

Table des matières

AVANT-PROPOS	5
<hr/>	
CHAPITRE I : PROBLEMATIQUE	7
<hr/>	
I. Problématique des effluents salins	10
I.1. Différentes sources de production	10
I.1.1. <i>L'industrie agroalimentaire</i>	10
I.1.2. <i>Les industries chimiques et pharmaceutiques</i>	12
I.1.3. <i>Les industries pétrolière et textile</i>	13
I.1.4. <i>Les concentrats d'osmose inverse</i>	13
I.1.5. <i>Les lixiviat</i>	13
I.1.6. <i>Bilan</i>	14
I.2. Traitement biologique des effluents salins	14
<hr/>	
II. Approche proposée – Intégration de l'électrodialyse en amont du traitement biologique	17
II.1. L'électrodialyse conventionnelle	18
II.2. Intégration de l'électrodialyse - Objectifs	20
<hr/>	
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	23
<hr/>	
I. Etude de l'électrodialyse	26
I.1. Pilote d'électrodialyse	26
I.2. Protocole opératoire	29
<hr/>	
II. Etude de la biodégradation	32
II.1. Dispositif de respirométrie	32
II.2. Protocoles opératoires	33
<hr/>	
III. Fluides utilisés	34
III.1. Effluents synthétiques	34
III.2. Effluent réel	36
<hr/>	
IV. Techniques analytiques	36
IV.1. Réfractométrie	36
IV.2. Chromatographie ionique	37
IV.3. Analyse du carbone organique	37

CHAPITRE III : ETUDE DES TRANSFERTS EN ELECTRODIALYSE / DEMINERALISATION D'EFFLUENTS SYNTHETIQUES	39
I. Phénomènes de transfert de matière	42
II. Modélisation du transfert de matière	43
II.1. Choix du modèle	43
II.2. Transfert sans migration	45
II.3. Transfert avec migration	47
II.4. Transfert de matière et performances	50
II.5. Paramètres et grandeurs caractéristiques du modèle	52
III. Résultats et discussion	57
III.1. Transfert sans migration	57
III.1.1. Validation des hypothèses du modèle	57
III.1.2. Comparaison du coefficient de diffusion effectif avec le coefficient de diffusion en solution diluée	61
III.1.3. Influence de la composition ionique sur le coefficient de transfert	64
III.1.4. Discussion	67
III.2. Transfert avec migration	70
III.3. Déminéralisation d'effluents synthétiques	76
Conclusion	89
CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA COMPOSITION IONIQUE SUR L'ACTIVITE BIOLOGIQUE	91
I. Mise en place de l'étude	94
I.1. Composition des solutions synthétiques	94
I.2. Exploitation des données : taux spécifique de croissance et temps de latence	95
II. Résultats et discussion	98
II.1. Influence de la concentration en MO	98
II.2. Influence de la concentration et de la nature des sels minéraux	101
II.2.1. Réponses respirométriques	101
II.2.2. Quantité d'oxygène consommée	102
II.2.3. Période d'acclimatation et temps de latence	105
II.2.4. Taux spécifique de croissance	106
II.2.5. Discussion	107
Conclusion	113

CHAPITRE V : TRAITEMENT D'UN EFFLUENT REEL : COUPLAGE ELECTRODIALYSE ET BIODEGRADATION	115
I. Mise en place de l'étude	118
II. Protocole opératoire	120
II.1. Déminéralisation par électrodialyse	120
II.2. Couplage avec le traitement biologique	122
III. Etude de la déminéralisation	123
III.1. Electrodialyse à intensité constante	123
III.2. Electrodialyse à différence de potentiel constante	137
IV. Etude de la dégradation biologique	145
Conclusion	150
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	151
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	157
NOMENCLATURE	165
ANNEXES	171
LISTE DES TRAVAUX	179

AVANT-PROPOS

La gestion des effluents salins constitue un problème particulier d'importance cruciale, dans le contexte de la réduction de l'impact des procédés sur l'environnement. Ces déchets liquides, qui appartiennent à la catégorie des Déchets Industriels Spéciaux (DIS), sont produits par divers secteurs industriels : industries chimique, pharmaceutique, industries agroalimentaires, industries textiles,... Leur difficulté de traitement conduit les industriels concernés à recourir à des sociétés externes, spécialisées dans la gestion de ce type de déchets. Cette pratique, qui présente certains avantages, pose cependant des problèmes. Au delà de l'aspect purement économique (coût de traitement), le stockage et le transport de ces déchets présentent un risque sensible pour l'environnement et la population. Par ailleurs, le traitement délocalisé par rapport au site de production interdit tout recyclage.

Ces effluents ont la particularité de contenir en proportions variables des composés organiques et minéraux. Dans la plupart des cas, la présence de sels réduit considérablement l'efficacité des traitements (biologiques, physico-chimiques,...) mis en oeuvre pour permettre le rejet dans le milieu naturel de ces effluents. L'incinération directe constitue souvent le seul recours possible. La combustion totale de la matière organique, composée essentiellement de carbone et d'hydrogène, fait réagir de l'oxygène pour obtenir de l'eau, du gaz carbonique et de la chaleur. Or les réactions, qui sont le plus souvent incomplètes, produisent également du monoxyde de carbone, toxique, et des molécules complexes, polluants organiques cancérigènes.

De plus la fraction organique comprend parfois des éléments autres que le carbone et l'hydrogène comme l'azote, le soufre, le chlore..., ce qui aggrave la toxicité des rejets gazeux issus de la combustion.

Des travaux antérieurs ont montré que lors de traitements biologiques par exemple, la cinétique d'oxydation dépend de la salinité du milieu. Par ailleurs, dans le cas d'un traitement aérobie, il a été démontré que la qualité des flocs formés, et donc leur aptitude à la décantation par exemple, est sensiblement affectée par la présence de sels. Du point de vue qualitatif, il est donc établi que la présence de sels modifie significativement l'efficacité des opérations constituant la chaîne de traitement biologique, oxydation, décantation, flottation,...

Dans ce contexte, l'objectif des recherches que nous proposons de conduire est donc de développer des procédés intégrés, reposant sur un couplage d'opérations physique et biologique, permettant d'améliorer la gestion des effluents salins. Cette amélioration pourra être évaluée en fonction de divers critères, concernant en particulier les performances du procédé de séparation testé ainsi que le rendement de dégradation de l'opération de traitement biologique.

Les enjeux sont de divers ordres. L'enjeu environnemental a été décrit ci-dessus. L'enjeu économique, lié au développement de tels procédés, est également important. En effet, le coût, supporté par les industriels, afférent au traitement de ces déchets est très élevé. Le recours à des sociétés externes est assez fréquent, voire systématique. Les procédés intégrés que nous nous proposons de développer devraient permettre d'effectuer les traitements (tout ou en partie) directement sur site industriel. Ainsi, les risques liés au stockage et au transport des DIS seraient sensiblement réduits. En outre, la réutilisation de certains produits (eau, composés salins,...) dans les unités de production serait envisageable.

Enfin, du point de vue scientifique, il s'agit de parvenir à gérer la sélectivité et le rendement des opérations concernées grâce à une maîtrise de la connaissance des mécanismes mis en jeu.

CHAPITRE I : Problématique

- Problématique des effluents salins
- Approche proposée : Intégration de l'électrodialyse en amont du traitement biologique

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu les différentes sources industrielles de production d'effluents salins ainsi que les problèmes rencontrés lors du traitement de ces rejets liquides fortement concentrés en espèces minérales.

Il s'agit ensuite de proposer une amélioration de la gestion des effluents salins par l'intégration d'opérations de séparations membranaires. Certains travaux, relativement récents, ont déjà suggéré l'intégration de la nanofiltration, de l'osmose inverse ou de la microfiltration à différents niveaux dans la chaîne de traitement biologique.

La dernière partie décrit l'approche proposée dont l'objectif consiste en l'évaluation de l'intégration de l'électrodialyse en amont du traitement biologique.

I. Problématique des effluents salins

I.1. Différentes sources de production

I.1.1. *L'industrie agroalimentaire*

L'industrie agroalimentaire est l'une des principales sources de production d'effluents salins composés en proportion variable de composés organiques et minéraux. En effet dans l'alimentation, le sel joue un double rôle de nutrition et de conservation des aliments. La teneur en sel des aliments est très variable, allant de quelques pour cent pour les plats préparés, le pain, le fromage, à plus de 40% dans le cas de préparations très concentrées comme les bouillons en sachets.

Une certaine quantité d'eau est nécessaire à la vie bactérienne. Cependant seule l'eau disponible peut être utilisée pour la croissance bactérienne. La quantité d'eau libre est définie par l'activité de l'eau, notée Aw , égale à 1 pour de l'eau pure. Lorsque Aw diminue, la quantité d'eau libre décroît, ce qui peut réduire l'activité microbiologique. Ainsi le sel, qui agit comme un agent dépresseur de l'activité de l'eau dans les aliments, permet d'assurer la stabilité microbiologique. Le Tableau I-1 présente le spectre de croissance des micro-organismes en fonction de l'activité de l'eau [Baldet 2004]. On observe que certains micro-organismes ont besoin d'une quantité d'eau plus importante que d'autres pour se développer. Néanmoins, une activité de l'eau supérieure à 0,5 est nécessaire à une quelconque croissance microbiologique.

Le développement des micro-organismes est donc influencé par la concentration en sel du milieu environnant. Pour une teneur en sel donnée, certains micro-organismes peuvent se développer tandis que d'autres sont détruits ou inactivés. Le sel agit donc comme un agent antimicrobien sélectif [Lefebvre 2005]. Le rôle d'inhibiteur-retardateur du sel est mis à profit en conserverie, notamment des viandes et du poisson (salaisons), tandis que son rôle de régulateur sur le développement des micro-organismes sert, par exemple au processus de fabrication et d'affinage des fromages.

Activité de l'eau (aw)	Environnement	Prokaryotes	Mycètes	Algues
1,00 - 0,95	Sang, eau de mer, viande, légumes, fruits, pain - produits contenant 40% sucre ou 7% sel	La plupart des G- non halophiles	Certaines levures	
0,95 - 0,91	Certains fromages (cheddar, munster), jambon - produits contenant jusqu'à 55% de sucre ou 12% de sel	La plupart des bacilles G+	Basidiomycètes	La plupart des algues
0,91 - 0,87	Salami, flans, fromages secs, margarine - produits contenant jusqu'à 65% de sucre ou 15% de sel	La plupart des coques <i>Bacillus</i>	Beaucoup de levures, <i>Fusarium</i> , <i>Mucor</i> , <i>Rhizopus</i> , levures ascomycètes	
0,87-0,80	Salami, nombreux jus de fruits concentrés, lait sucré concentré, sirop de chocolat, farines	<i>Staphylococcus aureus</i>	Beaucoup de moisissures, la plupart des <i>Saccharomyces</i>	
0,80 - 0,75	Confiture, pâte d'amande, lacs salés, poissons salés	La plupart des bactéries halophiles, <i>Halobacterium</i>	<i>Penicillium</i> , <i>Aspergilli</i> micotoxique	<i>Dunaliella</i>
0,75 - 0,65	Nougats, sucre brut, noix, flocons d'avoine avec 10% d'eau		Moisissure xérophile (<i>Aspergillus chevalieri</i> , <i>A. candidus</i> , <i>Wallemia sebi</i>), <i>Saccharomyces bisporus</i>	
0,65-0,60	Fruits séchés avec 15-20% d'eau, caramel, miel		Levures osmophiles (<i>Saccharomyces rouxii</i>), certaines moisissures (<i>Aspergillus echinulatus</i> , <i>Monascus bisporus</i>)	
0,5 0,4 0,3 0,2	Pâtes alimentaires avec 12% d'eau - épices avec 10% d'eau Œufs en poudre avec 5% d'eau Biscuits, croûtes de pain Poudre de lait avec 2-3% d'eau		Pas de croissance microbiologique élevée	

Tableau I-1 : Spectre de croissance des micro-organismes en fonction de l'activité de l'eau (Aw).

De nombreux secteurs agroalimentaires sont donc concernés par l'utilisation de sel et par conséquent par les rejets de pollution saline qu'en résultent.

Divers exemples peuvent être cités, comme la production de produits marinés ou la conserverie de légumes. Les marinades sont typiquement des émulsions d'eau et d'huile contenant du sel. Le sel agit dans ce cas à la fois comme un exhausteur de goût et comme un agent antimicrobien [Bjorkroth 2005]. Dans l'industrie de la conserve, le sel pénètre dans les aliments, qui se vident de leur eau de constitution (osmose), inhibant ainsi la croissance des micro-organismes. Les aliments provenant de l'industrie laitière contiennent également du sel, de l'ordre de 1 à 4% pour le fromage et le beurre. Le salage permet alors d'inhiber partiellement le développement microbien, notamment celui des fermentations lactiques. Dans la boulangerie, la biscuiterie et la biscotterie, le sel agit comme exhausteur de goût et retarde la fermentation des levures. Enfin dans l'industrie de la pêche, de nombreux

poissons sont traités par salage (thon, morue, anchois...etc). Le sel agit alors en tant qu'agent déshydratant de la chair de poisson.

Tous ces exemples énumérés mettent en évidence l'utilisation massive de sel dans le secteur alimentaire. Par conséquent, s'il y a utilisation de sel pour la production de produits finis, il existe des rejets de pollution saline.

Les sources de pollutions salines dans les entreprises agroalimentaires proviennent donc essentiellement de l'utilisation de produits conservés dans une solution de saumure, de la fabrication de saumure pour la production du produit fini et de l'utilisation de sel « sec » (chlorure de sodium par exemple).

Dans la production de légumes saumurés la pollution saline provient des rejets de bains de saumure et des sels se retrouvant dans les eaux de lavage. Les huileries d'olive rejettent notamment de grandes quantités de déchets solides (noyaux, peaux) et de liquides salés. Ces effluents provenant des procédés de fabrication d'huile d'olive ne contiennent pas seulement des composés minéraux mais également des sucres, acides organiques, lipides... [Vitolo et al. 1999].

Les effluents de fromagerie, provenant des eaux de lavage, contiennent une grande quantité de sels, de matières en suspension et de matières organiques. Les sources de pollution saline en charcuterie sont liées à l'utilisation de boyaux conservés dans des fûts de saumure et au salage des viandes (jambon). L'industrie de transformation des produits de la pêche génère des effluents riches en composés minéraux (sulfate), matières organiques, graisses, azote... [Degrémont 2005].

I.1.2. Les industries chimiques et pharmaceutiques

Les industries chimiques, particulièrement celles du secteur de la production du chlore et de la soude, mais aussi les industries pharmaceutiques, génèrent, en plus des émissions de gaz et de déchets solides, des effluents liquides fréquemment concentrés en sels. Les produits fabriqués sont généralement issus de la fermentation de solutions complexes composées de matière organique d'origine synthétique, végétale ou animale et de sels minéraux. La difficulté de traitement de ces effluents provient en grande partie de leur variabilité non seulement d'une usine à l'autre mais aussi au sein d'une même unité de production. Les effluents pharmaceutiques sont par ailleurs généralement riches en matières solubles (sulfates) et en suspension ainsi qu'en substances organiques [Suman Raj et al. 2005].

I.1.3. Les industries pétrolière et textile

Le processus de raffinage du pétrole fait appel à des produits dé-émulsifiants permettant une séparation du mélange pétrole/eau. Les effluents générés par la décantation de ces émulsions, appelés eaux de production, présentent une large gamme de salinité allant de l'eau douce à trois fois la salinité de l'eau de mer (3 fois 30 g.L⁻¹ en NaCl) [Degrémont 2005].

L'industrie textile génère également des effluents caractérisés par une forte concentration en sel, principalement du chlorure de sodium, nécessaire à la fixation de la teinture. De plus, ces effluents sont particulièrement riches en composés organiques, comme les colorants.

I.1.4. Les concentrats d'osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé utilisé dans le domaine du dessalement de l'eau de mer [Lu et al. 2006]. Il est également de plus en plus utilisé dans divers secteurs, pour concentrer des produits en fin de procédé d'élaboration et/ou pour extraire le solvant (l'eau en général) à des fins de réutilisation. Donnons un exemple très récent de la purification d'un résidu liquide provenant de la fabrication d'un jus de citron. Le concentrat obtenu par osmose inverse contient quatre fois plus de sucre que le jus initial [Scordino et al. 2006]. Dans ce cas précis, le concentrat peut être réutilisé pour d'autres applications du secteur agroalimentaire, en tant qu'édulcorant naturel ou dans l'industrie des boissons. Mais cette réutilisation du concentrat n'est pas systématique voire très occasionnelle. Le concentrat issu de l'osmose inverse constitue alors un effluent fortement chargé en espèces organiques et minérales. L'augmentation de l'utilisation de l'osmose inverse conduit à une augmentation des concentrats tant quantitative (augmentation des volumes) que qualitative (augmentation des concentrations).

I.1.5. Les lixiviats

Sur les sites de stockage des déchets, les eaux de pluie peuvent se charger en polluants lors de leur ruissellement. Ces eaux polluées sont appelées lixiviats, ou « jus de décharge ». Elles contiennent des espèces organiques et inorganiques très diverses. Leur composition varie suivant de nombreux paramètres comme les conditions climatiques et le type de déchets contenus dans la décharge. Les lixiviats nécessitent un traitement avant rejet en milieu naturel. Cependant les procédés biologiques ne sont pas adaptés, de tels effluents étant trop chargés en sels et/ou contenant des composés toxiques. Afin de pouvoir être biodégradés, les lixiviats nécessitent donc un pré-traitement par voie chimique ou physique. De nombreux travaux de recherche traitent actuellement de l'intégration de procédés membranaires [Bohdziewicz et al. 2001], comme la nanofiltration [Trebouet et al. 2001] ou l'électrodialyse [Schoeman et al. 2005] dans la chaîne de traitement des lixiviats.

I.1.6. Bilan

Un des indicateurs choisi pour définir la pollution des rejets industriels liquides est la Demande Chimique en Oxygène (DCO) représentant la quantité d'oxygène susceptible d'être consommée par les rejets (sels minéraux oxydables ou matières organiques). La DCO est un indicateur global de la pollution. D'après un rapport de l'Union des Industries Chimiques (UIC) les émissions dans l'eau en terme de DCO, étaient de 59000 tonnes d'oxygène en France, en 2004 [UIC 2006]. Ces émissions restent stables depuis 1998, avec une moyenne en DCO de 61000 tonnes d'oxygène par an. Cependant, ces rejets pourraient être traités par oxydation biologique s'ils n'étaient pas mélangés notamment à des sels solubles, dont les émissions dans l'eau atteignaient 2,2 millions de tonnes équivalent NaCl en 2004. Cette quantité rejetée est également stable depuis 1998 avec une moyenne 2,4 millions de tonnes par an.

Les émissions de polluants dans l'eau en terme de DCO et de sels solubles sont globalement stables depuis une dizaine années. Cependant, les normes étant de plus en plus strictes, des améliorations du traitement de ces effluents salins restent à apporter.

I.2. Traitement biologique des effluents salins

Nous avons vu précédemment que de nombreux secteurs industriels génèrent des effluents qui ont la particularité de contenir en proportions variables des composés organiques et minéraux.

Dans la plupart des cas, la présence de sels réduit considérablement l'efficacité des traitements (biologiques, physico-chimiques,...) mis en œuvre pour satisfaire les normes requises permettant le rejet dans le milieu naturel. Le seul recours reste alors l'incinération qui conduit à la production de monoxyde de carbone, toxique, et de molécules complexes, polluants organiques cancérogènes, les réactions de combustion étant le plus souvent incomplètes.

Le traitement biologique étant bien moins polluant que l'incinération, il est nécessaire de comprendre dans quelle mesure la présence de sels peut réduire son efficacité afin d'envisager des prétraitements permettant de favoriser le recours au traitement biologique.

Les micro-organismes habituellement utilisés pour traiter les eaux usées urbaines sont mal adaptés au traitement des déchets liquides contenant des composés organiques et une forte concentration en minéraux.

Le sel induit une pression osmotique qui a un effet sur le métabolisme des micro-organismes. En effet, la différence de concentration en soluté de part et d'autre du cytoplasme membranaire génère un gradient de pression osmotique. Le libre passage de molécules d'eau au travers de la membrane cellulaire, permet alors de réduire ce gradient de concentration. En plus du passage de molécules

d'eau, les bactéries peuvent augmenter leur concentration interne en soluté, par la production de potassium ou de sucre par exemple, phénomène de concentration qui permet également de réguler le gradient de pression osmotique.

Même si certaines catégories de micro-organismes (bactéries halophiles) ont besoin d'un environnement salé pour croître, les micro-organismes le plus souvent utilisés en traitement biologique (bactéries non halophiles), supportent mal un environnement salé.

Pour réagir à de forts gradients de concentrations les cellules bactériennes vont avoir tendance à se vider de leur eau par osmose, et par conséquent à s'assécher. Ce phénomène, appelé plasmolyse, provoque une diminution de l'activité cellulaire. La présence de sel a donc une incidence sur l'efficacité du traitement biologique.

Cependant, il n'existe qu'un nombre restreint d'études sur le traitement biologique des effluents salins. La concentration limite en sels à ne pas dépasser afin d'avoir une bonne dégradation biologique varie d'un auteur à l'autre et n'est donc pas actuellement bien définie. Ludzack et Noran [Ludzack et al. 1965] furent les premiers à examiner l'effet des concentrations en sels supérieures à 20 g.L^{-1} en chlorure de sodium, sur un procédé de traitement par boues activées. A ces fortes concentrations salines, ils ont constaté une diminution de l'efficacité de la biodégradation et de la floculation. Un effet défavorable sur la nitrification a également été noté. Des travaux ultérieurs [Marquez et al. 1987], ont démontré que les milieux contenant moins de 1% de sel, ce qui correspond à 12 g.L^{-1} en NaCl, sont favorables au bon développement des bactéries non halophiles. Des études plus récentes [Woolard et al. 1995] réalisées avec des cultures de bactéries classiques, utilisées dans le traitement des eaux domestiques (boues activées), font apparaître une difficulté de traitement pour des effluents contenant de 0,1 à 5% de sels ($1,2 \text{ à } 60 \text{ g.L}^{-1}$ en NaCl).

Kargi et Dincer ont étudié l'influence de la concentration en sels sur la biodégradation d'effluents synthétiques composés de mollasses diluées, d'urée, de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium dont la concentration varie de 0 à 5% [Kargi F et al. 1996], [Kargi F. et al. 1997]. Ils ont alors constaté une diminution de l'activité biologique lorsque la teneur en sel dépasse 1 %. Un résultat intéressant est l'observation faite sur le rendement épuratoire, calculé à partir de la réduction de la Demande Chimique en Oxygène (DCO). Ce rendement diminue de 85 à 59%, pour des teneurs en chlorure de sodium de 0 à 5%, respectivement. Une diminution de la vitesse de dégradation est également soulignée ($320 \text{ à } 207 \text{ mg DCO.L}^{-1.h}^{-1}$)

Des travaux récents ont fait part de l'effet inhibiteur du sel sur la dégradation biologique de la matière organique [Uygur et al. 2004]. Là encore, l'étude porte sur l'effet de la concentration en chlorure de sodium sur la biodégradation d'un effluent synthétique contenant un mélange de glucose, d'acétate de sodium, de chlorure d'ammonium et potassium. Les expériences sont réalisées à l'aide d'un réacteur agité où sont introduites la solution synthétique et la culture de micro-organismes. Différents paramètres sont suivis et ajustés au cours du temps comme le pH, l'aération et l'oxygène dissous. Entre chaque ajout de chlorure de sodium, des échantillons sont prélevés afin d'analyser la DCO. Les

résultats obtenus, c'est à dire la vitesse de diminution de la DCO en fonction de la teneur en NaCl, sont reportés sur la Figure I-1.

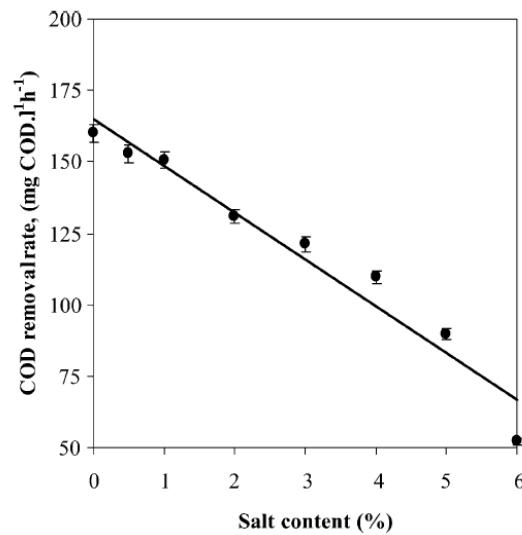


Figure I-1 : Variation de la vitesse de diminution de la Demande Chimique en Oxygène en fonction de la teneur en sel ([Uygur et al. 2004])

On constate très clairement, que la présence de sel a un effet néfaste sur la biodégradation. Plus la teneur en sel est importante et plus l'efficacité de dégradation diminue.

II. Approche proposée – Intégration de l'électrodialyse en amont du traitement biologique

Nous avons vu précédemment que divers secteurs industriels produisent des effluents salins qui contiennent en proportion variable des composés organiques et minéraux. Or, lorsque cette concentration en sels minéraux augmente, le traitement de ces effluents liquides par voie biologique devient inadapté de par la non tolérance des micro-organismes aux sels. La valeur seuil de la concentration en minéraux reste encore à définir.

Le couplage avec d'autres procédés peut être envisagé afin de permettre l'oxydation biologique de la matière organique contenue dans les effluents salins dans de bonnes conditions.

Le couplage de procédés de séparation membranaire et de procédés de traitement par voie biologique est actuellement étudié pour le traitement d'effluents provenant de secteurs industriels très divers. Dans le secteur agroalimentaire par exemple, une étude portant sur l'efficacité d'un système hybride pour le traitement d'effluents provenant de boucheries a été réalisée [Sroka *et al.* 2004]. Il s'agit de combiner une étape de traitement biologique par boues activées à une étape de filtration par membrane, l'osmose inverse.

Le traitement et la réutilisation des eaux de drainage agricole posent un problème de par la présence de matières organiques solubles et de polluants inorganiques en addition avec des sels minéraux. Le système de traitement se compose essentiellement de lagunes aérées et de deux étages d'osmose inverse et électrodialyse [Sorour *et al.* 2003]. Le résultat recherché est un dessalement quasi total de l'effluent.

Le couplage de traitements physico-chimiques avec la filtration membranaire se retrouve également dans l'industrie textile. Un traitement par flocculation suivi de nanofiltration est actuellement mis à l'étude par un laboratoire espagnol [Bes-Pia *et al.* 2003].

Dans tous ces exemples de traitement d'effluents par procédés intégrés, l'étape membranaire se trouve en aval du traitement par voie physico-chimique, comme étape de purification. On trouve cependant quelques études où le traitement de filtration est en amont du traitement biologique. Ainsi, une amélioration significative du traitement par voie biologique d'effluents de l'industrie pétrolière est obtenue grâce à un pré-traitement par micro-filtration [Campos *et al.* 2002].

Le couplage de procédés membranaires avec des procédés de traitement physico-chimique commence à faire l'objet de recherches dans le domaine du traitement d'effluents concentrés en minéraux.

Quant à notre étude, elle repose sur l'insertion d'un procédé électromembranaire, l'électrodialyse, en amont du traitement biologique. L'électrodialyse est l'un des procédés permettant la séparation de la matière organique biodégradable des sels. Ses domaines d'utilisation ainsi que son principe sont détaillés dans le paragraphe suivant.

II.1. L'électrodialyse conventionnelle

L'électrodialyse est une technique utilisant un empilement de membranes échangeuses d'ions disposées en alternance orthogonalement à un champ électrique [Roux-de Balmann 2006]. Selon l'arrangement des membranes dans l'empilement, diverses configurations peuvent être obtenues.

Le procédé d'électrodialyse a été commercialisé dans les années 1960, environ dix ans avant l'introduction de l'osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer. En terme d'installations actuellement implantées, la plus importante application de l'électrodialyse reste celle de la production d'eau potable à partir d'eau saumâtre [Mehta *et al.* 1979], [Lee *et al.* 2002], [Ortiz *et al.* 2005]. Dans ce domaine l'électrodialyse est en compétition directe avec l'osmose inverse et l'évaporation multi-étagée. L'électrodialyse a été implantée aux USA dans les années 1970. Aujourd'hui on compte sur le territoire américain plus de 2000 installations dont la capacité totale de production d'eau potable dépasse les 1 000 000 m³/jour, ce qui correspond à 1,5 million de m² de membrane implantée [Veza 2001]. Un appareil d'électrodialyse compact pour le dessalement de l'eau de mer a même été développé dans le but de produire de l'eau potable sur les bateaux de pêche ou de plaisance [Tsunoda *et al.* 1967].

L'électrodialyse est un procédé pouvant s'appliquer dans de vastes domaines de par ces différentes configurations possibles. Donnons l'exemple de la configuration à 3 compartiments, utilisée pour substituer des ions, comme la conversion du lactate de sodium en acide lactique en substituant l'ion sodium par l'ion hydrogène [Choi *et al.* 2002]. On trouve également les empilements avec membranes bipolaire, permettant la dissociation de l'eau en ions OH⁻ et H⁺. Ce type de configuration est le plus couramment employé pour la conversion d'acide faible [Yu *et al.* 2000], [Roux-de Balmann *et al.* 2002], ou pour la production de vitamineC [Yu *et al.* 2000].

La configuration qui reste la plus utilisée est celle à deux compartiments. Son principe est schématisé sur la Figure I-2. Elle met en jeu des membranes échangeuses de cations (MEC) disposées en alternance avec des membranes échangeuses d'anions (MEA). Chaque couple de membranes (MEA / MEC) constitue une « cellule » ou « motif élémentaire ». Enfin, deux compartiments d'électrodes, disposés à chaque extrémité de l'empilement, permettent d'appliquer une différence de potentiel électrique.

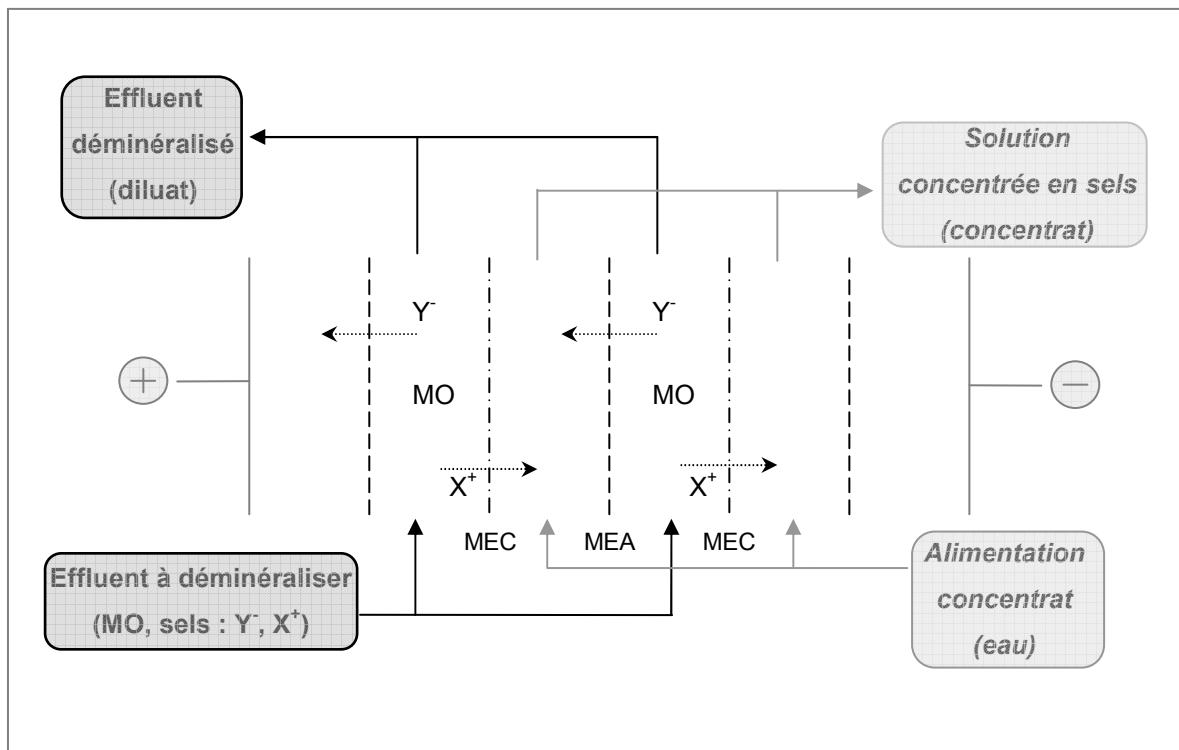


Figure I-2 : Schéma de principe – Electrodialyse conventionnelle à deux compartiments

Considérons un fluide constitué d'un mélange d'espèce saline XY et de composé organique, MO. Les composés cationiques, X^+ , migrent vers la cathode (-) sous l'influence du champ électrique. Ils traversent les membranes échangeuses de cations et sont stoppés par les membranes échangeuses d'anions qui sont imperméables aux composés cationiques. De la même façon, les anions, Y^- , qui migrent vers l'anode (+), sont arrêtés par les membranes échangeuses de cations. L'électrodialyse permet donc d'extraire les espèces chargées. Selon les cas, cette déminéralisation est plus ou moins sélective (espèces neutre ou chargées).

Avec une telle configuration, l'électrodialyse est employée pour déminéraliser le jus de sucre de cane [El Khattabi *et al.* 1996], pour dessaler le petit-lait du fromage utilisé dans les glaces, gâteaux, sauces et aliments pour bébé [Greiter *et al.* 2002], pour déacidifier les jus de fruits [Calle *et al.* 2002] et également pour la stabilisation tartrique du vin [Goncalves *et al.* 2003].

La configuration à deux compartiments est également utilisée pour la déminéralisation d'effluents industriels contenant des aminoacides [Elisseeva *et al.* 2002]. En synthèse organique industrielle, par exemple, le procédé d'électrodialyse permet de purifier une solution d'acide aromatique en enlevant une partie des sels que contient la liqueur mère [Montiel *et al.* 1998]. Une application identique peut être également citée, celle de la déminéralisation d'une solution de phénylalanine [Resbeut *et al.* 1998]. Lors de ces différentes recherches, où l'influence de la composition du fluide et des conditions

opératoires ont été étudiée, la perte en matière organique résultante en fin de déminéralisation a été estimée être due à la diffusion. Il a été également montré que le sel en présence pouvait avoir une influence sur le transfert d'espèces organiques, comme les sucres, au travers d'une membrane poreuse en nanofiltration [Bouchoux *et al.* 2005].

II.2. Intégration de l'électrodialyse - Objectifs

Le contexte de l'étude et l'approche proposée, sont présentés sur la Figure I-3.

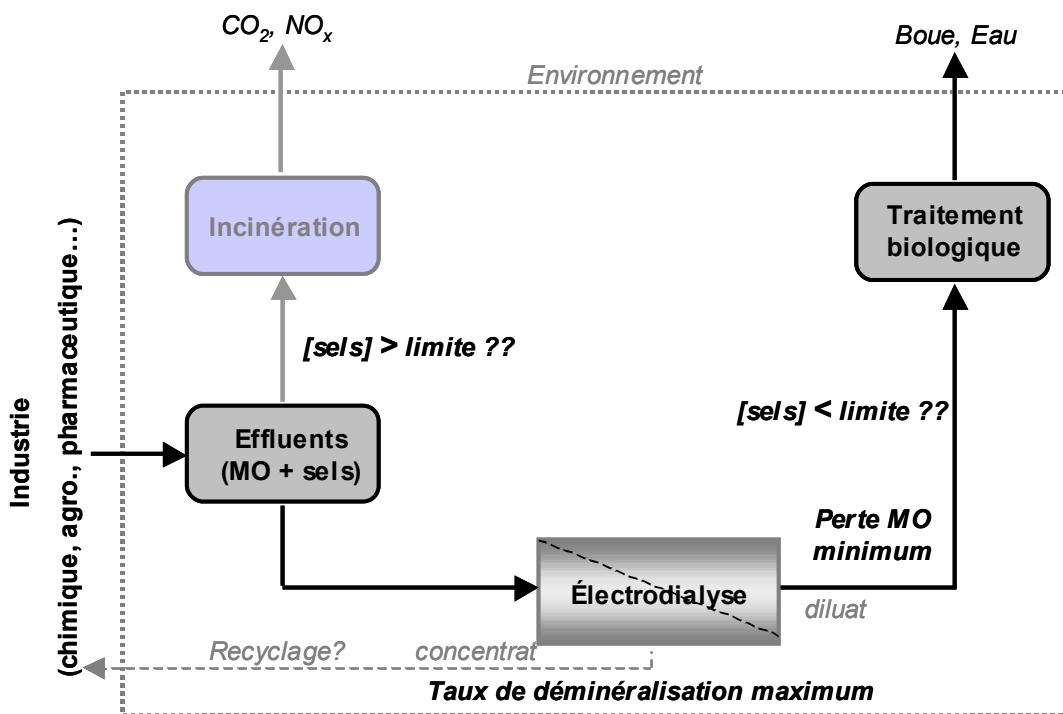


Figure I-3 : Intégration de l'électrodialyse en amont du traitement biologique – Amélioration du traitement des effluents salins

Nous avons vu que l'électrodialyse permet d'extraire des espèces chargées et que cette déminéralisation peut avoir, selon la nature des espèces en présence, un caractère sélectif. Nous avons vu par ailleurs que l'oxydation de la matière organique biodégradable par des micro-organismes peut être affectée par la présence de sels. L'étude bibliographique ne permet cependant pas d'identifier de valeur seuil, étant donné la variabilité des micro-organismes et des sels mis en jeu. Par conséquent, le couplage d'une étape d'électrodialyse en amont du traitement biologique peut a priori tout à fait permettre d'améliorer la gestion des effluents salins.

Il s'agit de réduire la teneur en sels pour atteindre une salinité permettant de garantir l'efficacité du traitement oxydant. Il s'agit en outre de minimiser les pertes en MO, afin de permettre un rejet ou une réutilisation du concentrat sans traitement complémentaire.

Afin d'évaluer dans quelle mesure le couplage électrodialyse et biodégradation peut effectivement apporter une solution vis à vis de la problématique des effluents salins, le travail va s'articuler de la façon suivante.

Dans un premier temps il s'agira, en s'appuyant sur les phénomènes de transfert mis en jeu, de proposer une modélisation permettant de relier les performances de l'électrodialyse, taux de perte (ou rendement) en MO et taux de déminéralisation, à la composition du fluide et aux conditions opératoires.

Nous étudierons également l'influence de la composition ionique sur les grandeurs de transfert en électrodialyse. Une étude expérimentale sera effectuée avec des effluents synthétiques contenant comme matière organique de l'acide acétique sous forme neutre. Il s'agira de valider les hypothèses du modèle et de comparer les performances obtenues expérimentalement avec celles prévues par le modèle.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'influence de la composition ionique sur la biodégradation. Il s'agira d'identifier, si elles existent, les valeurs seuils caractéristiques.

Enfin, le couplage électrodialyse et biodégradation sera évalué dans le cas du traitement d'un effluent industriel. Il s'agira en outre d'évaluer dans quelle mesure les résultats obtenus avec les effluents synthétiques peuvent s'extraire à des situations plus complexes (matière organique et sels minéraux diversifiés).

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

- Etude de l'électrodialyse et de la biodégradation
- Fluides utilisés
- Techniques analytiques

L'objectif de ce chapitre est de présenter le matériel et les méthodes utilisés au cours de cette étude.

Dans un premier temps les caractéristiques du pilote d'électrodialyse seront décrites ainsi que les différents protocoles opératoires mis en œuvre. Nous présenterons ensuite le dispositif ayant servi à l'étude de l'influence de la composition ionique sur le traitement biologique.

Dans un second temps, nous décrirons la composition des effluents synthétiques et de l'effluent industriel.

Enfin, les méthodes analytiques utilisées pour caractériser les fluides seront détaillées.

I. Etude de l'électrodialyse

I.1. Pilote d'électrodialyse

Toutes les expériences ont été réalisées sur le même pilote d'électrodialyse, fabriqué au laboratoire, (Photo II-1). Ce pilote est composé d'une alimentation hydraulique, une alimentation électrique, d'une régulation thermique et bien sûr du réacteur d'électrodialyse lui même. Il est équipé d'un système d'acquisition de données, qui permet l'acquisition en temps réel des paramètres suivants : conductivité, intensité, voltage et pH.



Photo II-1 : Pilote d'électrodialyse vue de face

La Figure II-1 donne le schéma hydraulique du pilote.

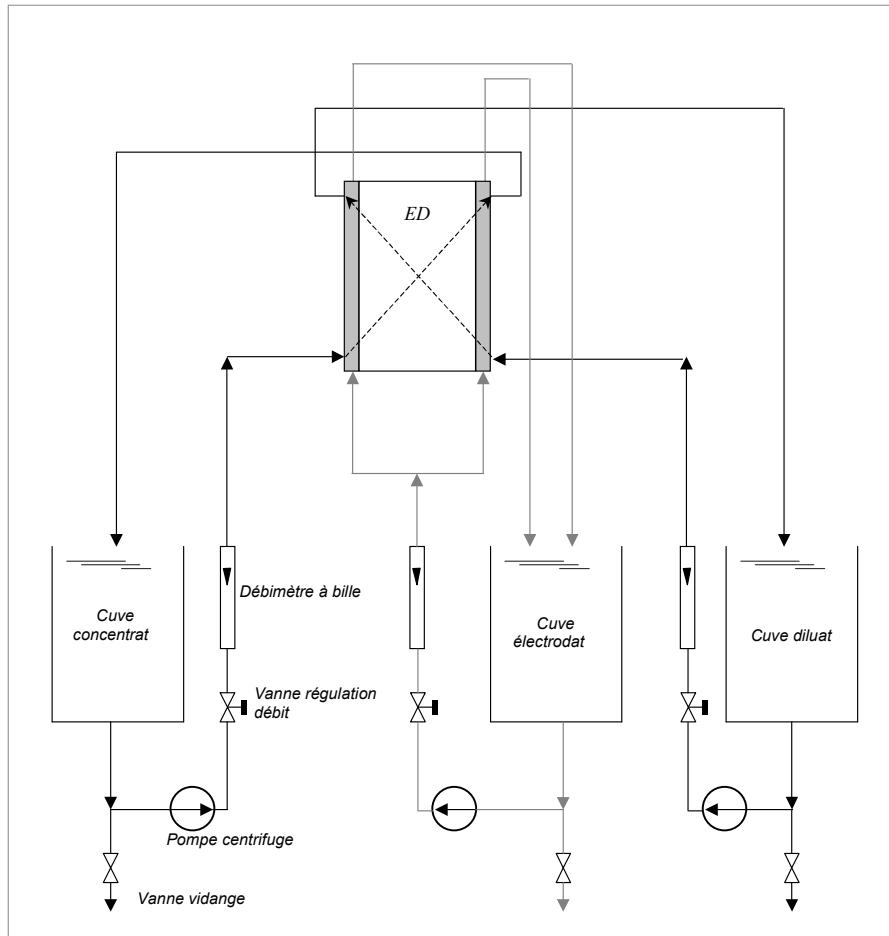


Figure II-1 : Schéma hydraulique du pilote d'électrodialyse

Trois pompes centrifuges assurent l'alimentation indépendante des différents fluides depuis les réservoirs ou cuves jusqu'au réacteur. Une description détaillée a été donnée précédemment [Bailly 2000].

La circulation des fluides est réalisée au moyen de trois circuits indépendants, correspondant aux trois types de compartiments de l'empilement, i.e. le diluat, le concentrat et l'électrodat. Ce dernier circuit permet la circulation de l'électrolyte à la fois pour le compartiment anodique et pour le compartiment cathodique. Enfin, les débits dans ces différents compartiments sont ajustés au moyen de vannes manuelles.

Afin d'assurer des conditions constantes et reproductibles au cours des expériences d'électrodialyse, la température doit être maintenue autour d'une valeur nominale. Le contrôle de la température des fluides est réalisé grâce à un serpentin immergé dans les réservoirs et à l'intérieur duquel circule un fluide réfrigéré (cryostat Huber HS 40, société Kältermaschinenbau GmbH, Allemagne).

La configuration utilisée pour la déminéralisation est une configuration à deux compartiments avec en alternance des membranes échangeuses de cations et échangeuses d'anions. Le Tableau II-1 donne les principales caractéristiques du réacteur employé, EUR 2B-10, fourni par Eurodia Industrie SA.

<i>Empilement EUR 2B-10</i>	
<i>Membranes Neosepta – Tokuyama Corp.</i>	
Cationique	MEC - CMX
Anionique	MEA - AMX
Surface active par membrane	2 dm ²
Nombre de cellules	10
<i>Cadre séparateur</i>	
Joint	EPDM
Séparateur et distributeur	PE + PP
<i>Electrodes</i>	
Anode	Titane platiné
Cathode	Inox sus. 316
Bloc d'électrode et grille	PVC
Plaque de serrage	Inox

Tableau II-1 : Descriptif technique de l'empilement d'électrodialyse

I.2. Protocole opératoire

Ce paragraphe présente le protocole employé pour dissocier et quantifier les différentes contributions au transfert de soluté et de solvant au sein de l'empilement électromembranaire. Une conduite opératoire différente a été employée lors de l'étude de la déminéralisation d'un effluent réel. Elle sera détaillée dans le chapitre V.

Toutes les expériences sont réalisées en mode batch, c'est à dire en recyclant chacun des fluides dans le réservoir d'alimentation. Les débits et la composition initiale des fluides sont regroupées dans le Tableau II-2.

Compartiment	Alimentation	Débit (L.h ⁻¹)
Concentrat	Eau osmosée	180
Diluat	Effluent	180
Electrodat	NaCl à 9 g.L ⁻¹	360

Tableau II-2 : Conditions opératoire à t=0

Les concentrations des espèces d'une part, et les volumes dans chacun des deux compartiments d'autre part, sont déterminés en fonction du temps. La plage de concentration étudiée est comprise entre 0,8 et 6,0 équivalent.L⁻¹. La température est maintenue à 25°C. La conductivité et le pH sont mesurés respectivement à l'aide d'un conductimètre LF537 et d'un pH-mètre pH340 (WTW, Allemagne). Des échantillons sont prélevés dans le diluat ainsi que dans le concentrat au cours du temps afin de déterminer les concentrations en soluté en utilisant les méthodes analytiques présentées dans le paragraphe IV.

Certaines expériences sont menées sans courant afin d'étudier les transferts dus au gradient de concentration existant de part et d'autre des membranes. Etant données les valeurs très faibles des flux, une durée minimale de 180 minutes est nécessaire afin de réduire les éventuelles erreurs de mesures.

Les essais sous courant sont menés sur une plage variant de 0 à 6 A, ce qui correspond à des densités de courant comprises entre 0 et 300 A.m⁻².

Pour chaque expérience, on détermine le rendement faradique moyen, η_F , défini par :

$$\eta_F = \frac{Q_{équi}^{réel}}{Q_{équi}^{théo}}$$

Où : $Q_{équi}^{réel}$ est la quantité réelle d'équivalents transportés et $Q_{équi}^{théo}$ la quantité théorique. Cette quantité théorique proportionnelle au nombre de cellules comprises dans l'empilement, à l'intensité du courant et au temps opératoire suivant la relation suivante :

$$Q_{équi}^{théo} = \frac{N * I * t}{F} \quad (\text{II-1})$$

Où : N est le nombre de cellules

I est l'intensité traversant ces cellules (A)

t est le temps de l'opération (s)

F est la constante de Faraday (96500 C.équi.⁻¹)

La valeur du rendement faradique caractérise le rendement énergétique de l'opération. Une valeur égale à 1 signifie que le courant débité sert intégralement à la migration des espèces.

Un autre paramètre important est la densité de courant limite. Elle provient de la différence de nombre de transport au sein de la solution et à travers la membrane. En effet, au sein de la solution, toutes les espèces ioniques contribuent à la conduction du courant. Par contre, à travers la membrane échangeuse d'ions, le courant n'est transporté que par les ions qui traversent la membrane, c'est à dire les ions d'un seul signe de charge (cations pour une MEC et anions pour une MEA), en supposant les membranes idéales. Le nombre de transport t d'une espèce en solution est donc différent, et plus faible, que celui de cette même espèce dans la membrane t_{me} .

On définit alors la densité de courant limite comme la valeur particulière correspondant à une concentration à la membrane qui tend vers zéro. Cette valeur dépend de divers paramètres, liés aux espèces, aux membranes utilisées ainsi qu'aux conditions hydrodynamiques, qui fixent l'épaisseur de la couche limite. L'expression de la densité de courant limite est la suivante [Rautenbach 1989] :

$$i_{lim} = \frac{C_i \cdot D \cdot F}{(t_{me} - t) \cdot \delta} \quad (\text{II-2})$$

Où D est le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$), C_i la concentration de l'espèce i ($mol.L^{-1}$), F la constante de Faraday, t_{me} le nombre de transport dans la membrane et δ l'épaisseur de la couche limite (m).

Pour être efficace, l'électrodialyse conventionnelle, dont le but est de faire migrer à travers les membranes des ions minéraux ou organiques contenus dans le fluide, doit être réalisée avec des densités de courant inférieures à la densité de courant limite, i_{lim} . Dans des conditions industrielles, afin d'éviter toute perturbation provenant d'un dépassement du courant limite en un quelconque point de l'empilement, la densité de courant n'excède pas 80% de la densité du courant limite.

L'équation (III-2) qui donne l'expression théorique du courant limite n'est jamais utilisée dans la pratique. En effet, elle requiert la connaissance de différents paramètres difficilement accessibles. Pour des conditions données (nature du fluide traité, empilement, ...), l'intensité limite est alors déterminée expérimentalement suivant la méthode proposée par Cowan et Brown [Cowan et al. 1959]. On effectue pour cela un balayage rapide de l'intensité et on relève les valeurs de la tension correspondante à différents stades de déminéralisation, correspondant à différentes conductivités résiduelles. Pour chaque conductivité on trace la variation de la résistance, U/I , en fonction de l'inverse de l'intensité, $1/I$. L'allure particulière de cette courbe permet de déterminer i_{lim} à partir de l'intersection de deux tangentes, comme indiqué sur la Figure II-2.

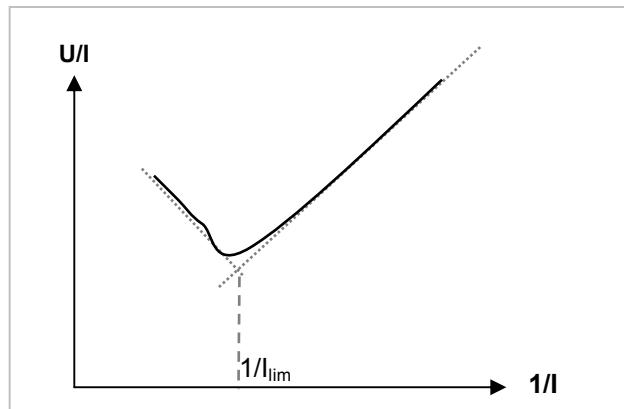


Figure II-2 : Principe de détermination de i_{lim} par la méthode de Cowan et Brown

On obtient donc la relation entre le courant limite et la conductivité. Pour chaque expérience, cette relation nous permet de fixer un critère d'arrêt afin de s'affranchir des problèmes de courant limite. Ce critère est défini par rapport à la conductivité résiduelle, qui doit rester supérieure à la valeur calculée par la relation précédente, pour une intensité égale à 0,8 fois l'intensité de travail.

II. Etude de la biodégradation

L'étude de la dégradation par oxydation biologique est effectuée en utilisant un appareil (Sapromat) dont les caractéristiques et le fonctionnement sont décrits dans ce paragraphe. Les conditions opératoires utilisées y sont également détaillées.

II.1. Dispositif de respirométrie

Le « Sapromat » est un appareil utilisé pour déterminer la Demande Biologique en Oxygène (DBO) de solutions contenant de la matière organique biodégradable.

L'appareil que nous avons utilisé est présenté sur la Photo II-2. C'est un appareil thermostaté, contenant douze unités de mesure.



Photo II-2 : Sapromat E, photo de droite, et une unité de mesure, photo de gauche

Chaque unité de mesure est constituée d'une fiole de réaction dans laquelle est intégrée un absorbeur de dioxyde de carbone, un générateur d'oxygène et une jauge de pression. Les fioles sont connectées par des tuyaux et fermées hermétiquement. L'échantillon à tester est agité dans la fiole de réaction par un barreau aimanté. Les fioles de réaction peuvent contenir de 250 à 1250 ml d'effluent. La régulation de température permet de travailler dans une gamme allant de 8 à 40 °C, à 0,1°C près.

Une représentation schématique d'une unité de mesure est donnée sur la Figure II-3.

