation spécifique d'énergie (en KWh par Kg d'acide acétique transféré) en fonction de la concentration finale d'acide dans le compartiment de dilution (en ayant une concentration initiale dans ce compartiment de 0.033M). Plus on souhaite atteindre une concentration basse, plus la consommation spécifique d'énergie est élevée.





**Figure V- 6: Consommation spécifique d'énergie (KWh/Kg d'acide acétique transféré) en fonction de la concentration finale visée dans le compartiment de dilution (concentration initiale : 0.033 M)**

Les résultats précédents mettent en évidence l'importance de bien savoir détecter le moment où il faut arrêter l'expérience afin d'éviter de travailler dans la zone où le transfert est majoritairement celui des ions  $\text{OH}^-$ . Sur la figure V-5, nous pouvons observer que cela correspond à un temps un peu supérieur à 200 minutes. Nous pouvons observer sur la figure V-6 dans le cas du système AF+CF que sur cette plage de temps la tension aux bornes de la cellule passe par un maximum puis diminue. Lorsque la concentration en acide acétique AcH diminue, la proportion d'ions  $\text{OH}^-$  qui réagissent avec AcH pour donner des ions acétate  $\text{Ac}^-$  diminue. Le transport est alors assuré non plus par des ions  $\text{Ac}^-$  mais par des ions  $\text{OH}^-$  qui ont une conductivité ionique plus grande. Cela conduit à une diminution de la tension. Pour le système étudié, le début de la chute de la différence de potentiel indique ainsi le moment où il est approprié d'arrêter le système. Il faut noter par ailleurs que, lorsque l'on poursuit l'expérience dans ce domaine, une augmentation de l'alcalinité au niveau de la membrane anionique conduit à une coloration de cette dernière.

## V.6 CONCLUSION

L'étude expérimentale réalisée sur des systèmes découplés et/ou complémentaires a permis de déterminer l'ensemble des contributions résistives des différents éléments qui constituent l'empilement.

Différents régimes de fonctionnement ont été identifiés : dans un premier temps, le flux dépend du courant appliqué puis, lorsque la concentration dans le compartiment de dilution atteint une valeur trop basse, le flux dépend de la force motrice mise en jeu pour la migration ainsi que des mécanismes de rétrodiffusion.

Dans le cas où le traitement n'est réalisé que dans le premier régime de fonctionnement, les données obtenues permettent de prévoir l'évolution du système.

- Le flux transféré peut être estimé en connaissant le courant (et en considérant un rendement faradique donné)
- Si on néglige le taux de régénération de la résine forte, la connaissance du flux transféré permet d'estimer la concentration du compartiment de dilution au cours du temps.

En raison de la contribution des ions  $H^+$  générés par la membrane bipolaire et des ions  $Ac^-$  transférés, la conductivité de lit de résine et de ce fait la résistance du compartiment de concentration varie peu au cours du temps.

La résistance de ce compartiment peut donc être considérée comme constante.

- La prise en compte des équilibres de dissociation de l'acide acétique et la connaissance des conductivités ioniques des ions  $Ac^-$  et  $H^+$  permet d'estimer la conductivité de la solution du compartiment de dilution au cours du temps.
- L'utilisation de l'équation 8 en connaissant  $\kappa_{RAF_{Ac^-}}$  et  $\kappa(t)$  permet de déterminer  $\kappa_{b_2}(t)$  et ainsi  $R_2(t)$ , résistance du compartiment de dilution au cours du temps.

Dans la mesure où

$$U_{cell} = U_0 + \eta_a + |\eta_c| + \sum R_i I$$

$U_{cell}(t)$  peut être estimée.

Le calcul  $I \int_0^{t_{final}} U_{cell}(t) dt$  permet ainsi d'évaluer la consommation énergétique.

# Conclusion générale & Perspectives

Une technique mettant en jeu de façon intégrée une électrolyse à membrane bipolaire et de l'échange d'ions a été étudiée. La configuration choisie est en lieu avec l'application visée, à savoir la purification d'une solution diluée d'acide organique. L'étude a été réalisée dans le cas de l'acide acétique.

Le travail s'est déroulé en plusieurs étapes :

- Une synthèse bibliographique concernant chacune des techniques séparatives seules, l'électrodialyse et l'échange d'ions, a tout d'abord été réalisé. Un état de l'art a ensuite mis en évidence une utilisation assez fréquente de la technique hybride pour l'obtention d'eau très pure. Quelques utilisations sont mentionnées pour des acides organiques, pour des applications toutefois assez différentes de celles qui sont visées dans le présent travail.
- Face à la complexité des mécanismes mis en jeu dans ce système hybride, nous avons choisi, dans un premier temps, de réaliser une étude expérimentale sur des systèmes successivement « découplés » et « couplés ». Cette approche a permis d'acquérir une meilleure compréhension de certains mécanismes et d'identifier les contributions résistives de certains éléments constitutifs du système hybride.
- Une étude a alors été réalisée sur le pilote dans le but de comparer les performances de plusieurs architectures dans le cas de la purification de la solution d'acide acétique. L'utilisation de résines anioniques fortes ( Ambersep 900) puis faibles (Diaion WA30) dans le compartiment de dilution a permis de mettre en évidence la plus forte conductivité électrique des résines fortes. Cela permet de diminuer la résistance du compartiment de dilution et donc la chute ohmique aux bornes de la cellule. L'utilisation d'une résine anionique forte conduit donc, pour un taux de purification donné, à une consommation énergétique plus faible. L'utilisation de résines anioniques faibles peut toutefois comporter un avantage si un des objectifs est lié à la régénération des résines. En raison de leur affinité plus faible pour les ions acétates, les résines anioniques faibles sont plus facilement régénérables.

Cette propriété peut s'avérer intéressante si l'objectif est par exemple de réaliser successivement des opérations de fixation sur la résine puis d'électrogénération.

