

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة فرحات عباس سطيف - 1

Université Ferhat Abbas Sétif -1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Thèse

Présentée Par :

Ammar FADEL

Pour l'Obtention le Grade de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie Chimique

THEME

**Etude et modélisation du traitement des eaux de surface
par des procédés électromembranaires**

Soutenu le : 11 / 10 / 2016

Devant le jury :

Pr. Mokhtar Boutahala	U.F.A. Sétif 1	Président
Pr. Saci Nacef	U.F.A. Sétif 1	Rapporteur
Pr. Mossaab Bencheikh–Lehocine	U. Constantine 3	Examineur
Pr. Abdelsalam H. Meniai	U. Constantine 3	Examineur
Dr. Mostapha Chikhi	U. Constantine 3	Examineur
Pr. Farid Naamoune	U.F.A. Sétif 1	Examineur
Pr. Amor hafiane	CRTE Tunisie	Membre Invité

Remerciements

*Je tiens tout d'abord à présenter mes remerciements à mon **DIEU** qui m'a aidé et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.*

*Ce travail de recherche est présenté en vue de l'obtention du diplôme de docteur en sciences de l'université Sétif-1, spécialité Génie des Procédés, option Génie Chimique, il a été réalisé au laboratoire Eau-technologies membranaires de technopole de Borj Cedria Tunisie. J'exprime ma reconnaissance au professeur **Amor Hafiane** pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant au sein de son laboratoire.*

*La direction de cette thèse a été assurée par le professeur **Saci Nacef**. Je tiens à le remercier vivement pour m'avoir confié ce sujet de thèse et m'avoir orienté durant ces années avec beaucoup de patience et de professionnalisme. Sans leur encouragement et aide je ne serai jamais arrivée à ce stade de ma formation.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent au président du jury, Monsieur le professeur **Mokhtar Boutahala**, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

Mes vifs remerciements vont également aux examinateurs, pour avoir accepté de juger et améliorer le contenu de ce travail :

*Monsieur le professeur **Mossaab Bencheikh-Lehocine** directeur du laboratoire d'Ingénierie des procédés de l'environnement(LIPE) de l'université Constantine-3.*

*Monsieur le professeur **Abdelsalam.H.Menia**, Doyen de la faculté de Génie des procédés et directeur du laboratoire d'Ingénierie des procédés de l'environnement(LIPE) de l'université Constantine-3.*

*Monsieur le professeur **Farid Naamoune**, directeur du laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide (LEES).*

*Monsieur le docteur **Mostapha Chikhi**, Vice doyen de la faculté de Génie des procédés de l'université Constantine-3.*

Mes remerciements vont aussi aux membres de l'équipe de laboratoire de CRTE (Tunisie) pour leurs accueils chaleureux dans ce laboratoire et les conditions de travail qu'ils m'a fournir durant mes séjours.

.

Dédicace

JE remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents, ma femme et mes enfants (IYED et SALIM) qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Enfin, mes remerciements s'adressent à tout ceux qui m'aidé de prés ou de loin afin de réaliser ce travail

Listes des figures	
Liste des tableaux	
Nomenclature	
Introduction générale	1
Partie 1 : Revue bibliographique	
Chapitre I : Généralités sur la Pollution de l'eau par les métaux lourds	
I.1 Introduction	4
I.2 pollution de l'eau	4
I.3 Généralités sur les métaux lourds	5
I.3.1 Définitions	5
I.3.2 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement	6
I.3.3 Impact des métaux lourds sur l'environnement	7
I.3.3.1 Contamination des sols	7
I.3.3.2 Contamination de l'air	7
I.3.3.3 Contamination de l'eau	8
I.3.4 Impact sur l'homme	8
I.3.5 Toxicité des métaux lourds	9
I.4 Zinc	9
I.4.1 Généralités et sources	9
I.4.2 Les propriétés chimiques du zinc	10
I.4.3 Toxicité	11
I.5 Les procédés d'élimination des métaux lourds	11
I.5.1 Procédés chimiques	12
I.5.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques	12

I.5.1.2 Les procédés d'oxydation classique	13
I.5.1.3 Les procédés d'oxydation avancée (POA)	13
I.5.2 Procédés physicochimiques	13
I.5.2.1 La coagulation-floculation	13
I.5.2.2 Les techniques membranaires	14
I.5.2.3 L'échange d'ions	16
I.5.2.4 L'adsorption	17
I.6.Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques	18
Chapitre II : Généralités sur les procédés mecanomembranaires et électromembranaires	
II.1 Introduction	19
II.2. Les procédés mecanomembranaires	19
II.2.1 Microfiltration (MF)	19
II.2.2 Ultrafiltration (UF)	19
II.2.3 Nanofiltration	20
II.2.4 Osmose inverse	20
II.2.5 Limitations des techniques membranaires	21
II.2.6 Phénomène de polarisation de concentration	21
II.2.7 Colmatage des membranes	22
II.3 Techniques électromembranaires	22
II.3.1 Electrodialyse à membranes bipolaires(EDBP)	23
II.3.2 L'électro-électrodialyse ou électrolyse à membrane (EED)	23
II.3.3 Électrodéionisation	24
II.3.4 Electrodialyse conventionnelle	25

II.3.4.1 Historique	25
II.3.4.2 Membranes échangeuses d'ions	25
II.3.4.3 Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions	27
II.3.4.4 Principe de fonctionnement l'électrodialyse	27
II.3.4.5 Configurations d'Electrodialyse	28
II.3.4.5.1 Electrodialyse à 2 compartiments	28
II.3.4.5.2 Electrodialyse à 3 compartiments	29
II.3.4.5.3 Electrodialyse à 4 compartiments	29
II.3.4.6 Mode de fonctionnement	30
II.3.4.7 Dimensionnement de l'électrodialyseur	31
II.3.4.8 Application de l'électrodialyse	31
II.3.4.9 Limites de l'électrodialyse	31
II.3.4.9.1 Polarisation de concentration et limitation de la densité du courant	32
II.3.4.10 Avantages et inconvénients de l'électrodialyse	34
II.3.4.11 Prétraitement d'ED	35
Partie 2 : Etude expérimentale	
Chapitre III : Prétraitement d'ED avec l'utilisation de l'adsorption sur bentonite brute ou charbon actif commercial	
III.1 Introduction	36
III.2 Appareillage et méthodes	36
III.2.1 Appareillages	36
III.2.2 Méthode analytique	36
III.3 Produits chimiques	37

III.4 Bentonite utilisée	37
III.4.1 Détermination du point de charge nulle (pH_{PCN}) de la bentonite utilisée	38
III.4.2 Spectroscopie infrarouge (IRTF) de bentonite sodique utilisée	38
III.4.3 Spectre de diffraction des rayons X de la bentonite sodique utilisée	40
III.5 Préparation Solution mère de zinc	40
III.6 Caractérisation du charbon actif	40
III.7 Paramètres physico-chimiques du Zinc	41
III.8 Optimisation de l'adsorption du Zn^{2+} sur charbon actif	42
III.8.1 Protocole de réalisation des expériences d'adsorption	43
III.8.2 Modèles des isothermes d'adsorption	43
III.8.2.1 Modèle simple de Freundlich	43
III.8.2.2 Modèle de Langmuir	43
III.8.2.3 Modèle de Temkin	44
III.8.3 Modèles cinétique d'adsorption du zinc	44
III.9 Discussions des résultats d'adsorption du zinc sur charbon actif commercial	45
III.9.1 Effet de la dose de l'adsorbant	45
III.9.2 Effet de la teneur initiale en Zn^{2+}	46

III.9.3 Effet du pH sur l'adsorption des ions Zn (II)	47
III.9.4 Effet de la température sur l'adsorption des ions Zn (II)	49
III.9.4 Effet de NaCl (force ionique) sur l'adsorption du zinc sur le CAP	51
III.10 Cinétiques d'adsorption	52
III.10.1 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II)	52
III.10.2 Effet du temps d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II)	53
III.10.3 Modélisation des isothermes d'adsorption du zinc sur charbon actif commercial	54
III.10.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption du zinc sur CAP	56
III.11 conclusion	57
III.12 Adsorption du zinc sur bentonite naturelle de Maghnia	58
III.12.1 Effet de la dose de l'adsorbant	58
III.12.2 Effet du pH sur l'adsorption des ions Zn (II) sur bentonite brute	59
III.12.3 Effet de la concentration initiale en Zn ²⁺	61
III.12.4 Effet de NaCl (force ionique) sur les rendements d'élimination du zinc sur la bentonite brute.	62
III.12.5 Effet de la température sur l'adsorption des ions Zn(II) sur la bentonite brute.	63
III.12.5.1 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du zinc sur la bentonite brute.	64
III.13 Cinétique d'adsorption	65
III.13.1 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II) sur bentonite brute.	61
III.13.2 Effet du temps d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II) sur la bentonite brute.	66

III.13.3 Etude les isothermes d'adsorption du zinc (II) sur la bentonite brute.	67
III.13.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption du zinc sur bentonite brute	64
III.14 conclusion	70
Chapitre IV : Influence des paramètres de fonctionnement de l'électrodialyseur sur l'efficacité du procédé.	
IV.1 Introduction	71
IV.2 Matériels et méthodes	72
IV.2.1 Le pilote d'électrodialyse	72
IV.2.1.1 Le générateur de courant	72
IV.2.1.2 Les pompe de circulation	72
IV.2.1.3 La cellule d'électrodialyse	72
IV.3 Les membranes échangeuses d'ions	73
IV.4 Expériences d'électrodialyse	76
IV.5 Produits chimiques	78
IV.6 Les méthodes d'analyse	78
IV.7 Analyse des données	78
IV.8 Résultats et discussion	80
IV.8.1 Effet de la concentration initiale Zn (II)	80
IV.8.2 Effet de la tension appliquée sur la performance de séparation	82
IV.8. 2.1 Variation de la conductivité du diluât en fonction du potentiel appliqué	82
IV.8.2.2 Variation de la résistance du diluât et de l'intensité en fonction du potentiel appliqué	82

IV.8.3 Effet du débit d'écoulement sur les performances de séparation	86
IV.8.4 Effet du pH sur la performance de séparation	88
IV.8.5 Effet de la force ionique sur le rendement de séparation	90
IV.9 Détermination expérimentale de la densité de courant limite d'une solution par la méthode de Cowan et Brown	93
IV.10 Détermination expérimentale de la densité de courant limite d'une solution de concentration par la méthode de Cowan et Brown.	95
IV.11 Détermination expérimentale de l'expression empirique de la densité du courant limite.	97
IV.12 Conclusion	100
Partie 3 : Modélisation et prédiction	
Chapitre V : Modélisation et prédiction du transport de masse à travers la cellule d'électrodialyse	
V.1 Transport de masse dans une cellule d'électrodialyse.	101
V.2 Bilan de masse entre le diluât et le concentrât	105
V.3 Résolution des équations mathématiques	110
V.4 Interprétation des résultats	112
V.4.1 Evolution de $y=C_c/C_d$ en fonction de la longueur de la membrane	112
V.4.2 Evolution du rendement d'élimination des ions (R %) en fonction de la longueur de la membrane	111
V.4.3 Evolution du flux de transport des ions (j) en fonction de la longueur de la membrane	113

V.4.4 Evolution du rendement d'élimination des ions (R %) en fonction du voltage appliqué	113
V.4.5 Evolution du flux de transport des ions (j) en fonction du voltage appliqué	114
V.4.6 Evolution du rapport $y = C_c/C_d$ en fonction du voltage appliqué	114
V.4.7 Evolution de SPC en fonction du voltage appliqué	114
V.4.8 Evolution du rendement d'élimination des ions (R %) en fonction du rapport $y = C_c/C_d$	115
V.4.9 Evolution du flux de transport des ions (j) en fonction du rapport $y = C_c/C_d$	115
V.5 Conclusion	116
Conclusion générale	117
Références bibliographiques	120

Figure I.1	Les différentes sources de la pollution des eaux par les métaux lourds	5
Figure I.2	Aspect du zinc	10
Figure I.3	représentation schématique d'une membrane sélective.	15
Figure II.1	principe de l'osmose inverse	20
Figure II.2	Polluants rencontrés dans les eaux et principales technique pour les éliminer.	21
Figure II.3	Représentation schématique de la couche de polarisation de concentration	22
Figure II.4	Représentation schématique d'une électrodialyse à membranes bipolaires	23
Figure II.5	Représentation schématique d'une électro-électrodialyse	24
Figure II.6	Principe de L'électrodéionisation	24
Figure II.7	Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations dans un électrolyte sous l'action d'un champ électrique, ainsi que des groupes ioniques fixés à la membrane [-], les co-ions (-) et les contre-ions (+)	26
Figure II.8	Schéma de processus de transport de contre-ions (Na^+) à travers une membrane	27
Figure II.9	Cellule élémentaire d'électrodialyse du type épuration-renconcentration	28
Figure II.10	Cellule d'électrodialyse à 2 compartiments	29
Figure II.11	Cellule d'électrodialyse à 3 compartiments	29
Figure II.12	Cellule d'électrodialyse à 4 compartiments	30
Figure II.13	Schémas de différents modes de fonctionnement d'un électrodialyseur, (a) continue, (b) discontinue, (c) recyclage partiel, (d) semi-continu.	30
Figure II.14	Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique.	33
Figure II.15	Densité de courant limite	34
Figure II-16	Schéma d'un prétraitement d'ED par adsorption.	35
Figure III.1	Bentonite utilisé	37
Figure III.2	Graphe montrant le point de charge nulle (pH_{PCN}) de la bentonite utilisée	38
Figure III.3	Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée	39

Figure III.4	Spectre de diffraction des rayons X de la bentonite sodique utilisée	40
Figure III.5	Charbon actif en poudre utilisé	41
Figure III.6	Courbe d'étalonnage du zinc	42
Figure III.7	Influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'élimination du zinc sur CAP	45
Figure III.8	Influence de la dose de l'adsorbant sur les rendements d'élimination du zinc sur CAP	46
Figure III.9	Influence de la concentration de Zn sur la capacité d'adsorption sur CAP	46
Figure III.10	Influence de la concentration de Zn sur les rendements d'élimination du zinc sur CAP	47
Figure III.11	Diagramme de spéciation pour Zn (II) en fonction du pH.	48
Figure III.12	Influence du pH sur la capacité d'adsorption de Zn sur CAP	48
Figure III.13	Influence de pH sur les rendements d'élimination du zinc sur CAP	49
Figure III.14	Influence de température sur la capacité d'adsorption de Zn sur CAP	49
Figure III.15	Influence de température sur les rendements d'élimination du zinc	50
Figure III.16	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Zinc sur charbon actif commercial en poudre	51
Figure III.17	Effet de NaCl (force ionique) sur la capacité d'adsorption du zinc sur charbon actif	52
Figure III.18	Influence de NaCl (force ionique) sur le rendement d'élimination du zinc sur charbon actif	52
Figure III.19	Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption de Zn sur CAP	53
Figure III.20	Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption de Zn sur CAP	53
Figure III.21	Isotherme temkin d'adsorption des ions du zinc sur CAP.	55
Figure III.22	Isotherme de Freundlich d'adsorption des ions du zinc sur CAP.	55
Figure III.23	Isotherme de Langmuir d'adsorption des ions du zinc sur CAP.	55
Figure	Cinétique du pseudo-second ordre	56

III.24		
Figure III.25	Cinétique du pseudo-premier ordre	57
Figure III.26	Influence de la dose de l'adsorbant sur les rendements d'élimination du zinc Sur bentonite naturelle	59
Figure III.27	Influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du zinc sur la bentonite brute	59
Figure III.28	Influence du pH sur les rendements d'élimination du zinc sur bentonite brute	60
Figure III.29	Effet du pH sur la capacité d'adsorption de bentonite sur bentonite brute	60
Figure III.30	Effet de la teneur initiale en Zn^{2+} sur la capacité d'adsorption du zinc Sur la bentonite brute	62
Figure III.31	Effet de la teneur initiale en Zn^{2+} sur le rendement d'élimination du zinc sur bentonite brute	62
Figure III.32	Effet de NaCl (force ionique) sur le rendement d'élimination du zinc sur bentonite	63
Figure III.33	Effet de NaCl (force ionique) sur la capacité d'adsorption du zinc sur bentonite brute	63
Figure III.34	Effet de la température sur le rendement d'élimination du zinc sur bentonite brute	64
Figure III.35	Effet de la température sur la capacité d'adsorption du zinc sur bentonite brute	64
Figure III.36	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Zinc sur la bentonite	64
Figure III.37	Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination du zinc sur bentonite brute	66
Figure III.38	Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption sur la bentonite brute	66
Figure III.39	Modèle Isotherme de Langmuir d'adsorption des ions du zinc sur la bentonite brute	67
Figure III.40	Modèle isotherme de Freundlich d'adsorption des ions du zinc sur la bentonite brute	68

Figure III.41	modèle Isotherme de Temkin d'adsorption des ions du zinc sur la bentonite.	68
Figure III.42	modèle du pseudo-premier ordre	69
Figure IV.1	cellule d'électrodialyse type Pccell ED 64 002.	73
Figure IV.2	Eléments constitutifs d'une cellule d'électrodialyse.	73
Figure IV.3	Membranes monovalentes échangeuses de cations PC-SK et d'anions PC-SA	74
Figure IV.4	Arrangement des membranes et des séparateurs à l'intérieur de l'unité	75
Figure IV.5	Pilote d'électrodialyse	76
Figure IV.6	vue schématique d'une cellule d'ED	77
Figure IV.7	Schéma simplifié de l'installation d'ED travaillé en mode continu.	77
Figure IV.8	Variation du taux de déminéralisation en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h ⁻¹).	80
Figure IV.9	Variation du taux de d'enlèvement du zinc en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h ⁻¹).	81
Figure IV.10	Variation du flux ionique en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h ⁻¹)	81
Figure IV.11	Variation de la consommation énergétique en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h ⁻¹).	82
Figure IV.12	Variation de l'efficacité du courant en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10L h ⁻¹).	82
Figure IV.13	Variation de la conductivité du diluât en fonction du voltage appliqué entre les électrodes pour une solution de 5 mg /L de ZnCl ₂ et 3 g L ⁻¹ en NaCl avec 10 L h ⁻¹ de débits volumiques des solutions du diluât.	83
Figure IV.14	Variation de la résistance du système (a) et de l'intensité débitée (b) en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes pour une solution de 3 g L ⁻¹ en NaCl et 5 mg /L de ZnCl ₂ avec 10 L h ⁻¹ .	84
Figure IV.15	Variation du taux de déminéralisation en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes (TDS : 3 g L ⁻¹ ; débits volumiques : 10 L h ⁻¹).	84

Figure IV.16	Variation du taux de d'enlèvement du zinc en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes (TDS : 3 g L ⁻¹ ; débits volumiques : 10 L h ⁻¹).	85
Figure IV.17	Variation du flux ionique en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes (TDS : 3 g L ⁻¹ ; débits volumiques : 10 L h ⁻¹).	85
Figure IV.18	Variation de l'efficacité du courant en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes (TDS : 3 g L ⁻¹ , débits volumiques 10 L h ⁻¹)	85
Figure IV.19	Variation de la consommation énergétique en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes (TDS : 3 g L ⁻¹ ; débits volumiques 10 L h ⁻¹).	86
Figure IV.20	Variation des taux de déminéralisation en fonction du débit volumique de la solution à traiter (TDS : 3 g L ⁻¹).	87
Figure IV.21	Variation des taux de d'élimination du zinc en fonction du débit volumique de la solution à traiter (TDS : 3 g L ⁻¹).	87
Figure IV.22	Variation des flux ioniques en fonction du débit volumique de la solution à traiter (TDS : 3 g L ⁻¹).	88
Figure IV.23	Variation de la consommation énergétique en fonction du débit volumique de la solution à traiter (une solution de 3 g L ⁻¹ en NaCl).	88
Figure IV.2'	Variation de l'efficacité du courant en fonction du débit volumique de la solution à traiter (une solution de 1 g L ⁻¹ en NaCl).	89
Figure IV.25	Variation des taux de d'élimination du zinc en fonction du pH de la solution à traiter (TDS : 3 g L ⁻¹).	90
Figure IV.26	Variation de la consommation énergétique en fonction du pH de la solution à traiter (une solution de 3 g L ⁻¹ en NaCl).	90
Figure IV.27	Variation des taux de d'élimination du zinc en fonction de la force ionique de la solution à traiter (TDS : 3 g L ⁻¹).	91
Figure IV.28	Variation de la résistance en fonction de la force ionique de la solution à traiter (TDS : 1 g L ⁻¹).	91
Figure IV.29	Variation des flux ioniques du zinc en fonction de la force ionique de la solution à traiter (TDS : 3 g L ⁻¹).	91
Figure IV.30	Variation de la consommation énergétique en fonction de la force ionique de la solution à traiter (une solution de 3 g L ⁻¹ en NaCl).	92
Figure IV.31	Variation de l'efficacité du courant en fonction de la force ionique de la solution à traiter (une solution de 3 g L ⁻¹ en NaCl).	92
Figure IV.32	Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown à différents débits : Variation du courant(a) et de la résistance du diluât (b) en	93

	fonction de $1/I$, (débit =4 L.h ⁻¹).	
Figure IV.33	Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown à différents débits : Variation du courant(a) et de la résistance du diluât (b) en fonction de $1/I$, (débit =7L.h ⁻¹).	94
Figure IV. 34	Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown à différents débits : Variation du courant(a) et de la résistance du diluât (b) en fonction de $1/I$, (débit =10 L.h ⁻¹).	94
Figure IV.35	Variation de la densité du courant limite en fonction du débit de la solution traitée.	95
Figure IV.36	Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown : Variation da la résistance (a) et du pH du diluât (b) en fonction de $1/I$, (C=2.5 mg/L).	95
Figure IV.37	Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown : Variation da la résistance (a) et du pH du diluât (b) en fonction de $1/I$, (C=5 mg/L).	96
Figure IV.38	Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown : Variation da la résistance (a) et du pH du diluât (b) en fonction de $1/I$, (C=7,5 mg/L).	96
Figure IV.39	Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown : Variation da la résistance (a) et du pH du diluât (b) en fonction de $1/I$, (C=10 mg/L).	96
Figure IV.40	Variation de la densité du courant limite en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h ⁻¹).	98
Figure IV.41	Variation de la densité du courant limite en fonction de la vitesse d'écoulement (débit de 10 L h ⁻¹).	98
Figure IV.42	Double logarithmique (i_{lim}/C_d) en fonction de la vitesse linéaire (u) (Débit de 10 L h ⁻¹).	98
Figure IV.43	Variation du coefficient de transfert de la matière en fonction de (a) la vitesse d'écoulement, (b) du courant limite.	99
Figure V.1	illustration schématique du transfert ionique dans une paire de cellules d'ED due à la migration et à la diffusion dans la direction z et la convection et la diffusion dans la direction x	102
Figure V.2	Schéma de principe illustrant les gradients de concentration et de différence de potentiel électrique dans une cellule d'électrodialyse se composant de deux compartiments géométriquement identiques	104
Figure V.3	Evolution de $y=C_c/C_d$ en fonction de la longueur de la membrane	112
Figure	Evolution de R % en fonction de la longueur de la membrane	112

V.4		
Figure V.5	Evolution de flux de transport du zinc en fonction de la longueur de la membrane	113
Figure V.6	Evolution de R% en fonction du voltage appliquée	113
Figure V.7	Evolution de flux (j) de transport du zinc en fonction du voltage appliquée.	114
Figure V.8	Evolution de $y=C_s/C_d$ en fonction du voltage appliqué.	114
Figure V.9	Evolution de SPC en fonction du voltage appliquée	115
Figure V.10	Evolution de R% en fonction de $y= (C_s/C_d)$	115
Figure V.11	Evolution de flux de transport du zinc en fonction de $y=C_s/C_d$	116

Tableau I.1	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	6
Tableau I.2	Propriétés chimiques du Zinc	10
Tableau I.3	les avantages et les inconvénients des traitements physico-chimiques	18
Tableau III.1	Caractéristique physico-chimiques de la bentonite de Maghnia	37
Tableau III.2	Bandes d'adsorption IR de la bentonite sodique utilisée	39
Tableau III.3	Caractéristiques physico-chimiques du chlorure Zinc	41
Tableau III.4	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Zinc sur charbon actif commercial en poudre	51
Tableau III.5	Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir et temkin	54
Tableau III.6	Paramètres des isothermes de premier ordre et second ordre	56
Tableau III.7	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Zinc sur bentonite	65
Tableau III.8	Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de temkin après adsorption du Zn^{2+} sur la bentonite avec agitation 250 tr/min.	68
Tableau III.9	Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.	69
Tableau IV. 1	Principales caractéristiques des membranes PC-SK et PC-S.	74
Tableau IV.2	Valeurs de la densité du courant limite en fonction de différents débits volumiques de la solution traitée	94
Tableau IV.3	Valeurs de la densité du courant limite en fonction de différents débits de la solution traitée.	97
Tableau IV.4	Détermination des coefficients a et b par la courbe double logarithmique i_{lim}/C_d en fonction de la vitesse linéaire (u).	99
Tableau V.1	les paramètres et les données expérimentales pour des expériences d'électrodialyse effectués avec une solution d'alimentation ($NaCl+ZnCl_2$).	111

Nomenclature

Chapitre I		
<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>	<u>Unité</u>
OMS	Organisation Mondiale de la Santé	/
MF	Microfiltration	/
UF	Ultrafiltration	/
NF	Nanofiltration	/
OI	Osmose inverse	/
ED	Electrodialyse	/
µm	micromètre	micromètre
ADN	acide désoxyribonucléique	/
SC	Seuil de coupure	Da
Da	Dalton	Da
kPa	Kilo-pascal	kPa
THM	trihaloméathanes	/
Å	ångström	Å
ρ	Masse volumique	Kg/m ³
g	Accélération de pesanteur	m/s ²
h	hauteur	m
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée	/
EDBP	Electrodialyse à membrane bipolaire	/
EED	Electro-électrodialyse	/
EDI	Electro d'ionisation	/
EDR	Electrodialyse Reversal	/
pH	Potentielle d'hydrogène d'une solution	/

MEI	Membrane échangeuse d'ions	/
MEC	Membrane échangeuse des cations	/
MEA	Membrane échangeuse des anions	/
DCL	Densité du courant limite	(A/cm ²)
i	Densité du courant	(A/cm ²)
i _{lim}	Densité du courant limite	(A/cm ²)

Chapitre II

<u><i>Symbole</i></u>	<u><i>Signification</i></u>	<u><i>Unité</i></u>
ZnCl ₂	Chlorure de zinc	/
Na Cl	Chlorure de sodium	/
Na OH	Hydroxyde de sodium	/
H Cl	Chlorhydrique	/
CAP	Charbon actif en poudre	/
q _e	Quantité adsorbée par gramme du solide	(mg/g)
q _m	Capacité de rétention mono moléculaire	(mg/g)
b	Constante de Langmuir.	(L/mg).
C _e	Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption	[mg/l]
R _L	Facteur de séparation	[Sans unité]
K _L	Constante de Langmuir	(l/mg)
k	Capacité d'adsorption de Freundlich	(mg/g)
C ₀	Concentration initiale	(mg/l)
n	Intensité d'adsorption de Freundlich	/
T	Température	(°C)
R	Constante des gaz parfaits	(J/mol K)
A	Constante de l'isotherme de Temkin	(L/g)
B	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	(J/mol)

bT	Fonction de la chaleur d'adsorption.	[Sans unité]
q _t	Capacité adsorbée au temps	(mg/g)
K _B	Constante de B.E.T	/
K ₁	Constant du taux d'adsorption du pseudo premier ordre	(L·min ⁻¹)
K ₂	Constant du taux d'adsorption du second premier ordre	(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
h	Taux initial of adsorption	(mg/g.min)
C	Concentration au temps t	(mg/l)
M	Masse Molaire	(g/mole)
m	Masse de l'adsorbant	(g)
V	Volume de la solution	(L)
E	Rendement d'élimination	(%)
v	Vitesse d'agitation	(tr/min)
R ²	coefficient de corrélation	/
E	Rendement	(%)
t	Temps	mn

Chapitre III

<u><i>Symbole</i></u>	<u><i>Signification</i></u>	<u><i>Unité</i></u>
EC ₀	conductivité de diluat avant traitement	(μS/ cm)
EC _t	conductivité de diluat après traitement	(μS/ cm)
DR	Taux de déminéralisation	(%)
C ₀	Concentration initiale	(mg/L)
R (Zn)	Taux d'élimination du zinc	(%)
V	Volume de la phase récepteur	L
A	surface efficace de la membrane	(m ²)
ΔC	quantité transportée du zinc au temps t	(mole/L)

Δt	période de temps	(s)
J (Zn)	Flux de transport	(Mole/cm ² .s)
CSP	Consommation d'énergie spécifique	Kwh/L
CE	rendement du courant	/
E	Potentiel appliqué	Volt (V)
I	Courant appliqué	A
z	charge des ions	/
F	Constante de Faraday (96485(A s/mol)).	(A s/mol)
Q _f	Débit volumique de diluât	(m ³ /s)
N	nombre de paires de cellules (2 dans cette étude).	/

Chapitre IV

<u><i>Symbole</i></u>	<u><i>Signification</i></u>	<u><i>Unité</i></u>
x	coordonnée directionnelle	m
Y	largeur de cellule	m
z	valence	(éq mol ⁻¹)
C _s ^{fd}	Concentrations des solutions d'alimentation du diluât	(mole/cm ³)
C _s ^{fc}	Concentrations des solutions d'alimentation du concentrât	(mole/cm ³)
C _s ^d	concentration en sel des solutions à la sortie du diluât	(mg/L)
C _s ^c	concentration en sel des solutions à la sortie du concentrât	(mg/L)
Q ^d	Débits volumiques des solutions du diluât	(m ³ /s)
Q ^c	Débits volumiques des solutions du concentrât	(m ³ /s)
ξ	Efficacité du courant	/
z _c	Valence de cation	éq mol ⁻¹
z _a	Valence de l'anion	éq mol ⁻¹

v_c	Coefficient stœchiométrique pour le cation	/
v_a	Coefficient stœchiométrique pour l'anion	/
T_c^{cm}	Flux des cations à travers la membrane échangeuse de cations	(mole/cm ² .s)
T_a^{am}	Flux des anions à travers la membrane échangeuse de anions	(mole/cm ² .s)
J_s^m	Flux du sel à travers la membrane	(mole/cm ² .s)
J_c^m	Flux des cations à travers la membrane	(mole/cm ² .s)
J_a^m	Flux des anions à travers la membrane	(mole/cm ² .s)
I	Courant appliqué	Ampère (A)
F	Constante de faraday (96500 A s/mol)	(A s/mol)
i	Densité de courant	(A /cm ²)
A^m	Surface élémentaire de la membrane	m ²
U	Différence de potentiel appliquée	Volt(V)
Δ^d	Epaisseur du compartiment du diluât	m
Δ^c	Epaisseur du compartiment du concentrât	m
Λ_s	Conductivité molaire de la solution	(μ S.cm ⁻¹)
r^{am}	Résistances de la membrane échangeuse d'anions	Ohm (Ω)
r^{cm}	Résistances de la membrane échangeuse des cations	Ohm (Ω)
C_s^Δ	Changement de la concentration en sel	(mole/cm ³)
C_{eq}	Concentration équivalente du sel	(mole/cm ³)
X	longueur de la cellule	m

Introduction générale

Face aux besoins en eau qui ne cessent d'augmenter et aux ressources qui sont limitées, la préservation de l'eau douce est un enjeu majeur sur terre, pour les décennies à venir. Il est donc nécessaire de trouver des solutions pour pallier à la pénurie potentielle de cette ressource naturelle qui, sans elle la vie sur terre serait impossible et de même pour l'industrie. La préservation des ressources en eau est plus que vitale pour la création d'une communauté socio-économique stable (Cuenca, 2012).

Notons que les ressources en eau douce ou potable, qui existent essentiellement à l'état solide (glaciers) et à l'état liquide (eaux de surfaces, souterraines, etc.), ne sont pas réparties équitablement sur terre. Pour les pays ayant des insuffisances en eau potable, il est impératif pour eux de procéder au dessalement des eaux de mer et/ou des eaux saumâtres pour subvenir à leurs besoins. En Algérie, la capacité totale de production d'eau dessalée est de l'ordre de : 1 544 027 m³/jour (90,82%) issu de l'eau de mer ; 141 599 m³ / jour (8,33%) de l'eau saumâtre et 14 300 m³ / jour d'eau de rivière (0,84%) (Cuenca, 2012).

Les différentes techniques de traitement sont essentiellement, les boues activées pour les eaux usées urbaines contenant essentiellement des polluants organiques ; et l'Osмосe Inverse (OI), l'électrodialyse (ED) et la distillation pour les eaux de mer et les eaux saumâtres. Sachant que ces dernières techniques peuvent être utilisées aussi bien pour réduire la salinité que l'élimination des métaux toxiques. Notons que le choix d'une technique de traitement dépend de la qualité de l'eau à traiter (brute) et également de la qualité de celle qu'on désire obtenir après traitement.

Les techniques membranaires et électromembranaires peuvent être considérer comme des techniques complémentaires à celles dites conventionnelles ou classiques (Tazi et al.,1992; Pontie,2001; Berland et Jurey,2002). Parmi celles-ci, l'Electrodialyse qui est actuellement considérée comme une technique compétitive par rapport à l'osmosse inverse (Baker, 1991 ; Strathmann, 2006).

Historiquement, les eaux de surface constituent la source principale d'approvisionnement en eau potable. Cependant dans les zones intérieures arides et semi-arides avec un accès limité aux eaux de surface, les eaux souterraines ont été reconnues comme une source d'eau plus abondante et pratique. Dans ces régions, les eaux souterraines contiennent souvent des niveaux plus élevés de salinité et sont considérés comme saumâtres. Bien que les procédés membranaires sont extrêmement efficaces pour éliminer les constituants dissous et de produire un effluent de haute qualité, ils sont souvent coûteux en raison du taux d'encrassement élevés et de la demande d'énergie. Le prétraitement peut

englober des procédés chimiques, tels que la coagulation, l'oxydation, et les procédés physiques tels que **l'adsorption** et la filtration. Le type de prétraitement dépend fortement de la composition de l'eau de la source (Dietz and Kulinkina, 2009).

L'objectif de notre travail est de réduire la teneur des métaux lourds dans les eaux saumâtres, tel que le zinc présent dans les eaux saumâtres, en employant deux procédés complémentaires, dont le premier qui constitue un prétraitement par adsorption sur le charbon actif ou sur la bentonite afin de diminuer la concentration du zinc, et le deuxième est le procédé d'électrodialyse. Le but du prétraitement est de minimiser les phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage au niveau des membranes d'électrodialyse, en d'autres termes c'est d'avoir une meilleure qualité d'eau avec de moindres dépenses énergétiques.

Le plan de travail est divisé en trois parties: partie théorique, partie expérimentale et partie de modélisation et prédiction.

La partie théorique comporte deux chapitres:

Dans le premier chapitre, on trouve des généralités sur la pollution de l'eau par les métaux lourds. Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des techniques mécanomembranaires et électromembranaires utilisées dans les traitements des eaux, en mettant l'accent sur la partie concernant l'électrodialyse, qui nous intéresse spécifiquement. On rappellera brièvement la théorie de l'électrodialyse, le principe de fonctionnement, les applications possibles et les problèmes relatifs au colmatage et la polarisation de concentration.

La partie expérimentale est représentée par les chapitres trois et quatre.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus avec le procédé de prétraitement en utilisant l'adsorption, sur l'argile de Maghnia brute et le charbon actif commercial. Les effets des principaux paramètres physico-chimiques et opératoires ont été étudiés. Parmi ces paramètres nous citons le temps de contact, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, la température, la concentration de la charge initiale, pH initiale et la force ionique.

On trouve dans le quatrième chapitre les résultats relatifs à l'électrodialyse utilisée comme technique d'élimination des ions métalliques (Zn II) contenus dans une eau saumâtre.

La troisième partie Modélisation et prédiction

Le dernier chapitre de ce travail a été réservé à la modélisation et la prédiction des phénomènes de transport de masse à travers la cellule d'électrodialyse.

Enfin, une conclusion générale a été donnée en insistant sur les résultats obtenus et les perspectives à entreprendre.

CHAPITRE I

Généralités sur la Pollution de l'eau par les métaux lourds

Chapitre I : Généralités sur la pollution de l'eau par les métaux lourds

I.1 Introduction

L'eau douce est une ressource rare, car seulement 16% de l'eau sur terre est sous forme d'eau douce, dont 98% est à l'état solide (glace des pôles) et 2% est liquide ou gazeuse. L'eau est une ressource de plus en plus polluée. Selon l'organisation mondiale de la santé, trois à quatre millions de personnes décèdent chaque année dans les pays pauvres suite aux maladies hydriques liées à la mauvaise qualité de l'eau. Plus de 20% des espèces aquatiques ont disparu ces dernières années ou sont en voie de disparition à cause de la pollution de l'eau. Parmi les différentes origines de pollution on cite celle liée à la présence des métaux lourds, dites généralement pollution industrielle (Sigg L. et al., 2000).

I.2 Pollution de l'eau

La Pollution de l'eau peut être définie comme étant toute modification chimique, physique ou biologique affectant la qualité de l'eau et qui provoque des effets nocifs sur les êtres vivants, y compris les humains ainsi que les animaux et les plantes. Notons que la pollution de ces deux dernières catégories d'êtres vivants altère directement la santé des êtres humains (Andrés et al. 2007 ; Biney et al., 1994). Cette pollution concerne les diverses sources d'eau, telles que les bassins, les lacs, les rivières, les mers et les océans.

L'eau est le composé le plus abondant sur terre, couvrant près des trois quarts de la surface de la planète. Bien que la quantité totale d'eau sur terre soit énorme, seul un petit pourcentage de celle-ci constitue l'eau douce qui sert pour la boisson et l'irrigation, et la grande majorité (97%), constituant les mers et les océans est salée, ne peut pas être utilisée facilement par l'homme. Les principales sources de l'eau potable (douce) dans le monde, qui représentent 1% de l'eau totale de la terre sont contenues dans les lacs et les rivières. Sachant que les eaux souterraines sont généralement considérées comme eau potable.

La qualité de notre environnement se dégrade de jour en jour avec la pollution urbaine, surtout des grandes villes, les effluents industriels et la pollution agricoles due à l'utilisation excessive des engrais. Ces derniers sont les principaux polluants qui contaminent la nappe phréatique. La plupart des industries déversent des effluents contenant des matières toxiques dans les rivières sans traitement adéquat. La pollution de l'environnement par les métaux lourds et les minéraux dans les eaux usées constitue le problème le plus grave.

La figure (I-1) suivante présente les différentes sources de la pollution des eaux par les métaux lourds.

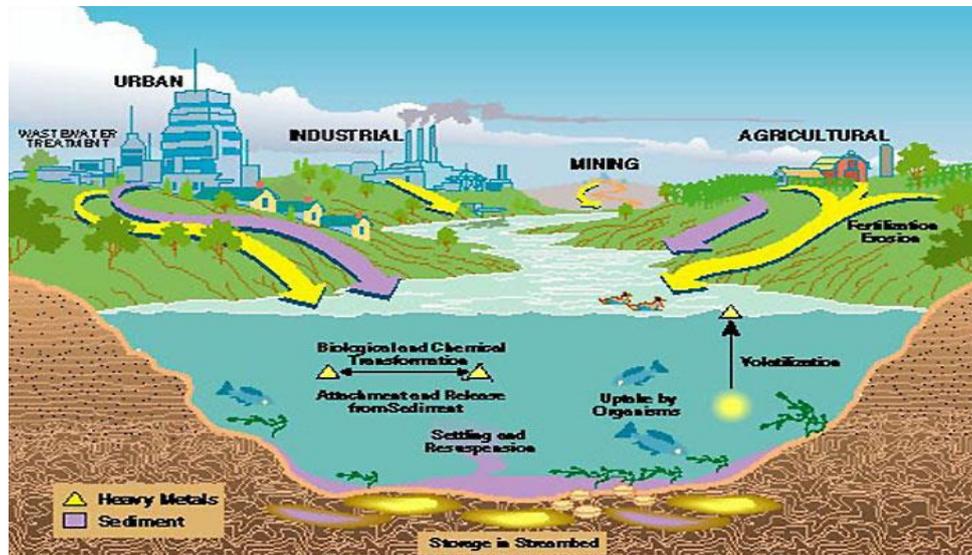


Figure I-1 : Les différentes sources de la pollution des eaux par les métaux lourds.

I.3 Généralités sur les métaux lourds

I.3.1 Définitions

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. Le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes, caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3} (Järup et al., 2003). Cette appellation est une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique. Aussi, ce terme est le plus souvent utilisé dans le langage courant pour caractériser les éléments ayant une toxicité avérée pour l'homme. Certains de ces métaux lourds sont des oligo-éléments qui, à faibles doses sont bénéfiques mais qui ont des caractères toxiques à doses trop élevées ; c'est le cas du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du manganèse, du sélénium (Se), etc. En revanche, le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le titane (Ti) et l'étain (Sn) sont toxiques au-delà d'une certaine dose dans l'organisme et n'ont pas de caractère indispensable pour le bon fonctionnement de l'organisme (Magali, 2007). Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd),

le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn) (Nazanin et al., 2012 ; Phuong, 2014).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm³, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement (Aimar et al., 2010).

I.3.2 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Les sources anthropiques d'émissions de substances métalliques sont multiples, et sont principalement dues à la croissance des activités urbaines, agricoles ou industrielles. Ces activités intensives engendrent de fortes concentrations en métaux lourds (Cu, Zn, Pb, Cd) (Urbain, 2009). Dans les aires urbaines, la production des déchets et leur mode d'élimination est une des activités qui produisent aussi de grandes quantités de polluants métalliques. La plupart des constituants des déchets urbains contiennent des métaux lourds tels que les piles (Hg, Zn, Pb, Cd), les peintures (Cr, Cd, Pb), les plastiques (Cd, Ni), les papiers cartons (Pb) etc. (Emilian, 2004). Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts (David et al., 1994 ; Emilian, 2004 ; Kozlowski et al., 2003).

L'augmentation considérable de l'utilisation des métaux lourds au cours des dernières décennies a inévitablement conduit à un flux chargé de substances métalliques dans l'environnement aquatique. Les eaux usées industrielles contiennent une quantité élevée de métaux lourds qui peuvent polluer l'eau quand elles sont déversées dans la nature.

Le tableau I-1 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles de pollution de métaux présents dans l'environnement.

Tableau I-1 : sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (Biney et al., 1994).

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn

Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.3.3 Impact des métaux lourds sur l'environnement

I.3.3.1 Contamination des sols

Les métaux lourds peuvent être fixés dans les roches et les sédiments. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infinies et elles n'ont aucune signification sur l'environnement mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de leur disponibilité pour les plantes. En outre, depuis quelques années les pluies acides augmentent la mobilité des métaux lourds dans le sol et causent une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles (Di Benedetto, 1997 ; Lauwerys, 1999).

L'impact écologique des métaux lourds sur les communautés bactériennes terrestres a fait l'objet de très nombreuses études dans ces vingt dernières années. Il est généralement admis que les microorganismes sont plus sensibles aux métaux lourds que les plantes ou les animaux vivants dans les sols pollués. Les impacts des métaux lourds sur ces communautés peuvent être abordés de diverses façons : la densité, la taille, la structure des communautés (génétique et fonctionnelle) et également l'activité enzymatique (Dung Huynh, 2009).

I.3.3.2 Contamination de l'air

De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des

incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition. La taille de ces particules constitue le paramètre ayant l'effet le plus important sur l'environnement. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont les concentrations sont d'autant plus élevées que les particules sont fines (Di Benedetto, 1997).

I.3.3.3 Contamination de l'eau

La contamination de l'environnement aquatique par des métaux peut avoir des effets nocifs sur les organismes aquatiques, surtout à des concentrations relativement supérieures à celles que l'on trouve généralement dans l'environnement (Biney et al., 1994).

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et que cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres, tels que (Di Benedetto, 1997) :

- la forme chimique initiale du métal,
- la perméabilité du sol et du sous-sol et par conséquent de la porosité de ces milieux,
- Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques, ingérer
- l'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'absorber des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes,
- le potentiel redox du sol,
- la composition minéralogique du sol, il peut y avoir formation de composés,
- la teneur en matières organiques du sol (complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont essentiellement les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques et les anciennes décharges (DI Benedetto, 1997, Legret, 1984).

I.3.4 Impact sur l'homme

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine ; le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine **D**) ou par inhalation (les

vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires (Bass and al., 2008). L'accumulation de ces métaux dans le corps humain peut conduire à des troubles graves dans le fonctionnement de certains organes et le système nerveux (Chamanchia and Vaferib Isaac Jalili, 2012).

I.3.5 La toxicité des métaux lourds

Ces vingt dernières années, de nombreuses études ont été consacrées à la toxicité des métaux ; et sur la base des résultats obtenus, plusieurs organisations internationales et nationales ont élaboré des critères de qualité des eaux pour la vie aquatique (Biney et al., 1994). Les métaux lourds sont l'un des types les plus toxiques des polluants de l'eau ; dont certains d'entre eux sont émis dans l'environnement en quantités constituant un danger pour l'environnement, en plus de la santé humaine (Catherine, 2002).

La toxicité par les métaux lourds a conduit le législateur à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation présente une ambiguïté, concernant la liste des métaux à surveiller, car elle varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge (Phuong, 2014).

Dans ce qui suit nous allons rappeler les propriétés du zinc qui représente un exemple de métaux lourds toxiques les plus répandus.

I.4 Zinc

I.4.1 Généralités et sources

Le zinc est un élément chimique de symbole **Zn** et de numéro atomique **30**. Il appartient au bloc des éléments de transition du tableau périodique. Sa structure électronique est de $[Ar]3d^{10}4s^2$. Il se trouve à l'état abondant dans la croûte terrestre. Le zinc possède 5 isotopes : ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn et ^{70}Zn . Sa masse molaire est de $65,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, il fond vers $420 \text{ }^\circ\text{C}$ et il bout vers $907 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa masse volumique est de $7,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20°C .

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation unique du zinc est +2 (appelé ion zincique), ainsi la géochimie du zinc est relativement peu complexe et l'on note un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre (Miquel, 2001 ; Brignon, 2015). Le zinc est le plus abondant après le fer. Il est largement répandu dans la croûte terrestre. Le minerai le plus répandu est la sphalérite ou la blende (sulfure de zinc). Ce minerai contient également du fer, du cadmium,

qui sont à l'origine de la toxicité au cours de l'extraction du zinc. Le déchet majeur de cette industrie est la jarosite. Ce minerai est dangereux pour l'environnement à cause de la présence de Cd, Pb, Zn, etc. Les sources **d'exposition** sont présentes dans toutes les applications du zinc (industrielles, agricoles, médicales, vétérinaires, etc.). Les mines de zinc et de plomb, le raffinage du zinc, la galvanoplastie, les engrais phosphatés, les insecticides, les pigments constituent des sources de pollution par le zinc. (Malayeri, 1995).



Figure I-2 : Aspect du zinc (Urbain, 2009).

I.4.2 Les propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du Zinc sont données dans le tableau ci-dessous (Tableau I-2):

Tableau I-2 : Propriétés chimiques du Zinc.

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.6
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	907°C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0.138nm
Rayon ionique	0,074 nm (+2)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

Energie de première ionization	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionization	1723 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,763 V

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont essentiellement l'altération de roches, l'activité volcanique (22%) et la végétation. Cependant, a calculé que ces sources naturelles ne représentent qu'environ 7% des émissions totales de cet élément dans l'environnement, étant donné que la production et le traitement de minerai et les activités industrielles représenteraient 75% et 18% respectivement, des émissions du Zn dans le milieu naturel.

I.4.3 Toxicité

Le zinc est relativement toxique. Les risques tératogènes, mutagènes et cancérigènes sont pratiquement nuls aux doses utilisées par l'homme, dont les normes doivent être inférieures à **3 mg/L**. Si les signes digestifs aigus n'apparaissent qu'à des doses élevées, une anémie sévère par interaction avec le cuivre peut survenir avec des doses supérieures aux apports recommandés par l'organisation mondiale de la santé (<3 mg/l) (Harry, 1989 ; Gakwisiri, 2012).

