HAL
open science

Étude comparative des procédés d'électrodialyse et d'électrodéionisation : application à la fabrication d'acide lactique

Frédéric Schab

▶ To cite this version:

Frédéric Schab. Étude comparative des procédés d'électrodialyse et d'électrodéionisation : application à la fabrication d'acide lactique. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL035N . tel-01754524

HAL Id: tel-01754524
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754524v1

Submitted on 23 Jul 2021

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE DOCTORALE : RP2E
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique-CNRS

THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Frédéric SCHAB
Ingénieur ENSIC

ÉTUDE COMPARATIVE DES PROCÉDÉS D'ÉLECTRODIALYSE ET D'ÉLECTRODÉIONISATION

APPLICATION À LA FABRICATION D'ACIDE LACTIQUE

Soutenue le 25 juin 2007

Jury

Rapporteurs :
W.HOELL, Professeur, Institute for Technical Chemistry, Forschungszentrum- Karlsruhe
D. SACCO, Professeur, Université de Perpignan

Examinateurs :
F. LAPICQUE, Directeur de recherche CNRS, LSGC, Nancy
L. DAVID, Ingénieur R&D, Novasep
L. MUHR, Maitre de Conférence, LSGC-ENSIC, Nancy
G. GREVILLOT, Directeur de recherche CNRS, LSGC, Nancy

Sommaire

Introduction générale ……15

Chapitre 1 – étude bibliographique ……21

Première partie : propriétés de l'échange d'ions ……..21

A. Introduction.....24

B. Historique 25

C. Structure des échangeurs 26
C.1 Squelettes polystyréniques.....26
C.2 Squelettes polyacryliques.....27

D. Caractérisation des résines.....28
D.1 Capacité d'échange 28
D.2 Gonflement.....29
D.3 Principe d'exclusion de Donnan 30

E. Equilibre d'échange d'ions 31
E.1 Définition des fractions ioniques.....31
E.2 Loi d'action de masse.....31
E.2.1 Coefficient de sélectivité 31
E.2.2 Cas d'un échange d'ions monovalents 32
E.2.3 Cas d'un échange d'ions mono-divalent 33
E.2.4 Sélectivité 34

F. Cinétique d'échange d'ions.....35
F.1 Détermination de l'épaisseur de couche limite.....36
F.2 Détermination de l'étape limitante 37

G. Mise en œuvre industrielle 39
G.1 Front de saturation 40
G.2 Vitesse de propagation moyenne du front.....41
G.3 Forme du front de saturation.....42
G.4 Front de percée.....43
G.5 Phase de régénération.....43

Deuxième partie : Propriétés de l'électrodialyse 45

A. L'électrodialyse : une technique hybride.....48
A.1 Dialyse 48
A.2 Généralités sur l'électrolyse.....49
A.3 Résistance et énergie consommée.....50
A.4 Mobilité ionique.....50
A.5 Rappel des grandeurs couramment utilisées en électrochimie.....51

B. Electrodialyse **.....52**
B.1 Principe de l'électrodialyse conventionnelle à deux compartiments.....52
B.2 Autres configurations d'empilement 53
B.2.1 Electrodialyseur à trois circuits 53
B.2.2 Electrodialyseur à quatre circuits 54
B.3 Vocabulaire 55
B.4 Applications 56

C. Principe des membranes homopolaires.....57
C.1 Préparation des membranes.....57
C.2 Membranes hétérogènes.....58
C.3 Membranes homogènes.....58
C.4 Applications spécifiques 59

D. Limitations.....59
D.1 Nombre de transport et permsélectivité 59
D.2 Phénomène de polarisation primaire.....60
D.3 Courant limite 62
D.4 Osmose et électro-osmose.....65
D.5 Conductivité et résistance des membranes.....66
D.6 Colmatage 66
D.7 Effet Joule 66

Troisième partie : l'électrodialyse à membranes bipolaires (EDMB) – à la recherche d'un procédé propre ……..67

A. Les membranes bipolaires : historique et développement 70

B. Applications des membranes bipolaires.....71
B.1 Production d'acide.....71
B.2 Electro-acidification – Electro-alcalinisation.....72
B.3 Dissociation de l'alcool.....73

C. Phénomène de dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires 73
C.1 Courbes I-V d'une membrane bipolaire.....73
C.2 Dissociation spontanée de l'eau 75
C.3 Mécanisme de dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire 75
C.4 Approche théorique.....77
C.5 Approche énergétique 79
C.6 Catalyseurs de la réaction.....79

D. Facteurs limitants de l'EDMB 83

Quatrième partie : l'électrodéionisation (EDI) – un procédé de haute purification ….85

A. Introduction.....88

B. Historique.....88

C. Applications de l'EDI.....90

D. Principe 91

E. Technologie actuelle 92

Cinquième partie : application des techniques électromembranaires à la production d'acide lactique ……93

A. Aperçu des techniques de traitement des sels d'acides organiques.....96

B. Extraction du lactate hors du milieu de fermentation 97
B.1 Electrodialyse conventionnelle 97
B.2 Electrodéionisation.....98
B.3 Bioréacteur électrocinétique.....98

C. Conversion du lactate de sodium en acide lactique 99
C.1 Réacteur électrochimique.....99
C.2 Electro-substitution à trois compartiments.....99
C.3 Electrométhathèse à quatre compartiments.....100
C.4 Electrodialyse à membranes bipolaires 101
C.5 Synthèse des performances 103

Chapitre 2 - Expériences de production d'acide lactique en continu 107

A. Introduction sur la production d'acide lactique par fermentation **107**

B. Principe du couplage Fermenteur – REED 108

C. Matériel et méthodes.....110
C.1 Souche utilisée.....110
C.2 Milieux de culture 110
C.2.1 Milieux de revivification, de préculture et de production.....111
C.2.2 Milieux d'alimentation en mode continu 111
C.3 Préparation de l'inoculum 111
C.3.1 Revivification.....111
C.3.2 Préculture 111
C.4 Culture de production.....112
C.5 Méthodes analytiques.....112
C.5.1 Caractérisation de la biomasse 112
C.5.2 Détermination des concentrations en saccharose et en acide lactique 112

D. Expérience de fermentation témoin.....113

E. Description du procédé de production continue (Fermenteur + REED) 116
E.1 Principe de fonctionnement du pilote.....116
E.2 Schéma du procédé.....116
E.3 Régulation du système.....117
E.4 Méthode d'anti-encrassement des membranes.....118
E.5 Mode opératoire.....118

F. Résultats : influence du REED sur la fermentation 119
F.1 Première expérience.....119
F.2 Deuxième expérience.....123
F.2.1 Suivi des concentrations 123
F.2.2 Suivi du pH.....127
F.2.3 Utilisation du dialysat.....128
F.2.4 Bilan de fonctionnement électrique 129
F.2.5 Ajout d'acide lactique – Simulation d'une forte productivité.....131

G. Conversion du lactate de sodium en acide par EDMB.....133
G.1 Principe de la conversion par EDMB 133
G.3 Influence de la concentration du produit et de l'intensité de travail.....137

H. Influence du procédé sur la purification du produit 138
H.1 Composition des effluents au cours du procédé.....138
H.2 Influence sur les anions.....139
H.3 Influence sur les cations.....140
H.4 Influence sur les acides aminés.....140
H.5 Influence sur les espèces non chargées 142
H.6 Comparaison EDMB – Echange d'ions 143

Chapitre 3 - Application de l'EDI à la conversion du lactate de sodium en acide lactique …… ……..147

A. Introduction.....151

B. **Définition du domaine d'étude et des objectifs.....152**
B.1 Présentation du pilote d'électrodialyse 152
B.2 Choix des produit et matériaux 154
B.2.1 Choix du produit.....154
B.2.2 Choix des membranes 154
B.2.3 Choix des résines.....154
B.3 Etude préliminaire sur colonne 155
B.3.1 Choix du produit.....155
B.3.2 Prévision par l'isotherme d'équilibre apparent 155
B.3.3 Front de saturation.....157
B.3.4 Front de régénération 158
B.4 Définition du domaine de concentration étudié 159
B.4.1 Méthode.....159
B.4.2 Résultats 160
B.4.3 Conclusion.....163
B.5 Evaluation du courant limite 163
B.6 Résumé.....164

C. Expériences en mode batch 165
C.1 Configuration EDI à deux compartiments 165
C.2 Configurations testées en batch.....166
C.3 Electrodialyse conventionnelle (ED) 168
C.4 Electrodéionisation (EDI) 168
C.4.1 Protocole.....168
C.4.2 Compartiment lactate 169
C.4.3 Compartiment soude 170
C.4.4 Résistance.....170
C.5 Electrodéionisation suivie échange d'ions (EDI + EI).....170
C.5.1 Protocole.....170
C.5.2 Influence du courant.....171
C.5.3 Influence de la purge de soude.....172
C.5.4 Influence de l'échange d'ions final 172
C.6 Expérience sur résine cationique faible.....172
C.7 Electrodialyse à membranes bipolaires (EDMB).....173
C.8 Electrodéionisation à membranes bipolaires (EDI-MB).....174
C. 9 Comparaison des performances 175

D. Expériences en mode simple passe 180
D.1 Exposé de notre démarche 180
D.2 Résultats en lit cationique en simple passe – lactate/eau 183
D.2.1 Conditions opératoires 183
D.2.2 Suivi de la manipulation côté lactate 184
D.2.3 Suivi de la manipulation côté soude 186
D.2.4 Bilans de transfert 186
D.3 Lit cationique en simple passe – lactate de sodium / H2SO4 188

Chapitre 4 - Elaboration d'un modèle de simulation de l'EDI …….211

A. Description du problème physique.....214
A.1 Objectif.....214
A.2 Hypothèses.....214
A.3 Représentation schématique.....216
A.4 Définition des variables du problème 216

B. **Calcul des paramètres électriques 217**
B.1 Calcul des nombres de transport 217
B.2 Calcul de la conductivité du lit.....217
B.3 Détermination de la conductivité de la phase solide.....218
B.4 Détermination des mobilités.....218
B.5 Détermination du couple I-E 218

C. Mise en équation **.....219**
C.1 Bilans de matière.....219
C.1.1 Bilan sur Na^+.....219
C.1.2 Bilan sur le lactate 219
C.1.3 Electroneutralité.....219
C.2 Equilibre d'échange d'ions.....220
C.3 Equilibre de dissociation 220

D. Conditions initiales.....220

E. Conditions aux limites.....221

F. Résolution du système 221

G. Exploitation des résultats 222

H. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle.....223
H.1 Echange d'ions simple 223
H.2 Electrodialyse.....224
H.3 Electrodéionisation.....224
H.4 Avancement du front dans la colonne en cours d'expérience.....225
H.5 Conductivité et distribution de l'intensité dans le compartiment 230
J.6 Influence de l'intensité de travail 232

I. Résultats prédictifs.....233
I.1 Influence de l'acide 233
I.2 Influence du cation à extraire 234

J. Conclusion 235

Conclusion générale ……237

Références bibliographiques …….....241

Introduction générale

L’acide lactique ($C_3H_6O_3$) est l’un des éléments essentiels pour fournir l’énergie nécessaire aux tissus musculaires. Il est présent dans la grand majorité des formes de vie. Découvert par Charles Guillaume Scheele (1742-1788), l'acide lactique est utilisé dans l'industrie alimentaire comme additif (code E270) en tant que antioxygène, acidifiant ou exhausteur de goût.

Cet acide faible contient un atome asymétrique et se trouve sous deux formes stéréo-isomères : la forme (L+), très répandue dans les organismes animaux, et la forme (D+), plus rare. Deux voies de production majoritaires existent : la synthèse chimique ou la voie biochimique par fermentation à partir de ressources agricoles. Cette dernière méthode constitue 80 % du marché actuel, et permet la production sélective d’un stéréoisomère très pur.

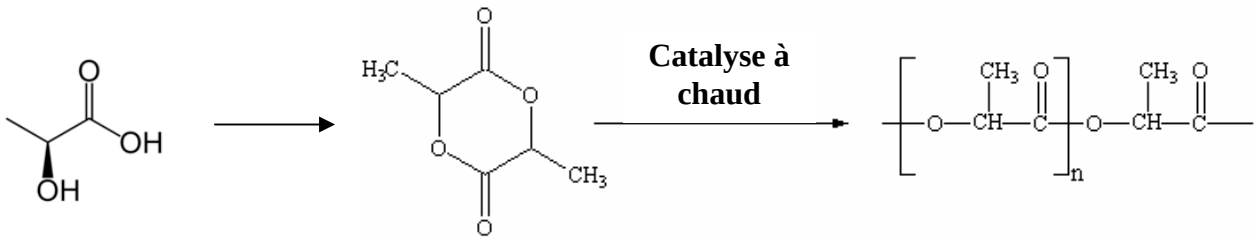
Plus de 70% de l’acide lactique produit est destiné au marché alimentaire (fabrication du fromage, du yogourt, de charcuterie…), mais de nombreuses autres applications existent, parmi lesquelles la synthèse d’herbicides, le traitement de textiles, le nettoyage de surfaces métalliques… Le marché de l’acide lactique bénéficie d’un taux de croissance de 15% par an. En 2000, on en produisait déjà environ 100000 tonnes/an. Purac (Hollande) est le fabriquant majoritaire, avec une capacité de 80000 tonnes/an. Galactic (Belgique), ADM (USA) et Musashino (Japon) sont ses principaux concurrents (Bogaert, 2000).

Au cours des deux dernières décennies, l’intérêt pour l’acide lactique est croissant, via l’un de ses produits dérivés : le PLA (poly(lactic) acid), un polymère biodégradable.

En effet, les matériaux biodégradables présentent une alternative fort intéressante pour contrebalancer l’usage des plastiques traditionnels obtenus par voie synthétique ou pétrochimique. Ces derniers sont chimiquement stables du fait des fortes interactions entre leurs éléments constitutifs et leur recyclage présente des difficultés tant économiques qu’environnementales.

Les premiers matériaux biodégradables apparaissent dès 1980, et combinent matériaux synthétiques et naturels : cependant, leur taux de dégradation ou leurs propriétés mécaniques s’avèrent insatisfaisants. Ce n’est qu’avec l’apparition du PLA (poly(lactic) acids) et du PHB (polyhydroxybutyrates) que l’on réussit enfin à obtenir des matériaux à la fois résistants et parfaitement biodégradables.

Le PLA est obtenu par polymérisation d’un intermédiaire réactionnel : le lactide, diester cyclique issu de l’acide lactique.



Lactide **Poly(lactic acid)**

De nombreuses recherches visant à améliorer le procédé de synthèse et la qualité du produit finale sont menées.

Les avantages du PLA sont multiples :

- Propriétés mécaniques et physiques proches des polymères de synthèse courants.
- Dégradation du PLA par hydrolyse sans catalyse enzymatique exigée
- Incinération sans émanation de gaz corrosifs
- Biocompabilité : possibilités d'applications médicales (prothèses…) et pharmaceutiques ou dans le domaine de l'hygiène personnelle (couches, compresses…).

Un très vaste panel d'applications s'offre au PLA aussi bien dans le secteur agricole (toiles protectrices pour les cultures…) que l'industrie textile ou l'emballage de produits alimentaires. Le marché des polymères biodégradables est estimé par l'Union Européenne à 1,145 millions de tonnes (1997) : le PLA se positionne comme l'un des plus prometteurs. On peut espérer une production d'environ 390 000 tonnes pour 2008 (Bogaert, 2000). Le prix de vente du PLA reste encore assez élevé mais devrait diminuer avec la mise en place progressive d'unités de fabrication à grande échelle.

Dans ce contexte économique favorable, les progrès constants des techniques électro-membranaires imposent ces dernières comme un soutien prometteur pour le développement des procédés de production d'acide lactique. L'application au niveau industriel de l'électrodialyse conventionnelle (ED) dans le domaine agro-alimentaire (déminéralisation du lactosérum, stabilisation tartrique du vin…) ouvre déjà de nombreuses perspectives d'avenir pour cette technique. De multiples travaux universitaires et privés contribuent à son expansion en affinant les performances du procédé (améliorations des caractéristiques des membranes…) ou en explorant de nouveaux marchés potentiels.

Depuis une dizaine d'années, le traitement d'acide lactique fait l'objet d'un nombre croissant de travaux dans le cadre des recherches sur les techniques de séparations électro-membranaires, sans qu'aucun procédé ne se soit encore imposé à grande échelle. Les configurations d'électrodialyse classiques présentent des difficultés (consommation énergétique élevée, taux de purification insatisfaisant, pertes de produit, rejets…) qui s'opposent à la mise en place industrielle de telles installations.

La prospection de procédés innovants s'avère donc indispensable pour faire tomber ces verrous. Conjointement à la hausse d'intérêt pour l'électrodialyse, de nouveaux procédés dérivés ont donc vu le jour au cours des dernières décennies, parmi lesquels :

- L'électrodialyse à membranes bipolaires (EDMB) : bénéficiant de l'engouement pour le développement durable et la « chimie verte », l'EDMB apparaît comme une technique séduisante et modulable. Diverses opérations de purification, de stabilisation de pH ou de conversion d'acide, sans utilisation ni production d'effluents polluants, sont réalisables. L'EDMB permet notamment de convertir le lactate de sodium en acide lactique. De premières installations industrielles sont déjà en fonctionnement.

- L'électrodéionisation (EDI) : en réponse aux nouvelles exigences industrielles, notamment dans le domaine de l'électronique, l'EDI est une technique hybride entre l'électrodialyse et l'échange d'ions sur résine qui permet d'atteindre des taux de purification très élevés tout en oeuvrant en production continue. L'EDI est déjà commercialisée pour produire de l'eau ultra-pure, néanmoins son champ d'application est encore limité, et les mécanismes de fonctionnement intrinsèque du couplage résine-électrodialyse sont encore mal connus de la communauté scientifique.

L'objectif de notre travail est d'investiguer les potentialités de ces nouveaux procédés en comparant diverses architectures d'électrodialyse, et ceci afin de répondre à deux besoins :

- L'extraction de lactate hors du fermenteur, dans le cadre d'une production par voie biochimique : une production en continu est recherchée.
- La conversion de lactate de sodium en acide lactique : l'atteinte d'un taux de conversion très élevé est notre cible prioritaire.

Dans un premier temps, une étude bibliographique sur l'échange d'ions et les techniques électro-membranaires que nous venons d'évoquer sera présentée. Un aperçu des travaux d'ors et déjà effectués sur la production d'acide lactique par électrodialyse nous permettra également de mieux cibler nos objectifs.

Le deuxième chapitre de ce rapport porte sur la production en continu d'acide lactique à l'aide d'un couplage fermenteur – électrodialyseur. Une étape d'EDMB permet ensuite d'obtenir le produit final. Les essais réalisés à l'échelle du pilote semi-industriel mettent en évidence les avantages des techniques électro-membranaires pour cette application, mais également les paramètres responsables d'une baisse d'efficacité lors de l'étape finale de conversion de l'acide.

Sur la base de ces observations, une étude de laboratoire visant à pallier aux problèmes sus-cités est ensuite mise en œuvre, et relatée dans le troisième chapitre. Afin d'améliorer la pureté de l'acide lactique final, nous développerons puis comparerons diverses architectures d'EDI. Une mise en œuvre pratique des procédés étudiés étant visée, nous introduirons une approche économique des résultats.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre consistera en une modélisation informatique d'un compartiment d'EDI qui nous permettra de visualiser l'évolution des paramètres au sein de la cellule lors d'une étape de conversion d'acide lactique.

Chapitre 1
Etude bibliographique

Première partie : propriétés de l'échange d'ions

Sommaire

A. Introduction **24**

B. Historique **25**

C. Structure des échangeurs **26**
C.1 Squelettes polystyréniques 26
C.2 Squelettes polyacryliques 27

D. Caractérisation des résines **28**
D.1 Capacité d'échange 28
D.2 Gonflement 29
D.3 Principe d'exclusion de Donnan 30

E. Equilibre d'échange d'ions **31**
E.1 Définition des fractions ioniques 31
E.2 Loi d'action de masse 31
E.2.1 Coefficient de sélectivité 31
E.2.2 Cas d'un échange d'ions monovalents 32
E.2.3 Cas d'un échange d'ions mono-divalent 33
E.2.4 Sélectivité 34

F. Cinétique d'échange d'ions **35**
F.1 Détermination de l'épaisseur de couche limite 36
F.2 Détermination de l'étape limitante 37

G. Mise en œuvre industrielle **39**
G.1 Front de saturation 40
G.2 Vitesse de propagation moyenne du front 41
G.3 Forme du front de saturation 42
G.4 Front de percée 43
G.5 Phase de régénération 43

A. Introduction

L'échange d'ions est un procédé de séparation courant, largement employé dans le domaine industriel. Son rôle est d'extraire d'une solution certains ions, et trouve différentes applications, telles que :

- Déminéralisation d'une solution
- Substitution d'ions nocifs par d'autres inoffensifs
- Récupération d'ions précieux
- Séparation de composés

Plusieurs types de matériaux sont utilisés pour l'échange d'ions, notamment les échangeurs minéraux (aluminosilicates, zéolithes), et les résines échangeuses d'ions, qui nous intéressent tout particulièrement dans le cadre de ce travail. Les résines échangeuses d'ions sont des solides insolubles faisant partie de la classe des polymères greffés : elles portent des groupements ioniques chargés positivement ou négativement. Ces charges sont neutralisées par des ions de signe opposé, appelés contre-ions. Au contact d'une solution chargée, les résines peuvent échanger les contre-ions qu'elles contiennent avec d'autres ions de même signe.

La réaction d'échange est en général une réaction équilibrée de la forme:

$$bR_{és}-A+aB_b \leftrightarrow aR_{és}-B+bA_a$$

Où R représente la résine, A et B sont les contre-ions échangés, et a et b représentent respectivement les valences des ions A et B.

Deux familles de résines échangeuses se distinguent :

- Les résines cationiques : elles sont chargées négativement et portent des contre-ions échangeables chargés positivement.
- Les résines anioniques : elles sont chargées positivement, et portent des contre-ions échangeables chargés négativement.

Pour chaque famille, il existe des résines dites fortes et d'autres dites faibles en fonction de leur acidité ou de leur basicité.

B. Historique

Dès le milieu du XIXème siècle, Thompson et Way mettent en évidence le phénomène d'échange d'ions : en faisant percoler du sulfate d'ammonium sur des terres arables, ils observent une substitution de l'ammonium par du calcium (Dardel, 1998). A l'origine, des produits naturels sont utilisés pour exploiter le phénomène : terres, silices, alumines. En 1905, notamment, Gans réussit l'adoucissement de l'eau sur un aluminosilicate de sodium.

Mais c'est en 1925 que Adams et Holmes synthétisent les premiers matériaux échangeurs de cations (résines formophénoliques) et d'anions (résines aminophénoliques). Dix ans plus tard, Liebknecht et Smit réalisent le premier charbon sulfoné échangeur de cations. Avec l'amélioration des propriétés mécaniques et chimiques des matériaux, la voie est désormais ouverte pour une utilisation industrielle des échangeurs d'ions.

Les matériaux ont par la suite évolué : en 1944, D'Alelio invente la première résine échangeuse de cations à base polystyrène (polystyrène sulfoné). Mc Burney effectue par la suite la chlorométhylation et l'amination de la même matrice polymère, pour obtenir des échangeurs d'anions. Grâce à ces nouveaux matériaux, encore employés de nos jours, le procédé d'échange d'ions sur résine devient le plus performant pour obtenir une pureté d'eau sans précédent. Les recherches s'orientent par la suite vers la maîtrise du taux de réticulation des résines. Deux familles de résines se distinguent alors, les résines macroporeuses (gonflées artificiellement) et les résines de type gel. Il faudra attendre le début des années 70 pour voir apparaître les premières résines échangeuses d'anions à squelette polyacrylique, plus stables mécaniquement.

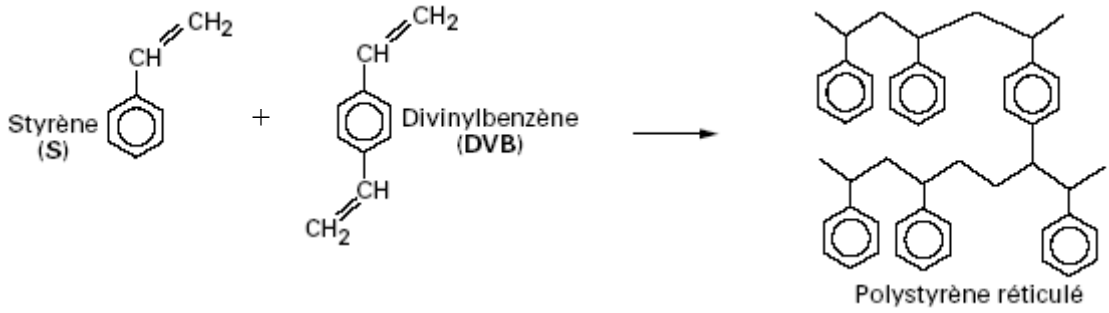
Actuellement, les principales innovations dans le domaine portent sur la stabilité et sur la distribution granulométrique des résines : on cherche à synthétiser des billes parfaitement sphériques et bien calibrées pour garantir un meilleur empilement. En utilisation industrielle, la taille des particules (comprise généralement entre 0.3 et 1.2 mm) résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines, et les débits élevés nécessitant de grosses particules pour limiter les pertes de charge.

C. Structure des échangeurs

Les deux matrices les plus couramment usitées pour fabriquer des résines échangeuses d'ions sont les squelettes polystyréniques et les squelettes polyacryliques (Dardel, 1998 ; Tondeur, 1996). De nombreux autres squelettes existent (formophénoliques, polyalkylamines…) mais nous ne les détaillerons pas ici.

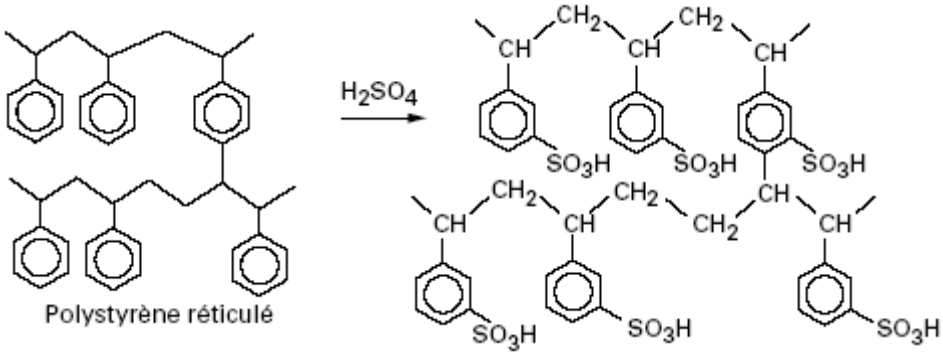
C.1 Squelettes polystyréniques

La polymérisation du styrène, catalysée à l'aide d'un peroxyde organique, produit un polymère linéaire aux chaînes indépendantes : on peut réticuler celui-ci à l'aide de divinylbenzène (DVB) pour obtenir un réseau tridimensionnel insoluble. La résistance de la matrice en est accrue, et les ponts entre les chaînes créent des espaces susceptibles de permettre la migration d'ions plus volumineux. Le taux de réticulation (ou « cross-linking ») est généralement compris entre 2 et 15 % : plus il est élevé, plus le squelette est rigide.

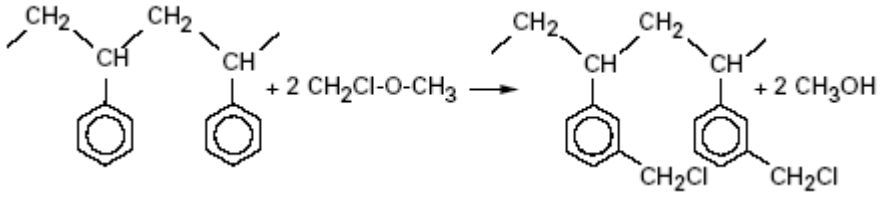


On effectue la polymérisation en suspension : les gouttelettes d'oligomère forment ainsi des billes sphériques de polymère chimiquement inertes. On active par la suite ces billes selon un traitement adéquat, afin de leur greffer des groupes fonctionnels de la charge désirée. Il est ainsi possible d'obtenir les résines suivantes :

- Résine échangeuses de cations fortement acides (ou résine cationique forte) : un traitement à l'acide sulfonique ou sulfochlorique est appliqué au polymère. On obtient alors un sulfonate de polystyrène réticulé. Le groupement $-SO_3H$ est la plupart du temps greffé en position méta (1-3). Ce groupement est fortement dissocié, ce qui explique sa forte acidité : échanger le contre-ion H^+ contre un autre cation d'une solution de pH supérieur à 1 est aisé.



- Résines échangeuses d'anions : cette fois, on traite le polystyrène réticulé avec du chlorométhyl-méthyle éther, CH_2-Cl-O-CH_3 en milieu anhydre. La réaction est catalysée par $AlCl_3$ ou $SnCl_4$. On obtient du polystyrène chlorométhylé.

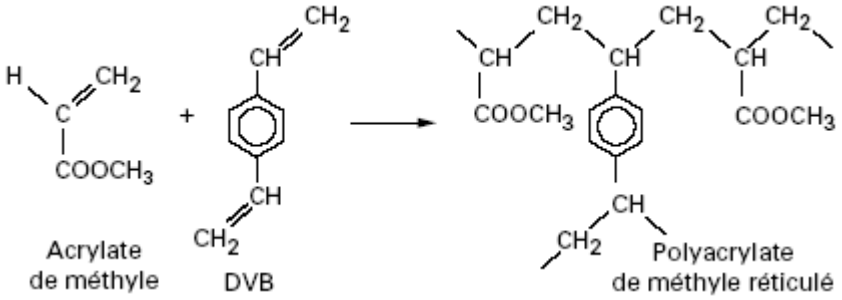


Au cours de l'étape suivante, on remplace le chlore greffé sur la matrice par une amine. En fonction de celle-ci, le matériau sera plus ou moins basique. Plus le groupement est basique, plus la résine est dite forte.

- Les groupes benzyltriméthylammonium, fortement basiques, sont capable d'éliminer tous les anions, même ceux d'acides faibles.
- Les groupes benzyldiméthyléthanolammonium, de basicité légèrement plus faible, peuvent néanmoins éliminer les anions, et se régénèrent plus facilement à la soude.
- Les groupements amines tertiaires sont moyennement basiques : ils peuvent fixer les acides forts, mais ni les sels neutres, ni les acides faibles.
- Les groupements amines primaires sont quant à eux très faiblement basiques et rarement utilisés.

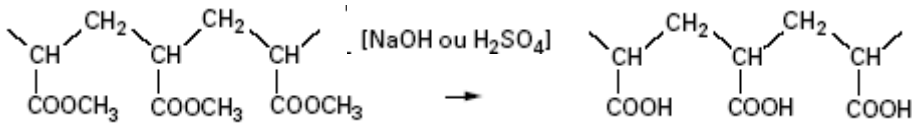
C.2 Squelettes polyacryliques

On obtient un squelette polyacrylique réticulé à partir d'un ester acrylique (acrylate, méthacrylate ou acrylonytrile) copolymérisé en suspension avec du DVB. La réaction est catalysée par un radical libre.



Comme pour les squelettes à base styrène, on active la matrice en greffant le groupement désiré. Deux types de matériaux sont majoritairement synthétisés à partir des squelettes polyacryliques :

- Résines échangeuses de cation faiblement acides (ou résine cationique faible) : elles sont obtenues après greffage du groupement carboxylique –COOH sur le squelette polyacrilyque selon :



Ces résines présentent une forte affinité avec les cations divalents ou trivalents, mais elles ne peuvent cependant pas fixer des quantités importantes de cations dans des solutions de sels neutres, car les acides minéraux produits abaissent rapidement le pH et empêchent l'échange de se poursuivre. En fait, la basicité de l'anion en solution conditionne l'échange : si l'anion est fortement nucléophile, il arrachera l'ion H^+ du groupe carboxylique, lequel sera disponible pour fixer le cation en solution. Dans le cas contraire, un anion stable n'entraînera aucune réaction significative.

- Résines échangeuses d'anions : comme dans le cas des résines polystyrèniques, on active la résine par réaction avec une polyamine. Une large gamme de matériaux plus ou moins basiques peut ainsi être obtenue.

D. Caractérisation des résines

D.1 Capacité d'échange

La capacité d'échange N du lit de résine représente le nombre de sites actifs où les ions vont pouvoir s'échanger. On l'exprime en équivalents (qui correspond à une mole de charges) par unité de volume (éq/L) ou de masse (éq/kg). Chaque groupement échangeur fixé sur la résine compte pour un nombre d'équivalents égal à la charge qu'il porte à l'état ionisé.

Notons qu'il faut bien discerner le volume de lit de résine (ou volume de lit V_b) et le volume de résine sèche V_r. Le volume total du lit V_b est la somme du volume de résine sèche, et du volume poreux V_p, qui représente l'espace intergranulaire. Cet espace est caractérisé par la porosité externe du lit, ε. Par définition, on a $V_p = \varepsilon V_b$, soit $V_r = (1-\varepsilon) V_b$. En règle générale, ε est compris entre 0,3 et 0,5. Plus la valeur de ε est faible, meilleur est le tassage du lit. Une porosité de 0.3 ne peut être obtenue qu'avec un empilement compact de billes parfaitement identiques. Usuellement, on considère qu'un lit correctement tassé présente une porosité de 0.4 : c'est la valeur pour laquelle nous opterons lors de nos calculs.

***NB** : Par la suite, nous ne considérerons que la porosité externe : la porosité interne aux grains est négligée, et la phase qui y est présente reste immobile durant la percolation.*

En général, les industriels utilisent pour unité de mesure de la capacité d'échange les équivalents par unité de volume de lit. Nous choisirons donc la même unité pour la suite de ce travail, en gardant en mémoire la relation entre la capacité volumique et la capacité massique :

$$Q_V = (1-\varepsilon)\rho Q_m \frac{100-w}{100}$$

avec les définitions suivantes :

- Q_V : capacité volumique (éq/L_{lit})
- Q_m : capacité massique (éq / $kg_{résine\ sèche}$)
- ε : porosité externe
- ρ : densité de particules ($kg_{résine\ humide}$ / $L_{résine\ humide}$)
- w : quantité d'eau contenue dans la résine (en %)

L'environnement des billes de résine peut influer sur la capacité. Si les groupements fonctionnels des résines fortes sont toujours ionisés (la capacité reste immuable), on observe en revanche une variation de la capacité des résines faibles :

- Pour une résine cation faible, plus le pH est bas, plus la résine contient de groupes -COOH non dissociés, donc plus sa capacité d'échange diminue.
- Pour une résine anion faible, plus le pH est élevé, moins les groupes amines sont dissociés, donc plus sa capacité d'échange diminue.

D.2 Gonflement

La matrice polymère étant poreuse, l'eau peut pénétrer à l'intérieur des grains de résine : ces derniers contiennent environ 50 % d'eau. De plus, les contre-ions échangeables sur la résine diffèrent par leur taille et leur hydratation. En conséquence, le volume des grains peut varier de manière importante au cours d'un échange par gonflement ou contraction. Ce phénomène exerce une tension très forte sur les grains, appelée force osmotique : celle-ci peut atteindre localement plusieurs dizaines de bars, et entraîner la cassure des grains.

Afin d'éviter ce cas limite, il convient de surveiller attentivement les effets de gonflement lors de la conception des équipements industriels. En effet, dans le cas de résines cationiques faibles, le lit peut doubler de volume (ceci est dû à la très faible hydratation du groupe –COOH comparé à celle du groupement dissocié $–SO_3^-$, H^+ d'une résine cationique forte). L'aspect cinétique entre également en jeu, puisque le gonflement augmente la vitesse d'échange en facilitant le mouvement des ions.

Le Tableau I.1 résume les taux moyens observés pour chaque type de résine :

Type de résine	Sens de l'échange d'ions	Gonflement (%)
Cation fort	$Na^+ \rightarrow H^+$	6-10
Cation faible	$H^+ \rightarrow Ca^{2+}$	15-20
Cation faible	$H^+ \rightarrow Na^+$	50-100
Anion fort	$Cl^- \rightarrow OH^-$	15-30
Anion faible	Base libre $\rightarrow Cl^-$	10-40

Tableau I.1 : *Ordres de grandeur du gonflement de la résine au cours de l'échange d'ions (Dardel, 1998)*

De nombreux paramètres influent sur le gonflement des résines, aux premiers rangs desquels :

- Plus le taux de DVB est faible, moins la matrice est rigide, et plus la résine peut gonfler.
- Plus le gradient de concentration entre la résine et la solution extérieure est accru, plus le solvant externe viendra diluer les ions fixés par osmose. Une résine échangeuse d'ions est d'autant plus gonflée qu'elle est en contact avec une solution faiblement concentrée. Un équilibre s'établit entre la pression osmotique et la tension mécanique de la matrice.
- Plus la capacité de la résine est élevée, plus il y a d'ions solvatés donc plus la résine gonfle.
- La nature des contre-ions est primordiale : en général, les ions de faible valence sont plus solvatés, donc entraînent plus d'eau dans leur sphère d'hydratation.

Le Tableau I.2 compare le nombre d'hydratation des cations courants en solution, c'est-à-dire le nombre moyen de molécules d'eau qui les hydratent :

Ion	Nombre d'hydratation	Ion	Nombre d'hydratation
H	3.9	Be	7
Li	3.3	Mg	7
Na	1.5	Ca	5.2
K	0.6	Sr	4.7
Cs	0	Ba	2
Ag	0.3	Hg	4.5
NH_4	0.4		

Tableau I.2 : *Nombre d'hydratation de quelques ions courants (Helfferich, 1962)*

Ainsi, le sodium entraînera un gonflement de la résine plus important que le potassium.

D.3 Principe d'exclusion de Donnan

La résine échangeuse d'ions mise en contact avec un électrolyte peut échanger ses ions avec ceux de la solution. Prenons l'exemple d'un échangeur de cations sous forme M^+ mis en contact avec une solution diluée d'un électrolyte M^+A^-. La concentration en cations est alors très supérieure dans la résine à celle en solution. Inversement, pour les anions, la concentration en A^- est plus élevée en solution que dans la résine. Selon la loi de Fick, sous l'influence de ce gradient, les ions vont diffuser du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, c'est-à-dire que les cations vont avoir tendance à migrer de la résine vers la solution et les anions de la solution vers la résine. En conséquence, les charges négatives s'accumulent au sein de la résine, et les charges positives en dehors : l'électronégativité de chaque phase est rompue, et une différence de potentiel se forme à l'interface résine-solution, appelée potentiel de Donnan, du nom du chercheur qui identifia le phénomène (Donnan, 1911).

Le champ électrique qui en résulte a tendance à s'opposer à la diffusion ionique, en maintenant les cations dans les billes, et les anions dans l'électrolyte. Un équilibre va s'établir

avec une certaine concentration de M^+A^- à l'intérieur de la résine et un certain potentiel de Donnan tel que les flux induits par les gradients de M^+ et A^- s'égalisent. En conséquence, la concentration du co-ion A dans la résine est limitée, et forcément inférieure à sa concentration en solution. On appelle ce phénomène exclusion de Donnan. Celle-ci est d'autant plus favorisée que la différence de potentiel est élevée c'est-à-dire lorsque :

- la résine a une forte capacité
- la résine est fortement dissociée (dans le cas des résines faibles, la ddp restera faible).
- La concentration de la solution est faible en électrolyte.
- La valence du co-ion est forte (A^- dans l'exemple).
- La valence du contre-ion est faible (M^+ dans l'exemple).

E. Equilibre d'échange d'ions

Considérons le cas d'échange d'ions entre l'espèce A fixée initialement sur la résine et l'espèce B qui l'environne en solution.

E.1 Définition des fractions ioniques

Pour une espèce ionique i, on définit :

- C_i sa concentration dans la phase liquide en éq/L
- Q_i sa concentration dans la phase solide en éq/L de résine.

Dans le domaine de l'échange d'ions, il est courant de travailler en fractions ioniques. La fraction ionique x_i en solution de i est définie comme $x_i = \frac{C_i}{\sum C_i} = \frac{C_i}{N}$, où $\sum C_i$ est la normalité de la solution N. On en déduit que la somme des fractions ioniques vaut 1, donc : $\sum x_i = 1$. La fraction ionique y_i de i dans le solide est $y_i = \frac{Q_i}{\sum Q_i} = \frac{Q_i}{Q}$, où $\sum Q_i$ est le nombre total de charges Q fixées sur le solide donc la capacité par volume de résine. On en déduit : $\sum y_i = 1$

E.2 Loi d'action de masse

E.2.1 Coefficient de sélectivité

L'échange obéit à une loi stoechiométrique, correspondant à la relation d'équilibre suivante :

$$b\,\overline{A} + a\,B \leftrightarrow a\,\overline{B} + b\,A$$

Le barre superposant une valeur symbolise une espèce fixée sur la résine.

On écrit la loi d'action de masse de la manière suivante, en introduisant la notion de coefficient de sélectivité K (Helfferich, 1962):

$$K_A^B = \frac{[B]^a [A]^b}{[A]^b [B]^a}$$

On peut le relier aux fractions ioniques x et y des constituants définies précédemment.

$$K = \frac{y_B^a x_A^b}{y_A^b x_B^a} \left(\frac{N}{Q} \right)^{b-a} = K_x \left(\frac{N}{Q} \right)^{b-a}$$

Le coefficient K varie avec la composition ionique de la résine et celle de la solution. On peut donc préférer utiliser le facteur de séparation adimensionnel α pour décrire l'échange d'ions :

$$\alpha_B^A = \frac{Q_B C_A}{Q_A C_B} = \frac{y_B x_A}{y_A x_B}$$

Si l'ion préféré par l'échangeur est A, alors $\alpha_B^A < 1$ et inversement si B est l'ion préféré, $\alpha_B^A > 1$. Comme les constantes d'équilibre de réaction chimique, ces facteurs varient avec la température, mais dans une faible proportion, car les énergies de liaison électrostatique des ions sont faibles. La sélectivité décroît avec la température (K diminue quand T augmente). K ne peut être prédit : il faut le mesurer pour chaque échange étudié. L'ordre de grandeur pour un échange H/Na sur résine cationique forte est K ≈ 2.

E.2.2 Cas d'un échange d'ions monovalents

Les relations précédentes permettent de représenter graphiquement la répartition des ions entre la phase solide et la phase liquide à une normalité et à une température donnée via un diagramme appelé isotherme d'équilibre d'échange d'ions.

A titre d'exemple, dans le cas d'un échange entre ions monovalents (a = b =1) on peut écrire K sous la forme :

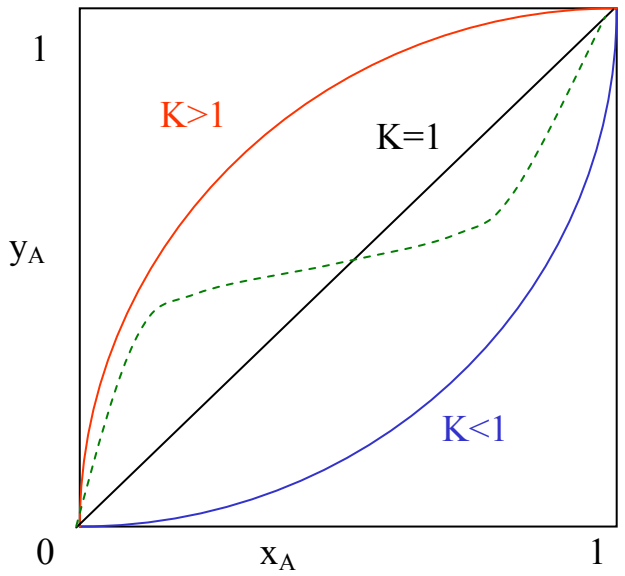
$$K = \frac{y_A}{x_A} \cdot \frac{1 - x_A}{1 - y_A}$$

ou encore :

$$y_A = \frac{K x_A}{1 + (K - 1) x_A}$$

Un seul ion apparaît dans l'équation de l'hyperbole précédente : ainsi pour des ions monovalents, l'échange d'ions est analogue à l'adsorption d'une seule molécule.

Trois cas peuvent être distingués en fonction de la valeur de K :



- K > 1 : l'isotherme est concave, et l'échange favorable à l'ion A.
- K < 1 : l'isotherme est convexe, et l'échange favorable à l'ion B.
- K = 1 : l'isotherme est linéaire.
- K varie (courbe en pointillés) : l'isotherme est sigmoïde, et l'on observe une inversion d'affinité en fonction des proportions de chaque ion.

Figure I.1 *: Influence de K sur l'isotherme d'équilibre (Helfferich, 1962)*

E.2.3 Cas d'un échange d'ions mono-divalent

Prenons le cas d'un échange mono-divalent, par exemple un échange sodium/calcium, pour lequel le sodium est fixé initialement sur la résine. L'équilibre s'exprime ainsi :

$$Ca^{2+} + 2\,\overline{Na^{+}} \rightleftharpoons 2\,Na^{+} + \overline{Ca^{2+}}$$

Et la constante d'échange s'écrit en fonction des titres ioniques, et des concentrations ioniques N et Q. C'est le phénomène d'électrosélectivité :

$$K = \frac{N}{Q} \cdot \frac{y_{Ca}}{x_{Ca}} \cdot \frac{(1-x_{Ca})^2}{(1-y_{Ca})^2}$$

Qui permet de tracer l'isotherme :

$$y_{Ca} = f(K, x_{Ca}, Q, N)$$

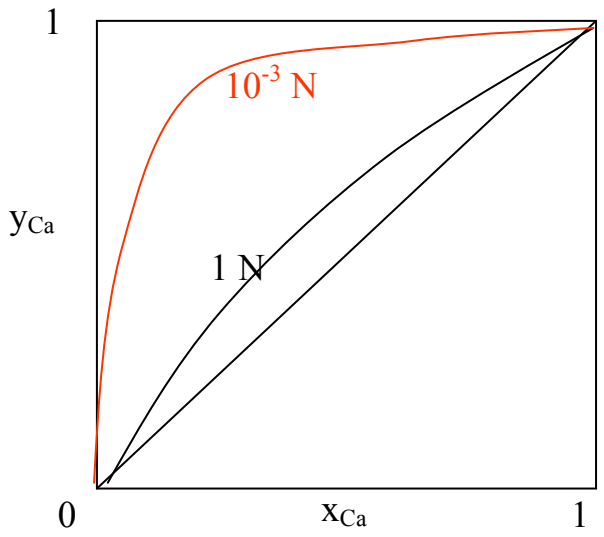


Figure I.2 *: Influence de K sur l'isotherme d'équilibre pour un échange d'ions mono-divalent*

Cette fois, K n'est plus adimensionnelle, et dépend de N : quand la solution est diluée (N faible), l'ion divalent est fixé préférentiellement.

Par contre, pour régénérer la colonne saturée en ions divalents, on optera pour une solution à concentration élevée en Na, afin d'en favoriser la fixation sur la résine.

E.2.4 Sélectivité

En présence de plusieurs ions, l'échangeur a une préférence pour l'un ou l'autre. De manière qualitative, on observe généralement les effets suivants :

- Un échangeur d'ions préfère en général le contre-ion de valence la plus élevée. Ce phénomène peut s'expliquer par le principe d'exclusion de Donnan présenté précédemment. La force exercée par le potentiel de Donnan est proportionnelle à la charge de cet ion. Plus un ion est chargé et plus il est attiré et donc préféré par l'échangeur. La valeur du potentiel de Donnan augmente lorsque la normalité de la solution diminue et que la capacité volumique de la résine augmente.

- La sélectivité augmente avec le taux de réticulation des billes de résine employées : un échangeur d'ions préfère en général le contre-ion dont le volume hydraté est le plus faible, qui produira le plus faible gonflement, car la tension du squelette s'oppose à l'insertion d'ions volumineux.

- De multiples interactions entre les contre-ions et les groupements fixés influent également sur la sélectivité. D'une part, les ions polarisés sont préférés (cet effet peut contrebalancer celui de la taille de l'ion) : ainsi, on observe que l'ions Ag^+ est favorisé par rapport aux cations alcalins. D'autre part, les groupes fixés peuvent jouer le rôle d'agents complexants ou précipitant pour l'un des contre-ions : celui-ci sera alors fortement préféré. Notons également que les résines cationiques faiblement acides ont une forte préférence pour l'ion H^+ du fait de l'association entre cet ion et le groupement acide fixe.

- L'interaction des ions en solution doit également être prise en compte. La formation de complexes entre un contre-ion et les co-ions de la solution diminue la sélectivité de la résine vis à vis de cet ion.

Les considérations précédentes nous permettent d'établir l'ordre de préférence empirique suivant :

- Pour une résine cationique forte (Salmon, 1959):

$$Li^{+}<H^{+}<Na^{+}<K^{+}<Rb^{+}<Cs^{+}<Ag^{+}< Mg^{++}<Ca^{++}<Sr^{++}<Ba^{++}< Al^{+++}<Fe^{+++}$$

- Pour une résine cationique faible :

$$K^{+} < Na^{+} < Li^{+} < Ca^{++} < H^{+}$$

- Pour une résine anionique forte (Lindsay, 1951):

$$F^{-}<\text{acétate}<OH^{-}<Cl^{-}<Br^{-}< NO_3^{-} <I^{-}< SO_4^{2-}$$

F. Cinétique d'échange d'ions

Les équations de la loi d'action de masse s'appliquent seulement aux systèmes qui sont en équilibre. Dans le domaine industriel, on opère le plus fréquemment en faisant percoler la solution contenant les ions à fixer à travers la résine : l'équilibre n'est pas atteint instantanément, et la vitesse à laquelle le système se déplace vers l'état d'équilibre est influencé par des considérations cinétiques.

Il est admis (Boyd, 1947) que des processus essentiellement diffusionnels assurant le transport des ions vers les groupements fixés des billes de résine régissent cette cinétique d'échange d'ions. On néglige le temps de réaction d'échange entre les ions, celui-ci étant très rapide vis-à-vis du transport diffusionnel. Notons également que du fait du caractère stoechiométrique de l'échange, les flux de diffusion des deux contre-ions échangés doivent être égaux, même si leur mobilité est différente. Effectivement, l'excès de flux produit par l'ion le plus rapide va générer un champ électrique qui va entraîner son propre ralentissement, jusqu'à l'égalité des deux flux d'échange. Les flux des contre-ions sont ainsi couplés électriquement ; les forces électriques ont un rôle prépondérant dans la cinétique d'échange d'ions.

Deux étapes sont à considérer pour le mécanisme d'échange :

- la première est la diffusion des ions à l'intérieur des grains de résine : on l'appelle l'étape de diffusion interne
- la seconde est la diffusion dans la couche de liquide entourant le grain, souvent dénommée film de Nernst ou couche limite : on parle de diffusion externe.

F.1 Détermination de l'épaisseur de couche limite

L'épaisseur du film δ n'est pas mesurable directement, mais son ordre de grandeur est d'environ 10 µm. Elle dépend fortement de la vitesse d'écoulement. Une corrélation simple utilisant le nombre de Sherwood permet d'évaluer celle-ci : $\delta = \frac{d_g}{Sh}$

On trouve de nombreuses corrélations dans la littérature exprimant le nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt. Voici les plus courantes décrivant le transfert de matière dans des lits fixes garnis de billes sphériques. Pour chacune, de ces corrélations, nous estimons une valeur de Sh, et donc de δ.

Corrélation de	***Sh***
Kataoka et coll. (1972)	$Sh = 1.85\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2}\right)^{1/3} \mathrm{Re}^{1/3}\, Sc^{1/3}$, Re(1-ε) < 10
Coeuret (1976)	$Sh = 5.4\,\mathrm{Re}^{1/3}\, Sc^{1/4}$ 0.04 < Re < 30
Kataoka et Nitta (1969)	$Sh = 0.7\,\mathrm{Re}^{0.39}\, Sc^{0.50}$ 1 < Re < 100
Dwivedi et Upadhyyay (1977)	$Sh = \frac{1.11}{\varepsilon}\mathrm{Re}^{0.28}\, Sc^{1/3}$ Re< 10
Gaunand et Coeuret (1978)	$Sh = 3.28\,\mathrm{Re}^{0.326}\, Sc^{1/3}$ 0,2 < Re < 7
Hellferich (1962)	$Sh = 2 + 0{,}37\,\mathrm{Re}^{0,6}\, Sc^{1/3}$ pour Re<20
Wesselingh et Krishna. (2000)	$Sh = \frac{0{,}34}{\varepsilon}\mathrm{Re}^{2/3}\, Sc^{1/3}$

Tableau I.3 : *Corrélations usuelles pour la détermination de δ (Monzie,2003)*

NB *: Rappels sur les nombres adimensionnels*

- *Le nombre de Reynolds caractérise l'écoulement de l'effluent :* $\mathrm{Re} = \frac{\rho u d_g}{\mu}$
- *Le nombre de Schmidt caractérise la facilité de diffusion d'une espèce dans un fluide (c'est une grandeur propre du fluide) :* $Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho D}$

avec :

- *D : coefficient de diffusion relatif à un milieu (en m²/s)*
- d_g *: diamètre de la particule (en m)*
- *ν : viscosité cinématique (en m²/s)*
- *µ : viscosité dynamique (en Pa.s)*
- *ρ : masse volumique (en kg/m³)*
- u_i *: vitesse intersticielle (en m/s)*

La Figure I.3 reporte l'épaisseur de la couche limite calculée selon chacune des corrélations précédentes pour différents débits de liquide. On considère pour cet exemple un lit fixe de surface 3 cm^2, rempli de particules sphériques de 0,05 cm de diamètre. Le fluide considéré est de l'eau (ρ=1000 kg/m^3, $\mu=10^{-3}$ Pa.s, D ≈ 10^{-9} m²/s) . La porosité est estimée à 0,4.

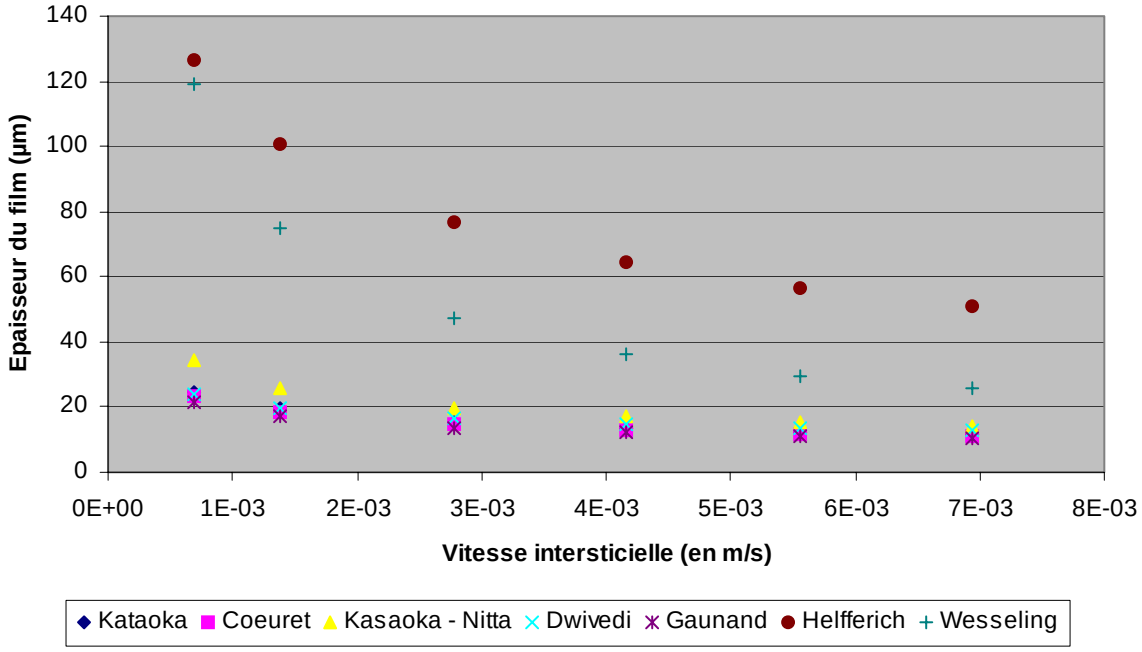


Figure I.3 *: Comparaison des corrélations pour le calcul de δ*

Le calcul révèle de grandes différences entre d'une part les corrélations de Helfferich et de Wesseling, et d'autre part les autres qui concordent très bien. L'ordre de grandeur du film dans les conditions de travail varie de 10 à 60 µm pour des débits supérieurs à 4×10^{-3} m/s. Plus le débit est élevé, plus δ diminue.

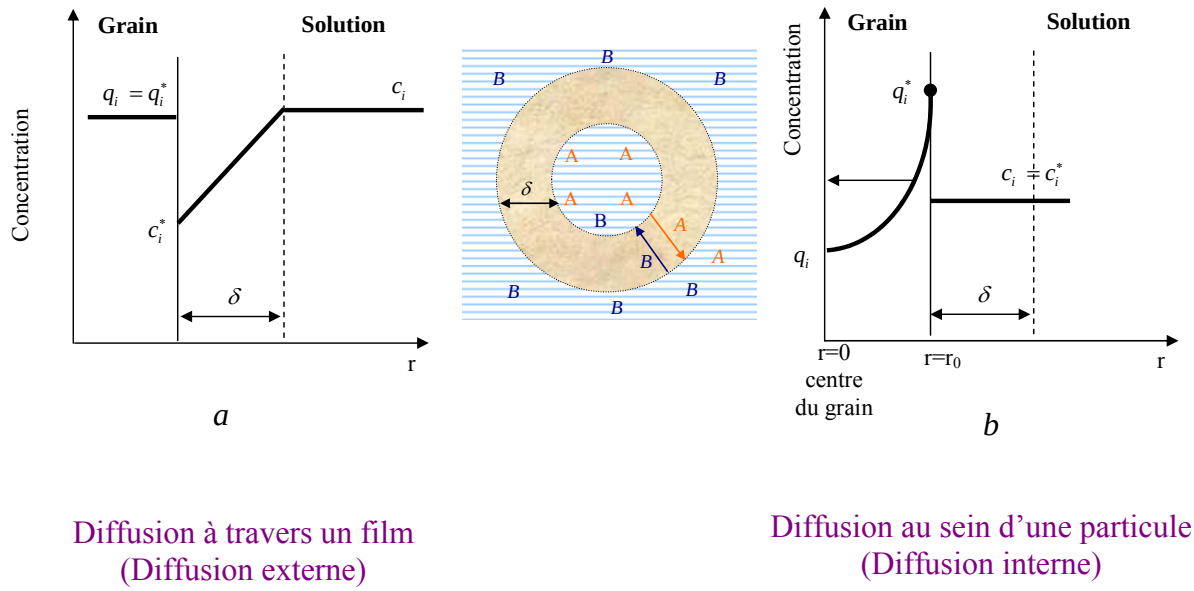
F.2 Détermination de l'étape limitante

Les deux étapes diffusionnelles sus-citées sont franchies en série par l'ion. Par conséquent, c'est la plus lente de ces deux étapes qui impose la cinétique globale d'adsorption. La Figure I.4 schématise ces deux phénomènes, dans le cas d'une fixation d'ions B sur une particule de résine échangeuse d'ions sous forme A.

On parle de cinétique externe (ou de contrôle par diffusion externe) quand les ions diffusent plus vite dans la résine qu'en solution. Le flux d'échange dépend de la concentration et du coefficient de diffusion en solution. Il est également inversement proportionnel à l'épaisseur du film de Nernst.

Si la concentration des ions en solution augmente, la vitesse de diffusion dans le film augmente également. Lorsque celle-ci excède la vitesse de transfert au sein du grain, c'est

cette dernière qui devient limitante et l'on parle donc d'une cinétique interne. Le flux d'échange dépend de la concentration des charges fixées et du coefficient de diffusion dans la particule. Il est également inversement proportionnel au rayon de la particule.



Diffusion à travers un film
(Diffusion externe)

Diffusion au sein d'une particule
(Diffusion interne)

***Figure I.4** : Représentation des deux étapes diffusionnelles (Mahmoud, 2004)*

Le critère d'Helfferich ζ_H permet d'estimer quelle est l'étape limitante :

$$\zeta_H = \frac{\left(5 + 2\ \alpha_A^B\right)\delta}{r_0}\left(\frac{\overline{C}_i}{C_i}\right)\left(\frac{\overline{D}_i}{D_i}\right)$$

Dans la formule ci-dessus :

- C_i est la concentration de l'ion considéré dans la solution
- $\overline{C}_i$ est la concentration en ions fixés dans la résine
- D_i , $\overline{D}_i$ sont respectivement le coefficient de diffusion de l'ion considéré dans la solution et dans la particule
- r_0 est le rayon de la particule
- δ est l'épaisseur du film.

Lorsque $\zeta_H >> 1$ la diffusion externe est l'étape limitante.
Lorsque $\zeta_H << 1$ la diffusion interne est l'étape limitante.
Lorsque $\zeta_H \approx 1$ la diffusion est mixte, c'est-à-dire contrôlée par les phénomènes externes et internes.

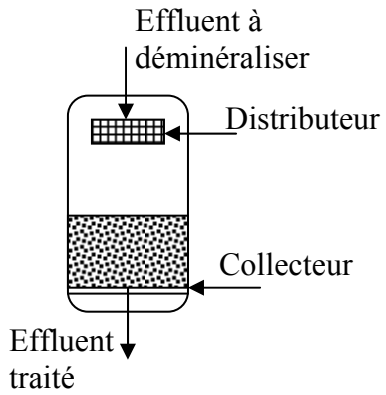
Si l'on trouve la plupart du temps dans la littérature la valeur des coefficients de diffusion en solution des ions habituels, celle du coefficient de diffusion dans la résine est moins évidente, puisqu'elle dépend fortement de la nature du matériau échangeur utilisé.

Dans la résine, la présence du réseau macromoléculaire fait obstacle à la diffusion des ions et ralentit ces derniers. Plus le taux de réticulation de la résine est élevé, plus cet effet est

accentué. Pour cette raison, le coefficient de diffusion dans la résine est inférieur au coefficient de diffusion en solution. De nombreuses corrélations ont été établies pour prévoir $\overline{D}_i$ (Boyd en 1953, Helfferich en 1962, Kataoka et al. en 1976).

G. Mise en œuvre industrielle

L'échange d'ions sur colonne est le procédé dominant mettant en œuvre des résines dans le domaine industriel. Il consiste à faire percoler verticalement la solution à traiter au travers d'un lit de résine. La solution est introduite à l'aide d'un distributeur et récupérée par un collecteur. Dans les installations traditionnelles, la résine ne remplit qu'environ la moitié de l'espace disponible, afin de pouvoir détasser le lit par un courant d'eau ascendant pour éliminer les matières en suspension et les brisures de résine accumulées pendant le cycle précédent.



Deux modes d'écoulement sont envisageables :

- Ecoulement ascendant (« up-flow »)
- Ecoulement descendant (« downflow »)

Selon les besoins de l'opération, on optera préférentiellement pour l'un ou l'autre de ces deux modes.

Figure I.5 *: Schématisation d'une colonne d'échange d'ions en écoulement descendant*

On opère de manière cyclique, selon quatre phases distinctes :

- La saturation : c'est l'étape de production durant laquelle les ions de la solution que l'on veut éliminer/récupérer sont captés par la résine. Durant cette phase, on utilise la capacité de fixation disponible de la résine jusqu'à saturation des sites : seule une infime partie des ions traverse la colonne avec la solution, et la solution est purifiée. On stoppe la percolation au point de percée, c'est-à-dire quand la fuite en ions en sortie atteint une valeur limite fixée à l'avance.

- Le soulèvement : on détasse la résine par un courant d'eau ascendant. L'expansion du lit doit être de 50 à 100 % en volume. On laisse décanter le lit à la fin de cette phase (après 15 mn environ)

- La régénération : les effluents de régénération, généralement concentrés, percolent lentement à travers le lit, afin d'évacuer les ions fixés lors de l'étape de saturation. A l'issue de cette phase, le lit a retrouvé son état initial.

- Le rinçage : on évacue ensuite à l'eau les derniers résidus d'effluents de régénération interstitiels encore présents dans la colonne. Un premier rinçage lent est effectué, suivi d'un rinçage rapide à débit plus élevé. Le cycle suivant peut débuter une fois que la concentration en régénérant en sortie du rinçage est suffisamment basse.

Les paragraphes suivants détaillent plus précisément les phases de saturation et de régénération. Nous considèrerons le cas d'un échange entre deux ions A et B où B est l'ion envers lequel l'échange est favorable ($K_A^B>0$).

G.1 Front de saturation

Initialement, la colonne est sous forme A, et l'on fait percoler des ions B à travers le lit de résine : un front d'échange se forme et se déplace vers la sortie de la colonne. Les premières couches de résine vont fixer les ions B et libérer une quantité équivalente d'ions A. En sortie de colonne, l'effluent est purifié : les ions A y ont remplacé les ions B. 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'une onde ou d'un front de saturation. On peut représenter graphiquement 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. Cette courbe à un instant donné est appelée « isochrone » de concentration.

Au bout d'un certain temps, le front de saturation atteint les dernières couches de résine et des ions B apparaissent dans l'effluent : c'est le point de percée. Si l'on poursuit l'écoulement, toute la colonne est saturée, et il n'y a plus aucun site échangeur disponible pour fixer les ions B : la composition de l'effluent en sortie est identique à celle de la solution entrante. On peut représenter, en fonction du temps, la concentration en ions B dans l'effluent à la sortie de la colonne. Cette courbe est le front de percée de saturation.

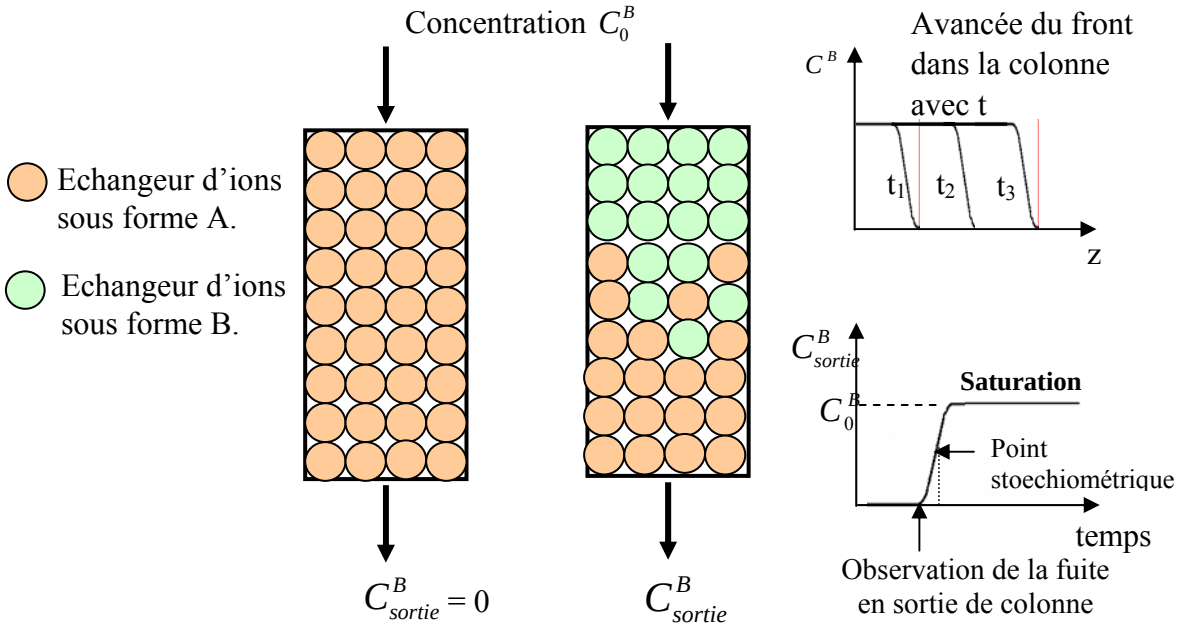


***Figure I.6** : Représentation du front de saturation et du front de percée (Mahmoud, 2004)*

On définit le volume de sortie moyen, ou volume stoechiométrique moyen V_S, comme la moyenne de distribution des volumes en sortie : $V_S = \frac{\int_0^{C_0} V dC}{C_0}$

G.2 Vitesse de propagation moyenne du front

La vitesse de propagation moyenne est égale à la vitesse de propagation du point stoechiométrique (Tondeur, 1996).

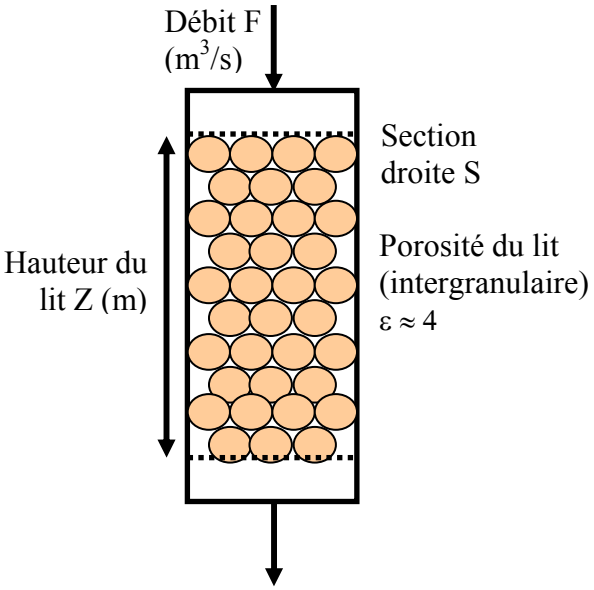


Figure I.7 *: Notations utilisées*

On peut caractériser le flux percolant dans la colonne par :

- Son débit F (m^3/s)
- Sa vitesse en fût vide $u_0 = F/S$ (m/s)
- Sa vitesse intersticielle $u_i = u_0/\varepsilon$
- Son temps de passage : $t_O = \frac{v\varepsilon}{F}$ (avec v = S.Z, volume du lit (m^3))
- En industrie, on exprime souvent la vitesse d'écoulement en volume de lit, ou Bed Volume, par heure [BV/h] = F/(v *3600))

On effectue le bilan de matière pour une fixation des ions B sur la colonne entre le début et la fin de la saturation :

Quantité de B entrés – quantité de B sortis = accumulation de B dans la colonne

$$t_S F(B) - 0 = v\varepsilon(B) + v(\overline{B})$$

On en déduit :

$$t_S = t_0\left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\frac{(\overline{B})}{(B)}\right)$$

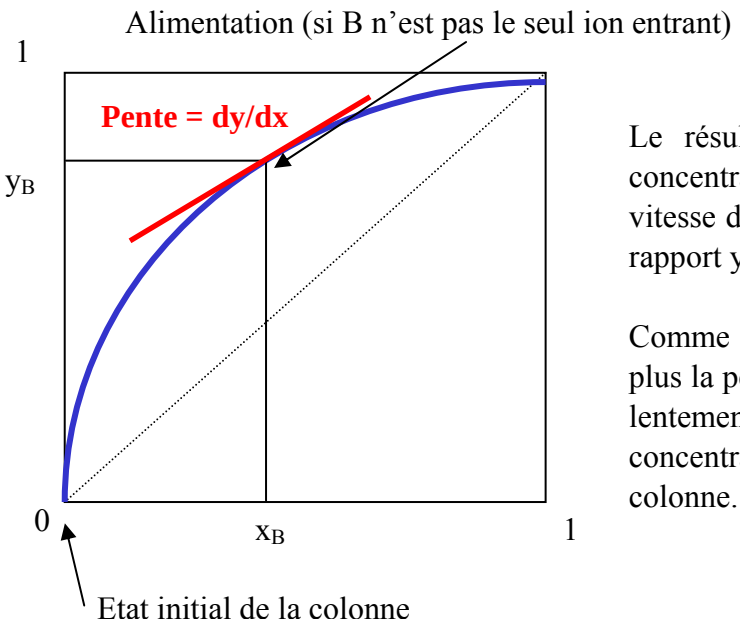
que l'on peut également écrire :

$$t_S = t_0\left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\frac{Q}{N}\frac{y_B}{x_B}\right)$$

La vitesse de déplacement moyenne du front W_S s'exprime par :

$$W_S = \frac{Z}{t_S} = \frac{u_i}{1 + \frac{1}{\varepsilon}\frac{Q}{N}\frac{y_B}{x_B}}$$

G.3 Forme du front de saturation

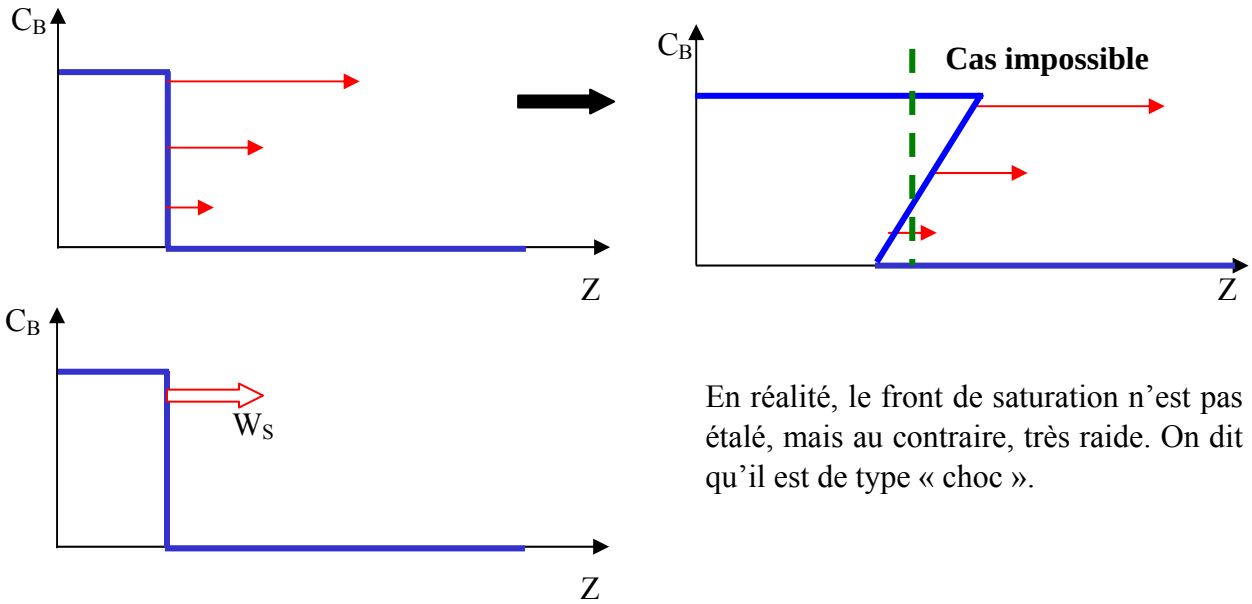


Le résultat précédent nous montre qu'à chaque concentration x_B, on peut faire correspondre une vitesse de propagation qui varie comme l'inverse du rapport y_B/x_B.

Comme l'indique la Figure I.8, plus x_B est faible, plus la pente est élevée, donc plus le front se déplace lentement dans la colonne. Inversement, les fortes concentrations se déplacent plus rapidement dans la colonne.

***Figure I.8** : Visualisation graphique de la vitesse de propagation*

Considérons que l'on part d'une colonne entièrement sous forme A et qu'on la passe sous la forme B envers laquelle l'échange est favorable. Au fur et à mesure que la solution avance dans la colonne, la concentration en solution de B en tête de front diminue. Le calcul précédent nous indique donc que la vitesse de déplacement de la tête de front diminue par rapport à celle des fortes concentrations. La représentation graphique du front issue de cette constatation met en évidence une aberration : il ne peut coexister dans la même tranche z de colonne deux concentrations de solution différentes.



En réalité, le front de saturation n'est pas étalé, mais au contraire, très raide. On dit qu'il est de type « choc ».

***Figure I.9** : Représentation du front de type choc*

G.4 Front de percée

Le front de percée représente la concentration en sortie de colonne de l'ion que l'on souhaite échanger en fonction du temps ou du volume percolé sur la colonne. Il est l'image du front de saturation en sortie de colonne. Comme ce dernier, il est très raide.

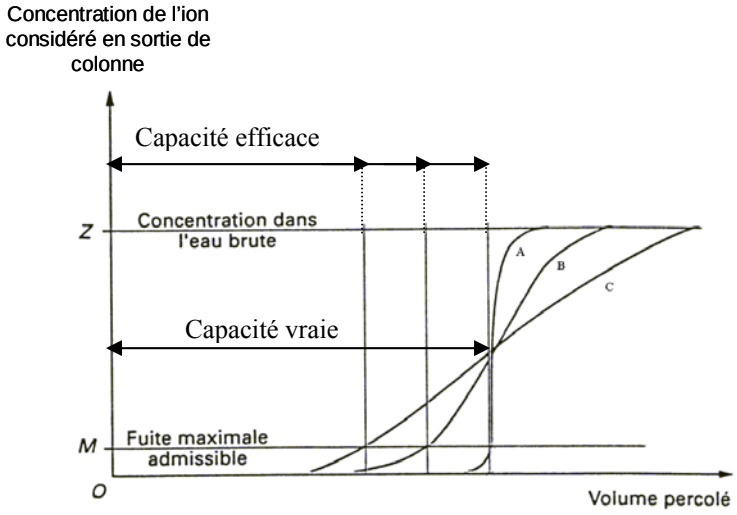


Figure I.10 **:** *Front de percée – influence du débit (Monzie, 2003)*

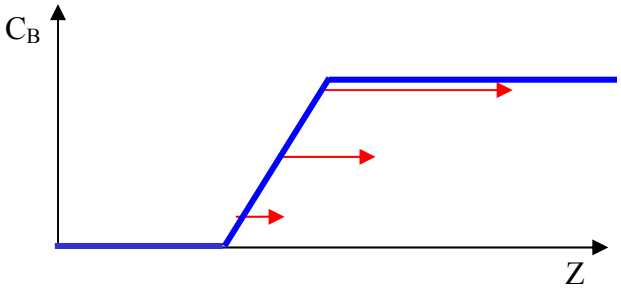
En pratique, on arrête la percolation lorsque l'on atteint une valeur maximale de fuite en sortie de colonne : il s'agit en général d'un faible pourcentage de la concentration de la solution d'alimentation ou de la valeur seuil fixée par la norme de qualité requise.

Si la vitesse d'écoulement est assez lente, l'équilibre pourra s'établir au fur et à mesure que la solution atteint une couche de résine neuve. La concentration en sortie sera alors décrite par la courbe A. Le procédé est arrêté lorsque la valeur limite fixée est atteinte. A ce point de la courbe, la capacité totale de la colonne n'a été utilisée qu'en partie : on appelle "capacité utile" cette partie réellement utilisée de la capacité.

Si l'on augmente la vitesse de percolation, l'équilibre n'est plus atteint et l'on observe une courbe de type B. L'arrêt du fonctionnement de la colonne se produit avant celui de la courbe A. La capacité utile, dans ce cas sera inférieure. Si l'on augmente encore la vitesse, on obtient un profil encore plus étalé du type de la courbe C. La capacité utile est encore plus faible.

G.5 Phase de régénération

Cette fois-ci, on part d'une colonne entièrement sous forme B et on la passe sous la forme A (échange défavorable). Au fur et à mesure que la solution avance dans la colonne, on chasse les ions B des sites échangeurs d'ions. Ces derniers ayant de l'affinité pour le support, ils résistent à partir. De même que pour la phase de saturation, les différentes concentrations ne se déplacent pas à la même vitesse.



La représentation graphique du front de régénération indique que celui-ci est très étalé. On parle d'un front dispersif. En pratique, il faudra donc passer plus d'effluents de régénération que d'effluents de saturation pour convertir totalement la résine.

***Figure I.11** : Représentation du front dispersif*

Lorsque l'on fait percoler le régénérant dans le même sens que la solution à traiter (régénération à co-courant), on déplace le front d'ions à éliminer vers la sortie de la colonne. Pour des raisons économiques, la régénération du lit n'est jamais complète à 100%, car les dernières traces d'ions sont très difficiles à extraire. Pour cette raison, la proportion du lit sous la forme non régénérée à l'extrémité de sortie du lit n'est pas négligeable, ce qui entraîne une fuite élevée au cours du cycle de saturation suivant (la solution à épurer est en équilibre avec la tranche de lit partiellement régénérée en sortie de colonne).

Pour pallier à ce problème, il est efficace de régénérer le lit à contre-courant (les effluents de régénérations percolent dans le sens inverse des effluents de saturation) : de cette manière, on repousse les ions à éliminer vers l'entrée de colonne, et la sortie du lit est correctement régénérée. La fuite en ions lors du cycle suivant sera minimale.

