



HAL
open science

Etude d'un procédé de type " rejet zéro " appliqué aux effluents chargés en métaux lourds et radionucléides par couplage nanofiltration et électro-élution contrôlée

Caue Ferreira Esmi

► **To cite this version:**

Caue Ferreira Esmi. Etude d'un procédé de type " rejet zéro " appliqué aux effluents chargés en métaux lourds et radionucléides par couplage nanofiltration et électro-élution contrôlée. Radiochimie. UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2, 2014. Français. NNT: . tel-01142388

HAL Id: tel-01142388

<https://hal.science/tel-01142388v1>

Submitted on 15 Apr 2015

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2**

Préparée au sein de l'école doctorale
Sciences Chimiques Balard

Et des unités de recherche :
**Laboratoire des Procédés Supercritiques et de
Décontamination – CEA Marcoule
Institut Européen des Membranes - IEM**

Spécialité : **Génie des Procédés**

Présentée par **Cauê FERREIRA ESMI**

**Etude d'un procédé de type « rejet zéro »
appliqué aux effluents chargés en métaux
lourds et radionucléides par couplage
nanofiltration et électro-élution contrôlée**

Soutenue le 08/07/2014 devant le jury composé de

M. Anthony SZYMCZYK, Prof., Université de Rennes 1	Rapporteur
M. Pierre LE CLOIREC, Prof., ENSCR	Rapporteur
M. Marc CRETIN, Prof., Université Montpellier 2	Président du jury
M. Yannick MERIDIANO, Dr., AREVA NC	Examineur
M. Yves BARRE, Dr., CEA - Marcoule	Examineur
M. André DERATANI, Prof., Université Montpellier 2	Directeur de thèse
M. Luc SCHRIVE, Dr., CEA - Marcoule	Co-directeur



Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Que M. Anthony Szymczyk, Professeur des Universités à l'Université de Rennes 1 et M. Pierre Le Cloirec, Professeur des Universités et directeur de l'ENSCR soient remerciés par leur travail comme rapporteurs. Merci par vos commentaires, corrections et par la qualité des échanges au cours de la soutenance. Je souhaite également remercier M. Marc Cretin, Professeur des Universités à l'Université de Montpellier 2 et M. Yannick Meridiano, Ingénieur chargé d'affaires R&D à AREVA NC, d'avoir participé à mon jury et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

J'exprime ma gratitude à mon directeur de thèse, M. André Deratani, pour m'avoir guidé au cours de ces trois années. Je le remercie également par ses conseils avisés, sa disponibilité et pour toute l'aide apportée lors des démarches administratives avant la soutenance de thèse.

Je remercie chaleureusement mon co-directeur de thèse au CEA, M. Luc Schrive, pour m'avoir choisi pour ce projet. J'ai beaucoup à lui remercier. Merci par l'encadrement et pour la liberté que j'ai eue pour mener ces études. Merci pour m'avoir aidé à chaque fois que j'ai eu besoin. Merci pour l'intérêt que t'a eu pour ma thèse. Merci pour ton amitié et par les discussions enrichissantes que nous avons eu. Je serai toujours reconnaissant à toi, qui m'as toujours motivé à faire encore plus et à donner de mon mieux.

Je tiens à remercier mon encadrant au CEA, M. Yves Barré, par son aide indispensable à la réalisation de ce travail. Merci pour m'avoir suivi ces trois années. Merci pour m'avoir fait toujours confiance et par tes commentaires toujours gentils et encourageants vis-à-vis mon travail. Merci encore pour ta disponibilité et pour avoir toujours posé les bonnes questions, qui m'ont fait beaucoup avancer.

Un grand merci à M. John Palmeri pour sa grande contribution dans ce projet. J'ai beaucoup apprécié ton attention et ta disponibilité à chaque fois que j'ai eu besoin. Merci pour l'aide avec le logiciel Nanoflux et pour les explications très didactiques. Merci par les commentaires et suggestions d'améliorations dans ce manuscrit de thèse et dans les publications.

Je remercie également M. Pascal Viel, CEA Saclay, pour m'avoir introduit à cette thématique de recherche (il y a plus de 5 ans déjà). Je lui remercie également par le prêt d'un des

pilotes électrochimiques du *Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences*/CEA Saclay. Je lui remercie également par ses commentaires et suggestions dans la partie électrochimie de ce manuscrit.

Je souhaite également remercier M. Florent Gandi par son travail et expertise lors de la conception des pilotes électriques utilisés dans cette étude. J'ai beaucoup apprécié ses commentaires et suggestions. Merci par la patience et par le temps consacré.

Je remercie à M. Frédéric Charton, ancien chef du LPSD, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et m'avoir fourni les moyens de faire des expérimentations dans des excellentes conditions.

Je remercie, naturellement, tout l'ensemble du personnel du LPSD par ces 3 années très agréables. Un grand merci à Audrey, Jean-Christophe, Antoine, Guy, Fabienne, Denise, Anne et Sandrine. Je pense en particulier à Pierre, Amelys, Christian et Fred. Merci par votre gentillesse, bonne humeur et par toute l'aide que vous m'avez donnée. Merci encore à Myriam, Adrien et Virginie par l'aide avec les analyses chimiques et prêts de matériel. Bien évidemment, je remercie à tous mes amis avec qui j'ai eu le plaisir de travailler : Maxime, Nicolas, Laurence, Caroline, Diane, Alexia, Anouar, Sandrine, Julie, Félicité, Yassutomi et Rubén. Merci par les très bons moments partagés tous les jours, par le soutien et par l'ambiance de travail exceptionnelle.

Je remercie en particulier à mes deux stagiaires (et actuelles doctorantes) Mélanie et Célia. Merci par vos travaux de haute qualité qu'ont beaucoup contribué à la réussite de ces études.

Enfin, je souhaite remercier à ma famille qui, même de loin, m'a toujours soutenu. Je remercie en tout particulier à Larissa. Je n'ai pas assez de mots pour remercier pour tout ce que tu as fait pour moi pendant ces années. Un grand merci par tes commentaires et suggestions, toujours très pertinents, dans la partie procédé de cet étude. Merci également pour ton soutien, ta patience et l'encouragement tout au long de la thèse.

Obrigado

Sommaire

Introduction	19
Chapitre I – Contexte de l'étude	25
1. L'origine de l'effluent.....	27
2. Rappel générique sur le traitement des effluents liquides	29
3. Références bibliographiques.....	36
Chapitre II – L'étape de nanofiltration	39
1. Revue bibliographie	42
1.1. Généralités sur la filtration membranaire.....	42
1.2. La description quantitative de la nanofiltration.....	48
1.2.1 La rétention ionique aux interfaces solution / membrane.....	50
1.2.2 Le transport intramembranaire	53
1.2.3 Propriétés membranaires	55
1.3. La simulation de la nanofiltration	58
2. Matériels et méthodes.....	59
2.1. Montage Expérimental	59
2.2. Membranes	60
2.3. Mise en fonctionnement des membranes de nanofiltration.....	61
2.4. Préparation de l'effluent synthétique	61
2.5. Protocole expérimental	62
2.5.1 Filtration à l'équilibre (à volume constant)	62
2.5.2 Filtration en concentration volumique	63
2.6. Traitement des résultats expérimentaux.....	64
2.7. Simulations Nanoflux	64
2.8. Analyses et précision	66
3. Résultats et discussion	67
3.1. Considérations préalables : point isoélectrique et spéciation de la solution.....	67
3.2. Résultats de la nanofiltration de la solution synthétique type STE3.....	69
3.2.1 Filtration à volume constant.....	69
3.2.2 Filtration en concentration volumique	74
3.2.3 Conclusion des essais de filtration	78
3.3. Simulation de la nanofiltration par Nanoflux®	79
3.3.1 Simulation de filtration à volume constant	79
3.3.2 Simulation de la filtration en concentration volumique	87
3.3.3 Conclusions des simulations de la filtration	92
3.4. Application de la méthode à d'autres effluents d'intérêt nucléaire	92
3.5. Limites de l'étape de nanofiltration dans le procédé et choix de la membrane ..	94
4. Conclusion des essais et simulations.....	95
5. Références bibliographiques.....	96

Chapitre III – L'étape de sorption	101
1. Revue bibliographie : Sorption sur feutres de carbone greffés	104
1.1. Généralités sur la sorption	104
1.2. La cinétique de la sorption	105
1.2.1 Modèle de diffusion	107
1.2.2 Modèles de pseudo-ordre.....	107
1.3. Modélisation de la sorption à l'équilibre.....	108
1.3.1 Modèles empiriques	109
1.3.2 Modélisation de la sorption compétitive	112
1.3.3 Les feutres de carbone comme matériel adsorbant	114
2. Matériels et méthodes.....	116
2.1. Caractérisation physique des feutres de carbone.....	116
2.2. Caractérisation chimique des feutres de carbone.....	118
2.2.1 Montage expérimental.....	118
2.2.2 Cinétique.....	120
2.2.3 Isothermes de sorption.....	120
2.2.4 Analyses	121
3. Résultats et discussion	122
3.1. Caractérisation physique.....	122
3.1.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	122
3.1.2 Caractérisation thermogravimétrique.....	123
3.1.3 Caractérisation de la structure poreuse	124
3.1.4 Caractérisation des fonctions chimiques à la surface des feutres de carbone	126
3.1.5 Conclusion des caractérisations physiques	129
3.2. Caractérisation chimique de la sorption.....	129
3.2.1 Etude de la cinétique de sorption	129
3.2.2 Etude de la sorption à l'équilibre : Sorption mono élément	132
3.2.3 Etude de la sorption à l'équilibre : Sorption en compétition.....	140
3.3. Eléments de pré-dimensionnement pour le traitement par feutres de carbone en batch.....	143
3.4. Avantages et limites de l'étape de sorption	145
4. Conclusion des essais de sorption.....	146
5. Références Bibliographiques	147
Chapitre IV – Mise en œuvre du procédé pour le traitement en continu	153
1. Généralités sur la sorption en colonne.....	157
1.1. Principes	157
1.2. Paramètres de la sorption en circuit ouvert et lit fixe	158
1.3. Modélisation de la sorption en lit fixe.....	161
2. Matériels et méthodes.....	165
2.1. Montage expérimental.....	165
2.2. Expériences de sorption en colonne	167
3. Résultats et discussion	170

3.1.	Caractérisation de la sorption par les feutres de carbone en circuit ouvert.....	170
3.1.1	Influence du débit de circulation de l'effluent	170
3.1.2	Etude de la sorption/élution acide de cations métalliques.....	172
3.2.	Evaluation du procédé de couplage NF/sorption - élution acide	177
4.	Conclusion.....	182
5.	Références Bibliographiques	183
Chapitre V – Etude de l'étape de régénération par voie électrique		185
1.	Généralités	187
1.1.	Rappel des principes d'électrochimie	187
1.2.	L'électro-élution contrôlée	191
1.2.1	L'électrolyse de l'eau.....	191
1.2.2	Réactions indésirables aux électrodes	194
1.3.	Techniques électrochimiques pour le traitement des effluents.....	195
1.4.	L'utilisation de feutres de carbone comme électrodes	197
2.	Matériels et méthodes.....	198
2.1.	Matériels	198
2.2.	Méthodes	200
2.2.1	Techniques ampérométriques	200
2.2.2	Expérimentations	201
3.	Résultats et discussion	204
3.1.	Expérimentations préalables réalisées avec le montage de base.....	204
3.2.	Dispositif en colonne, en circuit hydraulique ouvert.....	207
3.3.	Possibles améliorations pour la cellule électrolytique	211
4.	Conclusion des essais d'élution électrique.....	212
5.	Références Bibliographiques	213
Conclusion et Perspectives		217
Annexe 1 : Techniques de séparation membranaire.....		227
Annexe 2 : La résolution des équations du modèle EHET par Nanoflux®		228
Annexe 3 : Nanofiltration - Matériels et méthodes : Informations supplémentaires		229
Annexe 4 : Nanofiltration - Méthodes de calcul.....		232
Annexe 5 : Simulation avec Nanoflux® - Obtention des paramètres X_i et L_{eff} à partir de la rétention du $NaNO_3$		237
Annexe 7 : Résultats de la simulation de la filtration de l'effluent synthétique type STE 3 par la membrane Desal 5-DL.....		240
Annexe 8 : Résultats de la simulation de la filtration de l'effluent synthétique à 8 ions (rajout de Cs^+ et Sr^{2+}) par la membrane Desal 5-DK		243
Annexe 9 : Calcul de la surface spécifique de feutres de carbone selon la méthode α_s		245
Annexe 10 : Exemples de cellules électrolytiques en colonne utilisant des feutres de carbone		248

Liste de Figures

Figure 1 – Schéma du couplage nanofiltration et sorption/électro-éluion contrôlée dans le procédé étudié.	22
Figure 2 – Variation du nombre de publications contenant le mot « Nanofiltration » depuis l'année 2000.....	41
Figure 3 – La filtration tangentielle dans le cas d'une rétention ionique.	42
Figure 4 – Modes de fonctionnement de la filtration membranaire.....	44
Figure 5 – Couche de polarisation d'après [11].	47
Figure 6 – Mécanismes de transport de la nanofiltration. Adapté de [6] et [18].	49
Figure 7 – Mécanismes de formation de la charge membranaire surfacique (σ), adapté de [34].	57
Figure 8 – Schéma du montage utilisé lors d'une expérience de nanofiltration.....	60
Figure 9 – Schéma du montage pour une expérience de nanofiltration en concentration volumique.....	63
Figure 10 – Représentation d'un pas pour la simulation de la nanofiltration en concentration volumique.....	66
Figure 11 – T.R en fonction du pH de l'effluent. $\Delta P = 21$ bar et $T = 25^\circ\text{C}$	68
Figure 12 – Spéciation de l'effluent en fonction du pH. $T = 25^\circ\text{C}$	69
Figure 13 – Variation de J_v en fonction de ΔP pour les membranes étudiées	70
Figure 14 – Evolution du TR de l'effluent à pH naturel en fonction de J_v	71
Figure 15 – Evolution du TR de l'effluent à pH acide en fonction de J_v	72
Figure 16 – Perméabilité en fonction du FCV.	74
Figure 17 – T.R en fonction de FCV corrigé	75
Figure 18 – TR en fonction de la densité de flux ($J_v - \text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). X_i et L_{eff} à priori	80
Figure 19 – TR en fonction de la densité de flux ($J_v - \text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Ajustement à l'effluent	81
Figure 20 – TR en fonction de la densité de flux ($J_v - \text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) ; Ajustement à la solution de NaNO_3	83
Figure 21 – TR en fonction de la densité de flux ($J_v - \text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) ; X_i et L_{eff} ajustés à la solution de NaNO_3, K_{Born} ajusté à l'effluent	85
Figure 22 – TR en fonction de la densité de flux ($J_v - \text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) ; Simulations à pH acide	87
Figure 23 – Comparaison entre la simulation et les résultats expérimentaux de la variation de L_p en fonction du FCV	88
Figure 24 – TR ionique en fonction du FCV corrigé ; Ajustement à la solution de NaNO_3	88
Figure 25 – TR des cations divalents en fonction du FCV corrigé ; Ajustement à la solution de NaNO_3	89
Figure 26 – Variation de la densité de charge membranaire en fonction de la concentration d'une solution de NaCl selon [33] pour une membrane du type Desal-5DK.....	90
Figure 27 – Concentration des cations divalents en solution en fonction du FCV corrigé. Membrane Desal-5DK	91

Figure 28 – Concentration des cations divalents en solution en fonction du FCV corrigé. Membrane NF-90	91
Figure 29 – Evolution du T.R au cours de la filtration de l'effluent à 8 ions	93
Figure 30 – Représentation schématique des mécanismes de la sorption. Adaptée de [3].	104
Figure 31 – Sorption d'un soluté sur une surface chargée négativement d'après [9] et [10].	106
Figure 32 – Exemple de sorption contrôlée par l'étape de diffusion intraparticulaire [14]. ...	107
Figure 33 – Exemple d'isothermes d'adsorption du groupe L, adapté de [2].....	109
Figure 34 – Exemple de α -plots pour les isothermes d'adsorption sur matériaux non poreux, mésoporeux et microporeux. Adapté de [52].	117
Figure 35 – Montage expérimental pour les essais en « batch ».	119
Figure 36 – Comparaison des résultats de cinétique pour le montage porte feutre et batch en agitation.....	120
Figure 37 – Images MEB des feutres de carbone, agrandissement x1000, échelle : 10 μ m.	122
Figure 38 – Thermogramme des feutres de carbone.....	123
Figure 39 – Isothermes d'adsorption de N ₂ pour les feutres de carbone du type: FNG, FC 1, FC 2. En vignette : comparaison avec la bibliographie [53].	124
Figure 40 – Modèle simplifié de la structure poreuse des feutres de carbone d'après Nakai [53].....	126
Figure 41 – Spectres FTIR des feutres de carbone : FNG, FC 1, FC 2, FC 3.....	127
Figure 42 – Spectres Raman des feutres de carbone : FNG et FC 2.....	128
Figure 43 – Variation de la sorption du Co ²⁺ par les feutres de carbone au cours du temps.	130
Figure 44 – Modèles de cinétique de sorption du Co ²⁺	131
Figure 45 – Isothermes de sorption mono élément sur feutres de carbone.....	133
Figure 46 – Capacité de sorption (Q _e) de l'ion Co ²⁺ (C ₀ = 6,8x10 ⁻¹ mmol.L ⁻¹) en fonction du pH : Feutre greffé type FC 2.....	137
Figure 47 – Différence dans l'aspect visuel d'une solution contenant des précipités de Co(OH) ₂ avant (a) et après (b) sorption sur les feutres de carbone du type FNG.	138
Figure 48 – Comparaison des isothermes de sorption du Co ²⁺ sur les feutres de carbone non greffés	138
Figure 49 – Effet de la variation de la concentration de Na ⁺ dans la sorption de Co ²⁺ sur feutres de carbone	139
Figure 50 – Isothermes de sorption compétitive.	140
Figure 51 – Isothermes de sorption des ions Co ²⁺ et Ni ²⁺ en mélange équimolaire sur les feutres de carbone non greffés.....	142
Figure 52 – Capacités de sorption des ions Co ²⁺ et Ni ²⁺ sur feutre de carbone non greffé..	143
Figure 53 – Coefficient de distribution K _d (échelle logarithmique) en fonction de la concentration de: Co ²⁺ + NaNO ₃ 0,2M, pH 5,5; Ni ²⁺ + NaNO ₃ 0,2M, pH 5,7 ; Sr ²⁺ + NaNO ₃ 0,2M, pH 5,8.....	144
Figure 54 – Nanofiltration en mode d'opération semi-batch, d'après [1].	155
Figure 55 – Schéma des différents modes de traitement des effluents.....	156
Figure 56 – Capacités de sorption en mode batch et colonne. Adapté de [3].	156

Figure 57 – Représentation schématique des différentes zones de la sorption sur lit fixe. Adapté de [4].	158
Figure 58 – Représentation schématique d'une courbe de percée. Adapté de [5].	161
Figure 59 – Représentation schématique d'une colonne de sorption selon le modèle de la longueur du lit non utilisée (LUB).	165
Figure 60 – Montages expérimentaux pour la sorption en circuit ouvert	166
Figure 61 – Représentation graphique des quantités A (aire hachurée en vert) et B (aire hachurée en bleu), utilisées pour le calcul de la surconcentration.	168
Figure 62 – Influence du débit de circulation dans les courbes de percée du Co^{2+}	171
Figure 63 – Courbes de percée de solutions individuelles de Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} .	173
Figure 64 – Régénération acide du lit de feutres de carbone saturés : Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Sr^{2+}	174
Figure 65 – a) Courbes de percée d'un mélange multi-ionique. b) Profil de la régénération acide d'une colonne saturée: Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Sr^{2+} .	176
Figure 66 – Courbes de percée pour le perméat issu de l'étape de nanofiltration.	178
Figure 67 – Profil de la régénération acide d'une colonne saturée: Ni^{2+} ; Co^{2+}	179
Figure 68 – Schéma de procédé simplifié pour le traitement de la solution STE3.	180
Figure 69 – Variation calculée du pH de l'effluent type STE 3 en fonction du taux de purge acide recyclé.	182
Figure 70 – Schéma d'une cellule électrolytique. a) Cellule à deux électrodes et b) Cellule à trois électrodes. Adapté de [8].	189
Figure 71 – Présentation schématique de l'électrolyse de l'eau.	192
Figure 72 – Courbe théorique d'intensité-potential d'électrolyse de l'eau. Electrolytes Na_2SO_4 . Adapté de [10].	193
Figure 73 – Régénération électrique de la P4VP d'après [18]	194
Figure 74 – Montage électrochimique de base	199
Figure 75 – Dispositif en colonne	200
Figure 76 – Voltampérogramme cyclique, WE et CE en platine : solution de Na_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ ; mélange de Na_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ et NaNO_3 0,2 mol.L ⁻¹ .	205
Figure 77 – Voltampérogramme cyclique. Montage électrochimique de base	205
Figure 78 – Dégagement gazeux observé pour l'électrolyse de l'eau réalisée avec le montage électrochimique de base	207
Figure 79 – Voltampérogramme cyclique effectué avec le dispositif en colonne	208
Figure 80 – Essai d'élution électrique : 0 V, 2 V. a) Courbe de percée du Co^{2+} , $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; b) Variation du pH de la solution à la sortie de la colonne.	210
Figure 81 – Essai d'élution électrique. 0 V, 2 V. a) variation de la différence de pression ; b) et c) images des précipités obtenus au cours de l'essai.	211
Figure 82 – Méthode de résolution du modèle de transport [1].	228
Figure 83 – Assemblage de la cellule de filtration – SEPA CF II.	229
Figure 84 – Exemple d'une fonction analytique (—) reliant la concentration (C_p , ●) du perméat instantanée en fonction de la masse du perméat moyen	233
Figure 85 – Représentation d'un pas pour la simulation de la nanofiltration en concentration volumique.	233

Figure 86 – Filtration d’une solution de NaNO_3 $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$	237
Figure 87 – Evolution du TR au cours de la filtration de l’effluent synthétique ; Membrane Desal-5DL ; pH = 6,2 ; Ajustement à la solution de NaNO_3 : $X_i = -0,841$; $L_{\text{eff}} = 0,426$; K_{Born} calculés	240
Figure 88 – Concentration des cations divalents en solution en fonction du FCV corrigé ...	241
Figure 89 – Perméabilité ($L_p - \text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) en fonction du FCV.....	242
Figure 90 – Concentration des cations divalents en solution en fonction du FCV corrigé pour l’effluent à 8 ions	243
Figure 91 - Perméabilité ($L_p - \text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) en fonction du FCV pour la filtration de l’effluent à 8 ions par la membrane Desal-5DK.....	244
Figure 92 – Courbes α_s de deux feutres de carbone [2].	245
Figure 93 – Cellule électrolytique pour le traitement de l’acide benzoïque [1].....	248
Figure 94 – Cellule électrolytique pour la désinfection de l’eau [2].....	249
Figure 95 – Cellule utilisée pour la décontamination en cations Ag^+ [3].	249
Figure 96 – Cellule électrolytique du type RenoCell [4].....	250
Figure 97 – Cellule électrolytique pour la régénération du charbon actif.....	251
Figure 98 – Cellule électrolytique pour le traitement de métaux lourds [6].	251

Liste des Tableaux

Tableau 1 – Composition type d'un effluent moyen (considéré comme matrice de base) issu d'une unité de traitement d'effluents nucléaires.	29
Tableau 2 – Procédés de séparation membranaire à gradient de pression appliqués au traitement des effluents : Microfiltration et ultrafiltration.	32
Tableau 3 – Procédés de séparation membranaire à gradient de pression appliqués au traitement des effluents : nanofiltration et osmose inverse.	33
Tableau 4 – Paramètres liés à la séparation membranaire [3].	43
Tableau 5 – Caractéristiques des modules de conditionnement de nanofiltration [8].	46
Tableau 6 – Caractéristiques de la cellule de filtration utilisée pour les expériences de nanofiltration.	59
Tableau 7 – Caractéristiques de membranes étudiées.	60
Tableau 8 – Composition moyenne des solutions synthétiques étudiées.	62
Tableau 9 – Coefficients de Born calculés.	65
Tableau 10 – Valeurs des erreurs sur les concentrations ioniques, pH naturel, FCV.	66
Tableau 11 – Valeurs des erreurs sur les taux de rétention des membranes, pH naturel, FCV.	67
Tableau 12 – Valeurs de perméabilité pour les membranes Desal-5DL, Desal-5DK et NF-90 à pH naturel et acide.	70
Tableau 13 – Concentration du perméat à pH neutre.	73
Tableau 14 – Comparaison entre les concentrations de l'effluent synthétique, du perméat moyen et du rétentat concentré à FCV 20, membrane DL.	76
Tableau 15 – Comparaison entre les concentrations de l'effluent synthétique, du perméat moyen et du rétentat concentré à FCV 8.	77
Tableau 16 – Comparaison entre les concentrations de l'effluent synthétique, du perméat moyen et du rétentat concentré à FCV 5, membrane NF-90.	77
Tableau 17 – Valeur du paramètre K_{Born} ajustée à l'effluent à pH naturel.	82
Tableau 18 – Valeurs des écarts calculées en fonction de la méthode d'ajustement.	83
Tableau 19 – Paramètres X_i et L_{eff} du modèle EHET ajustés à une solution de $NaNO_3$ à pH naturel.	84
Tableau 20 – Comparaison entre les valeurs de $K_{Born,SO42-}$ calculées et ajustées à l'effluent.	85
Tableau 21 – Résultats expérimentaux et de simulation numérique pour la filtration en concentration volumique de l'effluent à 8 ions. Membrane Desal-5DK, FCV 13*.	94
Tableau 22 – Modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.	108
Tableau 23 – Linéarisations de l'isotherme de Langmuir.	110
Tableau 24 – Exemples de traitement de surface pour les fibres de carbone [41-42].	115
Tableau 25 – Caractéristiques de la structure poreuse des feutres de carbone étudiés.	125
Tableau 26 – Attribution des fonctions chimiques sur la surface des feutres de carbone [41].	127
Tableau 27 – Résumé sur les caractéristiques physiques des feutres de carbone étudiés.	129
Tableau 28 – Paramètres du modèle de pseudo second-ordre.	132

Tableau 29 – Valeurs des coefficients de corrélation R^2 pour la description de la sorption des ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} par les modèles de Langmuir et Freundlich.....	133
Tableau 30 – Paramètres du modèle de Freundlich pour la sorption des ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+}	134
Tableau 31 – Propriétés ioniques des cations métalliques étudiés.	134
Tableau 32 – Capacités de sorption du FNG, FC 2 et du charbon actif.	135
Tableau 33 – Paramètres du modèle SRS pour la sorption compétitive des ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+}	141
Tableau 34 – Paramètres du modèle SRS pour la sorption compétitive des ions Co^{2+} et Ni^{2+} sur FNG.	142
Tableau 35 – Estimatives des capacités de traitement des feutres de carbone type FNG et FC 2*	144
Tableau 36 – Paramètres de la sorption en circuit ouvert et lit fixe [3-4].	159
Tableau 37 – Conditions opératoires des essais à différents débits de circulation.....	168
Tableau 38 – Conditions opératoires des expérimentations de sorption et d'élution acide..	169
Tableau 39 – Solution représentant l'effluent STE3 après traitement par nanofiltration.	170
Tableau 40 – Paramètres de la sorption en lit fixe pour différents débits de circulation.	172
Tableau 41 – Paramètres du modèle de Thomas pour la sorption à $9,7 \times 10^{-2}$, 0,3 et $2,5 \text{ L.h}^{-1}$. 172	
Tableau 42 – Paramètres du modèle de Thomas appliqué aux courbes de percée des ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+}	173
Tableau 43 – Résultats des expérimentations de sorption non compétitive en colonne.....	175
Tableau 44 – Résultats des expériences de sorption compétitive en lit fixe.....	177
Tableau 45 – Paramètres du modèle de Thomas appliqué à la sorption en colonne de l'effluent synthétique STE3 prétraitée par nanofiltration.....	178
Tableau 46 – Résultats du traitement de sorption en lit fixe de l'effluent STE3 prétraité par nanofiltration.....	179
Tableau 47 – Aperçu des techniques électrochimiques utilisées pour le traitement des effluents.	195
Tableau 48 – Résumé des conditions opératoires des essais d'élution électrique.....	203
Tableau 49 – Techniques de séparation membranaire par différence de pression [1].	227
Tableau 50 – Paramètres X_i et L_{eff} ajustés à une solution de NaNO_3 à pH naturel.....	237
Tableau 51 – Spéciation de l'effluent à pH 3 et 6.....	238
Tableau 52 – Spéciation de l'effluent dans le rétentat à pH naturel. Membranes Desal-5DL (FCV 20), Desal-5DK (FCV 8) et NF-90 (FCV 5).	239
Tableau 53 – Données pour l'isotherme de référence [2].	247

Nomenclature

Symboles	Définitions	Unités
TR	Taux de rétention	%
FD	Facteur de décontamination	-
ΔP	Pression transmembranaire	bar
J_v	Densité de flux volumique	$m.s^{-1}$ ($L.h^{-1}.m^{-2}$, Nanoflux)
L_p	Perméabilité hydraulique	$m.s^{-1}.bar^{-1}$ ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$, Nanoflux)
TR	Taux de rétention	%
FCV	Facteur de concentration volumique	-
FCV corrigé	Correction du FCV	-
Q_p	Débit du perméat	$m^3.s^{-1}$
S	Surface de la membrane	m^2
P_a	Pression d'alimentation	bar
P_r	Pression du rétentat	bar
P_p	Pression du perméat	bar
C_i^p	Concentration de l'espèce i dans le perméat	$mol.L^{-1}$
C_i^a	Voncentrations de l'espèce i dans l'alimentation	$mol.L^{-1}$
V_a	Volume de la solution d'alimentation	L
V_e	Volume des échantillons prélevés	L
V_r	Volume du rétentat	L
C_i^w	Concentration d'espèces à la paroi de la membrane	$mol.L^{-1}$
C_i^m	Concentration à l'intérieur de la membrane	$mol.L^{-1}$
J_i	Densité de flux ionique	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
d_h	Diamètre hydraulique équivalent	m
R_e	Nombre adimensionnel de Reynolds	-
D_i	Coefficient de diffusion massique	$m^2.s^{-1}$
L_m	Longueur de la membrane	m
$0/0^+$	Interfaces alimentation/intérieur des pores	-
L_m^- / L_m	Interfaces intérieur des pores/perméat	-
L_{eff}	Longueur effective de la membrane	μm
k_i^a	Coefficient de partage coté alimentation/membrane	-
k_i^p	Coefficient de partage coté membrane/perméat	-
r_s	Rayon du soluté	m
r_p	Rayon du pore	m
$K_{i, \text{stérique}}$	Coefficient de partage du type stérique	-
$K_{i, \text{Donnan}}$	Coefficient de partage du type Donnan	-
$K_{i, \text{diélectrique}}$	Coefficient de partage du type diélectrique	-
Z_i	Charge ionique	C
F	Constant de Faraday	$s.A.mol^{-1}$
$\Delta W_{i, \text{Born}}$	Potentiel d'exclusion de Born	-
$\Delta W_{i, \text{image}}$	Potentiel d'exclusion des charge imagée	-
e	Charge élémentaire de l'électron	coulombs
k_B	Constante de Boltzmann	$m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$
T	Température	K ou °C
r_i	Rayon ionique	m
R	Constante universelle des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
N_A	Constante d'Avogadro	mol^{-1}
I	Force ionique	$mol.L^{-1}$
\bar{D}_i	Coefficient de diffusion ionique « effectif » à l'intérieur de la membrane	$m^2.s^{-1}$

x	Section transversale de la membrane	m
K_i^d	Coefficient de diffusion « empêché »	-
X_m	Densité de charge membranaire	C.mol ⁻¹
W_i	Ratio entre la force ionique d'une espèce i en relation à la force ionique de la solution	-
Ns	Nombre de sels dans le mélange	-
D.A.	Débit d'alimentation	L.h ⁻¹
t	Temps	h
dt	Intervalle de temps	min
X_i	Charge membranaire normalisée	-
Q	Capacité de sorption	mmol.g ⁻¹ ou mg.g ⁻¹
C_0	Concentration initiale du soluté dans la solution	mol.L ⁻¹
V	Volume d'effluent	L
m	Masse d'adsorbant	g
Q_e	Capacité de sorption à l'équilibre	mmol.g ⁻¹ ou mg.g ⁻¹
C_e	Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre	mol.L ⁻¹
K_{diff}	Constante de vitesse de la diffusion	mol.kg ⁻¹ .min ^{-0,5}
C^{ste}	Constante du modèle cinétique	-
v	Vitesse de réaction	mol.L ⁻¹ .s ⁻¹
k	Constante de vitesse	Unités variables
k_1	Constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre	
k_2	Constante de vitesse du modèle de pseudo-deuxième ordre	
Q_{max}	Capacité de sorption maximale de l'adsorbant	mmol.g ⁻¹ ou mg.g ⁻¹
K_d	Coefficient de distribution	L.g ⁻¹
L	Constante du modèle de Langmuir	L.mmol ⁻¹
F	Constante du modèle de Freundlich	L.g ⁻¹
n	Constante du modèle de Freundlich	-
$Q_{e,i,calc}$	Quantité calculée du soluté i sorbée par l'adsorbant	mmol.g ⁻¹ ou mg.g ⁻¹
$Q_{e,i,mes}$	Quantité observée du soluté i sorbée par l'adsorbant	mmol.g ⁻¹ ou mg.g ⁻¹
$a_{i,j}$	Coefficient de compétition de i en présence de j	-
p/p°	Pression relative	-
V_{ref}	Volume de N ₂ adsorbée pour une référence	cm ³
V_L	Volume du lit	cm ³
t_{cv}	Temps de séjour - colonne vide	min
BV	Nombre de lit	-
FC	Facteur de concentration	-
V_a	Volume occupé par le sorbant	cm ³
A_c	Aire de la section transversale du lit	cm ²
h	Hauteur du lit	cm
F	Débit d'alimentation de l'effluent	L.h ⁻¹
$C_{élué}$	Concentration de l'éluat après l'opération de rinçage	(mol.L ⁻¹)
$V_{rinçage}$	Volume de la solution de rinçage	L
t_b	Vemps de fuite	min
V_s	Volume d'effluent traité pour saturer le lit	L
V_b	Volume d'effluent traité jusqu'à la fuite de la colonne	L
Q_{dyn}	Capacité de sorption dynamique	mmol.g ⁻¹ ou mg.g ⁻¹
D_L	Coefficient de dispersion axiale	cm ² .min ⁻¹
K_{T1} et K_{T2}	Constantes cinétiques du modèle de Thomas	L.g ⁻¹ .h ⁻¹
K_{th}	Coefficient de transfert de masse	(L.g ⁻¹ .h ⁻¹)
t_{st}	Temps de fuite du front de sorption « idéal »	(min)
$C_{élué}$	Concentration moyenne de la solution éluee	mol.L ⁻¹
$V_{élution}$	Volume de solution acide utilisée pour l'élution	L
B	Quantité de cations métalliques désorbée avant élution acide	-
A	Quantité de cations sorbée	-
E	Potentiel électrique	V
E^0	Potentiel de réduction standard	V