Le zinc possède également un effet toxique chez les animaux, dans les poissons la dose mortelle est comprise entre 0,5 et 5 mg/L en Zn. A la dose de 150 et 650 mg, Zn est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessous le 6 g, elle est létale. Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal, et seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des affections cutanées. Enfin, Zn est soupçonné être cancérigène pour l'homme (Miguel, 2008 ; Sposito, 1981)

I.5 Les procédés d'élimination des métaux lourds

Les procédés disponibles pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées sont nombreux, parmi lesquels nous citons, les procédés chimiques, l'adsorption, l'échange d'ions et les techniques membranaires. La précipitation est la plus communément utilisée pour la

plupart des métaux, en particulier pour le plomb. Il faut noter qu'il reste toujours des traces de ces éléments métalliques dans l'eau après traitement.

I.5.1 Procédés chimiques

I.5.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques

Cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques. Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par élévation du pH (milieu basique). Notons que selon les procédés utilisés, la précipitation a lieu sous forme d'hydroxydes, de carbonates ou plus rarement, sous forme de sulfures. Par ailleurs, la précipitation ne suffit pas toujours à elle seule pour réduire la concentration des ces polluants jusqu'aux seuils de rejets admissibles par les normes de qualité de l'eau (Fenglian and Wang, 2011 ; Mahmood et al., 2011).

De plus, le rendement de la précipitation est étroitement lié à la composition de l'effluent. En effet, l'efficacité de la précipitation, selon Chen et Lin (ref), diminue fortement en présence de certains composés, tels que l'EDTA, les phosphates ou les cyanures.

En utilisant les procédés de précipitation, les produits chimiques réagissent avec les ions de métaux lourds pour former des précipités insolubles. Les précipités formés peuvent être séparés de l'eau par sédimentation ou filtration (Mahmood et al., 2011).

La précipitation par la soude donne globalement des résultats satisfaisants à l'échelle industrielle. Mais les travaux existants portent davantage sur les métaux seuls en solution, alors que les effluents sont complexes et contiennent des mélanges de métaux, où les conditions optimales de précipitation ne sont pas toujours déterminées. L'utilisation d'autres précipitants que la soude ou la chaux est souvent limitée pour des raisons de coûts. Les performances de l'opération de précipitation dépendent de plusieurs facteurs, notamment : le pH, la qualité du mélange, le choix du réactif, la température, le temps de séjour pour l'étape de précipitation, etc. A titre d'exemple, la précipitation chimique du cuivre à la chaux aboutit à d'excellents rendements d'élimination suite à une augmentation du pH en conduisant à la formation de précipité d'hydroxyde de cuivre (Yousef, 2006).

Il est à noter que la précipitation des métaux peut être favorisée par la présence d'autres constituants (matière inorganique ou organique) qui agissent sur la solubilité de ces métaux et en pratique les concentrations résiduelles des métaux sont fonction du pH de la solution, de la nature et la concentration de ces espèces ainsi que de la température (Fenglian and Wang, 2011).

I.5.1.2 Les procédés d'oxydation classique

Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles et moins toxiques. Enfin, les procédés d'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène sont utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration (Colandini, 1997, Fenglian and Wang, 2011).

I.5.1.3 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Leur développement est en plein essor depuis environ trois décennies. Elles consistent à dégrader les molécules des colorants en CO₂ et H₂O au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène.

Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles (OH[•]) dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone et du processus photo-fenton, qui a largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photocatalyse hétérogène a aussi émergé depuis quelques années (Oppenlander and Thomas, 2003).

I.5.2 Procédés physicochimiques

I.5.2.1 La coagulation-floculation

La coagulation est toujours considérée en même temps que la floculation est utilisée pour éliminer les particules qui ne peuvent être éliminés par filtration ou sédimentation seul.

Ces particules sont généralement de moins de 1 µm en taille et sont appelés colloïdes. Ils ont des caractéristiques pauvres de décantation et sont responsables de la couleur et la turbidité de l'eau. Ils comprennent des argiles, des oxydes métalliques, des protéines et des micro-organismes et certains composés organiques. Les particules peuvent être agrégées en ajoutant soit ions multivalence ou de colloïdes ayant une charge opposée (positif) et ceux-ci sont ajoutés comme coagulants chimiques, par exemple les sels d'aluminium et ferriques qui sont présents que les ions Al³⁺ et Fe³⁺ (Fenglian and Wang, 2011).

Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floccs. En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation. De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau usée est soumise à certaines conditions de brassage. Ensuite un floculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floccs lors du traitement de filtration (Musapatika, 2010).

Cependant, cette technique seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques ou des colorants. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement des eaux par coagulation-floculation-précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût de traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

El Samrani et al. (2008) ont étudié l'élimination des métaux lourds par coagulation des débordements d'égouts combinés avec deux coagulants commerciaux, une solution de chlorure ferrique et un polychlorure d'aluminium (PAC). Ils ont trouvé une excellente élimination des métaux lourds a été réalisée dans une fourchette étroite de coagulant autour des concentrations de coagulant optimales.

I.5.2.2 Les techniques membranaires

La perm-sélectivité des membranes (Figure I-3) a été découverte dès le XVIIIe siècle (Abbé Jean-Antoine Nollet, 1735). Cependant le développement industriel des techniques à membranes ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts. (Maurel A., 1974 ; Cot L., 2013, Aimar P., 2006).

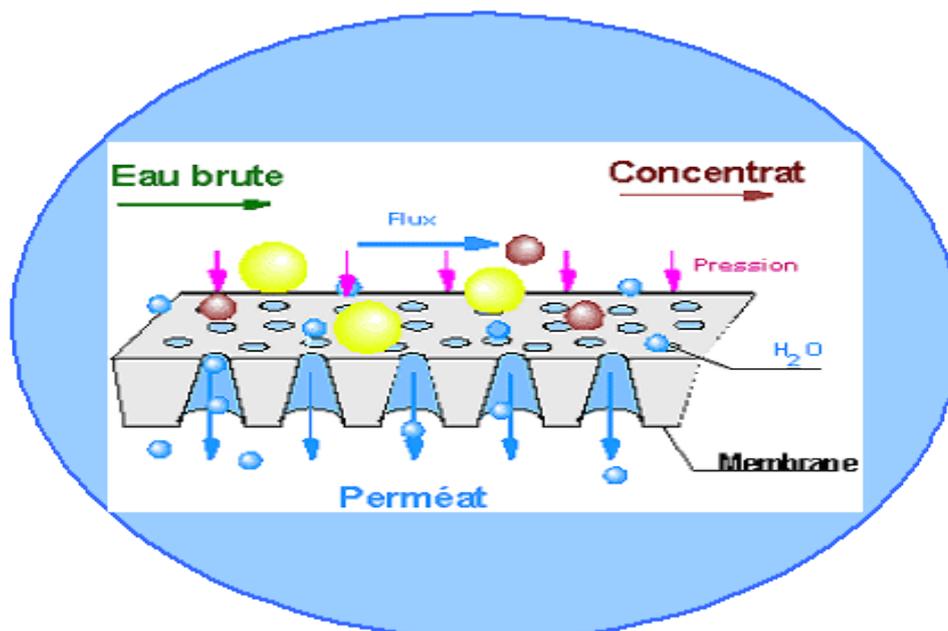


Figure I-3: représentation schématique d'une membrane sélective.

Les techniques de dialyse qui ont permis d'effectuer les premières séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant. Cette approche a donné lieu au développement de :

- ✓ L'hémodialyse qui désigne l'élimination des substances toxiques du sang à l'aide d'une membrane ;
- ✓ L'électrodialyse qui consiste en une séparation à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres.

Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, microfiltration / ultrafiltration, nanofiltration) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse. Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différents) associés, possédant une structure asymétrique: une couche fine (d'épaisseur environ 50 μ m) supportée par une couche plus épaisse (>100 μ m) (Remigy J. C and Desclaux S., 2007, Berleand J.M. et Juery C., 2002).

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par (Lü S. M., 1994 ; Aptel P. et al, 1996).

- ✓ le fluide à traiter ; le fluide traité (une solution à dépolluer, une eau à dessaler...) , la membrane.
- ✓ Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre spontanément vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système.
- ✓ Ces méthodes sont indépendantes des réactions chimiques, car elles ne différencient pas les ions en solution et le solvant. Il n'est pas nécessaire de former des espèces chimiques données.
- ✓ A la fin du traitement de recyclage, on doit obtenir le même produit, pour pouvoir le réinjecter facilement dans le circuit, il ne doit subir aucune transformation chimique. Pour les procédés de récupération, la forme finale doit être facilement Contrôlables.
- ✓ Les procédés classiques donnent naissance à des boues qui doivent être déshydratées et conditionnées, alors que les procédés à membrane conservent la forme initiale de ces produits.
- ✓ Sur le plan énergétique, ces méthodes de séparation sont assez économiques, Elles n'utilisent qu'une énergie de pompage (cas de l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la piézodialyse) ou une énergie électrique (électrodialyse).
- ✓ Ces méthodes présentent généralement l'intérêt de concentrer toutes les espèces présentes dans la solution, sans spécificité. Pour l'osmose inverse, par exemple et dans le cas de traitements employant des adjuvants, on n'observe aucune perte, les membranes arrêtant aussi bien le métal que l'adjuvant. Le solvant traité est pur, le concentrât peut être recyclé.

I.5.2.3 L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions) (Bazerli A. et Esnault L., 2013).

- ✓ Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations des ions métalliques à l'entrée sont relativement faibles (< 500 mg/L), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de 0.05 à 0.1 mg/L. En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates.
- ✓ Le procédé d'échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques.
- ✓ Il a été montré que la performance des résines commerciales est parfois équivalente à celle de certains adsorbants ligno-cellulosiques chimiquement modifiés, comme par exemple les écorces de riz modifiées par l'acide chlorhydrique ou par l'acide tartrique.
- ✓ L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. En cas d'épuration d'effluent chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement (Hubicki. and Kołodyńska, 2012). Par ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes. Ainsi, ces techniques sont parfois regroupées et désignées sous le vocable de « procédé de sorption ».

I.5.2.4 L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, effectivement les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages: elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur (Emilian K. (2001, 2005, 2009)).

A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine de faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différents et le prix relativement élevé des matériaux. Les biosorbants sont trouvés pour jouer le rôle de substitut ou complément aux charbons actifs commerciaux.

I.6.Principaux avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques :

Le tableau (I.3) résume les avantages et les inconvénients des traitements physico-chimiques :

Tableau (I.3) : les avantages et les inconvénients des traitements physico-chimiques :

Procédé	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable ; mise en œuvre relativement simple	Production de boue importante ; faible sélectivité vis-à-vis des polluants
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevé ; production de boue concentrée
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Nécessité de régénérer la résine; coût des solvants de régénération élevé
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et de colorants	Coût relativement élevé ; nécessité de régénérer l'adsorbant

CHAPITRE II

**Généralités sur les procédés
mecanomembranaires et
électromembranaires**

Chapitre II : Généralités sur les procédés mécanomembranaires et électromembranaires

II.1 Introduction

En plus des différentes techniques classiques de traitement des eaux (coagulation, floculation, décantation, filtration sur sable, etc.) qui présentent dans certains cas des inconvénients, on trouve les techniques membranaires de séparation qui ont des spécificités particulières. Elles constituent une classe de séparations fines, utilisées principalement dans le cadre de potabilisation des eaux de surfaces. Ces techniques peuvent être réalisées selon deux types de procédés : mécano et électro membranaires.

II.2 Les Procédés Mécanomembranaires

Actuellement, il y a quatre principaux procédés mécanomembranaires qui sont utilisés pour produire de l'eau potable ; à savoir la Micro Filtration (MF), l'Ultra Filtration (UF), la Nano Filtration (NF) et l'Osmose Inverse (OI). Ces procédés sont tous des procédés où la force motrice de transport à travers la membrane est un gradient de pression. Les membranes de MF, de UF, de NF et d'OI diffèrent par leur structure poreuse et donc par la taille des particules et des molécules qui peuvent être retenues ([Remigy and Desclaux, 2007](#)).

II.2.1 Microfiltration (MF)

Elle peut être définie comme étant un procédé de séparation liquide / solide. Le mécanisme est basé exclusivement sur l'effet tamis (taille) et rend possible la rétention des particules en suspension ou de bactéries dont la taille se situe entre 0.1 et 10 μm . Les pressions appliquées sont de l'ordre de quelques dixièmes de bar pour éviter un colmatage important. Les procédés de MF sont largement utilisés dans les industries chimique, alimentaire, pharmaceutique, etc. A titre d'exemple d'application dans l'industrie pharmaceutique, on cite la microfiltration des solutions de protéines (par exemple des virus ou l'enlèvement de l'ADN) et le traitement du sang pour la séparation du plasma ([Järup, 2003](#) ; [Fenglian and Wang, 2011](#)).

II.2.2 Ultrafiltration (UF)

La taille des pores des membranes d'UF est moins élevée que celles des membranes de MF et plus élevée que celles des membranes de NF quoiqu'il y ait des chevauchements entre les domaines de l'UF et ceux de la MF et de la NF (les limites ne sont pas clairement établies). Les Seuils de Coupure (SC) des membranes d'UF se situent entre 1000 et 100 000

Da. La pression d'opération en UF reste assez basse (50-500kPa) et les flux de perméation sont moins élevés qu'en MF. Les membranes d'UF permettent d'enlever les colloïdes, les particules, et les macromolécules. Etant donné la taille des pores des membranes d'UF, qui se situe entre quelques nm et une centaine de nm, certaines membranes d'UF (dans le domaine qui est le plus proche de la NF) sont capables d'enlever aussi les virus et possiblement une partie de précurseurs des trihalométhanes (THM) et une partie de la couleur quoique cela ne soit pas très documenté dans la littérature scientifique (Maurel, 1989; Fadel, 2006; Remigy and Desclaux, 2007).

II.2.3 Nanofiltration

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus (Berland ,2002 ; Remigy and Desclaux, 2007).

II.2.4 Osmose inverse

Le procédé d'osmose inverse (figure II-1) utilise une membrane semi-perméable afin de séparer les solides dissous, la matière organique, les virus et les bactéries de l'eau. Le procédé est dit "inverse" car il nécessite une pression suffisante pour 'forcer' l'eau pure à passer à travers la membrane. Ce procédé abouti à de très bons résultats, car il peut éliminer de 95 à 99% des particules solides dissoutes et 99% des micro-organismes (Cun, 2000 ; Berland ,2002).

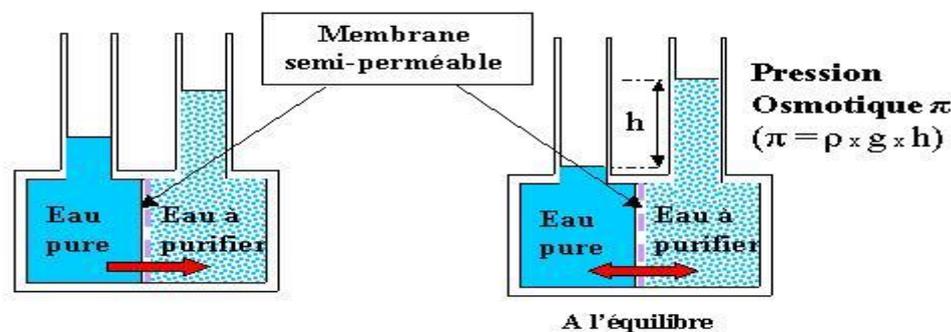


Figure II-1: principe de l'osmose inverse (Cun, 2000).

La figure (II.2) permet de situer les différentes techniques par rapport à la taille des pores des membranes utilisées et par rapport à quelques exemples connus des composés présents dans les eaux. En général, un procédé comprend plusieurs opérations. Pour cela, Le terme d'opération membranaire est plus approprié que celui de procédé membranaire.

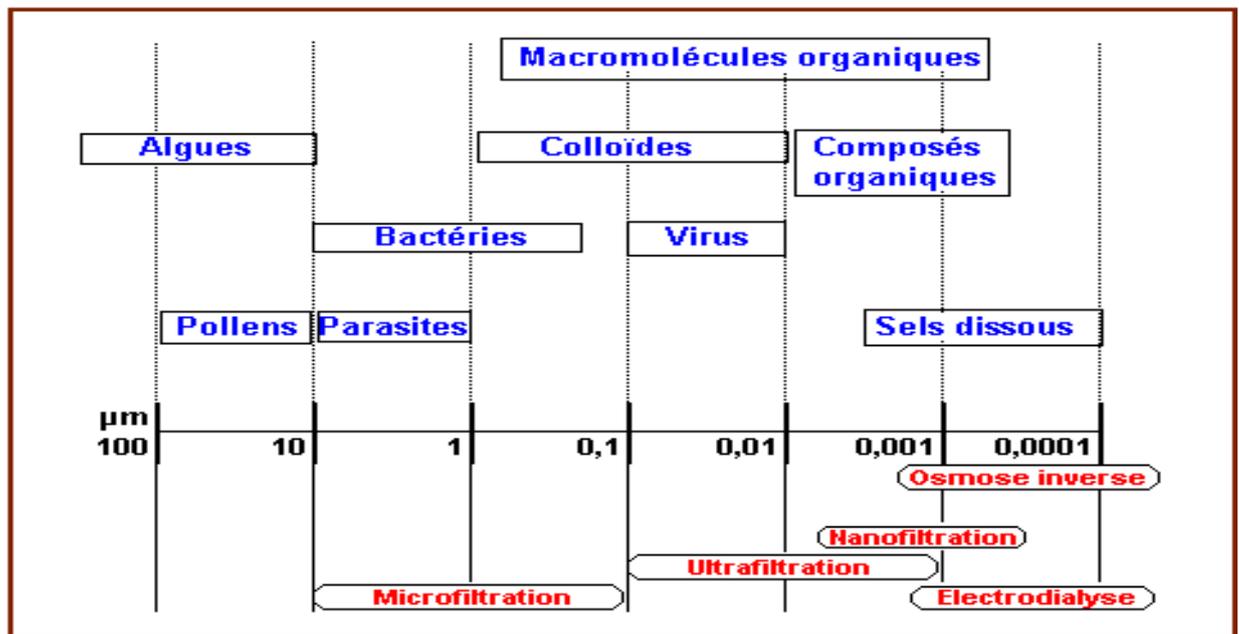


Figure II-2: Polluants rencontrés dans les eaux et principales technique pour les éliminer D'après (Pontie, 2001; Tazi-Pain et al., 1992).

II.2.5. Limitations des techniques membranaires

Les techniques membranaires sont, on l'a vu précédemment, avantageusement utilisables dans une grande variété d'opérations liées à la séparation tant liquide/solide que solide/gaz ou gaz/gaz. Ces techniques posent par contre toujours certains problèmes quant à leurs choix et leur utilisation (Espinasse, 2003).

D'autres conséquences directes ou indirectes du colmatage sont une diminution de la durée de vie des membranes avec des lavages plus fréquents, et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et une production plus élevée d'eaux usées, et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membranes causée par le colmatage (Rautenbach and Albrecht, 1989; Song and Elimelech, 1995).

II.2.6. Phénomène de polarisation de concentration

Le rejet des espèces présentes dans l'eau par une membrane semi-perméable provoque une accumulation de ces espèces au voisinage de la surface de la membrane. Cette accumulation induit un gradient de concentration entre la surface de la membrane et la

solution. Suivant la théorie du film, ce gradient de concentration va augmenter jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre le flux convectif transféré à travers la membrane sous l'action d'un gradient de pression et le flux du rétrotransfert sous l'action d'un gradient de concentration de la couche limite vers la solution. Cette couche limite est appelée couche de polarisation de concentration (Figure II-3) (Song and Elimelech, 1995).

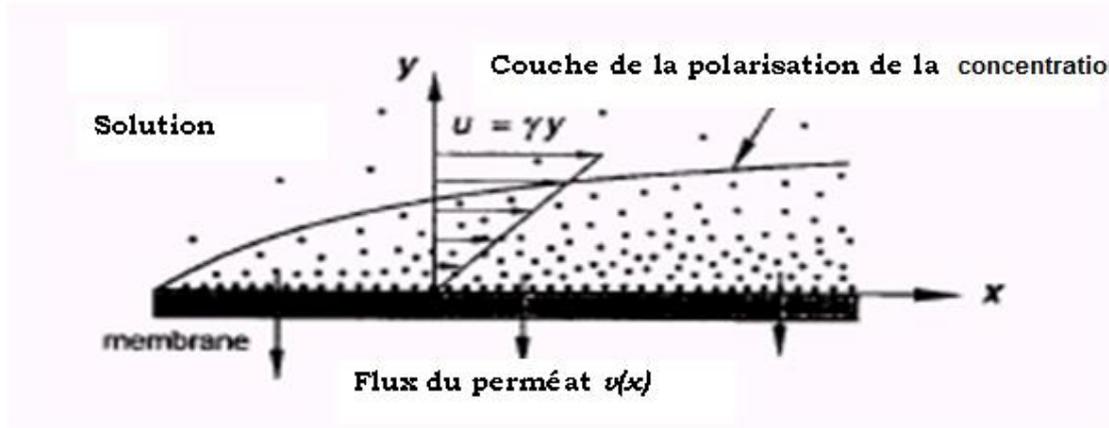


Figure II-3: Représentation schématique de la couche de polarisation de concentration
(Rautenbach and Albrecht, 1989).

II.2.7. Colmatage des membranes

Le colmatage est défini par l'IUPAC (Koros and al. 1996) par le processus ayant pour résultat la perte de performance d'une membrane : il résulte du dépôt de matières en suspension, de substances colloïdales ou dissoutes à la surface externe de la membrane, contribuant ainsi à un bouchage total ou partiel de l'ouverture des pores, ou encore à l'intérieur des pores.

Pour réduire les effets du colmatage, sur les performances de séparation membranaire, nous citons quelques procédés qui souvent utilisés, tels que le prétraitement de la solution d'alimentation, la sélection judicieuse de matériau de membrane, le réglage approprié de paramètres de fonctionnement et l'utilisation de promoteurs de turbulence (Khirani, 2007).

II.3 Techniques électromembranaires

Les techniques électromembranaires voient depuis quelques années leur champ d'applications potentielles s'élargir de façon importante. Ceci s'explique par l'apparition sur le marché de nouvelles générations de membranes, notamment anioniques et bipolaires, présentant une résistance chimique améliorée. Parmi ces techniques électromembranaires on distingue principalement (Pourcelly, 2000 ; Strathmann, 2004 ; Tanaka, 2007) :

- l'électrodialyse à membrane bipolaire (EDBP),
- l'électro-électrodialyse ou électrolyse à membrane (EED),
- l'électrodéionisation (EDI),
- l'électrodialyse (ED) dite conventionnelle.

II.3.1 Electrolyse à membranes bipolaires(EDBP)

Les membranes bipolaires (Figure II-4) sont constituées d'une face perméable aux anions et d'une face perméable aux cations. Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau présente au cœur de la membrane est dissociée en ions H^+ et OH^- générés respectivement par les faces cationiques et anioniques. On peut ainsi dissocier un sel en un acide et une base correspondante (Lu, 2010).

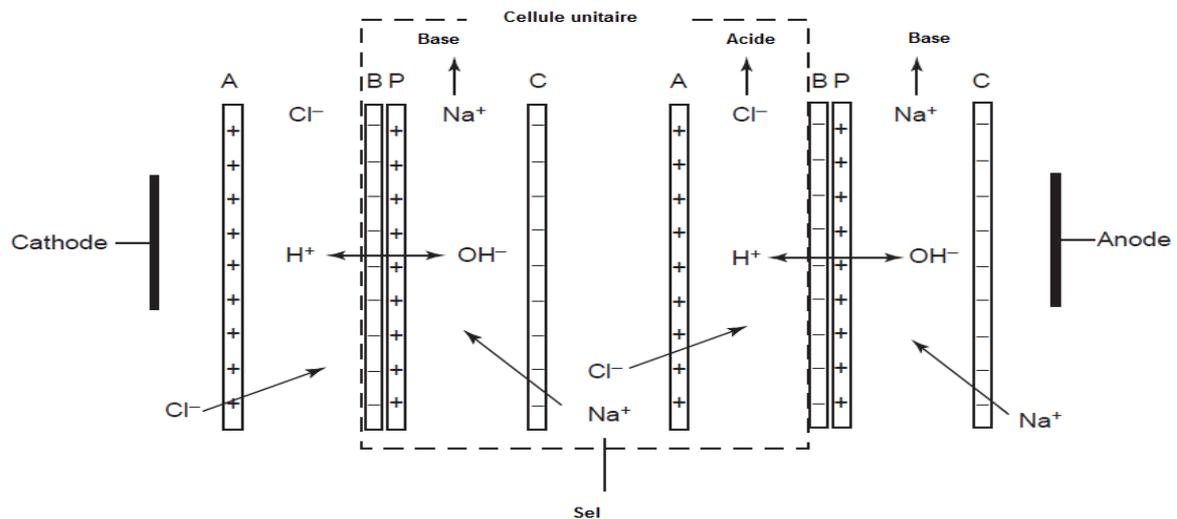


Figure II-4: Représentation schématique d'une électrodialyse à membranes bipolaires
(Strathmann, 2010).

II.3.2 L'électro-électrodialyse ou électrolyse à membrane (EED)

L'électrolyse à membrane est la technique électro membranaire dans laquelle on couple les effets d'une électrodialyse (migration d'ions à travers une membrane semi-perméable) à ceux d'une électrolyse (réactions aux électrodes) (Figure II-5).

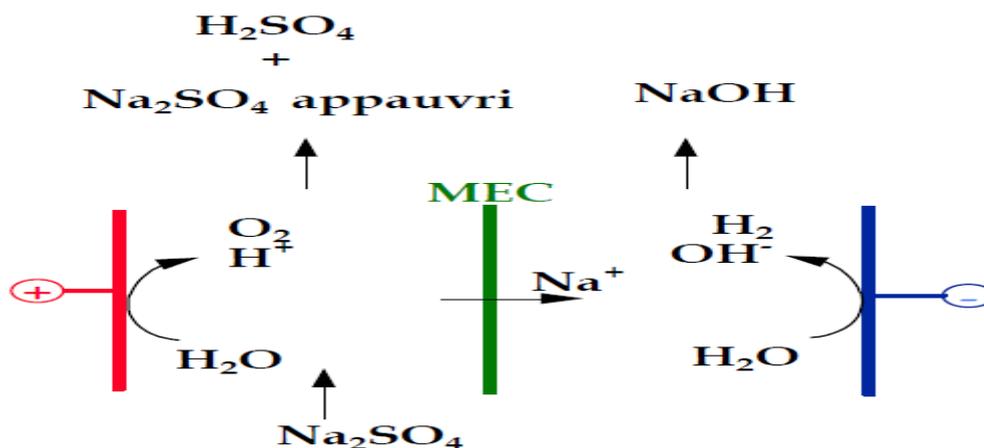


Figure II-5: Représentation schématique d'une électro-électrodialyse (Moçotéguy, 1999).

II.3.3 Électrodéionisation

L'électrodialyse possède certaines limites intrinsèques, comme la polarisation de concentration. On peut améliorer ce procédé en ajoutant dans les compartiments de dilution un matériau poreux échangeur d'ions qui augmentera la conductivité du milieu. L'efficacité du procédé pour le traitement des solutions diluées est alors améliorée. Cette technique est souvent utilisée pour obtenir de l'eau ultra pure. Mais elle est également utilisée pour la désalinisation des jus de fruits (Machuca and al. 2014). Le principe de l'électrodéionisation pour la production de l'eau pure est schématisé sur la figure II.6 (Strathmann, 2010).

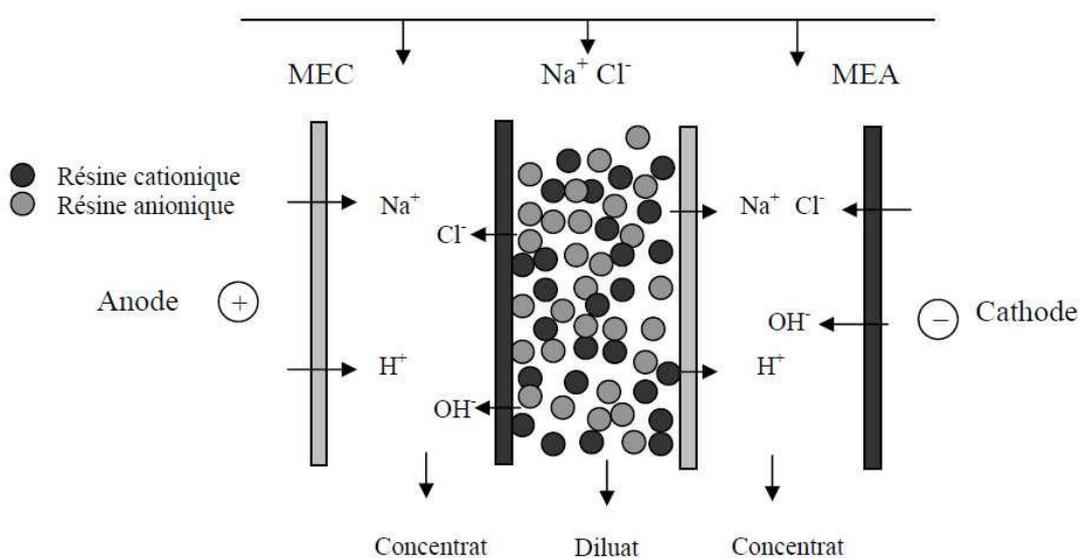


Figure II-6 : Principe de L'électrodéionisation (Strathmann, 2010).

II.3.4 Electrolyse conventionnelle

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est perméable ; l'électrodialyse désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable sous l'effet d'un champ électrique (Chao and Liang, 2008).

II.3.4.1 Historique

Le premier équipement commercialisé basé sur la technologie de l'électrodialyse (ED) a été développé dans les années 1950 pour déminéraliser l'eau saumâtre (Juda et McRae, 1950; Winger et al 1953). Depuis, l'ED a progressé rapidement en raison de l'amélioration des propriétés de la membrane échangeuse d'ions et ce développant de meilleurs matériaux de construction et en améliorant la technologie des procédés.

Durant les années 1960 l'ElectroDialyse Inverse (EDI ; en anglais RED : Reverse ElectroDialyse) a été introduit, pour éviter les problèmes d'encrassement organiques (Mihara et Kato, 1969). Au cours des vingt dernières années l'EDI a gagné une réputation comme un processus de dessalement membranaire qui fonctionne économiquement et de manière fiable sur les approvisionnements en eau de surface, eau recyclée et certaines applications industrielles spécifiques (Valero and al., 2011).

En termes d'installations actuellement implantées, la plus importante application de l'électrodialyse reste celle de la production d'eau potable à partir d'eau saumâtre, 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 000000 m³ /jour**, ce qui correspond à 1,5 million de m² de membrane implantée (Singlande, 2006 ; Ortiz and al., 2005).

II.3.4.2 Membranes échangeuses d'ions

L'électrodialyse (ED) utilise des membranes contenant des groupements chargés, attachés aux squelettes du polymère de la membrane. Deux types de membranes échangeuses d'ions sont utilisées dans l'ED : membranes homopolaires portant des charges de même signe fixées et membranes bipolaires et portant des charges positives et négatives fixées situées sur chaque côté de la membrane (Strathmann, 2004). La figure II-7 présente un schéma d'une membrane échangeuse de cations (Bribiesca, 2005).

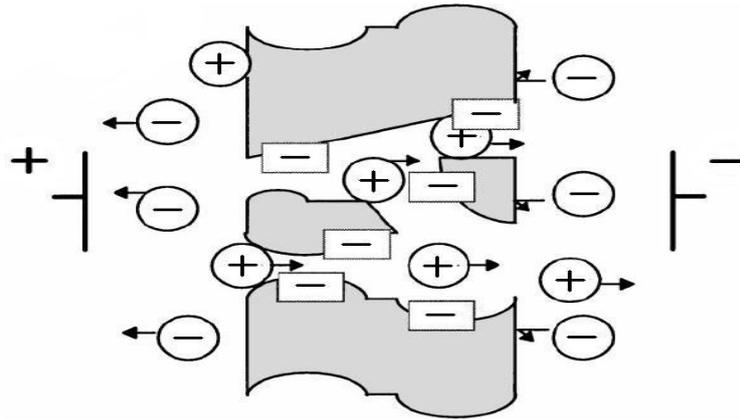


Figure II-7 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cations dans un électrolyte sous l'action d'un champ électrique, ainsi que des groupes ioniques fixés à la membrane [-], les co-ions (-) et les contre-ions (+) (Bribiesca, 2005).

Une Membrane Echangeuse d'Ions (MEI), appelée aussi membrane perméable aux ions ou membrane ionique, est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, sur lequel sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés ou ionisables appelés aussi des ions fixes, neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés contre ions. Ce sont les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane ; s'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Les co-ions sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts à travers la membrane. Les contre ions et les co-ions sont les ions composants de l'électrolyte, une structure schématique d'une telle membrane (MEC) homopolaire est représentée sur la Figure II-8. Sous un champ électrique appliqué, la MEC portant des groupes d'échange sulfonique (SO_3^-) permet principalement le transport des contre-ions (Strathmann, 2004 ; Tanaka, 2007).

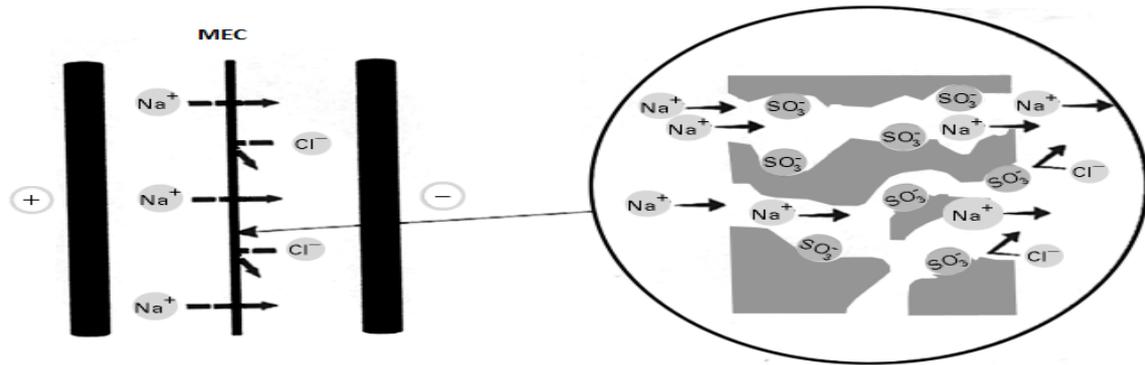


Figure II-8 : Schéma de processus de transport de contre-ions (Na^+) à travers une membrane (Pourcelly, 2000).

II.3.4.3 Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions

Les propriétés les plus souhaitables pour les membranes échangeuses d'ions sont les suivantes (Długolecki and al, 2008; Aimar et al. 2010) :

- une haute perméabilité vis-à-vis des contre-ions, seulement,
- une faible résistance électrique ; et par conséquent elle doit avoir une haute perméabilité aux contre-ions,
- une bonne stabilité mécanique et un faible degré de gonflement dans des solutions diluées,
- une haute stabilité chimique sur toute la plage du pH, et en présence d'agents oxydants et les solvants organiques.

II.3.4.4 Principe de fonctionnement d'électrodialyse

Le principe de fonctionnement de l'électrodialyse conventionnelle est illustré sur la figure II-9, qui montre une série de membranes échangeuses d'anions et de cations disposés en un motif alterné, entre les deux électrodes. Notons qu'en pratique ces membranes sont équipées également de joints écarteurs constituant ainsi des cellules individuelles (voir dispositif expérimental, chapitre 4). Si une solution d'électrolyte est pompée à travers ces cellules et un potentiel électrique entre les électrodes est établi, les cations migrent vers la cathode (Balster, 2006). Ils passent à travers la membrane échangeuse de cations (MEC), et de la même façon les anions migrent vers l'anode en passant à travers la membrane échangeuse d'anions (MEA). Le résultat global est que l'électrolyte, à savoir un sel ou un acide ou une

base est concentrée dans des compartiments alternés, tandis que les autres solutions sont épuisées de composants ioniques (Cun, 2000).

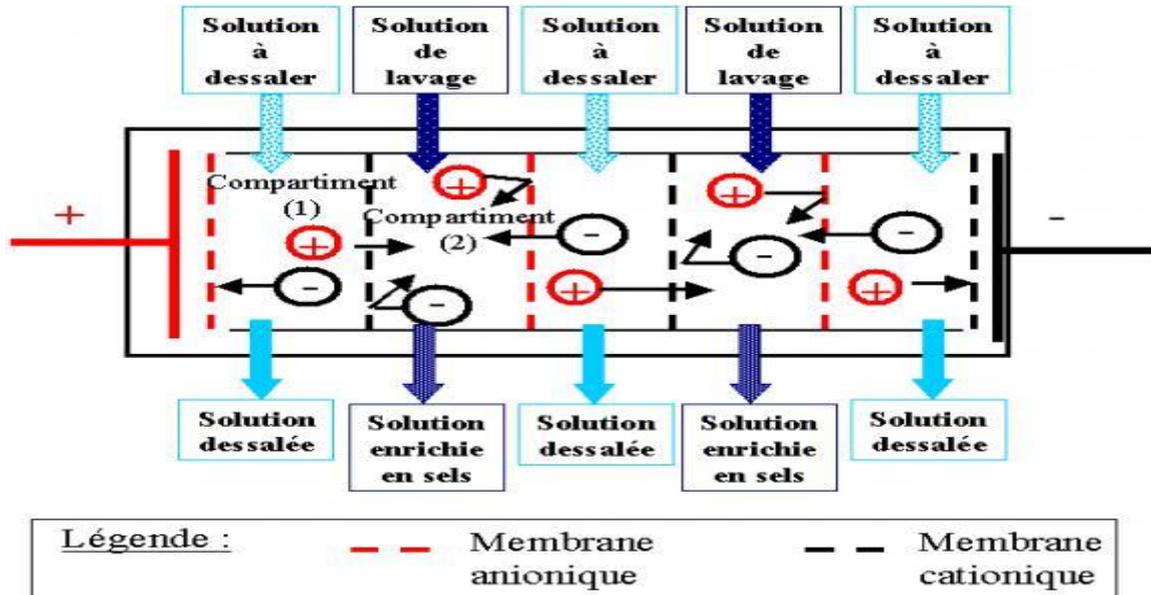


Figure II-9 : Cellule élémentaire d'électrodialyse du type épuration-reconcentration (Cun, 2000).

II.3.4.5 Configurations d'Electrodialyse

Trois configurations sont possibles, à deux, trois et quatre compartiments.

II.3.4.5.1 Electrodialyse à 2 compartiments

Dans ce procédé, on a une succession de compartiments alternativement séparés par des membranes échangeuses d'anions (MEA) et des membranes échangeuses de cations (MEC) dont le principe est de faire passer une solution à traiter, à travers les deux compartiments (cellule pair), et suite à la migration des ions sélectivement à travers les deux membranes MEA et MEC, on obtient à la sortie deux courants, l'un concentré (concentrât) et l'autre dilué (diluât) (figure II-10). En pratique, un électrodialyseur peut être composé de plusieurs milliers cellules.

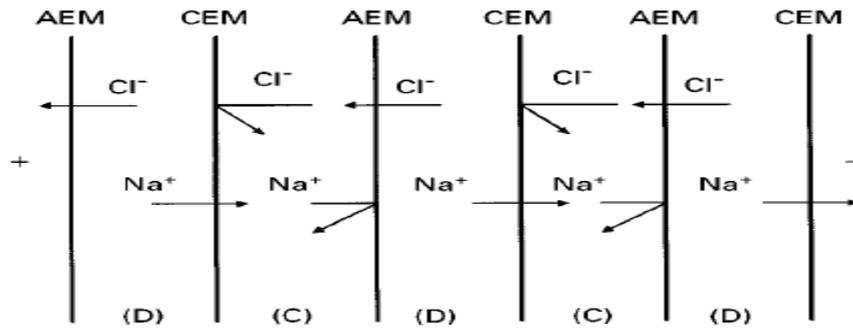
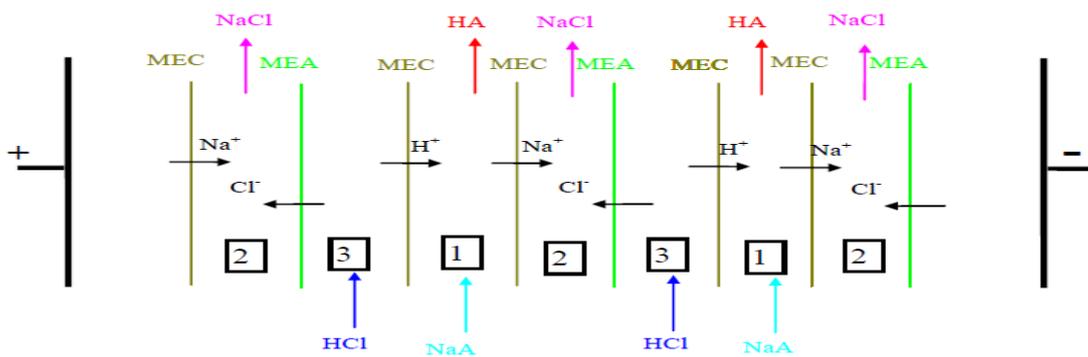


Figure II-10 : Cellule d'électrodialyse à 2 compartiments (Pourcelly, 2000)

II.3.4.5.2 Electrodesalysation à 3 compartiments

Ce procédé permet de convertir un sel d'acide faible NaA en l'acide HA. Dans ce type de configuration, on a 3 types de compartiments : les compartiments de concentration et de dilution, comme pour la configuration à 2 compartiments, et un compartiment de conversion (qui peut être anionique si l'ion échangé est un anion ou cationique si c'est un cation) (Moçotéguy, 1999). La Figure II-11 suivante illustre le principe de fonctionnement :



1 : Circuit de conversion cationique. 2 : Circuit de concentration. 3 : Circuit de dilution.

Figure II-11 : Cellule d'électrodialyse à 3 compartiments.

II.3.4.5.3 Electrodesalysation à 4 compartiments

Ce procédé permet de réaliser des conversions chimiques du type $C_1A_1 + C_2A_2 \rightarrow C_1A_2 + C_2A_1$, appelées électrométathèses. Dans cette configuration, on a deux compartiments de concentration et deux compartiments de dilution (Moçotéguy, 1999) (figure II-12).

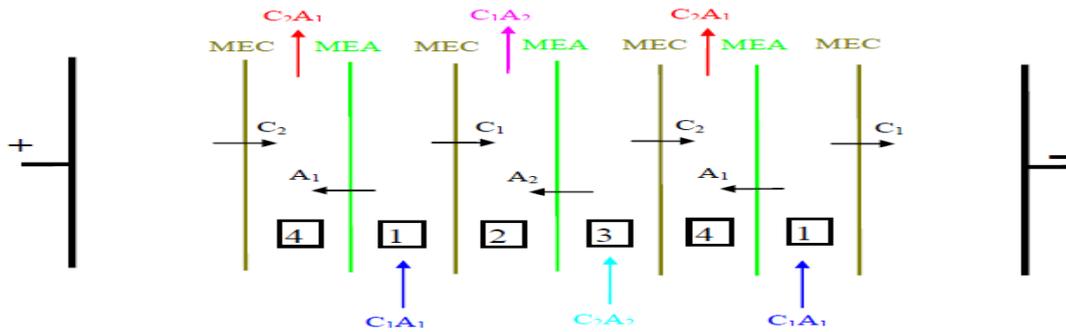


Figure II.12 : Cellule d'électrodialyse à 4 compartiments ; 1 et 3 : Circuits de dilution, 2 et 4: Circuits de concentration.

II.3.4.6 Modes de fonctionnement

Il existe plusieurs modes de fonctionnement peut être réalisés, par exemple fonctionnement en continue, discontinue, semi continue ou avec recirculation partielle ou totale (figure II.13). Le choix d'une mode de fonctionnement se fait essentiellement selon les concentrations des solutions initiales et celles désirées à la sortie, sans oublier les aspects économiques et autres (Moçotéguy, 1999).

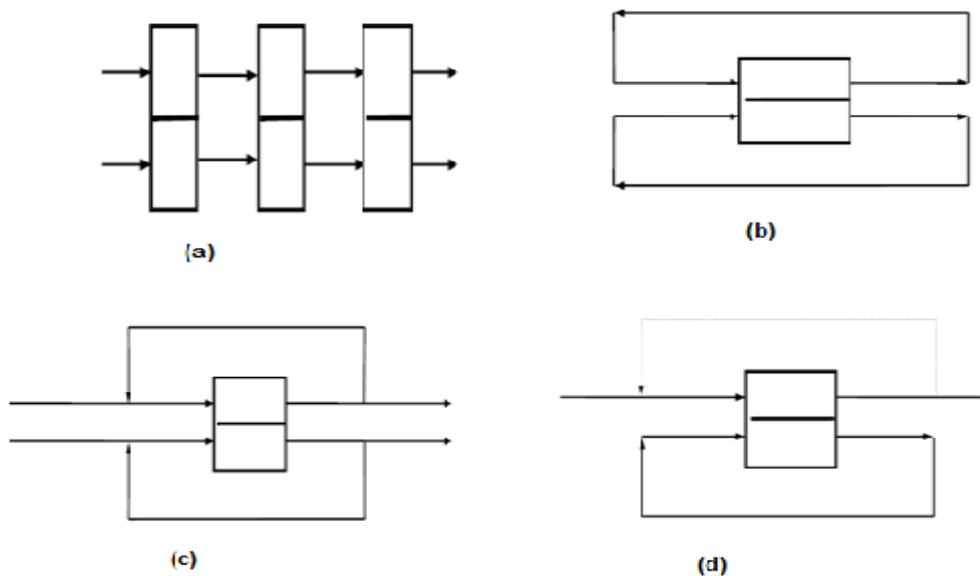


Figure II.13 : Schémas de différents modes de fonctionnement d'un électrodialyseur, (a) continue, (b) discontinue, (c) recyclage partiel, (d) semi-continu.

II.3.4.7 Dimensionnement de l'électrodialyseur

Le dimensionnement est lié à la capacité moyenne d'épuration (g/h). Ce paramètre qui caractérise les performances de l'installation dépend de plusieurs paramètres, tels que :

- l'électrolyte,
- La mobilité des ions,
- Les électrodes,
- La durée du traitement,
- La nature et la surface active des membranes,

II.3.4.8 Application de l'électrodialyse

Électrodialyse est un processus à maturité qui est appliquée depuis plus de 50 ans sur une grande échelle industrielle pour la production d'eau potable à partir de sources d'eau Mais, plus récemment, l'électrodialyse en combinaison avec des membranes bipolaires ou avec des résines échangeuses d'ions a trouvé un grand nombre de nouveaux des applications intéressantes dans l'industrie de processus chimique, dans l'industrie des aliments , ainsi que dans le traitement des eaux usées et la production d'eau industrielle de haute qualité saumâtre.

Enfin de nombreux procédés sont proposés depuis une dizaine d'années pour contribuer au recyclage d'effluent de tannerie, de bains acides, d'eau de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques ([Doulbeau, 1991](#); [Mohammadi and Sadrzadeh, 2009](#)).

Dans tous les cas, l'électrodialyse semble utilisée sur le principe du "tout" ou rien". Cela signifie que si l'opération est un succès l'ED est utilisé industriellement. Dans le cas contraire, il est rare que l'on cherche à remédier aux problèmes rencontrés même si on peut le faire : on préfère essayer une autre méthode. Par ailleurs, souvent seules les performances globales du procédé sont étudiées en termes de rendement énergétique, d'efficacité de déminéralisation sur l'effluent présenté. Les transpositions vers d'autres fluides ne sont pas exposées. Enfin, l'ED semble souvent considérée comme un système "boite noire" en pratique. Les théories sur la technique sont rarement illustrées ([Voilleau, 1999](#)).

II.3.4.9 Limites de l'électrodialyse

En application pratique électrodialyse est affecté par la polarisation de concentration et par l'utilisation incomplète du courant. Les deux phénomènes influent sur l'efficacité du processus.

II.3.4.9.1 Polarisation de concentration et limitation de la densité du courant

La polarisation de concentration se produit dans tous les processus de séparation de masse est le résultat de modifications des propriétés de transport de masse à une interface, cette polarisation de concentration dans l'électrodialyse entraîne une accumulation des ions sur la surface de la membrane tournée vers la cellule de concentré qui peut conduire à une précipitation du sel lorsque la concentration dépasse la limite de solubilité d'un sel (Strathmann, 2010).