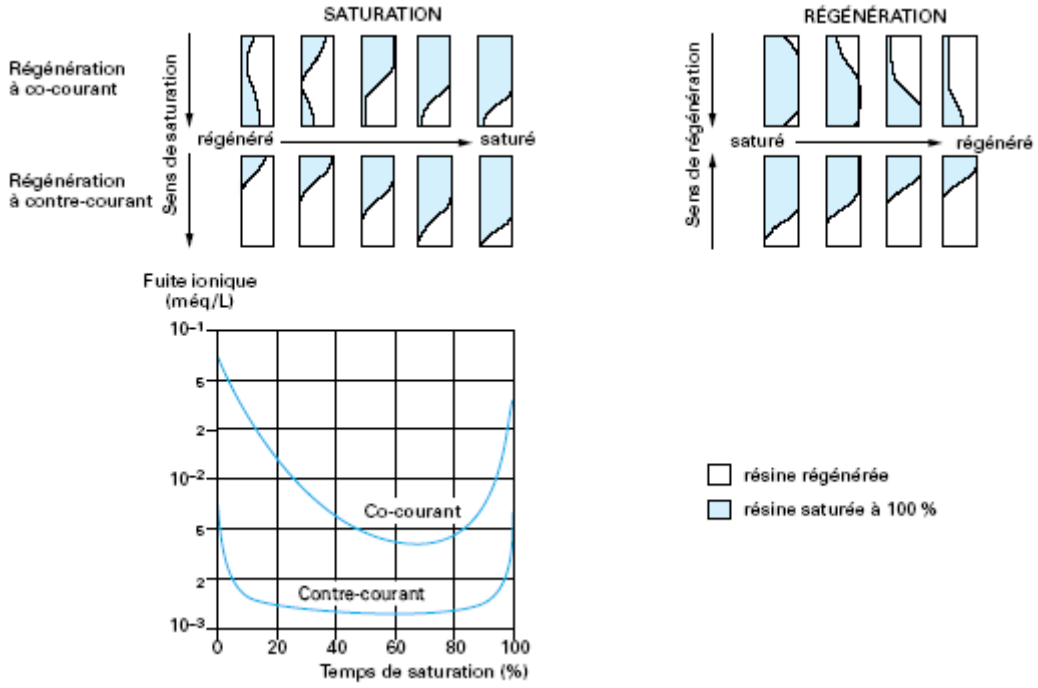


***Figure I.12 :** Influence du sens de la régénération (Dardel,1998)*

Notons enfin que la régénération ne doit pas être effectuée à concentration trop élevée (maximum 4 N) : les résines risquent dans le cas inverse de s'assécher car l'eau présente au sein de la résine tend à quitter les grains par phénomène d'osmose afin de diluer la solution externe.

Chapitre 1
Etude bibliographique

Deuxième partie : Propriétés de l'électrodialyse

Sommaire

A. L'électrodialyse : une technique hybride 48
A.1 Dialyse 48
A.2 Généralités sur l'électrolyse 48
A.3 Résistance et énergie consommée 49
A.4 Mobilité ionique 50
A.5 Rappel des grandeurs couramment utilisées en électrochimie 51

B. Electrodialyse 51
B.1 Principe de l'électrodialyse conventionnelle à deux compartiments 51
B.2 Autres configurations d'empilement 53
B.2.1 Electrodialyseur à trois circuits 53
B.2.2 Electrodialyseur à quatre circuits 54
B.3 Vocabulaire 55
B.4 Applications 55

C. Principe des membranes homopolaires 57
C.1 Préparation des membranes 57
C.2 Membranes hétérogènes 58
C.3 Membranes homogènes 58
C.4 Applications spécifiques 58

D. Limitations 59
D.1 Nombre de transport et permsélectivité 59
D.2 Phénomène de polarisation primaire 60
D.3 Courant limite 61
D.4 Osmose et électro-osmose 64
D.5 Conductivité et résistance des membranes 65
D.6 Colmatage 65
D.7 Effet Joule 65

A. L'électrodialyse : une technique hybride

L'électrodialyse est une technologie membranaire qui utilise l'énergie électrique pour transférer des espèces chargées. Pour cela, elle combine les procédés de dialyse et d'électrolyse. Nous allons nous intéresser dans un premier temps à ces deux techniques séparément. Après cela, nous détaillerons les caractéristiques principales et le champ d'action de l'électrodialyse, avant de nous pencher sur deux procédés dérivés : l'électrodialyse à membranes bipolaires et l'électrodéionisation.

A.1 Dialyse

La dialyse représente la diffusion d'un soluté à travers une membrane : cette dernière est sélectivement perméable au soluté, mais reste imperméable au solvant. Seule la différence de concentration des constituants présents en solution de part et d'autre de la membrane est responsable de leur mouvement : le système tend à équilibrer les potentiels chimiques de chaque compartiment en favorisant le transfert des matières indésirables depuis l'effluent le plus concentré vers l'effluent le moins concentré.

C'est dans le domaine médical que l'on trouve l'utilisation majoritaire du phénomène : l'hémodialyse (ou rein artificiel) représente environ 50 % des membranes du marché. Son objectif est d'épurer le sang des patients souffrant d'une déficience rénale. Le sang chargé en composés polluants (urée, NH_3) circule sur une face d'une membrane, tandis que sur l'autre face circule une solution isotonique synthétique, ne contenant que les éléments minéraux présents normalement dans le sang. Les éléments indésirables sont extraits par phénomène de dialyse, et l'on renvoie un sang épuré à l'organisme.

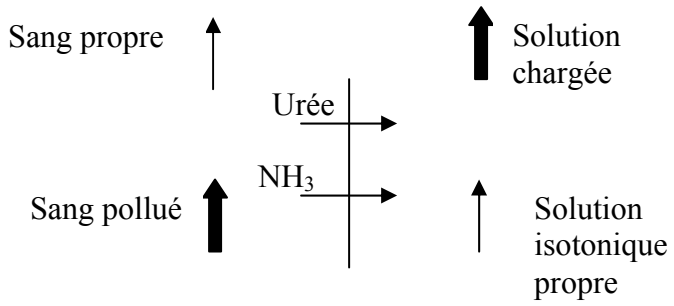


Figure I. 13 : *Principe de la dialyse*

A.2 Généralités sur l'électrolyse

Lorsqu'un champ électrique E est appliquée entre deux électrodes séparées par une distance l et immergées dans une solution contenant des ions, les espèces chimiques chargées migrent sous l'effet du courant I qui en résulte : les anions se dirigent vers l'anode (borne positive, siège d'une oxydation), les cations vers la cathode (borne négative, siège d'une réduction). Dans le circuit électrique lui-même, les électrons assurent le transport du courant. Chacun d'eux porte une charge de $1{,}6\times 10^{-19}$C. Une mole d'électron porte donc 96487 C, ou un faraday F. Aussi, on peut estimer la quantité de charges circulant pendant un temps t (en secondes) : $Q=\frac{I.t}{F}=\frac{dq}{dt}.\frac{t}{F}$.

L'eau réagit aux électrodes pour former de l'hydrogène et de l'oxygène. En effet, des protons sont produits à l'anode par la réaction :

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$$

tandis que des ions hydroxyle sont produits à la cathode par la réaction :

$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^- + H_2$$

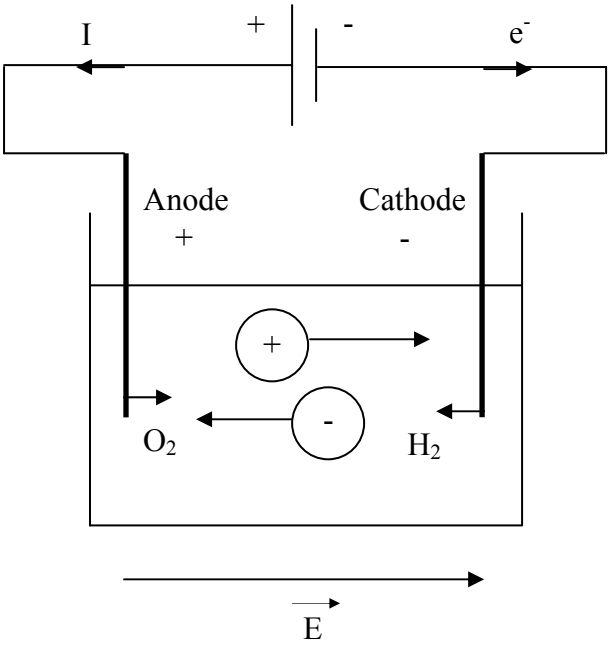


Figure I. 14 : *Principe de l'électrolyse*

Le dégagement d'hydrogène et d'oxygène est une contrainte technologique qui impose une mise à l'air des compartiments électrolytiques. La génération de protons et d'hydroxydes menace également les électrodes de corrosion. Un soin particulier est apporté au choix du matériau : en général, les électrodes sont en titane ou en nobium recouvert de platine ou d'oxydes de rhuténium. On trouve également des électrodes en graphite, en acier inoxydable ou en nickel. Si ces dernières sont moins chères, il faut sélectionner avec précaution l'électrolyte de rinçage : le nickel est stable en présence de soude, mais se désagrège en présence de sulfate de sodium.

A.3 Résistance et énergie consommée

Le champ électrique E entraîne une différence de potentiel U = E.l que l'on relie à l'intensité via la loi d'ohm :

$$U = R.I = \frac{I}{\Lambda}$$

où R est la résistance totale (en Ω) du système. Celle-ci dépend de la résistivité ρ (en Ω.m) selon $R = \frac{\rho.l}{S}$. De plus, on appelle conductivité κ (en S/m) l'inverse de la résistivité : $\rho = \frac{1}{\kappa}$, et la conductance Λ (en S) l'inverse de la résistance $R = \frac{1}{\Lambda}$. La puissance consommée (en J) par le système s'exprime P = U.I .

On en déduit l'énergie W consommée pendant un temps t : $W = \int_{dt} R.I^2.dt = \int_{dt} U.I.dt$

A.4 Mobilité ionique

En solution diluée un ion de charge z, placé dans un champ électrique E, acquiert une vitesse limite v_0 résultant des forces de freinage dues à la viscosité du milieu. Le rapport $u = v_0 / E$ est appelé mobilité ionique ($m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$).

On peut évaluer cette mobilité en la reliant à la conductivité d'une solution de concentration C. Pour cela, on calcule la quantité d'électricité qui traverse pendant le temps dt une surface S perpendiculaire au champ électrique.

Pendant le temps dt, les cations traversant S sont contenus dans un volume Sv_0^+dt, et portent une charge électrique $dq^+ = |z|.F.C.S.v_0^+dt$ (où F = 96487 C). En parallèle, les anions traversant S pendant dt portent une charge électrique $dq^- = |z|.F.C.S.v_0^-.dt$. La charge totale correspond donc à un courant $I = dq/dt = |z|.F.C.S.(v_0^+ + v_0^-)$.

D'autre part, $I = \frac{U}{R} = \frac{E.l}{R} = \frac{E.S}{\rho} = E.\kappa.S$. On en déduit : $\kappa = \frac{F.C}{E}\left(v_0^+ + v_0^-\right) = |z|.F.C.\left(u^+ + u^-\right)$.

***NB** : la conductivité molaire (en $S.m^2/mol$) de la solution est* $\lambda_m = \frac{\kappa}{|z|.C} = F.\left(u^+ + u^-\right)$

Les mobilités ioniques s'échelonnent usuellement entre 2×10^{-8} et 10×10^{-8} $m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ à l'exception des ions HO^- (20×10^{-8}) et des ions oxonium H_3O^+ (36×10^{-8}). On trouvera les valeurs des mobilités ioniques des ions les plus courants dans le Tableau I.4 :

Cation	Mobilité	Anion	Mobilité
H^+	36.25	OH^-	20.64
Li^+	4.01	F^-	5.74
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	NO_3^-	7.40
NH_4^+	7.62	ClO_3^-	6.70
Mg^{2+}	5.50	CH_3COO^-	4.24
Ca^{2+}	6.17	SO_4^{2-}	8.29
Pb^{2+}	7.20	CO_3^{2-}	7.18

***Tableau I.4** : Mobilités électrophorétiques des principaux ions- Valeurs en $10^{-8}\ m^2.V^{-1}.s^{-1}$ à dilution infinie à 25°C (Roux de Balmann, 2006)*

D'autre part, on peut rappeler la relation entre la mobilité et le coefficient de diffusion :

$$u_i = \frac{D_i z_i F}{R.T}$$

A.5 Rappel des grandeurs couramment utilisées en électrochimie

Grandeur	Signification	Unité
E	Champ électrique	V/m
U	Potentiel	V
I	Intensité	A ou C/s
q	Charge électrique	C
P	Puissance	Watt
W	Energie	J
v_0	Vitesse limite d'un ion	m/s
u	Mobilité ionique	$m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$
R	Résistance	Ω
ρ	Résistivité	Ω.m
κ	Conductivité	S/m
Λ	Conductance	S
F	Nombre de Faraday	96487 C/mol e^-

Tableau I.5 *: Grandeurs utilisées en électrochimie et unités correspondantes*

B. Electrodialyse

B.1 Principe de l'électrodialyse conventionnelle à deux compartiments

L'objectif de l'électrodialyse est d'associer le phénomène de transport d'ions sous l'impulsion d'un champ électrique à celui de dialyse à travers une membrane polairement sélective. On utilise pour cela des membranes échangeuses d'ions homopolaires qui ne laissent passer qu'un seule type d'ions : les cations (membranes cationiques) ou bien les anions (membranes anioniques). Les membranes se présentent sous la forme de feuille. Si l'on dispose parallèlement par rapport aux électrodes (et orthogonalement au champ électrique) de telles membranes à l'intérieur d'un empilement (ou stack) d'électrolyse, il est ainsi possible d'opérer une extraction des espèces ioniques. La Figure I.15 illustre la configuration la plus courante.

L'appareil consiste en une alternance de membranes anioniques et cationiques délimitant des compartiments de dilution (D) et de concentration (C). On alimente en solution saline MX (M^+,X^-) le compartiment central. Sous l'effet d'un champ électrique, les cations migrent vers la cathode : ils sortent des compartiments D en traversant une membrane cationique MC, mais ils ne peuvent quitter les compartiments C car ils sont bloqués par une membrane anionique MA. Simultanément, les anions migrent vers l'anode : ils sortent des compartiments D en traversant une membrane anionique MA, mais ils ne peuvent quitter les compartiments C car ils sont bloqués par une membrane cationique MC.

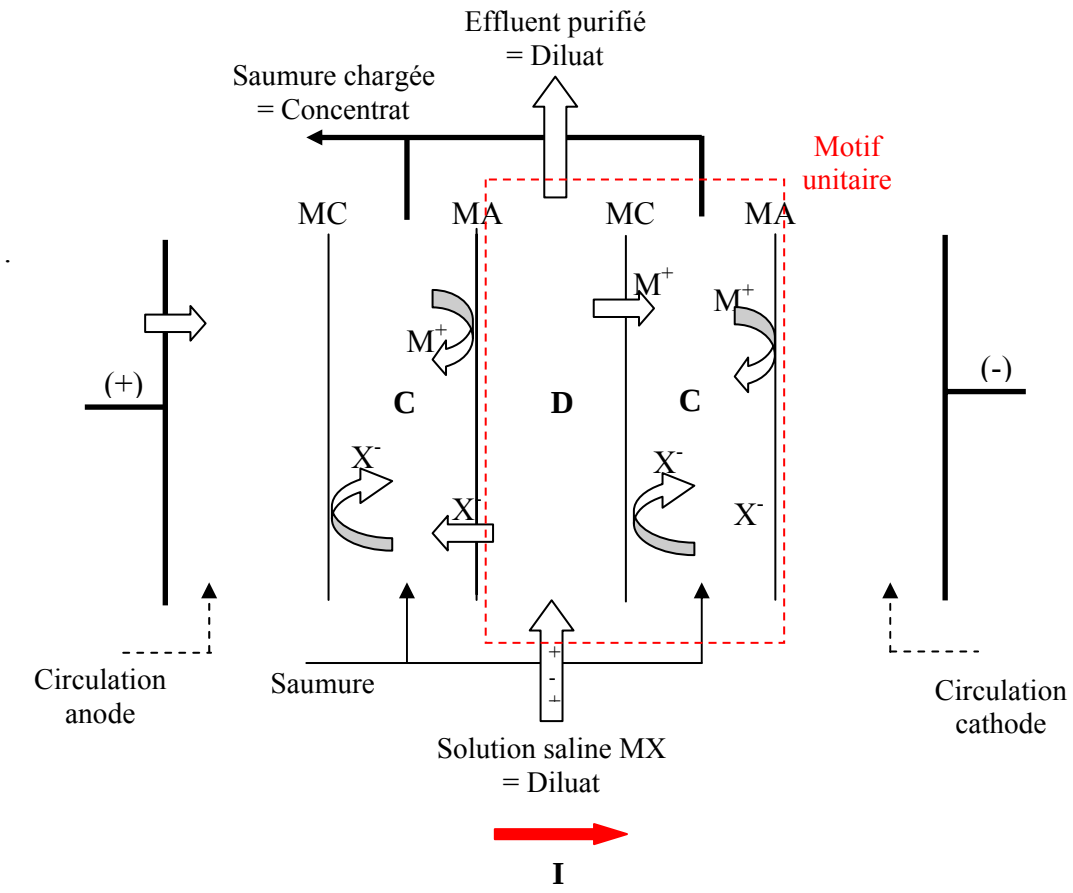


Figure I. 15 : *Schéma de principe de l'électrodialyse à deux compartiments*

En conséquence, les compartiments D s'appauvrissent en sels, on les nomme « compartiments dilués », et les compartiments C s'enrichissent en sels, on les nomme « compartiments saumure ou concentrés ». Cette configuration permet de concentrer et/ou de déminéraliser des solutions contenant des espèces chargées telles que des espèces minérales (sels minéraux, ions métalliques), ou organiques (sels d'acides faibles). L'usage de l'électrodialyse est également très répandu dans le domaine de la purification des solutés neutres. En effet, les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas affectées par le passage du courant et ne migrent pas : néanmoins, une proportion de ces espèces peut traverser la membrane par diffusion.

Aux bornes du système, deux solutions électrolytiques (sels, acides ou bases selon la nature de l'opération) baignent les compartiments où sont disposées les électrodes afin d'assurer la conductivité du courant. Ces deux compartiments ne sont pas impliqués dans le bilan de transfert des ions.

On appelle « cellule unitaire » le motif élémentaire nécessaire à l'opération : dans ce cas précis, la cellule unitaire (en pointillés sur la Figure) se compose des seuls compartiments Dilué et Concentré, ainsi qu'une paire de membranes cationique et anionique. Il est possible de superposer N cellules unitaires à l'intérieur d'un même stack, en respectant l'agencement des membranes : le courant électrique est alors utilisé N fois pour déminéraliser chaque

compartiment Diluat, ceci afin de diminuer les coûts de fonctionnement et d'investissement d'un tel système. Industriellement, on peut superposer plusieurs centaines de cellules unitaires dans des assemblages de type filtre-presse.

B.2 Autres configurations d'empilement

Le procédé d'électrodialyse à deux compartiments précédemment décrit est de loin le plus répandu industriellement. Néanmoins, diverses variantes existent également et l'on peut adapter la configuration du stack selon l'application recherchée.

B.2.1 Electrodialyseur à trois circuits

Un électrodialyseur à trois compartiments a pour objectif d'assurer une substitution d'ions (cation ou anion) sur l'effluent circulant dans le compartiment central.

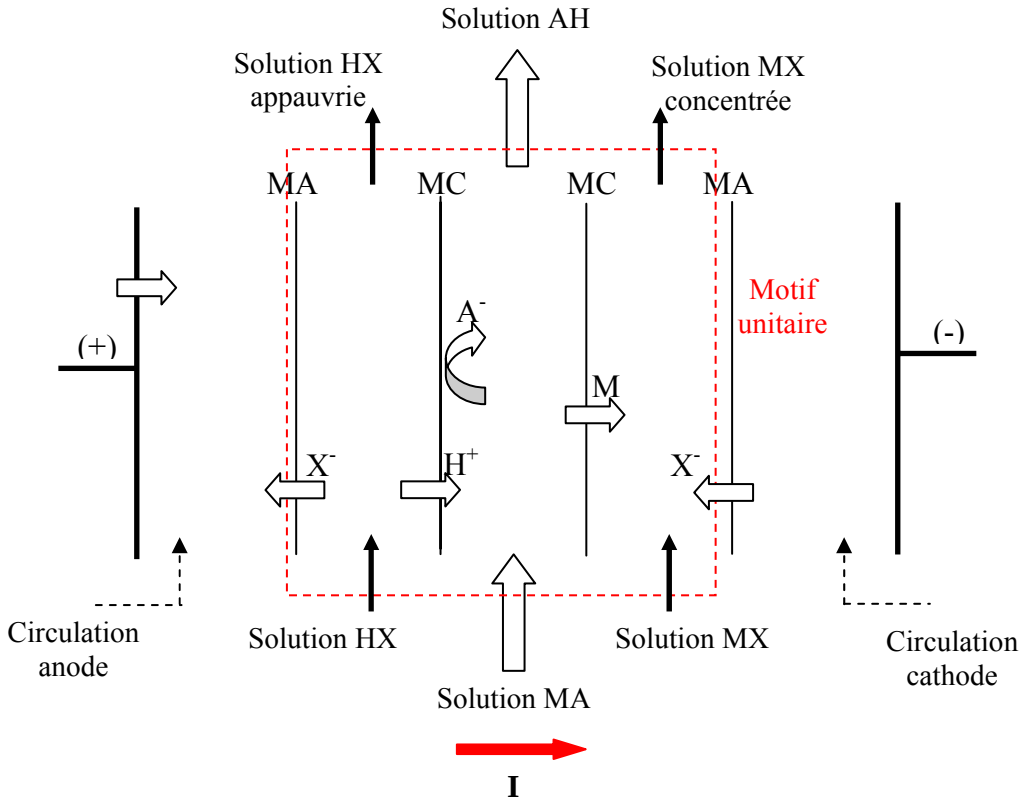


Figure I. 16 : *Schéma de principe de l'électrodialyse à trois compartiments*

Ainsi, dans l'exemple choisi présentant un empilement de type MA / MC / MC, on effectue une transformation de type : MA + HX → HA + MX, c'est-à-dire une substitution de l'ion M^+ par un proton dans l'effluent d'entrée MA.

Inversement, un empilement de type MC / MA / MA permettra de substituer un anion dans l'effluent à traiter.

Les applications de ce procédé sont diverses, parmi lesquelles :

- Acidification
- Basification
- Neutralisation d'une base

B.2.2 Electrodialyseur à quatre circuits

Un électrodialyseur à quatre compartiments a pour objectif d'assurer une double substitution entre les ions de deux solutions alimentées dans les compartiments 1 et 3.

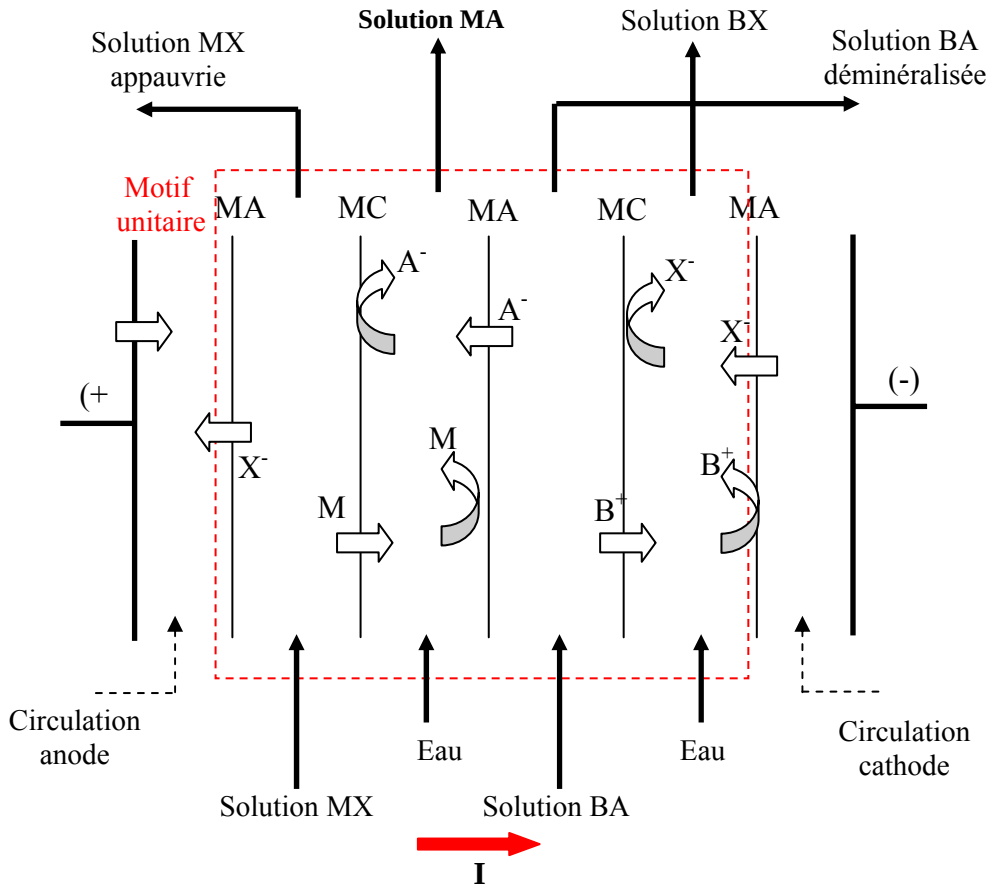


Figure I. 17 : *Schéma de principe de l'électrodialyse à quatre compartiments*

L'exemple choisi présente un empilement de type MA / MC / MA / MC : on effectue une transformation de type : MX + BA → MA + BX, c'est-à-dire une substitution de l'ion M^+ par un ion B^+ dans l'effluent d'entrée MA.

Les compartiments 1 et 3 sont alimentés respectivement avec MX et BA : ils sont déminéralisés en cours d'opération. Les compartiments 2 et 4 sont les compartiments récepteurs de la manipulation : parcourus initialement par de l'eau ou un sel faiblement concentré, ils reçoivent et concentrent les cations et anions des compartiments adjacents pour finalement produire les deux sels désirés : MA et BX.

B.3 Vocabulaire

Quelques termes couramment utilisés en électrodialyse doivent être explicités :

- Le « stack » représente l'empilement d'électrodialyse (industriel ou de laboratoire) : il comprend les électrodes, les membranes et les espaceurs inter-membranaires. Un stack est constitué de plusieurs cellules (motifs unitaires) comprenant elles-mêmes un ou plusieurs compartiments.
- Le mode de fonctionnement « batch » est un terme détourné du génie chimique : il consiste en électrodialyse à fonctionner en recirculation pour un ou plusieurs circuits du procédé. La solution tourne alors « en rond », effectuant plusieurs passages successifs dans l'électrodialyseur jusqu'à ce que l'objectif de traitement soit atteint.
- Le mode de fonctionnement en « simple passe » indique à l'inverse du mode « batch » que l'alimentation de l'électrodialyseur n'effectue qu'un seul passage dans l'électrodialyseur : ce mode permet une production continue industrielle.
- Le mode « Feed and bleed » est une alternative au « batch » consistant à mettre en place un soutirage et une alimentation annexe au mode de recirculation : l'objectif est souvent de maintenir la concentration d'une solution constante ou inférieure à un certain seuil lors du traitement.
- Lors d'une circulation en « co-courant », les solutions de deux compartiments voisins circulent dans le même sens. A l'inverse, lors d'un « contre-courant », les deux compartiments seront alimentés en sens inverse (l'un s'écoulera de bas en haut, l'autre de haut en bas, par exemple).

B.4 Applications

La production d'eau potable à partir d'eau de mer (35 à 50 g de sel/L) et des eaux saumâtres (1 à 10 g/L) est la principale application industrielle de l'électrodialyse conventionnelle. Cette technique représente 5 % des installations de dessalement mondiales, derrière les unités de distillation (70 % de la capacité) et les unités d'osmose inverse (25 %). Les pays souffrant régulièrement de sécheresse sont les plus ouverts à la technique, comme les pays du Golfe, et plus récemment l'Australie.

Le développement industriel de la technique d'électrodialyse s'est aussi considérablement accru ces quarante dernières années grâce au marché japonais qui a multiplié les études afin de produire du sel à partir d'eau de mer (la technique des marais salants étant inefficace au Japon pour des raisons climatiques). La production de sel est depuis la 2ème utilisation de l'électrodialyse dans le monde, après le dessalement des eaux saumâtres. L'avantage de l'électrodialyse sur l'osmose inverse dans ce domaine est que la technique permet de concentrer l'eau de mer pour augmenter sa teneur en sel avant d'extraire ce dernier : ceci entraîne une augmentation de la pression osmotique qui rend l'osmose inverse difficile à mettre en œuvre.

Néanmoins, on trouve de multiples autres applications de l'électrodialyse conventionnelle couvrant l'ensemble des secteurs d'activité chimique. Les exemples suivants donnent un aperçu de l'éventail des possibilités offertes par la technique :

- Traitement de l'eau et des effluents :
    - Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres (et production de sel).
    - Dénitratation des ressources en eau.
    - Traitement des effluents de tannerie, de l'industrie papetière ou de l'industrie de traitement de surface : on peut par exemple récupérer les métaux lourds et toxiques d'une eau de rinçage.

- Agroalimentaire :
    - Déminéralisation du lactosérum visant à valoriser les protéines (Jacquet Violleau, 1999) : plus de 65000 m^2 de membranes Neosepta conçues par la firme Tokuyama Soda sont d'ors et déjà installées en Europe pour cette application.
    - Stabilisation tartrique du vin : ce procédé évite les précipitations dans les bouteilles en extrayant le tartrate de potassium du vin. 10000 m^2 de membranes étaient déjà installées à cet effet en 2004.
    - Déminéralisation de jus sucrés.
    - Désacidification de jus de fruits.

- Chimie fine et pharmacie :
    - Purification d'acides aminés
    - Production de Vitamine C
    - Préparation de solutions isotoniques

Certains obstacles s'opposent encore à l'implantation de l'électrodialyse dans les procédés bio-technologiques : la présence de membranes ne supportant pas de fortes températures, notamment, rend difficile la nécessaire stérilisation des équipements pour ce type de procédé.

C. Principe des membranes homopolaires

Les propriétés idéalement recherchées pour les membranes sont les suivantes :

- Haute permsélectivité : une membrane échangeuse d'ions doit être perméable aux contre-ions, mais imperméable aux co-ions.
- Faible résistance électrique : la membrane doit avoir une conductivité optimale pour assurer le passage du courant, afin de réduire les coûts électriques.
- Bonne stabilité mécanique : la membrane doit être mécaniquement résistance pour subir les pressions exercées durant l'opération, et ne doit pas être sujette à un gonflement excessif lorsqu'on la met alternativement en contact avec une solution diluée puis concentrée.
- Bonne stabilité chimique : la membrane doit rester stable sur une gamme de pH variant de 0 à 14, et lorsqu'elle est mise en présence d'agents oxydants.

Nous allons discuter ces différents aspects ci-après.

C.1 Préparation des membranes

Tout comme les résines échangeuses d'ions, les membranes homopolaires sont constituées d'une matrice polymère sur laquelle sont greffées des entités ioniques (Noble, 1995). Elles ne contiennent qu'un seul type d'échangeur d'ions : les membranes échangeuses de cations (MC) contiennent des groupes fonctionnels fixés et chargés négativement (tels que $–SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$…) et capables d'échanger des cations (contre-ions) qui circulent de site en site à travers la membrane. Les membranes échangeuses d'anions (MA) quant à elles ne portent que des groupes chargés positivement ($-NH_3^+$, $-RNH_2^+$, $-R_2NH^+$…). Les sites seront plus ou moins dissociés en fonction du pH de travail : les membranes se comportent donc comme des acides et des bases, plus ou moins forts ou faibles.

Le mode d'obtention et les matériaux de base des membranes homopolaires sont très similaires à ceux des résines échangeuses d'ions. Comme ces dernières, les membranes répondent aux mêmes caractéristiques générales de gonflement et de capacité d'échange (exprimé en pratique en nombre d'équivalents échangés par mètre carré de membrane). Cependant, les résines échangeuses prises seules sont mécaniquement peu résistantes, ou trop sensibles au gonflement : si cela ne pose pas de problème insurmontable en colonne, leur formulation directe en feuilles de polymère n'est pas acceptable. Aussi, la voie d'obtention des membranes diffère de celle des résines échangeuses d'ions : un matériau visant à les renforcer et à les stabiliser est souvent introduit en supplément.

La plupart des membranes commerciales peuvent être classées en deux catégories : homogènes ou hétérogènes. Les membranes homogènes présentent de bonnes propriétés électrochimiques mais une résistance mécanique moindre, alors que les membranes hétérogènes bénéficient d'une très bonne résistance au détriment des performances électrochimiques (Nagarale, 2006).

C.2 Membranes hétérogènes

Les membranes hétérogènes sont constituées de fines particules colloïdales échangeuses d'ions réparties dans un liant inerte comme du polyéthylène, une résine phénolique ou du polychlorure de vinyle (PVC). Les sociétés Ionics Inc. (USA), ou CSMCRI (Inde) commercialisent des films de ce type. Néanmoins les membranes hétérogènes contiennent souvent plus de 65 % en masse de particules échangeuses d'ions, et souffrent donc d'un taux de gonflement élevé. Aussi, on préfèrera dans le cadre de ce travail utiliser les membranes préparées directement sous forme de films (membranes homogènes).

C.3 Membranes homogènes

Trois différentes voies de synthèse existent :

- Polymérisation ou polycondensation de monomères dont certains sont greffés avec des groupements ioniques (cationiques ou anioniques selon l'application désirée)
- Introduction de groupes ioniques dans un film solide préformé
- Introduction de groupes ioniques dans un polymère comme le polysulfone, suivie d'une extrusion sous forme de film

Les matériaux de base les plus utilisés sont les suivants :

- Membranes fluorées : bien adaptées pour les procédés chlore-soude et les piles à combustibles, elles ont été découvertes par la société DuPont en 1966 (marque Nafion). Depuis, de nombreuses autres membranes de ce type ont été développées notamment par Dow Chemical Company (1988), ou par Asahi Glass Company sous la marque Flemion .
- Membranes à base styrene-DVB : moins polyvalentes que les membranes fluorées, mais plus spécifiques aux procédés d'électrodialyse. Les membranes Neosepta de Tokuyama Soda Co , ou certaines séries de Asahi Glass Co sont fabriquées ainsi. A noter que ces deux sociétés forment désormais une joint venture sous le nom de Astom Corporation.
- Membranes à base polysulfone : développées pour travailler sous des conditions plus draconiennes (haute température, milieu fortement oxydant)
- D'autres membranes sont également sur le marché ou en cours de développement, telles les membranes à base polybenzimidazole, polyimide ou polyphosphazene… L'objectif de chacune est toujours l'obtention de nouvelles propriétés thermiques ou mécaniques.

C.4 Applications spécifiques

Notons également que plusieurs variantes des membranes échangeuses d'ions ont été développées en vu d'applications bien spécifiques :

- Les membranes permsélectives aux ions monovalents : une traitement de surface breveté par Tokuyama Soda est appliqué à la surface de la membrane de manière à favoriser le passage des ions monovalents vis à vis de celui des ions polyvalents (Sata, 1984).

- Les membranes permsélectives aux protons (vis à vis des autres ions monovalents) ont été étudiées. Elles trouvent notamment leur application dans les piles à combustible (Yamane, 1965).
- Les membranes échangeuses d'anions à faible fuite protonique : elles visent à réduire la baisse de permsélectivité aux anions due au transfert de protons parasite qui transitent via la solution aqueuse gonflant la membrane anionique (Sata, 1984).

D. Limitations

D.1 Nombre de transport et permsélectivité

Comme pour les résines, le principe d'exclusion de Donnan s'applique pour les membranes et exclut partiellement les co-ions de la membrane. Ce phénomène est à l'origine de la permsélectivité : soumise à une différence de potentiel, la membrane favorise le passage des contre-ions tout en s'opposant au passage des co-ions.

Le nombre de transport d'un ion représente la fraction du courant transporté par celui-ci. On distingue le nombre de transport en solution (noté t) et dans la membrane (noté $\bar{t}$).
Pour une espèce i, de valence z_i, on aura :

$$t_i = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_{tot}}$$

i_{tot} est la densité de courant totale (en A/m^2), et i_i la densité de courant transporté par l'ion i, que l'on peut également écrire en fonction du flux d'ions correspondant J_i (en $mol.m^{-2}s^{-1}$) selon $i_i = z_i.F.J_i$. Par ailleurs, en considérant v_i la vitesse de l'ion i (en m/s) dans un champ électrique E, on a : $J_i = v_i.C_i = u_i.C_i.E$. On en déduit ainsi :

$$t_i = \frac{u_i.z_i.C_i}{\sum_i u_i.z_i.C_i} \quad \text{en solution}$$

$$\bar{t}_i = \frac{\bar{u}_i.z_i.\bar{C}_i}{\sum_i \bar{u}_i.z_i.\bar{C}_i} \quad \text{dans la membrane}$$

où u_i est la mobilité électrophorétique de l'ion, C_i sa concentration, et z_i sa valence.

Par définition, la somme des nombres de transport de toutes les espèces chargées (positives et négatives) est égale à 1 en solution. Une membrane cationique idéale ne laisse quant à elle migrer que des cations, tout en bloquant les anions, on aura donc :

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

De même, pour une membrane anionique idéale :

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

La permsélectivité P d'une membrane décrit le rapport des fractions de courant transportés par le contre-ion et le co-ion à l'intérieur de la membrane. Elle s'exprime en fonction des nombres de transport de chacune des espèces, selon :

$$P = \frac{\bar{t} - t}{1 - t}$$

Dans le cas idéal, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane, et l'on a donc P = 1, mais la permsélectivité des membranes n'étant jamais idéale, un transport non désiré à travers la membrane arrive fréquemment. Le produit désiré peut donc être pollué par un passage d'anions à travers une membrane cationique, ou de cations à travers une membrane anionique.

D.2 Phénomène de polarisation primaire

Lorsque l'on travaille en électrodialyse, on peut s'exprimer en intensité totale I (en A), ou en densité de courant i (en A/m^2), sachant que I = i.a, où a est l'aire d'une membrane intermédiaire du stack.

La notion de courant limite découle d'un phénomène accompagnant l'électrodialyse, à savoir la polarisation primaire, c'est-à-dire l'établissement d'un gradient de concentration sur l'épaisseur d'une couche de diffusion aux abords des membranes.

La circulation d'un fluide entre deux plaques parallèles (les membranes) peut être considérée comme laminaire à la surface de la membrane et turbulent au sein de la solution. Lors du passage du courant, il s'établit un profil de concentration dans les couches limites laminaires, lié aux différences des nombres de transport des ions dans les membranes ($\bar{t}_i$) et les solutions (t_i) respectivement.

En solution, le courant est transporté par les cations et les anions, alors que dans la membrane, la quasi-totalité du courant est transporté uniquement par les contre-ions. Il en résulte que le flux de cations dans une membrane cationique est à peu près le double du flux de cations dans la solution ($\bar{t}_i > t_i$). Ainsi, $\bar{t}_i$ est beaucoup plus élevé que t_i, et la différence entre ces deux flux est compensée par un flux complémentaire de diffusion, qui crée ainsi un déficit en cations en amont de la membrane dans la couche limite, et un enrichissement en aval (par rapport au sens de circulation des ions). En utilisant le modèle de Nernst qui néglige les effets d'entrée et de sortie et suppose que les flux sont constants dans la cellule, on peut évaluer ces gradients de concentration. Les flux considérés sont représentés sur la Figure I.18.

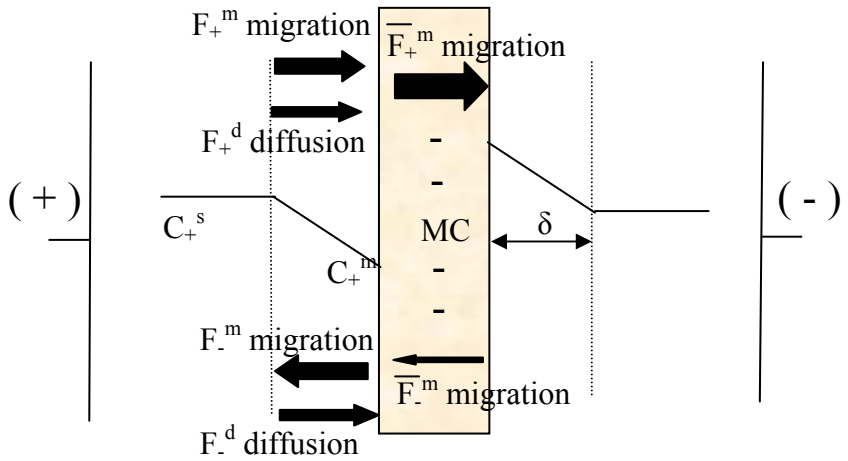


Figure I.18 : *Résumé des flux de transports ioniques aux environs d'une membrane cationique MC (Krol, 1969)*

Notations :

- C^s *concentration dans la solution*
- C^m *concentration à l'interface solution-membrane*
- δ *épaisseur de la couche limite*

Dans la couche limite, le transport des ions se produit sous l'effet de la diffusion et de la migration (on ne prend pas en compte ici les effets dus au transport convectif).:

$$F_i^m = t_i \cdot \frac{I}{z_i \cdot F} \quad \text{flux de migration}$$

$$F_i^d = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad \text{flux de diffusion}$$

avec D_i le coefficient de diffusion de l'ion i (en $m^2.s^{-1}$), et x la coordonnée de direction orthogonale à la membrane dans la couche limite.

Dans la membrane, on considère que le transport du courant est dû uniquement à la migration (on néglige les effets de diffusion, car la concentration en solution est bien inférieure à la concentration des sites chargés). A travers la membrane, le flux F_i^m (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) de l'ion i sous l'effet du champ électrique vaut donc :

$$\overline{F_i^m} = \overline{t_i} \cdot \frac{I}{z_i \cdot F}$$

Au régime stationnaire, on trouve une expression de la concentration à l'interface membrane/solution :

$$\overline{t_i} \cdot \frac{I}{z_i . F} = -D_i . \frac{dC_i}{dx} + t_i . \frac{I}{z_i . F}$$

Si l'on considère les nombres de transports et le coefficient de diffusion constants, alors le gradient de concentration est lui-même constant. Une fois la relation précédente intégrée selon x sur l'épaisseur δ de la couche limite, on obtient une approximation linéaire reliant la concentration dans la couche limite aux autres paramètres :

$$C_i^m = C_i^s \pm \left[\left(\overline{t} - t \right) . I . \frac{\delta}{D_i . z_i . F} \right]$$

D.3 Courant limite

La conséquence majeure de cette polarisation de concentration est la limitation du courant : lorsque la densité de courant augmente, le gradient dans les couches limites croît également, ce qui entraîne une diminution de la concentration à la surface de la membrane. Lorsque C^m devient nulle, alors la densité de courant atteint sa valeur limite.

$$i_{\lim} = \frac{D_i . z_i . F}{\delta . \left(\overline{t} - t \right)} C_i^s$$

Cependant, on observe que le travail au-delà de la densité de courant limite est possible (Rosenberg, 1957; Cooke, 1961) comme le montre la Figure I.19.

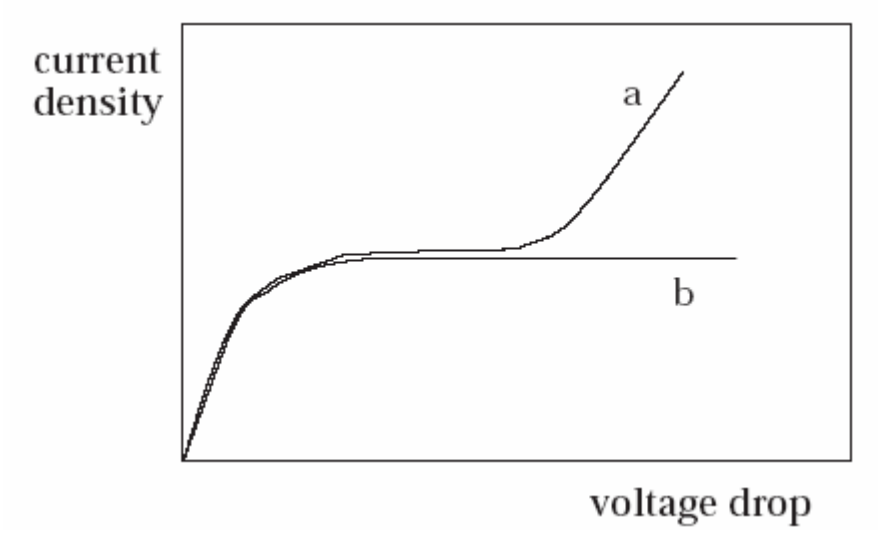


Figure I.19 : *Mise en évidence du dépassement de courant limite*

Trois régions peuvent être distinguées sur cette courbe :

- Dans la première, à basse densité de courant, une relation linéaire entre le courant et le potentiel est observée. C'est la région ohmique. Plus l'on augmente la densité de courant, plus la polarisation s'accroît, et plus la concentration dans couche limite côté Dilué diminue.
- Dans la deuxième région, le courant limite est atteint : on observe un plateau.
- Dans la troisième région, la densité de courant croît de nouveau avec le potentiel. On relève alors des variations de pH (Cowan, 1959) dans les solutions circulant aux abords de la membrane, variations qui peuvent d'ailleurs s'avérer gênantes en favorisant la précipitation et le dépôt de certaines espèces sur la membrane, ou en endommageant des membranes peu résistantes en milieu trop acide ou basique (Oda, 1968). En effet, l'eau se dissocie à la surface de la membrane du côté Dilué, où la concentration en ions vient à diminuer pendant l'opération (Kressman, 1969; Simons, 1985), fournissant ainsi des protons et des ions hydroxyles supplémentaires pour transporter le courant.

Comme le montre la Figure 20, la dissociation d'eau se traduit par une acidification du côté cathodique de la membrane (formation de protons), et une basification du côté anodique (formations d'ions hydroxyles).

Si les membranes anioniques et cationiques ont un comportement similaire (l'allure de la courbe est la même pour les deux types de membrane), la valeur de la densité de courant limite diffère, et se révèle généralement supérieure pour les membranes anioniques. Ceci est dû à la différence entre les mobilités en solution des contre-ions.

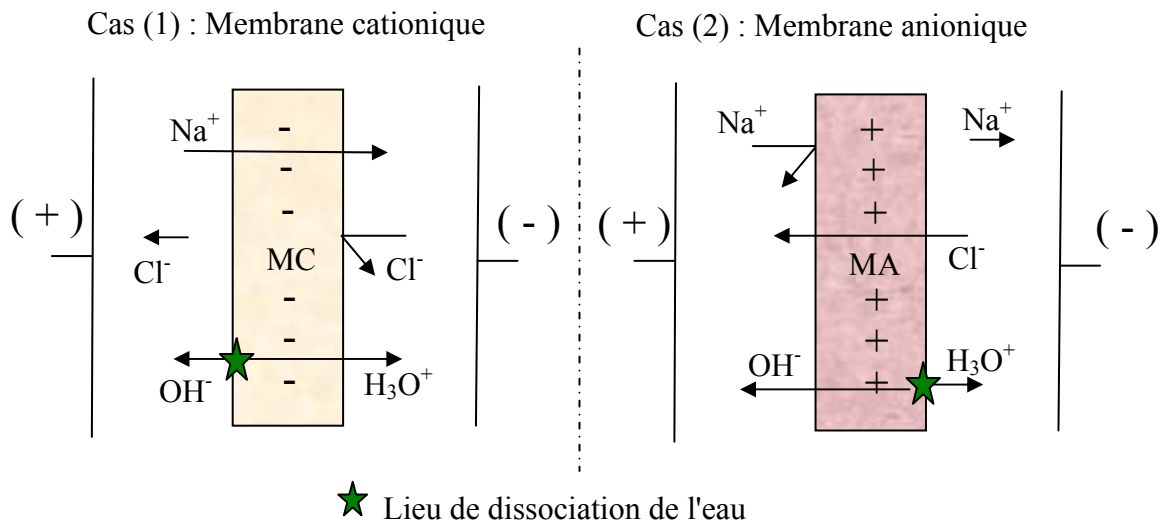


Figure I.20 : *Effets de la dissociation de l'eau à la surface d'une membrane cationique (cas 1) et anionique (cas 2)*

Exemple *: Prenons le cas d'un traitement de NaCl à 0.1 N. On sait que :* $u_{Na+} = 5.19 \times 10^{-8}\ m^2/V/s$ et $u_{Cl-} = 7.9 \times 10^{-8}\ m^2/V/s$. *Pour une membrane anionique, le contre-ion est le* Cl^- *et son nombre de transport en solution vaut* $t_i = \frac{u_i.z_i.C_i}{\sum_i u_i.z_i.C_i} = 0.60$. *Pour une membrane cationique, le contre-ion est* Na^+*, et son nombre de transport vaut 0.39. Si l'on suppose que le nombre de transport du contre-ion dans la membrane vaut 0.95 (comme la permsélectivité), et que la couche limite a la même épaisseur pour les deux types de membranes, alors on peut écrire :*

$$\frac{i_{lim,MA}}{i_{lim,MC}} = \frac{\left(\overline{t_{Na+}} - t_{Na+}\right)^{MC}}{\left(\overline{t_{Cl-}} - t_{Cl-}\right)^{MA}} = 1.6$$

La densité de courant limite est donc plus grande pour une membrane anionique que pour une cationique. Ceci induit également que la dissociation de l'eau est un phénomène de plus grande envergure à la surface des membranes anioniques : la nature des groupes fixés explique ce phénomène, comme nous le détaillerons plus loin.

Cependant, de précédentes études ont prouvé que la dissociation d'eau était un phénomène de faible ampleur pour les membranes monopolaires, ne pouvant expliquer à lui seul la possibilité de travailler à courant bien plus élevé que le courant limite. Le phénomène d'électroconvection (Rubinstein, 1991) semble plus approprié pour expliquer celle-ci. Celle-ci prévoit une non-uniformité du champ électrique à la surface de la membrane, capable de transporter par convection le fluide à l'intérieur de celle-ci. Nous ne développerons pas ici cet aspect.

NB *: Notons également que plusieurs autres explications ont été avancées pour expliquer ce dépassement de densité de courant limite (électro-osmose, diminution de la permsélectivité…) mais s'avèrent peu concluantes.*

La consommation d'énergie augmente inutilement au delà du courant limite, et les variations de pH et de température risquant d'endommager de manière irréversible la membrane conduisent les industriels à travailler à densité de courant inférieure à la densité limite, en se réservant une marge de sécurité (une valeur de travail de 250 A/m^2 est souvent conseillée en ED conventionnelle si la solution traitée n'est pas fortement conductrice).

Une bonne méthode pour déterminer le courant limite d'un stack consiste à tracer la courbe U/I=f(I) (Cowan, 1959). Le point de changement de pente est appelé "point de polarisation", et donne la valeur de I_{lim} pour l'empilement.

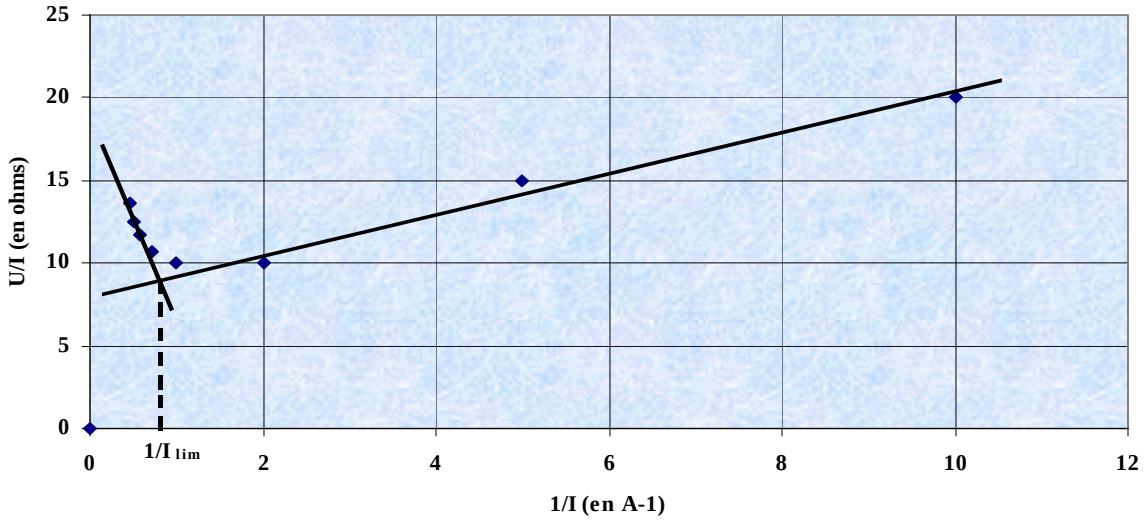


Figure I.21 : *Méthode de mesure du courant limite pour un empilement d'électrodialyse conventionnelle (courbe mesurée pour un empilement EUR-2B de la société Eurodia : taille de membranes = 0.2 dm^2, courant limite ≈ 62.5 A/m^2 dans nos conditions de travail)*

D.4 Osmose et électro-osmose

Les phénomènes osmotiques peuvent limiter l'efficacité d'une opération d'électrodialyse.

Lorsque deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable sont baignés d'une solution électrolytique de nature similaire mais de concentration différente, un transfert de solvant va se mettre en place, dans le sens du compartiment dilué vers le compartiment concentré visant à équilibrer les potentiels chimiques de chaque compartiment. En électrodialyse conventionnelle, cet effet s'oppose au sens désiré de concentration des solutions.

Si les solvants parcourant les deux compartiments diffèrent, on risque également d'observer un transport de solvant à travers la membrane, d'autant plus que le solvant est polaire et de petite taille.

De plus, la migration des ions à travers les membranes s'accompagne d'un transport d'eau, puisque les ions solvatés entraînent avec eux une quantité de solvant : ce phénomène est connu sous le nom d'électro-osmose.

Enfin, notons que lorsque le gradient de concentration entre deux compartiments voisins devient trop important, on peut observer une rétro-diffusion des sels concentrés vers le compartiment plus dilué.

L'ensemble des effets évoqués ci-dessus limite la concentration maximale atteignable en électrodialyse.

D.5 Conductivité et résistance des membranes

Les membranes insérées dans les montages électro-membranaires sont assimilables à des résistances électriques qui s'opposent au passage du courant. La puissance consommée par l'opération est directement proportionnelle à cette résistance : celle-ci doit ainsi être minimale afin de réduire les coûts énergétiques de l'opération.

D.6 Colmatage

Le colmatage est une accumulation ou un dépôt (réversible ou irréversible) de matière solide indésirable à la surface ou à l'intérieur d'une membrane. Dès le début du colmatage, la résistance électrique de la cellule augmente, à cause de la passivation des membranes. Puis, en occupant les sites échangeurs d'ions, les espèces polluantes diminuent drastiquement la perméabilité sélective, et donc l'efficacité, de la membrane. A terme, la membrane est altérée jusqu'à la rendre inutilisable : l'installation doit alors être complètement arrêtée et démontée, et les membranes remplacées. Le phénomène est difficile à contrôler, et dépend étroitement de la propreté de la solution à traiter : un pré-traitement par filtration est souvent nécessaire afin de réduire les risques de colmatage.

Les membranes anioniques sont les plus menacées par le colmatage (en général dues aux espèces organiques chargées négativement), mais de nouvelles applications de l'électrodialyse (notamment pour la production de lactosérum, ou des isolats de protéines de lait) ont révélé une intensification des cas de colmatage des membranes cationiques dues à des espèces inorganiques. Trois grands types de colmatage sont identifiés (Gavach, 1998)

- Entartrage par précipitation de minéraux
- Encrassement par les protéines et les matières colloïdales
- Empoisonnement par des agents tensio-actifs

D.7 Effet Joule

Lorsque la différence de potentiel et l'intensité appliquée aux bornes de la cellule deviennent très importantes, une solution très résistive peut s'échauffer de manière importante au passage du courant électrique. On peut, pour minimiser ce problème, thermoréguler la cellule ou les effluents en les maintenant à température fixe.

Chapitre 1
Etude bibliographique

Troisième partie : l'électrodialyse à membranes bipolaires (EDMB) – à la recherche d'un procédé propre

Sommaire

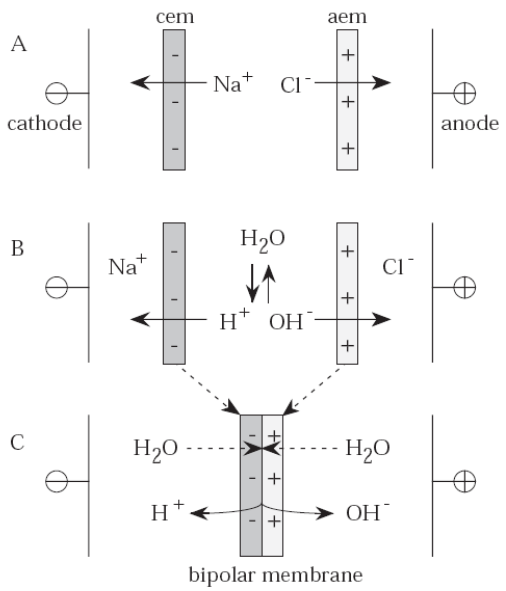
A. Les membranes bipolaires : historique et développement..... 70

B. Applications des membranes bipolaires 71
B.1 Production d'acide 71
B.2 Electro-acidification – Electro-alcalinisation 72
B.3 Dissociation de l'alcool 73

C. Phénomène de dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires..... 73
C.1 Courbes I-V d'une membrane bipolaire 73
C.2 Dissociation spontanée de l'eau 75
C.3 Mécanisme de dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire..... 75
C.4 Approche théorique 77
C.5 Approche énergétique..... 79
C.6 Catalyseurs de la réaction 79

D. Facteurs limitants de l'EDMB..... 83

A. Les membranes bipolaires : historique et développement



Comme nous venons de le voir (paragraphe D.3 du chapitre précédent « Electrodialyse ») une électrolyse de l'eau se produit entre deux membranes cationique et anionique lorsque la concentration en ions diminue dans la cellule (cas B sur la Figure 22).

En rapprochant les deux membranes afin de diminuer la résistance intra-cellulaire (cas C), on met en œuvre par ce biais un générateur de protons et d'ions hydroxyles : c'est le principe des membranes bipolaires. En effet, celles-ci sont composées de deux couches échangeuses d'ions directement accolées l'une face contre l'autre, l'une cationique, l'autre anionique.

Figure I.22 *: Principe des membranes bipolaires (Krol, 1969)*

Les membranes bipolaires permettent d'amplifier le phénomène de dissociation de l'eau à l'interface des deux couches échangeuses, selon un mécanisme de protonation-déprotonation accéléré par la présence d'un catalyseur, comme expliqué plus loin. La première préparation de ce type de membrane remonte à 1956, mais il faut attendre 1977 pour que l'on perçoive leur réel intérêt : Nagasubramanian découvre que son insertion dans un montage classique d'électrodialyse permet de régénérer un acide et une base à partir d'un sel en consommant uniquement de l'électricité et de l'eau. La migration des cations et des anions à travers les membranes échangeuses d'ions et leur combinaison avec les protons et ions hydroxyles produits par les MB permet de remplir cet objectif. Le plus couramment, on convertit du NaCl en HCl et NaOH (voir Figure I.24), mais divers sels peuvent être sélectionnés initialement, comme KF, KNO_3, NH_4Cl, Na_2SO_4, KCl… En Chine, on produit du H_2SiO_3 à partir de Na_2SiO_3. Des concentrations de 6 mol/L en acide et en base ont déjà été atteintes.

Dix années supplémentaires seront nécessaires pour vaincre les barrières technologiques dues à la faible permsélectivité des membranes anioniques. Enthousiasmée par les atouts écologiques du procédé, la firme Aquatech met sur le marché une première installation industrielle en 1988. Depuis, les membranes bipolaires suscitent un intérêt croissant, comme l'indique la Figure I.23.

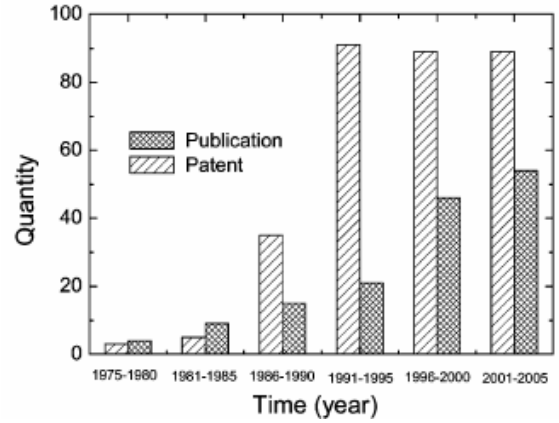


Figure I.23 *: Evolution du nombre de brevets et de publications sur l'EDMB (Huang, 2006)*

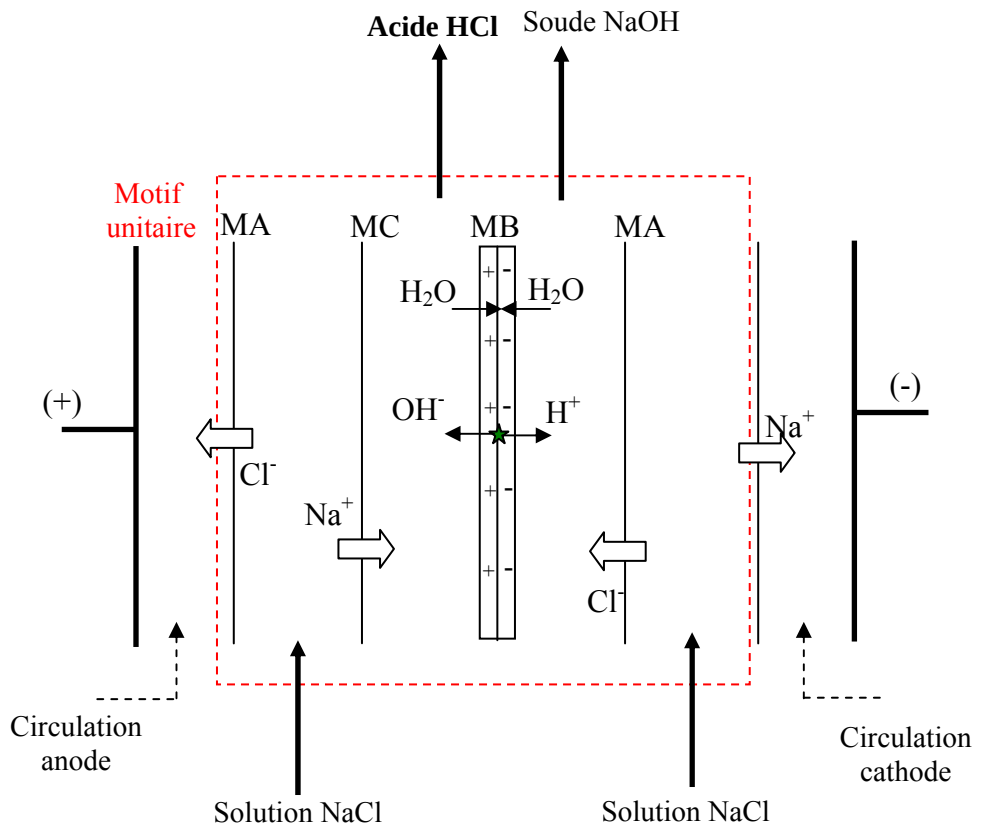


***Figure I.24** : Configuration EDMB à trois compartiments – régénération de sel en acide et base*

Aujourd'hui, plus de 3000 m^2 de membranes sont installées dans le monde (Mahmoud, 2004). Ceci ne représente cependant qu'environ 0.1 % de la surface totale des membranes en opération. Les deux principaux producteurs sont Tokuyama/Asahi Kasei (Neosepta) et Fuma-Tech/Aqualytics (Fumasep) .

B. Applications des membranes bipolaires

De nombreuses autres applications dans les domaines chimiques, agro-alimentaires, et environnementaux ont été investiguées. Voici les principales.

B.1 Production d'acide

En adoptant une configuration à deux compartiments combinant une membrane bipolaire et une membrane cationique, il est possible de convertir un sel d'acide faible en acide conjugué (voir Figure I.25). Si l'on alimente le compartiment adjacent à la face cationique de la MB avec un sel de sodium, les protons produits dans la MB vont provoquer une diminution du pH, et remplacer les Na^+ dans le compartiment produit. On récupère en co-produit du côté cathodique une solution de soude. Les deux produits sont revalorisables, et aucun autre effluent polluant n'est exigé ou produit.

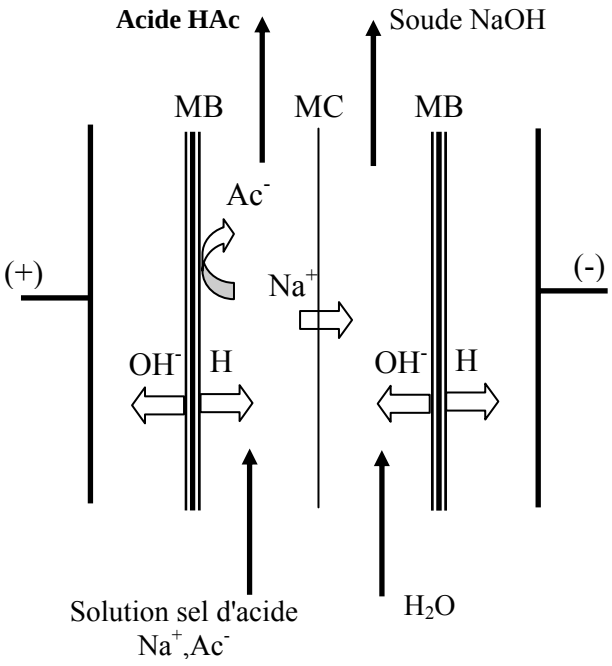


Figure I.25 : *Configuration à deux compartiments – conversion d'un sel de sodium d'acide faible en acide et en soude*

Ce procédé offre notamment des perspectives très intéressantes (et déjà commercialisées) pour la production d'acides organiques à partir de sels d'acides formique, acétique, citrique ou lactique. Notons également qu'en remplaçant la membrane cationique par une anionique dans l'empilement, il est possible de produire une base à partir d'un sel de base faible.

B.2 Electro-acidification – Electro-alcalinisation

La possibilité de produire des H^+ et OH^- sans introduction de sel est un atout considérable permettant d'ajuster à volonté le pH d'effluents divers, tels des produits agro-alimentaires comme le vin ou le jus de pomme, et ceci sans dénaturer le produit.

Le jus de pomme non clarifié, par exemple, est très apprécié pour ses qualités nutritives, mais il contient des polyphénols et polyphénols oxydases (PPO). Des réactions enzymatiques sont catalysées par les PPO, et entraînent une oxydation des composés phénoliques en o-quinones et une polymérisation en un complexe de couleur sombre. Ces changements modifient l'aspect et le goût du jus de pomme, ce qui a un impact très négatif sur les ventes. Un traitement thermique ou un ajout d'antioxydant comme l'acide ascorbique sont possibles, mais endommagent les qualités nutritives du jus. L'activité des PPO peut néanmoins être inhibée irréversiblement en abaissant temporairement le pH à 2. Un ajout de HCl suivi d'un rétablissement du pH à la soude est donc efficace, mais ce traitement dilue le jus, et entraîne la formation de sels qui altèrent le goût.

Les MBs se révèle par contre efficaces pour effectuer cette opération. Comme le montre la Figure I.26, on opère en deux étapes. La première consiste à acidifier le jus en le faisant circuler sur la face cationique de la MB, jusqu'à un pH de 2. La seconde est une étape d'électro-alcalinisation avec les ions hydroxyles issus de la dissociation de l'eau afin de

réajuster le pH. Le jus lui-même ne subit aucune modification dommageable pendant cette opération, et voit même sa stabilité renforcée.

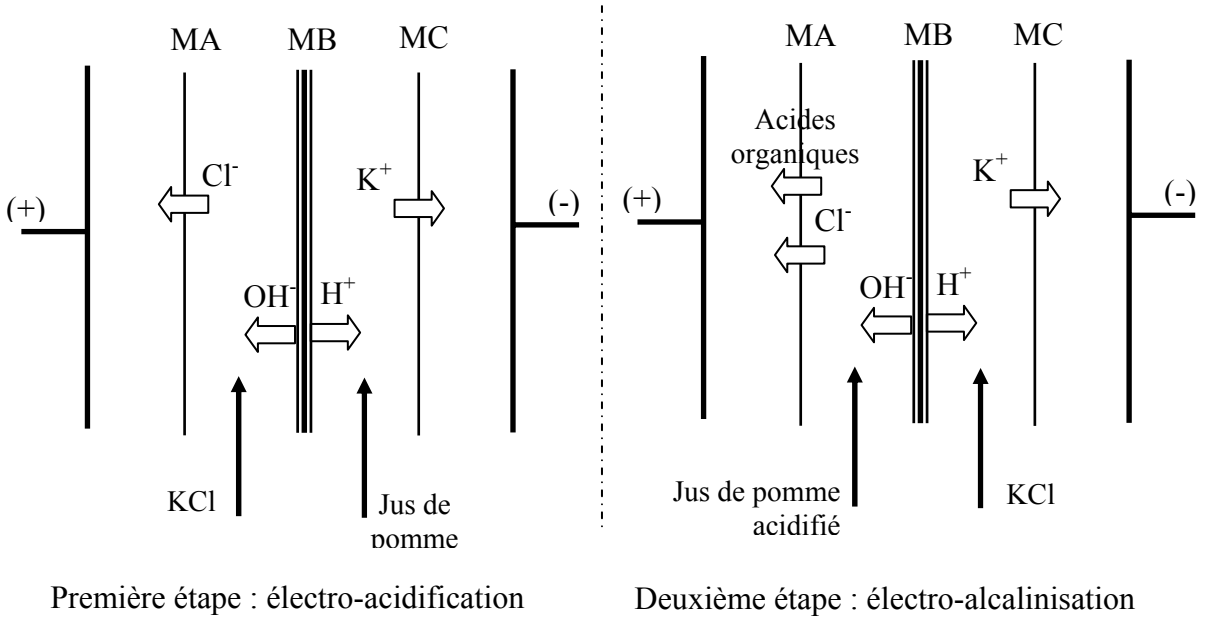


Figure I.26 : *Traitement en deux étapes du jus de pomme non clarifié par EDMB*

B.3 Dissociation de l'alcool

La plupart des travaux de recherche engagés sur l'EDMB porte sur des systèmes en milieu aqueux. Cependant, quelques études envisagent de dissocier d'autres solvants de type alcool, ouvrant des perspectives prometteuses dans le domaine de la synthèse organique.

C. Phénomène de dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires

C.1 Courbes I-V d'une membrane bipolaire

La courbe courant-tension (I-V) d'une membrane bipolaire présente une allure singulière et traduit le comportement anisotrope de l'interface. Deux comportements distincts sont à considérer, selon l'orientation de la membrane dans le champ électrique imposé par une cellule électrochimique. Ces deux orientations sont schématisées sur la Figure I.27.

- Dans le premier cas (usuellement dénommé « forward bias »), si l'on dirige la face cationique de la membrane vers l'anode de la cellule (et la face anionique vers la cathode), l'intensité électrique augmente rapidement avec la tension imposée.
- Dans le second cas (« reverse bias »), on dirige la face cationique de la membrane vers la cathode de la cellule (et la face anionique vers l'anode). Le comportement diffère alors radicalement. Dans un premier temps, une phase de résistance élevée est observée : l'intensité électrique stagne vers un palier de faible intensité pendant que l'on augmente la tension. Cependant, une fois atteinte une certaine tension, l'intensité

augmente soudainement et très rapidement. Ceci est dû à un fort taux de dissociation de l'eau, qui ne peut s'expliquer par le simple mécanisme de dissociation spontanée (Ramirez, 1988; Strathmann, 1993; Simons, 1993). Ce phénomène est connu sous le nom de « electric field-enhanced water dissociation (EFE) », et son amplitude dépend beaucoup de la structure et de la composition de la jonction bipolaire.

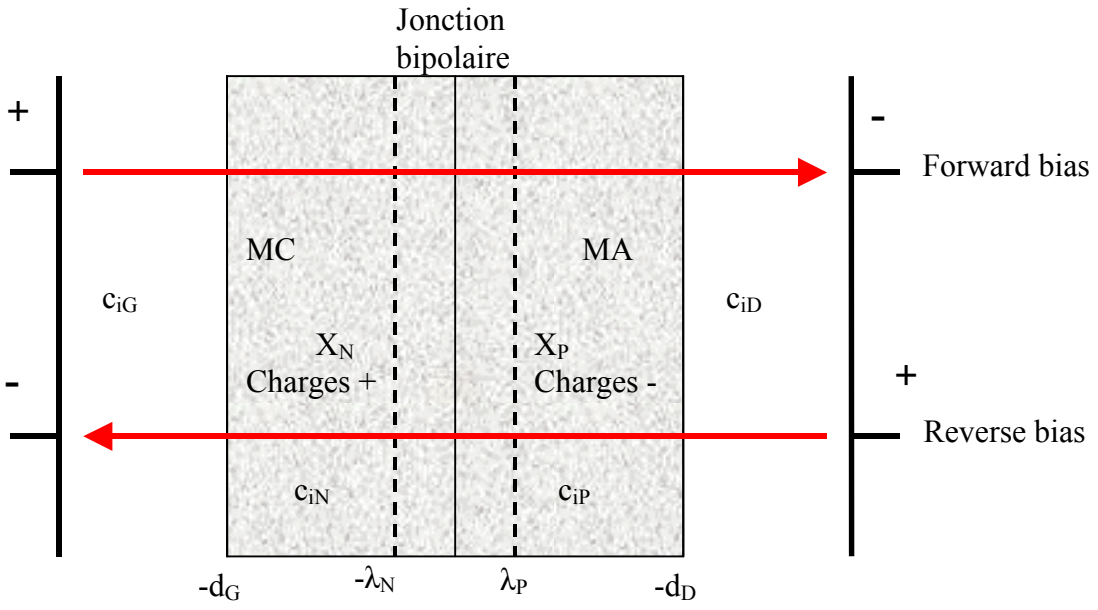


***Figure I.27** : Schématisation de la jonction d'une membrane bipolaire placée dans un champ électrique (Mafé, 1998) – (G = gauche, D = droite)*

La courbe expérimentale I - V typique pour une membrane bipolaire est présentée sur la Figure I.28.

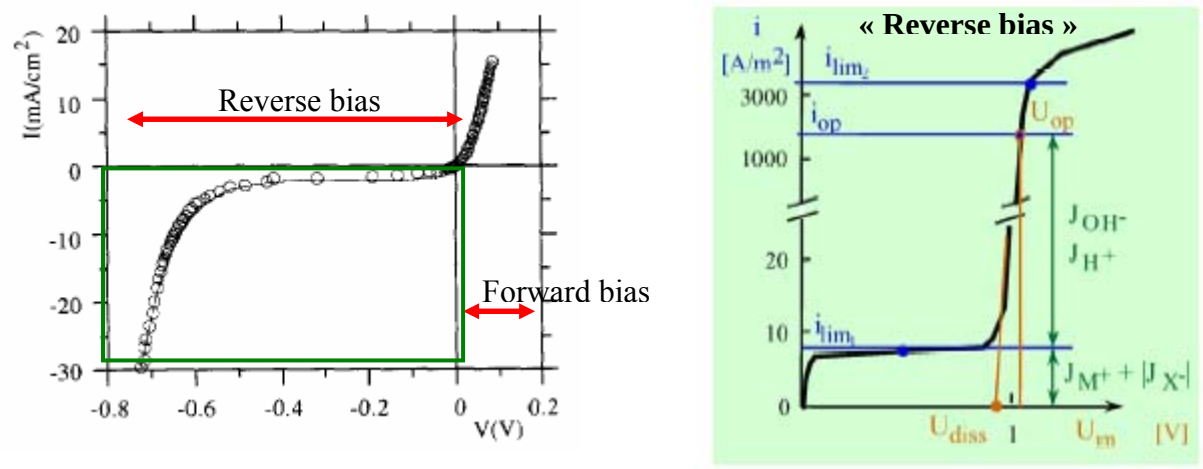


***Figure I.28 :** Courbe I-V typique d'une membrane bipolaire (Ramirez, 1988; Balster, 2004)*

C.2 Dissociation spontanée de l'eau

Comme l'eau est une espèce amphotère, on peut envisager un équilibre d'échange de H^+ entre molécules d'eau dit équilibre d'autoprotolyse**.** Cette dissociation spontanée de l'eau est caractérisée par le produit ionique de l'eau, c'est-à-dire la constante d'équilibre liée à la réaction :

$$2H_2O \underset{k_r}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + OH^-$$

La concentration en H_2O peut être considérée comme constante (H_2O = 55,5 M) dans les solutions diluées et son activité fixée à 1, donc :

$$K_i = K_{éq}\,[H_2O]^2 = [H_3O^+].[OH^-]$$

K_i dépend de la température et est appelé produit ionique de l'eau. A 25°C (298 K), $K_i = \exp(-\Delta G^0/RT) = 10^{-14}\,M^2$, avec : $\Delta G^0 = -79{,}9$ kJ/mol Ainsi dans l'eau pure, les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- sont les mêmes : $[H_3O^+] = [OH^-] = K_i^{0.5} = 10^{-7}$ M. Une petite proportion des molécules d'eau est donc ionisée, ceci provoquant une légère conduction du courant. Notons également que le produit ionique de l'eau s'applique à toute solution aqueuse, qu'elle soit neutre, acide ou basique, et reste donc valable au cas où $[H_3O^+]$ diffère de $[OH^-]$.

Ce mécanisme classique de dissociation de l'eau ne permet qu'un flux limité de protons et hydroxydes, déterminé par la constante de dissociation k_d et de réarrangement k_r :

$$J_{H+,\,OH-} = k_d.C_{H2O}.2\lambda$$

Où $k_d = 2.5 \times 10^5\ s^{-1}$ à 25°C, C_{H2O} est la concentration d'eau à la jonction bipolaire (estimée à 6M)) et 2λ l'épaisseur de la jonction, comprise entre 1 et 10 nm. Avec les valeurs indiquées, le flux maximal correspond à une densité de courant de 10^{-4} A/m^2. Cependant, l'expérience prouve que l'on peut opérer les membranes bipolaires jusqu'à environ 1000 A/m^2 (Strathmann, 1993), ce qui signifie que le taux de dissociation d'eau dans la membrane bipolaire est supérieur d'un facteur 10^7 à celui de la dissociation en solution.

C.3 Mécanisme de dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire

Quand on atteint le courant limite I_L, les ions mobiles quittent la zone de jonction bipolaire. Les charges fixées sur la membrane à la jonction n'ont donc plus de contre-ions dans leur voisinage, et la condition d'électroneutralité n'est plus respectée sur une zone large de quelques nanomètres (Zabolotskii, 1988; Mafé, 1997). Le phénomène de dissociation d'eau peut alors intervenir afin de contrer cette instabilité.

Notons toutefois que les charges fixées réagissent différemment à cette instabilité nouvelle, et ceci selon leur nature. Ainsi, si la charge est un groupe sulfonique, on n'observe quasiment pas de dissociation EFE. Par contre, si la charge est un groupement amine tertiaire, on observe une dissociation fortement accentuée selon un phénomène de protonation-déprotonation des molécules d'eau (Simons, 1978).

- Dans le cas d'un groupement basique B fixé sur la membrane, le mécanisme est le suivant :

$$\begin{cases} BH^+ + H_2O \leftrightarrow B + H_3O^+ \\ B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^- \end{cases}$$

- Dans le cas d'un groupement acide A fixé sur la membrane, le mécanisme est le suivant :

$$\begin{cases} A^- + H_2O \leftrightarrow AH + OH^- \\ AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+ \end{cases}$$

A cause du manque d'ions mobiles à la jonction, le gradient de potentiel appliqué à la membrane bipolaire est surtout important dans cette zone. Il règne donc dans la jonction bipolaire d'une épaisseur de quelques nanomètres un champ électrique très intense, de l'ordre de 10^8 V/m (Lebedev, 2000). Plus l'on s'approche du centre de la jonction bipolaire, plus ce champ s'intensifie, comme le montre la Figure I.29.