E_{cell}	Potentiel électrique d'une cellule électrochimique	V
Q	Quantité de charge transférée	coulombs
n	Coefficient stœchiométrique	
i	Courant électrique	A
Z	Impédance	ohms
A	Aire des électrodes	cm^2
j	Densité de courant électrique	mA.cm^{-2}

Lettres grecques

δ	Couche de polarisation	m
η	Viscosité dynamique	N.s.m^{-2}
ρ	Densité du fluide	kg.m^{-3}
λ	Facteur stérique	-
$\Delta\psi$	Variation du potentiel électrique	V
ϕ	Potentiel électrique	V
ϵ_0	Constante diélectrique du vide	F.m^{-1}
ϵ_b	Constante diélectrique de la solution en masse	-
ϵ_p	Constante diélectrique de la solution électrolyte dans le pore	-
ϵ_m	Constante diélectrique de la membrane	-
γ_i	Coefficients d'activité dans la solution	-
$\bar{\gamma}_i$	Coefficient d'activité « local » à l'intérieur de la membrane	-
τ	Tortuosité de la membrane	-
ϕ	Porosité de la membrane	-
ζ	Potentiel zêta	mV
σ	Densité surfacique de charges	C.m^{-2}
σ_0	Densité surfacique de charges « fixe »	C.m^{-2}
σ_s	Densité surfacique de charges « variable »	C.m^{-2}
α_s	Méthode de détermination de l'aire de surface	
ρ_L	Densité du lit	g.cm^{-3}
ϵ_L	Porosité du lit	-
v_F	Vitesse superficielle	m.s^{-1}
v_z	Vitesse de déplacement de la ZTM dans la colonne	cm.min^{-1}
η	Surtension	mV

Acronymes

STE3	Station de Traitement des Effluents liquides et solides
NF	Nanofiltration
PUREX	Plutonium Uranium Refining by Extraction
TBP	Tributylphosphate
TPH	Tétra-propylène hydrogéné
PAA	Polyacide acrylique
SDS	Podécylsulfate de sodium
PEI	Polyéthylèneimine
DPTA	Acide diéthylène triamine penta acétique
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
REI	Résine échangeuse d'ions
MOD	Matières organiques dissoutes
EHET	Electrotransport Hybride Etendu
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
ICP-AES	ICP – Atomic Emission spectroscopy

PIE	Point isoélectrique
LQ	Limite de quantification
ADS-AMF	Adsorption-amphoteric model
SRS	Modèle de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch
SCM	<i>Surface complexation models</i>
PAN	Polyacrylonitrile
TEPA	Tétraéthylènepentamine
COV	Composés organiques volatiles
FNG	Feutre Non Greffé
FC	Feutre de carbone greffé
BET	Brunauer-Emmett-Teller
MEB	Microscopie électronique à balayage
ATG	Analyse thermogravimétrique
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ZTM	Zone de transfert de masse
LUB	<i>Length of unused bed</i>
LES	<i>Length equilibrium section</i>
P4VP	Poly-4-vinylpyridine
ACTITEX	Feutre de carbone
RVG	Feutre de carbone
ENH	Electrode normale à l'hydrogène
REF	Electrode de référence
WE	Electrode de travail
CE	Contre électrode
CV	Voltamétrie cyclique
CA	Chronoampérométrie
OCP	Potentiel électrique d'abandon
OCV	Open current voltametry
P4VP	Poly-4-vinylpyridine

Introduction

La protection de l'environnement est devenue un enjeu sociétal majeur. Dans ce contexte, la recherche de moyens plus efficaces pour combattre la pollution de l'eau est un sujet incontournable [1]. En Europe, avec le durcissement de la législation environnementaleⁱ, de plus en plus d'attention est mise sur le concept du zéro rejet. Cette notion comporte deux aspects : l'un vise le recyclage poussé des effluents, habituellement à la source, l'autre nécessite de pouvoir séparer les polluants résiduels jusqu'à des niveaux de traces. Le zéro rejet commence à être pris en compte dès le design d'installations industrielles. Dans ce cas, les installations sont conçues pour que les différents flux obtenus lors du traitement des effluents soient recyclés dans la chaîne de production [2]. Exemples d'industries concernées incluent celles du traitement de surface, textiles, papier et de production d'eau potable [3-6].

L'industrie nucléaire est un domaine où l'amélioration des performances de traitement des effluents est activement recherchée notamment du fait de la présence d'éléments radioactifs détectables et toxiques même sous forme de traces. En France, une partie importante des effluents nucléaires est issue de la « Station de Traitement des Effluents liquides et solides » (STE3) située sur le site Areva de La Hagueⁱⁱ. L'objectif de cette installation est d'effectuer la décontamination chimique et radiologique des effluents issus du recyclage de combustibles nucléaires. L'effluent liquide décontaminé est contrôlé puis rejeté en mer tandis que les boues produites au cours du traitement sont conditionnés dans des matrices adéquates (béton ou bitume) pour un stockage ultérieure. La chaîne du procédé est essentiellement constituée d'étapes physico chimiques (co-précipitation). Cependant, des composés chimiques rajoutés au cours du traitement sont une source de pollution additionnelle par des métaux lourdsⁱⁱⁱ.

L'objectif de ce travail de recherche consiste à étudier et développer un procédé innovant pour l'élimination finale de métaux lourds dans un effluent type STE3. Les éléments chimiques ciblés en priorité sont le nickel et le cobalt présents dans l'effluent final chargé en NaNO_3 (cette espèce étant issue de la chimie de l'uranium en milieu nitrique). L'effluent final

ⁱ Référence : G. MIQUEL, Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, OFFICE PARLEMENTAIRE D'ÉVALUATION DES CHOIX SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES, N° 2979 ASSEMBLÉE NATIONALE (2001).

ⁱⁱ Rapport d'information sur la sûreté nucléaire et la radioprotection du site AREVA la Hague. Edition 2012. Disponible sous : <http://www.areva.com/mediatheque/liblocal/docs/activites/aval/recyclage/Rapport2-TSN-2013-WEB-72dpi.pdf>; consulté le 03/12/2013

ⁱⁱⁱ Malgré l'usage intensif de l'expression, il n'existe pas une définition formelle concernant les métaux lourds (voir J.H. Duffus, "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 72 (2002) 793-807). Au cours de cette étude, un métal lourd est considéré comme un élément métallique de masse atomique élevé, plus particulièrement les métaux de transition. Ces éléments sont toxiques pour l'homme et l'environnement (Référence : P. Harrison, G. Waites, *The Cassell Dictionary of Chemistry*, London, 1998).

actuel, dépasse les normes de rejets (10 mg.L^{-1} en Co^{2+} et $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ en Ni^{2+})^{iv} tout en étant conforme aux normes de rejet radiochimique.

Pour envisager des traitements de polluants plus spécifiques tels que ceux présents dans des rejets accidentels, d'autres éléments comme le Sr^{2+} et le Cs^+ , seront aussi étudiés.

On propose donc d'associer la nanofiltration (NF) et la sorption et électro-élution contrôlée. La nanofiltration est une technique de séparation membranaire caractérisée par une pression d'opération entre 5 et 30 et des taux de rétention élevés de composés multivalents (>96%) et organiques (>99%). On y joint la sorption/électro-élution contrôlée comme étape de finition. Cette technique utilise des matériaux solides (feutres de carbone modifiés ou non par des polymères chélatants) pour fixer préférentiellement les cations multivalents. Cycliquement, ces derniers peuvent être élués par un rinçage par une solution acide ou sous l'effet d'un courant électrique. L'éluât obtenu est recyclé au niveau de la nanofiltration. L'objectif est la production d'un effluent dépollué en métaux lourds sans création d'effluents secondaires. Comme décrit à la Figure 1, le déchet liquide final est uniquement le rétentat de la nanofiltration qui doit être le plus concentré possible pour être inclus dans le flux de déchets ultimes à travers une filière agréée (vitrification, cimentation ou autre).

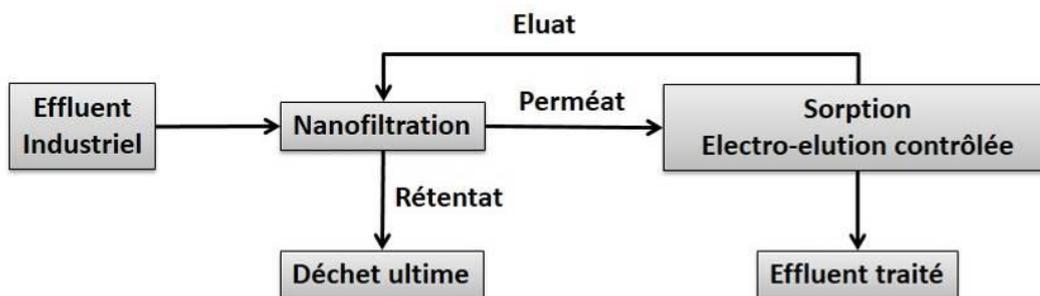


Figure 1 – Schéma du couplage nanofiltration et sorption/électro-élution contrôlée dans le procédé étudié.

La combinaison de deux techniques de traitement d'effluents complémentaires mais notablement différentes entre elles, a motivé la division de ce manuscrit de thèse en différents chapitres décrits ci-dessous.

Le premier chapitre présente des généralités sur le traitement d'effluents nucléaires. L'origine de l'effluent étudié et les principales méthodes de traitement répondant à cette composition sont abordés. L'objectif est de présenter un panorama des avantages et

^{iv} Arrêté du 8 janvier 2007 modifiant l'arrêté du 10 janvier 2003 autorisant la Compagnie générale des matières nucléaires à poursuivre les prélèvements d'eau et les rejets d'effluents liquides et gazeux pour l'exploitation du site nucléaire de La Hague. ; Ministère de l'économie des finances et de l'industrie - Journal Officiel de la République Française, 10 janvier 2007

inconvéniens des procédés actuels et ainsi de justifier la pertinence du procédé innovant proposé.

Le deuxième chapitre est dédié à l'étape de nanofiltration du procédé. Il comprend les aspects généraux de la filtration membranaire et de la nanofiltration. Les modèles physiques nécessaires pour une description quantitative de cette opération par simulation numérique sont présentés. Dans ce chapitre, des logiciels de simulation numérique pour la nanofiltration (Nanoflux[®]) et pour le calcul de la spéciation (Jchess[®]) ont été utilisés à fin de déterminer les conditions opératoires les plus favorables. Une démarche expérimentale a été ensuite mise en place et a permis d'alimenter la base de données de Nanoflux[®] pour améliorer les capacités prédictives de ce logiciel. Trois membranes de nanofiltration commerciales ont été comparées par la simulation et l'expérience. Le chapitre s'achève par une discussion sur les limites d'utilisation de la nanofiltration dans le cadre du procédé.

Le troisième chapitre étudie la mise en œuvre des feutres de carbone à travers de l'étape de sorption. La cinétique du phénomène, sa description sous la forme d'isothermes de sorption ainsi que l'effet du milieu sur la sorption des métaux multivalents sont présentés.

Dans le quatrième chapitre, les résultats des deux étapes précédentes sont appliqués au couplage des étapes de nanofiltration et sorption sur feutres de carbone. Premièrement, les propriétés de sorption des feutres de carbone en configuration de type colonne sont étudiées par le moyen des courbes de percée. L'influence des conditions opératoires ainsi que la composition de l'effluent est analysée. Un schéma de procédé pour le traitement de l'effluent STE3 est ensuite proposé.

La régénération des feutres de carbone par voie électrique est étudiée au cinquième chapitre. Un dispositif en forme de colonne est utilisé pour évaluer l'application de la technique dans des conditions proches à l'utilisation dans le procédé. Des suggestions pour l'amélioration de la technique sont suggérées.

Dans le cinquième chapitre, la régénération des feutres de carbone par voie électrique est étudiée. Un dispositif en forme de colonne pour évaluer l'application dans des conditions proches à l'utilisation dans le procédé.

Enfin, le manuscrit de thèse est abouti par une conclusion générale résumant les principaux résultats et considérations des études effectuées.

Références bibliographiques

- [1] M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Marinas, A.M. Mayes, Science and technology for water purification in the coming decades, *Nature*, 452 (2008) 301-310.
- [2] D.C. Faria, M.J. Bagajewicz, On the appropriate modeling of process plant water systems, *AIChE J.*, 56 (2010) 668-689.
- [3] A. Khyati, A. Messafi, The treatment of the liquid rejections emanating from industries of surface treatments and their reuse in the chain of circuits according to the principle "rejection zero", *Desalination*, 167 (2004) 87-99.
- [4] G. Vishnu, S. Palanisamy, K. Joseph, Assessment of fieldscale zero liquid discharge treatment systems for recovery of water and salt from textile effluents, *J. Clean. Prod.*, 16 (2008) 1081-1089.
- [5] M.N. Asghar, S. Khan, S. Mushtaq, Management of treated pulp and paper mill effluent to achieve zero discharge, *J. Environ. Manage.*, 88 (2008) 1285-1299.
- [6] S.G.J. Heijman, H. Guo, S. Li, J.C. van Dijk, L.P. Wessels, Zero liquid discharge: Heading for 99% recovery in nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination*, 236 (2009) 357-362.

Chapitre I

Contexte de l'étude

1. L'origine de l'effluent

En vue de minimiser l'impact généré par ses activités, l'industrie nucléaire française effectue le retraitement des combustibles usés. L'ensemble des opérations destinées au recyclage des combustibles et à la gestion des déchets est désigné comme **l'aval du cycle** de combustible.

Après environ cinq ans à l'intérieur d'un réacteur, le combustible est considéré comme épuisé bien qu'il contienne encore environ 96% de matières susceptibles d'être valorisées (94% d' ^{238}U résiduel, 1% d' ^{235}U non fissile et 1% de Pu) contre 4 % de déchets constitués par des produits de fission (notamment des terres rares et des éléments comme le Ru, Tc et Rh) [1]. En France, le retraitement des combustibles usés est fait par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) à la station UP2 de l'usine de la Hague.

Succinctement, le procédé PUREX est constitué des étapes suivantes [1]. Premièrement, les assemblages de combustibles usés sont cisailés et dissous dans l' HNO_3 à chaud concentré. Les **matières insolubles** de cette solution sont séparées par **centrifugation**. Le résultat est l'obtention d'une solution acide contenant un mélange des produits de fission ainsi que du Pu et U dissous sous forme de nitrates. Dans la troisième étape du procédé, les deux éléments sont séparés de la solution acide au moyen d'une **extraction** liquide/liquide à **contre courant** utilisant un mélange de **solvants organiques** (30% de TBP et 70% de TPHⁱ). La solution contenant les produits de fission est **concentrée** et **évaporée**, les résidus solides de cette opération sont pour la suite vitrifiés. La séparation entre U et Pu est faite dans la quatrième étape du procédé avec la **précipitation** du Pu sous forme d'oxalate. Chacun des éléments subit alors une série de traitements physico chimiques en vue de l'obtention d' UO_2 et de PuO_2).

La phase organique utilisée dans l'étape d'extraction du procédé PUREX est recyclée au travers d'opérations de lavages acido-basiques et de distillation sous vide. Les **effluents aqueux** sont ensuite envoyés vers la STE3 où ils font l'objet d'un traitement par co-précipitationⁱⁱ.

ⁱ TBP : Tributylphosphate ; TPH : tétra-propylène hydrogéné

ⁱⁱ Référence : Rapport final du Groupe radioécologie Nord-Contentin. Inventaire des rejets chimiques des installations nucléaires du Nord-Contentin. Mai 2002. Disponible à l'adresse : http://www.irsn.fr/FR/base_de_connaissances/Environnement/surveillance-environnement/GRNC/Documents/irsn_gnrc_coffret-impact-rejets-chimiques-volume-1.pdf ; Accédé le 03/12/2013

➤ **Le traitement par co-précipitation**

La technique de co-précipitation repose sur le principe de la précipitation d'un élément à l'état de trace sur une couche d'un cristal (précipité) d'un autre composé simultanément formé. A mesure que la croissance cristalline se produit (par l'addition de nouvelles couches), l'élément à l'état de trace est retenu à l'intérieur du précipité [2]. Le résultat du traitement par co-précipitation est une solution dépolluée de radionucléides qui peut être rejetée à la mer après contrôle ainsi qu'un volume de boue qui est décanté, filtré et envoyé vers le stockage.

A la STE3, la co-précipitation est réalisée dans une cascade de réacteurs agités en série. Dans chaque réacteur, des réactifs sont ajoutés afin de décontaminer progressivement l'effluent. Parmi les plus significatifs, on trouve [3]ⁱⁱⁱ:

- Le H_2SO_4 et le $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Ces deux réactifs se combinent pour la formation *in situ* du BaSO_4 . Ce dernier est utilisé dans la décontamination du Sr, Zr, Nb, Ce, Co et certains actinides ;
- Du NaOH, pour la neutralisation de l'effluent et décontamination en U, Pu, Zr, Nb, Ce et Co ;
- Du **CoSO₄** et Na_2S , pour la formation du CoS, utilisé dans la décontamination du Ru ;
- Le **PPFeNi** (précipité préformé de ferrocyanure de nickel), introduit sous forme colloïdale pour la décontamination du Cs.

Un effluent moyen, représentatif de la composition d'un des réacteurs a été établi. Sa composition type est présentée dans le Tableau 1; et servira de matrice de base pour ce travail de recherche. L'objectif est de développer un traitement spécifiquement dédié à l'élimination des métaux lourds (notamment Co^{2+} et Ni^{2+}) introduits au cours du procédé.

ⁱⁱⁱ Référence supplémentaire : Rapport final sur la sûreté nucléaire et la radioprotection du site AREVA la Hague. Edition 2012. Disponible à l'adresse:
<http://www.aveva.com/mediatheque/liblocal/docs/activites/aval/recyclage/Rapport2-TSN-2013-WEB-72dpi.pdf>;
Accédé le 03/12/2013

Tableau 1 – Composition type d'un effluent moyen (considéré comme matrice de base) issu d'une unité de traitement d'effluents nucléaires.

Ion	Concentration (mg.L ⁻¹)	Concentration (mol.L ⁻¹)
Ni ²⁺	2	3,4x10 ⁻⁵
Co ²⁺	380	6,4x10 ⁻³
Na ⁺	15200	6,6x10 ⁻¹
NO ₃ ⁻	38000	6,1x10 ⁻¹
SO ₄ ²⁻	2840	3,0x10 ⁻²
NO ₂ ⁻	1380	3,0 x10 ⁻²

Il est nécessaire d'apporter des précisions complémentaires concernant la composition de cet effluent moyen. Premièrement, il est considéré comme exempt de traces de composés organiques (TBP ou TPH). Cette hypothèse est raisonnable au regard du procédé PUREX décrit précédemment. Dans ces conditions, les possibles interférences de ces composés (la formation de complexes, par exemple) ne sont pas étudiées. En termes de métaux lourds, seuls les deux plus importants (en concentration), le Co²⁺ issu du CoSO₄ et le Ni²⁺ issu de la dégradation du ppFeNi, sont considérés. Cette simplification de ne pas prendre en compte les composés radioactifs, dérive des objectifs du procédé proposé (association NF + sorption et élution électrique). Ce dernier doit être vu principalement comme un complément à la technique de co-précipitation et non comme son substitut. Cependant, d'autres éléments de la problématique du nucléaire seront quand même considérés (cas du Cs⁺ et Sr²⁺ au § 3.4, Chapitre II) afin d'évaluer les potentialités d'appliquer le procédé NF + sorption et élution électrique à d'autres domaines de la filière du retraitement des effluents du nucléaire.

2. Rappel générique sur le traitement des effluents liquides

Les différentes solutions aqueuses du procédé PUREX et l'effluent traité par co-précipitation sont à l'origine de la composition générale de l'effluent liquide. On y trouve des particules (éventuellement des colloïdes, comme le ppFeNi) et des composés dissous. Les procédés de traitements des effluents sont conçus pour répondre à cette composition. Leur objectif est de concentrer les espèces polluantes et de les séparer/extraire par la suite. Dans l'exemple des effluents nucléaires considérés, la concentration des espèces peut se produire

dans une phase solide (le précipité) et la séparation solide/liquide est effectuée au moyen de filtrations. En fonction du degré d'élimination de la pollution réalisé, les procédés se classent en traitements dits « primaires » et ceux de « finition ». Un traitement primaire ne permet pas de rejeter l'effluent directement dans l'environnement. Il doit alors être complété par un traitement de finition dont l'objectif est d'enlever le maximum possible des espèces polluantes résiduelles.

Parmi les différentes techniques de traitement d'effluents les plus utilisées dans le traitement des métaux lourds sont brièvement présentées ci-dessous.

➤ **Précipitation chimique**

Le principe de la précipitation chimique consiste à former des composés insolubles au sein de la solution à traiter, par ajout de réactifs précipitants ou par variation de pH. Les procédés de précipitation les plus répandus utilisent la précipitation sous forme d'hydroxyde ou de sulfures.

La précipitation chimique est largement employée dans le traitement d'effluents contenant des métaux lourds (parmi lesquels Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} et Hg^{2+}) [4-5]. Ce type de traitement est particulièrement adapté aux grands volumes de solutions à traiter. Normalement, la méthode est efficace pour les effluents fortement concentrés (plus de 1 g.L^{-1}) et une forte teneur en sel dans l'effluent n'est pas gênante.

Grace à une mise en œuvre facile et un bas coût d'opération, la précipitation sous forme d'hydroxydes est souvent préférée. Néanmoins, l'effluent final est très rarement en dessous de 1 mg.L^{-1} en métal, ce qui peut être une valeur de concentration insuffisante pour le rejet direct dans l'environnement [5]. La précipitation sous forme de sulfures à l'avantage de produire des composés moins solubles que les hydroxydes et par conséquent, permet d'atteindre un degré de traitement supérieur. Cependant, l'utilisation des sulfures dans un milieu acide peut conduire à la formation de vapeurs de H_2S , très toxiques. En plus, les métaux sous forme de sulfures ont tendance à former des colloïdes, qui peuvent poser des problèmes lors de la séparation par filtration ou décantation [5].

Le plus grand désavantage de la précipitation sous forme chimique (outre le besoin d'un traitement de finition) est l'important volume de boue produit. Par exemple, pour chaque kilogramme d'ions chromate traités, 6 kg de résidus industriels sont produits [6].

Dans le domaine nucléaire, la technique de la co-précipitation est largement utilisée. En plus du $BaSO_4$ et du CoS décrits dans la section précédente, on trouve parmi les réactifs précipitants les hydroxydes de Fer et la calcite ($CaCO_3$) [7-8].

➤ **Procédés membranaires**

Grâce à un certain nombre d'avantages comme des taux élevés de séparation des éléments polluants (insolubles ou dissous), une opération facile et la compacité de ses installations, les procédés de séparation membranaire sont de plus en plus utilisés dans la problématique du traitement d'effluents industriels et nucléaires [9].

Les procédés membranaires sont adaptés à chaque type d'élément polluant. On y trouvera en particulier des procédés dont la force motrice est la pression comme la **microfiltration** pour la séparation des précipités, l'**ultrafiltration** pour les colloïdes et la **nanofiltration** et l'**osmose inverse** pour les composants dissous^{iv}. Une description détaillée concernant les principes du fonctionnement de la filtration membranaire est faite au chapitre II. Des exemples d'applications dans la séparation de polluants sont décrits dans les Tableau 2 et Tableau 3 [4-5, 9-15].

^{iv} Certaines techniques membranaires peuvent utiliser d'autres forces motrice que la pression. Par exemple, l'électrodialyse utilise des membranes échangeuses d'ions et une différence de **potentiel électrique** comme force motrice pour la séparation des ions et des molécules chargées.

Tableau 2 – Procédés de séparation membranaire à gradient de pression appliqués au traitement des effluents : Microfiltration et ultrafiltration.

Procédé	Objectif	Résultats
Microfiltration +	<u>Décontamination</u>	
Fe(OH) ₃	²⁴¹ Am	TR > 99,9%; FD = 1650
K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	Ce (IV)	TR = 99,4%; FD = 208
Na ₂ CO ₃	Sr ²⁺	FD = 462
Microfiltration +	<u>Métaux lourds</u>	Accumulation de la biomasse ;
biomasse	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cr ³⁺	TR (Cu ²⁺) = 31%; TR (Cd ²⁺) = 7%; TR (Pb ²⁺) = 63 % ; TR (Cr ³⁺) = 71%
Ultrafiltration +	<u>Décontamination</u>	
Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ et Ca(PO ₄)	¹³⁷ Cs et ⁹⁰ Sr	FD (¹³⁷ Cs) = 300 ; FD (⁹⁰ Sr) = 200
PAA ou Charbon actif	⁶⁰ Co	TR > 90%
Polyélectrolytes	Co ²⁺ et Cs ⁺	TR (Co ²⁺) > 99% ; FD (Cs ⁺) = 300
Micelles + Agents surfactants	²⁴¹ Am	TR ≈ 100%
Colloïdes de Fe(OH) ₃ et Ti	Effluent réel	Volume d'effluent réduit par 200
Ultrafiltration +	<u>Métaux lourds</u>	
SDS	Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺	TR (Ni ²⁺) ≈ 100% ; TR (Cd ²⁺ et Zn ²⁺) = 99%
Chitosan	Cu ²⁺ et Zn ²⁺	TR (Cu ²⁺) ≈ 100%; TR (Zn ²⁺) = 95%
PEI	Cu ²⁺ et Ni ²⁺	TR (Cu ²⁺ et Ni ²⁺) entre 94 et 100%
PAA	Cu ²⁺	TR = 99,5%

* FD = Facteur de décontamination ; TR = taux de rétention ; PAA = polyacide acrylique ; SDS = dodécylsulfate de sodium ; PEI = Polyéthylèneimine.

Tableau 3 – Procédés de séparation membranaire à gradient de pression appliqués au traitement des effluents : nanofiltration et osmose inverse.

Procédé	Objectif	Résultats
Nanofiltration	<u>Décontamination</u>	
Technique seule	Co ²⁺ /Na ⁺ /H ₃ BO ₃	TR (Co ²⁺) ≈ 100%
+ complexant (DPTA, EDTA)	Gd ³⁺ et La ³	TR (Gd ²⁺) = 99%; TR (La ³⁺) = 85%
+ complexes de calixarene	Cs ⁺ /Na ⁺	60% de sélectivité vers Cs ⁺ (Na ⁺ 2 M)
Nanofiltration seule	<u>Métaux lourds</u>	
	U (eau potable)	TR (UO ²⁺) entre 81 et 99%
	Cu ²⁺ et Cd ²⁺	TR (Cu ²⁺) = 90% ; TR (Cd ²⁺) > 97%
	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , As ³⁺	TR (Cd ²⁺) = 63% ; TR (Cu ²⁺) = 92% ; TR (Pb ²⁺) = 54% ; TR (Mn ²⁺) = 33% ; TR (As ³⁺) ≈ 0% ΔP = 5 bar
Osmose inverse	<u>Métaux</u>	
	Cu ²⁺ , Ni ²⁺	TR (Cu ²⁺ , Ni ²⁺) = 99,5%
	Ni ²⁺ , Zn ²⁺	TR (Ni ²⁺ , Zn ²⁺) ≈ 99%
	<u>Décontamination</u>	
	⁶⁰ Co ; ¹⁰³ Ru ; ¹³¹ I	TR (⁶⁰ Co) = 99% ; TR (¹⁰³ Ru) = 90% ; TR (¹³¹ I) = 79%
	¹³⁷ Cs et ⁹⁰ Sr	TR (¹³⁷ Cs) > 99%; solution en dessous des limites de rejet.
	Effluent réel (13 éléments)	Radioactivité de l'effluent traité réduite jusqu'à 14000 fois.

* DPTA = Acide diéthylène triamine penta acétique ; EDTA = acide éthylène diamine tétraacétique

Il faut noter que les procédés membranaires (notamment la NF et l'osmose inverse) sont largement utilisés dans de nombreux domaines industriels tels que : dans l'industrie agro-alimentaires (purification de produits laitiers) [16] ; pour le traitement de plusieurs types d'effluents (matières organiques, colorants et acides) [17-18] ; dans le domaine de la production d'eau potable [19] et pour des applications de déminéralisation et de dessalement [20].

➤ Résines échangeuses d'ions

Une résine échangeuse d'ions (REI) est un solide macromoléculaire insoluble qui, au contact d'une solution, peut échanger les ions qu'il contient de manière réversible et quantitative avec d'autres ions de même signe provenant de la solution. La régénération

d'une résine saturée est faite par élution avec des réactifs adéquats (solution acide ou saline concentrée) [5].

L'avantage essentiel des REI est la possibilité d'une forte sélectivité vis-à-vis des ions. Ceci permet leur utilisation pour le **traitement de finition** d'effluents pollués en métaux lourds. Les échangeurs ioniques les plus employés sont les polymères (REI organiques) et les zéolithes (REI inorganiques). Les polymères organiques sont les plus utilisés du fait de leurs meilleures propriétés mécaniques et de leur stabilité chimique. Par contre, les zéolithes sont préférées lorsque les températures d'utilisation sont élevées ou en présence d'un milieu ionisant [21].

Les REI organiques possèdent des groupes fonctionnels capables de se dissocier en solution. Ces résines se classent en échangeurs forts (par exemple, pour les résines échangeuses de cations, les groupes fonctionnels : R-SO₃H) et faibles (groupes fonctionnels : R-COOH). Les premiers type de résines ne présentent pas de sélectivité vis-à-vis des cations (d'où leur application pour l'obtention d'eau ultra pure) alors que les échangeurs faibles sont utilisées notamment pour la séparation des cations divalents [22]. Pour des séparations plus sélectives entre des ions de même valence, des résines chélatantes sont employées, par exemple les résines contenant la fonction iminodiacétique (-N(CH₂CO₂H)₂) sont 2300 fois plus sélectives vis-à-vis de la fixation de l'ion Cu²⁺ que de celle de l'ion Ca²⁺ [23].

De nombreux exemples d'application des REI pour le traitement d'effluents sont décrits dans la littérature. Les ions les plus fréquemment étudiés sont [6, 23] les cations Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, V(IV,V), Cr(III,VI), Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Fe(II,III), Mn²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ et Sr²⁺. Dans le domaine du nucléaire, les résines inorganiques et chélatantes sont utilisées de préférence. Par exemple, l'utilisation d'une résine dérivé du formaldéhyde pour la séparation sélective du ¹³⁷Cs à l'état de traces dans un effluent réel contenant du Na⁺ à 5 M, pour laquelle un F.D. de 10⁵ a été obtenu [24].

Les REI présentent un certain nombre de désavantages pour le traitement des effluents. Le principal est qu'elles nécessitent une régénération par un lavage acide qui produit un volume de rejets considérable [22]. De plus, on évite l'utilisation de l'HNO₃, très présent dans le domaine nucléaire, car il produit une réaction très exothermique^v. En outre, l'échange ionique avec des espèces en solution est accompagné d'une expansion physique (gonflement) de la résine ce qui peut engendrer une augmentation de la perte de charge du

^v Référence : AMBERLITE™ IRC 748 product data sheet, disponible à l'adresse : http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlite_irc/amberlite_irc748/tds/amberlite_irc748.pdf; accédé le 1/12/2013.

système. Enfin, dans certains cas, la sélectivité aux cations divalents (notamment le Ca^{2+}) peut occasionner la formation de précipités et le colmatage de la résine [22].