Une utilisation pour la fixation pourrait par exemple être de faire percoler un milieu de fermentation en cours de procédé pour diminuer sa teneur en acide acétique et ainsi limiter les effets inhibiteurs de dernier. La résine Diaion WA30 serait alors tout à fait appropriée pour ce type d'application.

L'utilisation des résines cationiques fortes sous forme  $H^+$  dans le compartiment de concentration a ensuite été étudié.

L'introduction de ces résines s'est avéré diminuer de façon très significative la résistance du compartiment de concentration et, de ce fait, la consommation énergétique.

Cet apport est lié à la très faible conductivité d'une solution d'acide faible, même lorsque cette solution présente une concentration élevée. Cette faible conductivité est liée au faible taux de dissociation de ces acides. Une approche théorique a permis d'évaluer l'impact de la présence de la résine sur la résistance du compartiment. Les résultats mettent en évidence l'intérêt de l'utilisation de systèmes hybrides électrodialyse / échange d'ions dans le cas du traitement d'acides organiques. Le traitement de ces acides comporte en effet un point commun avec le traitement de l'eau de haute pureté. Cette analogie est liée à leur faible conductivité électrique.

- Les résultats expérimentaux obtenus ont alors permis d'évaluer l'ensemble des contributions résistives des éléments constitutifs de l'empilement. Dans le cas de l'utilisation de résines cationiques fortes dans le compartiment de concentration, la principale contribution résistive de l'empilement se situe au niveau du compartiment de dilution. Dans le cas de l'étude réalisée, les résines anioniques, même fortes, s'avèrent moins conductrices que les résines cationiques.

Les résultats obtenus permettent d'estimer la consommation spécifique d'énergie (kWh/kg d'acide transféré) en fonction de la concentration résiduelle d'acide dans le compartiment de dilution.

Lorsque la concentration devient très faible, la consommation spécifique d'énergie augmente très fortement en fonction de la fraction importante de courant utilisé pour les transferts indésirables. Il est ainsi important de connaître les paramètres du procédé qui indiquent le moment auquel il est préférable d'indiquer l'installation.

Un suivi du pH et/ou de la différence de potentiel aux bornes de la cellule peuvent constituer de bons indicateurs.

L'étude réalisée a ainsi permis de montrer l'intérêt du procédé hybride combinant l'électrodialyse à membrane bipolaire et l'échange d'ions pour abattre la teneur en acide organique de solutions faiblement concentrées. Le travail réalisé a par ailleurs permis

d'identifier des pistes d'amélioration qui font l'objet de perspectives pour des études ultérieures.

Suite à l'étude réalisée, différentes perspectives nous semblent intéressantes pour des travaux ultérieurs :

- Certaines modifications au niveau du protocole expérimental et/ou du pilote pourraient être envisagées :
  - Au niveau du compartiment électrolytique, nous avons travaillé avec une solution 0,1N de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Cette faible concentration a conduit à une valeur de résistance non négligeable (environ  $4\Omega$ ) pour ces compartiments. L'utilisation d'une solution un peu plus concentrée aurait permis de diminuer cette contribution résistive.
  - La principale contribution résistive s'avère être celle du compartiment de dilution. Le compartiment est rempli de résine échangeuse d'ions. La conception de la cellule avait été prévue avec des compartiments suffisamment larges pour introduire ces résines tout en assurant un régime hydrodynamique adéquat. La largeur de ce compartiment est 1,5cm. Le diamètre moyen des résines utilisées est de  $470\mu\text{m}$  et  $525\mu\text{m}$  respectivement pour la Diaion WA30 et l'Ambersep900 ce qui aurait toutefois permis de travailler avec un compartiment d'une largeur de 1cm tout en ayant un rapport ( $D_{\text{colonne}}/d_{\text{particule}} > 10$ ). Une telle largeur permettrait de réduire d'un facteur 1/3 la principale contribution résistive.
  - En ce qui concerne le choix de la membrane anionique, nous avons choisi de travailler avec une membrane AMX en raison de sa faible résistance électrique. Un inconvénient lié à l'utilisation de cette membrane, d'après l'étude bibliographique, est toutefois le fait qu'elles sont moins sélectives que d'autres membranes pour le passage de la forme neutre d'acides organiques. Dans la mesure où la présente étude a été réalisée en considérant initialement une solution d'acide de faible concentration dans le compartiment de concentration, la rétrodiffusion, qui est liée à cette propriété, a été peu impactante.

-Dans le cas de la présence d'une solution de concentration plus élevée dans le compartiment de concentration, une rétrodiffusion importante pourrait être pénalisante. L'utilisation d'une membrane anionique de type ACS serait probablement intéressante pour l'application visée. Une étude complémentaire concernant la rétrodiffusion s'avèrerait ainsi nécessaire.

-Un autre volet concerne les difficultés rencontrées avec l'altération des membranes au niveau des points de contact membrane/résine, en raison d'une densité de courant locale élevée au niveau de ce contact. Une étude concernant le développement de matériaux échangeurs d'ions monolithes serait utile. L'utilisation de ce type de matériaux faciliterait le montage de la cellule et pourrait permettre de modifier la nature des contacts membrane/résine.

Enfin, un point essentiel pour les perspectives serait de travailler avec des matrices réelles, comme par exemple des effluents de fermentation. Cette approche permettrait d'étudier notamment les aspects liés à la sélectivité du transfert de l'acide acétique par rapport aux autres molécules présentes.