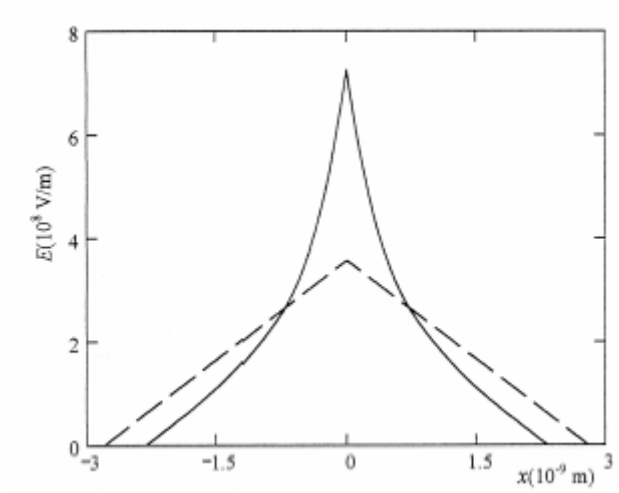


Figure I.29 : *Profil de champ électrique au travers de la jonction bipolaire pour une tension U = 1 Volt (Lebedev, 2000)*

Ce champ permet d'orienter favorablement les dipôles que constituent les molécules d'eau entre elles, afin de former un pont capable d'assurer le transfert du proton de molécule à molécule dans la région bipolaire (Simons, 1979)

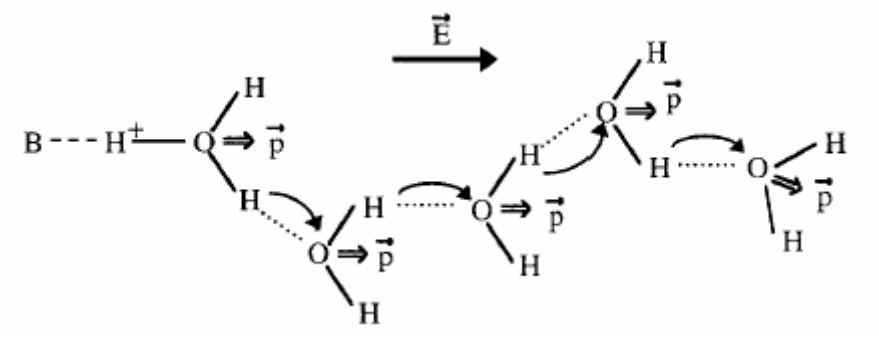


Figure I.30 : *Schématisation du mécanisme de protonation-déprotonation par un pont de molécules d'eau constituant chacune un dipôle de moment p orientées favorablement pour le transfert du proton. Les liaisons hydrogènes sont schématisées par des pointillés (Mafé, 1998)*

L'effet du champ électrique sur l'alignement des molécules d'eau n'est pas le seul à prendre en compte. En effet, dans la première couche hydratée autour du groupement fixé règne un champ électrique local créé par la charge fixée elle-même. Ainsi, dans le cas où les charges fixées interagissent trop fortement avec les molécules d'eau dans la première couche hydratée, la structure des molécules d'eau est perturbée, et l'alignement visible sur la Figure I.30 ne peut plus se mettre en place. Les conditions ne sont alors plus favorables pour permettre la dissociation EFE. Ceci explique que, selon la nature des charges fixées sur la membrane, on observe ou pas le phénomène.

Les groupements sulfoniques, par exemple, présentent une interaction très forte avec les molécules d'eau. En effet, les ions sulfonates hydratés orientent les molécules d'eau voisines de telle manière que leur structure tétraédrique est localement brisée. L'arrangement des molécules sous forme de pont devient impossible, et la dissociation EFE également (Irwin, 1989).

Notons également que l'eau consommée par dissociation à la jonction doit être remplacée par diffusion d'un nouveau volume provenant de la solution extérieure. Si la cinétique de dissociation est plus rapide que le transport d'eau dans la membrane, celle-ci s'assèche, ce qui augmente considérablement la résistance (Balster, 2004).

C.4 Approche théorique

Le modèle théorique présenté ici est basé sur le second effet de Wien.

Pour de faibles champs électriques, la loi d'Ohm s'applique usuellement pour les solutions électrolytiques: le courant est proportionnel au gradient de potentiel. Le coefficient de proportionnalité, la résistance, est alors indépendante de la valeur du champ. Cependant, selon Wien (Wien, 1924; Wien, 1927), pour des champs électriques élevés (supérieurs à 10^6 V/m), la conductivité des solutions augmente. En effet, le champ électrique exerce une force importante sur l'ion et bouleverse l'environnement ionique autour de la charge. La vitesse élevée de l'ion empêche le réarrangement de cet environnement, et les effets de relaxation qui ralentissent normalement celui-ci sont amoindris, ce qui augmente la conductivité. Pour des champs très élevés, l'environnement ionique ne peut plus se former, et la conductivité atteint

une valeur limite correspondant à celle d'une dilution infinie (Erdey-Gruz, 1974). Cet effet est connu comme le premier effet de Wien.

Dans le cas d'électrolytes faibles, cet effet est encore accentué, pour des raisons différentes : les ions fortement accélérés entrent en collision avec les molécules non dissociées, ce qui déplace l'équilibre de dissociation vers la formation des ions (Erdey-Gruz, 1974). La constante de dissociation correspondant à la réaction molécule ↔ cation + anion s'accroît. Ceci constitue le second effet de Wien. L'eau constituant un électrolyte faible, on peut invoquer cet effet pour expliquer la dissociation EFE.

Usuellement, la courbe I-V caractérisant le comportement d'une membrane bipolaire en mode « reverse bias » est décrite par l'équation suivante (Mafé, 1997) :

$I = I_L [\exp(FV/RT)-1] - I_d$

où I_L est la densité de courant limite (région horizontale sur la courbe), et I_d est la densité de courant due à la dissociation supplémentaire (EFE). On l'exprime selon :

$I_d = F\, k_d(E)\, n\, \lambda = F\, k_d(0)\, f(E)\, n\, \lambda$

- λ : épaisseur totale de la jonction bipolaire
- E : champ électrique à la jonction bipolaire
- $k_d(E)$: constante de réaction de la dissociation EFE
- $k_d(0)$: constante de réaction quand E = 0
- n : concentration des sites actifs
- $f(E) = \exp(\alpha FE/RT)$ est une fonction caractérisant l'augmentation de la constante de dissociation avec le champ électrique ($f(E) > 1$). α est une distance caractéristique de la réaction de dissociation, et vaut environ 10^{-10} m.

Les expressions de l'épaisseur de jonction et du champ électrique sont les suivantes :

$$\lambda = \lambda_N + \lambda_P = \left[\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0}{F}(-V)\frac{X_P + X_N}{X_P X_N}\right]^{1/2}$$

$$E = \left[\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0}{F}(-V)\frac{X_P X_N}{X_P + X_N}\right]^{1/2}$$

Avec :

- ε_0 est la permittivité diélectrique du vide
- ε_r est la constante diélectrique de la jonction bipolaire
- $X_{N,P}$ est la concentration des charges fixées sur la membrane cationique (N) et anionique (P)

C.5 Approche énergétique

L'estimation énergétique des différents phénomènes vient des travaux de S. Mafé (Mafé, 1998).

- pE est l'énergie potentielle électrique de la molécule d'eau orientée et considérée comme un dipôle électrique (Conway, 1985) de moment $p \sim 10^{-29}$ C.m. Elle a le même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique kT (T = 298 K, k : constante de Boltzmann $k = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J.K) quand $E \sim 4.10^{8}$ V/m.
- L'énergie de la liaison hydrogène entre deux molécules d'eau formant un pont selon la Figure I.30 est comprise entre 2kT et 3kT (Ben-Naim, 1992).
- Enfin, l'énergie potentielle électrique du dipôle dans la première couche hydratée autour de la charge fixée est $pe/4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r^2 \sim 10$ kT (avec r = 0,25 nm, $\varepsilon_r = 6$, $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C).

Cette estimation indique que :

- le champ régnant dans la jonction bipolaire est suffisant pour ordonner les molécules d'eau selon la Figure I.30.
- ce champ néanmoins ne devrait pas être suffisamment intense pour modifier l'arrangement des molécules d'eau dans la première couche hydratée autour des charges fixées. Les molécules ne pourront donc s'organiser favorablement autour des sites présentant une affinité trop forte avec l'eau.

Le champ électrique dans la jonction bipolaire n'est pas seul suffisant pour expliquer l'augmentation rapide de la constante de dissociation de l'eau, car il est trop faible pour réduire à lui seul la barrière de potentiel du transfert de proton. Son effet est de s'opposer à l'agitation thermique et d'arranger favorablement les molécules d'eau les unes envers les autres (on a pE ~ kT). Une fois cet arrangement obtenu, c'est l'effet du champ électrique local entre deux molécules d'eau qui permet de réduire la barrière de potentiel pour le transfert. Ce champ local peut dépasser 10^{9} V/m.

Dans le cas d'un champ électrique nul, on doit attendre une bonne orientation issue du comportement aléatoire des molécules d'eau, ce qui se traduit par une constante de dissociation très faible.

C.6 Catalyseurs de la réaction

L'énergie d'activation de la réaction de dissociation de l'eau est très élevée. En introduisant un catalyseur dans la matrice de la membrane bipolaire, on fournit des chemins réactionnels alternatifs en formant des complexes activés très réactifs. L'énergie d'activation de la réaction de dissociation de l'eau peut être ainsi réduite, et l'on augmente donc en conséquence le rendement de dissociation (Simons, 1985; Mafé, 1998).

Les catalyseurs employés peuvent notamment être des acides ou bases faibles.

La dissociation de l'eau s'écrit ainsi :

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

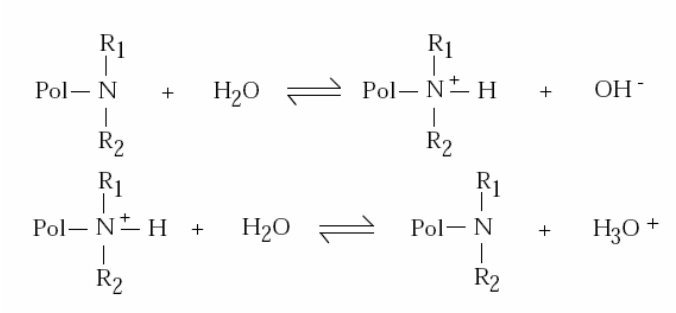
En utilisant pour catalyseur un acide faible AH, ou l'acide conjugué BH^+ d'une base faible B, la réaction peut se scinder en deux réactions consécutives :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^- \rightleftharpoons A^- + H^+ + OH^-$$

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \rightleftharpoons B + H^+ + OH^-$$

Voici les catalyseurs adéquats fournissant de bons résultats pour cette réaction (Wilhelm, 2001) :

- **les amines tertiaires** (groupes $-NR_2$ / $-NH^+R_2$) : ces groupes sont fixés sur la face interne anionique de la membrane bipolaire. ($pK_a \sim 9\text{-}10$). Les réactions catalytiques envisagées à la jonction bipolaire sont les suivantes :



- **les acides phosphoriques** (groupes $-PO_3H^-$ / $-PO_3^{2-}$) : groupes fixés sur la face interne cationique de la membrane bipolaire ($pK_a \sim 7$)
- **les acides carboxyliques** ($-COOH$ / $-COO^-$) ($pK_a \sim 4.8$)
- **la pyridine** ($pK_a \sim 5.2$)
- **L'étain Sn ou le rhuténium Ru**
- **Les ions métalliques complexes.** Parmi ceux-ci, on distingue les **ions chrome Cr^{3+},** et les **ions fer Fe^{3+}** déposés dans la couche cationique de la membrane. déposés après traitement basique dans OH^- pour une meilleure stabilité. Les réactions catalytiques envisagées à la jonction bipolaire sont les suivantes (M représente l'ion Cr^{3+},ou Fe^{3+}) :

  - En milieu acide :

$$M(H_2O)^{3+}_6 + H_2O \rightarrow M(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^+$$

$$M(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow M(H_2O)^{3+}_6 + OH^-$$

  - En milieu basique :

$$M(H_2O)_3(OH)_3 + H_2O \rightarrow M(H_2O)_2(OH)_4^- + H_3O^+$$

$M(H_2O)_2(OH)_4^- + H_2O \rightarrow M(H_2O)_3(OH)_3 + OH^-$

- **La silice**, déposée dans la couche anionique de la membrane. Les réactions catalytiques envisagées à la jonction bipolaire sont les suivantes :

  - En milieu acide :

  $SiOH + H_2O \leftrightarrow SiOH_2^+ + OH^-$

  $SiOH_2^+ + H_2O \leftrightarrow SiOH + H_3O^+$

  - En milieu basique :

  $SiOH + H_2O \leftrightarrow SiO^- + H_3O^+$

  $SiO^- + H_2O \leftrightarrow SiOH + OH$

Le Tableau I.6 présente une liste de membranes bipolaires, comprenant la nature des matrices polymères choisies pour les faces cationiques et anioniques, ainsi que celle du catalyseur introduit à la jonction bipolaire.

	composition
Aqualytics	**AQ-BA-06 (PS) or AQ-BA-04 (PSf)**
anion permeable layer	poly-styrene/vinylbenzoyl-chloride co-polymer, diamines for charge and crosslinks
cation permeable layer	Sulfonated polystyrene and Kraton G
contact region	cation microbeads in polystyrene/vinylbenzoyl chloride co-polymer (PS) or in polysulfone (PSf) with tertiary and quaternary amines
FuMA-Tech	
anion permeable layer	polysulfone with bicyclic amines
cation permeable layer	sulfonated, crosslinked poly-ether ether ketone
contact region	poly acrylic acid/poly vinylpyridine salt complex
Tokuyama	**BP-1**
anion permeable layer	aminated polysulfone
cation permeable layer	CM-1 Membrane
contact region	roughened with sand paper, Fe(III) ions
WSI	
anion permeable layer	Pall / Raipore R1030
cation permeable layer	Pall / Raipore R1010
contact region	chromium(III), immobilised as hydroxide
Asahi Glass	**Selemion BP-1**
anion permeable layer	styrene/divinylbenzene co-polymer with quaternary amines including poly propylene support
cation permeable layer	perfluorinated polymer with sulfonic acid groups
contact region	inorganic ion exchange layer such as zirconium oxide or aluminosilicate
Tosoh	**B-17**
anion permeable layer	perfluorinated polymer with quaternary and secondary amines
cation permeable layer	perfluorinated polymer with sulfonic acid groups
contact region	not reported
Russian membranes	**MB-1; MB-3**
anion permeable layer	ion exchange resin with secondary to quaternary amine groups (MB-1) or with quaternary amines (MB-3) in poly-ethylene binder
cation permeable layer	ion exchange resin with sulfonic acid groups (MB-1) or with phosphoric acid groups (MB-3) in poly-ethylene binder (similar to cation exchange membrane MK-41)
contact region	not reported

Tableau I.6 : *Composition de quelques membranes bipolaires (Wilhelm, 2001)*

D. Facteurs limitants de l'EDMB

Malgré l'accroissement d'intérêt dont bénéficie l'EDMB, sa mise en oeuvre est encore restreinte. En conséquence, le coût des membranes bipolaires reste élevé pour l'instant (entre trois et dix fois celui des membranes monopolaires). Ce prix dépend en partie des matériaux et techniques de fabrication mais aussi et surtout de la faible surface de membrane vendue respectivement aux moyens développés pour sa conception. Il est destiné à baisser si le marché continue à progresser.

Beaucoup d'études sont menées pour venir à bout des facteurs limitants du procédé lui-même : les matières premières, la méthode de collage des deux faces, l'épaisseur de la jonction bipolaire et les catalyseurs employés ont fait l'objet de recherches approfondies. Des caractéristiques satisfaisantes de résistance chimique et mécanique sont atteintes : comme seuls des protons et des hydroxyles transitent via la membrane, celle-ci s'avère très stable. Seule une erreur de manipulation, ou un assèchement de la jonction bipolaire peut entraîner sa dégradation (phénomène de « blistering » - ou décollement des deux faces).

Les barrières technologiques persistantes sont :

- La fuite en co-ions à travers la membrane bipolaire, qui réduit l'efficacité du système et la pureté des produits finaux. Celle-ci est facilitée par le transport d'eau chargée en ions vers la jonction bipolaire tendant à remplacer la fraction d'eau consommée par la dissociation.
- L'exigence d'un pré-traitement sur les effluents afin d'éliminer les cations divalents : ceux-ci précipitent dans les membranes monopolaires intercalées lorsque le pH est trop élevé dans l'un des compartiments.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Quatrième partie : l'électrodéionisation (EDI) – un procédé de haute purification

Sommaire

A. Introduction **88**

B. Historique **88**

C. Applications de l'EDI **90**

D. Principe **91**

E. Technologie actuelle **92**

A. Introduction

L'électrodéionisation en continu (EDI) est basée sur la combinaison de l'électrodialyse et de l'échange d'ions conventionnel. L'électrodialyse seule ne peut que difficilement être appliquée dans le cas de solutions diluées en raison de leur trop forte résistance. Cela limite la valeur du courant électrique qui peut être appliqué, ce qui entraîne une augmentation de la surface de membrane requise, et donc un coût élevé de l'installation.

Pour faire face à cette difficulté, des matériaux échangeurs d'ions, plus conducteurs que la solution à traiter, sont introduits dans le compartiment de dilution de la cellule d'électrolyse. Ils apportent ainsi une conductivité ionique qui permet de réduire la résistance électrique et d'augmenter la surface disponible pour l'échange d'ions. Comme le montre la Figure I.31, la conductivité d'un lit de résine est supérieure à la conductivité de la solution seule en deçà d'une certaine conductivité (donc concentration) de solution. C'est donc dans ce domaine de concentrations basses que l'EDI devient plus efficace que l'ED en diminuant la résistance intra-cellulaire.

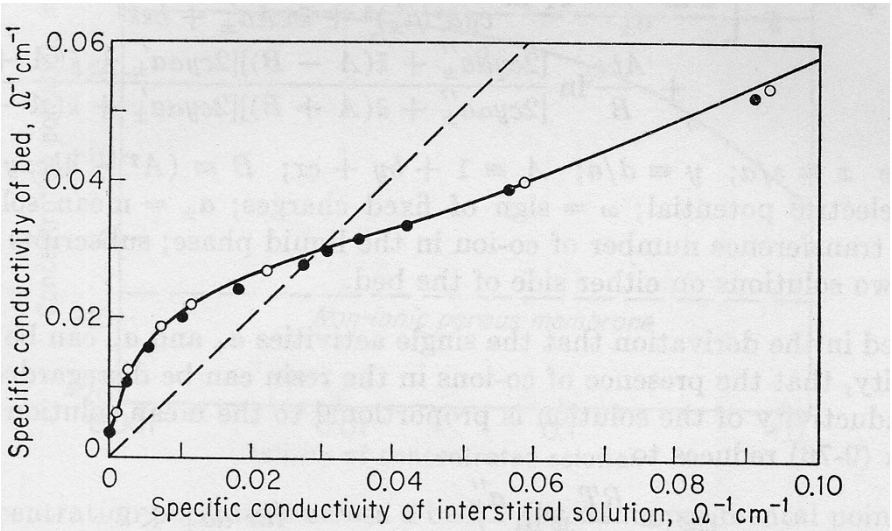


Figure I.31 : *Conductivité spécifique d'un lit en fonction de la conductivité spécifique de la solution intersticielle (NaCl) (Helfferich, 1962)*

- *Valeurs expérimentales pour la Dowex 50-X8*
- o *Valeurs expérimentales pour l'Amberlite IR 120*

Le point d'isoconductivité pour lequel les conductivités de la solution seule et du système solution + résine sont égales est à déterminer pour cibler la gamme de concentration de travail intéressante pour le produit désiré.

B. Historique

Ce concept est relativement ancien. La théorie des transports ioniques en milieu très dilué en équilibre avec un lit de résine échangeuse d'ions est investiguée dès les années 50 (Sauer, 1955). Les premières publications datent de 1955 (Walters, 1955), puis Kollsman dépose deux

brevets sur la technique en 1957 (Kollsman , 1957). Dès 1959, Glueckauf pose les bases de la théorie des transports ioniques lors d'une électrodéionisation (Glueckauf, 1959). Cependant, le premier système n'est commercialisé qu'en 1987 par la société Millipore, sous le nom commercial Ionpure et est aujourd'hui commercialisé par la société U.S. Filter. Il est désormais majoritairement employé pour obtenir de l'eau ultra-pure, avec une résistivité de l'ordre de 18 MΩ.cm. Depuis, l'intérêt porté sur cette technique est croissant car il s'agit d'une alternative très avantageuse à l'échange d'ions classique. De nombreux brevets furent déposés depuis 1987 jusqu'à nos jours, concernant les améliorations technologiques du système, la préparation des résines ou le pré-traitement de l'effluent à déminéraliser.
Les Chemical Abstracts, permettent de construire l'histogramme suivant (Figure I.32) qui indique le nombre de références bibliographiques ainsi que le nombre de brevets qui concernent cette technique en fonction des années.

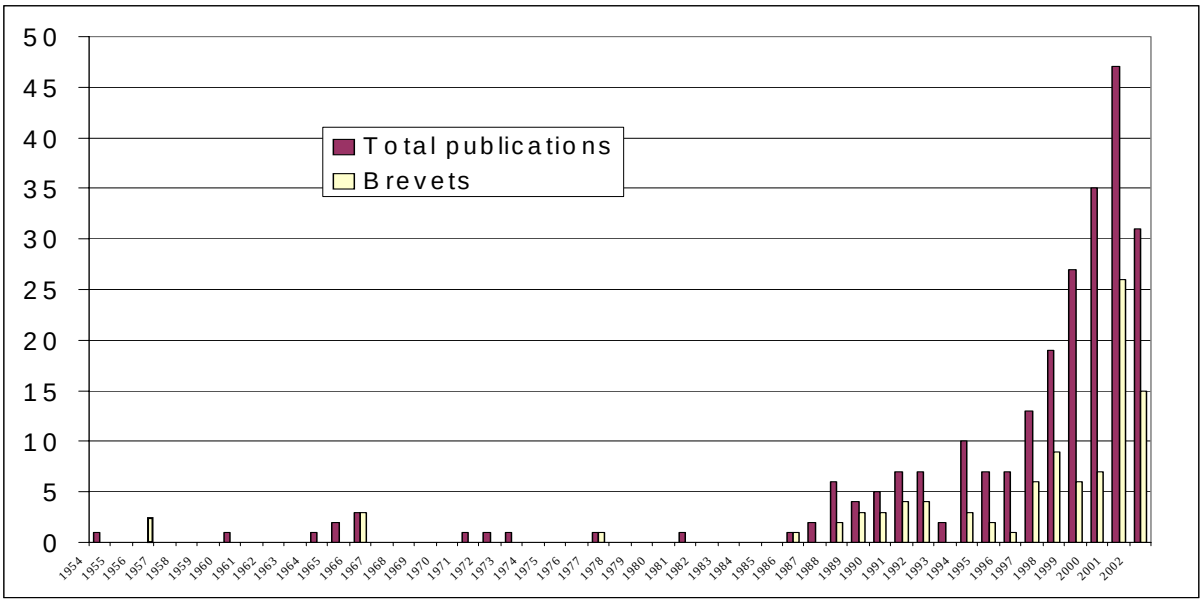


Figure I.32 : *Nombre de publications et de brevets concernant la technique d'électrodéionisation en fonction des années*

Cet histogramme conduit à une conclusion sans équivoque : il s'agit d'une technique en pleine explosion. US Filter propose aujourd'hui deux types de modules : le premier, de capacité industrielle, peut comporter de 30 à 340 compartiments de dilution afin de traiter des débits de 0.45 à 14.5 m^3/h, le second, plus compact, est composé de 10 à 40 cellules pour des débits de 0.1 à 0.9 m^3/h. De nombreux systèmes utilisant Ionpure ont été développés par divers autres groupes : le groupe américain Ionic, la société suisse Christ S.A., la société anglaise Elga et le groupe japonais de Kurita Water Industries, Ltd. sont les principaux. La société Millipore Corporation, quant à elle, fabrique des modules EDI à faible débit sous la marque Elix. En 2004, environ 1400 installations dans le monde étaient basées sur cette technique (Mahmoud, 2004). Une bonne revue de cette technologie a été réalisée par Ganzi et Al. (Ganzi, 1997).

Notons également qu'une variante de l'EDI sur résines se développe en parallèle depuis 1975 : l'EDI sur textiles échangeurs d'ions. Ces derniers matériaux se présentent sous la forme de fibres d'origine naturelle ou synthétique greffées de fonctions ionisables. Leur atout

par rapport aux résines échangeuses d'ions est leur présentation sous forme de feuilles de tissu de faibles épaisseurs et faciles à mettre en place dans un empilement d'électrodialyse (Dejean, 1997). En France, de nombreux brevets sont déposés sur la technique par l'Industrie Textile de France.

C. Applications de l'EDI

Le procédé d'électrodéionisation est aujourd'hui principalement commercialisé dans le but d'obtenir de l'eau ultrapure. Il existe en effet de nombreux domaines d'activité où l'on recherche une eau très pure, tels que la fabrication de composants électroniques, informatiques ou optiques, et la synthèse de composés pharmaceutiques ou agroalimentaires…

Alors que l'eau potable du réseau urbain de distribution a une résistivité de l'ordre de 1000 à 5000 Ω.cm (correspondant à une conductivité de 200 à 1000 $\mu S.cm^{-1}$), l'eau dite pure obtenue par les techniques classiques de séparation présente quant à elle une résistivité de l'ordre de 2,5 MΩ.cm (soit 0.4 $\mu S.cm^{-1}$). L'électrodéionisation permet de pousser encore plus loin la purification et d'obtenir couramment une résistivité de 18 MΩ.cm (soit une conductivité inférieure à 0.06 $\mu S.cm^{-1}$).

Voici quelques exemples plus précis d'utilisation du système EDI :

- L'EDI permet d'éliminer les métaux lourds dans les réfrigérants utilisés en centrale nucléaire. Ces métaux lourds, entraînés par la corrosion, risqueraient en effet d'entrer dans le cœur du réacteur nucléaire et de devenir radioactifs. Leur élimination est donc primordiale, et l'EDI s'avère ici plus efficace qu'un simple système d'échange d'ions produisant un volume trop important de déchets radioactifs (Yeon, 2004).

- Lors de l'électrodéionisation se produit l'électrolyse de l'eau dans les compartiments électrolytiques externes : O_2 et H^+ sont formés à l'anode, H_2 et OH^- à la cathode. Les variations de pH qui en résultent permettent l'ionisation d'espèces comme la silice (Dunleavy, 1994 ; Hernon, 1999) : cela constitue donc un procédé intéressant pour l'industrie de la micro-électronique qui nécessite des eaux de rinçage exemptes de silice pour ses composants.

- L'EDI permet de récupérer les ions de métaux précieux de solutions usées industrielles.

- D'autre part, l'usage de l'EDI se répand de plus en plus au sein des procédés de synthèse pharmaceutique (Ganzi, 1990) ou agro-alimentaires, tels que la purification des sirops, ou le traitement du vin…

D. Principe

L'électrodéionisation est un procédé de purification piloté électriquement et comporte une combinaison de résines échangeuses d'ions et d'électrodialyse. La technique la plus souvent présentée dans la littérature est le système qui est illustré sur la Figure I.33 ci-dessous :

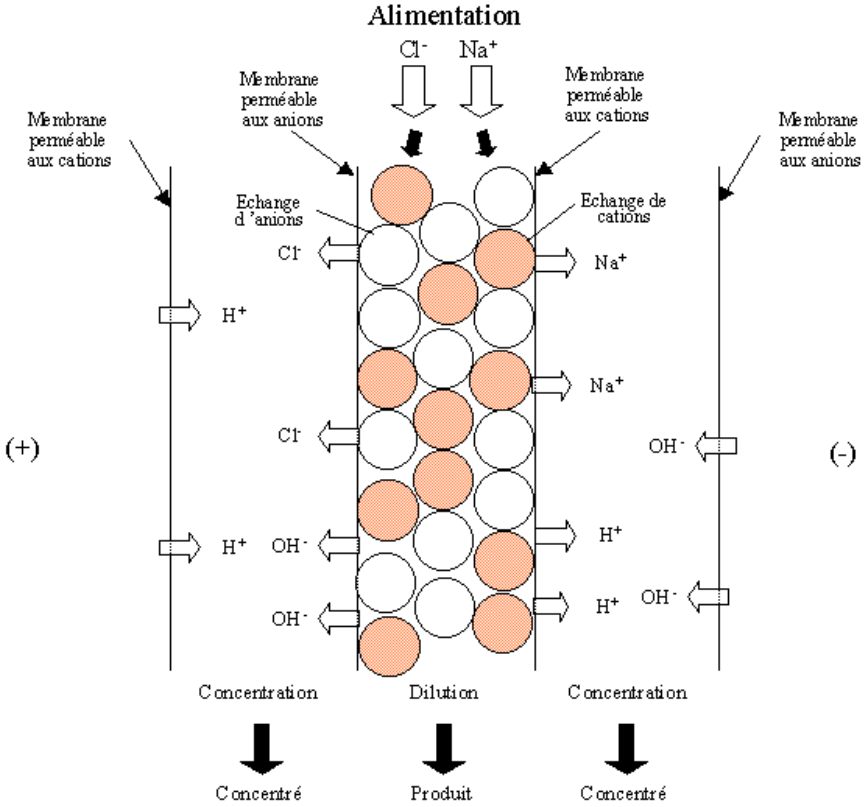


Figure I.33 : *Principe de l'électrodéionisation dans le cas d'une désalination de l'effluent (Monzie, 2003)*

L'alimentation est divisée en plusieurs fractions. La fraction d'effluent qui passe dans le compartiment central est purifiée tandis que les fractions qui passent dans les compartiments de part et d'autre sont concentrées. Souvent, plusieurs compartiments de purification sont alternés avec des compartiments de concentration. Le compartiment central est garni d'un lit mélangé de résines échangeuses d'ions anioniques et cationiques qui captent les ions Na^+ et Cl^- de l'effluent. Usuellement dans la littérature, il est dit que les résines sont régénérées électrochimiquement en continu (Thate, 1999) par dissociation de l'eau dans le compartiment produit : les H^+ et OH^- produits régénérent respectivement les résines cationiques et anioniques du lit mélangé, en prenant la place des ions sodium et chlorure fixés sur les billes de résine. En passant de bille en bille, les ions vont migrer respectivement vers la cathode et l'anode sous l'effet du courant électrique, et traverser les membranes cationique et anionique . Ainsi, les ions polluants se retrouvent dans les compartiments de concentration, et l'on obtient en sortie un effluent purifié. Des configurations différentes du lit mélangé ont aussi été étudiées, mais plus rarement. Thate et coll. (Thate, 1999) ont ainsi étudié des lits séparés comportant en série des lits de résines échangeuses d'anions et de résines échangeuses de cations. Wood et coll. (Wood, 2000) ont quant à eux étudié le cas de lits stratifiés alternant des couches de résines anioniques et des couches de résines cationiques. Flucht et coll. (2000)

ont également garni les compartiments électrolytiques externes de résine échangeuse d'ions, en contact direct avec les électrodes, et sans que l'on observe de dégradation des billes.

En EDI, les profils de concentration aux abords de la membrane sont différents de ceux en ED simple. En effet, le lit de résine constitue un milieu poreux de concentration de charges élevée dans lequel, en solution très dilué, le transport des ions est supérieur au transport dans la solution seule ($t_{R+} > t_{+}$). Par conséquent, on observe que $i_{lim\ EDI} > i_{lim\ ED}$ (Demkin, 1987).

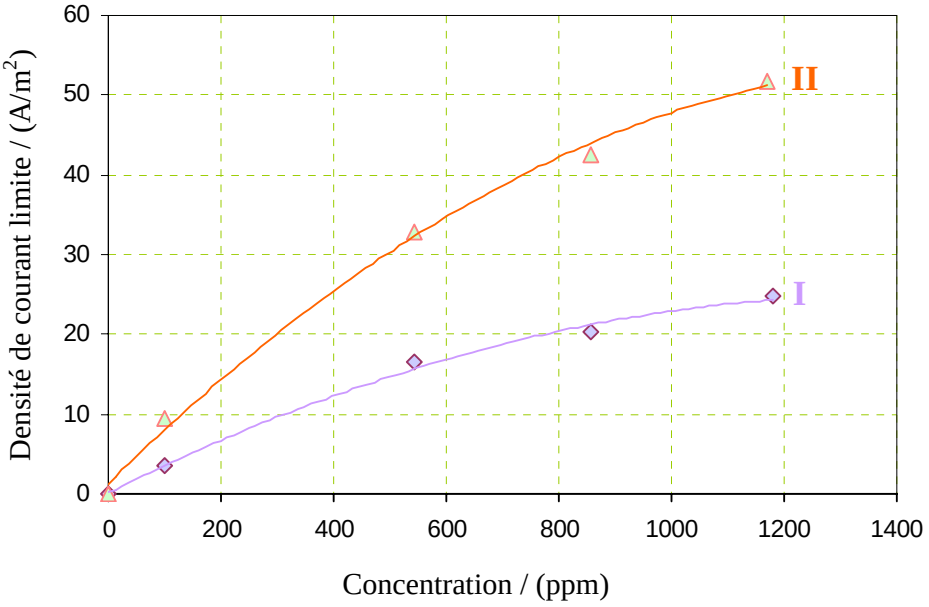


Figure I.34 : *Variation de la densité de courant limite en fonction de la concentration du soluté : I) électrodialyse ED en régime turbulent. II) électrodéionisation avec des fibres tissées échangeuses d'ions (Demkin, 1987)*

E. Technologie actuelle

Les stacks d'électrodialyse ou d'EDI se présentent généralement sous deux formes :

- Empilement de type filtre-presse (aussi appelés « frame and plate ») : tous les éléments – électrodes et membranes - sont posés parallèlement les uns par rapport aux autres. Des cadres séparateurs entre chaque membrane permettent d'imposer l'épaisseur désirée pour chaque compartiment. Ils assurent également le rôle de distributeur de fluide. Des « grillages » disposés à l'intérieur de ceux-ci servent à la fois d'espaceurs pour empêcher le contact des membranes et d'agent de turbulence pour les fluides qui s'écoulent. Usuellement, un compartiment d'électrodialyse conventionnelle présente entre 0,5 et 1 mm d'épaisseur, contre 1.5 à 10 mm pour un compartiment d'électrodéionisation.

- Empilement de type « spiral-wound » : le principe est identique à celui d'un « frame and plate », mais les éléments sont empilés et enroulés autour d'une électrode centrale. Une électrode externe cylindrique clôt le stack. L'assemblage est plus compliqué à mettre en œuvre.

Chapitre 1
Etude bibliographique

Cinquième partie : application des techniques électromembranaires à la production d'acide lactique

Sommaire

A. Aperçu des techniques de traitement des sels d'acides organiques 96

B. Extraction du lactate hors du milieu de fermentation 97
B.1 Electrodialyse conventionnelle 97
B.2 Electrodéionisation 98
B.3 Bioréacteur électrocinétique 98

C. Conversion du lactate de sodium en acide lactique 99
C.1 Réacteur électrochimique 99
C.2 Electro-substitution à trois compartiments 99
C.3 Electrométhathèse à quatre compartiments 100
C.4 Electrodialyse à membranes bipolaires 101
C.5 Synthèse des performances 103

A. Aperçu des techniques de traitement des sels d'acides organiques

La production d'acides organiques par voie fermentaire permet d'obtenir des sels d'ammonium, de sodium ou de calcium. Diverses étapes d'extraction, de purification ou d'acidification sont par conséquent nécessaires à l'obtention d'acides organiques proprement dits. Plusieurs procédés ont déjà fait l'objet d'études pour assurer ce traitement :

- Cristallisation : la récupération d'acide lactique par cristallisation présente des rendements trop faibles et un coût de production et de traitement des rejets trop élevés pour être viable industriellement (Choi, 2002).

- Distillation : l'extraction d'acide lactique par distillation a déjà fait l'objet d'un brevet (Cockrem 1993), mais reste handicapée par des réactions indésirables d'estérification ou de polymérisation à haute température.

- Fermentation extractive : on appelle fermentation extractive une technique visant à extraire le lactate de sodium du milieu de fermentation en continu. Le procédé se déroule en deux étapes : tout d'abord, on sépare et recycle les cellules du moût de fermentation par micro-filtration à l'aide d'un bio-réacteur à membrane. Ensuite, on extrait le lactate à l'aide d'un solvant : différents types ont déjà été étudiés, parmi lesquels l'Alamine 336 (tri-n-octyl/decyl amines) (Yabannavar, 1990 ; Ye, 1996), ou l'Aliquat 336 (tri-n-octylmethylammonium chloride) (Tong 1998). Cette technique pose néanmoins des problèmes environnementaux découlant de l'utilisation des solvants. De plus, des coefficients de distribution défavorables limitent la mise en place de cette solution.

- Traitement sur résine du moût de fermentation : de multiples travaux ont été menés sur le couplage fermentation – échange d'ions pour la production d'acide lactique (Cao, 2002). En 2006, Gonzalez opte pour un traitement sur lits séparés. Les cations polluants sont extraits du moût de fermentation à l'aide d'un lit de résine cationique forte, puis un second lit de résine anionique faible retient préférentiellement les anions polluants : l'anion lactate, lui, est peu retenu, et l'on obtient en sortie une solution aqueuse d'acide lactique pure à 99 %. Ce système est efficace mais souffre de deux inconvénients majeurs : d'une part, environ 15 % de lactate sont perdus en cours d'opération, et d'autre part, des effluents de régénération acides et basiques sont exigés par le procédé et constituent des rejets à traiter après opération.

Aucune des solutions technologiques préalablement exposées ne remplissant tous les critères industriels de satisfaction, les recherches se sont portées vers les techniques électro-membranaires séduisantes à plusieurs titres : possibilité de séparer les espèces chargées et non chargées, d'œuvrer sans formation de rejet... Leur intégration dans les procédés de production d'acide lactique s'effectue à deux niveaux :

- Extraction du lactate de sodium hors du milieu de fermentation
- Conversion du lactate de sodium en acide lactique

En 2007, Huang et al. ont réalisé une bonne revue des différentes études menées jusqu'ici dans cette optique.

B. Extraction du lactate hors du milieu de fermentation

Nous allons ici présenter trois configurations de travail possibles pour assurer l'extraction des chaînes lactate par voie électrochimique. Dans le deuxième chapitre du présent travail, nous exposerons une quatrième méthode, développée initialement par la société Jurag.

B.1 Electrodialyse conventionnelle

L'électrodialyse conventionnelle à deux compartiments permet d'extraire et de concentrer le lactate de sodium (Lee, 1998; Madzingaidzo, 2002). Dans le compartiment Diluat circule le moût de fermentation (éventuellement pré-traité par filtration) dans lequel se trouve le lactate de sodium. Sous l'effet du courant, les chaînes lactates ainsi que les cations vont migrer jusqu'au Concentrat adjacent qui circule en batch. Les espèces non chargées restent quant à elles dans le Diluat, et sont recyclées vers le fermenteur. On récupère donc en sortie une solution de Concentrat concentrée en sels d'acide lactique mais très polluée, car tous les ions peuvent migrer vers le Concentrat en fonction de leur mobilité : un post-traitement est indispensable.

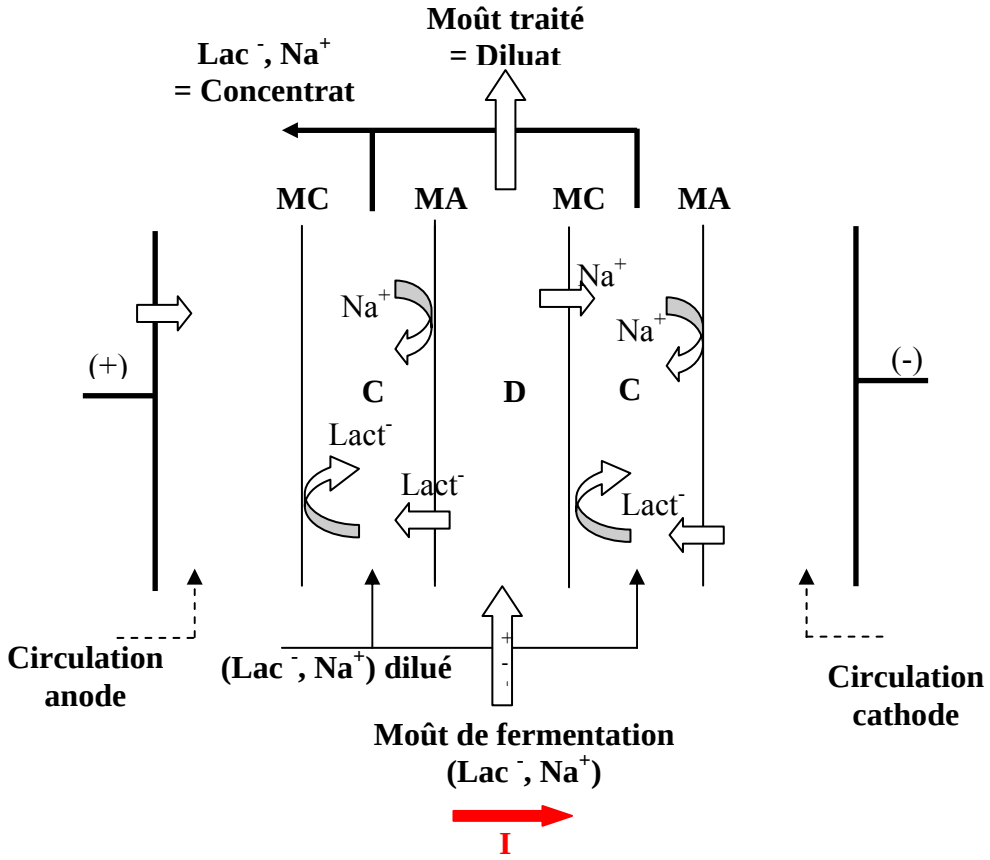


Figure I.35 *: Electrodialyse conventionnelle appliquée à l'extraction du lactate*

Les performances atteintes avec un pilote de laboratoire présentant 180 cm^2 de surface d'échange sont de l'ordre de 0.21 kWh/kg de lactate de sodium concentré de 86 à 175 g/L (Habova, 2004).

B.2 Electrodéionisation

Dans le cas de milieux de fermentation de faible conductivité, il peut être avantageux d'opter pour l'électrodéionisation plutôt que pour l'électrodialyse conventionnelle afin de réduire la résistance du stack et donc la consommation énergétique de l'opération. Cette technique a déjà été appliquée à l'extraction d'acide citrique (Widiasa, 2004). Le principe reste identique à celui de l'électrodialyse conventionnelle, mais l'on introduit un lit mélangé de résines cation-anion dans le compartiment lactate.

B.3 Bioréacteur électrocinétique

Une configuration étudiée par Li (2004) permet d'effectuer l'extraction in situ : le milieu de fermentation lui-même constitue un unique compartiment d'électrodialyse duquel sont extraits les ions lactate uniquement via une membrane anionique. Dans le compartiment récepteur anodique, on concentre ainsi le lactate sous sa forme acide directement : seuls les autres anions également susceptibles de migrer polluent le produit final. Du côté cathodique, le milieu de fermentation est borné par une membrane bipolaire qui fournit les ions OH^- nécessaires au remplacement des ions lactate.

Cette configuration originale est cependant limitée par une mise en œuvre délicate, et une capacité de traitement du système relativement faible et coûteuse pour un unique compartiment.

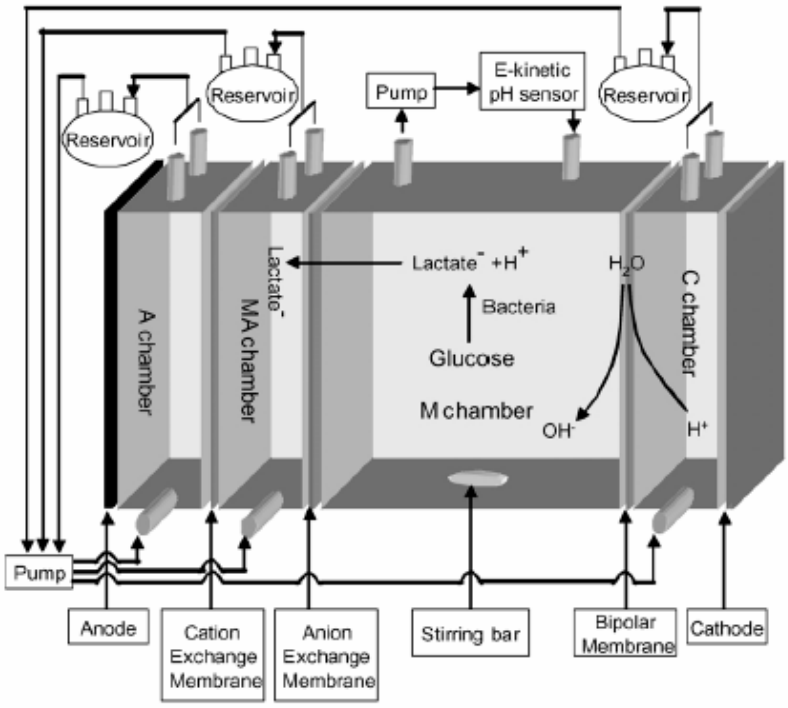


Figure I.36 *: Bio-réacteur électrocinétique (Li, 2004)*

C. Conversion du lactate de sodium en acide lactique

L'opération de conversion consiste à substituer l'ion sodium par un proton : comme nous l'avons vu dans la deuxième partie de ce chapitre (« Electrodialyse », paragraphe B.1), l'électrodialyse conventionnelle à deux compartiments n'est pas adaptée pour effectuer cette substitution. D'autres solutions existent parmi lesquelles le réacteur électrochimique à une cellule, l'électrodialyse à trois compartiments ou quatre compartiments et l'électrodialyse à membranes bipolaires. Dans le troisième chapitre du présent rapport, nous explorerons d'autres architectures de stack possibles.

C.1 Réacteur électrochimique

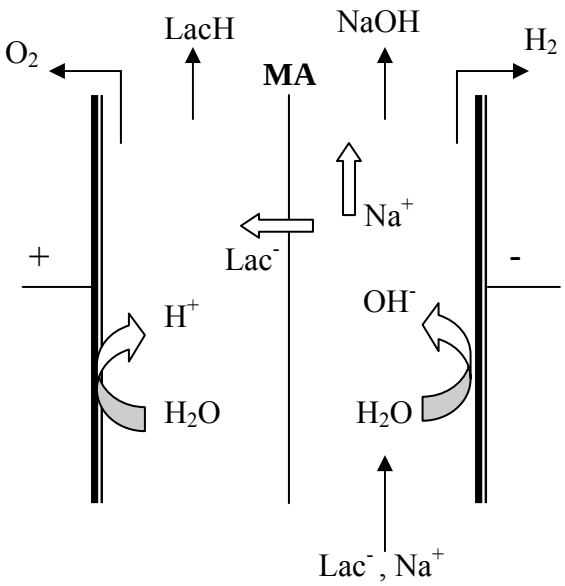


***Figure I.37** : Réacteur électrochimique pour convertir le lactate de sodium en acide lactique*

Le réacteur électrochimique (Saxena, 2007) se constitue d'une unique cellule à deux compartiments séparés par une membrane anionique : on fait migrer l'ion lactate pour assurer la conversion. Le lactate de sodium circule directement en contact avec la cathode, et l'on utilise les ions hydroxyles formés par la réaction de l'eau sur l'électrode pour remplacer les ions lactate extraits. En sortie du compartiment cathodique, on récupère donc de la soude, ainsi que de l'acide lactique du côté anodique.

En traitant des concentrations de lactate de sodium comprises dans la gamme [0.5 – 1.4] N, le réacteur électrochimique permet d'atteindre des rendements faradiques compris entre 36 et 38 %, pour une consommation spécifique d'environ 6.2 kWh/kg d'acide produit. Environ 70 à 82 % des anions lactate sont effectivement transférés du côté anodique.

C.2 Electro-substitution à trois compartiments

L'électro-substitution est une configuration à trois compartiments dont le motif unitaire est MA/MC/MC. Elle consiste à substituer dans l'effluent principal (lactate de sodium) un proton au Na^+. Le proton est fourni par une solution acide HX (H_2SO_4 par exemple) qui circule dans le compartiment adjacent à celui du lactate de sodium, du côté anodique. Un troisième compartiment de récupération concentre les ions sodium en une solution saline NaX.

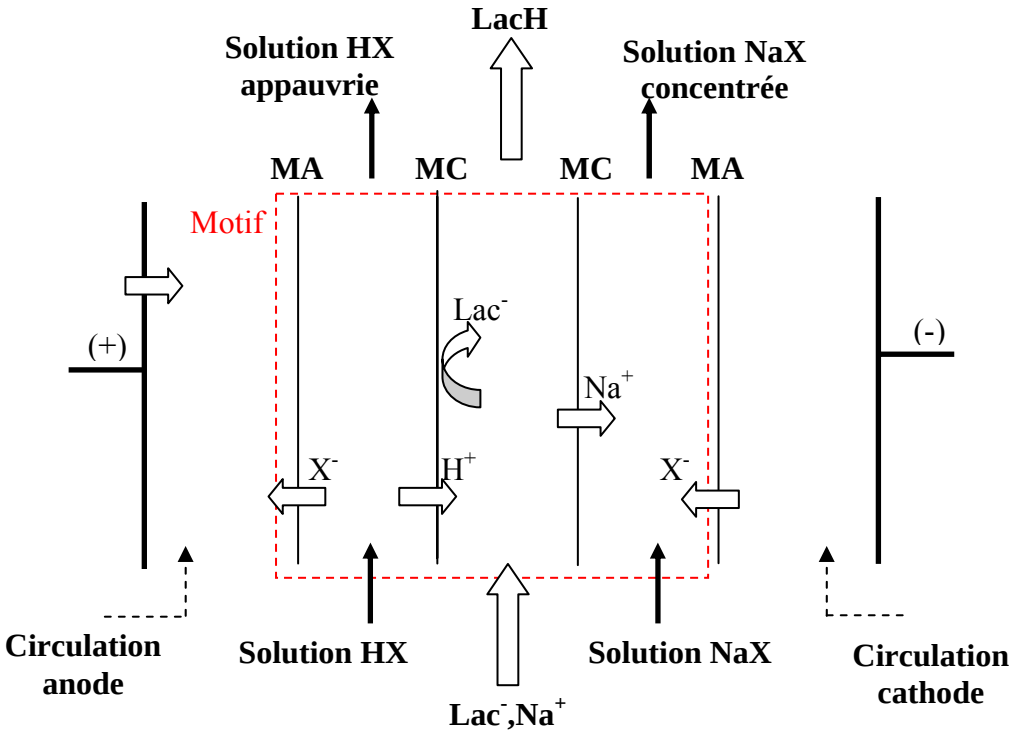


Figure I.38 *: Electro-substitution à 3 compartiments*

Des taux de conversion du lactate de sodium en acide lactique de 91.7 % peuvent être atteints par cette technique (Choi, 2002). Les gradients de concentration entre compartiments permettent d'obtenir des rendements faradiques pouvant éventuellement dépasser 100 % en début d'opération, néanmoins, les rendements diminuent au fur et à mesure que l'on concentre le sodium dans la solution saline de récupération. Cette dernière constitue un rejet : c'est le principal inconvénient de la technique.

C.3 Electrométhathèse à quatre compartiments

L'électrométhathèse consiste à effectuer une double substitution entre la solution de lactate de sodium et un effluent acide de type HCl (Boniardi, 1997). La configuration de la cellule unitaire présente quatre compartiments superposables. L'empilement des membranes est de type : MA/MC/MA/MC. En sortie, on récupère la solution d'acide lactique ainsi qu'une solution saline NaCl qui constitue un rejet.

Ce système permet d'obtenir un taux de conversion du lactate de sodium de 95 % à 110 A/m^2, et de 85 % à 300 A/m^2, et de concentrer l'acide jusqu'à 400 g/L en sortie : cette concentration est limitée par les phénomènes électroosmotiques, c'est-à-dire de transferts d'eau entre les compartiments. La consommation énergétique spécifique vaut environ 1.25 kWh/kg d'acide lactique produit. L'inconvénient de cette technique est de consommer beaucoup d'acide et de produire beaucoup d 'effluents polluants. De plus, la taille de membranes à mettre en œuvre est très élevée, , ce qui explique que la configuration à quatre compartiments n'ait pas eu de développement industriel.

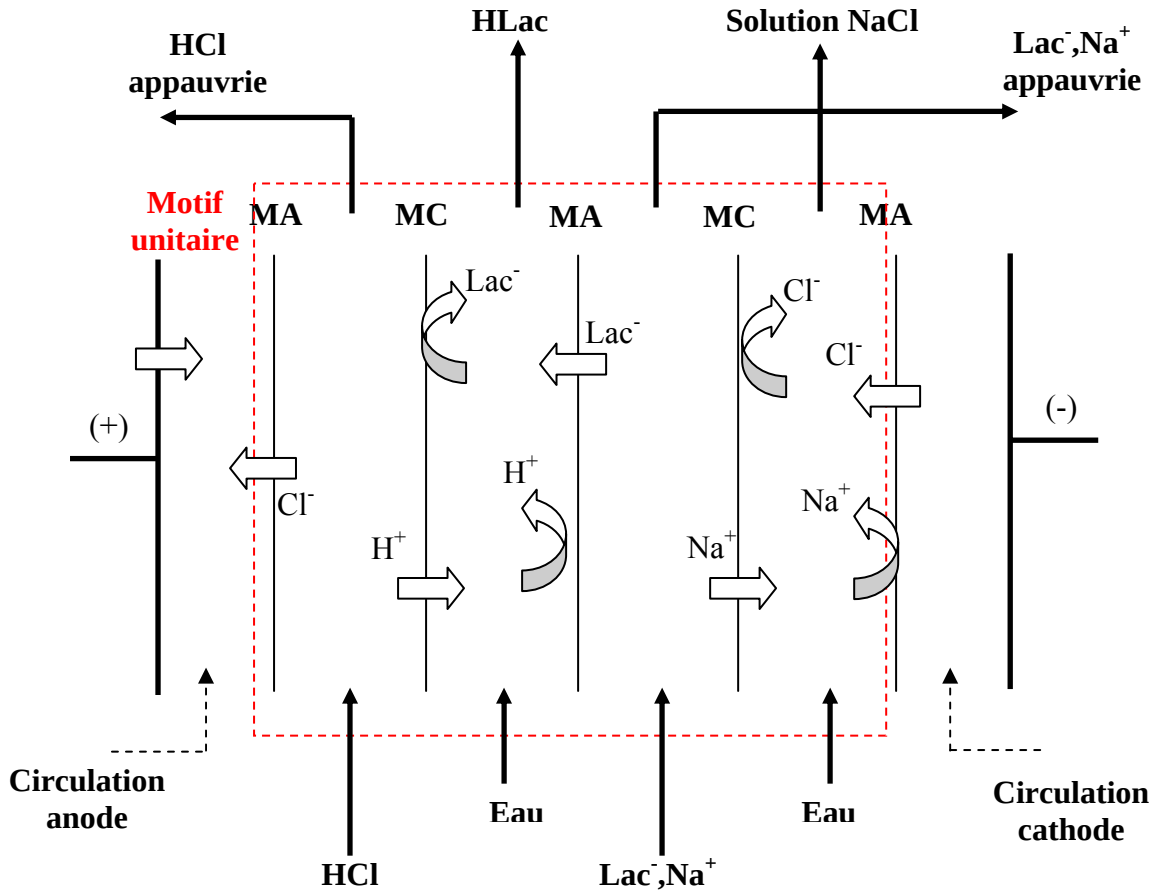
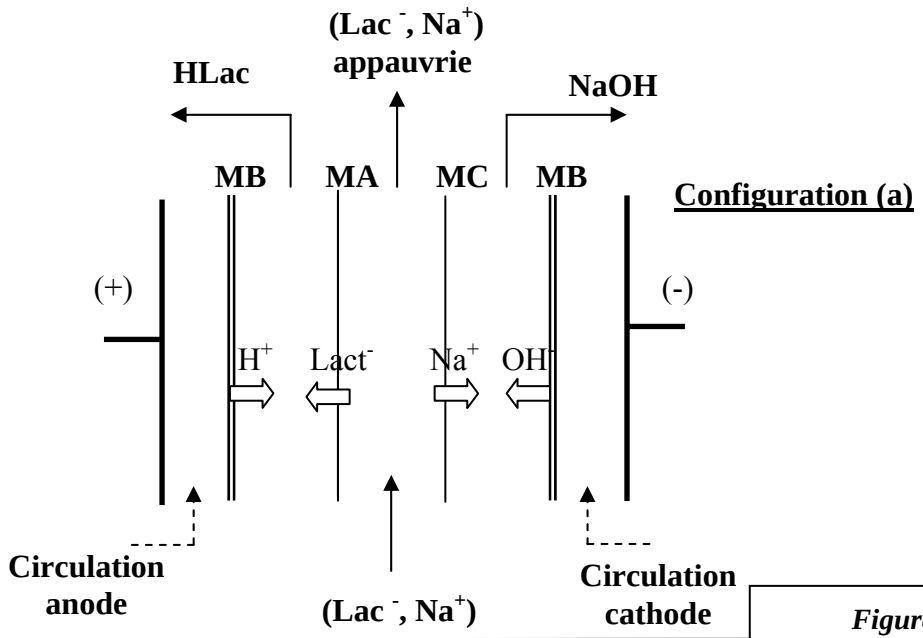


Figure I.39 *: Electrométathèse à 4 compartiments*

C.4 Electrodialyse à membranes bipolaires

L'EDMB s'est imposée lors de la dernière décennie comme le procédé électrochimique le plus prometteur pour assurer la conversion du sel de sodium en acide lactique : en effet, sa mise en œuvre permet d'éviter la formation d'effluents salins polluants. De nombreuses études ont été menées sur sa mise en oeuvre (Lee, 1998; Bailly, 2000; Persson, 2001; Madzingaidzo, 2002). Trois configurations sont possibles : elles sont représentées sur la Figure I.40. Chacune utilise la capacité de dissociation de l'eau à l'intérieur des membranes bipolaires.



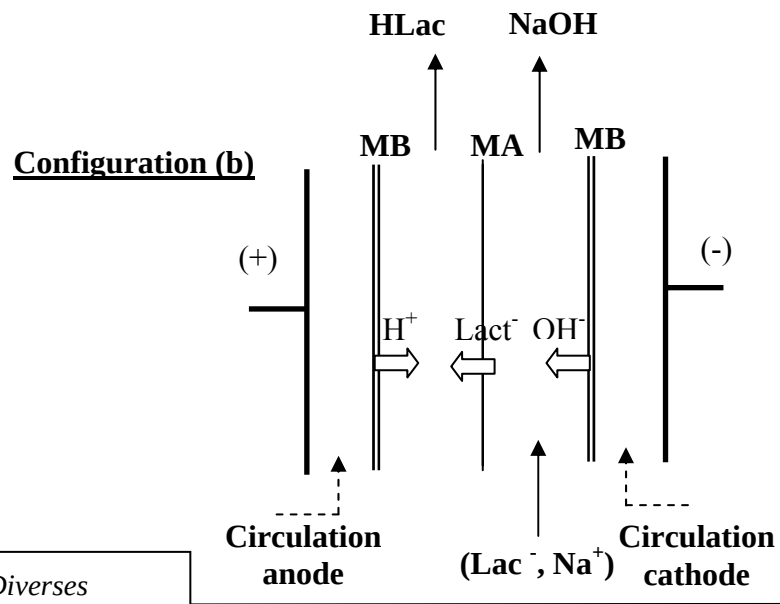
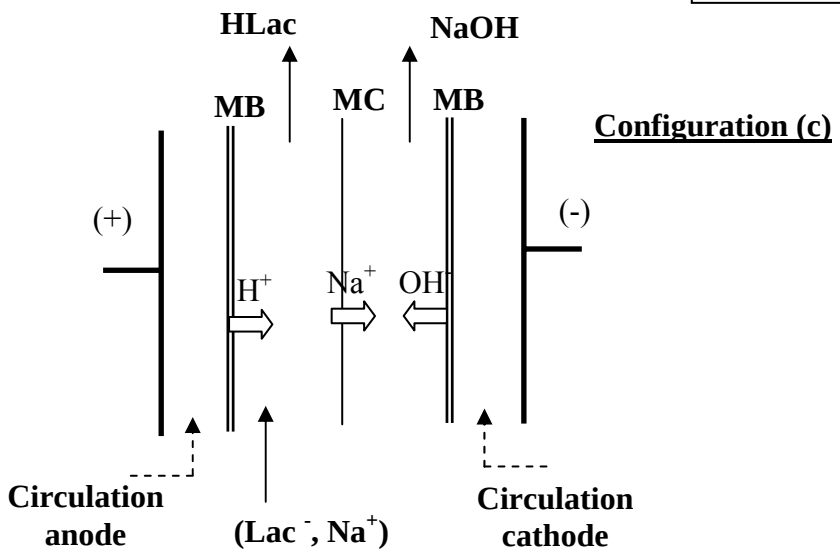


Figure I.40 *: Diverses configurations EDMB*



(a) Cellule unitaire à trois compartiments : avec un empilement de type MB/MA/MC, cations et anions migrent hors du compartiment central pour former deux autres effluents distincts (acide lactique et soude).

(b) Cellule unitaire à deux compartiments avec un empilement de type MB/MA : on fait migrer les anions lactate vers un compartiment récepteur d'acide lactique. De la soude est également récupérée du côté cathodique.

(c) Cellule unitaire à deux compartiments avec un empilement de type MB/MC : on fait migrer les cations Na^+ vers un compartiment récepteur de soude. L'acide lactique est récupéré du côté anodique.

La configuration (a) à trois compartiments permet de convertir des acides forts et faibles. De plus, des impuretés non chargées sont séparées du produit final en restant confinées dans le compartiment central. Néanmoins, elle a l'inconvénient d'être plus épaisse qu'une configuration à deux compartiments et donc d'opposer une résistance plus élevée au passage du courant.

La configuration (c) a deux compartiments visant à substituer les cations H^+/Na^+ ne permet pas quant à elle de travailler avec des acides forts : la compétition entre les protons libres et les cations à extraire devient alors trop handicapante. Cependant, elle consomme moins d'énergie que la configuration (b) à deux compartiments visant à substituer les anions $OH^-/Lact^-$, car les anions organiques ont une mobilité inférieure aux cations Na^+ et H^+.

C'est sur la configuration (c) que les recherches se sont concentrées. A l'échelle du laboratoire, Lee (1998) travaille avec des concentrations de lactate de sodium comprises entre 100 et 200 g/L. Il atteint des taux de conversion de 87.5 à 93 % pour un rendement faradique compris entre 80,8 et 83.7 %. La consommation énergétique s'élève à 0.54-0.71 kWh/kg d'acide produit, en travaillant avec une densité de courant de 750 A/m^2.

Une installation industrielle montée par Eurodia assurant une production de 2600 T/an nécessite 0.88 kWh/kg d'acide produit (à un taux de pureté de 98 % et une concentration de 390 g/L) (Bailly, 2002).

Notons enfin que le procédé d'EDMB ne suffit généralement pas à purifier intégralement l'acide lactique : les milieux de fermentation contiennent une multitude d'ions polluants qu'il faudra éliminer en post-traitement.

C.5 Synthèse des performances

Le Tableau I.7 résume les performances relevées pour chacun des procédés de conversion de lactate de sodium en acide lactique précédemment présentés.

	Concentration traitée	Conversion	Rf	Conso. estimée	Rejet
	[N]	*[%]*	*[%]*	*[kWh/kg d'acide]*	
Réacteur électrochimique	0.5 - 1	70-82	36-38	6.2	Non
Electrosubstitution à 3 compartiments	0.1	91.7	60 - 150	1.85	Oui
Electrométathèse à 4 compartiments	4.4	95 (110 A/m^2) 85 (300 A/m^2)	≈ 100	1.25	Oui
EDMB laboratoire	0.82 – 1.64	87.5-93 (750 A/m^2)	80.8-83.7	0.54-0.71	Non
EDMB industrielle	4.3	98	/	0.88	Non

***Tableau I.7** : Synthèse des performances des différents procédés de conversion*

Chapitre 2
Expériences de production d'acide lactique en continu

Sommaire

A. Introduction sur la production d'acide lactique par fermentation 108

B. Principe du couplage Fermenteur – REED **109**

C. Matériel et méthodes **110**
C.1 Souche utilisée 110
C.2 Milieux de culture 110
C.2.1 Milieux de revivification, de préculture et de production *111*
C.2.2 Milieux d'alimentation en mode continu *111*
C.3 Préparation de l'inoculum 111
C.3.1 Revivification *111*
C.3.2 Préculture *111*
C.4 Culture de production 112
C.5 Méthodes analytiques 112
C.5.1 Caractérisation de la biomasse *112*
C.5.2 Détermination des concentrations en saccharose et en acide lactique *112*

D. Expérience de fermentation témoin **113**

E. Description du procédé de production continue (Fermenteur + REED) **116**
E.1 Principe de fonctionnement du pilote 116
E.2 Schéma du procédé 116
E.3 Régulation du système 117
E.4 Méthode d'anti-encrassement des membranes 118
E.5 Mode opératoire 118

F. Résultats : influence du REED sur la fermentation **119**
F.1 Première expérience 119
F.2 Deuxième expérience 123
F.2.1 Suivi des concentrations *123*
F.2.2 Suivi du pH *127*
F.2.3 Utilisation du dialysat *128*
F.2.4 Bilan de fonctionnement électrique *129*
F.2.5 Ajout d'acide lactique – Simulation d'une forte productivité *131*

G. Conversion du lactate de sodium en acide par EDMB **133**
G.1 Principe de la conversion par EDMB 133
G.3 Influence de la concentration du produit et de l'intensité de travail 137

H. Influence du procédé sur la purification du produit **138**
H.1 Composition des effluents au cours du procédé *138*
H.2 Influence sur les anions *139*
H.3 Influence sur les cations *140*
H.4 Influence sur les acides aminés *140*
H.5 Influence sur les espèces non chargées *142*
H.6 Comparaison EDMB – Echange d'ions *143*
I. Récapitulatif des consommations électriques **144**
J. Conclusion **145**

A. Introduction sur la production d'acide lactique par fermentation

La fermentation lactique est un procédé bio-chimique opérant en milieu anaérobie. Les éléments de base de la fermentation lactique sont la levure et les sucres. Le mécanisme repose sur la transformation de sucres (principalement glucose) en acide pyruvique. Celui-ci est ensuite réduit en acide lactique par le biais de nombreuses réactions enzymatiques, mettant notamment en jeu de manière cyclique le Nicotinamide Adénine Dinucléotide (NAD), un coenzyme d'oxydo-réduction. Les enzymes sont présentes dans la levure, au même titre que l'adénosine diphosphate (ADP) et le phosphate (Pi), dont la conversion en ATP est le mécanisme principal de tranfert d'énergie. La Figure II.1 résume le principe de la fermentation lactique :

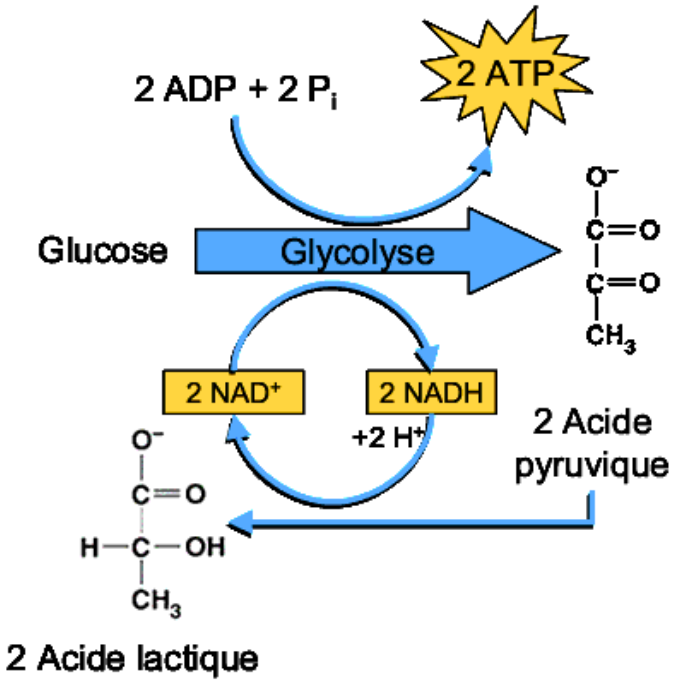


Figure II.1 : *Principe de la fermentation lactique*

Usuellement, on met en oeuvre la fermentation en mode « batch » (voir chapitre 1.2, paragraphe B.3 pour le vocabulaire spécifique). Le but de nos recherches est de tester la validité d'un procédé électrochimique récent permettant l'extraction en continu de l'acide lactique lors de la fermentation : le procédé REED.

B. Principe du couplage Fermenteur – REED

Le procédé électro-membranaire REED (« Reverse Electro-Enhanced Dialysis » - Dialyse inverse électro-intensifié) a été développé et breveté par la société danoise Jurag. Les marchés potentiels visés par ce système sont :

- La culture de cellules
- La production d'acide lactique.
- La production d'autres acides organiques

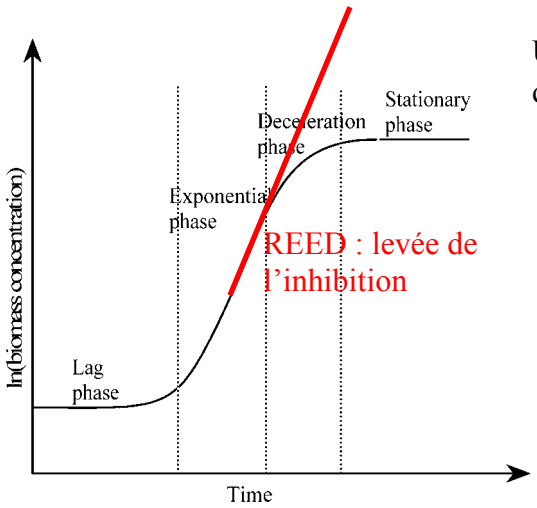


Figure II.2 *: Principe d'utilisation du REED en fermentation batch*

Un processus fermentaire usuel se décompose en quatre phases :

- Phase d'initiation (« lag phase »), durant laquelle les cellules peu nombreuses se reproduisent lentement.
- Phase de croissance : la biomasse croît de manière exponentielle.
- Phase de décélération : la croissance est inhibée par la formation de sous-produits.
- Phase stationnaire : la croissance est stoppée.

Dans le cas d'une production d'acide lactique, l'acide est lui-même inhibiteur de la fermentation. En mode batch, une fois atteinte une certaine concentration en lactate, la croissance des cellules stoppe, limitant ainsi la productivité.

L'objectif du REED est d'être couplé au fermenteur afin d'extraire directement l'acide lactique sous forme de lactate de sodium, empêchant ainsi l'inhibition du système. L'opération peut-être menée en continu, grâce à un mode opératoire visant à empêcher le colmatage des membranes du REED. Une étape finale de conversion du lactate en acide est enfin effectuée lors d'une électrodialyse sur membranes bipolaires (EDMB). La Figure II.3 résume le principe de base de la manipulation.

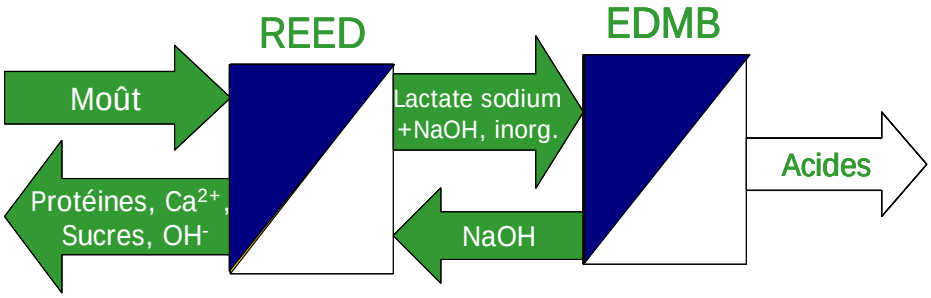


Figure II.3 : *Schéma de principe du procédé de couplage REED-EDMB*

L'objectif de nos expériences est de coupler le procédé REED élaboré par la société Jurag à un fermenteur afin d'extraire en continu le lactate qui est lui-même inhibiteur de la fermentation. Le fermenteur pilote mis en œuvre est un bioréacteur de 150 L. Par la suite, le lactate de sodium est converti en acide lors d'une étape d'électrodialyse sur membranes bipolaires (EDMB).

Les buts à atteindre sont les suivants :

- Vérifier la possibilité d'une production continue d'acide lactique, et évaluer la productivité de l'acide lactique dans le fermenteur
- Vérifier la validité du système anti-encrassement des membranes du REED
- Vérifier la faisabilité de la conversion du lactate de sodium en acide lactique via l'EDMB
- Etudier la qualité du produit final et l'impact du procédé sur la purification du produit

Pour cela, quatre séries d'essais ont été effectués :

- Fermentation témoin sur la souche choisie
- Premier essai de fermentation avec le REED
- Deuxième essai de fermentation avec le REED
- Traitement du lactate de sodium obtenu par EDMB

C. Matériel et méthodes

Les essais sont réalisés en conditions industrielles de milieu de culture et à l'aide d'une souche de Lactobacillus plantarum. La composition du milieu de culture est fournie par la société Galactic et l'électrodialyseur par la société Jurag. Le fermenteur pilote mis en œuvre est un bioréacteur de capacité maximale égale à 150L. Les appareillages et conduits de fermentation sont stérilisés à la vapeur avant mise en œuvre de la fermentation. L'électrodialyseur est quant à lui désinfecté à l'aide d'acide péracétique.

C.1 Souche utilisée

La souche de *Lactobaccilus Plantarum* WCFS 1 est fournie par le Laboratoire de Biotechnologie-Bioprocédés de l' Institut National des Sciences Appliquées (I.N.S.A.) de Toulouse sous forme de cryotube conservé à – 80 °C.

C.2 Milieux de culture

Les deux éléments essentiels de la fermentation sont :

- Le milieu à base de levure (« yeast extract »): il sert à la croissance des micro-organismes, et à la production d'acide lactique
- Le sucre : il est le matériau de base de la production d'acide lactique

C.2.1 Milieux de revivification, de préculture et de production

Les milieux de revivification, de préculture et de culture de production utilisés sont de composition identique, seule la concentration initiale en saccharose change. La composition du milieu est la suivante :

- Extrait de levure : 10 g/L
- Sel de Tryptone : 10 g/L (source de protéines pour la croissance)
- MgSO4,7H2O 0,102 g/L
- MnCl2,4H2O 0,314 g/L
- Tween ® 80 10 mL /L (polysorbate émulsifiant)
- Eau du réseau

Le pH est ajusté à 5,8 avec de la soude et de l'acide sulfurique.

La concentration en saccharose, suivant le milieu, est mentionnée dans le Tableau II.1 :

Milieu	[Saccharose] en g/L
Revivification	50
Préculture	100
Culture de production	100* - 40**

** culture de référence Batch, ** Essais avec le REED*

Tableau II.1 *: Concentration en saccharose dans les différents milieux de travail*

C.2.2 Milieux d'alimentation en mode continu

Lorsque l'on travaille en continu avec le REED, on fournit au fermenteur du milieu d'alimentation, réalisé avec de l'eau du réseau. Sa composition est la suivante :

- Extrait de levure : 200 g/L
- Sel de Tryptone : 200 g/L
- MgSO4,7H2O 2,04 g/L
- MnCl2,4H2O 6,28 g/L
- Tween ® 80 10 mL/L
- Eau du réseau

La solution de saccharose servant à l'alimentation en continu du fermenteur est réalisée à une concentration de 600 à 700 g/L.

C.3 Préparation de l'inoculum

L'inoculum permettant d'initier la fermentation dans le fermenteur est préparé en deux étapes (revivification et préculture) :

C.3.1 Revivification

Deux flacons Peni contenant 100 mL de milieu de revivification sont ensemencés à partir de deux cryotubes. Cette préculture anaérobie est incubée pendant 30 heures à une température de 37 °C.

C.3.2 Préculture

30 mL d'un des flacons Peni sont ensuite transférés dans un réacteur INFORS contenant 2,5 L de milieu de préculture. Cette préculture est réalisée à une température de 35 °C, sous

agitation pendant 20 heures avec bullage d'azote. Le pH à 5,8 est régulé grâce à une solution d'ammoniaque 140 g/L et à de la soude 5N respectivement pour les essais 1 et 2 avec le REED. La totalité de cette préculture sert à ensemencer le fermenteur de capacité 150 L contenant 120 L de milieu de production.

C.4 Culture de production

Le démarrage de la culture de production se décompose de la manière suivante : une phase en mode batch (fermenteur clos) puis une phase en mode continu pour laquelle le REED est mis en fonctionnement (recirculation entre le fermenteur et le REED, avec extraction continue de lactate). Le passage de la phase en mode batch à la phase en mode continu s'effectue suivant un critère de concentration lactate que nous déterminerons lors du batch de contrôle.
Les conditions de la culture de production sont les suivantes :

- Température 35 °C
- $Po_2 \approx 0$ (culture anaérobie)
- pH régulé à 5,8, pendant la phase de démarrage (mode batch), avec une base. Différentes solutions ont été testées pour la régulation :
    - Solution d'ammoniaque à 280 g/L pour le batch de contrôle
    - Solution d'ammoniaque à 140 g/L pour le premier essai avec le REED
    - Solution de soude 10 N pour le deuxième essai avec le REED

  Industriellement, il est également courant d'effectuer la régulation du pH du fermenteur à la chaux : néanmoins, l'inclusion d'une étape d'EDMB au sein du process invalide le choix de ce produit. En effet, le calcium risque de précipiter en milieu basique à l'intérieur du stack EDMB, aussi on recherche à maintenir la concentration de calcium dans le produit à traiter en dessous de 10 ppm.

C.5 Méthodes analytiques

C.5.1 Caractérisation de la biomasse

- *Mesure de la densité optique DO*

L'évolution de la densité cellulaire est estimée par spectrophotométrie à 600 nm d'absorbance dans des cuves de 1 cm de trajet optique. La suspension cellulaire est diluée de façon à obtenir une densité optique comprise entre 0,1 et 0,5 unité d'absorbance.

- *Détermination de la matière sèche totale*

La biomasse sèche, exprimée en g/L , est déterminée par méthode gravimétrique. Un volume connu de culture cellulaire est filtré à l'aide d'une pompe à vide sur une membrane en polyamide 0,45 µm préalablement séchée et pesée. Après filtration, les membranes sont séchées à l'étuve à 60 °C sous vide (200 mm de Hg) pendant 48 heures, puis pesées. La différence de masse avant et après filtration de la suspension cellulaire sur la membrane permet de déterminer la biomasse sèche.

C.5.2 Détermination des concentrations en saccharose et en acide lactique

- *Concentration en saccharose résiduel*

La concentration en saccharose résiduel est déterminée par analyse CLHP. Ce composé fait l'objet d'un étalonnage avec 4 étalons de concentrations différentes allant de 5 à 30 g/L. Le

temps de rétention de ce composé, dans les conditions opératoires décrites ci-dessous, est de 8,5 min.

Conditions opératoires :

- colonne HPX-87K, 300 x 7,8 DI mm, associé à une colonne de garde de même phase, 30 x 4,6 mm
- température du four 65 °C,
- durée de l'analyse 20 min,
- phase mobile : eau ultra pure,
- débit phase mobile : 0,6 mL/min,
- volume injection : 10 µL.

Remarque : l'échantillon est dilué de façon à ce que la concentration en saccharose soit inférieure à 30 g/L.

➢ *Concentration en acide lactique*

La détermination de la concentration en acide lactique est réalisée par analyse CLHP. Ce composé fait l'objet d'un étalonnage avec 4 étalons de concentrations différentes allant de 5 à 30 g/L. Le temps de rétention de ce composé, dans les conditions opératoires décrites ci-dessous, est de 16 min.

Conditions opératoires :

- colonne HPX-87H, 300 x 7,8 DI mm, associé à une colonne de garde de même phase, 30 x 4,6 mm
- température du four 45 °C,
- durée de l'analyse 21 min,
- phase mobile : H_2SO_4 5 mM,
- débit phase mobile : 0,5 mL/min,
- volume injection : 10 µL.

Remarque : l'échantillon est dilué de façon à ce que la concentration en saccharose soit inférieure à 30 g/L.

D. Expérience de fermentation témoin

Dans un premier temps, une production témoin est réalisée en mode discontinu afin de caractériser le comportement de la souche, de préciser la cinétique de production de lactate et de définir une zone de concentration pour laquelle l'acide lactique devient inhibiteur de la croissance et/ou de sa propre production. Les performances de cette première expérience seront comparées à celles du couplage fermenteur + REED.

Les concentrations en biomasse, exprimées en g/L de matière sèche, en acide lactique et en saccharose résiduel et l'évolution cumulée de la masse d'ammoniaque ajoutée sont représentées sur la Figure II.4 suivante.