➤ Sorption

Le traitement par sorption est similaire à celui effectué par des résines échangeuses d'ions. Dans les deux cas, il y a le transfert d'espèces **dissoutes** dans une phase aqueuse vers une phase solide. La différence entre les deux techniques réside dans la non stœchiométrie de la sorption soit une **accumulation d'espèces à la surface du solide**. Comme conséquence, le volume de matériaux adsorbant nécessaire pour le traitement de l'effluent augmente avec la concentration du polluant. Ce type de traitement est alors appliqué pour des effluents dont la concentration ne dépasse pas quelques dizaines de mg.L^{-1} . Les principes fondamentaux de la sorption sont décrits en détail au chapitre III.

Le charbon actif est un type d'adsorbant présentant une surface spécifique élevée. Il est produit par l'activation^{vi} de matériaux contenant une grande teneur en carbone comme le bois, la matière organique ou des polymères [22]. Cet adsorbant est disponible sous la forme de poudre, grains ou feutres. Une telle diversité d'origine et de formes de présentation a une grande influence sur ses caractéristiques et ses performances de sorption, permettant l'application de ce matériau dans le traitement de différents types de polluants dont les molécules organiques (comme par exemple, le phénol) et les ions tels que le Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr(VI) , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} et Fe [25-27].

Le charbon actif sous forme de feutre est devenu une des formes les plus étudiées de cet adsorbant. Composé par des groupes de fibres de diamètre d'environ $10\ \mu\text{m}$, le feutre présente un certain nombre d'avantages par rapport au matériau sous forme de poudre ou grains. Les plus importants sont une surface spécifique plus élevée (issue d'un nombre important de pores de diamètre réduit), une faible perte de charge et une cinétique de sorption plus rapide [28]. En dépit de ces avantages, industriellement, les feutres de carbone sont principalement utilisés pour la sorption des composés organiques. La séparation des cations a surtout été étudiée à l'échelle du laboratoire [29-30].

➤ L'association de techniques

Généralement, les procédés de traitement des effluents industriels sont constitués par l'association de deux ou plusieurs techniques différentes. L'objectif est de maximiser les avantages des techniques et d'en réduire leurs inconvénients. Dans ce cas, la technologie

^{vi} L'activation correspond au traitement de la surface d'un matériau par un moyen physique ou chimique afin de développer des propriétés de sorption.

membranaire est souvent utilisée en raison de la possibilité de formation de systèmes hybrides avec d'autres techniques de séparation.

Parmi les techniques de séparation membranaire présentées précédemment, la NF semble être la technique de séparation la plus adaptée au traitement des effluents type STE3. L'absence de polluants sous forme particulaire ou colloïdale ne nécessite pas l'utilisation de la micro et ultrafiltration. Par rapport à l'osmose inverse, le principal avantage de la NF est l'obtention de débits importants à des pressions considérablement moins élevées que celles nécessaires pour osmose inverse. L'éventuelle nécessité d'un traitement de finition est assurée par l'étape de sorption sur les feutres de carbone. Ces derniers sont choisis plutôt que des REI pour leurs avantages lors de la sorption (notamment une cinétique rapide), pour la possibilité d'une régénération de l'adsorbant sans la production d'effluents secondaires (au moyen du courant électrique [31]) et pour un conditionnement facilité des déchets (matrice inorganique).

C'est dans ce contexte que sera étudié, dans la suite de ce mémoire, le procédé composé par le couplage entre la NF et le procédé de sorption et régénération électrique utilisant des feutres de carbone.

3. Références bibliographiques

- [1] J.P. Glatz, R.J.M. Konings, 5.14 - Spent Fuel Dissolution and Reprocessing Processes, in: *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012, pp. 343-366.
- [2] V. Pacary, Y. Barré, E. Plasari, Method for the prediction of nuclear waste solution decontamination by coprecipitation of strontium ions with barium sulphate using the experimental data obtained in non-radioactive environment, *Chem. Eng. Res. Des.*, 88 (2010) 1142-1147.
- [3] B. Fournel, Y. Barre, C. Lepeytre, H. Peycelon, A. Grandjean, T. Prévost, J.F.Valéry, E. Shilova, P. Viel, Decontamination of Nuclear Liquid Wastes Status of CEA and AREVA R&D: Application to Fukushima Waste Waters, in: *WM2012 Conference*, Phoenix, AZ, USA, 2012, pp. 15.
- [4] T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.-H. Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.*, 118 (2006) 83-98.
- [5] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.*, 92 (2010) 407-418.
- [6] A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, 56 (2004) 91-106.

- [7] D. Li, D.I. Kaplan, Sorption coefficients and molecular mechanisms of Pu, U, Np, Am and Tc to Fe (hydr)oxides: A review, *J. Hazard. Mater.*, 243 (2012) 1-18.
- [8] E. Curti, Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data, *Appl. Geochem.*, 14 (1999) 433-445.
- [9] D. Rana, T. Matsuura, M.A. Kassim, A.F. Ismail, Radioactive decontamination of water by membrane processes — A review, *Desalination*, 321 (2013) 77-92.
- [10] G. Zakrzewska-Trznadel, Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste, *Desalination*, 321 (2013) 119-130.
- [11] F.d.r. Chitry, S.p. Pellet-Rostaing, C. Gozzi, M. Lemaire, Separation of lanthanides(III) by nanofiltration-complexation in aqueous medium, *Separ. Sci. Technol.*, 36 (2001) 605 - 618.
- [12] A. Favre-Reguillon, G. Lebusit, D. Murat, J. Foos, C. Mansour, M. Draye, Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration, *Water Res.*, 42 (2008) 1160-1166.
- [13] H. Abu Qdais, H. Moussa, Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, *Desalination*, 164 (2004) 105-110.
- [14] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*, 315 (2013) 2-17.
- [15] S. Pellet-Rostaing, F. Chitry, J.-A. Spitz, A. Sorin, A. Favre-Réguillon, M. Lemaire, New water-soluble calix[4]arene-bis(benzocrown-6) for caesium–sodium separation by nanofiltration–complexation, *Tetrahedron*, 59 (2003) 10313-10324.
- [16] B. Cuartas-Uribe, M.C. Vincent-Vela, S. Alvarez-Blanco, M.I. Alcaina-Miranda, E. Soriano-Costa, Application of nanofiltration models for the prediction of lactose retention using three modes of operation, *J. Food Eng.*, 99 (2010) 373-376.
- [17] K. Walha, R. Ben Amar, F. Quemeneur, P. Jaouen, Treatment by nanofiltration and reverse osmosis of high salinity drilling water for seafood washing and processing, *Desalination*, 219 (2008) 231-239.
- [18] W.J. Lau, A.F. Ismail, Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control - a review, *Desalination*, 245 (2009) 321-348.
- [19] C.D. M. Pontié, A. Gonidec, L. Stricot, A. Lhassani, H. Dach, P. Bourseau, P. Jaouen, Défluoruration des eaux par nanofiltration à grande échelle Thiadiaye (Sénégal), une première mondiale, *Journées Informations Eaux 2010*, 28-30 sept. 2010, Poitiers, France, (2010).
- [20] K. Karakulski, M. Gryta, Water demineralisation by NF/MD integrated processes, *Desalination*, 177 (2005) 109-119.
- [21] A.A. Zagorodni, Chapter 2 - Ion Exchangers, their Structure and Major Properties, in: A.A. Zagorodni (Ed.) *Ion Exchange Materials*, Elsevier, Oxford, 2007, pp. 9-54.

- [22] N.P. Cheremisinoff, Chapter 10 - Ion exchange and carbon adsorption, in: Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002, pp. 372-445.
- [23] R.J. Eldridge, Chelating ion exchange resins, in: I.D. Wilson (Ed.) Encyclopedia of Separation Science, Academic Press, Oxford, 2000, pp. 2271-2279.
- [24] W.R. Wilmarth, G.J. Lumetta, M.E. Johnson, M.R. Poirier, M.C. Thompson, P.C. Suggs, N.P. Machara, Review: Waste-Pretreatment Technologies for Remediation of Legacy Defense Nuclear Wastes, Solvent Extr. Ion Exch., 29 (2011) 1-48.
- [25] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, V. Gómez-Serrano, P.M. Álvarez, M.C.M. Alvim-Ferraz, J.M. Dias, Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview, J. Hazard. Mater., 187 (2011) 1-23.
- [26] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, Water Res., 33 (1999) 2469-2479.
- [27] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, M. Sillanpaa, An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, Chem. Eng. J., 219 (2013) 499-511.
- [28] C.Y. Yin, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud, Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, Sep. Purif. Technol., 52 (2007) 403-415.
- [29] A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós, Chapter Seventeen - Adsorption on Activated Carbon Fibers, in: J.B. Eduardo, M.D.T. Juan (Eds.) Adsorption by Carbons, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 431-454.
- [30] P. Le Cloirec, C. Faur-Brasquet, J.B. Eduardo, M.D.T.n. Juan, Chapter Twentyfour - Adsorption of Inorganic Species from Aqueous Solutions, in: Adsorption by Carbons, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 631-651.
- [31] X.T. Le, P. Viel, P. Jégou, A. Sorin, S. Palacin, Electrochemical-switchable polymer film: An emerging technique for treatment of metallic ion aqueous waste, Sep. Purif. Technol., 69 (2009) 135-140.

Chapitre II

L'étape de nanofiltration

La nanofiltration (NF) est une technique établie d'un point de vue industriel. Un exemple est son application depuis l'année 2000 dans la production d'eau potable à la commune de Méry-sur-Oise [1]. Néanmoins, pour d'autres applications comme le traitement d'effluents industriels ou nucléaires, une mise au point au cas par cas est nécessaire. Ceci est représenté par le nombre croissant de publications incluant l'expression nanofiltration comme présenté par la Figure 2.

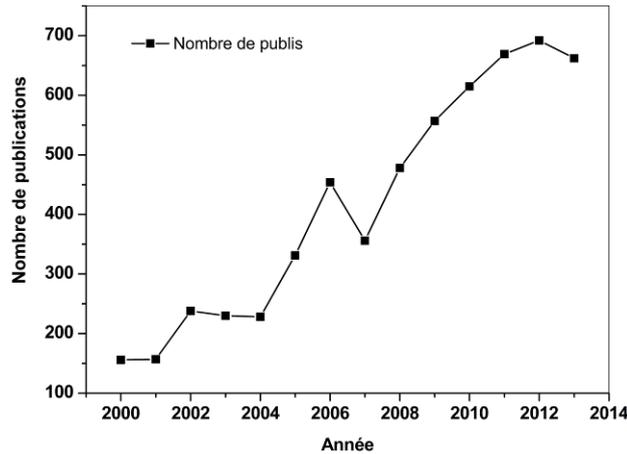


Figure 2 – Variation du nombre de publications contenant le mot « Nanofiltration » depuis l'année 2000ⁱ.

Dans ce contexte de forte augmentation de la recherche sur la NF, les deux principaux objectifs de cette partie de l'étude sont :

- vérifier expérimentalement la pertinence de l'application de la NF au traitement de l'effluent type STE3 (chap. I, § 1).
- Utiliser le logiciel Nanoflux, associé à une démarche expérimentale simple, pour simuler numériquement l'étape de NF dans le procédé.

ⁱ Données obtenues au 1^{er} décembre 2013 sur le site <http://www.sciencedirect.com/>

1. Revue bibliographique

1.1. Généralités sur la filtration membranaire

La filtration membranaire est une opération de séparation d'un composé (soluté ou particule) à travers une membrane semi-perméable sous l'effet d'une force motrice. D'une façon générale, une membrane peut être décrite comme une barrière sélective permettant le passage préférentiel d'une espèce par rapport aux autres [2]. La présence d'une force motrice caractérise le transport du composé comme un processus non spontané et qui nécessite un apport d'énergie. En NF, cette énergie est fournie par une différence de pression de part et d'autre de la membrane (ΔP). La filtration membranaire est habituellement faite en mode tangentielle (Figure 3). Le flux d'alimentation est parallèle à la paroi de la membrane et se partage en deux parties après le passage sur la membrane : le perméat qui a traversé la membrane et le rétentat, partie qui est retenue.

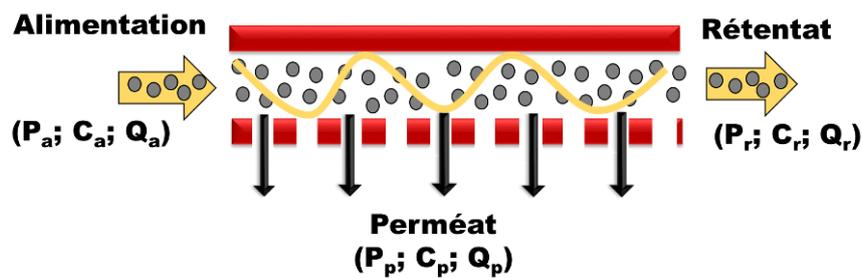


Figure 3 – La filtration tangentielle dans le cas d'une rétention ionique.

Les 6 paramètres qui caractérisent la filtration membranaire sont présentés au Tableau 4.

Tableau 4 – Paramètres liés à la séparation membranaire [3].

Paramètre	Equation	Signification	Unités	
Pression transmembranaire (ΔP)	$\Delta P = \left(\frac{P_a + P_r}{2} \right) - P_p$	Différence de pression imposée au système	bar	(Eq II.1)
La densité de flux volumique (J_v)	$J_v = \frac{Q_p}{S}$	Vitesse du fluide qui traverse la membrane	$m \cdot s^{-1}$	(Eq II.2)
Perméabilité hydraulique (L_p)	$L_p = \frac{J_v}{\Delta P}$	Relie le flux volumique du solvant à ΔP	$m \cdot s^{-1} \cdot bar^{-1}$	(Eq II.3)
Le taux de rétention (TR)	$T.R. = 100 \times \left(1 - \frac{c_i^p}{c_i^a} \right)$	Pourcentage des espèces retenues	%	(Eq II.4)
Facteur de concentration volumique (FCV)	$FCV = \frac{V_a}{V_r}$	Concentration du volume d'effluent	-	(Eq II.5)
FCV corrigé	$FCV = \frac{V_a - \sum V_e}{V_r}$	Correction du FCV	-	(Eq II.6)

Pour les équations II.1 à II.6, P_a , P_r et P_p sont respectivement les pressions d'alimentation, du rétentat et du perméat (bar) ; Q_p et S correspondent respectivement au débit du perméat ($m^3 \cdot s^{-1}$) et à la surface de la membrane (m^2) ; c_i^p et c_i^a sont les concentrations de l'espèce i respectivement dans le perméat et dans l'alimentation ($mol \cdot L^{-1}$) ; V_a , V_e et V_r sont respectivement le volume de la solution d'alimentation, le volume des échantillons prélevés et le volume du rétentat (L).

La filtration membranaire peut être utilisée en mode de filtration à volume constant, en concentration volumique (batch) ou en diafiltration. La différence entre ces différents fonctionnements est la destination du perméat produit. Dans la filtration à volume constant, le perméat et le rétentat sont recyclés. Le volume total et la concentration de la solution d'alimentation sont conservés. Dans la filtration en concentration volumique, seulement le rétentat est recyclé. Le volume de la solution d'alimentation diminue et cette dernière devient

plus concentrée au cours du temps. La diafiltration est similaire à la filtration en concentration volumique, à l'exception que le volume d'alimentation est maintenu constant par l'introduction d'une solution diluante au même débit que celui du perméat. Les trois modes de fonctionnement sont schématisés dans la Figure 4.

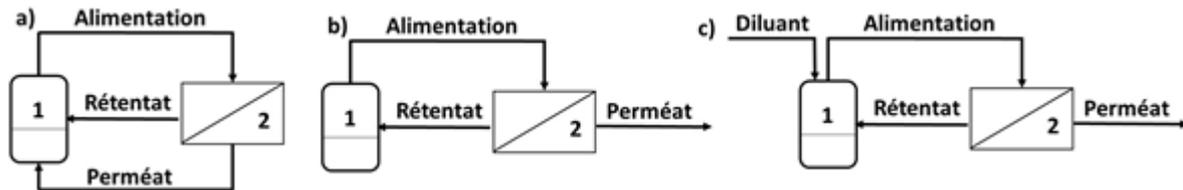


Figure 4 – Modes de fonctionnement de la filtration membranaire. 1 : bac d'alimentation ; 2 : module de filtration. a) volume constant, b) concentration volumique (batch) et c) diafiltration.

Au cours de ce manuscrit, seules les modes de filtration à volume constant et en concentration volumique seront étudiées.

➤ La nanofiltration

La NF est une technique de filtration tangentielle. Ses paramètres caractéristiques, diamètre du pore et pression d'utilisation, la situent entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration (voir annexe 1). Son mécanisme de séparation est basé sur des facteurs stériques, électriques et diélectriques de telle façon que les espèces plus grandes que la taille du pore soient retenues à 100% et des espèces plus petites (neutres ou chargées) soient partiellement retenues.

Les différentes applications de la NF décrites au chapitre I ont conduit au développement de différents types de membranes. Originellement créées à partir de modifications de membranes d'osmose inverse, les membranes de NF sont caractérisées par des diamètres de pores inférieurs à 2 nm et donc un seuil de coupure compris entre 200 et 2000 Da. Les différents types de membranes de NF sont classés par rapport à leur composition chimique (membranes organiques ou minérales) et par rapport à leur assemblage en modules (membranes spirales, plans, tubulaires et fibre creuse) [4].

➤ Membranes organiques

Les membranes organiques sont constituées de polymères généralement synthétiques. C'est le type de membrane utilisé au cours de cette étude. Elles possèdent

une morphologie de membranes asymétriques, composées le plus souvent de trois parties [4-6] :

- Un premier support macroporeux (textile non tissé), avec des pores de diamètre plus grand que 50 nm, dont le rôle est de fournir une bonne résistance mécanique à la membrane
- Une ou plusieurs couches macro ou mésoporeuses intermédiaires, de diamètre de pore compris entre 2 et 50 nm. La très grande porosité de cette couche ne modifie pas la perméabilité de la membrane. Ces couches permettent le support de la couche active et augmentent la résistance de la membrane aux pressions utilisées.
- Une couche active, de faible épaisseur et de diamètre de pore plus petit que 2 nm. Cette couche est responsable de la perméabilité et des phénomènes de sélectivité. Elle peut être constituée par différents types de polymères comme, l'acétate de cellulose (les premières membranes à être disponibles commercialement) ou des polymères de synthèse (polyamides). Ces dernières étant plus résistantes à l'hydrolyse chimique et aux températures élevées que les membranes cellulosiques, mais sont aussi plus coûteuses. Elles présentent l'avantage de donner des flux de perméat plus élevés du fait de leur utilisation en couche active plus fine. Par contre, elles sont très sensibles à l'eau de javel.

➤ Membranes minérales

Les membranes minérales sont constituées par un assemblage de plusieurs couches d'oxydes métalliques comme l'alumine, le dioxyde de titane, la zircone et la silice. La structure est composée par un support de plusieurs millimètres d'épaisseur, de diamètre de pore de l'ordre de 1 à 10 μm , sur lequel sont déposées une ou plusieurs couches de microfiltration ou ultrafiltration et une couche sélective de NF [5].

Les principaux avantages des membranes minérales sont leurs fortes résistances chimique, thermique et mécanique en comparaison des membranes polymères organiques. Elles peuvent être employées dans les milieux fortement basiques, acides, organiques ou oxydants. En plus, ces membranes ont une durée de vie plus élevée, une distribution des diamètres de pores plus régulière et sont plus faciles à nettoyer. Par contre, leur fabrication est beaucoup plus coûteuse et complexe que les membranes organiques. Les pores obtenus pour la couche de NF sont aussi plus grands que ceux des membranes organiques (ce désavantage peut être compensé par une charge plus élevée acquise par la membrane [7]).

➤ **Module de conditionnement**

Dans un système industriel, les membranes sont utilisées en assemblages appelés « modules ». L'association de modules en série ou en parallèle est la base de montages plus complexes. Quatre types de modules sont possibles en NF : les modules plans, spiralés, tubulaires et de fibres creuses, résumés au Tableau 5.

Tableau 5 – Caractéristiques des modules de conditionnement de nanofiltration [8].

Module	Mise en place	Avantages	Inconvénients
Plan	Empilements parallèles	Contrôle aisé de la surface membranaire et du débit de perméat	Sensibilité au colmatage
		Technologie simple	
Spiralé	Double membrane enroulée sur elle-même	Faible volume mort	Sensibilité au colmatage
		Forte densité d'écoulement	Difficulté de nettoyage
Tubulaire	Connexion de faisceaux de tubes	Facilité de nettoyage	Consommation d'énergie
		Technologie simple	Volume mort important
Fibre creuse	Rassemblement de membranes fibreuses	Plus forte densité d'écoulement	Sensibilité au colmatage
		Faible volume mort	

➤ **Colmatage**

Le colmatage est l'accumulation permanente d'espèces insolubles sur la surface ou dans les pores de la membrane provoquant une chute des performances de la membrane [9]. Les effets les plus visibles du colmatage sont une diminution du flux de perméat, l'augmentation de la différence de pression transmembranaire (à densité de flux constante) et une réduction de la durée de vie de la membrane. L'augmentation de la consommation d'énergie et les temps d'arrêt nécessaires pour le nettoyage des membranes sont pénalisants pour la compétitivité de la technique [10]. Les mécanismes de colmatage sont

fortement dépendants des espèces présentes dans la solution ainsi que leur affinité pour le matériau membranaire. En général, le colmatage de la membrane peut avoir plusieurs origines, notamment par des matières organiques dissoutes (MOD), la précipitation de sels inorganiques ou la formation de biofilms produits par bactéries présentes dans la solution aqueuse.

➤ **La couche de polarisation**

L'équation II.3 traduit une augmentation linéaire du flux du solvant en fonction de la différence de pression. Par contre, ceci n'est plus valable si le solvant contient des espèces dissoutes. Les valeurs observées pour le flux volumique sont alors plus faibles. En effet, la membrane joue le rôle de résistance au transfert du fait de la rétention des composés. Cette rétention crée une augmentation de la concentration d'espèces à la paroi de la membrane (c_i^w). Ce phénomène est connu sous le nom de **couche de polarisation (δ)**. La surconcentration locale à la membrane augmente la différence de pression osmotique entre la solution d'alimentation et le perméat. Le résultat est alors une réduction dans la densité de flux transmembranaire (J_v).

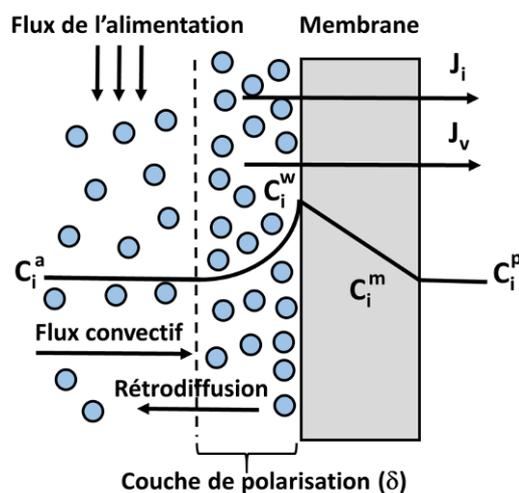


Figure 5 – Couche de polarisation d'après [11]. ● : Soluté. δ : épaisseur de la couche de polarisation. J_v : densité de flux transmembranaire et J_i : densité de flux ionique. c_i^a : concentration dans l'alimentation ; c_i^w : concentration à la paroi de la membrane ; c_i^m : concentration à l'intérieur de la membrane et c_i^p : concentration dans le perméat.

L'épaisseur de la couche de polarisation dépend du type de l'écoulement et de sa vitesse. Pour les flux en régime turbulent (vitesse d'écoulement constant), l'épaisseur de la couche est approximativement constant [12]:

$$\delta = \frac{d_h}{0,023.(Re)^{0,875} \left(\frac{\eta}{\rho.D_i} \right)^{0,25}} \quad (\text{Eq II.7})$$

avec :

d_h diamètre hydraulique équivalent (m),

Re nombre adimensionnel de Reynoldsⁱⁱ,

η viscosité dynamique (N.s.m⁻²),

ρ densité du fluide (kg.m⁻³),

D_i coefficient de diffusion massique (m².s⁻¹).

Malgré le rôle important de la couche de polarisation en NF, il n'existe pas de consensus pour son calcul dans le cas d'une solution multi-ionique [13]. En effet, comme des ions diffusent à travers de la couche de polarisation à différentes taux (D_i), plusieurs valeurs de δ peuvent être calculés. Dans la littérature, des travaux existant utilisent soit l'ion le plus mobile [14] soit l'ion le moins mobile [15] ou encore une valeur moyenne [16].

La valeur de δ permet le calcul de C_i^w à partir de l'équation [11] :

$$J_v = \frac{D_i}{\delta} \ln \left(\frac{c_i^w - c_i^p}{c_i^a - c_i^p} \right) \quad (\text{Eq II.8})$$

1.2. La description quantitative de la nanofiltration

Bien qu'elle soit une technique industriellement mature, des études sont toujours en cours pour le développement de modèles capables de décrire de façon précise la NF. Aujourd'hui, une opération industrielle de nanofiltration est dépendante de nombreux essais

ⁱⁱ La valeur de Re caractérise un écoulement, à savoir s'il s'agit d'un régime turbulent ou laminaire, ainsi qu'une zone de transition entre les deux. Si $Re \geq 2800$ le régime est considéré comme turbulent, si $Re < 2000$, le flux est laminaire et entre $2000 < Re < 2800$ nous avons un régime intermédiaire.

préliminaires très coûteux. Un modèle à la fois simple et robuste, descriptif et prédictif est important pour une utilisation plus large de la technique.

L'objectif de tous les modèles en NF est d'obtenir une relation entre d'une part, la concentration d'une espèce dans la solution d'alimentation et le ΔP appliqué avec, d'autre part, la concentration de cette espèce dans le perméat et la densité de flux (J_v) [6]. Le modèle idéal serait capable d'expliquer la relation entre ces paramètres et les propriétés membranaires, notamment le rayon de pore et la charge membranaire.

Au cours de ce mémoire, les résultats expérimentaux de filtration sont interprétés au moyen du modèle de l'**Electrotransport Hybride Etendu (EHET)**. Celui-ci considère l'ion comme une sphère rigide et chargée. Dans ce modèle, la séparation d'un mélange multi-ionique est la résultante de trois étapes [17] :

- Une **distribution** entre les ions aux interfaces alimentation/intérieur des pores ($0/0^+$), originaires d'une association de phénomènes physiques tels que des **réentions stérique, électrique et diélectrique**.
- Le transport à travers la membrane (de longueur L_m) des ions non retenus sous l'action d'une force de **diffusion**, d'une force de **convection** et d'une force d'**électro-migration**.
- Une deuxième **distribution** entre les ions aux interfaces intérieur des pores/perméat (L_m^-/L_m), d'origine analogue à la distribution alimentation/intérieur des pores.

Ces étapes de distribution et de transport, schématisées respectivement dans la Figure 6 - a) et b), sont discutées en détail dans les paragraphes suivants.

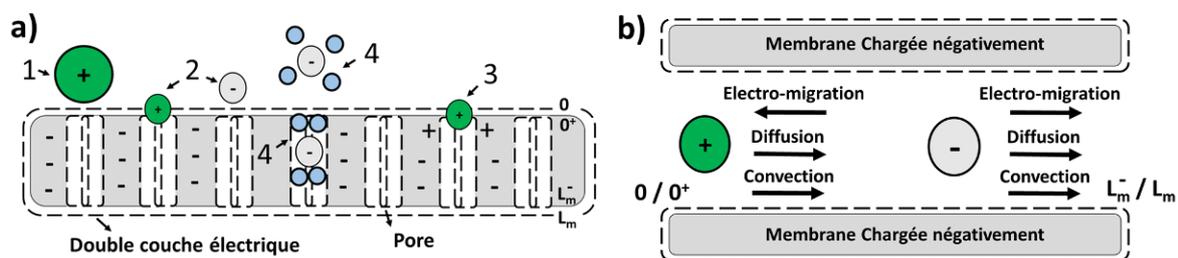


Figure 6 – Mécanismes de transport de la nanofiltration. Adapté de [6] et [18]. Membrane chargée négativement. Double couche électrique représentée par des tirets. ● : Charge positive ; ● : Charge négative ; ● : Solvant. a) effets à l'interface solution / membrane. 1 : rétention stérique, 2 : exclusion de Donnan, 3 : exclusion diélectrique (charge image), 4 : exclusion diélectrique (Born). b) Composants du transport intramembranaire.

1.2.1 La rétention ionique aux interfaces solution / membrane

Lors d'une filtration, la solution et la membrane peuvent être considérées comme deux phases d'un même système. Dans ce cas, un coefficient de partage (k_i) est défini comme le rapport des concentrations d'un ion dans la solution ($c_i^{a(p)}$) et à l'intérieur de la membrane (c_i^m) :

$$k_i^a = \frac{c_i^m}{c_i^a} \quad (\text{coté alimentation/membrane}) \quad (\text{Eq II.9})$$

$$k_i^p = \frac{c_i^m}{c_i^p} \quad (\text{coté membrane/perméat}) \quad (\text{Eq II.10})$$

En NF, le coefficient de partage décrit les effets de **la discontinuité physique entre la membrane et la solution**. Le modèle EHET considère k_i composé par les éléments stérique, électrique (Donnan) et diélectrique [19] :

$$k_i = \frac{c_i^m}{c_i^{a(p)}} = k_{i,\text{stérique}} \cdot k_{i,\text{Donnan}} \cdot k_{i,\text{diélectrique}} \quad (\text{Eq II.11})$$

➤ La composante stérique

Les membranes de NF possèdent des pores dont le rayon est de l'ordre du nanomètre. La taille d'un ion en solution (environ 0,2 nm) n'est donc pas négligeable par rapport à celle du pore. Les espèces ayant un rayon plus grand que le rayon de pore moyen seront retenues, par des effets **stériques**, tandis que celles de taille plus petite le seront en fonction du rapport rayon espèce / rayon du pore. La contribution stérique est calculée par [20]:

$$k_{i,\text{stérique}} = (1 - \lambda)^2 \quad (\text{Eq II.12})$$

où $\lambda = \frac{r_s}{r_p}$, avec r_s étant le rayon du soluté et r_p le rayon du pore.

➤ La composante électrique

En plus des effets stériques, le soluté peut être retenu par des **interactions électrostatiques**. La membrane de filtration, placée dans une solution électrolytique, peut acquérir une charge électrique (discutée en détail dans § 1.2.3). Due à la taille réduite des

pores de la membrane, cette charge membranaire provoque une très forte superposition des doubles couches électriquesⁱⁱⁱ à l'intérieur des pores de la membrane. Ceci a comme conséquence l'attraction électrique des contre-ions (ions de charge opposée à celle de la membrane) et la répulsion des co-ions (ions de même charge que la membrane) [21].

La rétention préférentielle des ions de même charge que la membrane est à l'origine d'un potentiel (**potentiel de Donnan**) qui contribue à l'exclusion électrique des ions ($k_{i,Donnan}$). Vu que la membrane est chargée dans toute son extension^{iv}, deux coefficients de partage, un dans l'interface alimentation/pore et autre dans l'interface perméat/pore, peuvent être définis [18]:

$$k_{i,Donnan} = \exp\left[-\frac{z_i F \Delta \psi_D^a}{RT}\right] \quad (\text{Coté alimentation}) \quad (\text{Eq II.13})$$

$$k_{i,Donnan} = \exp\left[-\frac{z_i F \Delta \psi_D^p}{RT}\right] \quad (\text{Coté Perméat}) \quad (\text{Eq II.14})$$

où $\Delta \psi_D^{a(p)}$ est la variation du potentiel électrique dans l'interface solution/membrane correspondant au potentiel Donnan :

$$\Delta \psi_D^a = \phi(0^+) - \phi(0) \quad \text{à l'interface alimentation/membrane} \quad (\text{Eq II.15})$$

$$\Delta \psi_D^p = \phi(L_m^-) - \phi(L_m) \quad \text{à l'interface membrane/perméat} \quad (\text{Eq II.16})$$

avec

$\phi(0^+)$ Potentiel électrique juste après l'entrée du pore (V),

$\phi(0)$ Potentiel électrique dans l'alimentation,

$\phi(L_m^-)$ Potentiel électrique juste avant la fin du pore et

$\phi(L_m)$ Potentiel électrique du perméat.

ⁱⁱⁱ La double couche électrique est une région de potentiel électrique plus élevé à la proximité d'une surface chargée électriquement.

^{iv} Les simulations effectuées dans cette étude, considèrent une charge membranaire uniformément distribuée à travers la membrane. Ceci est en accord avec la majorité des études en NF (voir par exemple les références [22]; [20] et [23]). Néanmoins, certains auteurs ont également considéré une charge variable au long de l'épaisseur des membranes (voir [24], [25])

➤ **La composante diélectrique**

La différence entre les **constantes diélectriques**^v de la membrane et de la solution (typiquement de la veine liquide et à l'intérieur du pore), sont à l'origine de 2 effets d'exclusion connus sous les noms **d'effets de « Born »** et **d'effet « charge d'image »**.