# Références bibliographiques

- Amang.D.N.**, S.Alexandrova and P.Schaetzel, (2003) The determination of diffusion coefficients of counter ion in an ion exchange membranes using electrical conductivity measurement, *Electrochimica Acta*, 48, 2563-2569.
- Arar.O.**, Yüksel.U., Kabay.N., Yüksel.M.,(2014) Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment – A short review, *Desalination* 242, 16-22.
- Audinos R.** (1997) Membrane semi-perméables, *Techniques de l'ingénieur, Procédés de séparation par membranes*, J 2 790.
- Bazinet.L.**, Montpetit.D., Ippersiel.D., Amiot.J., Lamarche.F, (2001) Identification of Skim Milk Electroacidification Fouling: A Microscopic Approach, *Journal of Colloid and Interface Science*, 237, 62–69.
- Bhandari.Vinay M.**, Toshikuni Yonemoto, Vinay A. Juvekar, (2000) Investigating the differences in acid separation behaviour on weak base ion exchange resins, *Chemical Engineering Science*, 55, 6197-6208.
- Calle E. V.**, Ruales J., Dornier M., Sandeaux J., Sandeaux R., Pourcelly G., (2002) Deacidification of the clarified passion fruit juice (*P. edulis f. flavicarpa*), *Desalination*, 149, 357-361.
- Causserand,C**, S. Rouaix, J.-P. Lafaille, P. Aimar, (2008) Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: role of radical oxidation and of some dissolved metal ions, *Chem. Eng. Process.*, 47, 48-56.
- Choi J.-H.**, Kim S.-H., Moon S.-H.,(2002) Recovery of lactic acid from sodium lactate by ion substitution using ion-exchange membrane, *Separation and Purification Technology*,28, 69-79.
- Cooke.B.A.**, (1961) Concentration polarization in electrodialysis, The electrometric measurement of interfacial concentration, *Electrochimica Acta*,3, 307-317.
- Costa R.** (1952) Régénération des solutions d'acide chromique par échange de cations, *Industrial & Engineering Chemistry*.
- Dammak.L.**, C.Larchet and D.Grande, (2009) Ageing of ion-exchange membranes in oxidant solutions, *Separation and Purification Technology*, 69, 43-47.
- David R. Lide (Ed.)**, (1994), *Handbook of Chemistry and Physics*, 74<sup>th</sup> Edition.
- Diassé-Sarr**, H. Essis-Tome, C.K. Diawara, F. Quemeneur, L. Firdaous, C. Innocent, A. Elana, K.Kecili, M. Pontie, (2004) New electrokinetics tools for studying ageing of ED and NF membrane processes in contact with highly salted solutions from seawater, *Desalination*, 167, 393–396.

**Dlugolecki.P.**, P.Ogonowski, SJ.Metz, M.Saakes, K.Nijmeijer and M.Wessling, (2010) On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport, *Journal of Membrane Science*, 349, 369-379.

**Donnan F.G.** (1911) The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialyzable electrolyte, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 17(10): 572-581.

**Edwin V.**, Jacqueline Sandeaux., Françoise Persin., Gérald Pourcelly., Manuel Dornier., Jenny Ruales. (2009) Deacidification of passion fruit juice by electrodialysis with bipolar membrane after different pretreatments, *Journal of Food Engineering*, 90, 67–73.

**Elattar.A.**, A.Elmidaoui, N.Pismenskaia, C.Gavash.,Pourcelly, (1998) Comparaison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 143, 249-261.

**El Khattabi.M.**, Alaoui Hafidi M. R., El Midaoui A. (1996) Reduction of melassigenic ions in cane sugar juice by electrodialysis, *Desalination*, 107, 149-157.

**Elisseeva T. V.**, Shaposhnik V. A., Luschik I. G.,(2002) Demineralization and separation of amino acids by electrodialysis with ion-exchange membranes, *Desalination*,149, 405-409.

**Elleuch.M.B.C.**, Amor.M.B., Pourcelly.G. (2006) Phosphoric acid purification by a membrane process: electrodeionization on ion-exchange textiles, *Separation and Purification Technology* 51, 285-290.

**Fangfang Y.**, Qian Wang., Pengbo Yang., Wei Cong.(2016) Transport properties of amino acid ions at isoelectric point in electrodialysis, *Separation and Purification Technology*, 168, 257–264.

**F. Smaghe.**, (1992) Recovery of calcium tartrate and calcium malate in effluent from grape sugar production by electrodialysis, *Bioresource tech.*, 39, 185-189.

**F.Schab**, L.Muhr, R.Bounaceur, M.Théoleyre.,G.Grévillot, (2010) Modeling of weak acid conversion in a EDI cell, *Separation Science and Technology*, 45, 1015-1024.

**Ganzi G.C.**, Egozy Y., Guiffrada A., Jha A.D. (1987) High purity water by electrodeionisation: performance of the ion pure continuous deionization systems., *Ultrapure Water*, 4(3): 43-50.

**Gao.M.**, Makoto.H, Michiteru.K, Hirokazu.T, Tadashi.H, (2004) Production of L-lactic acid by electrodialysis fermentation (EDF), *Process Biochemistry*, 39, 1903-1907.

**Gao.M**, Michiteru.K, Rie.G, Hirokazu.T, Makoto.H, Tadashi.H, (2005) Development of a continuous electrodialysis fermentation system for production of lactic acid by *Lactobacillus rhamnosus*, *Process Biochemistry*, 40, 1033-1036.

**Ghalloussi.R.**, WG.Vasquez, N.Bellakhal, C.Larchet, L.Dammak, P.Huguet and D.Grande,(2011) Ageing of ion-exchange membranes used in electrodialysis:investigation of



static parameters, electrolyte permeability and tensile strength, Separation and Purification Technology, 80, 270-275.

**Ghalloussi.R.**, WG.Vasquez, L.Chaabane, C.Larchet, L.Dammak, SV.Deabate, E.Nevakshenova, V.Nikonenko and D.Grande, (2013) Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation, Journal of Membrane Science, 2013, 436, 68-78.

**Goncalves F.**, Fernandes C., Cameira dos Santos P., de Pinho M. N.(2003) Wine tartaric stabilization by electrodialysis and its assessment by the saturation temperature, J. Food Eng,59, 229-235.