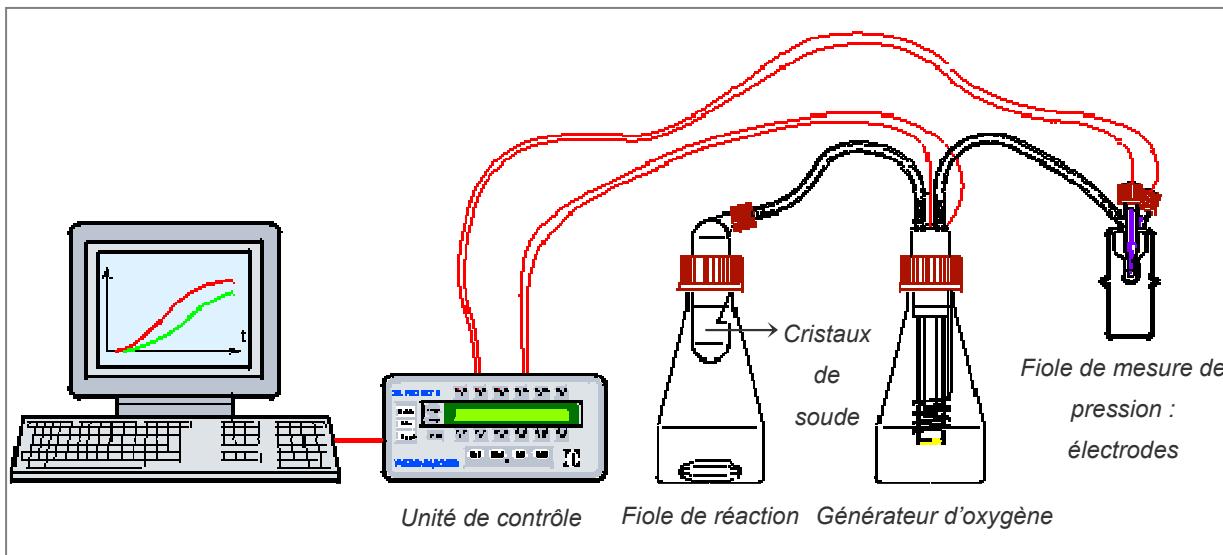


Figure II-3 : Représentation d'une unité de mesure du Sapromat

Par réaction biologique, les micro-organismes présents dans l'échantillon vont consommer de l'oxygène et produire du dioxyde de carbone. Ce dioxyde de carbone est absorbé par les cristaux de soude présents dans la fiole de réaction. La dépression engendrée provoque une montée du liquide dans la fiole de mesure de pression, entraînant un contact entre les électrodes de platine. Ce contact déclenche une activation de l'électrolyse du sulfate de cuivre dans le générateur d'oxygène et une production d'oxygène. Cette production compense la dépression et une absence de contact entre les électrodes de la mesure de pression, arrête la production d'oxygène. L'unité de contrôle enregistre la quantité d'oxygène consommée au cours du temps. Les données sont ensuite collectées et exploitées à l'aide d'un ordinateur.

II.2. Protocoles opératoires

Les boues prélevées en station d'épuration, sont placées dans un respiromètre pendant 12h minimum, afin d'être stabilisées. La concentration en Matière En Suspension (MES) de la boue a été constante tout au long de l'étude, et égale à 1 g.L^{-1} .

La croissance des micro-organismes utilisés nécessite d'opérer dans un milieu à pH neutre. Avant tout contact avec le milieu biologique, le pH des échantillons, dont le volume introduit dans la fiole de réaction est de 100 ml, est ajusté à 7 à l'aide d'une solution phosphate à $0,048 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de cet ajout varie en fonction du pH initial de l'effluent à dégrader. La nitrification est bloquée par un ajout de 1 mL de solution d'allylthiourée à 5 g.L^{-1} .

Un volume de 100 ml de boue activée est enfin introduit dans la fiole de réaction. La température est fixée à 20°C .

Les concentrations étudiées sont comprises entre 0,002 et 0,6 mole.L⁻¹ pour la matière organique et entre 0 et 0,9 mole.L⁻¹ pour les sels minéraux.

Remarque : La technique respirométrique utilisée est très sensible à la moindre prise d'air pouvant intervenir sur le circuit (fiole de réaction, fiole de pression et générateur d'oxygène). Dans ce cas, aucune réponse en DBO n'est enregistrée. Ainsi, la plupart des essais sont doublés.

III. Fluides utilisés

III.1. Effluents synthétiques

Le choix de la matière organique s'est porté sur les acides organiques qui présentent en effet un double intérêt de par leur présence dans des effluents issus de divers secteurs de production (pharmacie, chimie, agroalimentaire) et de par leur caractère acide faible (selon les conditions de pH, un acide faible existe sous forme neutre ou chargée).

Les différents solutés organiques utilisés ainsi que certaines de leur propriétés sont listés dans le tableau suivant :

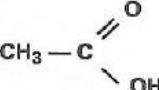
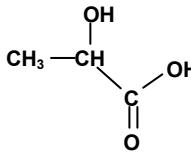
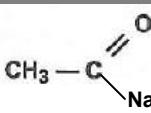
Nom et abréviation		Formule développée	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	pKa (à 25°C)
<i>Espèces neutres</i>				
Acide acétique	HAc		60,05	4,8
Acide lactique	HLac		90,08	3,6
<i>Espèce chargée</i>				
Acétate de sodium	NaAc		82,04	

Tableau II-3 : Principales caractéristiques des espèces organiques étudiées

Les solutions organiques sont préparées en diluant une quantité donnée d'acide acétique glacial (100% en masse), d'acide lactique (90% en masse) ou d'acétate de sodium anhydre, (Acros Organics, France), dans de l'eau osmosée.

La gamme de concentration en matière organique utilisée s'étend de 0 à 3,6 mol.L⁻¹, ce qui correspond à une Demande Chimique en Oxygène, DCO, maximale de 100 g_{O₂}.L⁻¹.

Les solutions contenant de l'acide acétique, seul ou en mélange, ont un pH autour de 2,6. A ce pH, l'acide acétique est complètement neutre puisque sa constante d'acidité est de 4,8 à 25°C. D'autre part, le pH des solutions contenant de l'acide lactique est d'environ 1,6, valeur à laquelle l'acide lactique est également neutre car sa constante d'acidité est de 3,6 à 25°C. Les solutions d'acétate de sodium ont un pH compris entre 7 et 8, dépendant du sel minéral en présence lors des mélanges.

Le tableau suivant donne les solutés minéraux utilisés, leurs natures, masses molaires ainsi que les fournisseurs respectifs :

Nom et abréviation	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
Chlorure de sodium	58,44	Acros Organics, France
Sulfate de sodium anhydre	142,01	
Chlorure d'ammonium	53,45	
Chlorure de calcium	110,98	Carlo Erba Reagenti, France

Tableau II-4 : Principales caractéristiques des espèces minérales étudiées

Les solutions synthétiques ont donc été préparées à partir de composés purs et d'eau osmosée produite au laboratoire.

III.2. Effluent réel

L'effluent réel est fourni par la société Véolia Environnement. Ses caractéristiques globales sont données dans le Tableau II-5.

Effluent industriel	
Couleur	marron
pH	6,9
Conductivité	45 mS.cm ⁻¹
Concentration saline totale	1,04 équi.L ⁻¹
DCO	8160 mg _{O₂} .L ⁻¹

Tableau II-5 : Principales caractéristiques de l'effluent industriel étudié.

Le détail de la composition ionique de cet effluent sera présenté dans le chapitre V.

IV. Techniques analytiques

Pour les solutions simples, les concentrations en sels organiques et minéraux ainsi qu'en acide organique ont été déterminées à l'aide d'un réfractomètre. Pour les solutions multiconstituants, les concentrations ont été mesurées par chromatographie ionique. Un analyseur de carbone organique total a également été utilisé lors de l'étude sur des effluents réels.

IV.1. Réfractométrie

La concentration en espèce cible peut être mesurée par l'intermédiaire de l'indice de réfraction. Le réfractomètre utilisé à cet effet est un réfractomètre digital RX-5000 fabriqué par la société Atago Co., Ltd (Japon). Dans notre étude, cette technique a été utilisée pour déterminer la concentration d'espèce dans des solutions simples. Des exemples de courbes d'étalonnage donnant l'indice de réfraction en fonction de la concentration sont reportés en Annexes.

IV.2. Chromatographie ionique

L'appareil utilisé est une chaîne Dionex (IEC, France) dont les différents éléments sont donnés dans le Tableau II-6. L'enregistrement du signal de sortie est réalisé par un injecteur Datjet (Thermo Separation Products, France).

Chaîne IEC Dionex	
Pompe à gradient	GP40
Détecteur conductimétrique	CD20
Température	30°C
<i>Analyse anions</i>	
Colonne	Ionpac AS11
Pré-colonne	AG11
Supresseur	ASRS – Ultra à 300 mA
Eluant	NaOH 5 mM et 1 ml.min ⁻¹
<i>Analyse cations</i>	
Colonne	Ionpac CS12A
Pré-colonne	CG12A
Supresseur	CSRS – Ultra à 100 mA
Eluant	MSA 200 mM et 1 ml.min ⁻¹

Tableau II-6 : Conditions utilisées pour le dosage des ions par chromatographie ionique

Les éluants sont préparés par dilution de soude hautement purifiée (NaOH 50% en masse), et d'acide Methanesulfonic (MSA) pour synthèse (Solution de CH₄O₃S 100% en masse) dans de l'eau Ultra pure (Milli-Q RG, Millipore, USA).

IV.3. Analyse du carbone organique

L'analyse est effectuée à l'aide d'un analyseur de carbone organique total (Shimadzu TOC-Analyser 5050A). Le principe de mesure repose sur la détection par infrarouge du dioxyde de carbone formé après oxydation catalytique à haute température, 680 °C, de la matière organique. Les analyses sont effectuées en mode COT, i.e. carbone total – carbone minéral.

CHAPITRE III : Etude des transferts en électrodialyse / Déminéralisation d'effluents synthétiques

- Phénomènes de transfert de matière
- Modélisation du transfert de matière
- Etude de la déminéralisation d'effluents synthétiques

L'objectif de ce chapitre consiste à étudier les mécanismes de transfert mis en jeu lors de l'électrodialyse de solutions contenant des espèces organiques et minérales à différentes compositions.

Dans un premier temps, nous nous attacherons au choix d'un modèle adapté à notre cas d'étude. Ce modèle sera ensuite utilisé pour développer des équations permettant de relier les flux mis en jeu (flux de solution et flux d'espèces) aux conditions opératoires et à la composition du fluide.

Dans un second temps, une étude expérimentale sera réalisée avec des effluents synthétiques. Il s'agira de valider les hypothèses du modèle et de déterminer les grandeurs caractéristiques du transfert de matière. L'influence de la composition ionique sera étudiée.

Dans un dernier temps, les performances de l'électrodialyse seront déterminées en comparant les valeurs obtenues expérimentalement avec celles calculées grâce au modèle.

I. Phénomènes de transfert de matière

La migration des espèces chargées, qui est l'objectif de l'opération d'électrodialyse, s'accompagne d'un certain nombre d'autres phénomènes de transport inhérents au principe même de cette technologie. Ces phénomènes décrits dans ce paragraphe, sont à l'origine des limitations des performances de l'électrodialyse.

La concentration en soluté étant différente de part et d'autre des membranes, le phénomène de diffusion peut contribuer au transfert des espèces. Le flux de diffusion est orienté dans le sens des concentrations décroissantes, de manière à annuler la différence de potentiel chimique induite par le gradient de concentration. Simultanément, un flux de solvant, dirigé dans le sens des concentrations croissantes, s'établit : c'est le phénomène d'osmose, qui constitue une des contributions au transfert de solvant.

Parallèlement, dès que l'on applique une différence de potentiel aux bornes de l'empilement, les espèces ioniques migrent à travers les membranes échangeuses d'ions en entraînant avec elles un cortège de molécules d'eau de solvatation. Il en résulte un flux volumique, appelé flux électroosmotique, qui est la somme d'un terme dû au volume occupé par les espèces et un terme dû au volume occupé par les molécules d'eau constituant leur cortège de solvatation. Ce co-transport d'eau constitue une limitation à la concentration du fluide, la concentration maximale que l'on peut atteindre étant fixée par le degré de solvatation du soluté dans la membrane [Bailly *et al.* 2001]. Elle dépend donc du soluté, plus précisément du nombre de molécules de solvant (d'eau) qu'il entraîne dans sa migration, et des membranes, en particulier de leur taux de réticulation.

Ces différents flux mis en jeu au travers de l'empilement membranaire sont représentés sur la Figure III-1.

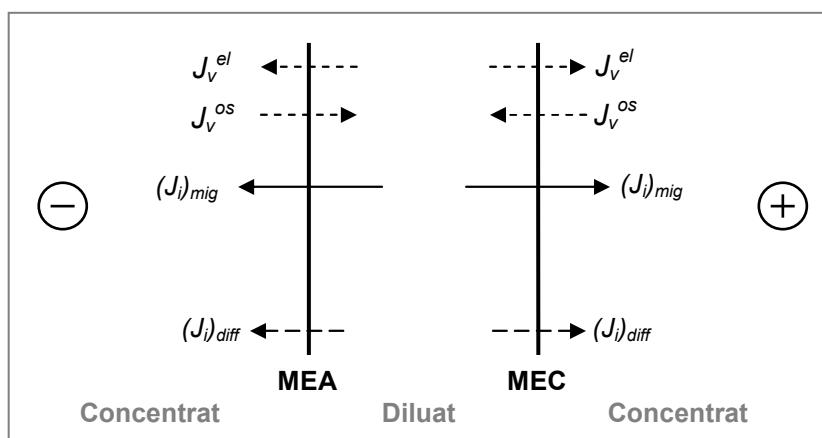


Figure III-1 : Flux de transfert mis en jeu à travers les membranes échangeuses d'ions. $(J_i)_{\text{ mig }}$: flux de migration, $(J_i)_{\text{ diff }}$: flux de diffusion, $J_{\text{ v }}^{\text{ os }}$: flux osmotique, $J_{\text{ v }}^{\text{ el }}$: flux électroosmotique

En ce qui concerne, la matière organique, deux cas de figure sont envisageables. Dans le cas d'une MO neutre, le transfert par migration est nul. La seule contribution provient donc de la diffusion. Dans le cas d'une MO chargée, le transfert est la somme des contributions dues à la diffusion et à la migration.

II. Modélisation du transfert de matière

II.1. Choix du modèle

On trouve actuellement dans la littérature, différentes approches théoriques qui permettent de modéliser le transfert de masse d'une espèce à travers des membranes.

La situation la plus simple est celle où la seule contribution au transfert de soluté est due au phénomène de diffusion. Le flux du soluté (J_i)_{diff} peut alors s'écrire par la loi de Fick [Helfferich 1962], dans laquelle D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce :

$$(J_i)_{\text{diff}} = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{III-1})$$

Cette équation n'est applicable que dans le cas d'une diffusion « vraie », c'est à dire pour un système idéal où aucun autre processus simultané n'interfère. C'est le cas par exemple des conditions de dialyse de Donnan, c'est à dire pour le transfert d'une seule espèce à travers une membrane.

Des travaux ont été menés dans de telles conditions [Heintz *et al.* 1996], [Tran *et al.* 1999]. La plupart de ces études considèrent le transfert d'un cation à travers une membrane échangeuse de cations. Dans ce cas l'équation (III-1) peut être appliquée à condition d'introduire un coefficient de diffusion « effectif », afin de prendre en compte l'influence de la membrane. Cette influence peut être par la suite quantifiée en comparant les valeurs du coefficient de diffusion efficace à celles du coefficient de diffusion en solution diluée.

Dans la mesure où la diffusion d'une espèce est couplée avec d'autres processus, comme la diffusion d'une autre espèce par exemple, le coefficient de diffusion varie et ne peut pas être considéré comme constant. C'est le cas dans la situation envisagée ici. Dans ce cas, l'équation de Nernst-Planck peut être utilisée pour chaque espèce afin de prendre en compte la migration :

$$J_i = (J_i)_{\text{diff}} + (J_i)_{\text{mig}} = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + z_i C_i \frac{F}{RT} \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (\text{III-2})$$

Où $(J_i)_{mig}$ est le flux de transfert par migration de l'espèce i dans la direction du courant, proportionnel au gradient de potentiel électrique $d\varphi/dx$ et z_i la valence de l'espèce.

Cette équation permet de prendre en compte le couplage diffusion/migration, que le champ électrique soit généré par une source extérieure ou induit par la diffusion d'espèces chargées (électrodialyse par exemple). L'équation de Nernst-Planck étendue tient compte de la contribution de la convection en faisant intervenir la vitesse du fluide v [Gong *et al.* 2005]:

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + z_i C_i \frac{F}{RT} \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right) + v C_i \quad (\text{III-3})$$

Elle peut être écrite pour chaque espèce et le jeu d'équations correspondant est alors relié grâce aux conditions d'électroneutralité et de bilan massique. La résolution d'un tel système mathématique s'avère très complexe, et requiert en outre certaines hypothèses, comme la non variation des coefficients d'activité et de diffusion des solutés.

Afin de faire face à ces situations complexes impliquant des transferts couplés d'espèces sous l'influence de diverses forces agissantes, une autre approche, phénoménologique, basée sur la thermodynamique irréversible a été proposée [Kedem *et al.* 1958].

Dans les conditions de notre étude, nous avons considéré que cette approche thermodynamique était la plus appropriée à la modélisation du transfert de matière. En effet, il s'agit ici de solutions multiconstituants, fortement non idéales étant donnée les concentrations concernées. En outre le procédé considéré met en jeu divers phénomènes de transfert simultanés fortement couplés.

Nous traitons ci-dessous successivement le cas d'un transfert sans migration et d'un transfert avec migration.

II.2. Transfert sans migration

Il s'agit d'un transfert sans courant d'espèces neutres ou chargées et au transfert sous courant d'espèces neutres.

Dans ces conditions, le système d'équation exprimant le transfert de solvant et le transfert de soluté est le suivant :

$$J_v^{os} = L_p (\Delta p - \sigma \cdot \Delta \Pi_i) \quad (\text{III-4})$$

$$J_i = P_i \cdot \Delta \Pi_i + \bar{C}_i \cdot (1 - \sigma) \cdot J_v \quad (\text{III-5})$$

Où, J_i est le flux de l'espèce i (mol.s^{-1}) qui dépend du gradient de pression osmotique ($\Delta \Pi_i$) et du flux volumique (J_v). P_i correspond au coefficient de perméabilité ($\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) et \bar{C}_i est la concentration moyenne du soluté i (mol.L^{-1}) de part et d'autre de la membrane [Kedem et al. 1961].

De plus, L_p est la perméabilité de la membrane au solvant (en unité de volume par unité de temps et par unité de pression : $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$), Δp est la différence de pression hydrostatique existant entre les deux compartiments (bar) et σ est le coefficient de réflexion [Kedem et al. 1958]. Ce paramètre mesure la restriction relative de la membrane au flux de soluté ou de solvant. Il est égal à 0 pour un soluté facilement perméable et à 1 pour un soluté totalement imperméable.

Dans le cas du transfert d'électrolytes au travers de membranes chargées, Kedem et Katchalsky [Kedem et al. 1961] ont apporté une simplification à l'équation III-4 en supposant le terme de pression hydrostatique négligeable devant le terme de pression osmotique. L'expression du flux volumique devient alors :

$$J_v^{os} = L_p \cdot \sigma \cdot \Delta \Pi_i \quad (\text{III-6})$$

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la modélisation du transfert de matière sans courant imposé. Le second terme de l'équation représentant la contribution du flux convectif, est supposé négligeable. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite en comparant la valeur de P_i pour des expériences réalisées avec ou sans courant et différents ordres de grandeur de J_v . Le transfert de l'espèce dépend du seul gradient de pression osmotique de part et d'autre de la membrane.

L'équation du transfert d'espèce devient donc :

$$J_i = P_i \cdot \Delta \Pi_i \quad (\text{III-7})$$

Pour une large gamme de concentration, le gradient de pression osmotique peut être déterminé à l'aide de l'équation du viriel [Hiemenz 1952].

$$\Pi_i = \frac{RT}{V_m} \times (A' C_i + \frac{1}{2} B' C_i^2) \quad (\text{III-8})$$

Où, R est la constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température (K) et V_m le volume molaire ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$). A' et B' sont respectivement le premier et le second coefficient du Viriel. Ce dernier représente l'écart à l'idéalité et caractérise les interactions entre molécules.

En utilisant l'expression précédente de la différence de pression osmotique en fonction de la concentration, l'équation donnant le flux de soluté devient :

$$J_i = P_i (A \Delta C_i + B \Delta C_i^2) \quad (\text{III-9})$$

Où, $A = A' \cdot \frac{RT}{V_m}$, et $B = B' \cdot \frac{RT}{2V_m}$ et ΔC_i est le gradient de concentration de l'espèce i de part et

d'autre de la membrane.

En introduisant un paramètre K ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) :

$$K = P_i \cdot A \quad (\text{III-10})$$

L'expression du flux devient :

$$J_i = K \Delta C_i \left(1 + \frac{B}{A} \Delta C_i\right) \quad (\text{III-11})$$

Dans le cas de solutions diluées, l'expression de J_i est réduite au premier terme:

$$J_i = K \Delta C_i \quad (\text{III-12})$$

On peut observer que cette expression est comparable à celle obtenue à partir de la loi de Fick, en supposant que le gradient de concentration à travers la membrane est linéaire,

$$(J_i)_{diff} = -D_i \times \frac{S}{e} \times \Delta C_i \quad (\text{III-13})$$

Où S est la surface totale de chaque type de membrane, soit $0,2 \text{ m}^2$, et e l'épaisseur d'une membrane (m).

On peut enfin définir un coefficient de transfert k , dont la dimension est celle d'un coefficient de transfert de matière, en m.s^{-1} .

$$k = \frac{K}{S} \quad (\text{III-14})$$

II.3. Transfert avec migration

Dans le cas d'un transfert avec migration, le flux volumique J_v est la somme du flux osmotique, J_v^{os} , et du flux électroosmotique, engendré par la migration des espèces chargées, J_v^{el} , soit :

$$J_v = J_v^{os} + J_v^{el} = L_p \cdot \sigma \cdot \Delta \Pi_i + J_v^{el} \quad (\text{III-15})$$

Le transfert d'espèce chargée est donné par l'équation suivante :

$$J_i = P_i \cdot \Delta \Pi_i + \overline{C}_i \cdot (1 - \sigma) \cdot J_v + \frac{t_{me,i}}{F} \cdot I \quad (\text{III-16})$$

Où, i est la densité de courant en A.m^{-2} , $t_{me,i}$ le nombre de transport de l'espèce dans la membrane et F la constante de Faraday.

Des études précédentes [Bailly 2000] ont montré que dans la plupart des cas, le flux de matière est proportionnel à la densité de courant, ce qui signifie que les deux premiers termes sont négligeables vis à vis du troisième, soit :

$$J_i = \frac{t_{me,i}}{F} \cdot I \quad (\text{III-17})$$

Cette proportionnalité du flux de matière avec la densité de courant sera vérifiée par la suite dans les conditions de cette étude.

Le nombre de transport d'une espèce est la fraction du courant qu'elle transporte, il s'exprime dans le cas général de la façon suivante :

$$t_i = \frac{u_i z_i C_i}{\sum_i u_i z_i C_i} \quad (\text{III-18})$$

Dans cette relation, u_i et z_i sont respectivement la mobilité électrophorétique et la valence de l'espèce i . Par définition, la somme des nombres de transport des différentes espèces contribuant à la conduction du courant est égale à 1. Le flux de matière est donc dépendant de la concentration et de la mobilité de l'espèce.

Les mobilités des espèces considérées sont répertoriées dans le tableau suivant [Atkins 1990] et [Marcus 1997] :

Espèce i	Mobilité $u_i \times 10^8$ ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
HAc	4,12
Hlac	4,14
CH_3COO^-	4,24
SO_4^{2-}	8,29
Cl^-	7,91
Na^+	5,20
NH_4^{2+}	7,62
Ca^{2+}	6,17

Tableau III-1 : Mobilité électrophorétique des espèces étudiées (à 25°C).

Dans le cas de solutions ne contenant qu'un sel, i.e. un ion a et son contre ion b , chacune des deux espèces contribue au flux de solution en transportant lors de sa migration un cortège de molécules d'eau. En conséquence, le flux électroosmotique est la somme de deux termes :

- Un terme dû au volume occupé par les espèces a et b transportées d'un compartiment à l'autre, noté J_v^a et J_v^b
- Un terme dû au volume occupé par les molécules d'eau constituant le cortège de solvatation des deux espèces, noté J_w , et égal à $J_w^a + J_w^b$

Le flux électroosmotique s'exprime alors de la manière suivante :

$$J_v^{el} = (J_v^a + J_w^a) + (J_v^b + J_w^b) \quad (III-19)$$

J_v^a et J_v^b peuvent être reliés aux flux molaires de a et de b , respectivement J_a et J_b , par l'intermédiaire de leurs volumes molaires V_m^a et V_m^b ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). L'équation précédente devient alors :

$$J_v^{el} = J_v^{el,a} + J_v^{el,b} = (V_m^a \cdot J_a + J_w^a) + (V_m^b \cdot J_b + J_w^b) \quad (III-20)$$

Connaissant la quantité de soluté et la quantité de solvant transportées au travers des membranes de l'empilement, on peut calculer le nombre d'hydratation du soluté (n_w) en faisant le rapport du nombre de moles d'eau sur le nombre de moles de sel transportées.

Les relations pour a et b sont les suivantes :

$$n_w^a = \frac{J_w^a \cdot N_{H2O}}{J_a} \quad \text{et} \quad n_w^b = \frac{J_w^b \cdot N_{H2O}}{J_b} \quad (III-21)$$

De plus, l'électroneutralité relie les flux molaires de a et de b de valence z_a et z_b :

$$z_a \times J_a = z_b \times J_b \quad (III-22)$$

L'équation devient alors :

$$J_v^{el} = J_a \left[\left(V_m^a + \frac{z_a}{z_b} \cdot V_m^b \right) + \left(\frac{n_w^a}{N_{H2O}} + \frac{n_w^b}{N_{H2O}} \cdot \frac{z_a}{z_b} \right) \right] \quad (III-23)$$

Dans les conditions de l'étude, la mesure du flux volumique est globale et ne permet pas de séparer les contributions dues au transfert l'ion a et de son contre ion b . Le nombre d'hydratation accessible est donc celui de l'espèce ab , obtenu par l'équation suivante :

$$n_w^{ab} = \left(\frac{J_v^{el}}{J_a} - \left(V_m^a + \frac{z_a}{z_b} V_m^b \right) \right) \times N_{H2O} \quad (III-24)$$

Le nombre de molécules d'eau par litre de solution N_{H2O} est calculé à l'aide de la masse molaire de l'eau et de sa densité. Il est pris égal à $55,2 \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$.

L'équation ainsi obtenue donne le nombre de molécules d'eau transportées par le sel (l'ion et son contre ion) lors de sa migration à travers les membranes. Rappelons que J_v^{el} est le flux électroosmotique ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), J_a le flux molaire de l'ion a (mol.s^{-1}), z_a et z_b les valences des ions a et b , et V_m^a et V_m^b les volumes molaires des ions a et b ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$). Les valeurs pour les sels étudiés sont données en Annexe.

II.4. Transfert de matière et performances

Les performances attendues vis à vis de la déminéralisation d'effluents salins sont d'une part, une déminéralisation « suffisante », c'est à dire permettant d'accéder à un traitement biologique, et d'autre part, une perte minimale de la matière organique. Ces performances sont liées respectivement aux mécanismes de migration des sels et à la diffusion de la matière organique choisie neutre dans notre cas (acide acétique). Elles sont quantifiées en définissant un taux de déminéralisation caractérisant la migration des espèces salines, et un taux de perte en matière organique, caractérisant le transfert de la matière organique. Pour une espèce donnée, ces taux sont définis par le rapport de la masse de l'espèce dans le concentrat sur la masse de l'espèce initialement introduite dans le diluat.

L'équation III-11 donne l'expression du flux de transfert dans le cas d'un transfert sans migration. Le taux de perte (%), qui est égal à 1 moins le rendement en matière organique, est alors obtenu par la relation suivante :

$$(1 - Y_{MO}) = \frac{k \cdot \Delta C_{MO} \cdot \left(1 + \frac{B}{A} \cdot \Delta C_{MO} \right) \cdot M_{MO} \cdot t \cdot S}{m_{MO,d}^0} \times 100 \quad (III-25)$$

Où, M_{MO} correspond à la masse molaire de la matière organique (g.mol^{-1}), t est le temps (s) et $m_{MO,d}^0$ correspond à la masse de MO initialement introduite dans le diluat.

Dans le cas de solutions diluées, selon l'équation III-12, l'expression du taux de perte devient :

$$(1 - Y_{MO}) = \frac{k \cdot \Delta C_{MO} \cdot M_{MO} \cdot t}{m_{MO,d}^0} \times 100 \quad (III-26)$$

Le taux de déminéralisation (%) peut être défini à partir de l'équation III-17, selon laquelle le flux de transfert d'une espèce ionisée est proportionnel à la densité de courant :

$$\Gamma_{dém} = \frac{t_{me,i} \cdot i \cdot M_i \cdot t}{F \cdot m_{i,d}^0} \times 100 \quad (\text{III-27})$$

Où, M_i correspond à la masse molaire de l'espèce ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), t est le temps (s) et $m_{i,d}^0$ correspond à la masse de l'espèce initialement introduite dans le diluat.

La Figure III-2 montre un exemple de variation du taux de perte en fonction du taux de déminéralisation, calculé à partir des équations précédentes et pour diverses conditions opératoires représentatives de celles utilisées dans l'étude expérimentale.

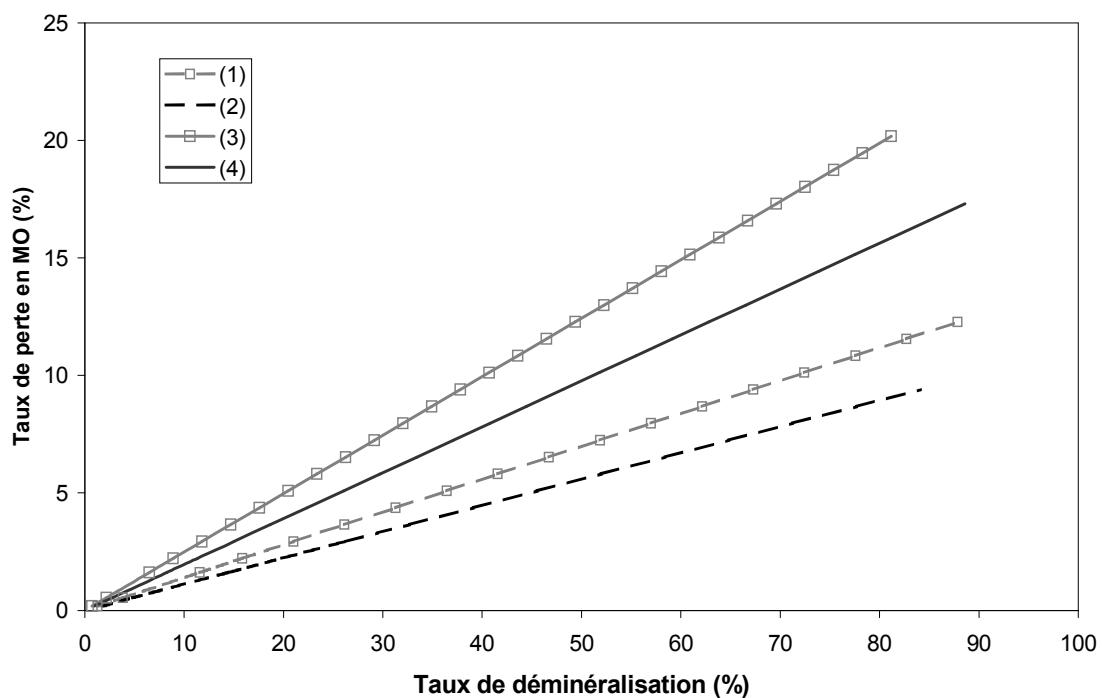


Figure III-2 : Exemple de calcul de la variation du taux de perte en fonction du taux de déminéralisation.

- (1) : $I=4\text{A}$, $k = 10 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$, $m^0_{\text{MO},d} = 148 \text{ g}$, $m^0_{\text{sel},d} = 100 \text{ g}$
- (2) : $I=6\text{A}$, $k = 10 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$, $m^0_{\text{MO},d} = 148 \text{ g}$, $m^0_{\text{sel},d} = 100 \text{ g}$
- (3) : $I=4\text{A}$, $k = 12 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$, $m^0_{\text{MO},d} = 148 \text{ g}$, $m^0_{\text{sel},d} = 200 \text{ g}$
- (4) : $I=6\text{A}$, $k = 12 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$, $m^0_{\text{MO},d} = 148 \text{ g}$, $m^0_{\text{sel},d} = 200 \text{ g}$

On observe que la variation du taux de perte en MO en fonction du taux de déminéralisation est linéaire. Pour une concentration en sel donnée, la pente est d'autant plus grande que l'intensité est faible. Pour une intensité donnée, la pente est d'autant plus grande que le coefficient de transfert est élevé.

II.5. Paramètres et grandeurs caractéristiques du modèle

- Détermination des lois de la pression osmotique :

Le modèle requiert la connaissance des paramètres A et B de l'équation suivante :

$$\Pi_i = AC_i + BC_i^2 \quad (\text{III-28})$$

Ces valeurs sont obtenues pour chaque espèce en lissant les variations de la pression osmotique en fonction de la concentration par un polynôme d'ordre 2. Elles sont données dans le Tableau III-2. Les courbes correspondantes sont tracées sur la Figure III-3. Les valeurs de la pression osmotique sont obtenues à partir de l'équation suivante :

$$\Pi_i = \frac{v \cdot R \cdot T \cdot \omega}{1000 \cdot V_m} \cdot \phi \cdot m \quad (\text{III-29})$$

Où m est la molalité (en moles par kilogramme d'eau), ϕ est le coefficient osmotique et v le nombre d'ion par molécule.

Les valeurs des coefficients osmotiques en fonction de la molalité sont celles répertoriées par Robinson et Stockes [Robinson et al. 1968].

La Figure III-3 montre que dans le cas de l'acéate de sodium, un faible écart à l'idéalité apparaît au delà d'une concentration proche de 2 mol.l⁻¹. Sachant par ailleurs que la pression osmotique d'une espèce sous forme neutre est inférieure à celle de la forme ionisée, nous avons considéré que pour l'acide acétique l'approximation de Van't Hoff s'applique. En effet, il n'existe pas de donnée accessible concernant la pression osmotique de solutions d'acide acétique.

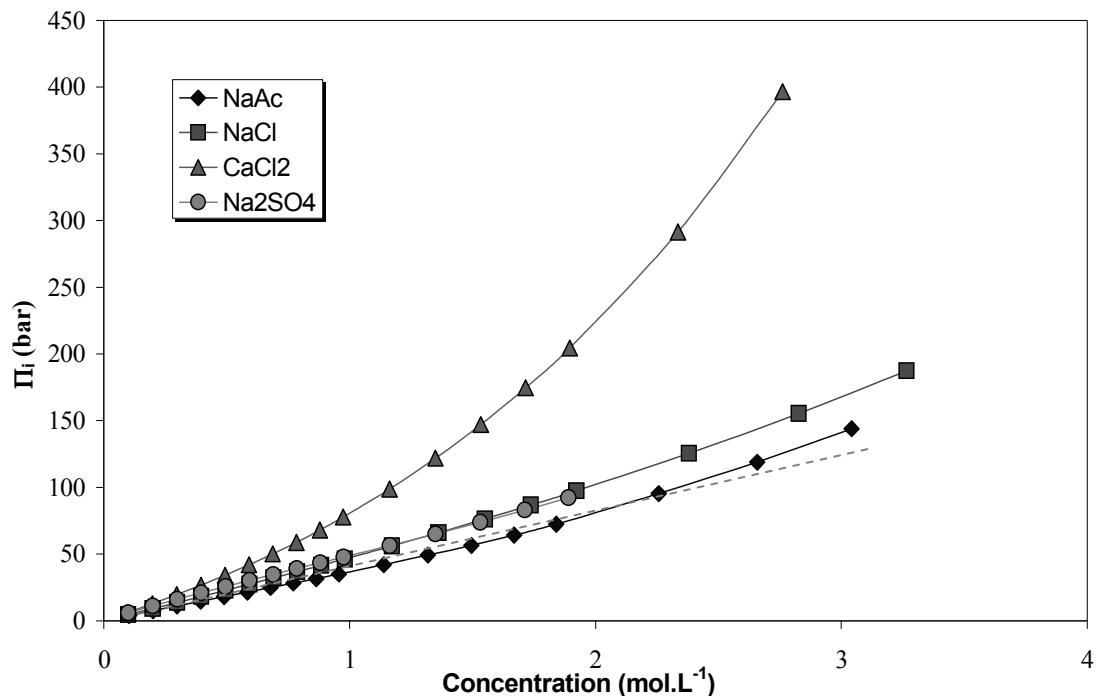


Figure III-3 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la concentration des sels étudiés (Valeurs calculées par la relation III-29).

Espèces minérales	$A = A' \times (RT/V_m)$ (L.bar.mol⁻¹)	$B = B' \times (RT/2V_m)$ (L².bar.mol⁻²)
CaCl₂	51,919	27,421
Na₂SO₄	31,478	7,732
NaCl	36,190	6,326
NaAc	34,233	1,9513

Tableau III-2 : Valeurs des coefficients de l'équation (III-27)

Par la suite, les valeurs des coefficients du Viriel nous permettent de calculer pour chaque concentration en sel étudiée, la pression osmotique correspondante.

□ Détermination expérimentale du coefficient de transfert k :

Un exemple de variation du nombre de moles au cours du temps est donné sur la Figure III-4.

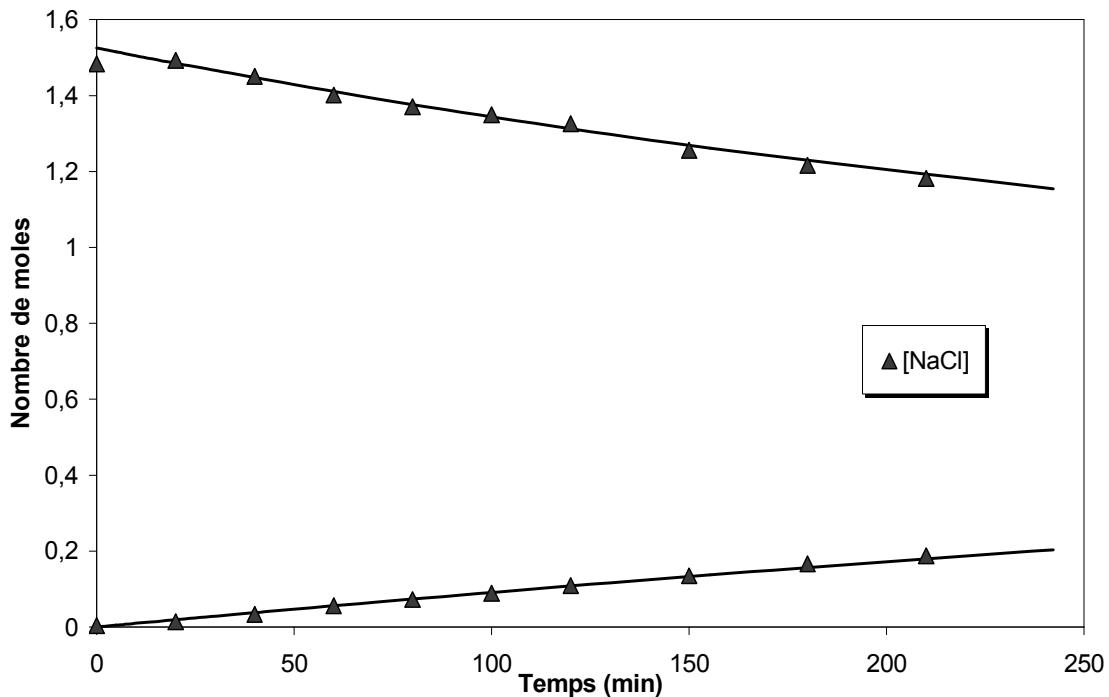


Figure III-4 : Evolution du nombre de moles dans les deux compartiments au cours du temps : $I=0A$ et $[NaCl]=0,9 \text{ mol.L}^{-1}$.

La variation du nombre de moles en fonction du temps est linéarisée sur chaque intervalle de temps. Le flux de matière, J_i , est alors considéré constant et peut être écrit de la façon suivante :

$$J_i = \frac{|n_i^{t+\Delta t} - n_i^t|}{\Delta t} \quad (\text{III-30})$$

Par ailleurs, en considérant la valeur moyenne du nombre de moles :

$$\bar{n}_i = \frac{(n_i^{t+\Delta t} + n_i^t)}{2} \quad (\text{III-31})$$

La valeur du flux de transfert global K sur l'intervalle de temps considéré est alors calculée par la relation suivante :

$$K_t^{t+\Delta t} = \left(\frac{J_i}{n_i} \right)^{t+\Delta t} \quad (\text{III-32})$$

Enfin, K est la valeur moyenne des valeurs de $K_t^{t+\Delta t}$, obtenues pour les différentes intervalles de temps considérés :

$$K = k \times S = \frac{\sum_{j=1}^N K_t^{t+\Delta t}}{N} \quad (\text{III-33})$$

Où N est le nombre d'intervalles de temps.

□ Influence des conditions hydrodynamiques sur le coefficient de transfert k :

Le coefficient de transfert k dans l'empilement membranaire déterminé suivant la procédure décrite précédemment est une valeur globale qui résulte du couplage de plusieurs phénomènes (transfert de masse dans la couche limite et/ou au travers des membranes elles mêmes,...).

L'objectif de l'étude étant d'étudier l'influence de la physico-chimie sur le transfert du soluté à partir d'une grandeur caractéristique, il est essentiel de savoir dans quelle mesure ce coefficient de transfert peut être influencé par les conditions hydrodynamiques. Pour répondre à cette question, on a comparé les valeurs de k obtenues pour deux expériences à débits différents.

La Figure III-5 montre un exemple de variation du nombre de mole en fonction du temps pour deux débits différents.

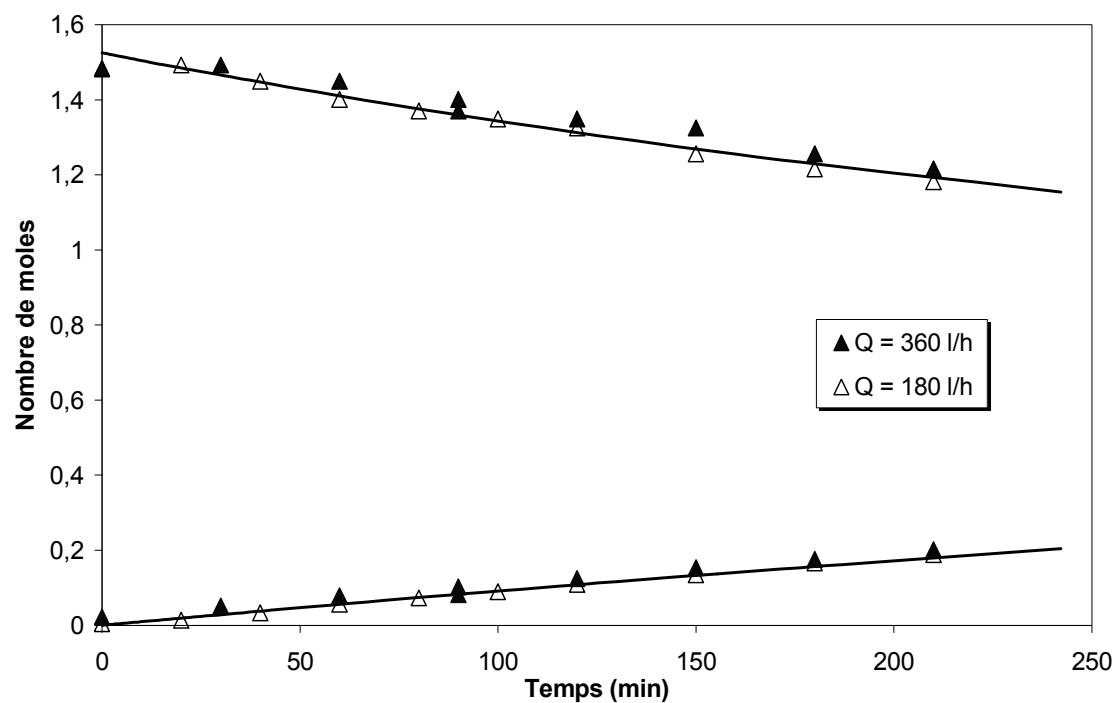


Figure III-5 : Influence du débit sur la variation du nombre de moles dans les deux compartiments au cours du temps : $I=0A$, $[NaCl]=0,9 \text{ mol.L}^{-1}$.

On constate que la variation du nombre de moles dans le diluat et le concentrat est identique pour les deux débits utilisés. Par conséquent, les valeurs de k sont identiques pour les deux expériences. Cette indépendance du coefficient de transfert avec le débit de circulation montre que la limitation du transfert est localisée à l'interface soluté - membrane et/ou dans la membrane elle même.

III. Résultats et discussion

III.1. Transfert sans migration

III.1.1. Validation des hypothèses du modèle

Les expériences ont été menées pour des solutions simples, contenant un seul soluté, ainsi que pour des solutions mixtes, composées de deux espèces.

Quelles que soient les conditions expérimentales, le flux osmotique a été déterminé à partir des courbes présentant l'évolution des volumes dans les deux compartiments au cours du temps. Pour la totalité des expériences menées, ces variations se sont révélées être toujours linéaires (coefficient de régression linéaire compris entre 0,99 et 1).

Un exemple de variation du volume au cours du temps est donné sur la Figure III-6. La valeur du flux osmotique, J_v^{os} , est directement calculée à l'aide de la valeur moyenne de la pente des droites obtenues pour le diluat et le concentrat. Pour l'exemple donné, le flux volumique est de $3,42 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

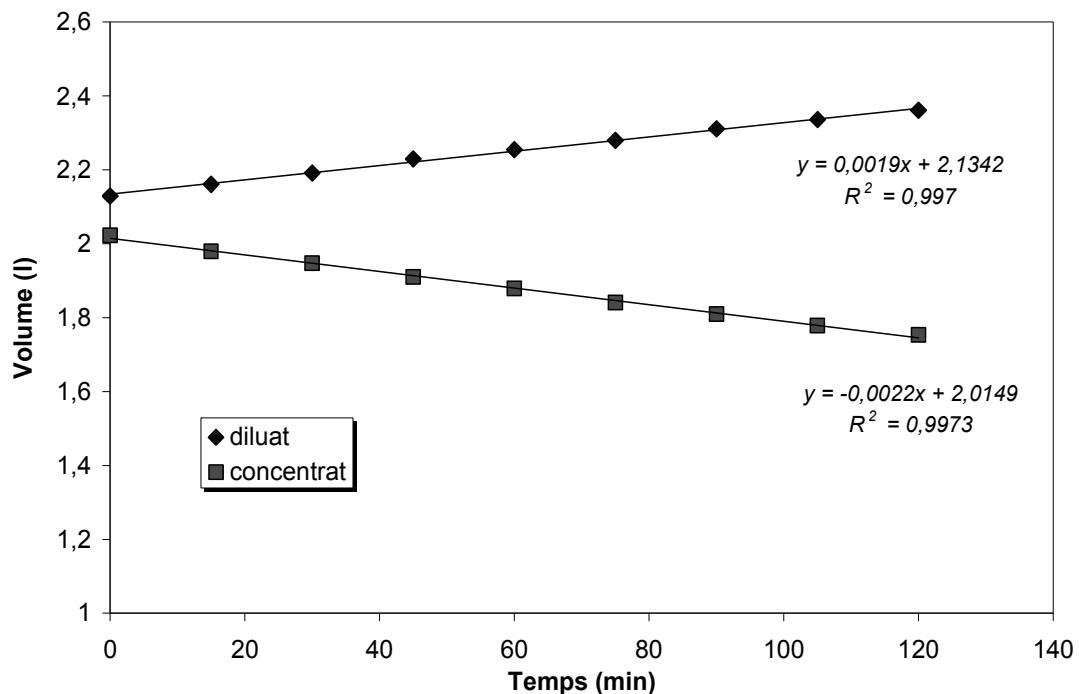


Figure III-6 : Evolution du volume dans les compartiments diluat et concentrat au cours du temps : $I=0A$, $[\text{NaCl}]=1,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

La variation de J_v^{os} en fonction de $\Delta\Pi_i$, calculée en utilisant l'équation III-6 et les coefficients du Viriel donnés dans le Tableau III-2, est reportée sur la Figure III-7 pour les différentes solutions étudiées.

Dans les conditions de cette étude, les flux osmotiques varient de 10^{-8} à $10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à une variation d'environ $0,036$ à $0,36 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$.

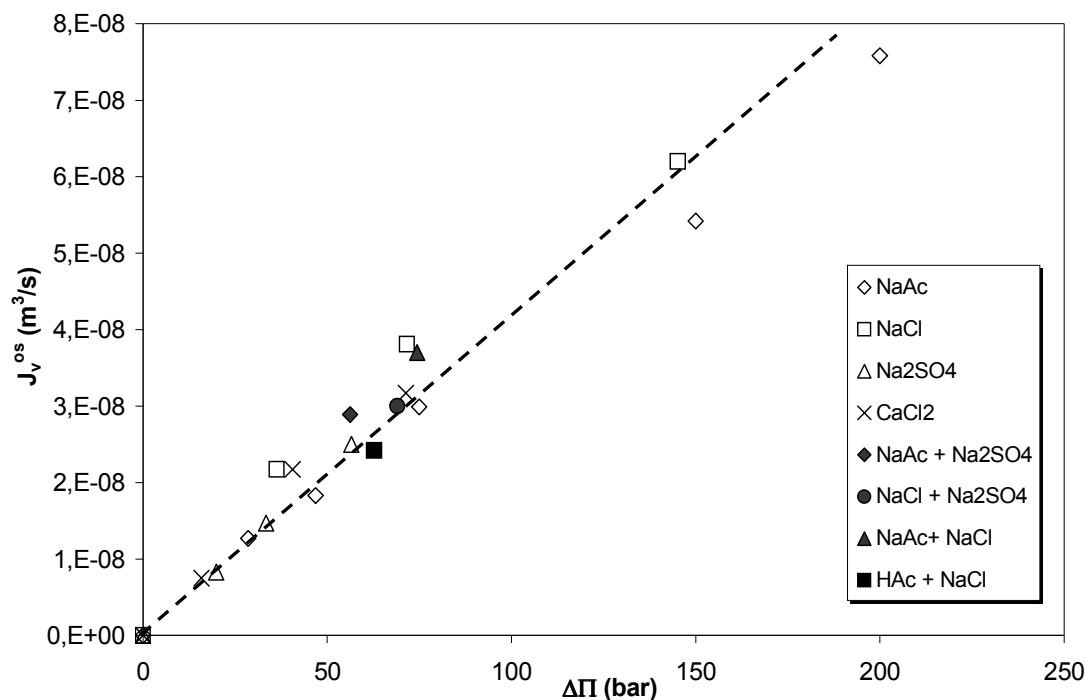


Figure III-7 : Variation du flux osmotique en fonction de la pression osmotique pour les différentes compositions de solutions étudiées.

On constate que la variation du flux osmotique en fonction de la pression osmotique est linéaire. Les points s'alignent sur une droite passant par l'origine.

Selon l'équation III-4, la pente de cette droite est égale au produit de la perméabilité à l'eau de l'empilement membranaire par le coefficient de réflexion, $L_p \cdot \sigma$. La valeur moyenne ainsi obtenue est de $4,5 (+/- 0,4) \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Les résultats obtenus avec les acides organiques seuls, acide acétique et acide lactique, ne sont pas représentés car les valeurs du flux osmotique correspondantes sont négligeables. Dans ce cas en effet, les pressions osmotiques restent très faibles.

Le coefficient de transfert k pour des solutés seuls en solution est déterminé suivant la procédure présentée au paragraphe II.5.

Dans un premier temps, nous avons cherché à valider les hypothèses émises pour la modélisation.

Selon l'équation III-11, le flux de soluté est proportionnel au terme comportant le gradient de concentration et les coefficients du Viriel A et B. Le rapport $\frac{J_i}{\Delta C_i (1 + \frac{B}{A} \cdot \Delta C_i)}$ donne alors la valeur du paramètre K , égal à $k \times S$. Pour l'acide acétique, l'approximation de Van't Hoff est applicable. Le flux

de matière est donc directement proportionnel à la concentration comme décrit par l'équation III-12. La valeur de K est alors égale au rapport $J_i/\Delta C_i$.

Pour différents gradients de concentration, nous avons déterminé le coefficient de transfert k moyen pour chaque soluté, de même que l'écart moyen. Ces résultats sont répertoriés dans le Tableau III-3.

Espèces	k moyen . 10^9 (m.s ⁻¹)	Ecart moyen (%)
Na ₂ SO ₄	3,55	3,4
NaAc	2,35	5,1
CaCl ₂	2,74	3,2
NaCl	6,85	1,5
HAc	3,86	2,3

Tableau III-3 : Valeur moyenne du coefficient k calculé selon les équations III-11 et III-12 et valeur de l'écart moyen.