Un solvant confiné dans une cavité nanométrique, comme celles des pores d'une membrane de NF, devient un milieu beaucoup plus organisé qu'un solvant dit « libre » (hors de la cavité). Cette organisation conduit à une réduction de la valeur de la constante diélectrique du solvant (ϵ) lors de son passage au travers des pores de la membrane. **L'exclusion de Born ($\Delta W_{i,Born}$)** est liée à une barrière d'énergie libre subie par un ion quand celui-ci traverse deux milieux de constante diélectrique différente [26].

En plus, le solvant utilisé dans le transport des ions à travers la membrane a une constante diélectrique (ϵ) plus forte que celle du matériau membranaire. Cette différence est à l'origine d'une charge (de polarisation) à la surface des pores quand le solvant traverse la membrane. La charge acquise, « **charge image** » ($\Delta W_{i,image}$), est toujours de même signe que celle de l'ion transporté par le solvant [27]. Les ions subiront des forces répulsives par ces charges créées et seront repoussés ou à minima auront une vitesse de déplacement réduite. Ceci est différent de l'effet Donnan où seulement les ions de même charge que la membrane sont repoussés. L'exclusion électrique par des « charges images » est un phénomène qui augmentera toujours la rétention ionique, contrairement à l'effet Donnan.

Les deux effets sont intégrés dans le coefficient diélectrique :

$$k_{i,dielectrique} = \exp(-\Delta W_{i,Born}) \exp(-\Delta W_{i,im}) \quad (\text{Eq II.17})$$

où le paramètre $\Delta W_{i,Born}$ est donné par [28]:

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 k_B T r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) \quad (\text{Eq II.18})$$

avec :

- Z_i Charge de l'ion,
- e Charge élémentaire de l'électron ($1,60 \cdot 10^{-19}$ coulombs),
- ϵ_0 Constante diélectrique du vide ($F \cdot m^{-1}$),
- k_B Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$),

^v La constante diélectrique est une expression de la capacité d'un milieu (ou matériel) à concentrer un champ électromagnétique

- T Température (K),
 r_i Rayon ionique (m),
 ε_b Constante diélectrique de la solution en masse,
 ε_p Constante diélectrique de la solution électrolyte dans le pore.

et le paramètre $\Delta W_{i,im}$ [17]^{vi}:

$$\Delta W_{i,im} = \frac{2\alpha_i}{\pi} \int_0^\infty \frac{K_0(\kappa)K_1(v) - \beta(\kappa)K_0(v)K_1(\kappa)}{I_1(v)K_0(\kappa) + \beta(\kappa)I_0(v)K_1(\kappa)} d\kappa \quad (\text{Eq II.19})$$

où :

$$\alpha_i = \frac{(z_i F)^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_p RT N_A r_p} \quad \text{et} \quad v = \sqrt{\kappa^2 + \mu^2} \quad (\text{Eq II.20})$$

$$\mu = \kappa^b r_p \sqrt{\sum_i \frac{z_i^2 c_i^S \phi_i (\gamma_i^S / \gamma_i^m) \exp(-z_i \Psi_D - \Delta W_{i,im} - \Delta W_{i,Bom})}{2I}} \quad (\text{Eq II.21})$$

$$\kappa^b = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_b RT}{2F^2 I^b} \right)^{-1/2} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\kappa}{v} \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + \varepsilon_m} \right) \quad (\text{Eq II.22})$$

- ε_m Constante diélectrique de la membrane
F Constante de Faraday (96485,34 s.A.mol⁻¹),
R Constante universelle des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹),
 N_A Constante d'Avogadro (6,02.10²³ mol⁻¹),
 $\gamma_i^{(S)(m)}$ Coefficients d'activité dans la solution^(S) et dans la membrane^(m),
 I^b Force ionique de la solution :

$$I^b = 1/2 \sum_i z_i^2 c_i^b \quad (\text{Eq II.23})$$

1.2.2 Le transport intramembranaire

Le transport d'un ion à travers des pores d'une membrane de NF est associé à une densité de flux ionique (J_i) qui est considéré le résultat de trois composantes [17]:

^{vi} L'équation (Eq II.19) est valable pour un pore de **géométrie cylindrique** et pour des espèces ioniques de **nuage électrique non déformé**[29]. I_1 , I_0 , K_1 et K_0 sont des fonctions de Bessel modifiées.

- La **diffusion ionique**, originaire du gradient de concentration ionique à l'intérieur de la membrane. Elle favorise généralement le transport de tous les ions vers le perméat (si $c_i^p < c_i^r$).
- Une force **d'électro-migration**, suite au gradient du potentiel électrique créé par la charge membranaire et le déplacement d'une espèce chargée (l'ion). Cette force favorise le déplacement des co-ions (charge de même signe que la membrane) et ralentit les contre-ions (charge opposée à la membrane).
- La **convection**, suite au flux du solvant et favorable au déplacement de tous les ions vers le perméat.

J_i est décrit par l'équation de Nernst-Planck étendue (NPE) donnée par [6]:

$$J_i = -\bar{D}_i \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x} - \frac{Z_i \bar{c}_i \bar{D}_i}{RT} F \frac{\partial \psi}{\partial x} + K_{i,c} \bar{c}_i J_v - \bar{c}_i \bar{D}_i \frac{\partial \ln(\bar{\gamma}_i)}{\partial x} \quad (\text{Eq II.24})$$

où :

J_i Densité de flux ionique ($\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$),

\bar{D}_i Coefficient de diffusion ionique « effectif » à l'intérieur de la membrane ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$),

$\bar{c}_i(x)$ Concentration ionique « locale » à l'intérieur de la membrane (mol.m^{-3}),

Z_i Charge de l'ion (C),

R Constante universelle des gaz parfaits, $8,31 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$,

T Température (K),

F Constante de Faraday, $96485,34 \text{ (C.mol}^{-1})$,

$\psi(x)$ Potentiel électrique « local » à l'intérieur de la membrane (V),

J_v Densité de flux transmembranaire ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$),

$K_{i,c}$ Paramètre qui prend en compte l'effet des forces de friction entre le soluté et les parois du pore [30].

x Section transversale de la membrane (m), ($0 \leq x \leq L_m$).

$\bar{\gamma}_i(x)$ Coefficient d'activité « local » à l'intérieur de la membrane

Dans l'équation II.24, le coefficient de diffusion ionique « effectif » à l'intérieur de la membrane (\bar{D}_i) et la densité de flux transmembranaire (J_v) sont calculés par :

$$\bar{D}_i = D_i K_i^d \left(\frac{\phi}{\tau} \right) \quad (\text{Eq II.25})$$

$$\frac{1}{L_p^0} J_v = - \frac{\partial \Delta P}{\partial x} + RT X_m \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (\text{Eq II.26})$$

où :

- D_i Coefficient de diffusion ionique
- K_i^d Coefficient de diffusion « empêché » [30]
- τ Tortuosité de la membrane
- ϕ Porosité de la membrane
- ΔP Pression transmembranaire (bar)
- X_m Densité de charge membranaire ($C \cdot mol^{-1}$)

En pratique, il est préférable de présenter les données de NF en fonction de J_v , soit :

$$J_i = J_v c_i^p \quad (\text{Eq II.27})$$

➤ Limites du modèle de transport intramembranaire

L'équation de NPE présente des limitations lorsque la concentration de la solution devient trop importante. En effet, le calcul des coefficients d'activités ioniques intramembranaires ($\bar{\gamma}_i$) n'est pas fermement défini dans la littérature. A des faibles concentrations, ce coefficient est approximé par la concentration (similairement à ce qui est fait dans la solution en dehors des pores). Néanmoins, cette approximation introduit des erreurs importantes pour des concentrations élevées (de l'ordre de 25% pour une solution à 3 M) [31].

1.2.3 Propriétés membranaires

Le modèle EHET considère une membrane de NF comme une couche constituée d'un réseau de pores cylindriques et caractérisée par une densité de charge membranaire (X_m), un rayon de pore (r_p) et une longueur effective (L_{eff}) [28].

➤ **La charge membranaire**

La charge membranaire correspond à la charge « ressentie » par un ion en solution. La détermination expérimentale de X_m utilise principalement la mesure du potentiel d'écoulement de la membrane qui fournit la valeur du potentiel zêta (ζ), et permet de calculer une valeur de densité surfacique de charges (σ) [32]. Dans le cas du transport intra membranaire, la densité de charges est usuellement exprimée en unités de volume (X_m) et représente la quantité réelle du nombre de charges fixes par unité de volume [17]^{vii}:

$$X_m = \frac{2\sigma}{F \cdot r_H} \quad (\text{Eq II.28})$$

où F et r_H correspondent respectivement à la constante de Faraday et au rayon hydraulique (pour pores cylindriques, $r_H = d_p/2$).

Le modèle ADS-AMF (adsorption-amphoteric model [33-34]) est utilisé pour le calcul de σ . Dans le cadre de ce modèle, la charge membranaire est le résultat de la somme de deux composants (Figure 7) :

- Une partie fixe (σ_0), dépendant du pH de la solution et provenant de la protonation ou dé-protonation des groupes fonctionnels de la membrane (R_1H). Habituellement, deux types de groupes fonctionnels sont formés simultanément (R_1^- et $R_1H_2^+$) et ρ_0 est donné par le mécanisme prédominant.
- Une partie variable (σ_s) provenant de l'adsorption électrique de contre-ions sur des groupes fonctionnels dissociés et d'une adsorption compétitive entre les cations et les anions présents en solution sur des groupes fonctionnels non dissociés de la membrane (RH). Pour des solutions basiques ou faiblement acides, σ_s est fonction de la concentration de la solution (C_f) et l'adsorption des ions est décrite par l'isotherme de Freundlich :

$$\ln|\sigma_s| = a + b \cdot \ln C_f \quad (\text{Eq II.29})$$

^{vii} L'équation II.28 est valable pour les pores de géométrie cylindrique.

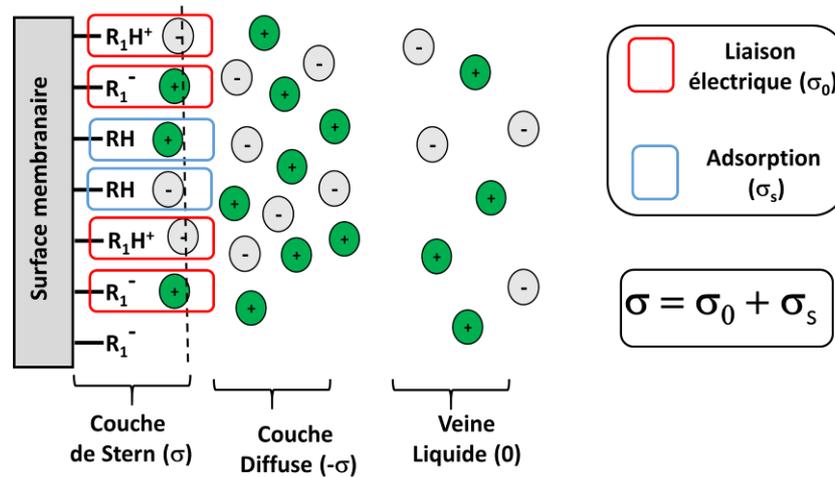


Figure 7 – Mécanismes de formation de la charge membranaire surfacique (σ)^{viii}, adapté de [34].

➤ **Le rayon de pore et la longueur effective de la membrane**

L'épaisseur de la membrane (L_m) est un des paramètres utilisés lors de la résolution des équations de transport du type Nernst-Planck Etendues. Cette dernière ne considère pas l'épaisseur du support de la membrane car le rayon de pore de cette couche est suffisamment grand pour ne pas modifier la densité de flux. Seule l'épaisseur de la couche active est prise en compte. Il est donc plus correct d'utiliser la notion d'**épaisseur apparente** (L_{eff}) de la membrane. Celle-ci correspond à la partie de la membrane qui contribue effectivement à la nanofiltration :

$$L_{\text{eff}} = \left(\frac{L_m \tau}{\varphi} \right) \quad (\text{Eq II.30})$$

avec τ et φ définies à l'équation II.25.

Pour faciliter le calcul du coefficient de partage k_i et la résolution de l'équation de NPE, une seule valeur de rayon de pore (r_p) est attribuée à la membrane. Cette approximation est valable pour des expériences effectuées à température constante et a été validée expérimentalement dans plusieurs études [35].

^{viii} La couche de Stern (de charge ρ) est formée par les ions en solution directement liés (chimiquement ou par adsorption) à la surface membranaire. La couche diffuse correspond à une deuxième couche ionique (de charge $-\rho$) liée électriquement à la couche de Stern.

1.3. La simulation de la nanofiltration

Le logiciel Nanoflux[®] est utilisé comme outil de simulation dans la prévision des valeurs des taux de rétention ionique pour l'effluent étudié. Il utilise une adaptation du modèle EHET (§ 1.2) lors de ses calculs. La principale modification concerne le calcul des coefficients de partage k_i , équation II.11. Parmi les trois coefficients de partage (rétention stérique, potentiel de Donnan et effets diélectriques décrites au §1.2.1), Nanoflux[®] calcule automatiquement $K_{i,\text{stérique}}$ et $K_{i,\text{Donnan}}$ [23]. L'autre coefficient ($K_{i,\text{diélectrique}}$) doit être calculé séparément par l'utilisateur.

Les paramètres qui doivent être fournis pour le calcul des TR sont la concentration de l'ion dans l'alimentation (C_i), les rayons ioniques (**crystallins**^{ix}, r_i), la densité de charges membranaires (X_m), l'épaisseur apparente de la membrane (L_{eff}) et la perméabilité hydraulique à l'eau pure (L_p^0) [36]. En plus des taux de rétention, d'autres propriétés comme la variation de J_v en fonction de ΔP peuvent aussi être calculés.

La résolution des équations du modèle EHET est faite par une méthode itérative [5] décrite en annexe 2. Les détails des approximations et déductions d'équations peuvent être obtenus dans les références [20] et [14].

Une première prévision des TR peut être faite en utilisant les paramètres de X_m et L_{eff} fournis par la base de données du logiciel. Celle-ci est composée des valeurs de X_m et L_{eff} acquises expérimentalement par la filtration de quatre types de solutions salines simples (Solution 1:1 – NaCl ; 1:2 – Na₂SO₄ ; 2:1 – MgCl₂ ; 2:2 – MgSO₄). Pour un mélange multi-ionique, X_m et L_{eff} sont calculés par une extrapolation/combinaison des valeurs des solutions simples [23] :

$$X_m = \sum_{i=1}^{N_s} W_i X_{m,i} \quad (\text{Eq II.31})$$

$$L_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^{N_s} W_i L_{\text{eff},i} \quad (\text{Eq II.32})$$

où :

^{ix} D'après des études en transport ionique à travers de canaux biologiques ayant des rayons de pore similaires à des membranes de nanofiltration, le rayon cristallin est un choix plus adéquat que le rayon de Stokes (l'option la plus utilisée dans la littérature) pour décrire la taille des ions [7].

$$W_i = \frac{I_i}{I_{\text{tot}}} \quad \text{ou} \quad W_i = \frac{C_i}{C_{\text{tot}}} \quad (\text{Eq II.33})$$

Dans les équations précédentes, i correspond au sel i du mélange, I est la force ionique, C est la concentration (Eq II.23) et N_s le nombre de sels dans le mélange.

Les différentes valeurs de TR pour des mélanges ioniques contenant NaCl/CaCl₂/NaNO₃ [23] [7], de l'eau de mer [36] ou des solutés non chargés (glycérine, arabinose, glucose et sucrose) [37] ont été correctement simulés par Nanoflux® et sa base de données. D'éventuelles différences entre les valeurs calculées et celles obtenues expérimentalement peuvent être corrigées par un ajustement des valeurs de X_m et l_{eff} [23].

2. Matériels et méthodes

2.1. Montage Expérimental

Les expériences de filtration sont effectuées dans une cellule de filtration SEPA CF II, présentée en annexe 3. Ses caractéristiques sont présentées au Tableau 6.

Tableau 6 – Caractéristiques de la cellule de filtration utilisée pour les expériences de nanofiltration.

Matériel	Dimensions
Cellule de filtration	16,5 x 21,3 x 5,0 cm
Membrane	19,1 x 14,0 cm
Espaceur	14,6 x 9,5 cm x 0,78 mm
Aire effective de filtration	138 cm ²
Feuillet	14,6 x 9,5 cm x 0,63 mm

Le montage utilisé pour les expériences de NF est présenté schématiquement dans la Figure 8. La température à l'intérieur du bac d'alimentation est contrôlée par la sonde de température d'un conductimètre (H.I. 98360, Hanna Instruments). La solution d'alimentation est thermostatée par un bain de refroidissement. La pompe (Hydra-Cell, à trois membranes) permet d'atteindre une pression maximale de 70 bar. La pression transmembranaire

appliquée est mesurée par un manomètre. Un « by-pass » contrôle le débit d'alimentation vers la cellule de filtration.

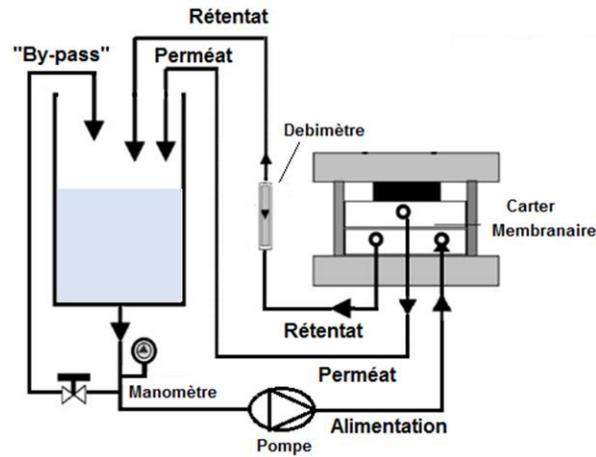


Figure 8 – Schéma du montage utilisé lors d'une expérience de nanofiltration.

2.2. Membranes

Les membranes organiques Dow NF-90, Desal-5DL et Desal-5DK ont été utilisées lors des essais de NF. Ces trois membranes sont commercialement disponibles et font partie de la base de données de Nanoflux®. Leurs caractéristiques sont groupées dans le Tableau 7 [38-40].

Tableau 7 – Caractéristiques de membranes étudiées.

Membrane	NF-90	Desal-5DL	Desal-5DK
Fabricant	Dow	GE Osmonics	GE Osmonics
Rayon de pore (nm)	0,42	0,58	0,44
Seuil de Coupure (Da)	200 – 300	150	300
Température Maximale (°C)	35	50	50
Pression Maximale (bar)	41	40	40
pH d'utilisation	3-9	1-11	1-11
Matériaux	Polyamide	Polyamide	Polyamide

2.3. Mise en fonctionnement des membranes de nanofiltration

Avant leur première utilisation, les membranes sont rincées à l'eau dans le but d'éliminer les agents de conservation et de les conditionner en pression. Le mode opératoire est décrit en annexe 2.

Afin de vérifier l'intégrité de la membrane un essai de filtration d'une solution de 1 g.L^{-1} en MgSO_4 est effectuée après l'étape de conditionnement. Le taux de rétention (TR) est obtenu par des mesures de conductivité de la solution à l'intérieur du bac d'alimentation et du perméat produit. Ces conductivités sont rapportées à des valeurs de concentration par des droites d'étalonnage. Pour $\Delta P = 7 \text{ bar}$, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (mesurée dans le bac d'alimentation) et un débit de rétentat de 250 L.h^{-1} , les trois membranes testées ont présenté des taux de rétention supérieurs à 98%. Ces valeurs correspondent aux valeurs indiquées par les fabricants des membranes^x.

A la fin de chaque expérience de filtration, la solution d'alimentation est évacuée et le bac rincé avec l'eau osmosée jusqu'à retrouver la conductivité initiale de l'eau pure. Ensuite, un rinçage en continu (sans recyclage du rétentat) de la membrane montée dans la cellule SEPA est effectué jusqu'à retrouver la conductivité initiale de l'eau osmosée.

Pendant les périodes de non utilisation de la membrane, le porte-filtre et la cellule de filtration (remplie d'eau osmosée) sont stockés dans un réfrigérateur ($10 \text{ }^\circ\text{C}$). Pour des périodes de non utilisation prolongées, l'eau à l'intérieur de la cellule de filtration est remplacée par une solution à 2 g.L^{-1} de bisulfite de sodium.

Avant chaque série d'essais la valeur de L_p^0 (Eq II.3), un des paramètres utilisés par Nanoflux[®] pour le calcul des TR, est déterminée expérimentalement suivant le mode opératoire décrit à l'annexe 3.

2.4. Préparation de l'effluent synthétique

Pour des essais de filtration à l'équilibre et de filtration en concentration volumique décrits au § 2.5, deux solutions synthétiques représentant respectivement l'effluent type STE3 et deux autres correspondant à cet effluent avec les ions Cs^+ et Sr^{2+} ont été préparées. Les réactifs et les concentrations utilisées sont présentés au Tableau 8.

^x Références: *FILMTEC NF90 Nanofiltration Element Datasheet*; *GE-waters DK Series Datasheet* et *GE-Waters Desal DL Datasheet*. Disponibles respectivement sous <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-NF90-400.pdf>, <http://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-Osmonics-DK-Series-9-13-L.pdf> et <http://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-Osmonics-DL-Series-Industrial-High-Flow-Nanofiltration-Elements-L.pdf>; informations récupérées le 3/11/2013.

Tableau 8 – Composition moyenne des solutions synthétiques étudiées.

Réactif	Solution STE3 (mol.L ⁻¹)		Solution STE3 + Cs + Sr (mol.L ⁻¹)	
	Filtration à l'équilibre	Concentration volumique	Filtration à l'équilibre	Concentration volumique
Co(NO ₃) ₂	5,7.10 ⁻³	5,7.10 ⁻³	6,4.10 ⁻³	6,4.10 ⁻³
Ni(NO ₃) ₂	3,4.10 ⁻⁵	2,4.10 ⁻⁵	3,9.10 ⁻⁵	3,9.10 ⁻⁴
NaNO ₃	6,6.10 ⁻¹	6,7.10 ⁻¹	6,7 .10 ⁻¹	6,2 .10 ⁻¹
NaNO ₂	2,0.10 ⁻²	2,0.10 ⁻²	2,5.10 ⁻²	2,6.10 ⁻²
Na ₂ SO ₄	2,1.10 ⁻²	2,1.10 ⁻²	2,9.10 ⁻²	2,5.10 ⁻²
CsNO ₃	-----	-----	1,2.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴
Sr(NO ₃) ₂	-----	-----	1,3.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻⁴

Toutes les dissolutions sont effectuées avec de l'eau osmosée (15x10³ Ω) et à température ambiante (25°C). Pour les solutions acides, l'acidification à pH 3 est effectuée avec de l'HNO₃. Toutes les solutions sont préparées un jour avant l'utilisation. Dans ces conditions, il est considéré que les solutions sont à l'équilibre, notamment concernant la dissolution du CO₂ présent dans l'air atmosphérique.

2.5. Protocole expérimental

2.5.1 Filtration à l'équilibre (à volume constant)

Le protocole expérimental suivant est appliqué pour la filtration de la solution de NaNO₃ (§ 3.3.1) et de l'effluent synthétique à pH naturel ou acide (§ 3.2.1), pour les trois membranes étudiées, ainsi que la filtration de l'effluent contenant du Cs²⁺ et Sr²⁺ par la membrane Desal-5DK (§ 3.4) :

Après la mesure de L_p^0 décrite au § 0, le pilote de filtration est rempli avec 4 L de la solution à traiter. Pendant 10 minutes, une filtration est effectuée à un ΔP de 2 bar et un débit d'alimentation (D.A.) de 100 L.h⁻¹. Ensuite, le D.A. est ajusté à 250 L.h⁻¹ (vitesse superficielle = 0,92 m.s⁻¹) et la solution est filtrée par palier de ΔP : 5, 10, 16 et 22 bar pour les membranes DL et DK et 13, 20, 26 et 28 bar pour la membrane NF 90. **Le D.A. a été choisi pour que les effets de concentration de polarisation soient réduits.** Pour chaque

palier de pression, 50 mL de perméat sont prélevés 20 minutes après la stabilisation de la température de la solution à l'intérieur du bac d'alimentation (25 ± 1 °C). A la fin de chaque expérience de filtration, la membrane est nettoyée comme décrit en annexe 3.

2.5.2 Filtration en concentration volumique

Les expériences de filtration en concentration volumique (§ 3.2.2) sont effectuées avec le montage schématisé dans la Figure 9.

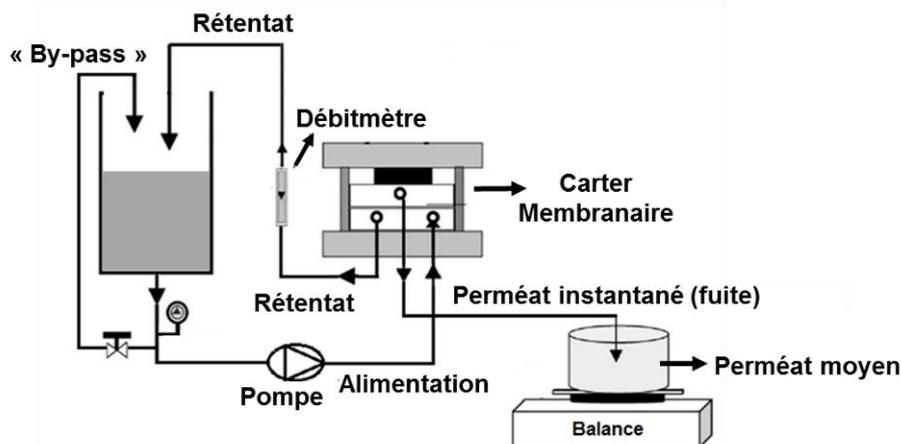


Figure 9 – Schéma du montage pour une expérience de nanofiltration en concentration volumique.

Un volume (connu exactement) proche de 10 L de solution synthétique à pH neutre a été utilisé pour les expériences de concentration. Ce volume étant supérieur à la capacité du réservoir, il est réparti entre le bac d'alimentation et un bécher de 5 L. Une pompe effectue le transfert de la solution entre ces deux compartiments. Le débit du transfert est ajusté de manière que le volume de solution ajouté au bac d'alimentation soit supérieur à la réduction du volume de la solution d'alimentation. Le volume en excès est enlevé du bac d'alimentation par un soutirage.

Les expériences de filtration sont effectuées à D.A. de 250 L.h^{-1} et à **pression constante** de 19,5 bar, 20,5 bar et 27,5 bar pour les membranes DL, DK et NF-90 respectivement. La température de la solution d'alimentation est fixée à 25 ± 1 °C. Le perméat produit est contenu dans un bécher dont la masse est mesurée en permanence à l'aide d'une balance. 50 mL du perméat en production et de la solution à l'intérieur du bac d'alimentation sont prélevés à des valeurs de FCV théoriques (voir section suivante) compris entre 1 et 10.

2.6. Traitement des résultats expérimentaux

Lors des expériences de filtration à volume constant ou en concentration volumique, les TR sont calculés à partir de l'équation II.4 où les concentrations de l'alimentation sont supposées équivalentes à celles du rétentat. Dans le cas de la filtration en concentration volumique, une expression correcte des résultats nécessite, en plus, la définition du facteur de concentration volumique (Eq II.5) qui doit être corrigé pour tenir compte du volume des échantillons (V_e) prélevés pour la détermination de la concentration du rétentat. Le **FCV corrigé** (Eq II.6) est le paramètre utilisé pour les simulations nanoflux[®] (§ 2.7).

En concentration volumique, trois flux peuvent être définis (voir Figure 9):

- Le rétentat correspondant à la solution rejetée par la cellule de filtration à l'instant t du prélèvement.
- Le perméat instantané (fuite) correspondant au perméat sortant de la cellule de filtration à l'instant t du prélèvement.
- Le perméat moyen correspondant au perméat accumulé au temps t au cours de l'essai. La masse de cette solution est mesurée par la balance.

Les concentrations du rétentat et du perméat instantané sont déterminées directement par des prélèvements. La concentration du perméat moyen est calculée au moyen d'un bilan matière décrit à l'annexe 4.

2.7. Simulations Nanoflux

Lors du calcul des TR, les simulations Nanoflux[®] (§ 1.3) nécessitent d'inclure des coefficients diélectriques ($K_{i,Born}$ et $K_{i,image}$; Eq II.17). Parmi ces deux paramètres, seul l'effet d'exclusion de Born est considéré dans ce document. Plusieurs raisons motivent ce choix. Premièrement, le calcul de la composante $K_{i,image}$ utilise une méthode itérative qui n'est pas disponible dans la version actuelle de Nanoflux[®]. Deuxièmement, il est nécessaire d'utiliser une valeur de constante diélectrique de la membrane (ϵ_m) de NF. Or, il n'existe pas, pour l'instant, un accord dans la littérature sur ses valeurs (qui sont souvent déterminées au moyen d'un ajustement à des données expérimentales [29]). En plus, la façon d'utiliser ces deux paramètres n'est pas unanimement acceptée dans la littérature. Certains auteurs proposent l'utilisation du paramètre $K_{i,Born}$ seul [41], du paramètre $K_{i,image}$ seul [28] ou encore des deux associés [26].

Les simulations effectuées au cours de cette étude utilisent le $K_{i,Born}$ calculé au moyen des équations II.17 et II.18, réarrangées :

$$K_{i,Born} = \exp \left[\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 k_B T r_i} \left(-\frac{1}{\epsilon_p} + \frac{1}{\epsilon_b} \right) \right] \quad (\text{Eq II.34})$$

La valeur de la constante diélectrique de la solution représentant l'effluent en étude (ϵ_b) est approximé comme celle d'une solution de NaNO_3 à 0,6 M ($\epsilon_b^{xi} = 78,5$ [42]). Pour la valeur de la constante diélectrique à l'intérieur des pores (ϵ_p), la relation suivante a été utilisée [43] :

$$\epsilon_p = 5/8\epsilon_b \quad (\text{Eq II.35})$$

ce qui donne une valeur de 49.

Les valeurs de $K_{i,Born}$ calculées pour les ions étudiés sont présentées dans le Tableau 9. A titre de comparaison, sont également présentées les valeurs calculés par Lefebvre [5] qui a utilisé un ajustement des valeurs aux TR expérimentaux d'une solution de CaCl_2 .

Tableau 9 – Coefficients de Born calculés.

Ion	K_{Born} (ajusté CaCl_2)	K_{Born} (Calculé)
Na^+	0,3527	0,3237
Co^{2+}	0,0040	0,0025
Ni^{2+}	0,0034	0,0021
NO_3^-	0,6872	0,6664
SO_4^{2-}	0,2552	0,2281
NO_2^-	0,6686	0,6469
Cs^+	0,5787	0,5532
Sr^{2+}	0,5566	0,5304

➤ Les simulations Nanoflux® en concentration volumique

Le mode de concentration volumique ne faisait pas partie des fonctionnalités de Nanoflux, qui simule uniquement une concentration obtenue en un seul passage sur plusieurs modules de filtration montés en série^{xii}. Afin de simuler l'expérience en concentration volumique, une approche divisant la simulation en pas, chacun correspondant

^{xi} Pour comparaison, la valeur de la constante diélectrique de l'eau pure est de 80.

^{xii} Une nouvelle version du logiciel Nanoflux® en cours de développement intègre le module concentration volumique.

à un intervalle de temps (dt), a été adoptée. Pour un pas (Figure 10), les données d'entrée pour le calcul de Nanoflux[®] sont les concentrations ioniques de l'alimentation (C_i) et les données de sortie sont L_p (utilisé pour le calcul de J_v par moyen de l'équation II.3) et le TR ionique en fonction de J_v (considéré constant pendant la durée du pas).

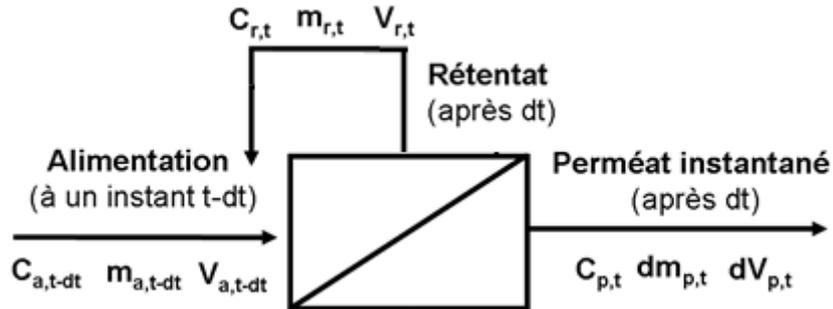


Figure 10 – Représentation d'un pas pour la simulation de la nanofiltration en concentration volumique.

Pour chaque pas (t), les concentrations, les quantités de matière et les volumes peuvent être calculés par des équations de bilan présentés en annexe 4.

2.8. Analyses et précision

La concentration des solutions composées d'un seul sel (NaNO_3 ou MgSO_4) est déterminée par mesures de conductivité en utilisant une droite d'étalonnage préalablement construite.

La concentration des ions monovalents Na^+ , NO_3^- , NO_2^- présents en mélange dans la solution synthétique est déterminée par des analyses de chromatographie ionique. La limite de quantification (L.Q.) de la technique pour l'effluent utilisé est de 40 mg.L^{-1} . Les ions SO_4^{2-} de cette solution sont analysés par spectrophotométrie (L.Q. de 1 mg.L^{-1}). Les cations divalents sont analysés par ICP-MS, dont le L.Q. est de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Tous les échantillons sont traités à l'acide (minéralisés) avant les analyses.