Dans l'électrodialyse, la séparation des ions est le résultat de différences de leurs nombre de transport en solution et dans les membranes. A la surface d'une membrane échangeuse d'ions en regard de la diluer la concentration de contre-ions est réduite. En Electrolyse la polarisation se traduit par le changement de la valeur de la différence de potentiel (d.d.p) d'équilibre de la cellule. Lorsque le terme est utilisé dans ce sens, il est équivalent à la " surtension de concentration» (Pourcelly, 2000 ;Strathmann, 2010).

L'électrodialyse ne doit être appliquée qu'aux composants ioniques entre les deux seuils de concentration minimum et maximum, pour éviter la cristallisation ou un trop grand résistance ohmique. Il ne faut pas essayer de dépasser la valeur des courants limites : des phénomènes secondaires comme le colmatage (obstruction des pores) peuvent créer des évolutions irréversibles sur les membranes et sur la solution (Bribiesca, 2005).

La densité de courant limite (DCL) est la première valeur à laquelle le courant est limité par la diffusion dans la couche limite. Une fois atteinte, la concentration des ions à la surface des membranes en contact avec le diluat devient proche de zéro. La DCL est proportionnelle à la concentration d'ions dans le diluat et au coefficient de transport de masse (Figure II-14). Ce dernier est déterminé principalement par la vitesse du fluide et la géométrie de la cellule (Cowan et Brown, 1959). La DCL d'un système d'ÉD peut être déterminée selon la méthode de Cowan et Brown (1959). Cependant, la valeur de DCL n'est pas fixe pour toute la durée du traitement et varie selon la concentration d'ions dans le milieu. Lorsque la valeur de DCL est dépassée, l'efficacité du procédé diminue considérablement. Cette baisse de performance est causée par une augmentation de la résistance électrique, qui mène à une altération sévère du pH liée à la dissociation de molécules d'eau principalement à l'interface solution-membrane anionique (Krol, 1997;Bribiesca, 2005).

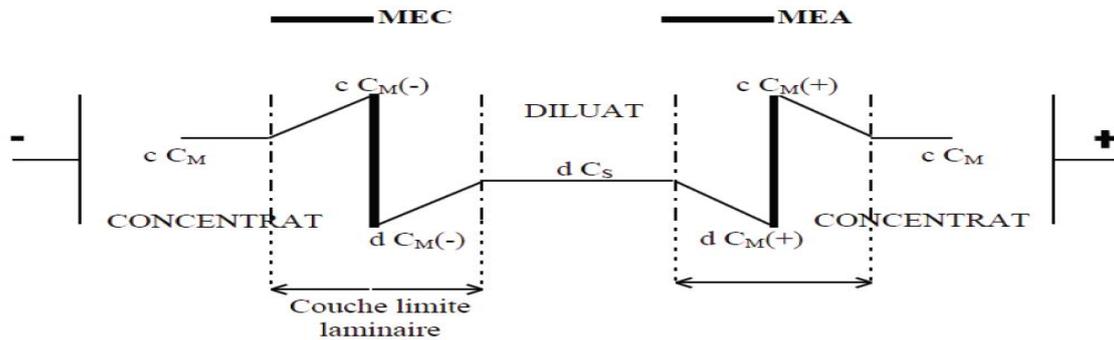


Figure II-14 : Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique (Voilleau, 1999).

Le concept de limitation de la densité de courant est illustré sur la figure II-15, Initialement, la densité de courant augmente proportionnellement à l'augmentation de la tension, indiquant que le courant ne soit pas limitée par la concentration des ions dans la couche limite de la membrane. Comme les ions sont épuisés dans la couche limite, un point est atteint où augmentation de la tension ne produit une augmentation proportionnelle de courant, et le graphique devient curviligne. La densité de courant limite est atteinte lorsque la densité de courant ne pas augmenter avec l'augmentation de tension due à la résistance à travers la couche limite de diffusion d'ions épuisée. Au-delà de la densité de courant limite, le courant augmente à nouveau lorsque la tension augmente parce que l'eau est dissocié et le courant est transporté par des ions H^+ et OH^- (Singlande, 2006).

La valeur de la densité de courant limite dépend de la concentration des ions dans l'eau, la géométrie de la cellule et des conditions hydrodynamiques dans les canaux entre les membranes d'ED. les membranes dans l'électrodialyseur sont séparées par une grille entretoise, et la largeur de l'espacement détermine la largeur du canal. La densité du courant limite augmente avec l'augmentation de la concentration des ions dans l'eau et que l'épaisseur de la couche limite de la membrane diminue. L'épaisseur de la couche limite est affectée par la vitesse du canal et de la géométrie de la pièce d'écartement (Bribiesca, 2005).

Comme la vitesse augmente, l'écoulement devient plus turbulent provoquant une diminution de l'épaisseur de la couche limite et une augmentation de la densité de courant de limitation. L'augmentation de vitesse d'écoulement, cependant, réduit également le temps de séjour à travers l'empilement et le temps disponible pour le transfert d'ions.

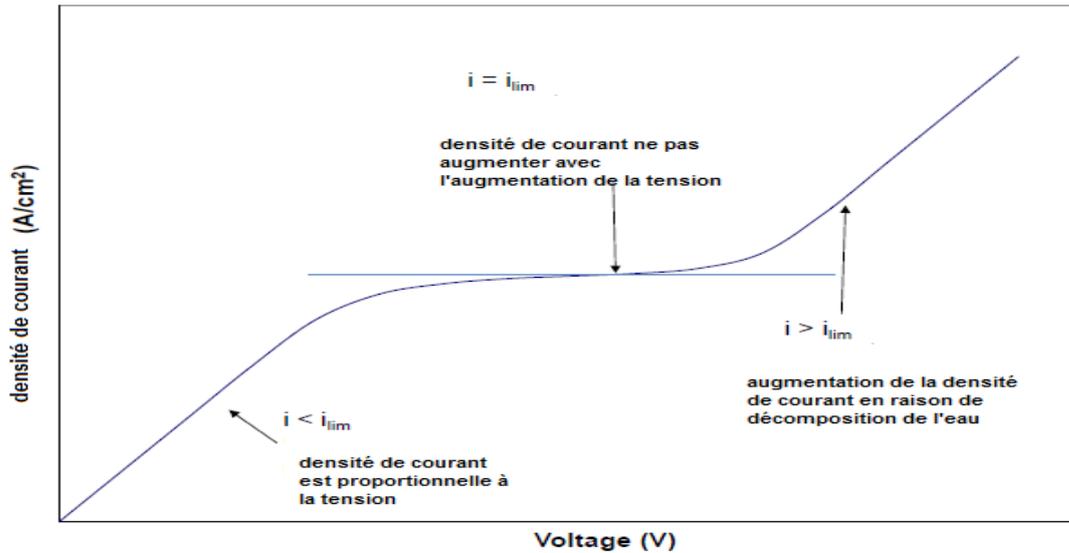


Figure II-15: Densité de courant limite (Voilleau, 1999; Black and Veatch, 2015; Oulmi, 2014).

II.3.4.10 Avantages et inconvénients de l'électrodialyse

L'avantage de l'électrodialyse par rapport à l'osmose inverse est : des taux élevés d'eau de récupération, longue durée de vie des membranes, un fonctionnement à des températures élevées jusqu'à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,

L'électrodialyse est économe en énergie, et permet une économie d'apport de matière, tout en limitant les rejets d'effluents. En effet, les bains de traitement ne sont plus purgés, ce qui permet d'économiser la quantité de produits entrant dans les bains.

Le rendement total de l'électrodialyse peut être abaissé par des fuites électriques se produisant au niveau de l'empilement des membranes ou des rampes d'alimentation des solutions.

Au cours d'un transfert ionique prolongé au travers des membranes échangeuses d'ions, des phénomènes abaissant les performances de l'électrodialyse peuvent se produire (baisse du rendement, accroissement de la résistance électrique) et provoquer une altération irréversible des Membranes (Voilleau, 1999).

Ces phénomènes sont désignés sous le vocable général de colmatage, et peuvent être résolus par : le traitement des membranes par des cycles de lavages.

L'inconvénient de l'électrodialyse par rapport à l'osmose inverse est que En particulier, les concentrations en ions fer et de manganèse doit être maintenue en dessous de $0,3$ et 0.05mgL^{-1} (Bourgogne, 2004).

II.3.4.11 Prétraitement d'ED

Souvent, il est nécessaire d'effectuer un prétraitement avant l'électrodialyse car les solides en suspension avec un diamètre supérieur à 10 μm doivent être éliminés pour ne pas risquer de boucher les pores de la membrane. Seuls les ions sont éliminés dans l'électrodialyse ; les matières en suspension (MES) ne sont pas arrêtées par le procédé, et ne font qu'encrasser les membranes, d'où la nécessité d'un prétraitement de l'eau pour l'élimination des MES qui sont capables de neutraliser la membrane comme par exemple les anions organiques de grande taille, les oxydes de fer et de manganèse. Ils perturbent l'effet sélectif de la membrane (Dietz and Kulinkina, 2009).

En principe une filtration préalable, bien exploitée, est suffisante. Elle peut être précédée d'une floculation, ceci étant fonction des caractéristiques physico-chimiques de l'eau à traiter. Il est donc nécessaire, pour obtenir une électrodialyse fiable, de procéder à une étude approfondie de l'eau utilisée pour en connaître précisément la composition. De plus, et comme c'est le cas pour tous les traitements des eaux, une analyse ponctuelle est insuffisante, et il est nécessaire de procéder à une campagne d'échantillonnage. Les traitements préalables de l'eau d'alimentation (cela est aussi valable pour le prétraitement de l'osmose inverse) doivent permettre d'éviter les dégradations dues :

- Au colmatage des membranes.
- Aux fortes pressions aux produits oxydants.
- Aux micro-organismes.
- *A la précipitation des sels minéraux.*

Le schéma suivant (Figure II-16) présente un prétraitement d'ED par adsorption :

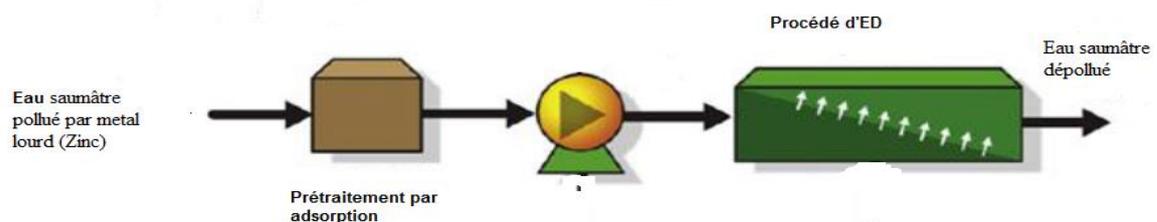


Figure II-16 : schéma d'un prétraitement d'ED par adsorption.

CHAPITRE III

**Prétraitement d'ED avec
l'adsorption sur bentonite
brute ou charbon actif**

Chapitre III : Prétraitement par adsorption avant utilisation de l'ED

III.1 Introduction

D'après la littérature, concernant le traitement de l'eau contenant des métaux lourds par électrodialyse, cette technique est souvent utilisée pour traiter des solutions relativement concentrées en métaux lourds. Notons que dans ces conditions certains problèmes sont engendrés, tels que le colmatage et la polarisation de concentration au niveau des membranes, auxquels il faudrait trouver des solutions. Dans cette étude, avant l'électrodialyse, un processus de prétraitement par adsorption, sur une argile locale et charbon actif, a été préconisé afin de faire baisser les concentrations des ions métalliques. Nos expériences ont été menées en mode batch en utilisant une solution saline chargée Zn^{2+} .

L'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, la température, la concentration de la charge initiale, le pH de la solution initiale et la force ionique sur l'élimination de zinc ont été étudiés.

III.2 Appareillages et méthodes

III.2.1 Appareillages

Les appareils utilisés dans le cadre de cette étude ainsi que leur principe de fonctionnement sont présentés comme suit :

- Agitateur (Jar test) pour faire les essais d'adsorption en Batch
- Conductimètre, model DDSJ-308 A,
- pH-mètre, model HNNA HI 2210,
- Balance analytique, model Scout Pro,
- papier filtre 0.45 μm
- Un thermomètre pour mesurer la température,

III.2.2 Méthode analytique

Le Zinc employé présente la propriété, du fait de sa couleur apparente, d'absorber sélectivement certaines radiations du spectre de la lumière blanche. Cette propriété est utilisée pour mesurer la concentration du Zinc dans l'eau. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons. Le Zinc est dosé par Spectrophotomètre à absorption atomique à l'aide d'un appareil type PinAAcle 900T. Le Zinc est dosé à une longueur d'onde équivalente à 313,9 nm.

- Spectrophotomètre Infrarouge FTIR – 8400 de marque SHIMADZU.
- diffraction des rayons X de marque Bruker AXS D-8.

III.3 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés sont :

- $ZnCl_2$,
- $NaCl$,
- Bentonite brute de Maghnia,
- Charbon actif en poudre,
- Hydroxyde de sodium ($NaOH$) : $M = 40$ g/mole, $C = 1N$,
- Chlorhydrique (HCl): $M = 36.45$ g /mole, $C = 1N$.

III.4 Bentonite utilisée

L'argile utilisée est une bentonite, de couleur blanche, riche en montmorillonite et provenant de Hammam Bouhrara (Maghnia), du Nord-ouest de l'Algérie (Figure III.1). Les caractéristiques de ce matériau (tableau III.1) ont été déterminées par l'Entreprise nationale des produits miniers non ferreux (ENOF).

Tableau III.1 : Caractéristique physico-chimiques de la bentonite de Maghnia

Surface spécifique (m^2/g)	pH	Capacité d'échange d'ions ($m\acute{e}q/100g$)	Cations échangeables ($m\acute{e}q/100g$)			
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
80	6.2	95	30.6	12.8	36.2	9.5



Figure III.1: Bentonite utilisé.

III.4.1 Détermination du point de charge nulle (pH_{PCN}) de la bentonite utilisée

Le protocole expérimental de la détermination du PCN est le suivant :

- 50 mg de l'argile est ajoutée à 50 ml d'eau à différents pH (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.
- La masse de l'adsorbant est agité pendant 24h, on trace la courbe $pH(\text{final}) = pH(\text{initial})$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III .2.

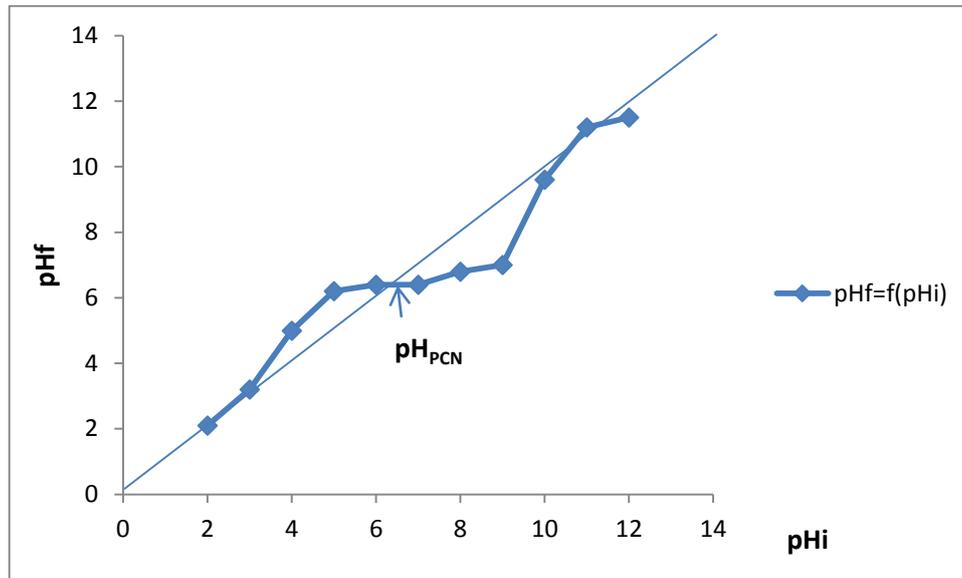


Figure III.2: Graphe montrant le point de charge nulle (pH_{PCN}) de la bentonite utilisée.

D'après la figure III .2 on remarque un quasi stabilité de pH final dans la plage des pH initiaux de 5 à 8, donc le plateau formé par cette constance du pH final peut être accordé au changement de la charge de surface de l'adsorbant du positif vers le négatif et vice versa, la valeur de pH_{PCN} trouvée pour cette bentonite est égale à **6,4**

III.4.2 Spectroscopie infrarouge (IRTF) de bentonite utilisée

On rappelle que la spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels sont situées dans cet intervalle. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux (sites actifs). L'ensemble des bandes d'absorption relatives à la phase argileuse de l'échantillon de la bentonite utilisée sont examinées et le spectre infrarouge correspondant est

présenté dans la figure III.3. L'examen de ce spectre fait apparaître les bandes d'absorption mentionnées dans le tableau III.2.

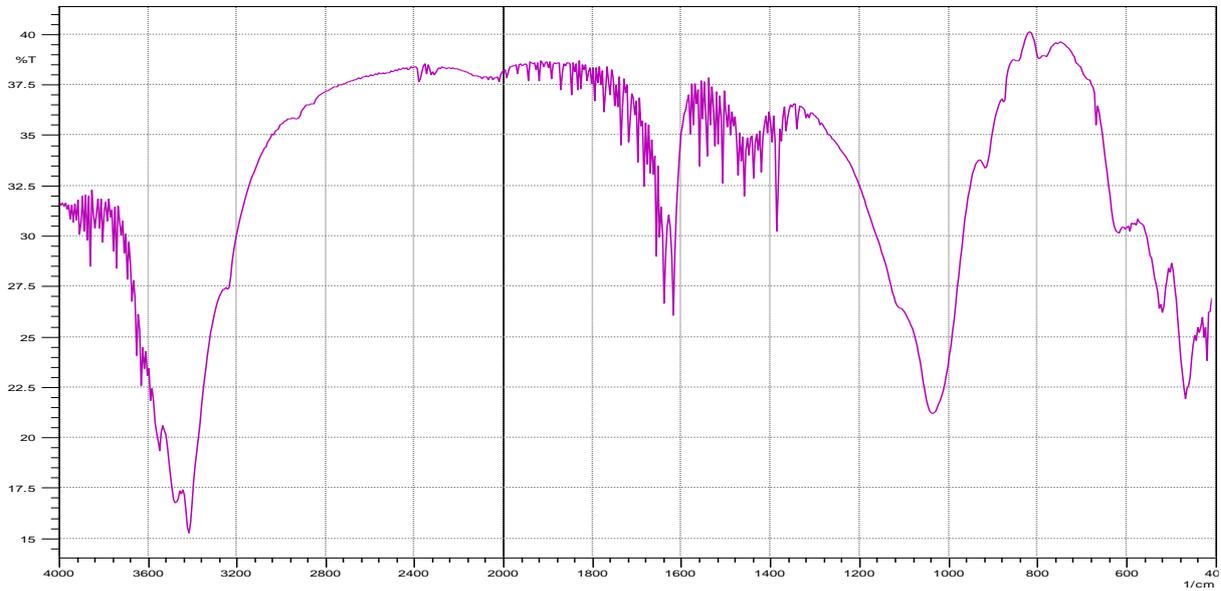


Figure III 3: Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée.

Tableau III.2: Bandes d'adsorption IR de la bentonite utilisée.

Nombre d'onde γ (cm^{-1})	Types de vibrations
3548	al. O—H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)
3480	al. O—H de l'eau
1647	déf. O—H de l'eau adsorbée entre feuillets
1040	al. Si—O
920	déf. Al—Al—OH
840	déf. Al—Mg—OH
440-520	déf. Si—O—AlVI et Si—O—MgVI

al. : allongement, **déf.** : déformation, l'exposant **VI** désigne les métaux situés en position octaédrique.

Les bandes d'absorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si—O, Si—O—Al VI, Si—O—Mg VI, Al—Al—OH et Al—Mg—OH.

III.4.3 Spectre de diffraction des rayons X de la bentonite utilisée

Les analyses réalisées de nos échantillons par diffraction des rayons X sur poudre ont permis d'obtenir les spectres suivants, présentés sur la figure. III.4 :

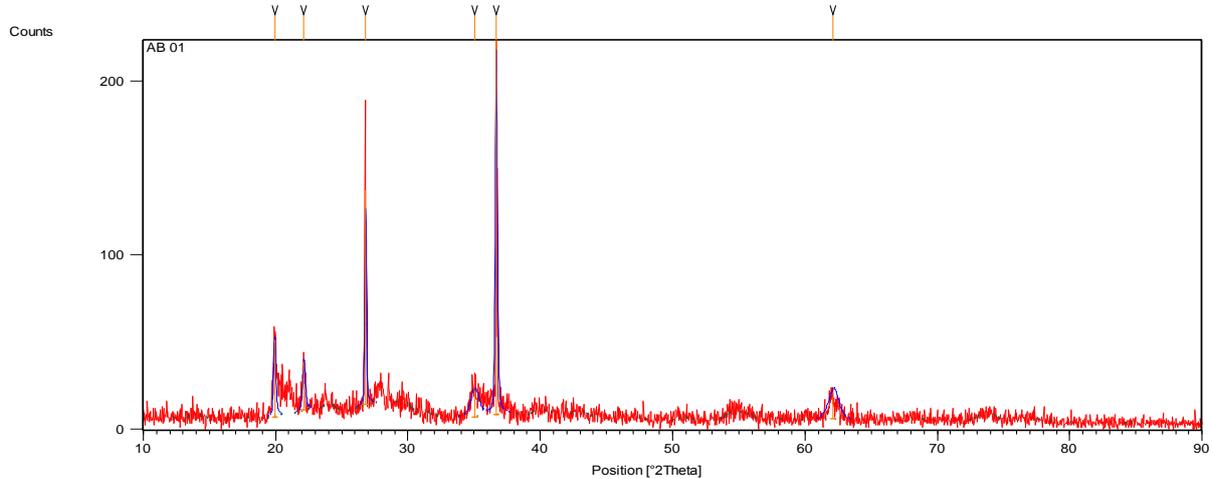


Figure III.4 : Spectre de diffraction des rayons X de la bentonite utilisée.

L'analyse du spectre (figure (III.4)) de la bentonite sodique utilisée montre l'existence des pics caractéristiques suivants :

- **Quartz** ($2\Phi=26,34$),
- **montmorillonite** ($2\Phi=23,67$, $2\Phi= 19,88$, $2\Phi= 29,88$),
- **Illite** ($2\Phi=37$),

III.5 Préparation de la solution mère de zinc

Nous avons préparé une solution mère de 1000 mg de $ZnCl_2$ et de 3g NaCl dans 1L d'eau distillée. Ensuite, nous avons procédé à la préparation des différentes solutions diluées à partir de cette solution mère.

III.6 Caractérisation du charbon actif

Pour l'élimination du zinc, nous avons réalisé plusieurs essais en utilisant un charbon actif en poudre (Riddell–de Haen) de granulométrie 20 μm et de surface spécifique égale à 658 m^2/g (Figure III.5).

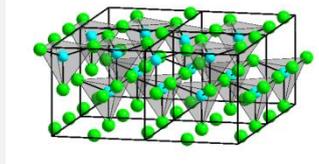


Figure III.5: Charbon actif en poudre utilisé.

III.7 Paramètres physico-chimiques du Zinc

Les principales caractéristiques du chlorure de zinc sont données par le tableau III.3 (Fillaux C., 2004 ; Harry P. et al., 1989).

Tableau III.3 : Caractéristiques physico-chimiques du chlorure Zinc

Caractéristique	Résultats
Structure	
Formule brute	ZnCl ₂
Masse Molaire	136,29 g/mol
Solubilité dans l'eau	Très élevée
T° fusion	290 °C
T° ébullition	732 °C

Nous avons établi la courbe d'étalonnage permettant de déterminer la concentration du zinc à partir l'absorbance des solutions contenant les ions Zn²⁺. Cette courbe, valable pour une gamme de concentration allant de 11.5 à 94 mg/L de Zn, est donnée par la Figure III.6.

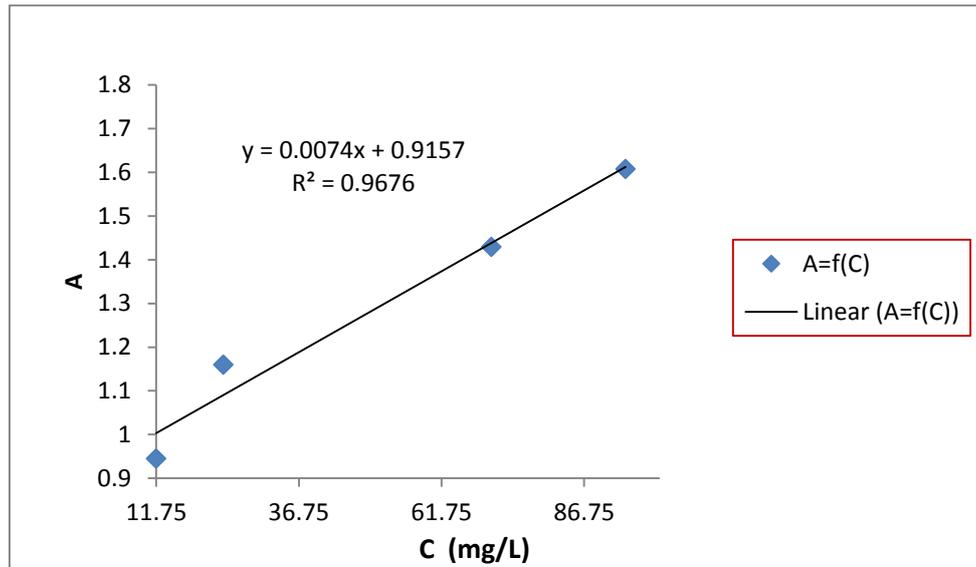


Figure III.6: Courbe d'étalonnage du zinc.

III.8 Optimisation de l'adsorption du Zn^{2+} sur charbon actif

III.8.1 Protocole de réalisation de expériences d'adsorption

Dans une expérience d'adsorption en mode batch, une quantité déterminée d'adsorbant (charbon actif ou bentonite) est mise en contact, sous agitation à différentes vitesses avec une solution donnée de zinc, de volume et de concentration connues.

Après un temps de contact de 2 heures, suffisant pour atteindre l'équilibre, le pH final de la suspension est éventuellement mesuré. La suspension est ensuite filtrée à l'aide d'un filtre de $0,45\mu m$, et puis le filtrat recueilli est dosé pour déterminer la concentration résiduelle en ion métallique.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, notée q_t , exprimée en mg de métal/g d'adsorbant ; ou encore par la détermination du taux d'élimination du métal, noté E , exprimé également en pourcentage par rapport à la quantité totale (Suzuki, 1990; Stoekli and al. ,1998).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{(III.1)}$$

$$E\% = 100 * \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad \text{(III.2)}$$

Avec : C_0 : Concentration initiale en ion métallique dans la solution (mg/l).

C_e : Concentration résiduelle en ion métallique relevée à l'équilibre (mg/l).

m : masse d'adsorbant introduite en solution

V : volume de la solution métallique (l)

III.8.2 Modèles des isothermes d'adsorption

III.8.2.1 Modèle simple de Freundlich

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich 1909 (Slejko, 1985 ; Weber and al., 1991 ; Yu and al., 2000) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation entre la quantité adsorbée q_e et la concentration dans la solution aqueuse du soluté C_e à l'équilibre, d'après la relation suivante :

$$\frac{x}{m} = K C_e^{1/n} \quad (\text{III.3})$$

- C_e : concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l)
- K, n : constantes de Freundlich.

La forme linéaire de cette équation permet de déduire la pente de la droite moyenne, égale à $1/n$, et l'ordonnée à l'origine qui est égale à $\ln(K)$.

$$\ln q_e = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (\text{III.4})$$

III.8.2.2 Modèle de Langmuir

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses

Suivantes (Langmuir, 1918) :

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules).

L'isotherme repose sur l'équation empirique suivante :

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{III.5})$$

On peut exploiter cette loi sous la forme linéaire :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{III.6})$$

- Où : $\frac{x}{m}$: Quantité de la solution adsorbée (x) par unité de masse (m) adsorbante,
 q : capacité ultime d'adsorption,
 b : la constante d'équilibre.

III.8.2.3 Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies des liaisons jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison. L'isotherme de **Temkin** est représentée par l'équation suivante (Agarwal, 2008):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{III.7})$$

- Où : q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g),
 C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),
 R : constante universelle des gaz parfaits (J. mol⁻¹. K⁻¹),
 T : Température absolue (K),
 b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol⁻¹. g. mg⁻¹),
 K_T : constante d'équilibre (L. mg⁻¹).

III.8.3 Modèles cinétiques d'adsorption

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant deux modèles cinétique (HO et McKay, 1998) à savoir le modèle du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre. Le premier proposé par Lagergren s'écrit comme suit :

$$\log \frac{q_e - qt}{q_e} = -\frac{K_1 \cdot t}{2.3} \quad (\text{III.8})$$

Par contre le deuxième est donné par l'équation suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{2 K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.9})$$

III.9 Discussions des résultats d'adsorption du zinc sur charbon actif commercial

L'étude de l'adsorption des ions Zn (II) sur le charbon actif nécessite la connaissance des effets des paramètres ayant une influence sur le phénomène d'adsorption. Dans ce sens les paramètres étudiés sont la dose de l'adsorbant (concentration du solide), la concentration initiale de l'adsorbat, le pH initial de la solution, la température et la présence de NaCl (force ionique), la vitesse d'agitation et le temps de contact.

III.9.1 Effet de la dose de l'adsorbant

Nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption et le rendement de l'élimination du zinc (figures III.7, III.8) pour des doses variables du charbon actif de 0,1 à 3 g/L (0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 et 3 g/L) et ce en fixant la teneur initiale en zinc à 23,5 mg/L. Nous signalons que le pH initial est de l'ordre de 6. La mesure de la teneur résiduelle en zinc et du pH final (dont la variation est faible) pour chaque échantillon traité a été effectuée après 2 heures de contact avec le charbon actif.

D'après les résultats présentés sur les figures III.7 et III.8, nous constatons que les rendements d'élimination du zinc augmentent avec l'accroissement de la dose introduite de l'adsorbant (charbon actif) jusqu'à la dose maximale de 3 g/L, le rendement atteint est de 38%.

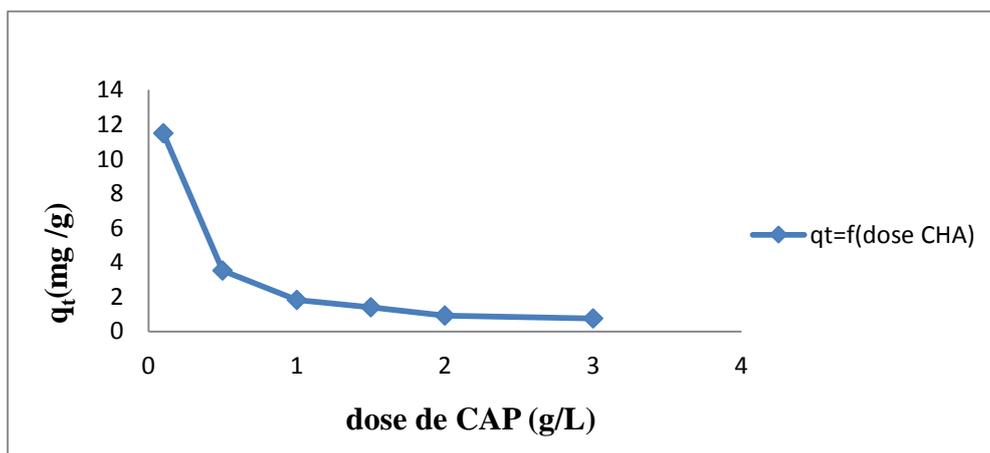


Figure III.7: Influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'élimination du zinc sur CAP

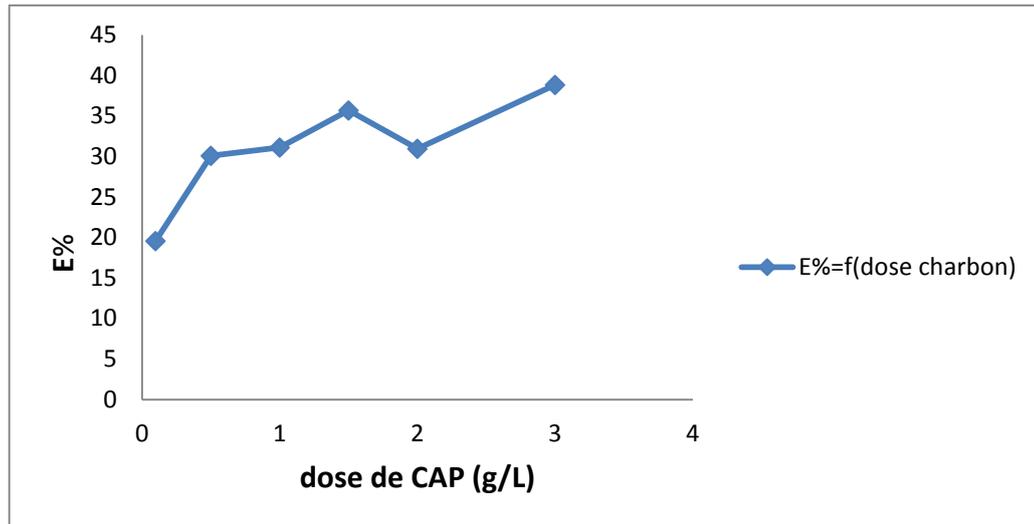


Figure III.8: Influence de la dose de l'adsorbant sur les rendements d'élimination du zinc sur CAP

III.9.2 Effet de la concentration initiale en Zn^{2+}

Nous avons réalisé cette expérience pour des teneurs initiales en zinc variant de 11,25 à 94 mg/L, en fixant la dose du charbon actif introduite à 1 g/L. D'après les résultats présentés sur les deux figures III.9 et III.10, nous constatons que les rendements diminuent progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale en zinc, ensuite on constate une augmentation du rendement à partir une concentration de 47 mg/l jusqu'à une stabilisation du rendement à 54%

Nous remarquons aussi que d'une part la quantité d'adsorption du métal augmente lorsque la concentration initiale du métal passe de 23,5 mg/l à 94 mg/l.

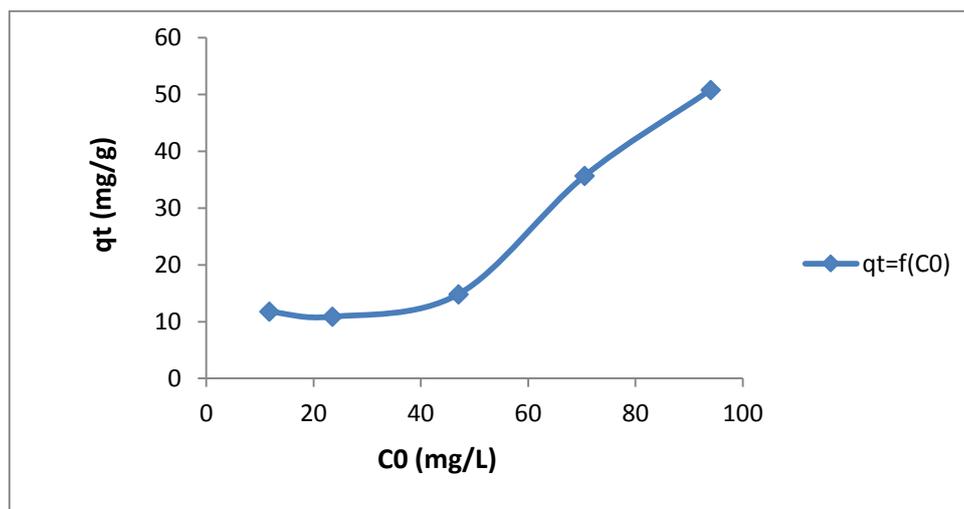


Figure III.9: Influence de la concentration de Zn sur la capacité d'adsorption sur CAP

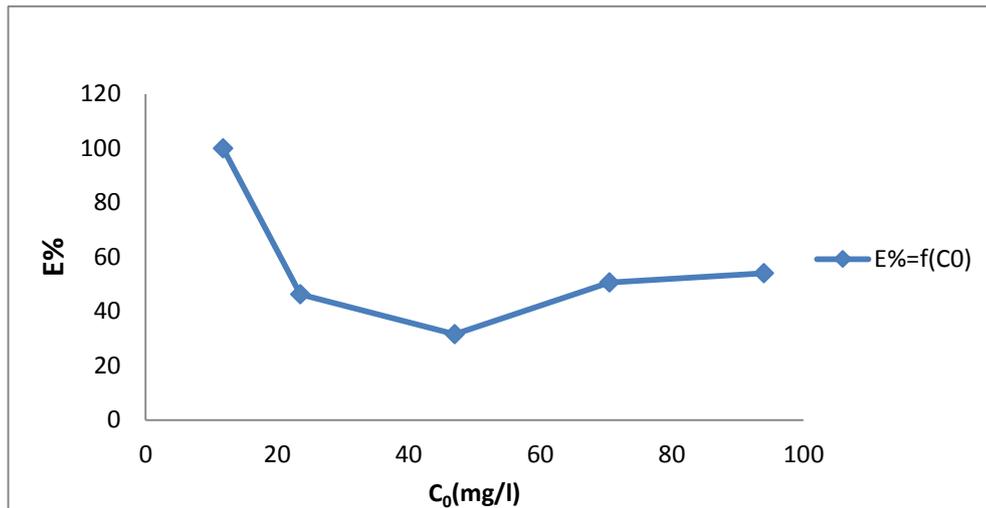


Figure III.10: Influence de la concentration de Zn sur les rendements d'élimination du zinc sur CAP

III.9.3 Effet du pH sur l'adsorption des ions Zn (II) sur CAP

Les résultats relatifs à l'étude de la variation de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination des ions du zinc (II) sur le charbon actif en fonction du pH initial sont consignés dans les deux Figures III.12 et III.13, à la concentration initiale de la solution de zinc de 23,5 mg/L. Les essais d'adsorption du zinc ont été réalisés en présence d'une dose constante de l'adsorbant égale à 1g/L. Les valeurs de pH initial des solutions ont été ajustées à 3, 4, 6, 7, 9 et 12, en utilisant des solutions de NaOH (0,1N) et de HCl (0,1N). Notons que pour atteindre l'équilibre, pour toutes les expériences, la durée d'agitation a été fixée à 120 minutes, en maintenant la température à 17 °C.

Les résultats obtenus (Figures (III.12, III.13)) montrent que la capacité d'adsorption et le taux d'élimination des ions Zn (II) augmentent lorsque le pH croît. Il semble que la capacité d'adsorption et le taux d'élimination des ions Zn (II) sont affectés par les charges surfaciques de l'adsorbant qui sont variables selon le pH.

Pour le charbon actif les meilleurs rendements sont obtenus en milieu acide dont le meilleur rendement est obtenu au pH 6, avec un taux d'élimination égal à 51 %. Le taux d'élimination du zinc en milieu basique (pH supérieur à 8) est égal à 100 %, ceci peut s'expliquer par l'existence du zinc sous forme d'oxydes, $Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)^+$, où le phénomène de précipitation est prédominant dans ce cas. D'après la figure III.11 qui représente le diagramme de spéciation de Zn (II), les espèces ioniques prédominantes sont Zn^{2+} pour des valeurs de pH inférieures à 7 ($pH < 7$). Cependant, les oxydes de zinc ($Zn(OH)_2$

et $\text{Zn}(\text{OH})^+$) sont obtenus à des pH basiques, supérieurs à 8. L'oxydation donnant le produit ZnO , s'effectue dans le domaine de pH allant de 7 à 9, où on note la coexistence de $\text{Zn}(\text{OH})^+$, Zn^{2+} et ZnO . Au-delà du pH supérieur à 9, il n'y aura que le précipité ZnO .

Comme toutes les expériences ont été réalisées à un pH maximum de 7, les espèces de Zn (II), sous forme de Zn^{2+} en solution, sont adsorbés sur la surface du charbon actif. Ceci a été rapporté par plusieurs auteurs (Carrott and al. 1997).

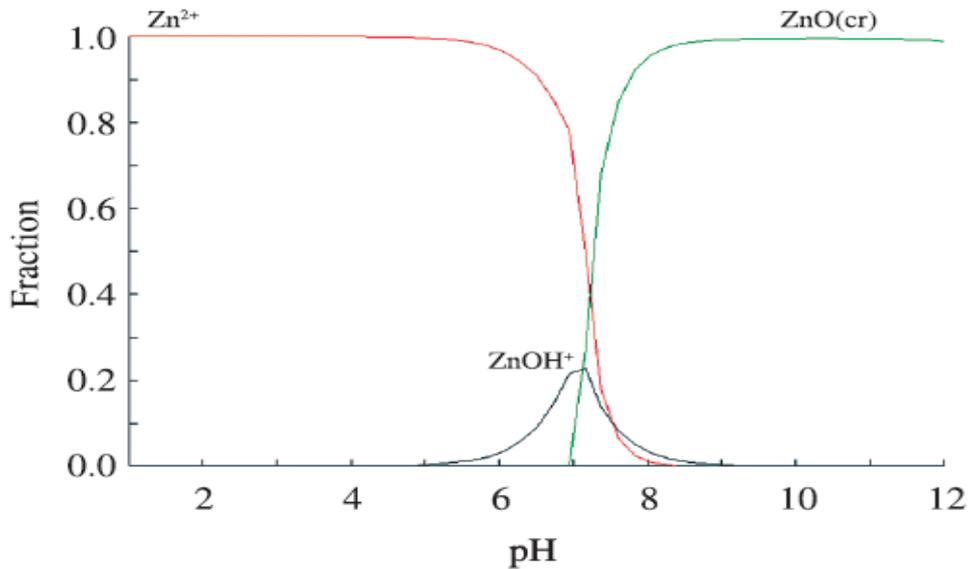


Figure III.11 : Diagramme de spéciation pour Zn (II) en fonction du pH.

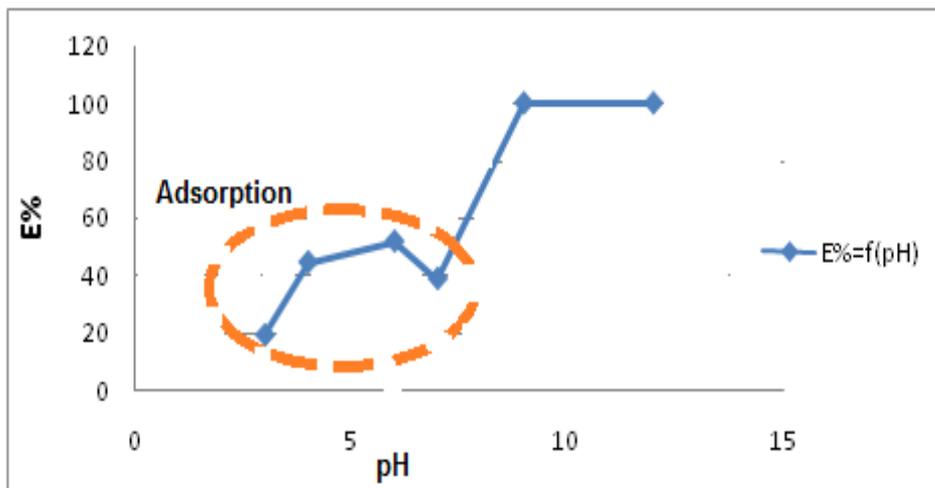


Figure III.12: Influence du pH sur la capacité d'adsorption de Zn sur CAP

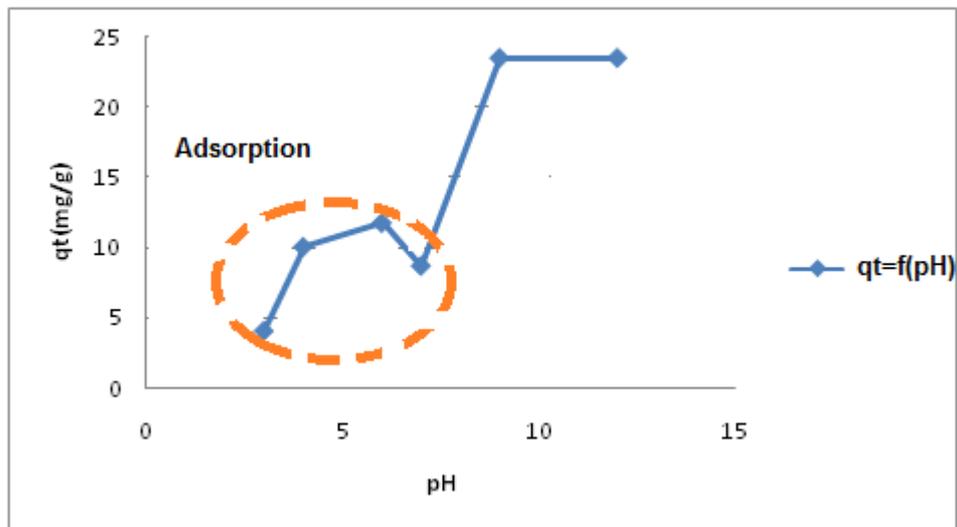


Figure III.13: Influence de pH sur les rendements d'élimination du zinc sur CAP

III.9.4 Effet de la température sur l'adsorption des ions Zn (II) sur CAP

L'effet de la température sur l'adsorption de Zn (II) sur charbon actif a été étudié, en considérant une concentration constante en ions métalliques du zinc de **23,5 mg/l**, aux températures de 293,15 K, 303,15 K et 313,15 K. Les résultats de ces expériences, présentés sur les deux figures III.14 et III.15, montrent que l'efficacité d'adsorption de Zn (II) diminue avec l'augmentation de la température. Par exemple, avec l'augmentation de la température de 293,15 K à 313,15 K, le taux d'adsorption diminue de 57% à 34%.