On remarque tout d'abord que pour les sels minéraux, l'écart moyen est inférieur ou égal à 5%. On peut considérer que cette valeur est relativement faible et donc conclure que le coefficient de transfert k ainsi calculé est constant pour un sel donné. L'équation III-13 peut être validée ainsi que la procédure expérimentale mise en place pour déterminer k .

On observe ensuite que l'écart moyen calculé pour l'acide acétique est également faible, inférieur à 3%. Le coefficient de transfert k de l'acide organique est donc constant quelle que soit la concentration initiale. Dans les conditions étudiées, la loi de Van't Hoff peut donc être appliquée à l'acide acétique.

La modélisation du transfert d'un soluté neutre développée précédemment suppose en outre que la contribution de la convection est négligeable. Cette hypothèse peut être vérifiée en comparant des coefficients de transfert obtenus lors d'expériences réalisées avec ou sans courant et à différents ordres de grandeur de J_v .

L'influence de la présence d'un ou plusieurs sel(s) sur le transfert d'une espèce organique neutre, i.e. acide acétique ou lactique, sera ensuite étudiée.

Le Tableau III-4 montre les grandeurs de transfert, J_v et k , obtenues avec une solution simple d'acide acétique et une solution mixte, contenant acide acétique et chlorure de sodium, en l'absence de courant.

Spèce	Concentration (mol.L ⁻¹)	$J_v = J_v^{os}$ $\times 10^8$ (m ³ .s ⁻¹)	k $\times 10^8$ (m.s ⁻¹)
HAc	1,18	0	10,4
HAc NaCl	1,18 0,73	2,42	10,5

Tableau III-4 : Comparaison du flux osmotique et du coefficient de transfert de l'HAc en solution simple et en présence de NaCl : I=0A

On remarque que pour la solution d'acide acétique, le flux volumique, est négligeable. En présence de chlorure de sodium, le flux osmotique augmente sensiblement. Néanmoins, le coefficient de transfert de l'acide reste inchangé (rapport de 1,01). Dans ces conditions, la contribution du flux convectif au transfert de soluté est donc négligeable. On constate ensuite, en s'appuyant sur la Figure III-3 et la Figure III-7, que le flux osmotique obtenu pour le mélange est proche de celui déterminé pour une solution de chlorure de sodium seule. La contribution osmotique de l'acide organique dans le mélange est donc faible.

Le Tableau III-5 donne les flux volumiques ainsi que les coefficients de transfert de l'espèce neutre obtenus pour différents mélanges d'acide acétique et de sels avec ou sans courant.

Spèce	Concentration (mol.L ⁻¹)	I = 0		I = constante			k_m^i/k_m
		J_v^{os} $\times 10^8$ (m ³ .s ⁻¹)	k_m $\times 10^8$ (m.s ⁻¹)	I (A)	J_v $\times 10^8$ (m ³ .s ⁻¹)	k_m^i $\times 10^8$ (m.s ⁻¹)	
HAc	1,18		10,5			10,3	0,98
NaCl	0,73	2,42			6,92		
HAc	1,18		12,0			12,1	1,00
NaCl	1,61	3,92		4	4,50		
HAc	1,01		10,5			10,3	0,98
NH ₄ Cl	1,30	4,08		4	6,42		
HAc	1,17		13,3			13,2	0,99
Na ₂ SO ₄	0,33	1,19		6	7,31		
HAc	1,17		12,5			12,6	1,01
CaCl ₂	0,48	2,83		4	4,42		
HAc	1,20		11,4			11,5	1,00
NaCl	0,78	3,50			6,92		
CaCl ₂	0,32						

Tableau III-5 : Influence du champ électrique sur le flux volumique et le coefficient de transfert de l'acide acétique en solution saline à I=0A (k_m) et à intensité fixée (k_m^i).

Comme prévu, le flux volumique sous courant est supérieur au flux osmotique. Selon l'équation III-15, la différence correspond au flux électroosmotique. Les résultats montrent également que quelle que soit la composition du fluide, le rapport k_m^i/k_m est très proche de 1 (égal à 1 à $\pm 2\%$). Cela signifie que l'hypothèse faite précédemment, en négligeant le terme de couplage convectif dans la modélisation du transfert de soluté, est validée.

III.1.2. Comparaison du coefficient de diffusion effectif avec le coefficient de diffusion en solution diluée

On a vu précédemment dans le paragraphe II.2 que, dans la gamme de concentration où s'applique la loi de Van't Hoff, on pouvait faire l'analogie entre l'équation développée donnant le coefficient de transfert k et l'équation de la diffusion exprimée par la loi de Fick.

Nous avons donc défini un coefficient de diffusion « effectif » du soluté à travers l'empilement membranaire, calculé à partir du coefficient de transfert de la façon suivante :

$$D^{ef} = k \times e = \frac{K}{S} \times e$$

Où, la valeur de l'épaisseur de la membrane e est prise égale à celle donnée par le fournisseur, i.e. $1,7 \times 10^{-5}$ m.

Les valeurs de D^{ef} obtenues à partir des valeurs de k déterminées précédemment sont reportées dans le Tableau III-6 pour toutes les espèces étudiées. Les valeurs du coefficient de diffusion en solution à dilution infinie, D° , y sont également reportées à des fins de comparaison.

Pour les acides organiques, les coefficients de diffusion D° sont ceux répertoriés par Nomura [Nomura S. et al. 2002]. Pour les sels, les valeurs de D° ont été calculées à partir de la mobilité électrophorétique, donnée dans le Tableau III-1, en utilisant l'équation de Nernst-Einstein :

$$D^\circ = \frac{u \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \quad (III-34)$$

Spécie	M (g.mol ⁻¹)	D° (m ² .s ⁻¹)	D ^{ef} = k.e (m ² .s ⁻¹)	C (mol.L ⁻¹)	r _{stokes} (nm)	r _{hydraté} (nm)	D°/D ^{ef}	r _h /r _s
Ac ⁻ (Na ⁺)	59	1,09× 10 ⁻⁹	1,10× 10 ⁻¹²	0,80	0,200		990	
SO ₄ ²⁻ (2Na ⁺)	96	1,06× 10 ⁻⁹	2,10× 10 ⁻¹²	0,10	0,102	0,300	504	2,95
Ca ₂ ⁺ (2Cl ⁻)	40	7,92× 10 ⁻¹⁰	1,60× 10 ⁻¹²	0,10	0,138	0,260	495	1,88
Cl ⁻ (Na ⁺)	35	2,01× 10 ⁻⁹	4,10× 10 ⁻¹²	0,42	0,107	0,195	490	1,82
Na ⁺ (Cl ⁻)	23	1,33× 10 ⁻⁹	4,10× 10 ⁻¹²	0,42	0,163	0,178	324	1,09
NH ₄ ⁺ (Cl ⁻)	18	1,96× 10 ⁻⁹	1,55× 10 ⁻¹¹	1,37	0,111	0,104	126	
HAc	60	1,07× 10 ⁻⁹	1,75× 10 ⁻¹¹	0,85	0,202			
HLac	90	1,08× 10 ⁻⁹	7,50× 10 ⁻¹²	0,78	0,202			

Tableau III-6 : Comparaison du coefficient de diffusion à dilution infinie, D^0 , avec le coefficient de diffusion effectif, D^{ef} , à travers l'empilement membranaire.

Comme prévu, pour la totalité des solutés étudiés, le coefficient de diffusion effectif à travers l'empilement membranaire est bien plus faible que celui à dilution infinie. Cette diminution du transfert due aux membranes, représentée par le rapport D^0/D^{ef} , dépend du soluté. Dans les conditions de l'étude, i.e. type de membrane et espèces ionisées considérées, il varie de 990 (pour l'acétate de sodium) à 126 (pour le chlorure d'ammonium). Les valeurs du coefficient de diffusion effectif obtenues dans ce travail sont comparées dans le Tableau III-7 à celles déjà publiées dans des conditions de dialyse de Donnan, c'est à dire dans le cas de l'échange d'un seul cation à travers une MEC. Nous avons vu dans la partie théorique, que dans ces conditions, le transfert pouvait être convenablement décrit par un mécanisme de diffusion.

Coefficient de diffusion effectif (×10 ¹² m ² .s ⁻¹)			
ions	Cette étude	[Ho et al. 1993]	[Miyoshi 1998]
Na ⁺	4,1	3-6	19
Ca ²⁺	1,6	?	4,53

Tableau III-7 : Comparaison des coefficients de diffusion effectifs obtenus lors de cette étude avec ceux reportés dans la littérature.

On peut observer que le coefficient de diffusion effectif du sodium déterminé dans notre étude à partir du coefficient de transfert, est comparable à celui reporté par Ho [Ho et al. 1993].

Par contre, les valeurs reportées par Miyoshi [Miyoshi 1998] sont beaucoup plus élevées, d'un facteur 4,6 environ pour le sodium et 2,8 pour le calcium. Dans le cas d'échange isotopique, le coefficient de diffusion est déterminé à l'aide de l'équation de Fick, équation III-1. Or il semble que Miyoshi ait utilisé

des concentrations en soluté supérieure à 0,8 mol.L⁻¹. Dans cette gamme de concentration, le coefficient de diffusion augmente avec la concentration de l'espèce, ce qui pourrait expliquer l'écart observé entre le coefficient de diffusion effectif déterminé dans notre étude pour des concentrations inférieures à 0,5 mol.L⁻¹, et ceux répertoriés par Miyoshi.

Une corrélation a également été recherchée entre le rapport D°/D^{ef} et une grandeur caractérisant la taille du soluté. Différentes valeurs peuvent être utilisées pour cela. Le rayon de Stokes peut être calculé à partir du coefficient de diffusion par la relation suivante de Stokes-Einstein :

$$r_s = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu_d \cdot D^\circ} \quad (\text{III-35})$$

Où, μ_d est la viscosité dynamique (Pa.s), k_B la constante de Boltzmann (J.K⁻¹) et T la température (K).

Il est cependant communément admis que la dimension des espèces migrantes est différente de ce rayon de Stokes. Nous avons donc également voulu considérer les molécules d'eau comprises dans la première couche d'hydratation, qui accompagnent l'espèce dans son mouvement. La détermination du rayon « hydraté » des espèces est complexe et la représentativité des valeurs obtenues est sujette à caution. Il n'existe que peu de valeurs disponibles dans la littérature.

Un protocole expérimental utilisant la chromatographie par perméation de gel a été proposé afin de déterminer le rayon hydraté de quelques solutés [Kiriukhin *et al.* 2002]. Les valeurs sont reportées dans le Tableau III-6. On peut constater que le rapport du rayon hydraté sur le rayon de Stokes, r_h/r_s , proche de 1 pour les ions monovalents comme le sodium et le chlorure, atteint 2 ou 3 respectivement pour les ions calcium et sulfate. Ces valeurs sont cohérentes avec la théorie de la solvatation, qui prédit une hydratation plus importante pour les ions multivalents que pour les monovalents. On n'observe par ailleurs aucune corrélation entre le rayon de stockes et le rapport D°/D^{ef} . Par contre, la valeur du rapport D°/D^{ef} diminue quand le rayon hydraté diminue. L'influence de la membrane, i.e. la diminution du transfert par rapport au transfert en solution, est donc d'autant plus grande que le rayon hydraté de l'espèce est élevé. Le transfert du soluté semble donc être corrélé à un effet stérique. De telles corrélations entre les flux ioniques et les rayons hydratés ont été reportées dans le cas d'échange de cations par dialyse de Donnan, pour des cations monovalents, lithium Li⁺, sodium Na⁺ et potassium K⁺ [Dammak *et al.* 2001], [Mokrani *et al.* 2002].

III.1.3. Influence de la composition ionique sur le coefficient de transfert

L'influence de la composition ionique sur le transfert des espèces est étudiée.

Les valeurs des coefficients de transfert k sont déterminées pour chaque soluté et comparées à celles obtenues avec des solutions simples à la même concentration.

Le Tableau III-8 regroupe des résultats obtenus avec des fluides contenant du chlorure de sodium et de l'acide acétique ou de l'acétate de sodium pour des solutions simples et des mélanges.

Espèce	Concentration (mol.L ⁻¹)	$k_s \times 10^8$ (m.s ⁻¹) Solution simple	$k_m \times 10^8$ (m.s ⁻¹) Solution mixte	k_m/k_s
NaAc	1,15	0,65	1,7	2,5
NaCl	0,71	3,2	3,2	1
HAc	1,18	10,9	12,0	1,1
NaCl	0,71	3,2	3,2	1
NaAc	1,17	0,65	2,2	3,3
Na ₂ SO ₄	0,25	1,5	0	0
NaCl	0,83	3,2	17,5	5,4
Na ₂ SO ₄	0,68	1,6	0	0

Tableau III-8 : Influence de la composition du fluide sur le coefficient de transfert des espèces. Comparaison du coefficient de transfert en solution simple (k_s) et en mélange (k_m). Expériences à I=0A.

On constate qu'en présence d'un sel minéral, les coefficients de transfert de l'acide acétique et de l'acétate de sodium augmentent. On observe que dans les mélanges espèce organique et sels minéraux, le coefficient de transfert de l'espèce organique est plus élevé que celui obtenu en solution simple. Cette augmentation est plus importante pour la forme ionisée (NaAc) que pour la forme neutre (HAc). Par ailleurs, cette augmentation est plus sensible en présence de sulfate de sodium qu'en présence de chlorure de sodium. Le transfert du chlorure de sodium n'est pas affecté par la présence d'acide acétique ou d'acétate de sodium. Par contre celui du sulfate de sodium est réduit à zéro en présence d'acétate de sodium.

Dans le cas de mélanges de sels minéraux, NaCl et Na₂SO₄, les résultats montrent que le transfert du chlorure de sodium augmente en présence de sulfate de sodium. Dans le même temps, le transfert du sulfate de sodium tend quant à lui vers zéro.

Des expériences ont été réalisées avec des solutions contenant de l'acide acétique ou lactique d'une part, et des sels minéraux ayant le chlorure comme anion d'autre part. Les valeurs des coefficients de transfert sont données dans le

Tableau III-9. Les valeurs des coefficients déterminés pour les solutés en solution simple y sont reportées pour comparaison.

Spèce	Concentration (mol.L ⁻¹)	$k_s \times 10^8$ (m.s ⁻¹) Solution simple	$k_m \times 10^8$ (m.s ⁻¹) Solution mixte	k_m/k_s
HAc	0,9	10,5	10,5	1
NH ₄ Cl	1,3	9,0	10,5	1,1
HAc	1,2	10,5	11,0	1,1
NaCl	1,6	5,0	5,0	1
HAc	1,2	10,5	12,5	1,2
CaCl ₂	0,48	2,4	0	0
HLac	1,1	6,0	6,0	1
NH ₄ Cl	1,1	0,9	9,0	1
HLac	0,83	4,4	5,0	1,2
NaCl	1,4	10,0	8,2	0,82
HLac	1,2	6,0	8,0	1,3
CaCl ₂	0,42	2,4	0	0
NaCl	0,73	3,3	7,5	2,3
CaCl ₂	0,35	2,4	0	0

Tableau III-9 : Influence de la composition du fluide sur le coefficient de transfert des espèces. Comparaison du coefficient de transfert en solution simple (k_s) et en mélange (k_m). Expériences à I=0A.

D'un point de vue qualitatif, des résultats comparables sont obtenus pour les deux acides organiques. En effet, la présence de chlorure d'ammonium n'a aucun effet sur le transfert de l'espèce organique. Au contraire, les valeurs des coefficients de transfert des deux acides organiques augmentent en présence de chlorure de sodium et de chlorure de calcium. De plus, pour chaque acide considéré, l'augmentation du transfert est plus prononcée en présence de chlorure de calcium que de chlorure de sodium. Il semble également que l'influence du sel sur le transfert de matière soit un peu plus importante pour l'acide lactique que pour l'acide acétique. Les sels minéraux en présence contenant tous l'ion chlorure comme anion, il est probable que la différence observée sur le coefficient de transfert de l'acide organique soit fonction du cation présent en solution.

En ce qui concerne le transfert des ions minéraux, on remarque que les valeurs obtenues pour le chlorure d'ammonium, que ce soit en solution simple ou en mélange, sont toujours identiques. Par contre, le transfert du chlorure de sodium, bien qu'indépendant de la présence d'acide acétique, diminue en présence d'acide lactique. Enfin, le transfert du chlorure de calcium devient nul quel que soit l'acide en mélange.

La même tendance est observée avec une solution mixte de sels minéraux, NaCl et CaCl₂. En effet, en mélange, le transfert du chlorure de calcium est nul. Le transfert du chlorure de sodium est quant à lui significativement accru.

L'influence de la concentration en sel sur le transfert de matière a également été étudiée. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau III-10.

Espèce	Concentration (mol.L ⁻¹)	$k_s \times 10^8$ (m.s ⁻¹) Solution simple	$k_m \times 10^8$ (m.s ⁻¹) Solution mixte	k_m/k_s
HAc	1,18	10,5	10,5	1
NaCl	0,73	3,3	3,3	1
HAc	1,18	10,5	12,0	1,1
NaCl	1,63	3,3	3,3	1
NaCl	0,36	3,3	14,5	4,5
Na ₂ SO ₄	0,34	1,6	0	0
NaCl	0,36	3,3	17,5	5,4
Na ₂ SO ₄	0,68	1,5	0	0
NaCl	0,73	3,3	7,5	2,3
CaCl ₂	0,17	1,5	0	0
NaCl	0,73	3,3	16,0	4,9
CaCl ₂	0,35	2,4	0	0

Tableau III-10 : Influence de la concentration en sel sur le coefficient de transfert des espèces. Comparaison du coefficient de transfert en solution en solution simple (k_s) et en mélange (k_m). I=0A.

Pour les mélanges composés d'acide acétique et de chlorure de sodium, le coefficient de transfert du chlorure de sodium reste identique à celui déterminé en solution simple. Par contre le transfert de l'acide acétique, qui reste inchangé pour la concentration en chlorure de sodium la plus faible, augmente lorsque la concentration en chlorure de sodium augmente.

Pour les mélanges de chlorure de sodium et de sulfate de sodium, le coefficient de transfert du sulfate de sodium est nul quelle que soit la concentration en chlorure de sodium. Par contre, le transfert du chlorure de sodium augmente significativement. Cette augmentation est d'autant plus élevée que la concentration en sulfate de sodium est élevée.

Dans le cas du mélange chlorure de sodium et chlorure de calcium, le transfert du chlorure de calcium est nul pour les deux compositions envisagées. Le transfert du chlorure de sodium est quant à lui accru en présence de chlorure de calcium. Cette augmentation est d'autant plus importante que la concentration en chlorure de calcium est élevée.

III.1.4. Discussion

Les résultats précédents montrent que pour des solutions mixtes, dans la plage de concentration envisagée, le transfert d'une espèce organique ou minérale peut être modifié par rapport à son transfert en solution simple. Ainsi la présence d'ions minéraux augmente le transfert des espèces organiques, comme l'acide acétique, l'acide lactique et l'acétate de sodium. Cette augmentation du transfert dépend de la nature des ions minéraux en présence et de leur concentration.

L'influence de la composition ionique sur le transfert de solutés organiques à travers des membranes a déjà fait l'objet d'études. En nanofiltration par exemple, des travaux ont montré que la présence de sels, organiques ou minéraux, a tendance à diminuer la rétention du glucose, i.e. à augmenter son transfert à travers la membrane [Bouchoux *et al.* 2005]. L'influence de la nature et de la concentration du sel a également été mise en évidence. Ces résultats ont été expliqués, d'un point de vue qualitatif, en s'appuyant sur la théorie de l'hydratation. En effet, il a été supposé que lorsqu'une espèce qui s'hydrate préférentiellement, comme un sel organique ou minéral, est présente dans le milieu, la couche d'hydratation du glucose, et par conséquent sa taille, diminue. Ainsi, le transfert à travers la membrane, qui est fixé par la taille du soluté, augmente, ce qui conduit à une diminution de la rétention.

Vis à vis de l'hydratation, une première classification a été proposée par Hofmeister, en considérant la capacité de certains sels à précipiter les protéines. Cette classification a été complétée ensuite par différentes études [Chaplin 2004], [Lopez-Leon T. 2003]. La Figure III-8 propose une représentation schématique de la classification de certains anions et cations.

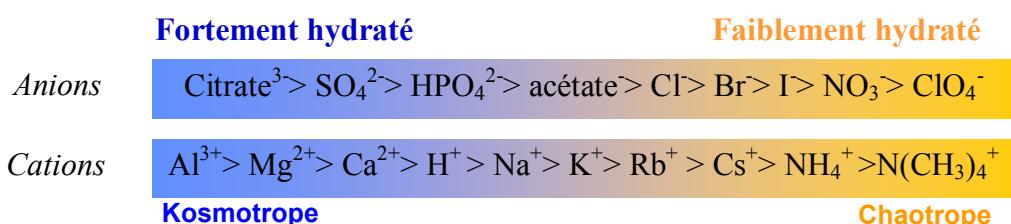


Figure III-8 : Classification des ions suivant leur hydratation

Les espèces sont classées par rapport à leur affinité avec les molécules d'eau, dans le sens décroissant de gauche à droite. Les ions monovalents de masse moléculaire élevée (ClO₄⁻, NO₃⁻, N(CH₃)₄⁺, NH₄⁺, ...) présentent une faible densité de charge et sont donc peu hydratés. Ayant une affinité plus faible envers les molécules d'eau que les molécules d'eau entre elles, leur présence

déstabilise le réseau initial de liaisons hydrogène constituant le milieu. En raison de cet effet déstructurant (engendrant un « désordre » / chaos), ces ions sont qualifiés d'ions chaotropes. A l'inverse, les ions de densité de charge importante (citrate³⁻, SO₄²⁻, Al³⁺, Mg²⁺, ...) ont une affinité plus importante envers les molécules d'eau que ces dernières entre elles. Ils sont donc fortement hydratés et leur présence a pour effet de structurer le milieu en créant en son sein un réseau plus consistant de liaisons hydrogène. Ces ions sont donc qualifiés d'ions kosmotropes (engendrant un « ordre ») [Kunz *et al.* 2004].

La Figure III-9 montre l'influence de la composition ionique sur le transfert de l'acétate de sodium et du chlorure de sodium.

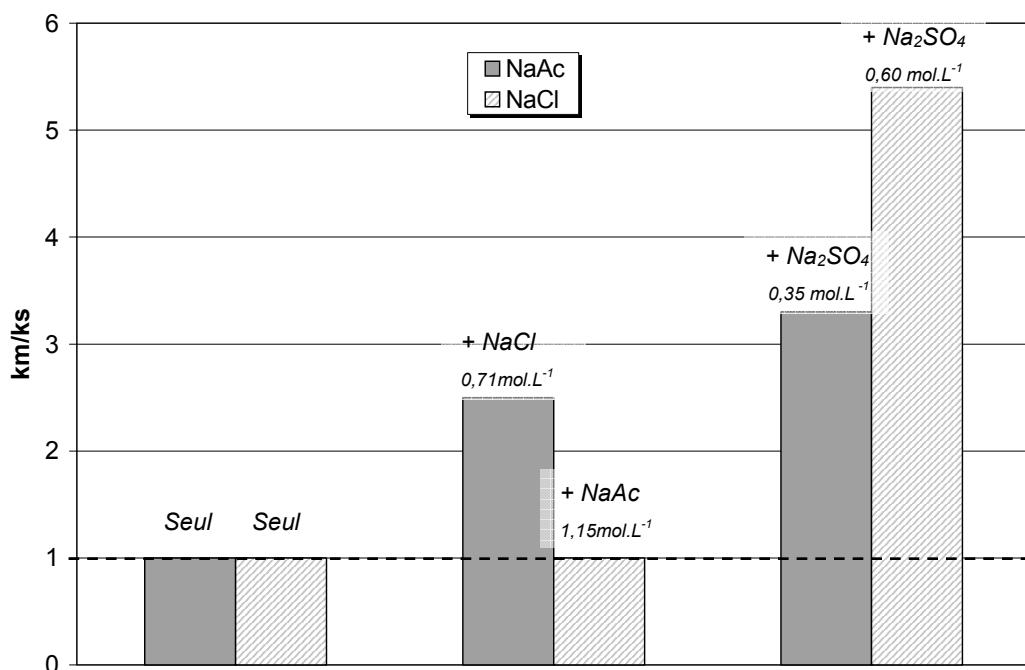


Figure III-9 : Influence de la composition ionique sur le rapport du coefficient de transfert obtenu en mélange (km) sur le coefficient de transfert obtenu en solution simple (ks), I=0A.

On constate que les résultats sont en adéquation avec l'échelle d'hydratation des ions. Aux concentrations étudiées, il semble donc qu'il y ait un phénomène de compétition des ions par rapport aux molécules d'eau constituant la première couche d'hydratation.

En présence d'ions facilement hydratés, comme le chlorure ou le sulfate, la couche d'hydratation de l'acétate de sodium diminue. La diminution de sa taille hydratée conduit à l'augmentation de son coefficient de transfert. Cet effet est d'autant plus important que l'ion en présence est hydraté, i.e. sulfate, qu'en présence de chlorure, moins hydraté. De plus, puisque le rayon du sulfate augmente, celui-ci ne peut plus passer au travers des membranes, d'où un transfert nul.

Des résultats identiques sont obtenus pour le chlorure de sodium dont le transfert augmente en présence de sulfate. La présence de sulfate de sodium, préférentiellement hydraté, provoque une diminution de l'hydratation du chlorure de sodium. La diminution du rayon hydraté qui en résulte conduit à une augmentation du transfert.

La Figure III-10 montre l'influence de la composition ionique sur le transfert des acides organiques.

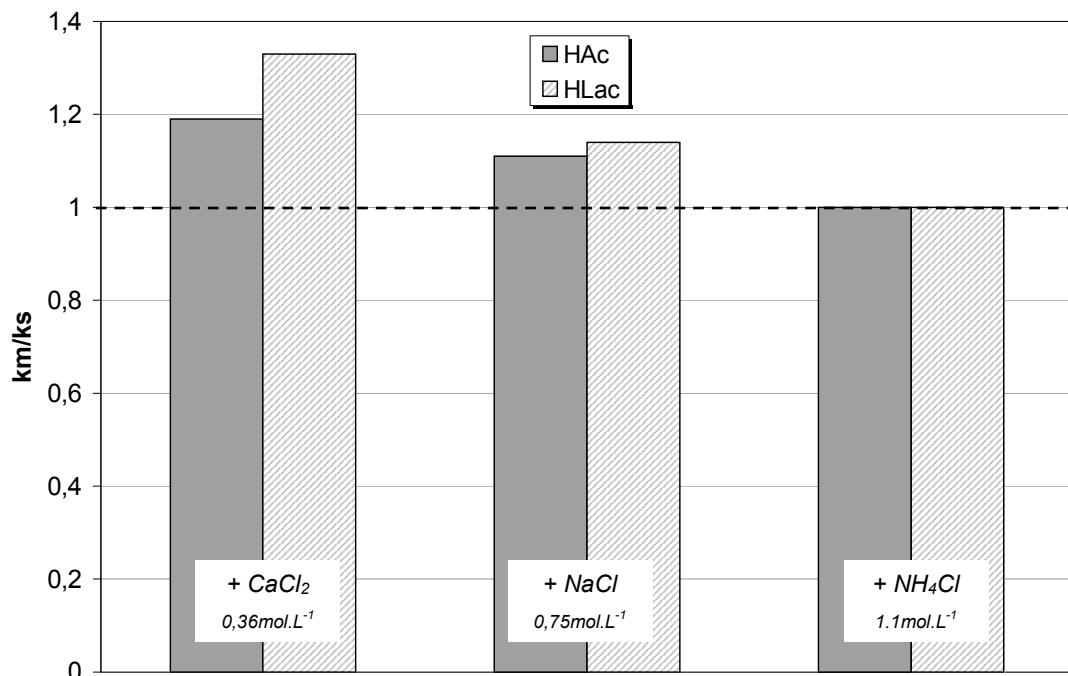


Figure III-10 : Influence de la composition ionique sur le rapport du coefficient de transfert des acides organiques en mélange (k_m) et en solution simple (k_s), $I=0\text{A}$, $[\text{HAc}]=[\text{HLac}] = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Une bonne corrélation est à nouveau observée par rapport à l'échelle d'hydratation (Figure III-8). En effet on remarque une diminution du rapport k_m/k_s quand les ions en mélange se déplacent vers la droite de l'échelle d'hydratation. L'augmentation du transfert des acides organiques est d'autant plus grande que les ions en présence sont hydratés ($\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$).

III.2. Transfert avec migration

Les équations donnant le flux de solvant et le flux de soluté ont été établies précédemment. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à évaluer la validité de ces équations, selon lesquelles ces flux sont proportionnels à l'intensité.

Un exemple de variation du volume au cours du temps est donné sur la Figure III-11. Dans ces conditions la valeur du flux volumique est obtenue par la pente de la droite correspondante.

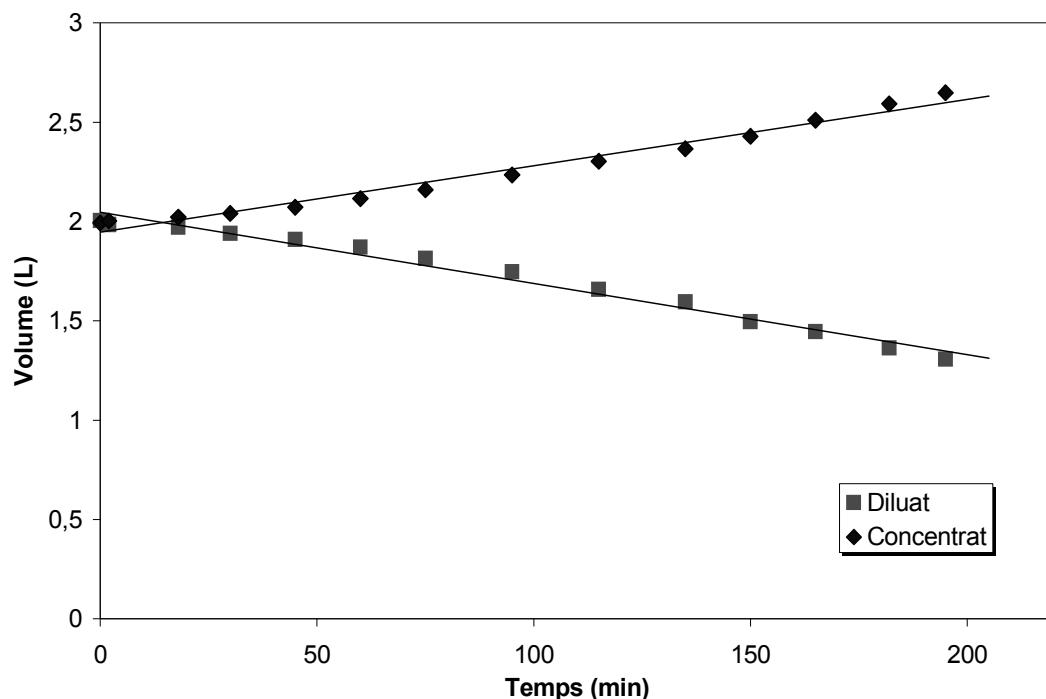


Figure III-11 : Evolution du volume dans les compartiments diluat et concentrat au cours du temps : $I=4A$, $[NaCl] = 1,6 \text{ mol.L}^{-1}$

Comme pour les expériences à intensité nulle, ces variations se sont révélées être toujours linéaires (coefficient de régression linéaire compris entre 0,99 et 1).

Les valeurs obtenues à différentes intensités et différentes concentrations sont tracées sur la Figure III-12 en fonction de l'intensité.

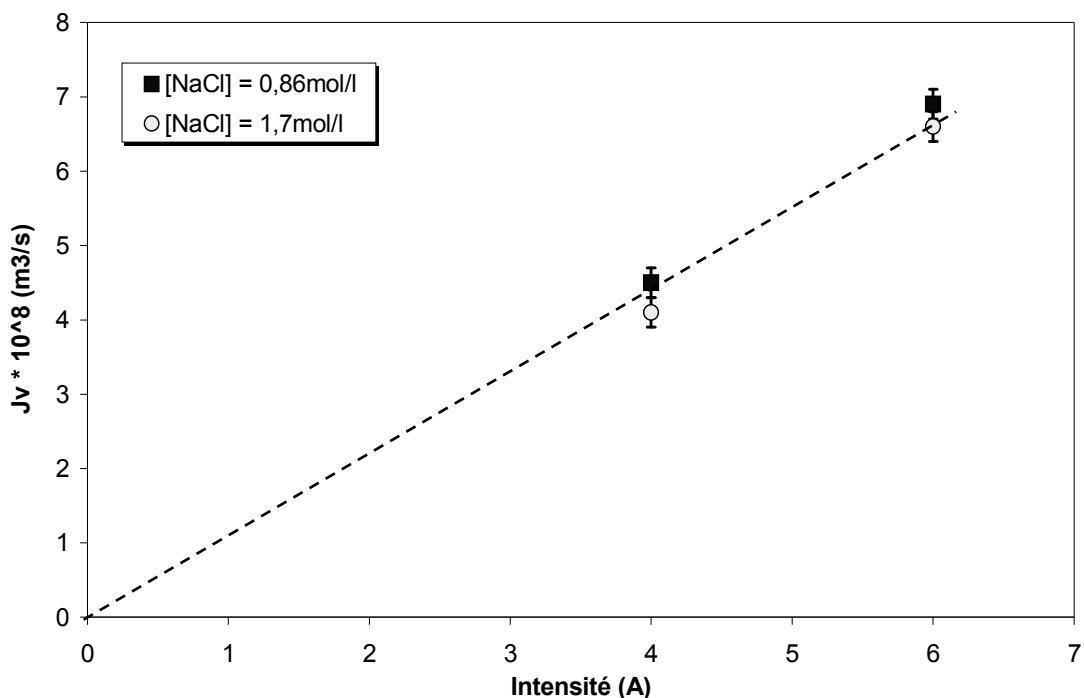


Figure III-12 : Variation du flux volumique en fonction de l'intensité. Influence de la concentration initiale de l'effluent.

On constate que la variation du flux volumique avec l'intensité peut s'assimiler à une droite passant par l'origine. Ceci signifie que le flux volumique est proportionnel à l'intensité. Par ailleurs, le flux volumique ne dépend pas de la concentration initiale des espèces ionisées en solution. Si on se réfère à l'équation III-15 qui donne l'expression du flux volumique dans le cas d'un transfert avec migration, les résultats présentés montrent que le flux osmotique est négligeable et que la seule contribution au flux volumique est due au flux électroosmotique.

La Figure III-13 donne un exemple de variation du nombre de moles de chlorure de sodium au cours du temps dans les deux compartiments.

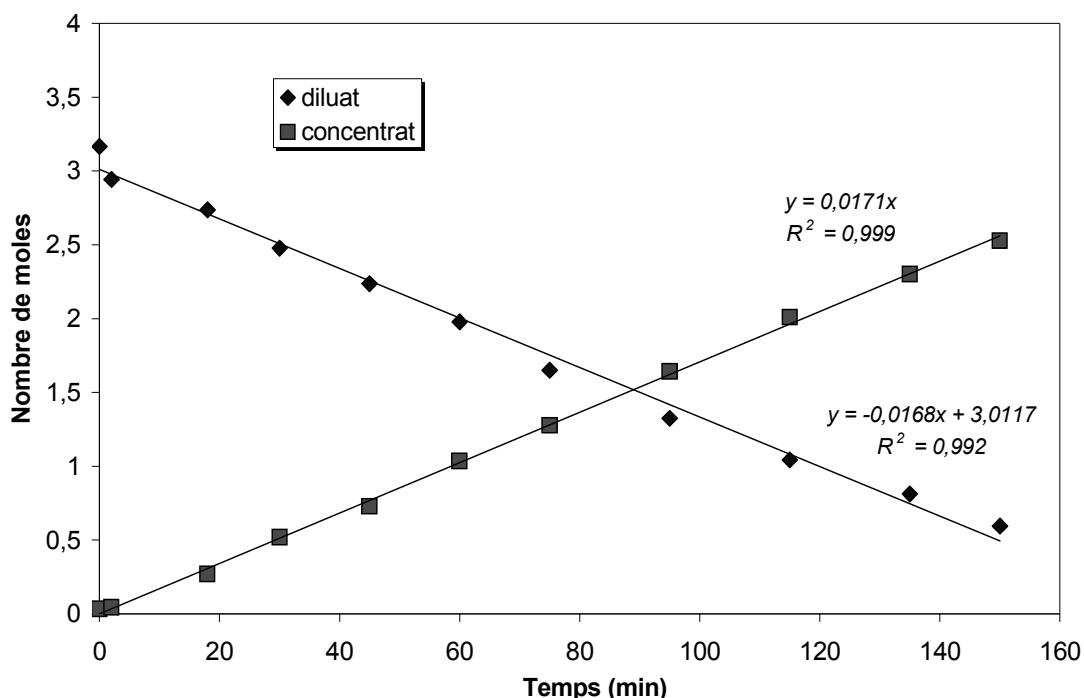


Figure III-13 : Evolution du nombre de moles au cours du temps dans le diluat et le concentrat : $I=4A$, $[NaCl] = 1,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

On constate que ces variations sont linéaires. La valeur du flux molaire est alors égale à la valeur moyenne de la pente des droites obtenues pour le diluat et le concentrat, l'écart entre ces deux valeurs n'excédant pas quelques pourcent.

Le nombre de moles en chlorure de sodium pour différentes conditions opératoires est tracé sur la Figure III-14 en fonction du temps.

On constate que la variation du nombre de moles en sel minéral en fonction de l'intensité peut être assimilée à une droite passant par l'origine. La pente de ces droites correspond au flux de migration du chlorure de sodium en moles par unité de volume et de temps. On observe que le flux du chlorure de sodium dépend de l'intensité appliquée. On remarque également que la concentration initiale n'influe pas sur le flux de migration. De plus, le rapport des flux molaires sur la densité de courant est constant, il est égal à $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$ pour les expériences à 6 ampères et à $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$ pour les expériences à 4 ampères.

Les résultats observés valident l'équation III-17 selon laquelle le flux de migration est indépendant de la concentration saline du milieu et proportionnel à l'intensité.

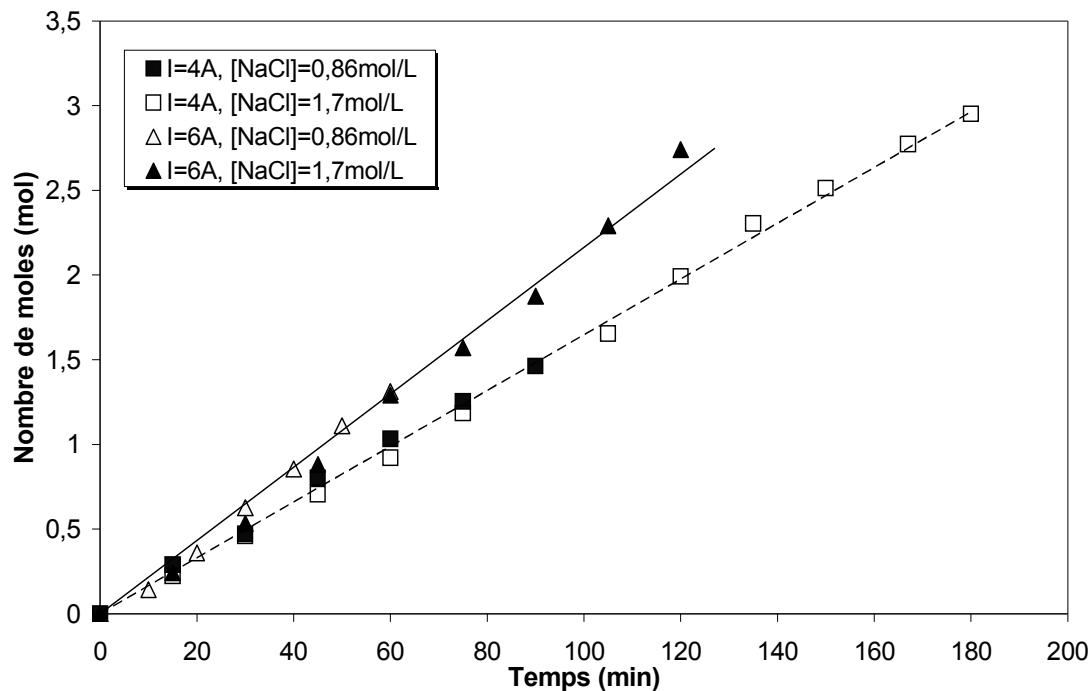


Figure III-14 : Variation du nombre de moles en NaCl en fonction du temps dans le concentrat. Influence de la concentration initiale et de l'intensité.

Nous avons également proposé précédemment une expression permettant de relier le flux électroosmotique au flux molaire des espèces chargées (équation III-24 modifiée) :

$$J_v^{el} = J_a \left[\left(V_m^a + \frac{z_a}{z_b} \cdot V_m^b \right) + \left(\frac{n_w^{ab}}{N_{H_2O}} \right) \right]$$

Les valeurs du rapport $\frac{J_a \left(V_m^a + \frac{z_a}{z_b} \cdot V_m^b \right)}{J_v^{el}}$ sont données dans le Tableau III-11. Elles permettent

de quantifier la contribution du flux volumique due au volume occupé par les espèces transférées par migration au flux volumique global, J_v^{el} .

On constate que ce rapport varie entre 0,12 et 0,33. Les flux volumiques correspondant aux volumes occupés par l'espèce *a* et son contre ion *b*, notés respectivement J_v^a et J_v^b , ont donc une contribution non négligeable sur le flux électroosmotique.

Le nombre de molécules d'eau transportées par l'espèce *ab* (par mole de *a*) est ensuite calculé par l'équation III-24. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau III-11.

On constate que le nombre de molécules d'eau, $(n_w^{ab})_s$, accompagnant les différentes espèces minérales dans leur migration, est sensiblement identique (proche de 9) pour le chlorure de sodium, l'acétate de sodium et le chlorure d'ammonium. Le nombre de molécules d'eau transportées par le sulfate du sodium et le chlorure de calcium est beaucoup plus élevé, 18,9 et 23,4 respectivement. Si on reprend l'échelle d'hydratation des ions (Figure III-8), le sulfate et le calcium sont des ions kosmotropes, plus fortement hydratés que l'ammonium, le sodium et l'acétate. Par conséquent, ils déplacent plus de molécules d'eau durant leur migration.

On constate également, conformément à l'équation III-24 et dans les conditions étudiées, que pour une espèce donnée, le nombre de molécules d'eau est indépendant de la densité de courant et de la concentration.

Ion a	Contre ion b	C_{ab} (mol.L ⁻¹)	I (A)	J_v^{el} (m ³ .s ⁻¹) $\times 10^8$	J_a (mol.s ⁻¹) $\times 10^4$	$\frac{J_a \left(V_m^a + \frac{z_a}{z_b} \cdot V_m^b \right)}{J_v^{el}}$	Molécules d'eau $(n_w^{ab})_s$
Cl ⁻	Na ⁺	0,79	4	5,7	2,7	0,14	8,3
		1,58	4	5,8	2,6	0,13	9,1
Ac ⁻	Na ⁺	0,69	4	8,0	2,8	0,32	8,9
		0,69	6	11,9	4,9	0,33	8,8
SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0,32	4	8,2	1,8	0,27	18,9
Ca ²⁺	Cl ⁻	0,40	4	7,8	1,6	0,12	23,4
NH ₄ ⁺	Cl ⁻	0,45	4	8,1	1,9	0,20	9,0

Tableau III-11 : Calcul du nombre de molécules d'eau accompagnant la migration de sels minéraux en solution simple : $(n_w^{ab})_s$.

Le Tableau III-12 montre les résultats obtenus avec des solutions mixtes contenant un sel minéral et de l'acide acétique. Dans ce cas, le flux volumique total J_v est la somme des flux osmotique, lié au transfert de l'acide acétique, défini par l'équation III-6, et du flux électroosmotique dû à la migration des sels minéraux, et défini par l'équation III-19.

Ion a	Contre ion b	C _{ab} (mol.L ⁻¹)	I (A)	J _v ^{el} (m ³ .s ⁻¹) × 10 ⁸	J _a (mol.s ⁻¹) × 10 ⁴	Molécules d'eau (n _w ^{ab}) _m	(n _w ^{ab}) _s / (n _w ^{ab}) _m
Cl ⁻	Na ⁺	0,86	4	4,5	2,8	6,0	0,8
		1,70	4	4,1	2,8	5,0	0,6
Cl ⁻	Na ⁺	0,86	6	6,9	3,6	7,4	-
		1,70	6	6,6	3,6	6,8	-
SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0,32	6	7,3	1,6	17,4	-
		0,32	4	5,1	1,2	16,5	1,1
Ca ²⁺	Cl ⁻	0,63	6	7,6	1,4	25,9	-
		0,30	4	4,8	0,8	23,3	1,0
NH ₄ ⁺	Cl ⁻	0,36	6	5,6	1,4	6,5	-
		0,65	4	4,1	1,1	9,0	1,0

Tableau III-12 : Calcul du nombre de molécules d'eau accompagnant la migration de sels minéraux en mélange avec l'acide acétique à 1,1 mol.L⁻¹ : (n_w^{ab})_m.

On observe un nombre de molécules d'eau plus important pour le sulfate de sodium et le chlorure de calcium que pour le chlorure de sodium et d'ammonium. Ce résultat est en adéquation avec l'échelle d'hydratation des ions. De plus, l'effet de solvatation est plus prononcé pour les cations que pour les anions puisque le nombre de molécules d'eau accompagnant la migration du calcium (24) est supérieur à celui du sulfate (16). Par contre, aucune distinction ne peut être faite entre le chlorure d'ammonium et le chlorure de sodium.

Le rapport des nombres de molécules d'eau transportées par l'espèce ionisée en présence ou non d'acide acétique, est proche de 1. La présence de l'acide acétique ne semble donc pas avoir d'incidence sur le nombre de molécules d'eau transportées lors de la migration des espèces ionisées.

La solvatation des ions simples en solution aqueuse n'est pas encore très bien comprise et fait actuellement l'objet de nombreuses études. Suivant les méthodes utilisées le nombre d'hydratation d'un ion donné peut varier du simple au double voire beaucoup plus. De nombreux efforts expérimentaux ont été faits pour définir la structure d'hydratation des ions en utilisant des méthodes de diffraction ou de spectroscopie. D'après ces méthodes, le nombre d'hydratation du sodium serait compris entre 4 et 6. Actuellement la simulation par dynamique moléculaire est également étudiée. Rempe Susan a ainsi déterminée une valeur moyenne du nombre de molécules d'eau occupant la couche interne d'hydratation de tous les ions minéraux en solution aqueuse, valeur égale à $4,6 \pm 0,6$ [Rempe *et al.* 2001]. Zhou [Zhou *et al.* 2000] et Binder [Binder *et al.* 2002] ont simulé par dynamique moléculaire le cas des ions en solution diluée, en négligeant l'effet de polarisation et en ayant recours à de nombreuses simplifications au niveau des processus d'interaction entre l'ion et les molécules d'eau.

A partir de la relation d'énergie libre d'hydratation d'un ion monoatomique, David [David *et al.* 2001] a déterminé le nombre de molécules d'eau appartenant à la seconde couche d'hydratation.

Seul Rutgers [Rutgers *et al.* 1962] a utilisé un dispositif expérimental proche de celui utilisé dans notre étude. Il s'agit d'un récipient en verre à trois compartiments. Le compartiment central est séparé d'un coté par une membrane perméable aux cations et de l'autre coté par une membrane perméable aux anions. La solution saline est introduite dans le compartiment central. Un champ électrique est généré par deux électrodes situées aux extrémités du montage. Le nombre d'hydratation est calculé à partir de la différence de densité de la solution avant et après application du courant.

Certaines valeurs de nombres d'hydratation répertoriés dans la littérature sont données dans le Tableau III-13.

Nombre d'hydratation					
ions	Cette étude	[David <i>et al.</i> 2001]	[Binder <i>et al.</i> 2002]	[Zhou <i>et al.</i> 2000]	[Rutgers <i>et al.</i> 1962]
Na ⁺	$n_w^{\text{NaCl}} \approx 7$	1,66	5,9	3,6	13
Ca ²⁺	$n_w^{\text{CaCl}_2} \approx 22$	5,29	8,5	?	29
Cl ⁻	$n_w^{\text{NaCl/NH}_4\text{Cl}} \approx 7$	0	?	3,6	5

Tableau III-13 : Comparaison des nombres d'hydratation obtenus lors de cette étude avec ceux reportés dans la littérature.

Dans notre cas, pour des raisons invoquées précédemment, le nombre d'hydratation obtenu correspond au nombre de molécules d'eau transportées par l'espèce ionique, comprenant le cation et l'anion.

On constate que le nombre d'hydratation du calcium obtenu par Rutgers est assez proche de celui calculé dans cette étude (29 contre 24). On remarque également que seul le nombre d'hydratation du sodium obtenu par Binder est du même ordre de grandeur, 5,9 molécules d'eau contre 7 pour le chlorure de sodium. Les autres valeurs, toutes déterminées à l'aide de simulation par dynamique moléculaire, sont bien inférieures à celles obtenues dans ce travail.

III.3. Déminéralisation d'effluents synthétiques

Les équations donnant le taux de perte en matière organique et le taux de déminéralisation en fonction des conditions opératoires (concentration, temps, masses initiales, intensité) et des grandeurs caractérisant le transfert (coefficients de transfert et nombre de transport), ont été établies précédemment. Le taux de perte en acide acétique peut être déterminé à partir de l'équation III-26 puisqu'on a montré que dans les conditions étudiées, la loi de Van't Hoff pouvait être appliquée.

Il s’agit ici à ce stade d’effectuer une étude expérimentale avec des effluents synthétiques contenant de l’acide acétique et des sels minéraux à différentes compositions.

Les performances de l’électrodialyse obtenues expérimentalement en termes de variation du taux de perte en matière organique en fonction du taux de déminéralisation seront comparées à celles prévues par le modèle en utilisant pour le coefficient de transfert (valeurs déterminées dans les paragraphes précédents et reportées sur le Tableau III-14) et pour le nombre de transport une valeur moyenne de 0,8.

Les conditions de l’étude expérimentale sont données dans le Tableau III-14. Les intensités limites déterminées pour différentes conductivités résiduelles, suivant la méthode de Cowan et Brown détaillée au chapitre II, y sont également indiquées.

Effluent	Composition	C (mol.L ⁻¹)	C (g.L ⁻¹)	χ (mS.cm ⁻¹)	I (A)	I _{lim} (A)	k×10 ⁸ (m.s ⁻¹)
1	Hac	1,2	74	82	4	9	10,5
	NaCl	0,86	50		6		
2	Hac	1,2	74	103	4	14	12,0
	NaCl	1,7	100		6		
3	Hac	1,2	74	51	4	8	13,3
	Na ₂ SO ₄	0,31	45		6		
4	Hac	1,5	90	63	4	9	12,5
	CaCl ₂	0,55	60		6		
5	HAc	1,5	90	64	4	8	10,5
	NH ₄ Cl	0,40	21		6		

Effluent	Composition	C (mol.L ⁻¹)	C (g.L ⁻¹)	χ (mS.cm ⁻¹)	I (A)	I _{lim} (A)	k×10 ⁸ (m.s ⁻¹)
6	Hac	1,2	74	78	6	10	12,3
	NaCl	0,60	35				
	Na ₂ SO ₄	0,32	46				
7	Hac	1,2	74	108	6	14	11,4
	NaCl	0,47	27				
	CaCl ₂	0,21	23				

Tableau III-14 : Déminéralisation d’effluents synthétiques (acide acétique/sels), conditions de l’étude expérimentale.

Les performances de la déminéralisation, taux de perte en MO et taux de déminéralisation sont tracées sur la Figure III-15.