La concentration initiale des solutions est déterminée par analyse de 3 échantillons (ou 2 pour le cas de la filtration de la solution avec la membrane DL et l'effluent contenant du Cs^+ et Sr^{2+}) prélevés avant le démarrage de la filtration. Pour chacune des solutions, les concentrations de ces 3 échantillons sont utilisées pour le calcul des erreurs analytiques, présentées aux Tableau 10 et Tableau 11 pour les expériences de filtration en concentration volumique et détaillé en annexe 4 pour la filtration en équilibre.

Tableau 10 – Valeurs des erreurs sur les concentrations ioniques, pH naturel, FCV.

Membrane	Ion – Erreur sur la concentration (%)							
	Na ⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Cs ⁺	Sr ²⁺
Desal-5DL	10,3	7,6	3,5	0,4	10,3	7,2	X	X
Desal-5DK	8,29	3,5	7,4	11,9	6,1	3,5	X	X
NF-90	12,1	1,1	X	11,2	12,6	13,1	X	X
Desal-5DK (Sr ²⁺ et Cs ⁺)	3,4	5,6	5,4	2,0	14,3	4,9	9,2	X

Tableau 11 – Valeurs des erreurs sur les taux de rétention des membranes, pH naturel, FCV.

Membrane	Ion – Erreur sur le TR (%)							
	Na ⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Cs ⁺	Sr ²⁺
Desal-5DL	14,5	10,7	5,0	0,6	14,7	10,2	X	X
Desal-5DK	11,7	5,0	10,5	16,9	8,6	4,9	X	X
NF-90	17,1	1,5	X	15,8	17,9	18,5	X	X
Desal-5DK (Sr ²⁺ et Cs ⁺)	4,9	8,0	7,7	2,8	20,2	7,0	13,1	X

Vu que les ions SO₄²⁻ sont retenus à l'hauteur de 99% par les membranes, il est possible que la valeur du TR associé à l'erreur soit plus élevée que 100%. Un tel taux de rétention n'a pas de sens physique et indique une possible majoration des erreurs.

3. Résultats et discussion

3.1. Considérations préalables : point isoélectrique et spéciation de la solution

Les ions en NF sont retenus par une combinaison entre effets électriques et stériques. La charge membranaire est une propriété dépendant de la composition et du pH de la solution. A une certaine valeur de pH correspondant au point isoélectrique (PIE), la membrane de NF a une charge nulle. Dans cette condition, le TR est fortement réduit parce que la rétention est uniquement due à l'encombrement stérique [17].

L'utilisation de r_p et L_p obtenus à partir de la base de données de Nanoflux[®] permet d'estimer un PIE théorique^{xiii} des membranes Desal-5DL, Desal-5DK et Dow NF-90 avant toute expérience de filtration. A partir de la composition de l'effluent, les valeurs de X_m et L_{eff} peuvent être calculés et utilisés pour simuler les TR en fonction du pH (§1.3). Ceci est représenté à la Figure 11 uniquement pour la membrane Dow NF-90 dont la variation est la plus significative.

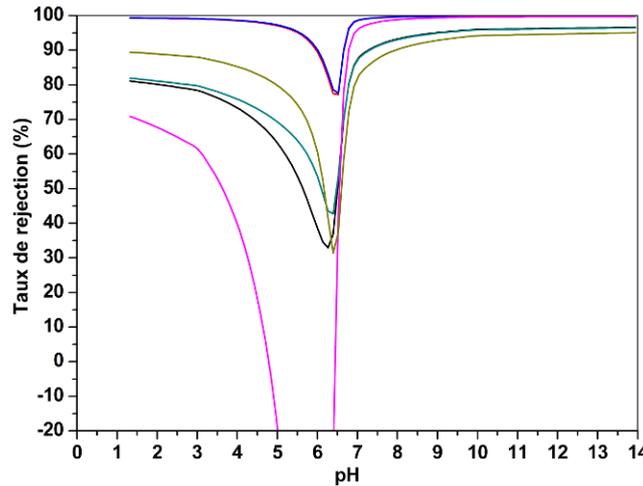


Figure 11 – T.R en fonction du pH de l'effluent. $\Delta P = 21$ bar et $T = 25^\circ\text{C}$. — Co^{2+} , — Ni^{2+} , — SO_4^{2-} , — NO_3^- , — NO_2^- et — Na^+ . **Membrane Dow NF-90**, r_p 0,42 nm, and L_p^0 5,3 ($\text{L}/(\text{h}.\text{m}^2.\text{bar})$) ; $K_{\text{Born}} = 1$; L_{eff} et X_m fournis par Nanoflux à priori.

Le PIE théorique de la membrane est visible à une valeur de pH de 6,6. A ce point, les rétentions ioniques sont significativement réduites, voire négatives (concentration de l'espèce dans le perméat) pour le SO_4^{2-} .

La modification du pH de la solution peut changer considérablement la spéciation de la solution. Par exemple, des précipités métalliques peuvent être formés aux valeurs de pH les plus élevées. Les membranes de NF, en raison de leur rayon de pore réduit, sont particulièrement sensibles au colmatage^{xiv}. Afin de savoir à partir de quelles valeurs de pH la formation de précipités dans l'effluent est favorisée, JChess[®], un logiciel de spéciation chimique, a été utilisée pour calculer la spéciation de la solution à la température des essais (25°C). La concentration des espèces principales en fonction du pH de la solution est représentée sur la Figure 12.

^{xiii} L'expression « théorique » est utilisée car la valeur du PIE a été déduite sans aucun ajustement des paramètres de simulation (X_m , L_{eff} et K_{Born}).

^{xiv} Blocage des pores membranaires par des précipités

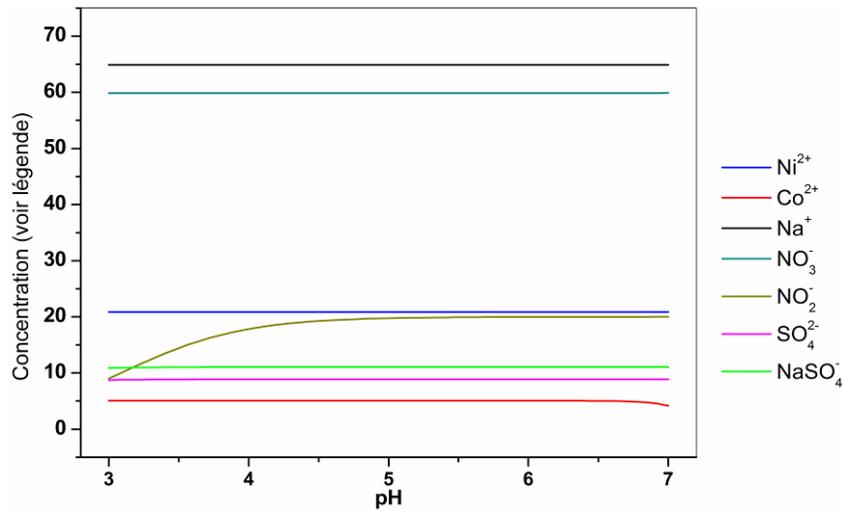


Figure 12 – Spéciation de l'effluent en fonction du pH. T = 25°C. Résultats des calculs de JChess : — Co²⁺ (mmolal), — Ni²⁺ (μmolal), — SO₄²⁻ (mmolal), — NO₃⁻ (x10mmolal), — NO₂⁻ (mmolal) and — Na⁺ (x10mmolal), — NaSO₄⁻ (mmolal).

Les espèces minoritaires comme le CoNO₃⁻ et le NaSO₄⁻ sont aussi représentées (voir composition détaillée de l'effluent en annexe 6). A des valeurs de pH inférieur à 4,6, HNO_{2(aq)} est également formé. Le risque de précipitation de CoCO₃ et NiCO₃ a été évité en limitant les interactions entre les composés initiaux et le CO₂ atmosphérique susceptible de se dissoudre dans la solution au cours du temps.

Aucune des expériences de filtration n'a été faite à des valeurs de pH plus élevées que le pH de la solution naturelle (6,5) pour lequel aucune précipitation n'est observée.

Sachant que les membranes Desal-5DL, Desal-5DK et Dow NF-90 peuvent être utilisés à des valeurs de pH allant jusqu'à 2, il a été décidé de réaliser les expériences de filtration de l'effluent à son pH naturel (proche de 6,5) et à un pH acide de 3,5 dans le but d'évaluer expérimentalement l'effet du pH dans le rejet ionique de ces membranes et de s'affranchir de la présence éventuelle de complexes solubles hydroxylés.

3.2. Résultats de la nanofiltration de la solution synthétique type STE3

3.2.1 Filtration à volume constant

L'objectif des essais de filtration à volume constant est de caractériser la NF en termes de séparation et de flux afin de sélectionner les conditions opératoires les plus adaptées à l'expérience de NF réalisée en concentration volumique. En parallèle les résultats serviront à implémenter la base de données de Nanoflux[®]. Le mode opératoire suivi est décrit au § 2.5.1.

➤ **Evolution de la perméabilité en fonction de ΔP**

Dans la Figure 13 a) et b) sont présentés respectivement la variation de J_v en fonction de ΔP pour la NF de l'effluent synthétique STE3 à pH naturel et acide. Les valeurs de perméabilité sont regroupées au Tableau 12.

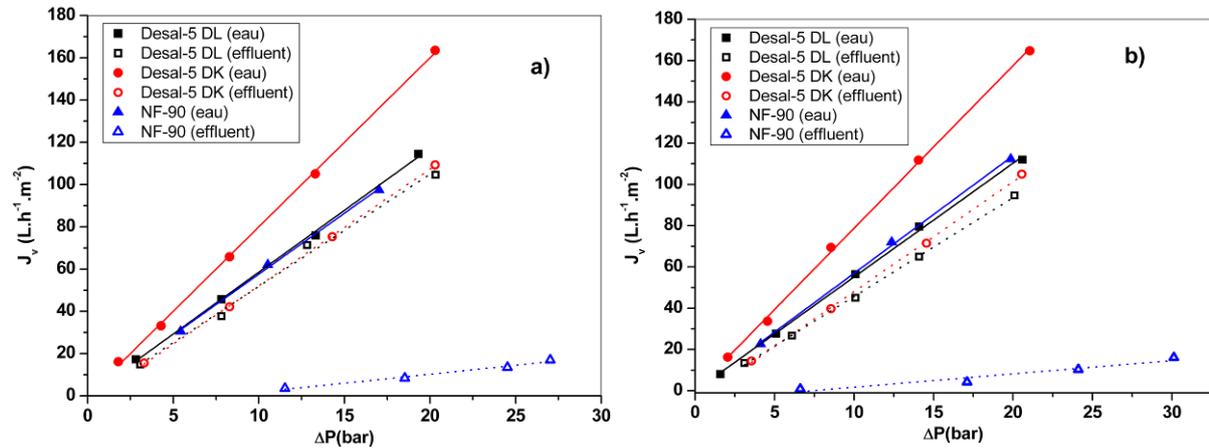


Figure 13 – Variation de J_v en fonction de ΔP pour les membranes étudiées. Symboles pleins : filtration à l'eau ; symboles ouverts : filtration de l'effluent. Desal-5DL: ■, □; Desal-5DK: ●, ○; NF-90: ▲, △. a) pH naturel et b) pH acide.

Tableau 12 – Valeurs de perméabilité pour les membranes Desal-5DL, Desal-5DK et NF-90 à pH naturel et acide.

Membrane	pH naturel		pH acide	
	Eau	Effluent	Eau	Effluent
Desal-5DL	5,8	5,3	5,5	4,8
Desal-5DK	8	5,5	7,8	5,3
NF-90	5,8	0,8	5,6	0,6

* Présentation dans l'unité utilisée pour les simulations Nanoflux® : $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$

Dans toutes les expériences effectuées, une augmentation du flux de perméat est observée avec l'augmentation de ΔP . Cet effet est lié à l'augmentation du flux de solvant comme prévu par l'équation II.3.

La réduction de la perméabilité de la membrane en comparaison à l'eau pure est apparente pour les trois membranes indépendamment du pH de la solution, avec une conséquence importante lors du choix de la membrane la plus adaptée au procédé. Plusieurs facteurs contribuent à cette observation, notamment la pression osmotique à travers la membrane, des effets de d'électroviscosité et la couche de polarisation [14].

➤ **Variation des taux de rétention en fonction de J_v**

Outre la réduction de la perméabilité de la membrane, la couche de polarisation peut être liée, dans certains cas, à une perte des TR de la membrane. Généralement, l'augmentation de ΔP a pour effet une augmentation de J_v qui s'accompagne d'une augmentation des TR ioniques jusqu'à une valeur limite. Néanmoins, l'augmentation des concentrations ioniques à l'interface solution/membrane favorise le transport des espèces retenues par diffusion [44] ainsi qu'un écrantage des effets d'exclusion électrique et diélectrique [13]. Il est donc important d'établir à partir de quelle valeur de J_v , les effets de la couche de polarisation deviennent visibles pour la solution étudiée.

Les TR obtenus lors de la filtration de l'effluent synthétique à pH naturel et pH acide sont présentés respectivement en Figure 14 et Figure 15.

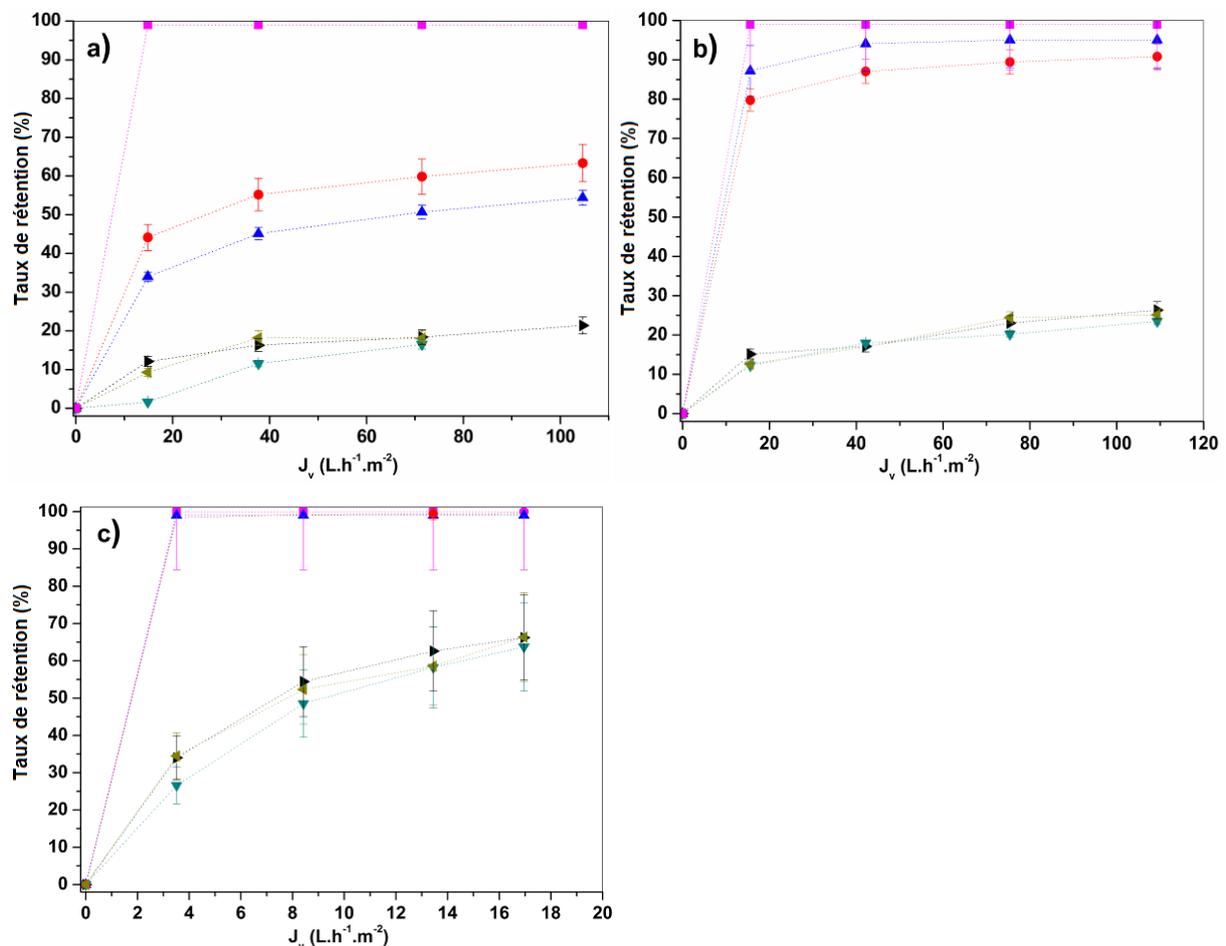


Figure 14 – Evolution du TR de l'effluent à pH naturel en fonction de J_v . Valeur expérimentale^{xv}: \bullet Co²⁺, \blacktriangle Ni²⁺, \blacksquare SO₄²⁻, \blacktriangledown NO₃⁻, \blacktriangleleft NO₂⁻ et \blacktriangleright Na⁺; **a) Membrane Desal-5DL, pH = 6,4; b) Membrane Desal-5DK, pH = 6,15; c) Membrane Dow NF-90, pH = 6,2.**

^{xv} Erreur expérimentale calculée en §2.8.

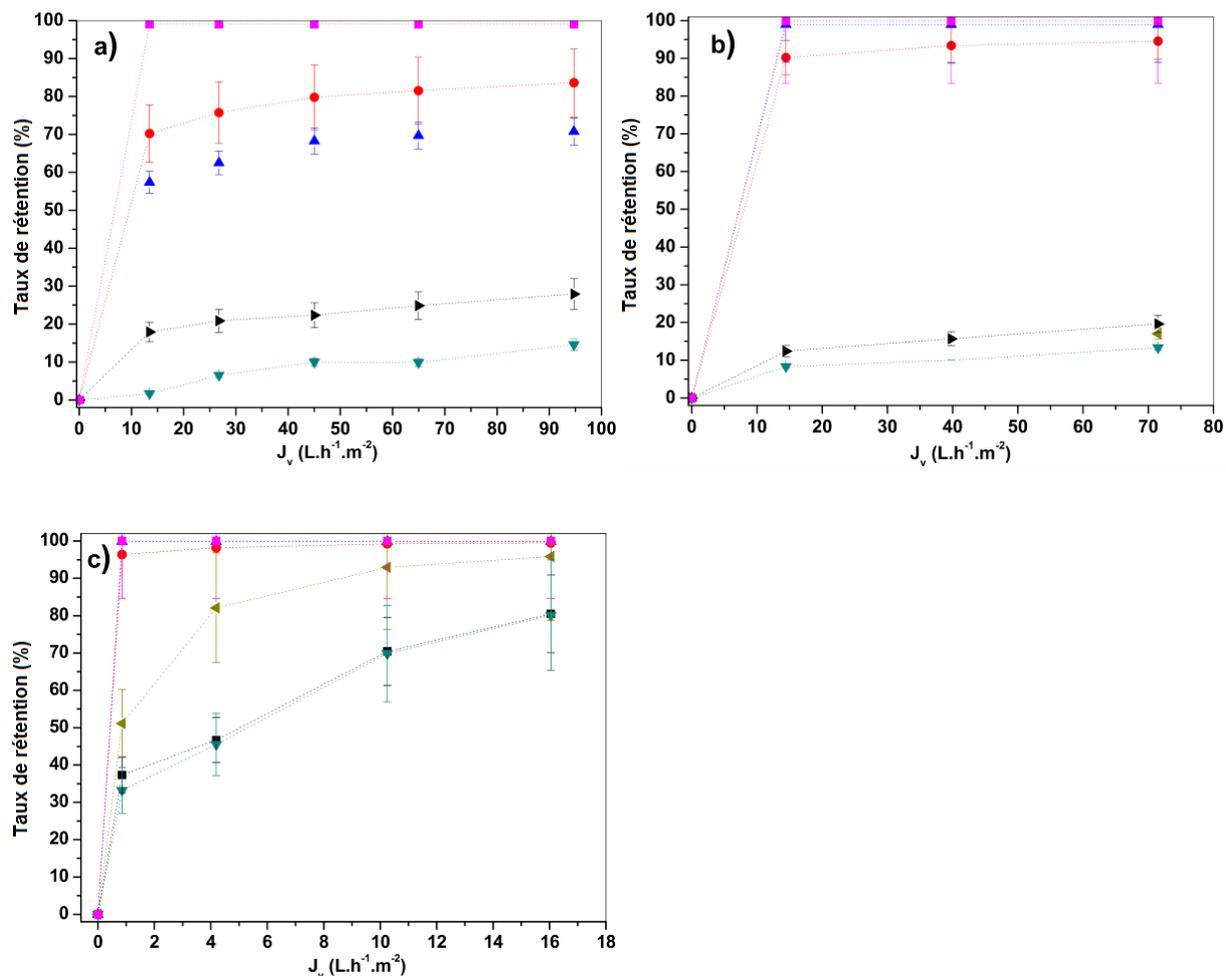


Figure 15 – Evolution du TR de l'effluent à pH acide en fonction de J_v . Valeur expérimentale: ● Co^{2+} , ▲ Ni^{2+} , ■ SO_4^{2-} , ▼ NO_3^- , ▲ NO_2^- et ► Na^+ ; **a) Membrane Desal-5DL, pH = 3,2; b) Membrane Desal-5DK, pH = 3,2; c) Membrane Dow NF-90, pH = 3,8.**

Malgré la réduction de J_v en fonction de ΔP observée dans la section précédente, les TR ioniques d'aucune des membranes dans l'intervalle de ΔP et J_v étudié ne sont réduits. En outre, le TR de 99% pour les cations divalents indique que la membrane NF-90 n'est probablement pas à son PIE aux valeurs de pH étudiées.

Classiquement en NF, des TR plus élevés sont obtenus pour les ions divalents que pour les monovalents. Ceci est lié à une augmentation des effets d'exclusion électrique et diélectrique ($K_{i,Donnan} \propto z_i$ et $K_{i,diélectrique} \propto z_i^2$) discutés en §1.2.1. La rétention stérique peut être mis en évidence pour les ions de même valence. Dans ce cas, une augmentation des TR est observé avec une diminution du rayon des pores de la membrane.

Une augmentation de la rétention stérique (pores plus étroits), électrique (densité de charges membranaire plus importante) et diélectrique ($K_{i,diélectrique} \propto 1/r_p$) explique la

différence entre les TR des ions divalents des membranes Desal-5DL (60 %) et Desal-5DK (90 %). Un changement du signe de la charge membranaire pourrait expliquer les TR ioniques à pH acide (3,5) supérieurs aux valeurs obtenues pour la solution neutre (6,5). Il est probable que le PIE des membranes dans les solutions étudiées soit entre 3,5 et 6,5. Alors, la charge membranaire passe de négative à positive en allant vers les pH acides, ce qui cause l'augmentation des TR des cations. Des effets diélectriques peuvent expliquer la raison pour laquelle les ions SO_4^{2-} soient toujours bien retenus, quelle que soit la charge de la membrane. Ceux-ci sont discutés en plus de détails en § 3.3.1.

Vu la forte dépendance des TR ioniques avec les paramètres expérimentaux (J_v , ΔP , composition de la solution ainsi que les membranes étudiées), la pertinence d'un modèle capable de rationaliser et prédire le comportement de la NF pour une gamme la plus large possible de cas devient évidente. Le Tableau 13 résume les résultats de NF de l'effluent synthétique à pH naturel et acide à une ΔP de 20 bar pour les membranes Desal5-DL et Desal5-DK et 28 bar pour la membrane NF-90. Globalement, parmi les perméats produits, malgré un abattement important des concentrations obtenu avec la membrane Desal-5DK ($> 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ en Ni^{2+} et 34 mg.L^{-1} en Co^{2+}), seul celui de la membrane NF-90 ($> 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ en Ni^{2+} et 2 mg.L^{-1} en Co^{2+}) est en conformité avec les normes de rejet ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ en Ni^{2+} et 10 mg.L^{-1} en Co^{2+}).

Tableau 13 – Concentration du perméat à pH neutre.

Ion	pH naturel				pH acide			
	Effluent (mg.L^{-1})	Desal-5DL	Desal-5DK	NF-90	Effluent (mg.L^{-1})	Desal-5DL	Desal-5DK	NF-90
Co^{2+}	366	134	34	2,1	367	60	20	2,1
Ni^{2+}	1,9	0,8	$< 0,1$	$< 0,1$	1,9	0,5	$< 0,1$	$< 0,1$
Na^+	15200	10500	11200	5800	13300	10700	12300	3600
NO_3^-	34700	22800	29300	14400	39700	31700	34400	8800
NO_2^-	806	660	641	343	146	-*	122	20
SO_4^{2-}	2200	< 40	< 40	< 40	2000	< 40	< 40	< 40
ΔP (bar)	-	20	20	28	-	20	15	30

* Suite à un problème d'analyse, le résultat n'a pas pu être obtenu.

3.2.2 Filtration en concentration volumique

La NF en concentration volumique (batch) est présentée dans cette section. L'objectif de l'étude est la vérification de l'applicabilité et des performances de la NF en mode de concentration volumique dans le traitement de la solution synthétique simulant l'effluent cible.

Les essais effectués dans la section précédente ont révélé une meilleure performance des membranes étudiées lors de la filtration de l'effluent à pH acide. Néanmoins, l'acidification de l'effluent interfère avec la partie de la sorption et de l'élution électrique qui intervienne comme étape de finition après la NF (voir **introduction générale**). Il a donc été décidé de privilégier la filtration de la solution à **pH naturel** pour les essais en concentration volumique. Vu que la couche de polarisation n'a pas montré d'effets significatifs sur les performances de rétention et afin de maximiser la productivité des membranes, les expériences de filtration en concentration volumique ont été effectués à une valeur de ΔP de 20 pour les membranes Desal-5DL et Desal-5DK et 28 bar pour la membrane NF-90. Le mode opératoire des expérimentations est décrit en § 2.5.2.

➤ Evolution de la perméabilité au cours de la concentration volumique

La variation de la perméabilité des membranes Desal-5DL, Desal-5DK et NF-90 au cours de la filtration en concentration volumique est présentée en Figure 16.

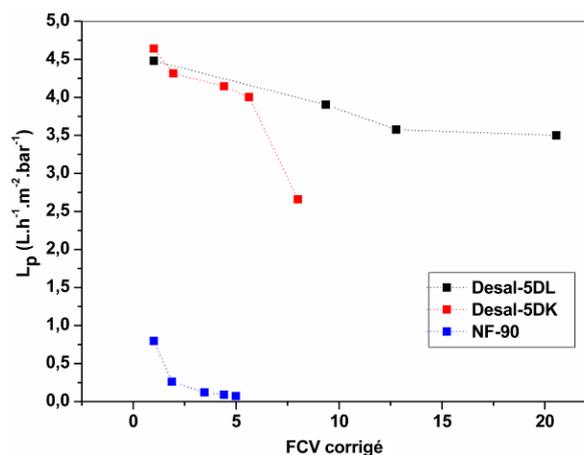


Figure 16 – Perméabilité en fonction du FCV. Membranes Desal5-DL : ■, Desal5-DK : ■, NF-90 : ■.

Pour les trois membranes, une réduction de la perméabilité est observée au cours de l'expérience de concentration volumique. Celle-ci se traduit par une baisse dans le flux de perméat. Moins importante pour la membrane Desal-5DL (25%), cette réduction est

accentuée à la membrane Desal-5DK (40%) et très remarquable pour la membrane NF-90 (90%). Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de la pression osmotique ainsi que des effets d'électroviscosité et de couche de polarisation (§ 1.2.3) avec l'augmentation de la concentration de l'effluent à traiter.

➤ **Evolution des taux de rétention au cours de la concentration volumique**

La variation des TR fonction du FCV des ions composant l'effluent synthétique est présentée en Figure 17.

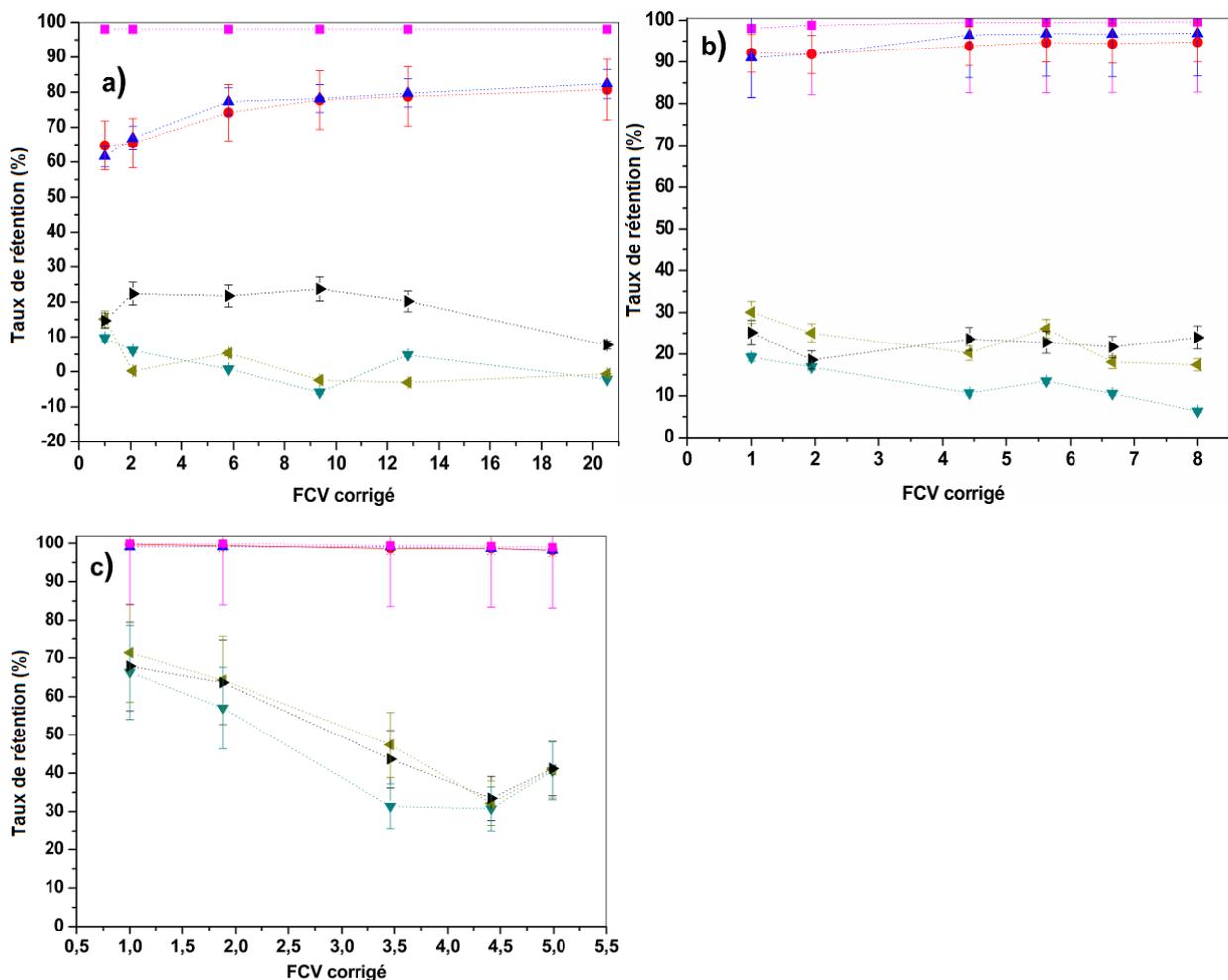


Figure 17 – T.R en fonction de FCV corrigé. Données expérimentales: ● Co²⁺, ▲ Ni²⁺, ■ SO₄²⁻, ▼ NO₃⁻, ◀ NO₂⁻ et ► Na⁺. **a) Membrane Desal-5DL ; pH = 6,2 ; b) Membrane Desal-5DK ; pH = 6,4 ; c) Membrane NF-90 ; pH = 6,3**

A l'exception de l'ion SO₄²⁻, dont la valeur est toujours plus élevée que 99%, les TR ioniques présentent des comportements distincts pour chacune des membranes étudiées. Pour la membrane Desal-5DL, une variation non uniforme des TR pour chaque ion est

observée. Bien que les TR des cations Ni^{2+} et Co^{2+} augmentent progressivement avec l'augmentation du FCV, les TR des ions monovalents sont légèrement réduits. Pour la membrane Desal-5DK, les TR ioniques sont quasiment constants au cours de la concentration. Les cations Ni^{2+} et Co^{2+} sont retenus à l'auteur de 90% et les ions monovalents entre 10 et 30%. Enfin, quant à la membrane NF-90, les ions divalents sont retenus à presque 99% pendant la durée de l'expérience de concentration volumique pendant que les ions monovalents présentent une forte réduction des TR.

Les résultats de l'expérience de concentration volumique à FCV 20, FCV 8 et FCV 5 pour les membranes Desal-5DL, Desal-5DK et NF-90 sont présentés respectivement aux Tableau 14, Tableau 15 et Tableau 16^{xvi}.

Tableau 14 – Comparaison entre les concentrations de l'effluent synthétique, du perméat moyen et du rétentat concentré à FCV 20, membrane DL^{xvii}.