**Greiter.M.**, S. Novalin., M. Wendland., K.-D. Kulbe., J. Fischer. (2002) Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand, J. Membr. Sci., 210, 91-102.

**Helfferich F.** (1962) Ion Exchange, 1stEdi: McGraw-Hill, New York.

**Huang.C**, Tongwen Xu, Yaping Zhang, Yanhong Xue, Guangwen Chen, (2007) Application of electrodialysis to the production of organic acids : State-of-the-art and recent development, Journal of Membrane Science, 288, 1-12

**J.S.Jaime-Ferrer.**, E.Couallier, Ph.Viers, G.Durand., M.Rakib, (2008) Three-compartment bipolar electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: role of diffusion of molecular acid, Journal of Membrane Science, 325, 528-536.

**J.S.Jaime-Ferrer**, E.Couallier, Ph.Viers.,M.Rakib, (2009) Two-compartment bipolar electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Modelling, Journal of Membrane Science, 328, 75-80.

**Joo.S.T**, Ramakrishnan.N.R, Tau.C.L, Mustafa.S, Arbakariya.B.A, (2011) Enhanced production of periplasmic interferon alpha -2b by *Escherichia coli* using ion-exchange resin for in-situ removal of acetate in the culture, Biochemical Engineering Journal, 58-59, 124-132.

**Joo.S.T**, Tau.C.L, Mustafa.S, Yew.J.T, Ramakrishnan.N.R, Arbakariya.B.A, (2013) An integrated bioreactor-expanded bed adsorption system for the removal of acetate to enhance the production of alpha-interferon-2b by *Escherichia coli* Process biochemistry, 48, 551-558.

**Keramati.N.**, A. Moheb, M.R. Ehsani, (2010) Effect of operating parameters on NaOH recovery from waste stream of Merox tower using membrane systems: electrodialysis and electrodeionization processes, Desalination, 259, 97-102.

**Korngold.E**, E. De Korosy, F. Rahav, M.F. Taboch, (1970) Fouling of anion selective membranes in electrodialysis, Desalination, 8, 198-222.

- Lewatit. (1992)** Echangeurs d'ions, résines absorbantes et catalyseurs destinés au traitement de l'eau et de solutions diverses, à l'épuration d'eaux résiduelles et à la chimie, Ed Bayer, n°10, 1992, 20p.
- Lteif.R., L.Dammak, C.Larchet and B.Auclair, (1999)** Conductivité électrique membranaire: étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire», *European Polymer Journal*, 35, 1187-1195.
- L.Yu., Q.Guo., J.Hao.,W.Jiang. (2000)**, Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis, *Desalination*, 129, 283-288.
- Lindstrand.V., Sundstrom.G., Jonsson.A.S,(2000)** Fouling of electrodialysis membranes by organic substances, *Desalination*, 128, 91-102.
- Lee.H.J., Moon.S.H., Tsai.S.P, (2002)** Effects of pulsed electric fields on membrane fouling in electrodialysis of NaCl solution containing humate, *Separation and Purification Technology* 27, 89-95.
- Mahmoud A., Muhr L., Vasiluk S., Aleynikoff A., Lapicque F. (2003)** Investigation of transport phenomena in a hybrid ion exchange-electrodialysis system for the removal of copper ions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33: 875-884.
- Mahmoud A., Muhr L, G.Revillot, G.Valentin and F.Lapicque, (2006)** Ohmic drops in the ion-exchange bed of cationic electrodeionisation cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36
- Maurin. E. G, F. ThomINETTE, (2006)** Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions, *J. Membr. Sci.*, 282, 198–204.
- M. Turek., (2002)** Seawater desalination and salt production in a hybrid membrane-thermal process, *Desalination*, 153, 173-177.
- Mohammadi T., Razmi A., Sadrzadeh M. (2004)** Effect of operating parameters on Pb<sup>2+</sup> separation from wastewater using electrodialysis, *Desalination*, 167: 379-385.
- Monzie.I., (2003)**, Echange d'ions pour la production d'eau très pure : Etude des limitations cinétiques par la méthode des micro-colonnes Extension à l' électrodéionisation, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Lorraine.
- Monzie.I., L.Muhr, F.Lapicque., G.Grévillot, (2005)** Mass transfer investigations in electrodeionization processes using the microcolumn technique, *Chemical Engineering Science*, 60, 1389-1399.
- Mikhaylin.S., Bazinet.L.,(2016)** Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control, *Advances in Colloid and Interface Science*, 229, 34-56.
- Novalic.S., F.Jagschits, J.Okwor., K.D.Kulbe., (1995)** Behaviour of citric acid during electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 108, 201-205.

**Park.J.S.**, Lee.H.J., Moon.S.H., (2003) Determination of an optimum frequency of square wave power for fouling mitigation in desalting electrodialysis in the presence of humate, *Separation and Purification Technology*, 30, 101-112.

**P.Brun.**,(1989) *Procédés de Séparation par membrane*, 169-183

**P.Pinacci.**, M.Radaelli. (2002) Recovery of citric acid from fermentation broths by electrodialysis with bipolar membranes, *Desalination*, 148,177-179.

**Pontié.M**, L. Durand-Bourlier, D. Lemordant, J.M. Laine, (1998) Control fouling and cleaning procedures of UF membranes by a streaming potential method, *Sep. Purif. Technol.*, 14, 1–11.

**Pontié.M**, (1999) Effect of aging on UF membranes by a streaming potential (SP) method. *J. Membr. Sci.* 154, 213–220.

**Ramkumar.J**, T. Mukherjee, (2007) Effect of aging on the water sorption and ion exchange studies on Nafion and Dowex resins: transition metal ions-proton exchange systems, *Sep. Purif. Technol.*, 54, 61–70.