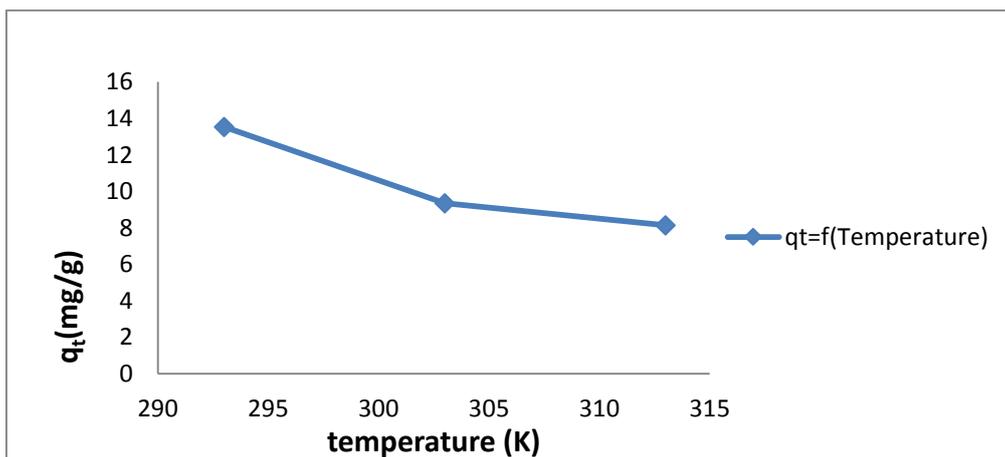


Figure III.14: Influence de température sur la capacité d'adsorption de Zn sur CAP

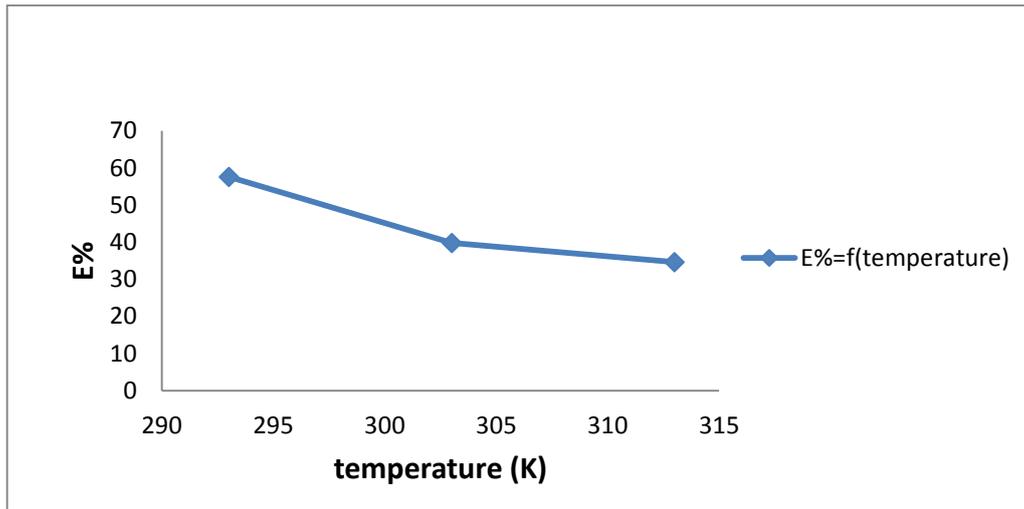


Figure III.15: Influence de température sur les rendements d'élimination du zinc sur CAP

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (Boutaric, 1940) qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz (Zhang, 2010; Cottet, 2014) :

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{III.10})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.11})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{III.12})$$

$$K_c = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{III.13})$$

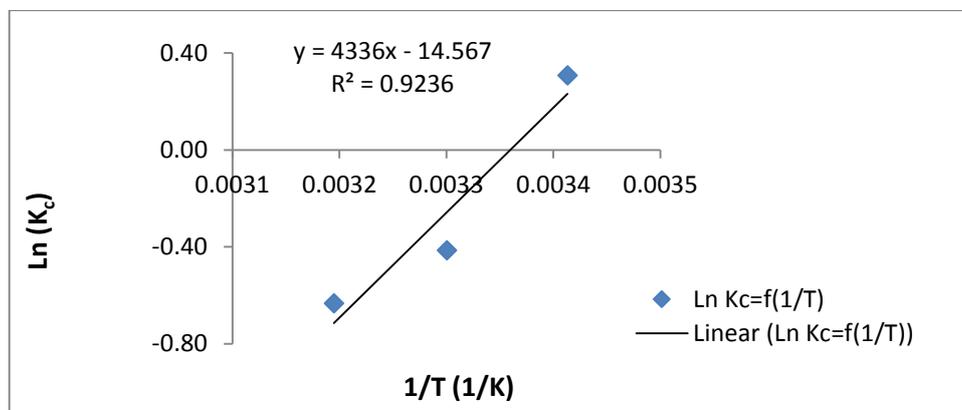
- K_c : Constante d'équilibre,
- ΔG : l'enthalpie libre (joule/mole),
- ΔH : L'enthalpie (joule/mole),
- ΔS : L'entropie (joule/mole.K),
- T : Température absolue (K),
- C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L),
- C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L),
- R : constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K),
- V : volume de la solution (L),
- m : masse de l'adsorbant utilisé (g).

Les chaleurs d'adsorption ΔH et les entropies ΔS du zinc sur charbon actif sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) du milieu. Les résultats des paramètres thermodynamiques sont présentés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Zinc sur CAP.

Adsorbant	Adsorbat	ΔH (kJ/mole)	ΔS (J/K. mole)
Charbon actif	Zn(II)	-36,032	-121
ΔG (J/mole)	T=293,15 K	303,15 K	313,15K
	-579	-121	0

D'après ces résultats (tableau III.4 et la figure III.16) les valeurs négatives de ΔH confirment que l'adsorption du zinc sur le charbon actif est un processus exothermique. Les valeurs faibles (absolues) de cette chaleur, inférieures à 40 k Joule/mole montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique. La valeur négative de l'entropie montre que l'adsorption du zinc sur le charbon actif est accompagnée par un désordre du milieu.

**Figure III.16: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Zinc sur CAP**

III.9.5 Effet de NaCl (force ionique) sur l'adsorption du zinc sur CAP

D'après les deux figures (III.17, III.18), la capacité et le taux d'adsorption du zinc sur le CAP, en absence de NaCl, sont meilleurs par comparaison à ceux obtenus en présence de sel à 0,05 M. Ceci peut être expliqué par la formation du complexe de chlorure qui pourrait avoir une influence sur l'occupation des sites actifs et ainsi provoquer une diminution des performances de l'adsorption (Egozy, 1980). Cet effet est d'autant plus important que la concentration est plus élevée ; ce qui est lié directement à la variation de la force ionique de la solution.

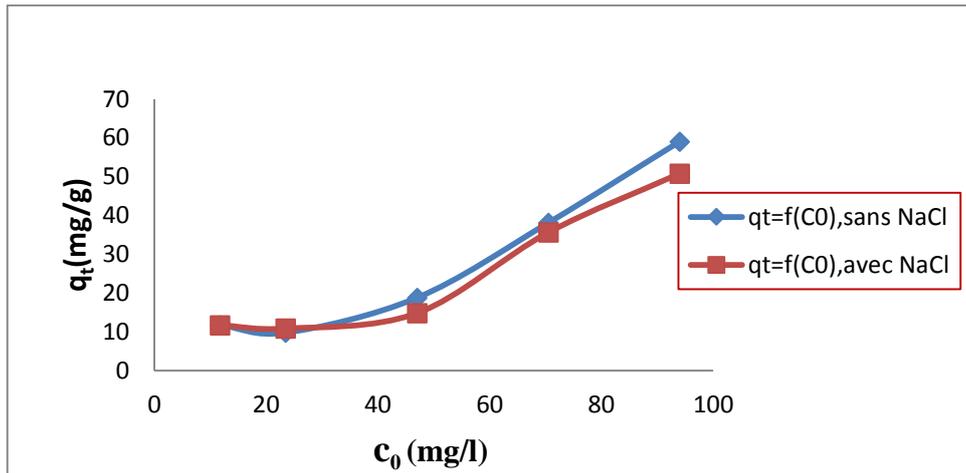


Figure III.17: Influence de la force ionique de NaCl (0,05 M) sur la capacité d'adsorption du zinc sur charbon actif

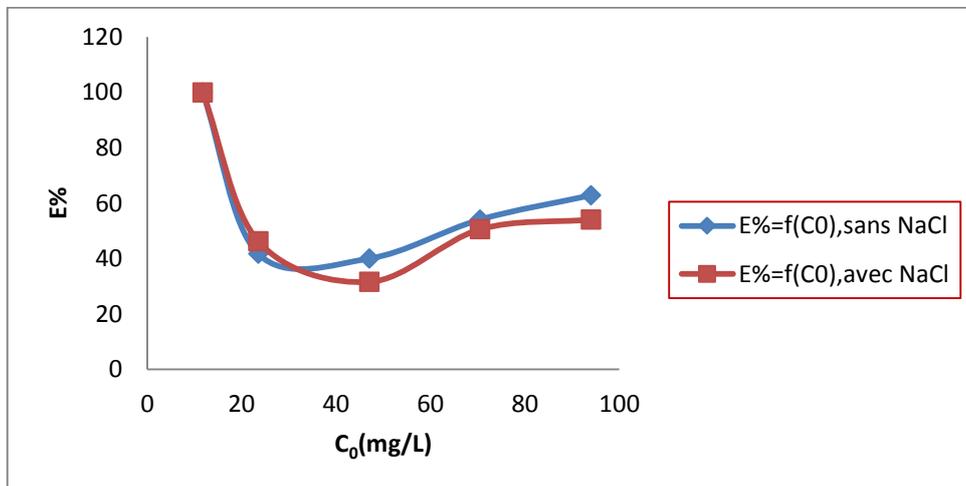


Figure III.18: Influence de la force ionique de NaCl (0,05 M) sur le rendement d'élimination du zinc sur CAP.

III.10 Cinétique d'adsorption

Les résultats de la cinétique d'adsorption du zinc sur CAP est exploitée en deux étapes :

- Etude de l'effet du temps et la vitesse d'agitation sur la capacité et le rendement d'adsorption.
- Modélisation des isothermes et la cinétique d'adsorption du zinc sur le CAP.

III.10.1 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II) sur CAP

Les deux figures (III.19, III.20) montrent que le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du zinc par le charbon actif augmentent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Notons que le rôle principal de l'agitation consiste en la mise en suspension des

particules solide et l'homogénéisation de la solution (adsorbat et adsorbant), sans oublier son effet sur la couche limite externe entre le solide et le fluide où généralement la résistance de cette couche diminue avec l'accroissement de la vitesse d'agitation.

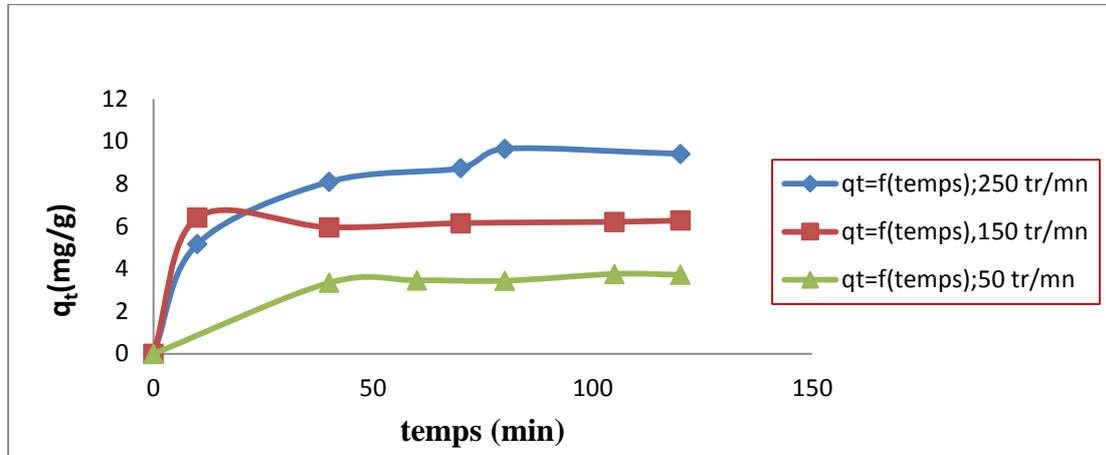


Figure III.19: Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption de Zn Sur CAP.

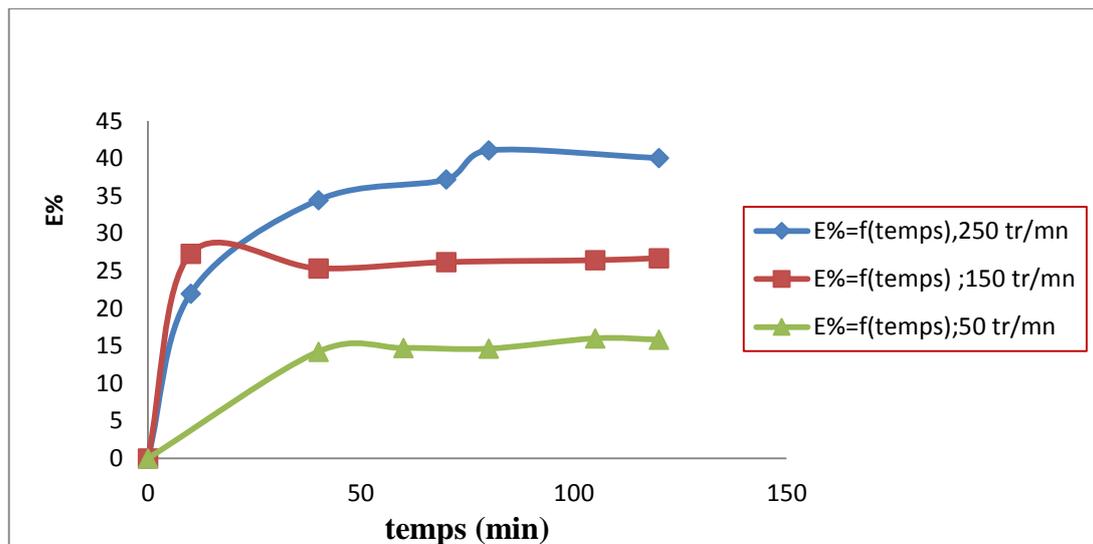


Figure III.20: Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption de Zn sur CAP.

III.10.2 Effet du temps d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II) sur CAP

Nous avons suivi la cinétique d'adsorption du zinc pour une concentration initiale égale à **23,5 mg/L**, une masse constante de l'adsorbant de **1 g/L**, à un pH égal à **6** et une température de **17 °C**. La mesure de la teneur résiduelle en zinc a été effectuée en fonction du temps, pendant 2 heures.

Les résultats obtenus avec le charbon actif (Figure III.20) montrent que le rendement d'élimination du zinc varie avec le temps d'agitation et on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 80 minutes. En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est de 41% pour une vitesse d'agitation égale à 250 tr/mn, par la suite, le rendement d'adsorption devient pratiquement constant. La différence dans le degré d'adsorption peut être dû au fait qu'au début de l'adsorption tous les sites de la surface de l'adsorbant sont libres et le gradient de concentration du soluté est relativement élevé. En conséquence, le degré d'élimination du zinc a diminué avec l'augmentation du temps de contact, qui dépend du nombre de sites vacants sur la surface du CAP.

III.10.3 Modélisation des isothermes d'adsorption du zinc sur charbon actif commercial

Nous avons exploité les résultats expérimentaux obtenus en utilisant les formes linéarisées des modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin (figures III.21, III.22, III.23), en considérant les conditions opératoires suivantes : concentration initiale du zinc de **23,5 mg/L**, masse du CAP de **1 g/L**, vitesse d'agitation de **250 tr/min**, pH de **6**, temps de contacte de **2 heures** et à la température de **18 °C**. Rappelons que ces lois s'expriment par les équations citées au début de ce chapitre.

Les droites moyennes obtenues, avec un bon coefficient de corrélation, montrent que l'adsorption des ions du Zinc sur CAP suit les trois lois : de Langmuir, Freundlich et de Temkin d'une façon acceptable. Ceci a été également confirmé par certaines études réalisées sur le charbon actif (Youcef, 2014). Compte tenu des valeurs de R_L obtenues inférieure à 1 (tableau III.5), nous pouvons considérer que l'adsorption du zinc est favorable sur le CAP, ce qui s'accorde avec les résultats du rendement d'élimination de ce polluant (zinc). Compte tenu des résultats du tableau III.5 nous pensons que l'adsorption des ions de Zinc est réalisée en monocouche sur des sites énergétiquement identiques

Tableau III.5: Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir et Temkin

Langmuir				Freundlich			Temkin		
q_m	b	R_L	R^2	n	k	R^2	B	A	R^2
0,49	0,182	0,189	<u>0,997</u>	-0,44	3733	<u>0,999</u>	-16,06	0,039	<u>0,998</u>

Remarque : les valeurs négatives des constantes montrent que les deux modèles Freundlich et temkin ne sont pas applicables.

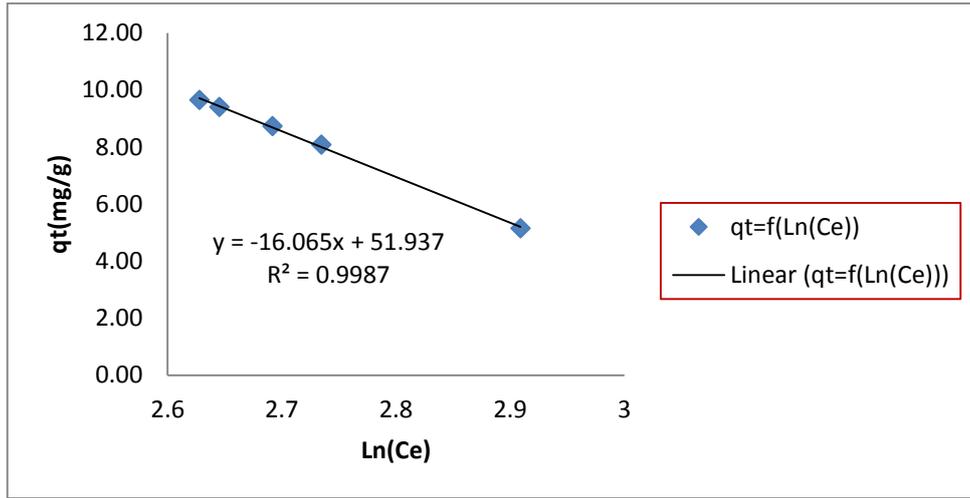


Figure III.21: Isotherme Temkin

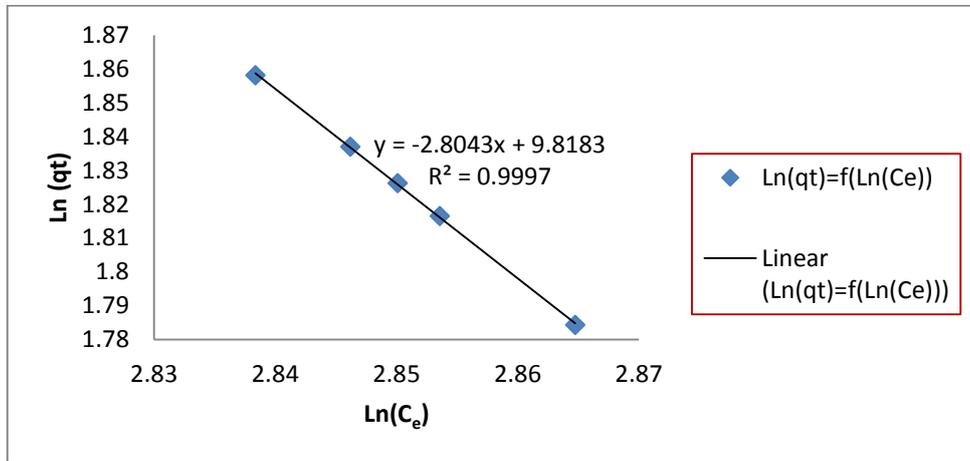


Figure III.22: Isotherme de Freundlich.

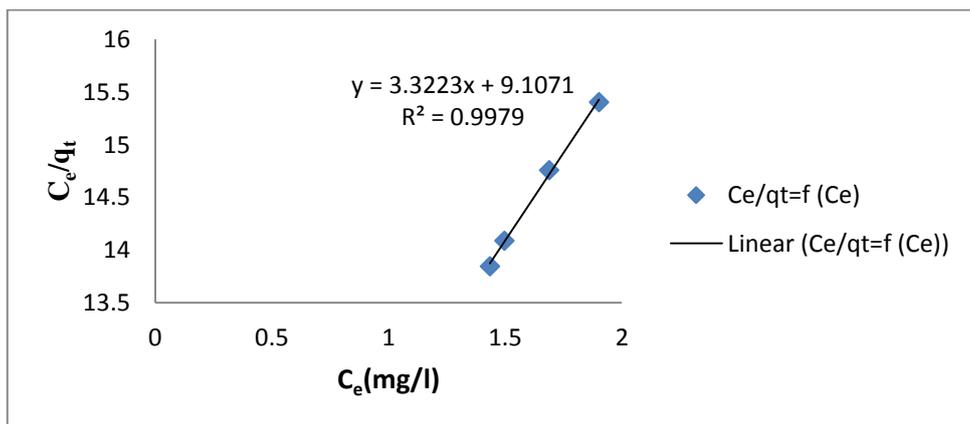


Figure III.23: Isotherme de Langmuir

III.10.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption du zinc sur CAP

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant les deux modèles cinétiques, du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre (**Equation III.8 et III.9**) (HO et McKay 1998). Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 , comme il est montré dans le tableau (III.6) et les deux figures (III.24, III.25).

Le modèle cinétique du pseudo second ordre semble être le plus convenable à l'adsorption des ions du zinc sur le CAP. Les constantes de vitesse d'adsorption sont ainsi déduites pour chaque cas (Tableau III.6).

Tableau III.6: Paramètres des isothermes de premier ordre et second ordre

Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo-second ordre			
q_e cal	K_1	R^2	q_e cal	K_2	h	R^2
0,519	-66,10	0,967	10,3	0,0096	1,027	<u>0,995</u>

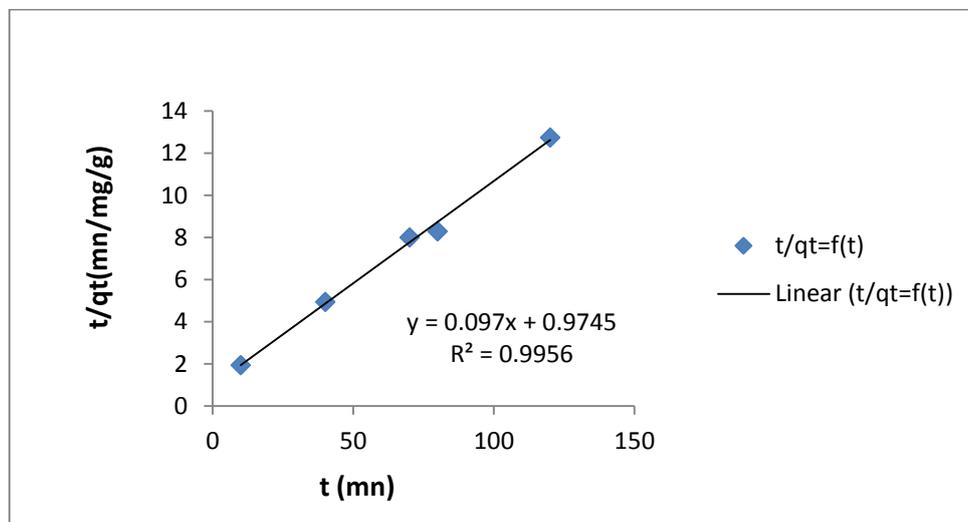


Figure III.24: Cinétique du pseudo-second ordre

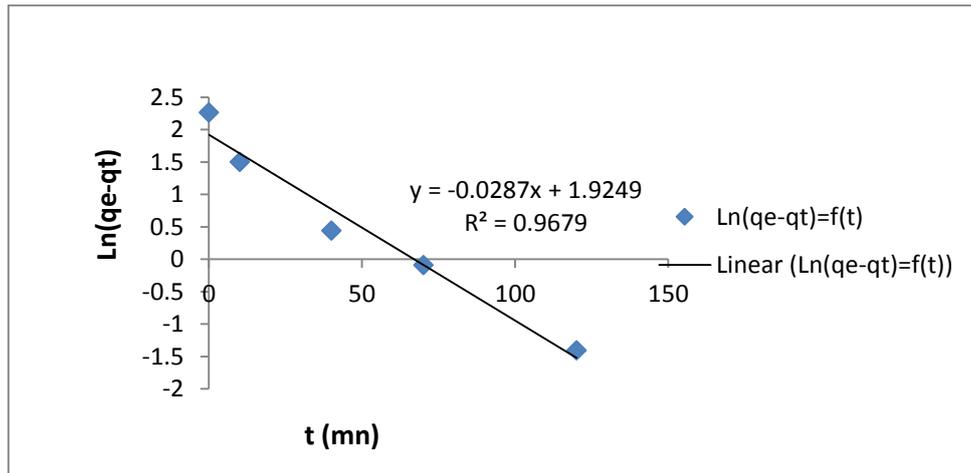


Figure III.25: Cinétique du pseudo-premier ordre

III.11 Conclusion

Dans la présente étude de l'adsorption des cations Zn (II), polluants d'une eau salée sur charbon actif, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- l'augmentation de la concentration initiale du (Zn II) entraîne une augmentation du taux d'adsorption,
- l'effet du pH et celui de la masse d'adsorbant a permis de déterminer que le pH optimal est de **6**, une dose optimale d'adsorbant de **1 g/L** et une efficacité de **51%**,
- l'effet de la température montre que le processus d'adsorption du zinc par charbon actif est exothermique,
- le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation,
- les isothermes d'adsorption du Zn (II), sur charbon actif en poudre, sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de **Langmuir**,
- la modélisation de la cinétique d'adsorption a démontré sa conformité au modèle cinétique de second ordre, donc le charbon actif étudié peut jouer le rôle important dans l'adsorption des cations métalliques existants dans les eaux saumâtres contaminées. Il reste toutefois, qu'il faut réaliser des études de faisabilité avec des effluents réels pour une application industrielle.

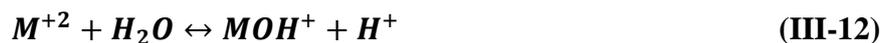
III.12 Adsorption du zinc sur bentonite naturelle de Maghnia

L'étude de l'adsorption des ions Zn (II) sur la bentonite sodique de Maghnia nécessite la connaissance des effets des paramètres ayant une influence sur le phénomène d'adsorption. Dans ce sens les paramètres étudiés sont la dose de l'adsorbant (concentration du solide), la concentration initiale de l'adsorbat, le pH initial de la solution, la température et la force ionique (en présence de NaCl).

III.12.1 Effet de la dose de l'adsorbant

Nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption et le rendement de l'élimination du zinc (figures III.26, III.27) pour des doses variables de la bentonite brute de 0,1 à 3 g/L (0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 et 3 g/L) et ce en fixant la teneur initiale en zinc à 23,5 mg/L. Nous indiquons que le pH initial est de l'ordre de 6. La mesure de la teneur résiduelle en zinc et du pH final (dont la variation est faible) pour chaque échantillon traité a été effectuée après 2 heures de contact avec la bentonite brute de Maghnia. D'après les résultats présentés sur la figure (III.26), nous pouvons constater que les rendements d'élimination du zinc augmentent avec l'accroissement de la dose introduite de l'adsorbant (bentonite de Maghnia) jusqu'à la dose optimale (0,5 g/L), le rendement atteint est de 100% puis le rendement diminue légèrement, selon (Zhang et al. ,2011), le rendement d'élimination du zinc de concentration initiale 100 mg/L, augmente avec l'augmentation de la dose de bentonite de 0,2 à 2 g/L.

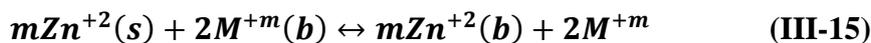
Le mécanisme suivant pour l'adsorption des métaux sur les sites négatifs de la bentonite a été rapporté par plusieurs auteurs (Basta et Tabatabai ,1992).



X : surface de la bentonite; **M** : métal.

De même, compte tenu des pH atteints pour des doses de bentonites croissantes, un phénomène de précipitation du zinc sous forme d'hydroxyde peut aussi se produire (Abollino and al. 2003).

L'interaction entre l'ion du zinc et la bentonite peut être donnée par l'équilibre :



Où **m** est la valence du cation **M** échangeable (Na, K, Ca, Mg) et les indices (s) et (b) désignent solution et la phase de la bentonite, respectivement.

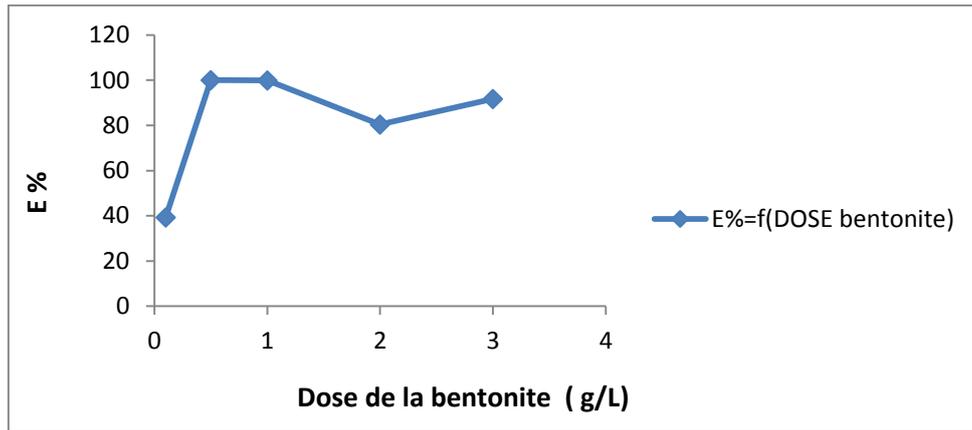


Figure III.26: Influence de la dose de l'adsorbant sur les rendements d'élimination du zinc sur la bentonite brute.

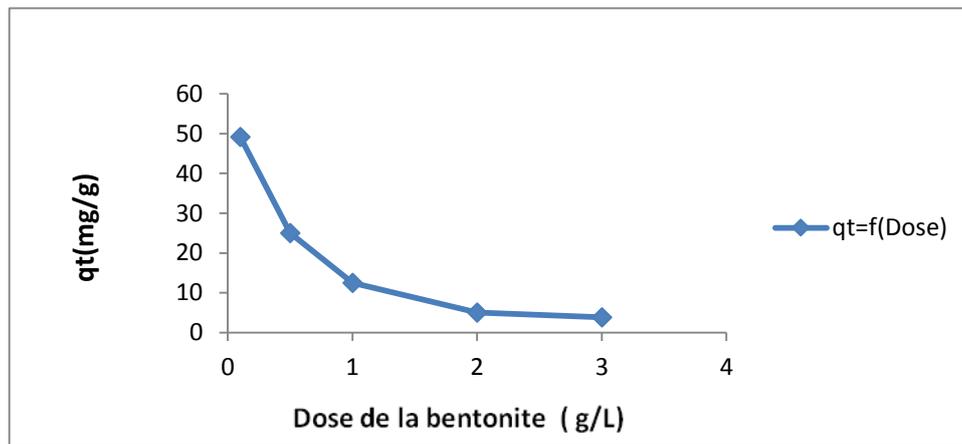


Figure III.27: Influence de la dose de l'adsorbant sur capacité d'adsorption du zinc sur la bentonite brute.

III.12.2 Effet du pH sur l'adsorption des ions Zn (II) sur bentonite brute.

Les résultats relatifs à l'étude de la variation de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination des ions du zinc (II) sur la bentonite brute en fonction du pH initial sont consignés dans les deux Figures III.28 et III.29, à la concentration initiale de la solution de zinc de 23,5 mg/L. Les essais d'adsorption du zinc ont été réalisés en présence d'une dose constante de l'adsorbant égale à **1g/L**. Les valeurs de pH initial des solutions ont été ajustées à **3, 4, 6, 7, 9** et **12**, en utilisant des solutions de NaOH (0,1N) et de HCl (0,1N). Notons que pour atteindre l'équilibre, pour toutes les expériences, la durée d'agitation a été fixée à 120 minutes, en maintenant la température à 17 °C.

Les résultats obtenus dans les deux Figures (III.28, III.29) montrent que la capacité d'adsorption et le taux d'élimination des ions Zn (II) augmentent lorsque le pH croît. Ils semblent que la capacité d'adsorption et le taux d'élimination des ions Zn (II) sont affectés par les charges surfaciques de l'adsorbant qui sont variables selon le pH (Eba and al. 2011 ; Ayari and al., 2007).

Pour la bentonite de Maghnia les meilleurs rendements sont obtenus en milieu basique dont le meilleur rendement est obtenu aux pH 7 et 10, avec un taux d'élimination égal à 100 %. Les auteurs, Sen et Gomez (2011), Larakeb et al. (2014) et Mohammed-Azizi et al. (2013), Abollino et al. (2003), Achour et Youcef (2003) et Youcef et Achour (2006), ont confirmé qu'il y a une augmentation du rendement d'élimination du zinc sur la bentonite avec l'augmentation du pH.

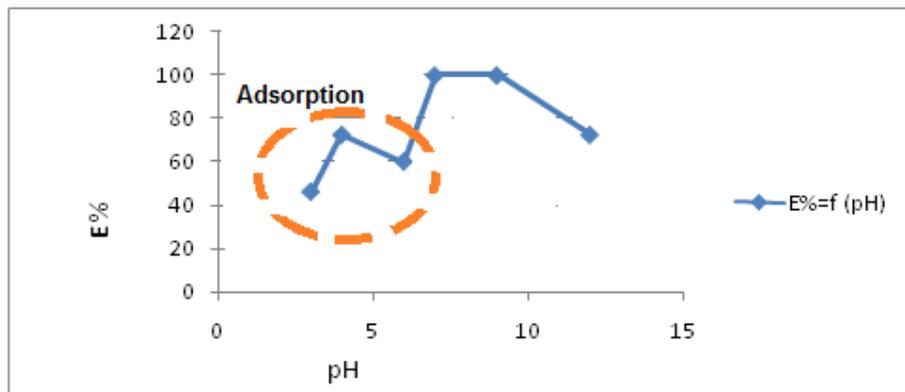


Figure III.28: Influence du pH sur les rendements d'élimination du zinc sur la bentonite brute.

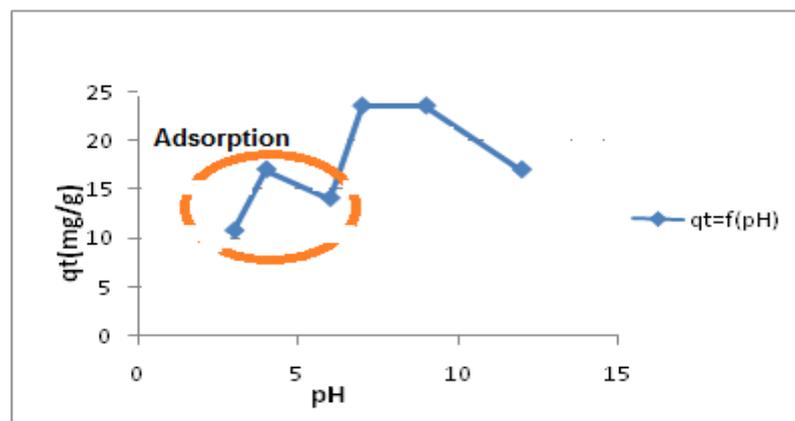


Figure III.29: Effet du pH sur la capacité d'adsorption de bentonite sur la bentonite brute.

Les faibles quantités d'ions adsorbés aux pH inférieurs à 4 sont dues à la compétition répulsive entre les ions Zn (II) en solution et les ions hydroniums plus mobiles pour interagir sur les sites d'adsorption disponibles (Bhattacharyya and Gupta, 2008). En plus, les groupements Si-O- et Al-O- sont moins déprotonnés et forment difficilement des complexes avec les ions bivalents et trivalents.

Zhang et al. (2011) ont montré que l'élimination du Zinc par l'utilisation de la bentonite comme adsorbant est fortement dépendante du pH. Le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation du pH de 1 à 7. En augmentant le pH, le nombre de sites à charges négatives augmente ce qui facilite l'adsorption de plus des ions Zn^{2+} . A des valeurs de pH supérieures à 7, la précipitation de $Zn(OH)_2$ joue le rôle principal dans l'élimination du Zinc, comme il est montré par la figure (III.11).

En conséquence, les espèces ioniques prédominantes sont Zn^{2+} pour des valeurs de pH inférieures à 7 ($pH < 7$). Cependant, les oxydes de zinc ($Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)^+$) sont obtenus à des pH basiques, supérieurs à 8. L'oxydation donnant le produit ZnO, s'effectue dans le domaine de pH allant de 7 à 9, où on note la coexistence de $Zn(OH)^+$, Zn^{2+} et ZnO. Au-delà du pH supérieur à 9, il n'y aura que le précipité ZnO.

III.12.3 Effet de la concentration initiale en Zn^{2+}

Nous avons réalisé cet essai pour des concentrations initiales en zinc variant de **11,75 à 70,5 mg/L**, en fixant la dose de bentonite introduite à **1 g/L**. Selon les résultats présentés sur les deux figures III.30, III.31, nous pouvons constater que les rendements diminuent progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale en zinc pour la bentonite de Maghnia. Zhang et al. (2011) ont constaté également une diminution de l'efficacité du traitement, en faisant varier la concentration initiale en Zn(II) entre 30 et 250 mg/L et en fixant la dose de la bentonite à 1 g/L.

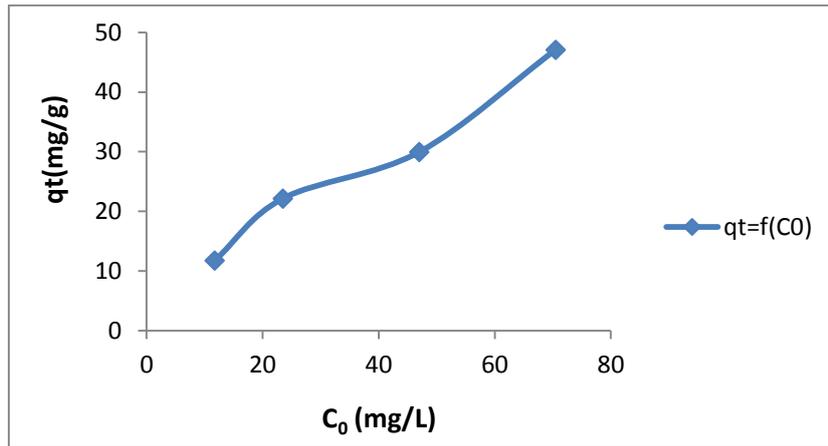


Figure III.30: Effet de la concentration initiale en Zn^{2+} sur capacité d'adsorption du zinc sur bentonite brute.

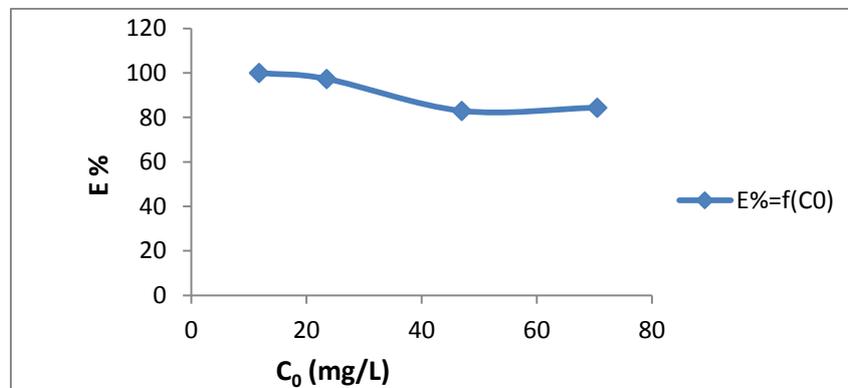


Figure III.31: Effet de la concentration initiale en Zn^{2+} sur les rendements d'élimination du zinc sur bentonite brute.

III.12.4 Effet de NaCl (force ionique) sur l'adsorption des ions Zn (II) sur la bentonite

D'après les deux figures (III.32, III.33), le taux et la capacité d'adsorption du zinc par la bentonite, dans une solution de chlorure de sodium, sont meilleurs par rapport à ceux obtenus en absence de NaCl. Ceci peut être expliqué par l'activation des sites d'adsorption de la bentonite par les ions Na^+ , où il y aura création de nouveaux sites d'adsorption. Cet effet est amplifié avec l'accroissement de la concentration initiale du zinc. On peut conclure que la capacité d'adsorption augmentée avec l'augmentation de la concentration en NaCl (force ionique de la solution).

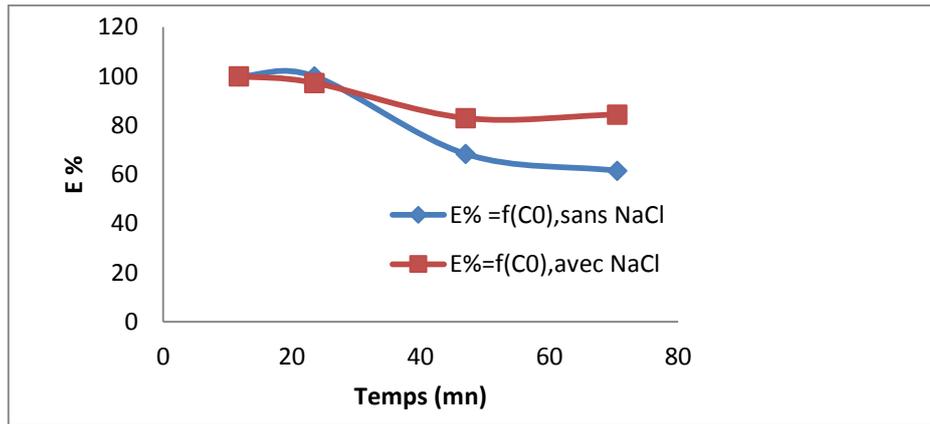


Figure III.32 : Effet de NaCl (force ionique) sur le rendement d'élimination du zinc sur bentonite.

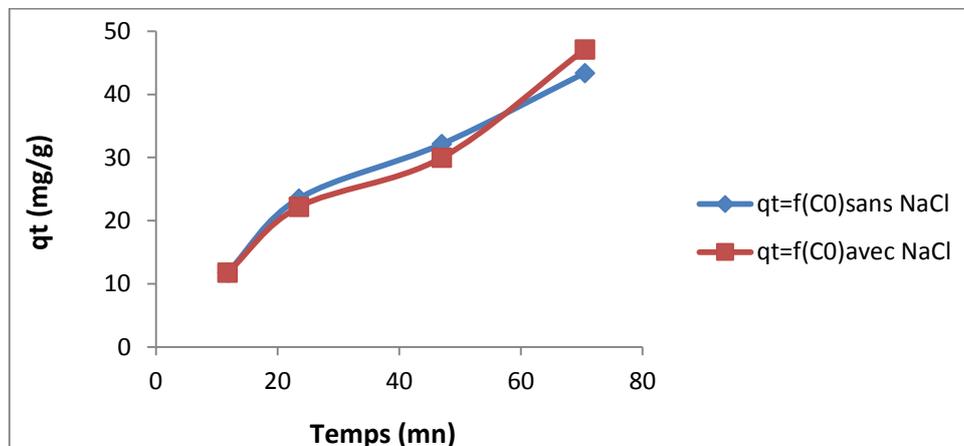


Figure III.33 : Effet de NaCl (force ionique) sur la capacité d'adsorption du zinc sur bentonite

III.12.5 Effet de la température sur l'adsorption des ions Zn (II) sur bentonite brute.

La dépendance en température de Zn (II) par adsorption de la bentonite naturelle a été étudiée avec une concentration constante en ions métalliques du zinc 23,5 mg/l pour différentes températures (293,15 K, 303,15 K et 313,15K). Les résultats de ces études sont présentés sur les deux figures (III.34, III.35) qui montrent que l'efficacité d'adsorption de Zn (II) diminue avec l'augmentation de la température. Par exemple, avec augmentation de la température de 293,15 K à 313,15 K, le taux d'adsorption diminué à partir de 84% à 55%.

La diminution du pourcentage d'adsorption à l'élévation de la température peut être due à la désorption provoquée par une augmentation de l'énergie thermique disponible. La hausse température induit une plus grande mobilité de la désorption. Cela indique que le procédé d'adsorption est spontanée et de nature exothermique.

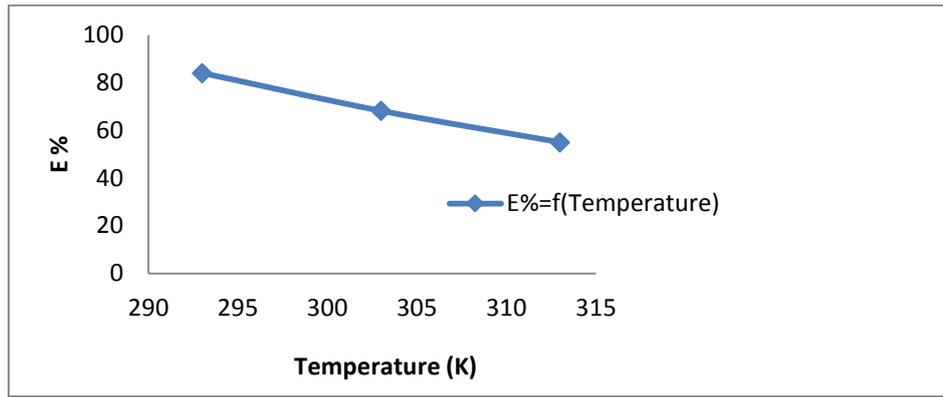


Figure III.34: Effet de la température sur le rendement d'élimination du zinc sur bentonite brute

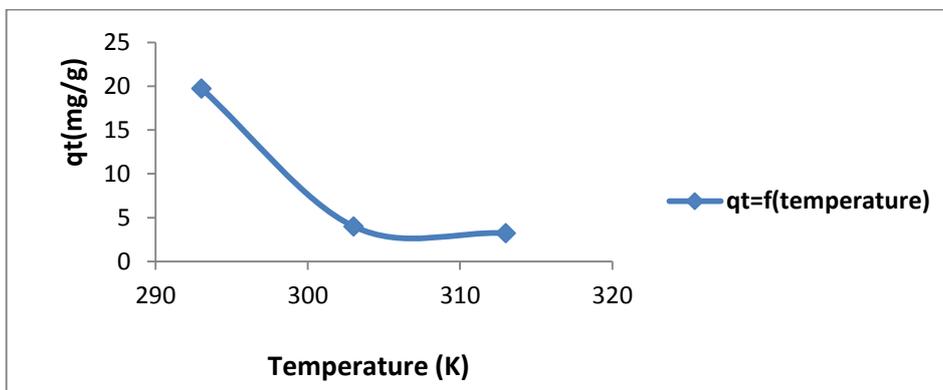


Figure III.35: Effet de la température sur la capacité d'adsorption du zinc sur bentonite brute

III.12.5.1 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du zinc sur la bentonite

Avec l'utilisation de la relation de **Gibbs-Helmholtz** et les équations cités précédemment, on peut déterminer graphiquement les chaleurs d'adsorption ΔH et les entropies ΔS du zinc sur bentonite.

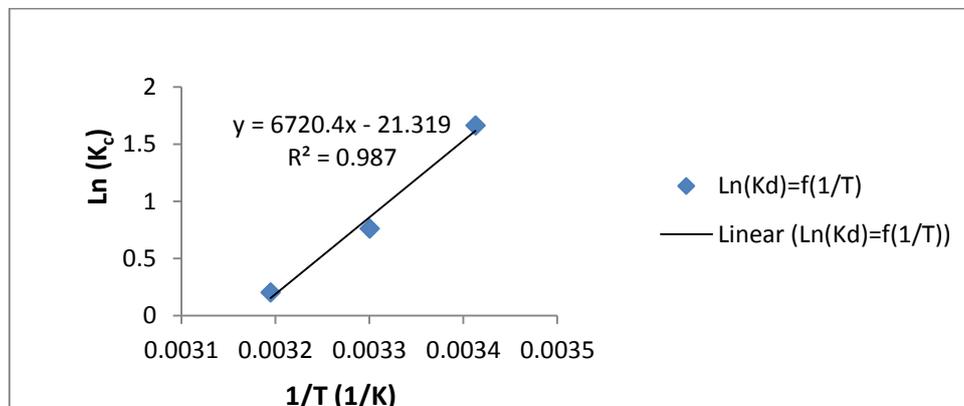


Figure III.36: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Zinc sur bentonite brute.

Les résultats des paramètres thermodynamiques sont présentés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Zinc sur la bentonite

Adsorbant	Adsorbat	ΔH (kJ/mole)	ΔS (J/K. mole)
bentonite	Zn(II)	-55,843	-177,0861
ΔG (J/mole)	T=293,15 K	303,15 K	313,15K
	-3735,88	-177,84	0

D'après les résultats obtenus (tableau III.7 et la figure III.36), les valeurs négatives de ΔH confirment que l'adsorption du zinc sur bentonite est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur ($>$ de 40 k Joule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption chimique.

La valeur négative de l'entropie traduisant une diminution du degré de liberté du système lors de la réaction. Les valeurs négatives de l'énergie libre observées à chaque température indiquent la nature spontanée du processus d'adsorption des ions Zn (II) sur la bentonite naturelle.

III.13 Cinétiques d'adsorption

Les résultats de la cinétique d'adsorption du zinc sur la bentonite de Maghniai. est exploitée en deux étapes :

- Etude de l'effet du temps et la vitesse d'agitation sur la capacité et le rendement d'adsorption.
- Modélisation des isothermes et la cinétique d'adsorption du zinc sur la bentonite de Maghniai.

III.13.1 Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II) sur la bentonite brute.

Les deux figures (III.37, III.38) montrent que le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du zinc par la bentonite sodique augmentent avec l'augmentation de la vitesse

d'agitation, où le rôle principal de l'agitation existe dans l'homogénéisation de la solution (adsorbant et adsorbé).