Ion	Effluent (mg.L^{-1})	Perméat moyen (mg.L^{-1})	Rétentat (mg.L^{-1})
Co^{2+}	367,5	198,8	1860
Ni^{2+}	1,8	0,9	9,26
Na^+	13763	12713	18722
NO_3^-	33048	33491	43340
NO_2^-	1035	1002	1252
SO_4^{2-}	2078	-	17470
Volume (L)	9,9	9	0,4

^{xvi} A chaque expérience, un volume d'environ 0,5 L (connu exactement) a été prélevé pour la détermination des concentrations ioniques.

^{xvii} La concentration du perméat moyen est calculée à partir de la fonction analytique conformément à la procédure décrite au § 2.6.

Tableau 15 – Comparaison entre les concentrations de l'effluent synthétique, du perméat moyen et du rétentat concentré à FCV 8.

Ion	Effluent (mg.L ⁻¹)	Perméat moyen (mg.L ⁻¹)	Rétentat (mg.L ⁻¹)
Co ²⁺	337,6	47,8	1870
Ni ²⁺	1,4	0,2	11,4
Na ⁺	15670	15598	22662
NO ₃ ⁻	41829	39756	50765
NO ₂ ⁻	950	789	1362
SO ₄ ²⁻	2086	85,5	9720
Volume (L)	10,3	8,5	1,2

Tableau 16 – Comparaison entre les concentrations de l'effluent synthétique, du perméat moyen et du rétentat concentré à FCV 5, membrane NF-90.

Ion	Effluent (mg.L ⁻¹)	Perméat moyen (mg.L ⁻¹)	Rétentat (mg.L ⁻¹)
Co ²⁺	384,3	7	2055
Ni ²⁺	1,7	< 0,1	8,1
Na ⁺	19624	11643	43613
NO ₃ ⁻	47704	26690	84964
NO ₂ ⁻	1157	710	2700
SO ₄ ²⁻	2290	< 40	11580
Volume (L)	10,5	8	2

Les résultats de la filtration en concentration volumique sont cohérents avec ceux obtenus en filtration à volume constant. Pour la membrane Desal-5DL, les valeurs de TR des cations divalents d'environ 60% à des faibles FCV ne sont pas suffisants pour que ces ions soient convenablement retenus. A la fin de l'expérience, le perméat moyen est seulement **deux fois moins concentré** que l'effluent synthétique de départ. Pour la membrane Desal-5DK, seule la rétention du Ni²⁺ est suffisante pour que l'effluent atteigne les normes de rejet chimiques. Le perméat moyen est **7 fois moins concentrée** que la solution de départ. Enfin, pour la membrane NF-90, les TR des cations divalents présentés tout au long de

l'expérience de concentration volumique permettent que le perméat moyen soit en dessous des normes de rejet chimiques pour le Ni^{2+} et le Co^{2+} sans la nécessité d'un traitement de finition. Le perméat moyen est **plus de 50 fois moins** concentrée en Co^{2+} que l'effluent initial et la concentration de Ni^{2+} est même inférieure à la limite de détection de la technique d'analyse utilisée ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$).

La concentration des espèces ioniques dans le rétentat au cours de l'expérience de NF peut favoriser la formation de précipités dans l'effluent. Dans les conditions expérimentales, les deux cations bivalents seraient les seuls à précipiter (sous la forme de carbonates, le CO_3^{2-} issu de la dissolution du CO_2 atmosphérique). Malgré cette éventualité, le calcul de la spéciation de la solution par JChess[®] (présenté en annexe 6) ne révèle pas de précipités en solution au pH naturel.

3.2.3 Conclusion des essais de filtration

Des conditions expérimentales appropriées ont été déterminés avant les expériences de NF par l'évaluation de la spéciation et des TR ioniques de l'effluent en fonction du pH. Sur les solutions synthétiques complexes (6 ions) représentant l'effluent à purifier, les résultats expérimentaux à pH naturel donnent de bons taux de rétention de composés multivalents (>96%) et une faible rétention de composés monovalents (~20%). L'ordre des capacités de rétention des membranes est Desal5-DL < Desal5-DK < NF-90. La perméabilité moyenne, paramètre intrinsèquement liée à la productivité de cette étape du procédé, décroît dans le même ordre ($L_{p, \text{Desal5-DL}} > L_{p, \text{Desal5-DK}} > L_{p, \text{NF-90}}$). Des taux de rétention supérieurs pour la filtration de l'effluent acidifié ont été obtenus.

Les résultats des TR et de perméabilité obtenus pour les essais de NF en concentration volumique sont en accord avec ceux obtenus pour la filtration à volume d'alimentation constant. Seule la membrane NF-90 a été capable de concentrer l'effluent en gardant le perméat produit au dessous des normes de rejet chimique pour le Ni^{2+} et le Co^{2+} . Par contre, une telle rétention est à l'origine d'une réduction de plus de 90 % de la valeur de J_v .

L'ensemble des résultats présentent la membrane Desal-5DK comme la plus adaptée au procédé proposé. Cette dernière présente des TR élevés pour les deux métaux lourds visés tout en gardant une perméabilité membranaire convenable.

3.3. Simulation de la nanofiltration par Nanoflux®

L'objectif de cette partie de l'étude est d'utiliser le logiciel de simulation numérique Nanoflux® comme un **outil prédictif** de l'étape de NF de la solution synthétique représentatif de l'effluent moyen issu de la STE3. Seuls les résultats de l'étude des membranes Desal-5DK et NF-90 sont présentés en cette section. La membrane Desal-5DL est présentée à l'annexe 7.

Cinq paramètres sont nécessaires pour le calcul des TR ioniques par Nanoflux®: le rayon de pore (r_p), la perméabilité hydraulique de la membrane (L_p^0) à l'eau pure, le coefficient de partage du type Born de chaque ion (K_{Born}), la densité de charge membranaire normalisée^{xviii} (X_i) et l'épaisseur effective de la membrane (L_{eff}). Parmi ses paramètres, seuls r_p et K_{Born} sont connus préalablement aux expériences de filtration. Au cours de cette discussion, les valeurs utilisées pour ces deux paramètres proviennent respectivement de la base de données du logiciel de simulation (r_p : Desal-5DK = 0,44 nm et NF-90 = 0,42 nm)^{xix} et des valeurs calculés au §2.7 et présentés au Tableau 9. Le paramètre L_p^0 intrinsèque à la membrane étudiée, est déterminé en parallèle à chaque expérience. Enfin, X_i et L_{eff} , sont dépendants de la membrane et de la solution d'alimentation du système. Ces deux paramètres peuvent être calculés par le logiciel de simulation préalablement aux expériences (« à priori ») ou ajustés à des valeurs expérimentales (§1.3).

La première étape de l'étude consiste à développer une démarche optimale afin d'obtenir les valeurs de X_i , L_{eff} et K_{Born} permettant une simulation correcte de la filtration à volume constant. Ensuite, ces paramètres sont utilisés pour simuler une expérience de concentration volumique et **prédire** les concentrations du perméat et rétentat au cours de la nanofiltration. Aucune information expérimentale autre que la concentration initiale de l'effluent n'est utilisée dans ces simulations.

3.3.1 Simulation de filtration à volume constant

➤ Utilisation des bases de données à priori

La Figure 18 présente la prévision des TR ioniques en fonction de J_v pour les membranes Desal-5DK et NF-90 et la solution synthétique à pH naturel représentant l'effluent cible. X_m et L_{eff} sont utilisés « à priori » à partir de la base de données de Nanoflux® (la méthode de calcul de ces paramètres est décrite en [7]).

^{xviii} La densité de charge membranaire normalisée (X_i) correspond à la charge membranaire (X_m) normalisée par

$$\text{la force ionique (F.I.) de la solution : } X_i = \frac{X_m}{F.I.}$$

^{xix} La procédure expérimentale utilisée pour l'obtention de r_p est décrite dans la référence [37]

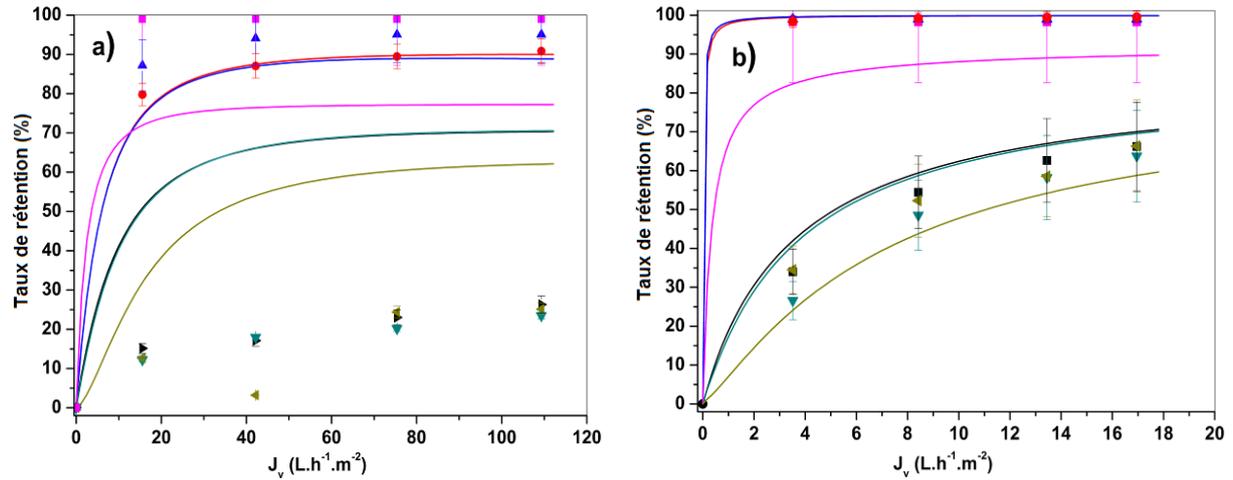


Figure 18 – TR en fonction de la densité de flux ($J_v - L.h^{-1}.m^{-2}$). X_i et L_{eff} à priori ; Prédiction/Données expérimentales : $\text{---}/\bullet$ Co^{2+} , $\text{---}/\blacktriangle$ Ni^{2+} , $\text{---}/\blacksquare$ SO_4^{2-} , $\text{---}/\blacktriangledown$ NO_3^- , $\text{---}/\blacktriangleleft$ NO_2^- et $\text{---}/\blacktriangleright$ Na^+ . ; a) Membrane Desal-5DK; pH = 6,2 ; $X_i = -0,346$; $L_{eff} = 20,145 \mu m$; $K_{Born} = 1$; $r_p = 0,44 \text{ nm}$, $L_p^0 = 8 (L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})$. Ecart : 8,5%. b) Membrane NF-90; pH = 6,2 ; $X_i = 0,047$; $L_{eff} = 36,90 \mu m$, $K_{Born} = 1$; $r_p = 0,42 \text{ nm}$, $L_p^0 = 5,76 (L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})$. Ecart : 1,8 %.

Une densité de charge membranaire négative pour la membrane Desal-5DK et positive pour la membrane NF-90 sont respectivement calculées. Pour la membrane Desal-5DK, bien que les TR des ions divalents soient relativement similaires aux valeurs expérimentales, les TR des espèces monovalents sont très surestimés. A l'exception de l'ion SO_4^{2-} , la prédiction des TR ionique de la membrane NF-90 est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les écarts^{xx} entre simulations et résultats expérimentaux sont de respectivement 8,5 et 1,76 % pour la membrane Desal-5DK et NF-90.

Bien que la valeur de l'écart soit relativement réduite pour la membrane NF-90, la charge positive proposée ne sera pas retenue dans la suite des études. Des références concernant la valeur de X_i de la membrane NF-90 dans le cadre du modèle EHET et pour un milieu concentré en sels monovalents n'ont pas pu être obtenues. Mais, la majorité des données disponibles, obtenues à partir de mesures de potentiel zeta (effectuées en milieu dilué), indiquent une charge membranaire négative au pH étudié [44].

^{xx} l'écart entre résultats expérimentaux et simulation est calculé par :

$$Ecart = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (TR_{calculé,i} - TR_{observé,i})^2}{N}}$$

, où N correspond au nombre de points expérimentaux et $TR_{calculé}$ et $TR_{observé}$ sont respectivement des TR simulés par Nanoflux[®] et obtenus expérimentalement.

➤ Ajustement aux résultats expérimentaux

Nanoflux[®] permet des modifications manuelles des valeurs de K_{Born} correspondant à chaque composant et est capable d'ajuster automatiquement X_i et L_{eff} de façon que l'écart entre les résultats expérimentaux et les prévisions de la simulation soit le plus faible possible.

La Figure 19 présente les simulations des T.R en fonction de J_v pour X_i , L_{eff} et K_{Born} ajustés aux TR obtenus lors de la filtration de la solution simulant l'effluent cible à pH neutre. Dans ce cas, l'ajustement des trois paramètres est fait en deux étapes. Après un premier ajustement automatique de X_i et L_{eff} , K_{Born} est manuellement modifié afin de corriger des éventuels désaccords entre simulation et résultats expérimentaux.

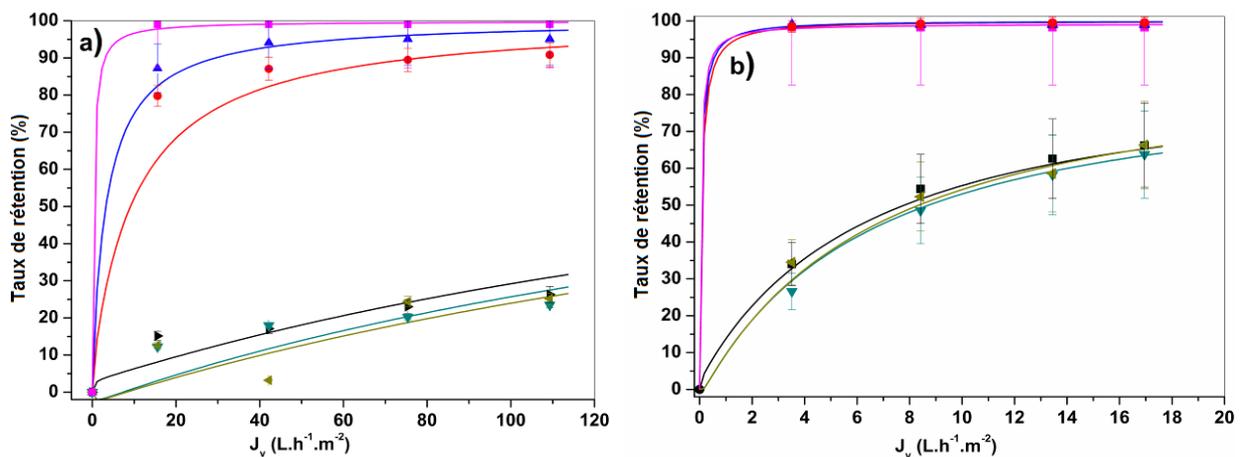


Figure 19 – TR en fonction de la densité de flux ($J_v - \text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). **Ajustement à l'effluent** ; Préviation/Données expérimentales : $\text{---}/\bullet$ Co^{2+} , $\text{---}/\blacktriangle$ Ni^{2+} , $\text{---}/\blacksquare$ SO_4^{2-} , $\text{---}/\blacktriangledown$ NO_3^- , $\text{---}/\blacktriangleleft$ NO_2^- et $\text{---}/\blacktriangleright$ Na^+ . a) Membrane Desal 5-DK ; pH = 6,2 ; $X_i = -0,063$; $L_{\text{eff}} = 0,661 \mu\text{m}$; K_{Born} présentés au Tableau 17 ; $r_p = 0,44 \text{ nm}$, $L_p^0 = 8 (\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1})$; Ecart : 1,2%. b) Membrane NF-90 ; pH = 6,2 ; $X_i = -0,04$; $L_{\text{eff}} = 21,06 \mu\text{m}$, K_{Born} présentés au Tableau 17 ; $r_p = 0,42 \text{ nm}$, $L_p^0 = 5,7 (\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1})$; Ecart : 0,4%.

Pour la membrane Desal-5DK, la réduction des valeurs de X_i et L_{eff} (de -0,346 à -0,063 et de 20,145 à 0,661 μm) permet d'obtenir une meilleure prédiction des TR des espèces monovalentes. Pour la membrane NF-90, le changement de signe de X_i (de 0,047 vers -0,04) et une légère diminution de L_{eff} (36,90 vers 21,06 μm) conduit à un excellent accord entre prédiction et valeurs expérimentales. Dans les deux cas, la réduction des TR des espèces divalentes est évitée par la modification des K_{Born} (présentés au Tableau 17).

Tableau 17 – Valeur du paramètre K_{Born} ajustée à l'effluent à pH naturel.

Ion	Desal-5DK	NF-90
Na^+	0,3237	0,4000
Co^{2+}	0,0600	0,0026
Ni^{2+}	0,0022	0,0022
NO_3^-	0,8000	0,8000
SO_4^{2-}	0,0080	0,0035
NO_2^-	0,5500	0,5000

L'ajustement X_i et L_{eff} , K_{Born} aux résultats expérimentaux des membranes Desal-5DK et NF-90 améliore les simulations effectués par Nanoflux® (écarts réduits de 8,5 à 1,17 % et de 1,8 à 0,4 %, respectivement) mais élimine le caractère prévisionnel du logiciel. En plus, la caractérisation des membranes est réalisée à travers une procédure qui nécessite un nombre élevé d'expériences et un grand effort analytique.

➤ **Ajustement aux résultats expérimentaux de la filtration d'une solution chargée en NaNO_3**

Plus de 96% de l'effluent à traiter est composé par le sel NaNO_3 . Il semble cohérent que les valeurs X_i et L_{eff} obtenues à partir de l'ajustement aux TR expérimentaux d'une solution de concentration similaire en NaNO_3 pourraient être utilisés pour le calcul des TR de l'effluent. L'objectif est d'utiliser des TR expérimentaux d'une solution simple à deux ions (**facilement obtenus par des mesures conductivité**) pour calculer les TR de l'effluent (six ions).

La démarche expérimentale utilisée est la suivante :

- Pour chaque membrane étudiée, une expérience de filtration d'une solution de NaNO_3 à 0,6 M sans modification du pH a été conduite. Les conditions expérimentales détaillées sont présentées en § 2.5.
- Utilisant des valeurs de $K_{\text{Born,Na}^+} = 0,3237$ et $K_{\text{Born,NO}_3^-} = 0,6664$ (calculées au préalable en § 2.7), X_i et L_{eff} sont ajustés pour que l'écart entre les résultats expérimentaux et simulations soit le plus faible possible. Cette étape de l'ajustement est présentée en annexe 5.
- Disposant de X_i et L_{eff} obtenus dans l'étape précédente, ainsi que les valeurs de K_{born} des autres ions, les TR de l'effluent peuvent alors être calculés.

La Figure 20 présente l'évolution des TR calculés en fonction de J_v , à partir de la méthode décrite auparavant, pour l'effluent à pH neutre.

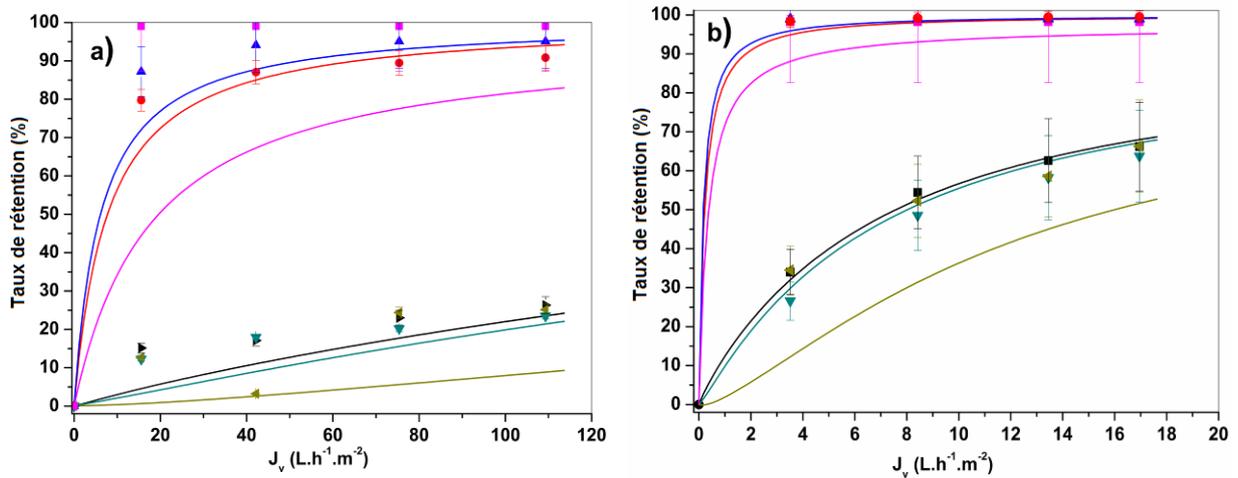


Figure 20 – TR en fonction de la densité de flux ($J_v - L.h^{-1}.m^{-2}$) ; **Ajustement à la solution de $NaNO_3$** ; Préviation/Données expérimentales : —/● Co^{2+} , —/▲ Ni^{2+} , —/■ SO_4^{2-} , —/▼ NO_3^- , —/◀ NO_2^- et —/▶ Na^+ . a) Membrane Desal 5-DK ; pH = 6,2 ; $X_i = -0,082$; $L_{eff} = 0,374 \mu m$; K_{Bom} présentés au Tableau 19 ; $r_p = 0,44 nm$, $L_p^0 8 (L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})$; Ecart : 2,4%. b) Membrane NF-90 ; pH = 6,2 ; $X_i = -0,09$; $L_{eff} = 12,406 \mu m$; K_{Bom} présentés au Tableau 19 ; $r_p = 0,42 nm$, $L_p^0 5,76 (L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})$; Ecart : 2,3%.

Pour les deux membranes, les prévisions des TR obtenues à partir de la solution de $NaNO_3$ sont similaires (mis à part le cas de l'anion SO_4^{2-}) aux valeurs obtenues avec l'ajustement à l'effluent synthétique et nettement améliorés en comparaison à des simulations utilisant la base de données du logiciel « à priori » (§1.3).

L'écart relativement proche entre simulation et résultats expérimentaux (Tableau 18) indique la cohérence de l'approximation utilisée pour le calcul de X_i et L_{eff} et révèle que dans le cas étudié, les espèces en état de trace (notamment les composants divalents avec 2% du total des espèces d'effluent) ne sont pas prépondérants dans les mécanismes contrôlant la rétention ionique. Cette conclusion est appuyée par des résultats similaires obtenus, par exemple, par Pages [45] lors de la simulation des TR d'une solution plus simple, composée par un mélange entre **un sel divalent** en état de trace ($MgSO_4$ à $2 \times 10^{-3} M$) et **un sel monovalent** dominant ($NaCl$ à $0,1 M$).

Tableau 18 – Valeurs des écarts calculées en fonction de la méthode d'ajustement.

Membrane	« A priori »	Effluent synthétique	$NaNO_3$
Desal-5DK	8,5 %	1,2 %	2,4 %
NF-90	1,8 %	0,4 %	2,3 %

En plus de la simplicité analytique, la méthode d'ajustement de X_i et L_{eff} aux résultats de TR d'une solution de NaNO_3 (Tableau 19) a l'avantage de fournir des paramètres physiques dont les valeurs sont physiquement significatives et cohérentes à la littérature.

Tableau 19 – Paramètres X_i et L_{eff} du modèle EHET ajustés à une solution de NaNO_3 à pH naturel.

Membrane	A priori		Effluent synthétique		NaNO_3	
	X_i	L_{eff} (μm)	X_i	L_{eff} (μm)	X_i	L_{eff} (μm)
Desal-5DK	-0,346	20,145	-0,063	0,661	-0,082	0,374
NF-90	0,047	36,90	-0,040	21,060	-0,090	12,406

Pour la membrane Desal-5DK, une faible valeur négative de X_i a également été obtenue par *Bowen* [41] lors de l'ajustement aux TR d'une **solution simple** concentrée en espèces monovalentes (Na^+ et Cl^-). La valeur réduite de X_i a été attribuée notamment à la prise en compte des effets d'exclusion diélectrique ($K_{\text{Born}} < 1$). Comme indiquée précédemment, la charge négative de la membrane NF-90 est en accord avec des valeurs indiqués par des mesures de potentiel Zeta [44]. Conformément à ce qui est décrit en §1.2.3, la densité de charges d'une membrane de NF est le résultat de deux contributions : une charge propre (liée à la dissociation de groupes fonctionnels présents à la surface membranaire) et une charge due à l'adsorption ionique sur ces sites (dissociés ou non). Les mesures de potentiel Zeta indiquent l'ensemble des deux contributions [46].

Les valeurs de L_{eff} des deux membranes sont également comparables à des valeurs disponibles dans la littérature. Par exemple, à partir de filtrations de solutions de glucose *Bargeman* [16] et *Richards* [47] ont obtenus des valeurs de 2,59 et 1,46 μm pour la membrane Desal-5DK. Plus généralement, *Bowen* [18] a caractérisé plusieurs membranes de NF en solutions de sels monovalents. Les valeurs de L_{eff} obtenues se situent dans l'intervalle entre 0,66 et 16 μm .

La procédure d'ajustement aux données expérimentales pour l'obtention de X_m et L_{eff} , décrite ci-dessus tente de compenser les effets qui ne sont pas pris en compte lorsque Nanoflux[®] utilise le modèle EHET pour calculer les TR. Considérant la complexité de la solution, les résultats révèlent une prévision raisonnablement bonne quand l'ajustement à la solution de NaNO_3 est utilisée pour le calcul des TR de l'effluent synthétique. Des simulations numériques plus proches des valeurs expérimentales, notamment pour les ions SO_4^{2-} et NO_2^- seraient obtenues par l'ajustement du K_{Born} de **ces ions** (Tableau 20). Des exemples pour les membranes étudiées sont présentés à la Figure 21.

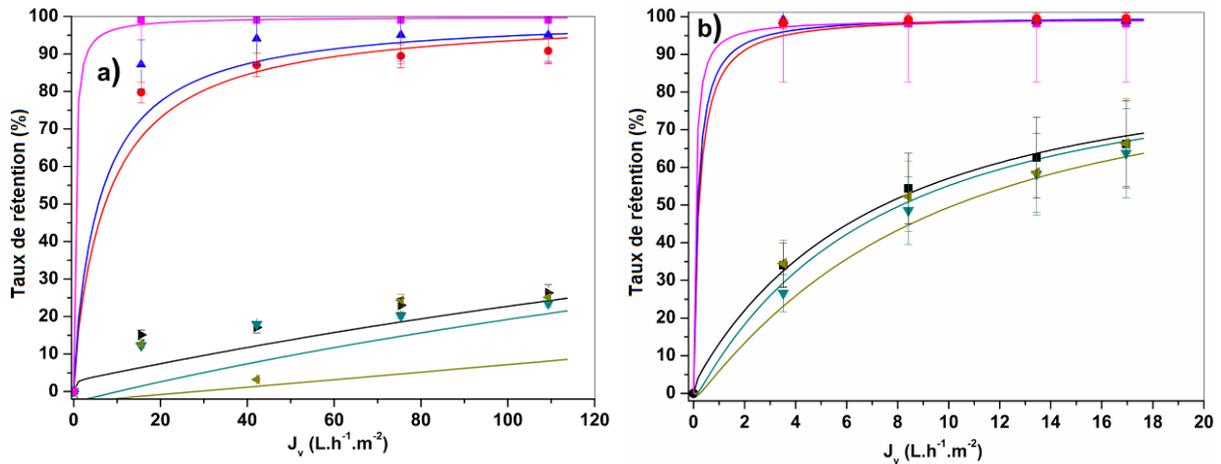


Figure 21 – TR en fonction de la densité de flux ($J_v - L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) ; X_i et L_{eff} ajustés à la solution de $NaNO_3$, K_{Born} ajusté à l'effluent. Prédiction/Données expérimentales : —/● Co^{2+} , —/▲ Ni^{2+} , —/■ SO_4^{2-} , —/▼ NO_3^- , —/◀ NO_2^- et —/▶ Na^+ : a) Membrane Desal 5-DK ; pH = 6,2 ; $X_i = -0,082$; $L_{eff} = 0,374 \mu m$; $K_{Born} SO_4^{2-} = 0,0045$; $r_p = 0,44 nm$, $L_p^0 8 (L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1})$; Ecart SO_4^{2-} : 0,60% ; $K_{Born} NO_2^- = 0,38$; Ecart NO_2^- : 6,01%. b) Membrane NF-90 ; pH = 6,2 ; $X_i = -0,090$; $L_{eff} = 12,406 \mu m$; $K_{Born} SO_4^{2-} = 0,05$; $r_p = 0,42 nm$, $L_p^0 5,76 (L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1})$; Ecart SO_4^{2-} : 1,56% ; $K_{Born} NO_2^- = 0,48$; Ecart NO_2^- : 5,95%.

Tableau 20 – Comparaison entre les valeurs de $K_{Born,SO_4^{2-}}$ calculées et ajustées à l'effluent.

Paramètre	Anion			
	SO_4^{2-}		NO_2^-	
	Desal 5-DK	NF-90	Desal 5-DK	NF-90
K_{Born} calculé	0,2281	0,2281	0,6469	0,6469
Ecart	30,8%	6,9%	13,8%	15,6%
K_{Born} ajusté	0,0045	0,05	0,38	0,48
Ecart	0,6%	1,6%	6,0%	5,9%

L'ajustement du K_{Born} des ions SO_4^{2-} et NO_2^- réduit fortement l'écart entre résultats expérimentaux et simulations. Néanmoins, il n'est pas justifiable d'un point de vue physique si seulement les effets d'exclusion de Born sont considérés. En effet, la valeur de la constante diélectrique à l'intérieur des pores calculée (Eq. II 34) à partir des valeurs de K_{Born} présentées au Tableau 20 est de l'ordre de 25. Or, les valeurs généralement acceptées pour des membranes de NF se situent entre 42 et 63 [19]. Ainsi, pour l'obtention de paramètres physiquement significatifs, d'autres phénomènes comme la spéciation des ions (§ 3.1) et les effets de charge d'image (§ 1.2.1) doivent être prises en compte.

Des calculs de spéciation indiquent que l'ion SO_4^{2-} est en grande partie (55 %, à pH 6, voir Figure 12) sous la forme du complexe NaSO_4^- dans l'effluent en étude (les ions métalliques sont presque entièrement sous la forme Co^{2+} et Ni^{2+}). Pourtant, lors des calculs des TR, la spéciation des ions a été négligée. Ce choix étant motivé par la difficulté de l'obtention du rayon ionique correspondant aux différentes espèces et du coefficient de diffusion respectif nécessaires pour les simulations.

L'importance des effets de charge d'image pour la réjection des composés divalents (**en solution simple**) est également mise en évidence par d'autres auteurs comme *Bouranene et al* [13] et *Szymczyk et Fievet* [19]. Similairement aux effets de Born, les effets de charge d'image contribuent à une exclusion des co/contre-ions à l'interface solution/membrane. La réduction du nombre d'ions dans cette région peut modifier la densité de charge membranaire (par la réduction de l'écrantage de la charge propre de la membrane et la réduction de l'adsorption ionique) et, par voie de conséquence, contribuer à une augmentation (ou une réduction dans certains cas) de la rétention due aux effets électriques. Malgré ce raisonnement, il est difficile d'établir avec certitude la raison pour laquelle ces effets de charge d'image seraient importants pour le calcul des TR des ions SO_4^{2-} et NO_2^- mais accessoires dans le cas des autres ions.

➤ **Prévision des TR ioniques de l'effluent à pH acide**

Les TR de la **solution acide** représentant l'effluent cible ont également été simulés. L'objectif est de comparer les résultats obtenus expérimentalement à ceux calculés avec la prise en compte des K_{Born} des ions ainsi que X_i et L_{eff} obtenus par l'ajustement à la solution de NaNO_3 à **pH neutre**. Les résultats sont présentés dans la Figure 22.

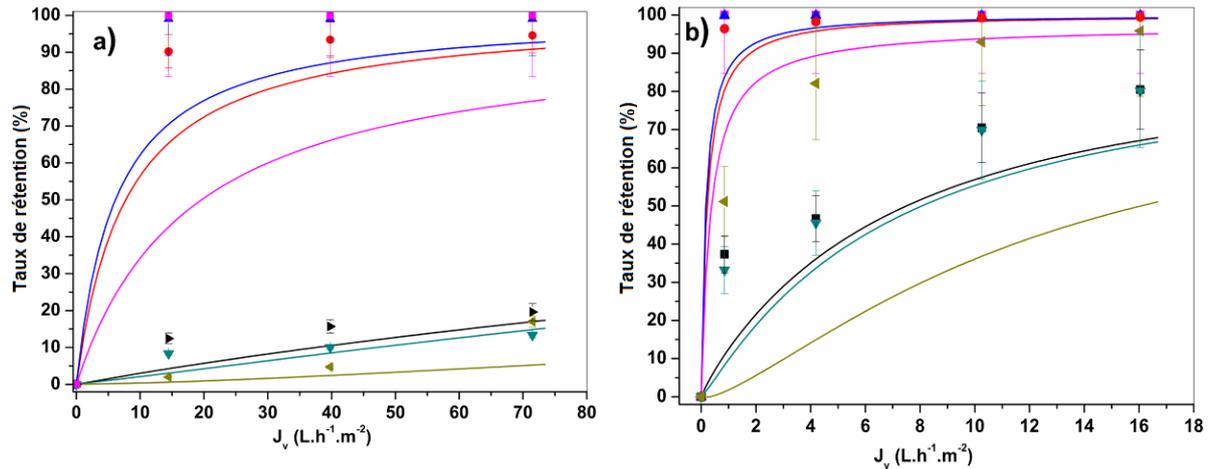


Figure 22 – TR en fonction de la densité de flux ($J_v - \text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$); **Simulations à pH acide**. Prévission/Données expérimentales: -/● Co^{2+} , -/▲ Ni^{2+} , -/■ SO_4^{2-} , -/▼ NO_3^- , -/◄ NO_2^- et -/■ Na^+ . a) Membrane Desal-5DK ; pH = 3,2 ; Ajustement à la solution de NaNO_3 : $X_i = -0,082$; $L_{\text{eff}} = 0,374 \mu\text{m}$; $r_p = 0,44 \text{ nm}$, $L_p^0 = 7,8 (\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1})$; Ecart : 5,94 %. b) Membrane Dow NF-90 ; pH = 3,8 ; Ajustement à la solution de NaNO_3 : $X_i = -0,09$; $L_{\text{eff}} = 12,406 \mu\text{m}$; $r_p = 0,42 \text{ nm}$, $L_p^0 = 5,7 (\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1})$; Ecart : 7,4 %.