**Rehouma A.**, Bouchra.B., Ahmed.H., Laurence.M., (2013) Bipolar membrane electrodialysis and ion exchange hybridizing for dilute organic acid solutions treatment, *Desalination and Water Treatment*, 51, 511-517.

**Resbeut S.**, Pourcelly G., Sandeaux R., Gavach C.,(1998) Electromembrane processes for waste stream treatment: electrodialysis applied to the demineralization of phenylalanine solutions, *Desalination*,120, 235-245.

**Rochaix C.** (1996) *Electrochimie : Thermodynamique-Cinétique*.

**Rodrigues. M.A.S.**, R.F. Dalla Costa, A.M. Bernardes, J. Zoppas Ferreira, (2001) Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electrodialysis, *Electrochim. Acta*, 47, 753–758.

**R.K. Nagarale.**, G.S. Gohil., Vinod K. Shahi. (2005) Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Advances in colloid and interface Science*, 119: 97 – 130

**ROUX-de.BALMANN.**, E.CASADEMONT. (2006) *Electrodialyse, Techniques de l'ingénieur*, J-2840, Éditions Techniques de l'Ingénieur.

**Smara A.**, Delimi R., Poinignon C., Sandeaux J. (2005) Electroextraction of heavy metals from diluted solutions by a process combining ion-exchange resins and membranes, *Separation and Purification Technology*, 44: 271-277.

**Strathmann.H**, G.H. Koops, (2000) Process economics of electrodialytic water dissociation for the production of acid and base, in: A.J.B. Kemperman (Ed.), *Handbook on Bipolar Membrane Technology*, Twente University Press, enschede, 191-220.

**Tongwen.Xe.**, Y.Weihua, (2001) Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization, *Journal of Membrane Science*, 2001, 190, 159-166.

**Urano.K**, T. Ase, Y. Naito, (1984) Recovery of acid from wastewater by electrodialysis, *Desalination*, 51, 213-26.

**Vasquez.WG.**, R.Ghalloussi, L.Dammak, C.Larchet, V.Nikonenko and D.Grande, (2014) Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite, *Journal of Membrane Science*, 452, 104-116.

**Vasquez.W.G.**, Dammak.L., C.Larchet., V. Nikonenko., D.Grande (2016) Effects of acid–base cleaning procedure on structure and properties of anion-exchange membranes used in electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 507, 12-23.

**Vasilyuk S.L.**, Maltseva T.V., Belyakov V.N. (2004) Influence of water hardness on removal of copper ions by ion-exchange-assisted electrodialysis, *Desalination*, 162: 249-254.

**Vertova.A**, G. Aricci, S. Rondinini, R. Miglio, L. Carnelli, P. D'Olimpio, (2009) Electrodialytic recovery of light carboxylic acids from industrial aqueous waste, *Journal of applied electrochemistry*, 39, 2051-2059.

**Wang.Y**, C. Huang, T. Xu, (2011a) Which is more competitive for production of organic acids, ion-exchange or electrodialysis with bipolar membranes? *Journal of Membrane Science*, 374, 150-156.

**Wang.Y.**, X. Zhang and T.Xu,(2011b) Simulation of Electrodialysis with Bipolar Membranes: Estimation of Process Performance and Energy Consumption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*,50,13911-13921.

**Wei L.** (2010) Etude de l'échange d'ions modulé électriquement: Application du couplage échange d'ions électrodialyse à la séparation de biomolécules, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Lorraine.

**Wei.Lu.**, G.Grévillot., L.Muhr, (2011) ESIEX-Electrical Swing Exchange a Process Coupling Ion Exchange, Carbonic Acid Elution, and Electrochemical Regeneration, *Separation Science and Technology*, 2011, 46, 1861-1867.

**Widiasa.I.N**, P.D. Sutrisna, I.G. Wenten, (2004) Performance of a novel electrodeionization technique during citric acid recovery, *Separation and Purification Technology* 39, 89-97.

**Wood.J**, J.Gifford, J.Arba., M.Shaw, (2009) Production of ultrapure water by continuous electrodeionization, *Desalination*, 250,973-976

**Wozniak.M.J**, K. Prochaska, (2014) Fumaric acid separation from fermentation broth using nanofiltration (NF) and bipolar electrodialysis (EDMB) *Separation and Purification Technology*, 125,179-186

**Yu L.**, Lin A., Zhang L., Chen C., Jiang W.,(2000) Application of electrodialysis to the production of Vitamin C, *Chemical Engineering Journal*, 78,153-157.

**Zhang.Kai.**, Meng Wang, Duo Wang, Congjie Gao, (2009) The energy-saving production of tartaric acid using ion exchange resin-filling bipolar membrane electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 341, 246-251.

# Annexes

## Annexe A : Résultats expérimentaux pour le cas de la résine faible DIAION WA30

Tableau A-1 : Différents paramètres mesurés pour le compartiment dilué à courant imposé

Temps (min)	Volume sol acide (L)	U (V)	pH	$\sigma$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	[CH <sub>3</sub> COOH] mol/l	nombre de moles restants	P=U*I (W)	Energie consommée (kJ)	Ac <sup>-</sup> régénérés (mol)
0	2	73,1	2,953	446	0,0318	0,09	36,55	0	0
10	1,99	55,4	2,983	263	0,0289	0,0938	27,7	19,275	-0,0039
20	1,98	51,7	3,006	256,4	0,0290	0,0817	25,85	16,065	0,0083
30	1,97	50,9	3,022	255,9	0,028	0,0979	25,45	15,390	-0,0079
50	1,96	48,7	3,027	247,8	0,0230	0,0991	24,35	29,880	-0,0091
70	1,95	47,3	3,063	236,6	0,0226	0,0982	23,65	28,800	-0,0082
100	1,94	46,6	3,09	232,2	0,022	0,0876	23,3	42,255	0,0023
120	1,93	47,2	3,118	232,1	0,018	0,0897	23,6	28,140	0,0002
150	1,92	47,8	3,129	222,6	0,0196	0,0813	23,9	42,750	0,0086
180	1,91	49,2	3,179	221,7	0,0175	0,0733	24,6	43,650	0,0166
200	1,9	51,3	3,2	220,1	0,0133	0,0752	25,65	30,150	0,0147
230	1,89	54,5	3,182	192,6	0,0113	0,0728	27,25	47,610	0,0171
300	1,88	65,5	3,279	226,3	0,0084	0,0758	32,75	126	0,0142
315	1,87	67,8	3,28	142,7	0,0074	0,0753	33,9	29,99	0,0146