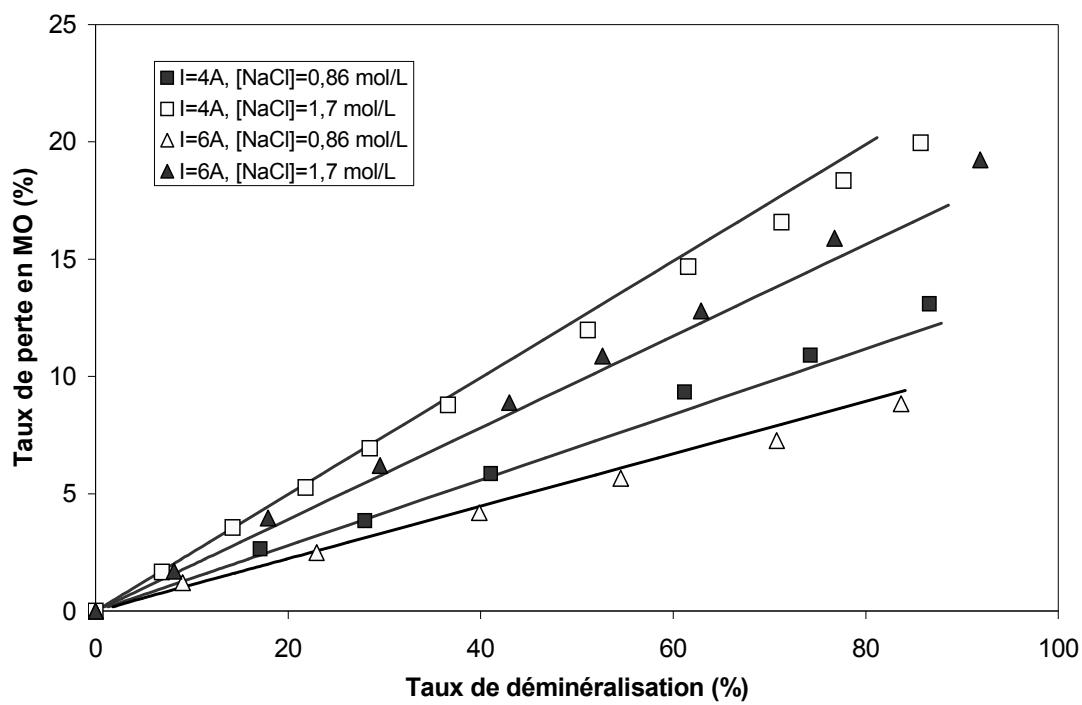


Figure III-15 : Taux de perte en fonction du taux de déminéralisation. Influence de l'intensité et de la concentration saline. Comparaison des valeurs expérimentales (points) et calculées (droites) .

Les performances obtenues expérimentalement se superposent aux droites obtenues par le modèle. L'écart observé est inférieur à 1 %. Ces résultats valident les équations III-26 et III-27 donnant le taux de perte en matière organique et le taux de déminéralisation.

On remarque que le taux de perte augmente comme prévu avec le taux de déminéralisation. On constate également que la pente des droites obtenues dépend des conditions opératoires et de la concentration initiale en sel.

Pour une concentration initiale en sel et un taux de déminéralisation donnés, le taux de perte en MO augmente lorsque l'intensité diminue. En effet, le temps nécessaire pour atteindre un taux de déminéralisation fixé est d'autant plus grand que l'intensité du courant est faible. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la perte en MO est fixée par le transfert de l'acide acétique du diluat vers le concentrat, qui est proportionnel au temps et au gradient de concentration.

Pour une intensité donnée, une concentration en sels minéraux plus importante requiert une durée d'électrodialyse plus élevée pour atteindre un taux de déminéralisation donné. La perte en MO s'en trouve par conséquent accrue.

Dans l'étude précédente, au paragraphe III.1, nous avons évalué l'influence de la composition ionique sur le transfert de la matière organique. Dans le paragraphe qui suit, nous nous attachons à étudier la répercussion de cette influence sur les performances de la déminéralisation.

Tout d'abord, nous présentons l'influence de la nature du cation en mélange sur le taux de déminéralisation et le taux de perte en matière organique. Les effluents choisis, numéros 1, 4 et 5, contiennent de l'acide acétique et des sels minéraux contenant un anion commun, le chlorure. La Figure III-16 présente le taux de perte en acide acétique en fonction du taux de déminéralisation pour deux intensités.

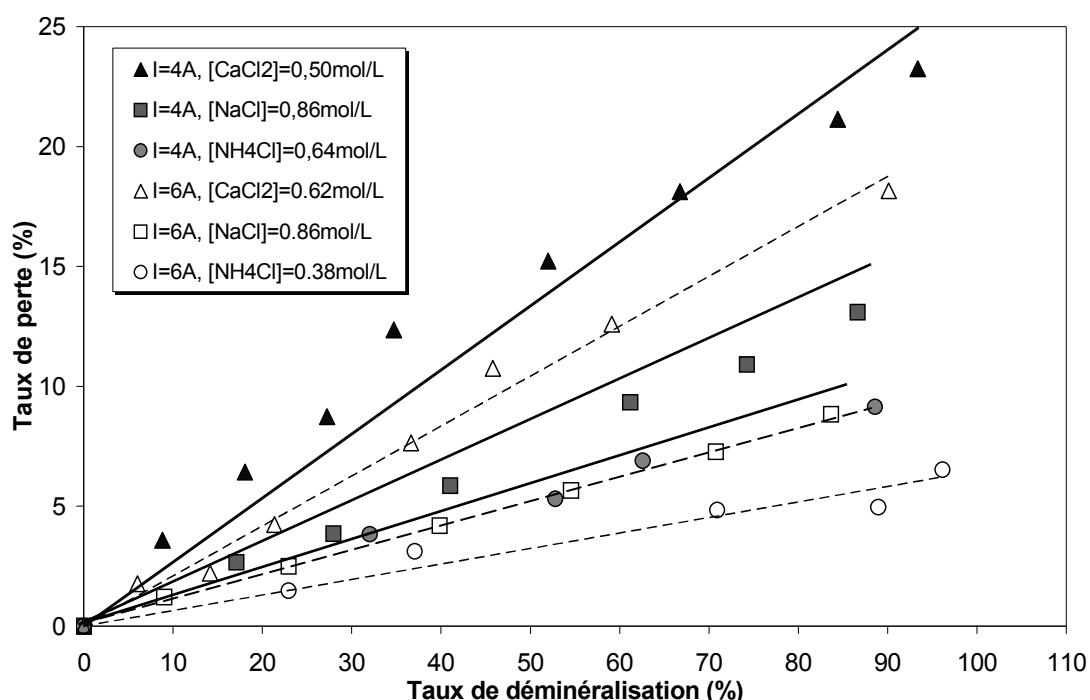


Figure III-16 : Influence de la composition ionique et de l'intensité sur la variation du taux de perte en acide acétique en fonction du taux de déminéralisation. Comparaison des valeurs expérimentales (points) et calculées (droites).

On remarque que la perte en acide organique est fonction de la nature du sel minéral présent en solution. C'est en présence d'ammonium que le transfert en MO est le plus faible. Par contre, lorsque le milieu contient du calcium, la perte en acide est plus importante. Ces résultats sont conformes à ceux observés lors de l'étude de l'influence de la composition ionique sur le transfert de la matière organique. Le transfert de l'acide est d'autant plus élevé que l'ion en présence est kosmotrope. De plus, l'influence de la nature du sel minéral sur la perte en acide acétique est d'autant plus marquée que l'intensité est faible et le temps de déminéralisation important.

Nous étudions ensuite l'influence de la nature de l'anion en mélange sur le taux de déminéralisation et le taux de perte en matière organique. Les effluents choisis, numéros 1 et 3, contiennent de l'acide acétique et des sels minéraux contenant un cation commun, le sodium. La Figure III-17 présente le

taux de perte en acide acétique en fonction du taux de déminéralisation pour deux intensités, 4 et 6 ampères.

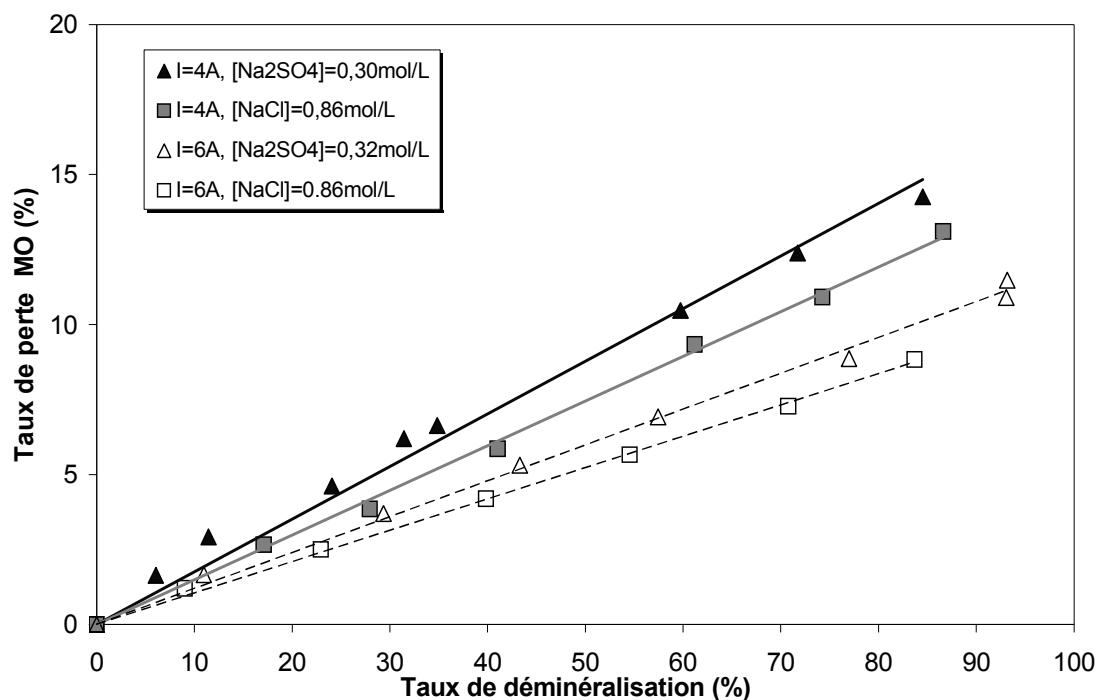


Figure III-17 : Influence de la composition ionique sur la variation du taux de perte en acide acétique en fonction du taux de déminéralisation. Comparaison des valeurs expérimentales (points) et calculées (droites).

La perte en acide acétique est plus élevée en présence de sulfate de sodium que de chlorure de sodium. On retrouve bien l'influence de l'hydratation des ions sur le transfert de la matière organique. Cependant, on observe que le transfert de l'acide acétique est plus sensible à la présence de cation plus ou moins hydratés que d'anions. Si on compare les résultats de la Figure III-16, pour un taux de déminéralisation de 80%, le taux de perte en MO augmente de 10% en présence de chlorure de calcium, par rapport au mélange MO/chlorure de sodium. Pour un même taux de déminéralisation, l'écart sur le taux de perte en MO n'est que de 3% lors de la comparaison de mélanges contenant du chlorure de sodium ou du sulfate de sodium. Ces résultats sont conformes avec ceux répertoriés dans le Tableau III-12 selon lesquels le nombre d'hydratation du chlorure de calcium est de 23,3 en moyenne contre seulement 16,5 pour le sulfate de sodium.

La déminéralisation de solutions contenant de l'acide acétique et deux sels de nature différentes, (chlorure de sodium et sulfate de sodium) est enfin étudiée.

Les performances de la déminéralisation, taux de perte en MO en fonction du taux de déminéralisation, sont tracées sur la Figure III-18.

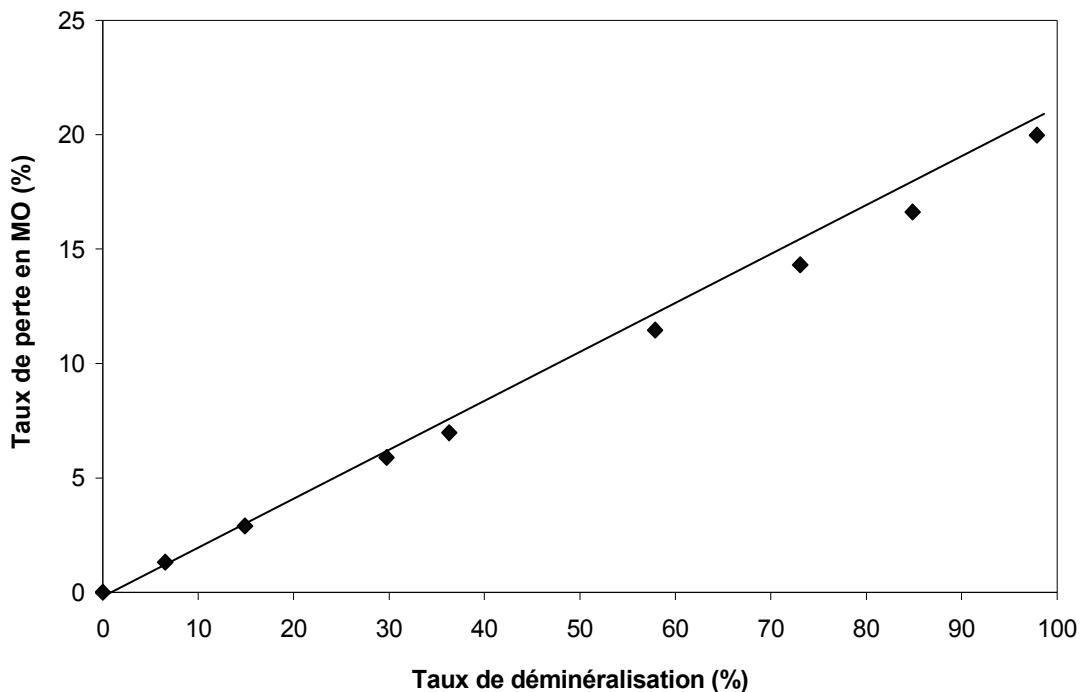


Figure III-18 : Variation du taux de perte en acide acétique en fonction du taux de déminéralisation.
(Effluent n°6, I=6A)

Afin de mettre en évidence une éventuelle sélectivité vis à vis du transfert des différents ions présents, nous avons tracé sur la Figure III-19 la variation des concentrations en ions chlorure et sulfate au cours du temps.

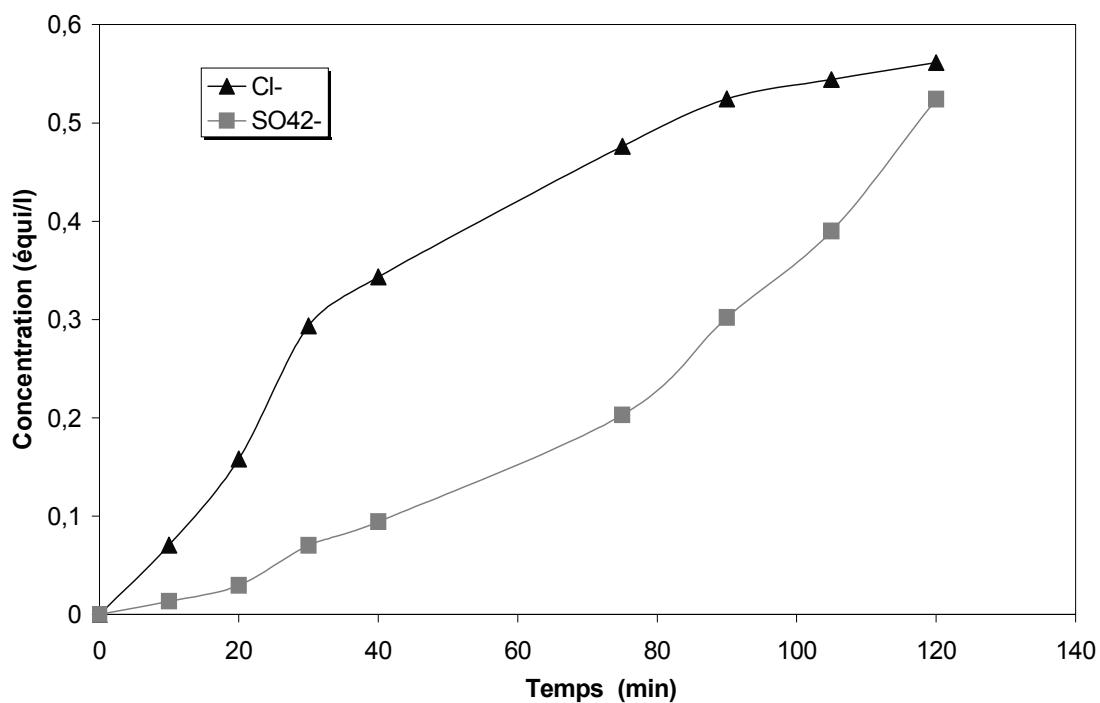


Figure III-19 : Variation de la concentration en sulfate et chlorure au cours du temps (Compartiment concentrat, effluent n°6, I=6A)

La Figure III-20 présente la variation du volume dans les deux compartiments au cours du temps.

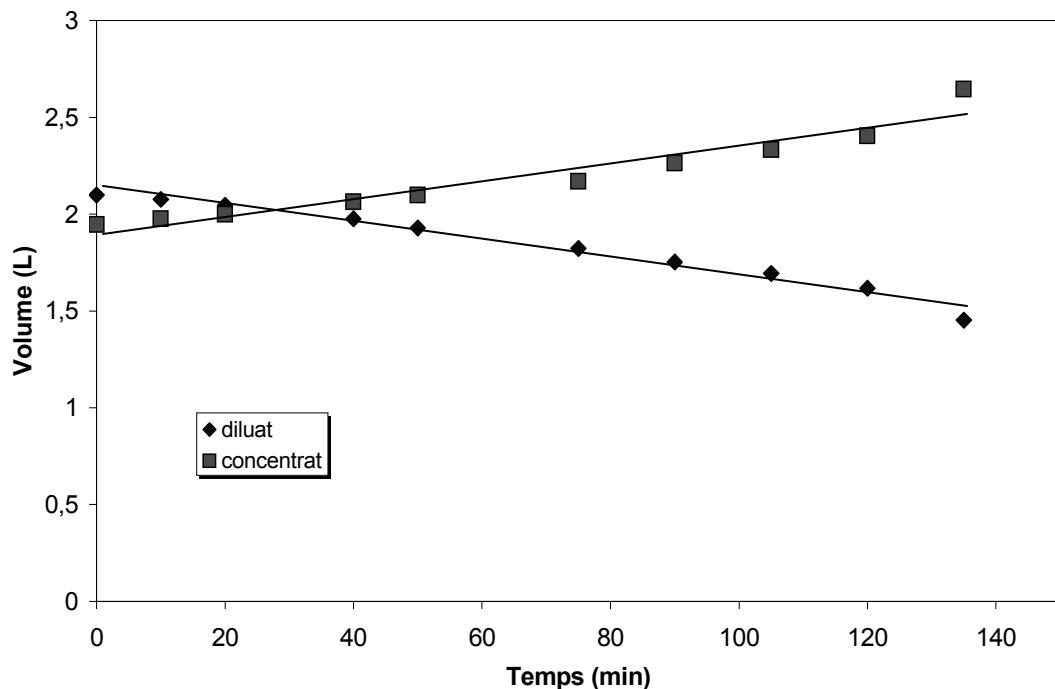


Figure III-20 : Variation du volume dans le diluat et le concentrat au cours du temps (Effluent n°6, I=6A).

La fraction d'espèce extraite, (égale au rapport de la quantité des ions migrant dans le concentrat sur la quantité initialement présente dans le diluat) est tracée en fonction du temps est présenté sur la Figure III-21.

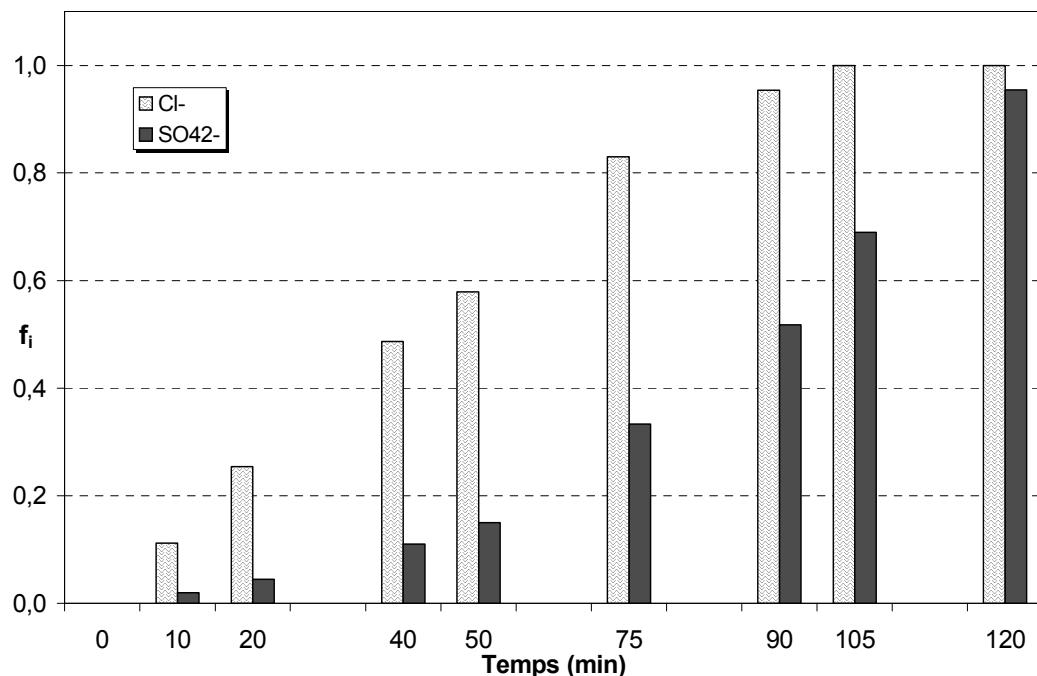


Figure III-21 : Rapport de la quantité de chlorure et sulfate migrant dans le concentrat sur la quantité initiale. (Effluent n°6, I=6A).

On remarque que la proportion en ions chlorure et sulfate dans le concentrat varie au cours du temps. En début de déminéralisation les ions chlorure migrent préférentiellement devant les ions sulfates. Au-delà de 90 minutes d'expérience, la totalité des ions chlorures a transféré dans le concentrat contre seulement 50% des ions sulfates.

Le flux de transfert d'une espèce peut être déterminé pour chaque intervalle de temps ($t, t+\Delta t$) à partir de la quantité de matière transférée. Ensuite on peut déterminer le nombre de transport à l'instant t , comme décrit par l'équation suivante :

$$(t_{me,i})_t^{t+\Delta t} = \frac{J_i \cdot F}{I} \quad (\text{III-36})$$

La somme des nombres de transport des différentes espèces contribuant à la conduction du courant correspond au rendement faradique de la déminéralisation.

Les nombres de transport des ions chlorure et sulfate ainsi calculés sont tracés sur la Figure III-22 en fonction du temps. La somme des ces nombres de transport est également représentée.

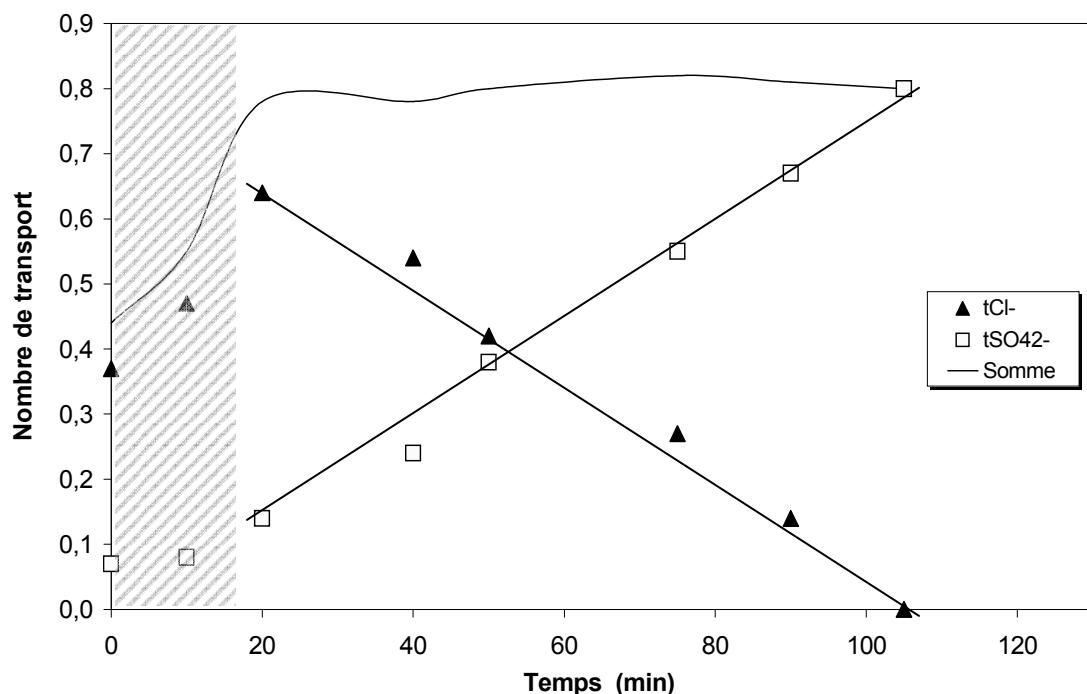


Figure III-22 : Variation du nombre de transport des anions minéraux au cours du temps.
(effluent n°6, I=6A)

On observe qu'en début d'expérience la somme des nombres de transport des ions chlorure et sulfate est faible, 0,45. Elle augmente ensuite pour se stabiliser autour d'une valeur de 0,8. Cette zone de

mise en régime pendant laquelle le rendement faradique est faible, a été observée dans la quasi totalité des expériences.

Une fois le rendement faradique stabilisé, on observe que le nombre de transport du chlorure diminue. Cette diminution est corrélée à une augmentation du nombre de transport du sulfate. Ces variations peuvent s'assimiler à des droites.

Ces résultats mettent en évidence la sélectivité de la membrane anionique vis à vis des ions de valence différente.

Le rapport des concentrations en chlorure et sulfate en fonction du taux de déminéralisation est alors tracé sur la Figure III-23.

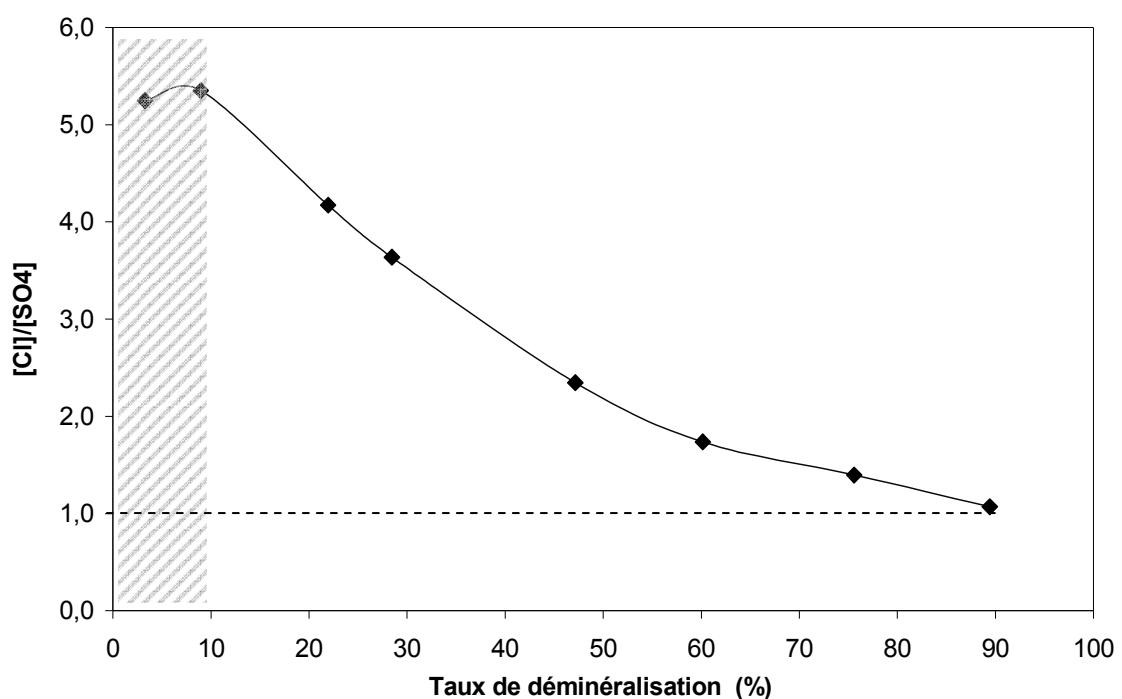


Figure III-23 : Rapport de la concentration en chlorure sur la concentration en sulfate au cours de la déminéralisation. (Compartiment concentrat, effluent n°6, I=6A).

On constate que le rapport de la concentration en chlorure sur celle en sulfate diminue au cours de la déminéralisation pour tendre vers sa valeur initiale, égale à 1. Ainsi la sélectivité de la membrane échangeuse d'anions diminue au cours de la déminéralisation.

La déminéralisation d'un effluent synthétique contenant de l'acide acétique, du chlorure de sodium et de chlorure de calcium a été étudiée (Effluent n°7). La variation de la concentration en ions sodium et calcium est présentée sur la Figure III-24.

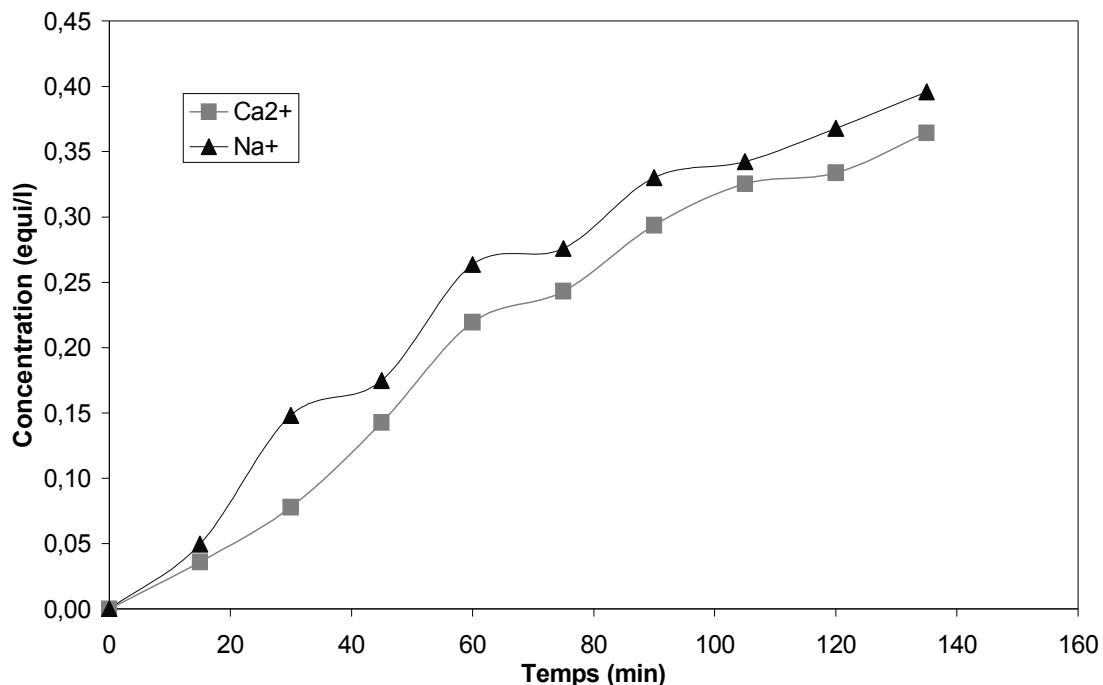


Figure III-24 : Variation de la concentration en sodium et calcium au cours du temps (Compartiment concentrat, Effluent n°7, I=6A)

On observe que la variation de la concentration des ions sodiums est très proche de celle des ions calcium.

La Figure III-25 présente la variation du volume dans les deux compartiments au cours du temps.

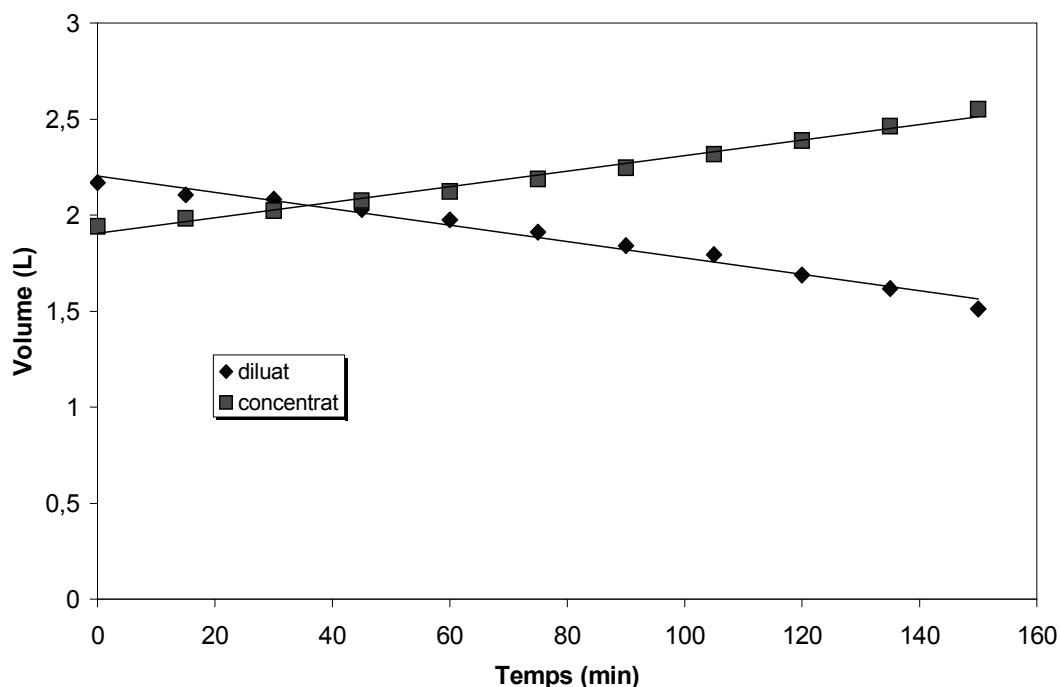


Figure III-25 : Variation du volume dans le diluat et le concentrat au cours du temps. (Effluent n°7, I=6A).

La Figure III-26 présente la fraction extraite pour chaque cation en fonction du temps.

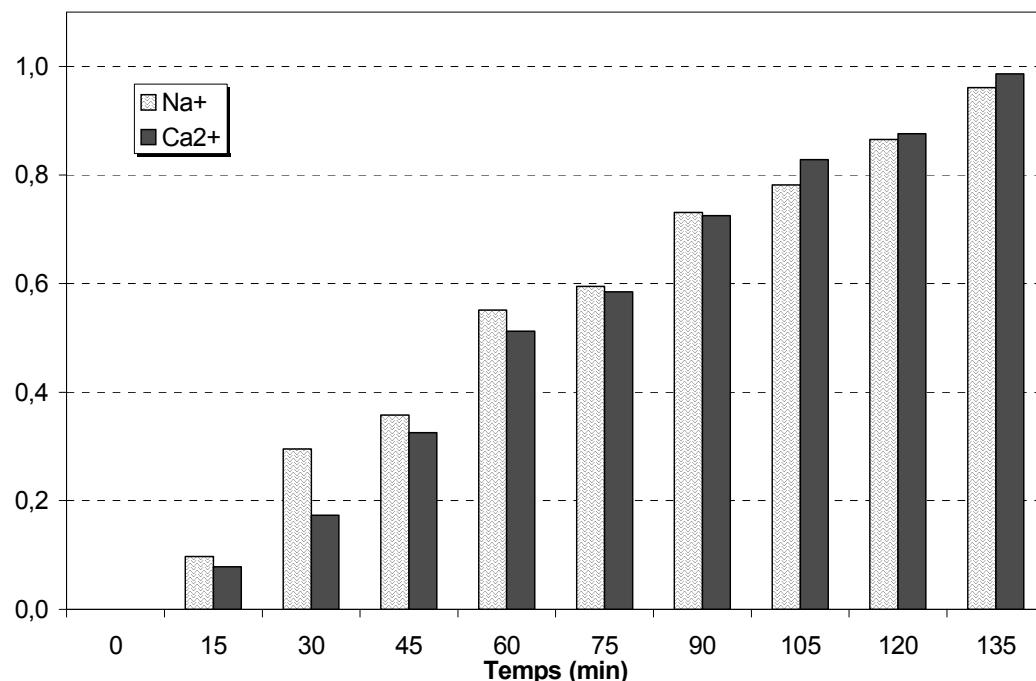


Figure III-26 : Rapport de la quantité de sodium et calcium migrant dans le concentrat sur la quantité initiale. (Effluent n°7, I=6A).

On constate que la proportion de sodium et de calcium migrant dans le concentrat reste constante tout au long de l'expérience.

Les nombres de transport des ions sodium et calcium calculés à partir de l'équation III-36, sont tracés sur la Figure III-27 en fonction du temps. La somme de ces nombres de transport est également représentée.

On observe, comme précédemment, une zone de mise en régime où le rendement faradique augmente avant de se stabiliser autour de 0,8. Au delà de cette zone, les nombres de transport des ions sodium et calcium sont constants et égaux (0,4).

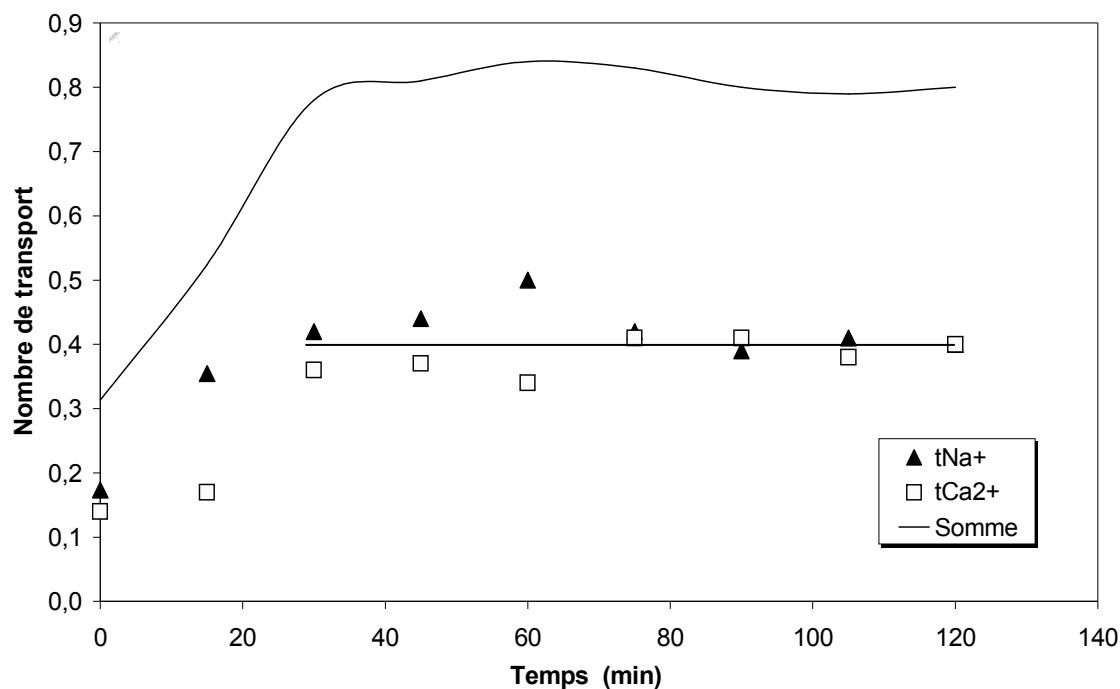


Figure III-27 : Variation du nombre de transport des cations minéraux au cours du temps (effluent n°7, I=6A).

Le rapport des concentrations en ions sodium et calcium en fonction du taux de déminéralisation est tracé sur la Figure III-28.

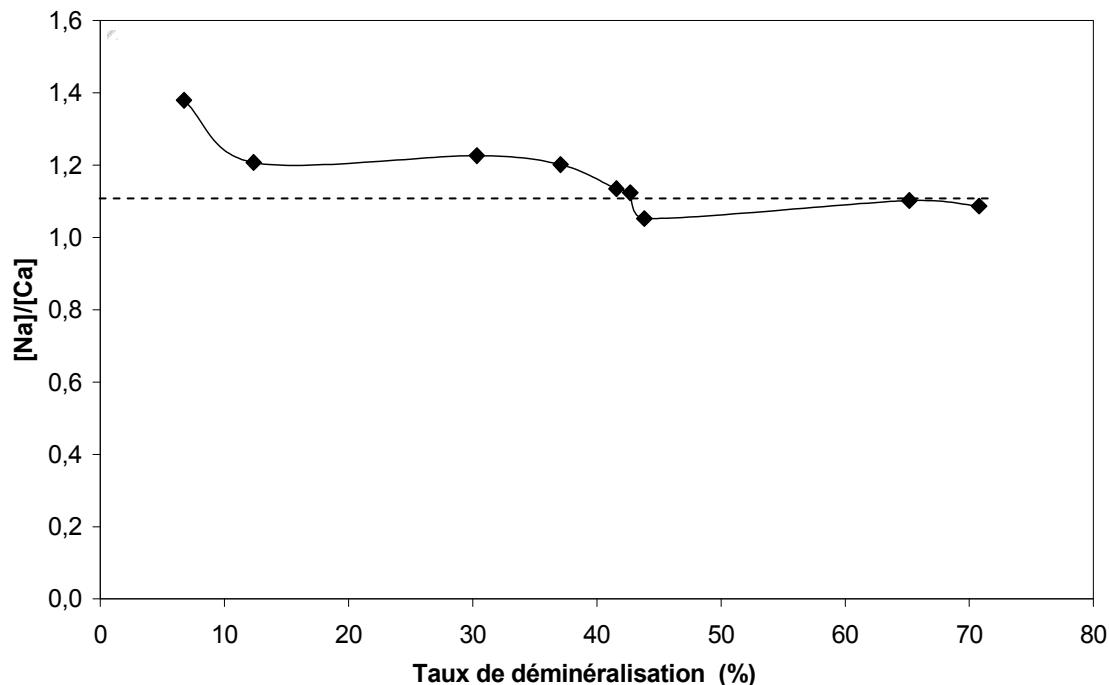


Figure III-28 : Rapport de la concentration en sodium sur la concentration en calcium au cours de la déminéralisation. (Compartiment concentrat, effluent n°7, I=6A).

Aucune évolution significative n'est mise en évidence. Le rapport de la concentration en sodium sur celle en calcium, initialement égal à 1,1, reste constant tout au long de la déminéralisation. Ce résultat est conforme aux observations faites précédemment sur la variation de la concentration et du nombre de transport au cours du temps. La membrane échangeuse de cation n'est donc pas sélective aux ions.

Conclusion

Il s’agissait dans ce chapitre, en s’appuyant sur une analyse des phénomènes de transfert, de proposer des équations permettant de relier les performances de l’électrodialyse (taux de perte en MO et taux de déminéralisation) aux conditions opératoires et à la composition de l’effluent à traiter.

Parmi les différents modèles, nous avons choisi une approche phénoménologique issue de la thermodynamique irréversible.

Des équations de transfert de solution et de soluté ont été proposées, dans le cas d’un transfert avec ou sans migration. Elles permettent de relier les flux de transfert aux conditions opératoires par l’intermédiaire de grandeurs caractéristiques, coefficient de transfert et nombre de transport pour des espèces neutres ou chargées avec ou sans migration, et nombre d’hydratation.

L’influence de la composition ionique sur le transfert des espèces a été étudiée. Une bonne corrélation a été mise en évidence avec une échelle représentant l’hydratation des divers solutés en présence.

Dans un deuxième temps nous avons étudié les performances de la déminéralisation par électrodialyse d’effluents synthétiques. Les droites opératoires, donnant le taux de perte en MO en fonction du taux de déminéralisation, ont été déterminées expérimentalement et comparées à celles prévues par le modèle. Une excellente corrélation a été obtenue quelles que soient les conditions opératoires (intensité, composition de l’effluent). Dans le cas des effluents contenant plusieurs sels minéraux, une déminéralisation sélective a été mise en évidence vis à vis des anions. En effet, les résultats ont montré une extraction préférentielle des ions chlorure vis à vis des ions sulfate. Dans le cas des cations au contraire, aucune sélectivité n’a été observée avec un effluent contenant du sodium et du calcium.

CHAPITRE IV : Influence de la composition ionique sur l'activité biologique

- Mise en place de l'étude
- Résultats et discussion

Il s'agit dans ce chapitre d'évaluer l'effet des sels minéraux sur l'activité biologique à l'aide de milieux synthétiques contenant différents sels minéraux et de la matière organique biodégradable.

Les interactions entre la solution et l'activité de la biomasse sont mesurées par une technique respirométrique manométrique (Sapromat), donnant la consommation cumulée en oxygène au cours du temps.

L'efficacité de la dégradation biologique est estimée d'une part, par la durée du temps d'acclimatation des bactéries au milieu, et d'autre part, par le taux de croissance moyen des micro-organismes. Ces grandeurs caractéristiques déterminées pour chaque essai vont permettre d'interpréter les résultats et de mettre en évidence une influence éventuelle des sels minéraux sur l'efficacité de la dégradation biologique.

I. Mise en place de l'étude

I.1. Composition des solutions synthétiques

Les solutions synthétiques préparées contiennent en proportion variable de la matière organique et des sels. Nous avons expliqué précédemment les raisons du choix de l'acide acétique comme matière organique modèle. Nous avons vu également que les tests de respirométrie requièrent de travailler dans un milieu dont le pH est proche de 7. Ainsi l'étude de la biodégradabilité sera ici réalisée en utilisant directement l'acétate de sodium, afin de limiter l'ajout de tampon phosphate. L'acétate de sodium est facilement biodégradable par la biomasse classique (boues activées), contenant principalement des micro-organismes non halophiles.

Ceci permet l'interprétation des résultats sur l'influence de la composition saline sur la biodégradation. Les sels minéraux sont ceux utilisés pour l'étude de l'électrodialyse, i.e. chlorure de sodium, chlorure de calcium et sulfate de sodium. Les caractéristiques des composés minéraux et du composé organique utilisés dans cette étude ont été détaillées au chapitre II.

Comme nous l'avons mentionné dans la partie décrivant le protocole opératoire de la technique respirométrique (Sapromat), le temps nécessaire pour obtenir une réponse en DBO exploitable augmente avec la concentration en matière organique. Ainsi, les essais sont la plupart du temps réalisés avec une charge en DCO égale à $0,13 \text{ g}_{\text{O}_2} \cdot \text{L}^{-1}$. Par ailleurs lorsque la concentration en matière organique est faible, sa contribution à un gradient de concentration (ionique) de part et d'autre des membranes cellulaires est négligeable. L'influence de la concentration et de la nature des espèces minérales sur la capacité de la biomasse à dégrader la matière organique a donc été étudiée avec des solutions faiblement chargées en acétate de sodium, $0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cependant, nous avons évalué au préalable l'influence de la concentration en matière organique sur la réponse en DBO fournie par la technique respirométrique. En effet, l'objectif étant de coupler l'électrodialyse et le traitement biologique, il nous a semblé nécessaire d'évaluer dans quelle mesure les résultats obtenus pour de faibles concentrations en MO pouvaient être représentatifs de ceux qui seraient obtenus pour des concentrations plus élevées, telles que celles rencontrées dans les effluents considérés dans le chapitre III.

Les concentrations en acétate, ainsi que la DCO correspondante, et en sels minéraux utilisées pour cette étude sont répertoriées dans le

Tableau IV-1.

DCO (g _{O₂} .L ⁻¹)	C _{NaAc} (mol.L ⁻¹)	C _{Na₂SO₄} (mol.L ⁻¹)	C _{NaCl} (mol.L ⁻¹)	C _{CaCl₂} (mol.L ⁻¹)	Mélange de sels minéraux	
					C _{NaCl} (mol.L ⁻¹)	C _{CaCl₂} (mol.L ⁻¹)
0,13	0,002	0	0	0	0,05	0,03
		à	à	0,09	0,10	0,09
		0,90	1,03	0,19	0,15	0,14
				0,32		
0,77	0,012	0				
		0,06				
		0,13				
		0,20				
38,4	0,6	0				
		0,18				
		0,36				

Tableau IV-1 : Gamme des concentrations en espèce organique et espèces minérales utilisées pour l'étude de l'influence des sels minéraux sur l'activité de la biomasse.

I.2. Exploitation des données : taux spécifique de croissance et temps de latence

La réponse respirométrique obtenue grâce au dispositif décrit précédemment représente la consommation cumulée en oxygène ou DBO. Un exemple de courbe est donné sur la Figure IV-1 en fonction du temps.

Comme cela a été décrit dans le premier chapitre, lorsque la cellule bactérienne est sujette à un gradient de concentration en sels minéraux de part et d'autre de sa membrane, elle tend à augmenter sa concentration interne en soluté afin de diminuer cette différence de concentration. Cette phase durant laquelle la bactérie doit réguler sa pression transmembranaire constitue l'un des phénomènes principaux expliquant l'existence d'une période de latence (puisque le substrat organique est facilement biodégradable et ne nécessite pas la mise en œuvre d'un métabolisme particulier).

Expérimentalement on peut identifier cette phase d'acclimatation de la bactérie à son nouveau milieu, la DBO étant alors quasiment nulle. On observe ensuite sur la courbe DBO au cours du temps, une phase exponentielle qui correspond à une période de croissance des micro-organismes, durant laquelle la matière organique est dégradée. Le substrat (S₀), ici l'acétate de sodium, est entièrement

dégradé par la biomasse lorsque la DBO atteint un « palier » (phase de ralentissement de la croissance puis déclin de la biomasse).

Les relations existant entre la DBO et le taux de croissance sont exprimées par l'équation cinétique suivante :

$$\frac{dDBO}{dt} = \frac{1-Y}{Y} \cdot \frac{d[X]}{dt} = \frac{1-Y}{Y} \cdot X_0 \cdot e^{\mu t} \quad (\text{IV-1})$$

Où, Y représente le rendement de la dégradation, X est la concentration en soluté biodégradable et X_0 la concentration initiale (mol.L^{-1}), μ correspond au taux de croissance, qui rend compte de l'activité biologique et qui a pour unité l'inverse de l'unité de temps.

En dérivant l'équation précédente, on obtient :

$$\ln \frac{dDBO}{dt} = \mu \cdot t + \ln \left[\frac{1-Y}{Y} \cdot X_0 \right] \quad (\text{IV-2})$$

Ainsi le taux de croissance peut être obtenu à partir de la pente de la droite donnant la variation du logarithme de la DBO en fonction du temps.

La dérivée de la DBO en fonction du temps est calculée à partir de la courbe expérimentale à l'aide d'un programme sous Matlab [Pommier *et al.* 2005]. On trace ensuite le logarithme népérien de la vitesse de consommation de l'oxygène en fonction du temps (voir l'exemple présenté sur la Figure IV-1). Conformément à l'équation IV-2, la valeur de la pente positive est égale au taux de croissance μ . De plus, le début de cette phase croissante du logarithme de la vitesse de dégradation indique la fin de la période de latence. La valeur du temps de latence est alors obtenue par simple lecture de l'abscisse du point de cassure entre les deux premières parties de la courbe. Les valeurs ainsi obtenues sont identiques à celles déterminées directement à partir de la courbe brute DBO en fonction du temps.

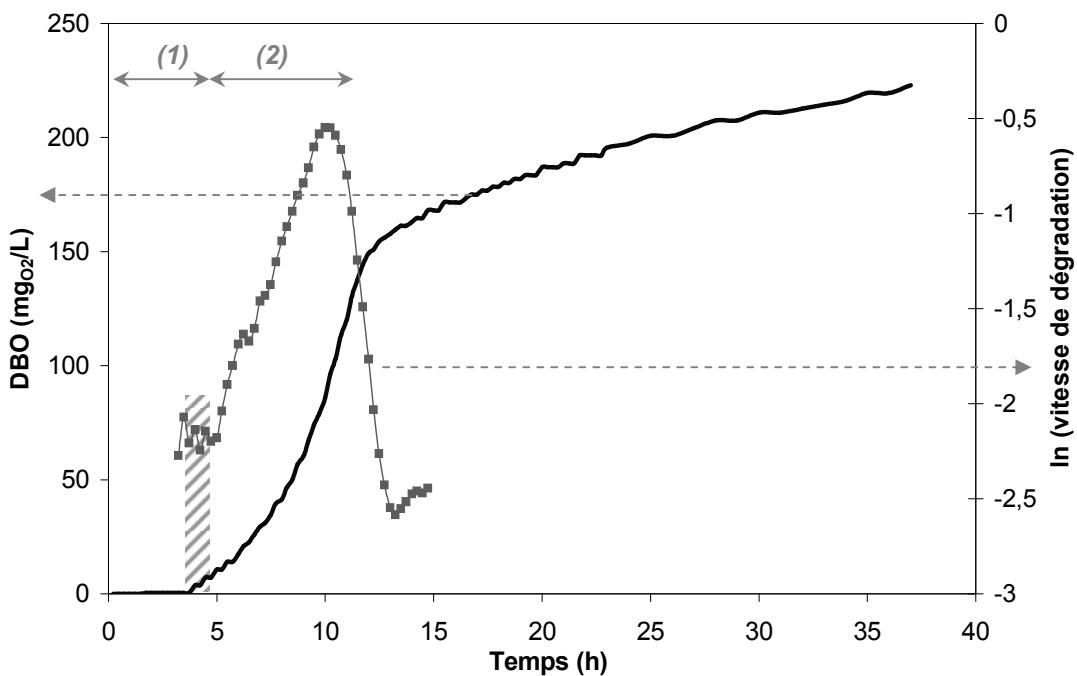


Figure IV-1 : Exemple de détermination du taux de croissance et du temps de latency.
 $[NaAc]=0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[NaCl]=0,16 \text{ mol.L}^{-1}$.
(1) : Zone d'acclimatation, (2) : Zone de croissance

Pour chaque prélèvement de boue, une réponse respirométrique est effectuée avec un échantillon d'acétate de sodium seul en solution à une concentration donnée. Des fluctuations sur la valeur du taux de croissance correspondant sont observées avec une valeur moyenne de $6,2 \pm 0,7 \text{ jour}^{-1}$.