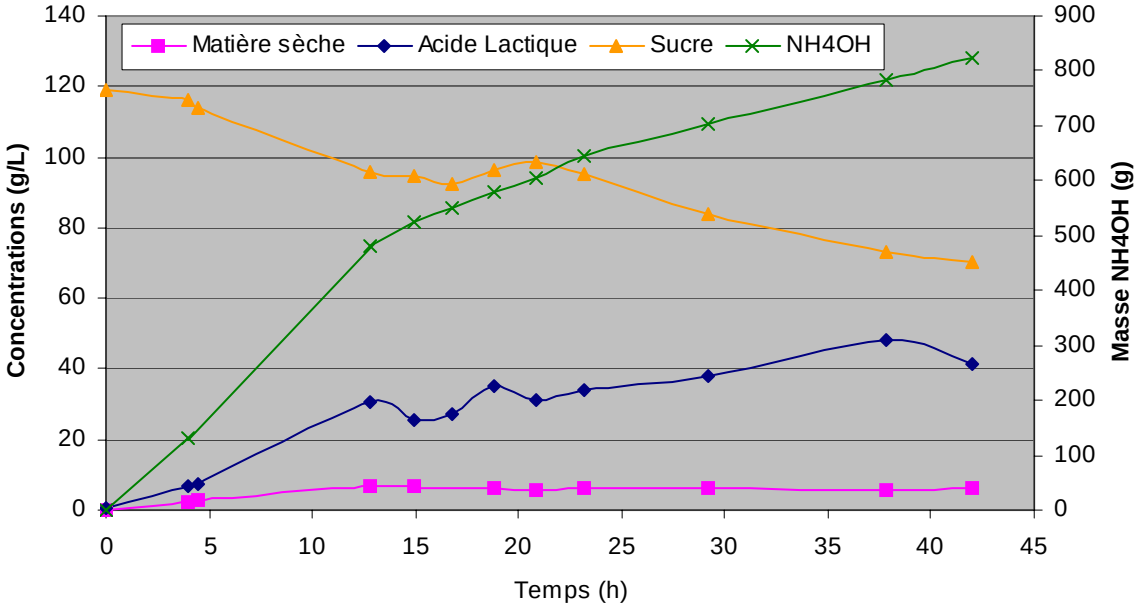


Figure II.4 : *Evolution des concentrations (g/L) en biomasse, en acide lactique et en saccharose résiduel et évolution cumulée de la masse d'ammoniaque pour le batch.*

- La concentration en saccharose diminue au cours du temps : les cellules s'en nourrissent pour croître et produire de l'acide lactique dans le fermenteur. Au bout de 40 heures de culture, une concentration maximale en acide lactique de l'ordre de 40 g/L a été obtenue pour une consommation de saccharose de 48 g/L (on passe de 120 à 72 g/L). Le rendement acide lactique/saccharose est de 0,83 g/g.

- La masse d'ammoniaque ajoutée est fonction des besoins en régulation du pH : elle évolue donc de façon similaire à la concentration d'acide lactique, puisque plus l'on produit d'acide, plus le pH aura tendance à diminuer.

- Parallèlement à l'augmentation de la concentration en acide lactique, on observe un accroissement du taux de matière sèche, c'est-à-dire du nombre de cellules productrices dans le système, puis une stabilisation après 15 h d'opération. La concentration maximale en biomasse est de 7 g/L. Cette concentration est faible, et pourrait être le résultat d'une inhibition de la croissance du micro-organisme par l'acide lactique pour une concentration de celui-ci égale à environ 30 g/L (voir Figure II.5). Au delà de la supposée concentration inhibitrice de croissance, le micro-organisme continue tout de même à produire de l'acide lactique. D'autre part, la linéarité de la production de lactate sur cette période tend à démontrer l'absence d'inhibition de la production de l'acide organique par lui-même sur une gamme de concentration allant de 15 à 40 g/L.

- L'autre hypothèse pouvant expliquer la croissance modérée du microorganisme pourrait être l'apparition d'une limitation nutritionnelle. Une meilleure connaissance des besoins nutritionnels du micro-organisme devrait être étudiée afin de mieux gérer les demandes et d'éviter toute limitation.

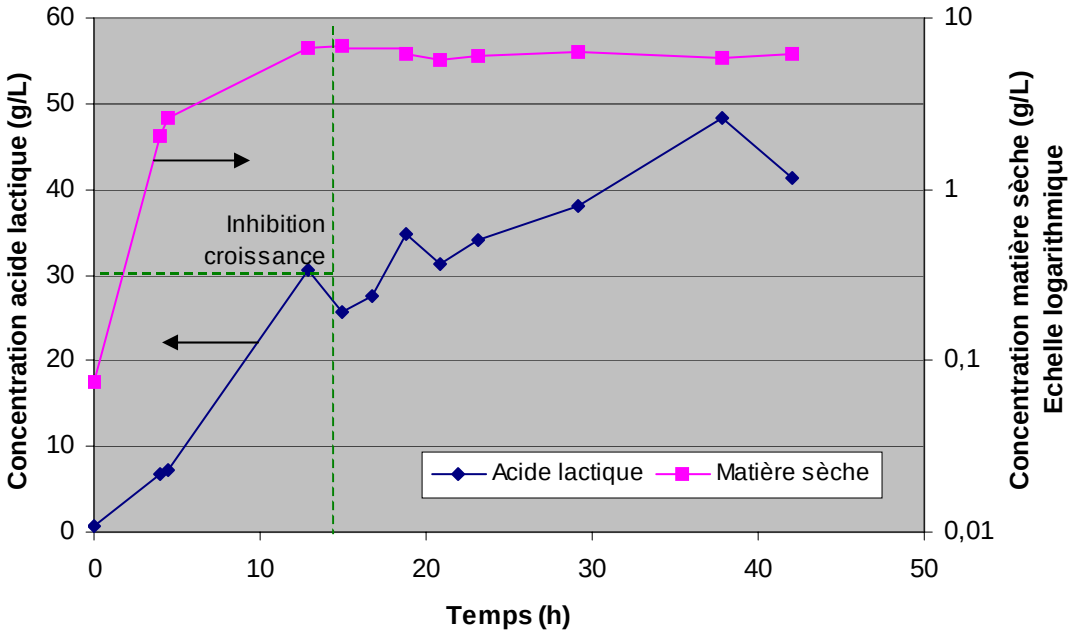


Figure II.5 : *Identification de la concentration inhibitrice en acide lactique de la croissance de Lactobaccilus plantarum.*

4 kg de lactate sont produits pour une consommation de 4,8 kg de saccharose et 2,2 kg d'extraits naturels (extrait de levure + tryptone) : l'ordre de grandeur de ces consommations correspond aux consommations usuellement rencontrées. Lors de cette culture, la productivité en acide lactique est de 1,0 g/L/h. Celle-ci est plus faible que celle rencontrée dans une production industrielle (environ 2 à 3 g/L/h) : la souche de *Lactobaccilus Plantarum* que nous avons utilisée est en effet moins efficace que les souches industrielles aux propriétés très spécifiques.

En conclusion, nous avons observé lors de cette expérience un net ralentissement de la croissance du micro-organisme, traduisant une inhibition du système en mode batch : l'emploi du REED visant à extraire en continu l'acide lactique se justifie donc totalement dans ce cas.

E. Description du procédé de production continue (Fermenteur + REED)

E.1 Principe de fonctionnement du pilote

Le REED est un électrodialyseur ne contenant que des membranes anioniques AMX Neosepta (Tokuyama Soda) (copolymère styrène-divinyle benzène dont voici les caractéristiques : résistance électrique : 2-3.5 Ω/cm^2, épaisseur : 0.14 – 0.18 mm)
Le REED comporte deux circuits distincts (voir Figure II.6):

- Le circuit « Feed » (alimentation) branché en recirculation avec le fermenteur.
- Le circuit « Dialysat », circulant en simple passe à travers les stacks d'électrodialyse.

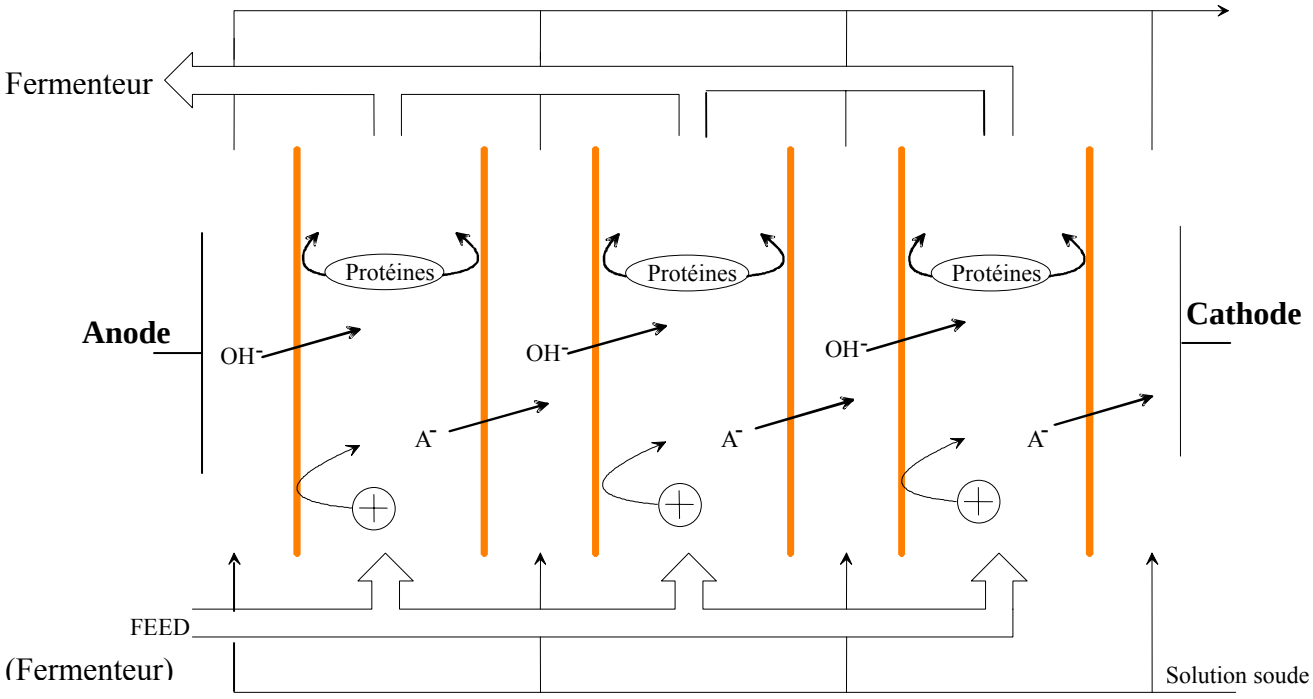


Figure II.6 : *Configuration membranaire du REED*

Le circuit « Dialysat » est constitué de soude en entrée, de concentration ajustable. Les ions hydroxyles sont transférés à travers les membranes anioniques et remplacent les ions lactate dans le compartiment « Feed ». Ainsi, en sortie, on récupère dans le circuit « Dialysat » du lactate de sodium plus une fraction de soude non utilisée durant l'électrodialyse. Dans le circuit « Feed », l'ion lactate est remplacé par des ions hydroxyles OH^- : cela revient à échanger un sel d'acide faible (pKa = 3.86) contre une base forte, donc le pH du « Feed » est plus élevée à la sortie du REED qu'en entrée.

E.2 Schéma du procédé

Au fur et à mesure que l'on produit de l'acide lactique dans le fermenteur, le pH décroît. Pour stabiliser la fermentation, il faut maintenir le pH constant. Le pH est donc la valeur régulée du

système : elle influe directement sur l'intensité imposée aux bornes du système REED. L'opérateur impose le débit d'eau et la conductivité désirée en entrée du circuit « Dialysat » dans le REED. Le système ajuste en conséquence le débit d'alimentation en soude 30 %. Une corrélation C = f(λ) détermine la concentration ainsi obtenue dans le « Dialysat ».

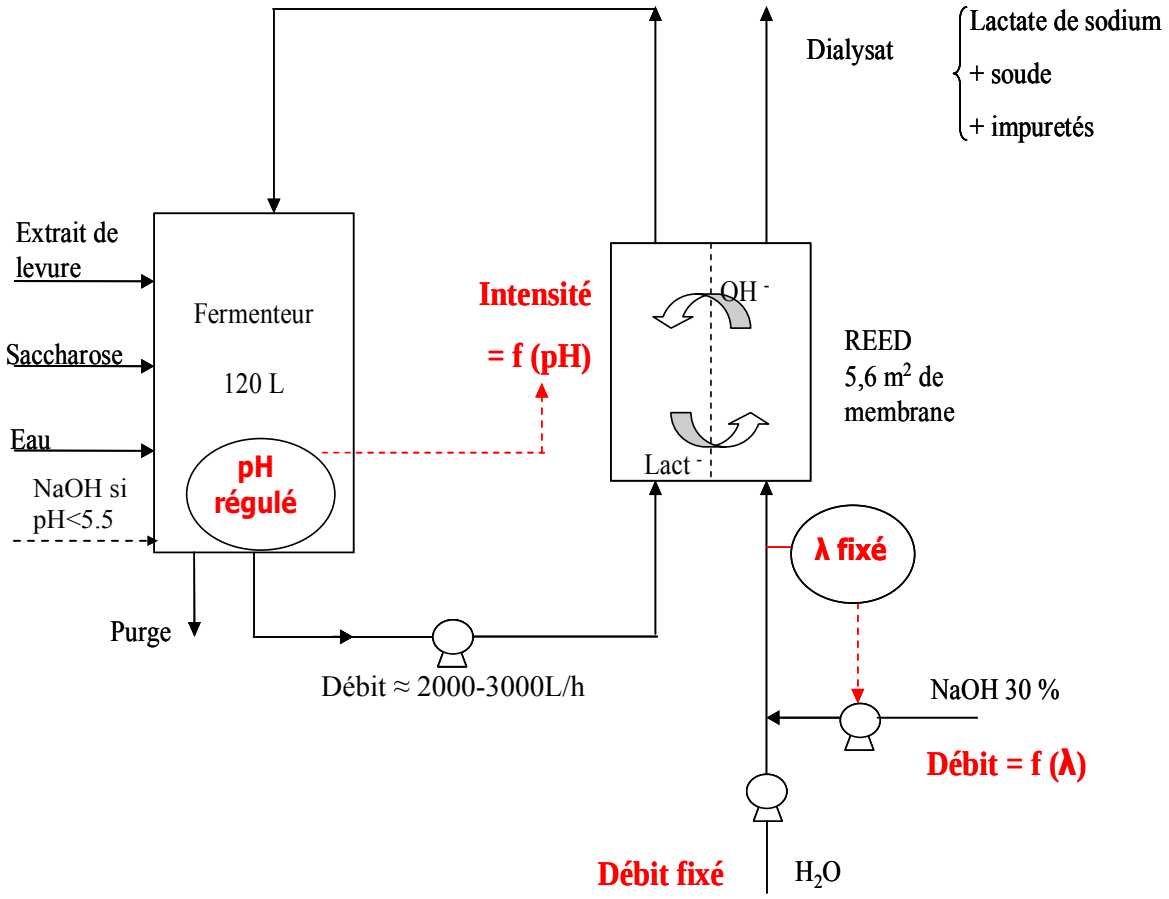


Figure II.7. *Schéma du REED*
Les circuits électrolytiques (60 L de 0.2 M NaOH) ne sont pas représentés

Etant donné la faible productivité de la souche, seuls deux stacks d'électrodialyse (sur quatre disponibles) seront utilisés, ce qui représente une surface membranaire de 5.6 m^2 pour 100 paires de cellules actives (50 par stack). Les stacks sont disposés en parallèle pour réduire le temps de séjour des micro-organismes dans l'électrodialyseur et minimiser l'impact négatif de la circulation du milieu hors du fermenteur. De l'autre côté, le « Dialysat » circule en simple passe : les ions lactate extraits s'y accumulent. On récupère l'effluent en sortie du REED afin de le traiter ultérieurement par EDMB.

E.3 Régulation du système

On maintient le pH du fermenteur constant par deux voies :

- Tant que le REED n'est pas mis en route (lors des premières heures de la fermentation), on injecte une base dans le fermenteur en régulant le pH (consigne fixée à pH=5,8).
- Une fois le REED déclenché, on stoppe l'injection de base, et c'est via l'électrodialyse que la régulation se fera. La consigne du fermenteur reste fixée à pH = 5,8, mais on

garde tout de même par sécurité une consigne d'injection directe de base dans le fermenteur si le pH descend en dessous de 5,5 (dans le cas où le REED connaîtrait un dysfonctionnement ou serait à la limite de ses capacités).

E.4 Méthode d'anti-encrassement des membranes

Afin d'éviter que les membranes ne s'encrassent et que la résistance du système n'augmente, on inverse la direction du courant dans l'électrodialyseur toutes les cinq minutes. Les impuretés accumulées sur une face de la membrane sont donc « décollées » de la surface par le transfert des ions dans le sens inverse.

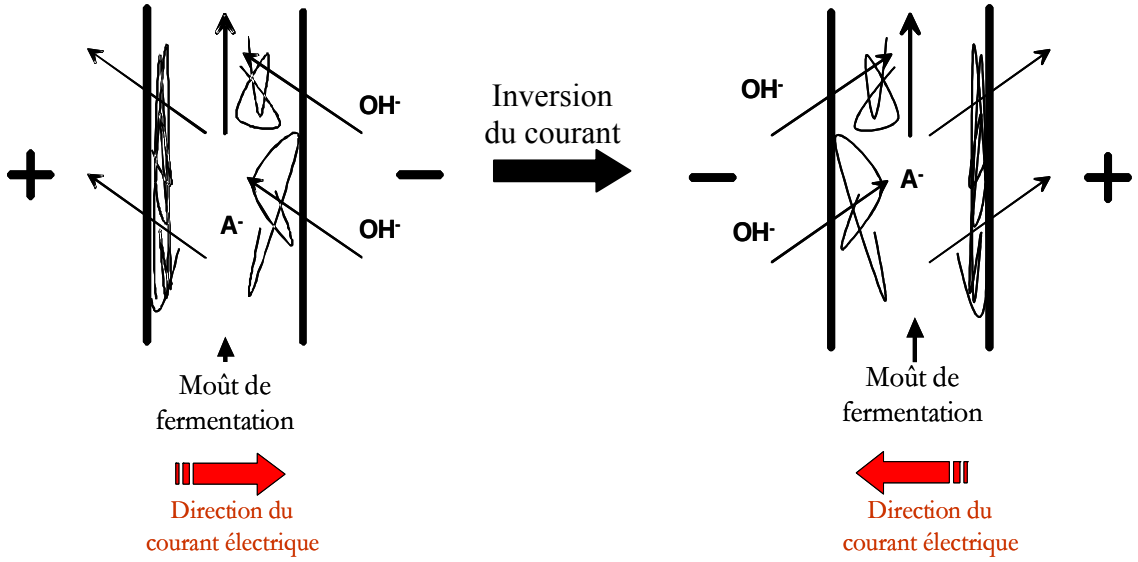


Figure II.8 : *Méthode d'anti-encrassement du REED*

Durant les manipulations effectuées, la résistance des stacks d'électrodialyse est restée parfaitement stable sur plusieurs dizaines d'heures, validant ce procédé d'anti-encrassement sur cette gamme de temps.

E.5 Mode opératoire

Les essais de production de lactate à l'aide de l'électrodialyseur couplé au fermenteur se décomposent en deux phases.

Une première phase se déroule en mode discontinu sans couplage avec l'électrodialyseur. Celle-ci a pour but d'amplifier la biomasse et de s'approcher de la zone de concentration pour laquelle l'acide lactique devient inhibiteur. Le premier batch de contrôle avait révélé que ceci arrivait aux alentours de 30 g/L en acide lactique. Par sécurité, nous mettrons en route le REED une fois atteinte une concentration de 15 g/L dans le fermenteur.

Figure II.9 : *Pilote REED utilisé*

La seconde phase de culture est alors initiée, avec couplage du fermenteur à l'électrodialyseur et lancement d'une alimentation contrôlée en saccharose et milieu de culture. Cette conduite a pour but d'alimenter la culture en saccharose et en constituants du milieu de culture afin d'essayer d'établir un régime stabilisé en terme de production de lactate. Il est à noter que les alimentations sont utilisées sans pouvoir garantir une conduite optimale, par manque d'essais préliminaires. Des purges et addition d'eau ponctuelles ont également été opérées pour réguler les concentrations dans le fermenteur.

Le mode de fonctionnement idéal concilie deux exigences :

- Maintenir dans le fermenteur un régime permanent où l'alimentation correspond exactement à la demande nutritive des cellules. Dans un tel système, tout le saccharose introduit serait immédiatement consommé sans que l'on observe de carence nutritive : la concentration résiduelle en sucre dans le fermenteur resterait constante, idéalement nulle. Par ce biais, on limite également les transferts polluants trans-membranaires de sucre vers le lactate de sodium extrait via le REED.
- Extraire en continu l'intégralité du lactate produit : sa concentration résiduelle resterait alors constante dans le fermenteur, à une valeur inférieure à celle d'inhibition.

F. Résultats : influence du REED sur la fermentation

F.1 Première expérience

Le premier essai est un test de défrichage consistant à vérifier la bonne marche du système et les besoins en alimentation pour assurer la croissance du micro-organisme et la production d'acide lactique. On initie l'expérience en inoculant 3 litres de préculture dans 120 litres de milieu.

Les concentrations en biomasse, exprimée en grammes de matière sèche par litre, en lactate et en saccharose résiduel sont représentées sur la figure II.10, que nous analyserons par la suite ainsi que les difficultés apparues et les mesures prises en conséquence.

- *pH*

De même que pour la fermentation témoin, la régulation du pH est assurée par injection d'ammoniaque durant la première phase de croissance des cellules en mode batch. Au bout de 5.5 heures, on atteint environ 13 g /L d'acide lactique dans le système. On déclenche alors le mode continu en mettant en route la circulation et l'intensité dans le REED : l'électrodialyseur régule alors lui-même le pH en remplaçant les ions lactate par des ions hydroxyles dans le fermenteur. Le pH est régulé à 5.8 dans le fermenteur sans difficulté lors de cet essai.

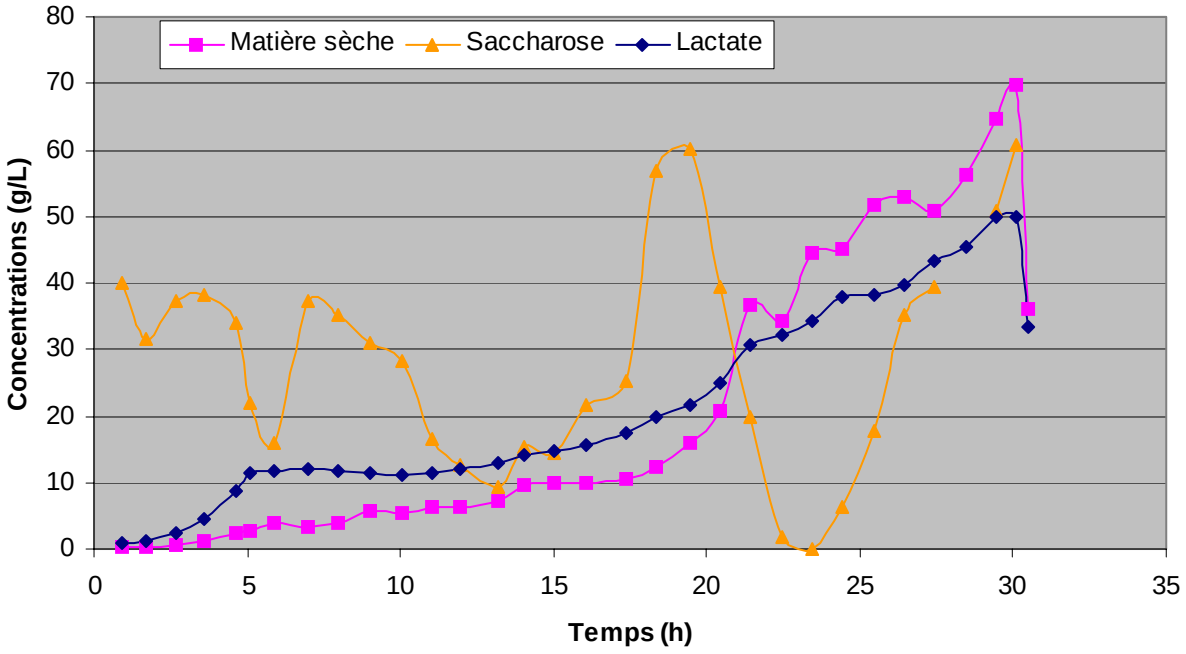


Figure II.10 *: Concentrations dans le fermenteur (en g/L) en matière sèche, en lactate et en saccharose résiduel lors de la première expérience de production continue*

- *Biomasse (matière sèche)*

La mise en route du REED s'accompagne de quelques difficultés lors de ce premier essai : après lancement du REED (t=6h), on observe une croissance de biomasse très limitée, et ceci pendant 10 heures. Il semble que le métabolisme des cellules productrices est affecté par le changement de mode de régulation du pH : lors du deuxième essai, la régulation initiale sera effectuée à la soude, et non plus à l'ammoniaque, afin de minimiser cet effet.
Les débits d'alimentation en milieu de culture et en saccharose sont alors modifiés comme le montre la figure II.11 pour apporter l'alimentation en éléments nutritifs nécessaires à la croissance du micro-organisme. Après 15 heures d'opération, la croissance exponentielle attendue des cellules est observée : la productivité se stabilise au cours des dernières heures d'opération. En fin d'essai, au bout de 30 heures de culture, on mesure 70 g/L de biomasse dans le fermenteur.

- *Saccharose*

Maintenir une concentration en sucre stable dans le fermenteur s'est avéré difficile lors de ce premier essai : à t = 23 h, la fermentation est déstabilisée par une chute accidentelle de la concentration en sucre : la croissance redémarre ensuite par augmentation du débit d'alimentation. Le délai nécessaire pour effectuer les analyses de saccharose en cours d'opération rend notamment difficile le contrôle de ce paramètre au cours du temps. En conséquence, l'alimentation en éléments nutritifs a été effectuée de manière alternée entre pulses ponctuels d'alimentation et périodes d'alimentations continues. Des fluctuations importantes sur la concentration en sucre sont donc observées au cours du temps, diminuant la pureté du lactate de sodium produit en sortie du REED.

- *Lactate*

Malgré l'extraction en continu de lactate via le REED, on observe une accumulation continue de l'acide lactique dans le fermenteur, jusqu'à une concentration maximale de 50 g/L en fin de manipulation. Ceci est de nouveau dû à une alimentation imparfaitement maîtrisée : le fort débit d'alimentation en milieu introduit beaucoup d'anions compétitifs avec le lactate, tels que des amino-acides et d'autres anions inorganiques qui peuvent être extraits via le REED. De plus, le pH de l'alimentation en milieu de culture est supérieur à celui du fermenteur, ce qui induit une régulation supplémentaire non désirée. Enfin, les fortes teneurs en ions dans le fermenteur affectent la sélectivité des membranes, et une diffusion des éléments non négligeables est observée à travers ces dernières.

- *Volume*

Le volume dans le fermenteur n'augmente pas à la même vitesse que l'on y ajoute les éléments nutritifs, à cause de l'effet d'électro-osmose : les chaînes lactate extraites par le REED entraînent avec elles une proportion d'eau non négligeable. Nous avons même observé une diminution importante du volume : à t = 22 h, un ajout d'eau a été effectué afin de contrer celle-ci. Les variations de volume perturbent la croissance des micro-organismes : lors de l'essai suivant, un soin particulier sera apporté au contrôle du volume dans le fermenteur.

En conclusion, on peut noter les différents points suivants :

- Cette expérimentation n'a révélé aucune inhibition de la croissance par le lactate : il est possible d'accumuler de la biomasse au-delà d'une concentration en acide lactique de 30 à 35 g/l. Ceci va dans le sens de l'existence d'une limitation nutritionnelle expliquant l'arrêt de croissance de la bactérie au cours de la culture batch.
- En outre, ce premier test nous a permis d'évaluer le comportement des micro-organismes et d'estimer plus précisément ses besoins nutritifs.
- Durant toute l'expérience, la productivité de la souche est restée relativement faible, et le REED n'a fonctionné qu'en n'utilisant qu'une faible proportion de ses capacités de traitement.
- Les paramètres électriques du REED ne seront pas détaillés ici pour cet essai : le lecteur trouvera les courbes de suivi correspondantes en annexe (Annexes A).

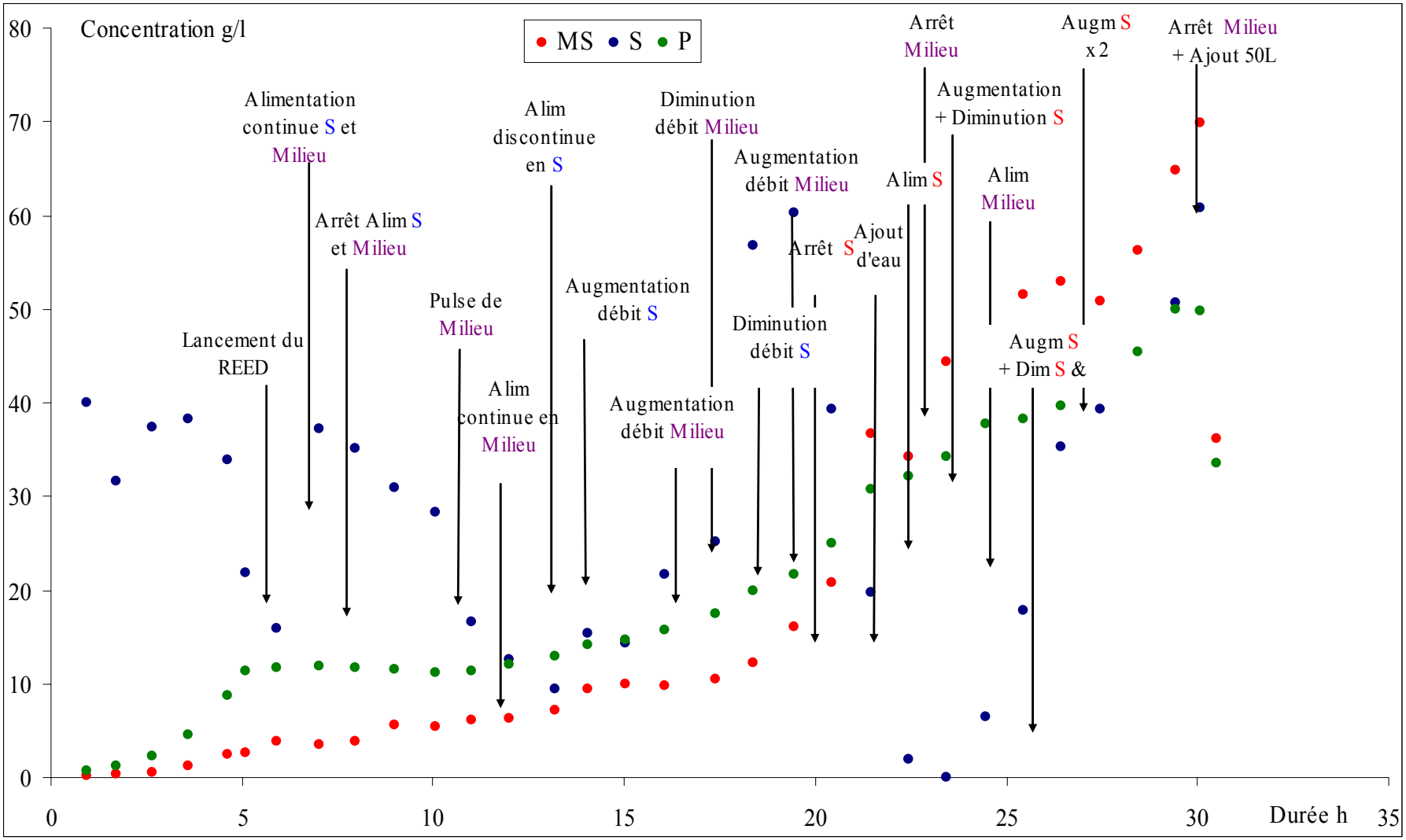


Figure II.11 *: Récapitulatif de toutes les actions de modifications des débits en milieu (Milieu) et en saccharose (S) lors de l'essai .1 (P = produit)*

F.2 Deuxième expérience

Suite aux informations fournies par la première expérience de production en continu, nous pouvons ajuster plus précisément les paramètres opératoires lors du deuxième essai. Certaines modifications sont donc apportées au protocole :

- Régulation du pH à la soude lors de la première phase de croissance des cellules pour ne pas perturber le métabolisme des micro-organismes lors du lancement du REED.
- Mise en place d'une régulation de niveau dans le fermenteur pour contrôler la concentration d'acide lactique dans le fermenteur : additions d'eau ponctuelles et purge du volume en excès.
- Mise en place d'une purge de la biomasse pour éviter une accumulation trop importante de micro-organismes dans le fermenteur (à terme, cette accumulation pourrait devenir inhibitrice à son tour).
- Meilleur contrôle des alimentations continues en milieu et en sucre.

L'objectif est cette fois d'atteindre un régime permanent dans le système. Pour cela, nous effectuons un essai plus long qui sera toutefois limité par la quantité des composants à disposition. De plus, nous désirons tester les capacités limites du REED en cherchant à s'approcher de conditions industrielles de productivité.

Les paragraphes suivants présenteront les résultats obtenus lors de ce deuxième essai ainsi que leur interprétation :

- Suivi des concentrations
- Suivi du pH
- Utilisation du « Dialysat »
- Bilan de fonctionnement électrique
- Ajout d'acide – simulation d'une forte productivité

F.2.1 Suivi des concentrations

Cet essai (essai 2) a duré 50 heures contre 30 heures pour le premier. Les concentrations en biomasse, exprimée en g/L de matière sèche, en acide lactique et en saccharose résiduel sont représentées sur la figure II.12.

- La première phase de croissance des cellules en mode batch est plus longue que lors du premier test : on décide de passer en mode continu au bout de 7 h. la concentration en acide lactique vaut alors 7 g/L. Contrairement à la première expérience, la concentration de matière sèche commence à augmenter directement après mise en route du REED. C'est la conséquence du changement de mode de régulation du pH durant la première phase.

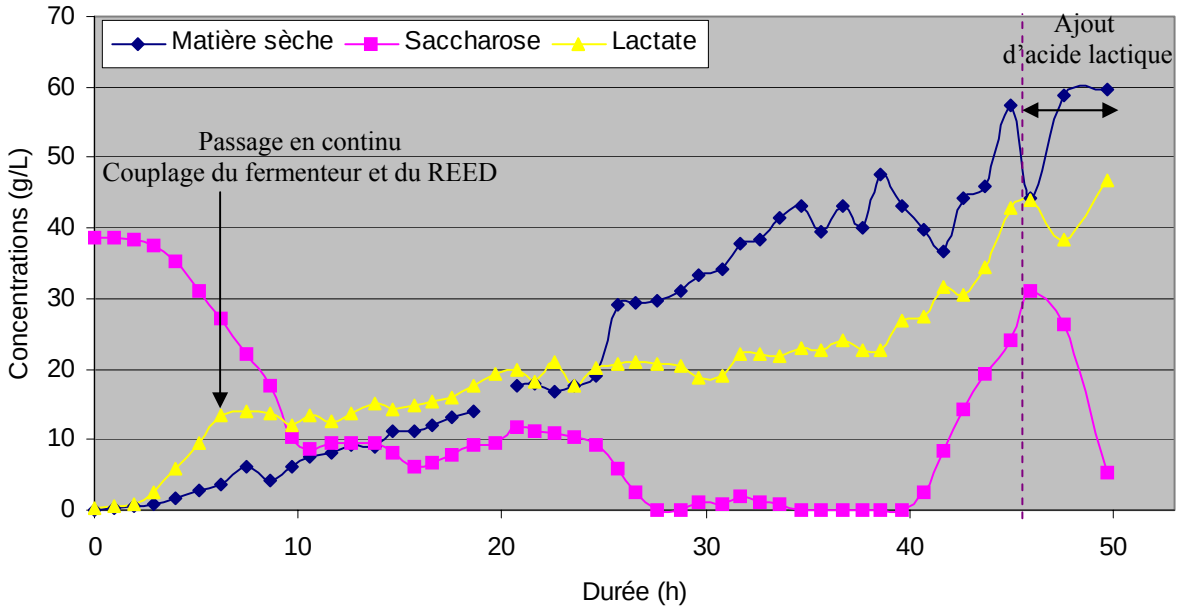


Figure II.12 : *Suivi des concentrations en biomasse, en acide lactique et en saccharose résiduel lors de l'essai 2.*

- Les alimentations en milieu et en saccharose sont faites en continu de manière à assurer une croissance des cellules stable (voir Figure II.13). Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration de cellules dans le fermenteur, les besoins en éléments nutritifs s'accroissent, et l'on adapte donc les débits d'alimentation en conséquence. De plus, l'ajout continu d'eau et les purges du volume en excès réussissent à maintenir une concentration en matière sèche en dessous d'une éventuelle valeur d'inhibition : celle-ci reste inférieure à 50 g/L lors des 40 premières heures d'opération. De même, la concentration d'acide lactique est mieux contrôlée que lors de l'essai précédent : sa valeur reste inférieure à 30 g/L dans le fermenteur lors des 40 premières heures.

- Pendant une période de 12 h (entre t = 28h et t = 40h), un régime stable est obtenu : a) la croissance de matière sèche est linéaire, b) l'ajout de saccharose est contrôlé, et celui-ci ne s'accumule pas dans le réacteur (sa concentration reste inférieure à 3 g/L durant ce laps de temps, ce qui améliore la pureté du lactate de sodium en sortie du procédé), et c) la concentration d'acide lactique est stable dans le fermenteur durant cette période : on extrait quasiment tout l'acide produit via le REED.

- Après t = 41h, on augmente les débits d'alimentation afin d'observer l'impact d'une alimentation non limitée sur la productivité du fermenteur. Les débits d'alimentation sont donc augmentés sur un mode exponentiel pour répondre à la croissance similaire des cellules. On retrouve un mode transitoire durant lequel les éléments s'accumulent à nouveau dans le fermenteur.

- Enfin, durant les deux dernières heures de manipulation (entre 47 h et 49 h), nous introduisons de l'acide lactique directement dans le fermenteur afin de simuler une souche très productive ou un volume de fermenteur plus important, et de pousser ainsi dans ses retranchements les capacités de traitement du REED. L'alimentation en sucre est stoppée : on observe que sa concentration dans le fermenteur diminue. La concentration en acide lactique, quant à elle, est maintenue inférieure à 50 g/L durant cette période, ce qui signifie que la majorité du lactate introduit est extrait via le REED. Cette dernière phase correspond à des conditions industrielles de productivité, pour lesquelles le REED s'avère encore opérationnel et à-même de réguler le pH.

Durant cette deuxième expérience, le REED a rempli ses objectifs principaux : réguler le pH du fermenteur, même lors d'une productivité élevée d'acide lactique, et maintenir un régime permanent pendant un laps de temps significatif.

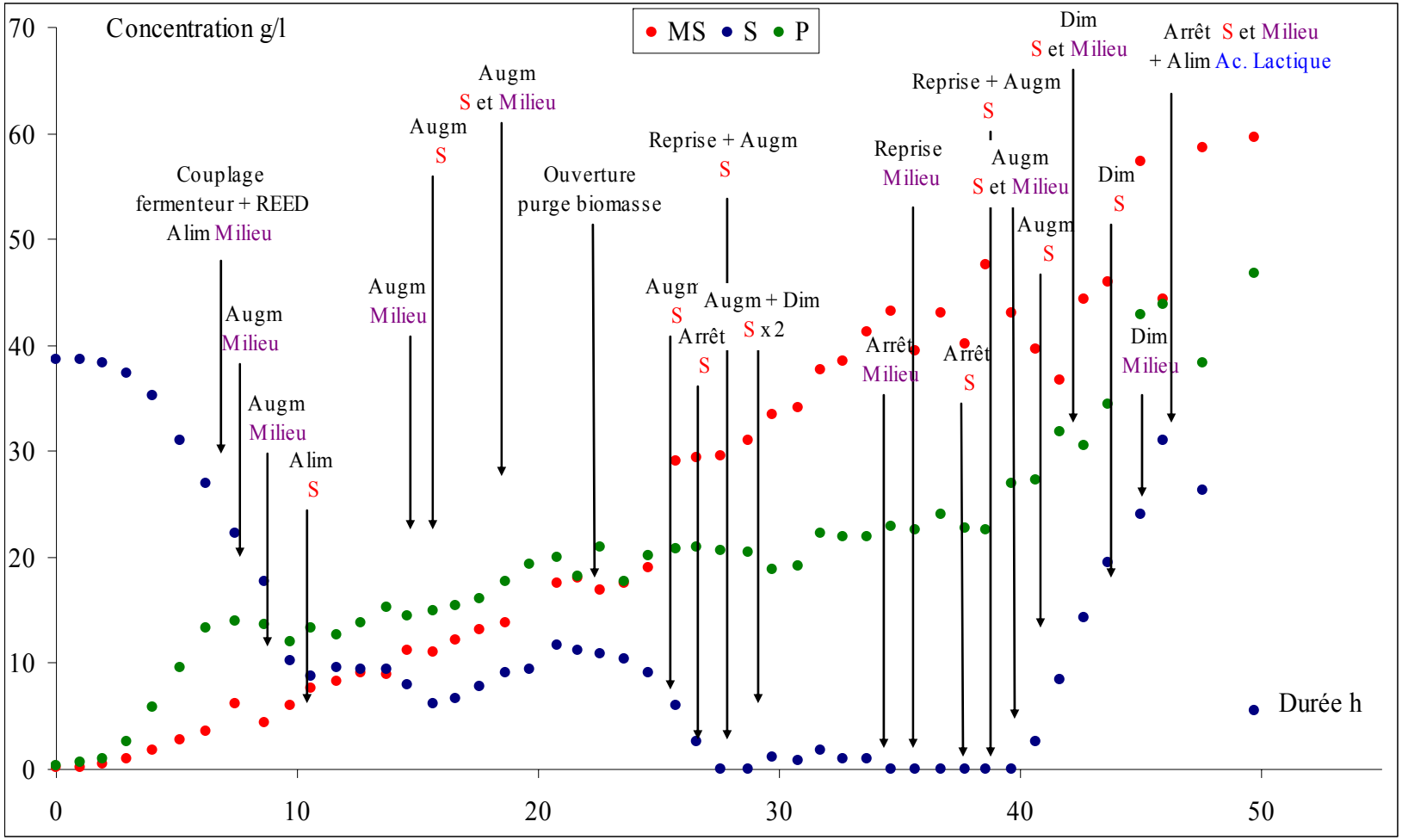


Figure II.13 *: Récapitulatif de toutes les actions de modifications des débits en milieu (Milieu) et en saccharose (S) lors de l'essai 2 (P = produit).*

F.2.2 Suivi du pH

Seules les 47 premières heures correspondant à la recherche d'un régime permanent sont représentées sur les courbes suivantes. La Figure II.14 indique le suivi du pH au cours du temps dans le fermenteur, en entrée et en sortie du REED.

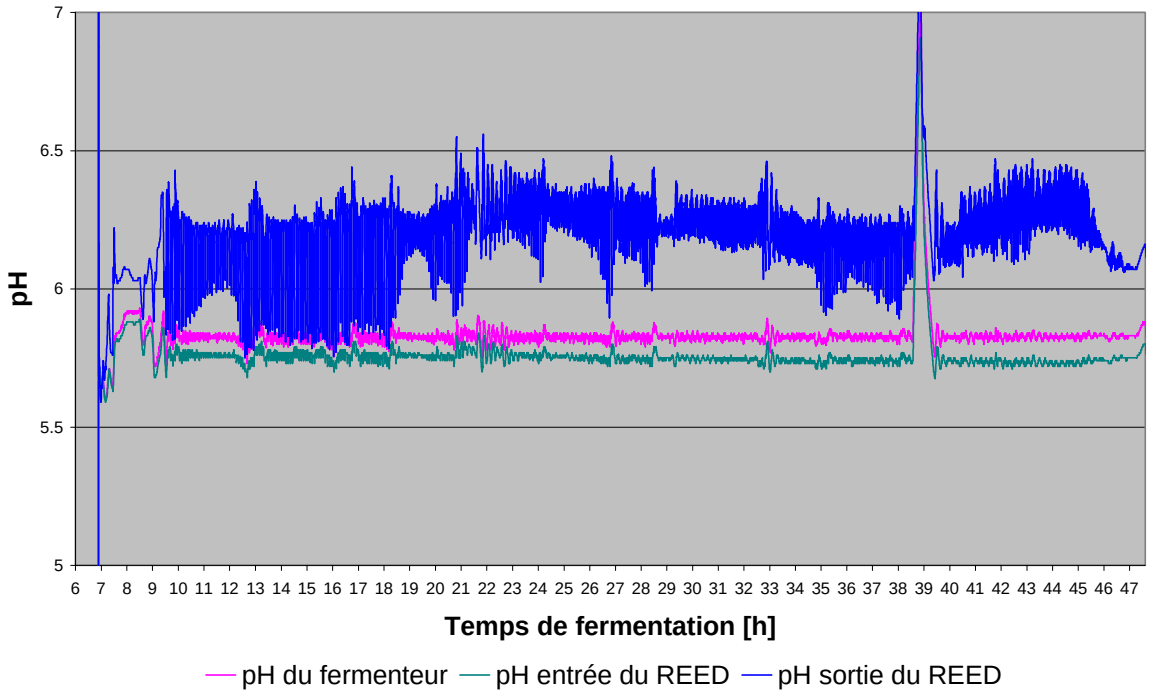


Figure II.14 : *Suivi du pH en différents points du système lors de la deuxième expérience de production continue*

En entrée du REED, le pH inférieur à 5,8 traduit une production d'acide lactique dans le moût de fermentation pendant l'intervalle de temps où le produit est acheminé depuis le fermenteur en régulation de pH jusqu'au REED (environ 2 mn de temps de séjour en dehors du fermenteur). Cet acide est extrait au cours de l'étape d'électrodialyse, et remplacé par des ions hydroxyles : l'effluent est renvoyé au fermenteur avec un pH supérieur à 6. Au final, on observe une régulation correcte du pH du fermenteur à 5,8 sur toute la durée d'opération.

La hausse brutale de pH à la 39ème heure d'exploitation correspond à un arrêt temporaire et non désiré d'alimentation en saccharose du système : le système évoluant alors en régime permanent et ne contenant pas de saccharose résiduel, la production d'acide lactique s'est brutalement stoppée. La reprise de l'alimentation permet de relancer cette production et de rétablir le pH dans le fermenteur.

F.2.3 Utilisation du dialysat

La Figure II.15 représente le suivi du débit et de la concentration en soude imposés pendant l'opération, ainsi que la concentration en lactate de sodium estimée en sortie du REED.

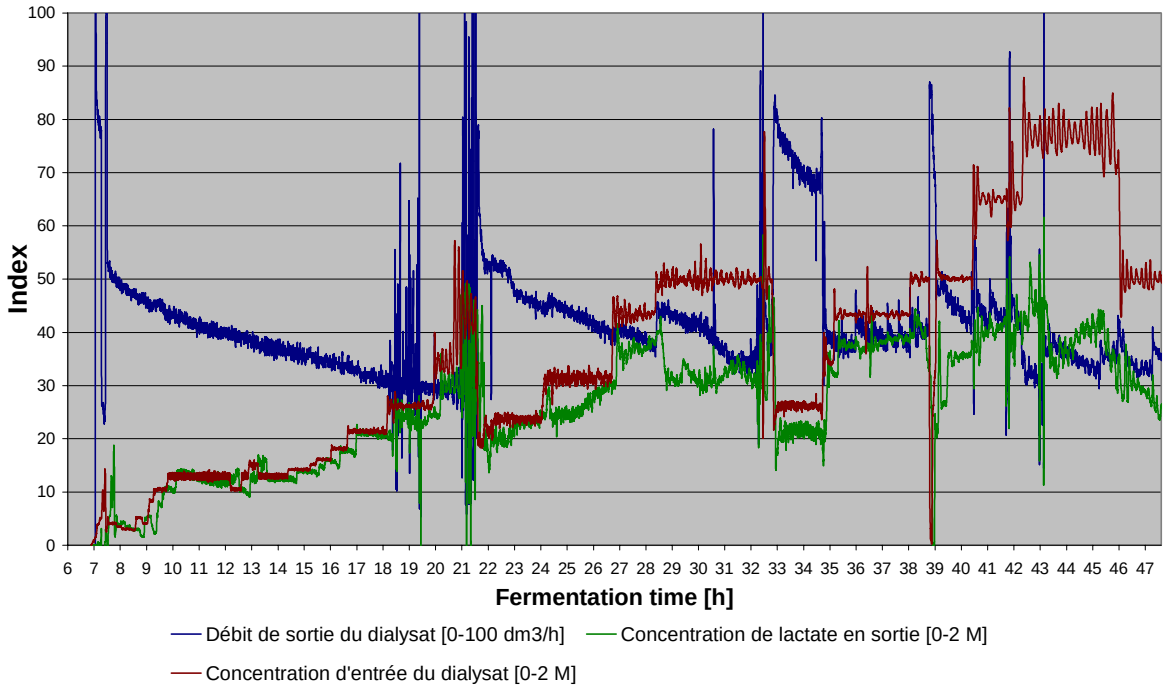


Figure II.15 : *Suivi des débit et concentration du Dialysat lors de la deuxième expérience de production continue (Index = pourcentage des valeurs entre crochets dans la légende)*

La courbe de concentration de lactate de sodium en sortie reste toujours inférieure à celle de la soude en entrée (« Dialysat » sur la Figure II.15): en effet, la loi d'électroneutralité implique que l'on ne peut transférer plus d'ions lactate dans le compartiment « Dialysat » que l'on en enlève d'ions hydroxyle. Le fonctionnement idéal consisterait à échanger la totalité des ions hydroxyles du « Dialysat » avec la même quantité d'ions lactate du circuit fermenteur.

Le débit et la concentration du « Dialysat » en entrée sont ajustés par l'opérateur afin de répondre aux variations de productivité du lactate dans le fermenteur, et d'ajuster la qualité du produit en sortie. La concentration du produit final est ainsi ajustable.

Pendant le régime permanent où la productivité de lactate est constante, si l'on augmente le débit du « Dialysat » (entre t = 33 et 35 h) on doit diminuer en parallèle la concentration de soude en entrée afin de minimiser la concentration résiduelle de soude en sortie et conserver une pureté de produit acceptable. Si l'on souhaite augmenter la concentration de lactate en sortie, on doit diminuer le débit et augmenter la concentration en entrée (entre t = 35 et 39 h). Le problème d'alimentation intervenu à t = 39h induit cependant une nouvelle période de transition de plusieurs heures durant laquelle la soude est mal utilisée.

En moyenne, 82 % de la soude sert effectivement pour le transfert des lactate au cours de cet essai, c'est-à-dire que l'on remplace 82 % des ions hydroxyles du « Dialysat » par des ions lactate. Il reste donc une fraction d'ions hydroxyles dans le produit final qu'il faudra éliminer lors du post-traitement. Une production de 40 L/h de lactate de sodium concentré à 0.6 N en moyenne est maintenue durant le régime permanent (entre t = 30 et 40h).

F.2.4 Bilan de fonctionnement électrique

La Figure II.16 représente le courant total utilisé (somme des courants des deux modules), le flux membranaire d'extraction de lactate, ainsi que le rendement faradique, c'est-à-dire la fraction de courant effectivement utilisée pour transférer des ions lactate.

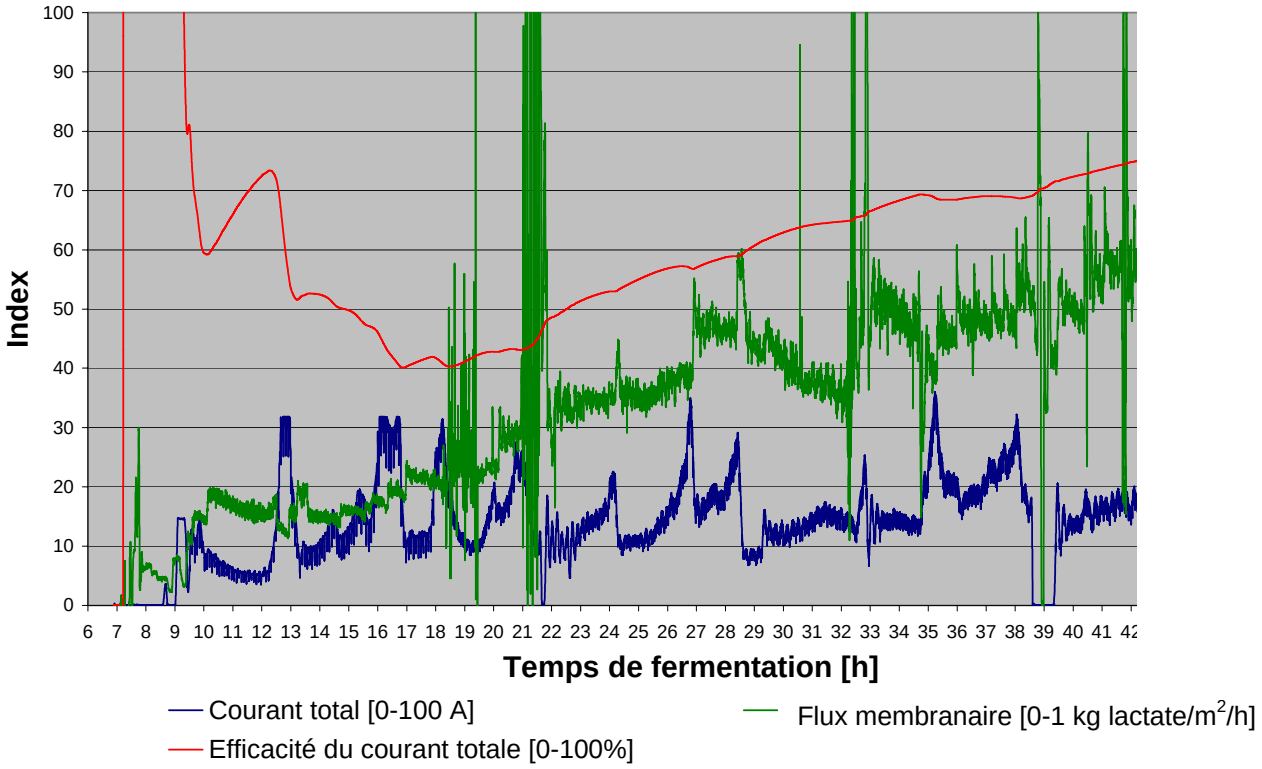


Figure II.16 : *Suivi des paramètres électriques lors de la deuxième expérience de production continue*
(Index = pourcentage des valeurs entre crochets dans la légende)

La productivité du fermenteur étant faible par rapport aux potentialités de traitement du REED, le REED n'a utilisé qu'une faible proportion de ses capacités : la densité de courant imposée est restée dans la gamme 100-300 A/m^2 (135 A/m^2 en moyenne). En comparant les deux Figures précédentes, on remarque que l'intensité diminue à chaque fois que l'on augmente la concentration de soude en entrée du REED : l'effet de dialyse de Donnan est responsable de ce phénomène. La Figure II.17 présente une explication de cet effet.

a) A un instant t_1, le flux de production de lactate dans le fermenteur vaut F_{Lact}. La concentration d'entrée de « Dialysat » est alors fixée à C_1. Afin de réguler le pH, le REED extrait le lactate produit : pour cela, l'intensité est auto-ajustée à I_1.

b) A un instant t_2, on change la consigne d'entrée de concentration du « Dialysat » à $C_2>C_1$. Le système va spontanément s'opposer au gradient de potentiel chimique entre les deux compartiments adjacents qui découle de cette manœuvre : les ions OH^- diffusent vers le « Feed » sous l'effet du gradient de concentration, y compris dans le sens inverse de la migration électrique. Cette diffusion induit un champ électrique secondaire (effet de Donnan) qui entraîne une extraction supplémentaire des ions lactate depuis le « Feed » vers le « Dialysat ». A productivité de lactate égale, mais avec une concentration de « Dialysat » supérieure, on a donc besoin de moins de courant électrique pour réguler le pH, c'est-à-dire maintenir la même extraction de lactate : on note donc $I_2<I_1$. A l'inverse, lorsque l'on diminue la concentration de soude, une hausse d'intensité est observée.

c) Après la mise en place de la consigne de concentration, l'intensité s'accroît de nouveau au fur et à mesure que la productivité augmente ($F'_{Lact}>F_{Lact}$).

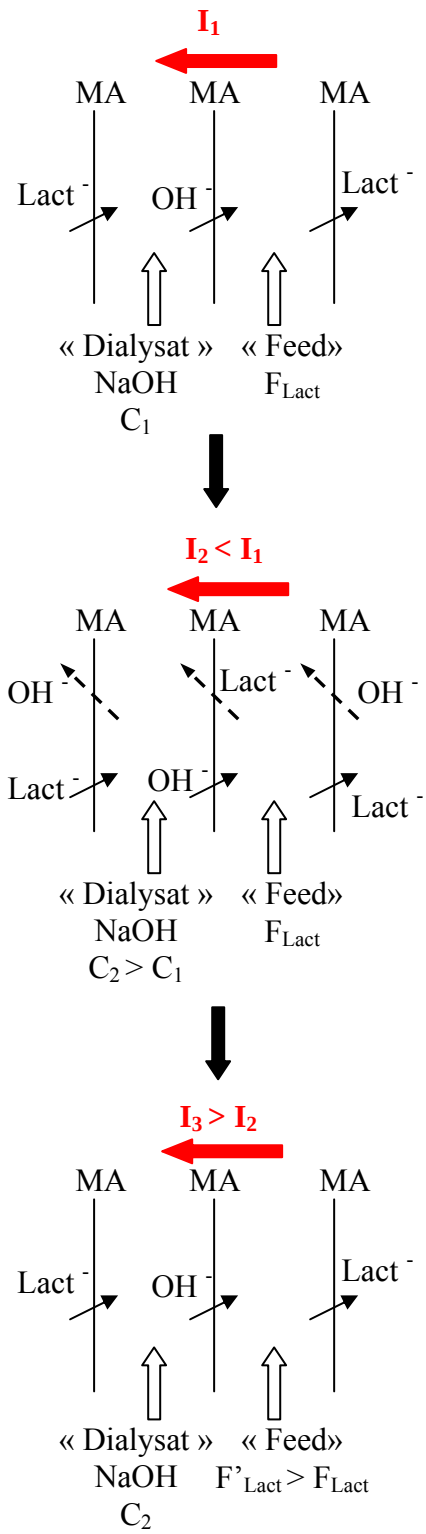


Figure II.17 *: Illustration de la dialyse de Donnan*

Exemple : *lorsqu'à t = 28.2 h, on augmente la concentration d'entrée de soude de 0.9 à 1 M (voir Figure II.15), l'intensité chute brutalement en parallèle de 29 à 9 A (voir Figure). A l'inverse, lorsqu'à t = 32.5 h, on diminue la concentration de soude de 1 à 0.5 M, l'intensité augmente de 12 à 22 A aux bornes du stack.*

L' efficacité du courant est évaluée à 60 % sur l'ensemble de l'opération. Celle-ci croît avec la productivité du fermenteur, comme on le constate en fin d'opération. En moyenne, la consommation d'énergie pour l'extraction s'élève à 0.023 kWh/mol d'acide extrait, soit 0.27 kWh/kg d'acide (en tenant compte d'un rendement de 75 % sur l'alimentation électrique) .

La production de lactate de sodium concentré à 0.6 N maintenue durant le régime permanent correspond à une extraction maximale de 0.36 kg/h/m^2 (4 mol/h/m^2) de membrane pour cette période.

F.2.5 Ajout d'acide lactique – Simulation d'une forte productivité

En fin de manipulation, après t = 47.5h (non représenté sur les Figures II.14, II.15 et II.16), nous avons introduit de l'acide lactique pur directement dans le fermenteur, afin de simuler une forte production de lactate, et de tester les capacités du REED. 64 % du courant et 80 % de la soude sont alors utilisés pour transférer le lactate dans le « Dialysat », et la densité de courant imposée vaut environ 400 A/m^2. La consommation électrique mesurée lors de cette simulation s'élève ici en moyenne à 0.47 kWh/kg d'acide extrait : elle est donc deux fois plus élevée que la consommation moyenne observée pendant la première partie de l'essai (0.27 kWh/kg d'acide pour 135 A/m^2).

Ceci s'interprète de la façon suivante : la consommation électrique est proportionnelle à la résistance du stack et au carré de l'intensité ($E_{th}=\int_t R.I^2\,dt$). Lors de notre expérience de simulation de forte productivité, les solutions « Feed » et « Dialysat » circulant dans le REED sont plus concentrées, donc moins résistives qu'en fonctionnement normal. Néanmoins, on multiplie par trois la densité de courant de courant imposée, car l'on doit transférer plus d'ions lactate afin de maintenir le pH à 5.8. La conjonction de ces deux effets opposés résulte en une augmentation de la consommation électrique à plus forte productivité.

La production maximale observée pour cette période correspond à une extraction de 1.2 kg/m^2/h (13.3 mol/h/m^2) grâce à une densité de courant imposée d'environ 500 A/m^2.

F.2.6 Récapitulatif des performances

L'ensemble des paramètres opératoires est reporté dans le Tableau II.2 récapitulatif.

		Expérience REED Fermentation classique	Expérience REED Simulation forte productivité
Durée d'opération	[h]	38,7	3.25
Nombre de cellules		2 * 50	2 * 50
Aire de membranes active	[m^2]	5.6	5.6
Densité de courant moyenne	[A/m^2]	135	400
Intensité moyenne	[A]	2 * 7.5	2 * 22
Résistance par cellule	[Ω/cell]	0.04	0.03
Quantité de lactate extrait	[mol]	662	172
Flux de lactate moyen	[$mol/m^2/h$]	3	9.4
Flux théorique *	[$mol/m^2/h$]	5	14.7
Efficacité moyenne du courant	[%]	60	64
Flux max de lactate observé	[$mol/m^2/h$]	4	13.3
Consommation totale	[kWh]	11,2	5,4
Consommation d'énergie spécifique **	[kWh/mol] [kWh/kg]	0.023 0.25	0.042 0.47
Soude consommée	[mol]	810	214
Soude utilisée ***	[%]	82	80

Tableau II.2 : *Bilan opératoire synthétique du REED*

Notes :

** Le flux de lactate théorique se calcule en fonction de la densité de courant i mesurée selon :* $Q=\frac{i\times 3600}{96487\times a}$, *où a est l'aire d'une membrane d'échange (0.056 m^2). L'efficacité moyenne du courant est le rapport du flux de lactate moyen sur le flux théorique.*

*** Pour calculer la consommation d'énergie spécifique, on considère un rendement de 75 % sur l'alimentation électrique (donc* $E_{réelle}=\frac{E_{th}}{0.75}$, *avec* $E_{th}=\int_t R.I^2\,dt$ *)*

***** $R_{soude}=\frac{N_{lact\ sortie}}{N_{soude\ entrée}}\times 100$

Contrairement à la fermentation témoin en batch (sans REED), aucune inhibition sur l'accroissement de la concentration en biomasse n'est observée. Cette croissance, et donc l'augmentation du nombre de cellules productrices d'acide lactique, a permis d'obtenir une productivité d'environ 13 g/L dans le fermenteur (**multiplication d'un facteur 13 par rapport au batch seul**). Il est à noter toutefois que le REED n'est sans doute pas seul responsable de la levée de l'inhibition : l'alimentation en milieu de culture (absente dans le cas du procédé batch) est également impliquée. On constate d'autre part que l'accumulation en acide lactique dans le fermenteur est limitée : sa concentration reste inférieure à 40 g/L sur

plus de 35 h (accumulation moyenne de 0.6 g/L/h). **Le REED extrait donc plus de 95 % de l'acide lactique produit.** Le Tableau II.3 compare les principaux résultats obtenus pour la fermentation en batch et celle utilisant le procédé REED.

	Productivité	Rendement par rapport au saccharose	Rendement par rapport à l'extrait de levure
Batch – souche lactobacillus plantarum	1 g/L/h	0.83 g/g	1.8 g/g
REED - souche lactobacillus plantarum	13 g/L/h (dont 95 % extrait)	0.76 g/g	1.7 g/g
Batch – souche industrielle	2 - 3 g/L/h		

Tableau II.3 : *Comparaison des procédés batch (fermentation témoin) et continu (fermenteur + REED)*

Lors du deuxième essai, 50 kg de lactate ont été produits et 68 kg de saccharose ont été consommés ainsi que 30 kg d'extraits naturels (extrait de levure + tryptone). Le rendement acide lactique/saccharose est de 0,76 g/g, et le rendement acide lactique / (extraits de levure + tryptone) est de 1.7 (même ordre de grandeur que pour le batch) . En outre, nous avons réussi sur une longue période (de 28h à 41h) à maintenir la concentration résiduelle en saccharose dans le fermenteur à un niveau stable et très bas (moins de 3 g/L) : **une production continue en régime permanent est donc possible.**

G. Conversion du lactate de sodium en acide par EDMB

G.1 Principe de la conversion par EDMB

Les essais d'électrodialyse sur membranes bipolaires ont été effectués sur un pilote EUR2B-7 Bip fourni par EURODIA, contenant 7 membranes cationiques (surfaces d'échange actives) et 7 membranes bipolaires. L'aire totale d'échange vaut 0.14 m^2 (2 dm^2 par membrane).

Cette étape consiste à extraire les ions Na^+ du lactate de sodium et les remplacer par des ions H^+ issus de la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire. On récupère ainsi de l'acide lactique d'un côté et de la soude réutilisable pour le REED de l'autre. La configuration du stack est exposée sur la Figure II.18.

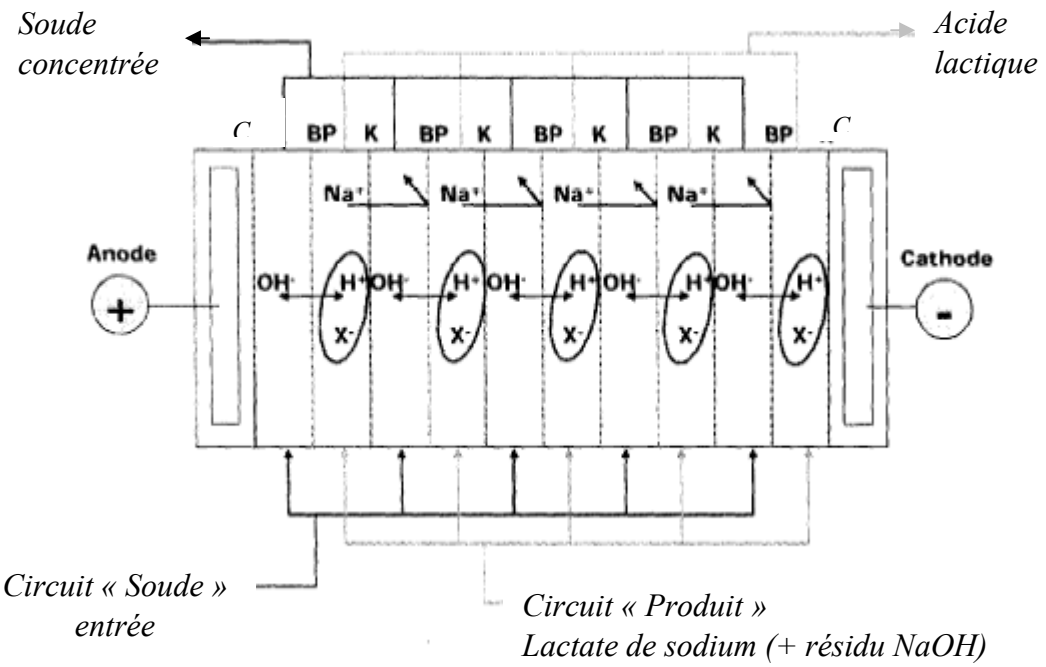


Figure II.18 : *Configuration membranaire de l'EDMB (Bailly, 1998)*
La circulation des deux solutions s'effectue en batch (non représenté graphiquement)

Les conditions opératoires utilisées pour les essais d'EDMB sont les suivantes :

- Volume de produit initial : 1,5 L
- Volume de soude initial : 1,5 L
- Concentration de soude initiale : environ 0,35 N
- Débits des compartiments produit et soude : 180 L/h – Circulation en batch des deux côtés
- Circuit électrolytique : NaOH 2 N initialement
- Débit du compartiment électrolytique : 300 L/h
- Intensité imposée : 10 ou 20 A (500 ou 1000 A/m^2)
- Tension libre

Deux échantillons prélevés lors des deux expériences de production par fermentation en continue avec le REED, et sélectionnés sur des critères de concentration en lactate et de stabilité de production ont été traités par EDMB :

- Essai 1 : t = 24,6 à 26,2 h
- Essai 2 : t = 42,5 à 45,25 h

Les prélèvements effectués lors de l'ajout d'acide lactique dans le fermenteur (simulation forte productivité) ne sont pas représentatifs pour la suite de nos travaux, car ils contiennent beaucoup moins d'éléments polluants qu'en fonctionnement normal du REED.

G.2 Résultats obtenus

La Figure II.19 représente le suivi des conductivités et du pH lors d'un essai effectué sur l'échantillon pris lors du deuxième essai.

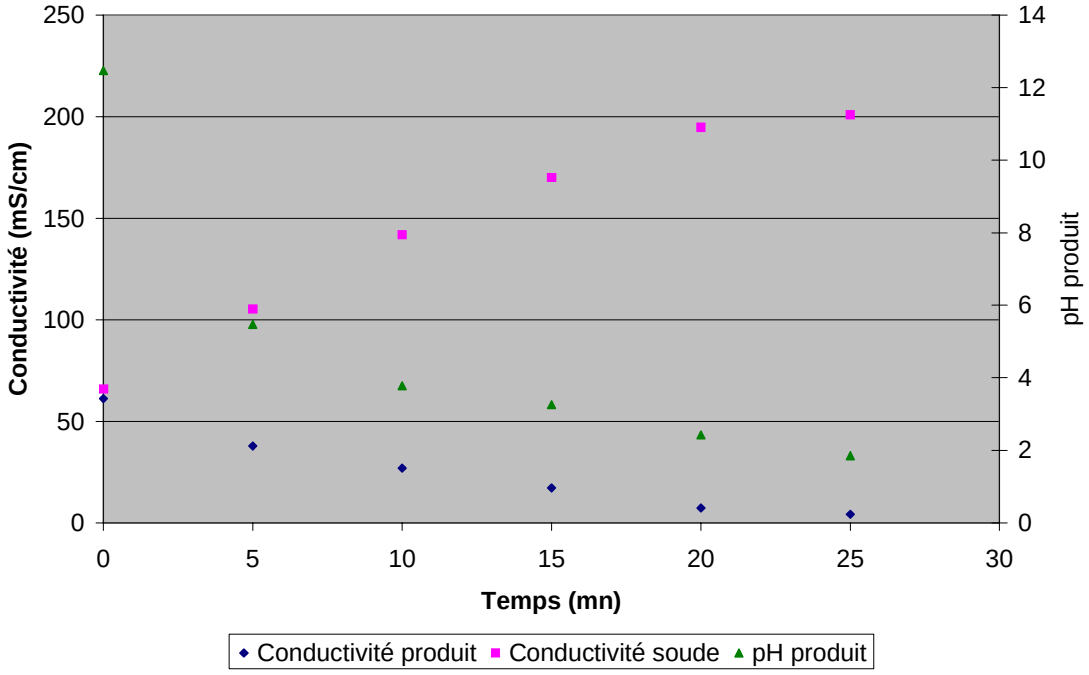


Figure II.19 *: Suivi de l'opération d'EDMB*

La composition initiale du produit est la suivante :

- 0,72 N de lactate de sodium
- 0,2 N de soude
- Impuretés (cf Paragraphe H pour détails)

} Soit 0.92 N de Na à éliminer

Dans le compartiment produit, on observe une diminution de la conductivité traduisant la neutralisation de la soude résiduelle, c'est-à-dire l'extraction du sodium, et la conversion de lactate de sodium en acide lactique moins conducteur. Le pH diminue également au fur et à mesure de la conversion. Dans le compartiment soude, les ions sodium extraits du produit forment de la soude avec les ions hydroxyles produits dans la membrane bipolaire : la conductivité augmente en conséquence.

La conversion s'accompagne d'un transfert de volume depuis le compartiment produit vers le compartiment soude, correspondant à l'extraction des cations solvatés. On stoppe l'opération lorsque l'on n'observe plus de variation significative de la conductivité des effluents : le compartiment produit devient trop résistif pour que l'extraction se poursuive convenablement. Environ 99% des ions sodium sont alors extraits, et il ne subsiste qu'environ 250 ppm (0,01 mol/L) de sodium dans le produit final. Notons que si l'on poursuivait l'opération, la conductivité du produit augmenterait à nouveau, à cause de la rétro-diffusion des ions sodium depuis la soude.

***Nota bene** : comme l'écoulement s'effectue en recirculation, le sodium s'accumule côté soude. A l'issue d'un certain temps t, le gradient de concentration entre les deux compartiments voisins devient trop élevé, et le sodium tend à équilibrer les potentiels chimiques en diffusant vers le produit à travers les membranes cationiques et anioniques (les membranes anioniques sont imparfaitement sélectives :* $\bar{t}_{anions} < 1$ *dans la membrane anionique). Nous avons observé ce phénomène lors de nos expériences : il faut stopper la manipulation avant qu'il n'intervienne pour ne pas pénaliser le rendement de l'opération.*

Les résultats opératoires sont reportés dans les Tableaux II.4 et II.5 synthétiques :

	Produit		Soude	
Initial	0.92 N	1,5 L	0.3 N	1,5 L
Final	0.01 N	1,42 L	1.19 N	1,56 L
Bilan	1.36 mol extrait		1.40 mol introduites	

***Tableau II.4** : Bilan de matière sur le sodium*

		Essai EDMB
Durée d'opération	[h]	0.43
Nombre de cellules		7
Aire de membranes active	[m^2]	0.14
Densité de courant moyenne	[A/m^2]	1000
Intensité	[A]	20
Résistance moyenne par cellule	[Ω/cell]	0.16
Quantité de sodium extrait	[mol]	1.44
Flux de sodium moyen	[$mol/m^2/h$]	23.9
Flux théorique	[$mol/m^2/h$]	37.3
Efficacité moy du courant	[%]	64
Consommation totale	[kWh]	0.19
Consommation d'énergie spécifique	[kWh/mol] [kWh/kg]	0.17 2.58

***Tableau II.5 :** Bilan opératoire synthétique de l'EDMB ((voir Tableau II..2 pour Notes)*

Le traitement s'effectue avec une efficacité de courant d'environ 64 %. Nous avons dans ce cas mesuré une consommation électrique de 2.58 kWh/kg d'acide produit (en tenant compte du rendement de 75% sur les générateurs électriques).

G.3 Influence de la concentration du produit et de l'intensité de travail

Le Tableau II.6 résume les performances relevées lors des différentes expériences sur EDMB.

	Compartiment acide « Produit »			Caractéristiques électriques			
	Lactate de sodium entrée	Soude entrée	Sodium résiduel sortie	Intensité	Résistance moyenne	Rendement faradique	Consommation d'énergie spécifique
	[N]	*[N]*	*[N]*	*[A]*	*[ohm/cell]*	*[%]*	*[kWh/kg]*
Produit Fermentation 1	0,62	0,11	0,018	20	0.17	62,3	1,85
	0,62	0,11	0,013	10	0.22	62,3	1,11
Produit Fermentation 2	0,72	0,20	0,011	20	0.16	64,5	2,58
	0,77	0,22	0,011	10	0.20	64,9	1,43

Somme = C_{Na} à extraire

Tableau II.6 *: Comparaison des expériences EDMB*

- *Influence de la concentration du produit*

On observe des efficacités électriques comparables pour les quatre expériences, comprises entre 62 et 64 % : plus la concentration en Na du produit à traiter est élevée, plus le nombre de transport du sodium augmente, donc plus l'efficacité de l'extraction augmente également.
A intensité et résistance quasiment égales, la consommation électrique ($E_{th} = \int_t R.I^2 dt$) nécessaire au traitement augmente de façon proportionnelle avec la quantité de sodium à éliminer, c'est-à-dire avec le temps de traitement de l'opération.

Notons également que la consommation d'énergie spécifique est plus élevée pour le traitement de lactate de sodium produit lors de la deuxième fermentation, et ceci pour deux raisons : a) la concentration de soude polluante (0.22 N) y est initialement plus importante que dans le produit issu de la première expérience (0.11 N), et b) nous avons atteint un degré de conversion plus élevé avec ce produit (0.011 N de sodium résiduel). Ces observations mettent l'accent sur l'importance d'avoir un produit initial le plus pur possible afin de minimiser les coûts de l'opération d'EDMB.

➢ *Influence de l'intensité de travail*

Doubler l'intensité permet de diviser par deux le temps de travail, mais augmente la consommation électrique (fonction de I^2) : on mesure globalement $I_{20\,A} / I_{10\,A} = 1.8$.
Néanmoins, il sera plus intéressant, industriellement, de travailler à forte densité de courant afin de limiter la surface membranaire nécessaire. Travailler à intensité deux fois plus élevée permet de doubler le flux d'extraction ($= \frac{I}{96487}$ mol/s) pour une même membrane : pour traiter une quantité d'effluent donné, on peut ainsi diviser par deux la taille du stack et l'aire de membranes à mettre en œuvre. Etant donné le prix élevé des membranes bipolaires en l'état actuel (entre 1000 et 3000 €/m^2, soit trois à dix fois plus que les membranes homopolaires), l'économie sur le coût des membranes dépasse alors largement la perte en énergie consommée.

H. Influence du procédé sur la purification du produit

H.1 Composition des effluents au cours du procédé

Le moût de fermentation initial contient beaucoup d'éléments polluants introduits via les solutions d'alimentation et non désirés dans l'acide lactique final. Les deux étapes d'électrodialyse agissent également comme étape de purification du produit en éliminant une partie de ces éléments polluants. Les analyses permettent d'identifier leur proportion en cours de traitement.
Le Tableau II.7 suivant résume les quantités de certains d'entre eux dans les trois effluents principaux issus des différentes étapes du procédé, pour une concentration de sortie du REED d'environ 0.7 N de lactate (prélevé lors de l'expérience de production par fermentation continue n°2 entre t = 42,5 à 45,25 h) :

- le bouillon de fermentation
- le lactate de sodium sortant du REED
- l'acide lactique obtenu après EDMB

Effluent	Sortie Fermenteur	Sortie REED "Dialysat"	Sortie EDMB "Produit"
Lactate	40000	72000	70400
Sodium	12100	23000	250
Potassium	2940	200	0.9
Ca + Mg + Mn	139	14	12
Acides aminés	23130	3040	2530
SO_4^{2-}	10330	634	834
Sucres	33700	2100*	1900*
Azote total	10800	2000	1900
DO_f (420 nm)	2.24	0.24	0.32
pH	5.8	12.4	2.1

Tableau II.7 . *Analyses des effluents au cours du procédé REED + EDMB*
(toutes concentrations en mg/L)
** Concentrations sans doute surestimées suite à une analyse non adaptée*

Rappelons que les espèces polluantes (Na, K, Ca, Mg, Mn) proviennent du milieu d'alimentation à base de levure. Nous allons par la suite étudier le comportement des différentes espèces présentes dans le moût de fermentation, à savoir : les espèces anioniques, cationiques, les acides aminés et les espèces non chargées.

H.2 Influence sur les anions

- *Etape REED*

Au pH = 5,8 auquel nous travaillons, on trouve le lactate sous forme de sel d'acide complètement dissocié (majoritairement $Lact^-$,Na^+) car pKa_{HLac} = 3.86. Les anions lactate sont extraits du fermenteur par migration à travers les membranes anioniques du REED vers le "Dialysat". De plus, il est possible d'ajuster la concentration du lactate de sodium en sortie du REED en agissant sur les paramètres du circuit "Dialysat" : débit et concentration de soude en entrée. Ainsi, on obtient une concentration de lactate de sodium d'environ 72000 ppm en sortie du REED en extrayant les anions présents à 40000 ppm seulement dans le moût de fermentation.

Les lactates présents en très grande majorité dans le fermenteur sont transférés préférentiellement par rapport aux autres anions, et notamment les sulfates. Le nombre de transport d'un ion j dépend de sa concentration C_j, de sa charge z_j et de sa mobilité u_j ainsi que de la contribution de toutes les autres espèces chargées selon : $t_j = \dfrac{|z_j|.C_j.u_j}{\sum_i |z_i|.C_i.u_i}$.