Tableau A-2 : Différents paramètres mesurés pour le compartiment concentré à courant imposé

Temps (min)	Volume sol acide(L)	U (V)	pH	$\sigma$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	[CH <sub>3</sub> COOH] mol/l	P=U*I (W)	Energie consommée (kJ)	Ac <sup>-</sup> transférés (mol)
0	2	73,1	3,001	263,3	0,0310	36,55	0	0
10	1,99	55,4	2,994	283,6	0,0319	27,7	19,275	0,0019
20	1,98	51,7	2,979	341	0,0379	25,85	16,065	0,0140
30	1,97	50,9	2,949	380	0,0308	25,45	15,390	-0,0003
50	1,96	48,7	2,922	439	0,0353	24,35	29,880	0,0085
70	1,95	47,3	2,885	510	0,0362	23,65	28,800	0,0102
100	1,94	46,6	2,828	611	0,0420	23,3	42,255	0,0215
120	1,93	47,2	2,808	681	0,0444	23,6	28,140	0,0262
150	1,92	47,8	2,762	795	0,0482	23,9	42,750	0,0336
180	1,91	49,2	2,718	911	0,0540	24,6	43,650	0,0448
200	1,9	51,3	2,677	1028	0,0573	25,65	30,150	0,0511
230	1,89	54,5	2,579	1166	0,0608	27,25	47,610	0,0575
300	1,88	65,5	2,623	1116	0,0621	32,75	126	0,0600
315	1,87	67,8	2,668	1223	0,0633	33,9	29,99	0,0624

**Annexe B : Résultats expérimentaux pour le cas de la résine anionique forte  
AMBERSEP 900**

Tableau B-1 : Différents paramètres mesurés pour le compartiment dilué à courant imposé

Temp s (min)	Volume sol acide(L )	U (V)	pH	$\sigma$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	[CH <sub>3</sub> COOH ) mol/l	nombre de moles restants	P=U*I (W)	Energie consommée (kJ)	Ac <sup>-</sup> régénéré (mol)
0	2	40,7	3,17 4	249,2	0,0322	0,0658	20,35	0	0
10	1,99	34,5	3,25 2	235,8	0,0295	0,0661	17,25	11,280	-0,0003
20	1,98	35,8	3,26 7	229,3	0,0314	0,0568	17,9	10,545	0,0089
40	1,97	37,2	3,28 6	216,5	0,0276	0,0610	18,6	21,900	0,0047
70	1,96	37,6	3,32 1	193,8	0,0220	0,0649	18,8	33,660	0,0008
100	1,95	38,6	3,38 9	168,3	0,0193	0,0666	19,3	34,290	-0,0008
130	1,94	40,1	3,47 2	148,5	0,0137	0,0667	20,05	35,415	-0,0009
160	1,93	42,6	3,59 9	126,3	0,0101	0,0703	21,3	37,215	-0,0045
190	1,92	45,8	3,74 3	98,7	0,0073	0,0647	22,9	39,780	0,0010
220	1,91	45,7	4,01 7	78,8	0,0055	0,0590	22,85	41,175	0,0067
250	1,9	42,2	4,39 8	73,3	0,0051	0,0522	21,1	39,555	0,0135
280	1,89	39,4	4,76 7	57,6	0,0047	0,0448	19,7	36,720	0,0209
310	1,88	37,6	5,14 2	54,1	0,0042	0,0320	18,8	34,650	0,0337



Tableau B-2 : Différents paramètres mesurés pour le compartiment concentré à courant imposé.

Temps (min)	Volume sol acide(L)	U (V)	pH	$\sigma$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	[CH <sub>3</sub> COOH] mol/l	P=U*I (W)	Energie consommée (kJ)	Ac <sup>-</sup> transférés (mol)
0	2	40,7	3,231	304,4	0,0323	20,35	0	0
10	1,99	34,5	3,111	356	0,0349	17,25	11,280	0,0049
20	1,98	35,8	3,061	417,2	0,0376	17,9	10,545	0,0102
40	1,97	37,2	3,003	456	0,0394	18,6	21,900	0,0136
70	1,96	37,6	2,979	576	0,0431	18,8	33,660	0,0209
100	1,95	38,6	2,969	634,2	0,0449	19,3	34,290	0,0246
130	1,94	40,1	2,951	668,7	0,0506	20,05	35,415	0,0356
160	1,93	42,6	2,93	720,8	0,0524	21,3	37,215	0,0392
190	1,92	45,8	2,913	788,5	0,0580	22,9	39,780	0,0500
220	1,91	45,7	2,852	889	0,0625	22,85	41,175	0,0586
250	1,9	42,2	2,831	933,6	0,0652	21,1	39,555	0,0638
280	1,89	39,4	2,814	956,3	0,0670	19,7	36,720	0,0673
310	1,88	37,6	2,796	995,7	0,0689	18,8	34,650	0,0707

**Annexe C: Résultats expérimentaux pour le cas du système DIAION WA 30  
(Compartiment de dilution) -AMBERLITE IRN77 (Compartiment de concentration)**

Tableau C-1 : Différents paramètres mesurés pour le compartiment dilué à courant imposé.