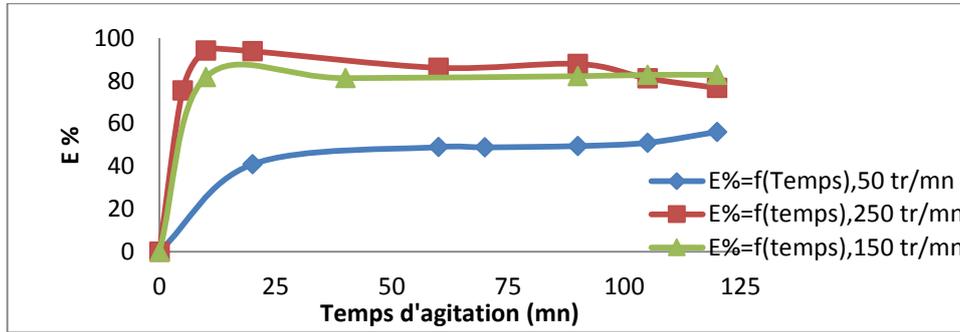


Figure III.37: Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination du zinc sur la bentonite brute.

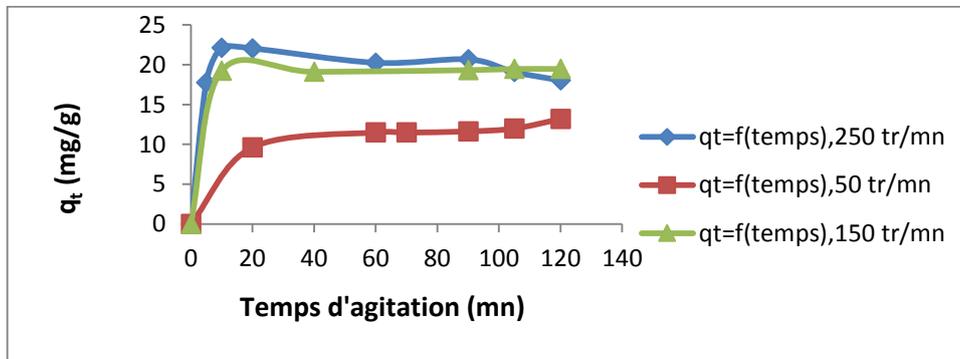


Figure III.38 : Effet de la vitesse d'agitation sur capacité d'adsorption du zinc sur la bentonite brute.

III.13.2 Effet du temps d'agitation sur l'adsorption des ions Zn (II) sur la bentonite brute.

Nous avons suivi la cinétique d'adsorption du zinc pour la concentration initiale en zinc égale à 23,5 mg/l et pour la masse constante de l'adsorbant (1g/l) et au pH égal à 6, la température est de 17°C. Le suivi de la teneur résiduelle en zinc et du pH a été effectué en fonction du temps d'agitation de 2 heures.

Les résultats obtenus (Figure III.37) montrent que le rendement d'élimination du zinc varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 10 minutes. En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est de 94,24 %, pour une vitesse d'agitation égale à 250 tr/mn ; par la suite, le taux d'adsorption devient pratiquement constant. La différence dans le taux d'adsorption peut être dû au fait que, au début de l'adsorption tous les sites de la surface de l'adsorbant sont libres et le gradient de concentration du soluté est relativement élevé. En conséquence, le degré d'élimination du zinc a diminué avec l'augmentation du temps de contact, qui dépend du nombre de sites vacants sur la surface de la bentonite.

III.13 3 Etude les isothermes d'adsorption du zinc (II) sur la bentonite brute.

Nous avons exploité les résultats selon les formes linéarités des modèles de Freundlich, Langmuir et temkin, en considérant les conditions opératoires suivantes : la concentration initial du zinc est de **23,5 mg/l**, la masse de la bentonite utilisée égale à 1 g/l, la vitesse d'agitation 250 tr/mn, le pH=6, le temps de contact est 2h et la température 15.2 °C, rappelons que ces lois s'expriment par les équations cités précédemment.

Les droites obtenues avec un bon coefficient de corrélation montrent que dans nos conditions expérimentales, l'adsorption des ions du Zinc sur la bentonite suit le modèle de Langmuir d'une façon acceptable. Ce qui a été trouvé également par les différentes études réalisées sur la bentonite (Kaya and Hakan, 2005).

Compte tenu des valeurs de R_L obtenues inférieure à 1, nous pouvons considérer que l'adsorption du zinc est favorable sur la bentonite, ce qui s'accorde avec les résultats du rendement d'élimination de ce polluant dans le tableau III.7.

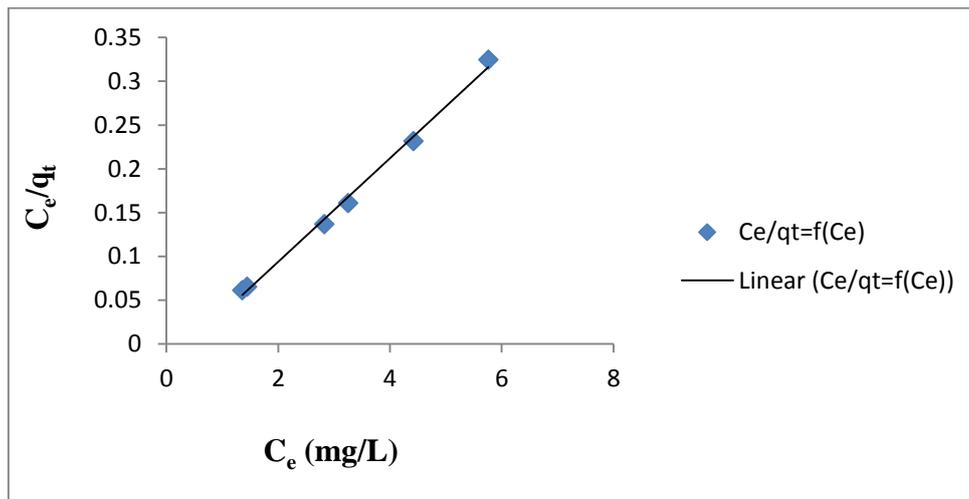


Figure III.39: Modèle Isotherme de Langmuir d'adsorption des ions du zinc sur la bentonite brute.

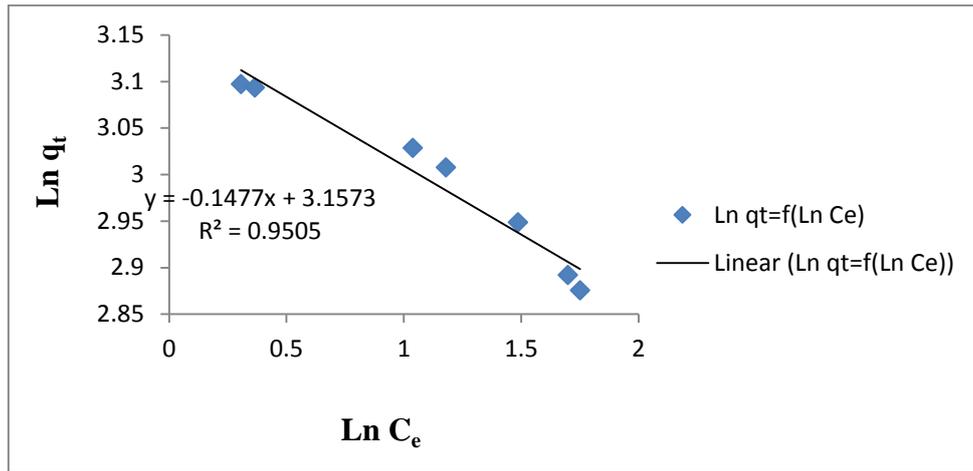


Figure III.40:Modèle Isotherme de Freundlich d'adsorption des ions du zinc sur la bentonite brute.

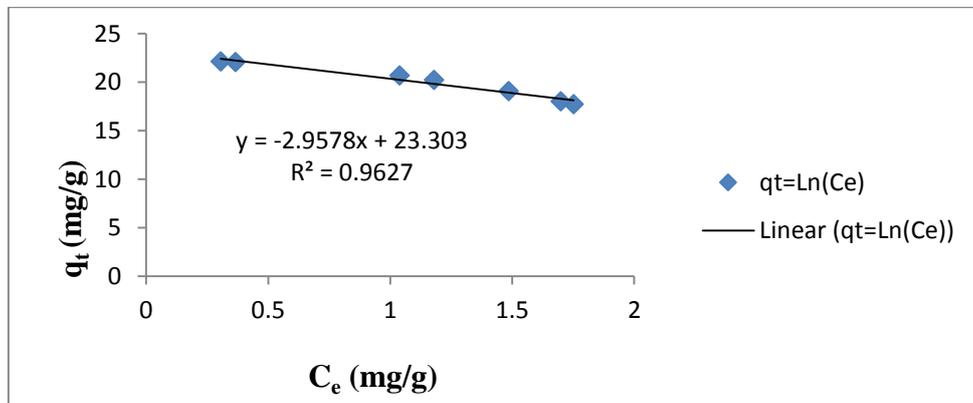


Figure III.41:modèle Isotherme de Temkin d'adsorption des ions du zinc sur la bentonite brute.

Tableau III.8 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de temkin après adsorption du Zn²⁺ sur la bentonite avec agitation 250 tr/min.

Langmuir				Freundlich			Temkin		
q _m	b	R _L	R ²	n	k	R ²	B	A	R ²
16,94	0,025	0,018	<u>0,996</u>	-6,80	23,5	0.95	-2,957	0,00037	0,962

Remarque : les valeurs négatives des constantes montrent que les deux modèles Freundlich et temkin ne sont pas applicables.

III.13 4 Modélisation de la cinétique d'adsorption du zinc sur la bentonite brute.

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant deux modèles cinétiques à savoir le modèle du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre :

Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 , comme il montré dans le tableau III.9 et la figure (III.42).

Le modèle cinétique du pseudo second ordre convient très bien à l'adsorption des ions du zinc sur la bentonite.

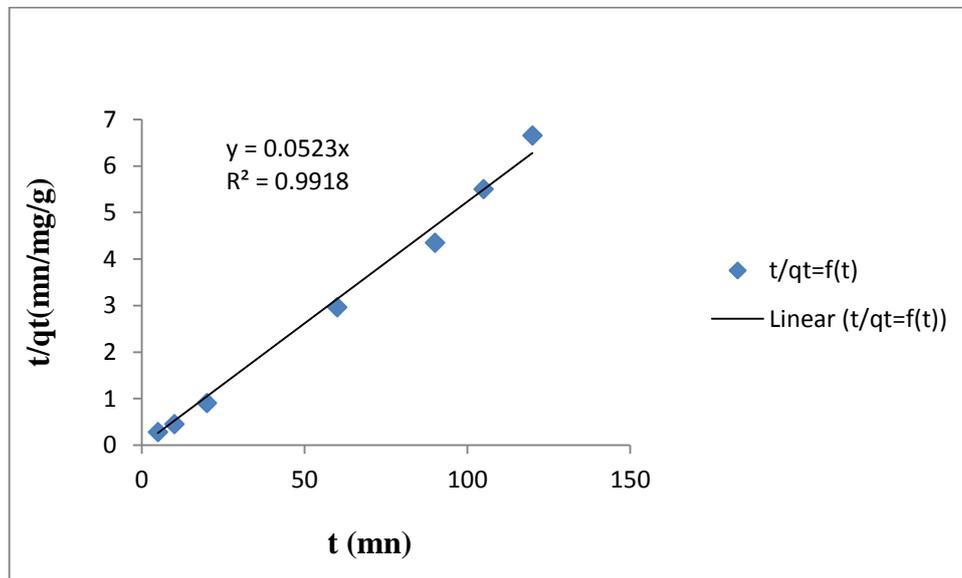


Figure III.42: modèle du pseudo-premier ordre

Tableau III.9: Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.

Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo-second ordre			
q_e cal	K_1	R^2	q_e cal	K_2	h	R^2
Non calculé	Non calculé	0,069	18,86	-0,021	-0,398	<u>0,993</u>

III.14 conclusion

Les résultats obtenus confirment l'intérêt de l'utilisation des argiles algériennes (argile de Maghnia) pour l'adsorption des cations (métalliques) du zinc, polluant l'eau saumâtre dont les principaux résultats sont les suivants :

- Le rendement de l'élimination du zinc augmente avec l'accroissement de la dose de l'adsorbant (concentration massique de la bentonite de Maghnia). La dose optimale, permettant d'atteindre un rendement de 100%, est de 0,5 g/L.
- La capacité d'adsorption et le taux d'élimination des ions Zn (II) augmentent lorsque le pH croît. Le meilleur rendement a été obtenu à un pH égal à 7, avec un taux d'élimination proche de 100 %.
- Les rendements diminuent progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale en zinc aussi bien pour la bentonite que pour le charbon actif.
- Le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Le rendement maximal obtenu est de 94,24 %, correspondant à 10 minutes d'agitation à une vitesse de 250 tr/mn.
- L'efficacité d'adsorption de Zn (II) diminue avec l'augmentation de la température ; et le processus d'adsorption est exothermique.
- Le taux et la capacité d'adsorption du zinc par la bentonite en présence de chlorure de sodium sont meilleurs par rapport aux solutions exemptes de sels (NaCl, effet de la force ionique).
- Les résultats expérimentaux sont représentés par le modèle de Langmuir. La cinétique de l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

Au terme de cette partie nous pouvons dire, que la bentonite que nous avons utilisée dans ce travail a été efficace dans la dépollution de l'eau saumâtre polluée par le zinc.

CHAPITRE IV

**Influence des paramètres de
fonctionnement de
l'électrodialyseur sur
l'efficacité du procédé**

Chapitre IV : Influence des paramètres de fonctionnement de l'électrodialyseur sur l'efficacité du procédé.

IV.1 Introduction

Les activités industrielles impliquant le zinc, telles que l'exploitation minière, le traitement des minéraux, la métallurgie extractive du zinc, du plomb et du cadmium, de la production de l'acier, la combustion du charbon et l'incinération des déchets sont les facteurs les plus importants de la pollution de l'environnement par le zinc. Ce dernier est l'un des métaux lourds les plus contaminants des eaux de surface et des eaux souterraines. Cependant, à l'état des traces, le zinc est considéré comme un élément essentiel pour la vie, agissant comme un micronutriment (Arabyarmohammadi, 2013). L'ion de zinc libre en solution est hautement toxique pour les plantes et les animaux invertébrés. Des traces d'ions de zinc libres peuvent causer de lourds dommages à l'environnement et même tuer certains organismes. La consommation excessive de zinc peut favoriser une carence dans d'autres minéraux alimentaires (Coruh, 2008 ; Mishra and al., 2013, Kumer, 2013, Anirudhan and Radhakrishnan, 2011). L'Organisation mondiale de la Santé (OMS) a recommandé la concentration maximale acceptable de zinc dans l'eau potable de 3 mg L^{-1} (WHO, 2011). Par conséquent, il est nécessaire d'éliminer cet ion métallique dangereux existant dans les déchets liquides, en respectant au moins les limites acceptées par les réglementations nationale et internationale avant leurs décharge dans l'environnement (Arabyarmohammadi, 2013 ; Nassef, 2013, Coruh, 2008).

Les méthodes classiques de traitement de l'eau contaminée avec le zinc incluent la précipitation, l'échange d'ions, la séparation membranaire, l'extraction par solvant, etc. (Cohen, 1977, Mishra and al., 2013). Ces techniques se sont avérées d'une faible efficacité en raison soit d'être extrêmement coûteuses ou inefficaces pour réduire les ions de zinc à partir de l'eau salée (Cohen, 1977 ; Daniel, 1984; Sadrzadehaand al. 2009). Cependant, l'électrodialyse peut être considérée comme technique de séparation plus efficace.

Aujourd'hui, l'électrodialyse (ED), qui est un procédé membranaire utilisant un champ électrique comme force motrice, joue un rôle important dans la séparation, la concentration et le recyclage des ions des métaux lourds (Anirudhan and Radhakrishnan, 2011). Ce procédé a été largement utilisé pour la production de l'eau potable à partir des eaux saumâtre et de mer ; et également dans le traitement des effluents industriels (Blackburn, 1999) (KeshavJadhao and al, 2007; Strathmann, 2009).

D'après les travaux de la littérature, concernant le traitement de l'eau contenant des métaux lourds par l'électrodialyse, il s'est avéré que les effluents traités contiennent généralement des concentrations élevées d'ions métalliques ; et que les études portant sur de faibles concentrations initiales en métal sont rares. Ainsi, dans le présent travail, nous nous sommes focalisés sur l'élimination des ions de zinc à de faibles concentrations, entre 2,5 et 10 mg/L, à partir de solutions aqueuses salées préparées contenant des taux fixe de NaCl. L'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que les débits, le potentiel électrique appliqué, la concentration de charge initiale, le pH initial et la force ionique sur l'efficacité des processus d'électrodialyse ont été étudiés.

IV.2 Matériels et méthodes

Ce chapitre a été consacré à la description du matériel utilisé, à savoir le pilote d'électrodialyse et à la présentation des différentes méthodes d'analyses adoptées.

IV.2.1 Le pilote d'électrodialyse

Un module d'électrodialyse est généralement composé de trois parties : un générateur de courant continu, des pompes de circulation des fluides et une cellule d'électrodialyse.

IV.2.1.1 Le générateur de courant

Le générateur de courant continu a pour rôle de fournir un courant continu ou une différence de potentiel (ddp) constante entre les deux bornes des électrodes de la cellule d'électrodialyse.

IV.2.1.2 Les pompes de circulation

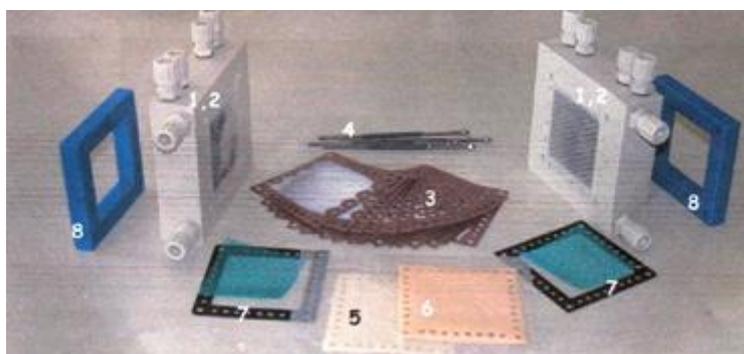
Nous disposons de trois pompes centrifuges équipées de débitmètres ayant une puissance de 84 W et une hauteur d'élévation égale à 4,2 m. Elles ont pour rôle d'assurer la circulation des fluides entre les réservoirs et la cellule d'électrodialyse.

IV.2.1.3 La cellule d'électrodialyse

C'est la partie la plus importante du pilote d'électrodialyse ; elle est constituée généralement des électrodes, des membranes échangeuses d'ions et des cadres séparateurs. Dans ce travail, la cellule utilisée est de type Pcell ED 64 002. Elle a été conçue par la société allemande « PCA - Polymerchemie Altmeier GmbH & PCCell GmbH » (voir figure IV.1).



Figure IV.1 : Cellule d'électrodialyse type Pcell ED 64 002 (Source <http://www.pca-gmbh.com/pccell/ed642.htm>).



- 1, 2 : les blocs des électrodes
- 3: les cadres séparateurs
- 4: vis de fixation
- 5: membrane cationique
- 6: membrane anionique
- 7: séparateur des bouts
- 8: cadres en acier

**Figure IV.2 : Eléments constitutifs d'une cellule d'électrodialyse.
[Source <http://www.pca-gmbh.com/pccell/ed642.htm>]**

IV.3 Les membranes échangeuses d'ions

Comme c'est indiqué avant, les membranes sont les principales composantes qui vont assurer le processus d'électrodialyse. Au cours de ce travail, des membranes monovalentes échangeuses de cations PC-SK et d'anions PC-SA sont utilisées (Figure IV.3). Elles ont été conçues et fournies par la société Allemande PCCell GmbH.

La configuration de notre dispositif expérimental est constituée de trois membranes échangeuses de cations (MEC) et de deux membranes échangeuses d'anions (MEA), placées en série, entre une anode et une cathode. La largeur du canal d'écoulement entre deux membranes est de 0,5 mm. Les groupes chargés sont des copolymères sulfonés à la membrane échangeuse de cations et des groupes ammonium quaternaire à la membrane échangeuse d'anions. La surface totale de chaque membrane est de 121 cm² (11 cm x 11 cm), dont 64 cm² (8 cm x 8 cm) seulement constitue la surface active.

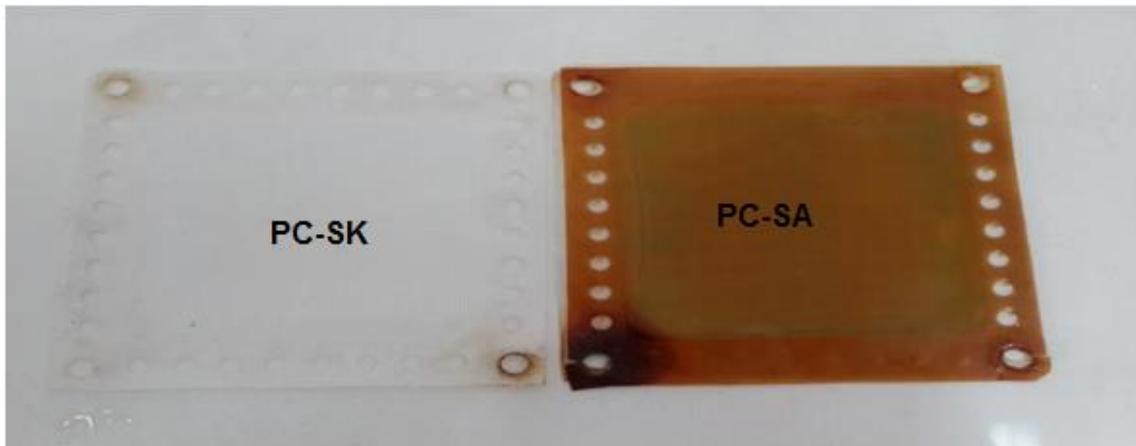


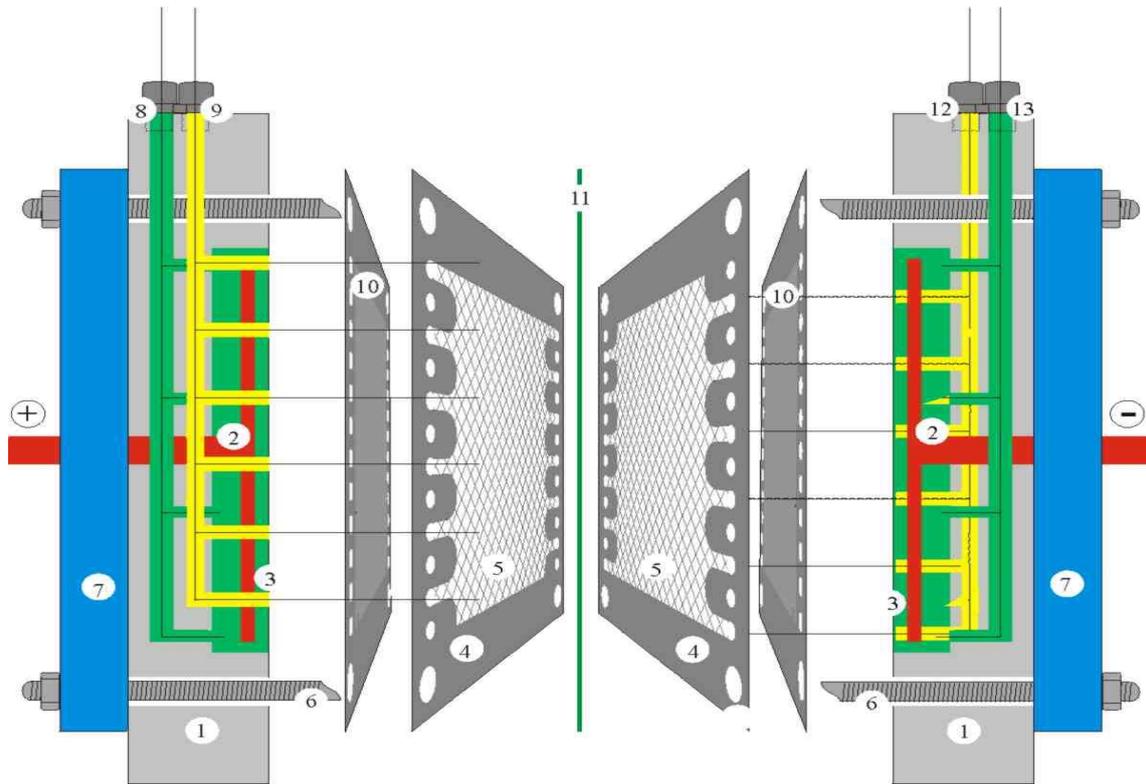
Figure IV.3: membranes monovalentes échangeuses de cations PC-SK et d'anions PC-SA

Les principales caractéristiques de ces membranes sont récapitulées dans le tableau IV.1:

Tableau IV.1 : Principales caractéristiques des membranes PC-SK et PC-SA

Membrane	Epaisseur (μm)	Capacité d'échange meq/g	Stabilité Chimique (pH)	Permsélectivité	groupement Fonctionnel	Potentiel (Ω cm ²)
PC-SK	130	≈1	0-11	>0.93	-SO ₃	0.75 -3
PC-SA	90-130	≈1.5	0-9	>0.96	-NR ₄ ⁺	1-1.5

L'unité d'électrodialyse PCCell ED 64 0 02 est constituée par un compartiment de l'anode, un autre de la cathode et un ensemble de membranes entre les deux (Figure IV.4).



1: Bloc en polypropylène

2: Electrode

3: Electrode chamber

4: Joint du spacer (PVC)

5: Toile du spacer

6: Visses

7: Cadre en acier

8: Entrée du diluât

9: Entrée du concentrât

10: Membrane échangeuse de cations

11: AAM

12: Entrée du diluât

13: Entrée du concentrât

Figure IV.4 : Arrangement des membranes et des séparateurs à l'intérieur de l'unité
 [Source : <http://www.pca-gmbh.com/appli/edfr.htm>]

L'arrangement des éléments de la cellule élémentaire est constitué par une membrane cationique, un cadre séparateur, une membrane anionique et un cadre séparateur et l'ensemble délimite deux compartiments, un "diluât" et un "concentrât". Cette paire de compartiments représente le motif élémentaire de l'électrodialyse (appelée cellule). L'empilement des membranes est constitué par n paires de cellules, qui sont formées de n membranes cationiques, n membranes anioniques et $2n$ séparateurs. Notre dispositif expérimental utilisé

comporte **3** membranes cationiques et **2** membranes anioniques. La figure. IV.5 représente le pilote employé.



Figure IV.5 : Pilote d'électrodialyse

IV.4 Expériences d'électrodialyse

Les expériences ont été effectuées en utilisant une cellule d'électrodialyse fournie par Polymerchimie Altmeier GmbH et PCCell GmbH, Heusweiler, Allemagne. La configuration de l'Electrodialyse (ED) est constitué d'un réservoir d'alimentation, où la solution de sel Zn(II) est stockée, de trois pompes centrifuges ($P = 84 \text{ W}$) équipées chacune d'un débitmètre et de trois vannes pour contrôler le débit d'alimentation dans les quatre compartiments de la cellule ED, séparées entre elles par des membranes échangeuses d'ions. Une vue schématique d'une cellule d'ED est présenté sur la figure IV.6.

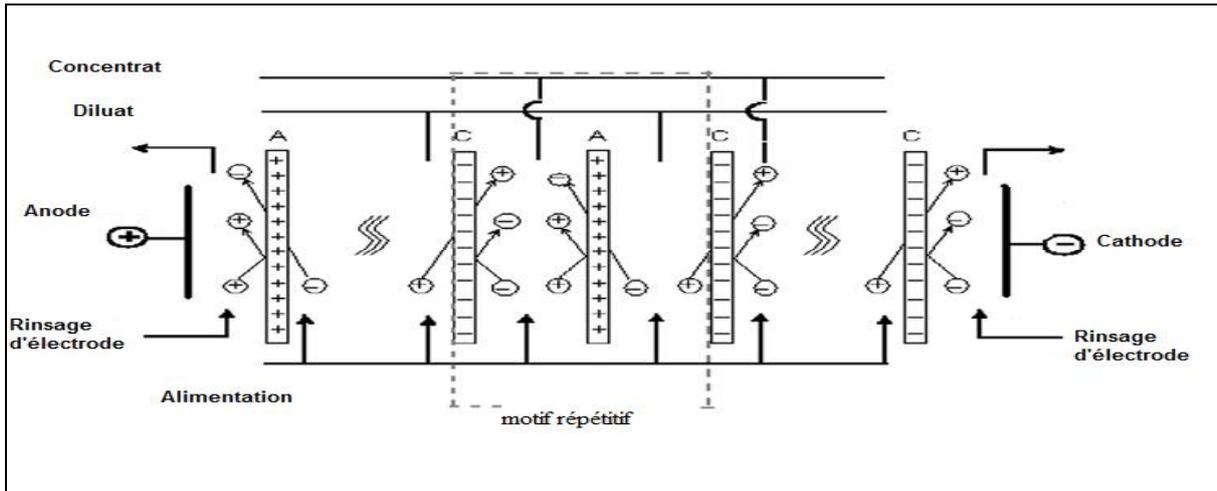


Figure IV.6 : Vue schématique d'une cellule d'ED (Strathmann, 2009).

En appliquant le potentiel électrique à la pile, tandis que les flux d'électrolyte s'écoulent à travers la pile, les cations se déplacent dans la direction du champ électrique et passent à travers les membranes échangeuses de cations, mais sont repoussés sur les membranes échangeuses d'anions. De même, les anions se déplacent dans la direction opposée et passent à travers les membranes échangeuses d'anions, mais sont repoussés sur les membranes échangeuses de cations. En raison de ce phénomène, il existe deux courants, à l'exception d'un courant d'électrode. Un flux de diluât s'appauvrit d'électrolytes et l'autre flux du concentrât devient de plus en plus enrichi avec des électrolytes. Le système d'électrodialyse a été actionné en mode continu (figure IV.7).

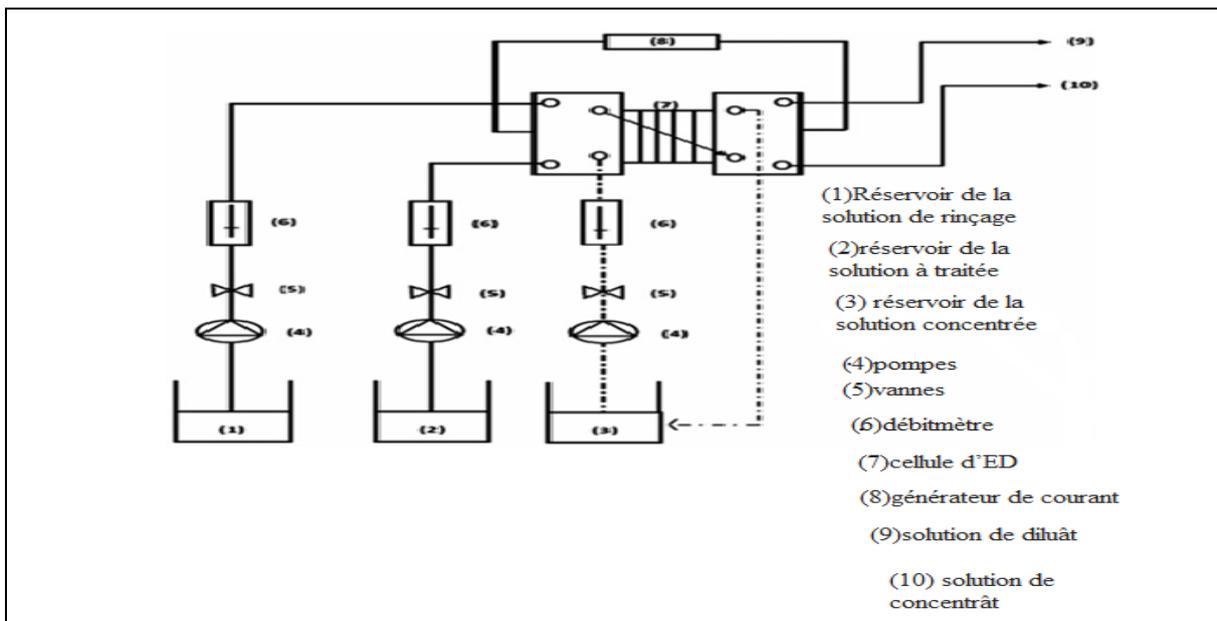


Figure IV.7: Schéma simplifié de l'installation d'ED travaillé en mode continu.

Au cours de l'expérimentation, le volume des solutions, diluée, concentré et de rinçage des électrodes, a été fixé à deux litres (2 L) chacune. Notons que le pH des solutions a été ajusté à l'aide de solutions diluées, d'acide HCl et de base NaOH.

Les débits des courants des diluât et du concentrât ont été mesurés par des débitmètres. Le débit de rinçage des électrodes a été fixé à 80 L.h⁻¹, pour toutes les expériences. La chute du potentiel totale dans la pile de membranes, ainsi que sur les électrodes a été mesurée dans les expériences.

Après l'achèvement de chaque expérience, les solutions de nettoyage de 0,1 M Na₂SO₄ et d'eau distillée ont été distribués à travers la cellule de ED pour 30 minutes chacun afin d'enlever les dépôts.

IV.5 Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique, fournis par Sigma-Aldrich à savoir : ZnCl₂, NaCl, Na₂SO₄, NaOH et de HCl. Les différentes solutions Zn (II) ont été préparées en dissolvant les réactifs dans l'eau distillée.

IV.6 Les méthodes d'analyse

Le pH de la solution a été déterminé au moyen d'un pH-mètre de type 'Metrohm 654 AG', Suisse, équipé d'une électrode de verre. La conductivité a été mesurée par un conductimètre de type 712 Metrohm AG. La concentration du zinc dans la solution aqueuse a été estimée en utilisant un Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (air-acétylène) de type PinAAcle 900T, équipé d'une lampe cathodique de cavité de zinc.

IV.7 Analyse des données

La performance de l'électrodialyse a été évaluée en termes de cinq paramètres, taux de déminéralisation (DR), taux d'élimination du zinc (R), flux de transport (J), consommation spécifique d'énergie (SPC, Specific Power Consumption) et le rendement en courant (CE). Le taux de déminéralisation (DR) représente la quantité totale du sel enlevé. Il peut être calculé à partir des valeurs de la conductivité, en utilisant l'équation suivante ([KeshavJadhao, 2013 ; Casademont and al., 2009](#)) :

$$DR \% = 100 \left(1 - \frac{EC_t}{EC_0} \right) \quad (IV.1)$$

Où : EC_0 et EC_t sont les conductivités du diluât avant et après traitement, exprimées en $\mu S.cm^{-1}$, respectivement.

Le taux d'élimination du zinc (R) a été défini comme suit :

$$R(Zn)\% = 100 \left(1 - \frac{c_t}{c_0} \right) \quad (\text{IV. 2})$$

Où : C_t est la concentration en zinc ($mol.L^{-1}$) dans le compartiment diluât et C_0 est la concentration initiale de zinc dans la phase d'alimentation ($mol.L^{-1}$).

La valeur du flux (j) a été évaluée afin de comparer le transport du zinc de l'alimentation vers la phase réceptrice (concentrât). Il a été déterminé en utilisant l'équation suivante (Caprarescu and al, 2012; Ergun and al., 2008) :

$$J(mol\ cm^{-2}\ s^{-1}) = \left(\frac{V}{A} \right) \left(\frac{\Delta C}{\Delta t} \right) \quad (\text{IV. 3})$$

Avec :

- V (en L): volume de la solution réceptrice en litre,
- A: surface active de la membrane en m^2 ,
- ΔC : (en $mol\ L^{-1}$): variation de la concentration de la solution réceptrice au cours d'un intervalle de temps (Δt en s).

La consommation d'énergie spécifique (SPC) peut être décrite comme étant l'énergie nécessaire pour traiter une unité de volume de solution. Elle a été calculée selon l'équation suivante (Kabay and al., 2008) :

$$SPC = \frac{E \int_0^t I(t) dt}{V} \quad (\text{IV. 4})$$

Où : E est le potentiel appliqué (V), I est le courant appliqué (A), V est le volume du diluât (L) et t est le temps (s).

L'efficacité du courant (en anglais Current Efficiency, CE) est une appréciation de la partie du courant utilisé pour le transport des ions du zinc, à travers la membrane, de la solution du diluât vers celle du concentrât, et ce par rapport au courant total. Elle est calculée en utilisant l'équation suivante (Sadrzadeh and Mohammadi, 2009)

$$CE = \frac{FZQ(C_0 - C)}{NI} \quad (\text{IV. 5})$$

Où C_0 et C_t sont les concentrations de l'alimentation et du diluât, respectivement en (mol.m^{-3}), z est la charge des ions, F est la constante de Faraday ($96\,485 \text{ A s.mol}^{-1}$), Q est le débit du diluât ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), N est le nombre de cellules paires (2 dans cette étude) et I est le courant (A).

IV.8 Résultats et discussions

IV.8.1 Effet de la concentration initiale de Zn (II)

L'effet de la concentration de la charge initiale sur le rendement de séparation a été étudié en utilisant différentes concentrations de zinc (2,5, 5, 7,5 et 10 mg / L) en fixant la concentration de NaCl, le pH et le débit d'écoulement à 0,05 M, 3 et 10 L.h^{-1} , respectivement. Trois potentiels (3, 9 et 15V) ont été appliqués sur l'ensemble de montage pour chaque expérience.

La Figure IV.8 montre que le taux de déminéralisation DR diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale en zinc, qui est associée à l'augmentation de la conductivité totale de la solution d'alimentation.

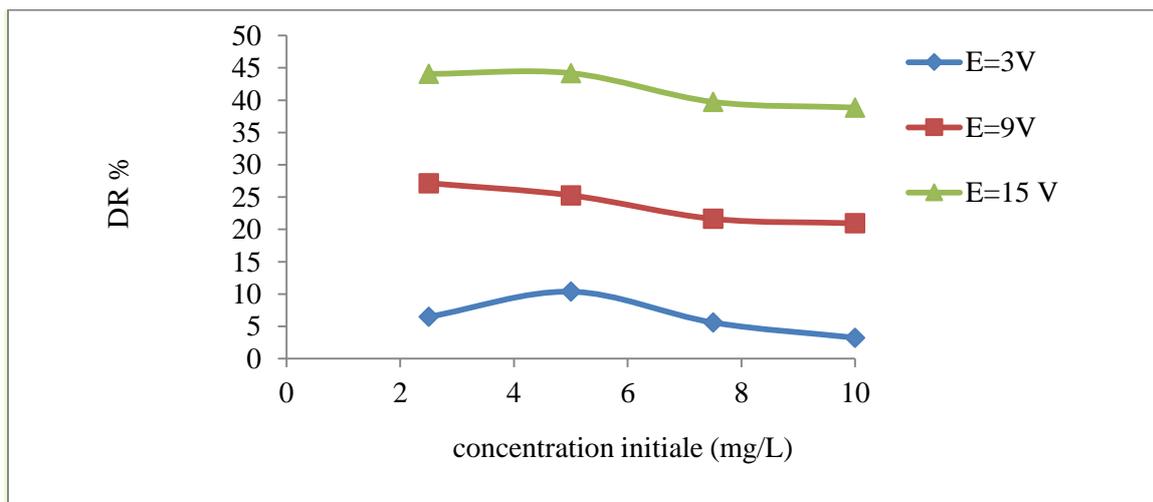


Figure IV. 8 : Variation du taux de déminéralisation en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h⁻¹).

La Figure. IV.9 montre que le taux d'enlèvement du zinc est fortement affecté par la concentration initiale du courant de la solution d'alimentation. A titre d'exemple, à $E = 9 \text{ V}$, le taux d'enlèvement du zinc a augmenté de 62 à 82% avec l'augmentation de la concentration du zinc de 2,5 à 10 mg / L. Dans la plupart des cas des études de la séparation, ce taux augmente avec l'accroissement de la concentration initiale de l'alimentation ; ceci est due essentiellement à la présence d'une quantité suffisante d'ions à la proximité de la surface de la membrane (Mohammadi and al., 2005).

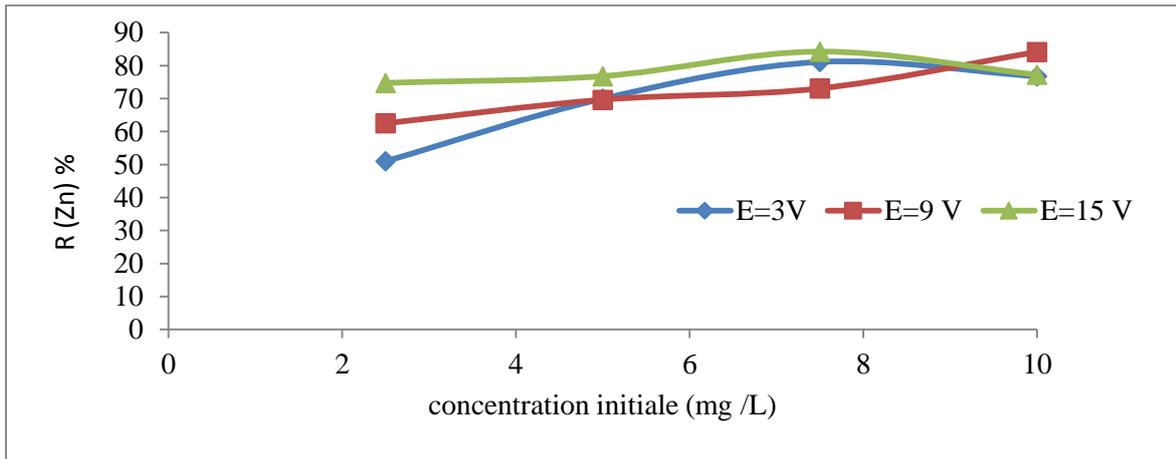


Figure IV. 9 : Variation du taux de d'enlèvement du zinc en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h⁻¹).

La Figure IV.10 montre que le flux de transport de zinc (j) augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration initiale de la phase d'alimentation, et ce pour les trois potentiels appliqués. Cependant, comme on le voit d'après la figure. IV.11, la concentration initiale du zinc n'a pas d'effet sur la consommation d'énergie spécifique (SPC). Ces résultats peuvent s'expliquer par l'augmentation du nombre d'ions dans la solution lorsque la concentration en sels augmente. Par conséquent, un transfert compétitif peut apparaître entre les ions zinc et d'autres ions tels que ceux de sodium dans le cas présent.

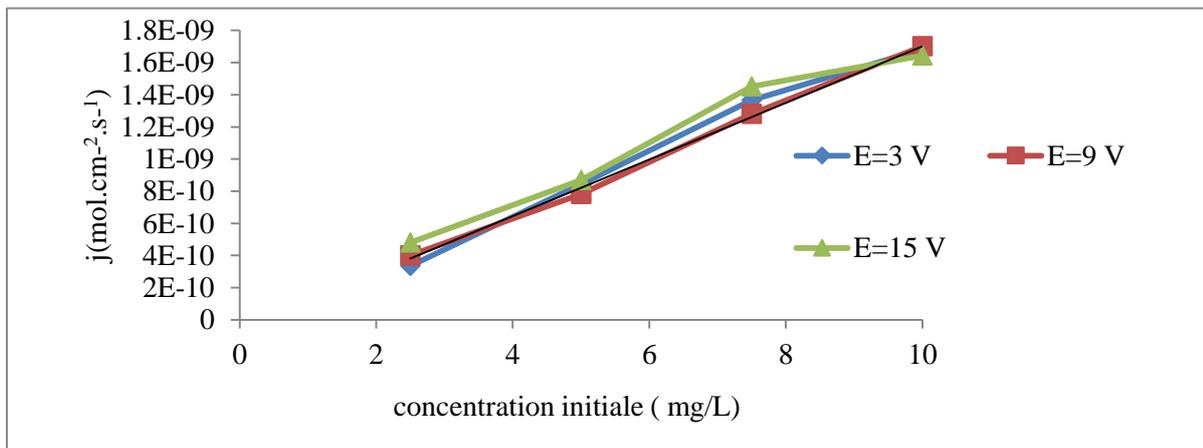


Figure IV. 10 : Variation du flux ionique en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h⁻¹).

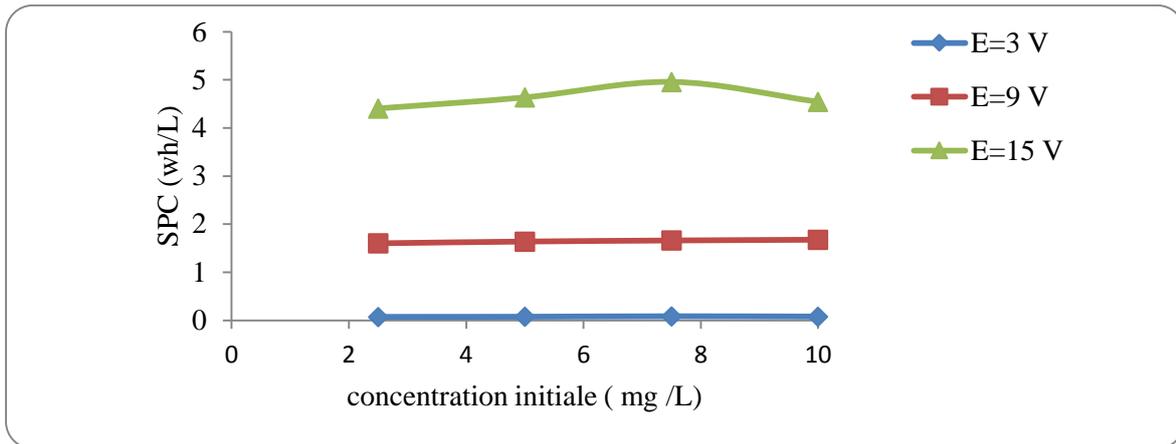


Figure IV. 11 : Variation de la consommation énergétique en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h⁻¹).

Le rendement en courant (CE) (figure. IV.12) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du zinc dans la solution d'alimentation, en raison de l'augmentation du nombre de moles d'ions qui traversent la membrane du diluât vers le concentrât durant le temps. Notons que cette augmentation est beaucoup plus prononcée dans le cas du potentiel de 3 V que les potentiels de 9 et 15 V.

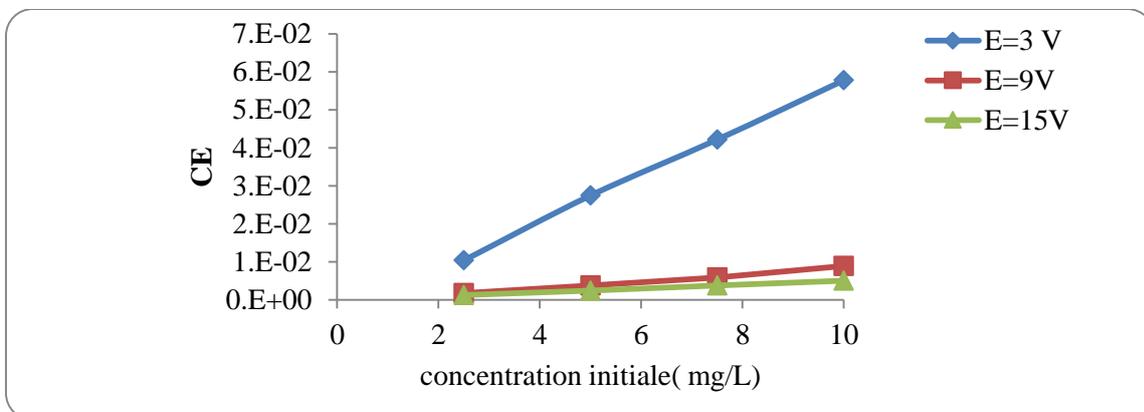


Figure IV. 12 : Variation de l'efficacité du courant en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h⁻¹).

IV.8.2 Effet de la tension appliquée sur la performance de la séparation

Concernant l'effet de ce paramètre nous allons nous intéresser également aux variations des paramètres suivants : la conductivité et la résistance du diluât, l'intensité du courant.

IV.8.2.1 Variation de la conductivité du diluât en fonction du potentiel appliqué

Les variations des conductivités du diluât ont été suivies en fonction de la différence de potentiel appliqué aux bornes de l'empilement. Ces variations sont illustrées dans la figure IV.

13. Nous constatons que l'augmentation du potentiel appliqué entraîne une diminution de la conductivité dans le circuit du diluât. Ceci peut être expliqué par la diminution des sels dans ce compartiment, suite à un transfert de ces entités entre les deux compartiments du diluât et du concentrât, où il y a eu une migration des ions du diluât vers le concentrât. Cette migration est amplifiée par l'augmentation de la différence de potentiel appliquée aux bornes de l'empilement et elle tend vers une limite.