Afin de comparer les différentes séries d'essais et de s'affranchir de cette variabilité des boues (âge des boues...), nous avons par la suite présenté les résultats sous forme de rapport du taux de croissance μ sur le taux de croissance μ° , déterminé avec le même prélèvement de boue pour un échantillon ne contenant que de l'acétate de sodium, sans ajout de sel minéral.

II. Résultats et discussion

Nous avons dans un premier temps évalué l'influence de la concentration en matière organique sur la dégradation biologique. Nous avons ensuite étudié l'influence de la composition saline, concentration et nature des espèces, avec des milieux contenant $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acétate de sodium.

II.1. Influence de la concentration en MO

La Figure IV-2 et la Figure IV-3 présentent les réponses respirométriques avec des solutions simples d'acétate de sodium à différentes concentrations d'une part et avec des solutions d'acétate de sodium et sulfate de sodium, à différentes concentrations en sulfate de sodium d'autre part.

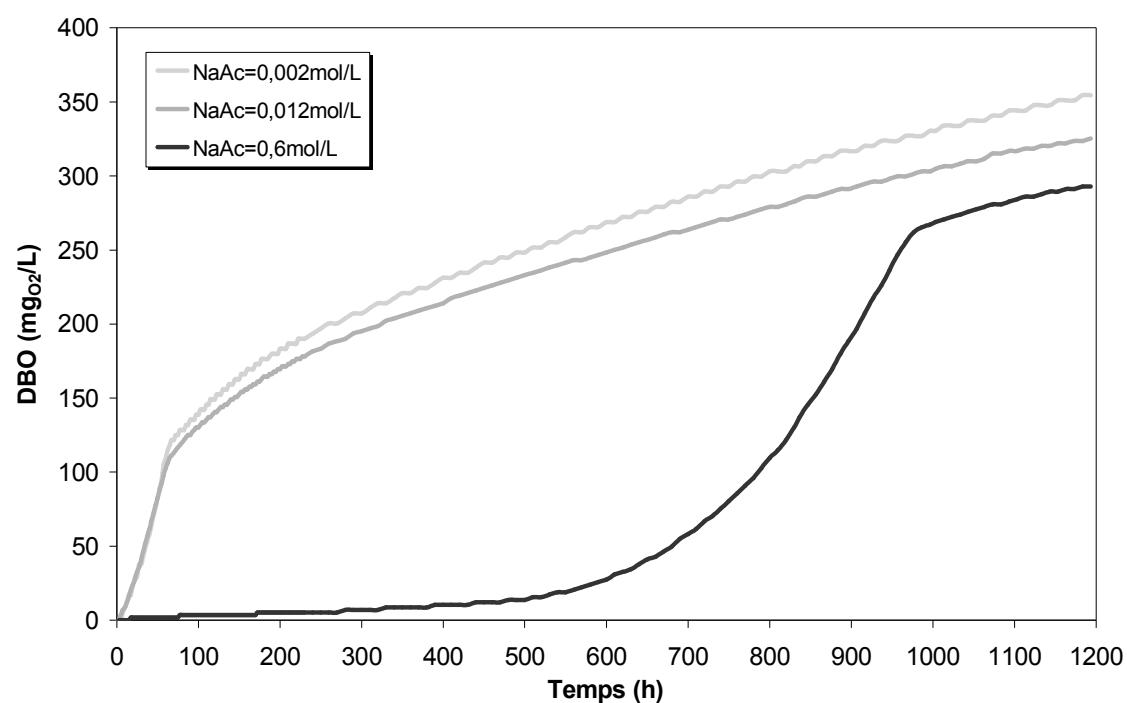


Figure IV-2 : Influence de la concentration en matière organique sur la réponse respirométrique.
Solutions simples NaAc.

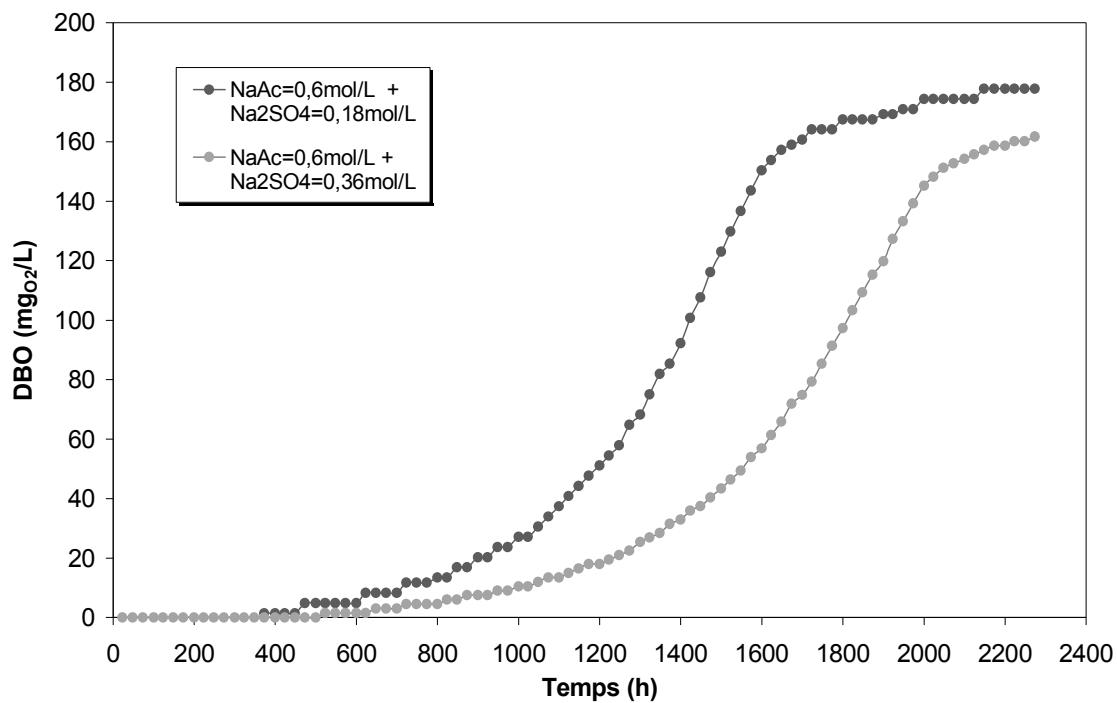


Figure IV-3 : Influence de la concentration en sulfate de sodium sur la réponse respirométrique.
Mélange de NaAc et Na₂SO₄.

Les valeurs du temps de latence sont listées dans le Tableau IV-2 pour les trois concentrations en acétate de sodium testées et les deux concentrations en sulfate de sodium.

Solutions simples	Temps de latence t_{lat} (h)	Solutions mixtes $[NaAc]=0,6 \text{ mol.L}^{-1}$	Temps de latence t_{lat} (h)
$[NaAc] = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$	0	$[Na_2SO_4] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	650
$[NaAc] = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$	0	$[Na_2SO_4] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$	800
$[NaAc] = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$	650	$[Na_2SO_4] = 0,36 \text{ mol.L}^{-1}$	1200

Tableau IV-2 : Temps de latence obtenu pour diverses concentrations en acétate de sodium et sulfate de sodium.

On peut remarquer que le temps de latence est nul pour les faibles concentrations en acétate de sodium. Les bactéries contenues dans la boue n'ont pas besoin de s'acclimater à ce milieu. On constate également que le temps de latence augmente au-delà d'une certaine valeur, pour atteindre des valeurs élevées (650 heures). A ces concentrations, la biomasse requiert donc une acclimatation préalable à sa phase de croissance. On observe également que cette phase d'acclimatation est d'autant plus longue que la concentration en sulfate de sodium est élevée (Figure IV-3).

La Figure IV-4 montre l'évolution du rapport μ/μ° en fonction de la concentration en sulfate de sodium obtenu à différentes concentrations en acétate de sodium.

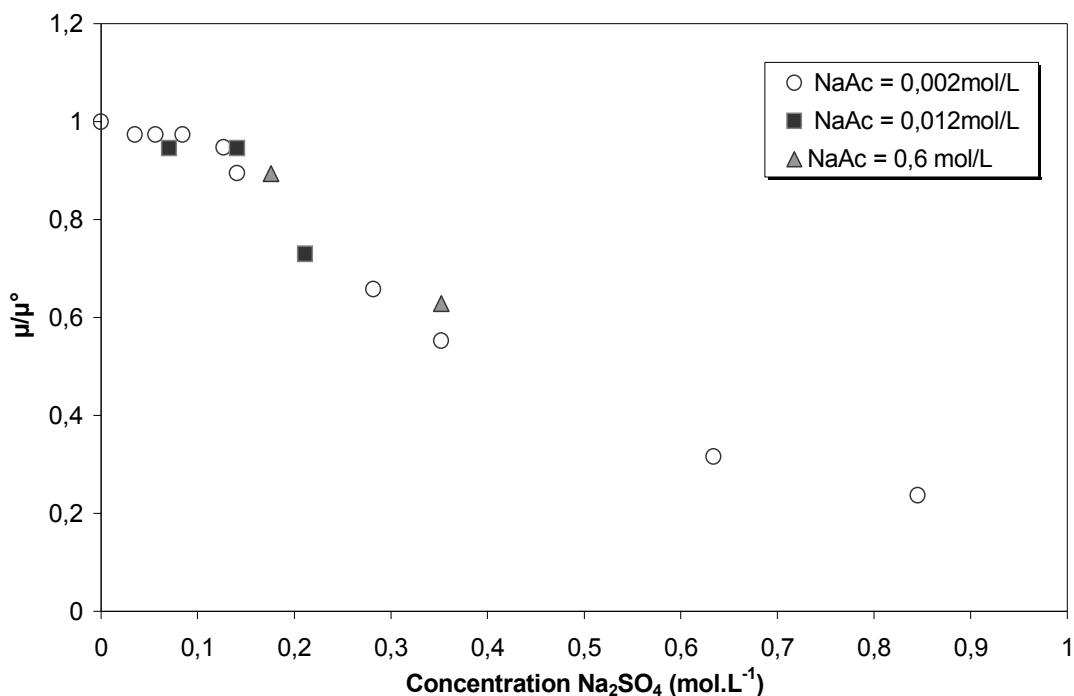


Figure IV-4 : Influence de la concentration en MO sur l'activité de la biomasse : rapport μ/μ° en fonction de la concentration en sulfate de sodium. Mélanges NaAc et Na₂SO₄.

On observe que le rapport μ/μ° diminue lorsque la concentration en sulfate de sodium augmente. Cependant les valeurs obtenues à différentes concentrations en acétate de sodium sont situées sur une seule et même courbe. Ainsi, l'activité de la biomasse n'est pas influencée par la quantité de matière organique à dégrader. Ce résultat est conforme à l'équation cinétique (équation IV-2). Par la suite on pourra alors extrapoler les résultats concernant le taux de croissance obtenus pour des concentrations faibles en acétate de sodium à des concentrations plus élevées, de l'ordre de celles rencontrées dans les effluents synthétiques.

Cependant, la concentration en espèce saline (ici en sulfate) a une influence très claire sur le taux de croissance. C'est cette influence que nous allons étudier de façon plus approfondie par la suite.

II.2. Influence de la concentration et de la nature des sels minéraux

Nous avons vu que le taux de croissance est indépendant de la concentration en matière organique. Les expériences sont donc réalisées avec une concentration en acétate de sodium de $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$.

II.2.1. Réponses respirométriques

Nous avons reporté sur la Figure IV-5 et la Figure IV-6 les évolutions de la demande biologique en oxygène pour des concentrations croissantes en sels, chlorure de sodium et sulfate de sodium respectivement.

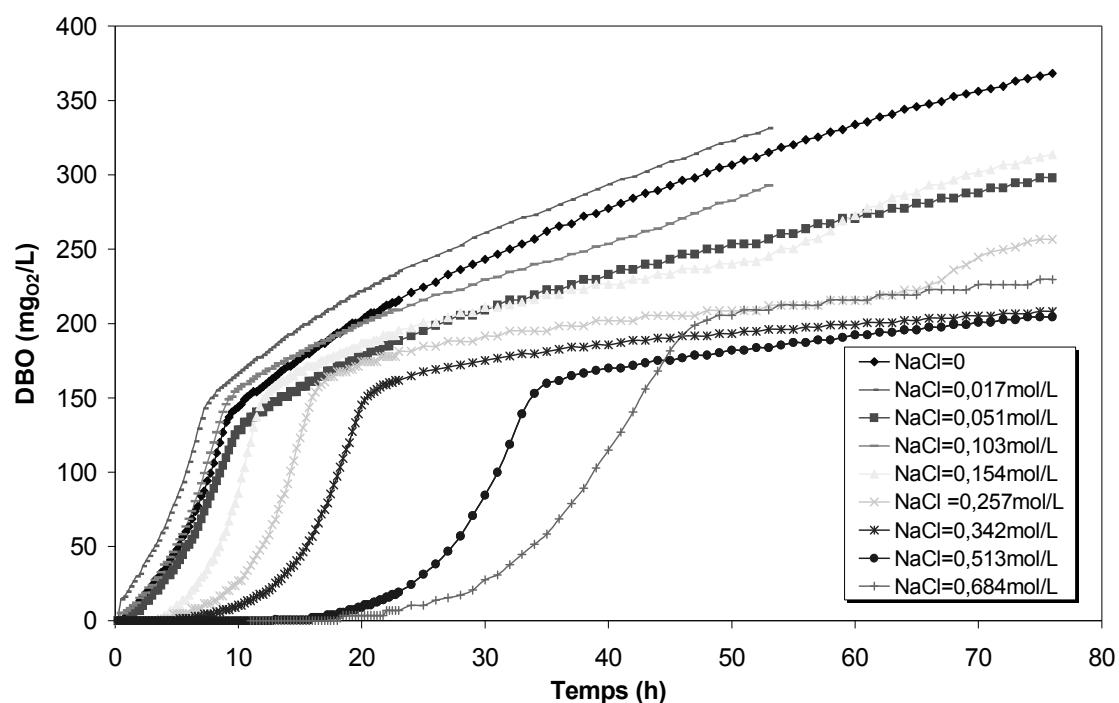


Figure IV-5 : Influence de la concentration en chlorure de sodium sur la réponse respirométrique.
Mélange NaAc et NaCl ($[\text{NaAc}] = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$)

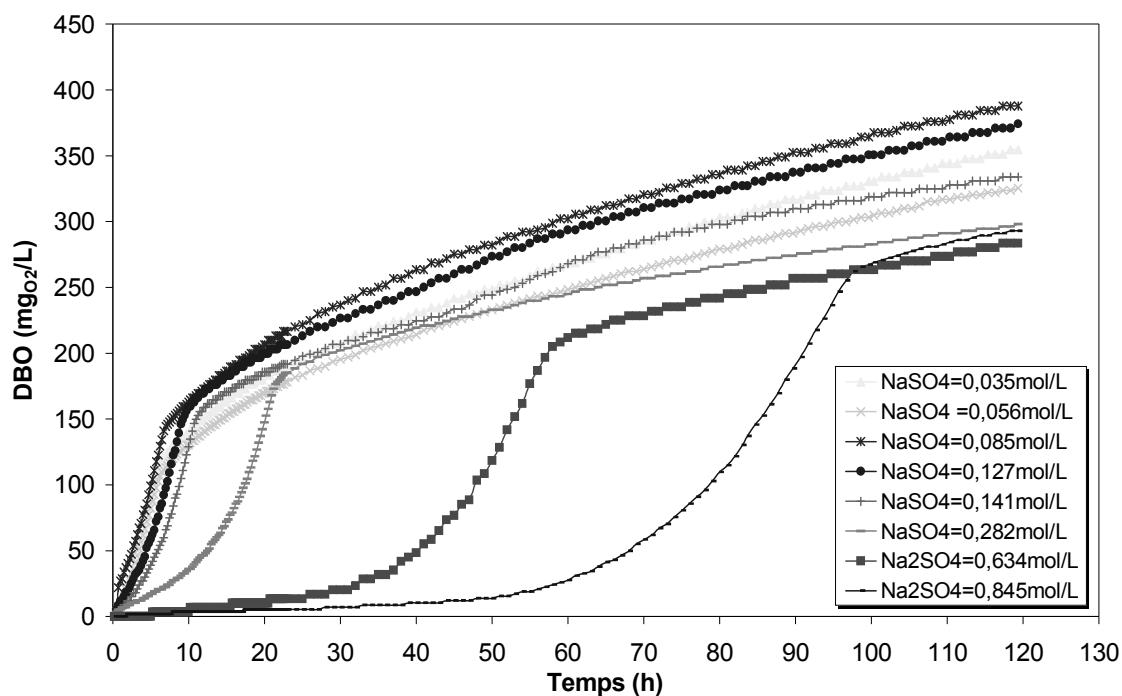


Figure IV-6 : Influence de la concentration en sulfate de sodium sur la réponse respirométrique. Mélange NaAc et Na₂SO₄ ([NaAc] = 0,002 mol.L⁻¹)

Les courbes obtenues comportent toutes une partie exponentielle, correspondant à la croissance des micro-organismes, et une partie où la DBO croît moins rapidement au cours du temps, correspondant à la diminution de la quantité en matière organique en solution, i.e. l'acétate de sodium.

II.2.2. Quantité d'oxygène consommée

La quantité d'oxygène consommée pour dégrader en presque totalité le substrat correspond à la valeur de la DBO obtenue au palier des courbes divisée par la quantité de matière organique introduite dans l'échantillon, i.e. 0,002 mol.L⁻¹ d'acétate de sodium. L'acétate de sodium étant un sel facilement biodégradable et très fréquemment utilisé pour des essais en traitement biologique, la quantité d'oxygène consommée pour dégrader cette espèce a déjà été déterminée. Nous avons donc voulu comparer les valeurs disponibles avec celles déterminées dans notre travail.

Les micro-organismes présents dans la boue consomment tous de l'oxygène pour leurs besoins endogènes (maintenance), en l'absence de substrat (utilisation de source de carbone intracellulaire ou de produits de lyse d'autres cellules). En présence de substrat, une partie des micro-organismes continue à utiliser ces mécanismes endogènes. Afin de s'affranchir de cette quantité d'oxygène consommée en surplus de celle utilisée pour la dégradation de l'acétate de sodium, nous avons préparé des échantillons ne contenant que du chlorure de sodium (sans matière organique).

Trois concentrations en sel ont été testées. Les réponses respirométriques obtenues sont présentées sur la Figure IV-7.

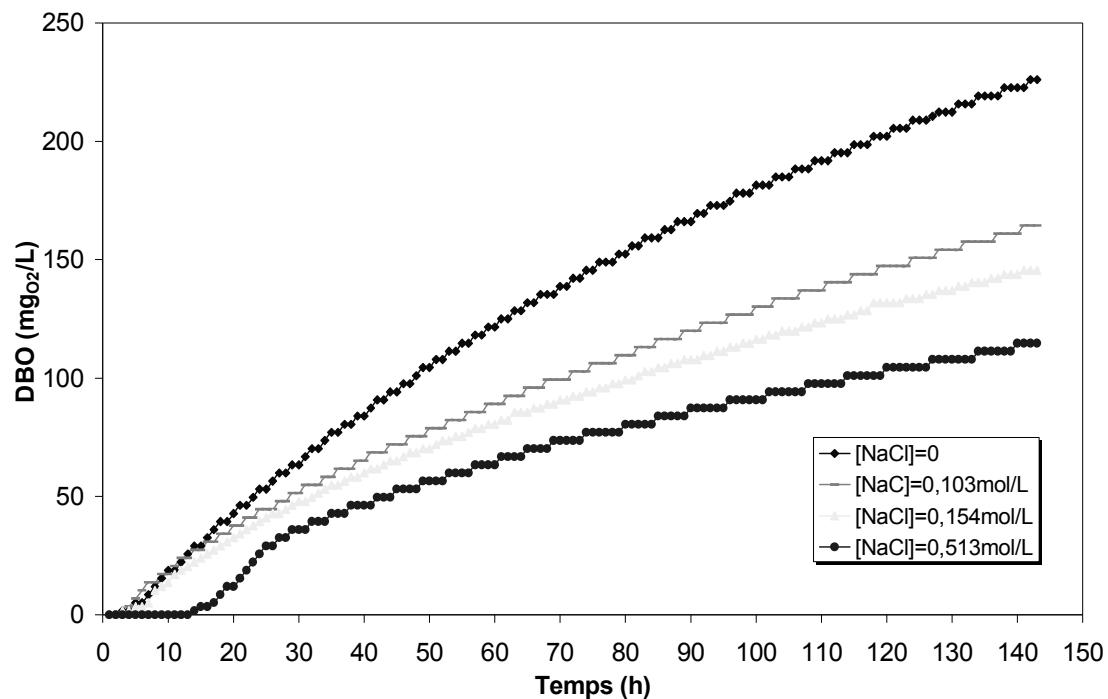


Figure IV-7 : Demande Biologique en Oxygène au cours du temps pour des solutions de chlorure de sodium ($[\text{NaAc}] = 0$).

On peut remarquer que les courbes ne présentent pas de période de croissance exponentielle. La cinétique de croissance est quasiment toujours la même. Par contre on remarque clairement que la demande biologique en oxygène diminue avec l'augmentation de la quantité de sel minéral. Il semble donc y avoir une influence du sel sur l'activité endogène de la biomasse.

Les réponses ainsi obtenues ont été soustraites de celles obtenues avec des solutions contenant de l'acétate de sodium à 0,002 mol.L⁻¹ et du chlorure de sodium aux concentrations correspondantes. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-8.

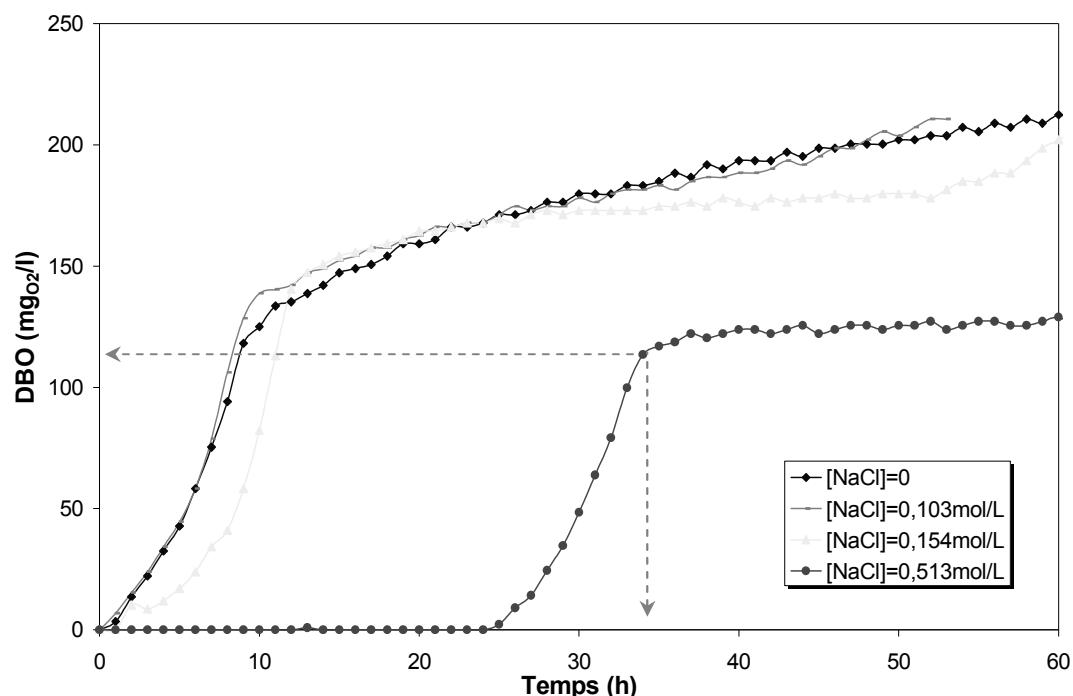


Figure IV-8 : Variation de la DBO en fonction du temps : courbes obtenues en soustrayant l'activité de la boue. Mélanges NaAc + NaCl.

Les courbes obtenues ont une allure identique aux courbes brutes présentées sur la Figure IV-5 (sans correction de la respiration de la boue). A partir de ces courbes, on peut calculer la quantité d'oxygène consommée par quantité de substrat dégradé, en fonction de la concentration en sel minéral. Pour cela, on détermine la valeur de la DBO pour laquelle le palier est atteint (flèches de la Figure IV-8) et de diviser cette valeur par la quantité d'acétate de sodium introduit, i.e. 200 mg.L⁻¹.

Le Tableau IV-3 donne la quantité d'oxygène consommée, calculée en tenant compte ou non de la respiration endogène de la boue, en fonction de la concentration en chlorure de sodium.

C_{NaCl} (mol.L ⁻¹)	Quantité d'O ₂ consommée (1) (gO ₂ .g _{NaAc} ⁻¹)	Quantité totale d'O ₂ consommée (2) (gO ₂ .g _{NaAc} ⁻¹)
0	0,67	0,73
0,103	0,69	0,75
0,154	0,74	0,80
0,513	0,57	0,63

Tableau IV-3 : Quantité d'oxygène consommée en fonction de la concentration en NaCl.
(1) : avec correction due à la respiration endogène
(2) : sans correction due à la respiration endogène

On remarque évidemment que les résultats obtenus sans correction sont supérieurs de $0,1 \text{ g}_{\text{O}_2} \cdot \text{g}_{\text{NaAc}}^{-1}$ en moyenne, valeur correspondant à la respiration endogène moyenne.

Les résultats expérimentaux ne mettent en évidence aucune influence de la composition saline sur la quantité d'oxygène consommée, et donc sur la stœchiométrie de la réaction biologique. En effet, les valeurs fluctuent autour d'une valeur moyenne de l'ordre de $0,67 \text{ g}_{\text{O}_2} \cdot \text{g}_{\text{NaAc}}^{-1}$. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle déterminée dans des travaux antérieurs ($0,5 \text{ g}_{\text{O}_2} \cdot \text{g}_{\text{NaAc}}^{-1} (\pm 0,1)$ [Sperandio 1998]). La différence peut provenir des conditions opératoires, différentes dans les deux études. En effet, dans les conditions de notre travail, le rapport substrat/concentration en soluté biodégradable (S_0/X_0) est plus élevé que celui utilisé dans les travaux antérieurs. Cette différence peut avoir une influence sur la métabolisme des micro-organismes.

A partir des courbes expérimentales présentées sur la Figure IV-8, nous avons calculé le rapport du taux de croissance μ/μ° . Ce rapport est du même ordre de grandeur à 0,1 près, que celui déterminé à partir des courbes expérimentales brutes (n'ayant pas subi de soustraction de la respiration de la boue). La respiration endogène n'a donc aucune influence significative sur la croissance des micro-organismes. Par conséquent, les taux de croissance discutés par la suite sont ceux déterminés à partir des réponses respirométriques brutes.

II.2.3. Période d'acclimatation et temps de latence

La Figure IV-9 donne la variation du temps de latence en fonction de la concentration en sel pour les différents sels étudiés. On a vu précédemment que le temps de latence était déterminé par simple lecture graphique, ce qui engendre une erreur certaine sur la valeur obtenue. L'écart type pour chaque temps de latence a donc été déterminé. Les valeurs sont également représentées sur la Figure IV-9.

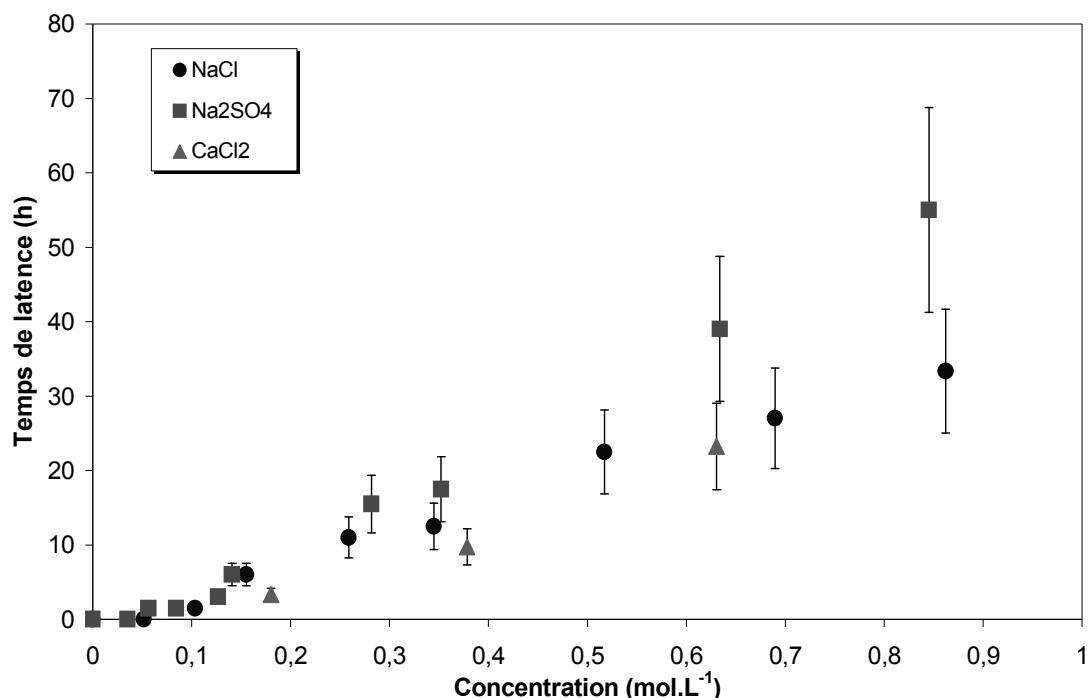


Figure IV-9 : Variation du temps de latence en fonction de la concentration en sel. Mélanges NaAc (0,002 mol.L⁻¹) et sels minéraux.

Les courbes obtenues montrent que pour les plus faibles concentrations en sel aucune période de latence n'est observée. Lorsque la concentration en sel augmente, un temps de latence est nécessaire aux micro-organismes, correspondant au procédé d'acclimatation et de régulation du gradient de concentration de part et d'autre des membranes cellulaires. Ce temps de latence est d'autant plus grand que la concentration en sel est élevée.

II.2.4. Taux spécifique de croissance

Avec ou sans période de latence, une dégradation exponentielle est obtenue à partir de laquelle on peut déterminer le taux de croissance. Les valeurs des taux de croissance en fonction de la concentration en sel minéral du milieu initial sont tracées sur la Figure IV-10.

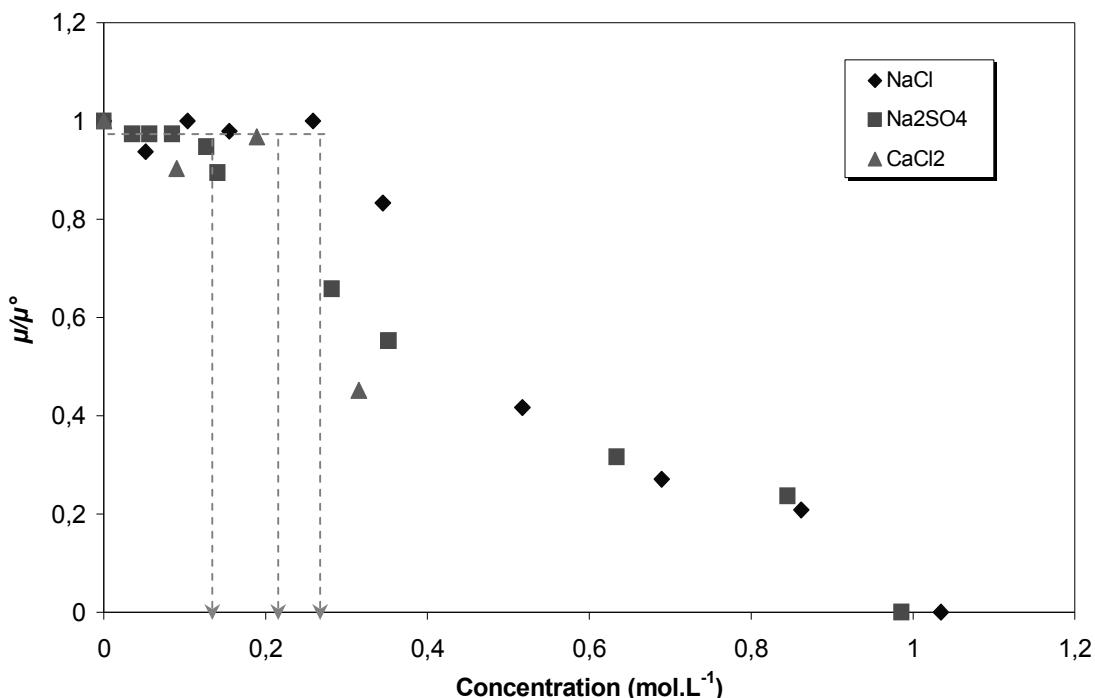


Figure IV-10 : Variation du taux de croissance en fonction de la concentration en sel. Mélanges NaAc et sels minéraux.

On peut tout d'abord observer que le taux de croissance, qui semble constant pour les concentrations en sels minéraux les plus faibles, diminue ensuite quand la concentration augmente. Cette observation confirme les données bibliographiques en appuyant le fait que les micro-organismes ont des difficultés à se développer et à croître à partir d'une certaine concentration saline du milieu. Cette concentration au delà de laquelle le milieu devient moins favorable au développement bactérien semble dépendre du sel minéral présent. Elle est de l'ordre de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le chlorure de sodium et de $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le sulfate de sodium et de $0,21 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le chlorure de calcium.

II.2.5. Discussion

Nous avons vu précédemment dans le chapitre I, que la pression osmotique a un effet sur le métabolisme des micro-organismes. Ainsi, les résultats précédents seront tracés en fonction de la pression osmotique déterminée pour chaque concentration en sel à partir de l'équation III-8 et des coefficients du Viriel listés dans le Tableau III-2.

La Figure IV-11 donne la variation du temps de latence en fonction de la pression osmotique pour tous les essais réalisés avec des mélanges d'acétate de sodium et de sels minéraux.

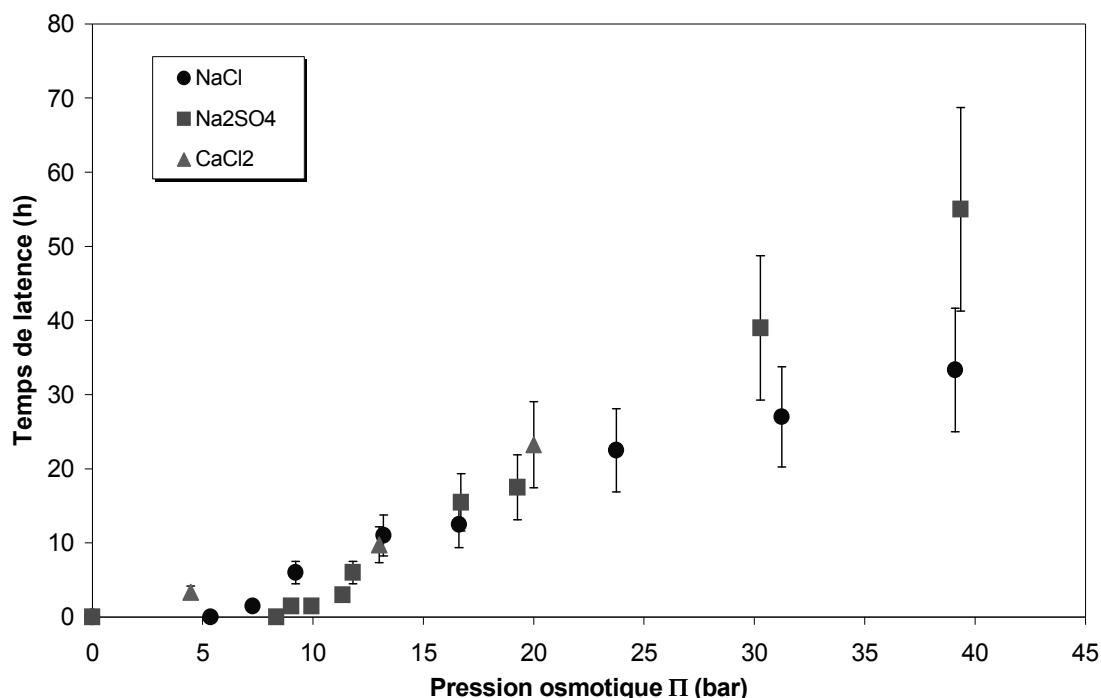


Figure IV-11 : Variation du temps de latence en fonction de la pression osmotique. Mélange NaAc (0,002 mol.L⁻¹) et sels minéraux.

On peut observer qu'aucun processus d'acclimatation n'est nécessaire pour une pression osmotique inférieure à 10 bar, qui correspond à une concentration de 0,13 mol.L⁻¹ en NaCl (0,8% massique NaCl). Cette valeur est en adéquation avec les résultats de la littérature, selon lesquels les bactéries non-halophiles croissent sans période de latence pour un milieu contenant moins de 1% en NaCl [Marquez *et al.* 1987].

Au delà de 10 bar, le temps de latence augmente, quelle que soit la nature du sel en présence. De plus si on tient compte des barres d'erreurs données pour chaque point, il semblerait que la nature du sel n'ait pas d'influence significative sur le temps de latence. On ne note cependant pas de différence significative entre les courbes de variation du temps de latence en fonction de la concentration (Figure IV-9) et en fonction de la pression osmotique (Figure IV-11).

Le rapport μ/μ° est également tracé en fonction de la pression osmotique (Figure IV-12) pour toutes les expériences réalisées avec les solutions contenant 0.002 mol.L⁻¹ d'acétate de sodium et des sels minéraux en proportions variables.

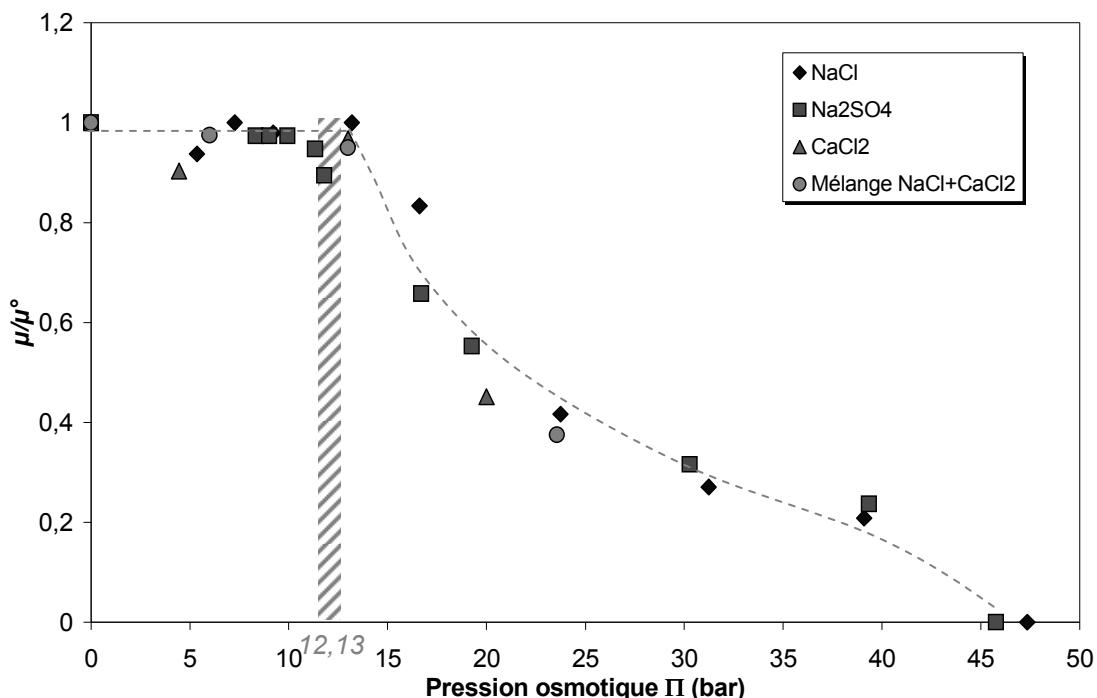


Figure IV-12 : Variation du taux de croissance en fonction de la pression osmotique. Mélange NaAc (0,002 mol.L⁻¹) et sels minéraux.

On constate alors que les points obtenus pour les différentes compositions ioniques sont situés sur une même courbe. Pour des valeurs inférieures à 12-13 bar, le taux de croissance est constant et égal à celui obtenu en l'absence de sels minéraux. Cette valeur est très proche de celle mise en évidence précédemment vis à vis du temps de latence (Figure IV-11). Au-delà, le taux de croissance diminue lorsque la pression osmotique augmente. Pour des pressions osmotiques supérieures à 45 bar, équivalent à une concentration de 1 mol.L⁻¹ en NaCl, aucune activité de la biomasse n'est détectée ce qui correspond à une dégradation nulle de l'acétate de sodium. Dans le cas du taux de croissance, il semble bien que l'influence de la nature des sels puisse être corrélée à la seule valeur de la pression osmotique correspondante.

En ce qui concerne les différents micro-organismes susceptibles d'être utilisés en traitement biologique, une classification des bactéries a été faite suivant leur tolérance à la concentration saline (Figure IV-13). On peut distinguer alors trois grands groupes, les bactéries non-halophiles qui ne tolèrent pas une concentration en sel supérieure à 1%, soit 0,17 mol.L⁻¹ en NaCl, les bactéries halotolérantes qui peuvent s'adapter jusqu'à une concentration de 3,5%, soit 0,7 mol.L⁻¹ en NaCl, et les bactéries halophiles qui nécessitent la présence de sel pour croître, et qui se développent de façon optimale dans des milieux de culture contenant entre 1 et 5 mol.L⁻¹ en NaCl, soit 6 à 25% [Lefebvre 2005].

Dans notre cas, la biomasse est issue d'un procédé à boues activées aérobies (généralement utilisées en traitement des eaux usées). Il est donc tout à fait probable que ces boues soient composées de divers micro-organismes, des micro-organismes non-halophiles qui meurent au dessus de 13 bar (1%), correspondant à la chute du taux de croissance, et des micro-organismes halotolérants qui arrivent à s'acclimater jusqu'à 45 bar soit 3,5%. Au delà de cette pression, aucune bactérie ne se développe afin de dégrader l'acétate de sodium dans la durée de l'expérience (30 jours).

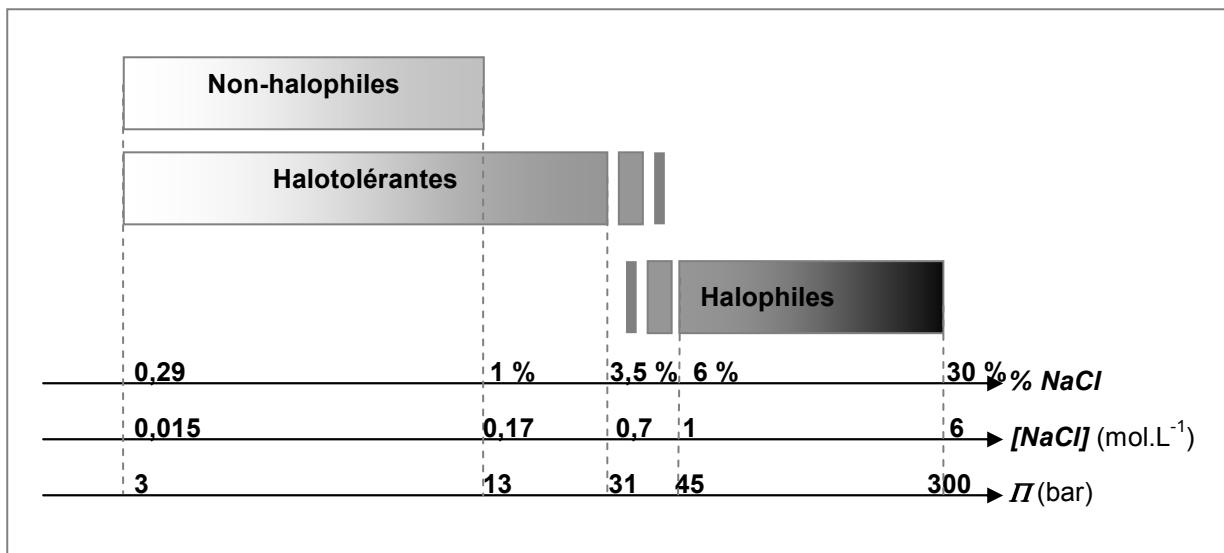


Figure IV-13 : classification des bactéries suivant leur tolérance à la concentration saline.
(d'après [Lefebvre 2005])

Par ailleurs quelques résultats ont été publiés concernant l'influence des sels sur des processus biologiques. Kargi [Kargi F et al. 1996] a étudié l'effet du chlorure de sodium sur l'efficacité de la dégradation biologique d'un effluent synthétique composé principalement de molasses et de sels. L'efficacité est déterminée à partir du rapport de la quantité de substrat dégradé sur la quantité initiale ($E = S/S_0$). A partir de ses résultats, nous avons calculé, le rapport de l'efficacité de la biodégradation sur l'efficacité maximale, déterminée pour une concentration en sel minéral égale à zéro.

Uygur [Uygur et al. 2004] a également étudié l'effet de la concentration en chlorure de sodium sur la vitesse de dégradation (r_{DCO} en $\text{mg}_{DCO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) d'un effluent synthétique composé principalement de glucose, d'acétate de sodium et de divers sels minéraux (NH_4Cl , MgSO_4 ...). Nous avons de la même manière, déterminé le rapport de la vitesse de biodégradation sur la vitesse optimale obtenue pour une concentration en sel égale à zéro. Pour chaque composition ionique, la pression osmotique a été calculée à partir des concentrations en chlorure de sodium et de l'équation III-8.

Les résultats obtenus sont tracés sur la Figure IV-14 en fonction de la pression osmotique.

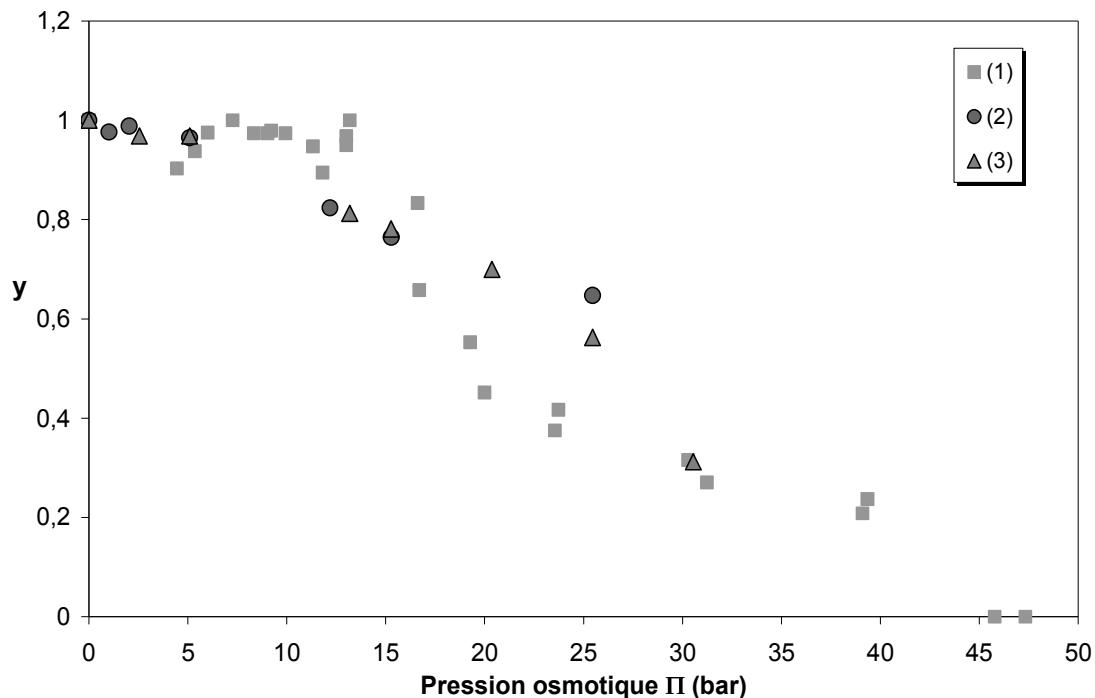


Figure IV-14 : Variation de la biodégradation en fonction de la pression osmotique. Comparaison des résultats de cette étude avec ceux de la littérature. (1) : cette étude avec $y = \mu/\mu^0$, (2) : Kargi avec $y = E/E^0$, (3) : Uygur avec $y = r_{DCO}/r^0_{DCO}$.

On constate une bonne superposition des résultats des divers travaux. Seuls les points obtenus à des pressions osmotiques « intermédiaires » sont un peu en dehors de l'épure obtenue dans notre travail. Les expériences réalisées en batch par Kargi et Uygur ont été réalisées avec une biomasse adaptée à l'effluent initial. Pour cela la boue et l'effluent étaient introduits dans le réacteur agité, afin de permettre l'adaptation des micro-organismes au milieu préalablement à l'ajout de chlorure de sodium. Dans notre cas d'étude, cette étape d'acclimatation préliminaire pour adapter la biomasse à l'effluent initial ne se serait pas avérée nécessaire puisque l'on n'observe pas de temps de latence lors de la biodégradation de l'acétate de sodium seul en solution.

Moussa [Moussa *et al.* 2006] a par ailleurs étudié l'influence de la concentration saline (NaCl) sur l'activité de la nitrification, qui est un processus aérobie utilisé pour convertir les ions ammoniums en ions nitrate. Les bactéries nitrifiantes utilisées dans ce processus sont connues pour être sensibles à des facteurs environnementaux comme la nature du substrat et la présence de produits inhibants. Les résultats, reportés sous forme de courbes donnant la vitesse de dégradation de l'ammonium (r_{NH4} en $mg_N.L^{-1}.h^{-1}$) en fonction de la concentration en NaCl, sont superposés sur la Figure IV-15 avec ceux obtenus dans notre étude.

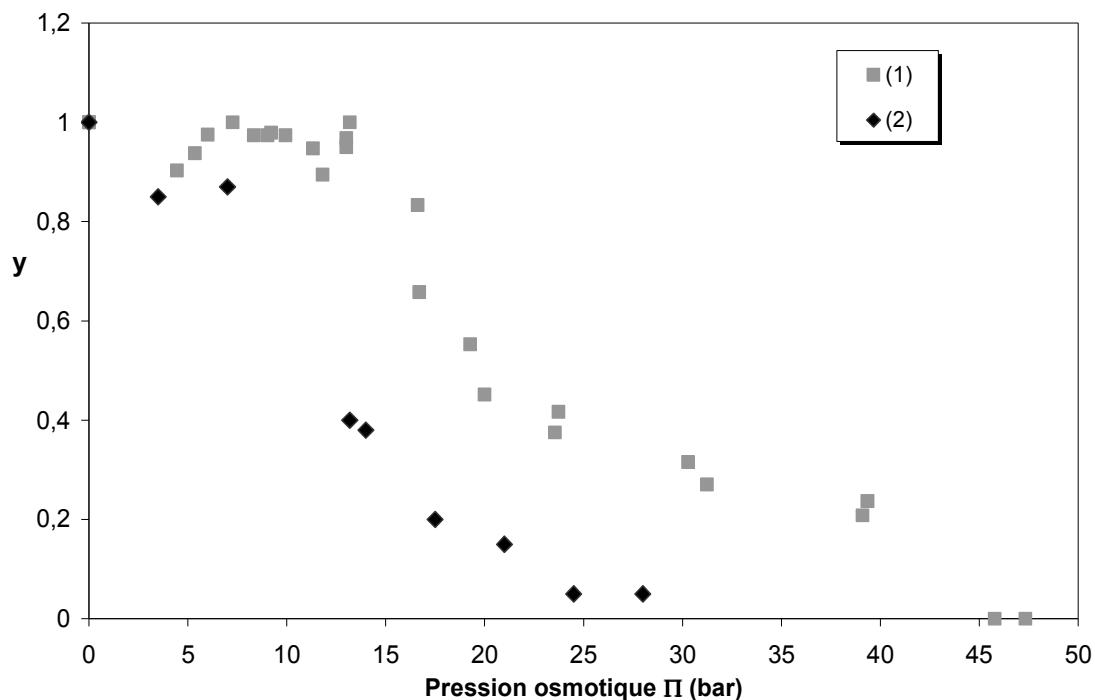


Figure IV-15 : Variation de la biodégradation en fonction de la pression osmotique. Comparaison des résultats de cette étude avec ceux de la littérature. (1) : cette étude et avec $y = \mu/\mu^\circ$, (2) : Moussa avec $y = r_{\text{NH}_4}/r_{\text{NH}_4}^\circ$.