Temps (min)	Volume sol acide(L)	U (V)	pH	$\sigma$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	[CH <sub>3</sub> COOH] mol/l	nombre de moles restants sur la résine	P=U*I (W)	Energie consommée (kJ)	Ac <sup>-</sup> régénéré (mol)
0	2	36,1	2,745	334,6	0,0315	0,09	18,05	0	0
10	1,99	35,8	2,77	280,4	0,0297	0,0895	17,9	10,785	0,0005
20	1,98	35,8	2,78	263,9	0,0294	0,0897	17,9	10,740	0,0002
30	1,97	37,1	2,784	232,7	0,0288	0,0892	18,55	10,935	0,0007
50	1,96	37,5	2,815	228,4	0,0284	0,0853	18,75	22,380	0,0046
70	1,95	38,2	2,818	219,1	0,0253	0,0887	19,1	22,710	0,0012
100	1,94	39,3	2,831	206,6	0,0225	0,0878	19,65	34,875	0,0021
120	1,93	40,7	2,872	196,9	0,0220	0,0871	20,35	24	0,0028
150	1,92	41,4	2,897	194,3	0,0195	0,0713	20,7	36,945	0,0186
180	1,91	43,5	2,882	192,8	0,0175	0,0547	21,75	38,205	0,0352
200	1,9	44,5	2,893	187,6	0,0164	0,0483	22,25	26,400	0,0416
230	1,89	38,8	2,909	185,8	0,0156	0,0380	19,4	37,485	0,0519
260	1,88	40,5	2,913	177,7	0,0171	0,0202	20,25	35,685	0,0697
290	1,87	41,7	2,936	170,5	0,0162	0,0025	20,85	36,990	0,0879
320	1,86	43,7	2,947	165,6	0,0158	0,0425	21,85	38,430	0,1321

Tableau C-2 : Différents paramètres mesurés pour le compartiment concentré à courant imposé.

Temps (min)	Volume sol acide(L)	U (V)	pH	$\sigma$ ( $\mu\text{S/cm}$ )	[CH <sub>3</sub> COOH] mol/l	P=U*I (W)	Energie consommée (kJ)	Ac transférés (mol)
0	2	36,1	2,913	280,7	0,0289	18,05	0	0
10	1,99	35,8	2,857	305,2	0,0309	17,9	10,785	0,0040
20	1,98	35,8	2,813	327,5	0,0311	17,9	10,740	0,0043
30	1,97	37,1	2,758	343	0,0321	18,55	10,935	0,0062
50	1,96	37,5	2,752	422,8	0,0344	18,75	22,380	0,0108
70	1,95	38,2	2,743	523,7	0,0357	19,1	22,710	0,0134
100	1,94	39,3	2,692	614,3	0,0391	19,65	34,875	0,0199
120	1,93	40,7	2,607	623,1	0,0400	20,35	24	0,0216
150	1,92	41,4	2,571	764	0,0506	20,7	36,945	0,0422
180	1,91	43,5	2,466	828	0,0613	21,75	38,205	0,0625
200	1,9	44,5	2,385	1165	0,0658	22,25	26,400	0,0711
230	1,89	38,8	2,363	1207	0,0720	19,4	37,485	0,0830
260	1,88	40,5	2,348	1241	0,0798	20,25	35,685	0,0978
290	1,87	41,7	2,326	1329	0,0904	20,85	36,990	0,1178
320	1,86	43,7	2,296	1369	0,1143	21,85	38,430	0,1626

**Annexe D : Résultats expérimentaux pour le cas du système AMBERSEP 900  
(Compartiment de dilution) - AMBERLITE IRN77 (Compartiment de concentration)**

Tableau D-1 : Différents paramètres mesurés pour le compartiment dilué à courant imposé.

Temps (min)	Volume sol acide(L)	U (V)	pH	$\sigma$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	[CH <sub>3</sub> COOH] mol/l	nombre de moles restants sur la résine	P=U*I (W)	Energie consommée (kJ)	Ac <sup>-</sup> régénéré (mol)
0	2,046	21,8	3,35	282,3	0,0331	0,0547	10,9	0	0
15	2,036	22,5	3,58	269,4	0,0284	0,0556	11,25	9,9675	-0,0008
30	2,026	22,9	3,54	259,9	0,0268	0,0540	11,45	10,215	0,0007
45	2,016	23,5	3,7	249,2	0,0245	0,0520	11,75	10,440	0,0026
60	2,006	23,9	3,79	237,1	0,0222	0,0529	11,95	10,665	0,0018
75	1,996	24,5	3,82	224,4	0,0199	0,0526	12,25	10,890	0,0021
90	1,986	25,3	3,83	212	0,0180	0,0519	12,65	11,205	0,0028
105	1,976	26,4	3,97	197,8	0,0157	0,0491	13,2	11,6325	0,0055
120	1,966	27,7	3,98	184,3	0,0134	0,0502	13,85	12,172	0,0045
135	1,956	28,5	4,04	173,5	0,0119	0,0485	14,25	12,645	0,0061
150	1,946	29,8	4,1	160,4	0,0102	0,0485	14,9	13,117	0,0062
165	1,936	32,7	4,12	142,3	0,0082	0,0490	16,35	14,062	0,0057
180	1,926	34,3	4,17	129,8	0,0068	0,0471	17,15	15,075	0,0076
195	1,916	35,6	4,27	116,1	0,0055	0,0443	17,8	15,727	0,0103
210	1,906	37,7	4,29	101,3	0,0041	0,0448	18,85	16,492	0,0099
225	1,896	38,4	4,4	87,1	0,0031	0,0423	19,2	17,122	0,0123
240	1,886	37,5	4,44	73,3	0,0022	0,0419	18,75	17,077	0,0128
255	1,876	36,2	4,52	62,5	0,0016	0,0383	18,1	16,582	0,0163
270	1,866	34,7	4,63	53,5	0,0012	0,0354	17,35	15,952	0,0193
285	1,856	33,1	4,77	45,7	0,0009	0,0385	16,55	15,255	0,0167
300	1,846	32,3	4,92	38,1	0,0007	0,0355	16,15	14,715	0,0192

Tableau D-2 : Différents paramètres mesurés pour le compartiment concentré à courant imposé.