Les TR prévus par Nanoflux avec cette méthode de calcul ne présentent pas un bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement. Les écarts entre prévisions et données expérimentaux sont plus importants, d'environ 6 et 7,5 % pour la membrane Desal-5DK et NF-90, respectivement. Il semble clair, alors, que l'utilisation de X_i et L_{eff} ajustés à une solution acide de NaNO_3 pourrait améliorer la qualité de la simulation.

3.3.2 Simulation de la filtration en concentration volumique

Les valeurs de X_i et L_{eff} obtenus à partir de la démarche détaillée à la section précédente ont été utilisées pour simuler la NF en concentration volumique de la solution cible. Le mode opératoire est décrit en § 2.7 et à l'annexe 4. Les valeurs de la perméabilité (L_p) calculées par simulation sont comparées aux résultats expérimentaux à la Figure 23.

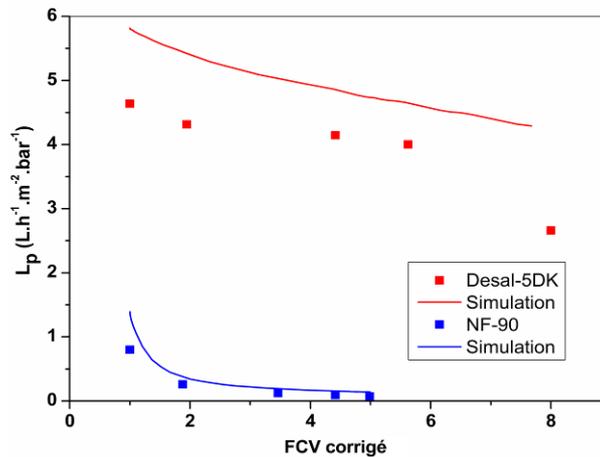


Figure 23 – Comparaison entre la simulation et les résultats expérimentaux de la variation de L_p en fonction du FCV. Valeurs expérimentales/Simulation Nanoflux[®] : membrane Desal-5DK (■/—) et membrane NF-90 (■/—).

Globalement, un bon accord est obtenu pour les deux membranes étudiées et la tendance de réduction de L_p au cours de l'expérience est correctement simulée. Les valeurs calculées par Nanoflux[®] sont légèrement surestimées pour les membranes Desal-5DK et NF-90.

La simulation des TR ioniques en fonction du FCV pour les membranes Desal-5DK et NF-90 est présentée à la Figure 24 et détaillés pour les ions Ni^{2+} et Co^{2+} à la Figure 25.

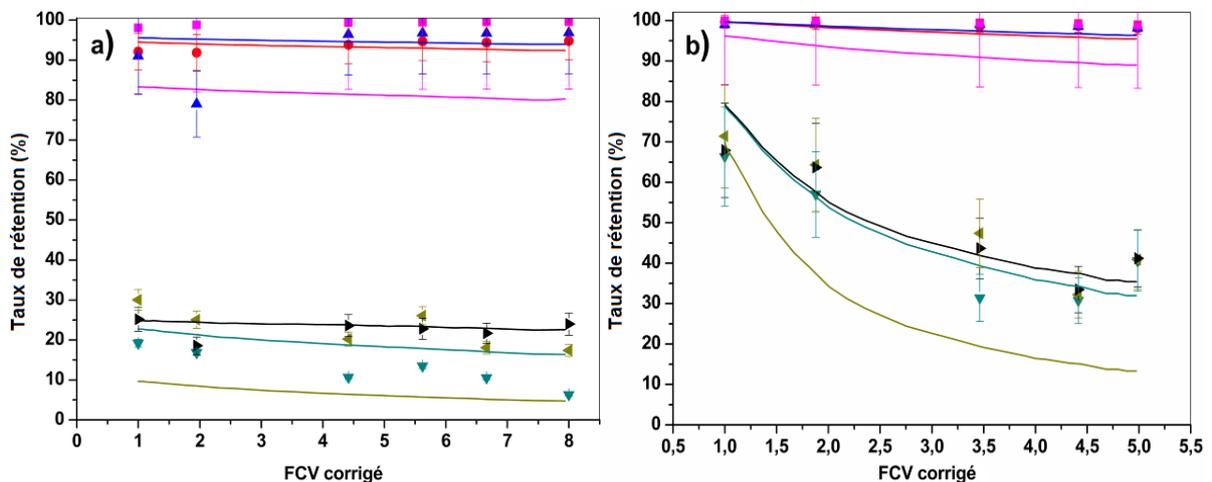


Figure 24 – TR ionique en fonction du FCV corrigé; **Ajustement à la solution de $NaNO_3$** ; Simulation Nanoflux[®]/Données expérimentales : Co^{2+} (—/●), Ni^{2+} (—/▲), SO_4^{2-} (—/■), NO_3^- (—/▼), NO_2^- —/◄ et Na^+ —/►. a) Membrane Desal-5DK ; pH = 6,4 $X_i = -0,082$; $L_{eff} = 0,374 \mu m$; K_{Borm} calculés ; r_p 0,44 nm, L_p^0 8,1 ($L \cdot h^{-1} \cdot m^2 \cdot bar^{-1}$) ; b) Membrane NF-90 ; pH = 6,2 ; $X_i = -0,090$; $L_{eff} = 12,406 \mu m$; K_{Borm} calculés ; $r_p = 0,42$ nm, L_p^0 5,76 ($L \cdot h^{-1} \cdot m^2 \cdot bar^{-1}$).

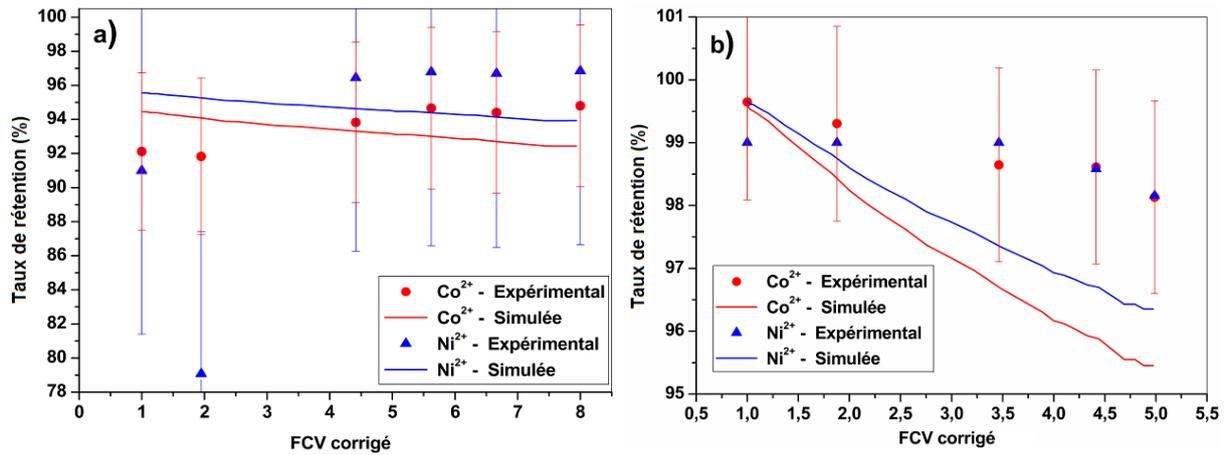


Figure 25 – TR des cations divalents en fonction du FCV corrigé; **Ajustement à la solution de NaNO₃**; Simulation Nanoflux®/Données expérimentales : Co²⁺ (—/●), Ni²⁺ (—/▲). a) Membrane Desal-5DK ; b) Membrane NF-90.

Les prévisions des TR ioniques présentés par la membrane Desal-5DK sont cohérentes aux résultats expérimentaux pour tous les ions, sauf pour SO₄²⁻ et NO₂⁻ où les TR sont sous-estimés. Les valeurs des TR calculées pour le Co²⁺ et Ni²⁺ présentent un écart de respectivement 1,9 et 3,0% par rapport aux valeurs expérimentales.

La tendance de la réduction des TR vérifiée pour les ions monovalents avec la membrane NF-90 est correctement simulée, malgré une augmentation de l'écart entre la simulation et les résultats expérimentaux avec l'augmentation du FCV. Concernant les cations divalents, ceux-ci, retenus à presque 99% pendant la durée de l'expérience de concentration volumique, sont bien simulés. L'écart entre les simulations et les résultats expérimentaux est de 1,9 % pour le Co²⁺ et 1,3 % pour le Ni²⁺.

Bien que la proportion des espèces divalentes dans l'effluent augmente (respectivement 20 et 15 % de la force ionique pour les membranes Desal-5DK et NF-90), l'approximation de considérer tout au long de la simulation une charge normalisée (X_i) fixe et déduite à partir du NaNO₃ semble être toujours valide. En effet, ceci équivaut à considérer la variation de la densité de charges comme étant proportionnelle à la variation de la force ionique de la solution. Cette approximation est justifiée par le modèle (ADS-AMF §1.2.3) utilisé pour décrire la formation des charges membranaires en solutions salines simples concentrées (voir Figure 26).

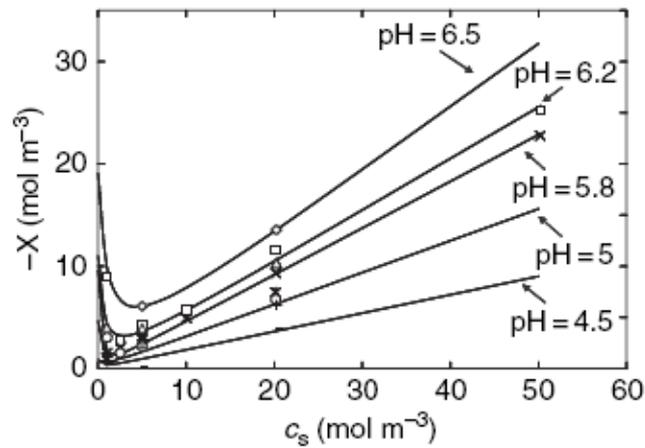
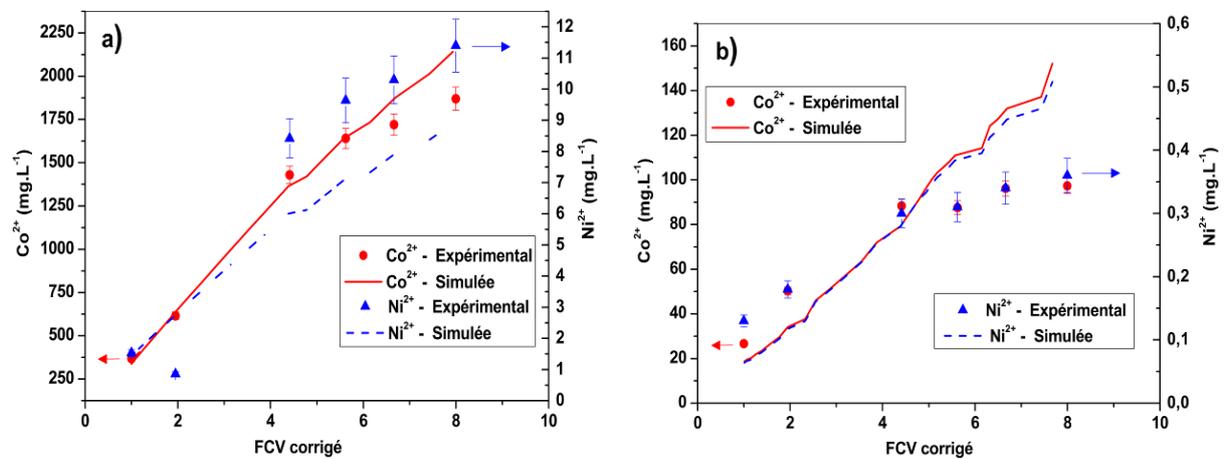


Figure 26 – Variation de la densité de charge membranaire en fonction de la concentration d'une solution de NaCl selon [33] pour une membrane du type Desal-5DK. \diamond pH = 6,5 ; \square pH = 6,2 ; Δ pH = 6,0 ; \times pH = 5,8 ; $*$ pH = 5,6 ; \circ pH = 5,3 ; $+$ pH = 5 ; $-$ pH = 4,5.

Les simulations permettent de suivre l'évolution de la concentration des cations divalents dans chacun des flux composant le système (alimentation, perméat instantané et perméat moyen). Celles-ci sont comparées aux résultats expérimentaux des membranes Desal5-DK et NF-90 en Figure 27 et Figure 28.



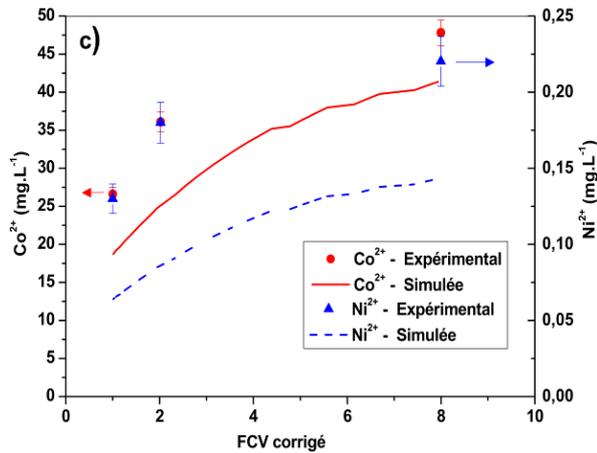


Figure 27 – Concentration des cations divalents en solution en fonction du FCV corrigé. **Membrane Desal-5DK**. Simulation Nanoflux[®]/Données expérimentales : —/● Co²⁺, - - -/▲ Ni²⁺. a) Rétentat ; b) Perméat instantané ; c) Perméat Moyen.

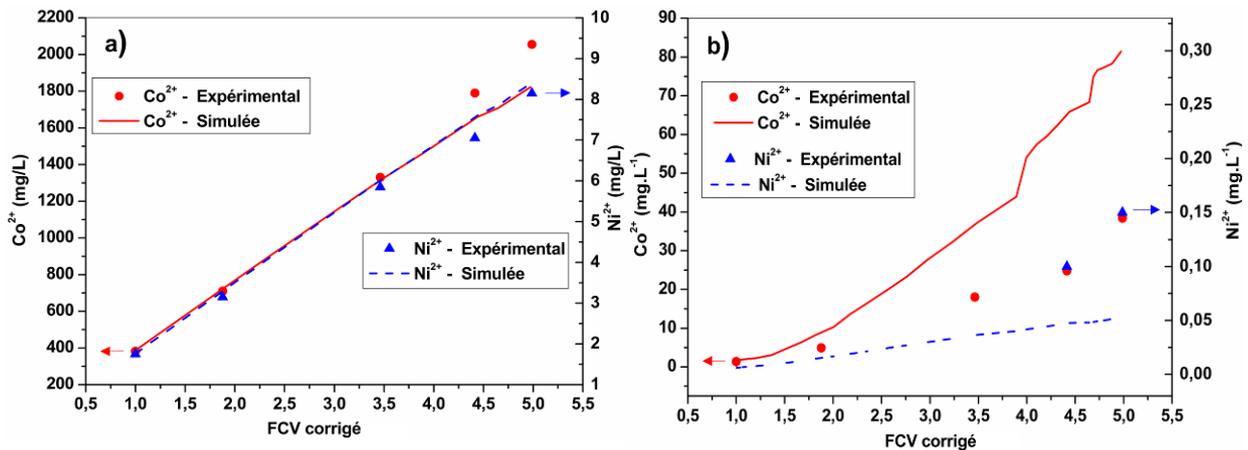


Figure 28 – Concentration des cations divalents en solution en fonction du FCV corrigé. **Membrane NF-90**. Simulation Nanoflux[®]/Données expérimentales : —/● Co²⁺, - - -/▲ Ni²⁺: a) Rétentat ; b) Perméat instantané ([Ni²⁺] < 0,1 mg.L⁻¹ pour FCV = 1, 1,8 et 3,5).

Le perméat instantané est mieux simulé pour le Co²⁺ avec la membrane Desal5-DK. Pour l'alimentation, une faible différence est observée pour des valeurs de FCV jusqu'à 6. Ceci rend possible une bonne prévision de la concentration du perméat moyen. En réalité, pour une valeur de FCV 6, plus de 85% du volume correspondant au perméat final a été récolté et les déviations entre simulation et résultats expérimentaux sur les FCV plus élevés auront un impact réduit pour la simulation de sa concentration. Les concentrations de l'ion Ni²⁺ suivent la même tendance mais sont sous estimées pour la simulation du perméat instantané.

Dans le cas de la membrane NF-90, la concentration du Ni^{2+} est au dessous de la limite de quantification de la technique analytique ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) dans le perméat instantané des FCV 1, 1,8 et 3,5. Ceci ne permet pas le suivi de la concentration de cet ion dans le perméat moyen au cours de la filtration. A la fin de l'expérience, la valeur prévue pour le Co^{2+} ($14,3 \text{ mg.L}^{-1}$) est deux fois supérieure à la valeur expérimentale (7 mg.L^{-1}).

3.3.3 Conclusions des simulations de la filtration

Les valeurs de TR ioniques sont convenablement simulées, pour l'effluent à pH naturel, par le modèle EHET contenant des coefficients de partition du type Born (calculés préalablement) et par l'utilisation de valeurs de l'épaisseur effective de la membrane (L_{eff}) et de densité de charge membranaire effective (X_i) obtenues à partir de l'ajustement aux TR expérimentaux pour une solution simple de NaNO_3 . L'écart entre simulation et résultats expérimentaux peut être réduit lorsque le coefficient de partition est ajusté. Enfin, il a été vérifié que des simulations pour les TR de l'effluent acidifié ne sont pas en bon accord avec les résultats expérimentaux lorsque des paramètres obtenus à pH naturel sont utilisés.

La tendance générale pour les simulations Nanoflux de la NF à concentration volumique est une bonne représentation de la fuite vers le perméat jusqu'à des FCV 4 ou 6, ce qui correspond à 75 ou 85 % du perméat total produit. Une bonne prévision de la composition du rétentat est alors obtenue. A des FCV plus élevés, la simulation de la fuite dans le perméat ne correspond plus aux résultats expérimentaux. Les simulations Nanoflux ont été capables de simuler d'une manière satisfaisante les valeurs de perméabilité pour les trois membranes ainsi que la réduction de cette valeur avec la concentration de la solution.

3.4. Application de la méthode à d'autres effluents d'intérêt nucléaire

En dehors du Ni^{2+} et du Co^{2+} , un effluent issu d'une unité de traitement d'effluents nucléaires peut contenir plusieurs radionucléides, parmi lesquels le ^{90}Sr et le ^{137}Cs . Pour ces deux éléments, la séparation par NF assistée par une complexation préalable avec des polymères a déjà fait l'objet d'études [48]. Il serait intéressant de vérifier les performances de la NF seule dans cette séparation, ainsi que d'évaluer la démarche prédictive développée dans les sections précédentes, pour une solution encore plus complexe (8 ions). Pour cela, une solution similaire à l'effluent cible contenant du Co^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Cs^+ , Na^+ , NO_3^- , NO_2^- et SO_4^{2-} (composition détaillé en § 2.4) a été filtrée à volume constant et en concentration volumique, suivant le mode opératoire décrit en § 2.5. Les résultats expérimentaux et simulations pour les TR sont présentés en Figure 29 - a) et b), respectivement.

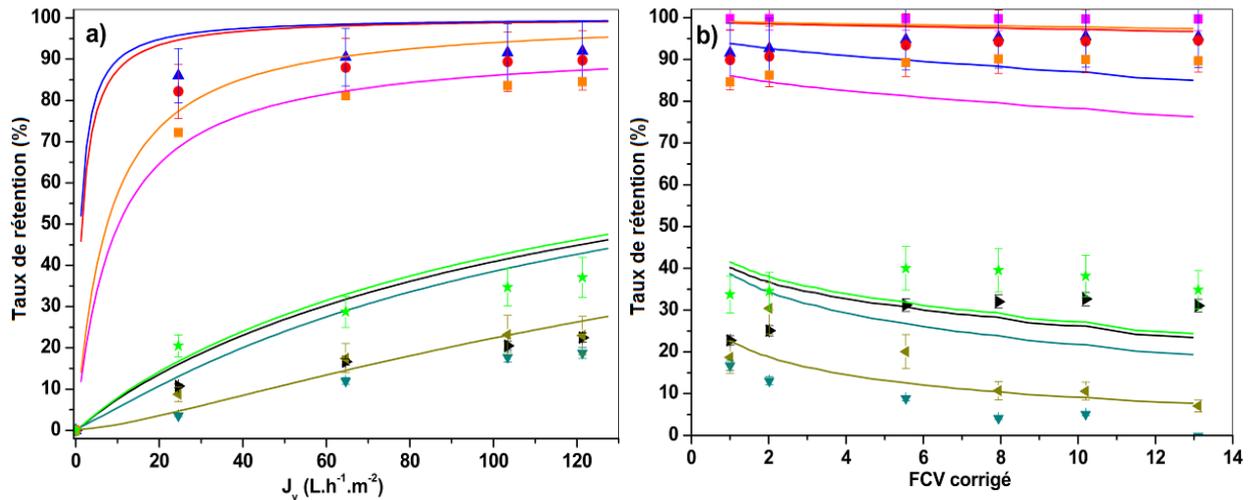


Figure 29 – Evolution du T.R au cours de la filtration de l'effluent à 8 ions. Membrane Desal5-DK ; pH = 6,3 ; **Ajustement à la solution de $NaNO_3$** : $X_i = -0,018$; $L_{eff} = 1,233 \mu m$; K_{Born} calculés ; r_p 0,44 nm, L_p^0 7,9 ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) ; Prédiction Nanoflux®/Données expérimentales (erreur détaillé en § 2.6): —/● Co^{2+} , —/▲ Ni^{2+} , —/■ SO_4^{2-} , —/▼ NO_3^- , —/◄ NO_2^- —/► Na^+ ; —/★ Cs^+ et —/■ Sr^{2+} . a) volume constant, écart = 2,3%; b) concentration volumique.

L'addition des deux ions à l'effluent n'altère pas significativement les TR expérimentaux observés précédemment par la membrane Desal-5DK (§ 3.2). A volume constant et J_v de $120 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$, les TR du Cs^+ et du Sr^{2+} se situent respectivement aux alentours de 40% et 85 %. Des TR similaires sont obtenus au cours de la filtration en concentration volumique. Les résultats de l'expérience sont détaillés en annexe 8 et résumés au Tableau 21. Ils confirment l'impossibilité de l'application de la NF pour une séparation sélective entre le Na^+ et le Cs^+ (d'où l'intérêt d'une étape préalable de complexation avec un polymère sélectif au Cs^+ , comme décrit dans la référence [48]), mais indiquent une bonne voie pour la séparation du Sr^{2+} . La démarche d'ajustement de X_i et L_{eff} aux résultats d'une solution de $NaNO_3$ a été moins performante pour cet effluent complexe. A volume constant ou en concentration volumique, une légère augmentation de l'écart entre simulations et résultats expérimentaux est observée. Cependant, malgré cette dérive, l'accord entre simulations et expérience reste toujours acceptable.

Tableau 21 – Résultats expérimentaux et de simulation numérique pour la filtration en concentration volumique de l'effluent à 8 ions. Membrane Desal-5DK, FCV 13*.

Ion	Effluent	Perméat moyen	Rétentat	TR expérimental	TR simulé
Co ²⁺	379 mg.L ⁻¹	63,5 mg.L ⁻¹	2310 mg.L ⁻¹	83,4%	95,6%
Ni ²⁺	19,75 mg.L ⁻¹	2,7 mg.L ⁻¹	123 mg.L ⁻¹	86,3%	80,2%
Na ⁺	14,2 g.L ⁻¹	1,2 g.L ⁻¹	2,5 g.L ⁻¹	13,8%	12,5%
Cs ⁺	16,25 mg.L ⁻¹	13,0 mg.L ⁻¹	30,7 mg.L ⁻¹	20,2%	13,3%
Sr ²⁺	11,6 mg.L ⁻¹	2,9 mg.L ⁻¹	62 mg.L ⁻¹	75,3%	96,5%
NO ₃ ⁻	40,0 g.L ⁻¹	3,6 g.L ⁻¹	4,6 g.L ⁻¹	8,0%	10,6%
NO ₂ ⁻	1,2 g.L ⁻¹	1,2 g.L ⁻¹	1,9 g.L ⁻¹	-3,4%	3,9%
SO ₄ ²⁻	2464,5 mg.L ⁻¹	14,5 mg.L ⁻¹	20732 mg.L ⁻¹	99,4%	64,9%

* Volume perméat moyen 8,7 L, Volume rétentat 0,7 L, Volume initial effluent 10,2 L. Les TR expérimentaux et simulés sont calculés par rapport à la concentration initiale de l'effluent et celle du perméat moyen à FCV13.

3.5. Limites de l'étape de nanofiltration dans le procédé et choix de la membrane

Les résultats obtenus dans les sections précédents permettent d'établir les limites de l'application de la NF dans le procédé. Il est clair que pour le traitement de l'effluent cible, un choix s'impose entre un fort taux de rétention associé à une faible productivité (cas de la membrane NF-90) et un taux de rétention moyennement élevé accompagné d'une productivité raisonnable (cas de la membrane Desal-5DK). Pour la suite du procédé, cette deuxième option a été choisie.

En choisissant une membrane dont la rétention n'est pas excessivement élevée, les problèmes de couche de polarisation et de colmatage sont évités. En effet, ces deux phénomènes sont les deux grands désavantages des procédés membranaires [49]. Dans le cadre de l'effluent industriel étudié, des techniques comme une opération à des flux tangentiels plus importants (pour la couche de polarisation) et des rétrolavages ou nettoyages avec des produits chimiques (pour le colmatage) peuvent être employés [11]. Cependant, dans le cas d'une application du procédé pour des solutions contenant des radionucléides, cette accumulation de matière à la surface de la membrane est plus problématique car elle est accompagnée d'une augmentation de la radioactivité dans la

cellule de filtration [48]. Ceci rendrait toute opération de nettoyage et/ou remplacement de la membrane plus compliquée. Une autre limitation du procédé qui n'a pas été abordée pour l'effluent étudié concerne la présence de matière organique dissoute. Cette dernière est très pénalisante pour la productivité du procédé dans la mesure où elle a la tendance de former des complexes (voire des colloïdes) avec des métaux divalents comme le Ni^{2+} et le Co^{2+} . En fonction de la taille et de l'agglomération de ces structures, la membrane risque d'être très fortement colmatée [11].

4. Conclusion des essais et simulations

Les résultats des expériences de NF signalent la possibilité de l'application de cette technique comme une étape de prétraitement dans le procédé conçu pour séparer les ions Ni^{2+} et Co^{2+} d'un effluent moyen issu de l'unité de traitement de la Hague.

Pour les essais en équilibre, plus de 99% des cations divalents en solution ont été retenus lors d'une nanofiltration sous une ΔP de 30 bar par la membrane NF-90. Une faible densité de flux moyen de perméat, de l'ordre de $20 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ est un désavantage de cette membrane. Pour la membrane Desal-5DK, des réductions sensibles des concentrations des cations divalents (en moyenne, 95% en Ni^{2+} et 90% en Co^{2+}) présents dans l'effluent ont été obtenues à une ΔP de 20 bar. Dans ces conditions, le débit de production du perméat est de l'ordre de $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. La membrane Desal-5DL a présenté les rejets ioniques les moins importants, en moyenne de 60% pour les ions divalents et 20-30% pour les espèces monovalents. Un flux moyen de perméat de $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ a été obtenu.

Pour les trois membranes étudiées, les essais en concentration volumique ont indiqué un taux de rétention des cations divalents approximativement constant, malgré l'augmentation de la concentration de l'effluent au cours de la filtration. En utilisant la membrane NF-90, une concentration de 5 fois dans le volume de l'effluent a été réalisé sans que l'effluent ne dépasse les normes de rejet chimiques. A la fin de l'expérience le débit de perméat produit est de $2 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Pour la membrane Desal-5DK, une concentration volumique de 8 fois a été effectuée. Le perméat est obtenu pour un débit à la fin de la filtration de $54 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Les valeurs de concentration de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ en Ni^{2+} et 50 mg.L^{-1} en Co^{2+} , sont conformes à la limite de rejection pour le Ni^{2+} mais pas pour le Co^{2+} (fixée à 10 mg.L^{-1}). Le choix entre taux de rétention ionique et productivité a conduit à l'utilisation de la membrane Desal-5DK pour la suite du procédé.

La réalisation des expériences de NF a été assistée par des simulations numériques. Celles-ci ont permis de choisir les conditions opératoires dans lesquelles la membrane aurait

un taux de rétention élevé pour les cations divalents tout en évitant le blocage des ses pores par la formation de précipités. En amont, une démarche expérimentale basée sur la simple mesure de la conductivité d'une solution de NaNO_3 a été développée. Associée au logiciel de simulation Nanoflux[®], cette démarche innovante a permis d'améliorer l'aspect prédictif des rétentions de solutions complexes proches de l'effluent réel et de simuler convenablement une expérience de concentration volumique.

5. Références bibliographiques

- [1] B. Cyna, G. Chagneau, G. Bablon, N. Tanghe, Two years of nanofiltration at the Mery-sur-Oise plant, France, *Desalination*, 147 (2002) 69-75.
- [2] P. Fievet, A. Szymczyk, Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane Characterisation of electrical properties of membrane pore walls, *CR. Chim.*, 5 (2002) 493-505.
- [3] P. Aimar;, P. Bacchin;, A. Maurel, Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : mécanismes de transfert, in: *Techniques de l'ingénieur*, 2010.
- [4] Y. Lanteri, Transport à travers des membranes de nanofiltration - caractérisation des propriétés électriques et diélectriques, Thèse de l'Université de Franche-Comte, 2009.
- [5] X. Lefebvre, Etude des modèles de transfert en nanofiltration. Application du modèle hybride basé sur les équations de Nernst-Planck étendues par le développement du logiciel de simulation "Nanoflux", Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Montpellier 2, 2003.
- [6] H. Chmiel, X. Lefebvre, V. Mavrov, M. Noronha, J. Palmeri, Chapter 109: Computer simulation of Nanofiltration, *Membranes and processes*, American Scientific Publishers, 2005.
- [7] X. Lefebvre, J. Palmeri, J. Sandeaux, R. Sandeaux, P. David, B. Maleyre, C. Guizard, P. Amblard, J.F. Diaz, B. Lamaze, Nanofiltration modeling: a comparative study of the salt filtration performance of a charged ceramic membrane and an organic nanofilter using the computer simulation program NANOFLUX, *Sep. Purif. Technol.*, 32 (2003) 117-126.
- [8] A. Maurel, Desalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce, Editions Tec et Doc, Paris, 2001.
- [9] E.M.V. Hoek, M. Elimelech, Cake-enhanced concentration polarization: A new fouling mechanism for salt-rejecting membranes, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 5581-5588.
- [10] S. Shirazi, C.-J. Lin, D. Chen, Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review, *Desalination*, 250 (2010) 236-248.
- [11] A.I. Schäfer, N. Andritsos, A.J. Karabelas, E.M.V. Hoek, R. Schneider, M. Nyström, Fouling in Nanofiltration, in: T.D.W. A. I. Schäfer, A. G. Fane (Ed.) *Nanofiltration – Principles and Applications*, Elsevier, 2004, pp. 169-239.