On constate que les courbes obtenues ont des allures similaires. Cependant, la valeur au delà de laquelle l'activité de la nitrification chute est comprise entre 5 et 10 bar. Cette valeur est plus faible que celle obtenue, proche de 13 bar dans notre cas. Ce décalage peut provenir d'une plus grande sensibilité des bactéries autotrophes nitrifiantes à la concentration saline du milieu. Ceci pourrait s'expliquer notamment par la moins grande diversité de ces micro-organismes dans les boues activées en comparaison avec les micro-organismes hétérotrophes (bactérie chemolithotrophique). Il est également possible que le décalage puisse être, tout partie, dû à la présence dans les expériences de nitrification de composés non identifiés contribuant à une augmentation de la pression osmotique du milieu.

Conclusion

Le but de ce chapitre a été d'évaluer l'effet des sels minéraux sur l'activité biologique de milieux synthétiques. Une technique respirométrique manométrique a ainsi été utilisée pour suivre l'évolution de la quantité d'oxygène consommée en fonction du temps pour les différentes compositions salines considérées.

Deux grandeurs caractéristiques, le temps d'acclimatation des micro-organismes d'une part (temps de latency), et leur taux de croissance d'autre part ont été déterminées.

Concernant l'influence de la concentration en MO, les résultats ont montré que le temps de latency est d'autant plus long que la concentration en espèce biodégradable est élevée. Par contre la concentration en MO s'est avérée n'avoir aucune influence, dans les conditions utilisées, sur le taux de croissance des microorganismes.

L'influence de la composition ionique a ensuite été étudiée. Dans tous les cas considérés nous avons montré l'existence d'une concentration en sel au delà de laquelle le temps de latency augmente avec la concentration. De la même manière, nous avons mis en évidence l'existence de deux seuils de concentration vis à vis du taux de croissance des micro-organismes. La première valeur est celle au delà de laquelle le taux de croissance est nul. Elle correspond donc à la concentration en sel maximale compatible avec la viabilité des micro-organismes considérés. La deuxième valeur, plus faible, est celle en dessous de laquelle la croissance est optimale, i.e. non influencée par la présence de sel. Ces valeurs dépendent de la nature des sels. Elles sont du même ordre de grandeur que celles disponibles dans la littérature concernant exclusivement le chlorure de sodium.

Par contre, le tracé de la variation du taux de croissance avec la pression osmotique a montré que les valeurs obtenues avec des solutions de composition ionique variable se superposent sur une courbe unique. Les valeurs seuil correspondantes sont de l'ordre de 12-13 bar d'une part et 45 bar d'autre part. Par conséquent, pour les espèces considérées, aucune influence spécifique de la nature des sels n'est mise en évidence.

Vis à vis de l'objectif de ce travail, les résultats permettent de fixer les spécifications à atteindre lors de l'étape de prétraitement par électrodialyse. En effet, il s'agira de conduire la déminéralisation de façon à atteindre une composition ionique telle que la pression osmotique soit inférieure à la valeur seuil de 12-13 bar. Dans ces conditions en effet, le taux de croissance des micro-organismes, qui caractérise l'efficacité de la dégradation biologique, est maximal.

CHAPITRE V : Traitement d'un effluent réel : Couplage électrodialyse et biodégradation

- Mise en place de l'étude
- Protocole opératoire
- Etude de la déminéralisation
- Etude de la dégradation biologique

La dernière partie de ce travail consiste à étudier expérimentalement le traitement d'un effluent issu de l'industrie, en couplant une déminéralisation par électrodialyse suivie d'une étape de dégradation biologique.

Tout d'abord, le but est d'évaluer les performances de l'électrodialyse dans des conditions réelles de fonctionnement, matières organiques diversifiées et nombreux sels minéraux. Comme précédemment avec les effluents synthétiques, ces performances seront quantifiées par le taux de déminéralisation et le taux de perte en matière organique.

Il s'agit par la suite, d'étudier l'efficacité de la dégradation biologique à divers stades de déminéralisation afin de voir s'il existe dans le cas d'une matière organique plus complexe que l'acétate de sodium, une influence des sels sur l'activité biologique.

La composition de l'effluent, déterminée à l'aide de techniques analytiques spécifiques, est tout d'abord présentée.

I. Mise en place de l'étude

La déminéralisation par électrodialyse d'effluents réels a déjà fait l'objet de quelques études répertoriées dans la littérature.

Montiel *et al.* [Montiel *et al.* 1998] ont publié des travaux portant sur la déminéralisation d'un effluent pharmaceutique. Cet effluent complexe de par sa composition saline diversifiée, contient en majorité des ions sulfate et phosphate ainsi qu'un acide aromatique. Dans les conditions utilisées (Pilote Eurodia, empilement de membranes AMX/CMX et densité de courant de 250 A.m^{-2}), une perte en acide de 15 % a été observée pour une déminéralisation de plus de 70 %.

Dans une étude plus récente [Cros *et al.* 2005], réalisée avec un effluent provenant de l'industrie de la pêche, une déminéralisation de 85 % a été obtenue avec une perte en MO n'excédant pas 5% (Membranes CMV/AMV et densité de courant fixée à 13 A.m^{-2}). De plus, il a été montré que la matière organique considérée, qui est un acide aromatique, ne subit aucune modification structurale durant la déminéralisation.

Dans cette étude, l'objectif est d'évaluer dans quelle mesure l'intégration de l'électrodialyse en amont du traitement biologique peut améliorer la gestion des effluents salins. En sortie d'électrodialyse, la voie de traitement biologique ne peut raisonnablement être envisagée que si l'effluent salin a une teneur en sels minéraux inférieure à la limite acceptable par les micro-organismes. De plus, il s'agit de minimiser la perte en MO lors de la déminéralisation afin d'éviter le traitement du concentrat.

L'effluent utilisé dans ce chapitre appelé par la suite « effluent industriel brut », a été fourni par la société Veolia Environnement. Par ailleurs, afin d'accroître la gamme de concentration saline étudiée, une expérience a également été réalisée avec un « effluent industriel modifié » par ajout de sels minéraux de nature et de composition identiques à celles des espèces initialement présentes. Les caractéristiques sont les suivantes :

Indicateurs de la pollution					
COT			2760 mg.C.L^{-1}		
MES			576 mg.L^{-1}		
DCO			$8160 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$		
Composition minérale					
Effluent industriel brut			Effluent industriel modifié		
Espèce	mg.L^{-1}	mol.L^{-1}	Espèce	mg.L^{-1}	mol.L^{-1}
SO_4^{2-}	16100	0,17	SO_4^{2-}	32225	0,34
Cl^-	4596	0,13	Cl^-	11000	0,31
NH_4^+	3800	0,21	NH_4^+	8010	0,45
Ca^{2+}	945	0,02	Ca^{2+}	1690	0,04
K^+	2000	0,05	K^+	2950	0,08
Mg^{2+}	726	0,03	Mg^{2+}	1320	0,05
Na^+	4720	0,21	Na^+	10020	0,44
Σ [anions]	$0,47 \text{ équi.L}^{-1}$		Σ [anions]	$0,99 \text{ équi.L}^{-1}$	
Σ [cations]	$0,57 \text{ équi.L}^{-1}$		Σ [cations]	$1,15 \text{ équi.L}^{-1}$	
Π	21 bar		Π	50 bar	
Caractéristiques					
pH	$\approx 6,9$		pH	$\approx 7,3$	
χ	45 mS.cm^{-1}		χ	103 mS.cm^{-1}	
couleur	marron		couleur	marron	

Tableau V-1 : Composition et caractéristiques initiales des effluents industriels brut et modifié

On constate que l'effluent contient des sels minéraux (concentration totale de 33g.L^{-1} soit $0,82\text{mol.L}^{-1}$) et de la matière organique (quantifiée par une grandeur macroscopique, i.e. le COT). La quantité de matière en suspension (MES) ainsi que la DCO ont été déterminées par la Société. La proportion des espèces salines a été déterminée au Laboratoire par chromatographie ionique (voir Chapitre II). Un exemple typique de chromatogramme est donné en annexe.

La composition en espèces minérales est assez diversifiée. Les anions majoritaires sont les ions sulfate et chlorure. Les cations majoritaires sont les ions sodium et ammonium. Les ions magnésium et calcium sont présents en faible quantité.

On constate également que la somme des équivalents en anions est inférieure à celle des cations. Ceci laisse supposer qu'une partie de la matière organique contenue dans l'effluent est chargée négativement. Cette hypothèse semble réaliste étant donné le pH élevé (7) en comparaison des valeurs moyennes des constantes d'acidité des acides organiques (3,6 pour l'acide acétique). On peut alors effectivement supposer que la matière organique est sous forme dissociée, c'est à dire anionique.

La pression osmotique calculée à partir de la composition ionique de l'effluent brut est de l'ordre de 21 bar. Cette valeur étant inférieure à la limite mise en évidence précédemment au delà de laquelle aucune croissance des micro-organismes n'est possible, nous avons préparé un effluent modifié par ajout de sels. La pression osmotique correspondante est de l'ordre de 50 bar.

Pour chaque expérience, le transfert de la matière organique est caractérisé par la variation du COT au cours du temps. Le transfert des espèces minérales est déterminé par le suivi des concentrations de chacun des ions au cours du temps.

Comme précédemment avec les effluents synthétiques, les performances de l'électrodialyse sont caractérisées par le taux de déminéralisation et le taux de perte en MO, dont les calculs ont été détaillés au chapitre III, paragraphe III.2.

II. Protocole opératoire

II.1. Déminéralisation par électrodialyse

Nous détaillons ici la conduite opératoire des expériences de déminéralisation avec les effluents industriels brut et modifié.

Comme précédemment, lors des essais avec effluents synthétiques, les expériences sont réalisées en mode batch, avec un débit de circulation fixé à 360 L.h^{-1} et 180 L.h^{-1} respectivement pour le compartiment électrodat et les compartiments diluat et concentrat. Le concentrat est alimenté avec de l'eau osmosée, tandis que le diluat est alimenté avec l'effluent. L'électrodat est quant à lui toujours alimenté avec une solution de NaCl à 9 g.L^{-1} . Les conditions expérimentales sont répertoriées dans le Tableau V-2.

Expériences à intensité fixe					
Effluent brut	i (A.m ²)	I (A)	I_{lim} (A)	Conductivité résiduelle χ (mS.cm ⁻¹)	Taux d'abattement (%)
	50	1	1,6	7	84
	100	2	2,9	14	69
	150	3	4,0	18	60
Effluent modifié	50	1	1,6	7	93

Expérience à ddp fixe			
Effluent brut	ddp (V)	Conductivité résiduelle χ (mS.cm ⁻¹)	Taux d'abattement (%)
	14	5	95

Tableau V-2 : Conditions opératoires des expériences d'électrodialyse avec les effluents industriels brut et modifié.

Des expériences à intensité fixe sont tout d'abord envisagées afin de quantifier les différentes contributions au transfert des divers solutés. La conductivité résiduelle constituant le critère d'arrêt a été déterminée, en utilisant la méthode détaillée au chapitre III, paragraphe I.3. Les valeurs globales du taux d'abattement, calculées par rapport à la conductivité résiduelle, sont également données $(1 - \chi/\chi_{\text{initiale}}) \times 100$.

En outre, une déminéralisation de l'effluent industriel est également envisagée à ddp fixée. Cette conduite à ddp fixe est souvent opérée dans l'industrie afin d'atteindre des taux de déminéralisation élevés. La ddp est fixée à 14 volts (1 V par cellule environ). L'expérience est stoppée lorsque la ddp n'arrive plus à se maintenir à la valeur fixée.

Pour la totalité des expériences, le bilan massique aussi bien pour les espèces minérales que les espèces organiques, boucle à 6 % près dans le pire des cas.

Les essais ont été réalisés avec des membranes neuves (rendement faradique initial proche de 100 %). Un rinçage à l'eau osmosée a été effectué entre chaque expérience jusqu'à atteindre une valeur de conductivité résiduelle de 1 mS.cm⁻¹. Les lavages acide/base préconisés par le fournisseur n'ont pas été nécessaires, le rendement faradique, déterminé entre les expériences avec du NaCl, restant proche de 99 %.

II.2. Couplage avec le traitement biologique

Lors des expériences d'électrodialyse, des échantillons de 100 ml sont prélevés dans le diluat (effluent déminéralisé) à différents stades de déminéralisation. Comme détaillé au Chapitre II, le pH de ces solutions est ajusté à 7 et la nitrification est bloquée. Enfin, le volume de boue activée introduit dans chaque échantillon est de 100 ml. La dégradation biologique est ensuite évaluée suivant la procédure décrite précédemment (chapitre IV).

Les prélèvements à divers stades de déminéralisation ont été effectués pour les essais à intensité ou ddp fixe et avec l'effluent industriel brut ou modifié. Pour chaque expérience, des échantillons ont été prélevés pour des conductivités résiduelles identiques (ou le plus proche possible) afin d'avoir des pressions osmotiques comparables.

La variation de la conductivité résiduelle de l'effluent en fonction de la pression osmotique est présentée sur la Figure V-1.

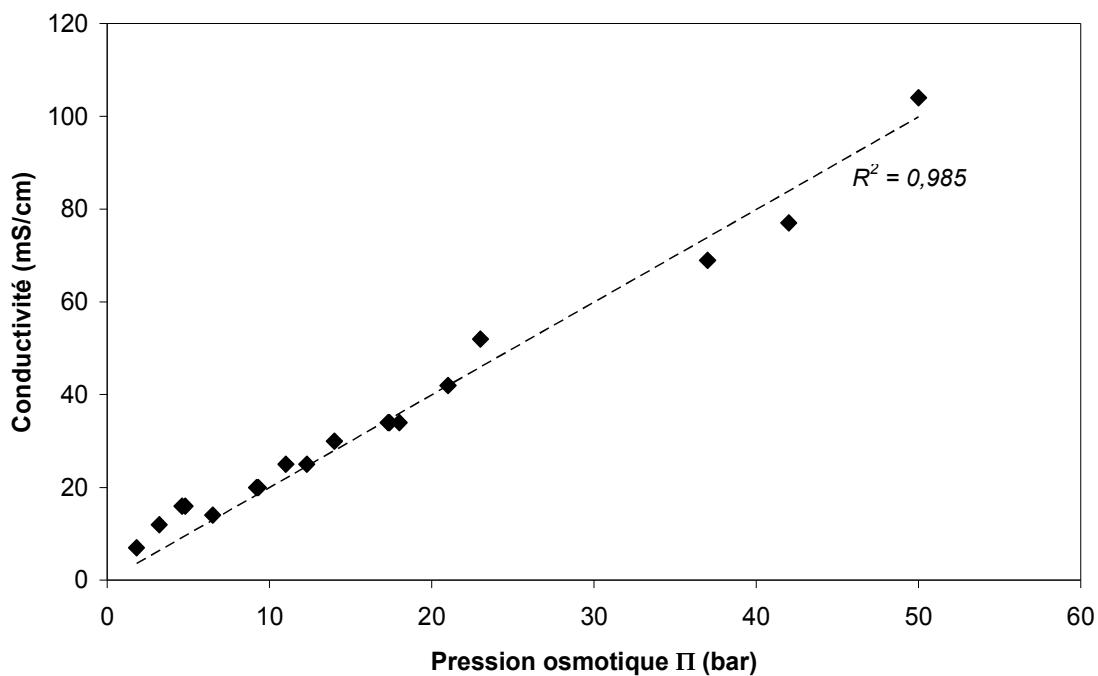


Figure V-1 : Relation entre la conductivité du diluat (effluent déminéralisé) et la pression osmotique.

La variation de la conductivité en fonction de la pression osmotique peut s'assimiler à une droite passant par l'origine. Les très faibles écarts à la linéarité proviennent de la différence de proportion des différents ions due à la différence de conditions d'électrodialyse pour une conductivité donnée.

III. Etude de la déminéralisation

III.1. Electrodialyse à intensité constante

Pour chaque expérience, l'acquisition en ligne permet de suivre la conductivité dans les deux compartiments ainsi que la ddp. Un exemple d'évolution de ces paramètres est donné sur la Figure V-2.

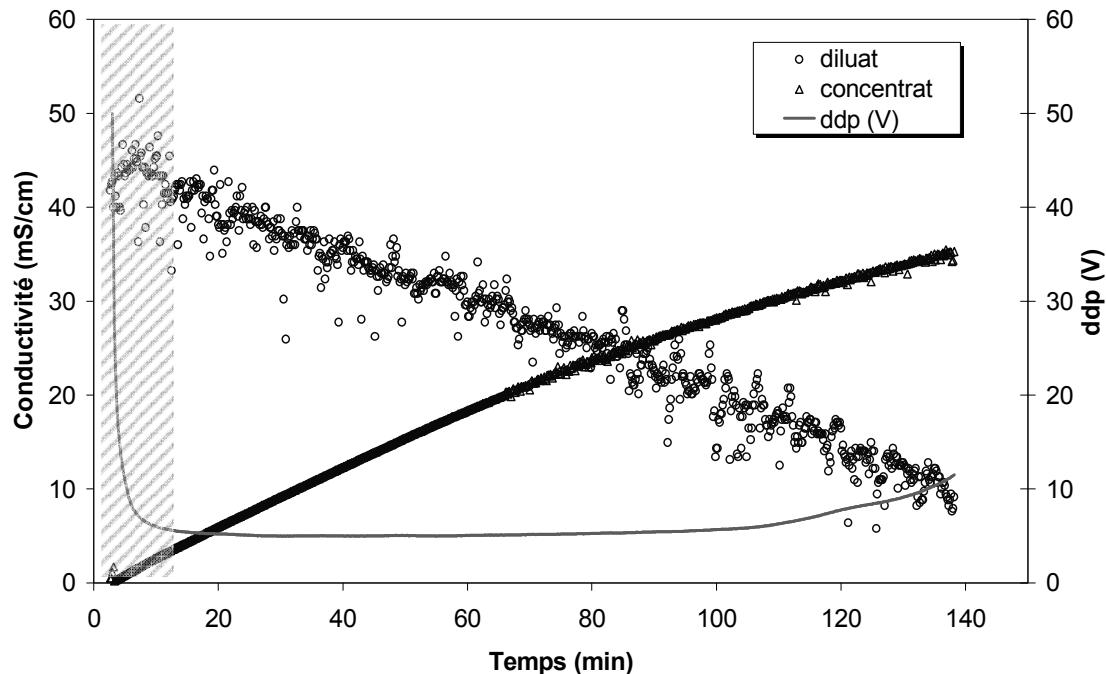


Figure V-2 : Exemple de variation de la conductivité et de la ddp au cours du temps (I=1A, effluent industriel brut).

On constate qu'il existe dans les premiers instants de l'électrodialyse une mise en régime, période pendant laquelle la ddp diminue brutalement. Au delà, la ddp reste constante. Cette phase de mise en régime, dont la durée de l'ordre de quelques minutes, varie en fonction des conditions opératoires. Elle a été identifiée dans toutes les expériences réalisées.

Un exemple de variation des volumes dans les compartiments au cours du temps est tracé sur la Figure V-3, pour les trois expériences avec l'effluent brut et l'expérience avec l'effluent modifié.

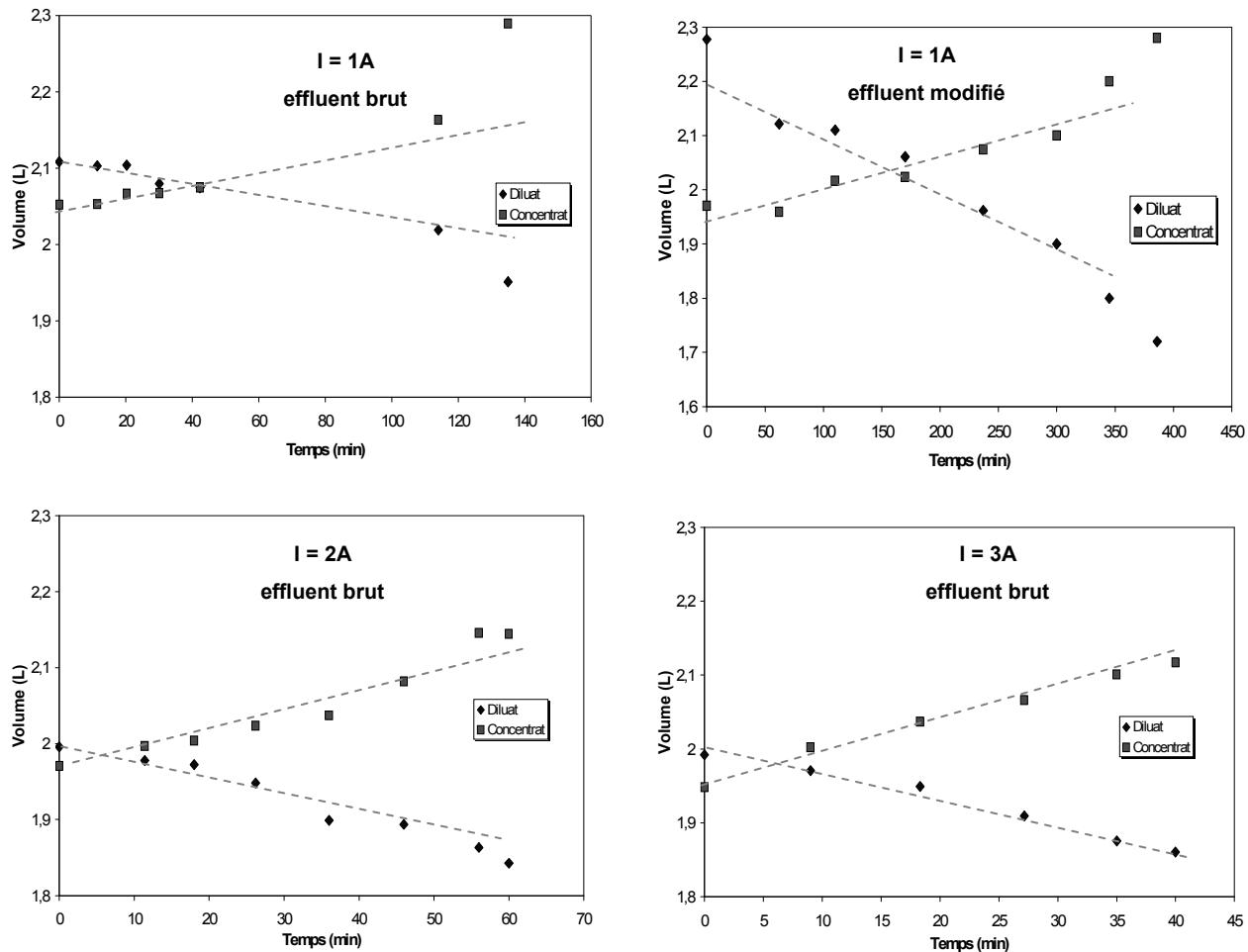


Figure V-3 : Variation du volume au cours du temps. Influence de l'intensité. (Effluent industriel brut et modifié)

On peut remarquer que pour l'intensité la plus élevée, la variation du volume est linéaire sur toute la durée. Pour les autres conditions, on constate que les courbes s'écartent progressivement de la linéarité au fur et à mesure de la déminéralisation. Cet écart à la linéarité est d'autant plus prononcé que l'intensité est faible, i.e. que le taux de déminéralisation global est élevé.

Un exemple représentatif de la variation de la concentration des minéraux au cours du temps est tracé sur la Figure V-4. Des courbes similaires sont obtenues quelles que soient les conditions opératoires.

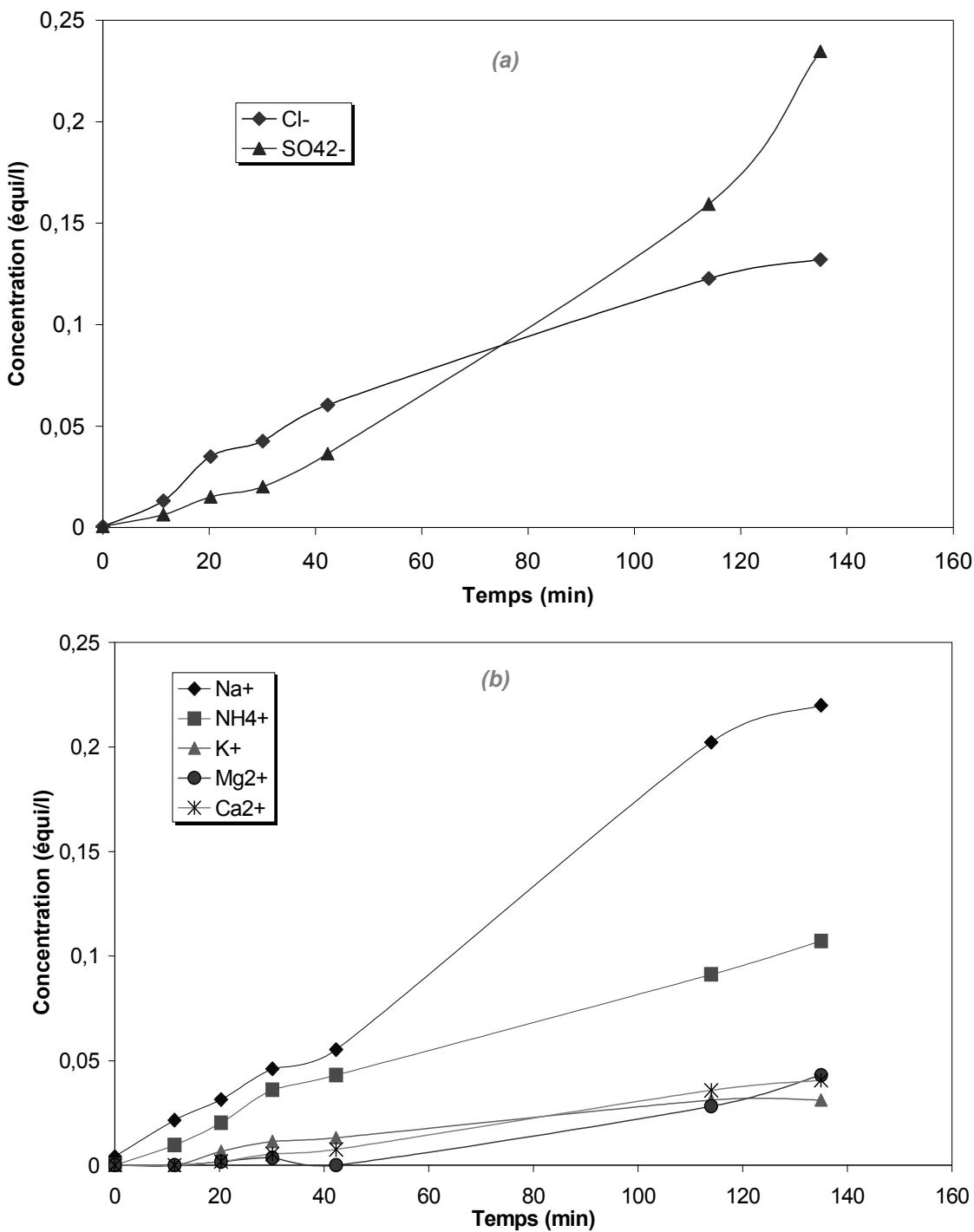


Figure V-4 : Variation de la concentration en ions minéraux au cours du temps (compartiment concentrat, I=1A, effluent industriel brut). (a) : anions, (b) : cations

On observe qu'en début de déminéralisation, la concentration en ions chlorure croît plus vite que celle des ions sulfate, bien que le sulfate soit l'espèce majoritaire. Cette tendance s'inverse au fur et à mesure que la déminéralisation progresse.

La Figure V-5 présente la variation du COT dans le concentrat au cours du temps, pour les trois expériences menées avec l'effluent industriel brut et pour l'expérience réalisée avec l'effluent modifié.

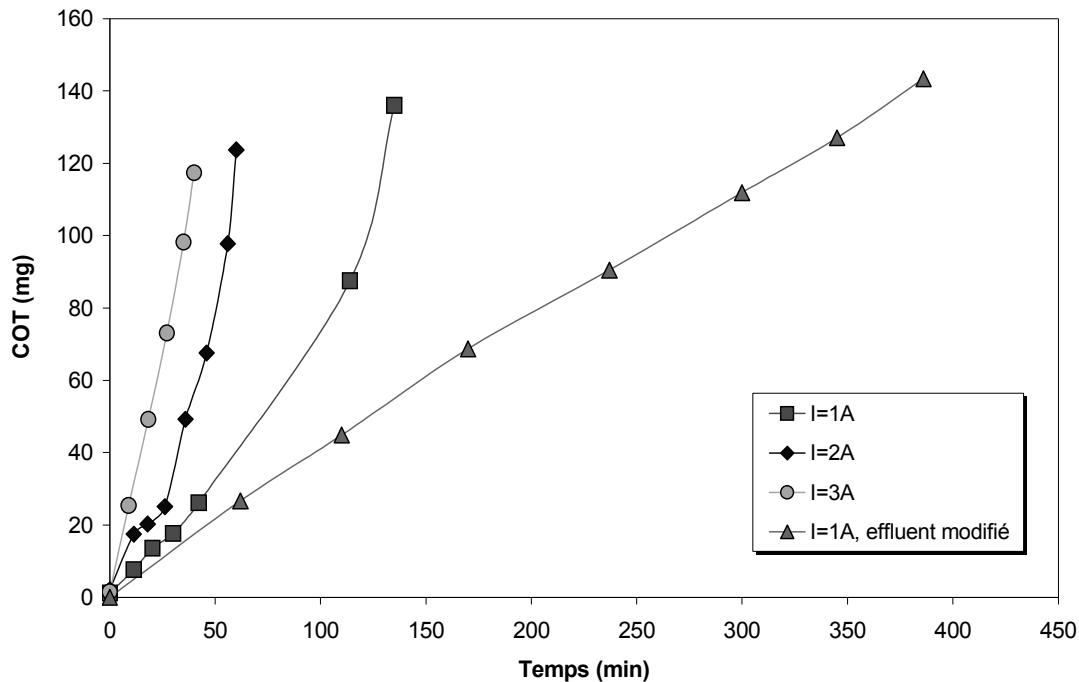


Figure V-5 : Influence de l'intensité et de la concentration en sels minéraux sur la variation du COT au cours du temps dans le concentrat.

On constate que le transfert de la matière organique augmente lorsque l'intensité appliquée augmente. Ce résultat montre que, comme le laissait supposer la composition initiale de l'effluent industriel brut (voir Tableau V-1), la MO contenue dans l'effluent est chargée. Cette MO de charge négative contribue donc au transport du courant.

Le rapport des concentrations en anions minéraux en fonction du taux de déminéralisation est tracé sur la Figure V-6 pour les trois expériences réalisées avec l'effluent industriel brut. Les concentrations sont exprimées en équivalent par litre. Le taux de déminéralisation est déterminé en fonction du résiduel en cations (compartiment diluat).

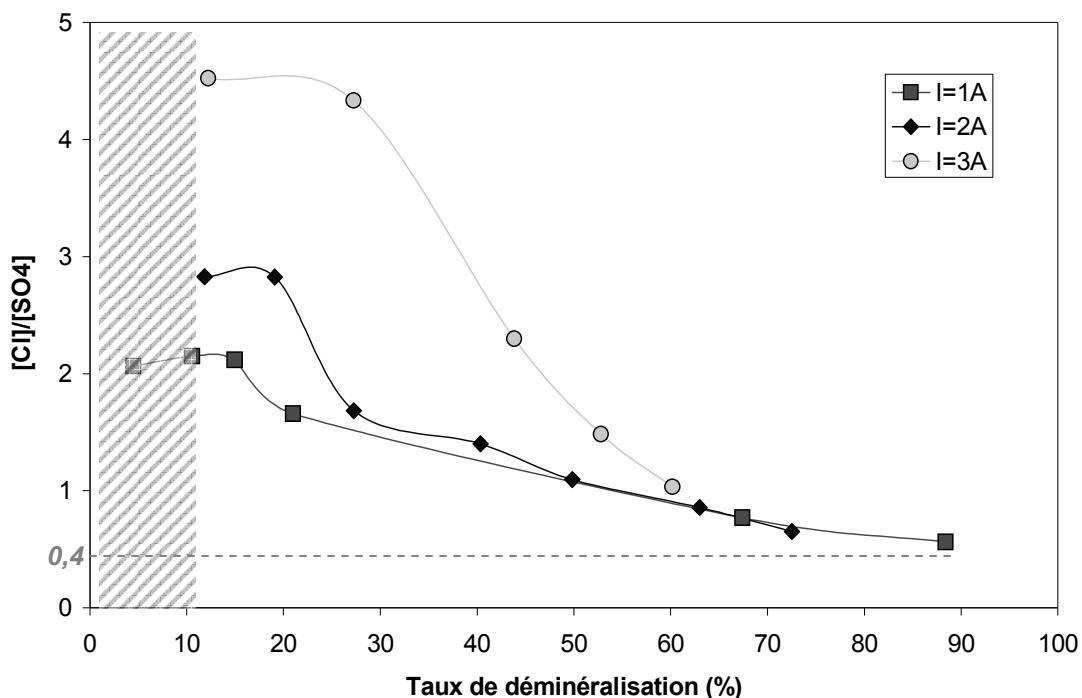


Figure V-6 : Rapport des concentrations (équi.L⁻¹) en chlorure et sulfate en fonction du taux de déminéralisation. (Compartiment concentrat, Effluent industriel brut).

On constate que quelle que soit l'intensité, le rapport des concentrations en chlorure et sulfate diminue pour tendre vers une valeur plateau. Cette valeur est de l'ordre de la valeur initiale, égale à 0,4.

Ces résultats mettent en évidence la sélectivité de la membrane anionique vis à vis du passage des anions chlorure et sulfate. Ils sont conformes à ceux obtenus avec un effluent synthétique (Figure III-25) pour lequel le rapport des concentrations était égal à 0,97. Par conséquent, la sélectivité de la membrane anionique, i.e. la migration préférentielle des chlorures vis à vis des sulfates, est conservée pour une proportion en ions sulfate supérieure.

On observe également que la sélectivité mise en évidence pour des taux de déminéralisation inférieurs à 50% est d'autant plus importante que l'intensité est élevée.

La Figure V-7 présente la variation du rapport de concentration en cations en fonction du taux de déminéralisation.

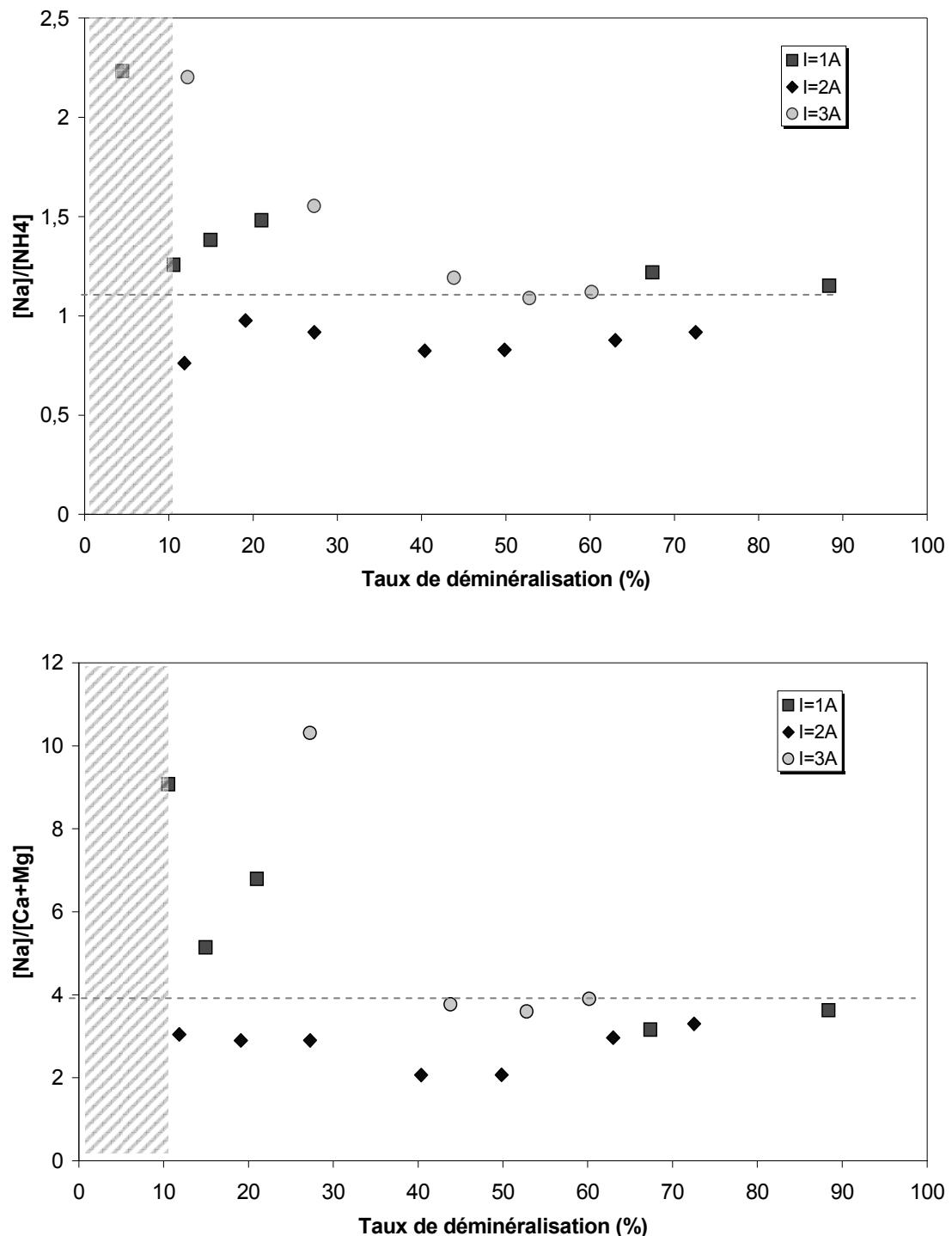


Figure V-7 : Variation du rapport des concentrations (équi.L⁻¹) en cations en fonction du taux de déminéralisation. Influence de l'intensité. (Compartiment concentrat. Effluent brut)

Aucune tendance nette ne semble pouvoir raisonnablement être mise en évidence. En effet, le rapport fluctue autour d'une valeur moyenne, dont l'ordre de grandeur est proche de la valeur dans l'effluent initial (1,2 et 4 pour les rapports sodium/ammonium et sodium/divalents respectivement).

Les résultats sont conformes à ceux obtenus lors de l'étude de la déminéralisation d'effluents synthétiques. En effet, aucune sélectivité n'avait été mise en évidence vis à vis du transfert des cations.

La Figure V-8 présente le rapport du COT sur la concentration en anions minéraux (chlorure et sulfate) au cours de la déminéralisation. Cette valeur est égale à 6,9 dans l'effluent brut.

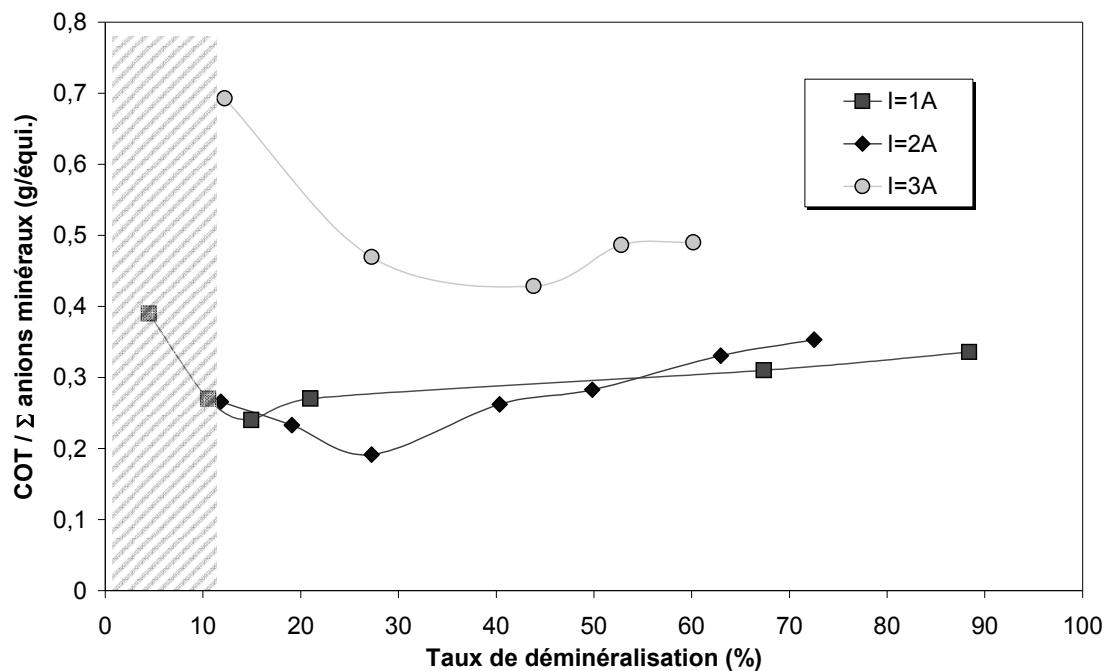


Figure V-8 : Variation du rapport COT sur concentration des anions minéraux en fonction du taux de déminéralisation. (Compartiment concentrat, effluent industriel brut).

On observe une phase de décroissance suivie d'une phase dans laquelle le rapport augmente de manière quasi linéaire. La valeur du taux de déminéralisation correspondant à ce changement de pente semble augmenter lorsque l'intensité augmente.

Nous avons ensuite déterminé pour chaque espèce considérée, la fraction extraite, f_i , en fonction du temps. Cette fraction est calculée comme le rapport de la masse dans le concentrat sur la masse initialement présente dans le diluat.

La Figure V-9 donne un exemple de variation ainsi obtenue.

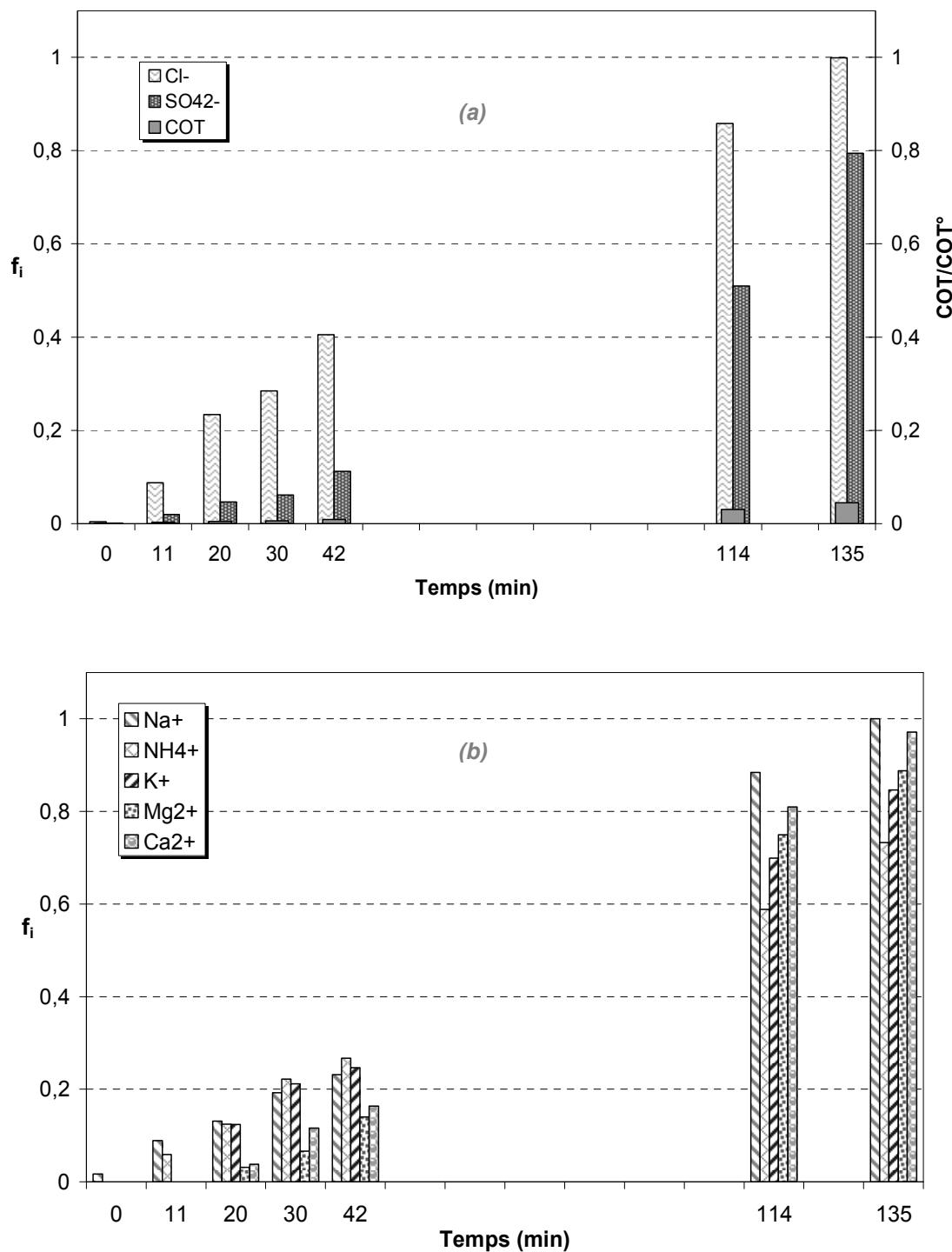


Figure V-9 : Variation de la fraction extraite en fonction du temps. (I=1A, effluent industriel brut). (a) : anions, (b) : cations.

Pour chaque espèce minérale nous avons calculé les valeurs des flux molaires (équivalent par unité de temps) sur chaque intervalle de temps selon la méthode décrite précédemment (voir chapitre III, paragraphe III.3). A partir de ces flux molaires, on peut déterminer le nombre de transport selon l'équation III-17.

En ce qui concerne la matière organique, ne connaissant ni sa valence, ni sa masse molaire, on ne peut calculer que le flux en gramme de COT par unité de surface et de temps. On détermine ensuite le rapport du flux sur la densité de courant multiplié par la constante de Faraday. On obtient ainsi la quantité de COT en gramme par équivalent. Cette quantité sera appelée « nombre de transport équivalent » de la matière organique.

Les valeurs obtenues pour l'ensemble des expériences, sont répertoriés dans le Tableau V-3.

I=1A										
Δt (min)	t^{Cl^-}	$t^{SO4^{2-}}$	Σt^-	g _{COT} /équi	t^{Na^+}	t^{NH4^+}	t^{K^+}	$t^{Mg^{2+}}$	$t^{Ca^{2+}}$	Σt^+
0-11	0,38	0,17	0,55	0,21	0,38	0,17	0,52	0,00	0,00	1,08
11-20	0,62	0,27	0,89	0,20	0,53	0,27	0,09	0,05	0,05	0,99
20-30	0,45	0,35	0,80	0,14	0,59	0,25	0,09	0,05	0,05	1,03
30-42	0,39	0,45	0,84	0,24	0,50	0,25	0,06	0,05	0,05	0,91
42-114	0,21	0,60	0,81	0,30	0,31	0,42	0,07	0,09	0,09	0,98
114-135	0,18	0,75	0,93	0,71	0,28	0,42	0,21	0,09	0,09	1,09

Effluent modifié: I=1A										
Δt (min)	t^{Cl^-}	$t^{SO4^{2-}}$	Σt^-	g _{COT} /équi	t^{Na^+}	t^{NH4^+}	t^{K^+}	$t^{Mg^{2+}}$	$t^{Ca^{2+}}$	Σt^+
0-62	0,81	0,09	0,90	0,20	0,84	0,09	0,08	0,06	0,06	1,07
62-110	0,61	0,10	0,70	0,10	0,80	0,07	0,08	0,06	0,06	1,02
110-170	0,72	0,21	0,93	0,14	0,71	0,21	0,06	0,08	0,08	1,06
170-237	0,55	0,45	1,00	0,14	0,55	0,45	0,08	0,07	0,07	1,16
237-300	0,45	0,64	1,09	0,18	0,55	0,45	0,04	0,05	0,05	1,08
300-345	0,08	0,70	0,78	0,62	0,21	0,56	0,14	0,08	0,08	0,99
345-386	0,01	0,76	0,87	0,81	0,17	0,62	0,14	0,09	0,09	1,01

I=2A										
Δt (min)	t^{Cl^-}	$t^{SO4^{2-}}$	Σt^-	g _{COT} /équi	t^{Na^+}	t^{NH4^+}	t^{K^+}	$t^{Mg^{2+}}$	$t^{Ca^{2+}}$	Σt^+
0-11	0,65	0,25	0,91	0,07	0,32	0,67	0,14	0,09	0,09	1,32
11-18	0,47	0,36	0,83	0,10	0,40	0,50	0,11	0,04	0,04	1,09
18-26	0,54	0,37	0,91	0,40	0,48	0,32	0,07	0,06	0,06	0,98
26-36	0,46	0,49	0,95	0,33	0,40	0,41	0,14	0,05	0,05	1,05
36-46	0,30	0,63	0,93	0,47	0,38	0,41	0,02	0,05	0,05	0,91
46-60	0,05	0,85	0,90	0,47	0,24	0,50	0,10	0,08	0,08	1,00

I=3A										
Δt (min)	t^{Cl^-}	t^{SO42-}	Σt^-	g _{COT} /équi	t^{Na^+}	t^{NH4+}	t^{K^+}	t^{Mg2+}	t^{Ca2+}	Σt^+
0-9	0,42	0,01	0,43	0,29	0,81	0,37	0,08	0,00	0,00	1,25
9-18	0,55	0,28	0,83	0,30	0,37	0,39	0,08	0,06	0,06	0,96
18-27	0,48	0,34	0,83	0,33	0,33	0,51	0,11	0,04	0,04	1,03
27-35	0,35	0,38	0,73	0,36	0,28	0,59	0,14	0,04	0,04	1,08

Tableau V-3 : Valeurs des nombres de transport des espèces minérales et de la quantité de COT par équivalent au cours du temps. Influence de l'intensité appliquée et de la composition ionique.

Ces résultats sont tracés sur la Figure V-10 en fonction du taux de déminéralisation.

Concernant les anions, les résultats montrent que quelles que soient les conditions opératoires et la composition ionique, le nombre de transport du chlorure diminue quand le taux de déminéralisation augmente. Cette diminution est d'autant plus rapide que l'intensité est élevée. Elle est par ailleurs corrélée à une augmentation du nombre de transport du sulfate.

Le « nombre de transport équivalent » de la MO dans l'effluent brut varie peu pour des taux de déminéralisation compris entre 20 et 70%. Il est de l'ordre de 0,3-0,4 g_{COT}.équi.⁻¹. Il est plus faible dans le cas de l'effluent modifié, de l'ordre de 0,15 g_{COT}.équi.⁻¹. Pour des taux de déminéralisation supérieurs à 70%, le « nombre de transport équivalent » de la MO augmente significativement (effluents brut et modifié à 1A). En effet, pour les valeurs élevées du taux de déminéralisation, la totalité des ions chlorures a été extraite (voir Figure V-9 par exemple). Le courant est alors transporté à travers la MEA par les ions sulfate résiduels et par la MO susceptible de migrer.

Concernant les cations, les résultats montrent que le transfert des divalents reste très faible et indépendant des conditions opératoires,

On constate également que le nombre de transport du sodium diminue quand le taux de déminéralisation augmente. Simultanément, le nombre de transport de l'ammonium augmente.