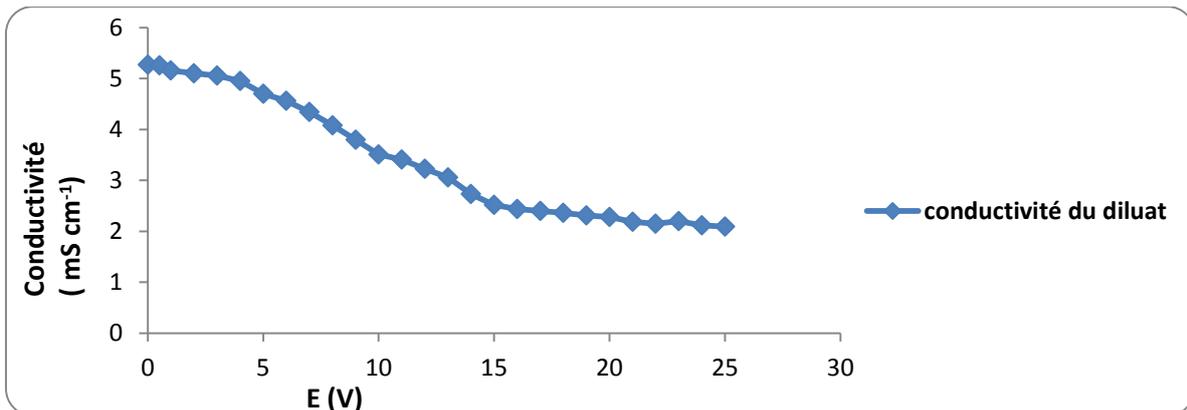
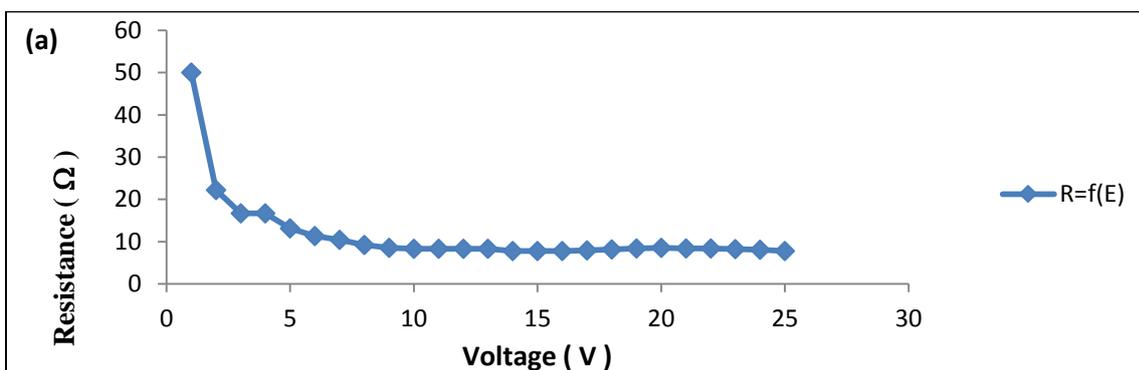


Figure. IV. 13 : Variation de la conductivité du diluât en fonction du voltage appliqué entre les électrodes pour une solution de 5 mg/L de $ZnCl_2$ et 3 g L^{-1} en NaCl avec 10 $L h^{-1}$ de débits volumiques des solutions du diluât.

IV.8.2.2 Variation de la résistance du diluât et de l'intensité en fonction du potentiel appliqué

On constate d'après la figure IV.14 que la résistance du diluât diminue en fonction du potentiel (figure IV.14 a) et elle tend vers une limite. Par contre l'intensité est une fonction croissante du potentiel (figure IV.14.b).



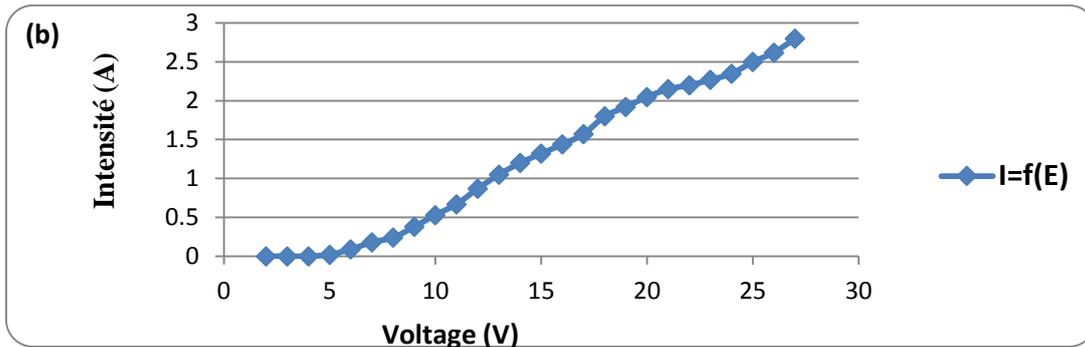


Figure IV. 14 : Variation de la résistance du système (a) et de l'intensité débitée (b) en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes pour une solution de 3 g L^{-1} en NaCl et 5 mg/L de ZnCl_2 avec 10 L h^{-1} .

L'effet de potentiel appliqué sur les performances de rétention de Zn par électrodialyse a été étudié en fixant la force ionique, le pH et le débit d'écoulement de la solution d'alimentation à $0,05 \text{ M}$, 3 et 10 L.h^{-1} , respectivement. Selon la figure IV. 15, le taux de déminéralisation augmente avec l'augmentation de la tension appliquée. Nous observons les trois parties distinguées dans la courbe obtenue.

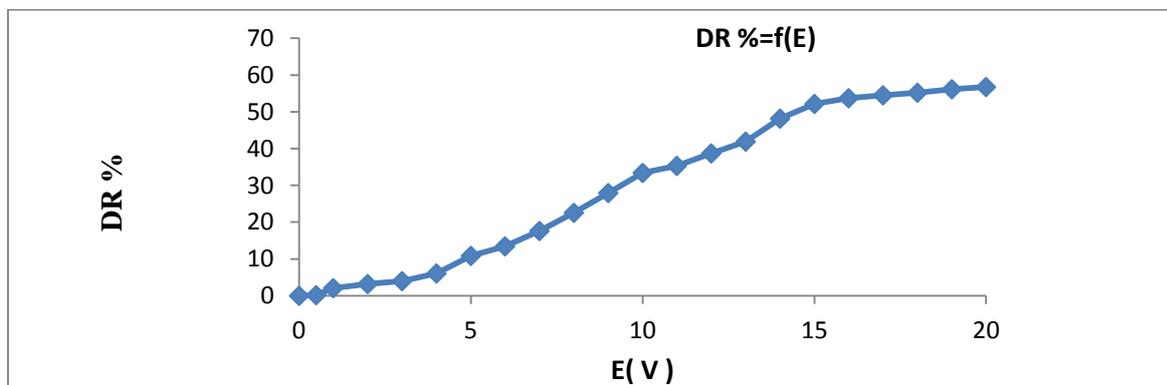


Figure IV. 15 : Variation du taux de déminéralisation en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes (TDS : 3 g L^{-1} ; débits volumiques : 10 L h^{-1}).

Dans la première partie où $E \leq 5 \text{ V}$, le taux de déminéralisation (DR) augmente légèrement avec le potentiel. Dans cette gamme de potentiel, il ya quelques transports des ions entre les compartiments diluât et concentrât. Dans cette région, les flux ioniques obtenus sont faibles (figure IV.17), en raison de l'augmentation de la résistance de la pile d'électrodialyse. Dans la deuxième partie de variation du potentiel de $5 \text{ V} \leq E \leq 15 \text{ V}$, les figures IV.15 et IV.17 montrent une augmentation linéaire du taux de déminéralisation et du flux avec l'accroissement du potentiel appliqué. Le transport des ions entre les compartiments de la cellule est proportionnel au courant. Enfin, dans la troisième partie où $E \geq 15 \text{ V}$,

l'évolution de DR avec le potentiel appliqué est moins importante. A la fin de cette zone, la densité du courant tend vers une limite. La figure IV.16 montre que le taux d'élimination (R) du zinc augmente de 57 à 99 %, avec l'augmentation du potentiel appliqué ; de 1 à 15 V.

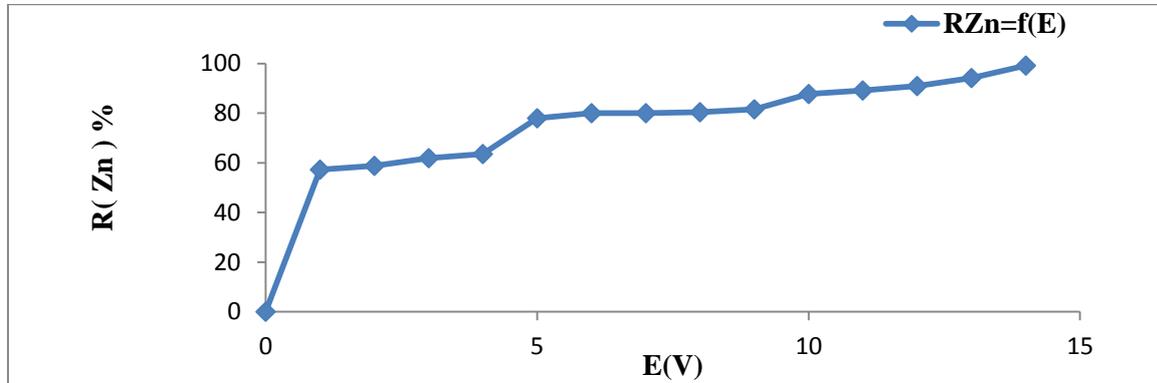


Figure IV. 16. Variation du taux de d'enlèvement du zinc en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes (TDS : 3 g L^{-1} ; débits volumiques : 10 L h^{-1}).

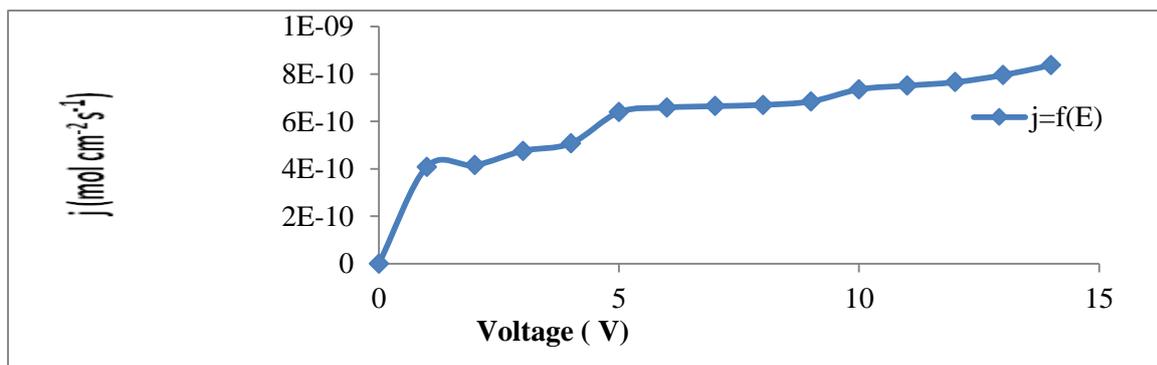


Figure IV. 17 : Variation du flux ionique en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes (TDS : 3 g L^{-1} ; débits volumiques : 10 L h^{-1}).

L'efficacité du courant (CE) diminue en augmentant le potentiel appliqué (figure IV. 18), le courant induit n'est pas seulement utilisé pour le transport des ions zinc.

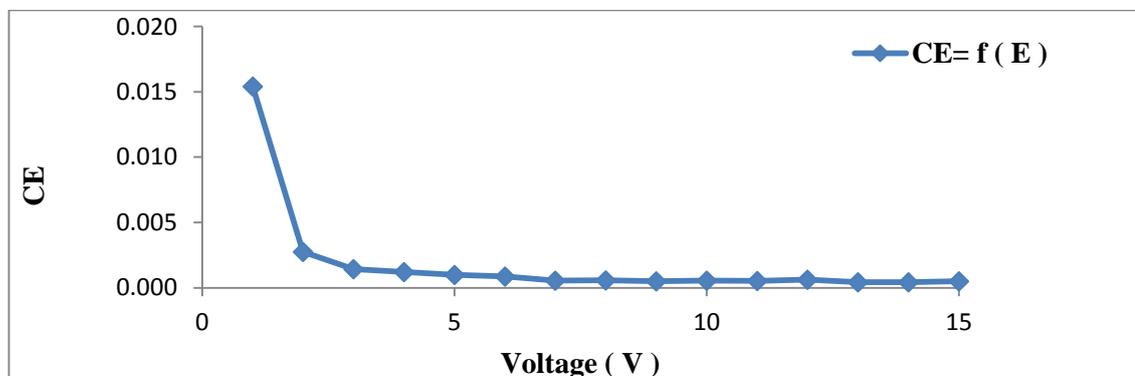


Figure IV. 18 : Variation de l'efficacité du courant en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes (TDS : 3 g.L^{-1} ; débits volumiques 10 L.h^{-1}).

La figure IV.19 montre que la consommation d'énergie spécifique (SPC) augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué. Cela est évident car la SPC dépend du potentiel appliqué et du courant.

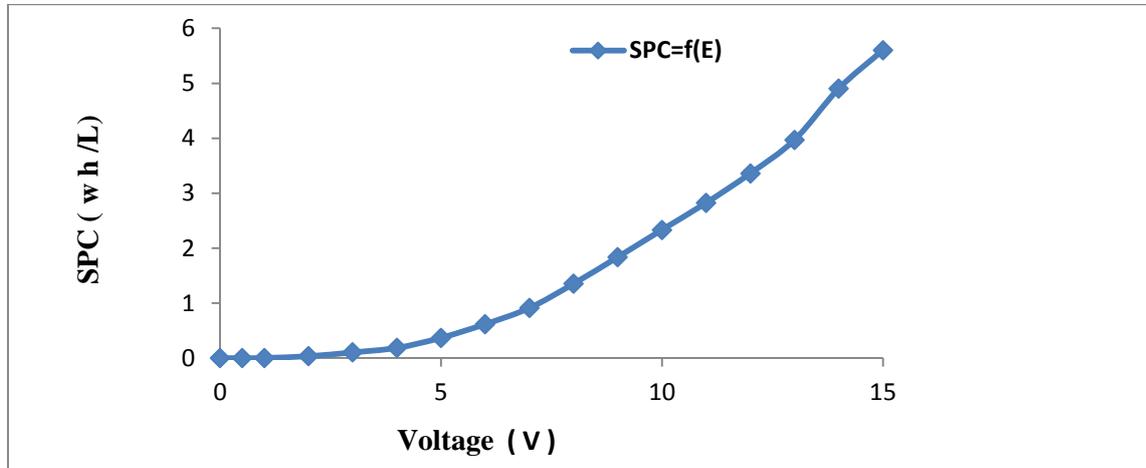


Figure IV. 19 : Variation de la consommation énergétique en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes (TDS : 3 g L⁻¹; débits volumiques 10 L h⁻¹).

IV.8.3 Effet du débit d'écoulement sur les performances de séparation

L'effet du débit d'écoulement sur la séparation du zinc a été étudié, en faisant varier le débit dans le compartiment du diluât de 4 à 10 L.h⁻¹, et ce en fixant la force ionique, le pH et la concentration en zinc de la solution d'alimentation à 0,05 M, 3 et 5 mg. L⁻¹ respectivement. Des expériences ont été réalisées en appliquant trois potentiels 3, 9 et 15 V. Les résultats portés sur les figures IV.20 et figure IV.21, représentant les variations des taux d'élimination du zinc et de déminéralisation montrent que l'augmentation du débit d'écoulement entraîne une diminution de ces paramètres, pour les trois potentiels appliqués. Ceci peut être expliqué par le temps de séjour d'ions à l'intérieur des compartiments de la cellule. Lorsque le débit est plus faible, les ions ont plus de temps pour être transféré entre les compartiments (Mohammadi and al., 2004). Notons que les résultats du taux d'élimination (R), obtenus en appliquant le potentiel de 3V méritent d'être approfondis car on constate qu'aux faibles débits (inférieurs à 7 L.h⁻¹) la valeur de ce taux est paradoxalement faible. Nous pensons que ce résultat est probablement du aux faibles valeurs du potentiel et du débit d'écoulement qui ont des effets sur la vitesse de migration des ions au sein de la solution.

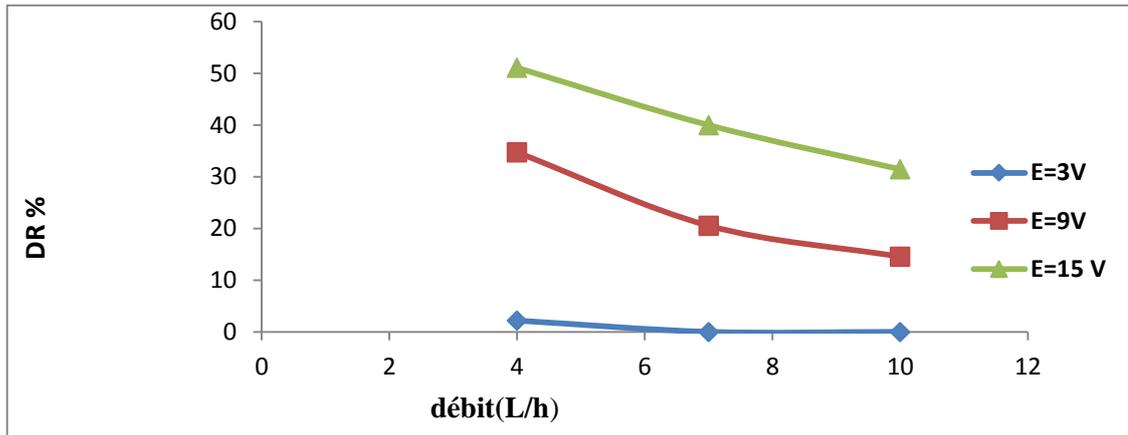


Figure IV. 20 : Variation des taux de déminéralisation en fonction du débit volumique de la solution à traiter (TDS : 3 g L⁻¹).

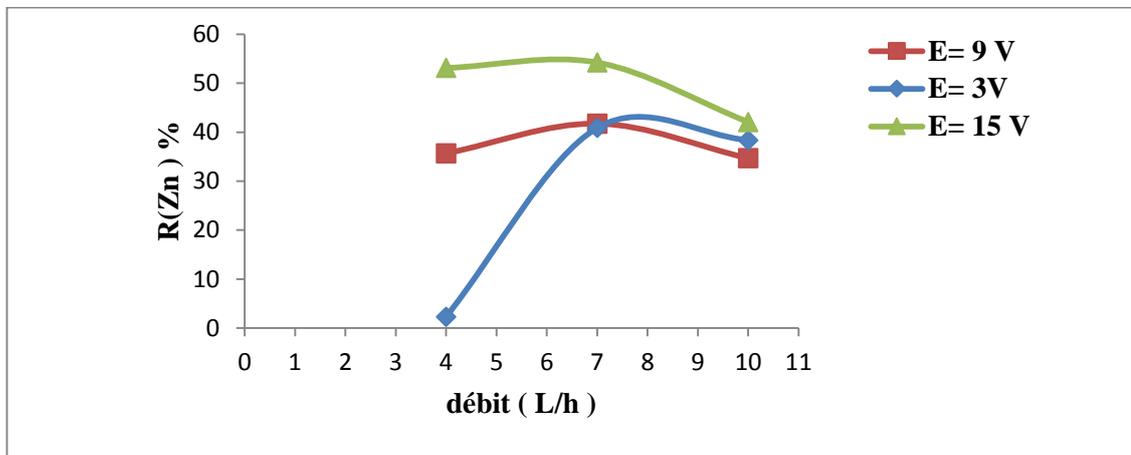


Figure IV. 21 : Variation des taux de d'élimination du zinc en fonction du débit volumique de la solution à traiter (TDS : 3 g L⁻¹).

Les résultats portés sur la figure IV.22 montrent que le flux de zinc (J) augmente avec l'augmentation du débit d'alimentation du courant du diluât. Ceci peut être attribué à la diminution de l'épaisseur de la couche limite adjacente aux surfaces des membranes, avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement de la solution. Notons que d'après la littérature les résultats du flux obtenus à des débits très élevés tendent vers une limite maximale (ref). Ceci s'explique par la faible mobilité des ions et vue que la vitesse d'écoulement qui est assez élevée, les ions n'auront pas suffisamment de temps pour passer à travers la membrane et être séparés.

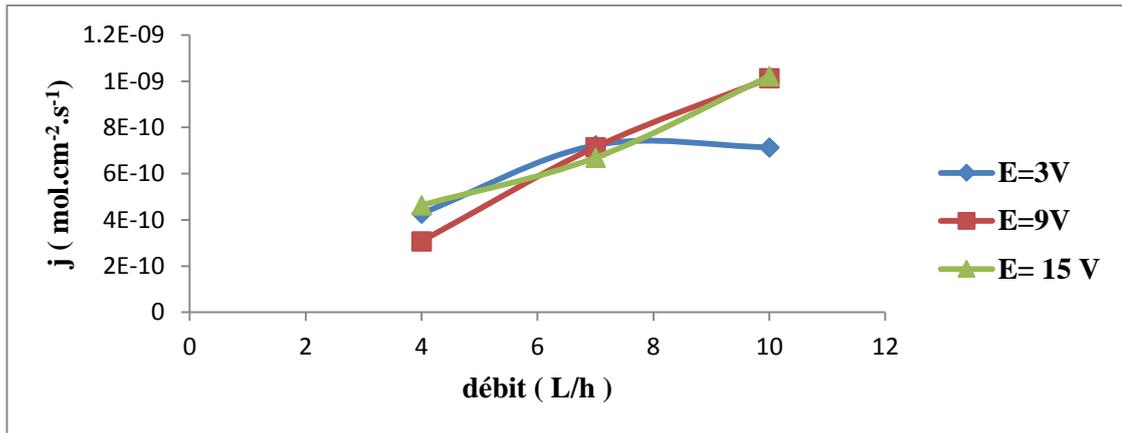


Figure IV. 22 : Variation des flux ioniques en fonction du débit volumique de la solution à traiter (TDS : 3 g L^{-1}).

Comme l'illustre la figure IV.23, la consommation d'énergie spécifique (SPC) diminue avec l'augmentation du débit d'écoulement. Pour cela, une optimisation des paramètres de fonctionnement est nécessaire pour avoir une meilleure séparation.

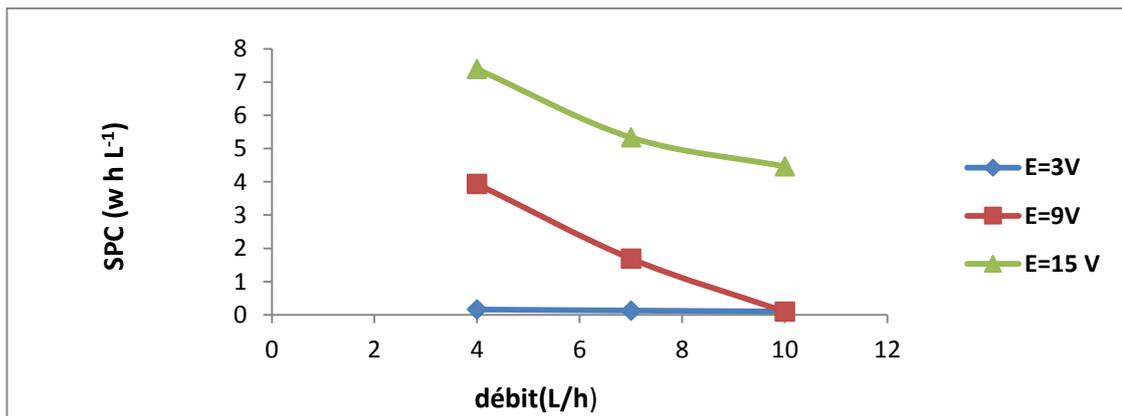


Figure IV.23 : Variation de la consommation énergétique en fonction du débit volumique de la solution à traiter (une solution de 3 g L^{-1} en NaCl).

La figure IV.24 montre que l'efficacité du courant augmente en augmentant le débit d'alimentation. Le courant induit est utilisé pour le transport des ions zinc (Sadrzadeh and al., 2007).

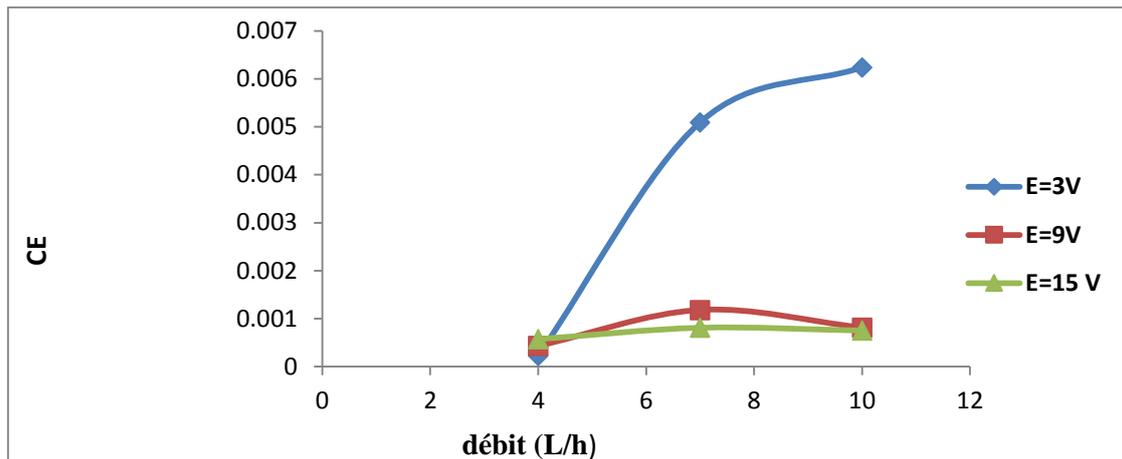


Figure IV. 24 : Variation de l'efficacité du courant en fonction du débit volumique de la solution à traiter (une solution de 3 g L^{-1} en NaCl).

IV.8.4 Effet du pH sur la performance de la séparation

L'élimination du zinc et la consommation d'énergie spécifique ont été étudiées, à différentes valeurs de pH, allant de 2,81 à 10,95 à une concentration initiale en zinc fixée à 5 mg.L^{-1} . Les résultats sont reportés sur les deux figures IV.25, IV.26. Dans un domaine de pH allant de 2 à 8, le taux d'élimination du zinc est quasi-constant et augmente lorsque le pH dépasse 8. Ceci est dû principalement à la dépendance du pH à la spéciation du Zn. Quantitativement, à pH faible, l'ion Zn^{2+} est l'espèce dominante, tandis qu'à pH alcalin le Zinc est précipité principalement sous forme de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. L'augmentation de l'élimination de Zinc est liée à l'élimination d'une quantité de Zn par précipitation. L'augmentation du pH peut augmenter la charge négative sur la surface de la membrane qui peut favoriser l'attraction électrochimique et l'adsorption du métal à la surface de la membrane. L'extraction maximale de Zn à partir des solutions diluées pourrait être réalisée par un mécanisme hybride, impliquant l'électro migration des ions Zn à travers les membranes échangeuses d'ions et l'électro précipitation d'hydroxyde de Zn. Une amélioration qui a contribué à l'augmentation du processus de précipitation a été le remplissage de la chambre de la cellule d'électrodialyse avec une résine échangeuse d'ions. Cela a conduit, d'une part, à une augmentation de la limitation de courant électrique et, par conséquent, l'accroissement de l'électro migration (Gnusin and Grebenyuk, 1972).

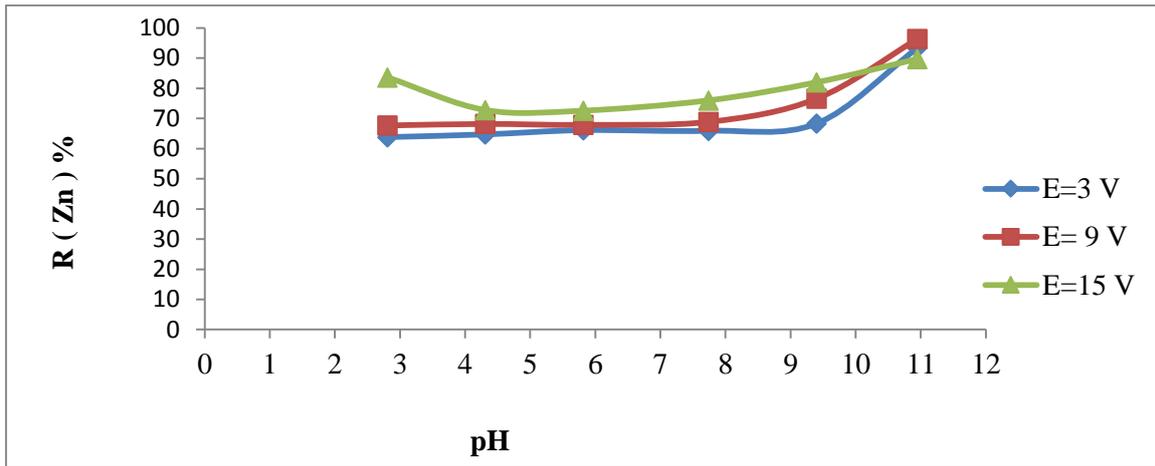


Figure IV. 25 : Variation des taux d'élimination du zinc en fonction du pH de la solution à traiter (TDS : 3 g L⁻¹).

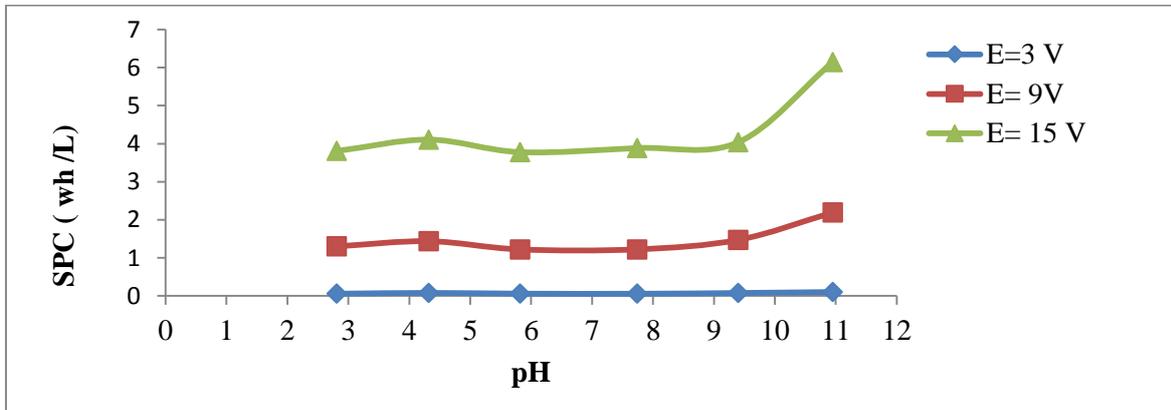


Figure IV. 26 : Variation de la consommation énergétique en fonction du pH de la solution à traiter (solution de 3 g L⁻¹ en NaCl).

IV.8.5 Effet de la force ionique sur le rendement de la séparation

L'effet de la force ionique de la solution d'alimentation sur l'enlèvement de zinc a été étudié en ajoutant différentes quantités de NaCl. La concentration de la charge initiale, le pH et le débit d'alimentation ont été fixés respectivement à 5 mg.L⁻¹, 3 et 10 L.h⁻¹. Trois potentiels, 3, 9 et 15 V, ont été appliqués.

Selon la figure IV.27, pour les deux tensions 3 V et 9V, le taux d'enlèvement du zinc (R) augmente avec l'augmentation de la concentration de NaCl, dans le domaine de 0,5 g.L⁻¹ à 2 g.L⁻¹. Par la suite, on note une faible diminution lorsque la force ionique dépasse 3,5 10⁻² M. En appliquant le potentiel de 15 V le taux d'enlèvement de zinc diminué d'abord, puis reste constant. Ceci peut être expliqué par l'évolution de la résistance de la pile d'électrodialyse ($R = E / I$), en tant que fonction du potentiel appliqué et du courant (figure IV. 28).

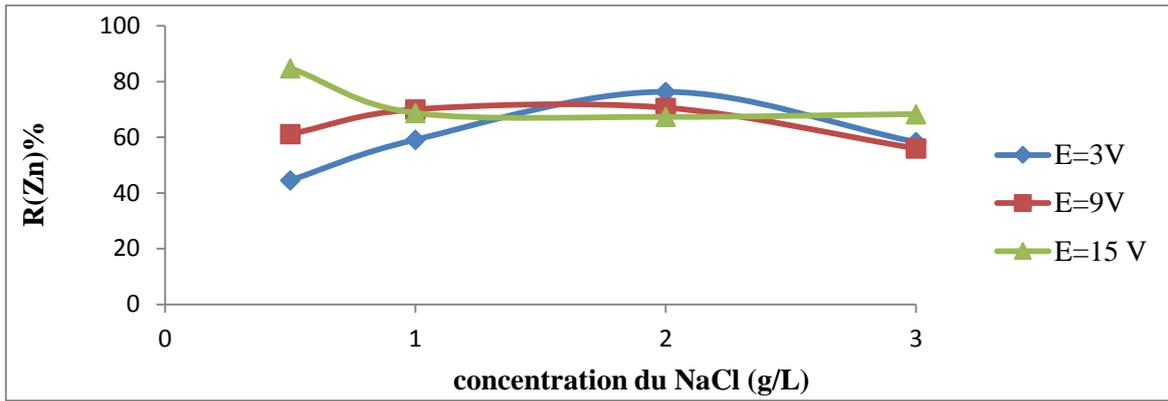


Figure IV. 27 : Variation du taux d'élimination du zinc en fonction de la force ionique de la solution à traiter (TDS : 3 g L⁻¹).

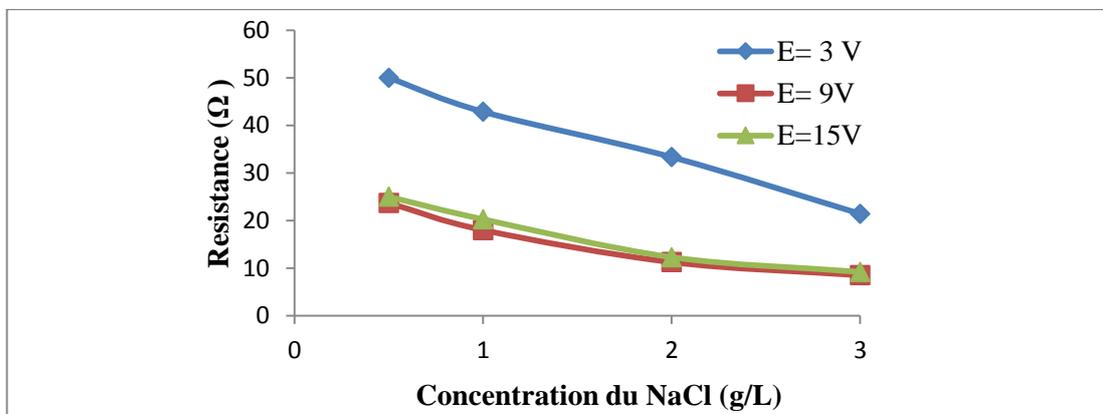


Figure IV. 28 : Variation de la résistance en fonction de la force ionique de la solution à traiter (TDS : 1 g L⁻¹).

L'évolution du flux de Zn (J) en fonction de la force ionique suit presque les mêmes tendances que R (Zn) (figure IV. 29).

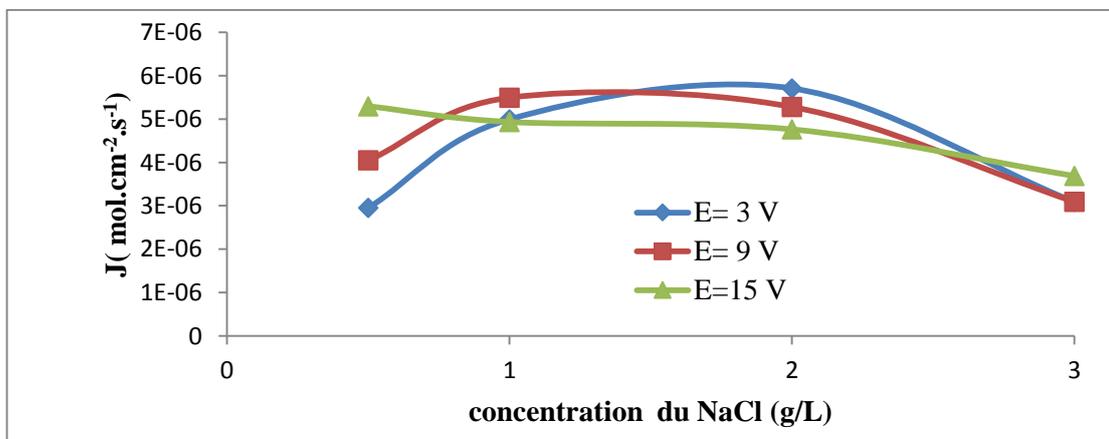


Figure IV. 29 : Variation des flux ioniques du zinc en fonction de la force ionique de la solution à traiter (TDS : 3 g L⁻¹).

La consommation spécifique de la puissance (SPC) dépend fortement de la force ionique. En fait, l'augmentation de la force ionique conduit à une augmentation de la conductivité de la solution. En conséquence, le courant électrique et la consommation spécifique de la puissance (figure IV. 30) augmentent ensuite. Le rendement en courant CE représenté sur la (figure IV. 31) diminue avec une augmentation de la force ionique. Ceci peut s'expliquer par la diminution du nombre de moles de zinc transféré au compartiment concentré. Dans le même temps, la quantité de courant fournie pour l'installation augmente avec l'augmentation de la conductivité.

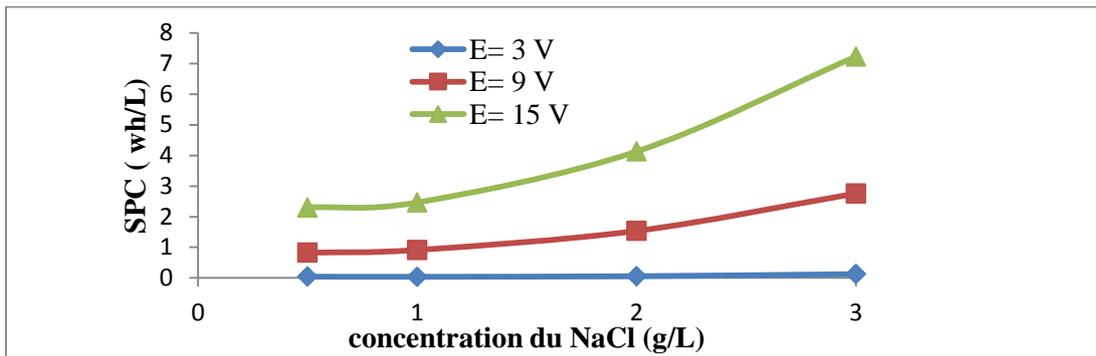


Figure IV. 30 : Variation de la consommation énergétique en fonction de la force ionique de la solution à traiter (une solution de 3 g L^{-1} en NaCl).

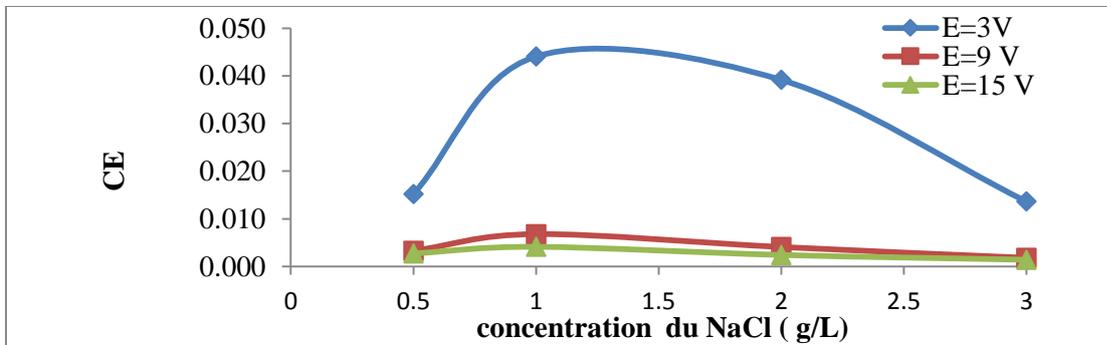


Figure IV. 31 : Variation de l'efficacité du courant en fonction de la force ionique de la solution à traiter (une solution de 3 g L^{-1} en NaCl).

IV.9 Détermination expérimentale de la densité de courant limite d'une solution par la méthode de Cowan et Brown :

La méthode Cowan et Brown (Lee and al., 2002; Strathmann, 2004) a été appliquée à une solution saumâtre de concentration de NaCl égale à 3 g.L^{-1} , pour différents débits et différentes concentrations initiales de zinc. Cette méthode consiste à tracer la résistance, égale à E/I , en fonction de l'inverse de l'intensité ($1/I$). La courbe ainsi obtenue montre un changement pointu de la résistance quand la densité de courant limite est atteinte. Ainsi la valeur de i_{lim} peut être déterminée à partir de l'intersection des deux tangentes.

Ces auteurs ont proposé également deux autres méthodes, basées sur le suivi de la variation du pH du diluât en fonction de l'inverse de l'intensité et l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué. En fait, quand le courant limite est dépassé, l'excès du courant n'est pas utilisé pour transporter les ions, mais il sert à la dissociation de l'eau en protons et hydroxyle.

Les figures suivantes (IV.32, IV.33, IV.34) représentent la détermination expérimentale de la densité de courant limite d'une solution de concentration 3 g L^{-1} en NaCl traitée à différents débits volumiques par la méthode de Cowan et Brown.

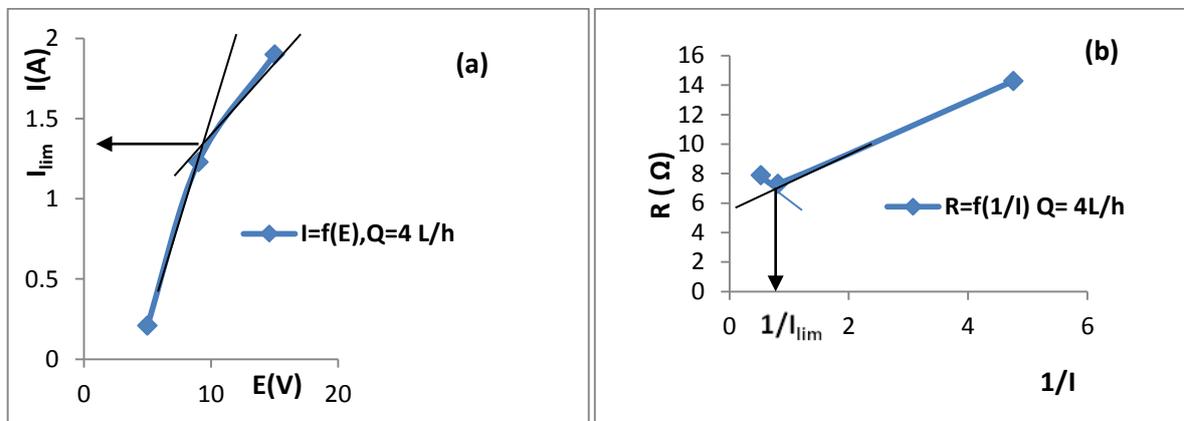


Figure IV.32 : Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown, Variation du courant (a) et de la résistance du diluât (b) en fonction de $1/I$, (débit = 4 L.h^{-1}).

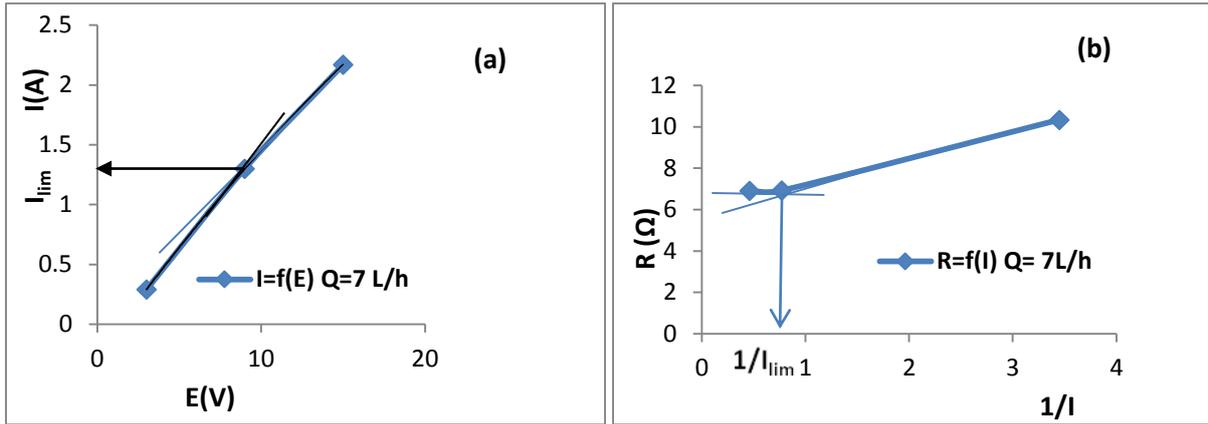


Figure IV. 33 : Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown, Variation du courant(a) et de la résistance du diluât (b) en fonction de $1/I$, (débit =7L.h⁻¹).

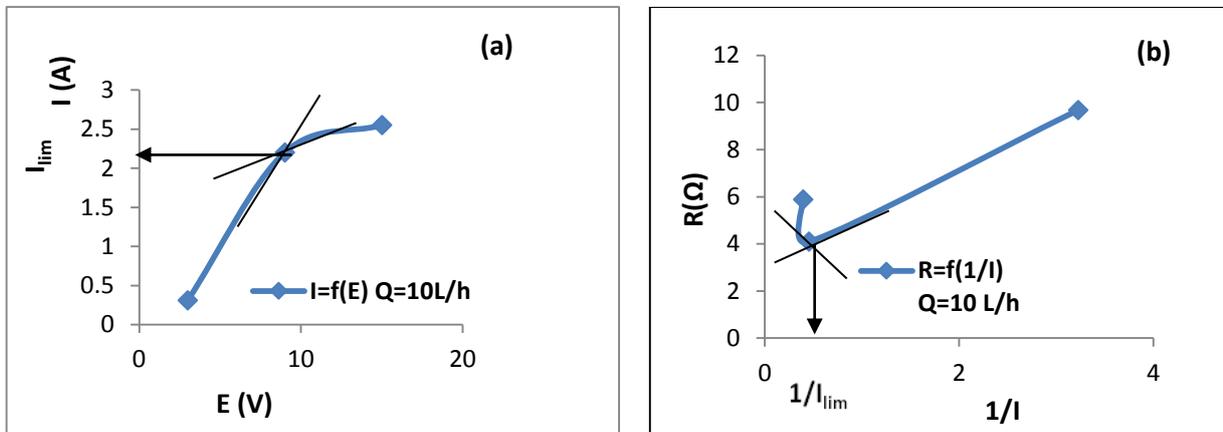


Figure IV. 34 : Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown , Variation du courant(a) et de la résistance du diluât (b) en fonction de $1/I$, (débit =10 L.h⁻¹).

Les valeurs du courant limite et de la densité du courant limite obtenues pour les différents débits sont récapitulées dans le tableau (IV.2) et les figures (IV.35):

Tableau (IV. 2) : Valeurs de la densité du courant limite en fonction de différents débits volumiques de la solution traitée

débit (L/h)	I_{lim} (A)	i_{lim} (A/cm ²)
4	1,23	192
7	1,3	203
10	2,2	343

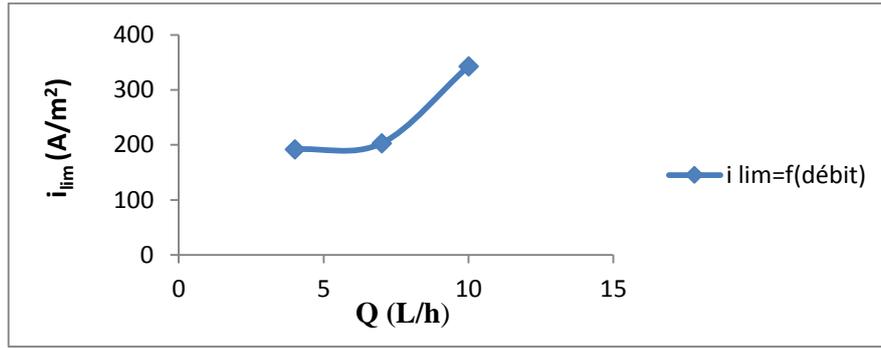


Figure IV. 35 : Variation de la densité du courant limite en fonction du débit volumique de la solution traitée (solution saline 3g/L).