Temp s (min)	Volume sol acide(L )	U (V)	pH	$\sigma$ ( $\mu\text{S/cm}$ )	[CH <sub>3</sub> COOH <th>P=U*I (W)</th> <th>Energie consommé e (kJ)</th> <th>Ac transférés (mol)</th>	P=U*I (W)	Energie consommé e (kJ)	Ac transférés (mol)
0	2,046	21,8	3,35	357	0,0331	10,9	0	0
15	2,036	22,5	3,39	372	0,0368	11,25	9,967	0,0078
30	2,026	22,9	3,44	416	0,0392	11,45	10,215	0,0132
45	2,016	23,5	3,49	442	0,0415	11,75	10,440	0,0187
60	2,006	23,9	3,41	474	0,0434	11,95	10,665	0,0219
75	1,996	24,5	3,4	495	0,0459	12,25	10,890	0,0269
90	1,986	25,3	3,39	516	0,0484	12,65	11,205	0,0319
105	1,976	26,4	3,41	533	0,0513	13,2	11,632	0,0383
120	1,966	27,7	3,42	550	0,0533	13,85	12,172	0,0425
135	1,956	28,5	3,44	563	0,0553	14,25	12,645	0,046
150	1,946	29,8	3,41	570	0,0573	14,9	13,117	0,0504
165	1,936	32,7	3,38	589	0,0594	16,35	14,062	0,0544
180	1,926	34,3	3,44	603	0,0614	17,15	15,075	0,0592
195	1,916	35,6	3,4	615	0,0643	17,8	15,727	0,0645
210	1,906	37,7	3,36	628	0,0661	18,85	16,492	0,0675
225	1,896	38,4	3,39	639	0,0681	19,2	17,122	0,0718
240	1,886	37,5	3,3	652	0,0700	18,75	17,077	0,0744
255	1,876	36,2	3,32	664	0,0724	18,1	16,582	0,0795
270	1,866	34,7	3,31	673	0,0744	17,35	15,952	0,0832
285	1,856	33,1	3,38	689	0,0725	16,55	15,255	0,0804
300	1,846	32,3	3,33	672	0,0747	16,15	14,715	0,0840

## **Etude d'un procédé hybride de séparation couplant l'électrodialyse à membrane bipolaire et l'échange d'ions : Application à la valorisation de solutions diluées d'acide organique**

### **Résumé**

Le présent travail est dédié à l'étude d'un procédé hybride couplant l'électrodialyse à membrane bipolaire et l'échange d'ions. Cette étude est appliquée au traitement de solutions diluées d'acide acétique. L'objectif est double : acquérir une compréhension théorique des processus de transfert et des mécanismes qui impactent la consommation énergétique de ce système hybride et, de façon plus appliquée, proposer une configuration de cellule qui permette d'éliminer l'acide de la solution traitée en la transférant vers un compartiment de concentration. Cette configuration doit permettre d'obtenir le taux de purification le plus élevé possible tout en minimisant la consommation d'énergie. Des critères visant à optimiser le choix des résines échangeuses d'ions (fortes ou faibles) dans les compartiments de dilution sont proposés. L'intérêt de l'utilisation d'une résine cationique forte sous forme  $H^+$  dans le compartiment de concentration est par ailleurs mise en évidence, conduisant à une diminution de la résistance du compartiment et de ce fait de la consommation d'énergie. Une étude réalisée sur des systèmes « couplés » et « découplés » a permis d'identifier les contributions résistives des différents éléments de l'empilement. Cette approche a conduit à la détermination des paramètres d'un modèle qui permet de prévoir la résistance électrique d'un lit de résine dans une solution donnée. Les consommations spécifiques d'énergie (kWh/kg d'acide transféré) ont été évaluées en fonction du taux de purification souhaité. L'ensemble de l'étude a permis d'établir des recommandations pour la conception de la cellule et pour le choix des paramètres opératoires.

**Mots clés** : Procédé hybride de séparation - Echange d'ions - Electrodialyse à membrane bipolaire – Récupération d'acides organiques -Traitement de solutions diluées.

## **Study of a hybrid separation process coupling bipolar membrane electrodialysis and ion exchange : Application to dilute organic acids recovery**

### **Abstract**

This work is dedicated to the study of a hybrid separation process involving bipolar membrane electrodialysis and ion exchange. This study is applied to the treatment of diluted effluents. The aim is first to acquire a theoretical understanding of transfer processes and mechanisms that affect energy consumption of this hybrid system. Then, in a more applied way, the objective is to be able to propose a cell configuration that allows to remove the acid from the treated solution by transferring it to a concentration compartment. This configuration must allow to obtain the highest purification rates as possible while minimizing energy consumption. Criteria aiming at optimizing ion exchange resins (strong or weak) in dilution compartment are proposed. The interest of the introduction of strong cationic resin under  $H^+$  form in the concentrated compartment is highlighted, as it enables reducing compartment resistance and hence energy consumption. Furthermore, experimental measurements successively conducted with “decoupled” and “coupled” systems identified resistive contributions of the different elements of the stack. This approach led to the determination of parameters of a model which predicts the resin bed electrical resistance in a given solution. Specific energy consumption (kWh/Kg transferred acid) was evaluated as a function of the desired purification rate. All the work led to recommendations for the cell design and for the choice of operating parameters.

**Keywords** : Hybrid separation process – Ion exchange – Bipolar membrane electrodialysis – Organic acid recovery - Diluted solutions treatment