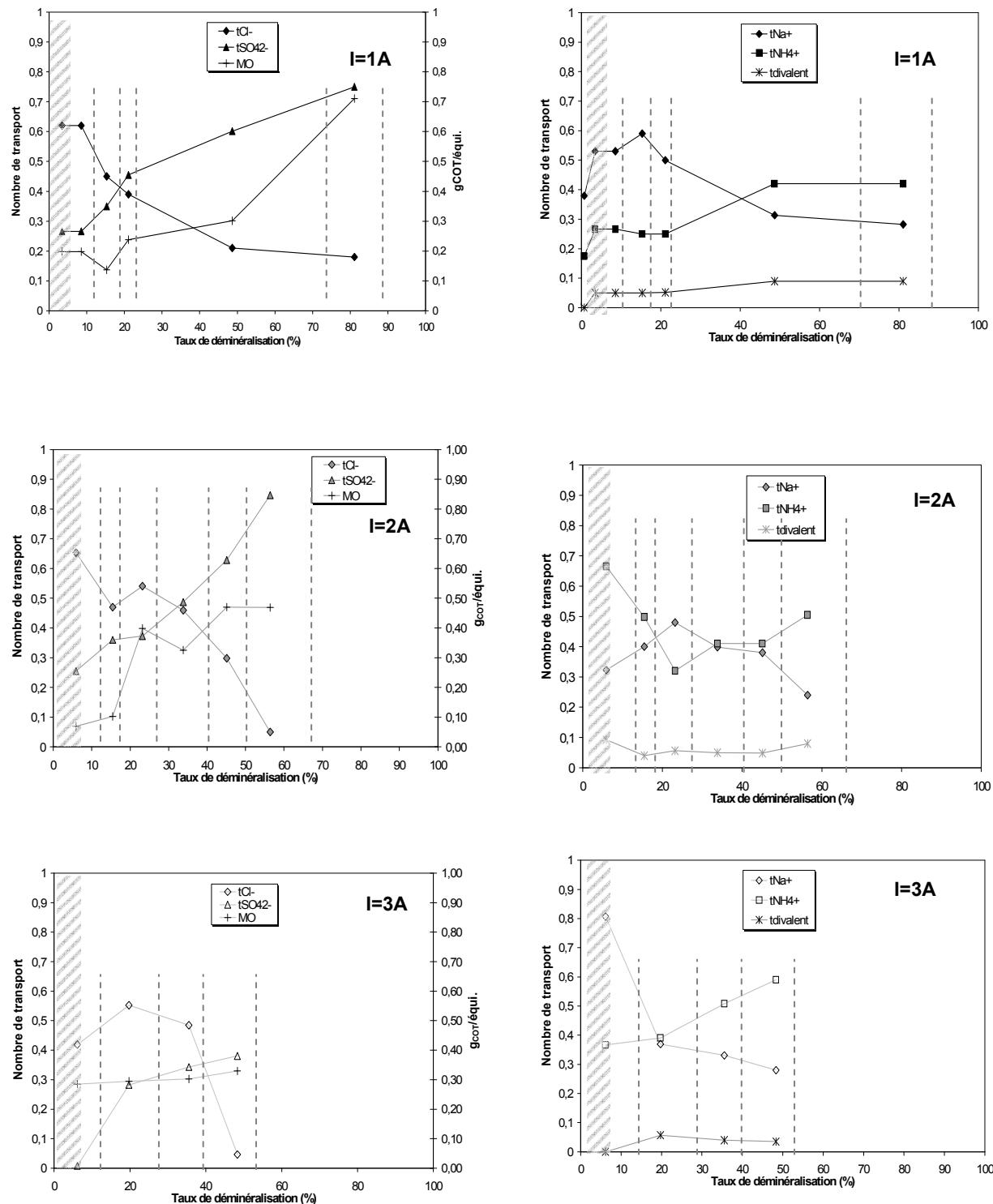


Figure V-10 : Variation du nombre de transport et de la quantité de COT par équivalent en fonction du taux de déminéralisation global. Comparaison des anions et des cations aux trois intensités (1, 2 et 3A).

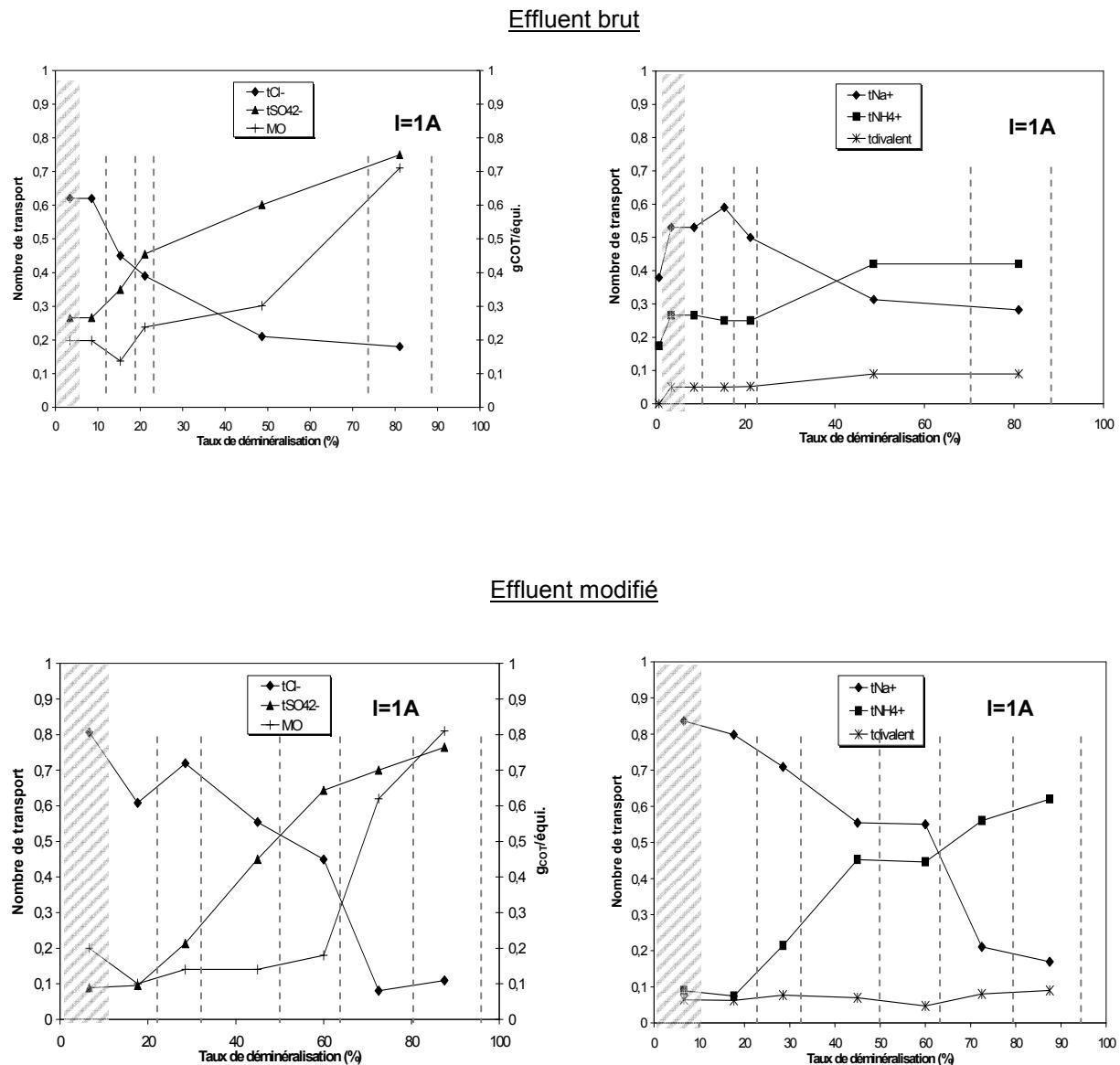


Figure V-11 : Variation du nombre de transport et de la quantité de COT par équivalent en fonction du taux de déminéralisation global. Comparaison effluent brut et modifié (I=1A).

De la même façon qu'avec les effluents synthétiques, les performances de l'électrodialyse sont représentées en traçant la variation du taux de perte en MO en fonction du taux de déminéralisation. Le taux de perte en MO correspond à la masse de MO transférée dans le concentrat sur la masse initiale (contenue dans le diluat).

Les courbes obtenues pour l'effluent industriel brut à différentes intensités et pour l'effluent modifié sont tracées sur la Figure V-12.

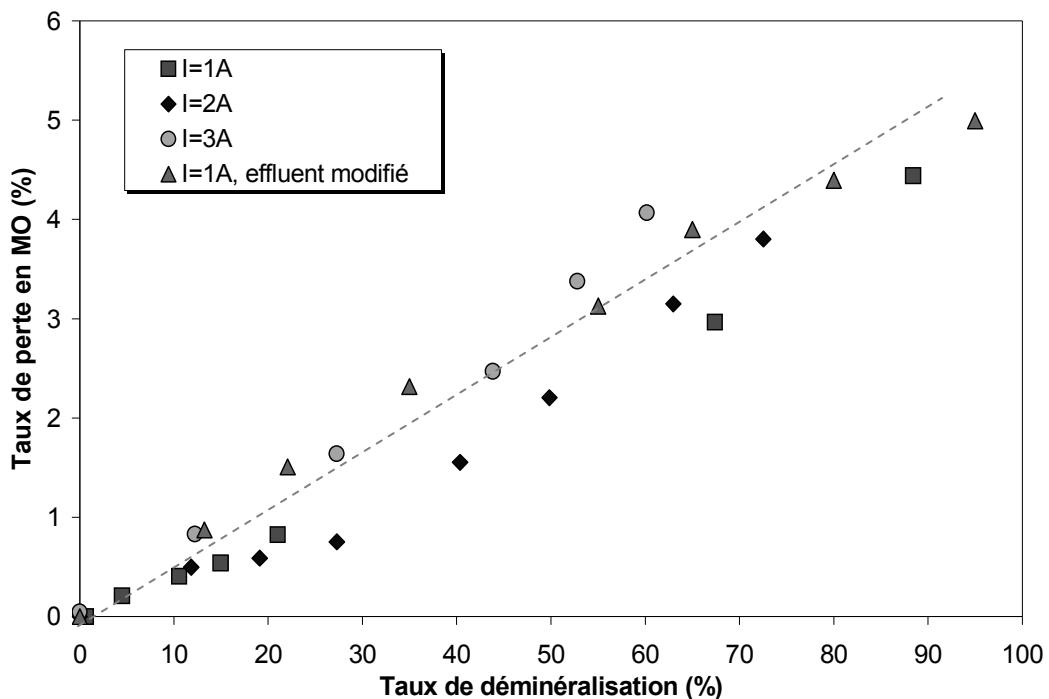


Figure V-12 : Taux de perte en matière organique en fonction du taux de déminéralisation. (Effluents industriels brut et modifié).

On constate que les valeurs obtenues se répartissent au voisinage d'une droite. En effet, l'écart qui n'excède pas 1%, reste de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Par conséquent, les résultats obtenus aux différentes intensités n'ont pas de comportement distinct. Ce résultat est différent de celui obtenu lors de la déminéralisation d'effluents synthétiques (Figure III-16 et Figure III-17) contenant une espèce neutre, l'acide acétique. En effet, nous avons montré que le taux de perte de l'acide organique neutre diminue quand l'intensité augmente.

La Figure V-13 permet de comparer les performances de la déminéralisation de l'effluent industriel avec celles des effluents synthétiques considérés au chapitre III et contenant de l'acide acétique sous forme neutre et diverses teneurs en sels minéraux. Les compositions de ces effluents synthétiques ont été détaillées dans le Tableau III.14.

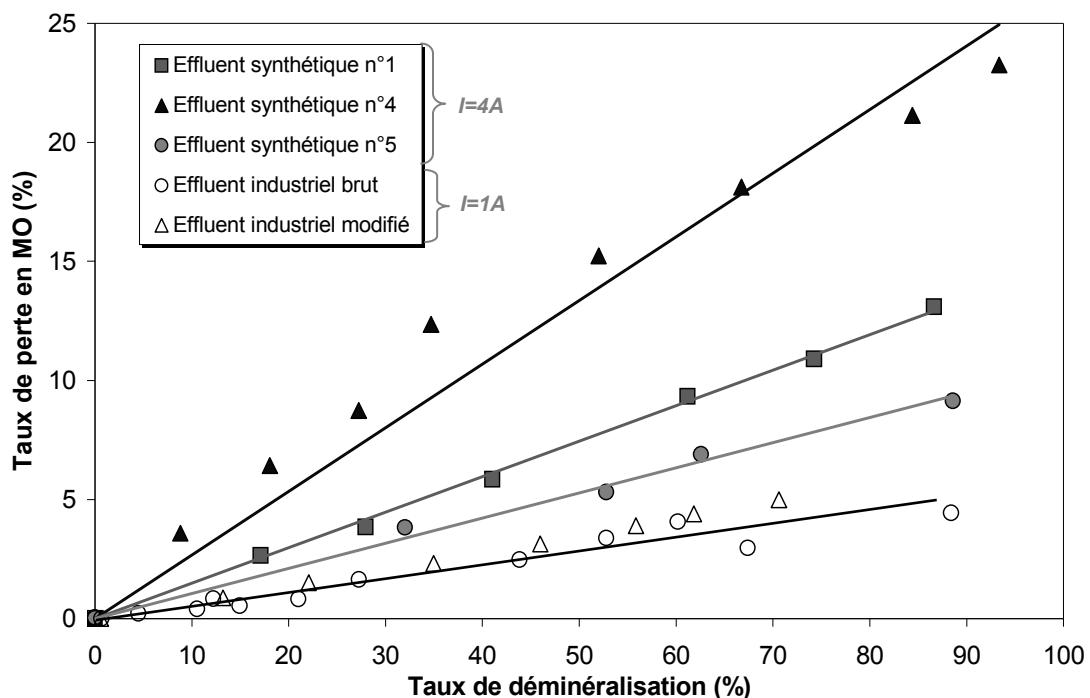


Figure V-13 : Taux de perte en matière organique en fonction du taux de déminéralisation. Comparaison des effluents industriels et synthétiques.

On observe que, pour un taux de déminéralisation donné, le taux de perte en matière organique obtenu avec les effluents industriels est bien inférieur à ceux obtenus avec les effluents synthétiques. Bien que la matière organique contenue dans l'effluent industriel soit chargée, et migre donc sous l'effet du courant, la perte est bien plus faible que celle obtenue avec un acide organique neutre, dont le transfert résulte du seul phénomène de diffusion.

On remarque également que les points obtenus pour les effluents industriels brut et modifié se situent sur une même droite, l'écart n'excédant pas quelque pourcents. Le taux de perte est donc indépendant de la composition saline, contrairement à ce qui a été observé avec l'acide acétique comme matière organique modèle. Ce taux de perte n'excède pas 4% pour des taux de déminéralisation atteignant 90%.

III.2. Electrodialyse à différence de potentiel constante

L'acquisition en ligne permet de suivre la conductivité dans les deux compartiments ainsi que l'intensité. La variation de ces paramètres est donnée sur la Figure V-14.

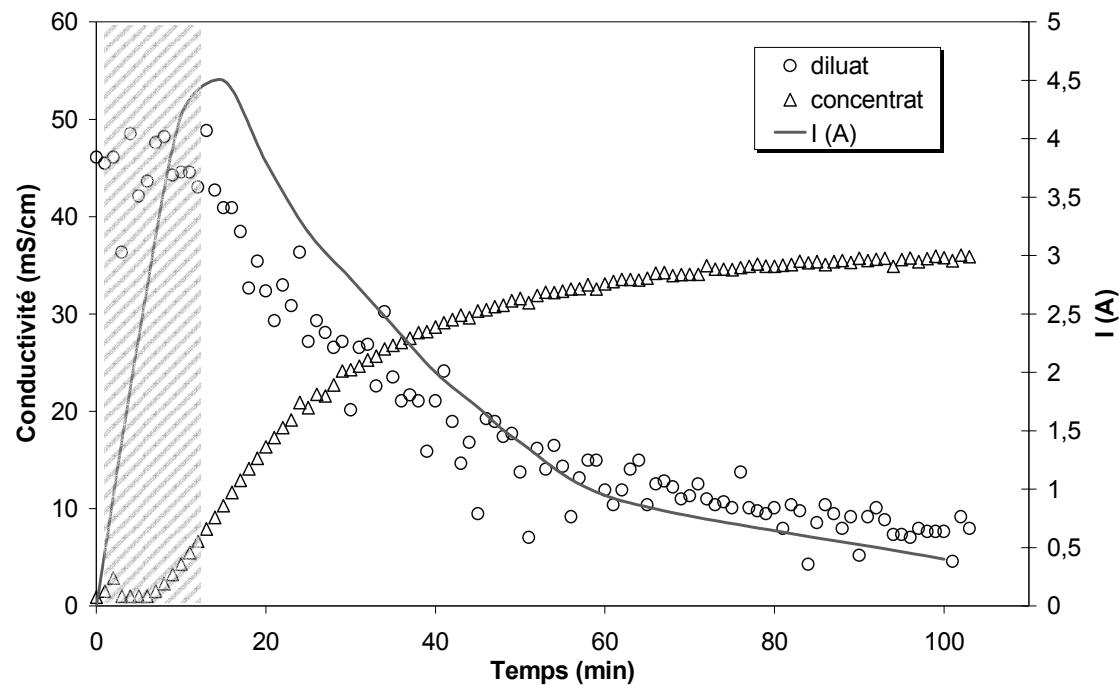


Figure V-14 : Variation de la conductivité dans les deux compartiments et de l'intensité au cours du temps. (ddp=14V).

On constate une brusque augmentation de l'intensité en début d'électrodialyse. Cette variation correspond à une mise en régime du procédé sur les premières minutes. Au delà, l'intensité décroît au cours du temps.

La variation du volume dans les compartiments est tracée sur la Figure V-15 en fonction du temps.

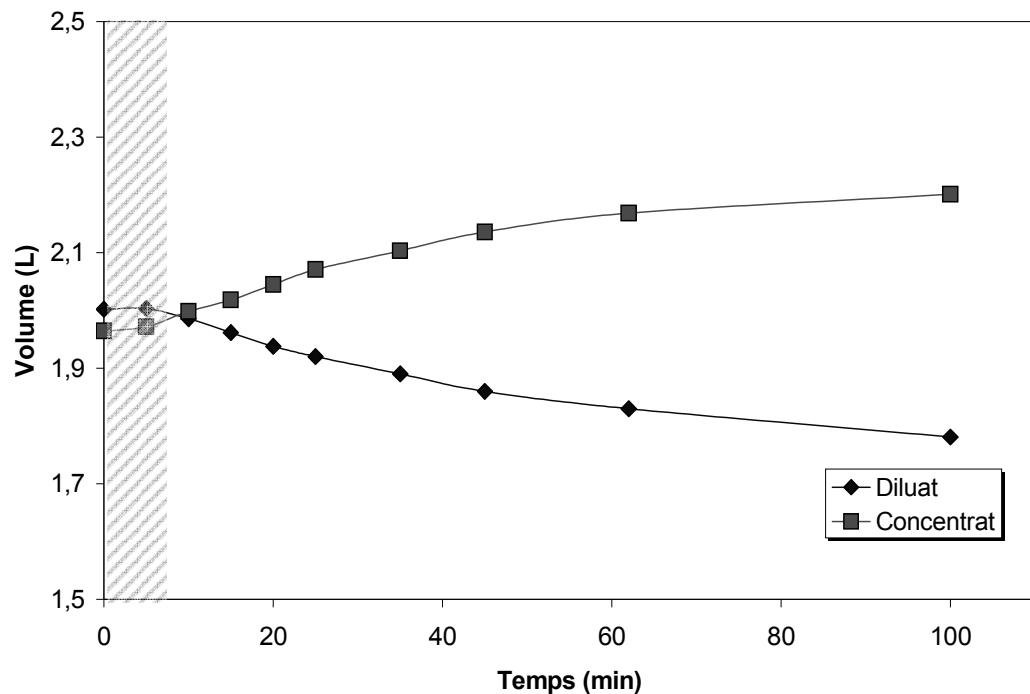


Figure V-15 : Variation du volume au cours du temps (ddp=14V, effluent industriel brut).

Contrairement aux essais effectués à intensité fixe, la variation du volume au cours du temps n'est pas linéaire. En effet d'après l'équation III-16, le flux de solvant, c'est à dire le flux électroosmotique, est proportionnel à l'intensité. Or dans le cas d'une déminéralisation à ddp constante, l'intensité diminue au cours de la déminéralisation (Figure V-14) entraînant donc une diminution du flux volumique au cours du temps.

La variation de la concentration des ions minéraux au cours du temps est tracée sur la Figure V-16. On constate que les concentrations augmentent pour tendre vers une valeur plateau. Cette valeur plateau est atteinte plus rapidement pour le chlorure que pour le sulfate.

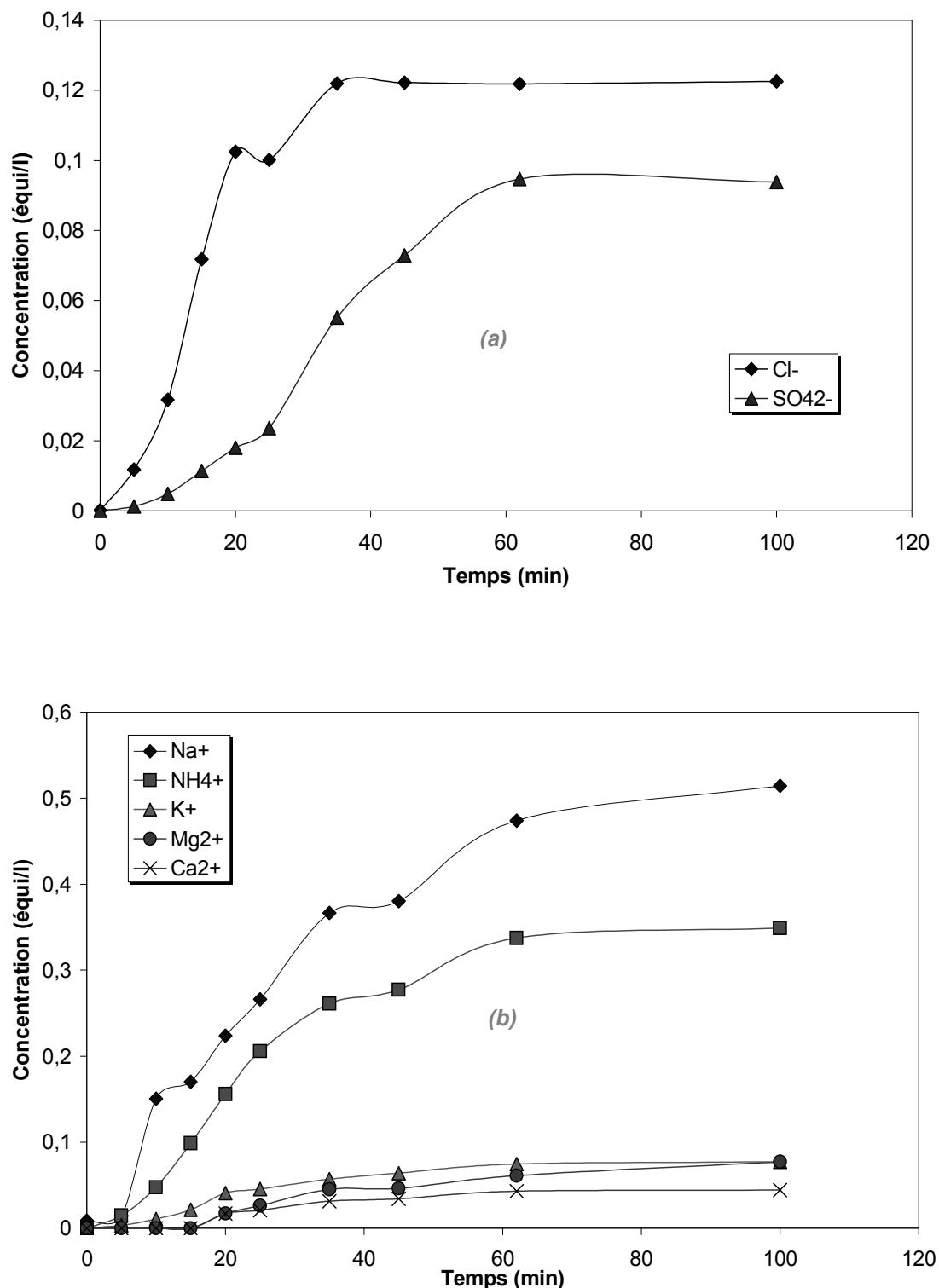


Figure V-16 : Variation de la concentration en ions minéraux au cours du temps (compartiment concentrat, ddp fixe). (a) : anions, (b) : cations

La Figure V-17 présente le rapport de la concentration en chlorure sur la concentration en sulfate en fonction du taux de déminéralisation.

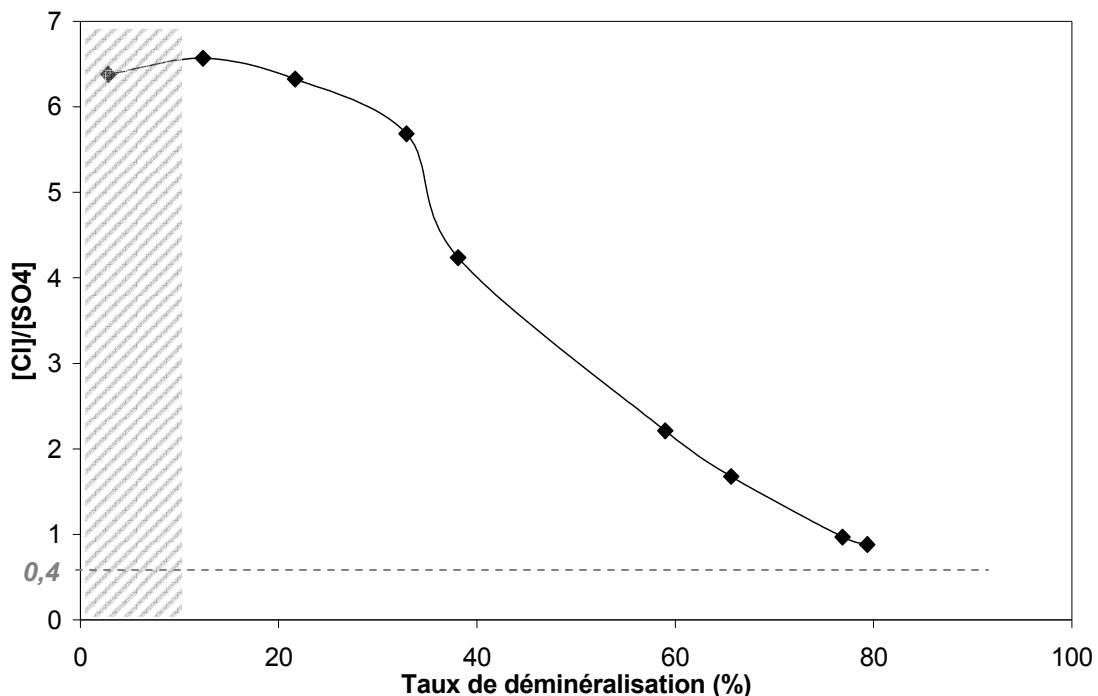


Figure V-17 : Rapport des concentrations en anions minéraux (chlorure et sulfate) en fonction du taux de déminéralisation. (Compartiment concentrat, ddp fixe)

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus à intensité fixe, présentés sur la Figure V-6. En effet, le rapport de la concentration en chlorure sur celle en sulfate décroît lorsque le taux de déminéralisation augmente pour tendre vers une valeur proche de la valeur dans l'effluent brut initial (0,4). Par ailleurs, le rapport initiale est proche de 6,5. Dans ces conditions, l'intensité est d'environ 4,5 ampères (Figure V-14). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment (Figure V-6) montrant que le rapport de la concentration en chlorure sur la concentration en sulfate en début d'électrodialyse est d'autant plus grand que l'intensité est élevée.

Le rapport du COT sur la quantité d'anions minéraux est présenté en fonction du taux de déminéralisation en anions minéraux sur la Figure V-18. Pour mémoire, la valeur de ce rapport dans l'effluent brut est de 6,9.

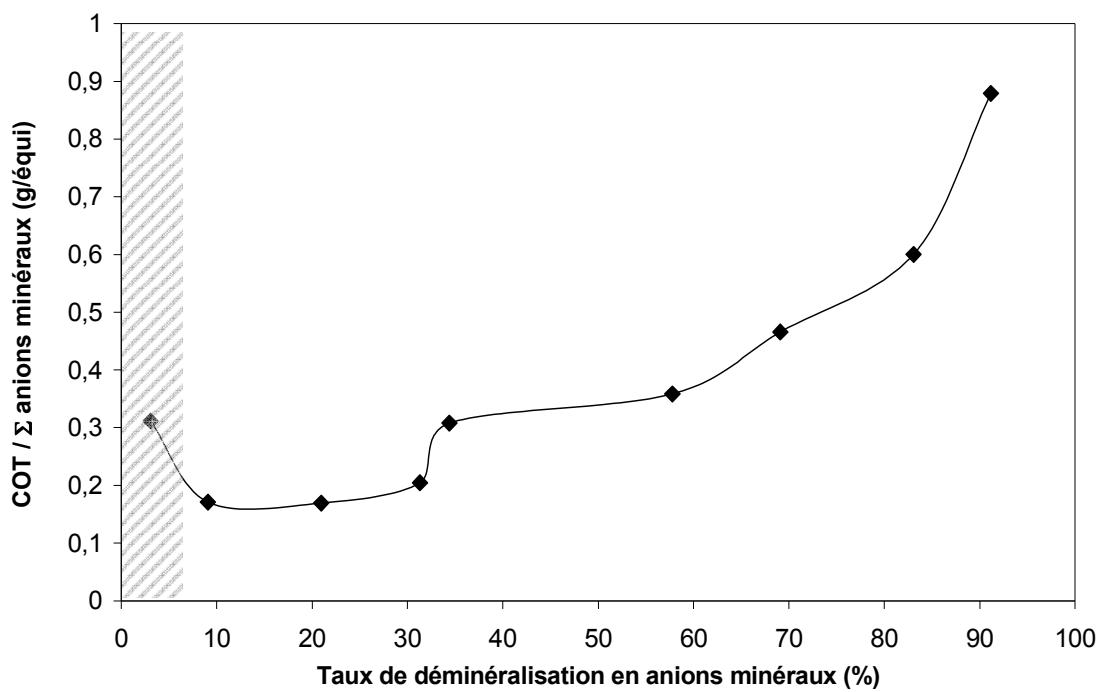


Figure V-18 : Rapport du COT sur la somme des anions minéraux en fonction du taux de déminéralisation en anions. (Compartiment concentrat, ddp fixe).

On constate que le rapport de la quantité de matière organique sur la somme des anions minéraux est quasi constant pour un taux de déminéralisation inférieur à 30%. Il augmente ensuite de façon exponentielle. On peut remarquer un changement de pente pour un taux de déminéralisation de l'ordre de 60-70%. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus à intensité fixe.

La Figure V-19 représente pour chaque espèce, les fractions extraites, f_i , en fonction du temps.

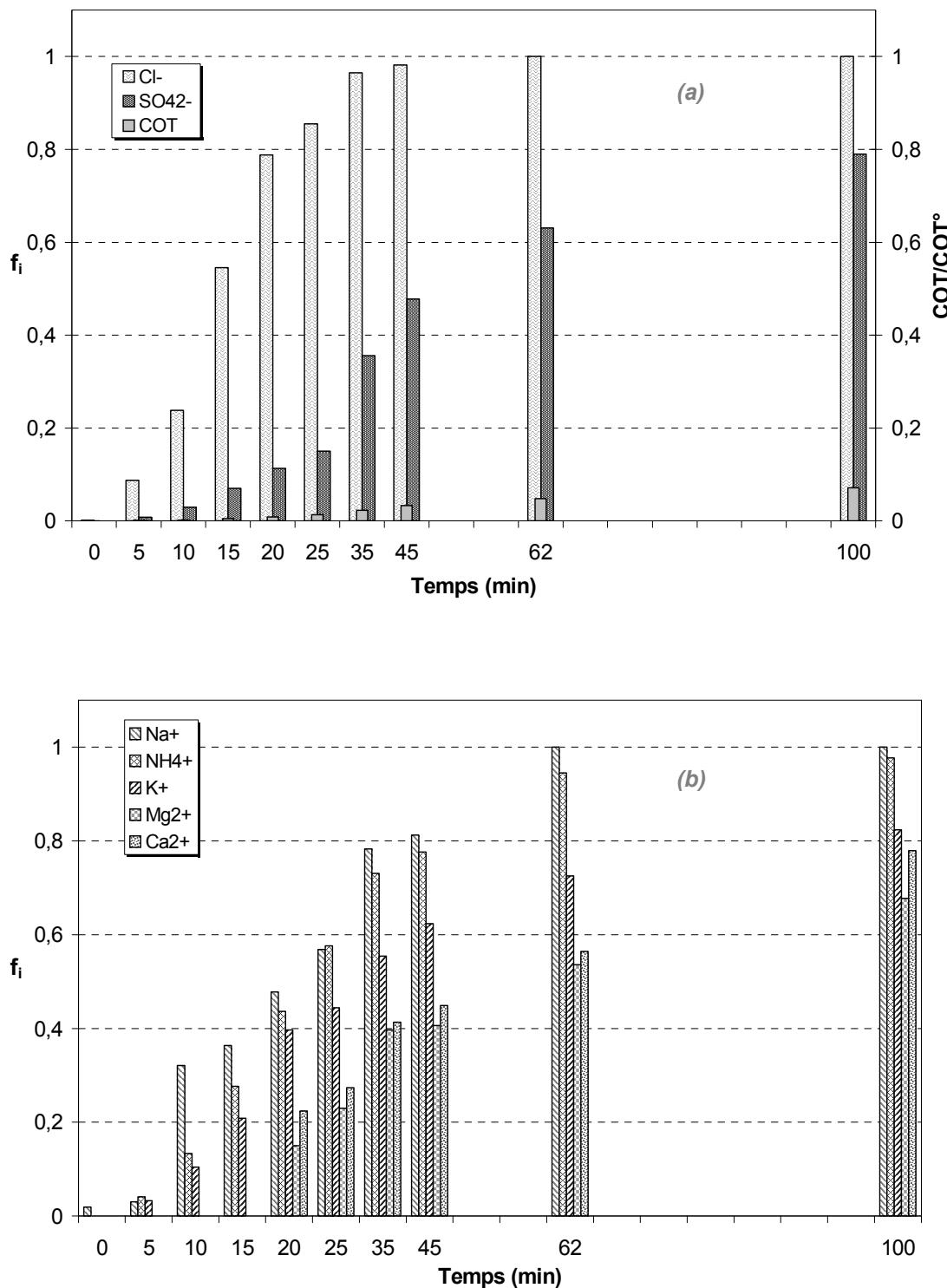


Figure V-19 : Variation des fractions extraites en fonction du temps.
(a) : anions, (b) : cations. (effluent brut, ddp fixe).

Conformément aux résultats obtenus à intensité fixe, on observe que la quantité d'ions chlorure augmente plus rapidement que celle d'ions sulfate. On a donc une extraction préférentielle du chlorure vis à vis du sulfate.

On remarque en outre que le palier observé sur la Figure V-16 présentant la variation de la concentration en chlorure au cours du temps, correspond à une déminéralisation totale de l'espèce au delà de quarante cinq minutes d'électrodialyse. Par contre, bien que la concentration en sulfate atteigne également un palier à partir de soixante cinq minutes environ, on constate que la fraction de sulfate extraite augmente sur toute la durée. De plus, un transfert très faible en MO est observé. Il semblerait que la migration de la MO commence lorsque la quasi-totalité du chlorure a été extraite.

Concernant les performances de la déminéralisation par électrodialyse, la Figure V-20 présente le taux de perte en MO en fonction du taux de déminéralisation, calculé par rapport au résiduel en cations qui correspond au résiduel en anions minéraux et organiques d'une part, et par rapport au résiduel en anions minéraux, d'autre part.

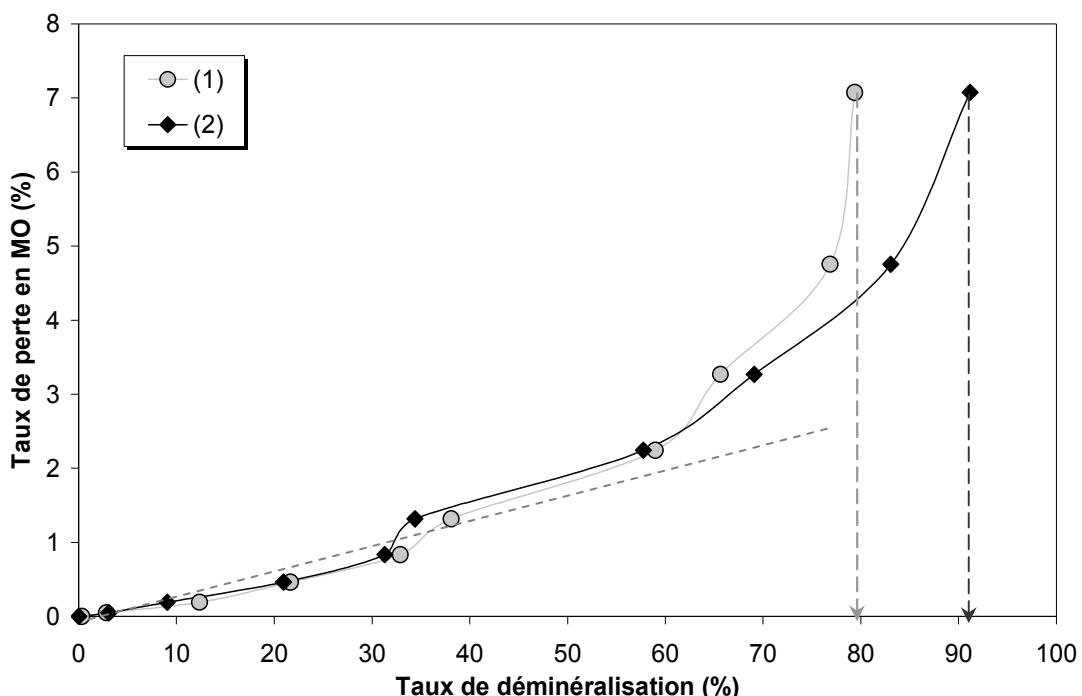


Figure V-20 : Taux de perte en MO en fonction du taux de déminéralisation. (1) : calculé par rapport au résiduel en cations, (2) : calculé par rapport au résiduel en anions minéraux. (effluent brut, ddp fixe)

Les résultats montrent que le taux de perte en MO croît de manière exponentielle avec le taux de déminéralisation. En effet, lorsque le taux de déminéralisation augmente, la proportion d'anions minéraux dans l'effluent diminue. Par conséquent, le courant est transporté par la MO susceptible de migrer à travers les membranes. Une rupture de pente est visible pour un taux de déminéralisation de l'ordre de 60%.

L'objectif étant de coupler la déminéralisation à un traitement biologique, la composition du diluat, qui constitue l'effluent brut déminéralisé, est présentée sur la Figure V-21.

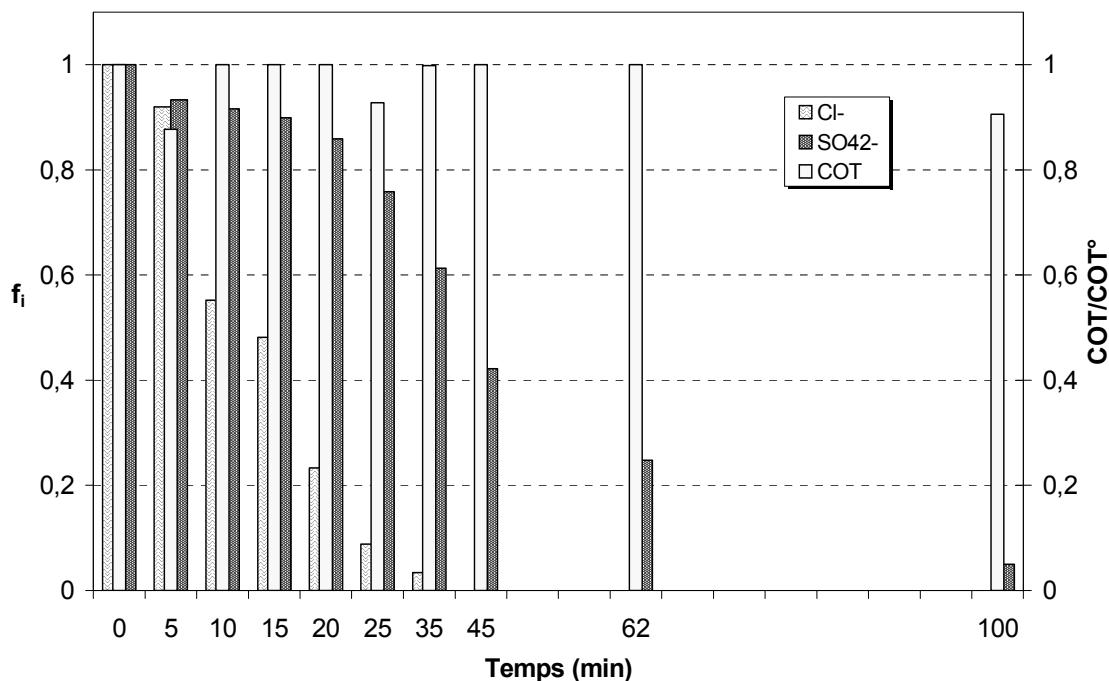


Figure V-21 : Variation de la fraction de chaque espèce en fonction du temps (compartiment diluat, ddp fixe).

On constate que l'effluent ne contient plus de chlorure au delà de 35 minutes d'électrodialyse. La teneur en sulfate décroît au cours du temps pour atteindre une valeur proche de 15% à l'arrêt de l'expérience. On vérifié également que la quantité de matière organique reste quasiment constante tout au long de la déminéralisation. Les essais de dégradation biologique ont été réalisés avec le diluat ainsi obtenu à différents temps d'électrodialyse, i.e. l'effluent brut à divers stades de déminéralisation.

IV. Etude de la dégradation biologique

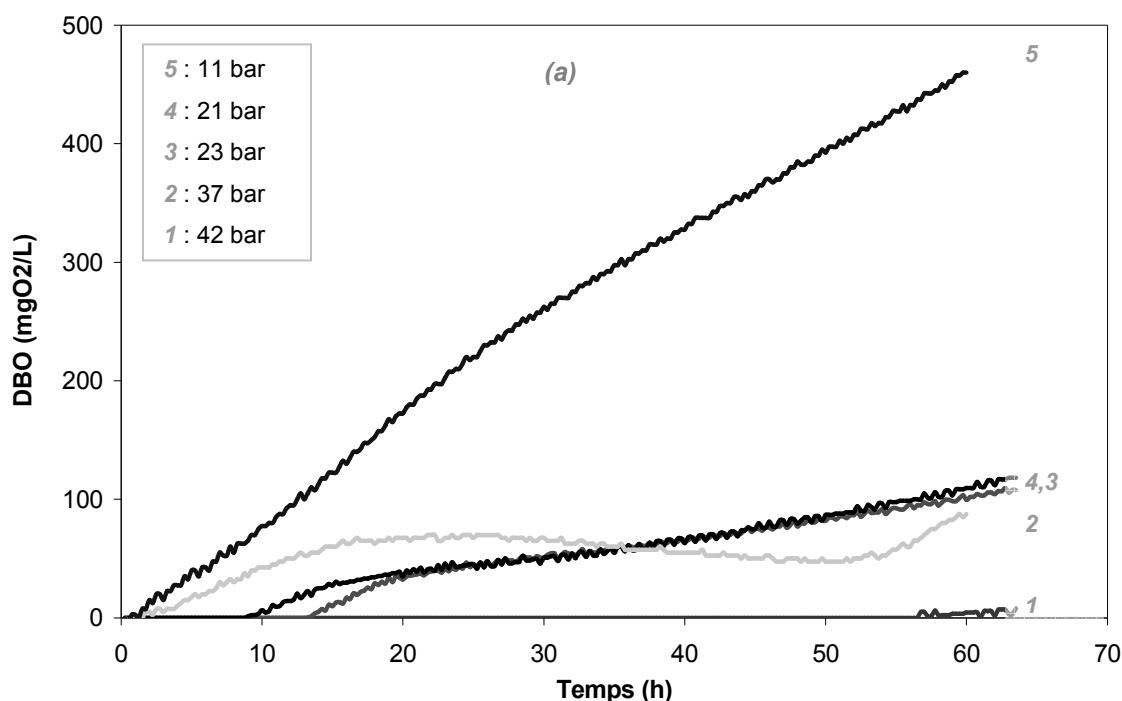
Dans le chapitre IV, nous avons mis en évidence que l'activité de la biomasse dépendait de la pression osmotique du milieu, imposée par la concentration saline. Afin d'évaluer dans quelle mesure ces résultats pourraient être extrapolés au cas d'effluents industriels, nous avons prélevé des échantillons à divers stades de déminéralisation (diluat). Ces échantillons ont été soumis à des tests de biodégradation suivant le protocole opératoire décrit précédemment.

Nous avons vu par ailleurs que dans le cas de l'effluent brut, la perte en matière organique lors de l'électrodialyse est négligeable (moins de 5%). On peut alors considérer que les échantillons contiennent une quantité en matière organique identique et ne diffèrent que par la concentration en sels minéraux. Connaissant la composition ionique, nous pouvons pour chaque échantillon calculer la pression osmotique correspondante à l'aide de l'équation du viriel et des coefficients reportés dans le Tableau III-2.

Pour les différents essais, les prélèvements ont été effectués à des stades de déminéralisation comparables, c'est à dire à des conductivités résiduelles les plus proches possibles.

La Figure V-22 présente les réponses respirométriques, c'est à dire la DBO en fonction du temps, à différents stades de déminéralisation des effluents industriels brut et modifié.

Les pressions osmotiques correspondant aux compositions ioniques initiales sont de 21 et 50 bar, pour l'effluent brut et modifié respectivement (voir Tableau V-1). Pour des raisons de visibilité, seuls quelques résultats sont tracés.



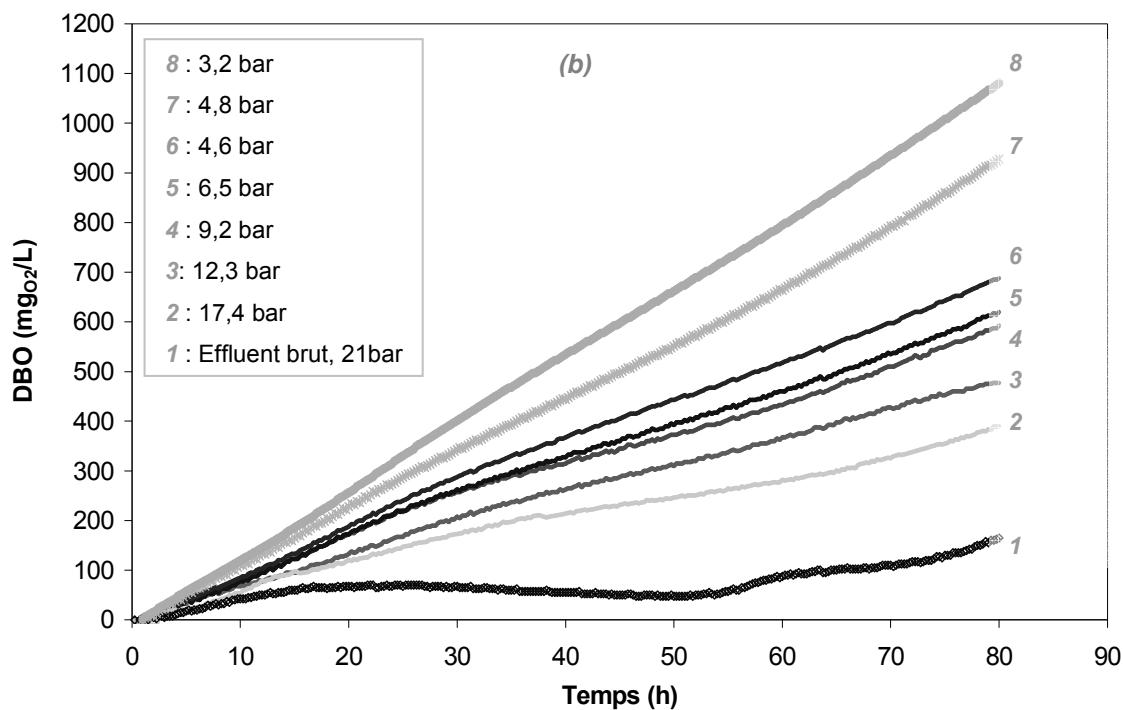


Figure V-22 : Influence de la déminéralisation sur la variation de la Demande Biologique en Oxygène au cours du temps. (a) : Effluent industriel modifié, (b) : Effluent industriel brut.

Les résultats montrent clairement que la pente des courbes augmente lorsque la pression osmotique du milieu diminue, c'est à dire lorsque le taux de déminéralisation augmente. Pour l'effluent modifié, à sa composition initiale (50 bar), aucune réponse n'est mise en évidence sur la durée considérée.

On constate que les réponses respirométriques ont toutes une forme identique différente de celle obtenue avec les effluents synthétiques contenant de l'acétate de sodium. A titre de comparaison, nous avons tracé les réponses obtenues avec l'effluent industriel et un effluent synthétique pour des compositions ioniques correspondant à une même pression osmotique Figure V-23.

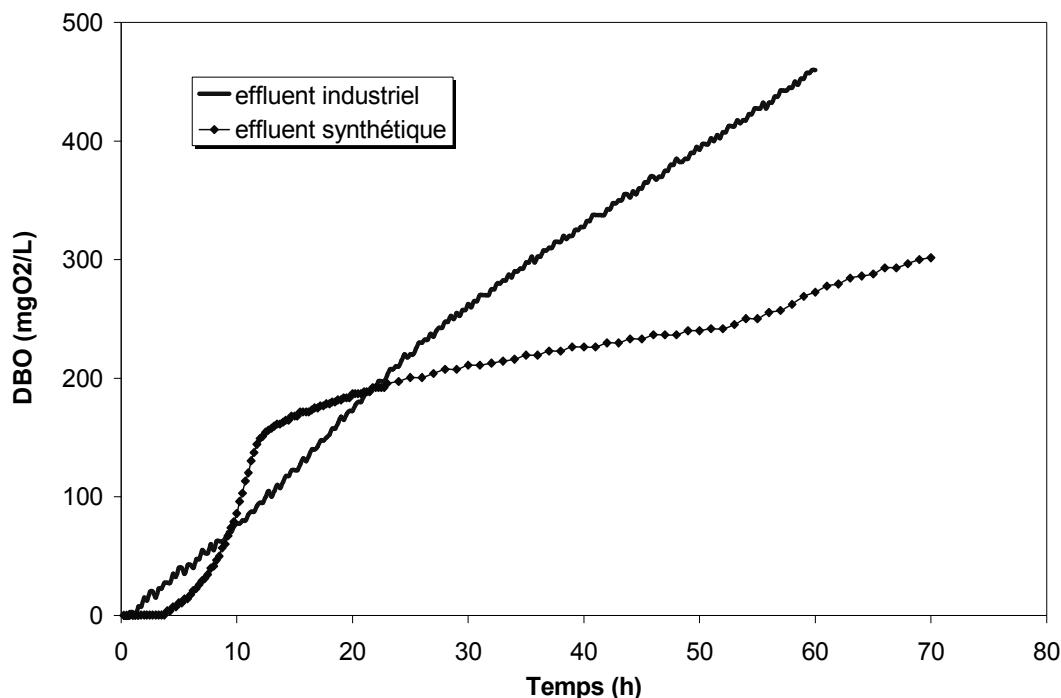


Figure V-23 : Variation de la DBO au cours du temps. Comparaison de la réponse respirométrique pour les effluents synthétique et industriel ($\Pi = 11$ bar)

On constate effectivement une différence des réponses respirométriques obtenues pour les effluents synthétiques et industriels.

Les réponses observées n'étant pas de forme exponentielle, il est impossible de déterminer le taux de croissance comme cela a été fait avec l'acétate de sodium dans le chapitre IV. Néanmoins, on peut déterminer la vitesse de dégradation en linéarisant les courbes donnant la DBO en fonction du temps sur l'intervalle de temps 0-30 heures. Les pentes ainsi obtenues représentent les valeurs des vitesses de dégradation de l'oxygène, r_{O_2} (en $mg_{O_2}.L^{-1}.h^{-1}$). La vitesse de dégradation correspondant à l'échantillon le moins concentré en sels minéraux, de pression osmotique 3,2 bar, est prise comme référence, et notée $r^{\circ}_{O_2}$. Le rapport $r_{O_2}/r^{\circ}_{O_2}$ en fonction de la pression osmotique est ensuite calculé et les valeurs sont tracées sur la Figure V-24 en fonction de la pression osmotique du milieu.

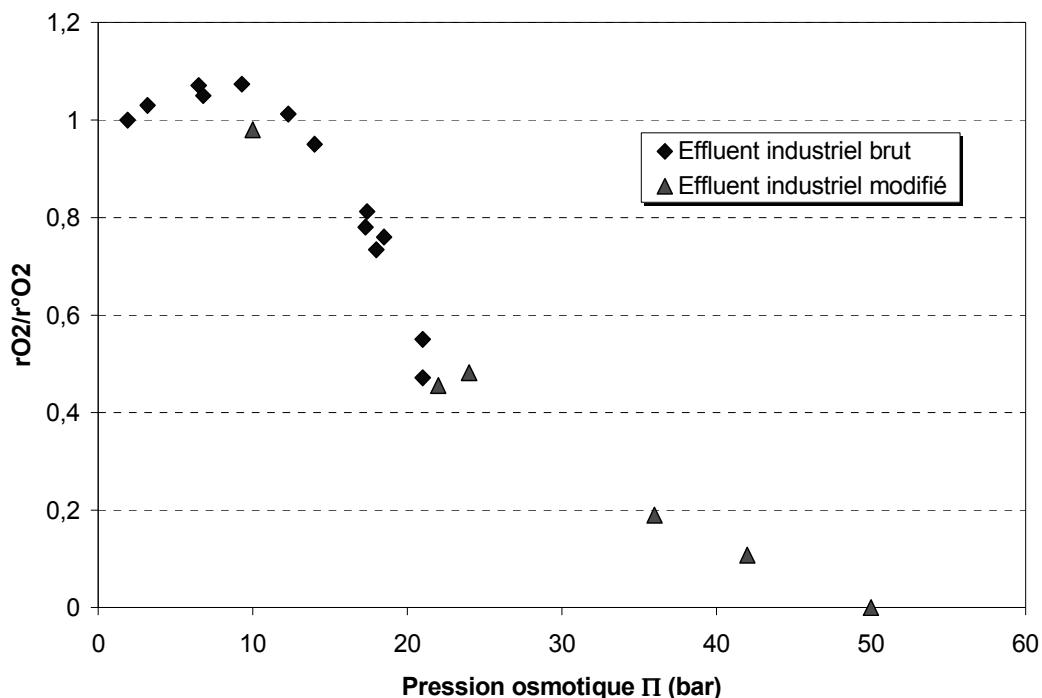


Figure V-24 : Rapport $r_O2/r^{\circ}O2$ en fonction de la pression osmotique. Superposition de l'ensemble des résultats obtenus avec les effluents industriels brut et modifié.