A partir des résultats obtenus, on remarque que pour une même solution la densité du courant limite croît avec l'augmentation du débit volumique de cette solution. Ce résultat peut être représenté par l'expression empirique suivante, donnant la densité du courant limite en fonction du débit et de la concentration ((Lee and al., 2002; Strathmann, 2004 ; Meng and al., 2005; Lee and al., 2006) :

$$i_{Lim} = a \cdot u^b \cdot C_d$$

IV.10 Détermination expérimentale de la densité de courant limite de solutions à différentes concentrations par la méthode de Cowan et Brown

Les figures IV.36, IV.37, IV.38 et IV.39 représentent les variations du pH et de la résistance de la solution du diluât en fonction de l'inverse du courant. Ces résultats expérimentaux des courants limites ont été obtenus en utilisant une solution saline de 3 g L^{-1} de concentration en NaCl, traitée à différentes concentrations de Zinc (2.5, 5, 7.5 et 10 mg/L).

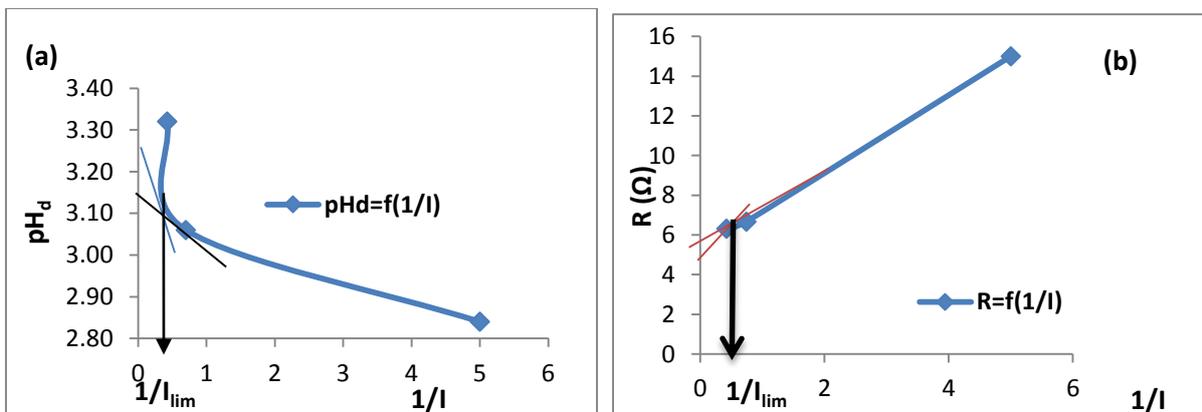


Figure IV. 36: Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown : Variation de la résistance (b) et du pH du diluât (a) en fonction de $1/I$, ($C=2.5 \text{ mg/L}$).

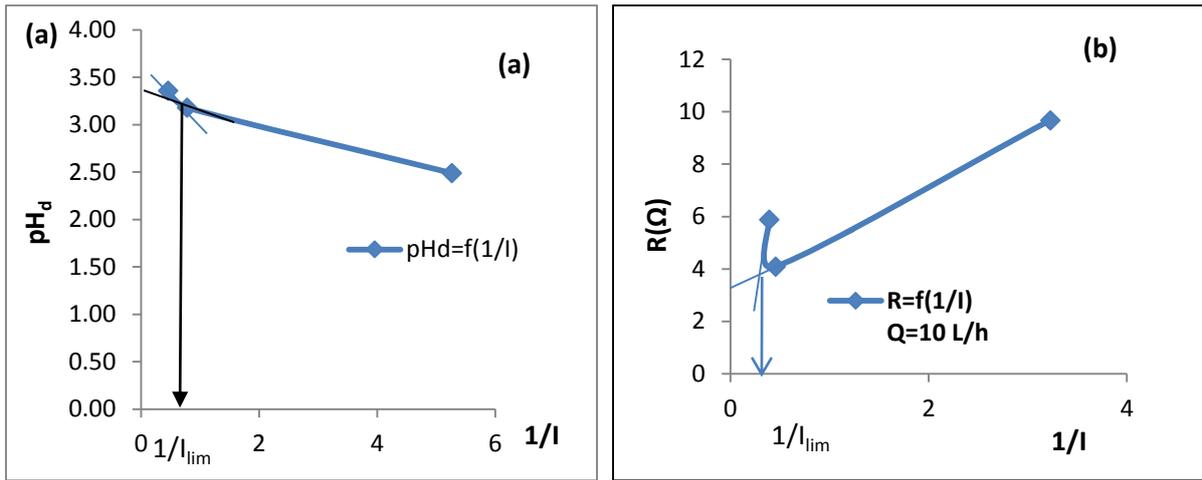


Figure IV. 37 : Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown : Variation de la résistance (b) et du pH du diluât (a) en fonction de $1/I$, ($C=5 \text{ mg/L}$)

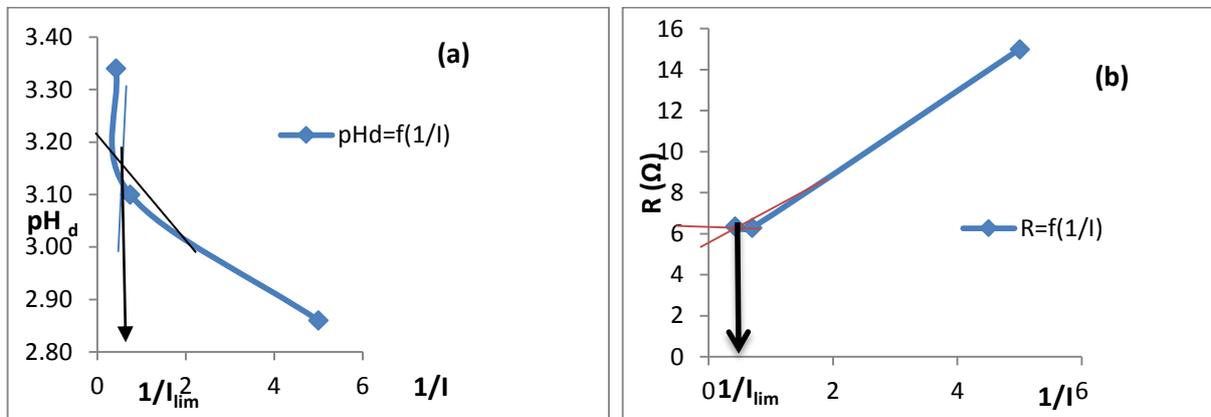


Figure IV.38: Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown Variation de la résistance (b) et du pH du diluât (a) en fonction de $1/I$, ($C=7.5 \text{ mg/L}$).

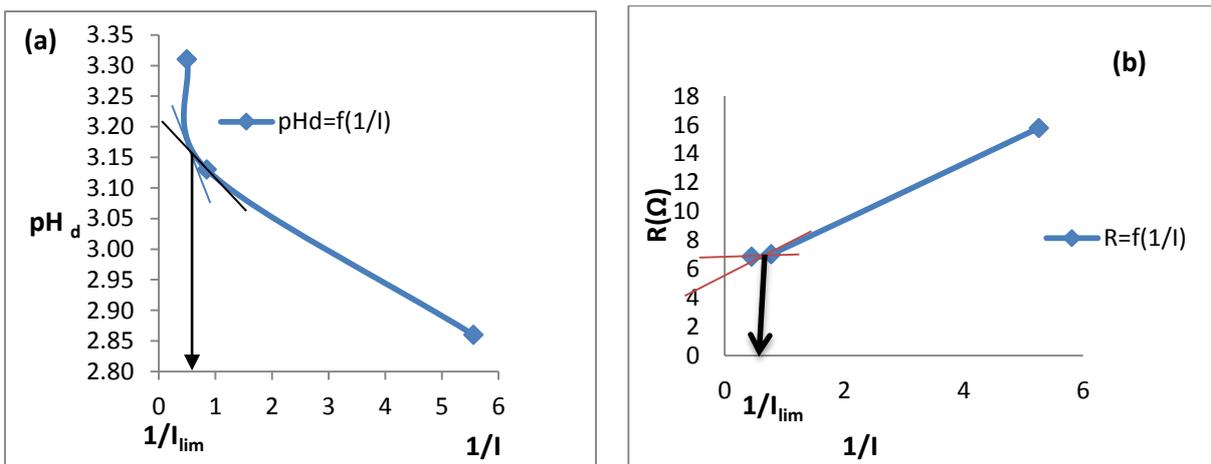


Figure IV.39: Détermination expérimentale de I_{lim} par la méthode de Cowan et Brown : Variation de la résistance (b) et du pH du diluât (a) en fonction de $1/I$, ($C=10 \text{ mg/L}$).

Les valeurs du courant limite et de la densité du courant limite obtenues pour les différentes concentrations sont récapitulées dans le tableau (IV. 3) et la figure IV.40.

Tableau (IV. 3): Valeurs de la densité du courant limite en fonction de différentes concentrations de la solution traitée.

Concentration Initiale (mg/L)	I_{lim} (A)	i_{lim} (A/m ²)
2,5	1,43	223
5	1,28	200
7,5	1,34	210
10	1,18	184

IV.11 Détermination expérimentale de l'expression empirique de la densité du courant limite.

Il a été prouvé que la densité du courant limite peut être décrite en fonction de la vitesse d'écoulement (ou débit) et de la concentration de la solution dans le compartiment du diluât par l'expression empirique suivante (Lee and al., 2002; Strathmann, 2004 ; Meng and al., 2005; Lee and al., 2006) :

$$i_{Lim} = a \cdot u^b \cdot C_d$$

Dans cette partie, on se propose de déterminer expérimentalement les valeurs des deux constantes caractéristiques de la cellule d'électrodialyse **a** et **b**.

A partir des résultats obtenus (figure IV. 40, figure IV. 41), on constate que pour une même solution la densité du courant limite décroît avec l'augmentation de la concentration initiale, par contre elle croît avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement de la solution à traiter. Ces résultats peuvent être expliqués à partir de l'expression empirique de la densité du courant limite précédente.

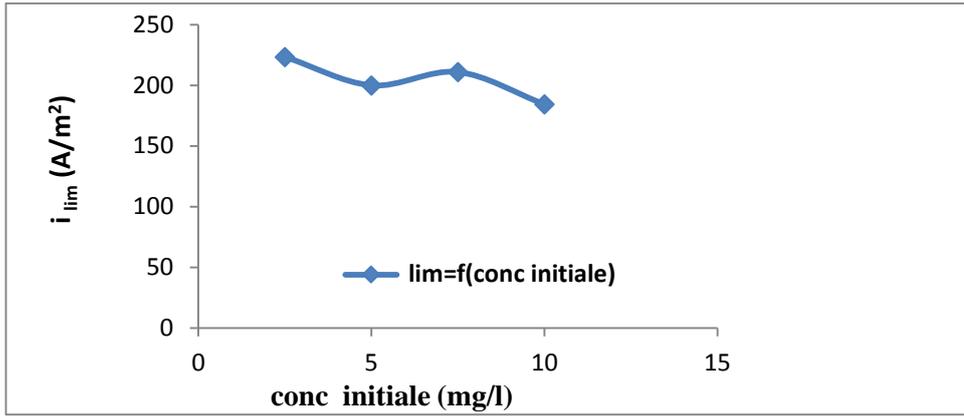


Figure IV.40 : Variation de la densité du courant limite en fonction de la concentration initiale de la solution à traiter (débit de 10 L h⁻¹).

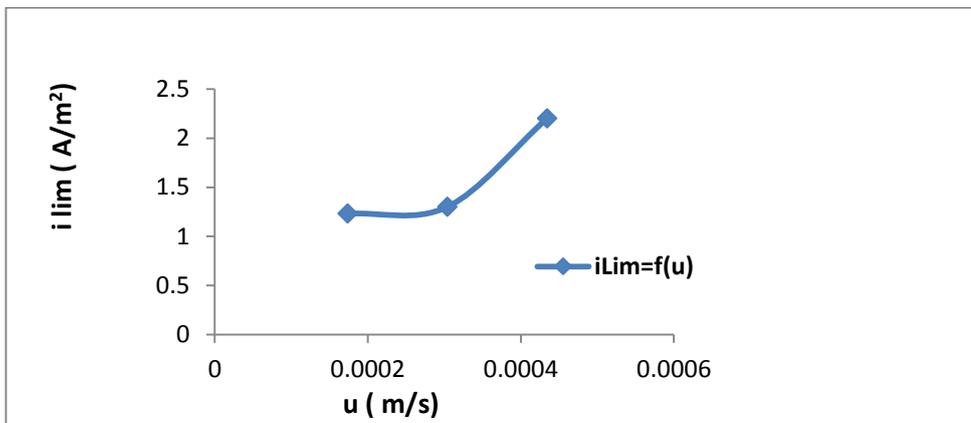


Figure IV.41 : Variation de la densité du courant limite en fonction de la vitesse d'écoulement (débit de 10 L h⁻¹).

Les constantes **a** et **b** ont été déterminées en traçant le terme $\ln\left(\frac{i_{lim}}{C_d}\right) = f(\ln(u))$ (figure IV.42)

où la valeur **b** est donnée par la pente de la droite, et l'ordonnée à l'origine est égale à **ln(a)**

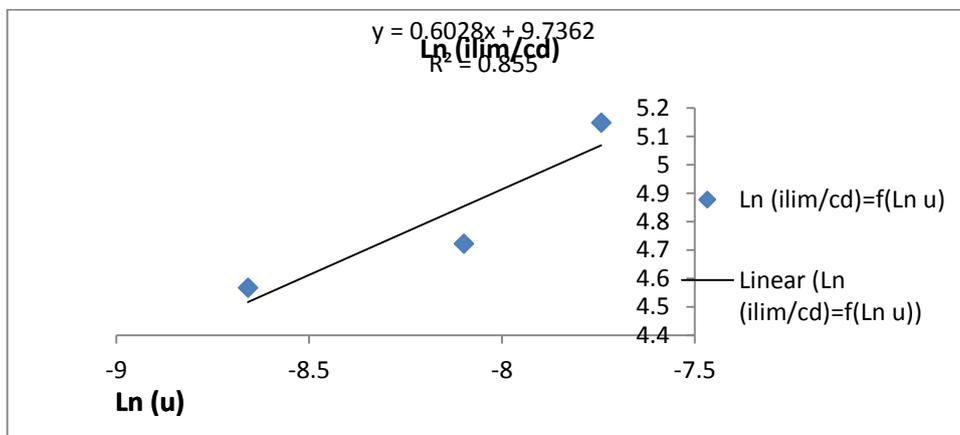


Figure IV.42 : double logarithmique (i_{lim}/C_d) en fonction de la vitesse linéaire (u). (Débit de 10 L h⁻¹).

D'après ces résultats expérimentaux de la figure IV.42, représenté par le Tableau IV.4 les valeurs des deux constantes a et b sont les suivantes :

- $a=16420A s^b m^{(1-b)} kmol^{-1}$,
- $b =0,602$

L'expression empirique de la densité du courant limite devient :

$$i_{Lim} = 16420u^{0,602} \cdot C_d.$$

Tableau IV.4 : Détermination des coefficients a et b par la courbe log-log représentant la variation de i_{lim}/C_d en f(u).

i_{lim}	C_d	i_{lim}/C_d	$\ln(i_{lim}/C_d)$	u (m/s)	$\ln(u)$	k	Ti(m)-Ti
1,23	0,01277	96,3194988	4,56767078	0,00017361	-8,65869275	0,00544786	2,72903288
1,3	0,01156	112,456747	4,72256868	0,00030382	-8,09907697	0,00763018	3,27375647
2,2	0,01297	172,278778	5,14911397	0,00043403	-7,74240202	0,0094577	2,6902966

Le coefficient de transfert de matière, **k**, peut être exprimé par une fonction non linéaire de la vitesse d'écoulement (u), $k \approx u^b$.

D'après les deux figures (IV. 43. a et IV. 43.b), on constate que le coefficient de transfert de matière croit avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement et du courant limite.

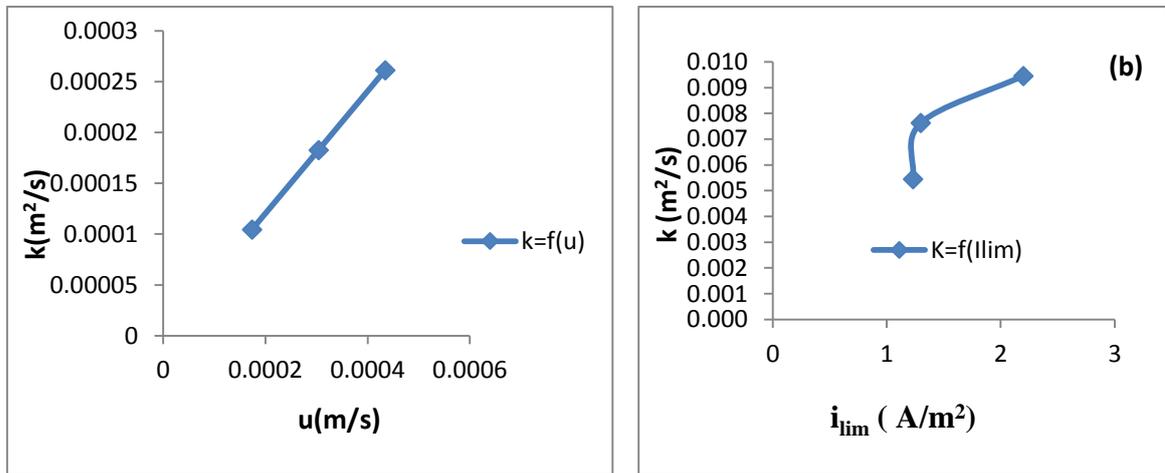


Figure IV. 43 : Variation du coefficient de transfert de la matière en fonction de (a) la vitesse d'écoulement, (b) du courant limite.

IV.12 Conclusion

Dans le présent travail, la séparation de faibles concentrations d'ion de zinc en solution modèle d'eau salée a été étudiée en utilisant une cellule d'électrodialyse à l'échelle laboratoire. Cette séparation est fonction de plusieurs paramètres à savoir le potentiel appliqué, le débit d'alimentation, le pH, la concentration en zinc de la solution initiale d'alimentation et la force ionique. Ces paramètres ont des effets significatifs sur l'efficacité du procédé et principalement sur le transfert du zinc à partir du compartiment du diluât vers celui du concentrât. La déminéralisation, le taux d'enlèvement, le flux du transport du zinc, l'efficacité du courant et la consommation d'énergie spécifique ont été examinés. Par conséquent, un potentiel plus élevé et un débit plus faible ont été recommandés pour améliorer les performances de la cellule d'Electrodialyse (ED). En outre, les résultats ont confirmé que l'augmentation de la concentration initiale conduit à l'augmentation du taux d'élimination de zinc et ce dans une certaine limite. Par conséquent, l'élimination optimale du zinc est obtenue pour 7,5 mg. L⁻¹.

La consommation d'énergie spécifique (SPC) diminue en augmentant les débits d'alimentation et dépend aussi de la force ionique. L'augmentation de ce dernier paramètre conduit à une élévation de la conductivité de la solution et par conséquent la SPC est plus grande. Dans une plage de pH allant de 2 à 8, le taux d'enlèvement de zinc () et la consommation spécifique d'énergie sont pratiquement constants et augmentent fortement quand le pH est supérieur à 8.

Le coût énergétique pour la séparation par électrodialyse des ions de zinc à partir de l'eau saumâtre préparée synthétiquement est de 3,8 à 5 Wh.L⁻¹ et ceci dans des conditions optimales (le débit d'alimentation est de 7 à 10 L.h⁻¹, potentiel appliqué E= 15 V, concentration initial est de 5 mg/L, force ionique égal 0,05 M et le pH dans la plage 2 à 8).

CHAPITRE V

**Modélisation et prédiction du
transport de masse à travers
la cellule d'électrodialyse**

Chapitre V : Modélisation et prédiction du transport de masse à travers la cellule d'électrodialyse.

Nous essayerons dans ce chapitre de rappeler en premier lieu les phénomènes de transport de masse à travers une cellule d'électrodialyse et d'effectuer les bilans massiques afin d'établir le modèle mathématique représentant le système d'électrodialyse. Par la suite, après résolution des équations, nous validons ce modèle et nous déterminons les tendances d'évolution des paramètres clés d'une cellule d'électrodialyse.

V.1 Transport de masse dans une cellule d'électrodialyse.

Une cellule d'électrodialyse se compose de multitude de paires de cellules identiques juxtaposées. Le transport de masse dans l'une de ces paires de cellules d'électrodialyse qui se compose de deux compartiments délimités de chaque côté par une membrane anionique et une cationique est déterminé selon un bilan de matière, qui postule que tous les composants qui sont enlevés du compartiment de la solution d'alimentation seront transférés au compartiment du concentrât.

Il existe différentes conceptions de cellules utilisées dans les diverses applications de l'électrodialyse. Pour le dessalement de l'eau, les cellules principalement employées sont conçues de façon à assurer des écoulements selon des trajectoires tortueuses entre les membranes (Strathmann, 2004).

Différentes approches peuvent être utilisées pour décrire le transfert de matière en électrodialyse. Il s'agit essentiellement de l'approche thermodynamique, reposant sur la description des équilibres entre les phases (matériau membranaire et solution électrolytique) et de l'approche cinétique, intégrant la convection forcée due à l'application d'un gradient de potentiel électrique. Cependant, les mécanismes régissant le transfert de matière ne sont pas totalement élucidés (Strathmann, 2004 ; Tanaka, 2007 ; Kontturi and al., 2008 ; Sadrzadeh and al.,2008).

Le transfert de masse dans ce type de cellules d'électrodialyse est illustré sur la figure (V.1), pour deux compartiments délimités par les membranes échangeuses d'ions.

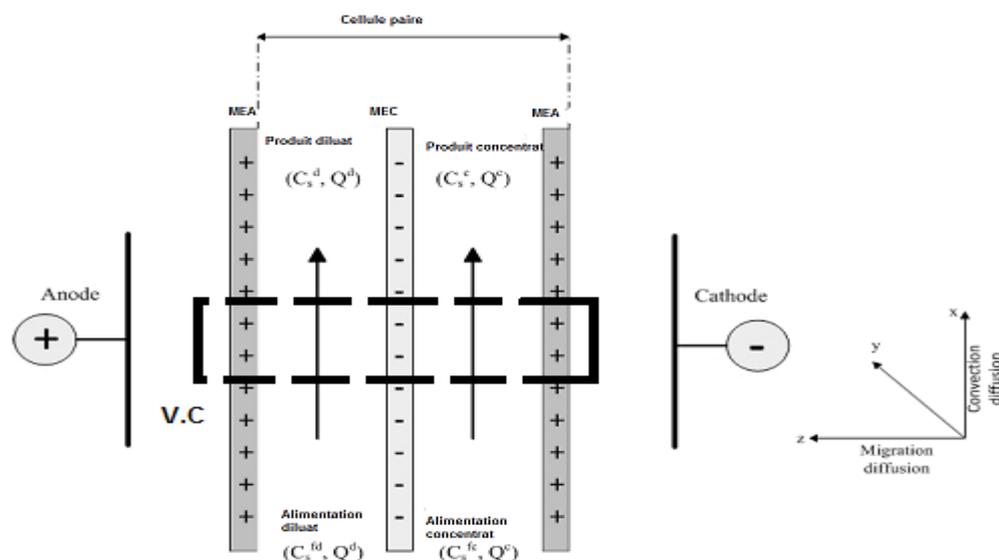


Figure .V.1 : Illustration schématique du transfert ionique dans une paire de cellules d' ED due à la migration et à la diffusion dans la direction z et la convection et la diffusion dans la direction x.

Pour une raison de simplicité, on suppose que les différentes cellules ont une géométrie identique et que les flux d'écoulement sont à co-courants dans des conditions hydrodynamiques identiques ; c'est le cas de la plupart des unités d'électrodialyse commercialisées. Ceci n'empêche pas le fait que dans des applications spéciales, les écoulements peuvent être en contre-courant et même ils peuvent avoir différentes vitesses dans les différents compartiments dans la même cellule.

La principale raison d'avoir des cellules avec des compartiments de diluât et de concentrât de géométries identiques et des flux d'écoulement à co-courants avec les mêmes vitesses est d'uniformiser les pertes de pression dans les cellules et aussi pour éviter une apparition de différence de pression entre les compartiments. Ces différences de pression peuvent entraîner une apparition de flux hydrauliques dans les zones défectueuses des membranes et des séparateurs. Un tel flux provenant du concentrât vers le diluât est particulièrement désastreux. Il réduit l'utilisation actuelle du processus de façon drastique lorsque la différence de concentration entre les deux solutions est élevée. Deux solutions d'alimentation de concentration C_s^{fd} et C_s^{fc} entrent dans les deux compartiments d'un côté de la cellule. Ils la quittent de l'autre côté respectivement selon deux compartiments : l'un des compartiments comme diluât avec une concentration C_s^d et l'autre comme concentrât avec la concentration C_s^c . Ainsi, sous l'action d'un champ électrique appliqué perpendiculairement à

la surface membranaire, c'est-à-dire suivant la direction de l'axe z , les concentrations en sel dans les compartiments changent.

Au même temps les solutions traversant les compartiments selon l'axe x , un gradient de concentration peut apparaître également dans la même direction. Le flux dans la direction x est déterminé par la convection due au gradient de pression hydrostatique. N'importe quel flux diffusif dans cette direction peut être négligé. Le flux dans la direction z est déterminé par la migration et la diffusion dues à la différence de potentiel appliquée et aux différences de concentration entre les compartiments : diluât et concentrât.

Au niveau de la surface de la membrane, les gradients de concentration dans les couches limites fournissent également des flux diffusifs vers la membrane dans le diluât et vers la solution dans le concentrât.

Dans les conditions d'équilibre, tous les flux sont constants et au niveau d'un certain point géométrique dans la direction des x , le flux dans la direction z , c'est-à-dire la perpendiculaire à la surface de la membrane, peut être décrit par le bilan de matière en considérant tous les flux dans la solution de diluât, la solution de concentrât, et dans les membranes échangeuse d'ions.

Le transport de masse dans les membranes échangeuses d'ions et dans les solutions électrolytes est le résultat de la différence de potentiel électrique et la concentration de l'électrolyte comme précisé plus tôt.

Les gradients de potentiel électriques et de concentration dans la direction z dans une cellule d'électrodialyse à un point donné dans la direction x sont montrés schématiquement sur la Figure **V.2**.

Le diagramme montre une section transversale d'une paire de cellules à une certaine distance X de l'entrée des cellules. En ce point, on suppose que les solutions dans les cellules sont homogènes et que les concentrations sont identiques tout le long de la section transversale de la cellule excepté aux niveaux des deux couches limites sur les surfaces de membrane. Dans ces couches limites l'écoulement est laminaire.

Étant donné que le flux du contre-ion dans la membrane est plus élevé que dans la solution, la concentration dans la couche limite diminuera vers les membranes dans le diluât et augmentera vers les membranes dans le concentrât.

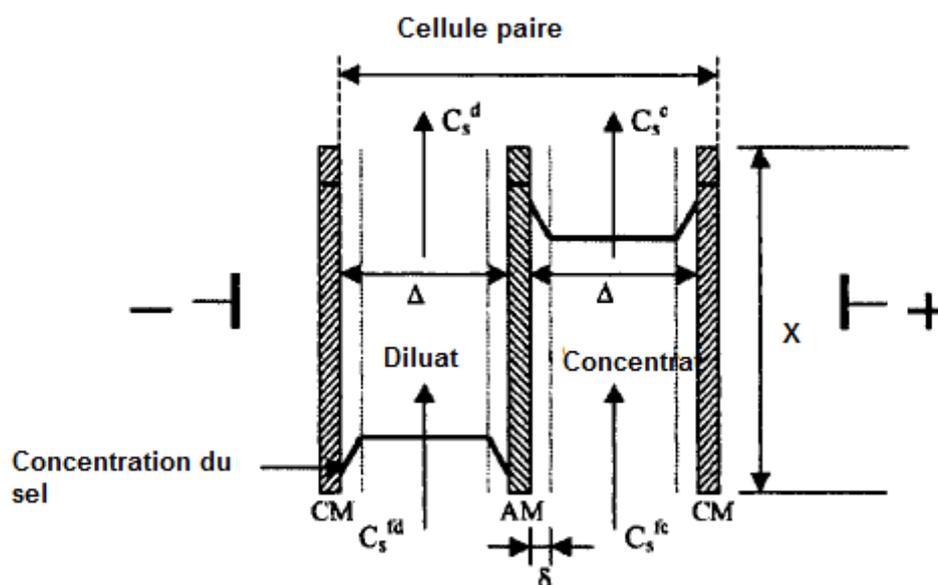


Figure V.2: Schéma de principe illustrant les gradients de concentration et de différence de potentiel électrique dans une cellule d'électrodialyse se composant de deux compartiments géométriquement identiques (Lee and al., 2002, Brauns and al., 2009).

Dans des membranes échangeuses d'ions fortement perméables, la concentration des ions mobiles dans la membrane est, dans une première approximation, identique aux ions fixes de la membrane sur la section transversale de la membrane. Par conséquent, dans la membrane et dans les solutions homogènes, les ions sont transportés par migration sous la force motrice de la différence de potentiel électrique. Dans les couches limites laminaires les flux d'ions sont le résultat de la migration et la diffusion causées par les gradients de concentration.

Les flux dans les solutions et dans les membranes sont des processus constants et égaux. Cependant, les forces motrices de ces flux sont différentes, puisque la résistance de transport, c-à-d la résistance électrique est différente dans la membrane et dans les solutions.

Les forces motrices pour le transport des ions dans les solutions et dans la membrane sont des gradients : de concentration en ions et de potentiel électrique.

Les gradients de potentiel électriques à travers une paire de cellules sont également montrés sur la Figure (V.2).

La différence de potentiel globale à travers la cellule comprend les potentiels de Donnan sur les surfaces de la membrane et les chutes de potentiel dues à la résistance électrique des membranes et des solutions.

Ces chutes de tension représentent une force électromotrice n'agissant pas en tant pour le transport de masse, néanmoins elles doivent être surmontées par le potentiel électrique appliqué (Strathmann, 2004).

V.2 Bilan de masse entre le diluât et le concentrât

Pour installer une usine de dessalement par électrodialyse d'une capacité donnée, d'une composition de solution d'alimentation, des propriétés de membrane, d'une configuration de la cellule et des propriétés de solution de produit données, la surface nécessaire des membranes, la densité de courant, la tension appliquée pour réaliser cette densité de courant, le temps de séjour nécessaire à la solution d'alimentation dans la cellule, c.-à-d. la vitesse d'écoulement de la solution d'alimentation ainsi que la longueur du trajet de processus doivent être connues.

Toutes ces données peuvent être calculées par un équilibre de matière du transport de masse dans la cellule d'électrodialyse (Strathmann, 2004 ; Tsiakis and al.2005, Brauns and al., 2009).

Le degré de dessalement dans une cellule d'électrodialyse est déterminé par la quantité totale d'ions enlevés à partir d'une solution d'alimentation et transférés aux solutions de concentrât. Il est donné par des différences de quantité de matières entre les solutions d'alimentation et les solutions du concentrât à l'entrée et à la sortie de la cellule. Il est fonction du temps de séjour des différentes solutions dans les compartiments de la cellule, c.-à-d. les vitesses d'écoulement des solutions et de la densité de courant appliquée.

Les différentes concentrations sont reliées par un équilibre de matière qui prend en considération les débits des solutions dans les différents compartiments de diluât et de concentrât dans la cellule et le courant électrique traversant cette cellule suivant les indications de l'équation suivante :

$$\left(c_s^{fd} - c_s^d\right)Q^d = \left(c_s^c - c_s^{fc}\right)Q^c = \frac{\xi I}{\sum_c Z_c \nu_c F} \quad (\text{V.1})$$

Ici C est la concentration du sel, I est le courant total traversant la cellule, ξ est l'utilisation du courant, z la valence, ν le coefficient stœchiométrique, F la constante de Faraday, Q^d et Q^c sont les débits volumiques des solutions du diluât et du concentrât.

C_s^{fd} et C_s^{fc} se rapportent aux concentrations des solutions d'alimentation respectivement du diluât et du concentrât ; C_s^d et C_s^c représentent respectivement la concentration en sel des solutions à la sortie du diluât et du concentrât

L'utilisation du courant ξ est une mesure de la quantité du courant totale traversant la cellule d'électrodialyse qui peut être utilisée dans une application et une conception bien définie pour le déplacement des ions d'un fluide d'alimentation.

ξ est toujours <1 parce que dans n'importe quel procédé pratique d'électrodialyse, seulement une partie du courant totale traversant la cellule est utilisé pour le dessalement de la solution d'alimentation.

Plusieurs facteurs peuvent restreindre l'utilisation du courant. On peut citer la sélectivité partielle des membranes, le transfert de l'eau à travers les membranes due à l'effet de l'osmose et à l'électro-osmose, etc.

Le transport de masse qui se produit dans une cellule l'électrodialyse est illustrée sur le schéma (IV.1).. qui montre une section transversale d'une paire de cellules contenant deux compartiments, c.-à-d un diluât et un concentrât séparés par deux membranes échangeuses d'ions, c.-à-d une membrane cationique et une anionique entre deux électrodes.

Le transport de masse dans les paires de cellules est le résultat des flux provoqués par la migration des cations et des anions du diluât vers la solution de concentrât à travers les membranes dans la direction z et par convection dans les solutions dans la direction des x de l'entrée vers les sorties des cellules. La migration des ions à travers les membranes dues à la différence de potentielle électrique est proportionnelle au courant électrique passant à travers les paires de cellules.

La diffusion des ions selon la direction des x est extrêmement faible et peut être négligée devant le flux convecteur dans cette direction. La diffusion des ions et du solvant à travers la membrane due aux différences de concentration entre le diluât et le concentrât sont dans la plupart des applications de l'électrodialyse relativement faibles et peuvent être exprimés par l'utilisation du courant qui est toujours plus petite que 1.

La force motrice pour le transport d'ion, c.-à-d. le gradient de tension électrique à travers les paires de cellules ne change pas dans la direction x entre l'entrée et la sortie des cellules. La concentration en sel, cependant, change dans le diluât et le concentrât entre l'entrée et la sortie de cellules. Par conséquent, la résistance des solutions et de ce fait la densité de courant changent également. Tandis que les solutions traversent les cellules, la

résistance dans le concentrât est décroissante et augmente dans le diluât. En raison des conditions d'électroneutralité, les termes $|z_c|v_c$ et $|z_d|v_d$ sont égaux à un point quelconque dans les solutions et les concentrations des cations et des anions sont proportionnelles à la concentration totale en sel, c.-à-d. $C_c = v_c C_s$ et $C_a = v_a C_s$. Si on suppose que les membranes sont strictement perméables, c.-à-d. $T_c^{cm} = 1$ et $T_a^{am} = 1$ et que $z_c = z_d$, les flux des cations à travers la membrane échangeuse de cations (J_c^m) et celui des anions traversant la membrane échangeuse d'anions (J_a^m) devraient être identiques et proportionnels au flux total du sel traversant les deux membranes, c.-à-d. $J_c^m = J_a^m = v_c J_s^m = v_a J_s^m$

Dans un état stationnaire, la concentration du diluât et du concentrât dans un volume élémentaire V sont constantes au cours du temps. Cependant, elles subissent une variation suivant la direction des x . Ce changement de concentration peut être calculé par l'équilibre de matière.

Le changement de concentration des solutions du diluât et du concentrât dans un intervalle dx de x à $x + dx$ dans les cellules est donné par :

$$\frac{\partial(v^d C_s^d)}{\partial t} = (Q^d C_s^d)_x - (Q^d C_s^d)_{x+dx} + dA^m J_s^m = 0 \quad (\text{V.2}).$$

Ici C_s est la concentration en sel, V est le volume, Q est le débit, dA^m est une surface élémentaire de la membrane qui est donné par la largeur de cellules Y multipliée par la distance dx , J_s^m est le flux du sel à travers la membrane, t est le temps, et x est une coordonnée directionnelle ; l'indice supérieur d se rapporte au diluât.

Le terme $(Q^d C_s^d)_{x+dx}$ dans l'équation précédente peut être exprimé par :

$$(Q^d C_s^d)_{x+dx} = (Q^d C_s^d)_x + \frac{\partial(Q^d C_s^d)_x}{\partial x} dx = (Q^d C_s^d)_x + \left(Q^d \frac{dC_s^d}{dx} + C_s^d \frac{dQ^d}{dx} \right) dx \quad (\text{V.3})$$

En combinant les deux expressions précédentes, on obtient :

$$\frac{\partial(v^d C_s^d)}{\partial t} = - \left(Q^d \frac{dC_s^d}{dx} + C_s^d \frac{dQ^d}{dx} \right) dx + dA^m J_s^m = 0 \quad (\text{V.4})$$

Dans un état stationnaire, la concentration et le débit volumique dans la direction des x sont pratiquement constant au cours du temps. Dans ce cas $\frac{\partial(v^d C_s^d)}{\partial t} = 0$ et $\frac{dQ^d}{dx} = 0$ donc :

$$dC_s^d = \frac{dA^m}{Q^d} J_s^m = d^{\Delta} C_s \quad (\text{V.5}).$$

Le dC_s^d représente le changement de la concentration en sel en raison du flux du sel à travers une portion de la membrane lors du passage d'une solution par cette portion avec un débit volumique.

Pour les membranes strictement permselectives et des ions de même valence, le flux du sel à travers la membrane est proportionnel à la densité de courant et est donné par :

$$J_s^m = \frac{J_c^{cm}}{\nu_c} = \frac{J_a^{am}}{\nu_a} = \frac{\xi I}{\sum_c |z_c| \nu_c F} = \frac{\xi I}{\sum_a |z_a| \nu_a F} \quad (\text{V.6}).$$

Ici i est la densité du courant appliquée, ξ est l'utilisation du courant, z la valence, ν le coefficient stoechiométrique, F la constante de Faraday, J_s^m est le flux du sel à travers la membrane, J_c^{cm} est le flux des cations à travers la membrane échangeuse de cations et J_a^{am} est le flux des anions à travers la membrane échangeuse d'anions.

Si on introduit l'expression du J_s^m dans l'expression du dC_s^d , on obtient :

$$dC_s^d = \frac{\xi i}{\sum_c |z_c| \nu_c F Q^d} dA^m \quad (\text{V.7}).$$

Cette équation décrit le changement de la concentration dans un volume élémentaire dans le compartiment du diluât en fonction de la densité de courant.

Par analogie, le changement de la concentration dans un volume élémentaire dans le compartiment du concentrât en fonction de la densité de courant

$$dC_s^c = \frac{\xi i}{\sum_c |z_c| \nu_c F Q^c} dA^m \quad (\text{V.8}).$$

Q^c et Q^d est le débit volumique de la solution du concentrât et diluât.

Dans les deux équations précédente, on suppose en outre que les changements de concentration de la solution de diluât et de concentrât due à la diffusion des ions et au transport osmotique ou électro-osmotique de l'eau sont exprimés dans l'utilisation du courant ξ .

En négligeant les changements de concentration dus aux effets de la couche limite comme une première approximation, la densité de courant à travers une paire de cellule peut être exprimée en fonction des propriétés de la solution et des membranes, des dimensions de cellules, et de la tension appliquée. Elle est donnée par (Strathmann, 2004 ; Brauns and al., 2009, Adriana and al., 2006):

$$i = \frac{U}{\frac{\Delta^d}{\Lambda_S C_S^d} + \frac{\Delta^c}{\Lambda_S C_S^c} + r^{am} + r^{cm}} \quad (\text{V.9}).$$

U est la tension appliquée aux bornes des paires de cellules, et Δ^d et Δ^c sont respectivement l'épaisseur du compartiment du diluât et celui du concentrât, Λ_s est la conductivité molaire de la solution, et r^{am} et r^{cm} sont respectivement les résistances de la membrane échangeuse d'anions et de cations, et C_s^d et C_s^c sont respectivement les concentrations des solutions du diluât et de concentrât.

Dans la plupart des cellules d'électrodialyse les compartiments du diluât et du concentrât ont la même géométrie. En plus, les débits volumiques du diluât et du concentrât sont maintenus égal, c-à-d $\Delta^d = \Delta^c = \Delta$ et $Q^d = Q^c = Q$. En outre, la différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule est généralement constante tout le long de cette cellule. Avec ces suppositions, la variation de la concentration du diluât et du concentrât en sel dans un intervalle dx est donnée en combinant les équations (V.6), (V.7), (V.8) et (V.9):

$$dC_s^d = -dC_s^c = d^{\Delta}C_s = \frac{U}{\frac{\Delta(C_s^d + C_s^c)}{\Lambda_s C_s^d C_s^c} + r^{am} + r^{cm}} \frac{\xi Y dx}{\sum_c |z_c| \nu_c F Q} \quad (\text{V.10}).$$

Ici $d^{\Delta}C_s$ est le changement de la concentration sel dû au transfert du diluât à la solution de concentrât par migration à travers une portion de la membrane dA^m qui est donnée par la largeur de cellules Y multipliée par la distance dx.

Le transfert de sel total à partir du diluât au concentrât entre l'entrée et la sortie de la cellule est déterminé par le bilan de matière appliqué au sel :

$$C_s^{fd} - C_s^d = C_s^c - C_s^{fc} = C_s^{\Delta} \quad (\text{V.11}).$$

C_s^{fd} et C_s^{fc} se rapportent aux concentrations des solutions d'alimentation respectivement du diluât et du concentrât ; C_s^d et C_s^c représentent respectivement la concentration en sel des solutions à la sortie du diluât et du concentrât.

Le réarrangement des équations V.10 et V.11 mène à :

$$\frac{d^{\Delta}C_s}{(C_s^{fd} - C_s^{\Delta})(C_s^{fc} + C_s^{\Delta})} + dC_s^{\Delta} \frac{\Lambda_s(r^{am} + r^{cm})}{\Delta(C_s^{fc} + \Delta C_s^{fd})} = \frac{U \xi Y dx \Lambda_s}{\sum_c |z_c| \nu_c F Q (C_s^{fc} + C_s^{fd})} \quad (\text{V.12})$$

L'intégration avec des conditions limites telles que l'entrée de cellules correspond à $x = 0$ et $\Delta C_s = 0$ et la sortie de cellules est $x = X$ avec X est la longueur de la cellule et mène à :

La variation de la concentration du diluât et du concentrât entre l'entrée et la sortie de la cellule est obtenue par une intégration de l'expression (V.10) sur toute la longueur de cellules.

$$\int_0^{C_s^\Delta} \frac{dC_s^\Delta}{(C_s^{fd} - C_s^\Delta)(C_s^{fc} + C_s^\Delta)} + \frac{\Lambda_s(r^{am} + r^{cm})}{\Delta(C_s^{fc} + \Delta C_s^{fd})} \int_0^{\Delta C_s} d\Delta C_s = \int_0^{\Delta C_s} \frac{U\xi Y dX_{\Lambda_s}}{\Sigma_c |z_c| \nu_c F Q (C_s^{fc} + C_s^{fd})} \quad (\text{V.13}).$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{(C_s^{fc} + \Delta C_s^{fd})} \ln \frac{C_s^{fd} - C_s^\Delta}{C_s^{fc} + C_s^\Delta} + \frac{1}{(C_s^{fc} + \Delta C_s^{fd})} \ln \frac{C_s^{fd}}{C_s^{fc}} + \frac{\Lambda_s(r^{am} + r^{cm})}{\Delta(C_s^{fc} + \Delta C_s^{fd})} \Delta C_s = \frac{U\xi Y dX_{\Lambda_s}}{\Sigma_c |z_c| \nu_c F Q (C_s^{fc} + C_s^{fd})} \quad (\text{V.14}).$$

Le réarrangement de cette équation conduit à une relation simple entre la concentration du produit et la saumure dans la cellule d'électrodialyse en fonction de diverses conceptions de cette cellule ainsi que des paramètres de fonctionnement :

$$\ln \frac{C_s^{fd} C_s^c}{C_s^{fc} C_s^d} + \frac{\Lambda_s(r^{am} + r^{cm})(C_s^{fd} - C_s^d)}{\Delta} = \frac{U\xi Y X_{\Lambda_s}}{\Delta \Sigma_c |z_c| \nu_c F Q} \quad (\text{V.15}).$$

Cette équation montre que pour une solution d'alimentation donnée, des membranes avec certaines propriétés, un débit volumique, une géométrie de cellule et une différence de potentiel appliquée données la concentration du concentrât et du diluât sont fonction en exponentielle de la longueur de la cellule. Ceci peut être considéré comme une base pour concevoir et faire fonctionner une cellule d'électrodialyse.

Des déviations significatives de l'équation simple (V.15), sont obtenues lorsqu'un transfert excessif de l'eau se produit comme résultat des phénomènes d'électro-osmose ou en cas de diffusion du sel entre le diluât et le concentrât ou encore quand les vitesses d'écoulement et la géométrie de cellules sont différentes dans les différents compartiments de la cellule. Dans ce cas l'équation (V.15) doit être modifiée en conséquence.

Pour le calcul du transport de masse dans l'électrodialyse, il est commode d'exprimer la concentration de l'électrolyte en équivalent par volume unitaire et non pas en moles par volume unitaire. Ceci est obtenu en multipliant la concentration molaire par la valeur absolue de la valence et par le coefficient stœchiométrique de l'anion ou du cation.

Pour une solution d'électrolyte contenant plus d'un sel, la concentration équivalente est donnée par : $C_{eq} = \sum_s \frac{|z_a \nu_a| + |z_c \nu_c|}{2} C_s = \sum_c z_c \nu_c C_s = \sum_a z_a \nu_a C_s$ (V.16).

Avec C_{eq} est la concentration équivalente du sel, C_s est la concentration molaire du sel, z la valence des ions, ν est le coefficient stœchiométrique et les indices inférieurs a et c se rapportent à l'anion et au cation.

V.3 Résolution des équations mathématiques

Ce système des équations admet une solution analytique. Dans ce contexte, nous avons développé un programme simple de résolution, en matlab, qui permet de prédire sous différentes conditions opératoires :

- L'évolution du rapport $y=C_c/C_d$ et le rendement d'élimination des ions (R %) en fonction de la longueur de la membrane,
- L'évolution du rapport $y = C_c/C_d$, le rendement d'élimination des ions (R %), le flux de transport des ions (j) et la consommation spécifique d'énergie (SPC) en fonction du voltage appliqué,
- L'évolution du rendement d'élimination des ions (R %) et le flux de transport des ions (j) en fonction du rapport $y = C_c/C_d$.

Table V.1: les paramètres et les données expérimentales pour des expériences d'électrodialyse effectués avec une solution d'alimentation (NaCl+ZnCl₂).

X	0.08m	F	96500 C/eq
Y	0.08m	Q	$2,777 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$
R^{am}	$95 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}^2$	N	2
R^{cm}	$108 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}^2$	U	1-15 V
Δ	$5 \times 10^{-4} \text{ m}$	I	0-3A
ξ	0.002	Λ_s	$10.65 \mu \text{ s}/\text{cm}^2$

V.4 Interprétation des résultats

V.4.1 Evolution de $y=C_c/C_d$ en fonction de la longueur de la membrane

D'après la figure (V.3) le rapport $y = (C_c/C_d)$ croit exponentiellement en fonction de la longueur de la membrane.