On sait d'après la littérature et les analyses du fermenteur que :

- $u_{lact} = 2.92 .10^{-8}$ $m^2/V/s$, $z_{lact} = 1$ et $C_{lact} = 40000$ ppm (soit 0.45 N)
- $u_{SO4} = 8.28.10^{-8}$ $m^2/V/s$, $z_{SO4} = 2$ et $C_{SO4} = 10330$ ppm (soit 0.11 N)

Ainsi, le rapport attendu entre les nombres de transport du SO_4^{2-} et du lactate vaut t_{SO4} / t_{lact} = 1.4, alors que l'on observe un rapport des flux d'extraction molaire de F_{lact} / F_{SO4} = 122. L'opération d'échange d'ions agit donc en privilégiant l'extraction des ions lactate, à l'encontre des prévisions relatives au nombre de transport. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante. Le matériau de base des membranes anioniques utilisées est identique à celui des résines anioniques fortes : un copolymère styrène divinyl-benzène sur lequel est greffé un groupement amine. Or, on sait que les ions divalents présentent une plus forte affinité avec la matrice que les ions monovalents (Lindsay, 1951). Autrement dit, les ions sulfate présentent une interaction plus forte avec les charges cationiques de la membrane que les ions lactate : ces derniers seront moins retenus et pourront donc migrer plus facilement vers le compartiment « Dialysat ».

- *Etape EDMB*

Lors du traitement par EDMB, les anions sont majoritairement conservés dans le compartiment produit, bloqués du côté anodique par la membrane bipolaire, et du côté cathodique par la membrane cationique. Néanmoins nous mesurons une perte de lactate d'environ 2 % du lactate vers la soude. De manière générale, les membranes cationiques présentent une meilleure permsélectivité que les membranes anioniques. Cependant la fuite en anions est accentuée à travers la membrane bipolaire par le phénomène de diffusion de l'eau qui vise à remplacer l'eau dissociée au niveau de l'interface de la MB. C'est donc

majoritairement au niveau de la membrane bipolaire que s'effectuent les pertes en lactate : des travaux ultérieurs présentés dans le troisième chapitre de cet exposé confirmeront cette hypothèse.

H.3 Influence sur les cations

- *Etape REED*

Les cations (K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}) subissent un double blocage au cours du procédé : premièrement au niveau du REED, où les membranes anioniques s'opposent à leur transfert vers le "Dialysat" récupéré. Seule une fraction d'environ 10 % d'entre eux réussit à franchir cette barrière à cause d'une imparfaite sélectivité : $\bar{t}_{anion} < 1$ dans les membranes anioniques. En revanche, le sodium n'est pas épuré au niveau de cette étape puisque le « Dialysat » est lui-même chargé en NaOH en entrée du REED. Seuls les ions OH^- sont échangés contre les chaînes lactate, donc les ions Na^+ restent dans le « Dialysat » à une concentration proche de celle en entrée du stack.

- *Etape EDMB*

La deuxième phase d'épuration intervient au niveau de l'EDMB, où les cations peuvent cette fois migrer à travers les membranes cationiques du stack. Le produit à traiter contient un mélange lactate de sodium – soude, auquel s'ajoute une certaine quantité d'ions polluants. Les cations sont remplacés dans le compartiment produit par les protons formés par la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire.

Le sodium est le cation principal à traiter : il est extrait à hauteur de 99 %, on passe ainsi d'une concentration de 23000 ppm à 250 ppm (de 1 N à 0.011 N). Le produit initial (« sortie REED ») contient d'autre part 200 ppm de potassium : ces derniers sont également extraits à 99 %. Les acides aminés et les traces de cations divalents sont quant à eux extraits en plus faible proportion. Les premiers voient leur progression freinée à cause de leur voluminosité, les seconds à cause de leur affinité importante avec la membrane cationique.

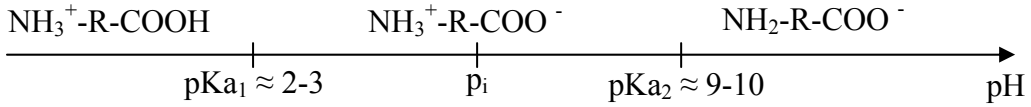
***Nota bene** : Notons que la quantité de calcium résiduelle dans le lactate de sodium sorti du REED (supérieure à 10 mg/L) suffit pour être gênante vis à vis de l'étape d'EDMB, où ces ions risquent de précipiter dans le compartiment soude au pH élevé et ainsi endommager les membranes. Le calcium peut provenir de la soude utilisée ou de l'eau de dilution, et ne devrait pas normalement être présent en aussi grande quantité dans le lactate sortant du REED.*

H.4 Influence sur les acides aminés

- *Propriétés acido-basiques des acides aminés*

Le comportement des acides aminés dépend des propriétés acido-basiques. Les acides aminés sont des molécules organiques comportant un radical R, un groupement acide carboxylique –COOH (pKa_1) et un groupement amine $–NH_2$ (pKa_2). En solution, ces groupes existent sous forme chargée ou neutre en fonction du pH. En milieu acide, la fonction amine s'ionise sous forme $–NH_3^+$. En milieu basique, la fonction acide s'ionise sous forme $–COO^-$. Au point

isoélectrique p_i (sensiblement égal à la moyenne des deux pKa), les deux groupes sont dissociés et l'on obtient un ion dipolaire, aussi appelé zwitterion : sa charge est nulle, et l'acide aminé ne migre donc pas sous l'effet d'un champ électrique. Les domaines de prédominance des différentes formes ioniques pour un acide aminé NH_2-R-COOH sont indiqués sur le diagramme suivant :



De plus, le radical R peut éventuellement se ioniser : on relève donc un troisième pK_R participant également aux réactions acido-basiques de l'acide aminé.

Le Tableau II.8 résume les caractéristiques acido-basiques de tous les acides aminés que nous avons identifiés et analysés au cours du procédé, ainsi que leur taux d'extraction au niveau du REED (c'est-à-dire le taux de transfert de chaque acide depuis le milieu de fermentation vers le « Dialysat » à travers les membranes anioniques), puis au niveau de l'EDMB (taux de transfert vers la soude à travers les membranes cationiques).

	Concentration Fermenteur *[ppm]*	**Masse molaire** *[g/mol}*	**p_i**	**pKa_1**	**pKa_2**	**pK_R**	**Taux d'extraction REED** *[%]*	**Taux d'extraction EDMB** *[%]*
Aspartate	363	133	2.77	1.88	9.60	3.65	**62**	11.5
Glutamate	1687	147	3.22	2.19	9.67	4.25	**55**	9
Phénylalanine	1149	165	5.48	1.83	9.13		25	11
Thréonine	413	119	5.60	2.09	9.10		12	15
Tyrosine	228	181	5.66	2.20	9.11	10.07	28.5	10.5
Sérine	322	105	5.68	2.21	9.15		22	30
Méthionine	608	149	5.74	2.28	9.21		19	5
Valine	1920	117	5.96	2.32	9.62		15	5
Alanine	1603	89	6.00	2.34	9.69		19	7
Leucine	2338	131	6.02	2.36	9.60		22	6
Isoleucine	1729	131	6.02	2.36	9.60		15	5
Glycine	888	75	5.97	2.34	9.60		24	17
Proline	1170	115	6.30	1.99	10.6		14	**40**
Histidine	683	155	7.59	1.82	9.17	6.00	9	**40**
Lysine	4640	146	9.74	2.18	8.95	10.53	3	**34**
Arginine	3395	174	10.76	2.17	9.04	12.48	1	**39**

Tableau II.8 *: Concentrations dans le fermenteur (expérience n°2, t = 42,5 à 45,25 h) et taux d'extraction via le REED et l'EDMB des acides aminés classés par valeurs de p_i croissantes (Lide, 1994)*

- *Etape REED*

Le pH du fermenteur est régulé à 5,8. Les acides aminés dont le point isoélectrique est inférieur à ce pH se trouveront majoritairement sous forme d'anion dans le milieu : ils

pourront dans ce cas migrer aisément à travers les membranes anioniques du REED lors de l'extraction continue. Ainsi, on note que l'aspartate et le glutamate aux p_i les plus faibles sont aussi les plus extraits lors de l'opération. Les acides aminés dont le p_i se situe aux alentours du pH de travail ($5.6 < p_i < 6.1$) se trouvent majoritairement sous forme dipolaire : seuls 15 à 25 % d'entre eux sont extraits via la membrane anionique. Enfin, l'histidine, la lysine et l'arginine présentent des points isoélectriques supérieurs à 7.6 : au pH de travail, ils se trouvent sous forme de cation et présentent un taux d'extraction très faible vis à vis des autres acides. En règle générale, plus le p_i est faible, plus l'acide aminé traversera les membranes et polluera le « Dialysat » recueilli. Il semble d'autre part que la taille de l'acide aminé n'influe pas sur son extraction.

- *Etape EDMB*

Lors de l'opération d'EDMB, le pH du produit balaie une gamme de pH comprise entre 12.5 en 6 en début de manipulation (neutralisation de la soude), puis entre 6 et 2 durant la majeure partie de l'opération (conversion du sel de lactate en acide). Ainsi, les acides aminés dont les points isoélectriques sont supérieurs à 6 (proline, histidine, lysine, arginine) se trouvent sous la forme de cation durant toute la majeure partie de l'opération et peuvent migrer tout comme le sodium à travers les membranes cationiques : entre 35 et 40 % d'entre eux sont éliminés du produit final lors de l'électrodialyse. Les autres acides aminés sont extraits en plus faible proportion (entre 5 et 30 %), dès que le pH du compartiment produit devient inférieur à leur p_i.

En résumé, les propriétés acido-basiques des divers acides aminés entraînent un transfert non désiré de ces derniers vers le lactate du sodium pendant l'étape REED. Une partie seulement de ces éléments polluants est éliminée lors de l'EDMB. En sortie de procédé, il reste dans l'acide lactique environ 2500 ppm d'acides aminés, principalement du glutamate, de la phénylalanine (facilement extraits via le REED et difficilement éliminés lors de l'EDMB) ainsi que de la leucine et de l'alanine.

H.5 Influence sur les espèces non chargées

Les espèces non chargées ne migrant pas sous l'effet du courant électrique, elles auront tendance à rester dans le fermenteur lors de l'opération sur REED. Ainsi, plus de 90 % des sucres sont séparés des ions lactate au niveau du REED. Des phénomènes diffusifs résultant d'un gradient de concentration entre le moût de fermentation et le "Dialysat" sont à l'origine de la fuite des 10 % restants. Notons d'autre part que la concentration en sucres en sortie du REED est élevée car le prélèvement est effectué durant une période opératoire transitoire où la concentration en sucres dans le fermenteur est élevée (plus de 30 g/L) : en régime permanent bien maîtrisé, celle-ci est maintenue proche de zéro, et le transfert de sucres dans le lactate de sodium extrait devrait être négligeable.

De même, la taille des cellules du milieu de fermentation ne leur permet pas de traverser les membranes anioniques. La DO_f (densité optique à 420 nm après filtration de la solution) est divisée par 10 entre le moût de fermentation et la sortie du REED, ce qui traduit la filtration

du produit. Néanmoins, le produit reste coloré en sortie à cause de « gros anions » qui ont migré à travers les membranes anioniques du REED.

H.6 Comparaison EDMB – Echange d'ions

En parallèle à l'opération d'EDMB, nous avons mis en place une expérience de traitement par échange d'ions du lactate de sodium en sortie du REED.

La résine utilisée pour ce traitement est de type cation fort (AMBERLITE 252) initialement sous forme H^+. Deux colonnes identiques sont disposées en série, l'une en saturation, la seconde en finition, afin de viser un taux de purification élevé. Le produit circule à 10 BV/h (Bed Volume par heure). On effectue la régénération à contre-courant, à 175 % de la capacité totale du lit.

Effluent	Sortie REED "Dialysat"	Sortie EDMB "Produit"	Sortie Echange d'ions
Lactate	72000	70400	62000
Sodium	23000	250	28
Potassium	200	0.9	7
Ca + Mg + Mn	14	12	6
Acides aminés	3040	2530	?
SO_4^{2-}	634	834	712
Sucres	2100	1900	?
Azote total	2000	1900	?
DO_f (420 nm)	0.24	0.32	0.04
pH	12.4	2.1	1.9

Tableau II.9 *: Comparaison de l'efficacité du traitement de lactate de sodium (« Dialysat ») par EDMB et par échange d'ions (toutes concentrations en mg/L)*

NB : *en production industrielle, on fonctionnerait avec un carroussel de trois colonnes (deux en production, une en régénération) fonctionnant de manière cyclique, selon le mode :*

- *Colonne 1 : Saturation → Régénération → Finition*
- *Colonne 2 : Finition → Saturation → Régénération*
- *Colonne 3 : Régénération → Finition → Saturation*

Les résultats du Tableau II.9 montrent une bonne similarité des produits en sortie d'EDMB et d'échange d'ions. Le traitement sur résine permet d'atteindre un taux de conversion plus élevé (28 ppm de Na^+ dans le produit final, contre 250 ppm en EDMB), néanmoins le passage sur colonne entraîne une dilution du produit (on passe de 72000 ppm de lactate en entrée d'échange d'ions à 62000 en sortie).

I. Récapitulatif des consommations électriques

Le Tableau II.10 résume les performances des différentes étapes :

	Densité de courant *[A/m²]*	Efficacité courant *[%]*	Consommation électrique ** *[kWh/kg d'acide]*	Flux membranaire max observé (REED) *[kg/m²/h]*	Utilisation du dialysat (REED) *[%]*
REED - Fermentation	< 300	60	0.25	0.36	82
REED Simulation forte productivité*	400	64	0.47	1.2	80
EDMB	1000	64	2.58		

Tableau II.10 : *Bilan électrique du REED et de l'EDMB*

Notes : * Ajout d'acide pour simuler une forte productivité dans le fermenteur (voir paragraphe F.2.5)
** en considérant 75% de rendement sur les alimentations électriques

Pour réaliser l'évaluation économique du REED, nous avons utilisé les données relevées en opérant par ajout d'acide lactique dans le fermenteur, afin de se rapprocher de valeurs de productivités plus proches des valeurs industrielles.

S'ils démontrent une même efficacité de traitement en cours d'opération, les deux procédés (REED et EDMB) se distinguent par leur coût de fonctionnement : en effet, l'EDMB nécessite environ 5 fois plus d'énergie que le REED, car elle requiert des densités de courant plus élevées (1000 A/m^2) afin de minimiser le coût des membranes bipolaires installées. Au final, pour une production industrielle couplant Fermenteur + REED + EDMB, la consommation électrique est évaluée à 0.47 + 2.58 soit 3.05 kWh/kg d'acide produit.

J. Conclusion

Les essais ont validé la faisabilité et mis en évidence les différentes qualités du REED, aussi bien au niveau de l'amélioration de productivité dans le fermenteur que de la purification du produit final.

- Le procédé REED permet d'empêcher (du moins de freiner) le colmatage des membranes, par son système d'inversion du courant (la résistance électrique est restée stable pendant 50h au cours de nos essais).
- Le produit obtenu présente une bonne qualité finale. Le REED retient une large part des cations du milieu, puisqu'il ne contient que des membranes anioniques. La plupart des amino-acides et des sulfates sont également retenus (le lactate présent en grande quantité est transféré préférentiellement).
- Les sucres sont éliminés à hauteur de 95%. Dans le cas d'une fermentation bien contrôlée, la teneur résiduelle en saccharose dans l'acide lactique final doit être quasiment nulle.
- Il est possible avec le REED de concentrer le lactate en sortie, et ceci indépendamment de la concentration dans le fermenteur (1 à 1.2 N obtenu en sortie lors de nos essais).

La principale limitation opératoire du REED vient de son mode de nettoyage et de stérilisation, qui comporte trois phases :

- Une phase CIP (Cleaning In Place) : lavage acide et basique à 60°C
- Une phase DIP (Disinfection In Place) : désinfection à l'acide peracétique des membranes (15-20°C)
- Une phase SIP (Sterilization In Place) : stérilisation à la vapeur des conduits du pilote

Les membranes ne pouvant supporter une température trop élevée, elles ne peuvent être stérilisées à la vapeur comme les conduits et les bacs de stockage, mais à l'acide peracétique. En conséquence, plusieurs clients sont réticents à tester le procédé. Néanmoins, il existe déjà des membranes capables de supporter jusqu'à 100°C (fabriquées par GE): celles-ci sont moins chères que les membranes utilisées actuellement, mais aussi moins sélectives. Il semble d'autre part que les fabricants soient en train de développer de nouveaux modèles plus résistants encore aux fortes températures.
D'autre part, les résultats obtenus démontrent deux limites importantes de l'EDMB:

- Si l'EDMB est efficace pour éliminer la majeure partie des ions sodium (entre 97% et 99% d'extraction selon les essais), on se heurte systématiquement à une limite basse d'environ 300 ppm (0.013 N) en dessous de laquelle le système devient trop résistif pour que la conversion se poursuive.
- De plus, on perd environ 2 % de lactate à travers la membrane bipolaire du fait d'un défaut de permsélectivité de cette dernière.

La suite de notre travail consistera à investiguer différentes configurations d'électrodialyse afin de pallier à ces deux problèmes.

Chapitre 3
Application de l'EDI à la conversion du lactate de sodium en acide lactique

Sommaire

A. Introduction 151

B. Définition du domaine d'étude et des objectifs 152

B.1 Présentation du pilote d'électrodialyse 152

B.2 Choix des produit et matériaux 154
B.2.1 Choix du produit *154*
B.2.2 Choix des membranes *154*
B.2.3 Choix des résines *154*

B.3 Etude préliminaire sur colonne 155
B.3.1 Choix du produit *155*
B.3.2 Prévision par l'isotherme d'équilibre apparent *155*
B.3.3 Front de saturation *157*
B.3.4 Front de régénération *158*

B.4 Définition du domaine de concentration étudié 159
B.4.1 Méthode *159*
B.4.2 Résultats *160*
B.4.3 Conclusion *163*

B.5 Evaluation du courant limite 163

B.6 Résumé 164

C. Expériences en mode batch 165

C.1 Configuration EDI à deux compartiments 165

C.2 Configurations testées en batch 166

C.3 Electrodialyse conventionnelle (ED) 168

C.4 Electrodéionisation (EDI) 168
C.4.1 Protocole *168*
C.4.2 Compartiment lactate *169*
C.4.3 Compartiment soude *170*
C.4.4 Résistance *170*

C.5 Electrodéionisation suivie échange d'ions (EDI + EI) 170
C.5.1 Protocole *170*
C.5.2 Influence du courant *171*
C.5.3 Influence de la purge de soude *172*
C.5.4 Influence de l'échange d'ions final *172*

C.6 Expérience sur résine cationique faible 172

C.7 Electrodialyse à membranes bipolaires (EDMB) 173

C.8 Electrodéionisation à membranes bipolaires (EDI-MB) 174

C. 9 Comparaison des performances 175

D. Expériences en mode simple passe 180

D.1 Exposé de notre démarche 180

D.2 Résultats en lit cationique en simple passe – lactate/eau 183
D.2.1 Conditions opératoires 183
D.2.2 Suivi de la manipulation côté lactate 184
D.2.3 Suivi de la manipulation côté soude 186
D.2.4 Bilans de transfert 186

D.3 Lit cationique en simple passe – lactate de sodium / H2SO4 188

D.4 Résultats en lit mélangé 189
D.4.1 Conditions opératoires 189
D.4.2 Suivi de la manipulation côté lactate 190
D.4.3 Suivi de la manipulation côté soude 191
D.4.4 Bilans de transfert 192

D.5 Expérience d'EDMB en simple passe 193

D.6 Conclusion des expériences en simple passe 195

E. Expériences d'EDI-MB 197

E.1 Description et objectif 197
E.1.1 EDI-MB 197
E.1.2 Principe du lit bipolaire 197
E.1.3 Configurations étudiées 198

E.2 Choix du lit mélangé 200

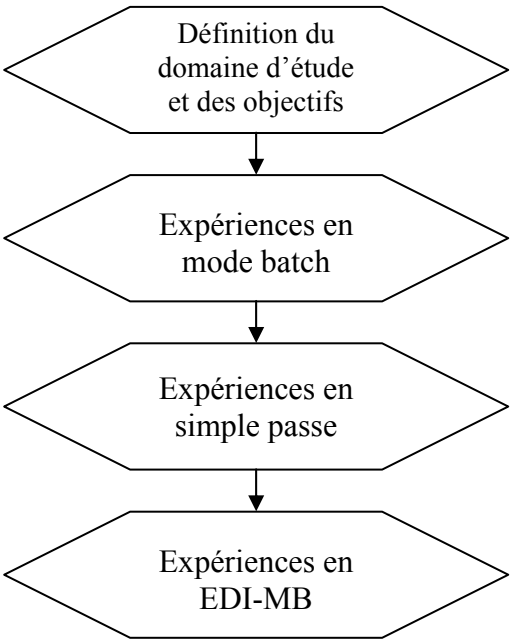
E.3 Résultats 201
E.3.1 Taux de conversion 201
E.3.2 Flux d'extraction 203
E.3.3 Transferts polluants 205
E.3.4 Consommation énergétique 207

F. Conclusion 208

A. Introduction

Comme nous l'avons observé dans le chapitre précédent, le procédé à membranes bipolaires permet de convertir du lactate de sodium en acide lactique selon une configuration à deux compartiments ne générant pas d'effluent autre que de la soude réutilisable directement au sein du procédé global de production d'acide. Cependant, cette étape ne permet pas de convertir la totalité de l'acide : une valeur basse limite de concentration de sodium reste très difficile à franchir. De plus, une portion des chaînes lactate est perdue en cours d'opération.

Notre objectif est d'investiguer différentes architectures de procédés électrochimiques afin de pallier à ces deux dernières difficultés, tout en respectant les mêmes contraintes environnementales : nous souhaitons donc éviter les procédés générateurs de déchets, à savoir des solutions acides, basiques, ou salines non recyclables directement dans le procédé. Les procédés d'électrodialyse consistant à faire migrer séparément les ions lactate et sodium ont déjà fait l'objet de recherches antérieures qui ne se sont pas conclues par des application industrielle (voir chapitre 1.5). Aussi, nous nous concentrerons sur des processus visant à extraire les cations sodium seuls.



Enfin, nous nous intéressons aux faibles concentrations de produit, à partir desquelles les performances de l'électrodialyse diminuent du fait de la résistivité du mélange. Cette dernière contrainte guide notre premier choix vers la technique d'électrodéionisation, tout particulièrement appropriée pour traiter des effluents peu conducteurs.

Les différents résultats présentés dans ce chapitre résument la démarche et les difficultés que nous avons rencontrées afin de déterminer une configuration adaptée à la réalisation de nos objectifs.

Figure III.1 : *Plan d'étude adopté pour les essais*

B. Définition du domaine d'étude et des objectifs

Dans cette partie seront abordés les points suivants :

- Présentation du pilote d'électrodialyse
- Choix des produit et matériaux
- Etude préliminaire sur colonne
- Définition du domaine de concentration étudié
- Evaluation du courant limite

B.1 Présentation du pilote d'électrodialyse

Nous avons mis au point avec l'aide de l'atelier de l'ENSIC un nouveau pilote EDI de type « filtre-presse». Ce pilote est modulable, et peut comporter pour le moment entre 2 et 7 compartiments, formés de blocs indépendants (il est possible d'en rajouter si besoin est). Le lecteur trouvera en annexe les plans détaillés du pilote.

Voici les dimensions de chaque élément :

- Les deux compartiments électrolytiques présentent une surface d'échange de 30 * 200 mm (parallèle aux électrodes), pour une épaisseur de 15 mm. Ils contiennent chacun un électrode sous forme de grille en titane platiné (maille ≈ 3 mm).
- Les compartiments internes présentent une surface d'échange de 20 * 200 mm, pour une épaisseur de 15 mm.

L'épaisseur de nos éléments est supérieure à celle usuellement rencontrée dans les systèmes commercialisés (épaisseur de 6 à 10 mm usuellement) : l'objectif est de permettre une étude plus approfondie de l'état de la résine après manipulation. Des joints toriques ainsi qu'un système de serrement par vis assurent l'étanchéité du système. La Figure 15 permet de visualiser l'emplacement de l'orifice central et des joints sur un bloc.

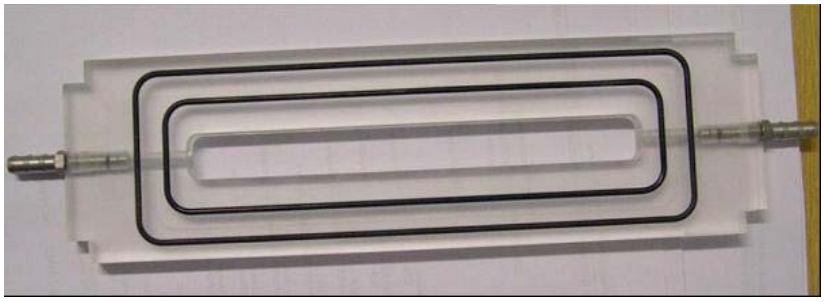


Figure III.2 *: Visualisation d'un bloc-compartiment*

On peut monter ce pilote selon de multiples configurations : écoulement en série, en parallèle, à co- ou contre-courant. La circulation est assurée par une pompe péristaltique Ismatec, et la tension délivrée par un générateur de courant DCS 150-7^{E} de capacité maximale 150 V-7A (Sorensen).

On utilise par ailleurs un conductimètre (modèle N° 18-1500-00, Amersham Biosciences) dont la gamme de détection est comprise entre 1 µS/cm et 999,9 mS/cm.

La Figure III.3 ci-contre permet de visualiser le pilote monté sur son support en configuration « 2 compartiments ». Les vis de serrage de l'appareil y sont clairement visibles.

Figure III.3 : *Pilote EDI sur son support*

La Figure III.4 représente l'installation complète avec les éléments connexes au système.

Alimentation-agitation | Pompe péristaltique | Pilote EDI | Potentiostat | Conductimètre | PH-mètre

Figure III.4 : *Installation EDI complète*

B.2 Choix des produit et matériaux

B.2.1 Choix du produit

Le produit utilisé pour nos expériences de conversion suivante est préparé à partir de lactate de sodium D/L – 30 % d'isomère L - d'origine synthétique (Sigma©). La solution commerciale est concentrée à 60 % en masse, et sa densité vaut 1.3.

B.2.2 Choix des membranes

Trois types de membranes échangeuses d'ions ont été utilisées : cationiques, anioniques et bipolaires. Voici leurs caractéristiques principales :

Nom	Société	Type	Epaisseur (mm)	Résistance (ohm/cm^2)
ARP	Rhône Poulenc	Anionique forte	0.45-0.5	12 Ω/cm^2 (dans KCl 0.6 M)
Nafion 117	Dupont de Nemours	Cationique forte	0.214	1.5 ohm/cm^2 (Notice fabricant)
BP-1	Tokuyama Soda	Bipolaire	0.250	/

Tableau III.1 *: Propriétés des membranes utilisées*

B.2.3 Choix des résines

Trois types de résines différentes ont été testées lors de notre travail: cation fort, cation faible et anion fort. Toutes les résines proviennent de chez Rohm&Haas. Voici leurs caractéristiques :

Nom	Matrice	Porosité	Type	Capacité	Masse volumique	Temp. max
				[éq/L]	*[g/L]*	*[°C]*
AMBERLITE 252	Styrene-DVB	Macroréticulée	Cation (Acide fort)	1,80 (Na)	800 (Na) 770 (H)	130
AMBERLITE IRC 84	Acrylique-DVB	Gel	Cation (Acide faible)	4.20 (Na)	790	120
AMBERLITE IRA 420	Styrene-DVB	Gel	Anion (Base forte)	1,30	730	60

Tableau III.2 : *Propriété des résines utilisées*

B.3 Etude préliminaire sur colonne

B.3.1 Choix du produit

Comme nous ne désirons transférer que des cations, un lit de résine cationique seul sera pour l'instant considéré. Une résine cationique forte AMBERLITE 252 est choisie comme base de travail. Elle est fortement réticulée (taux de DVB d'au moins 8%), et appropriée pour l'échange de cations Na^+ - H^+.

Afin de connaître le comportement des ions Na^+ et H^+ vis-à-vis de la résine, nous avons mis en place une expérience d'échange d'ions simple sur colonne. La colonne utilisée est de marque OMNI 1 cm * 15 cm avec un volume maximal égal à 9.6 mL. Elle est alimentée grâce à une pompe ISMATEC IPC, et l'on recueille les échantillons grâce à un collecteur de fractions.

Les ions H^+ sont analysés par dosage acido-basique avec de la soude, et les ions Na^+ par absorption atomique à l'aide d'un analyseur Thermo Electron Corporation équipé d'un logiciel Solaar. Toutes les solutions sont préparées à partir d'eau ultra-pure obtenue à partir d'un modèle Purelab (Elga).

B.3.2 Prévision par l'isotherme d'équilibre apparent

L'acide lactique étant un acide faible (pKa = 3.86), on doit tenir compte de son équilibre de dissociation en solution pour dresser l'isotherme d'équilibre d'échange d'ions Na^+/H^+ apparent lors de son passage sur un lit de résine cationique forte.

***NB**: On évalue le taux de dissociation de l'acide dans l'eau* $\alpha=\frac{[A_-]}{C_0}$ *en fonction de la concentration de la solution, selon l'équilibre :*

$$\begin{array}{lcll} AH & \Leftrightarrow & A^- + & H^+ \\ C_0 & & 0 & 0 \\ C_0\text{-}h & & h & h \end{array}$$

Si l'on néglige les protons issus de la dissociation de l'eau, on a $K_a=\frac{h^2}{C_0-h}$ *et* $[A^-]\approx[H^+]$. *Si l'on suppose par ailleurs que* $h<<C_0$ *alors* $pH = ½ (pKa + pC_0)$. *Nous pouvons ainsi estimer le taux de dissociation de l'acide en fonction de la concentration de celui-ci. Les résultats sont reportés dans le Tableau III .3.*

Co (N)	pH	h	α
2	1.78	0.0166	0.0083
1	1.93	0.0117	0.0117
0.1	2.43	0.0037	0.0372
0.01	2.93	0.0012	0.1175
0.001	3.43	0.0004	0.3715

***Tableau III.3** : Taux de dissociation de l'acide en fonction de sa concentration*

Lors d'une étape de conversion du lactate de sodium en acide par voie électrochimique, il serait donc favorable de travailler aux fortes concentrations où l'acide est très peu dissocié : peu de H^+ pourront en effet migrer lors de l'opération, ce qui améliore le rendement de l'opération. Le lactate de sodium introduit se trouvant à l'état dissocié, le sodium se fixera d'autant plus facilement sur une résine échangeuse de cations, et le composé ressortira d'autant plus facilement sous forme acide. Cependant le taux de dissociation augmente quand la concentration d'acide diminue : travailler à trop faible concentration diminuera donc le rendement faradique de l'opération puisque plus de H^+ seront libres pour migrer à la place des Na^+.

La résolution s'effectue par un système d'équations détaillé en annexe (Annexes C). Les résultats prévisionnels obtenus sont représentés sur la Figure III.5, et ceci à différentes concentrations, en considérant une constante d'échange sur la résine favorable à la fixation du sodium : $K=\frac{(Na_+)_R(H_+)}{(H_+)_R(Na_+)}=1.56$: cette valeur est valable pour une résine cationique forte à base polystyrène-DVB, comme notre AMBERLITE 252.

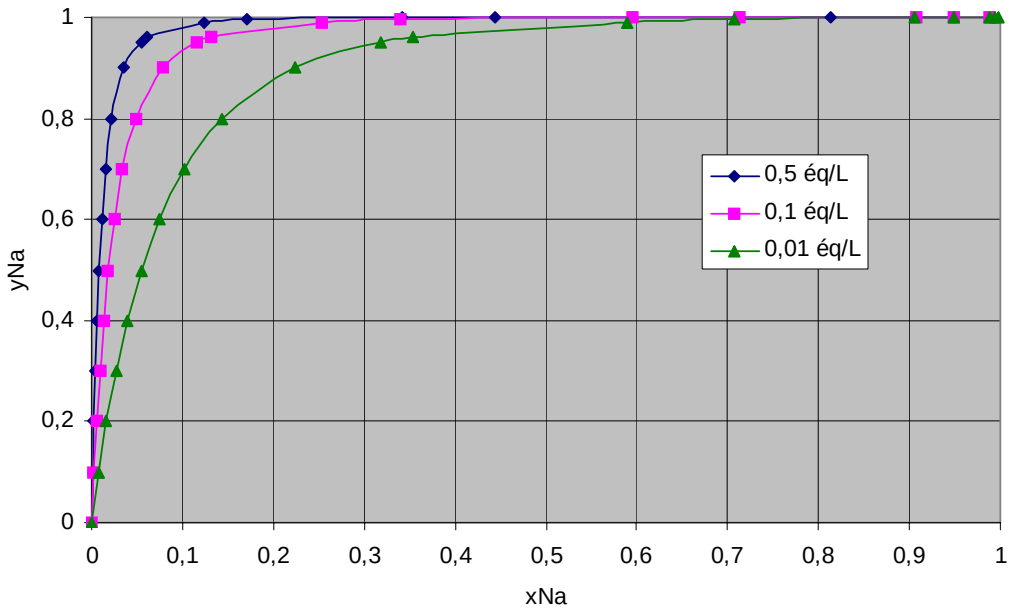


Figure III.5 : *Isotherme d'équilibre apparent du lactate de sodium pour différentes concentrations de lactate (avec* $x=\frac{[Na^+]}{[Lac^-]+[HLac]}$, *et* $y=\frac{[Na^+]}{Q}$*)*

NB : *la courbe représentée sur la Figure III.5 n'est pas l'isotherme d'équilibre au sens strict : celui-ci serait tracé en fonction de* x_{Na} *calculée à partir des seules concentrations en cations libres, et ne dépendrait pas de la concentration de la solution. Dans notre cas, l'indice x en abscisse tient également compte de la quantité de* H^+ *associée sous forme acide lactique.*

La forme de l'isotherme d'équilibre apparent indique une forte affinité de la résine pour le sodium : on attend donc un front de type choc lors de l'échange $H^+ \rightarrow Na^+$, et inversement un front dispersif lors de l'échange $Na^+ \rightarrow H^+$. On constate d'autre part que la concentration initiale en lactate influe de manière non négligeable sur l'isotherme d'équilibre : plus la solution de lactate de sodium est concentrée, meilleure sera la fixation du sodium.

B.3.3 Front de saturation

Partant initialement d'un lit de 8 mL de résine saturée en H^+, nous avons fait percoler de bas en haut (« up-flow ») du lactate de sodium à 0,095 éq/L de Na^+ (2185 ppm), avec un débit de 2 mL/min à travers le même lit de résine que précédemment (soit environ 15 BV/h; BV = Bed Volume). On observe un rétrécissement d'environ 9 % du lit de résine entre les états H^+ et Na^+ : en fin de conversion, le volume du lit vaut 7,2 mL : en effet, les ions Na^+ étant moins hydratés que les H^+ (comparaison des nombres d'hydratation : n_H =3.9, n_{Na} = 1.5), la résine se contracte au cours de l'échange.

Le front de saturation est reporté sur la Figure III.6. Le front de saturation est comme on s'y attendait un front de type choc. L'allure de la courbe traduit une très bonne diffusion interne au sein des billes de résine (partie haute du front de saturation d'allure carrée), mais un transfert dans le film peu efficace (partie basse du front de saturation d'allure arrondie) : la percée intervient à 80 % de saturation du lit. **La concentration de sortie résiduelle en sodium est inférieure à 10 ppm (majoritairement entre 2 et 5 ppm)** durant la phase de saturation utile, soit une conversion à 99.6 % du lactate de sodium. C'est l'objectif que nous chercherons à atteindre lors des manipulations d'EDI.

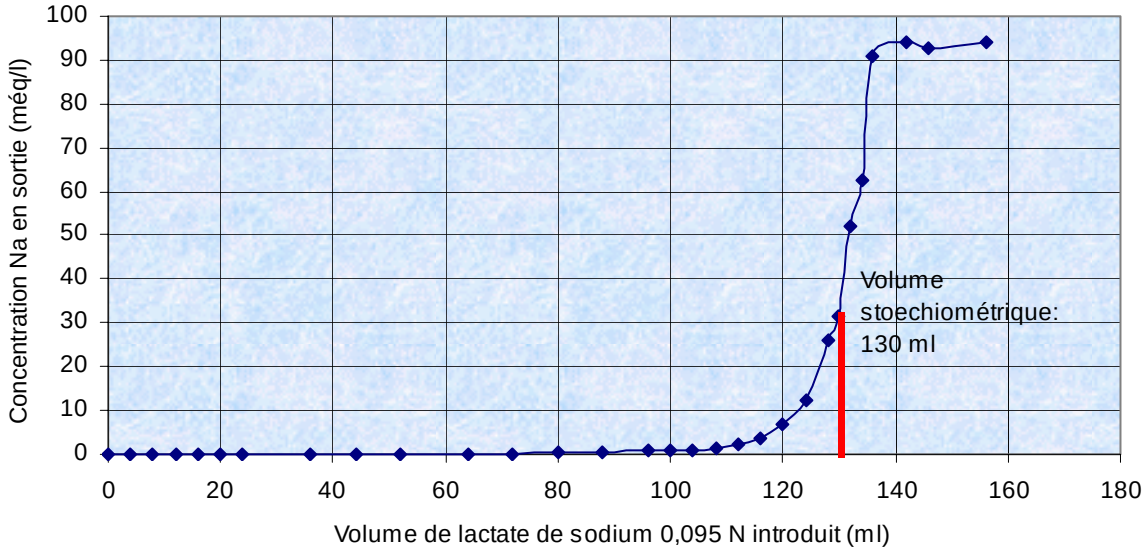


Figure III.6 : *Front de saturation de Na sur la colonne*

Le front de saturation permet également de déterminer la capacité de la résine : on détermine le volume stoechiométrique de saturation à 130 mL, ce qui correspond à une capacité de 1.71 éq/L sous forme Na^+, valeur concordante à 5 % près avec les spécifications du fabricant (1,80 éq/L) ainsi qu'une première étude menée selon un protocole trouvé annexe (Annexes B) qui nous avait fourni la valeur de **1.79 éq/L**. Nous retiendrons cette dernière valeur dans la suite de ces travaux.

B.3.4 Front de régénération

De même que pour le front de saturation, nous avons établi le front de régénération du lit de résine, en partant initialement d'une résine saturée en sodium, puis en faisant percoler du HCl 0.1 N à 5 mL/mn. La courbe de régénération obtenue est reportée Figure III.7.

Si le front de saturation est de type choc, le front de régénération, lui, est de type dispersif : il faut un volume environ 5 fois plus grand de HCl 0.1 N que de lactate de sodium 0.1 N pour convertir totalement la résine à l'état H^+.

Nous disposons d'un outil informatique permettant de tracer l'allure de la courbe de régénération que l'on obtiendrait si l'équilibre était instantané (théorie de l'équilibre). La Figure III.7 permet de comparer nos résultats avec les résultats théoriques. Nous constatons une bonne cohérence avec le modèle. La courbe expérimentale est toutefois plus étalée à cause de phénomènes cinétiques ou hydrodynamiques. La régénération sera donc complète au bout de 500 mL de percolation de HCl 0.1 N, alors que la théorie de l'équilibre prévoit une valeur de 300 mL.

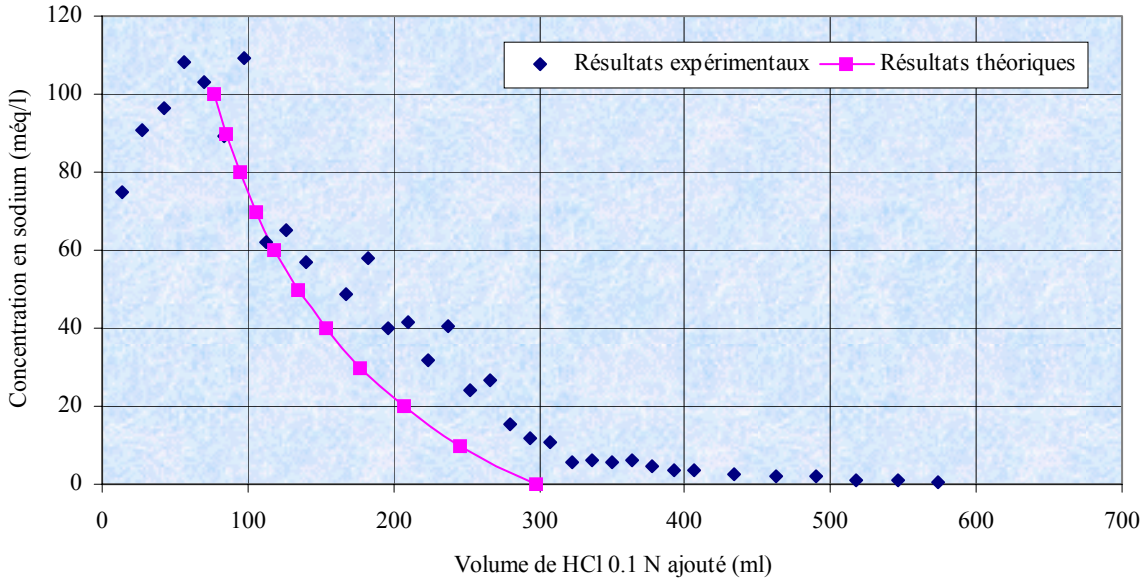


Figure III.7 *: Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux pour la régénération de la colonne*

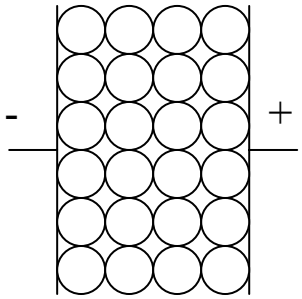
B.4 Définition du domaine de concentration étudié

B.4.1 Méthode

L'objectif de cette partie est de définir une gamme de travail intéressante en électrodéionisation, c'est-à-dire le domaine de concentration de lactate de sodium où la conductance d'un lit de résine en équilibre avec une solution de concentration donnée est supérieure à celle d'une solution seule (voir Chapitre EDI, paragraphe A).

180 mL de résine AMBERLITE 252 sont introduits dans une cellule aux dimensions suivantes : largeur : 3 cm, hauteur : 20 cm soit une surface S de 60 cm^2 ; distance (l) entre les électrodes : 3 cm.

La cellule est préparée sous deux formes différentes :



1) Lactate de sodium de concentration variable en équilibre avec un lit de résine sous forme Na^+. Le débit de solution est fixé à 80 mL/mn, afin de minimiser les effets d'électro-régénération qui pourraient modifier l'état global du lit de résine.
2) Acide lactique de concentration variable en équilibre avec un lit de résine sous forme H^+

Figure III.8 *: Schématisation de la cellule pour les mesures de conductivité*

La conductivité κ de la solution est initialement mesurée au conductimètre. On mesure ensuite la pente de la courbe U-I de la cellule, afin de déterminer la résistance R_{cell}, puis la conductivité κ_{cell} du système solution + résine par la formule $\kappa_{cell} = 1/(R_{cell}*S/l)$. Plusieurs corrélations existent pour établir une relation entre la conductivité de la cellule κ_{cell}, celle de la solution κ, et celle du lit de résine seul $\overline{\kappa}$. Nous choisissons ici de travailler avec la formule développée initialement par Sauer (1955).

$$\kappa_{cellule} = \frac{a\kappa\overline{\kappa}}{d\kappa + e\overline{\kappa}} + b\overline{\kappa} + c\kappa$$

Les paramètres de l'équation valent respectivement : a=0.63, b=0.01, c=0.34, d=0.95, e=0.05 (Hellferich, 1962).

NB *: Notons que la valeur du paramètre c est proche de celle de la porosité du lit ε : en effet, si le système est constitué d'un lit de résines inertes, seule la solution conduit le courant, et l'on aura :* $\kappa_{cellule} \approx \varepsilon\kappa$.

Connaissant $\kappa_{cellule}$ et κ (mesurée par le conductimètre), on peut résoudre l'équation du second degré en $\overline{\kappa}$ pour déterminer la conductivité du lit de résine sous forme H^+ et Na^+. Théoriquement, cette dernière est indépendante de la concentration en solution.

On exprime d'autre part les résultats sous forme de conductivités molaires à l'aide des relations suivantes :

$$\kappa = \sum_i |z_i| c_i \lambda_i \qquad \text{et} \qquad \overline{\kappa} = \sum_i |z_i| q_i \lambda_R$$

avec Q = q_i = 1790 mol/m^3 (capacité de la résine), et C = la concentration de la solution en équilibre avec la résine.

B.4.2 Résultats

➢ *Résultats pour le lactate de sodium*

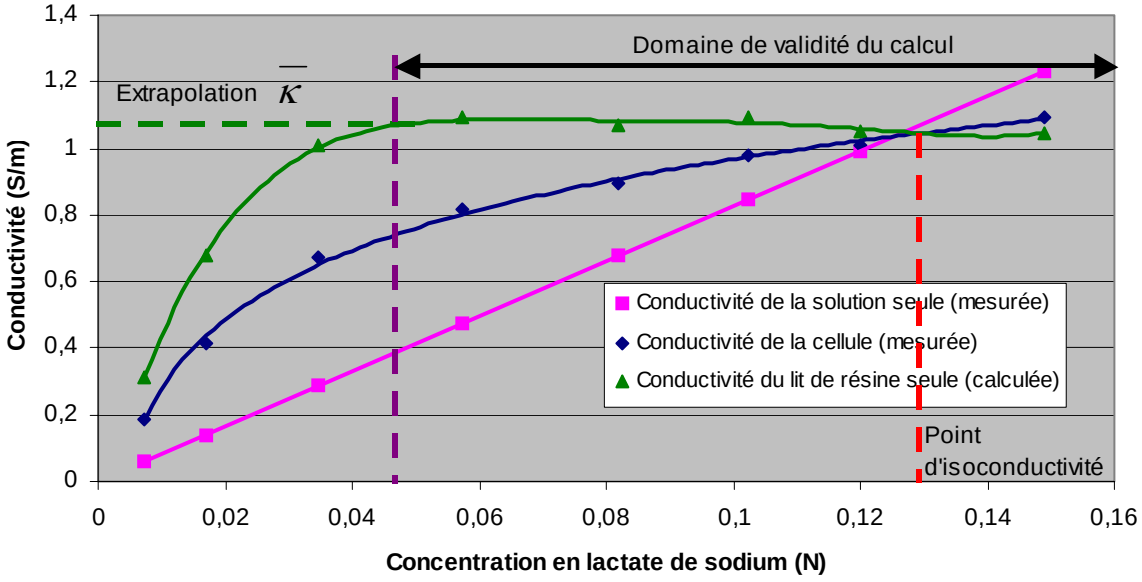


***Figure III.9**: Mesure des conductivités de cellule (κ_{cell}) et de solution (κ), puis calcul de la conductivité de la résine ($\overline{\kappa}$) sous forme Na^+ pour différentes concentrations de lactate de sodium*

Dans le cas d'un lit de résine sous forme Na^+ en équilibre avec une solution de lactate de sodium, nous obtenons un point d'isoconductivité pour une concentration de solution d'environ 0.127 N. Pour une concentration de solution supérieure à 0.05 N, les résultats sont analogues à ceux obtenus avec une solution saline : on détermine une conductivité de résine d'environ 1.05 S/m, à peu près constante. Par contre, pour de faibles concentrations de solution (inférieures à 0.05 N), les résultats expérimentaux s'écartent des prévisions théoriques : la conductivité de résine n'est plus constante, mais diminue significativement avec la concentration. Le modèle n'est donc pas validé dans notre cas sur cette gamme de concentration. Sur la Figure III.9 est également extrapolée la conductivité de la résine sur la gamme des faibles concentrations.

➢ *Point d'isoconductivité*

Les résultats obtenus au point d'isoconductivité du lactate de sodium, à 0.127 N, sont reportés dans le Tableau III.4. Les conductivités molaires théoriques des solutions sont calculées à partir des valeurs de la littérature suivantes (Lide, 1994) :

- λ_{H+} = 0.035 S.m^2/mol
- λ_{Na+} = 0.005 S.m^2/mol
- λ_{Lact-} = 0.004 S.m^2/mol

			Forme Na^+
Cellule	$\kappa_{cellule}$	*S/m*	1.04 S/m
Solution Lact$^-$, X$^+$ (C = 0.127 N)	κ	*S/m*	1.05 S/m
	λ	*S.m²/mol*	8.3×10^{-3} S.m²/mol
	$\lambda_{théorique}$	*S.m²/mol*	9×10^{-3} S.m²/mol
Résine (C = 1.79 N)	$\overline{\kappa}$	*S/m*	1.05 S/m
	λ_R	*S.m²/mol*	0.59×10^{-3} S.m²/mol
Rapport $\lambda_{cation\ en\ solution}/\ \lambda_R$			8.5

Tableau III.4 : *Conductivités des différents éléments au point d'isoconductivité*

La conductivité molaire mesurée en solution est cohérente avec la valeur théorique. La conductivité molaire du lit de résine est environ 8.5 fois plus faible que celle du sodium en solution.

- *Résultats pour l'acide lactique*

Contrairement au cas précédent, l'allure des résultats diffère dans le cas d'une résine sous forme H^+ en équilibre avec une solution d'acide lactique : en effet, le taux de dissociation de l'acide lactique est faible, et seuls la fraction d'acide dissociée contribue à la conductivité en solution. En conséquence, la conductivité de la solution reste environ dix fois plus faible que celle du système en équilibre solution + résine : aucun point d'isoconductivité n'est mis en évidence sur toute la gamme de concentration étudiée (voir Figure III.10).

Notre produit diffère des solutions salines classiques avec lesquelles ont été établies les paramètres de l'équation de Sauer. En conséquence, son application à notre système fournit des résultats aberrants pour le calcul de $\overline{\kappa}$ ($\overline{\kappa}$ tend vers l'infini pour des concentrations infinitésimales). La détermination de paramètres adéquats mériterait une étude plus approfondie dans le cas des acides faibles.

Pour la suite de notre étude, nous supposerons que seule la résine conduit les ions dans ce cas. Par analogie avec la formule de Sauer, on estimera en première approximation la conductivité de la résine seule de la manière suivante : $\kappa_{cellule} = (1-\varepsilon)\overline{\kappa}$. Ainsi, à 0.127 N (concentration au point d'isoconductivité pour le lactate de sodium), on trouve $\overline{\kappa}$ = 2.06/0.6 = 3.43 S/m, soit $\lambda_R = 1.9 \times 10^{-3}$ S.m²/mol. Précisons que cela n'est valable que pour un lit suffisamment tassé pour que le contact entre les billes soit assuré.

NB *: Il pourrait être plus judicieux d'effectuer le calcul avec les données relevées à concentration nulle de solution, soit κ =0 et $\kappa_{cell} \approx 1.6$ S/m (point d'intersection de la courbe et de l'axe des ordonnées). On trouverait alors $\overline{\kappa}$ = 4 S/m, soit $\lambda_R = 2.23 \times 10^{-3}$ S.m²/mol. Cependant, étant donné l'incertitude sur la détermination de κ_{cell} à l'origine, nous garderons les résultats précédents, très similaires.*

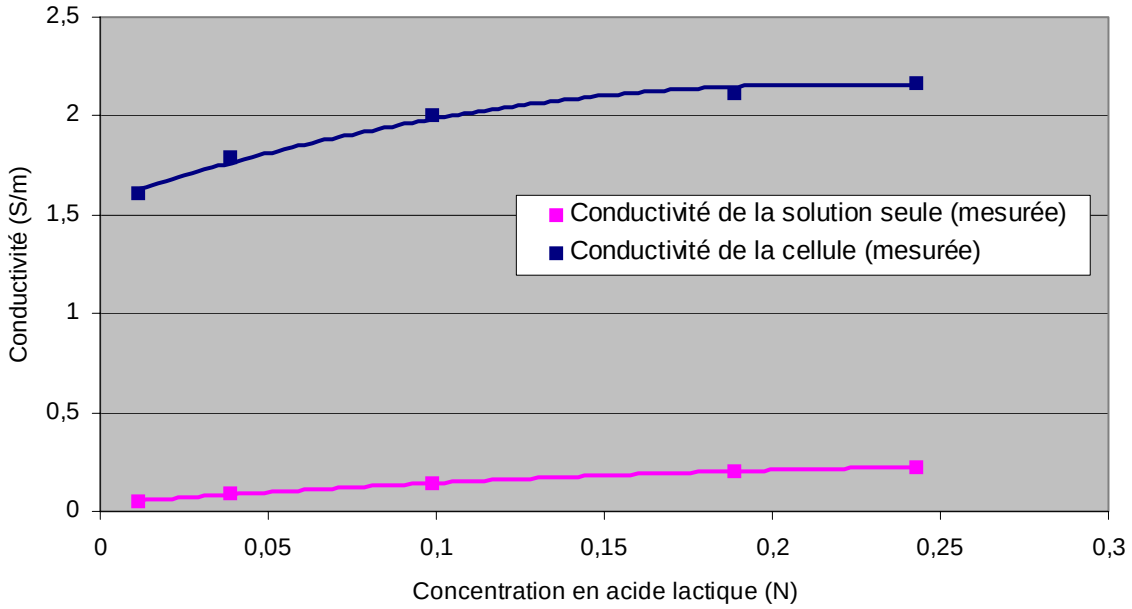


Figure III.10 *: Mesure des conductivités de cellule (κ_{cell}) et de solution(κ) pour différentes concentrations d'acide lactique*

➢ *Comparaison avec les valeurs de la littérature*

A partir des conductivités préalablement obtenues, on peut estimer les coefficients de diffusion $\overline{D}$ et les mobilités ioniques $\overline{u}$ de H^+ et Na^+ sur la résine AMBERLITE 252, à partir des formules : $\overline{u_i} = \frac{\overline{D_i} z_i F}{R.T}$ et $\lambda_R = F.\overline{u_i}$. Dans le Tableau III.5, les résultats sont comparés avec ceux trouvés dans la littérature, d'une part pour une résine styrène-DVB (8 %) similaire à celle que nous avons utilisée pour les essais, et d'autre part pour une membrane Nafion 117 (membrane perfluorée à groupements $-HSO_3^-$).

		λ_R (10^{-3} S.m^2/mol)	$\overline{D}$ (10^{-6} cm^2/s)	$\overline{u}$ (10^{-9} m^2/V/s)
Na^+	Résultats obtenus	0.59	1.57	6.1
	Membrane Nafion (1)	0.49	1.31	5.1
	Résine styrène-DVB (2)	0.15	0.4	1.6
H^+	Résultats obtenus	1.92	5.1	19.9
	Membrane Nafion (1)	1.99	5.3	20.65

Tableau III.5 : *Comparaison des résultats obtenus avec les données de la littérature*
Sources littéraires : (1) Stenina, 2004 ; (2) Helfferich (1963)

Malgré la différence de nature de l'échangeur d'ions, nos estimations concordent avec celles présentées pour les membranes Nafion 117. On relève cependant un écart entre nos valeurs et celles présentées par Helfferich pour une résine similaire.

Le rapport $\overline{u_{H+}}$ / $\overline{u_{Na+}}$ vaut 3.3 sur la résine. Il est à comparer avec le rapport u_{H+} / u_{Na+} en solution, qui vaut 7 ($u_{H+} = 36.25 \times 10^{-8}$ m^2/V/s; $u_{Na+} = 5.19 \times 10^{-8}$ m^2/V/s). On peut penser que

l'hydratation plus élevée du proton handicape davantage son déplacement dans les canaux étroits et tortueux de la résine : en conséquence le rapport u_{H+} / $\overline{u_{H+}}$ est plus élevé que le rapport u_{Na+} / $\overline{u_{Na+}}$.

B.4.3 Conclusion

En deçà de 0.127 N (point d'isoconductivité du lactate de sodium), la conductivité de la résine est en tout point supérieure à celle de la solution seule, et ceci sous forme Na^+ ou H^+ : nous nous trouvons dans une zone de travail favorable pour l'électrodéionisation. En effet, lors de la conversion du lactate de sodium en acide, la concentration de lactate reste constante, tandis que la concentration en sodium diminue. La résine, en équilibre avec la solution, passe donc progressivement de la forme sodium à la forme H^+ et sa conductivité augmente sur toute la durée de la manipulation.

En conclusion, **cette étude nous permet de définir la gamme de concentration [0 - 0.127] N (soit [0-2920] ppm) comme une zone propice à l'usage de l'électrodéionisation** vis à vis de l'électrodialyse simple (pour une cellule aux dimensions égales). D'autre part, notre concentration de travail doit :

- Etre la plus élevée possible afin de diminuer le taux de dissociation de l'acide
- Présenter suffisamment d'intérêt en vue d'une application agro-alimentaire industrielle

Au vu de ces différentes exigences, on décide de travailler, dans la suite de ce chapitre, juste en dessous du point d'isoconductivité du lactate de sodium, c'est-à-dire **0.12 N environ**.

B.5 Evaluation du courant limite

Lors de nos expériences EDI, nous n'avons pas mis en évidence de façon claire un courant limite inférieur à 500 A/m^2 par la méthode de traçage U/I = f (1/I) (voir Figure I.21) et ceci quelle que soit la configuration ou les effluents EDI employés. A densité de courant plus élevée, la membrane peut par contre se rompre par brûlure sans que l'on observe au préalable de redressement caractéristique de la courbe, comme c'est le cas en ED conventionnelle. L'allure générale de telles courbes est représentée dans l'exemple de la Figure III.11, pour une configuration d'exemple à trois compartiments.

Cette observation peut s'expliquer par la modification du mode de transport ionique consécutive à l'ajout de matériaux échangeurs dans le système En effet, comme nous venons de le montrer dans le paragraphe précédent, les billes de résine présentent une conductivité supérieure à celle de la solution dans notre gamme de concentration, et ceci d'autant plus que la solution est diluée. Dans la couche limite au niveau des membranes, les ions présents en faible concentration migreront donc plus facilement via la résine que via la solution. Le contact entre les billes de résine et les membranes favorise ainsi le transfert des ions d'un compartiment à l'autre, en minimisant en solution le phénomène de dissociation de l'eau qui endommage les membranes en créant des variations locales de pH ou de température.

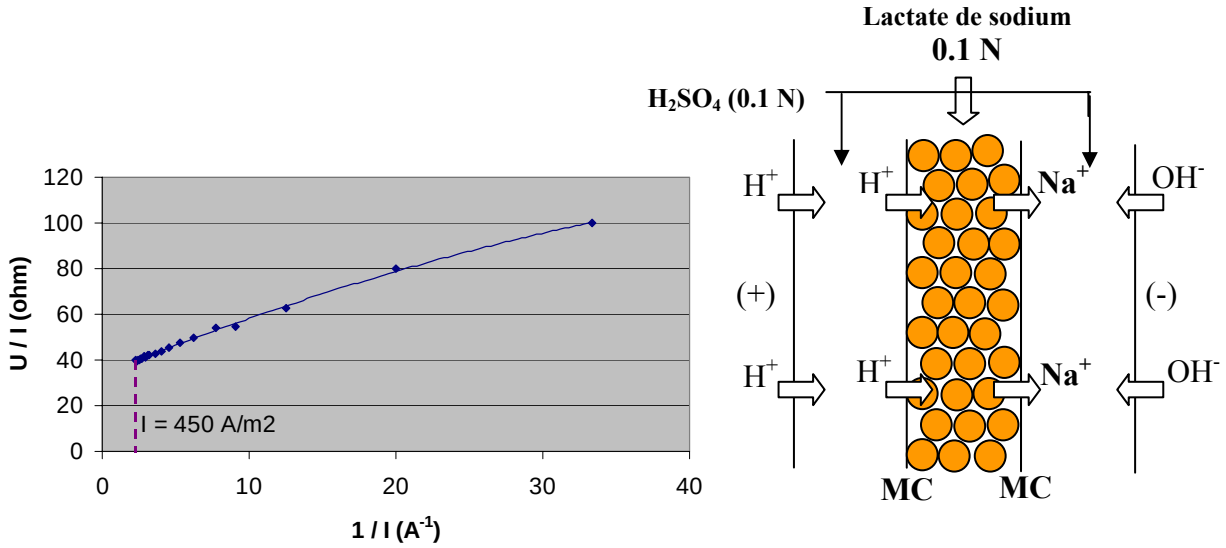


Figure III.11 : *Exemple de courbe U/I = f(1/I) pour une configuration EDI à trois compartiments*

Lors de nos expériences, nous avons observé que des valeurs de densité de courant supérieures à 500 A/m^2 peuvent être atteintes, mais le risque d'endommager les membranes augmente à intensité plus élevée : par sécurité lors de nos essais ultérieurs, nous ne chercherons pas à travailler au-delà de 500 A/m^2 en EDI. Rappelons que l'on préfère ne pas dépasser 250 A/m^2 en ED conventionnelle.

B.6 Résumé

Ces premiers travaux nous permettent de cibler notre objectif de travail pour la suite de nos expériences, comme résumé sur la Figure III.12.

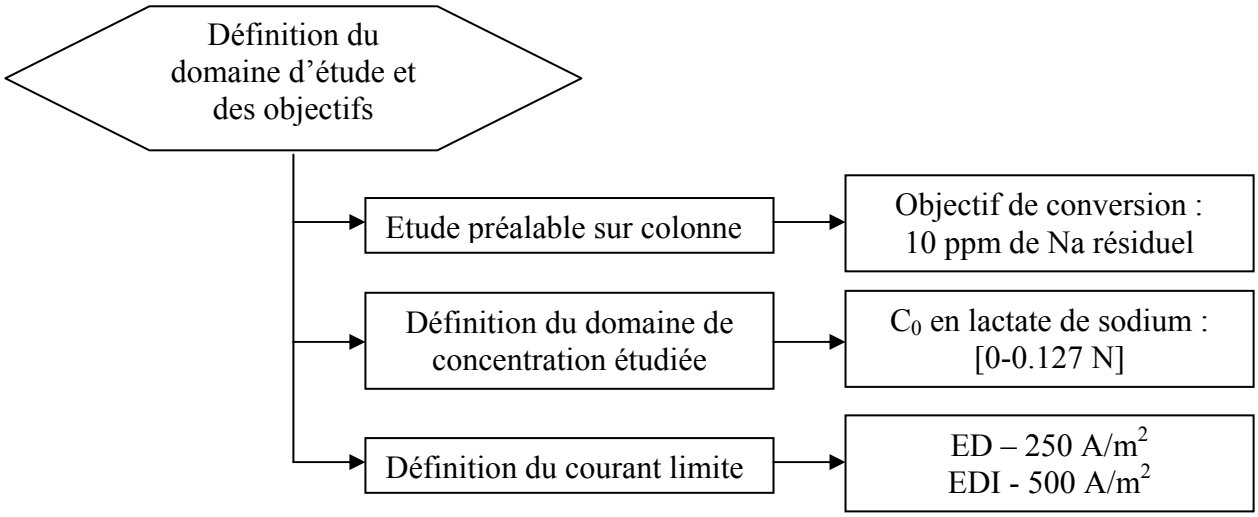


Figure III.12*: Définition de notre domaine d'étude et de nos objectifs – synthèse*

C. Expériences en mode batch

C.1 Configuration EDI à deux compartiments

Dans un premier temps, nous étudierons la configuration EDI en mode batch, avec seulement deux compartiments séparés d'une seule membrane cationique. La configuration envisagée adoptée est analogue à celle du réacteur électrochimique étudiée récemment par Saxena (2007) (voir chapitre 1.5, paragraphe C.1) à la différence près que l'on choisit de faire transférer les cations au lieu des anions : ce choix est justifié par une meilleure sélectivité des membranes cationiques par rapport aux anioniques, ainsi que par une mobilité des Na^+ supérieure à celle des ions lactate.

La cellule se présente alors comme sur la Figure III.13 :

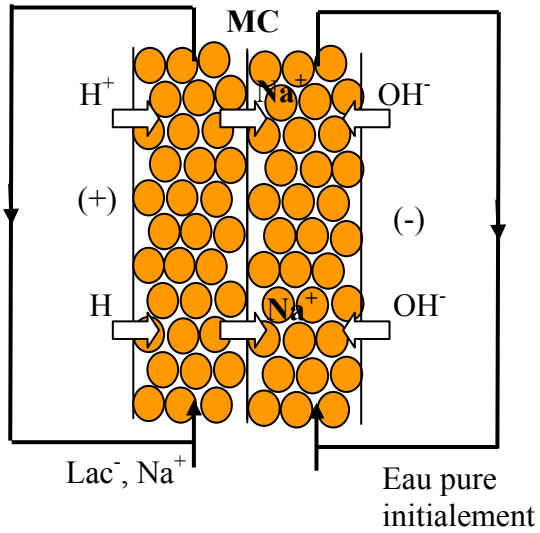


Figure III.13 : *Représentation de la configuration EDI à deux compartiments étudiée*

Dans le compartiment anodique circule le lactate de sodium à traiter, et duquel les cations seront extraits à travers la membrane cationique sous l'effet du courant. Afin de minimiser la résistance de la cellule, nous supprimons les compartiments électrolytiques (ces derniers seraient indispensables en fonctionnement industriel), et l'effluent est en contact direct avec l'électrode. On suppose donc que les effets de la réaction d'oxydation du lactate à l'anode sont négligeables vis-à-vis de l'efficacité de la conversion de l'acide. De fait, nous avons vérifié au préalable que les performances (rendement faradique, flux ionique, et taux de conversion) étaient similaires avec et sans compartiments électrolytiques, à la valeur de résistance de cellule près.

Le compartiment cathodique réceptionne les Na^+ extraits : des ions hydroxyles sont produits à la cathode, et l'on y concentre donc de la soude. Afin d'éliminer toute influence d'ions extérieurs au transfert de sodium dans le compartiment central, nous avons cherché à nous affranchir de toute utilisation d'effluents supplémentaires au lactate de sodium lors de nos essais. L'idée est donc d'insérer initialement dans le compartiment cathodique un lit de résine

échangeuse d'ions en équilibre avec de l'eau pure, capable d'assurer seul la conductivité du compartiment. Un lit de résine cationique forte AMBERLITE 252 est choisi à cet effet, pour sa grande capacité d'échange. Ceci est une configuration d'étude uniquement : en fonctionnement industriel, nous aurions tout intérêt à minimiser la résistance du système avec un compartiment soude classique.

NB : *la résine est introduite par le haut du compartiment, en général sous sa forme la moins volumineuse (forme Na dans le cas d'une résine cationique forte) afin que son éventuel gonflement par échange d'ions en cours d'expérience garantisse un tassage optimum du lit.*

C.2 Configurations testées en batch

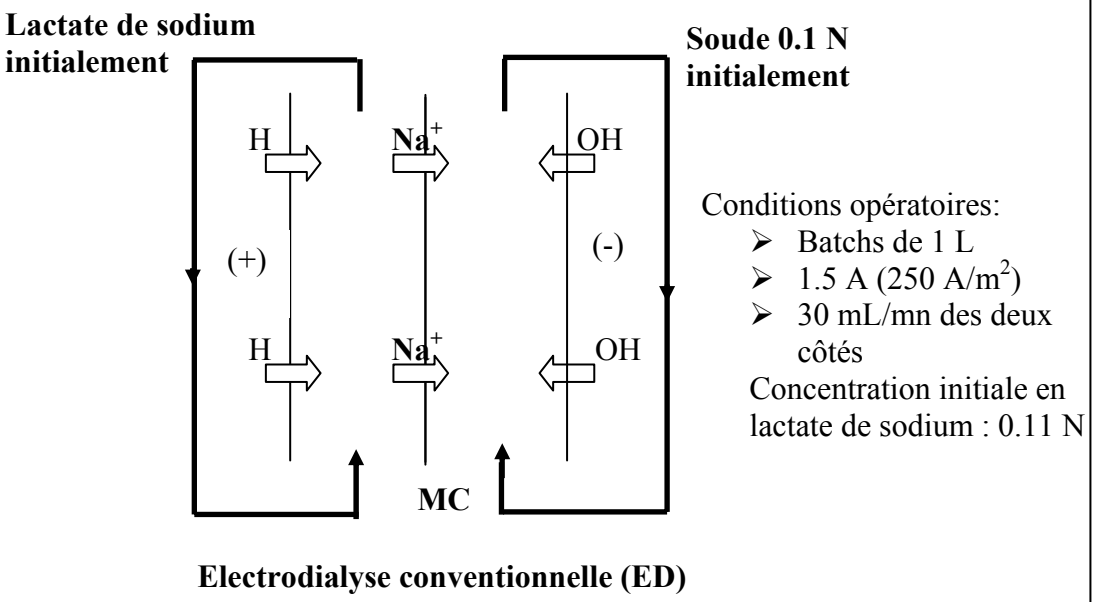
Plusieurs configurations différentes ont été testées en mode batch :

- Electrodialyse simple (ED)
- Electrodéionisation (EDI)
    - EDI – Résine cationique forte
    - EDI + Echange d'ions (EI) – Résine cationique forte
    - EDI – Résine cationique faible
- Electrodialyse à membranes bipolaires (EDMB)
- Electrodéionisation à membranes bipolaires (EDI-MB)

Au cours de chaque essai sont suivis plusieurs paramètres : la conductivité des compartiments anodique (lactate de sodium) et cathodique (soude), le potentiel électrique, l'intensité du courant et le pH des compartiments. La concentration de lactate de sodium est initialement fixée à 0.12 N, valeur la plus intéressante de la gamme de concentration favorable à l'EDI, comme définie au paragraphe B.4.4.

L'analyse permet par la suite de mesurer l'évolution des concentrations des deux compartiments. Elle est effectuée par titration acido-basique, et par absorption atomique. Le suivi qualitatif des expériences est reporté dans les paragraphes suivants. Un tableau général résume par la suite les performances des différents procédés. Toutes ces configurations sont schématisées sur la Figure III.14, avec les conditions opératoires initiales de chacune.

NB *: Lors des expériences d'ED et d'EDI à deux compartiments, la surface d'échange utile vaut 60 cm^2 alors qu'elle est de 40 cm^2 lors des expériences d'EDMB et d'EDI-MB*



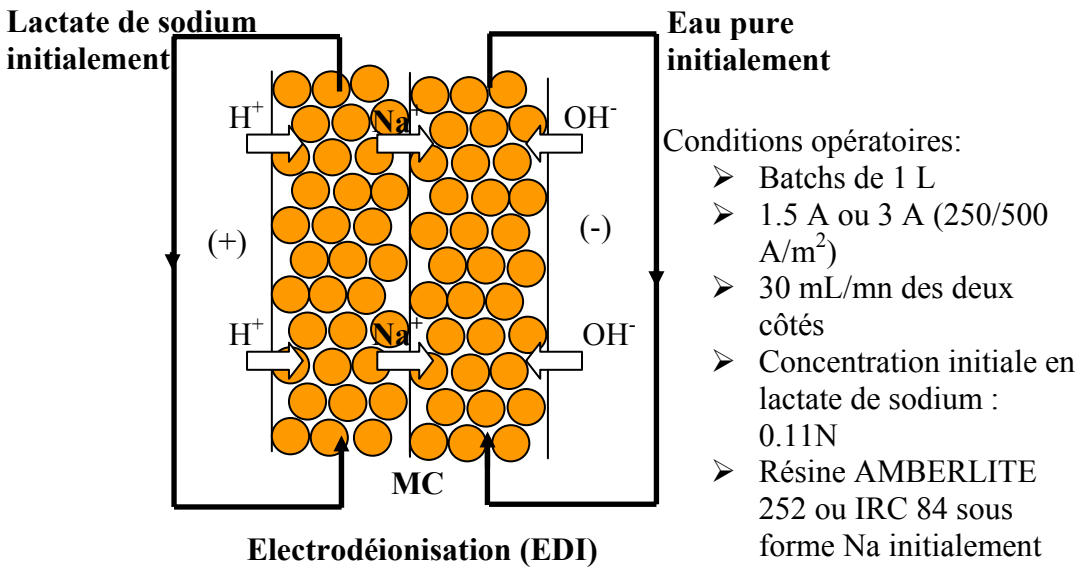
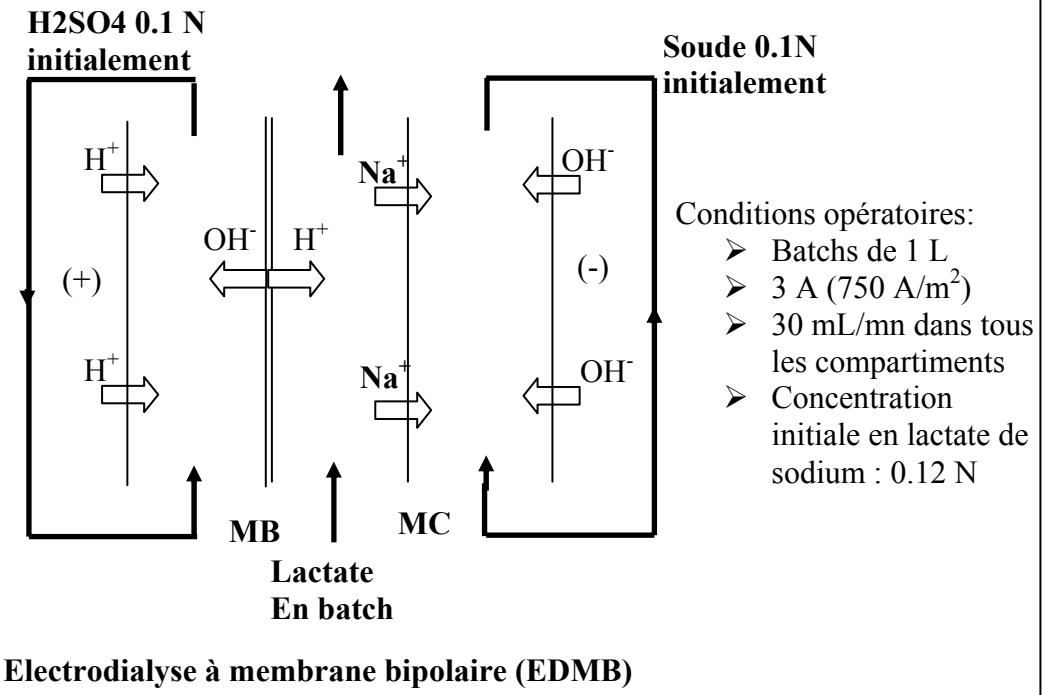
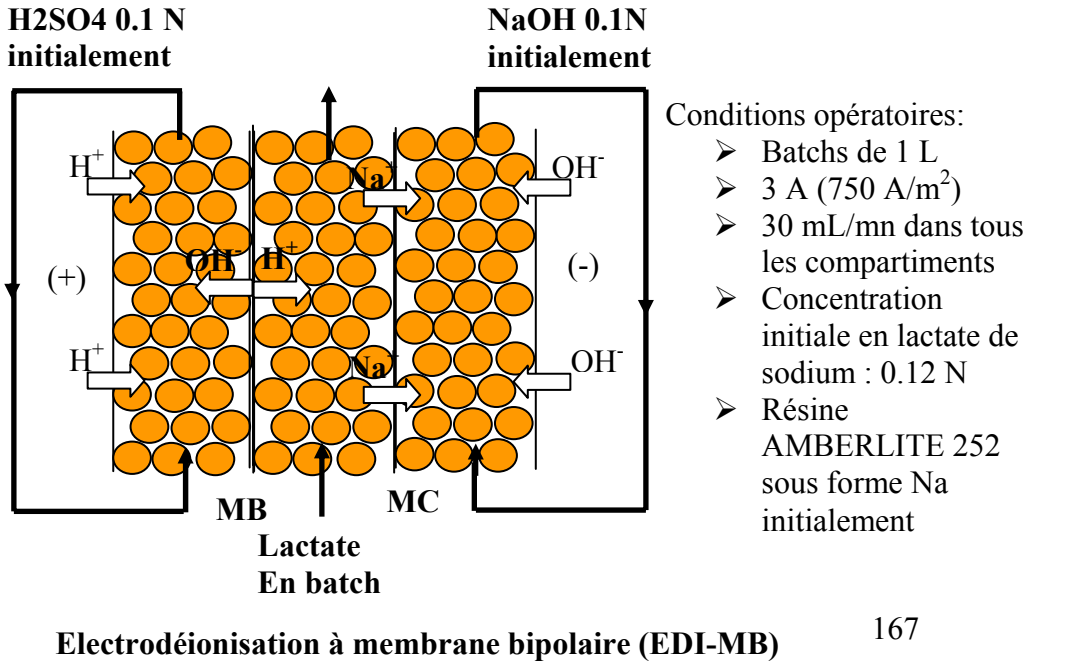


Figure III.14 : *Configurations testées en batch*





C.3 Electrodialyse conventionnelle (ED)

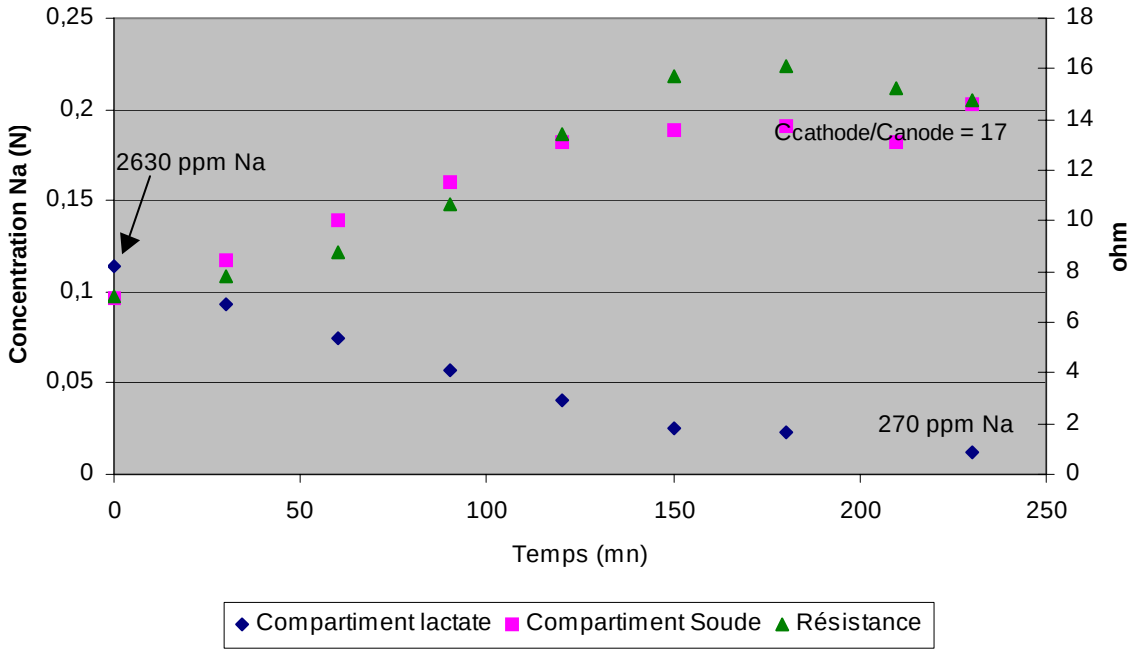


Figure III.15 *: Suivi de l'expérience d'ED*
Traitement en batch de lactate de sodium ≈ 0.12 N

On extrait environ 90 % des ions Na, jusqu'à ce qu'un palier (270 ppm de Na résiduel) soit atteint après 240 minutes d'opération. La poursuite de l'opération n'améliore pas le taux d'extraction. Un équilibre est atteint entre la migration des ions sous l'effet du champ électrique et le phénomène de rétro-diffusion depuis le compartiment soude. Le rapport des concentrations en Na entre les deux compartiments vaut alors : $C_{cathode}/C_{anode}$ = 17. D'autres expériences ont montré que l'on se heurte systématiquement en électrodialyse à un palier de concentration d'environ 250-300 ppm résiduel (0.01 – 0.013 N) en sodium.

Globalement la résistance augmente en cours d'expérience du fait de la diminution de conductivité du compartiment lactate.

C.4 Electrodéionisation (EDI)

La configuration en électrodéionisation reprend celle de l'électrodialyse, en ajoutant une résine cationique forte dans les deux compartiments.

C.4.1 Protocole

Au début de cette expérience, on n'introduit que de l'eau pure du côté cathodique afin de minimiser les effets de rétro-diffusion : la conductivité y est assurée par la présence de résine cationique. De plus, toute la résine (capacité d'échange totale : 0.16 mol) est introduite sous forme Na^+, afin de faciliter l'établissement des bilans de matière : les ions Na extraits de la solution d'alimentation restent ainsi en solution, et leur transfert d'un compartiment à l'autre est détecté avec précision.