On peut constater que les points obtenus avec les effluents brut et modifié sont situés sur une même courbe.

On remarque également que le rapport $r_O2/r^{\circ}O2$ est constant pour des pressions osmotiques faibles, et diminue au-delà de 12-13 bar environ. De plus, pour une pression de 50 bar, la vitesse de dégradation est nulle. L'allure de la courbe ainsi que les valeurs seuil de pression osmotique sont tout à fait comparables à celles obtenues avec les effluents synthétiques contenant de l'acétate de sodium. Nous avons donc par la suite superposé la courbe obtenue lors de l'étude de l'influence des sels minéraux sur la croissance des micro-organismes et celle obtenue avec les effluents industriels (Figure V-25).

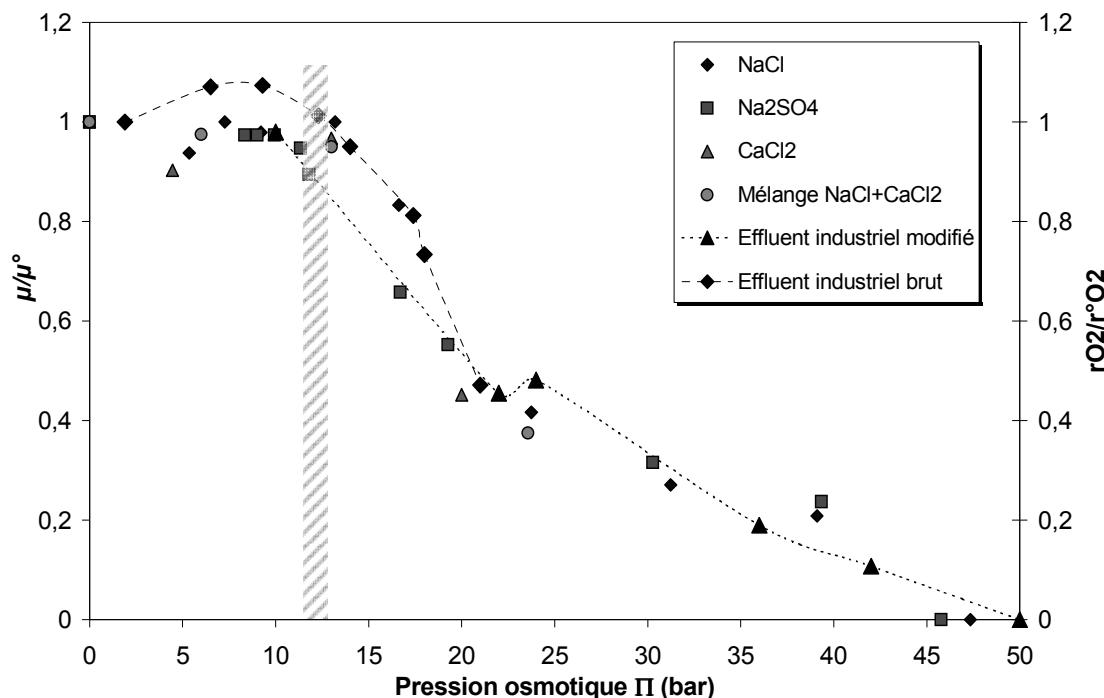


Figure V-25 : Variation de l'efficacité de la biodégradation en fonction de la pression osmotique. (taux de croissance - effluents synthétiques, vitesse de dégradation - effluents industriels).

On constate effectivement une bonne superposition des résultats. Pour des pressions inférieures à 13 bar environ, la composition saline n'a aucune influence sur la biodégradation. Au-delà, l'efficacité de la dégradation diminue de façon continue pour tendre vers zéro pour des pressions supérieures à 45 bar.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer dans quelle mesure les résultats obtenus avec des effluents synthétiques pourraient être extrapolés à un effluent industriel.

Nous avons donc réalisé la déminéralisation par électrodialyse d'un effluent industriel en utilisant différentes conditions opératoires permettant d'atteindre divers taux de déminéralisation. Les pressions osmotiques correspondantes ont été calculées à partir de la composition ionique. Des tests de respirométrie ont ensuite été réalisés sur les effluents aux divers stades de déminéralisation.

Les résultats obtenus lors de la déminéralisation par électrodialyse ont montré que la MO contenue dans l'effluent est de charge négative. Elle est donc susceptible de migrer avec les ions minéraux. Cependant, son nombre de transport reste faible et la perte en MO n'excède donc pas 5% pour des taux de déminéralisation atteignant 90%. Les résultats concernant la variation des flux des différentes espèces minérales contenues dans l'effluent se sont révélées tout à fait conformes à ceux prévus à partir des résultats obtenus avec les effluents synthétiques.

Concernant la dégradation biologique, nous avons montré que la variation de l'efficacité en fonction de la pression osmotique du milieu est parfaitement superposable avec celle obtenue avec les effluents synthétiques. Ainsi l'efficacité, qui est maximale pour des pressions osmotiques inférieures à 13-15 bar environ, décroît ensuite quand la pression augmente pour tendre vers zéro pour des pressions supérieures à 45-50 bar.

La limite de 15 bar correspond, dans le cas de l'effluent brut considéré, à un taux de déminéralisation de 45%. La perte en MO due au traitement par électrodialyse nécessaire pour atteindre une pression osmotique inférieure à la limite, est alors très faible, de l'ordre de 2%. Dans le cas d'un effluent de salinité plus élevée (effluent modifié) cette limite correspond à un taux de déminéralisation de 75%, la perte en MO étant alors égale à 5%.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PRESPECTIVES

L'objectif de cette étude était d'évaluer dans quelle mesure l'intégration de l'électrodialyse en amont du traitement biologique pouvait améliorer la gestion des effluents salins.

Afin de situer ce travail dans son contexte, nous avons dans un premier temps présenté les différentes sources de production d'effluents salins ainsi que les problèmes rencontrés lors du traitement de ces rejets liquides fortement concentrés en espèces minérales. Ceci nous a permis de proposer une méthodologie d'étude.

Vis-à-vis de l'électrodialyse, il s'agit en effet de réduire la teneur en sels, pour atteindre une salinité permettant de garantir l'efficacité du traitement oxydant, tout en minimisant les pertes en MO, afin de permettre un rejet ou une réutilisation du concentrat sans traitement complémentaire. Bien que l'effet des sels sur la biodégradation ait été clairement mis en évidence, l'étude bibliographique n'a pas permis d'identifier la valeur seuil en terme de salinité.

En s'appuyant sur une analyse des phénomènes de transfert mis en jeu dans le procédé, nous avons proposé des équations reliant les performances de l'électrodialyse aux conditions opératoires et à la composition de l'effluent à traiter. Les grandeurs caractéristiques ont été identifiées dans le cas d'un transfert avec ou sans migration. Il s'agit du coefficient de transfert et du nombre de transport, pour des espèces neutres ou chargées, et du nombre d'hydratation des espèces, qui fixe le transfert de solution. L'influence de la composition ionique a été étudiée avec des solutions contenant des espèces organiques et minérales à différentes compositions. La comparaison des résultats obtenus en solution simple et en mélange a montré que la présence de sels minéraux provoque une augmentation du coefficient de transfert des espèces organiques considérées. Cette diminution est d'autant plus importante que le sel est hydraté. De tels effets avaient déjà été mis en évidence dans le cas de la nanofiltration de solutions contenant des espèces organiques et minérales. Ainsi, ce travail permet de démontrer le caractère générique de ces phénomènes, qui semblent communs à des systèmes mettant en œuvre des espèces, des membranes et des forces agissantes de nature différente.

Les performances de la déminéralisation par électrodialyse ont ensuite été étudiées avec des effluents synthétiques contenant de l'acide acétique. Les droites opératoires, donnant le taux de perte en matière organique en fonction du taux de déminéralisation, ont été déterminées expérimentalement et comparées à celles prévues par le modèle. Une excellente corrélation a été obtenue quelles que soient les conditions opératoires (intensité, composition de l'effluent). Dans le cas des effluents contenant plusieurs sels minéraux, une déminéralisation sélective a été mise en évidence vis à vis des anions.

L'influence de la composition ionique sur l'activité biologique a ensuite été étudiée avec des solutions contenant de l'acétate de sodium et des sels minéraux en proportion variable. Deux grandeurs caractéristiques, le taux de croissance des micro-organismes et le temps de latence, ont été déterminées. Nous avons mis en évidence l'existence de deux valeurs seuils de concentration, vis-à-vis du taux de croissance des micro-organismes. Ces valeurs dépendent de la nature des sels et sont du même ordre de grandeur que celles disponibles dans la littérature, qui concernent exclusivement le chlorure de sodium.

Cependant, le tracé de la variation du taux de croissance en fonction de la pression osmotique a montré que les valeurs obtenues avec des solutions de composition ionique variable se superposent sur une courbe unique. Par conséquent, pour les espèces considérées, aucune influence spécifique de la nature des sels n'est mise en évidence.

Pour une pression osmotique inférieure à 13 bar l'efficacité de la biodégradation reste maximale. Au-delà de ce seuil, l'activité biologique diminue et tend vers zéro pour une pression osmotique de l'ordre de 45 bar. La corrélation ainsi établie avec une grandeur macroscopique caractéristique de l'état du milieu constitue un point fort de ce travail.

Dans une dernière partie, nous avons étudié expérimentalement le traitement d'un effluent issu de l'industrie, en couplant une déminéralisation par électrodialyse suivie d'une étape de dégradation biologique.

Les résultats obtenus lors de la déminéralisation par électrodialyse ont montré que la matière organique contenue dans l'effluent est de charge négative. Elle est donc susceptible de migrer avec les ions minéraux. Cependant, son nombre de transport reste faible et la perte en matière organique n'excède donc pas 5% pour des taux de déminéralisation atteignant 90%. Les résultats concernant la variation des flux des différentes espèces minérales contenues dans l'effluent se sont révélés tout à fait conformes à ceux prévus à partir des résultats obtenus avec les effluents synthétiques.

Concernant la dégradation biologique, nous avons également montré que la variation de l'efficacité en fonction de la pression osmotique du milieu est parfaitement superposable avec celle obtenue avec les effluents synthétiques.

Vis à vis de l'objectif de ce travail, les résultats permettent de fixer les spécifications à atteindre lors de l'étape de prétraitement par électrodialyse. En effet, il s'agira de conduire la déminéralisation de façon à atteindre une composition ionique correspondant à une pression osmotique inférieure à la valeur seuil de 13 bar. Dans ces conditions en effet, le taux de croissance des micro-organismes, qui caractérise l'efficacité de la dégradation biologique, est maximal. Dans le cas de l'effluent industriel considéré ici, la limite de 13 bar correspond à un taux de déminéralisation de 45%, pour lequel la perte en matière organique reste très faible, de l'ordre de 2%. Dans le cas d'un effluent de salinité plus élevée (effluent modifié) cette limite correspond à un taux de déminéralisation de 75%, la perte en MO étant alors de l'ordre de 5%.

En ce qui concerne les perspectives de ce travail, deux points de vue différents peuvent être abordés.

Du point de vue scientifique, une des originalités de ce travail est la mise en évidence du caractère générique des effets liés à l'hydratation des espèces sur leur coefficient de transfert. Dans l'état actuel des travaux, seule une corrélation qualitative a été établie. Il serait intéressant d'évaluer dans quelle mesure un lien quantitatif pourrait être obtenu entre des grandeurs physico chimiques, caractérisant les solutés, et les grandeurs de transfert. Différentes techniques expérimentales peuvent être envisagées à une échelle macroscopique (densité, viscosité spécifique...) ou microscopique (analyse structurale RX, RMN...). Quelques résultats ont été publiés sur les systèmes ternaires tels que les mélanges concentrés sel / sucre en milieux aqueux. Cependant, l'influence de la composition ionique (nature et concentration des sels) n'a encore jamais été étudiée.

Du point de vue du procédé, nous avons établi une relation directe entre l'efficacité de la biodégradation et la pression osmotique du milieu. Connaissant la composition ionique d'un effluent (espèces majoritaires), on peut déterminer la pression osmotique correspondante, à partir de laquelle une stratégie peut être définie. Pour des pressions osmotiques inférieures à 13 bar l'effluent peut être directement traité par voie biologique. Au contraire, pour une pression osmotique supérieure à 45 bar, une déminéralisation est nécessaire. Il est cependant difficile dans l'état actuel des connaissances de définir la pression osmotique, et par conséquent, le taux de déminéralisation à atteindre. En effet, la diminution de la pression osmotique entraîne une augmentation de l'efficacité de la biodégradation. Cependant, elle requiert également une électrodialyse plus poussée, qui peut engendrer une augmentation de la perte en matière organique.

Ainsi le choix ne peut résulter que d'une étude au cas par cas. Il serait intéressant de déterminer, dans un nombre de cas restreints et judicieusement choisis, les conditions optimales du couplage. Ceci nécessite la définition préalable de critères d'optimisation, qui peuvent être liés à des considérations énergétiques, économiques ou environnementales par exemple.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Atkins P. W., Physical Chemistry. *fourth edition*, (1990)

Bailly M., Stratégie de dimensionnement de procédés de production d'acides organiques intégrant des étapes électromembranaires, *Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse*, (2000)

Bailly M., Roux-de Balmann H., Aimar P., Lutin F. et Cheryan M., Production processes of fermented organic acids targeted around membrane operations: design of the concentration step by conventional electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, Vol. 191, 1-2, p. 129, (2001).

Baldet P., La mesure de l'activité de l'eau,
http://www.inh.fr/rencontresduvegetal/s1_baldet.pdf#search='aw%20cemagref', (2004)

Bes-Pia A., Mendoza-Roca J. A., Alcaina-Miranda M. I., Iborra-Clar A. et Iborra-Clar M. I., Combination of physico-chemical treatment and nanofiltration to reuse wastewater of a printing, dyeing and finishing textile industry, *Desalination*, Vol. 157, 1-3, p. 73, (2003).

Binder H. et Zschornig O., The effect of metal cations on the phase behavior and hydration characteristics of phospholipid membranes, *Chem. Phys. Lipids*, Vol. 115, p. 39, (2002).

Bjorkroth J., Microbiological ecology of marinated meat products, *Meat Science*, Vol. 70, 3, p. 477, (2005).

Bohdziewicz J., Bodzek M. et Gorska J., Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate, *Process Biochemistry*, Vol. 36, 7, p. 641, (2001).

Bouchoux A., Roux-de Balmann H. R.-d. et Lutin F., Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions: Variations of retention between single- and mixed-solute solutions, *J. Membr. Sci.*, Vol. 258, 1-2, p. 123, (2005).

Calle E. V., Ruales J., Dornier M., Sandeaux J., Sandeaux R. et Pourcelly G., Deacidification of the clarified passion fruit juice (P. edulis f. flavicarpa), *Desalination*, Vol. 149, 1-3, p. 357, (2002).

Campos J. C., Borges R. M. H., Oliveira Filho A. M., Nobrega R., Sant, rsquo et Anna J. G. L., Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes, *Water Res.*, Vol. 36, 1, p. 95, (2002).

Chaplin, Water Structure and Behaviour, <http://www.martin.chaplin.btinternet.co.uk/index.html>, (2004)

Choi J.-H., Kim S.-H. et Moon S.-H., Recovery of lactic acid from sodium lactate by ion substitution using ion-exchange membrane, *Sep. Purif. Technol.*, Vol.28, 1, p. 69, (2002).

Cowan D. A. et Brown J. H., Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells, *Ind. Eng. Chem.*, Vol.51, 12, p. 1445, (1959).

Cros S., Lignot B., Bourseau P., Jaouen P. et Prost C., Desalination of mussel cooking juices by electrodialysis: effect on the aroma profile, *J. Food Eng.*, Vol.69, 4, p. 425, (2005).

Dammak L., Lteif R., Bulvestre G., Pourcelly G. et Auclair B., Determination of the diffusion coefficients of ions in cation-exchange membranes, supposed to be homogeneous, from the electrical membrane conductivity and the equilibrium quantity of absorbed electrolyte, *Electrochim. Acta*, Vol.47, 3, p. 451, (2001).

David F., Vokhmin V. et Ionova G., Water characteristics depend on the ionic environment. Thermodynamics and modelisation of the aquo ions, *Journal of Molecular Liquids*, Vol.90, 1-3, p. 45, (2001).

Degrémont, Mémento technique de l'eau. *Dixième édition*, (2005)

El Khattabi M. O., Alaoui Hafidi M. R. et El Midaoui A., Reduction of melassigenic ions in cane sugar juice by electrodialysis, *Desalination*, Vol.107, 2, p. 149, (1996).

Elisseeva T. V., Shaposhnik V. A. et Luschik I. G., Demineralization and separation of amino acids by electrodialysis with ion-exchange membranes, *Desalination*, Vol.149, 1-3, p. 405, (2002).

Goncalves F., Fernandes C., Cameira dos Santos P. et de Pinho M. N., Wine tartaric stabilization by electrodialysis and its assessment by the saturation temperature, *J. Food Eng.*, Vol.59, 2-3, p. 229, (2003).

Gong Y., Wang X.-I. et Li-xin Y., Process simulation of desalination by electrodialysis of an aqueous solution containing a neutral solute, *Desalination*, Vol.172, 2, p. 157, (2005).

Greiter M., Novalin S., Wendland M., Kulbe K.-D. et Fischer J., Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand, *J. Membr. Sci.*, Vol.210, 1, p. 91, (2002).

Heintz A. et Illenberger C., Diffusion coefficients of Br₂ in cation exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, Vol.113, 2, p. 175, (1996).

Helfferich F., Ion exchange. *Mc Graw-Hill Book Company*, (1962)

Hiemenz, Principles of colloid and surface chemistry. *Second Edition Revised and Expanded*, (1952)

Ho C.-C., Jan D.-S. et Tsai F.-N., Membrane diffusion-controlled kinetics of ionic transport, *J. Membr. Sci.*, Vol.81, 3, p. 287, (1993).

Kargi F. et Dincer A. R., Biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation, *J. Chem. Technol. Biotech.*, Vol.69, p. 167, (1997).

Kargi F. et Dincer A. R., Effect of salt concentration on biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation, *Enzyme Microb. Technol.*, Vol.19, 7, p. 529, (1996).

Kedem O. et Katchalsky A., A physical interpretation of the phenomenological coefficients of membrane permeability, *J. gen. Microbiol.*, Vol.45, p. 143, (1961).

Kedem O. et Katchalsky A., Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes, *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol.27, p. 229, (1958).

Kiriukhin M. Y. et Collins K. D., Dynamic hydration numbers for biologically important ions, *Biophys. Chem.*, Vol.99, 2, p. 155, (2002).

Kunz W., Henle J. et Ninham B. W., ‘Zur Lehre von der Wirkung der Salze’; (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, Vol.9, 1-2, p. 19, (2004).

Lee H.-J., Sarfert F., Strathmann H. et Moon S.-H., Designing of an electrodialysis desalination plant, *Desalination*, Vol.142, 3, p. 267, (2002).

Lefebvre O., Application des micro-organismes halophiles au traitement des effluents industriels salins, *Thèse du Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, INRA, Narbonne*, (2005)

Lopez-Leon T. J.-R. A. B., Bastos-Gonzales D., Ortega-Vinuesa J.L., Hofmeister Effects in the Stability and Electrophoretic Mobility of Polystyrene Latex Particles, *J. Phys. Chem.*, Vol.B 107, p. 5696, (2003).

Lu Y.-y., Hu Y.-d., Xu D.-m. et Wu L.-y., Optimum design of reverse osmosis seawater desalination system considering membrane cleaning and replacing, *J. Membr. Sci.*, Vol. In Press, Accepted Manuscript, (2006).

Ludzack F. J. et Noran D. K., Tolerance of high salinities by conventional wastewater treatment process, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, Vol.37, p. 1404, (1965).

Marcus Y., Ion properties. *Copyright by Marcel Dekker*, (1997)

Marquez M. C., Ventosa et Ruiz-Berraquero, A taxonomic study of heterotrophic halophilic and non-halophilic bacteria from a solar system, *J. gen. Microbiol.*, Vol.133, p. 45, (1987).

Mehta D. J., Rao A. V. et Govindan K. P., Water Desalination a perspective for membrane processes in India, *Desalination*, Vol.30, 1, p. 325, (1979).

Miyoshi H., Diffusion coefficients of ions through ion excange membrane in Donnan dialysis using ions of different valence, *J. Membr. Sci.*, Vol.141, 1, p. 101, (1998).

Mokrani S., Dammak L., Bulvestre G., Larchet C. et Auclair B., Experimental and theoretical studies of the crossed ionic fluxes through a cation-exchange membrane, *J. Membr. Sci.*, Vol.199, 1-2, p. 147, (2002).

Montiel V., Garcia-Garcia V., Gonzalez-Garcia J., Carmona F. et Aldaz A., Recovery by means of electrodialysis of an aromatic amino acid from a solution with a high concentration of sulphates and phosphates, *J. Membr. Sci.*, Vol.140, 2, p. 243, (1998).

Moussa M. S., Sumanasekera D. U., Ibrahim S. H., Lubberding H. J., Hooijmans C. M., Gijzen H. J. et van Loosdrecht M. C. M., Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers, *Water Res.*, Vol.40, 7, p. 1377, (2006).

Nomura S., Yang Y.G. et C. I., Observation and evaluation of proton diffusion in porous media by the pH-Imaging microscope using a flat semiconductor, *Analytical Sciences*, Vol.18, p. 1081, (2002).

Ortiz J. M., Sotoca J. A., Exposito E., Gallud F., Garcia-Garcia V., Montiel V. et Aldaz A., Brackish water desalination by electrodialysis: batch recirculation operation modeling, *J. Membr. Sci.*, Vol.252, 1-2, p. 65, (2005).

Pommier S., Strehaino P. et Delia M. L., Modelling the growth dynamics of interacting mixed cultures: a case of amensalism, *International Journal of Food Microbiology*, Vol.100, 1-3, p. 131, (2005).

Rautenbach A., Membrane process. *Wiley Interscience*, (1989)

Rempe S. B. et Pratt L. R., The hydration number of Na⁺ in liquid water, *Fluid Phase Equilibria*, Vol.183-184, p. 121, (2001).

Resbeut S., Pourcelly G., Sandeaux R. et Gavach C., Electromembrane processes for waste stream treatment: electrodialysis applied to the demineralization of phenylalanine solutions, *Desalination*, Vol.120, 3, p. 235, (1998).

Robinson et Stockes, Electrolyte solutions. The Measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes. *Second edition revised, London*, (1968)

Roux-de Balmann H., Electrodialyse, *Techniques de l'Ingénieur. Traité Génie des Procédés. n° J2840*, (2006).

Roux-de Balmann H., Bailly M., Lutin F. et Aimar P., Modelling of the conversion of weak organic acids by bipolar membrane electrodialysis, *Desalination*, Vol.149, 1-3, p. 399, (2002).

Rutgers A. J. et Hendrikx Y., Ionic hydration, *Trans. Faraday Soc.*, Vol.58, p. 2184, (1962).

Schoeman J. J., Steyn A. et Makgae M., Evaluation of electrodialysis for the treatment of an industrial solid waste leachate, *Desalination*, Vol.186, 1-3, p. 273, (2005).

Scordino M., Di Mauro A., Passerini A. et Maccarone E., Highly purified sugar concentrate from a residue of citrus pigments recovery process, *LWT - Food Science and Technology*, Vol.In Press, *Corrected Proof*, (2006).

Sorour M. H., El Defrawy N. M. H. et Shaalan H. F., Treatment of agricultural drainage water via lagoon/reverse osmosis system, *Desalination*, Vol.152, 1-3, p. 359, (2003).

Sperandio M., Développement d'une procédure de compartimentation d'une eau résiduaire urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activées, *Thèse INSA, Toulouse*, (1998)

Sroka E., Kaminski W. et Bohdziewicz J., Biological treatment of meat industry wastewater, *Desalination*, Vol.162, p. 85, (2004).

Suman Raj D. S. et Anjaneyulu Y., Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment, *Process Biochemistry*, Vol.40, 1, p. 165, (2005).

- Tran S., Dammak L., Larchet C. et Auclair B.**, Bi-ionic potential through a cation exchange membrane separating two electrolyte solutions at different concentrations, *Electrochim. Acta*, Vol.44, 15, p. 2515, (1999).
- Trebouet D., Schlumpf J. P., Jaouen P. et Quemeneur F.**, Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration processes, *Water Res.*, Vol.35, 12, p. 2935, (2001).
- Tsunoda Y. et Kato M.**, Compact apparatus for sea water desalination by electrodialysis using ion exchange membranes, *Desalination*, Vol.3, 1, p. 66, (1967).
- UIC, Union des Industries Chimiques**, La sécurité et la protection de l'environnement, http://WWW.uic.fr/fr/1_panorama/chi.-6.htm, (2006)
- Uygur A. et Kargi F.**, Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor, *Enzyme Microb. Technol.*, Vol.34, 3-4, p. 313, (2004).
- Veza J. M.**, Desalination in the Canary Islands: an update, *Desalination*, Vol.133, 3, p. 259, (2001).
- Vitolo S., Petarca L. et Bresci B.**, Treatment of olive oil industry wastes, *Bioresource Technology*, Vol.67, 2, p. 129, (1999).
- Woolard C. R. et Irvine R. L.**, Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor, *Water Res.*, Vol.29, 4, p. 1159, (1995).
- Yu L., Guo Q., Hao J. et Jiang W.**, Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis, *Desalination*, Vol.129, 3, p. 283, (2000).
- Yu L., Lin A., Zhang L., Chen C. et Jiang W.**, Application of electrodialysis to the production of Vitamin C, *Chemical Engineering Journal*, Vol.78, 2-3, p. 153, (2000).
- Zhou J., Lu X., Wang Y. et Shi J.**, Molecular dynamics investigation on the infinite dilute diffusion coefficients of organic compounds in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, Vol.172, 2, p. 279, (2000).

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

A'	Premier coefficient du Viriel	-
B'	Second coefficient du Viriel	-
C	Concentration	mol.m^{-3}
\bar{C}	Concentration moyenne	mol.m^{-3}
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D°	Coefficient de diffusion à dilution infinie	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D^{ef}	Coefficient de diffusion effectif	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
e	Epaisseur de la membrane	m
F	Constante de Faraday	C.équi.^{-1}
f_i	Fraction extraite	-
I	Intensité	A
i	Densité de courant	A.m^{-2}
j	Densité de flux molaire	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
J	Flux molaire	mol.s^{-1}
$(j_i)_{diff}$	Densité de flux de diffusion	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$
$(j_i)_{el}$	Densité de flux de migration	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$
J_v	Flux volumique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
J_{os_v}	Flux osmotique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
J_{el_v}	Flux électroosmotique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
J_w	Flux volumique dû aux molécules d'eau de solvatation	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
K	Flux de transfert global	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
k	Coefficient de transfert	m.s^{-1}
k_B	Constante de Boltzmann	J.K^{-1}
L_p	Perméabilité de la membrane au solvant	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$
m	Molalité	$\text{mol.Kg}^{-1}\text{d'eau}$
m_i	Masse de l'espèce i	g
M	Masse molaire	g.mol^{-1}
n	Nombre de moles	mol

N	Nombre de cellules	-
N_{H_2O}	Nombre de molécules d'eau par litre de solution	$mol \cdot L^{-3}$
P	Coefficient de perméabilité	$mol \cdot s^{-1} \cdot bar^{-1}$
p	Pression hydrostatique	bar
R	Constante des gaz parfaits	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
r_s	Rayon de Stokes	nm
r_h	Rayon hydraté	nm
r_{O_2}	Vitesse de dégradation de l'oxygène	$mg_{O_2} \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$
S	Surface membranaire	m^2
S_0	Concentration initiale en substrat	$mol \cdot L^{-1}$
t	Temps	s ou h
t^\pm	Nombre de transport	-
t_{lat}	Temps de latence	h
T	Température	K
$\Gamma_{dém}$	Taux de déminéralisation	%
u	Mobilité	$m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
V_m	Volume molaire	$m^3 \cdot mol^{-1}$
X	Concentration en soluté biodégradable	$mol \cdot L^{-1}$
Y	Rendement de dégradation	%
Y_{MO}	Rendement en MO	-
z	Valence	-

Lettres grecques

ϕ	Coefficient osmotique	-
φ	Potentiel électrique	V
σ	Coefficient de réflexion	-
α		
Π	Pression osmotique	bar
ω	Masse molaire de l'eau	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
μ_d	Viscosité dynamique	Pa.s
μ	Taux de croissance	h^{-1}
δ	Epaisseur de la couche limite	m
η_F	Rendement faradique	%

Indices

a	Ion
b	Contre ion
c	Concentrat
d	Diluat
el	Electroosmotique
i	Espèce i
m	Mélange
me	Membrane
os	Osmotique
s	Solution simple
v	Volumique

Abréviations

DBO	Demande Biologique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
ddp	Différence De Potentiel
ED	Electrodialyse
MEA	Membrane Echangeuse d'Anion
MEC	Membrane Echangeuse de Cation
MES	Matière En Suspension
MO	Matière Organique

ANNEXES

ANNEXES

Annexe A : Exemples de courbes d'étalonnage – Réfractométrie

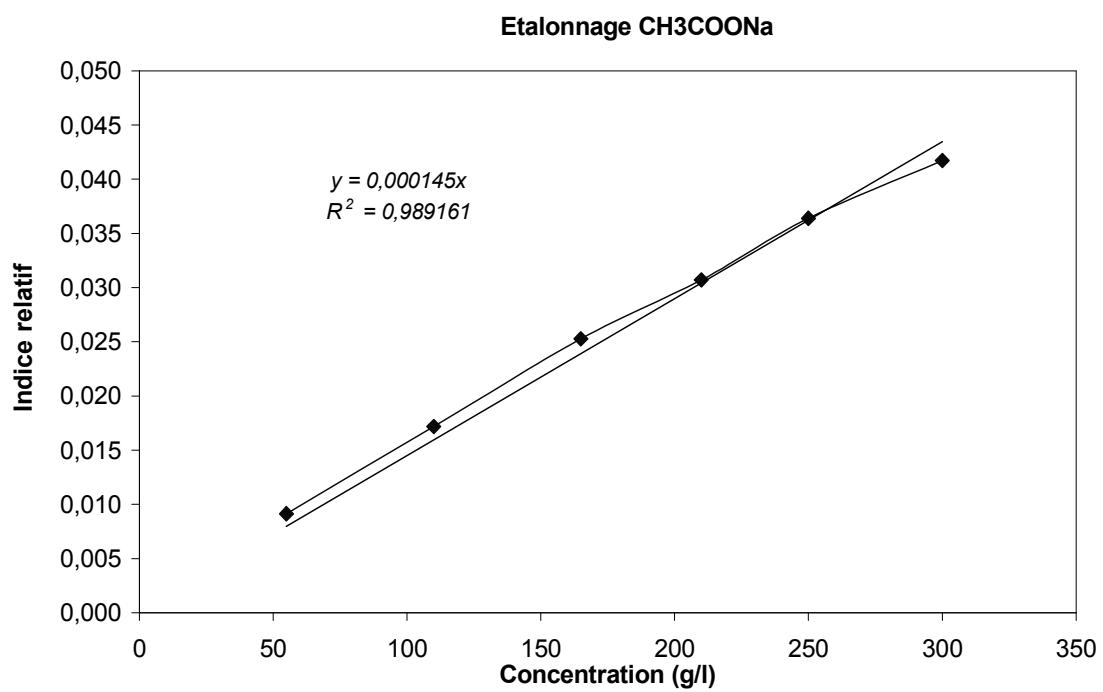
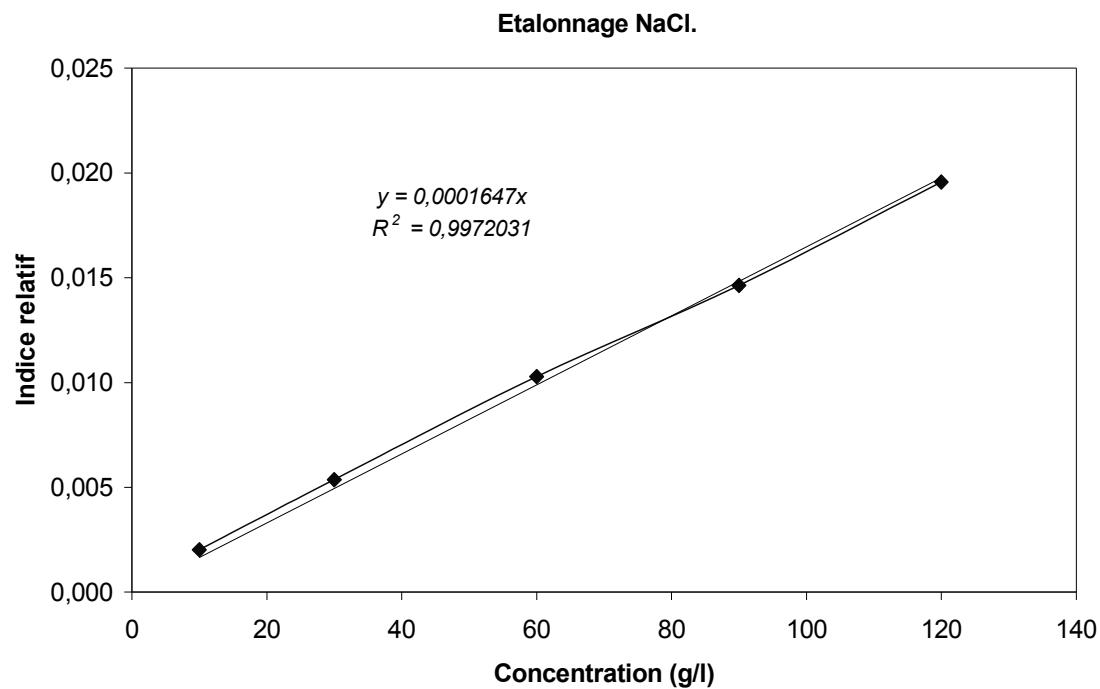
Annexe B : Exemples de Chromatogramme – Chromatographie ionique – Dionex

Effluent réel : Lixiviat

Annexe C : Concentration en fonction de la molalité : aide à la détermination de la pression osmotique en fonction de la concentration

Annexe D : Volumes molaires des espèces ioniques étudiées

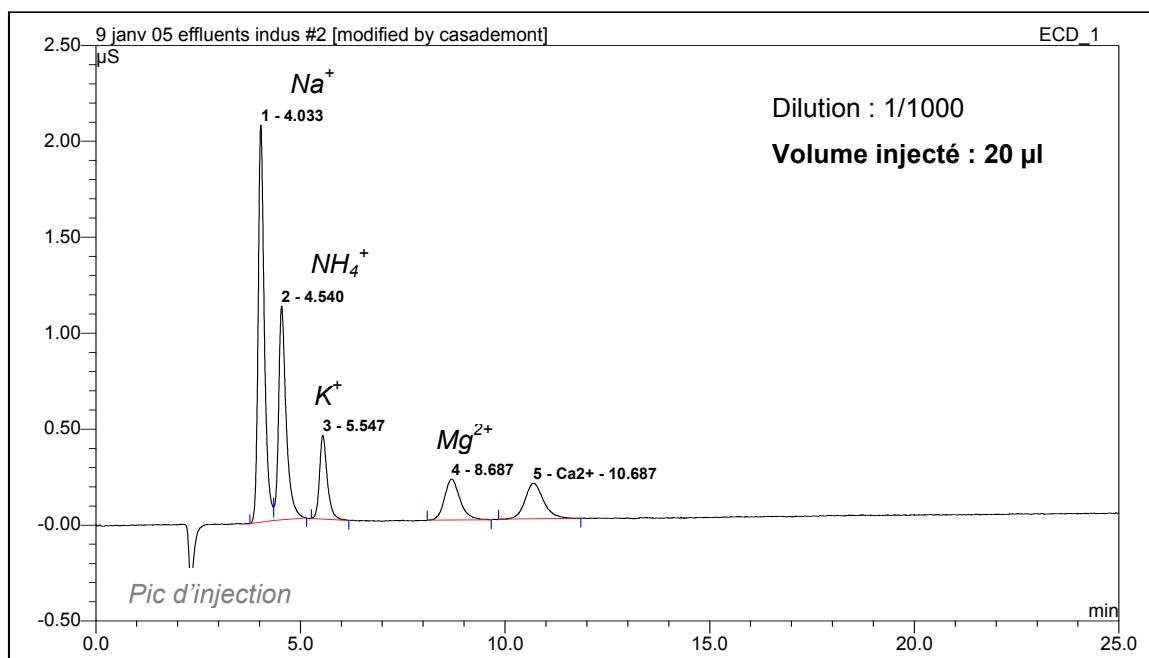
Annexe E : Relations intensité limite et conductivité résiduelle

Annexe A : Exemples de courbes d'étalonnage – Réfractométrie

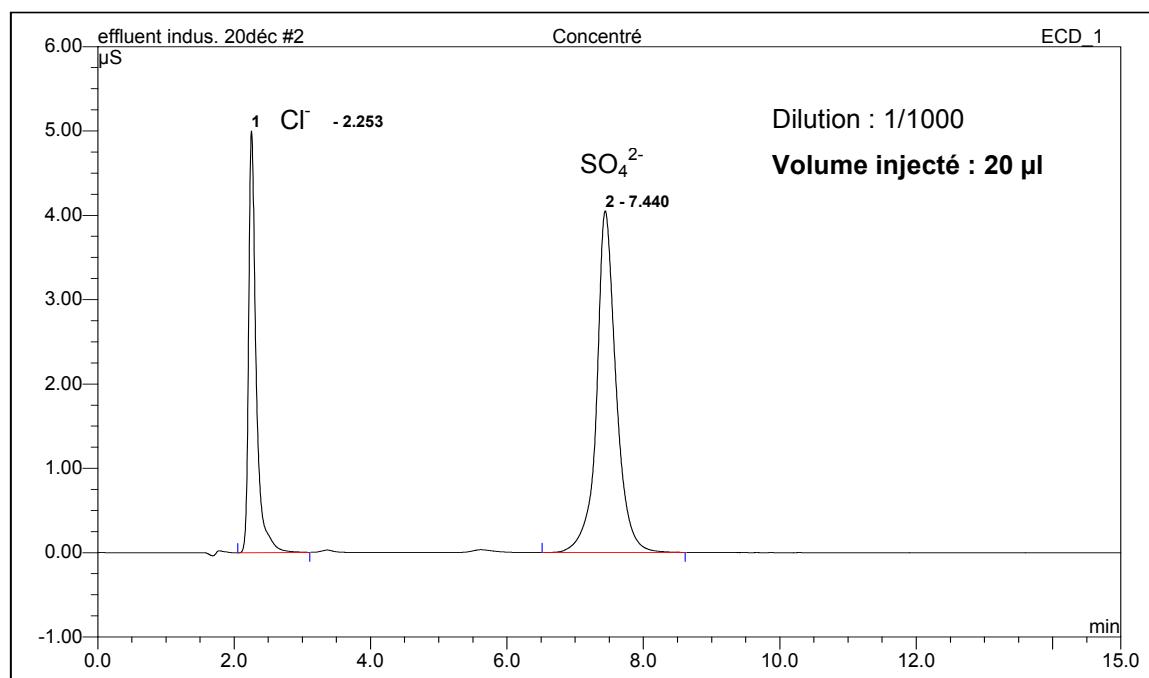
Annexe B : Exemples de Chromatogramme – Chromatographie ionique

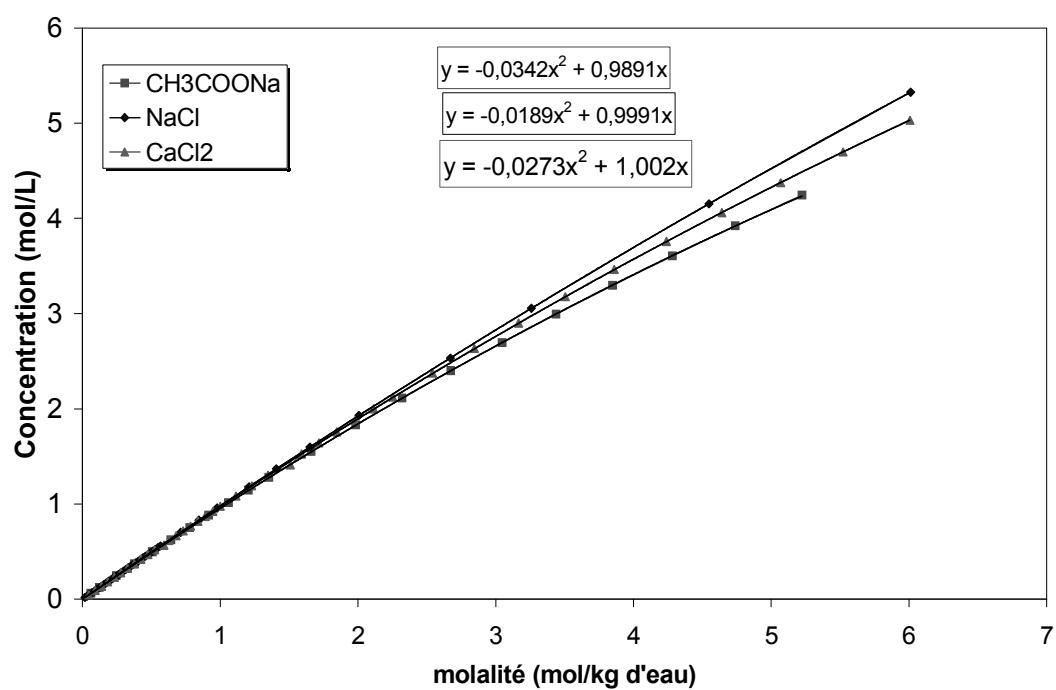
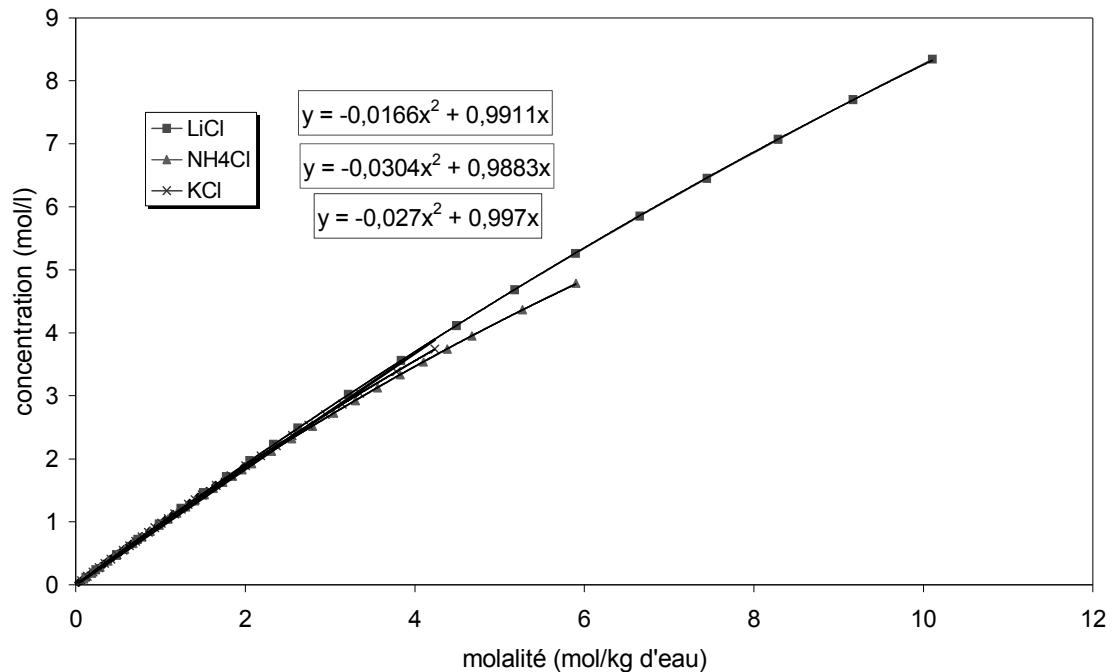
Effluent réel : Lixiviat

- **Analyse des cations**



- **Analyse des anions**

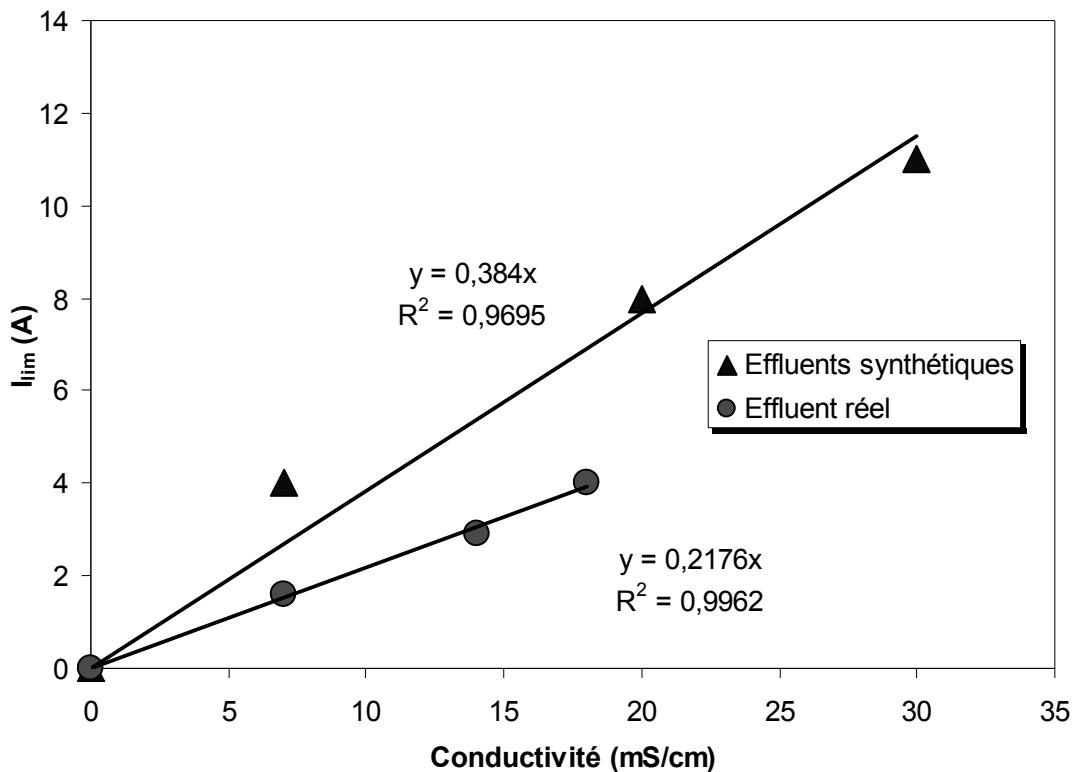


Annexe C : Concentration en fonction de la molalité : aide à la détermination de la pression osmotique en fonction de la concentration.

Annexe D : Volumes molaires des espèces étudiées

Ions	V_m (cm ³ .mol ⁻¹)
Na ⁺	22
NH ₄ ⁺	17
CH ₃ COO ⁻	58
Ca ²⁺	39
SO ₄ ²⁻	95

Référence : Handbook of Chemistry and Physics, 68th edition, Boca Raton, USA, 1989

Annexe E : Relations intensité limite et conductivité résiduelle

LISTE DES TRAVAUX

LISTE DES TRAVAUX

□ PUBLICATIONS DANS DES REVUES AVEC COMITE DE LECTURE :

E. Singlande, H. Roux-de Balmann, Study of the transfer due to diffusion in an electrodialysis process. Influence of the organic and mineral fluid composition. *Soumise dans Journal of Membrane Science*. En révision.

E. Singlande, X. Lefebvre, M. Sperandio et H. Roux-de Balmann, Improvement of the treatment of salted liquid waste by integrated electrodialysis upstream biological treatment. *Acceptée dans Desalination*.

□ COMMUNICATIONS AVEC ACTES ET COMITE DE LECTURE :

E. Singlande and H. Roux-de Balmann, Development of combined processes including electrodialysis for the management of salted liquid wastes. *WasteEng*, Albi, France, 17-19 Mai 2005, Communication orale (Texte complet)

E. Singlande et H. Roux-de Balmann, Traitement d'effluents salins par des procédés intégrant l'électrodialyse et le traitement biologique, *SFGP05*, Toulouse, 20-22 septembre 2005, dans *Récents Progrès en Génie des Procédés*, numéro 92, 2005-ISBN 2-910239-66-7, Ed. Lavoisier, Paris, Communication orale (Texte complet)

E. Singlande, X. Lefebvre, M. Sperandio et H. Roux-de Balmann, Etude de l'électrodialyse en vue du traitement des effluents salins, *MEMPRO3*, Nancy, 5-7 Avril 2006, dans *Récents Progrès en Génie des Procédés*, numéro 93, 2006- ISBN 2-910239-67-5, Ed. Lavoisier, Paris, Poster (Texte complet)

E. Singlande, X. Lefebvre, M. Sperandio et H. Roux-de Balmann, Improvement of the treatment of salted liquid waste by integrated electrodialysis upstream biological treatment, *EUROMEMBRANE2006*, Taormina, Italie, 24-28 Septembre 2006, Accepté pour Communication orale (Résumé étendu)

□ COMMUNICATIONS SANS ACTES

E. Singlande, X. Lefebvre, M. Sperandio et H. Roux-de Balmann, Etude de l'électrodialyse en vue du traitement des effluents salins. Edité dans *Récents progrès en génie des Procédés*, 11^{ème} Colloque *PROSETIA*, Paris, 13-14 Mars 2006, Poster

□ RAPPORT

E. Singlande sous la direction de H. Roux-de Balmann, Influence de la présence de sels sur la conversion d'acide faible par électrodialyse à membrane bipolaire, *Rapport d'expériences*, communiqué à Eurodia industrie SA, paris, Mars 2004

Université Paul Sabatier

Doctorat d'Université, spécialité Génie des Procédés et de l'Environnement

10 10 2006

SINGLANDE Elodie

Procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique : Influence de la composition ionique et application au traitement des effluents salins

L'objectif de cette étude est d'évaluer dans quelle mesure l'intégration de l'électrodialyse en amont du traitement biologique peut améliorer la gestion des effluents salins. En s'appuyant sur une analyse des phénomènes mis en jeu en électrodialyse, nous avons dans un premier temps, proposé des relations entre des grandeurs caractéristiques du transfert, les conditions opératoires et la composition de l'effluent à traiter. Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'influence de l'hydratation des espèces minérales sur le coefficient de transfert de la matière organique. On démontre ainsi le caractère générique de ces effets de solvatation, qui semblent communs à des systèmes mettant en œuvre des espèces, des membranes et des forces agissantes de nature différente.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de la composition ionique sur l'activité biologique, caractérisée par le taux de croissance des micro-organismes. Les résultats ont montré l'existence d'une concentration limite au delà de laquelle le taux de croissance diminue. Cette concentration, dont la valeur dépend de la nature des sels, correspond dans tous les cas considérés à une unique valeur en terme de pression osmotique. Il s'agit donc pour l'électrodialyse d'atteindre un taux de déminéralisation correspondant à cette valeur, afin de garantir une dégradation biologique optimale.

Dans une dernière partie, la méthodologie ainsi proposée à partir d'effluents synthétiques, a été validée avec un effluent industriel.

Mots clés : effluents salins, électrodialyse, dégradation biologique, transfert de matière, physico-chimie

Laboratoire de Génie Chimique, 31062 Toulouse cedex 9.

Combined processes including electrodialysis and biological treatment : Influence of the ionic composition and application to salt liquid wastes

The aim of the study is to evaluate to what extend the treatment of salted liquid waste can be improved by the integration of electrodialysis upstream the biological step. Firstly, a theoretical approach of the different phenomena involved in electrodialysis was used to provide relationships between the characterise parameters of the mass transfer, the operating parameters and the composition of the fluid to be treated. More over, the influence of the mineral ions hydration on the transfer coefficient of the organic matter was emphasized. In this manner, the general character of the solvation effect, observed with different species, membranes and driving force, was demonstrated. Secondly, we have studied the influence of the ionic composition on the biological activity, characterized by the micro-organisms growth rate. Results have showed the existence of a limit concentration value, above which the specific growth rate decreased. This concentration, which depends on the salt nature, corresponds to an osmotic pressure only value. The demineralisation factor to be reach by the electrodialysis step corresponds to this osmotic value in order to have an optimum biodegradation.

Finally, the methodology pointed out with synthetic model waste was validated with an industrial waste.

Key words : salt liquid waste, electrodialysis, biological degradation, mass transfer, physico-chemistry