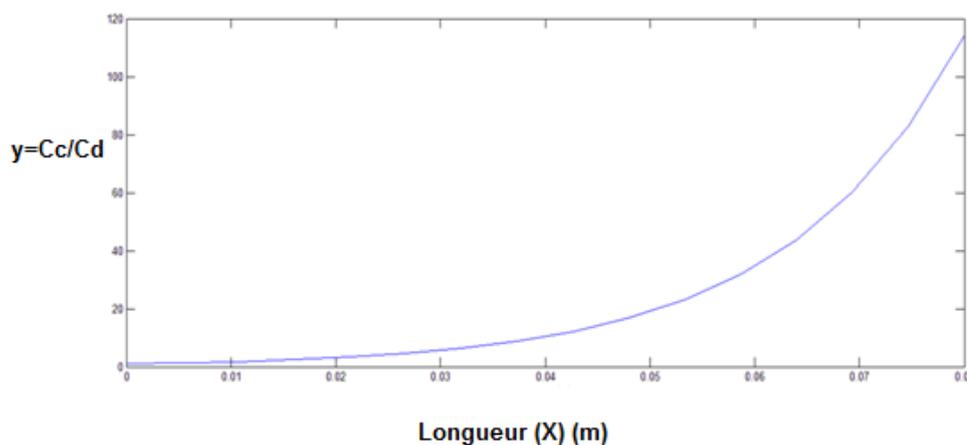


Figure V.3: Evolution de $y=C_c/C_d$ en fonction de la longueur de la membrane

V.4.2 Evolution du rendement d'élimination des ions (R %) en fonction de la longueur de la membrane

La figure (V.4) montre que le rendement d'élimination des ions (R %) croit avec l'accroissement de la longueur de la membrane, qui atteint presque 100 % à la limite de la membrane

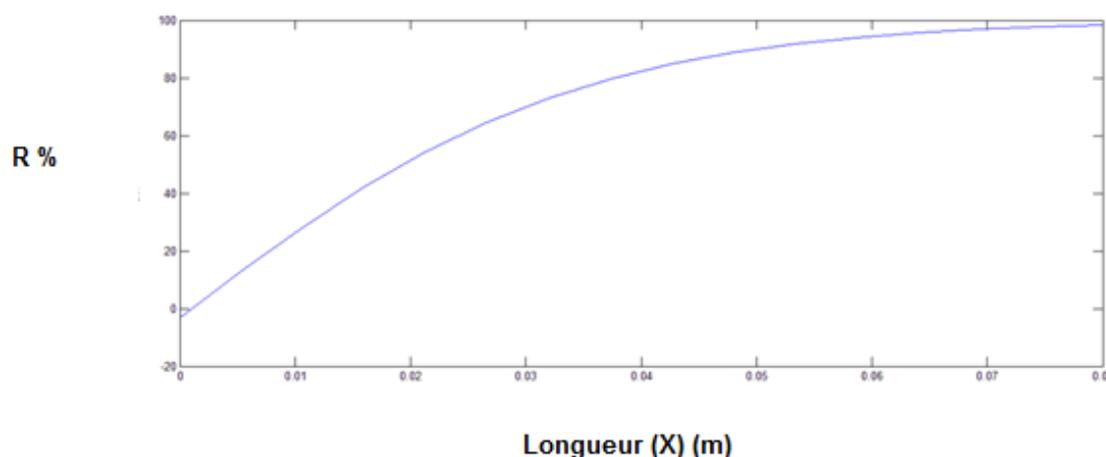


Figure V.4: Evolution de R % en fonction de la longueur de la membrane

V.4.3 Evolution du flux de transport des ions (j) en fonction de la longueur de la membrane

La figure(V.5) montre que le flux de transport des ions dans la membrane diminue progressivement avec l'accroissement de la longueur de la membrane.

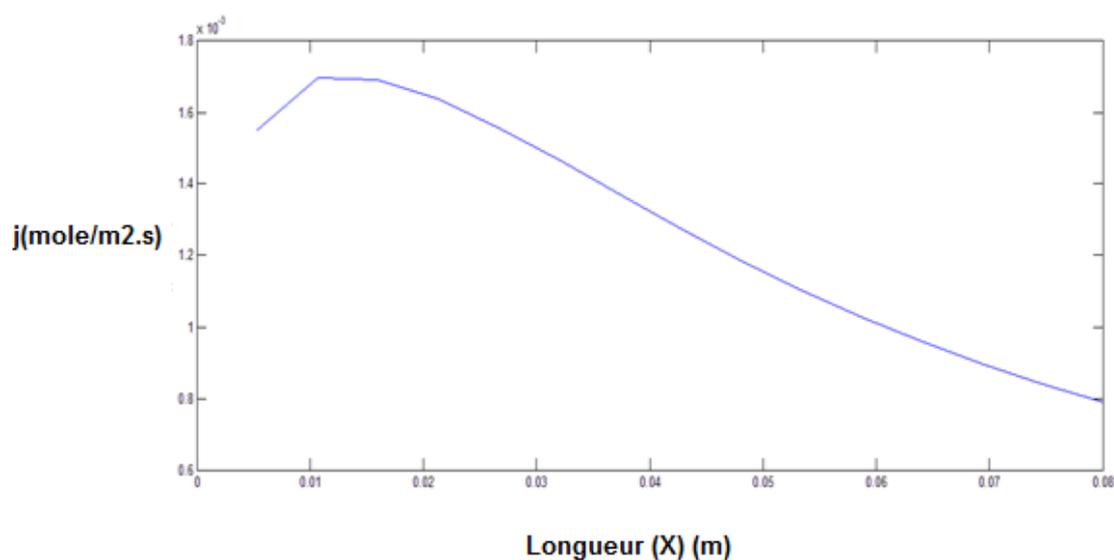


Figure V.5: Evolution de flux de transport du zinc en fonction de la longueur de la membrane

V.4.4 Evolution du rendement d'élimination des ions (R %) en fonction du voltage appliqué

La figure (V.6) montre que le taux d'élimination des ions augmente avec l'augmentation du voltage appliqué.

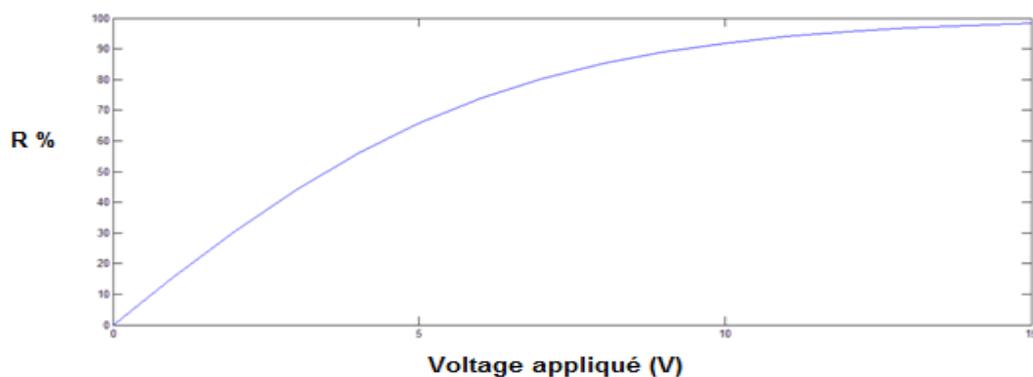


Figure V.6: Evolution de R% en fonction du voltage appliqué.

V.4.5 Evolution du flux de transport des ions (j) en fonction du voltage appliqué

La figure(V.7) montre que le flux de transport des ions dans la membrane augmente avec l'augmentation de la différence de potentiel appliqué.

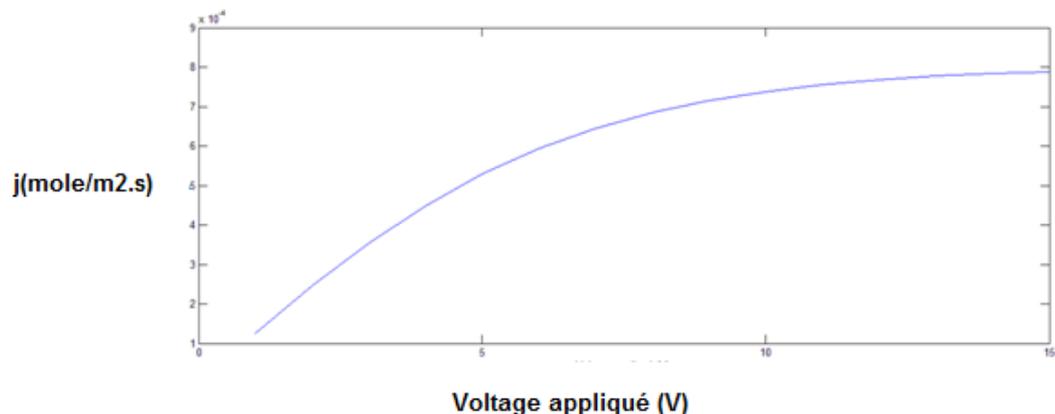


Figure IV.7: Evolution de flux de transport du zinc en fonction du voltage appliqué.

V.4.6 Evolution du rapport $y = C_c/C_d$ en fonction du voltage appliqué

D'après la figure (V.8) le rapport $y = (C_c/C_d)$ croit exponentiellement en fonction du voltage appliqué.

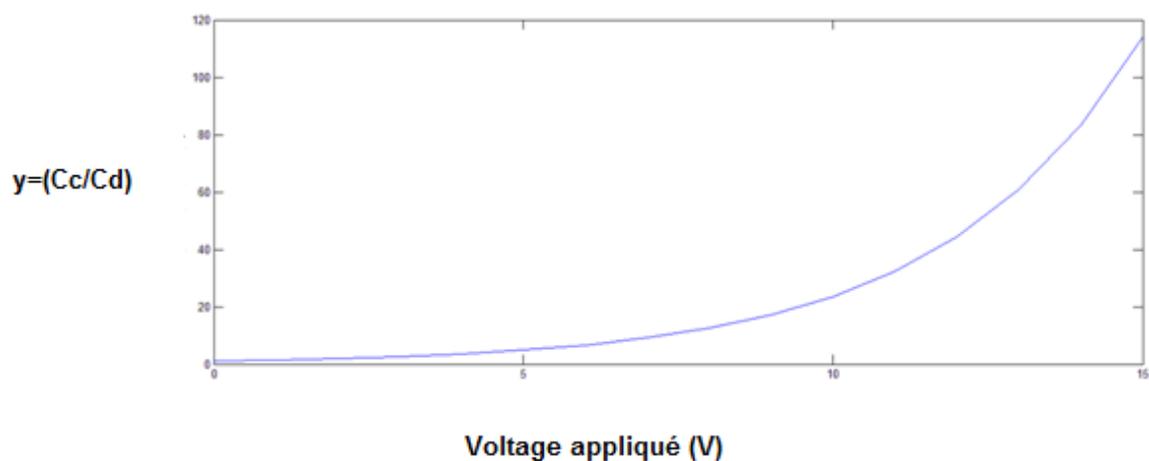


Figure V.8: Evolution de $y=C_c/C_d$ en fonction du voltage appliqué.

V.4.7 Evolution de SPC en fonction du voltage appliqué

La figure (V.9) montre que la consommation d'énergie spécifique augmente avec l'augmentation du potentielle appliqué.

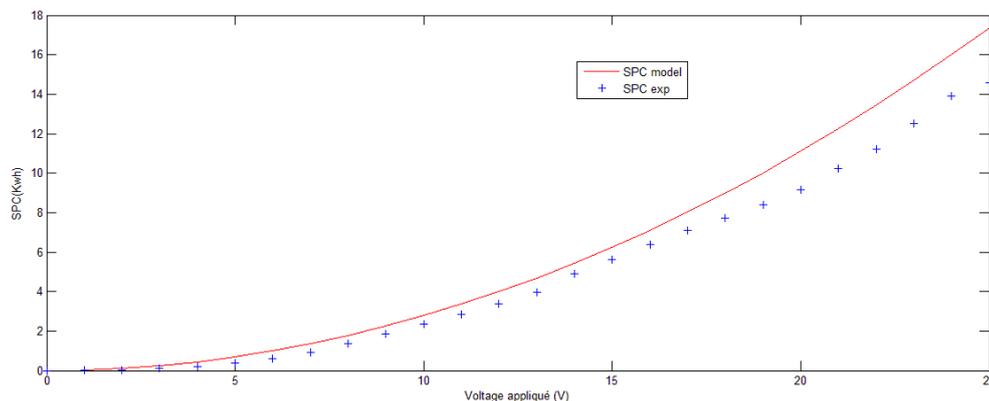


Figure V.9: Evolution de SPC en fonction du voltage appliqué

V.4.8 Evolution du rendement d'élimination des ions (R %) en fonction du rapport $y = C_c/C_d$

D'après la figure (V.10) on remarque que le taux d'élimination des ions croit rapidement avec l'augmentation le rapport $y = C_c/C_d$.

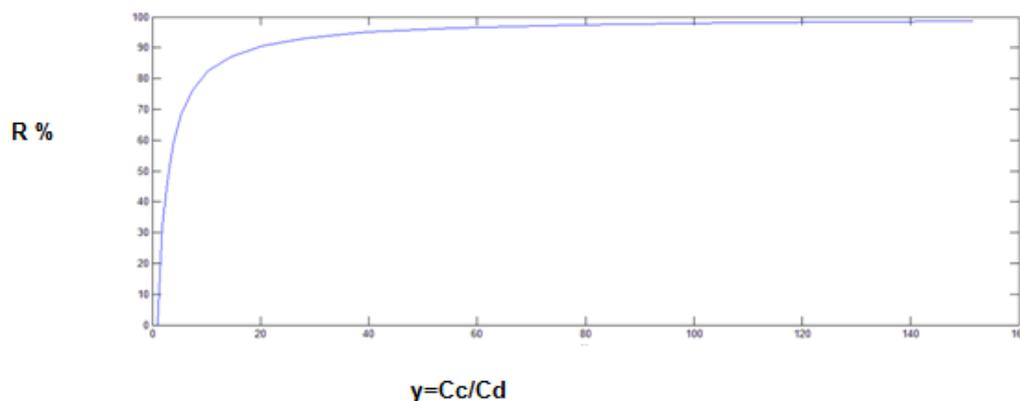


Figure V.10: Evolution de R% en fonction du $y=C_c/C_d$.

V.4.9 Evolution du flux de transport des ions (j) en fonction du rapport $y = C_c/C_d$

La figure(V.11) montre que le flux de transport des ions augmente rapidement avec l'augmentation du rapport $y = C_c/C_d$.

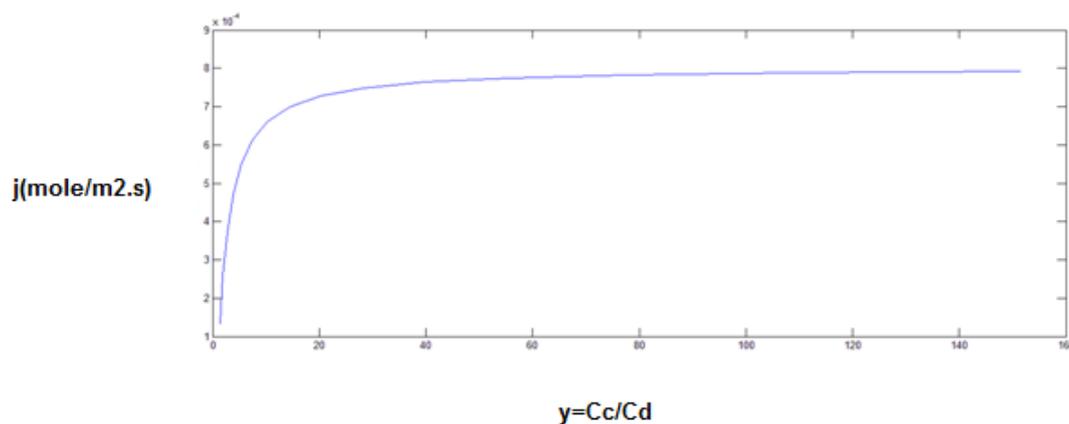


Figure V.11: Evolution de flux de transport du zinc en fonction de $y=C_c/C_d$

V.5 Conclusion

Après modélisation et utilisation des données expérimentales dont certaines ont été obtenues dans le cadre de cette thèse et d'autres tirées de la littérature, les tendances d'évolution des paramètres clés d'une cellule d'électrodialyse ont été déterminés. Les principaux résultats sont les suivants :

- Les concentrations des ions de zinc, dans les deux compartiments de concentrât et du diluât, varient de manière exponentielle en fonction de la longueur de la cellule.
- Le rendement d'élimination des ions de zinc (R %) croît avec l'accroissement de la longueur de la membrane, qui peut atteindre 100 % à la sortie de la membrane.
- Le flux de transport des ions dans la membrane diminue progressivement avec l'accroissement de la longueur de la membrane.
- Le taux d'élimination des ions, le flux de transport des ions dans la membrane, la consommation d'énergie spécifique et le rapport $y = C_c/C_d$ augmentent avec l'augmentation du voltage appliqué.
- Le taux d'élimination des ions et le flux de transport des ions croît rapidement avec l'augmentation du rapport $y = C_c/C_d$

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans notre étude qui concerne le traitement des eaux contenant des métaux lourds tel que le zinc nous avons employé deux procédés, dont le premier par adsorption sur deux substrats solides, charbon actif commercialisé et bentonite de Maghnia brute non traitée afin de réduire la concentration du polluant et le deuxième en utilisant l'électrodialyse. Dans cette étude une attention particulière a été réservée aux eaux saumâtres en mettant en évidence l'effet du chlorure de sodium (effet de la force ionique).

L'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que le temps, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, la température, la concentration de la charge initiale, le pH initial et la force ionique sur l'efficacité de l'adsorption du zinc ont été étudiés.

Dans la première étude concernant l'adsorption des cations Zn (II) avec des concentrations élevées (11.25, 23.5, 47 et 94 mg/L), en mode statique a permis d'avoir les résultats suivants :

- L'augmentation de la concentration initiale du (Zn II) entraîne une augmentation du taux d'adsorption.
- Les rendements d'élimination du zinc augmentent avec l'accroissement de la masse introduite de l'adsorbant (**dose**). La dose optimale pour la bentonite, qui permet d'avoir un rendement d'élimination de 100%, est de **0,5 g/L**. Tandis que pour le charbon actif la dose optimale est de **1 g/L** pour avoir une efficacité de 51%.
- La capacité d'adsorption et le taux d'élimination des ions Zn (II) sur le charbon actif augmentent lorsque le pH croit, où il semble que ces paramètres sont affectés par les charges surfaciques de l'adsorbant qui sont variables selon le pH.
- Les résultats obtenus avec la bentonite montrent qu'aux pH acides (de l'ordre de 4) il y a des compétitions entre Zn^{2+} et H^+ , concernant l'échange cationique au niveau de la surface de l'adsorbant. Une meilleure adsorption des ions de Zinc est obtenue à un pH de l'ordre de 7 et à des pH plus élevés (basiques) le phénomène de précipitation, sous forme d'oxydes ($Zn(OH)_2$), entre en compétition avec l'adsorption.
- La force ionique favorise considérablement la rétention des ions Zn^{2+} par la bentonite, beaucoup plus que le charbon actif.
- La vitesse d'agitation semble avoir un faible effet sur l'adsorption pour les deux adsorbants, le charbon actif et la bentonite.

- Les isothermes d'adsorption du Zn (II) sur charbon actif en poudre ou sur la bentonite naturelle sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.
- L'étude thermodynamique montre que le processus d'adsorption du zinc est spontané et exothermique.
- L'étude cinétique de l'adsorption des ions Zn^{+2} sur la bentonite et sur le charbon actif en poudre montre que l'équilibre est atteint au bout de 10 minutes et que le modèle de second ordre est le plus adéquat.

Dans la deuxième étude, la séparation de faibles concentrations d'ions de zinc (5mg/L à 10 mg/L) en solution modèle d'eau salée a été étudiée utilisant une cellule d'électrodialyse à l'échelle laboratoire. Cette séparation (transfert de Zn du compartiment du diluât vers celui du concentrât) est fonction de plusieurs paramètres, à savoir le potentiel appliqué, le débit d'alimentation, le pH, la concentration en zinc de la solution initiale d'alimentation et la force ionique. La déminéralisation et taux d'enlèvement, le transport du zinc, l'efficacité du courant et la consommation spécifique d'énergie ont également été examinés. Les principaux résultats sont :

- Une séparation meilleure est obtenue à des différences de potentiel élevées, des débits faibles et des concentrations initiales élevées. L'élimination maximale de zinc est obtenue pour 7,5 mg. L⁻¹
- La consommation spécifique d'énergie diminue avec l'augmentation des débits d'alimentation et dépend aussi de la force ionique où l'augmentation de ce paramètre conduit à une augmentation de la conductivité de la solution. Comme conséquence, le courant électrique induit, puis le SPC est plus grand.
- Dans une plage de pH de 2 à 8, le taux d'enlèvement de zinc et la consommation spécifique d'énergie sont pratiquement constants et augmentent fortement quand le pH est supérieur à 8.
- Le coût énergétique pour la séparation par électrodialyse des ions de zinc à partir de l'eau saumâtre est de 3,8 à 5 WhL⁻¹ et ce dans les conditions optimales (le débit d'alimentation est de 7 à 10 L.h⁻¹, potentiel appliqué E= 15 V, concentration initial est de 5 mg/L, force ionique égal 0,05 M et le pH dans la plage 2 à 8).

Pour ce qui concerne la modélisation et la prédiction du transport des ions à travers la cellule d'électrodialyse et la comparaison de ces résultats théoriques avec ceux obtenus expérimentalement montrent que pour une solution d'alimentation donnée, des membranes

avec certaines propriétés, un débit volumique, une géométrie de cellule et une différence de potentiel appliquée données:

- La concentration du concentrât et du diluât sont fonction en exponentielle de la longueur de la cellule.
- Le rendement d'élimination des ions (R %) croit avec l'accroissement de la longueur de la membrane, qui atteindrent presque 100 % à la limite de la membrane.
- Le flux de transport des ions dans la membrane diminue progressivement avec l'accroissement de la longueur de la membrane.
- Le taux d'élimination des ions augmente avec l'augmentation du voltage appliqué.
- Le flux de transport des ions dans la membrane augmente avec l'augmentation de la différence de potentiel appliqué.
- La consommation d'énergie spécifique augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué.
- Le taux d'élimination des ions croit rapidement avec l'augmentation le rapport $y = C_c/C_d$.
- Le flux de transport des ions augmente rapidement avec l'augmentation du rapport $y = C_c/C_d$.

Les résultats théoriques qui sont obtenues après la modélisation et prédiction du transport de masse à travers la cellule d'électrodialyse, peuvent être considérés comme une base pour concevoir et faire fonctionner une cellule d'électrodialyse.

Enfin parmi les perspectives à entreprendre:

- ✓ Application du procédé d'électrodialyse pour le traitement d'échantillons réels.
- ✓ Considérer d'autres configurations de l'électrodialyseur, tels que les modes : discontinu, à recirculation, en cascade, etc.
- ✓ Utiliser d'autres types de membranes
- ✓ L'exploitation de l'énergie solaire dans le fonctionnement de l'électrodialyse comme une alternative de l'énergie électrique.

Références bibliographiques



Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini, Mentasti E. (2003), Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH C. and organic substances, *Water Research*, 37, pp. 1619–1627.

Achour S.et Youcef L. (2003), élimination du caduim par adsorption sur bentonites sodiques et calciques, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02, pp. 68-81.

Aimar.P (2006), Filtration membranaire (OI, NF, UF), mises en œuvre et performances, les techniques de l'ingénieur – W4110

Aimar P., Bacchin P., Maurel A. (2010), filtration membranaire (OI, NF, UF, MF)-Aspects théoriques: perméabilité et sélectivité, *Techniques de l'ingénieur (J2790)*.

Andrès Y., Brasquet C. F., Gérente C., Cloirec P. (2007), Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau, *Techniques de l'ingénieur*.

Anirudhan T.S.and Radhakrishnan P.G. (2011), Adsorptive removal and recovery of U (VI), Cu (II), Zn (II) and Co (II) from water and industry effluents, *Bio,remed* 15 pp 39-56.

Aptel Ph., Buckley C.A. (1996), Categories of membrane operations, In: *Water Treatment Membrane Process*, Chapitre 2, McGraw-Hill, 24 p.

Arabyarmohammadi H., Mehdi Salarirad M., Behnamfard A. (2014), Characterization and Utilization of Clay-Based Construction and Demolition Wastes as Adsorbents for Zinc (II) Removal from Aqueous Solutions: an Equilibrium and Kinetic Study *Environ. Prog. Sustainable Energy (Vol.00, No.00)* DOI 10.1002/ep.

Arris S. (2008), Etude Expérimentale de l'Élimination des polluants organiques et inorganiques par Adsorption sur des sous produits de céréales, thèse de doctorat en sciences En genie des procédés, Université de Constantine.

Arzate A. (2008), procédés de séparation membranaire et leurs applications dans l'industrie alimentaire, revue de littérature, saint, norbert d'Athabaska.

Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi M. (2007), Retention of organic molecule quinalizarin by bentonitic clay saturated with different cations, *Desalination*, 206, pp. 499–506.

B

Baker R. W. (2004), Membrane Technology and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, ISBN 0-470-85445-6

Baker R.W. Cussler E.L., Eykamp W., Koros W.J., Riley R.L., Strathmann H. (1991), Membrane separation systems, Noyes Data corp., USA, ISBN 0-8155-1270-8

Basta N.T., Tabatabai M. A. (1992), Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: I. Single-metal adsorption, Soil Science, Vol 153(2), pp.108, 114.

Balster J. (2006), membrane module and process developpement process development for monopolar and bipolar membrane electro dialysis, PHD thesis, University of Twente,the netherlands.

Bazerli A.et Esnault L. (2013), Les procédés de concentration des effluents aqueux, Etat de l'art, rapport final.

Berland J.M. (2002), Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Nouvelle, office International de l'Eau SNIDE.

Berland J.M.et Jurey C. (2002), les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Ministère de l'agriculture, d'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, Direction de l'Espace Rural et de la Forêt – document technique FNDAE n°14, p 71.

Bhattacharyya K.G. and Gupta S.S. (2008) , Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, Adv Colloid Interface Sci. ; 140(2) 114-131

Biney C., Amuzu A.T., Calamari D., Kaba N., Mbome I.L., Naeve H., Ochumba O., Osibanjo O., Radeconde V., Saad M.A.H. (1994), étude des métaux lourds, Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain.

Blackburn J.W. (1999), Electrodialysis applications for pollution prevention in the chemical processing industry, technical paper, J. Air.Waste.Manag. Assoc.49, 934–942.

Black and Veatch (2015), Demonstration of a new electro dialysis technology to reduce energy required for salinity management, Energy Research and Development Division Final Project report California Energy Commission.

Bourdon S. , Arnaud B. (2006), Filtration membranaire (OI, NF, UF), applications diverses, les techniques de l'ingénieur – J2796.

Bourgogne A. (2004), Technologies Propres et Eau dans l'industrie.

Bribiesca E. A. (2005), Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle, mémoire de Maîtrise en Sciences et Technologie des Aliments, Université Laval, Canada.

Brignon J.M., (2015), Zinc et principaux composés, I N E R I S - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France.

C

Caprarescu S., Purcar V., Vaireanu D.I. (2012), Separation of Copper Ions from Synthetically Prepared Electroplating Wastewater at Different Operating Conditions using Electrodialysis, *Sep. Sci. Technol.* 47, 2273–2280.

Carrott P.J.M., Ribeiro M.M.L. Carrott, J.M.V. Nabais, Prates Ramalho J.P. (1997), Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous zinc species by activated carbons, *Carbon* 35 (3) ,403-410.

Casademont Ch., Sstat P., Ruiz B., Pourcelly G., Bazinet L. (2009), Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration, *J. Mem. Sci.* 328, 238–245.

Chamanchia M. Vaferib Isaac Jalili B.(2012),A comparative experimental study of the removal of heavy metals using low cost natural adsorbents and commercial activated carbon, Volume 3, No.1,International Journal of Chemical and Environmental Engineering.

Chao Y.M. and Liang T.M. (2008), A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal, *Desalination* 221, 433–439.

Cohen M.J. (1977), Technology transfer, U.S. Environment Protection Agency, Washington, DC.

Colandini V. (1997), Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales : qualité des eaux et devenir des métaux lourds, Thèse du doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour.

Coruh S. (2008), The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites, *Desalination.* 225, 41–57.

Cuenca J.C. (2012), report on water desalination status in the mediterranean countries, Instituto Murciano de Investigación Desarrollo Agroalimentario (Murcia- Spain), September,

Cun C., (2000), Les techniques membranaires : Différences et usages, (Centre de recherche et de contrôle des eaux de Paris (CRECEP), Paris), relu par H. Soyer (professeur agrégée à l'ENS, Paris).

D

Daniel D. E (1984), Predicting hydraulic conductivity of clay liners, *Geotech. Eng* 110,285-300.

David M., Ayres P., Davis A., Paul Gietka M. (1994), Removing Heavy Metals from Wastewater, Université of Maryland.

Dietz K. and, Kulinkina A. (2009), The Design of a desalination pretreatment system for brackish ground water, a Major qualifying project report submitted to the faculty of the workester polytechnic institute in partial fulfillment of the requirements for the degree of Bachelor of Science.

DI Benedetto M. (1997), Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Etienne.

Dinesh Kumer S., Santhanam P., Jayalakshmi T., Nandakumar R., Ananth S. (2013), Optimization of pH and retention time on the removal of nutrients and heavy metal (Zinc) using immobilized marine microalga chlorella marina, *Journal of biological sciences* 13(5):400-405, 2013 ISSN 1727-3048/DOI:10.3923/jbs.2013.400.405.

Długolecki P. , K. Nymeijer, S. Metz, M.Wesslinga (2008), Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients, *Journal of Membrane Science* 319, 214–222.

Doulbeau S. (1991), Séparation par électrodialyse des éléments retenus par un sol, Application à la séparation des formes de fer ferreux présentes dans un sol saturé d'eau, *Cah. Orstom, sér. Pédol.*, vol. XXVI no 3, 213-225

Dung Huynh T. M. D. (2009), Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ ver de terre/ microflore tellurique, Université Paris-Est, 2009.

E

Eba F. , Ondo J. A., Gueu S., Nlo J. N., Biboutou R. K. , Yao B.K. (2011), Treatment of Aqueous Solution of Lead Content by using Natural Mixture of Kaolinite-Albite-

Montmorillonite-Illite Clay, Journal of Applied Sciences ,Year: | Volume: 11 | Issue: 14 | Page No.: 2536-2545,DOI: 10.3923/jas.2011.2536.2545.

Egozy Y. (1980), adsorption of cadmium and cobalt on montmorillonite as a function of solution composition, Clays and Clay Minerals, Vol. 28, No. 4, 311-318.

El Samrani A.G., Lartiges B.S., Villieras F. (2007), Chemical coagulation of combined sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization, Water Res. 2008 Feb;42(4-5):951-60.

Emilian K. (2009), Traitement des pollutions industrielles Eau. Air. Déchets. Sols. Boues, Collection: Technique et Ingénierie, Dunod/L'Usine Nouvelle.

Emilian K. (2009), Aide-mémoire Génie chimique 3e édition, Dunod, , Paris, ISBN 978-2-10-054845-3

Ergun E., Tor A., Cengeloglu Y., Kocak I. (2008), Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions, Sep. Purif. Technol. 64, 147–153.

Espinasse B. (2003), Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage, thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse III.

F

Fadel A. (2006), Traitement des eaux par procédés membranaire 'étude expérimentale et modélisation, Thèse de magister, université de Sétif.

Fenglian F.and Wang Qi (2011), Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, journal of environmental management 92,407-418 .

Fillaux C., (2004), Etude structurale et vibrationnelle du chlorure de zinc à hautes pressions et hautes températures, Doctorat de l'université Paris 6.

Franken ir. (2009), Prevention and control of membrane fouling: practical implications and examining recent innovations, Membraan Applicatie Centrum Twente b.v.

G

Gnusin N.P.and Grebenyuk V.D. (1972), Electrochemistry of granulated ion exchangers, Naukova dumka, Kiev, 12 pp.

Grebenyuk V.D., Chebotareva R.D., Linkov N.A., Linkov V.M. (1998), Electromembrane extraction of Zn from Na-containing solutions using hybrid electro dialysis ion exchange method, *Desalination* 115, 255-263.

H

Harry P., Caubet A., Durand G., Mathieu C., Marionneau J., Mauras Y., Allain P. (1989), Intoxications aiguës par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium. *J.Toxicol. Clin.Exper.*, 359p.

Hikmet K., Belma A., AliRehber T., Tahir A., Yavuz B. (2008), Removal of cadmium (II) ion from aqueous system by dry biomass, immobilized live and heat-inactivated *Oscillatoria* sp. H₁ isolated from freshwater, *Bioresour. Technol.*99, 4185-4191.

Ho Y.S. (2004), Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, Vol. 59, No. 1 171.177.

Ho Y.S., McKay G. A. (1998), A comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, **76**(4), 332–340. [Doi: 10.1205/095758298529696].

Hubicki Z. and Kolodyńska D.(2012), Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods, additional information is available at the end of the chapter (<http://dx.doi.org/10.5772/51040>).

J

Järup L. (2013), Hazards of heavy metal contamination Department of Epidemiology and Public Health, Imperial College, London, UK.

K

Kabay N., Arar Ö., Samatya S., Yüksel Ü., Yüksel M. (2008), Separation of fluoride from aqueous solution by electro dialysis, Effect of process parameters and other ionic specie, *J. Hazard. Mater* 153, 107–113.

Kaya A.and Hakan O'n A. (2005), Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite; *Journal of Hazardous Materials* B125, 183–189.

KeshavJadhao R. (2013), Application of electro dialysis (ED) to remove divalent metals ions from wastewater, *Chem, Sci.App.*,ISSN 0976-2590, Online ISSN 2278 – 6015 Vol 4, Issue 1, 68-72.

Khirani S., (2009), Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, thèse Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Kozłowska J., Grabowska L., Mankowski J., Szpakowska B. (2003), Métaux lourds dans l'environnement, menaces et possibilités de riposte Kozłowski R., Institut des Fibres Naturelles, Poznan, Pologne Centre de Recherche pour l'Agriculture et la Forêt Académie des Sciences Polonaise, Poznan, Pologne.

Krishna H. J. (2004), Introduction to desalination technologies, Texas Water Development Board.

Krol J.J. (1997), monopolar and bipolar ion exchange membranes mass transport limitations, grade de docteur à l'Université de Twente, Netherlands.

L

Larakeb M., Youcef L., Achour S. (2014), Etude comparative de l'élimination du zinc par adsorption sur la goethite et sur la bentonite de maghnia ; Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°19, pp. 87-100.

Lee H.J., Sarfert F., Strathmann H., Moon S.H. (2002), Designing of an electro dialysis desalination plant. Desalination, **142**(3): p. 267-286.

Lee H.J, Strathmann H., and Moon S.H. (2006), Determination of the limiting current density in electro dialysis desalination as an empirical function of linear velocity. Desalination, **190**(1-3): p. 43-50.

Legret M. (1984), Les métaux lourds dans les boues de stations d'épuration, B u l l, liaison Labo P. et Ch. - 129 - Réf. 2876, Valorisation agricole et extraction des métaux toxiques.

Lü S. M. (1994), Rétention des ions métalliques par complexation-ultrafiltration : Application au Cadmium, Thèse de doctorat en énergétique, génie des procédés, université Cheikh Anta Diop de Dakar

Lu W. (2010), Etude de l'échange d'ions modulé électriquement : application du couplage d'échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules, thèse docteur Nancy-université INPL.

M

Machuca L. and Fara V. (2014), Combination of Electrodialysis and Electrodeionization for Treatment of Condensate from Ammonium Nitrate Production, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* Vol:8, No:6.

Malayeri B. E. (1995), Décontamination des sols contenant des métaux lourds à l'aide de plantes et de microorganismes, thèse de doctorat à l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 en Biologie des Organismes.

Maurel A. (1974), Osmose inverse et ultrafiltration"; Considération théoriques Chimie-génie chimique *Techniques de l'ingénieur J 2*, 790-830.

Maurel A. (1989), *Technique de l'ingénieur, traité génie et procédés chimiques*, Paris.

Miguel M. et Aranguren S. (2008), Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, l'université Toulouse III – Paul Sabatier.

Mishra U., Paul S., Bandyopadhaya M. (2014), Removal of Zinc Ions from Wastewater using Industrial Waste Sludge: A Novel Approach, *Enviro. Environ. Prog. Sustainable Energy* (Vol.32, No.3) DOI 10.1002/ep.

Moçotéguy P. (1999), Modélisation du fonctionnement d'un électrolyseur à membrane à l'aide du logiciel Flux-Expert., *École Centrale de Paris: Paris*. p. 227.

Mohammed-Azizi F, Dib S., Boufatit M. (2013), Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite, *Desalination and Water Treatment*, 1-12.

Mohammadi T., Mohe A., Sadrzadeh M., Razmi A. (2005), Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis, *Sep. Purif. Technol.*41, 73–82.

Mohammadi T., Razmi A., Sadrzadeh M. (2004), Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electrodialysis, *Desalination*. 167 379-385.

Mohammadi T. and Sadrzadeh M. (2009), Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation, *Desalination* Vol 249, p 279–285.

Musapatika E. T. (2010), use of low cost adsorbant to treat industriel waste water, University of the Witwatersrand, in fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Engineering. Johannesburg.

N

Nassef E. (2013), Thermodynamics and Kinetic Study of Using Modified Clay as an Adsorbent for the Removal of Zn ions from waste water, *Am. J. Sci.* 9 (9).

O

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

Oulmi K. (2014), étude des Mécanismes de dissociation de l'eau dans les membranes échangeuses d'ions, thèse de doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif-1.

P

Pontie M. (2001), les techniques séparatives pour l'environnement, Paris.

Pourcelly G. (2000), Ion exchange electro dialysis, Laboratory of Materials and Membrane Processes, Montpellier, France, Academic Press.

R

Rautenbach R. and Albrecht T. (1989), Membrane Processes, *J Wiley & Sons*, New York.

Remigy J., Desclaux S. (2007), Filtration membranaire (OI, NF, UF) Présentation des membranes et modules," *Technique de l'Ingénieur*, vol. 10, no. 3, pp. 1–20.

S

Sadrzadeh M. and Mohammadi T. (2009), Treatment of sea water using electro dialysis: Current efficiency evaluation, *Desalination* 249, 279–285.

Sadrzadeha M., Mohammadi T., Ivakpour J., Kasiri N. (2009), Neural network modeling of Pb^{2+} removal from wastewater using electro dialysis, *Chem. Eng. Process* 48, 1371-1381.

Sadrzadeh M., Razmi A., Mohammadi T. (2007), Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electro dialysis, *Sep. Purif. Technol.* 54, 147–156.

Sakaji R.H. (1992), California surface water treatment, Alternative filtration Technology demonstration, Report June 2001 DRAF.

Schippers J.C. and Verdouw J. (1980); The Modified Fouling Index, a method of determining the fouling characteristics of water; *Desalination* 32, 137-148.

Sen T. K. and , Gomez D. (2011), Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination* , Volume 267, Issues 2–3, , Pages 286–294.

Shenbaga Devi A., BalajiPrasath B. (2013), Optimization of pH and Retention Time on the removal of Nutrients and Heavy Metal (Zinc) Using Immobilized Marine Microalga *Chlorella marina*, *Biol.Sci*, 13 (5) ,400-405.

Sigg L., Behra P., Stumm W. (2000), Chimie des eaux aquatiques Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement ,3^{ème} Édition Dunod.

Singlande E. (2006), procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique : influence de la composition ionique et application au traitement des effluents salins, thèse, université Paul Sabatier, Toulouse III.

Song L., Elimelech M. (1995), Theory of concentration polarization in crossflow filtration", *J. Chem. Soc. Faraday. Trans*, Vol. 91, 19, 3389-3398.

Sposito G. (1981), Trace metals in contaminated waters *Environ. Sci. Technol.*, 15 (4), pp 396–403.

Strathmann H. (2004), Ion-exchange membranes separation processes. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 348.

Strathmann H. (2009), ion-exchange separation process, *membr.sci.technol.series*, volume 9, 294-295.

Strathmann H. (2010), Electrodialysis a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination* 264, 268–288).

Strathmann H, Giorno L, Drioli E (2006), An introduction to membrane science and technology, Institute on Membrane Technology, CNR-ITM, Italy.

T

Tanaka Y. (2007), Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications. Membrane Science and Technology Series. Vol. 12, Oxford, UK: Elsevier. 531.

Tatangelo A., (2006), Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes : application aux effluents de traitement de surfaces, thèse doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Tazi-PAIN A., faivre M., Bourbigot M.M. (1992), Comparaison des techniques membranaires pour le traitement des eaux de surface chargées en matières organiques Perspectives d'évolution, T.S.M- l'eau, pp.411-415.

U

Urbain F. (2009), Contamination des eaux souterraines : une situation particulière dans les villes des pays en développement, thèse de doctorat, Université Quisqueya.

V

Valero F., Barceló A., Arbós R. (1979), Aigues Ter Llobregat, Electrodialyses Technology. Theory and Applications, Spain. Vost R.I. and Skar A., Water Pol. Cont. Fed. 51, 7, 1886.

Voilleau V. (1999), Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant - Application au lactosérum. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse.

W

WHO (2011), Guidelines for drinking-water quality (4th Edition), World Health Organization.

Y

Youcef L. et Achour S. (2006), élimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, Courrier du Savoir – N°07, Décembre, pp.59-65.

Yousef L., OuakOouak A., Boulanouar D., Achour S. (2014), étude du pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°17, pp. 35-46.

Z

Zhang H., Tong Z., Wei T., Tang Y. (2011), Removal characteristics of Zn (II) from aqueous solution by alkaline Ca-Bentonite, Desalination, n° 276, 103-108.

Productions scientifiques

Publications internationales :

Ammar Fadel, Ridha Lafi, Anissa Aouni, Amor Hafiane & Saci Nacef, Separation of zinc ions from synthetically prepared brackish water using electro dialysis: effect of operating parameters, Desalination and Water Treatment, (2015) 1–9, doi:10.1080/19443994.2015.1086692

A.Fadel, A.Hafiane, S.Nacef, The Removal of Zinc Ions from brackish water using natural Algerian Bentonite (NAB), en cours de publication.

Liste des manifestations scientifiques :

A.Fadel, A.Hafiane, S.Nacef, The Removal of Zinc Ions from brackish water using natural Algerian Bentonite (NAB), Conference Maghrebienne sur desalination et traitement des eaux, Hammamet, Tunisie, 21-24 Décembre 2015

A.Fadel, R.Lafi, A.Hafiane, S.Nacef, Effects of operational conditions on removal of zinc from polluted water using continuous electro dialysis process, Conference Internationale sur Management Intégré de l' environnement, Hammamet, Tunisie, 25-28 Septembre 2014

A.Fadel, S.Nacef, Elimination de la matiere organique dissolue chargee dans l'eau de surface (Barrage Ain Zada –Sétif-Algerie) par couplage Adsorption – microfiltration, Conference Internationale sur l'environnement, Mahdia, Tunisie, 5-7 Avril 2013.

A.Fadel, S.Nacef, Potabilisation d'eau de surface par les technologies membranaires, séminaire national à l'université Eloued- Algérie sur les ressources hydriques sahariennes, 11-12 Mai 2009.

A.Fadel, S.Nacef, Potabilisation d'eau de surface par les membranes fabriquées en polymère hydrophobe (polycarbonate) ,Colloque international à l'université Sétif - Algérie sur les materiaux emergents, 18-19 Février 2008.

Abstract

The removal of ionic zinc at low concentrations from aqueous saline solution was investigated using a five-compartment electrodialysis cell. The effect of key operating parameters such as initial zinc concentration, applied voltage, feed flow rate and pH on process efficiency was studied. The separation performance was evaluated in terms of mass transfer, energy consumption and current efficiency. The results show that increasing initial concentration of Zn (II) and applied voltage improves cell performance. However, separation performance decreases with increasing flow rate. It was also found that specific power consumptions SPC is strongly depending on ionic strength as the increase of ionic strength leads to an increase of the solution conductivity. Zinc removal rate and specific power consumption are virtually constant and increases sharply when pH ranges in the alkaline region.

In this study, prior to electrodialysis, a pretreatment process which consisted of an adsorption on local clay using high concentrations prepared from an aqueous model solution containing a fixed amount of sodium chloride salt, The effect of the main physico chemical parameters; namely: contact time, pH, temperature, ionic strength, clay weight and initial metal ion concentrations on the removal of Zn^{+2} were investigated. The results showed that equilibrium was attained within 10 min of stirring time. The retention capacity of Zn^{+2} increased with the increase of pH, the adsorbent dose and ionic strength.

Key words: Electrodialysis; brackish water; zinc removal; exchange membranes; pretreatment; adsorption, clay.

Résumé

L'élimination du zinc à faible concentration ionique de la solution aqueuse saline a été étudiée en utilisant une cellule d'électrodialyse de cinq compartiments. L'effet des paramètres essentiels de fonctionnement tels que la concentration initiale de zinc, la tension appliquée, le débit d'alimentation et du pH sur l'efficacité du procédé ont été étudiés. La performance de séparation a été évaluée en termes de transfert de masse, la consommation d'énergie et l'efficacité du courant.

Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration initiale de Zn (II) et de la tension appliquée améliore les performances de la cellule. Toutefois, les performances de séparation diminuent avec l'augmentation du débit. Il a également été constaté que la consommation d'énergie spécifique (SPC) est fortement dépendante de la force ionique, que l'augmentation de la force ionique conduit à une augmentation de la conductivité de la solution. Le taux d'élimination du zinc et la consommation d'énergie spécifique sont pratiquement constants et sont augmentent fortement lorsque le pH varie dans la région alcaline.

Dans cette étude, avant l'électrodialyse, un procédé de prétraitement qui consistait en une adsorption sur l'argile locale à fortes concentrations préparées à partir d'une modèle solution aqueuse contenant une quantité fixe de sel de chlorure de sodium, L'effet des principaux paramètres physico-chimiques: temps de contact, pH, température, force ionique, le poids de l'argile et la concentration initiale des ions métalliques sur l'élimination du zinc ont été étudiés. Les résultats ont montré que l'équilibre a été atteint en 10 minutes de temps d'agitation. La capacité de rétention de Zn^{+2} a augmenté avec l'augmentation du pH, la dose d'adsorbant et de la force ionique.

Mots clés: électrodialyse, eau saumâtre, membranes échangeuses d'ions, prétraitement, adsorption, argiles.

ملخص

قمنا باستخدام خلية اللالكتروديايز المتكونة من خمس مقصورات لإزالة الزنك منخفض التركيز الأيوني من محلول المائي الملحي، وقد تم دراسة تأثير عوامل التشغيل الأساسية مثل التركيز الأولي للزنك، والجهد المطبق، معدل التغذية ودرجة الحموضة في فعالية هذه الطريقة وقد تم تقييم أداء الفصل من حيث انتقال المادة، واستهلاك الطاقة ومر دودية التيار وقد أظهرت النتائج أن زيادة التركيز الأولي للزنك والجهد المطبق يؤديان إلى تحسين أداء الخلية أما أداء الفصل يقل مع زيادة معدل التدفق. ووجد أيضا أن استهلاك الطاقة النوعية تتعلق بشدة بالقوة الأيونية، وزيادة القوة الأيونية يؤدي إلى زيادة في ناقلية المحلول لكن معدل إزالة الزنك واستهلاك الطاقة النوعية ثابتة إلى حد كبير، وتزيد بشدة عندما يكون الرقم في الهيدروجيني (pH). المنطقة القلوية

في هذه الدراسة، وذلك قبل التحليل الكهربائي قمنا بالمعالجة الأولية بالامتزاز وذلك بواسطة الفحم النشط وأيضا الطين الطبيعي وباستعمال تراكيز عالية من الزنك لنموذج محلول مائي يحتوي على كمية محددة من الملح كلوريد الصوديوم، وأجرينا التحقيق من تأثير المعلمات الفيزيائية والكيميائية (وقت الاتصال، ودرجة الحموضة، ودرجة الحرارة، والقوة الأيونية، وزن الطين والتركيز الأولي للأيونات المعدنية للزنك) علي فعالية إزالة الزنك بالامتزاز. وأظهرت النتائج أن التوازن يتحقق في غضون 10 دقائق الأولى. زيادة القدرة علي امتزاز الزنك مع زيادة درجة الحموضة، وكتلة الماز والقوة الأيونية

. **الكلمات المفتاحية:** التحليل الكهربائي، المياه المالحة، إزالة الزنك؛ أغشية التبادل، المعالجة الأولية، الامتزاز؛ الطين