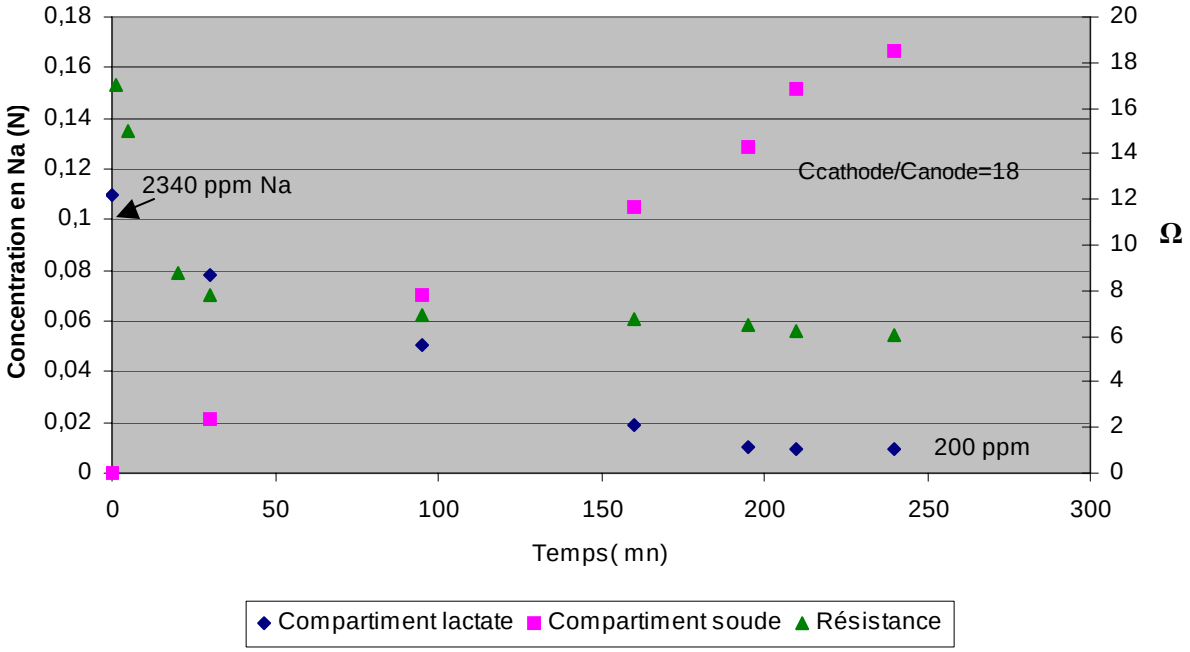


Figure III.16 *: Suivi de l'expérience d'EDI – batch*
Traitement en batch de lactate de sodium ≈ 0.10 N

C.4.2 Compartiment lactate

Du côté anodique, on extrait environ 91 % des ions Na (donc x_{Na} =0.09 résiduel), jusqu'à ce qu'un palier (200 ppm de Na résiduel) soit atteint. Lors de cette expérience, l'électrodéionisation ne met pas en évidence d'amélioration significative de la conversion par rapport à l'électrodialyse simple.

Ceci s'explique de la manière suivante : la solution d'alimentation qui sort de la cellule est en équilibre avec la dernière couche de résine du compartiment lactate. Pour obtenir un effluent totalement converti sous forme acide en fin de manipulation, il faudrait que cette ultime couche soit parfaitement « régénérée » sous forme H^+. Or, selon l'isotherme d'équilibre (voir paragraphe B.3.2), lorsque x_{Na} = 0.09 en solution, la fraction de sites de la résine encore sous forme sodium avoisine les 90 % : la conversion du lactate de sodium en acide n'est donc pas totale. Plusieurs facteurs sont responsables de cet arrêt de la conversion :

- La circulation en mode batch qui « contamine » continuellement la résine en Na^+
- La plus forte affinité des ions Na^+ pour la résine cationique ($K_{Na+/H+} \approx 1.56$) qui s'oppose à leur extraction
- La rétro-diffusion des ions Na^+ depuis le compartiment cathodique où se concentre la soude

Notons également que l'on mesure par régénération du lit a posteriori qu'environ 60 % des sites du compartiment lactate sont sous forme Na^+ à la fin de l'expérience. Cette valeur, inférieure à celle indiquée par l'isotherme d'équilibre (90 %), confirme la présence d'un profil de concentration en sodium sur l'épaisseur du compartiment (notamment constaté lors de l'extraction par EDI des ions cuivre en solution, Mahmoud, 2004). Les ions sodium migrant

vers la cathode se concentrent au niveau de la membrane cationique tandis qu'une partie de la résine se trouve sous forme régénérée H^+.

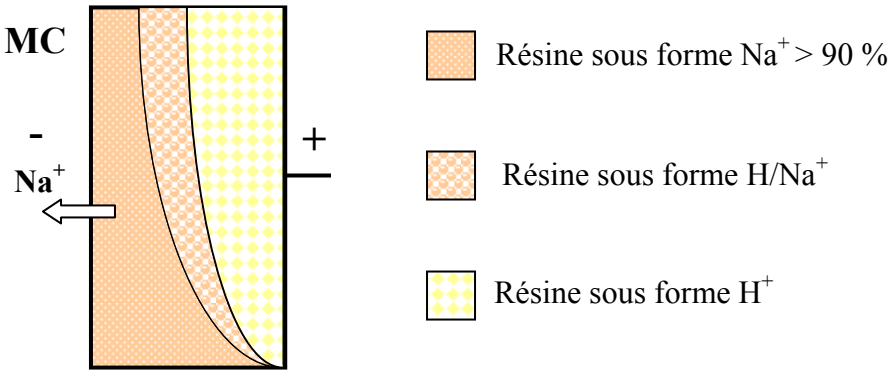


Figure III.17 *: Représentation de l'état de la résine dans le compartiment lactate en fin d'expérience EDI (couleurs et aires des différentes zones indicatives)*

C.4.3 Compartiment soude

Du côté cathodique, la soude se concentre jusqu'à 0.17 N, ce qui traduit l'extraction d'une fraction des ions Na^+ initialement fixés sur la résine du compartiment anodique. Le rapport des concentrations en Na entre les deux compartiments vaut $C_{cathode}/C_{anode}$ = 18 en fin de manipulation. On mesure par régénération du lit a posteriori qu'environ 98 % des sites du compartiment lactate sont sous forme Na^+ à la fin de l'expérience.

C.4.4 Résistance

A t = 0, la résistance du système est élevée, car le compartiment anodique est plus résistif à cause de l'eau pure qui y circule. Cependant, la résistance décroît rapidement avec l'accumulation de soude (valeurs finales : R_{EDI} = 6 Ω, R_{ED} = 14 Ω).

NB : *Notons avant de poursuivre que la reproductibilité des expériences a été vérifiée. Dans les mêmes conditions de travail, une opération d'ED ou d'EDI fournit des résultats identiques (taux de conversion, rendement faradique, durée d'opération, résistance) avec une marge d'erreur estimée inférieure à 10 %.*

C.5 Electrodéionisation suivie échange d'ions (EDI + EI)

C.5.1 Protocole

L'objectif de cette nouvelle expérience est d'abaisser le taux final de Na résiduel dans le compartiment lactate. Les paramètres opératoires de cette manipulation restent identiques aux précédents (batch de 1 L, débit de 30 mL/mn, résine sous forme Na initialement), à quelques différences près :

- On opère avec une intensité de 3 A afin d'étudier l'influence du courant sur l'efficacité de la conversion.
- La concentration initiale en lactate de sodium vaut 0.12 N.

- On effectue une purge intermédiaire de la soude du côté cathodique (remplacée par de l'eau pure) afin de juger de l'importance du phénomène de rétro-diffusion. Notons que cette purge est permise par la présence de résine dans le compartiment soude qui continue à assurer le transfert du courant : la purge n'est pas envisageable en électrodialyse conventionnelle, car la résistance du compartiment en eau pure seule serait trop importante.
- On achève l'opération par une étape d'échange d'ions finale en simple passe, similaire à une opération sur colonne classique. Le but de cette dernière manipulation est de tirer profit de la fraction de résine régénérée dans la cellule elle-même, mise en évidence dans le paragraphe précédent.

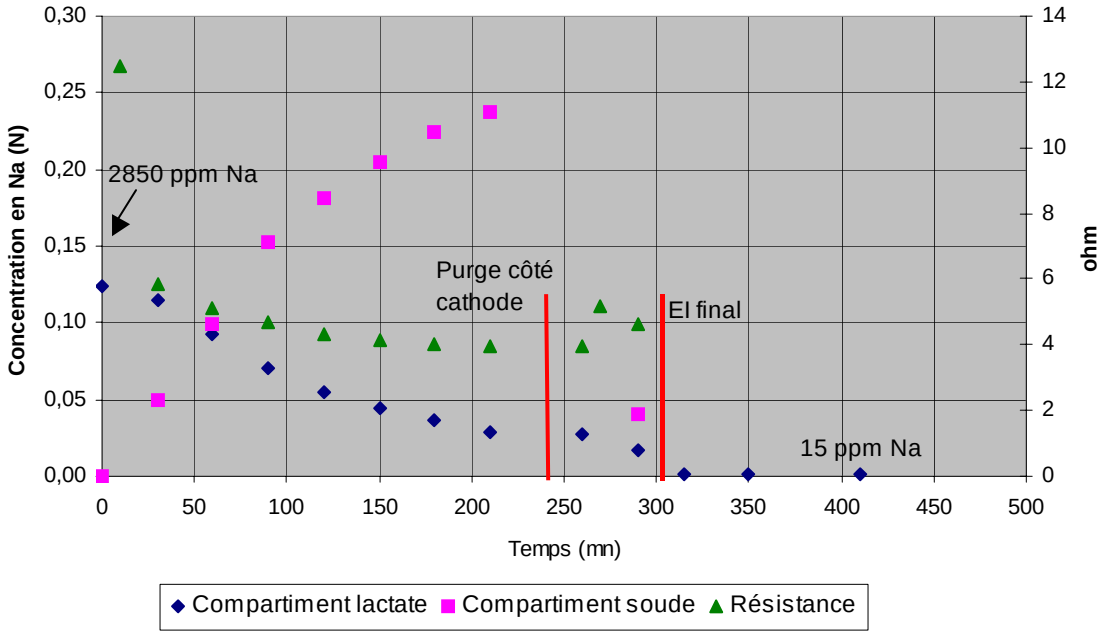


Figure III.18 *: Suivi de l'expérience d'EDI + EI*
Traitement en batch de lactate de sodium ≈ 0.12 N

C.5.2 Influence du courant

La valeur plus élevée d'intensité ne permet pas de diminuer significativement le temps d'opération : le rendement faradique diminue en conséquence (cf Tableau III.5 plus loin), ce qui signifie qu'une proportion plus importante des H^+ formés à l'anode migrent à travers la membrane en lieu et place des Na^+. En effet, augmenter l'intensité revient à produire plus de H^+ à l'anode. En conséquence, à concentration de lactate de sodium égale, le nombre de transport des ions sodium ($t_j = \frac{|z_j|.C_j.u_j}{\sum_i |z_i|.C_i.u_i}$) diminue dans le compartiment.

Ainsi, il existe un optimum d'intensité dépendant du rapport entre les quantités de Na^+ à extraire et de H^+ formés à l'électrode. Nous ne chercherons pas dans le cadre de ce travail à optimiser ce rapport, mais son étude reste indispensable dans le cadre d'une mise en œuvre industrielle.

C.5.3 Influence de la purge de soude

Après 240 minutes d'opération, on commence à atteindre un palier de concentration en Na. On relève alors un rendement faradique ponctuel inférieur à 5 %. En purgeant le compartiment cathodique pour remplacer la soude par de l'eau (1 L), on observe un abaissement du palier de 0.026 à 0.017 N (600 à 400 ppm) soit un transfert de 0.009 moles de Na^+. Du côté soude, par contre, on observe que la concentration augmente rapidement jusqu'à 0.04 N : il y a donc, outre le transfert membranaire des ions en solution, un transfert des ions fixés sur la résine du compartiment lactate au moment de la purge. On évalue, par la variation des concentrations, la diminution de la quantité de sodium fixée sur la résine : 0.031 moles. Un rendement faradique supérieur à 40 % est alors relevé sur cette période. La purge de soude permet ainsi d'empêcher pendant un certain laps de temps le phénomène de rétro-diffusion, et d'augmenter l'efficacité du système.

C.5.4 Influence de l'échange d'ions final

A t = 305 mn, on stoppe le courant dans la cellule, et l'on achève l'expérience par une étape d'échange d'ions classique, en faisant circuler le produit en simple passe à 7.5 mL/mn (5 BV/h). Il reste alors environ 0.017 mol (400 ppm) de sodium à éliminer. Au vu des résultats précédents, on suppose que la capacité de résine alors disponible sous forme H^+ dans le compartiment lactate suffit pour l'opération (la capacité totale du compartiment vaut 1.79 éq/L * 0.09 L = 0.161 éq). On récupère en sortie le lactate de sodium converti à 99,5 %. **Il reste 15 ppm d'ions Na^+ dans le produit** : ce taux de pureté se rapproche de celui obtenu en échange d'ions simple (<10 ppm, voir paragraphe B.3.3), sans toutefois l'égaler. Là encore, une régénération imparfaite de la résine en sortie de cellule est responsable de cette pollution du produit ($y \approx 0.2$ en sortie de compartiment).

C.6 Expérience sur résine cationique faible

Comme nous l'avons vu auparavant, nos manipulations en batch sont pénalisées par la difficulté d'extraire les ions sodium de la résine, notamment dans la dernière couche de celle-ci en sortie de cellule. Nous avons donc effectué la même manipulation d'électrodéionisation avec une résine cationique faible, qui présente une forte affinité avec les ions H^+, qu'avec les ions Na^+. Le suivi de l'opération est reporté sur la Figure III.19.

Du côté anodique, on observe une extraction des ions lactate très peu efficace. L'affinité entre la résine et les H^+ est trop élevée : une fois le proton fixé sur le site carboxylique de la résine faible, il est difficile de le déloger. Le transfert des Na^+ n'est donc pas favorisé par la résine, puisqu'ils auront tendance à migrer seulement en solution : **la résine faible agit alors comme une résine inerte qui fait obstacle au transfert des Na^+**.

De plus, le volume de cette résine varie d'environ 70 % lors de l'échange H/Na, ce qui invalide son utilisation directe dans un stack d'électrodialyse. La présence de résine cationique faible dans le compartiment lactate sera proscrite dans la suite de nos opérations.

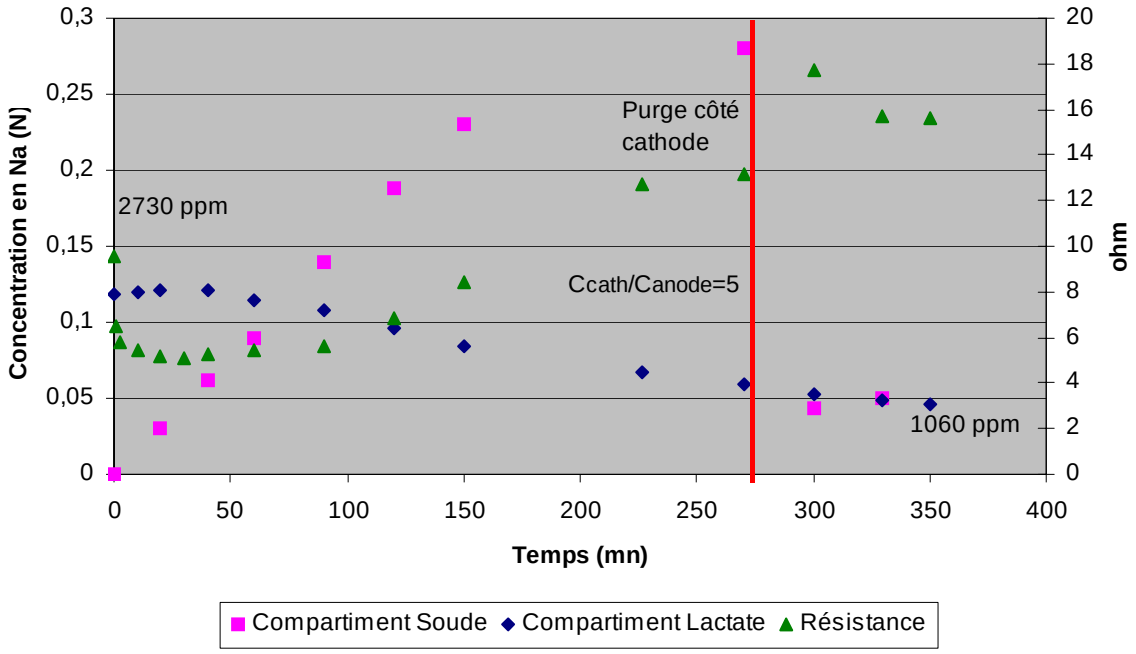


Figure III.19 *: Suivi de l'expérience d'EDI avec résine cationique faible*
Traitement en batch de lactate de sodium ≈ 0.12 N

C.7 Electrodialyse à membranes bipolaires (EDMB)

La configuration EDMB comporte trois compartiments : le compartiment anodique, baigné d'acide sulfurique ne sert qu'à assurer la conductivité entre l'électrode et la membrane bipolaire elle-même. Les valeurs de résistance indiquées sur la Figure III.20 incluent la contribution de ce compartiment supplémentaire. Néanmoins, la conductivité de la solution d'acide sulfurique étant largement supérieure à celle des deux autres effluents, l'écart entre la résistance de la cellule unitaire (Compartiment lactate + soude) et la résistance globale du système est faible.

Après 200 minutes d'opération, on atteint un palier de concentration en Na de 200 ppm (0.009 N) résiduel, valeur comparable à celle obtenue en électrodialyse conventionnelle. Le rapport des concentrations en Na entre les deux compartiments vaut alors $C_{cathode}/C_{anode} = 25$.

En purgeant le compartiment cathodique la concentration résiduelle en sodium du côté lactate diminue jusqu'à 50 ppm (0.002 N). Néanmoins, la résistance électrique de la cellule augmente de manière rédhibitoire (plus de 200 ohms) à cause de la présence d'eau pure dans le compartiment cathodique après la purge. La chaleur dégagée par effet Joule, proportionnelle à $R.I^2$ n'est pas négligeable dans ce cas.

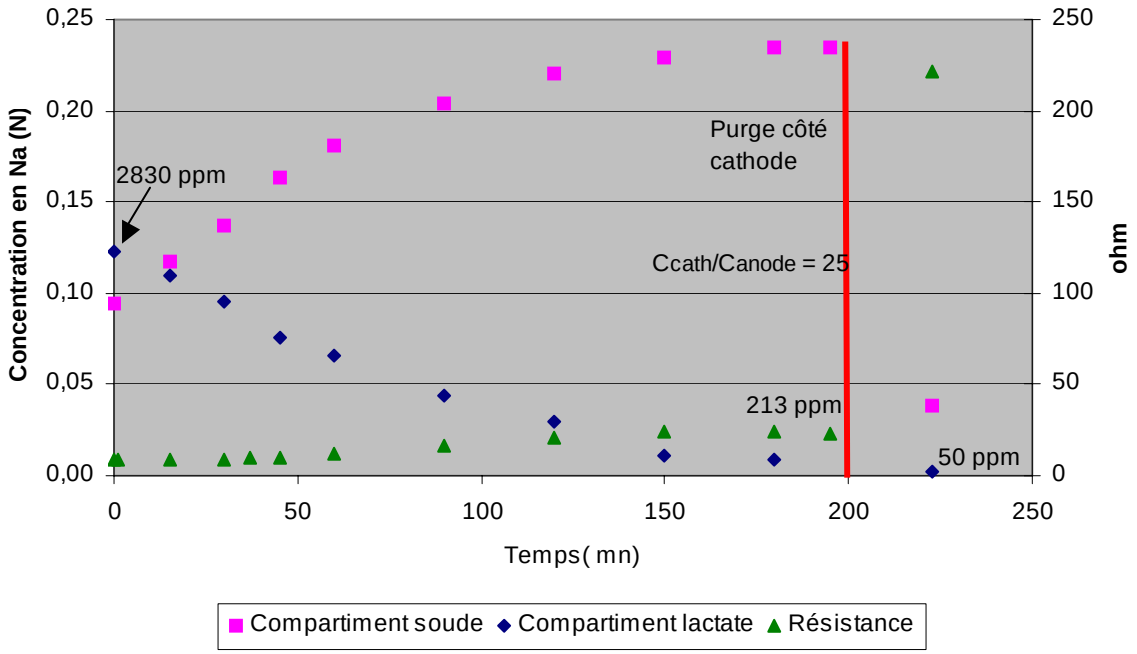


Figure III.20 *: Suivi de l'expérience d'EDMB*
Traitement en batch de lactate de sodium ≈ 0.12 N

C.8 Electrodéionisation à membranes bipolaires (EDI-MB)

On réitère la manipulation en EDMB en introduisant de la résine cationique forte dans les compartiments du système.

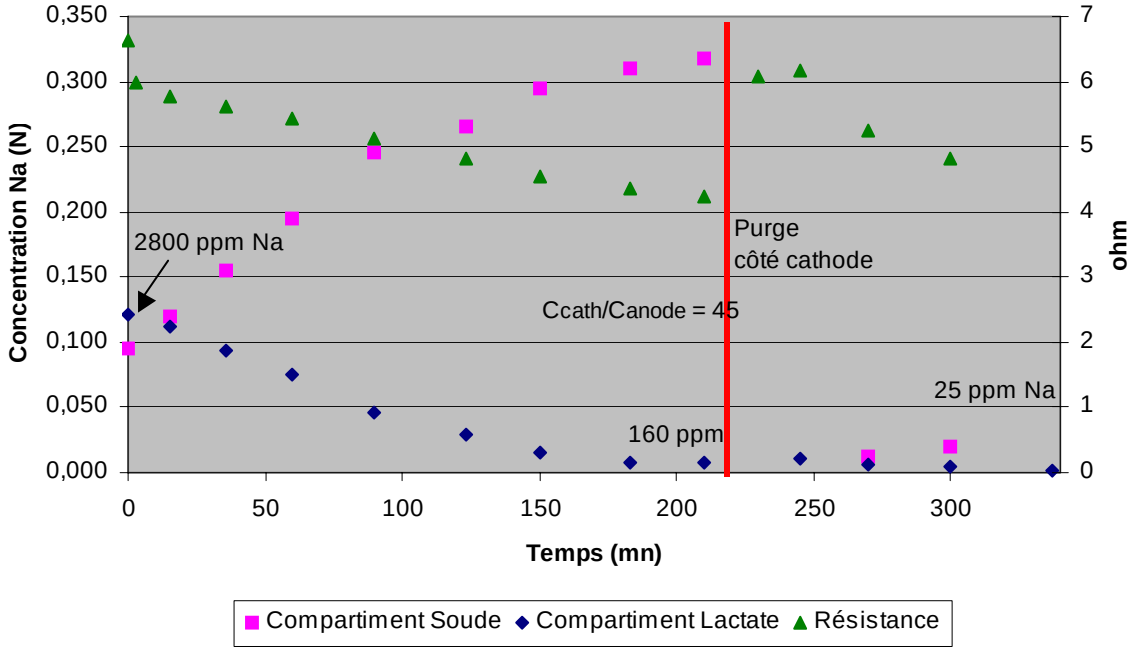


Figure III.21 *: Suivi de l'expérience d'EDI-MB*
Traitement en batch de lactate de sodium ≈ 0.12 N

Après 200 minutes d'opération, on atteint un palier de concentration en Na de 160 ppm résiduel (0.007 N). L'apport des billes de résine sur le taux de conversion est réel mais faible dans ce cas. En purgeant le compartiment cathodique la concentration résiduelle en sodium du côté lactate diminue jusqu'à 25 ppm (0.001 N). La présence de résine permet d'effectuer la purge avec une augmentation de la résistance de 2 Ω, beaucoup plus faible qu'en EDMB conventionnelle (200 Ω).

Au cours de cette expérience, de la soude à 0.1 N circule initialement dans le compartiment cathodique rempli de résine. A t = 210 mn, on a accumulé 0.32 N de soude, et le rapport des concentrations en Na entre les deux compartiments vaut $C_{cathode}/C_{anode} = 45$. Ce rapport est deux fois supérieur à celui observé à l'atteinte du palier lors des manipulations précédentes. Il semble que l'apport de résines dans le compartiment lactate permet de minimiser l'impact de la rétro-diffusion des Na^+ depuis le compartiment soude.

Comme précédemment lors de l'expérience d'EDI + EI (voir paragraphe C.5), nous avons en fin de manipulation effectué une étape finale en échange d'ions simple directement dans le compartiment lactate. Cette dernière étape n'améliore pas la pureté finale du produit : au contraire, du sodium est relargué, et sa concentration résiduelle dans l'effluent augmente jusqu'à 90 ppm. On évalue ainsi à l'aide de l'isotherme d'équilibre la capacité de résine sous forme Na^+ en sortie de compartiment : $y_{Na} = 0.6$.

C. 9 Comparaison des performances

Les tableaux III.5 et III.6 pages suivantes résument les caractéristiques principales de tous les expériences que nous venons de présenter.

A titre de comparaison, les résultats obtenus lors de la conversion de lactate de sodium 0.12 N en acide lactique avec un pilote EDMB de Eurodia sont également inclus. Ces dernières expériences ont été effectuées à partir de la production par fermentation présentée dans le chapitre précédent.

		ED	EDI	EDI + EI	EDMB	EDI - MB		*EDMB – pilote Eurodia*
Nb de cellules		1	1	1	1	1		*7*
Aire de membranes active	[m^2]	0.006	0.006	0.006	0.004	0.004		*0.14*
Densité de courant moyenne	[A/m^2]	250	250	500	480	750		*500*
Intensité moyenne	[A]	1.5	1.5	3	1.9	3		*10*
Résistance/cellule	[Ω/cell]	12.2	7.1	6	Environ 12	Environ 5		*0.3*
Estimation indus.	*[Ω/cell]*	*0.8*	*2.1*	*2.1*	*0.8*	*2*		*0.3*
Taux de conversion lactate	[%]	89.6	90.6	99.45	92.5	94.2	99.1 (après purge)	*88.2*
Durée d'opération	[h]	3.8	4	4.8 + 2.7 (EDI + EI)	3.2	3.5	5.6	*0.12*
Quantité de Na extraite	[mol]	0.10	0.17	0.28	0.14	0.22	0.24	*0.16*
Na résiduel	[ppm]	270	215	20	210	160	25	*330*
Flux de Na moyen	[$mol/m^2/h$]	4.6	7.1	9.7	10.9	15.7	10.7	*9.5*
Flux théorique	[$mol/m^2/h$]	9.3	9.3	18.7	17.7	28	28	*18.7*
Efficacité moyenne du courant	[%]	49.6	75.9	52.1	61.7	56.2	38.3	*51.1*
Consommation totale	[kWh]	0.10	0.07	0.21	0.18	0.17	0.24	*0.03*
Consommation d'énergie spécifique	[kWh/mol Na extrait]	1.03	0.40	0.75	1.31	0.77	1	*0.2*
Estimation indus.	*[kWh/mol]*	*0.07*	*0.16*	*0.3*	*0.09*	*0.31*	*0.40*	*0.2*

Tableau III.5 *: Comparaison des performances des différents procédés batch*

	Notice pour la lecture du tableau
Résistance/cellule Estimation indus. [Ω/cell]	L'estimation « industrielle » de la résistance s'effectue sur la base des dimensions suivantes : ➢ Epaisseur d'un compartiment d'ED simple : 1 mm (donc R_{indus} = R / 15) ➢ Epaisseur d'un compartiment D'EDI : 6 mm (donc R_{indus} = R / 2.5)
Quantité de Na extraite [mol]	La quantité de Na extraite dépasse 0.15 N dans le cas de l'EDI, car les ions Na initialement fixés sur la résine du compartiment anodique sont également transférés : ils rentrent ici en compte dans le calcul du rendement faradique. L'objectif est de travailler par la suite avec une résine initialement sous forme H^+.
Flux théorique [mol/m²/h]	Le flux de lactate théorique se calcule selon : $Q=\frac{I\times 3600}{96487\times a}\times n$, où a est l'aire d'une membrane et n le nombre de compartiments.
Efficacité moy. du courant [%]	Efficacité = Flux moyen / Flux théorique Les rendements faradiques des opération d'EDI pourront être inférieurs à ceux indiqués ici dans le cas d'une opération avec résine initialement sous forme H^+.
Consommation d'énergie spécifique [kWh/mol]	La consommation d'énergie spécifique est la consommation ramenée à la quantité totale de Na transféré (solution + résine dans le cas de l'EDI). On peut l'estimer par : $E=\frac{R\times I^2\times t}{n_{Na}*3.6.10^6}$.
Consommation Estimation indus [kWh/mol]	De même que pour l'estimation de la résistance par cellule, on a : ➢ Epaisseur d'un compartiment d'ED simple : 1 mm (donc E_{indus} = E / 15) ➢ Epaisseur d'un compartiment D'EDI : 6 mm (donc E_{indus} = E / 2.5)
Comparaison avec le pilote EDMB Eurodia	Les résultats présentés ont été obtenus avec le même pilote Eurodia à 7 compartiments que dans le chapitre précédent, lors d'un traitement de lactate de sodium 0,12 N.

Tableau III.6 *: Notice de lecture du tableau III.5*

Le tableau III.5 présente les résultats quantitatifs obtenus pour chacune des configurations étudiées. Ceux-ci appellent plusieurs commentaires. Ils sont valables dans le cadre des essais précédemment effectués, c'est-à-dire pour un traitement en batch de lactate de sodium à 0.12 N environ :

a) La largeur de nos compartiments (15 mm) est bien supérieure à celle des compartiments usuellement mis en œuvre en industrie (environ 1 mm en ED, 6 mm en EDI). En conséquence, des estimations industrielles de résistance et de consommation énergétique tenant compte de cette différence sont données à titre indicatif, et permettent de comparer équitablement les différents procédés entre eux. Une fois la correction effectuée, les consommations d'énergie spécifiques estimées à partir de nos essais sont du même ordre de grandeur que celle établie sur le pilote industriel Eurodia à 7 compartiments.

b) Les résultats obtenus montrent que les consommations énergétiques estimées des procédés d'ED et d'EDMB sont proches l'une de l'autre.

c) Les résines permettent d'augmenter l'efficacité du courant à même intensité de travail : à 250 A/m^2, l'EDI présente un rendement de 75.9 % contre 49.6 % pour l'ED. Néanmoins, leur introduction au sein du système implique dans un stack industriel l'utilisation de compartiments plus épais que pour l'ED conventionnelle : le coût énergétique estimé de l'opération reste plus élevé pour l'EDI. La concentration de lactate de sodium est dans ce cas trop élevée pour que l'EDI soit économiquement intéressante face à l'ED.

d) Augmenter la densité de courant de 1.5 A à 3 A est ici inutile et diminue le rendement faradique global : on mesure un rendement de 52.1 % pour une EDI à 500 A/m^2 contre 75.9 % à 250 A/m^2.

e) Tous les procédés testés se heurtent à une limite basse en concentration résiduelle en sodium dans le compartiment lactate, située aux alentours de 200 ppm (environ 0.01 N). On réussit en conditions normales de traitement à convertir le lactate de sodium en acide à hauteur de 90%. Un taux de conversion de 99 % a pu être atteint en EDI-MB (25 ppm résiduels en sodium) mais en pratiquant un protocole plus compliqué (purge du compartiment soude intermédiaire) et pour un coût quatre fois supérieur à celui de l'EDMB simple.

f) En EDI, un passage final en échange d'ions simple sur les résines contenues dans le compartiment lactate lui-même permettent d'abaisser le taux de sodium résiduel jusqu'à 15 ppm. Cette valeur reste supérieure à celle obtenue en échange d'ions sur colonne, du fait d'une régénération imparfaite des résines du compartiment. Cependant, la capacité de traitement de cette ultime étape dépend directement de la quantité de résine disponible dans l'électrodialyseur. Celle-ci s'avère trop faible (par rapport à une colonne classique) pour permettre une production industrielle.

En conclusion de cette partie, nous pouvons préciser que nos essais en mode batch n'atteignent pas les objectifs que nous nous étions fixés initialement : **la concentration résiduelle reste trop importante dans le cas de l'ED et de l'EDMB.** Il est possible de décroître celle-ci par introduction de résine dans le compartiment, mais pour une faible capacité de traitement prohibitive. Ces éléments sont résumés sur la Figure III.22 :

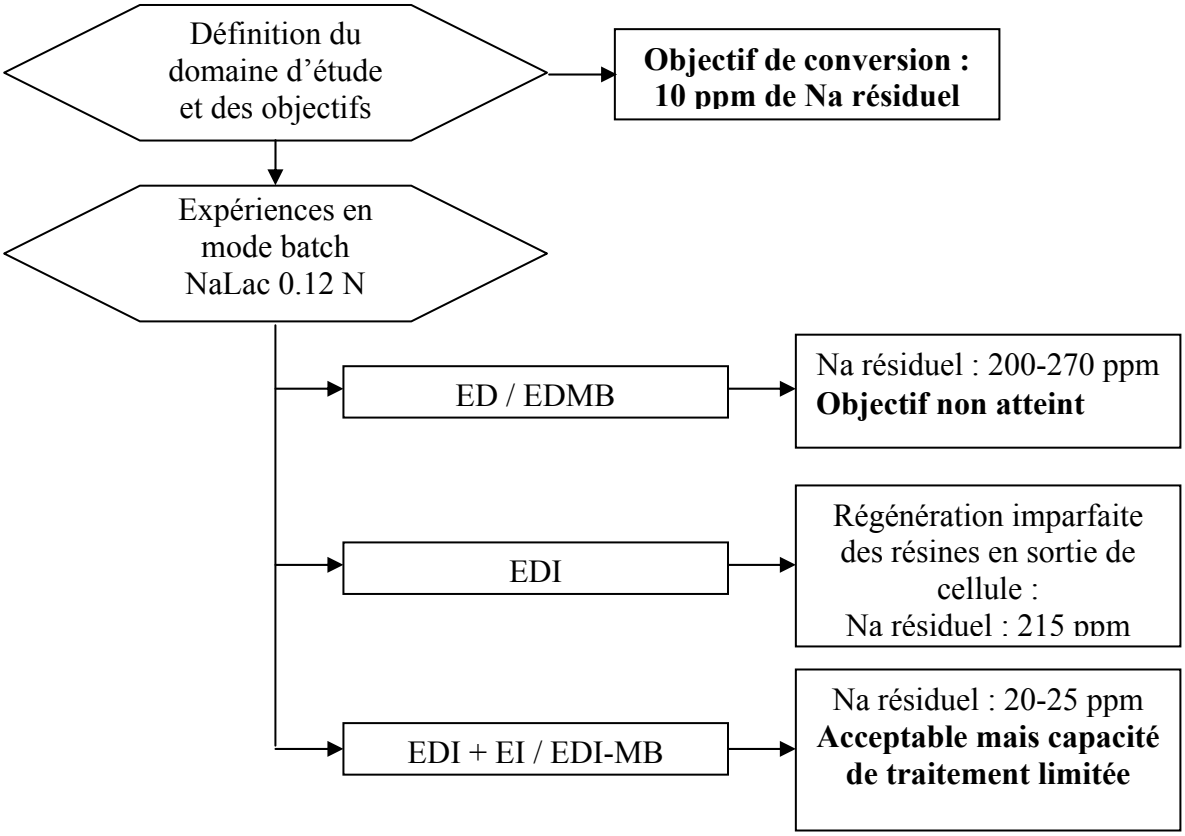


Figure III.22 *: Expériences en mode batch - synthèse*

Un autre méthode est donc envisagée : la circulation en simple passe des effluents dans la cellule qui permettrait une production continue d'acide, et éventuellement une meilleure régénération des résines dans la cellule en mode EDI garantissant une bonne pureté finale. Afin de traiter des quantités d'effluents convenables, il sera nécessaire de considérer un empilement de cellules, et non plus une seule cellule unitaire.

D. Expériences en mode simple passe

D.1 Exposé de notre démarche

La configuration EDI classique utilisée pour obtenir de l'eau ultra-pure est représentée sur la Figure III.23. Elle se compose de deux circuits, l'un appelé Diluat d'où l'on extrait les ions polluants, l'autre Concentrat où l'on accumule ces derniers.

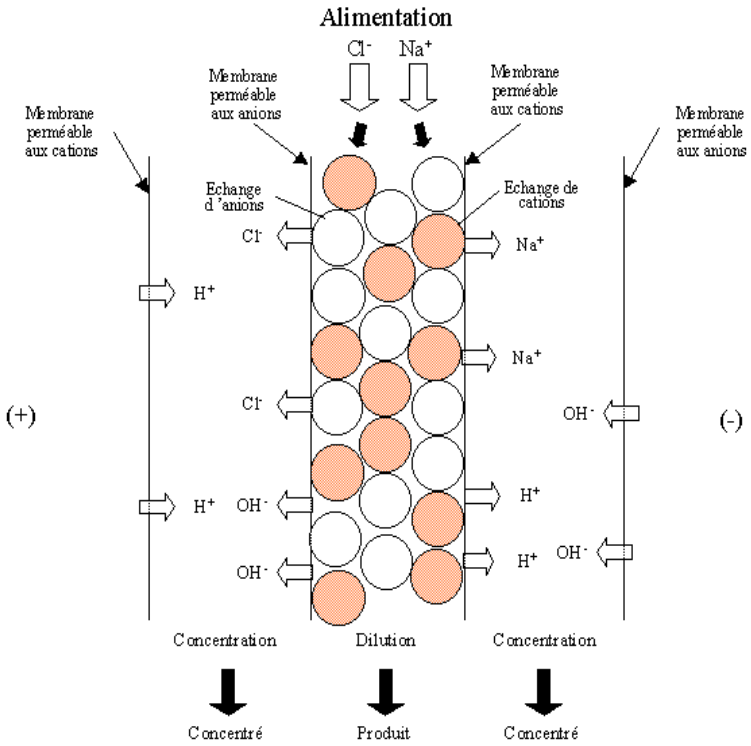


Figure III.23 : *Principe de l'EDI conventionnelle (Monzié, 2003)*

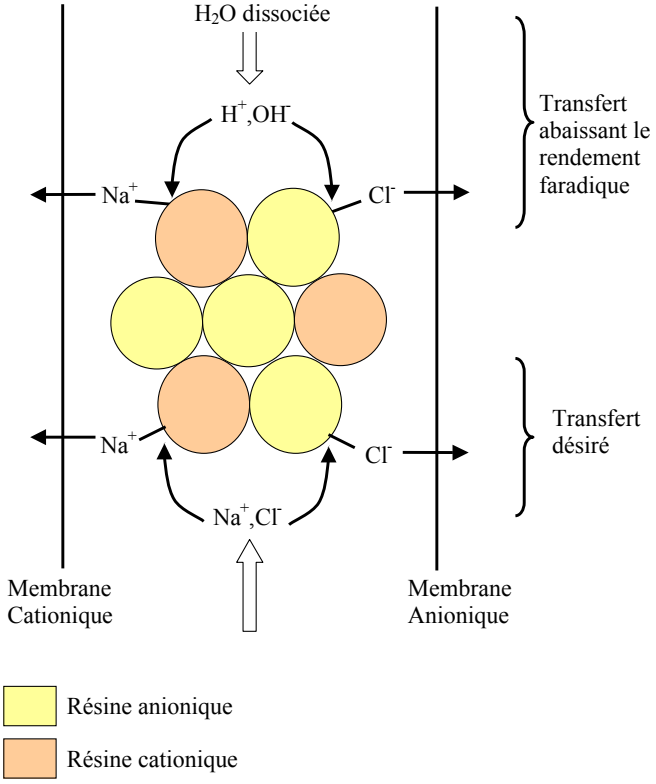
Dans le compartiment Diluat de la cellule EDI, les cations et les anions à éliminer fixés sur la résine du lit mélangé peuvent migrer vers leurs électrodes respectives. Pour cela, ils sont délogés de leur site de fixation par un ion de même polarité.

Prenons le cas d'un ion Na^+. Pour quitter le groupement chargé de la bille de résine, il faut qu'il y soit remplacé par :

- Un autre ion Na^+ issu de la solution à purifier
- Un ion H^+ issu de la dissociation de l'eau aux abords du groupement chargé. Cet ion ne peut en effet pas venir de l'anode où il est formé, ni du compartiment Concentrat adjacent puisque l'alternance de membranes anioniques s'oppose à son déplacement à travers la cellule.

La situation est identique pour l'ion Cl^-. Pour quitter le groupement chargé de la bille de résine anionique, il faut qu'il y soit remplacé par :

- Un autre ion Cl^- issu de la solution à purifier
- Un ion OH^- issu de la dissociation de l'eau aux abords du groupement chargé. Cet ion ne peut en effet pas venir de la cathode où il est formé, ni du compartiment Concentrat adjacent puisque l'alternance de membranes cationiques s'oppose à son déplacement à travers la cellule.



Ainsi, une fraction du courant électrique qui traverse la cellule sert à transporter les ions que nous cherchons à éliminer, l'autre à faire migrer les ions H^+ et OH^- issus de la dissociation de l'eau.

Dans ce cas de figure, la dissociation de l'eau s'avère un phénomène gênant pour le procédé, puisqu'il est responsable de la chute du rendement faradique. En effet, si seuls les ions Na^+ et Cl^- migraient dans la cellule, la totalité du courant serait transporté par les ions que nous chercherions à éliminer, et l'on obtiendrait un rendement de 100 %.

Figure III.24 : *Transferts au sein du lit d'EDI*

Dans le cas du traitement de lactate de sodium, nous ne cherchons à éliminer que les cations de la solution entrante. Jusqu'à présent, en vue de simplification, nous n'avons toujours travaillé qu'avec une seule cellule, mise en contact direct avec les électrodes. En vue d'un usage industriel, la mise en parallèle des cellules s'avère nécessaire. Celle-ci s'effectue en empilant un nombre N_T de cellules unitaires (numérotées selon $[1...N...N_T]$ depuis l'anode jusqu'à la cathode). Chaque cellule unitaire comporte un compartiment lactate et un compartiment collecteur. Seules des membranes cationiques séparent les différents compartiments, ceci afin d'éviter la migration de la chaîne lactate du compartiment N vers le compartiment cathodique N-1. Par ce biais, nous admettons la possibilité d'une pollution du compartiment lactate N par une fraction d'ions Na^+ présents dans le compartiment cathodique N-1 qui lui est immédiatement voisin. L'objectif est de réduire au maximum cette pollution en introduisant de l'eau pure en entrée du circuit collecteur à contre-courant du circuit lactate : ainsi, en tous points, la concentration en Na dans le compartiment lactate reste supérieure à la concentration en Na du compartiment collecteur voisin. La présence de membranes cationiques seule permet aux ions H^+ de traverser le stack mais bloque les ions OH^-. C'est la difficulté principale engendrée par la mise en parallèle des cellules unitaires.

En se focalisant sur le comportement des ions dans chacun des deux types de compartiments pris séparément, on constate que les exigences de chacun sont radicalement différentes:

- Dans les compartiments lactate, on cherche à extraire les ions Na^+ par migration électrochimique via la membrane cationique et en direction de la cathode. Ils seront remplacés en sortie par des ions H^+. Ceux-ci peuvent être acheminés selon le même principe depuis le compartiment voisin (côté anode), ou bien issus de la dissociation de l'eau si elle a lieu. Les ions lactate, eux, restent confinés dans ce compartiment car ils ne peuvent migrer vers l'anode à cause de la membrane cationique. Pour un fonctionnement optimal du procédé, l'idéal serait de ne transférer que des ions Na^+. La migration supplémentaire des ions H^+ est ici un événement perturbateur qui diminue le rendement faradique global de l'opération. Aussi, nous souhaiterions dans ce compartiment minimiser la dissociation de l'eau responsable de la formation d'ions H^+ .
- Dans les compartiments collecteurs, on récupère les ions Na^+ ainsi extraits du compartiment lactate. Avec les ions H^+ parasites, ce sont les seuls ions à pénétrer dans ce compartiment, aucun anion ne pouvant y être acheminé du fait de la membrane cationique. Notre objectif étant de former de la soude dans ce compartiment, nous devons impérativement former des ions hydroxyles OH^- afin d'équilibrer les ions Na^+. La dissociation d'eau au sein même du compartiment s'avère donc nécessaire pour y parvenir.

Ainsi, avec la configuration à deux compartiments étudiée (représentée Figure III.25), deux exigences apparemment contradictoires sont à prendre en compte. Le fonctionnement idéal du procédé consisterait à empêcher la dissociation d'eau dans le compartiment lactate et accélérer celle-ci dans le compartiment collecteur.

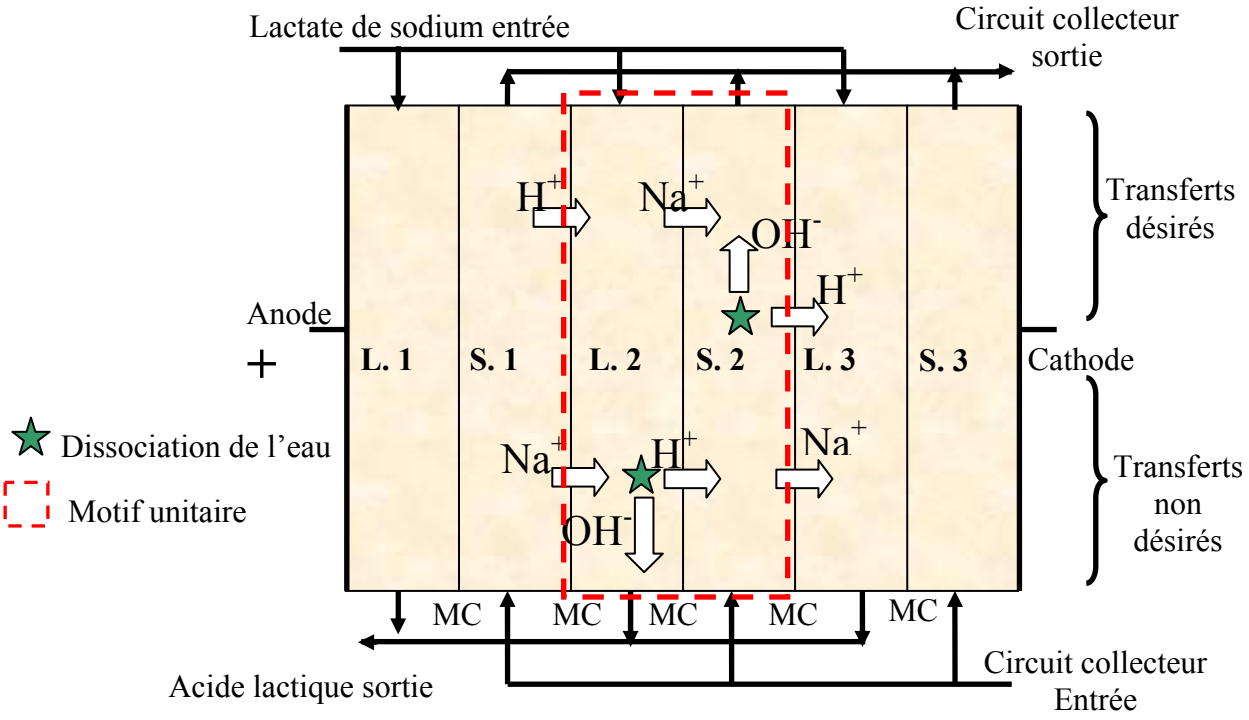


Figure III.25 : *Schématisation des transferts pour le traitement de lactate de sodium via une configuration de cellule à deux compartiments- Les compartiments Lactate seront notés L_1, L_2, L_3, les compartiments collecteurs S_1, S_2, S_3 pour plus de commodité.*

Nous allons tester la configuration de la Figure III.25 avec deux types de lit :

- Lit de résine cationique seule (deux modes de circulation étudiés : lactate/eau et lactate/H_2SO_4)
- Lit mélangé cation/anion

Nous comparerons ensuite les résultats avec ceux obtenus en EDMB à trois cellules.

D.2 Résultats en lit cationique en simple passe – lactate/eau

D.2.1 Conditions opératoires

Nous avons testé le mode opératoire simple passe avec une configuration à 6 compartiments (soit 3 * 2 cellules unitaires mises en parallèle) comme schématisé sur la Figure III.25. Les compartiments Lactate et Soude sont numérotés de 1 à 3 depuis l'anode vers la cathode. Un lit de résine cationique (AMBERLITE 252) garnit les compartiments de la cellule. La résine est initialement sous forme Na^+ dans les compartiments Lactate, et H^+ dans les compartiments Soude

Les paramètres opératoires choisis pour la manipulation sont les suivants :

- Traitement d'un effluent à 0.127 N de lactate de sodium en simple passe : cette concentration est la limite supérieure de la gamme de concentration de travail optimal en EDI définie dans le paragraphe B.4.4.
- Initialement, eau pure dans le circuit collecteur : lors de la cette expérience sur lit cationique, seul le lactate de sodium n'effectue qu'une simple passe dans la cellule, le circuit collecteur circule quant à lui en mode batch. En effet, nous ne disposons pas au moment de l'essai d'une alimentation assez puissante pour permettre le traitement intégral en une seule passe du lactate de sodium. Aussi, nous concentrons progressivement la soude du côté cathodique afin d'assurer une conductivité acceptable dans l'ensemble du stack.
- Débit : 10 mL/mn (soit 3.3 mL/mn dans chaque compartiment L_1, L_2 et L_3 - voir Figure III.25 pour notations) pour chaque effluent (plus faible qu'en mode batch, afin d'assurer une extraction de Na suffisamment significative qui nous permettra d'interpréter les différents transferts d'ions)
- La tension imposée est constante : U = 30 V, et l'intensité est libre (max 3 A)
- Surface échange = 3*40 cm^2

***NB** : Dans les graphes suivants sont représentées la concentration en Na dans les divers effluents prélevés en sortie de chacun des compartiments pris séparément, ainsi que les concentrations moyennes d'entrée et de sortie.*

Nous avons laissé tourner la manipulation pendant près de 26 h soit 1600 mn. Deux vidanges du compartiment soude (représentées en rouge sur les graphes suivants) ont été effectuées : on remplace alors la soude accumulée par de l'eau pure afin de limiter le phénomène de pollution depuis le compartiment soude jusqu'au compartiment lactate voisin. A chacune d'entre elles, la résistance du système augmente, et la fraction de sodium fixée sur la résine dans le système se réorganise.

D.2.2 Suivi de la manipulation côté lactate

La concentration de Na en sortie des différents compartiments est représentée sur la Figure III.26. Les traits rouges correspondent aux purges de soude remplacées par de l'eau pure du côté cathodique.

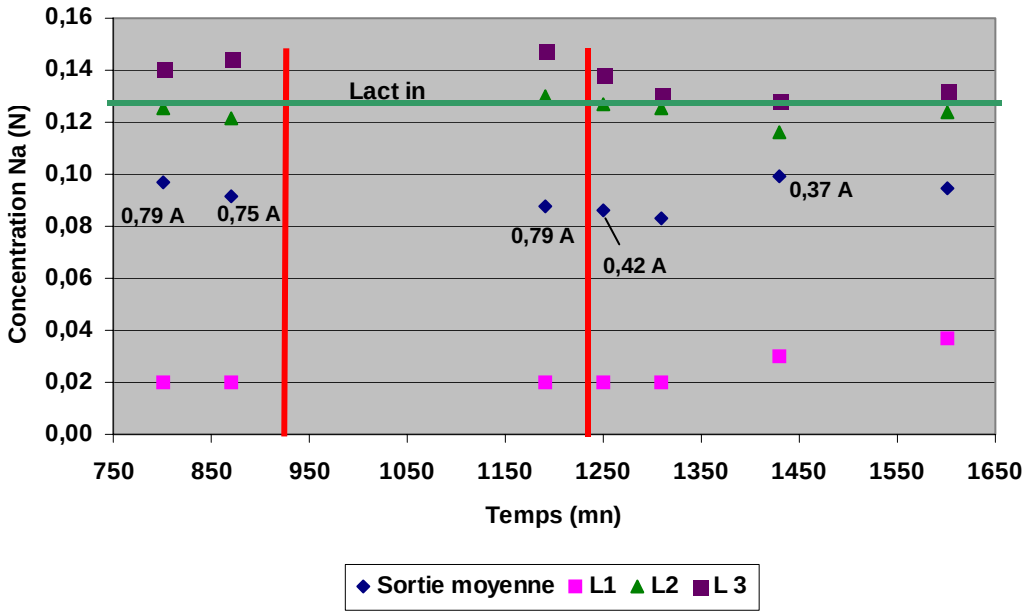


Figure III.26 : *Concentrations en Na en sortie des compartiments Lactate lors de la manipulation en simple passe sur lit cationique côté lactate*

- **Compartiment « L_1 » :** Les ions Na sont extraits du compartiment adjacent à l'anode, avec un rendement faradique d'environ 85 %. Lorsque l'on vidange la soude du côté cathode pour remettre de l'eau pure, ce rendement faradique augmente pendant un certain laps de temps jusqu'à plus de 100 % : il s'agit pendant cette période d'un rendement faradique apparent qui inclut les effets du transport migratoire et de l'échange d'ions. La Figure III.27 apporte une explication à ce phénomène.

  Lorsque la concentration de soude dans le circuit collecteur devient trop élevée, la rétro-diffusion des Na^+ depuis le compartiment soude abaisse le rendement faradique. Lorsqu'on effectue une purge du compartiment soude pour la remplacer par de l'eau pure très peu conductrice, la résistance du compartiment augmente. On opère à potentiel imposé constant : la purge s'accompagne donc d'une diminution de l'intensité aux bornes du stack. En parallèle, le flux de migration des cations diminue proportionnellement à l'intensité, on extrait donc moins de Na^+ sous l'effet du champ électrique. Le surplus de cations va donc se fixer sur la fraction de résine disponible sous forme H^+: le front d'échange d'ions va progresser dans la partie supérieure du compartiment. En sortie, on mesurera le même taux de conversion du lactate de sodium en acide, pour une intensité inférieure, d'où un meilleur rendement faradique apparent.

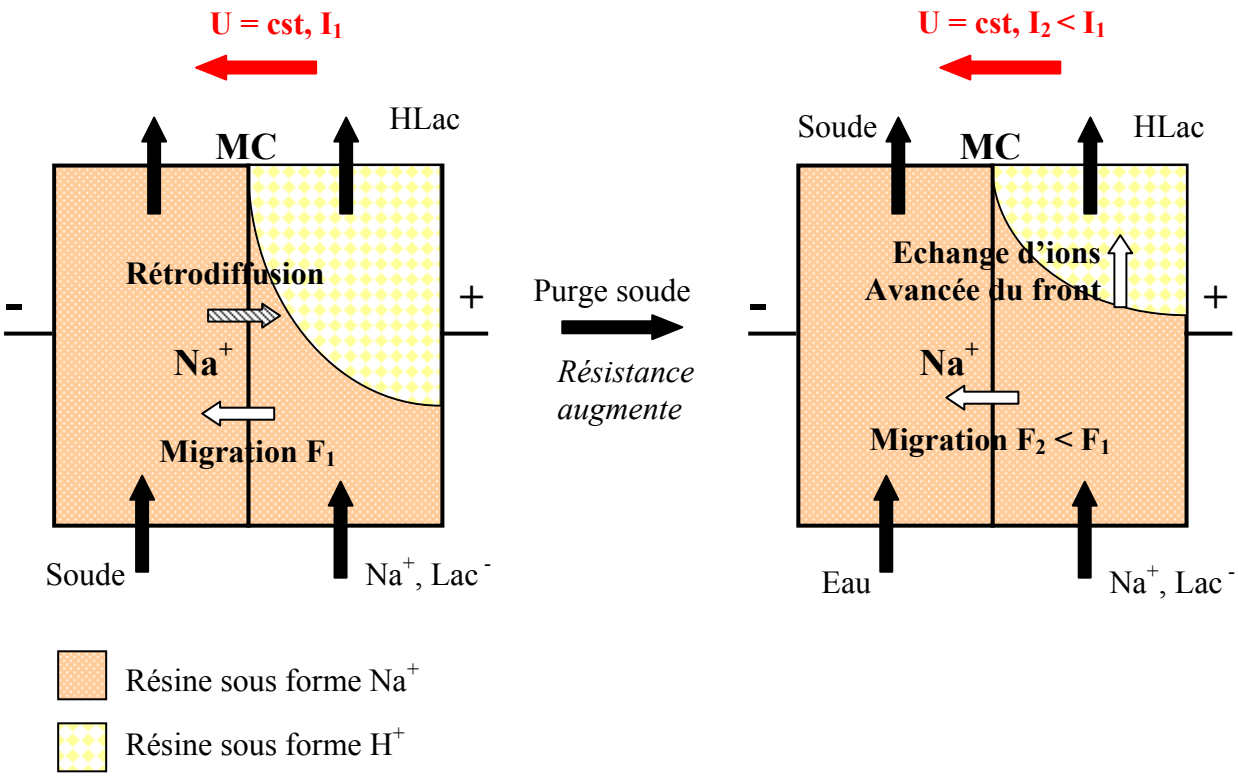


Figure III.27 *: Phénomènes consécutifs à la purge du compartiment soude*

Exemple *: Le phénomène précédent est observable sur la Figure III.26. A t = 1190 mn, on extrait 85 % du sodium du compartiment L_1 avec une intensité de 0.79 A. Le rendement faradique vaut 72 %. Après la purge du circuit, on mesure un taux de conversion extraction identique (1250 mn) avec une intensité de 0.42 A seulement . le rendement mesuré vaut alors 135 %.*

- **Compartiment « L_2» :** On n'observe ni accumulation, ni déminéralisation de Na dans ce compartiment. Le flux de migration de S_1 vers L_2 est égal au flux de migration de S_2 vers L_2. Cette égalité n'est pas affectée par la vidange du compartiment soude. Tout se passe comme si les ions Na^+ entrant dans ce compartiment ne faisaient que le traverser, et l'on n'observe pas de conversion proprement dite du flux de lactate entrant.
- **Compartiment « L_3» :** On observe une légère accumulation de Na dans ce compartiment, d'autant plus importante que la concentration de soude du côté cathodique est élevée. Les ions sodium ne sont donc pas extraits du flux de lactate entrant, et ce dernier est encore pollué par les Na^+ transférés depuis l'anode.

Globalement, on observe une conversion du lactate au cours de cette manipulation. La concentration en sodium passe de 0.127 N en entrée à 0.09 N en sortie. Ceci correspond à un rendement faradique d'environ 31 % avant t=1250 mn. Néanmoins, **cette conversion n'est due qu'à la seule extraction des ions dans le premier compartiment**. Dans le cas d'une mise en parallèle d'un nombre plus important de cellules unitaires, le conversion du lactate de sodium serait quasi-nulle.

D.2.3 Suivi de la manipulation côté soude

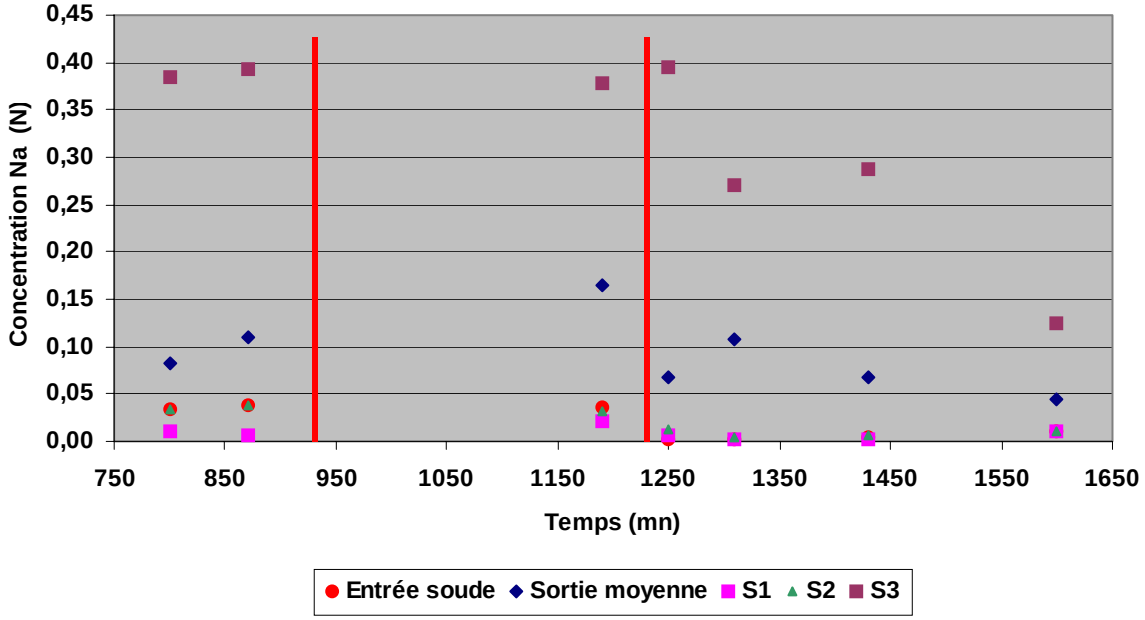


Figure III.28 : *Concentrations en Na en sortie des compartiments collecteurs lors de la manipulation en simple passe sur lit cationique côté lactate*

- **Volumes des batchs de soude :** 1) batch initial : 8.31 L ; 2) après première purge : 4.85 L ; 3) après 2ème purge : 8.72 L
- **Compartiment « S_1» :** Les ions Na transférés depuis le compartiment L_1 ne s'accumulent pas dans ce compartiment. Ils traversent celui-ci en direction de la cathode. On observe même une déminéralisation de l'effluent y circulant, c'est-à-dire que la soude ressort du compartiment moins concentrée qu'elle ne l'était à l'entrée.

- **Compartiment « S_2» :** On n'observe ni accumulation, ni déminéralisation de Na dans ce compartiment. Le flux d'entrée de Na (issu des compartiments L_1 et S_1 est égal au flux de sortie vers le compartiment L3

- **Compartiment « S_3» :** arrivés au bout du stack, et ne pouvant poursuivre leur progression, les ions sodium s'accumulent dans ce dernier compartiment uniquement. Il est seul responsable de la concentration de soude dans le circuit batch. Néanmoins, cette concentration est très faible.

D.2.4 Bilans de transfert

Le tableau III.7 résume les performances du procédé à t = 1190 mn, point typique du fonctionnement du système. Les paramètres électriques sont alors :

- U = 29.8 V
- I = 0.79 A (198 A/m^2)

} Le flux d'ions théorique vaut donc 8.2×10^{-6} mol/s pour chaque cellule unitaire (calculé selon I/F).

Le tableau se décompose en trois parties :

- Les concentrations d'entrée et de sortie et le débit de circulation pour chaque effluent
- Les flux d'entrée et de sortie pour chaque compartiment (soit concentration x débit). On déduit de cette valeur le flux d'extraction de Na (positif côté lactate, négatif côté soude lorsque le système fonctionne correctement. Dans le cas contraire, la valeur est notée en italiques). Le flux théorique induit par l'intensité aux bornes du système est également rappelé.
- Le rendement faradique (rapport des flux d'extraction réels et théoriques) et le taux de conversion du lactate de sodium en sortie de cellule. Du côté lactate, un rendement positif signifie une extraction de Na entre l'entrée et la sortie. Une extraction négative signifie que des Na supplémentaires viennent polluer l'effluent et que la concentration en Na est supérieure en sortie par rapport à l'entrée. Du côté soude, un rendement positif signifie une accumulation de Na entre l'entrée et la sortie. Une extraction négative signifie que les ions Na sont globalement extraits du compartiment et que la soude est moins concentrée en sortie par rapport à l'entrée.

	Comp. L_1	**Comp. S_1**	**Comp. L_2**	**Comp. S_2**	**Comp. L_3**	**Comp. S_3**	**Total**
C_{Na} (N) in	0.127	0.036	0.127	0.036	0.127	0.036	
C_{Na} (N) out	0.020	0.021	0.130	0.033	0.147	0.0378	
Débit (mL/mn)	3.3	3	3.4	3	3.3	2	
Flux in (10^{-6} mol/s)	6.9	1,8	7,1	1,8	7,0	1,2	**26**
Flux out (10^{-6} mol/s)	1.1	1	7.4	1,6	8.1	12.6	**32**
Flux d'extraction (10^{-6} mol/s)	5.8	*0.8*	*-0.3*	*0.2*	*-1.1*	-11.4	**Erreur 19 %**
Flux théorique (10^{-6} mol/s)	8.2	- 8.2	8.2	- 8.2	8.2	- 8.2	
Rendement faradique (%))	72	-9	-2	-2	-13	139	
Taux de conversion (%)	84		-2		-16		

Tableau III.7 : *Bilan des transferts ioniques de la manipulation simple passe sur lit cationique*

En conclusion, ces différentes observations signifient **qu'au sein d'un lit de résine cationique seule, la dissociation de l'eau nécessaire au remplacement des Na^+ par des H^+ ne se produit qu'à échelle très réduite**. Ce sont les H^+ directement issus des réactions d'oxydo-réduction aux électrodes qui permettent l'extraction des Na^+ dans le premier compartiment. En effet, la configuration EDI – lit cationique n'est constituée que de matériaux (résines et membranes) cationiques. L'absence d'interface bipolaire (membrane/résine ou résine/résine) ne permet donc pas l'obtention de zones dépourvues de contre-ions, comme au niveau de la jonction bipolaire. En conséquence, le champ électrique reste localement inférieur aux fortes valeurs observées dans les membranes bipolaires, ce qui explique que la dissociation EFE (« electric field-enhanced water dissociation (EFE) » (notion introduite au chapitre 1.3, paragraphe C.3) ne peut s'y produire.

D.3 Lit cationique en simple passe – lactate de sodium / H2SO4

La manipulation suivante a pour but de vérifier que c'est bien l'impossibilité de former des ions H^+ qui est responsable de la non-conversion du lactate de sodium en acide lactique dans les compartiments non-adjacents à l'électrode. Le mode opératoire consiste en une configuration à 6 compartiments en contre-courant identique à la précédente.

En L_1, L_2 et L_3, circule du lactate de sodium 0.123 N. En S_1, S_2 et S_3, circule de l'acide sulfurique 0.05 N initialement. Du fait de la conductivité élevée de la solution entrant du côté cathodique, la résistance du système est suffisamment faible pour que nous puissions travailler en simple passe des deux côtés. La cellule est remplie de résine cationique AMBERLITE 252, initialement sous forme Na^+ côté Lactate et H^+ côté H_2SO_4. Les paramètres opératoires choisis pour la manipulation sont les suivants :

- Traitement d'un effluent à 0.123 N de lactate de sodium.
- Initialement, H_2SO_4 dans le circuit collecteur
- Débit : 10 mL/mn (3*3.3) pour chaque effluent.
- L'intensité est imposée : I = 3 A. La tension est laissée libre.
- Surface échange = 3*40 cm^2

Nous avons laissé tourner la manipulation pendant près de 18h, afin d'atteindre l'équilibre du système. Les deux effluents circulant cette fois-ci en simple passe, nous pouvons observer un réel régime permanent du système.
Les flux d'ions Na^+ reportés dans le Tableau III.8 sont relevés à t = 1040 mn. Les paramètres électriques du système sont alors :

- U = 22.4 V
- I = 3 A (750 A/m^2)

} Le flux d'ions théorique vaut donc 3.1×10^{-5} mol/s pour chaque cellule.

	Comp. L_1	Comp. S_1	Comp. L_2	Comp. S_2	Comp. L_3	Comp. S_3	Total
C_{Na} (N) in	0.123	0	0.123	0	0.123	0	
C_{Na} (N) out	0.018	0.084	0.007	0.084	0.007	0.226	
Débit (mL/mn)	3.3	3	3.4	3	3.3	3	
Flux in (10^{-6} mol/s)	6.8	0	7	0	6.8	0	**20**
Flux out (10^{-6} mol/s)	1.0	4.2	0.4	4.2	0.38	11.3	**21**
Flux d'extraction (10^{-6} mol/s)	5.8	-4.2	6.6	-4.2	6.4	-11.3	**Erreur 5%**
Flux théorique (10^{-6} mol/s)	31	- 31	31	- 31	31	- 31	
Rendement faradique (%)	18.6	13.5	21.2	13.5	20.6	36.5	
Taux de conversion (%)	85		94		94		

Tableau III.8 : *Bilan de transfert du Na de la manipulation en simple passe sur lit cationique avec H_2SO_4 du côté cathodique*

Un taux de conversion moyen de 91% atteint en cours de manipulation (94 % dans les compartiments 2 et 3). On constate que cette fois **la conversion du lactate de sodium en acide se produit dans tous les compartiments, avec un rendement faradique identique à chaque fois**. Les H^+ présents dans le circuit cathodique chassent les ions Na^+ du lactate de sodium. En sortie du circuit cathodique, nous obtenons un mélange H_2SO_4/Na_2SO_4 difficilement valorisable. Ce mode opératoire ne répond pas à nos objectifs, mais il nous permet de vérifier que dans une configuration ne comprenant que des membranes cationiques en parallèle, la dissociation de l'eau est absolument nécessaire pour venir à bout de notre objectif.

Notons également que les rendements faradiques sont faibles (20 %) du fait de la forte intensité imposée aux bornes (3 A soit 750 A/m^2). Le lactate étant en effet converti quasi-complètement, le courant imposé est bien plus élevé que nécessaire, et l'efficacité peut être facilement optimisée en diminuant I. La même expérience réitérée avec une intensité imposée de 2A et 1A révèle respectivement des rendements faradiques moyens de 32 % (pour 94 % de conversion) et 66 % (pour 96 % de conversion).

D.4 Résultats en lit mélangé

D.4.1 Conditions opératoires

La configuration et les conditions de travail adoptées sont celles de la Figure III.25, à savoir : simple passe côté lactate et batch pour le circuit collecteur (soude). Cette fois, nous remplissons les cellules avec un lit mélangé de résine cationique (AMBERLITE 252) et anionique (AMBERLITE IRA 420).

NB : *le lit mélangé est obtenu avec un traitement préalable des résines, par ajout d'ATTAGEL 50 afin d'homogénéiser le mélange de résines. En effet, les grains de résine de polarité différente ont tendance à s'agglomérer sous l'effet de forces électrostatiques, rendant difficile un bon tassage du lit. L'ATTAGEL 50 est évacué par rinçage une fois le lit compacté dans la cellule.*

Dans le compartiment Lactate, la résine cationique est sous forme Na^+, la résine anionique sous forme lactate. Dans le compartiment Soude, la résine cationique est sous forme H^+, la résine anionique sous forme OH^-. Les paramètres opératoires choisis sont identiques à ceux de la manipulation sur résine cationique seule, à savoir :

- Traitement d'un effluent à 0.12 N de lactate de sodium en simple passe.
- Initialement, eau pure côté cathode, en batch.
- Débit : 10 mL/mn (3*3.3) pour chaque effluent.
- La tension imposée est constante : U = 30 V, l'intensité reste libre (max 3A)
- Surface échange = 3*40 cm^2

Nous avons laissé tourner la manipulation pendant près de 24h. Une vidange du compartiment soude (représentée en rouge sur les Figures suivantes) est effectuée en cours de manipulation : on remplace alors la soude accumulée par de l'eau pure afin de limiter le phénomène de pollution depuis le compartiment soude jusqu'au compartiment lactate voisin. La résistance du système augmente, et les profils de concentration en sodium fixé sur la résine des deux compartiments se modifient.

D.4.2 Suivi de la manipulation côté lactate

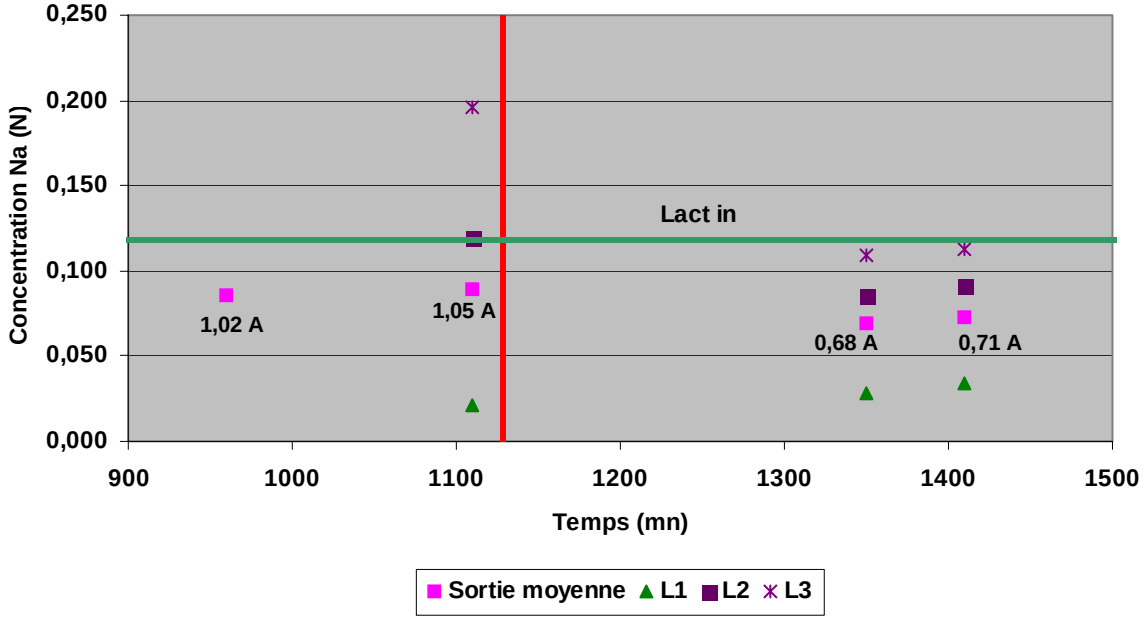


Figure III.29 : *Concentrations en Na en sortie des compartiments Lactate lors de la manipulation en simple passe sur lit mélangé*

- **Compartiment « L_1» :** A t=1110 mn, les ions Na sont extraits du compartiment adjacent à l'anode, avec un rendement faradique d'environ 50 %. Lorsque l'on vidange la soude du côté cathode pour remettre de l'eau pure, ce rendement faradique augmente jusqu'à plus de 72 %.
- **Compartiment « L_2» :** A t= 1110 mn, ce compartiment ne subit aucune conversion, mais après vidange du compartiment soude, la conversion reprend. On mesure un rendement faradique d'extraction d'environ 27 % par la suite, rendement qui diminue à nouveau quand la concentration en soude à l'entrée devient trop importante.
- **Compartiment « L_3» :** A t=1110 mn, on trouve plus de sodium en sortie qu'en entrée de compartiment, ce qui signifie que trop d'ions Na viennent le polluer depuis le compartiment soude. Après vidange de la soude, on observe une extraction du Na dans le troisième compartiment, comme dans les deux premiers, mais moins importante : le rendement mesuré est d'environ 9%.

Globalement, une conversion significative du lactate de sodium en acide est observée dans les trois compartiments à condition que la soude ne soit pas trop concentrée. Plus l'on s'éloigne de l'anode, plus l'efficacité d'extraction décroît, à cause de la pollution par les Na de la soude. Le rendement global observé atteint 36 % à t =1350 mn.

D.4.3 Suivi de la manipulation côté soude

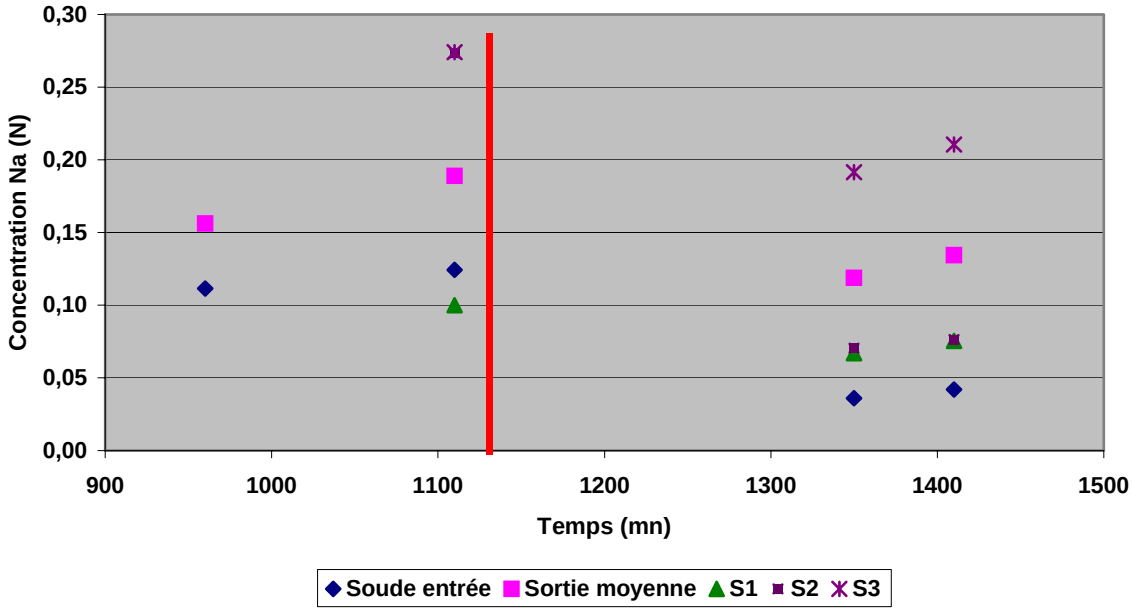


Figure III.30 : *Concentrations en Na en sortie des compartiments collecteurs lors de la manipulation en simple passe sur lit mélangé*

- **Volumes des batchs de soude :** 1) batch initial : 3.46 L ; 2) après première purge : 3.84 L
- **Compartiment « S_1» :** A t=1110 mn, les ions Na transférés depuis le compartiment « lactate 1 » ne s'accumulent pas dans le compartiment, et l'on observe même une déminéralisation de l'effluent y circulant, c'est-à-dire que la soude ressort du compartiment moins concentrée qu'elle ne l'était à l'entrée. Les ions Na traversent celui-ci en direction de la cathode. La soude est trop concentrée en entrée pour que le système fonctionne dans de bonnes conditions. Après vidange de celle-ci et remplacement par de l'eau pure, on observe comme désiré une accumulation de Na dans le compartiment, avec un rendement de 24 %.
- **Compartiment « S_2» et « S_3 » :** les ions Na extraits du lactate s'accumulent dans ces deux compartiments..

Globalement**,** la soude se concentre convenablement en cours d'opération. Ceci explique en partie la résistance moins élevée que lors de la même manipulation en lit cationique seul (voir aussi ***NB*** ci-dessous). On atteint une concentration de 0.19 N à t=1110 mn, concentration alors trop élevée qui pollue l'effluent lactate à traiter. Une vidange est nécessaire pour poursuivre le traitement.

Pour conduire idéalement ce process, il faudrait établir un mode « Feed and bleed » (voir vocabulaire au chapitre 1.2, paragraphe B.3) de manière à maintenir la concentration en soude constante dans le système à la valeur optimale de fonctionnement. La soude doit être suffisamment concentrée pour assurer une bonne conductivité dans la cellule, tout en restant en dessous d'un palier de manière à ce que le rendement faradique reste élevé. Dans cette

opération, il semble qu'une concentration d'environ 0.07 N (obtenue à t = 1350), c'est-à-dire environ 55 % de la concentration initiale en lactate, soit adéquate pour le procédé. Cette concentration-palier doit être déterminée pour chaque concentration de lactate traitée, mais doit préférablement rester inférieure à celle-ci pour un bon fonctionnement du procédé.

NB : *Nous avons pu observer dans les expériences précédentes que la résistance du lit mélangé est supérieure à celle du lit cationique seul. Le schéma suivant apporte une explication à ce phénomène :*

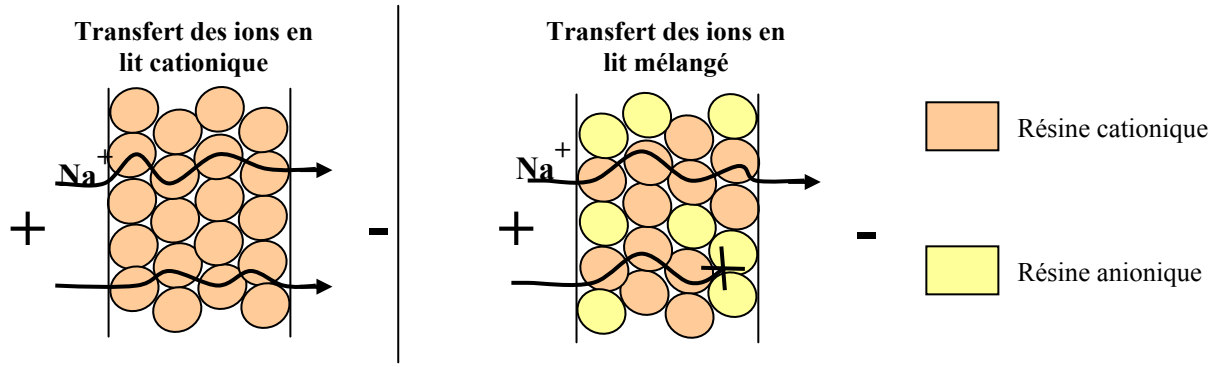


Figure III.31 : *Schématisation du transfert des ions Na à travers un lit cationique et un lit mélangé*

En lit cationique, les cations peuvent être transférés de bille à bille sans opposition. En lit mélangé, par contre, les inhomogénéités locales du lit rendent difficile la progression des ions d'un côté à l'autre du compartiment. Les cations peuvent en effet se retrouver bloqués par des amas de billes de résine anionique, et inversement pour les anions.

D.4.4 Bilans de transfert

Les flux d'ions Na^+ reporté dans le Tableau III.9 est relevé à t = 1350 mn, point caractéristique du fonctionnement du système.
Les paramètres électriques du système sont alors :

- U = 29.8 V
- I = 0.68 A (170 A/m^2)

} Le flux d'ions théorique vaut donc 7×10^{-6} mol/s pour chaque cellule.

Contrairement aux résultats obtenus en lit cationique seul, la conversion du lactate de sodium en acide lactique s'effectue dans les trois compartiments en lit mélangé. Cette conversion est la conséquence d'une **dissociation de l'eau au niveau des interfaces bipolaires du lit mélangé** capable d'apporter les H^+ nécessaires au remplacement des Na^+ dans le compartiment lactate, et les OH^- capables de former de la soude dans les compartiments cathodiques. Cependant, l'efficacité de conversion est décroissante au fur et à mesure que le compartiment est éloigné de l'anode.

	Comp. L_1	Comp. S_1	Comp. L_2	Comp. S_2	Comp. L_3	Comp. S_3	Total
C_{Na} (N) in	0.120	0.036	0.120	0.036	0.120	0.036	
C_{Na} (N) out	0.028	0.067	0.085	0.070	0.109	0.192	
Débit (mL/mn)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	
Flux in (10^{-6} mol/s)	6.6	2	6.6	2	6.6	2	**26**
Flux out (10^{-6} mol/s)	1.6	3.7	4.7	3.9	6.0	11	**30**
Flux d'extraction (10^{-6} mol/s)	6.2	-1.6	2.4	-1.8	0.8	-8	**Erreur 13 %**
Flux théorique (10^{-6} mol/s)	7	7	7	7	7	7	
Rendement faradique (%)	72	24	27.5	27	9	123	
Taux de conversion (%)	77		29		9		

Tableau III.9 : *Bilan de transferts de Na de la manipulation en simple passe sur lit mélangé*

D.5 Expérience d'EDMB en simple passe

L'objectif de cette manipulation en stack EDMB conventionnelle est de vérifier l'efficacité de la conversion du lactate de sodium compartiment par compartiment.
La configuration adoptée présente 6 compartiments (soit 3 * 2 cellules unitaires mises en parallèle). En L_1, L_2 et L_3 circule du lactate de sodium 0.122 N. En S_1, S_2 et S_3 circule de la soude 0.1 N initialement. Du fait de la conductivité élevée de la solution entrant du côté cathodique, la résistance du système est suffisamment faible pour que nous puissions travailler en simple passe des deux côtés. Les deux effluents circulent également à contre-courant comme indiqué sur la Figure III.31.
Les paramètres opératoires choisis pour la manipulation sont les suivants :

- Traitement d'un effluent à 0.122 N de lactate de sodium.
- Initialement, soude 0.1 N dans le circuit collecteur
- Débit : 10 mL/mn (3*3.3) pour chaque effluent environ
- La tension est imposée : U = 30 V, et l'intensité laissée libre
- Surface échange = 3*40 cm^2

Sans résine dans le système, on atteint rapidement le régime permanent. Nous avons laissé tourner la manipulation pendant près de 4h. Dans le Tableau III.10 est reporté le bilan de transfert des Na^+ à t = 225 mn, point caractéristique du fonctionnement du système. Les paramètres électriques du système sont alors :

- U = 30 V
- I = 0.85 A (212 A/m^2)

} Le flux d'ions théorique vaut donc $8.8.10^{-6}$ mol/s pour chaque cellule.

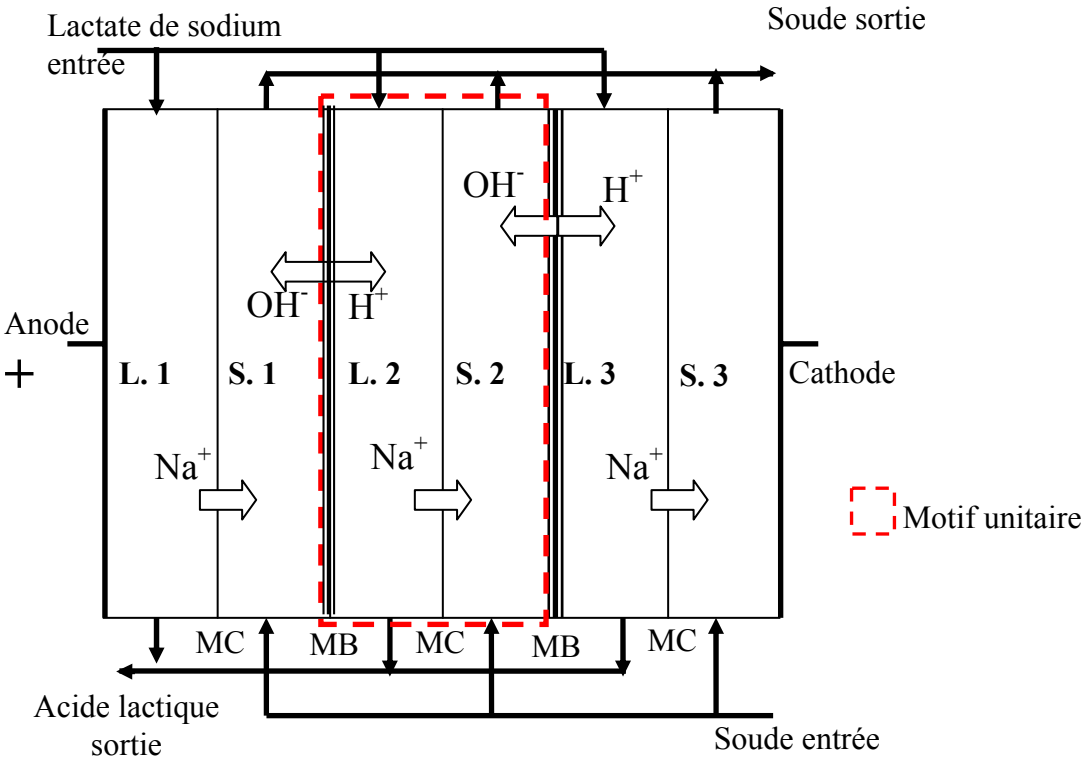


Figure III.31 : *Configuration de cellule – manipulation sur membranes bipolaires*

	Comp. L_1	Comp. S_1	Comp. L_2	Comp. S_2	Comp. L_3	Comp. S_3	Total
C_{Na} (N) in	0.122	0.092	0.122	0.092	0.122	0.092	
C_{Na} (N) out	0.031	0.188	0.021	0.215	0.022	0.213	
Débit (mL/mn)	3.6	3.8	3.4	3.6	3.0	2.9	
Flux in (10^{-6} mol/s)	7.3	5.8	6.9	5.6	6.1	4.4	**38**
Flux out (10^{-6} mol/s)	1.8	12	1.2	13	1.1	10	**37**
Flux d'extraction (10^{-6} mol/s)	5.5	-6.2	5.7	-7.4	5.0	-5.6	**Erreur 8 %**
Flux théorique (10^{-6} mol/s)	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	
Rendement faradique (%)	62	69	65	84	57	66	
Taux de conversion (%)	75		83		82		

Tableau III.10 : *Bilan de transferts du Na lors de la manipulation sur membranes bipolaires*

Nous pouvons constater que **le lactate de sodium est converti uniformément dans les trois compartiments.** Le rendement est compris entre 57 et 65 %, pour un taux de conversion moyen de 80 %.

D.6 Conclusion des expériences en simple passe

Le Tableau III.11 résume les performances de l'EDI sur lit mélangé et de l'EDMB.

		EDI – Lit mélangé	EDMB
Nb de cellules		3	3
Aire de membranes active	[m^2]	3*0.004	3*0.004
Densité de courant moyenne	[A/m^2]	170	212
Intensité moyenne	[A]	0.68	0.85
Résistance/cellule	[Ω/cell]	14.6	11.8
Estimation indus.	*[Ω/cell]*	*5.8*	*0.8*
Taux de conversion lactate	[%]	38	80
Na résiduel	[N]	0.074	0.025
Flux d'extraction de Na moyen	[$mol/m^2/h$]	2.3	4.9
Flux d'extraction théorique	[$mol/m^2/h$]	6.3	7.9
Efficacité moyenne du courant	[%]	36	61
Consommation d'énergie spécifique	[kWh/mol Na extrait]	0.73	0.43
Estimation indus.	*[kWh/mol]*	*0.29*	*0.03*

Tableau III.11 : *Comparatif des performances de l'EDI et de l'EDMB opérées en simple passe*

Les résultats précédents nous montrent qu'il est possible d'assurer la conversion du lactate de sodium en acide lactique via une configuration EDI à deux compartiments ne comprenant que des membranes cationiques. Les compartiments Lactate devraient alors idéalement être remplis d'un lit de résine cationique assurant la conductivité des ions Na à extraire, et les compartiments Soude d'un lit mélangé de résine cation-anion permettant la dissociation de l'eau.

Néanmoins, nous avons pu observer que le transfert polluant de Na compartiment à compartiment réduit l'efficacité de la conversion qui diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'anode. Ce phénomène limitant n'est pas observé lorsque l'on travaille en EDMB conventionnelle mais cette dernière se révèle à nouveau inefficace pour extraire les petites concentrations résiduelles de sodium. Par conséquent, la conversion moyenne du lactate de sodium est insatisfaisante vis à vis des objectifs que nous nous sommes fixés.

De fait, **les essais en simple passe n'ont pas révélé d'amélioration suffisamment intéressante apportée par l'EDI à deux compartiments vis à vis de l'EDMB**. La Figure III.32 résume les conclusions de cette série d'essai :

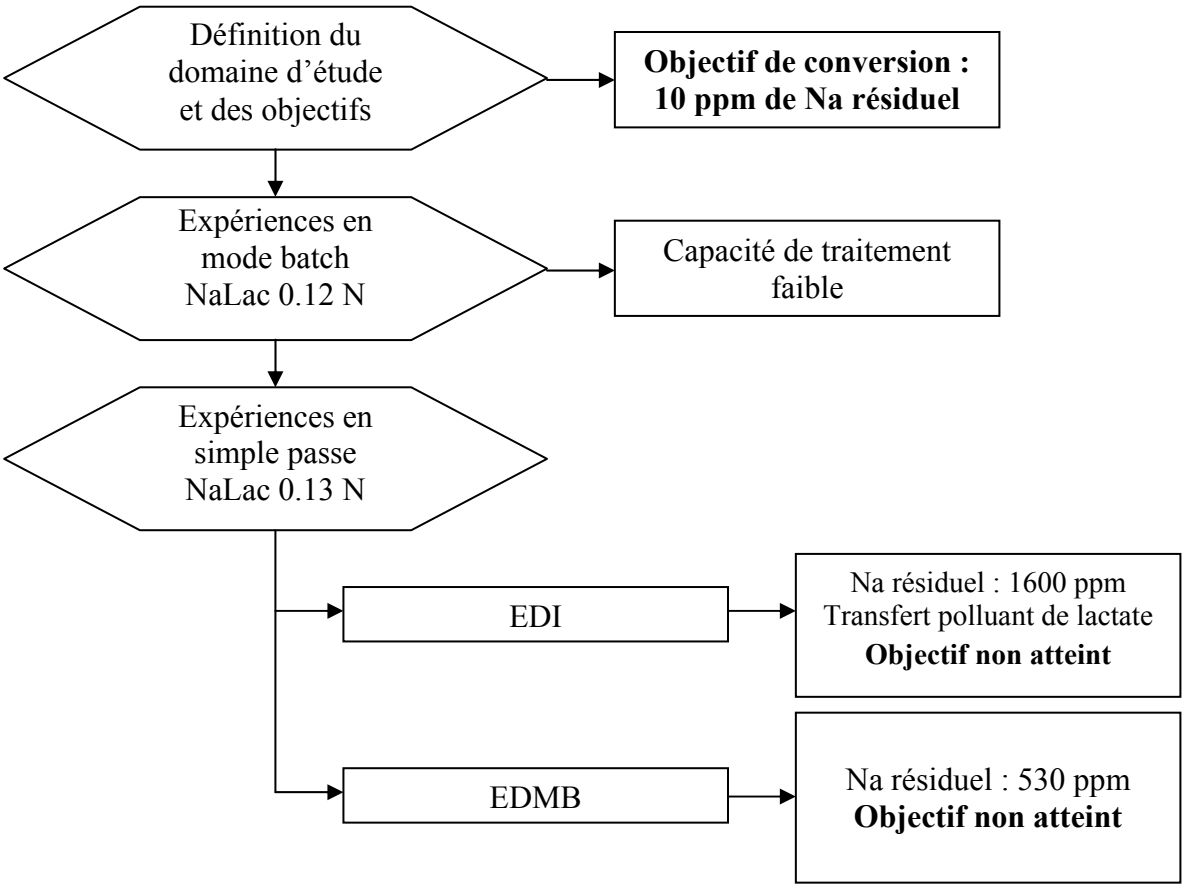


Figure III.32 : *Expériences en simple passe - synthèse*

Néanmoins, cette série d'expérience nous aura permis de mettre en évidence le phénomène de dissociation de l'eau au sein d'un lit mélangé de résine. Nous utiliserons cette propriété dans la suite de nos travaux.

E. Expériences d'EDI-MB

E.1 Description et objectif

E.1.1 EDI-MB

Les résultats précédents ont révélé l'apport avantageux des membranes bipolaires lors de notre étape de conversion.

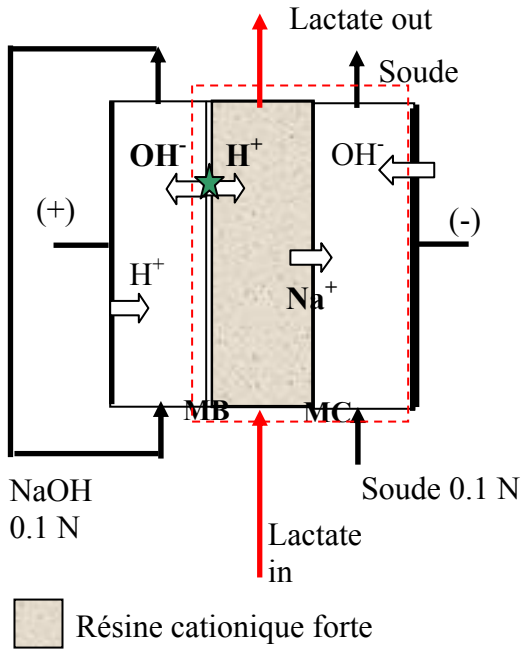


***Figure** III.32 : Principe de l'EDI-MB*

Nous allons poursuivre les recherches dans ce sens, en étudiant une configuration d'EDI-MB en simple passe, dans laquelle un lit de résine cationique est introduit dans le compartiment Lactate du procédé EDMB. L'objectif est d'atteindre un taux de conversion plus élevé que ceux obtenus en EDMB conventionnelle. Afin de pouvoir quantifier les éventuels phénomènes limitants du procédé, nous n'étudierons ici qu'une seule cellule unitaire. Comme nous l'avons vu précédemment, la mise en parallèle d'une telle cellule s'effectue sans perte d'efficacité majeure. Du côté anodique circule en batch de la soude 0.1 N environ, celle-ci assure la conductivité du courant dans le compartiment électrolytique, et simule la présence d'une cellule unitaire adjacente.

E.1.2 Principe du lit bipolaire

La membrane bipolaire est constituée de deux membranes cationique et anionique accolées; à l'interface entre les deux couches, des catalyseurs favorisent la dissociation de l'eau. Cette structure est similaire à celle d'un lit mélangé, siège de réactions de dissociation de l'eau, borné par deux membranes homopolaires, cationique et anionique. Nous appellerons « lit bipolaire » cette structure, représentée sur la Figure III.33.

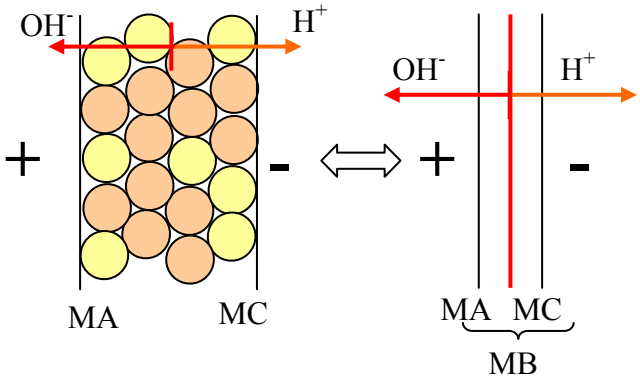


***Figure III.33 :** Principe du lit bipolaire (LB)*

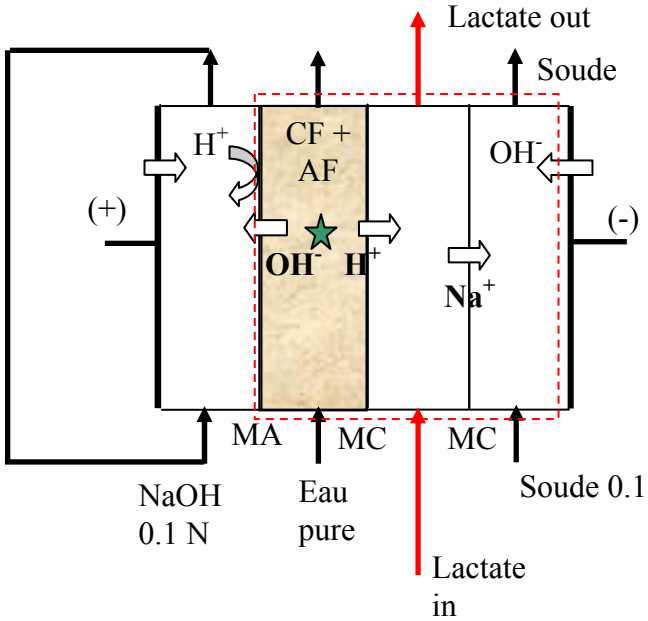
L'étude des transferts polluants à travers la membrane bipolaire sera menée par comparaison avec ceux intervenant à travers le lit bipolaire précédemment décrit. Pour cela, on remplace la MB par un LB dans la cellule : la configuration considérée est alors de type LB/MC et trois compartiments constituent le motif unitaire qui peut être empilé dans un stack (voir Figure III.34). De l'eau circule dans le lit bipolaire, et y est dissociée afin de fournir les protons nécessaires à l'extraction de Na^+ d'un côté, à la formation de soude de l'autre. L'inconvénient principal est de rajouter une épaisseur de compartiment par rapport à un stack EDMB conventionnel.

E.1.3 Configurations étudiées

L'objectif de la nouvelle série de manipulations est de comparer les performances du lit bipolaire à celles d'une membrane bipolaire, ainsi que leur influence respective sur les différents transferts polluants du procédé. Pour cela, quatre configurations différentes sont testées pour traiter un effluent de lactate de sodium à 0.123 N :

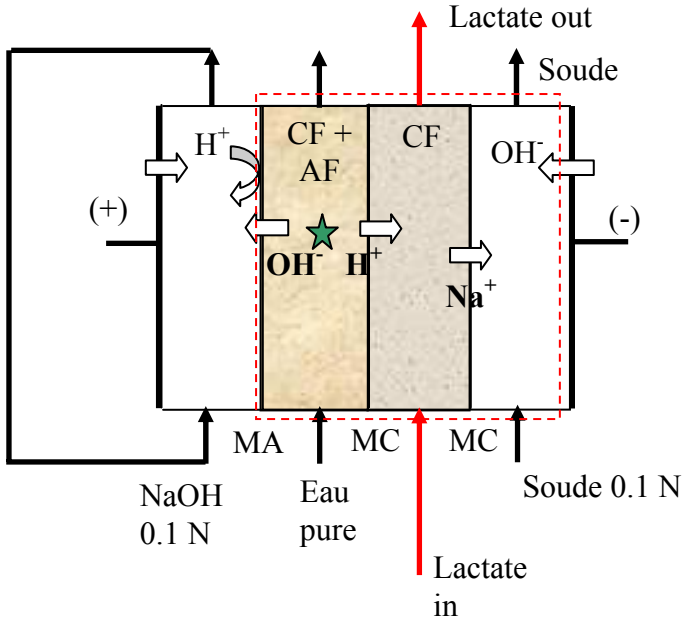
- Electrodialyse avec lit bipolaire (ED)
- Electrodéionisation avec lit bipolaire (EDI) : même configuration que la précédente, mais un lit de résine cationique (AMBERLITE 252) est introduit dans le compartiment Lactate
- EDMB : une membrane bipolaire remplace le compartiment de dissociation
- EDI-MB : même configuration que l'EDMB, mais un lit de résine cationique (AMBERLITE 252) est introduit dans le compartiment Lactate.

Toutes ces configurations sont schématisées sur la Figure III.34 ainsi que leurs conditions opératoires initiales respectives.



- Débit de lactate et de soude variable
- Débit du circuit cathodique et de l'eau pure : 30 mL/mn
- i = 375 A/m^2
- Surface échange 40 cm^2

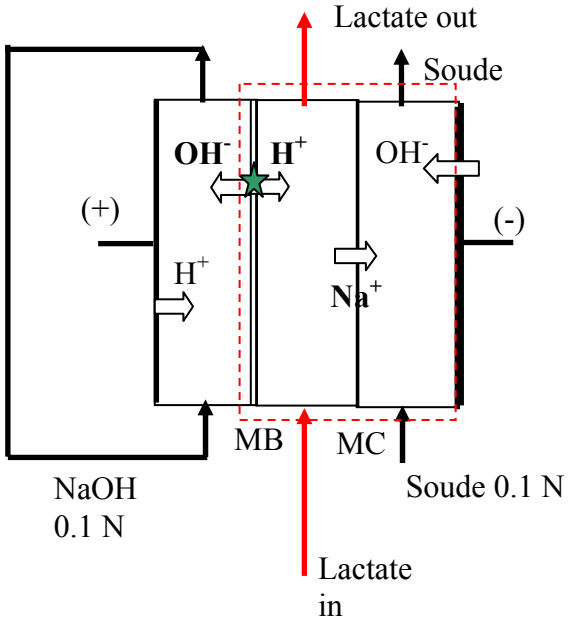
Electrodialyse avec lit bipolaire(ED)



- Débit de lactate et de soude variable
- Débit du circuit cathodique et de l'eau pure : 30 mL/mn
- i = 375 A/m^2
- Surface échange 40 cm^2
- Résine cationique sous forme H^+ dans le compartiment lactate à t = 0

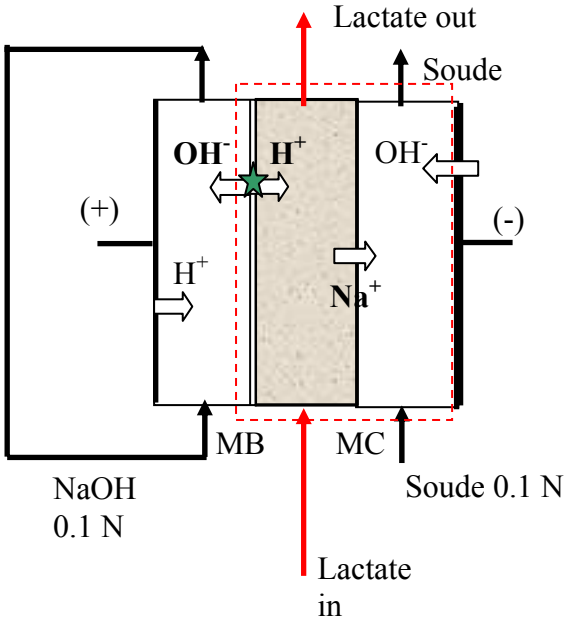
Electrodéionisation avec lit bipolaire (ED)

Figure III.34 *: Conversion de lactate de sodium 0.123 N*



- Débit de lactate et de soude variable
- Débit du circuit cathodique : 30 mL/mn
- i = 375 A/m^2 et 1000 A/ m^2
- Surface échange 40 cm^2

Electrodialyse à membrane bipolaire (EDMB)



- Débit de lactate et de soude variable
- Débit du circuit cathodique : 30 mL/mn
- i = 1000 A/ m^2
- Surface échange 40 cm^2
- Résine cationique sous forme H^+ dans le compartiment lactate à t = 0

Electrodéionisation à membrane bipolaire (EDI-MB)

E.2 Choix du lit mélangé

Les membranes que nous utilisons sont des Nafion 117, à base polymère fluoré et greffées avec des groupes sulfoniques. De même, la résine cationique que nous utilisons, une AMBERLITE 252 à base styrène-DVB, présente des groupements fonctionnels sulfoniques qui, comme on l'a vu (chapitre 1.1, paragraphe C.1), ne favorisent pas la dissociation de l'eau. Par conséquent, nous pouvons envisager de traiter les résines (et/ou les membranes) afin d'y intégrer un catalyseur de la dissociation. Pour cela, nous allons nous baser sur le protocole de Kang et al. (Kang, 2004 ; protocole fourni en Annexes D), initialement destiné à des membranes échangeuses d'ions. L'objectif est de fixer des ions Fer III sous forme Fe_2O_3 sur notre résine cationique, et de la silice sur notre résine anionique. On espère ainsi augmenter le taux de dissociation d'eau dans les compartiments où nous en avons besoin. De même, nous pouvons envisager de travailler avec des résines cationiques faibles qui contiennent des sites carboxyliques, plus propices à la dissociation de l'eau dans les membranes bipolaires.

De fait, trois types de lit mélangé ont été étudiés pour garnir le lit bipolaire.

- Un lit Cation fort (AMBERLITE 252) – Anion fort (AMBERLITE IRA 420)
- Un lit Cation faible (AMBERLITE IRC 84) - Anion fort (AMBERLITE IRA 420)
- Un lit Cation fort (AMBERLITE 252) – Anion fort (AMBERLITE IRA 420) modifié selon le protocole Kang.

Initialement, la résine cationique est sous forme H^+, la résine anionique sous forme OH^-.

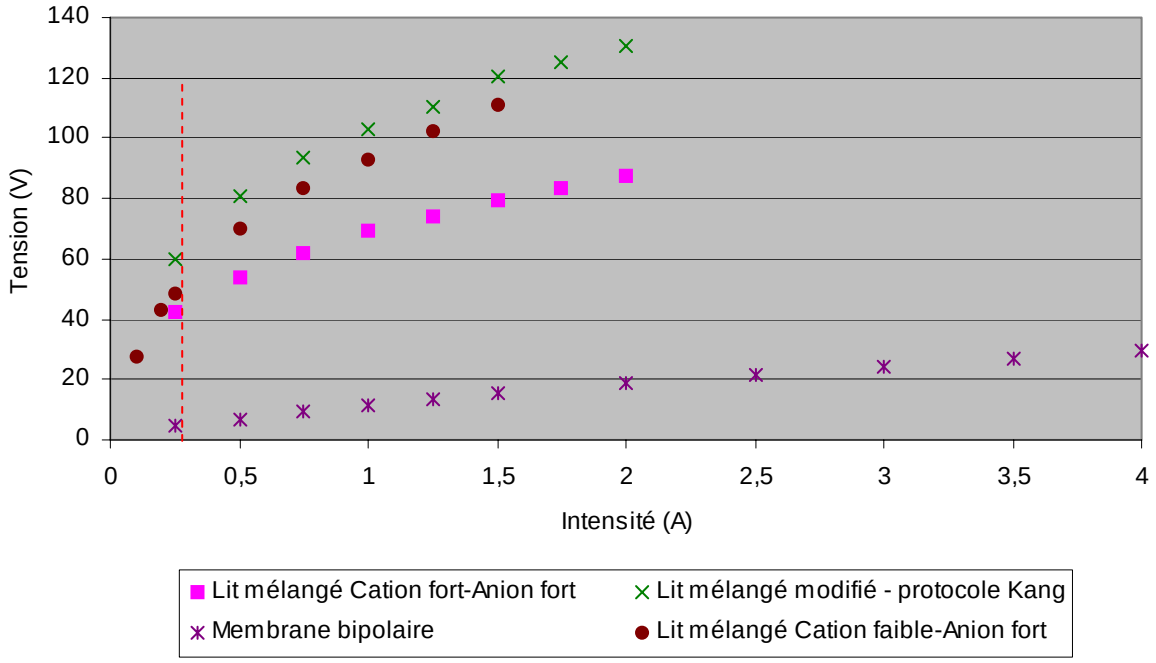


Figure III.35 *: Courbes U-I mesurées pour chaque type de lit bipolaire*

Les courbes U-I relevées pour les empilements relatifs à chaque type de lit montrent qu'il faut dépasser une certaine valeur seuil d'intensité (environ 0.25 A, soit 60 A/m^2) pour que la dissociation se produise efficacement dans un lit mélangé de résines. A dissociation égale (I fixée), on désire une résistance minimum afin de réduire les coûts énergétiques de l'opération.

Un simple lit Cation fort – Anion fort oppose moins de résistance à la dissociation que les deux autres lit : nous optons donc pour celui-ci dans la suite de ce chapitre. On suppose que la recombinaison plus rapide des ions H^+ issus de la dissociation avec les sites –COOH de la résine cationique faible ou les éléments ferriques des résines modifiées selon le protocole Kang explique ce phénomène. De plus, on observe sans équivoque une résistance très supérieure du lit mélangé par rapport à celle de la membrane bipolaire : l'empilement avec le lit bipolaire est environ quatre fois plus résistif à 2 A que celui d'EDMB.

E.3 Résultats

E.3.1 Taux de conversion

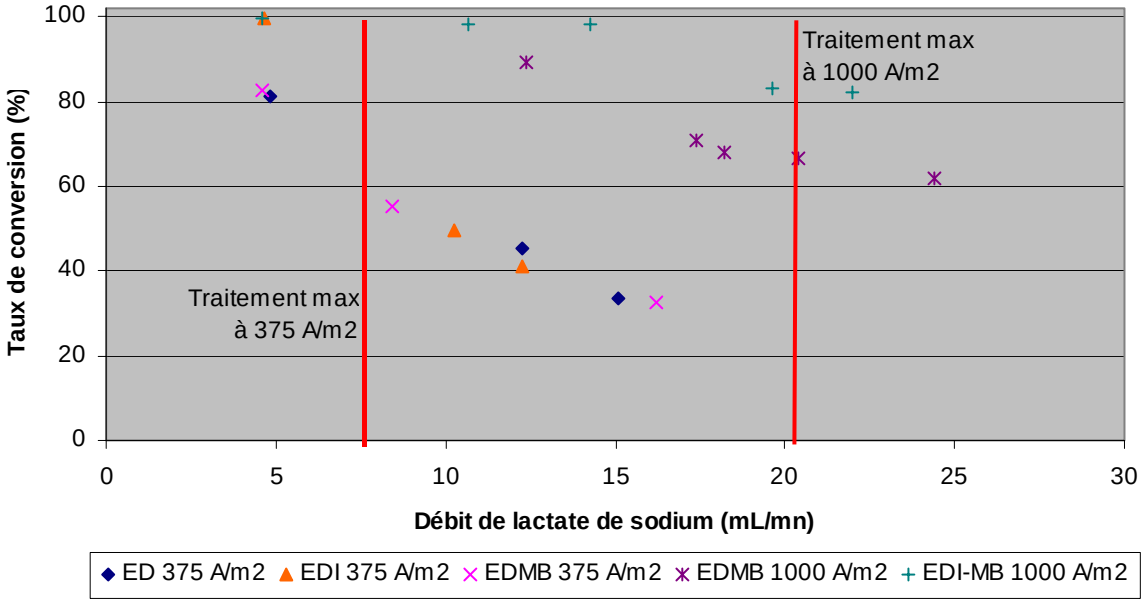


Figure III.36 : *Influence du débit sur le taux de conversion*

La Figure III.36 reporte les taux de conversion mesurés pour plusieurs débits de lactate de sodium. Deux groupes de points se distinguent logiquement : ceux obtenus en opérant à 1.5 A (375 A/m^2) et les autres à 4 A (1000 A/m^2). Il y a, pour chaque intensité de travail donnée, un débit maximal de lactate de sodium convertissable à 100 % en simple passe : ce débit dépend de la loi de Faraday. En effet, on ne peut pas extraire plus de Na^+ que l'on ne produit de H^+. Ces limites de traitement maximal sont également indiquées sur la Figure III.36, pour nos deux intensités de travail. Pour comparer efficacement les différents résultats entre eux, nous pouvons introduire le facteur adimensionnel D' = Débit de lactate / Débit maximal traitable, appelé **« débit réduit »,** afin de rapporter les deux groupes de point sur la même échelle, comme représenté sur la Figure III.37.

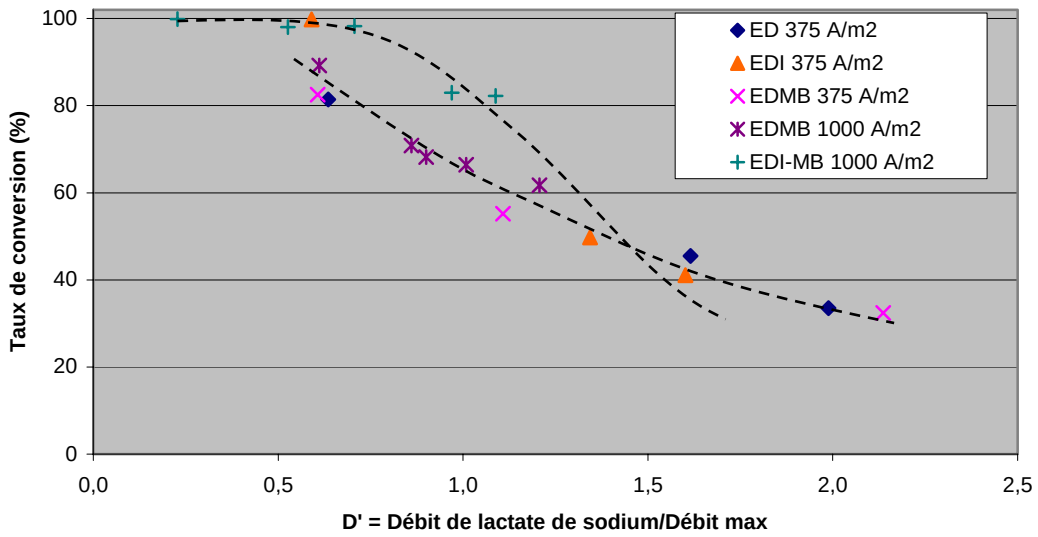


Figure III.37 : *Influence du « débit réduit » sur le taux de conversion et tendance des résultats obtenus lors des manipulations d'EDI et d'EDI-MB d'une part, et d'ED et d'EDMB d'autre part.*

Plusieurs observations découlent de ces deux courbes :

- A intensité égale, le taux de conversion diminue quand le débit augmente : en effet, une quantité plus importante d'ions à extraire circule dans la cellule alors que la capacité d'extraction elle-même ne change pas.

- En EDMB conventionnelle, à « débit réduit » égal, on obtient une conversion légèrement supérieure (et donc une meilleure efficacité) en travaillant à densité de courant plus élevée. Par exemple, à D' = 1.1, on convertit le lactate de sodium à 64 % (Rf = 70.5 %) à 1000 A/m^2, et seulement à 55.2 % (Rf = 61 %) à 375 A/m^2.

- A 375 A/m^2, l'ED et l'EDMB ne permettent pas de dépasser un taux de conversion de 89 %, même à faible débit. En EDI, par contre, on arrive à extraire 99.8 % des ions Na (6 ppm de Na résiduels) en travaillant à moins de 4.6 mL/mn (D' = 0.6). Pour des débits plus élevés, l'EDI n'apporte pas d'avantage significatif par rapport aux techniques sans résine.

- Les tendances obtenues pour l'EDI et l'ED semblent différer (voir allures des courbes tracées Figure III.37). En ED, l'allure de la courbe est convexe sur toute la gamme étudiée. Aucun point n'est mesuré pour D' < 0.5, gamme où les débits deviennent trop faibles. En EDI, trois zones se distinguent :
    - **pour des « débits réduits » inférieurs à 0.7, l'introduction de résine permet une conversion du lactate de sodium très poussée**: on observe donc un palier correspondant à un résidu très faible en sodium dans l'effluent final. 99.9 % des ions Na sont extraits à 4.6 mL/mn (D' = 0.2 ; 1 ppm de Na résiduel), et encore plus de 98 % à 14.3 mL/mn (D' = 0.7; 50 ppm de Na résiduels).

- Pour 0.7 < D' < 1.2, le taux de conversion décroît. On observe un point d'inflexion. A 1000 A/m^2, on observe clairement une amélioration du taux de conversion en EDI-MB par rapport à ceux atteints en EDMB conventionnelle, et ceci sur la gamme de débit D' < 1.1.
- Pour D' > 1.2, les résultats semblent identiques avec ou sans résine dans le compartiment : la solution n'est pas assez convertie et reste suffisamment conductrice pour que les résines soient avantageuses dans ce cas.

E.3.2 Flux d'extraction

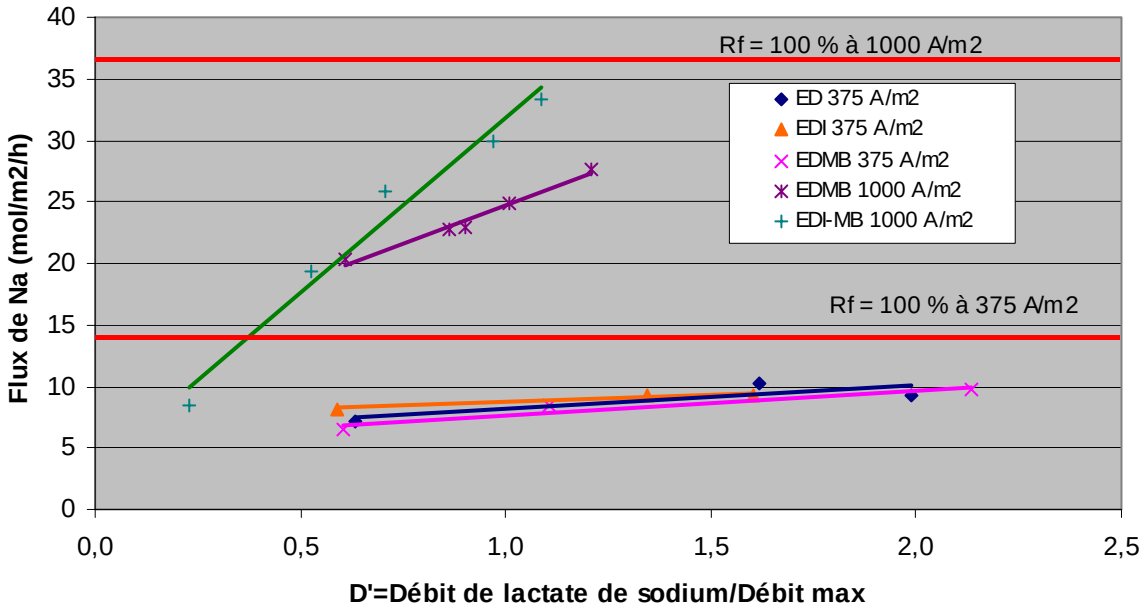


Figure III.38 : *Influence du débit réduit sur le flux de sodium extrait*

La Figure III.38 reporte les flux de Na^+ extrait mesurés en fonction de l'indice de débit D' préalablement défini. Ici encore, deux groupes de point se distinguent en fonction de l'intensité de travail. Les limites de traitement maximal (correspondant à un rendement faradique de 100 %) sont également indiquées : on peut déduire le rendement faradique de chaque point opératoire en rapportant ceux-ci à la droite limite correspondante. Le flux d'ions extraits et le rendement faradique augmentent avec le débit de circulation (y compris pour D' > 1). Deux explications permettent notamment d'expliquer ce phénomène :

- *Hydrodynamique*

L'hydrodynamique du système est améliorée à débit plus élevé : la turbulence de l'écoulement est augmentée, et l'épaisseur de la couche limite réduite à débit plus élevé. Cependant, les conditions auxquelles nous avons travaillé induisent un écoulement toujours laminaire dans le compartiment. L'efficacité du système augmenterait avec un régime turbulent.

***NB** : le régime d'écoulement de la solution dans la cellule remplie de résine est déterminée par le diamètre de grain. Le nombre de Reynolds s'exprime selon* $\mathrm{Re}=\frac{\rho u d_g}{\mu}$ *(avec ρ : masse volumique de la solution [kg/m³] ; u : vitesse intersticielle du fluide [m/s]; d_g : diamètre de la particule(m) et μ : viscosité dynamique [Pa.s]). En effectuant un calcul approximatif avec les propriétés de l'eau (ρ = 1000 kg/m³ , μ = 10^{-3} Pa.s, et $d_g = 7\times10^{-4}$ m pour la résine) on établit le tableau III.12 en calculant le nombre de Reynolds dans notre compartiment lactate en fonction du débit.*

Débit [mL/mn]	*5*	*10*	*15*	*20*
Re	*0.97*	*1.9*	*2.9*	*3.9*

***Tableau III.12:** Calcul du nombre de Reynolds pour différentes valeurs du débit*

➢ *Distribution du courant*

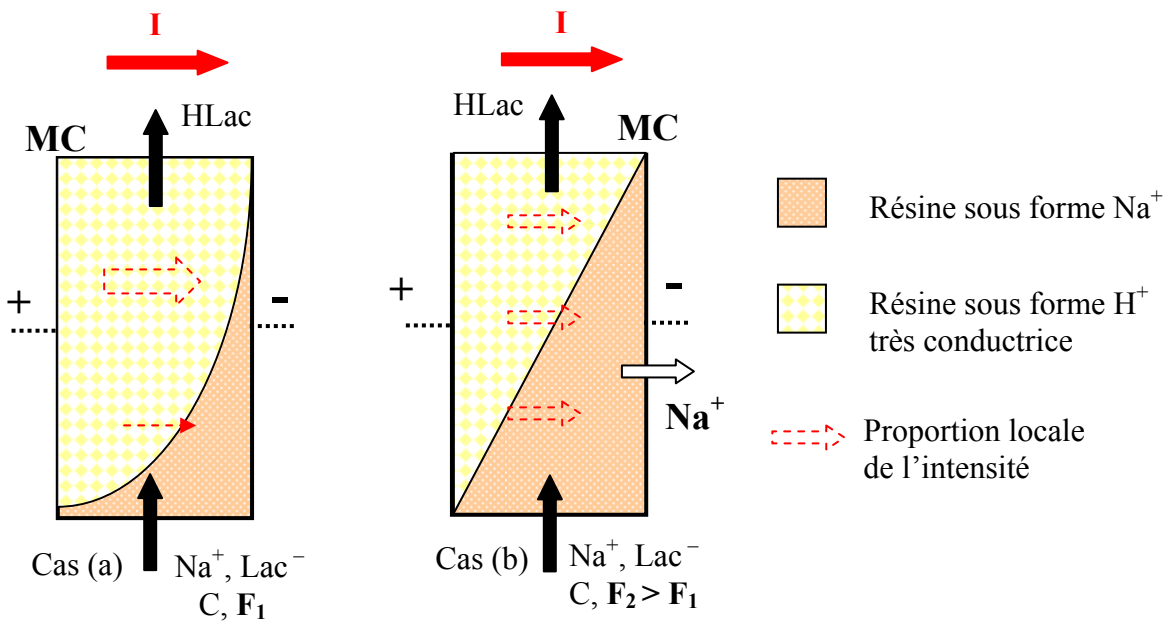


***Figure III.39 :** Représentation des profils de concentration dans le compartiment lactate à débit de lactate de sodium variable (cas (a) : F_1 ; cas (b) : $F_2>F_1$)*

La Figure III.39 illustre la discussion suivante. Soit deux débits de travail F_1 et F_2 ($F_2 > F_1$), suffisamment faibles pour que le taux de conversion du lactate de sodium soit identique dans les deux cas, toutes autres conditions (intensité et concentration) égales par ailleurs.

- Cas (a) : A débit F_1, le front de sodium s'amenuise rapidement sur la hauteur du compartiment, et une importante fraction de la résine se trouve sous forme H^+. Deux zones se distinguent nettement : une zone résistive majoritairement sous forme Na^+ (entrée de compartiment) et une autre de conductivité plus élevée majoritairement sous forme H^+. Le courant a tendance à emprunter le chemin le moins résistif à l'intérieur du compartiment : l'intensité se distribue donc préférentiellement sur la fraction H^+ de la résine, zone où il ne reste que peu de Na^+ à extraire. Le rendement faradique est donc faible dans cette zone.

- Cas (b) : A débit F_2 plus élevé, le front de sodium est plus étalé, et l'on minimise le gradient de conductivité sur la hauteur du compartiment. Le courant est distribué plus équitablement sur toute la hauteur du compartiment, donc son utilisation est plus efficace pour la conversion.

Dans le cas où le gradient de concentration en Na^+ entre l'entrée et la sortie du compartiment induit un gradient de conductivité trop élevé dans la cellule, il peut être préférable de ne pas effectuer l'opération en une seule cellule, mais d'opérer en mettant deux cellules en série dans lesquelles le courant serait plus efficacement utilisé.

E.3.3 Transferts polluants

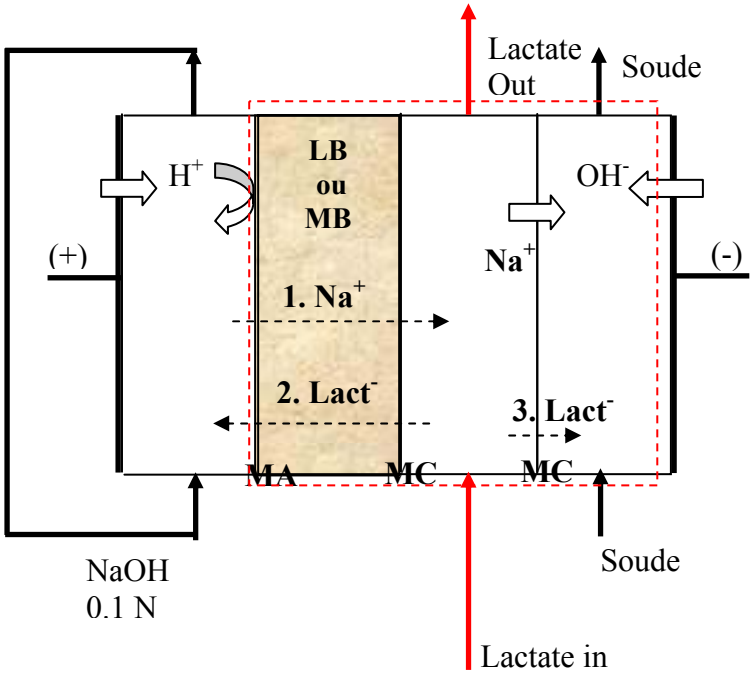


Figure III.40 *: Visualisation des trois transferts polluants mesurés à travers la membrane ou le lit bipolaire (MB et LB)*

Trois types de transferts limitants ont pu être mesurés grâce au montage mis en place. Ils sont schématisés et numérotés sur la Figure suivante. On établit grâce aux résultats expérimentaux le Tableau III.13 qui résume les fuites en ions ainsi que les valeurs correspondantes de nombre de transport polluant à travers les membranes :

- t_+^{MA} : Nombre de transport des cations à travers la membrane anionique
- t_-^{MC} : Nombre de transport des anions à travers la membrane cationique

	Transfert 1 Na : Anode → Lactate		Transfert 2 Lactate → Anode		Transfert 3 Lactate → Cathode
	Fuite	t_+^{MA}	Fuite	t_-^{MC}	Fuite par ΔC_{Lact-}
	[mol/mn]	*[%]*	*[mol/mn]*	*[%]*	*[mol/mn]*
ED 375 A/m²	1.7×10^{-4}	18.2	/	/	/
EDI 375 A/m²	1.6×10^{-4}	17.4	2.8×10^{-5}	3	0.2×10^{-6}
EDMB 375 A/m²	2×10^{-4}	21.1	1×10^{-5}	1	5.1×10^{-6}
EDMB 1000 A/m²	6.4×10^{-4}	25.8	2.8×10^{-5}	1.1	3.8×10^{-6}
EDI-MB 1000 A/m²	3.9×10^{-4}	15.6	0.6×10^{-5}	0.2	1.4×10^{-6}

Tableau III.13 : Transferts polluants à travers les lit/membrane bipolaires

- **Transfert n°1** : sous l'effet du courant, les ions sodium peuvent traverser l'interface bipolaire séparant le compartiment Soude d'une cellule unitaire vers le compartiment Lactate de la cellule adjacente. Une permsélectivité imparfaite de la membrane bipolaire ou de la membrane anionique explique ce transfert non désiré. Dans notre cellule, deux effets révèlent le phénomène. Primo, dans le compartiment anodique, on observe en cours d'opération une diminution de la concentration en soude. Deuxio, le flux d'extraction de Na hors du compartiment Lactate est inférieur au flux arrivant réellement dans le compartiment cathodique : les Na^+ supplémentaires proviennent du compartiment anodique. C'est le transfert polluant principal du procédé : en effet, les résultats (Tableau III.13) nous montrent que la membrane anionique, comme la face anionique de la membrane bipolaire n'est sélective aux anions qu'à hauteur de 80 % environ. La fuite en cations à travers ces membranes s'accroît également avec l'intensité imposée. Notons toutefois que l'on fabrique aujourd'hui des membranes aux performances améliorées présentant une meilleure permsélectivité (> 90 %).

- **Transfert n°2** : sous l'effet du courant, les ions lactate peuvent traverser l'interface bipolaire séparant deux cellules unitaires, et polluer la soude dans le compartiment anodique. Le phénomène reste cependant de faible ampleur (fuite 10 fois moindre que celle en cations à travers les membranes anioniques) car la permsélectivité des membranes cationiques est meilleure que celle des membranes anioniques. Nous avons ainsi mesuré une sélectivité d'environ 97 % pour la membrane Nafion 117, et supérieure à 99 % pour la face cationique de la membrane bipolaire.

- **Transfert n°3** : sous l'effet du gradient de concentration ΔC_{Lact-} entre les deux compartiments de la cellule unitaire, les ions lactate peuvent traverser la membrane cationique dans le sens contraire à la migration et polluer la soude du compartiment cathodique. Cette perte en lactate reste minoritaire vis à vis des autres transferts polluants (10 fois moindre que la perte en lactate par migration sous l'effet du champ électrique).

- Le transfert par diffusion de sodium depuis la soude cathodique vers le lactate de sodium ne peut être évalué avec cette manipulation.

Compte tenu de ces résultats, la présence du lit mélangé supplémentaire dans la cellule unitaire s'avère inefficace pour contrer les transferts polluants de l'EDMB. Ses performances ne peuvent compenser les difficultés engendrées par sa résistance très élevée par rapport aux autres compartiments (voir Figure III.35) : une hausse de température d'environ 20 à 30°C et un coût prohibitif pour un apport minime invalident son utilisation dans un stack industriel. **L'EDI-MB est donc le procédé le plus efficace pour atteindre des taux de conversion satisfaisant nos exigences.**

E.3.4 Consommation énergétique

Seules les consommations électriques des expériences effectuées en électrodialyse à membranes bipolaires seront prises en compte par la suite. La consommation électrique doit être réévaluée pour obtenir une estimation industrielle. Le facteur de correction apporté aux valeurs de résistance mesurées est établi comme suit :

- Soustraction de la contribution du compartiment anodique à la résistance : ce dernier ne fait pas partie de la cellule unitaire.
- Correction d'un facteur 1/15 pour les cellules non remplies de résine (on considère une épaisseur de 1 mm pour ces cellules dans un stack industriel).
- Correction d'un facteur 1/2.5 pour les cellules non remplies de résine (on *considère une épaisseur de 6 mm pour les cellules EDI dans un stack industriel)*

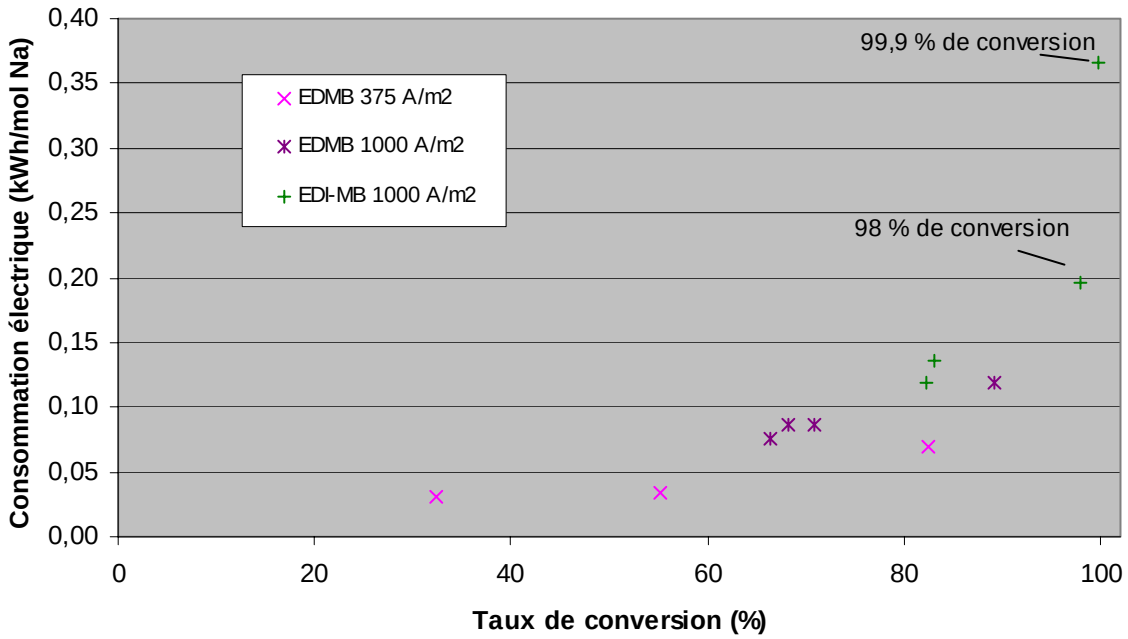


Figure III.41 : *Evaluation de la consommation énergétique en fonction du taux de conversion à atteindre*

Pour un même taux de conversion, la consommation électrique est moindre à plus faible intensité. De plus, l'introduction d'un compartiment résine plus large en EDI-MB augmente la résistance du système (dans la gamme de concentration étudiée). Dans notre cas, jusqu'à 82 % de conversion, il est plus avantageux de travailler en EDMB à 375 A/m^2. On relève alors une consommation comprise entre 0.02 et 0.07 kWh/mol de Na extraite. Notons que ces valeurs sont supérieures à celle obtenue au paragraphe D.6 (0.024 kWh/mol pour un taux de conversion de 88 % en EDMB simple passe) car nous travaillons à 375 A/m^2 au lieu de 212 A/m^2. De même, l'EDMB à 1000 A/m^2 est plus coûteuse : nous avons atteint 90 % de conversion pour une consommation d'environ 0.12 kWh/mol de Na (R_f = 54 %).

Enfin, seule l'EDI-MB à 1000 A/m^2 permet d'accéder à de forts taux de conversion, mais pour de faibles rendements faradiques. L'apport énergétique nécessaire croît exponentiellement : il faut 0.20 kWh/mol de Na pour convertir le lactate à 98 % (R_f = 52 %) ,

et 0.36 kWh/mol à 99.9 % (23 %). **Il est possible d'optimiser ce procédé en réduisant l'intensité de travail.**

F. Conclusion

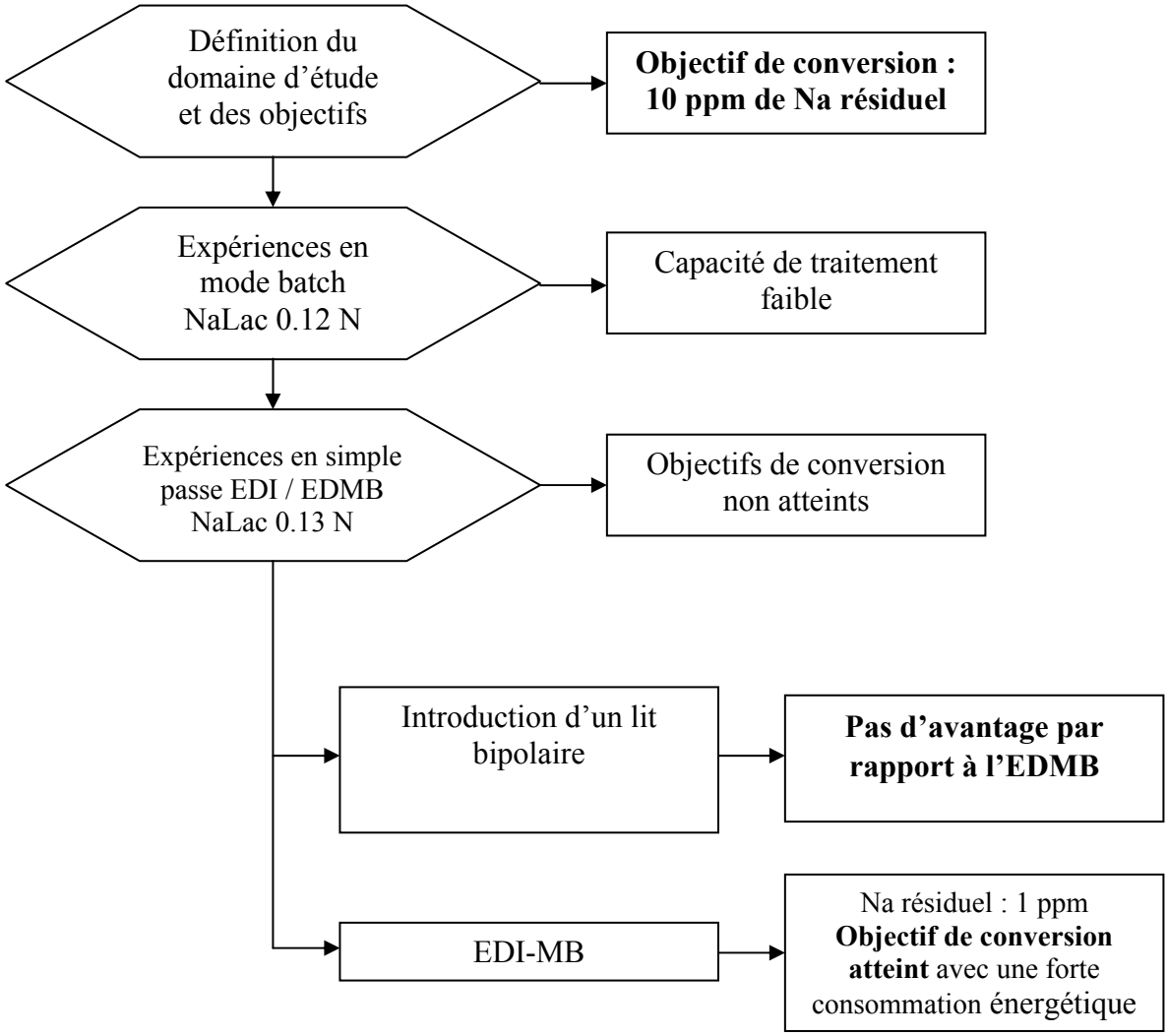


Figure III.42 : *Manipulations d'EDI-MB - Synthèse des résultats obtenus*

La Figure III.42 résume les résultats obtenus aux différentes étapes de notre démarche.Plusieurs enseignements sont à tirer de cette étude de laboratoire.

- L'étude préliminaire (paragraphe B) a permis de définir un objectif de conversion ainsi qu'une gamme de travail favorable en électrodéionisation ([0-0.127 N]).

- Les expériences en mode batch (paragraphe C) ont révélé des performances insatisfaisantes, à cause d'une régénération insuffisante des billes de résine en sortie de colonne, et d'une productivité trop faible vis à vis de notre produit d'étude, qui se fabrique à des tonnages conséquents au niveau industriel.

- Nos expériences en simple passe (paragraphe D) ont mis en évidence le phénomène de dissociation de l'eau dans un lit mélangé de résine : ce phénomène souvent admis, mais peu exploré de manière expérimentale, est une composante fondamentale des systèmes d'EDI conventionnelle (commercialisés pour l'obtention d'eau ultra-pure, notamment).

- L'EDI à deux compartiments (motif MC/MC) (paragraphe D) est invalidée par nos expériences : la pollution compartiment à compartiment à travers les membranes cationiques ne permet pas d'atteindre les forts taux de conversion espérés. La présence de barrières bipolaires au sein d'un procédé d'EDMB permet de pallier à cette difficulté : cependant, son domaine d'efficacité se restreint à des taux de conversion inférieurs ou égaux à 90 % (pour un coût de 0.12 kWh/mol). Au-delà, le stack devient trop résistif pour permettre de poursuivre l'extraction des ions sodium de façon économiquement viable.

- Les résultats obtenus lors du couplage échange d'ions-membranes bipolaires au sein d'un stack d'EDI-MB (paragraphe E) montrent que ce procédé est le plus efficace pour atteindre une conversion quasi-totale. Environ 99.9 % des ions Na^+ ont pu être extraits lors de nos expériences, au prix d'une consommation énergétique élevée (0.36 kWh/mol) qui semble toutefois optimisable. Cependant, la permsélectivité des membranes bipolaires reste imparfaite, et nous avons mesuré des fuites importantes en cations à travers la face anionique de la MB. Le lit bipolaire (introduit au paragraphe E) ne permet pas quant à lui de pallier à ces difficultés. Aussi, l' acceptation à grande échelle du procédé d'EDMB est étroitement liée aux futures améliorations des propriétés des membranes bipolaires.

Enfin, une discussion s'impose sur le choix de notre produit de travail :

- Nous avons œuvré lors de nos expériences de laboratoire à 0.12 N de lactate de sodium, afin de se placer dans une zone favorable à l'électrodéionisation. Au delà du point d'isoconductivité du lactate de sodium (0.127 N), le lit de résine ne présente qu'un avantage limité sur l'opération. Cette concentration est encore relativement faible par rapport aux conditions industrielles de production d'acide lactique, qui avoisinent généralement 1.5 N. Au vu du coût électrique élevé de l'opération d'EDI-MB, il ne semble pas réaliste de vouloir traiter l'intégralité d'une telle concentration en simple-passe via ce procédé.

- De plus, nous n'avons travaillé qu'avec des solutions pures en entrée de cellule (x_{Na} = 1) : or, l'isotherme d'équilibre apparent (voir Figure III.5) montre que le système est plus efficace dans la zone x_{Na} = [0-0.1], où une forte proportion de la résine en équilibre se trouve sous forme H^+, plus conductrice que sous la forme Na^+. Introduire un mélange acide lactique – lactate de sodium converti à 90 % en entrée du compartiment d'EDI-MB permettrait d'opérer dans des conditions de conductivité très favorables à l'extraction des cations sur toute la longueur du compartiment.

- Au vu des précédentes réflexions, il serait judicieux d'expérimenter le traitement par EDI-MB du produit issu du couplage fermenteur-REED-EDMB (Chapitre 2) qui présente les caractéristiques requises (voir Tableau II.7) : 0.01 N de Na résiduel, et x_{Na} = 0.014.

Chapitre 4
Elaboration d'un modèle de simulation de l'EDI

Sommaire

A. Description du problème physique 214
A.1 Objectif 214
A.2 Hypothèses 214
A.3 Représentation schématique 216
A.4 Définition des variables du problème 216

B. Calcul des paramètres électriques 217
B.1 Calcul des nombres de transport 217
B.2 Calcul de la conductivité du lit 217
B.3 Détermination de la conductivité de la phase solide 218
B.4 Détermination des mobilités 218
B.5 Détermination du couple I-E 218

C. Mise en équation 219
C.1 Bilans de matière 219
C.1.1 Bilan sur Na^+ 219
C.1.2 Bilan sur le lactate 219
C.1.3 Electroneutralité 219
C.2 Equilibre d'échange d'ions 220
C.3 Equilibre de dissociation 220

D. Conditions initiales 220

E. Conditions aux limites 221

F. Résolution du système 221

G. Exploitation des résultats 222

H. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle 223
H.1 Echange d'ions simple 223
H.2 Electrodialyse 224
H.3 Electrodéionisation 224
H.4 Avancement du front dans la colonne en cours d'expérience 225
H.5 Conductivité et distribution de l'intensité dans le compartiment 230
J.6 Influence de l'intensité de travail 232

I. Résultats prédictifs 233
I.1 Influence de l'acide 233
I.2 Influence du cation à extraire 234

J. Conclusion 235

A. Description du problème physique

A.1 Objectif

L'objectif est de modéliser un compartiment EDI (ou d'EDI-MB) permettant de convertir un sel d'acide faible Na^+A^- en acide correspondant. Pour cela on fait percoler le sel d'acide faible entre deux membranes échangeuses de cations (qui sont donc perméables aux cations seulement) et on applique un champ électrique à l'aide de deux électrodes. Des H^+ issus du côté anodique traversent la membrane et remplacent les ions Na^+ afin de former de l'acide faible. Ces derniers traversent la membrane côté cathodique et sont entraînés par un écoulement dans le compartiment cathodique. La résine échangeuse d'ions est très conductrice : elle se comporte comme un électrolyte fort à cause de sa forte concentration de sites ionisés. Elle permet normalement d'obtenir une conversion de sel supérieure à une cellule d'électrodialyse classique : à faible concentration de solution, le transport ionique s'effectue via la résine.

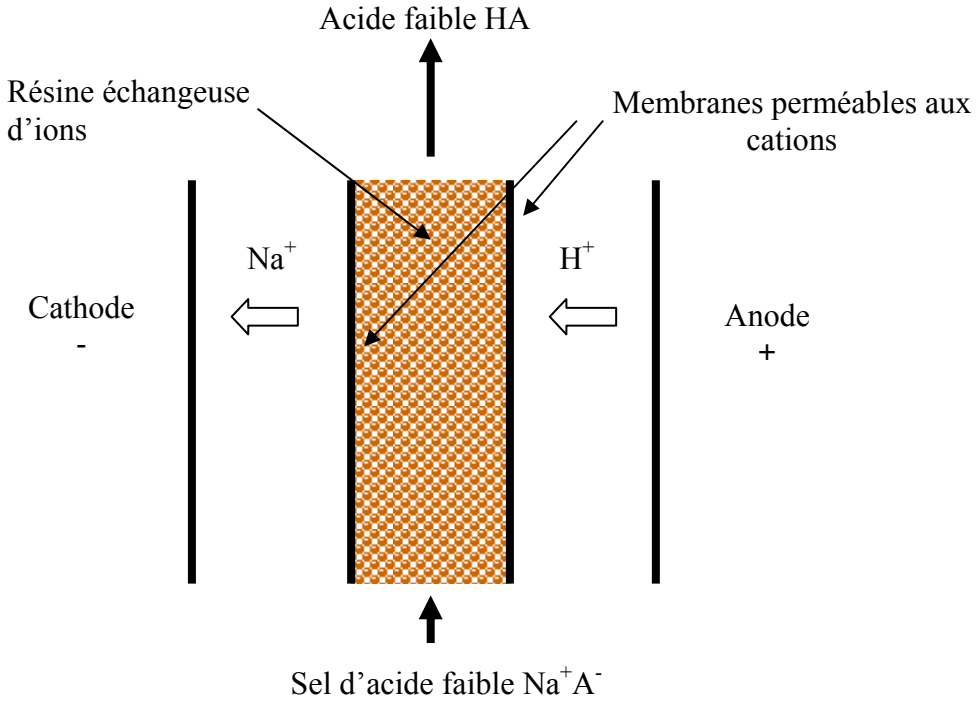


***Figure IV.1** : Schématisation de la cellule EDI modélisée*

A.2 Hypothèses

Dans notre modèle, nous ne prendrons en compte qu'un seul compartiment rempli d'un lit de résine cationique homogène. Les phénomènes pris en compte sont :

- le transport convectif
- le transfert transversal des cations par migration sous le champ électrique
- l'équilibre de dissociation de l'acide
- l'échange d'ions Na^+/H^+ entre la solution et la résine.

Certaines hypothèses sont faites pour la modélisation :

- Les effets diffusionnels dus aux gradients de concentration dans la colonne sont supposés faibles face aux effets migratoires, et ne seront pas inclus dans le calcul.
- Le transport des ions dans les membranes n'est pas pris en compte : le nombre de transport des cations est plus élevé dans la membrane cationique qu'en solution, leur extraction en est facilitée.
- On suppose que l'on se place constamment en dessous du courant limite : ainsi, les phénomènes dus à l'appauvrissement en charges dans la couche limite (dissociation de l'eau au niveau des membranes…) ne sont pas considérés.
- Les phénomènes cinétiques de transport dans les grains de résine sont négligés.
- Nous négligerons la contribution des ions hydroxyles au transport du courant, car dans notre cas particulier, on se trouve toujours en milieu acide.

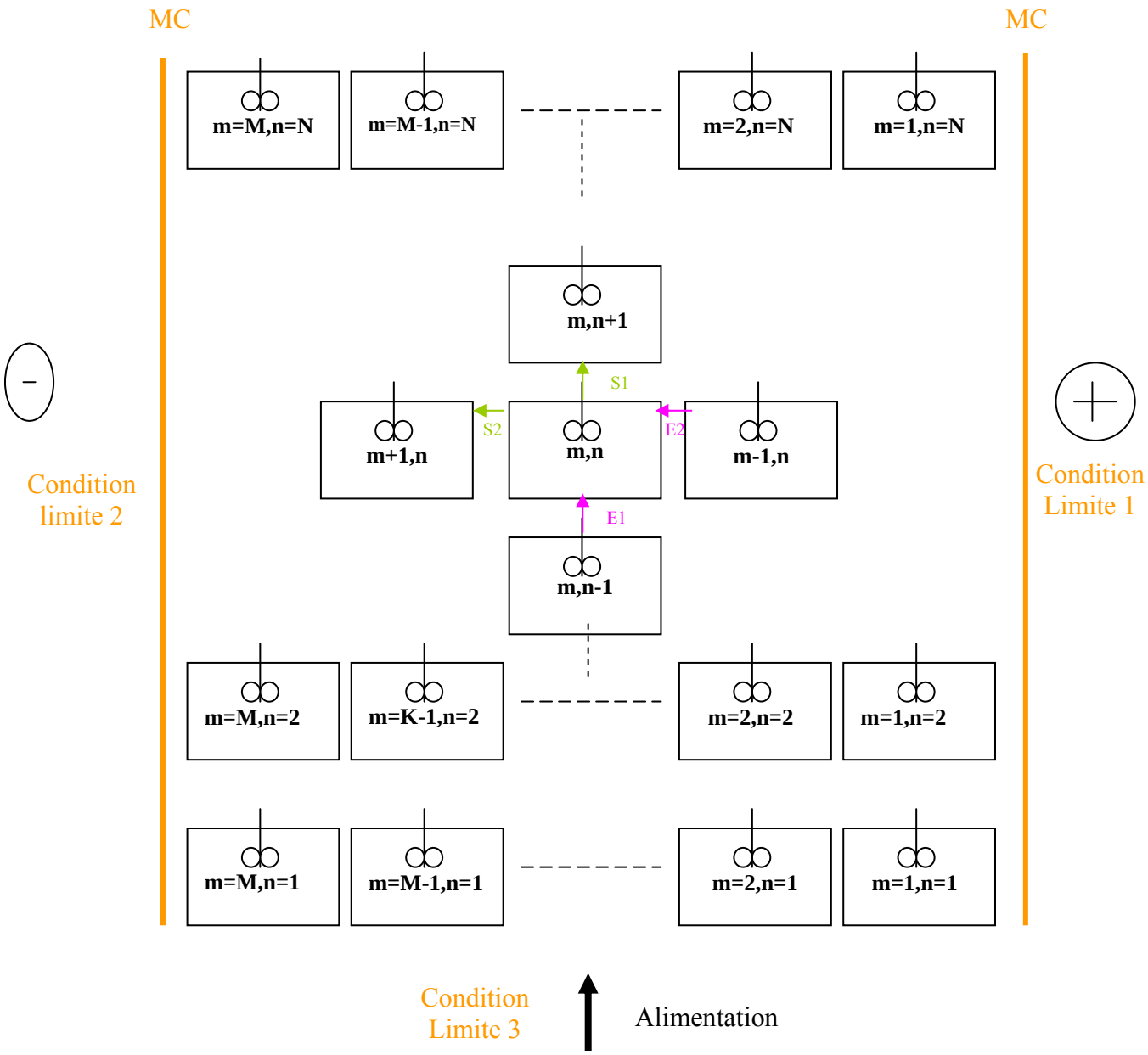


***Figure IV.2** : Visualisation du découpage envisagé pour la modélisation*

A.3 Représentation schématique

Comme indiqué sur la Figure IV.2, on divise le compartiment en MN réacteurs parfaitement agités selon N lignes et M colonnes. Chaque réacteur est désigné selon ses coordonnées (m,n), avec n le numéro de la ligne et m le numéro de colonne.

A.4 Définition des variables du problème

Les espèces chimiques considérées sont les suivantes :

- En solution (concentration notée C) : H^+, Na^+, A^- (anion lactate), AH (acide lactique)
- Sur la résine (concentration notée q) (échangeuse de cations) : H^+, Na^+

La valeur du K_a correspondant à l'équilibre de dissociation de l'acide étudié est rentrée dans le programme. D'autre part, à chaque espèce ionique correspond un nombre de transport t_i.

On note e l'épaisseur du compartiment, et S la surface de chaque électrode. La surface latérale de chaque réacteur en contact avec l'électrode sera notée S_c=S/N. Par ailleurs, si F est le débit total, le débit dans chaque réacteur est F_c=F/M
Les caractéristiques du lit de résine sont également demandées :

- Porosité ε du lit.
- Constante d'équilibre d'échange d'ions, K.
- Capacité d'échange de la résine : Q (en éq/m^3 de lit)

La relation entre le potentiel E et l'intensité I du système est développée plus loin. A chaque instant t, on fait correspondre à une valeur de potentiel E aux bornes du compartiment une seule valeur d'intensité I : celle-ci n'est pas distribuée uniformément sur toute la surface du compartiment. L'intensité passe en effet préférentiellement par les zones les plus conductrices du lit de résine (la conductivité de chaque réacteur est dénommée κ_{cell}). Il nous sera possible d'évaluer N valeurs I_{ligne}, correspondant aux N lignes du compartiment. En outre, on se laisse le choix entre deux modes de travail : calcul à E imposé ou à I imposé.

Variable	**Nom de la variable**
C(H+)	C_1
t(H+)	T_1
q(H+)	q_1
C(Na+)	C_2
q(Na+)	q_2
t(Na+)	t_2
$C(A^-)$	C_4
$t(A^-)$	t_4
C(AH)	C_5
C(A)	C_6
Conductivité	κ_{cell}
Intensité I	I_{ligne}
Potentiel	E

Tableau IV.1 *: Variables du problème*

B. Calcul des paramètres électriques

B.1 Calcul des nombres de transport

Pour chaque réacteur, on peut calculer le nombre de transport t_i associé à l'espèce i. Trois espèces ioniques sont concernées :

- Pour les ions sodium Na^+:

$$t_2(m,n) = \frac{|z_2|\,\overline{u_2}\,q_2(m,n)+|z_2|u_2C_2(m,n)}{|z_2|\,\overline{u_2}\,q_2(m,n)+|z_2|u_2C_2(m,n)} \frac{}{+\,|z_1|\overline{u_1}(Q-q_2(m,n))+|z_1|u_1C_1(m,n)+|z_4|u_4C_4(m,n)} \qquad [1]$$

- Pour le lactate A^- **:**

$$t_4(m,n) = \frac{|z_4|u_4C_4(m,n)}{|z_2|\,\overline{u_2}\,q_2(m,n)+|z_2|u_2C_2(m,n)} \frac{}{+\,|z_1|\overline{u_1}(Q-q_2(m,n))+|z_1|u_1C_1(m,n)+|z_4|u_4C_4(m,n)} \qquad [2]$$

- Pour les protons H^+ **:**

$$t_1(m,n) = \frac{|z_1|\,\overline{u_1}\,q_1(m,n)+|z_1|u_1C_1(m,n)}{|z_2|\,\overline{u_2}\,q_2(m,n)+|z_2|u_2C_2(m,n)} \frac{}{+\,|z_1|\overline{u_1}(Q-q_2(m,n))+|z_1|u_1C_1(m,n)+|z_4|u_4C_4(m,n)} \qquad [3]$$

B.2 Calcul de la conductivité du lit

Chaque réacteur étant considéré comme homogène, on pourra déterminer sa conductivité (en S/m) en fonction de la conductivité de la phase solide $\overline{\kappa}$ (k,n) (qui dépend de q(k,n)) et de la conductivité de la phase liquide κ(k,n) (qui dépend de C(k,n)) selon la loi (Helfferich, 1962) :

$$\kappa_{cell(m,n)} = \frac{a\kappa_{(m,n)}\overline{\kappa_{(m,n)}}}{d\kappa_{(m,n)}+e\overline{\kappa_{(m,n)}}} + b\overline{\kappa_{(m,n)}} + c\kappa_{(m,n)} \qquad [4]$$

avec a = 0.63 ; b = 0.01 ; c = 0.34 ; d = 0.95 ; e = 0.05, et :

$$\kappa_{(m,n)} = \sum_i |z_i|\,C_i\lambda_i \text{ pour i= 1, 2, 4} \qquad [5]$$

$$\overline{\kappa_{(m,n)}} = \sum_i |z_i|\,q_i\lambda_{Bi} \text{ pour i= 1, 2} \qquad [6]$$

***NB** : pour le domaine de validité de cette loi, voir paragraphe B.4 du chapitre 3.*

La conductance de chaque réacteur (m,n) vaut : $\Lambda_{cell(m,n)} = \kappa_{cell}\dfrac{S/N}{e/M} = \kappa_{cell}\dfrac{S_C}{e_C}$

La conductance d'une ligne de réacteur s'exprimera donc par :

$$\frac{1}{\Lambda_{ligne(n)}} = \sum_m \frac{1}{\Lambda_{cell(m,n)}} \qquad [7]$$

B.3 Détermination de la conductivité de la phase solide

On a besoin pour le calcul $\overline{\kappa}$, des valeurs de λ_{Bi}. Celles-ci sont estimées selon la méthode exposée au paragraphe B.4 du chapitre 3, on prendra donc par la suite :

- $\lambda_{B1}=1.92\times10^{-3}$ S.m^2/mol pour la phase solide sous forme H^+.
- $\lambda_{B2}=5.9\times10^{-4}$ S.m^2/mol pour la phase solide sous forme Na^+.

B.4 Détermination des mobilités

Les valeurs de la littérature nous donnent :

- Mobilité en solution des Na^+ : $u_2 = 5.19\times10^{-8}$ m^2/V/s
- Mobilité en solution des H^+ : $u_1 = 36\times10^{-8}$ m^2/V/s

On peut vérifier à partir de nos résultats la mobilité des lactates selon : $\Lambda_m = \lambda / C = F (u^+ + u^-)$. Avec C = 120 mol/m^3 , F = 96487 C et λ = 1.05 S/m, sous la forme lactate de sodium (voir B.4, chapitre 3). On calcule donc $u_4 = 3.88\times10^{-8}$ m^2/V/s, soit un écart de 7 % avec la valeur de la littérature : $u_{lact} = 4.15\times10^{-8}$ m^2/V/s (Lide, 1994).

Pour les mobilités sur résine, on utilise les valeurs mesurées au paragraphe B.4, chapitre 3 : $\overline{u_1} = 19.9\times10^{-9}$ m^2/V/s et $\overline{u_2} = 6.1\times10^{-9}$ m^2/V/s.

B.5 Détermination du couple I-E

On suppose une distribution du courant électrique perpendiculaire à l'électrode (plus précisément, les lignes de courant sont parallèles et perpendiculaires aux électrodes). Le gradient de potentiel global (c'est-à-dire sur l'épaisseur du compartiment) est alors le rapport de la chute ohmique dans le lit E et l'épaisseur e de ce lit: E/e.

- *Travail à E imposé*

A potentiel imposé, E est constant et par conséquent le gradient de potentiel global est constant. Ceci ne veut pas dire que $\partial\phi/\partial x$ est le même entre deux réacteurs d'une ligne, mais que leur moyenne sur toute la ligne doit être égale à E/e. On simplifiera l'étude en considérant qu'ils sont tous égaux à E/e.
On calcule alors les différents I_{lignes} par la loi d'ohm :

$$I_{ligne(n)}=\Lambda_{ligne(n)}.E \qquad [8]$$

$$\text{et } I_{global} = \Sigma\, I_{lignes} \qquad [9]$$

- *Travail à I imposé*

On fixe $I_{global,}$ et l'on calcule $E=\frac{I_{global}}{\sum_n \Lambda_{lignes}}$. On en déduit l'intensité de chaque ligne I_{lignes} avec l'équation [8].

C. Mise en équation

C.1 Bilans de matière

Pour chaque réacteur, on écrit les trois bilans de matière correspondant à chacune des espèces ioniques soumises au champ électrique : Na^+, A^-, et H^+.

C.1.1 Bilan sur Na^+

Il y a deux termes d'entrée pour chaque réacteur (m,n) :

- E1 : par convection (débit×concentration) : $F_c \times C_2(m,n-1)$
- E2 : par migration (transversale bien sûr) : $\frac{t_2(m-1,n)\, i(m-1,n)}{96487 \times z_2}$

Il y a également deux termes de sortie pour chaque réacteur :

- S1 : par convection (débit*concentration) : $F_c * C_2(m,n)$
- S2 : par migration : $-\frac{t_2(m,n)\, i((m,n)}{96487 \times z_2}$

Enfin, il y a deux termes d'accumulation pour chaque réacteur :

- Acl : en phase liquide $V_c \varepsilon \frac{dC_2(m,n)}{dt}$
- Acs : en phase solide $V_c \frac{dq_2(m,n)}{dt}$

Où V_c est le volume d'un réacteur (=V/MN) et q la concentration sur la phase solide exprimée en mol de Na par mol de lit (d'où l'absence du facteur (1-ε)).
Le bilan sur Na^+ s'écrit donc E1 + E2 = S1 + S2 + Acl +Acs, soit :

$$Fc \times C2(m,n\text{-}1) + \frac{t_2(m-1,n)\, i((m-1,n)}{96487 \times z_2} = Fc \times C2(m,n) + \frac{t_2(m,n)\, i((m,n)}{96487 \times z_2} + V_c \varepsilon \frac{dC_2(m,n)}{dt} + V_c \frac{dq_2(m,n)}{dt} \quad [10]$$

C.1.2 Bilan sur le lactate

Le bilan de matière sur les anions obéit aux mêmes lois que le sodium. Il s'écrit selon :

$$Fc \times C6(m,n\text{-}1) + \frac{t_4(m+1,n)\, i((m+1,n)}{96487 \times z_4} = Fc \times C6(m,n) + \frac{t_4(m,n)\, i((m,n)}{96487 \times z_4} + V_c \varepsilon \frac{dC6(m,n)}{dt} \quad [11]$$

$$\text{avec } C_6(m,n) = C_4(m,n) + C_5(m,n) \quad [12]$$

C.1.3 Electroneutralité

La relation d'électroneutralité impose $C(H^+) + C(Na^+) = C(A^-)$ et s'écrit avec nos notations :

$$C_1(m,n) + C_2(m,n) = C_4\,(m,n) \quad [13]$$

C.2 Equilibre d'échange d'ions

On considère qu'à tout instant la phase liquide est en équilibre avec la phase solide. Une étude précédente (Monzie, 2003) a démontré que la cinétique d'échange d'ions est rapide devant les cinétiques de migration).

Dans le cas général, la loi est: $q(Na^+)=f_{eq}\,[C(Na^+), C(H^+)]$ où f_{eq} est la loi d'isotherme d'équilibre. Cet équilibre s'établit dans chaque réacteur.
Pour un échange binaire d'ions monovalent, l'écriture de la loi d'action de masse conduit à :

$$q_2=\frac{QKC_2}{C_1+KC_2} \qquad [14]$$

Q est la capacité totale de la résine : $Q = q_1(m,n) + q_2(m,n)$
On a aussi:

$$q_1=\frac{QC_1}{C_1+KC_2} \qquad [15]$$

C.3 Equilibre de dissociation

L'équilibre de dissociation :de l'acide $AH \rightleftarrows A^- + H^+$ s'exprime en fonction de K_a :

$$K_a=\frac{C_1 C_4}{C_5} \qquad [16]$$

D. Conditions initiales

Nous réservons à l'utilisateur la possibilité de choisir deux types de conditions initiales uniformes : soit le lit est sous forme H^+ à t = 0, soit il est sous forme Na^+.

- Forme H^+ : la solution en équilibre avec la résine est nécessairement une solution d'acide pur (sans Na^+) partiellement dissociée. Les conditions initiales s'écrivent donc :

  $C_1(m,n)= C_{10}=\frac{-K_a+\sqrt{K_a^2+4K_aC_{60}}}{2}$
  $C_2(m,n)=0$
  $q_2(m,n)=0$
  $C_4(m,n)=C_{40}= C_{10}$
  $C_6(m,n)=C_{60}$

- Forme Na^+ : la solution en équilibre avec la résine est une solution de sel Na^+A^- (sans H^+), et l'on a :
  $C_1(m,n)=0$
  $C_2(m,n)=C_{20}$
  $q_2(m,n)=Q$
  $C_4(m,n)=C_{40}= C_{60}$
  $C_6(m,n)=C_{60}$

Nous avons pu vérifier par la suite qu'à conditions de travail identiques, ces deux types de conditions initiales mènent à un régime permanent identique.

E. Conditions aux limites

Il y a trois limites au système : l'entrée du compartiment et chaque membrane, il y a donc trois groupes de conditions aux limites (voir Figure IV.2).

- <u>Condition limite n°1</u> : On considère que le flux de Na^+ qui traverse la membrane cationique en provenance du compartiment anodique est nul, et donc que le terme d'entrée par migration E2 est nul pour Na^+ pour les réacteurs (m=1; n=2,N), soit:

$$F_c C_2(1,n-1) = F_c C_2(1,n) + \frac{t_2(1,n)\, i((1,n)}{F \times z_2} + V_c \varepsilon \frac{dC_2(1,n)}{dt} + V_c \frac{dq_2(1,n)}{dt}$$

  On considère également que le flux de H^+ qui vient du compartiment anodique est proportionnel au courant, et que le courant se divise uniformément sur toute la surface de la membrane (soit $i_{(1,n)} = I/N$) :

$$F_c C_1(1,n-1) + \frac{I_{ligne}(n)}{96487} = F_c C_1(1,n) + \frac{t_1(1,n)\, i((1,n)}{F \times z_1} + V_c \varepsilon \frac{dC_1(1,n)}{dt} + V_c \frac{dq_1(1,n)}{dt}$$

  Par contre, le lactate ne peut sortir du compartiment côté anode, donc il s'accumule à la paroi selon :

$$F_c C_6(1,n-1) + \frac{t_4(m+1,n)\, i((m+1,n)}{96487 \times z_4} = F_c C_6(1,n) + V_c \varepsilon \frac{dC_6(1,n)}{dt}$$

- <u>Condition limite n°2</u> : On considère que le flux de lactate qui traverse la membrane cationique en provenance du compartiment cathodique est nul pour les réacteurs (m=M ; n=2,N):

$$F_c C_6(M,n-1) = F_c C_6(M,n) + \frac{t_4(M,n)\, i((M,n)}{F \times z_4} + V_c \varepsilon \frac{dC_6(M,n)}{dt}$$

- <u>Condition limite n°3</u> : L'entrée par convection E1 se fait à la concentration d'alimentation au niveau de la première ligne, pour les réacteurs (m=1,M; n=1).

  $(A^-) = (A) = C_6 \rightarrow C_6\,(m,1) = C_{6a}$

  $C_2(m,1) = C_{2a}$

  $C_1(m,1) = 0$

On n'impose aucune contrainte au niveau de la sortie du compartiment (m=1,M ; n=N).

F. Résolution du système

(en collaboration avec Roda Bounaceur du LSGC – Nancy)

Le problème est résolu en collaboration à l'aide de la méthode DASSL, méthode adaptée à la résolution numérique de systèmes d'équations algébro-différentielles (Petzold, 1983). Ces méthodes sont à pas variable ainsi que d'ordre variable et, en ce qui concerne l'écriture du système, elle se fera toujours sous une forme implicite (ODE) du type $F(t,y,y') = 0$, où F, y et y' sont des vecteurs ; y' exprime la dérivée en fonction du temps de y et des valeurs initiales du couple (y,y') sont nécessaires pour initier la résolution numérique.
Les méthodes BDF, utilisées dans DASSL, requièrent la solution sur chaque pas de temps du système d'équations non-linéaires $F(t_n, y_n, \alpha_n y_n + \beta_n) = 0$, où α_n et β_n sont des scalaires

dépendant de la méthode et du pas de temps. Dans DASSL, ce système est résolu par une itération de Newton modifiée ; chaque itération nécessite la solution du système linéaire $Ay_n^{(k+1)} = b_n^{(k)}$, où la matrice A est exprimée selon $A = \alpha_n \frac{\delta F}{\delta y'} + \frac{\delta F}{\delta y}$.

Le temps nécessaire pour la résolution numérique du système dépend du nombre de calculs effectués par l'ordinateur donc de la taille de la matrice. Le choix du maillage influe fortement sur celle-ci : son choix est un paramètre important pour obtenir des résultats satisfaisants en terme de temps de calculs et de précision des résultats. Dans notre programme, on conseille de limiter le nombre de lignes et de colonnes à m,n = 15. Des explications plus détaillées sur la méthode DASSL peuvent être trouvées dans la littérature (Brown, 1994).

G. Exploitation des résultats

Il est intéressant de calculer plusieurs valeurs moyennes en fonction du temps, parmi lesquelles :

- Concentration de sortie en fonction du temps : pour chaque espèce, c' est une moyenne arithmétique des concentrations des différents réacteurs sur la dernière ligne : $C_{i,sortie} = \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{m=M} C_i(m,N)$
- Concentration moyenne en phase solide : $q_{i,moyen} = \frac{1}{NM}\sum_{n=1}^{n=N}\sum_{m=1}^{m=M} q_i(m,n)$

De plus, on peut établir les profils longitudinaux (m donné, n=1,N) et transversaux (n donné, m=1,M) à différents temps, ainsi que le rendement faradique global d'opération, c'est-à-dire est la quantité d'ions Na^+ éliminés reportés à la quantité théorique :

$$R_f = \frac{\left(C_{60} - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{m=M} C_i(m,N)\right)}{I/96487} F_c$$

Enfin, le programme que nous avons mis au point permet de multiples modes de fonctionnement :

- Echange d'ions simple (en imposant un courant nul)
- Electrodialyse simple (en imposant ε = 1 et Q = 0)
- Electro-régénération (en imposant une concentration en lactate de sodium nulle en entrée de compartiment)
- Electrodéionisation

Nous testerons la plupart de ces modes de fonctionnement par la suite.

H. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle

H.1 Echange d'ions simple

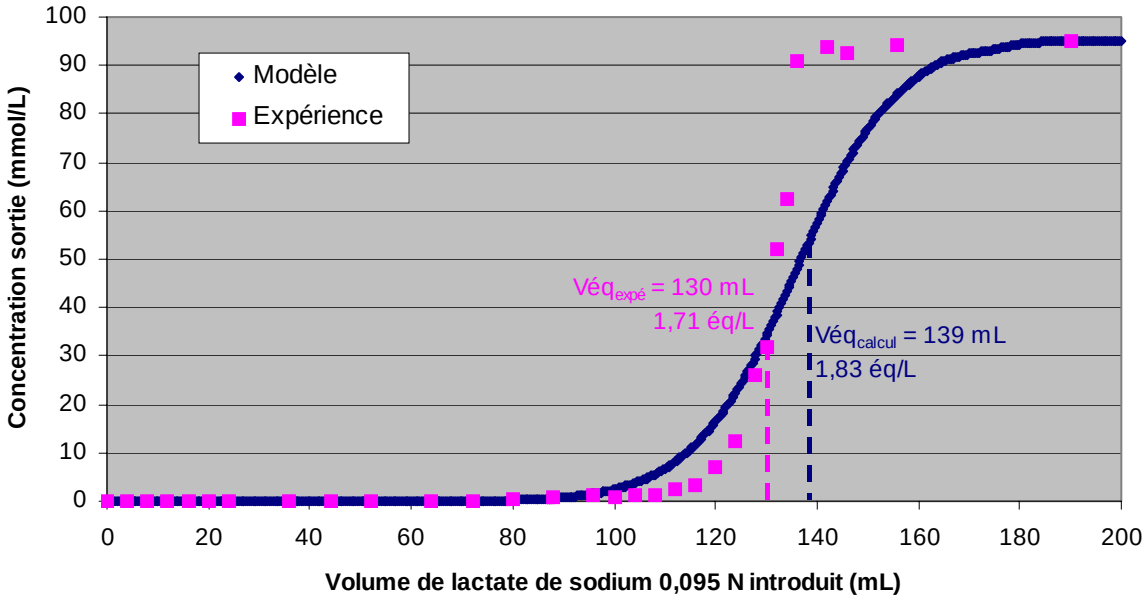


Figure IV.3 : *Comparaison expérience-modèle pour une étape d'échange d'ions simple*

L'objectif de cette première modélisation est de comparer nos résultats expérimentaux pour le compartiment fonctionnant en échange d'ions pur (voir chapitre 3, paragraphe B.3.3). On simule dans le programme une colonne de volume identique à notre colonne d'étude (7,2 mL) remplie de résine cationique de capacité 1.79 éq /L, initialement sous forme H^+ et alimentée en lactate de sodium 0.095 N. La colonne modélisée contient 15×15 réacteurs. On observe la concentration de sodium en sortie.

Le modèle ne prend en compte que l'équilibre d'échange d'ions et pas la cinétique de transfert de matière. Dans le cas d'une hydrodynamique de l'écoulement sans dispersion axiale (écoulement piston, nombre de Peclet Pe infini), un tel modèle prévoit un front de type choc extrêmement raide. En fait, la discrétisation du système physique en cascade de cellule introduit une dispersion. On peut montrer que le nombre de Peclet est relié au nombre de réacteurs N (nombre de réacteurs dans la direction de l'écoulement) par la relation $J = \frac{1}{2} P_{eA} \frac{h}{d_g} + 1$ avec $P_{eA} = \frac{0.020}{\varepsilon} + \frac{0.011}{\varepsilon} \mathrm{Re}^{0.48}$ (Monzie, 2003). Le front est d'autant plus raide que le nombre de réacteurs est élevé.

Le résultats du calcul illustré sur la Figure IV.3 montrent que :

- La modélisation indique une capacité de 1.83 éq/L (mesurée au point stoechiométrique), valeur très voisine du point stoechiométrique du front expérimental et de la valeur théorique de 1,79 éq/L (écart de 2%), ce qui est tout à fait normal.
- Le front calculé est plus étalé que le front expérimental.) Dans nos conditions, on estime que J = 75, or le calcul présenté est effectué avec 15 réacteurs en cascade seulement. Il est possible de redresser ce dernier en augmentant le nombre de réacteurs

simulés de la colonne, néanmoins, l'augmentation du nombre d'équations qui en découle entraîne des problèmes numériques et des difficultés de résolution numérique.

H.2 Electrodialyse

La Figure IV.4 compare les résultats expérimentaux obtenus en mode électrodialyse à simple passe avec ceux fournis par la modélisation pour un compartiment de taille 9×9 réacteurs. On montre le taux de conversion du lactate de sodium en acide lactique en fonction du débit réduit D' (défini précédemment au chapitre 3, paragraphe E.3.1) qui permet de regrouper les résultats de trois expériences distinctes sur une seule même figure.

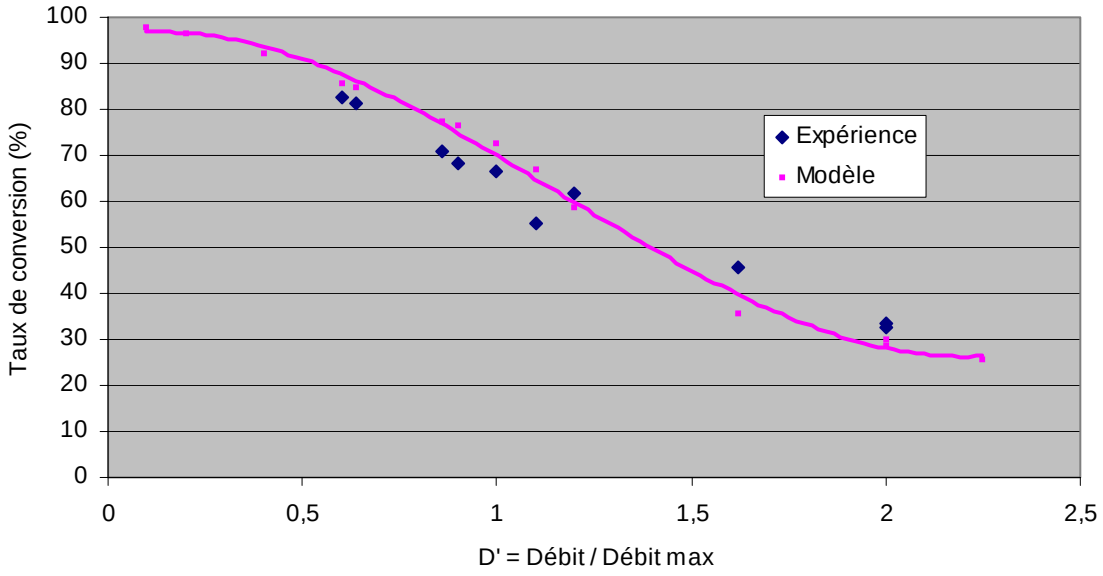


Figure IV.4 : *Comparaison expérience-modèle pour une opération d'électrodialyse en simple passe. Les points expérimentaux reportés correspondent aux manipulations d'ED 375 A/m^2, d'EDMB 375 A/m^2 et d'EDMB 1000 A/m^2 (voir Chapitre 3, paragraphe E)*

On calcule un point pour chaque point expérimental. La courbe tracée est une courbe de tendance : on constate un bon accord dans l'ensemble. Le modèle surestime légèrement le taux de conversion par rapport aux données expérimentales pour D' < 1.2, et le sous-estime pour D' > 1.5. La modélisation permet de plus d'investiguer une zone de débits très faibles qui n'a pas fait l'objet de mesures expérimentales : on constate qu'il est possible d'approcher un taux de conversion de 98 % pour D' < 0.2. Un palier de concentration est atteint, qui ne peut être franchi.

H.3 Electrodéionisation

La Figure IV.5 compare les résultats expérimentaux obtenus en mode électrodialyse avec ceux fournis par la modélisation pour un compartiment de taille 15×15. Les taux de conversion expérimentaux reportés sont issus de trois manipulations différentes en fonction du débit réduit D'.

Ici encore, les résultats modélisés concordent avec les résultats expérimentaux. On notera toutefois que les résultats fournis par l'expérience sont meilleurs que les prédictions pour des débits réduits compris entre 0.5 et 0.7 : en l'état actuel des choses, nous ne pouvons

déterminer si cet écart provient d'erreurs expérimentales (régime permanent imparfait) ou de paramètres avantageux pour la conversion non pris en compte dans le modèle.

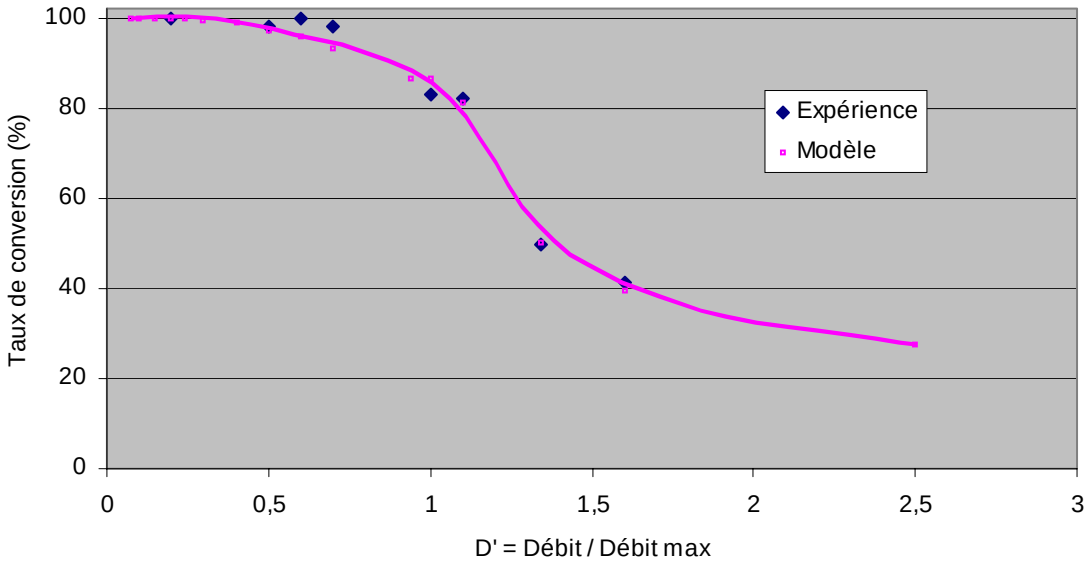


Figure IV.5 : *Comparaison expérience-modèle pour une opération d'électrodéionisation en simple passe. Les points expérimentaux reportés correspondent aux manipulations d'EDI 375 A/m^2, d'EDI-MB 1000 A/m^2 (voir Chapitre 3, paragraphe E)*

La modélisation met d'autre part en évidence la différence de comportement entre les deux modes de fonctionnement ED et EDI : si l'EDI n'apporte pas d'amélioration significative lorsque le débit est élevé (D' > 1.3), elle permet par contre d'améliorer significativement le taux ce conversion pour des débits réduits inférieurs à 1. D'après les valeurs modélisées, il est possible d'éliminer 98 % du sodium dès D' < 0.4, alors qu'il faudrait travailler en dessous de D' = 0.1 en ED pour atteindre des taux similaires. La capacité de traitement à fort taux de conversion est donc grandement améliorée par l'introduction de résine dans le système.

H.4 Avancement du front dans la colonne en cours d'expérience

La modélisation nous permet de visualiser l'état des fronts de concentration à l'intérieur du compartiment de conversion. Nous prendrons l'exemple de l'expérience suivante :

- EDI-MB – lactate de sodium 123 mol/m^3
- I = 1000 A/m^2 fixé
- Débit 19.6 mL/mn (D' = 1) en simple passe
- 60 mL de résine sous forme H^+initialement (Q = 1790 éq/m^3)

Les résultats sont reportés sur la Figure IV.6. La première partie de la courbe (t < 4000 s) correspond à un régime transitoire durant lequel la résine se charge progressivement en sodium. jusqu'à atteindre un état quasi saturé : en régime permanent (atteint vers t = 4000 s), 96 % de la résine est alors sous forme Na^+ (q_2 = 1719 éq/m^3, donc y_{Na} = 0.96).

Le front de percée de C_2 en sortie est clairement observé. Le point stoechiométrique de la fuite en C_2 est très proche de celui que l'on aurait obtenu en échange d'ions pur, sans courant ($t_{s\ \text{échange d'ions}}$ = 2673 s, calculé à partir des conditions opératoires), puisque l'état final de la

résine est très voisin en EDI et en EI. Le taux de conversion du lactate de sodium vaut 86 % en régime permanent (C_2 = 16.8 mol/m^3 donc x_{Na} = 0.86 en sortie). Ces résultats sont en accord avec l'isotherme d'équilibre apparent (calculé au paragraphe B.3.2 – chapitre 3), comme le montre la Figure IV.7.

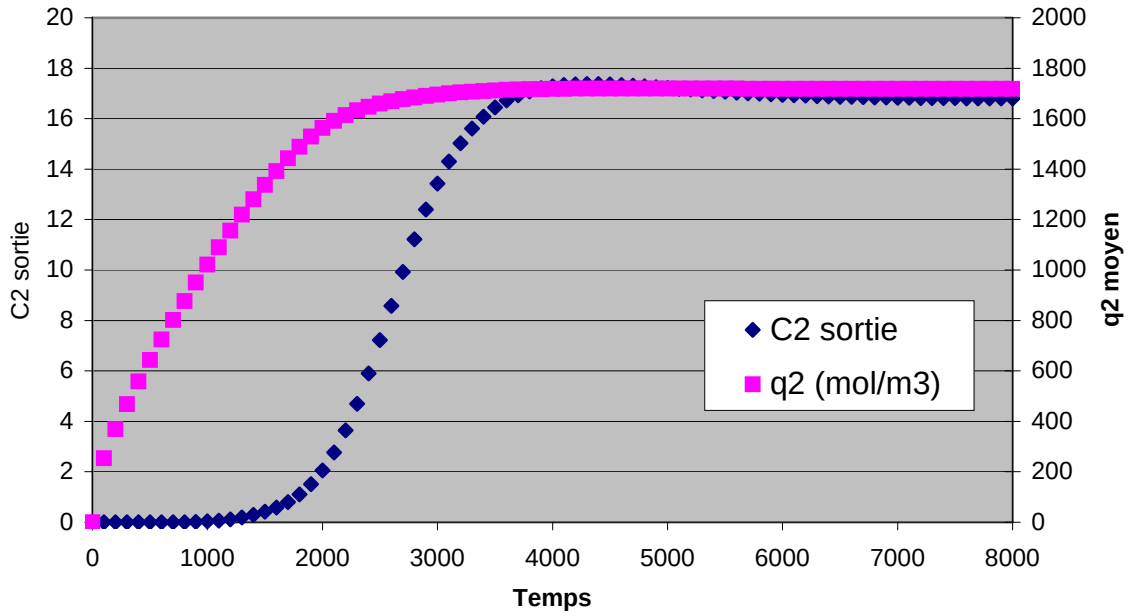


Figure IV.6 : *Concentration en sodium en sortie de compartiment (C_2) et évolution de la capacité de résine sous forme Na^+ ($q_{2,\,moyen}$) en fonction du temps.*

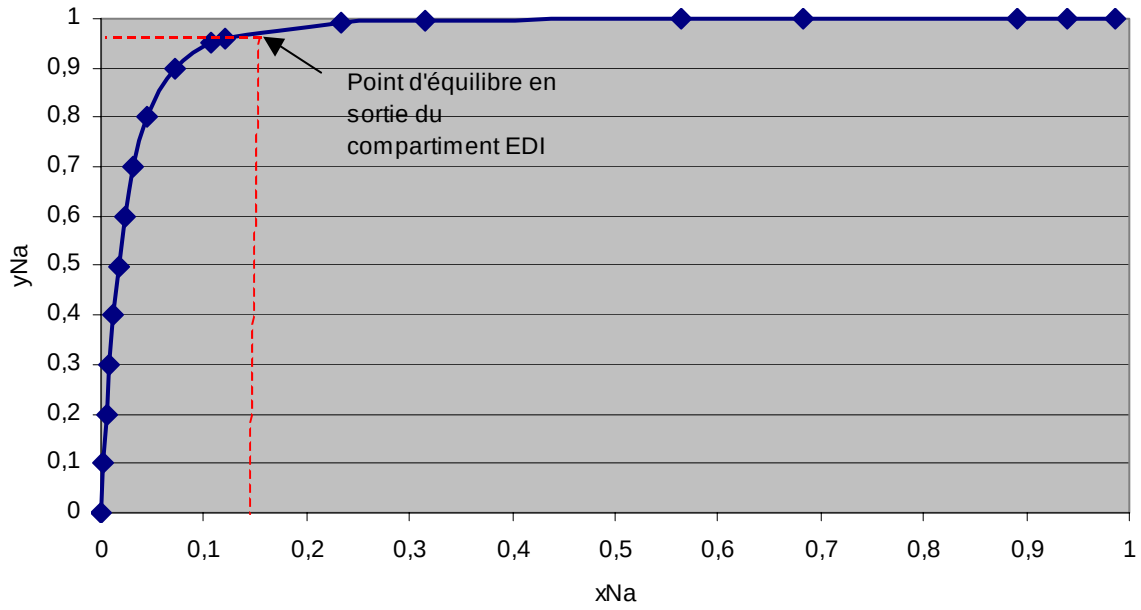


Figure IV.7 : *Concordance des résultats modélisés avec l'isotherme d'équilibre apparent à 0.123 N.*

Les Figures suivantes représentent l'état des fronts de concentration en Na^+ pour trois temps caractéristiques. La Figure IV.8 représente la concentration de sodium en solution (C_2) au sein du compartiment, et la Figure IV.9 la concentration de sodium sur la résine (q_2).

- t = 1000 s : régime transitoire. La résine se charge en Na^+, le point de percée en sortie de colonne n'est pas encore observé, et l'effluent est parfaitement converti.

- t = 3000 s : régime transitoire. Le point de percée est dépassé et l'on observe un résidu de Na^+ dans l'acide lactique en sorti. Néanmoins, la résine n'a pas encore atteint son état final, et il reste des sites disponibles pour fixer le sodium.

- t = 6000 s : régime permanent. La concentration en sodium dans l'effluent de sortie est stable, ainsi que l'état de la résine dans le compartiment. En sortie de compartiment (dernière ligne de réacteurs), la résine n'est pas complètement saturée, mais en équilibre avec l'effluent de sortie.

Cette visualisation des fronts met notamment en évidence l'importance du point de percée dans ce type de procédé : un fonctionnement optimal serait obtenu en ajustant le débit de manière à atteindre un régime permanent où l'effluent serait converti sur toute la longueur du compartiment, et les dernières traces de sodium extraites dans la dernière couche de réacteurs, juste avant que l'on n'observe la percée en sortie.

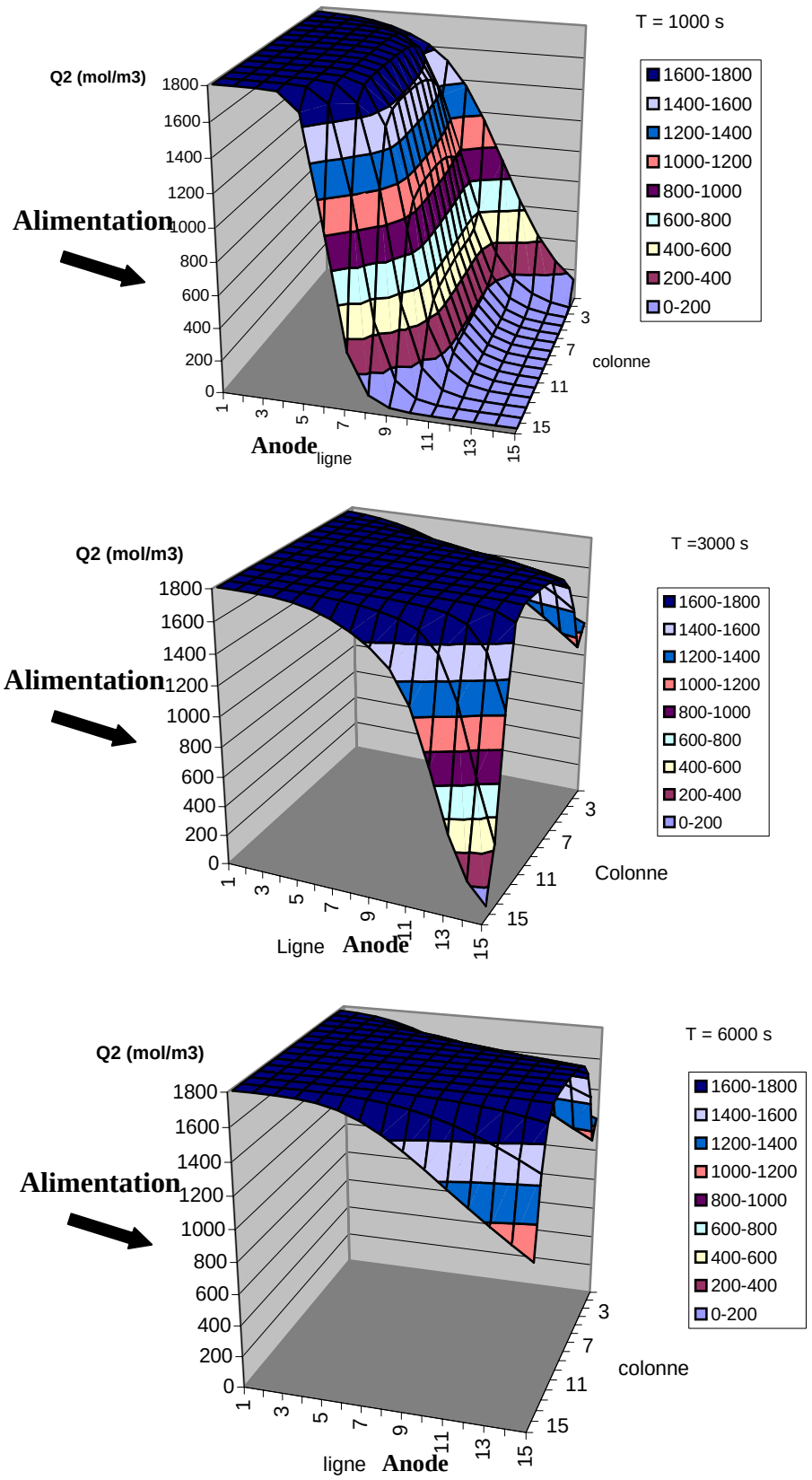


Figure IV.8 : *Avancement du front de concentration q_2 sur la résine au cours du temps lors d'une manipulation d'EDI en simple passe (ligne = n ; colonne = m)*

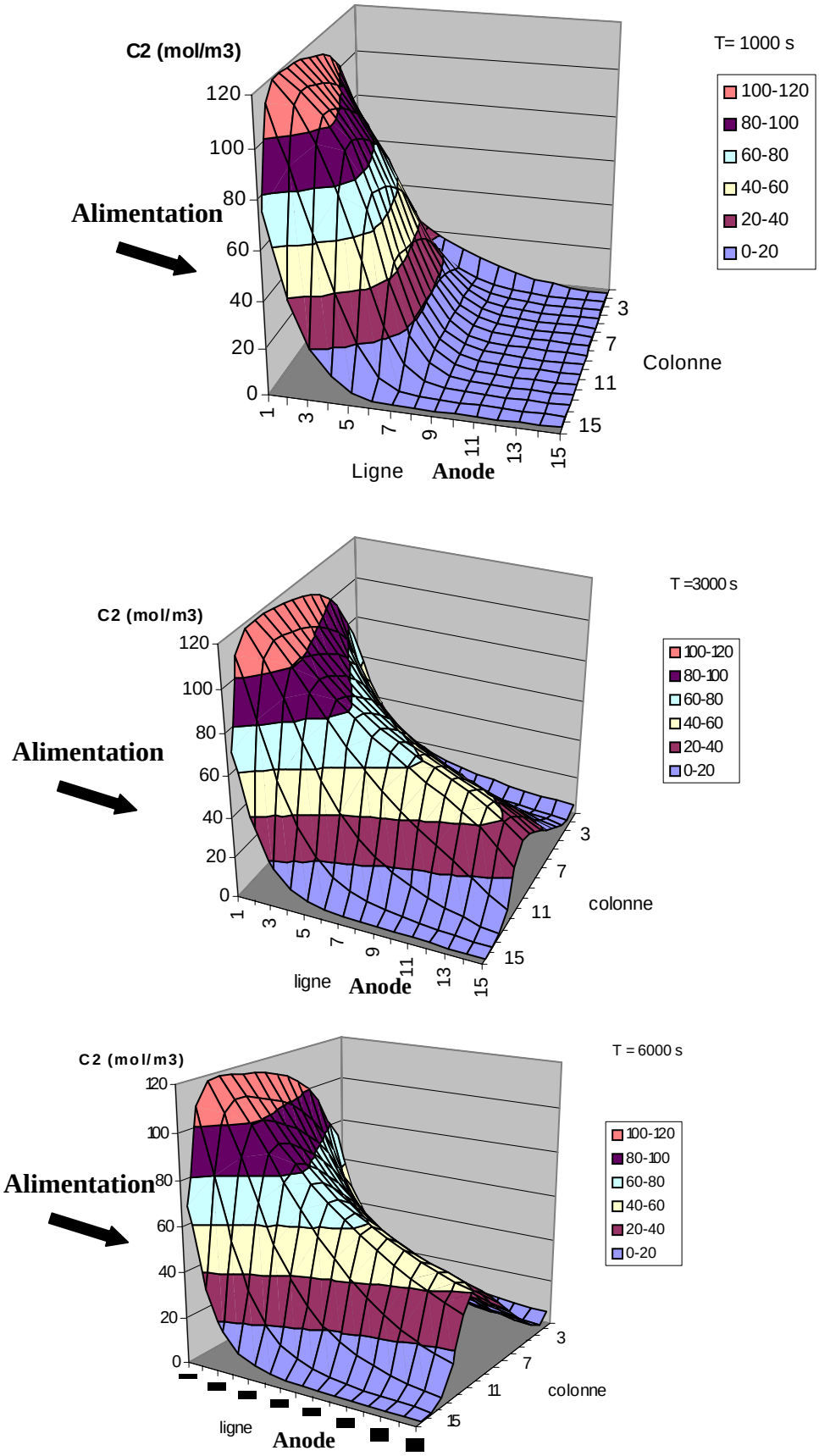


Figure IV.9 : *Avancement du front de concentration en solution C_2 au cours du temps lors d'une manipulation d'EDI en simple passe(ligne = n ; colonne = m)*

H.5 Conductivité et distribution de l'intensité dans le compartiment

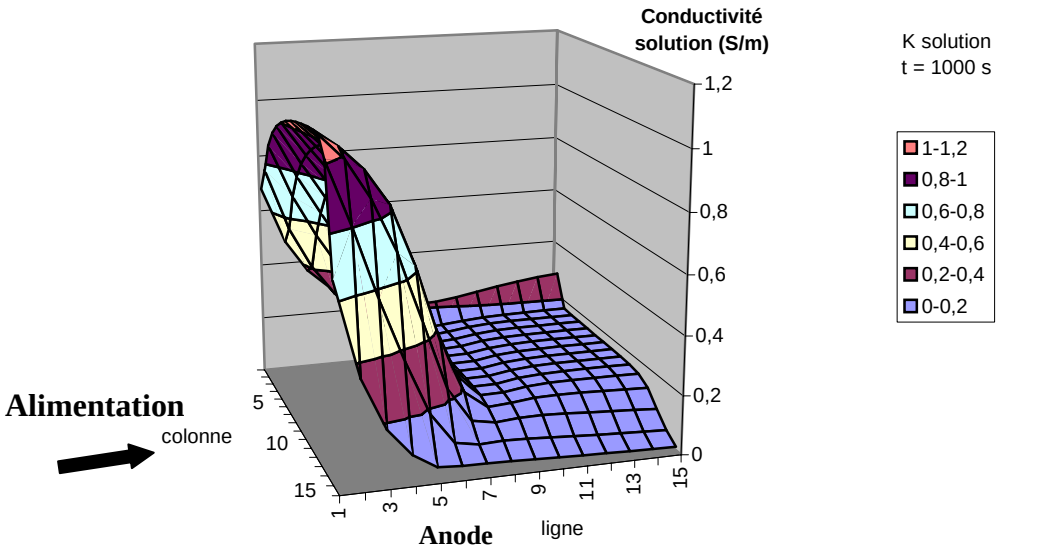
Dans ce paragraphe, nous allons développer les aspects résistitifs du compartiment. Considérons la même opération que celle décrite précédemment au paragraphe H.4 : les valeurs de concentrations mesurées nous permettent d'évaluer la conductivité en tout point du compartiment. Les résultats représentés à titre d'exemple sur la Figure IV.10 sont obtenus à t = 1000 s (régime transitoire).

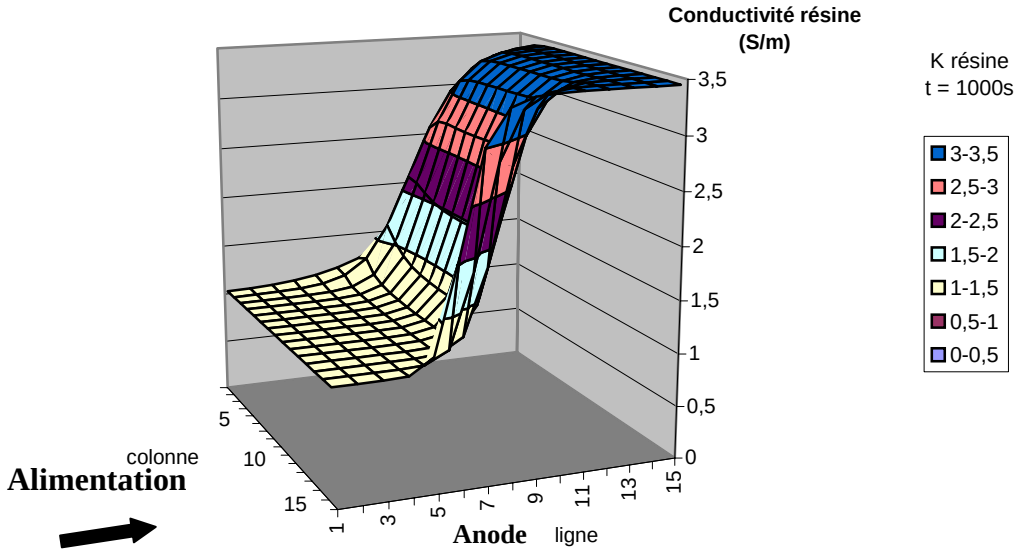
Plusieurs observations découlent de ces représentations :

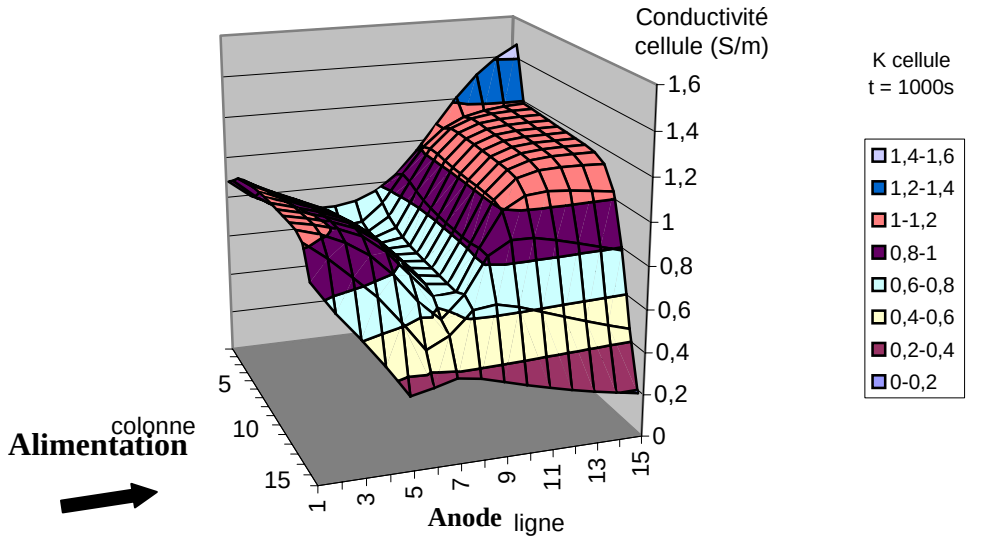
- La solution conduit fortement quand elle se trouve sous la forme non convertie (lactate de sodium), c'est-à-dire dans la partie basse du compartiment. Au fur et à mesure de la conversion, le lactate passe majoritairement sous forme associée (acide lactique) et l'on observe une chute de la conductivité le long du compartiment.

- La conductivité de la résine est plus élevée lorsqu'elle se trouve sous forme H^+, c'est-à-dire dans la partie haute du compartiment où la majorité des Na^+ ont déjà été extraits.

- La conductivité globale de la cellule EDI combine les deux effets précédents : elle est plus complexe. On distingue ainsi deux zones plus conductrices en entrée et sortie du compartiment, ainsi qu'une partie plus résistive en son milieu. La modélisation permet de visualiser clairement cette distribution peu intuitive et met en exergue l'avantage de l'EDI sur l'ED sur les aspects résistifs du compartiment. En effet, sans résine dans le compartiment, le profil de conductivité dans le compartiment aurait la même allure que la seule courbe $\kappa_{solution}$ de la Figure IV.10, induisant un déséquilibre important de la distribution du courant. En EDI, le courant est utilisé à peu près équitablement sur toute la longueur du compartiment. Comme le représente la Figure IV.11, l'intensité se distribue préférentiellement dans les zones plus conductrices.


Conductivité solution (S/m)
K solution
t = 1000 s
1-1,2
0,8-1
0,6-0,8
0,4-0,6
0,2-0,4
0-0,2
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Alimentation
colonne
5
10
15
1
3
5
7
9
11
13
15
Anode
ligne


Conductivité résine (S/m)
K résine
t = 1000s
3-3,5
2,5-3
2-2,5
1,5-2
1-1,5
0,5-1
0-0,5
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
colonne
Alimentation
5
10
15
1
3
5
7
9
11
13
15
Anode
ligne


Conductivité cellule (S/m)
K cellule
t = 1000s
1,4-1,6
1,2-1,4
1-1,2
0,8-1
0,6-0,8
0,4-0,6
0,2-0,4
0-0,2
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
colonne
Alimentation
5
10
15
1
3
5
7
9
11
13
15
Anode
ligne

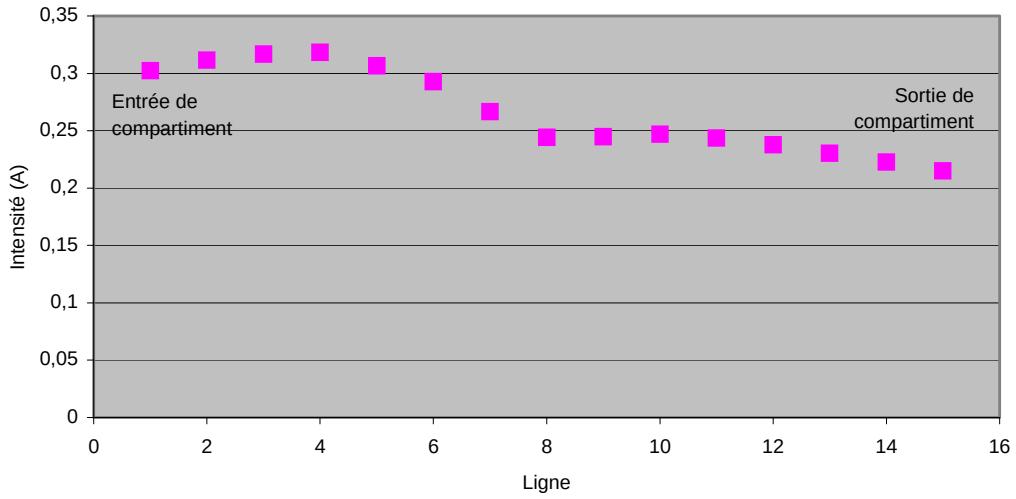


Figure IV.10 : *Conductivités de la solution ($\kappa_{solution}$), de la résine ($\overline{\kappa}_{résine}$) et de la cellule ($\kappa_{cell}$) en tout point du compartiment à t = 1000 s (manipulation d'EDI en simple passe)*
Figure IV.11 : *Distribution de l'intensité sur la longueur du compartiment à t = 1000 s (manipulation d'EDI en simple passe)*

J.6 Influence de l'intensité de travail

L'influence de l'intensité de travail sur le rendement faradique et le taux de conversion peut être également étudiée via la modélisation. Les résultats présentés sont obtenus pour les conditions opératoires suivantes :

- EDI-MB – lactate de sodium 123-127 mol/m^3
- I = 250; 500 et 750 A/m^2 fixé
- Débit 3.3 mL/mn en simple passe
- 60 mL de résine (Q = 1790 éq/m^3)

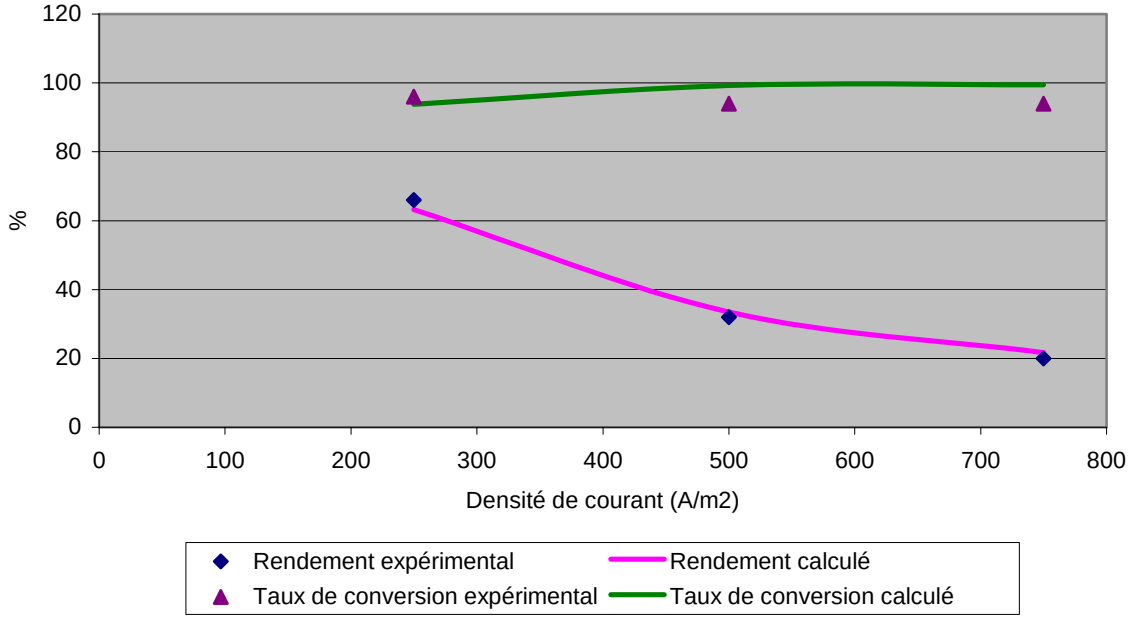


Figure IV.12 : *Influence de l'intensité sur l'opération d'EDI*

Ils sont comparés avec des résultats expérimentaux mesurés dans les mêmes conditions de travail (expérience de simple passe lactate-H_2SO_4 - voir paragraphe D.3 ; chapitre 3).
La Figure IV.12 indique une bonne concordance des résultats expérimentaux et modélisés. Elle met en évidence la possibilité de travailler à moindre densité de courant pour améliorer le rendement de l'opération, et ceci pour des taux de conversion à peu près similaires. Ce résultat justifie l'hypothèse faite en conclusion du chapitre 3 (paragraphe E.3.4), selon laquelle il doit être possible de convertir le lactate de sodium à un taux supérieur à 99,8 % pour une consommation énergétique inférieure à 0.37 kWh/mol.

I. Résultats prédictifs

I.1 Influence de l'acide

Nous avons tenté d'étudier l'importance de l'acide sur la conversion. Trois anions différents du lactate ont été sélectionnés sur base de leur constante d'acidité pour observer leur influence dans le système. Voici leurs caractéristiques utiles pour le calcul :

Anion	Conductivité en solution	Mobilité en solution	pKa
	[10^{-4} S.m^2/mol]	*[10^{-8} m^2/V/s]*	
Lactate	38.8	4.15	3.86
Acétate	40.9	4.24	4.76
Picrate	30.37	3.15	0.37
Formate	54.6	5.66	3.74

Tableau IV.2 : *Caractéristiques des anions (Lide, 1994)*

Les résultats présentés sont obtenus pour les conditions opératoires suivantes :
- EDI-MB – sel de sodium 123 mol/m^3
- I = 1000 A/m^2 fixé
- Débit variable
- 60 mL de résine (Q = 1790 éq/m^3)

La Figure IV.13 ne met pas en évidence d'influence significative du pKa ou de la mobilité de l'anion sur la conversion. Intuitivement, on suppose pourtant que l'EDI devrait être défavorisée par la formation d'un acide fort (cas de l'acide picrique) qui déplace l'équilibre de conversion dans le sens de la formation d'acide dissocié. Faute d'expérience mettant en œuvre des acides autres que l'acide lactique, nous ne pouvons valider les résultats fournis par la modélisation : une étude complémentaire visant à vérifier ces données et modifier éventuellement le programme mis au point serait souhaitable.

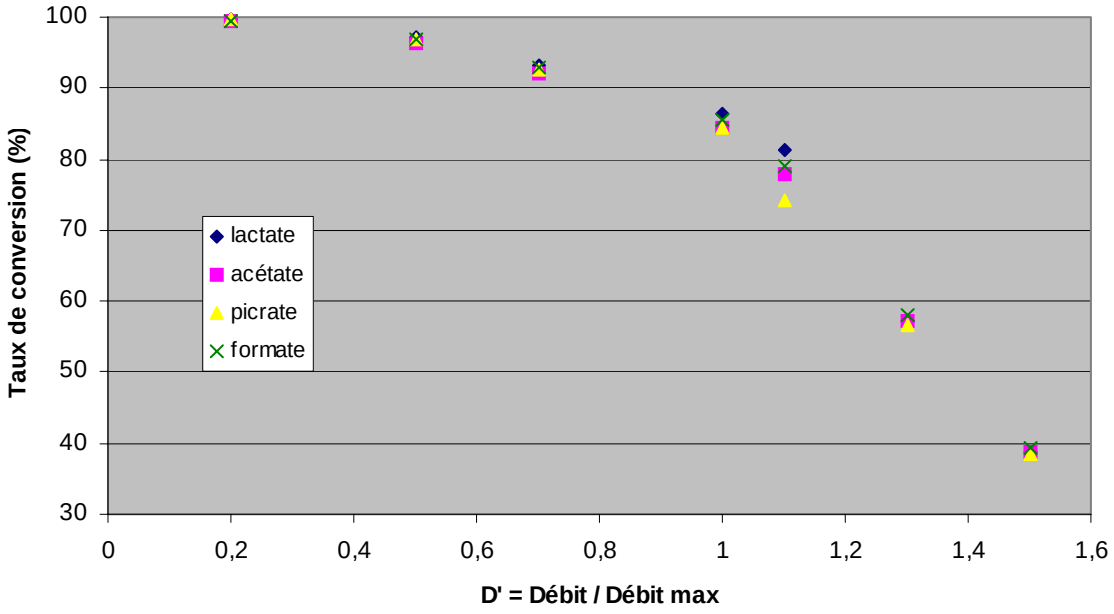


Figure IV.13 : *Influence de l'anion sur le taux de conversion*

I.2 Influence du cation à extraire

Le programme permet de prévoir l'influence du cation à extraire : on considère dans cette partie différents ions monovalents. Les calculs sont effectués avec les données du Tableau IV.2 : seules les valeurs de conductivité et de mobilité en solution sont issues de la littérature. Les valeurs sur résine sont estimées à partir de celles mesurées pour Na^+ lors de nos expériences, en conservant le même rapport qu'en solution ($\overline{u}_{Na+} / \overline{u}_i = u_{Na+} / u_i$).

Notons que ces estimations ne sont effectuées qu'en première approximation : la structure et l'environnement des ions considérés (nombre d'hydratation, par exemple, indiqués dans le tableau IV.3 à titre indicatif) ne sont pas pris en compte.

	Solution		Prévision sur résine		*Nombre d'hydratation*
	Conductivité	Mobilité	Conductivité	Mobilité	
	[10^{-4} S.m^2/mol]	*[10^{-8} m^2/V/s]*	*[10^{-4} S.m^2/mol]*	*[10^{-8} m^2/V/s]*	
Na^+	50.08	5.19	5.89	0.61	*1.5*
K^+	38.66	4.01	4.54	0.47	*0.6*
Li^+	73.48	7.62	8.64	0.90	*3.3*

Tableau IV.3 : *Influence du cation - données pour la modélisation (Lide, 1994)*

Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure IV.14.

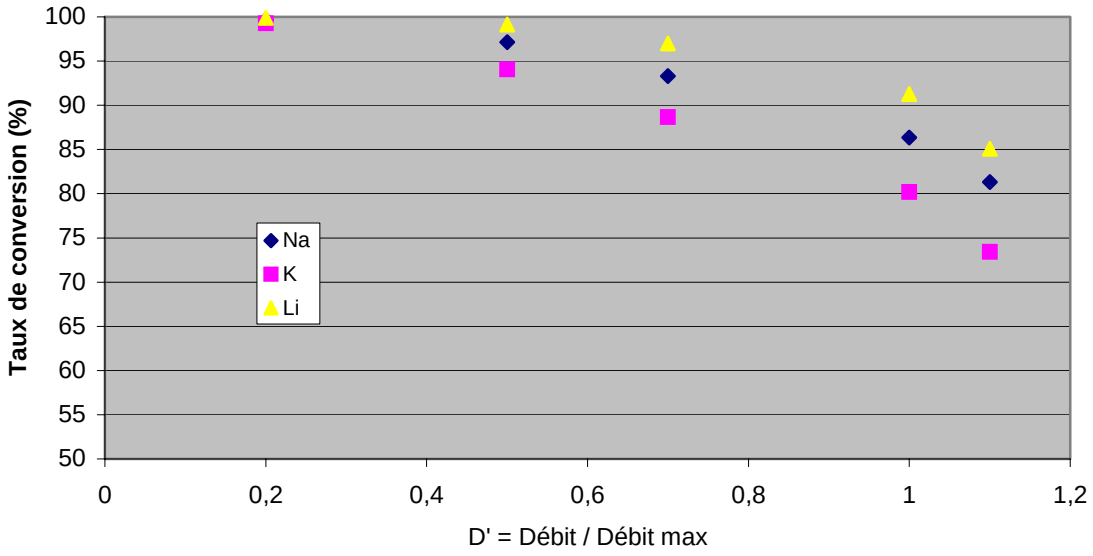


Figure IV.14 : *Influence du cation sur le taux de conversion*

Les résultats vont dans le sens de nos prévisions : plus la mobilité ionique du cation est élevée, meilleure sera son extraction. Néanmoins, une étude expérimentale serait nécessaire pour valider l'aspect quantitatif de ces résultats.

J. Conclusion

Le programme que nous avons mis au point fournit de bons résultats qualitatifs, et s'avère être un outil utile pour visualiser les profils de concentration et de conductivité au sein du lit de résine. En première approximation, les aspects quantitatifs de la modélisation de la conversion de lactate de sodium sont également validés par comparaison avec les mesures expérimentales. Néanmoins, des résultats inattendus lors de notre étude sur l'influence de l'anion mis en œuvre (paragraphe I.1) indiquent qu'une investigation plus poussée est nécessaire avant de valider les possibilités prédictives du modèle, et de sa mise en équation.

D'autre part, certains paramètres n'ont pas été inclus dans cette première version, parmi lesquels :

- les phénomènes aux abords des membranes (diffusion, couche limite)
- l'éventuelle dissociation de l'eau dans le lit de résine, même si la cinétique de dette réaction est faible en lit cationique seul.

Prendre en compte ces phénomènes dans une future version permettrait d'améliorer le modèle déjà mis au point. De plus, le nombre d'équations mis en jeu induit des problèmes de résolution numérique lorsque les nombres M et N deviennent trop important. Résoudre ces difficultés devrait permettre d'augmenter le nombre de réacteurs en cascade modélisés, et donc d'affiner les résultats calculés.

Conclusion générale

L'ensemble des travaux effectués ont permis de remplir la plupart des objectifs que nous nous étions fixés.

Tout d'abord, nous avons vérifié la possibilité de produire du lactate de sodium en continu par voie biochimique à l'aide d'un couplage fermenteur – REED (Chapitre deux), tout en garantissant une productivité et une pureté finale satisfaisantes. Le procédé REED reste néanmoins handicapé par son mode de stérilisation à l'acide pour l'instant incompatible avec la stérilisation à la vapeur couramment usitée pour le fermenteur. D'autres travaux de recherche portant sur la stabilité thermique des membranes anioniques visent à résoudre cette difficulté.

D'autre part, nos études de laboratoire ont mis en évidence les avantages liés au couplage résine cationique - membranes bipolaires au sein d'un stack d'EDI-MB pour le traitement de solutions diluées. Ces avantages se manifestent de plusieurs manières :

- Amélioration du taux de conversion dans la gamme [90-99.9] % : obtenir de tels taux est difficile (voire impossible au-delà de 98 %) avec un stack d'EDMB conventionnel (Chapitre trois).
- Importante diminution de la résistance du compartiment pour des solutions diluées et peu conductrices.
- Augmentation du courant limite par amélioration du transfert ionique à l'interface résine-membrane par rapport à l'interface solution – membrane.
- Meilleure distribution et utilisation du courant sur toute la longueur du compartiment d'extraction (visualisable grâce à notre modélisation informatique – chapitre quatre).

Un travail d'optimisation économique ultérieur sera bénéfique au procédé.

Le choix de l'EDI-MB se justifie pour le traitement de solutions diluées en cations à extraire. L'EDI-MB n'est pas adaptée pour traiter de fortes concentrations industrielles de lactate de sodium. En revanche, on peut envisager d'implanter ce procédé :

- A l'échelle du laboratoire pour de petites productions
- A l'échelle industrielle, en finition après la première étape de conversion sur EDMB
- A l'échelle industrielle, pour traiter les eaux de rinçage non récupérées en sortie de colonne lors d'un traitement par échange d'ions

D'un point de vue plus général, nos expériences clarifient l'importance de la dissociation de l'eau dans les différents procédés électro-membranaires :

- En ED conventionnelle, la dissociation de l'eau peut exister au niveau des membranes, et dans ce cas abaisse le rendement farafique, c'est-à-dire l'efficacité du système. Ceci est connu des praticiens industriels. Il faut travailler en dessous du courant limite pour minimiser ce phénomène.

- En EDI conventionnelle, nos expériences ont prouvé l'existence de la dissociation de l'eau au sein du lit mélangé. Il est probable que cette dissociation se produise au

niveau des interfaces entre grains de polarités opposées, par analogie avec les membranes bipolaires. Ceci nous a conduit à définir la notion de lit bipolaire.
Usuellement, dans la littérature, il est dit qu'en EDI, les résines sont régénérées électrochimiquement en continu, ce qui serait la clef du fonctionnement du système. On peut préciser cette opinion en distinguant deux zones dans la colonne : vers l'entrée, les résines agissent plutôt comme conducteur ionique; la dissociation de l'eau n'y est pas souhaitée car elle diminuerait le rendement. Par contre, vers la sortie, où les résines sont sous forme H^+ et OH^-, la dissociation de l'eau est indispensable pour assurer le passage du courant, et assurer une bonne régénération des résines : la solution en équilibre avec les dernières couches et donc fortement purifiée.

- En EDMB, la membrane bipolaire assure la dissociation de l'eau qui est indispensable pour fournir les H^+ nécessaires dans le cas de la conversion de sel en acide. On voit donc que l'EDMB et l'ED, procédés en apparence très proches, reposent en fait sur des mécanismes radicalement opposés. Cette clarification nécessaire gagnerait à être disséminée.

Références bibliographiques

Bailly (2000). Bailly M., *Stratégie de dimensionnement de procédés de production d'acides organiques intégrant des étapes électromembranaires*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2000

Bailly (2002). Bailly M., *Production of organic acids by bipolar electrodialysis : realizations and perspectives*, Desalination 144 (2002) 157-162

Balster et coll. (2004). Balster J., D.F. Stamatialis, M. Wessling, *Electro-catalytic membrane reactors and the development of bipolar membrane technology*, Chemical Engineering and processing 43 (2004), pp. 1115-1127

Ben-Naim (1992). Ben-Naim A., *Statistical thermodynamics for chemists and biochemists*, Plenum, New York, 1992

Bogaert, Coszach (2000). Bogaert J.C., P. Coszach, *Poly(lactic acids) : A potential solution to plastic waste dilemma*, Macromol. Symp., 153 (2000) p.287-303

Boniardi et coll. (1997). Boniardi N., R. Rota, G. Nano, B. Mazza, *Lactic acid production by electrodialysis – Part 1 : experimental tests*, J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 125-133

Boyd et coll. (1947). Boyd G.E., A.W. Adamson, L.S. Myers, *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolithes. II. Kinetics*, J. Am. Chem. Soc., 1947, Vol. 69, p. 2836-2848

Boyd, Soldano(1953). G. E. Boyd and B. A. Soldano, *Self-diffusion of cation in Hetero-ionic Cation Exchangers*, Journal of the American Chemical Society, 75 (1953) p.6107-6110.

Brown et coll. (1994). Brown PN, Hindmarsh AC, Petzold LR. *Using Krylov methods in the solution of large-scale differential-algebraic systems.* SIAM J Sci Comput (1994); 15, p.1467–88.

Cao et coll. (2002). Cao X., H.S. Yun, Y-M. Koo, Recovery of L(+)lactic acid by anion exchange resin Amberlite IRA-400, J. Biochemical Engineering 11 (2002) 189-196

Choi et coll. (2002). Choi J.H., S.H. Kim, S.H. Moon, *Recovery of lactic acid from sodium lactate by ion substitution using ion-exchange membrane*, Sep. Purif. Technol. 28 (2002) 69-79

Cockrem (1993). Cockrem M.C.M, P.D. Johnson, Recovery of lactate esters and lactic acid from fermentation broth, USP 5 210 296, 1993

Conway (1985). B.E. Conway, *Ionic hydration in chemistry and biophysics*, Elsevier, Amsterdam, 1985

Cooke (1961). Cooke B.A., *Concentration polarization in electrodialysis – I. The electrometric measurement of interfacial concentration*, Electrochim., Acta 3 (1961), pp. 307-317

Cowan, Brown (1959). Cowan D.A. and J.H. Brown, *Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells*, Ind. Eng. Chem. 51 (1959), pp. 1445-1448

Dardel (1998). Dardel (de) F. *Echanges d'ions : principes de bases.* Techniques de l'ingénieur, 1998, Vol. J2, J2 783, 17p.

Dardel (1998). Dardel (de) F. *Echanges d'ions : technologies d'applications.* Techniques de l'ingénieur, 1998, Vol. J2, J2 784, 19p.

Dejean et coll. (1997). Dejean E., E. Sandeaux, J. Sandeaux, G. Gavache, *Electrodeionization with ion-exchange textile for the production of high resistivity water : influence of the nature of the textile*, Desalination, n°2, 114 (1997) p. 165-173

Demkin et coll. (1987). Demkin V.I., Y.A. Tubashov, V.I. Panteleev, Y.V. Karlin, *Cleaning low mineral water by electrodialysis*, Desalination, n°1, 64 (1987) p. 367-374

Donnan (1911). Donnan F.G., *The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialyzable electrolyte*, Z. Electrochem., 1911, Vol. 17, 572

Dunleavy et coll. (1994). Dunleavy M. J., J. Wood and F. C. Wilkins, *Silica removal by electrodeionization*, Ultrapure Water, No. 2, 11 (1994) p.50-55.

Erdey-Gruz (1974). Erdey-Gruz T. *Transport phenomena in aqueous solutions*, Adam Hilger Ltd., london (1974)

Flucht et coll. (2000). Flucht R., L. Fürst, H. Neumeiser, R. Nguyen, *Deionization : theory and experiments involving an electrodeionization process for high-purity water production*, Ultrapure Water, April (2000), p. 22-30

Ganzi, Parise (1990). Ganzi G.C., P.L. Parise, *The production of pharmaceutical grades of water using continuous deionisation post-reverse osmosis*, Journal of Parenteral science and Technology, n°4, 44 (1990) p.231-241

Ganzi et coll. (1997). Ganzi G.C., Jha A.D., DiMascio F., Wood J.H., *Electrodeionization – Theory and practice of continuous electrodeionization*, Ultrapure Water, 1997, Vol. 14-6 (1997) pp. 64-69

Gavach et coll. (1998). Gavach C., G. Daufin , F. René, & P. Aimar, *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*, France: Lavoisier Tec & Doc, p 86-96

Gonzalez et coll. (2006). Gonzalez I., S. Alvarez, F.A. Rieira, R. Alvarez, *Purification of lactic acid from fermentation broths by ion-exchange resins*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) p. 3243-3247

Glueckauf (1959). Glueckauf E., *Electro-deionisation through a packed bed*, British Chemical Engineering (1959), p. 646-651

Habova et coll. (2004). Habova V., K. Melzoch, M. Rychtera, B. Sekavova, *Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth*, Desalination 163 (2004) 361-372

Hellferich (1962). Hellferich F. *Ion exchange.* New York, USA : Dover Publication, 1995, réédition de 1962, 624 p.

Hernon et coll. (1999). Hernon B. P., R. H. Zanapalidou, L. Zhang, T. Prato and L. Zhang, *Deionization: Removal of weakly ionized species by EDI*, Ultrapure Water (1999) p. 45-49.

Huang, Xu (2006). Huang C., Xu T., *Electrodialysis with bipolar membranes for sustainable development*, Environ. Sci. Technol., 40 (2006), p.5233-5243

Huang et coll. (2007). Huang C., T. Xu, Y. Zhang, Y. Xue, G. Chen, *Application of electrodialysis to the production of organic acids : state-of-the-art and recent developments*, J. Membr. Sci., 188 (2007) 1-12

Irwin et coll. (1989). Irwin K.J., S.M. Barnett, D.L. Freeman, J. Membr. Sci, 47 (1989) 79

Kang et coll. (2004). Kang M.-S., Y.-J. Choi, H.-J. Lee, S.-H. Moon, *Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes, I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol*, Journal of Colloid and Interface Sciences, 273 (2004) 523-532

Kang et coll. (2004). Kang M.-S., Y.-J. Choi, S.-H. Moon, *Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes, II. Optimal contents of inorganic substances in preparing bipolar membranes*, Journal of Colloid and Interface Sciences, 273 (2004) 523-532

Kataoka, Yoshida (1976). T. Kataoka and H. Yoshida, *Resin phase mass transfer in ion exchange between different ions accompanied by resin volume*, Journal of Chemical Engineering of Japan, No. 1, **9** (1976) 74-75.

Kollsman (1957). Kollsman P., U.S. Patent N° 2689826 (1957)

Kollsman (1957). Kollsman P., *Method and apparatus for treating ionic fluids by dialysis*, U.S. Patent N° 2,815,320 (1957)

Kressman, Tye (1969). Kressman T.R.E. and F.L Tye, *"pH changes at the anion selective membranes under realistic flow conditions"*, J. Electrochem. Soc. 116 (1969), pp. 25-31

Krol (1969). Krol J.J., *Monopolar and bipolar ion exchange membranes – Mass transport limitations*, 1969, Ph.D. Thesis, University of Twente

Lebedev et coll. (2000). Lebedev K., S. Mafé, A. Alcaraz, P. Ramirez, *Effects of water dielectric saturation on the space-charge junction of a fixed-charge membrane*, Chemical Physics Letters 326 (2000), pp. 87-92

Lee (1998). Lee E.G., S.H. Moon, Y.K. Chang, I-K. Yoo, H.N. Chang, *Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modelling*, J. Membr. Sci. 145 (1998) 53-66

Li et coll. (2004). Li H., R. Mustacchi, C.J. Knowles, W. Skibar, G. Sunderland, I. Dalrymple, S.A. Jackman, *An electrokinetic bioreactor : using direct electric current for enhanced lactic acid fermentation and product recovery*, Tetrahedron 60 (2004) 655-661

Lide et coll. (1994). Lide D.R., H.P.R. Frederikse, *CRC Handbook of chemistry and physics*,74th Edition, CRC Press

Lindsay, D'Amico (1951). Lindsay F. K., J. S. D'Amico, *Operating characteristics of a strongly basic anion exchanger,* Industrial and Engineering Chemistry, No. 5, **43** (1951) p. 1085-1087.

Madzingaidzo et coll. (2002). Madzingaidzo L., H. Danner, R. Braun, *Process development and optimisation of lactic acid purification using electrodialysis*, J. Biotech. 96 (2002) p. 223-239

Mafé, Ramirez (1997). Mafé S., P. Ramirez, Acta Polym. 48 (1997) p. 234

Mafé et coll. (1998). Mafé S., P. Ramirez, A. Alcaraz, *Electric field-assisted proton transfert and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane*, Chemical Physics Letters 294 (1998) 406-412

Mahmoud (2004). Mahmoud A., *Phénomènes de transfert dans un procédé d'électrodéionisation de solutions diluées de cuivre : étude expérimentale et modélisation*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2004)

Monzie (2003). Monzie I., *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 (2003)

Nagarale et coll. (2006). Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K., *Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes,* Advances in colloid and interface Science, 119 (2006) p. 97-130

Nagasubramanian, Chlanda (1977). Nagasubramanian G., F.P. Chlanda, *Use of bipolar membrane or generation of acide and base – An engineering and economic analysis*, J. Membr. Sci., 2 (1977), p. 109-124

Noble, Stern (1995). Noble R.D., S.A. Stern, *Membrane separations technology : principles and applications*, Elsevier Science B.V., 1995

Oda, Yawataya (1968). Oda Y., T. Yawataya, *Neutrality-disturbance phenomenon of membrane-solution systems*, Desalination 5 (1968), p. 129-138

Persson et coll. (2001). Persson A., A. Garde, A-S. Jönsson, G. Jonsson, G. Zacchi, *Conversion of sodium lactate to lactic acid with water-splitting electrodialysis,* Applied Biochemistry and Biotechnology, 94 (2001) 197-212

Petzold (1983). Petzold LR. *A description of DASSL: a differential/algebraic system solver,* Stepleman RS, et al., editors. Scientific computing. Amsterdam: North- Holland; 1983. p. 65 8.

Ramirez et coll. (1988). Ramirez P., H.J. Rapp, S. Mafé, B. Bauer, J. Electroanal. Chem. Rev. 57 (1988) p.1403

Roux de Balmann, Casademont (2006). Roux de Balmann H., E. Casademont, Electrodialyse, Techniques de l'ingénieur, J2 840 (2006)

Rosenberg, Tirell (1957). Rosenberg N.W., C.E. Tirell, *Limiting currents in membranes cells*, Ind. Eng. Chem., 49 (1957) pp. 780-784

Rubinstein, Maletski (1991). Rubinstein I., F. Maletzki, *Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface,* J. Chem. Soc. Far. Trans. 87 (1991), pp. 2079-2087

Rubinstein (1991). Rubinstein I., *Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective interface,* Phys. Fluids A3 (1991), pp. 2301-2309

Salmon, Hale (1959). Salmon J. E., D. K. Hale, *"Ion Exchange. A Laboratory Manuel"*, Academic Press, Inc., New York, 1959.

Sata (1984). Sata T., *Study of membrane for selective permeation of specific ions*, Soda to Enzo, 1984, 35 (415), 313-336

Sauer et coll. (1955). Sauer M.C., Jr., P.F. Southwick, K.S. Spiegler, M.R.J. Wyllie, *Electrical conductance of porous plug – Ion exchange resin-solution system*, Industrial and Engineering Chemistry, 47 (1955), n°10, p. 2187-2193

Saxena et coll. (2007). Saxena A., G.S. Gohil, V.K. Shahi, *Electrochemical membrane reactor : single-step separation and ion substitution for the recovery of lactic acid from lactate salts*, Ind. Eng. Chem., 46 (2007) 1270-1276

Simons, Khanarian (1978). Simons R. and G. Khanarian, *Water dissociation in bipolar membranes : experiments and theory,* J. membrane Biol. 38 (1978), pp.11-30

Simons (1985). Simons R., *Water splitting in ion exchange membranes*, Electrochim. Acta 30 (1985), pp. 275-282

Simons (1993). Simons R., *Preparation of a high performance bipolar membrane*, Journal of Membrane Science 78 (1993) pp. 13-23

Stenina et coll. (2004). Stenina I.A., Ph. Sistat, A.I. Rebrov, G. Pourcelly, A.B. Yaroslvtsev, *Ion mobility in Nafion-117 membranes*, Desalination, 170 (2004), p. 49-57

Strathmann et coll. (1993). Strathmann H., B. Bauer, H.J. Rapp, Chem. Tech. 23 (1993) 17

Strathmann et coll. (1993). Strathmann H., H.-J. Rapp, B. Bauer and C.M. Bell, *Theoretical and practical aspects of preparing bipolar membranes*, Desalination 90 (1993), pp. 303-323

Thate et coll. (1999). Thate S., N. Specogna, G. Eigenberger, *Electrodeionisation : a comparison of different EDI concepts used for the production of high purity water*, Ultrapure water, October (1999), p. 42-49

Tondeur (1996). Tondeur D. *Transfert de matière entre une solution et une résine échangeuse d'ions.* Stage de perfectionnement CPIC .Nancy : CPIC, 1996, 44 p.

Tong et coll. (1998). Tong Y., M. Hirata, H. Takanashi, T. Hano, F. Kubota, M. goto, F. Nakashio, M. Matsumoto, *Extraction of lactic acid from fermented broth with microporous hollow fibers membranes*, J. membr. Sci. 143 (1998) 81-91

Walters et coll. (1955). Walters W.R., D.W. Weiser, L.J. Marek, Concentration of radioactive aqueous wastes, Electromigration through ion-exchange membranes, Industrial and Engineering Chemistry, n°1, 47 (1955) p. 61-67

Widiasa et coll. (2004). Widiasa I.N., P.D. Sutrisna, I.G. Wenten, *Performance of a novel electrodeionization technique during citric acid recovery,* Separation and Purification Technology 39 (2004) 89-97

Wien (1924). Wien M., *Uber eine Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte bei sehr hohen Feldstärken,* Ann. Physik 73 (1924), pp. 161-181

Wien (1927). Wien M., *Uber eine Abweichung von Ohmsen Gesetze bei Elektrolyten,* Ann. Physik 83 (1927), pp. 327-361

Wilhelm (2001). Wilhelm F. G., *Bipolar membrane electrodialysis*, 2001, Ph.D. Thesis, University of Twente

Wood, Ganzi (2000). Wood J., G.C. Ganzi, *Continuous electrodeionization : module design consideration for the production of high purity water.* Proceedings of IEX 2000 "Ion Exchange at the Millennium", Imperial College Press (2000) p.44-51

Yabannavar, Wang (1990). Yabannavar V.M., D.I.C Wang, Biotechnol. Bioeng. 37 (1990) p.1095

Yamane (1965). Yamane R., *Permeability of amphoteric ion-exchange membranes*, Denki Kagaku, 1965, 33(8), 589-593

Ye et coll. (1996). Ye K., S. Jin, K. Shimizu, *Performance improvement of lactic acid fermentation by multistage extractive fermentation,* J. of Fermentation and Bioengineering Vol. 81-3 (1996) p. 240-246

Yeon et coll. (2004). K. H. Yeon, J. H. Song and S. H. Moon, *A study on stack configuration of continuous électrodéionisation for removal of heavy metal ions from the primary coolant of a nuclear power plant,* Water Research, 38 (2004) 1911-1921.

Zabolotskii et coll. (1988). V.I. Zabolotskii, N.V. Shel'deshov, N.P. Gnusin, Russ. Chem. Rev. 57 (1988) p.1403

Résumé :

Le présent travail porte sur l'étude comparative des procédés d'électrodialyse et d'électrodéionisation. Les possibilités d'application des procédés électro-membranaires à la production d'acide lactique par voie fermentaire sont investiguées. Deux axes de recherche sont choisis : le premier consiste à extraire de manière continue le lactate de sodium hors du milieu de fermentation. Pour cela, un empilement d'électrodialyse ne comportant que des membranes anioniques est couplé au fermenteur : environ 95 % des ions lactate sont extraits lors de l'opération. Par comparaison avec une fermentation témoin en mode batch, aucune inhibition de la fermentation n'est observée, et la productivité est multipliée par 13. Le deuxième axe de recherche consiste à convertir le lactate de sodium en acide lactique : un taux de purification comparable à celui obtenu en échange d'ions est recherché. Un procédé continu d'électrodéionisation à membranes bipolaires permettant d'atteindre 99,9 % de taux de conversion est élaboré pour le traitement de produit dilué. Est présentée finalement la modélisation mathématique d'un compartiment d'électodéionisation : les points expérimentaux sont fortement similaires aux points recalculés.

Summary :

This work deals with the comparative study of electrodialysis and electrodeionization. The possibilities to integrate the electro-membrane processes in the lactic acid fermentive production lines are investigated. Two main research ways are chosen : the first one lies in the continuous extraction of natrium lactate out of the fermentation middle. For this, an electrodialysis stack of only anionic membranes is coupled with the fermenter : approximately 95 % of lactate are removed during the operation. By comparison with a standard fermentation in batch mode, no inhibition is observed, and the productivity is increased by 13. The second way is to convert the natrium lactate in lactic acid : a high purity rate is seeked. A continuous electrodeioniation process including bipolar membranes, leading to 99,9% conversion rate, is elaborated for the treatment of diluted solutions. Finally is presented the mathematic calculation of an electrodeionization compartment : experimental points and calculated values are very similar.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Wolfgang HOELL, Professeur, Institute for Technical Chemistry, Karlsruhe, Germany
Monsieur Daniel SACCO, Professeur, PROMES, Technosud, Perpignan

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur SCHAB Frédéric

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude comparative des procédés d'électrolyse et d'électrodéionisation. Application à la fabrication d'acide lactique".

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des procédés et des produits»**

Fait à Vandoeuvre, le 05 juin 2007
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55