- [12] I. Koyuncu, D. Topacik, Effect of organic ion on the separation of salts by nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 195 (2002) 247-263.
- [13] S. Bouranene, P. Fievet, A. Szymczyk, Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using the steric, electric and dielectric exclusion model, *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009) 3789-3798.
- [14] X. Lefebvre, J. Palmeri, P. David, Nanofiltration theory: An analytic approach for single salts, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 16811-16824.
- [15] W.R. Bowen, B. Cassey, P. Jones, D.L. Oatley, Modelling the performance of membrane nanofiltration - application to an industrially relevant separation, *J. Membr. Sci.*, 242 (2004) 211-220.
- [16] G. Bargeman, J.M. Vollenbroek, J. Straatsma, C. Schroen, R.M. Boom, Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *J. Membr. Sci.*, 247 (2005) 11-20.
- [17] A. Szymczyk, M. Sbai, P. Fievet, A. Vidonne, Transport properties and electrokinetic characterization of an amphoteric nanofilter, *Langmuir*, 22 (2006) 3910-3919.
- [18] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, Characterization and prediction of nanofiltration membrane performance - A general assessment, *Chem. Eng. Res. Des.*, 76 (1998) 885-893.
- [19] A. Szymczyk, N. Fatin-Rouge, P. Fievet, C. Ramseyer, A. Vidonne, Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts, *J. Membr. Sci.*, 287 (2007) 102-110.
- [20] X. Lefebvre, J. Palmeri, Nanofiltration theory: Good co-ion exclusion approximation for single salts, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 5525-5540.
- [21] A. Szymczyk, M. Sbai, P. Fievet, Analysis of the pressure-induced potential arising through composite membranes with selective surface layers, *Langmuir*, 21 (2005) 1818-1826.
- [22] P. Fievet, A. Szymczyk, C. Labbez, B. Aoubiza, C. Simon, A. Foissy, J. Pagetti, Determining the Zeta Potential of Porous Membranes Using Electrolyte Conductivity inside Pores, *J. Colloid Interf. Sci.*, 235 (2001) 383-390.
- [23] J. Palmeri, J. Sandeaux, R. Sandeaux, X. Lefebvre, P. David, C. Guizard, P. Amblard, J.F. Diaz, B. Lamaze, Modeling of multi-electrolyte transport in charged ceramic and organic nanofilters using the computer simulation program NanoFlux, *Desalination*, 147 (2002) 231-236.
- [24] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, R. Salut, Prediction of single salt rejection by NF membranes: An experimental methodology to assess physical parameters from membrane and streaming potentials, *Desalination*, 315 (2013) 37-45.
- [25] A. Szymczyk, H.C. Zhu, B. Balannec, Pressure-Driven Ionic Transport through Nanochannels with Inhomogenous Charge Distributions, *Langmuir*, 26 (2010) 1214-1220.
- [26] A. Szymczyk, P. Fievet, Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *J. Membr. Sci.*, 252 (2005) 77-88.
- [27] A.E. Yaroshchuk, Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, *Sep. Purif. Technol.*, 22-3 (2001) 143-158.

- [28] S. Bandini, D. Vezzani, Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 3303-3326.
- [29] A.E. Yaroshchuk, Dielectric exclusion of ions from membranes, *Adv. Colloid Interfac.*, 85 (2000) 193-230.
- [30] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes, *Chem. Eng. Sci.*, 66 (2011) 2823-2832.
- [31] R.P. Buck, Kinetics of bulk and interfacial ionic motion: microscopic bases and limits for the nernst—planck equation applied to membrane systems, *J. Membr. Sci.*, 17 (1984) 1-62.
- [32] A. Szymczyk, P. Fievet, S. Bandini, On the amphoteric behavior of Desal DK nanofiltration membranes at low salt concentrations, *J. Membr. Sci.*, 355 (2010) 60-68.
- [33] L. Bruni, S. Bandini, Studies on the role of site-binding and competitive adsorption in determining the charge of nanofiltration membranes, *Desalination*, 241 (2009) 315-330.
- [34] S. Bandini, Modelling the mechanism of charge formation in NF membranes: Theory and application, *J. Membr. Sci.*, 264 (2005) 75-86.
- [35] J. Palmeri, P. Blanc, A. Larbot, P. David, Theory of pressure-driven transport of neutral solutes and ions in porous ceramic nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 160 (1999) 141-170.
- [36] J. Palmeri, N.B. Amar, H. Saidani, A. Deratani, Process modeling of brackish and seawater nanofiltration, *Desalin. Water Treat.*, 9 (2009) 263-271.
- [37] N. Ben Amar, H. Saidani, A. Deratani, J. Palmeri, Effect of Temperature on the Transport of Water and Neutral Solutes across Nanofiltration Membranes, *Langmuir*, 23 (2007) 2937-2952.
- [38] C.D. M. Pontié, A. Gonidec, L. Stricot, A. Lhassani, H. Dach, P. Bourseau, P. Jaouen, Défluoruration des eaux par nanofiltration à grande échelle Thiadiaye (Sénégal), une première mondiale, *Journées Informations Eaux 2010*, 28-30 sept. 2010, Poitiers, France, (2010).
- [39] P. Eriksson, M. Kyburz, W. Pergande, NF membrane characteristics and evaluation for sea water processing applications, *Desalination*, 184 (2005) 281-294.
- [40] B. Van der Bruggen, M. Manttari, M. Nystrom, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review, *Sep. Purif. Technol.*, 63 (2008) 251-263.
- [41] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, Modelling the performance of membrane nanofiltration - critical assessment and model development, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 1121-1137.
- [42] P. Wang, A. Anderko, Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions, *Fluid Phase Equilibr.*, 186 (2001) 103-122.
- [43] J. Benavente, V. Silva, P. Pradanos, L. Palacio, A. Hernandez, G. Jonson, Comparison of the Volume Charge Density of Nanofiltration Membranes Obtained from Retention and Conductivity Experiments, *Langmuir*, 26 (2010) 11841-11849.
- [44] C. Harrison, Y. Le Gouellec, R. Cheng, A. Childress, Bench-Scale Testing of Nanofiltration for Seawater Desalination, *J. Environ. Eng.*, 133 (2007) 1004-1014.

- [45] N. Pages, A. Yaroshchuk, O. Gibert, J.L. Cortina, Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration. influence of aqueous phase composition, *Chem. Eng. Sci.*, 104 (2013) 8.
- [46] R. Takagi, M. Hori, K. Gotoh, M. Tagawa, M. Nakagaki, Donnan potential and [zeta]-potential of cellulose acetate membrane in aqueous sodium chloride solutions, *J. Membr. Sci.*, 170 (2000) 19-25.
- [47] L.A. Richards, B.S. Richards, B. Corry, A.I. Schäfer, Experimental Energy Barriers to Anions Transporting through Nanofiltration Membranes, *Environ. Sci. Technol.*, 47 (2013) 1968-1976.
- [48] G. Zakrzewska-Trznadel, Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste, *Desalination*, 321 (2013) 119-130.
- [49] E.N. Peleka, K.A. Matis, Water Separation Processes and Sustainability, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (2011) 421-430.

Chapitre III

L'étape de sorption

Le chapitre précédent démontre la pertinence du choix de la technique de NF comme étape de prétraitement dans le procédé. Bien que des séparations de plus de 99,9% aient été obtenues pour les cations divalents avec l'utilisation de la membrane NF-90, les faibles débits de production obtenus sont incompatibles avec l'utilisation de cette membrane dans le procédé. Le choix se porte alors sur la membrane Desal-5DK qui associe une forte réduction de la concentration de l'effluent synthétique avec une productivité convenable. Dans ce cas, le perméat issu de l'étape de NF ne contient plus que 52 mg.L⁻¹ en cobalt et 0,25 mg.L⁻¹ en nickel. Il est alors conforme aux normes de rejet en nickel (fixées à 0,5 mg.L⁻¹) mais pas en cobalt (fixées à 10 mg.L⁻¹). Une étape de finition est alors nécessaire.

Conformément à la discussion du chap. I, les procédés utilisant des matériaux solides capables de fixer les métaux lourds tels que le cobalt et le nickel sont les plus simples à mettre en œuvre et les plus robustes. Le matériau étudié pour la décontamination en métaux lourds de l'effluent synthétique prétraité par la NF est le feutre de carbone. Ce matériau est employé comme un support, à la surface duquel l'acide polyacrylique (PAA – [C₃H₄O₂]_n), un polymère chélatant très utilisé dans le traitement de solutions contenant des cations divalents, a été greffé chimiquement. La grande surface spécifique développée par ces fibres permet l'obtention d'un matériau contenant une haute densité de fonctions carboxyliques (COO⁻), dont la sélectivité vis-à-vis des cations divalents permet leur sorption même à faible concentration.

Jusqu'à présent, la capacité de sorption maximale des feutres de carbone greffés avec le PAA était faible : 0,7 mg de Cu²⁺ complexés par gramme de feutre de carbone [1]. Récemment, une nouvelle génération de feutres de carbone greffés avec le PAA a été développée. L'étude de ce matériau fait l'objet de ce chapitre et a pour principaux objectifs de:

- Caractériser physiquement et chimiquement le feutre de carbone non greffé vis-à-vis de ses propriétés structurelles et de sorption ;
- Déterminer l'impact du greffage du PAA sur les propriétés du feutre de carbone;
- Déterminer, parmi les feutres greffés et non greffé, l'adsorbant le plus adéquat pour utilisation dans le procédé étudié.

1. Revue bibliographie : Sorption sur feutres de carbone greffés

1.1. Généralités sur la sorption

La sorption est définie comme le processus de transfert d'ions ou molécules (**soluté**) d'une phase mobile (gaz ou liquide) vers une phase solide (**adsorbant**) [2]. Ce processus implique trois types de phénomènes, l'adsorption, l'échange ionique et la précipitation de surface (voir Figure 30).

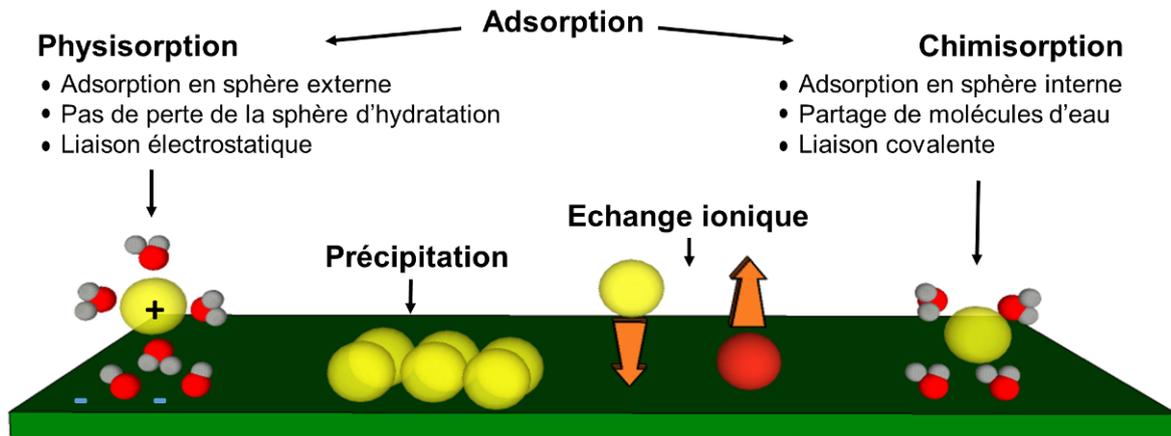


Figure 30 – Représentation schématique des mécanismes de la sorption. Adaptée de [3].

➤ Adsorption

L'adsorption comporte deux types de phénomènes, la chimisorption et la physisorption. La **physisorption** est caractérisée par l'**accumulation** des ions (ou molécules) en solution sur le sorbant. Ceux-ci sont retenus sur la phase solide par des **liaisons électrostatiques** sans perdre de molécules d'eau de la sphère d'hydratation (**complexes de sphère externe**). Ce type d'interaction est réversible, non spécifique et rapide [4]. La **chimisorption** au contraire, est caractérisée par la formation de **liaisons chimiques** (liaisons de coordination) entre l'adsorbant et les solutés. Ces derniers perdent au minimum une molécule d'eau de leur sphère d'hydratation pour former des complexes monodentates ou bidentates, selon qu'ils forment une ou deux liaisons avec l'adsorbant (**complexes de sphère interne**). Les mots coordination et complexation sont alors synonymes. Les liaisons de coordination sont généralement plus sélectives que les interactions électrostatiques qui interagissent indifféremment avec des cations de même charge [5].

➤ **Echange ionique**

Lors d'une réaction **d'échange ionique**, les cations ou les anions du solide sont **échangés** avec les cations ou les anions en solution de même charge. Des **liaisons électrostatiques** [6] ou des **liaisons de coordination** (cas des résines chélatantes [7]) entre les ions échangés et l'adsorbant sont mises en jeu.

➤ **Précipitation**

La précipitation correspond à la modification de la surface du solide par apparition d'une nouvelle phase [2]. Au cours de cette étude, la précipitation du soluté sera évitée par un contrôle du pH de la solution.

➤ **Description mathématique**

La sorption est décrite mathématiquement par l'équation suivante:

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{Eq III.1})$$

où

Q est la quantité de soluté sorbé par gramme d'adsorbant ou capacité de sorption (mmol.g^{-1} ou mg.g^{-1});

C la concentration du soluté dans la phase liquide à un temps donné (mol.L^{-1});

C_0 la concentration initiale du soluté dans la solution (mol.L^{-1});

V le volume d'effluent (L);

m la masse d'adsorbant (g).

On distingue classiquement les phénomènes hors équilibre (traduits sous forme de cinétique de sorption) et à l'équilibre thermodynamique à une température donnée (isotherme de sorption). A l'équilibre, dans l'équation III.1, les termes Q et C sont respectivement remplacés par Q_e et C_e .

1.2. La cinétique de la sorption

La sorption est considérée comme un processus se déroulant en plusieurs étapes consécutives [8]:

1 – le transport du soluté dans la solution (veine liquide);

- 2 – la diffusion du soluté à travers la couche liquide située autour du matériau adsorbant (couche diffuse);
- 3 – la diffusion du soluté dans la phase liquide interne aux pores du matériau (couche de Stern);
- 4 – l'adsorption/désorption du soluté de la surface du matériau par des réactions chimiques avec les sites actifs.

La Figure 31 représente les étapes précédentes lors de la sorption sur une surface chargée négativement.

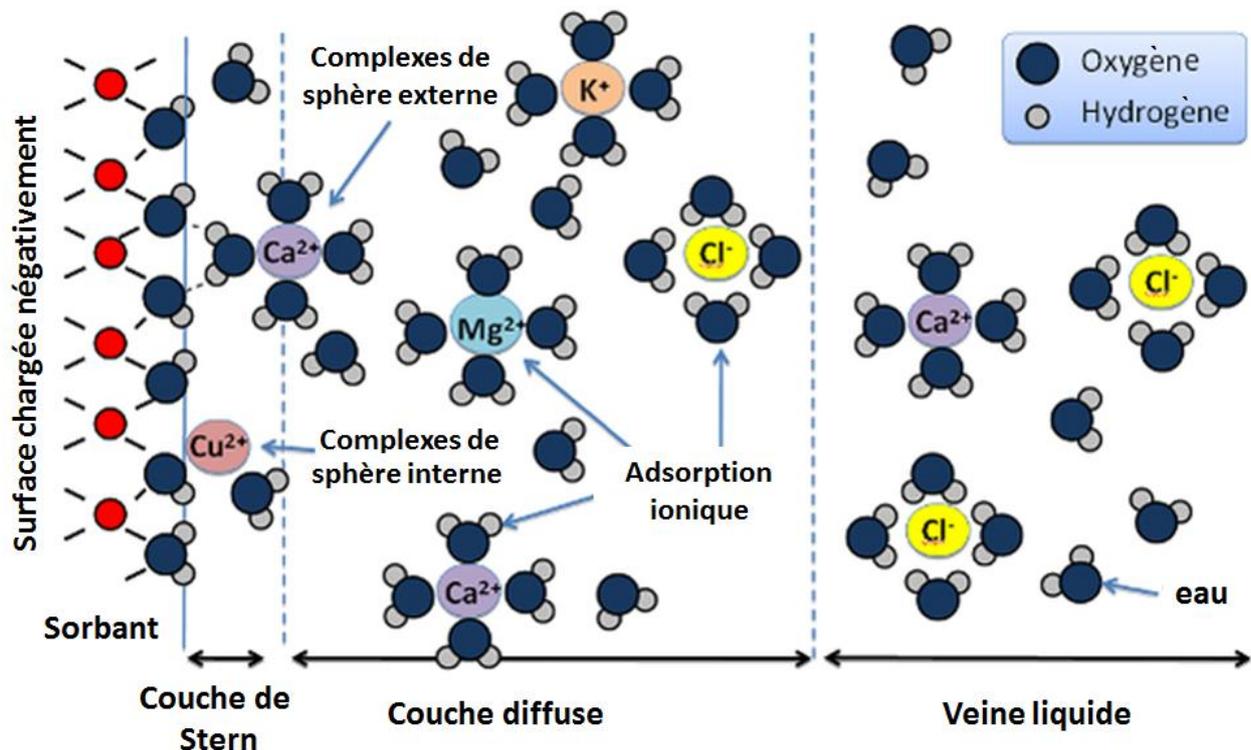


Figure 31 – Sorption d'un soluté sur une surface chargée négativement d'après [9] et [10].

Classiquement, l'agitation mécanique ou la circulation de la phase liquide réduisent les limitations dues à l'étape 1 (transport du soluté) [11]. Les résistances au transfert peuvent alors être considérées comme majoritairement associées aux étapes 2 à 4. Elles sont décrites notamment par des modèles de diffusion (**modèle de diffusion intraparticulaire**) ou d'adsorption/désorption (**modèles de pseudo-ordre**) [8]. Ces modèles sont développés dans le paragraphe suivant.

1.2.1 Modèle de diffusion

Le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [12] est très fréquemment appliqué pour la description de la cinétique de sorption des adsorbants poreux [13-14]. Ce modèle considère que la sorption d'un soluté est contrôlée par les étapes de diffusion (2 et 3) et suit l'équation suivante [11, 15] :

$$Q = k_{\text{diff}} \sqrt{t} + C^{\text{ste}} \quad (\text{Eq III.2})$$

Les graphes $Q = f(t^{0,5})$ obtenus à partir de l'équation III.2 (présentés à la Figure 32 pour la sorption du bleu de méthylène sur le charbon actif [14]) présentent une zone linéaire, associée à la diffusion intraparticulaire (étape 3). La pente de cette partie linéaire correspond à la constante de vitesse de la diffusion (k_{diff} , $\text{mol.kg}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$) et son extrapolation vers l'ordonnée (C^{ste}) est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite (couche de Stern, étape 2). Dans le cas d'une valeur de $C=0$, la cinétique de sorption est entièrement contrôlée par la diffusion intraparticulaire [16].

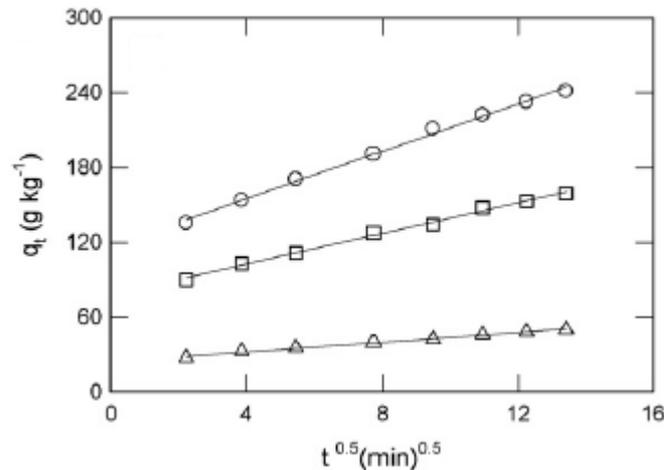


Figure 32 – Exemple de sorption contrôlée par l'étape de diffusion intraparticulaire [14].

1.2.2 Modèles de pseudo-ordre

La vitesse (v , $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) d'une réaction du type $A+B \rightarrow C+D$ est fonction de la concentration des réactifs :

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (\text{Eq III.3})$$

où k correspondⁱ à une constante de vitesse et a et b aux ordres de la réaction relatives à A et B , respectivement.

ⁱ L'unité de k varie en fonction de l'ordre de la réaction.

Un ordre global pour la réaction est défini par la somme a+b. Pour les réactions de sorption sur des solides, l'expression pseudo-ordre est utilisée [17]. Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre [18] et de pseudo-deuxième ordre [19] sont les plus utilisés pour décrire la sorption d'ions ou molécules organiques [8]. Les équations des différents modèles sont présentées au Tableau 22.

Tableau 22 – Modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.

Modèle	Forme différentielle	Forme linéaire
Pseudo-premier ordre	$\frac{dQ(t)}{dt} = k_1(Q_e - Q(t))$ (Eq III.4)	$\ln(Q_e - q(t)) = \ln Q_e - k_1 t$ (Eq III.5)
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{dQ(t)}{dt} = k_2(Q_e - Q(t))^2$ (Eq III.6)	$\frac{t}{Q(t)} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$ (Eq III.7)

Les paramètres k_1 et k_2 déterminent la vitesse à laquelle le système atteint l'équilibre [8]. Si les données expérimentales sont décrites par le modèle de pseudo-premier ordre, les paramètres k_1 et Q_e sont déterminés à partir de la pente et l'interception de l'ordonnée à l'origine du graphe de l'équation III. 5. Si le modèle de pseudo-deuxième ordre est applicable, k_2 et Q_e sont déterminés à partir de l'interception de l'ordonnée à l'origine et la pente de l'équation III.7.

Généralement, le modèle de pseudo-premier ordre est associé à la physisorption du soluté sur l'adsorbant et est correctement applicable pour les premiers instants de la sorption [20-21]. Au contraire, le modèle de pseudo-deuxième ordre est utilisé pour les réactions de chimisorption du soluté et peut être appliqué tout au long du processus de sorption [13, 21].

1.3. Modélisation de la sorption à l'équilibre

Lorsque la phase contenant le soluté est en contact avec l'adsorbant pendant un temps suffisamment long, les vitesses de sorption et désorption du soluté sur l'adsorbant deviennent équivalentes. Le système a alors atteint l'équilibre thermodynamique [22]. Dans ces conditions, la quantité d'espèces sorbées sur l'adsorbant (Q_e , mmol.g⁻¹) peut être liée à la concentration de l'espèce en solution (C_e , mmol.L⁻¹). A des température et valeurs de pH constantes, la relation $Q_e = f(C_e)$ est représentée graphiquement par une **isotherme de sorption**. En fonction de sa forme, une isotherme de sorption peut être classée en quatre

groupes. Celles du « groupe L » sont les plus courantes pour l'étude de la sorption de métaux en solution. Leur principale caractéristique est la diminution du rapport Q_e/C_e lorsque la concentration du soluté augmente [2]. Les isothermes du groupe L sont divisées en deux types en fonction de la présence ou non d'un plateau (voir Figure 33). Dans le premier cas, il est possible de déterminer une capacité de sorption maximale du solide (Q_{max}). Au contraire, si la courbe n'atteint pas un plateau, la capacité de sorption du solide ne peut pas être déterminée [2].

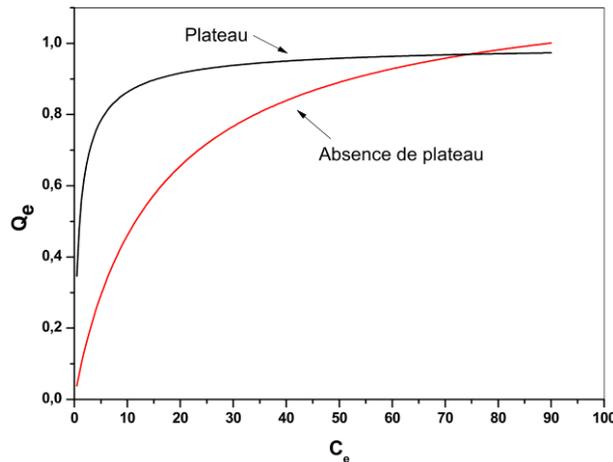


Figure 33 – Exemple d'isothermes d'adsorption du groupe L, adapté de [2]

Il existe dans la littérature un grand nombre de modèles qui permettent de décrire mathématiquement les isothermes du type L [22]. Parmi eux, les isothermes de Langmuir et Freundlich ainsi que le modèle du coefficient de distribution (K_d) sont des **modèles empiriques** couramment utilisés pour l'étude de la sorption de cations métalliques sur feutres de carbone et charbons actifs en général [22-25]. Ces modèles sont présentés ci-dessous.

1.3.1 Modèles empiriques

➤ Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir [26] caractérise souvent la sorption sur les matériaux poreux. Ce modèle suppose que la sorption est faite progressivement par **une seule couche** d'espèces à la surface de l'adsorbant. Une **capacité maximale de sorption** (Q_{max}) est alors définie. La sorption se produit sur un nombre défini (fixe) de sites spécifiques qui doivent être équivalents et posséder la **même énergie de sorption**. En plus, les molécules sorbées n'interagissent pas entre elles (inclus l'encombrement stérique) [22].

L'isotherme de Langmuir est donnée par [2]:

$$Q_e = Q_{\max} \frac{L C_e}{1 + L C_e} \quad (\text{Eq III.8})$$

où :

Q_e représente la quantité de cations adsorbés sur le feutre de carbone (mmol.g^{-1}) ;

Q_{\max} la capacité d'adsorption maximale du solide (mmol.g^{-1}) ;

C_{eq} la concentration de l'espèce à l'équilibre (mmol.L^{-1}) ;

L la constante liée à l'affinité du soluté par l'adsorbant (L.mmol^{-1}).

Les différentes formes de linéarisation qui permettent, dans la majeure partie des cas, de calculer les coefficients de l'équation de Langmuir sont présentées au Tableau 23 [22].

Tableau 23 – Linéarisations de l'isotherme de Langmuir.

Linéarisation	Représentation	Equation
$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{L Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$	$\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$	(Eq III.9)
$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{L Q_{\max} C_e}$	$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$	(Eq III.10)
$Q_e = Q_{\max} - \frac{Q_e}{L C_e}$	$Q_e = f\left(\frac{Q_e}{L C_e}\right)$	(Eq III.11)
$\frac{Q_e}{C_e} = L Q_{\max} - L Q_e$	$\frac{Q_e}{C_e} = f(Q_e)$	(Eq III.12)

Le modèle de Langmuir est vérifié si les représentations graphiques des équations III.9 à III.12 correspondent à des droites (coefficient de corrélation R^2 proche de 1).

➤ Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich [27] est fréquemment utilisée pour décrire la sorption des surfaces hétérogènes, notamment celles des composés organiques ou du charbon actif [22].

Ce modèle admet que **différents types de groupes fonctionnels** sont impliqués dans la sorption et que celle-ci peut être réversible et sous forme de **plusieurs couches** (multicouche). Lors de la sorption, les sites possédant une forte énergie de liaison sont occupés les premiers et une **capacité maximale de sorption n'est pas observable** [22].

L'équation de l'isotherme de Freundlich est la suivante [2]:

$$Q_e = FC_e^n \quad (\text{Eq III.13})$$

Les constantes de Freundlich F ($L \cdot g^{-1}$) et n (adimensionnel) sont déterminées par la linéarisation de l'équation III.13 :

$$\log Q_e = \log F + n \log C_e \quad (\text{Eq III.14})$$

où $\log F$ est obtenu par l'ordonnée à l'origine et n par la pente de la représentation graphique.

Bien que certains auteurs associent une valeur $n > 1$ à la chimisorption et $n < 1$ à la physisorption [22], l'isotherme de Freundlich (ainsi que les autres isothermes) est une description macroscopique de la sorption et comme telle, ne peut pas prouver définitivement un mécanisme de sorption.

➤ Le coefficient de distribution K_d

Pour des faibles valeurs de concentration du soluté, le graph $Q_e=f(C_e)$ est une droite dont la pente correspond à un coefficient de distribution K_d [2]. Physiquement, ce coefficient correspond à la répartition à l'équilibre d'un ion entre la solution et un adsorbant. Il est calculé par [28] :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (L \cdot g^{-1}) \quad (\text{Eq III.15})$$

En pratique, K_d est exprimé en mL de solution traitée par gramme de matériau utilisé ($mL \cdot g^{-1}$). L'intérêt de ce coefficient est de permettre une comparaison globale entre différents adsorbants. Plusieurs logiciels de spéciation utilisent les données de K_d pour simuler des réactions d'adsorption [29].

A partir de la valeur du K_d les performances du matériel adsorbant peuvent être estimées :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{mC_e} = (FD - 1) \frac{V}{m} \quad (\text{Eq III.16})$$

Où FD correspond au facteur de concentration volumique (C_0/C_e) et m, C_0 , C_e et V sont définis à l'équation III.1.

1.3.2 Modélisation de la sorption compétitive

Lorsque la sorption fait intervenir plus d'un soluté, il est nécessaire de considérer les phénomènes de compétition entre ces espèces et l'adsorbant. Dans ce cas, la description du système n'est plus correctement effectuée au moyen des isothermes du type Langmuir et/ou Freundlich (Eq III.8 et Eq III.13). Différents modèles sont proposés qui prennent en compte les phénomènes de compétition. La sorption compétitive entre les cations et le feutre de carbone (greffé ou non par le PAA) peut être décrite par le modèle Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) [30]. Ce modèle nécessite que toutes les espèces en compétition respectent individuellement le modèle de Freundlich. Le modèle SRS a été appliqué avec succès pour décrire la sorption de différents cations par des matériaux organiques (les cendres de riz [31]), inorganiques (argiles [32]), sol [33] ou charbons actifs [34].

Le modèle SRS utilise une forme généralisée de l'équation de Freundlich [30]:

$$Q_{e,i,calc} = F_i C_{e,i} \left(\sum_{j=1}^x a_{i,j} C_{e,j} \right)^{n_i-1} \quad (\text{Eq III.17})$$

Où F_i et n_i sont les constantes de Freundlich pour le **soluté i** dans un système à un seul composant (Eq III.13). $a_{i,j}$ correspond au coefficient de compétition de i en présence de j.

Pour un total x composants, les coefficients du modèle SRS sont obtenus par la minimisation de la somme des carrés des erreurs de l'équation III.17 [22]:

$$\sum_{i=1}^x (Q_{e,i,calc} - Q_{e,i,meas})^2 \quad (\text{Eq III.18})$$

Où $Q_{e,i,calc}$ et $Q_{e,i,meas}$ correspondent respectivement à la quantité du soluté i sorbée par le feutre de carbone, calculée selon l'équation III.17 et la valeur déterminée expérimentalement via l'équation III.1.

➤ **Modèles non-empiriques**

Les isothermes de Langmuir et Freundlich, ainsi que la représentation sous la forme du coefficient K_d , sont des approches **empiriques** pour décrire **macroscopiquement** le comportement d'un adsorbant à l'équilibre. Des informations sur les mécanismes réactionnels existant entre l'adsorbant et l'adsorbé sont obtenues par d'autres modèles, par exemple, les modèles de complexation de surface (SCM pour «*surface complexation models*»). Ces modèles décrivent la sorption en **termes microscopiques**, au moyen de réactions similaires à la formation de complexes en solution [5]. Le grand avantage de ces modèles est la possibilité de calculer les propriétés thermodynamiques du système via le calcul de **la constante d'équilibre** (k) de la réaction de complexation.

Un exemple d'application de ces modèles correspond à l'étude de la sorption de cations par les feutres de carbone greffés avec du PAA. Le PAA est un polymère chélatant contenant la fonction acide carboxylique (COOH). Il est très utilisé dans le traitement de solutions contenant des cations divalents du fait de ses propriétés de sélectivité [35]. En solution, la réaction de complexation par le PAA peut être vue comme une réaction séquentielle :



La dissociation du PAA en un groupement COO^- se produit de manière séquentielle. Lorsque les premières fonctions sont ionisées, le polymère (la surface du feutre de carbone) devient **chargé négativement**. Cette charge rend plus difficile au fur et à mesure la déprotonation des autres fonctions du polymèreⁱⁱ [37]. Cet effet électrostatique est considéré lors du calcul de la constante d'équilibre de la réaction [38], exprimée par l'équation III.22 :

$$K = \frac{[\equiv \text{COOM}^+][\text{H}^+]}{[\equiv \text{COOH}][\text{M}^{2+}]} \exp\left(\frac{-F\psi_0}{RT}\right) \quad (\text{Eq III.22})$$

ⁱⁱ Cette charge négative peut être masquée par d'autres cations en solution ce qui a pour effet d'augmenter le degré de dissociation [36].

La résolution de l'équation III.22 par un logiciel de calcul de spéciation comme JChess® permet la simulation de la sorption en fonction du pH ou de la force ionique de la solution.

Cependant, les modèles SCM nécessitent une définition précise de plusieurs paramètres comme le type de groupe fonctionnel à la surface du matériau, sa réactivité et des informations sur la forme de l'adsorbant. Pour ces raisons, l'utilisation des modèles SCM sera effectuée principalement dans un contexte qualitatif (voir § 3.2.2).

1.3.3 Les feutres de carbone comme matériel adsorbant

➤ La production des feutres de carbone

Actuellement, la plupart des fibres de carbone utilisées sont produites à partir du traitement thermique du polyacrylonitrile (PAN). Les fibres du polymère précurseur sont premièrement soumises à une **oxydation à l'air** (température entre 200°C et 300°C) pendant une durée variable entre 30 minutes et 3 heures. Cette étape a pour objectif la stabilisation physique des fibres. L'étape d'oxydation est suivie par une **carbonisation** (températures entre 700°C et 1500°C) effectuée sous une atmosphère inerte et pendant une durée de 2 à 10 minutes. Lors de cette étape, presque l'intégralité des fonctions chimiques non carbonées est éliminée. La dernière étape, la **graphitisation**, est optionnelle et consiste à chauffer (3000°C) les fibres de carbone sous atmosphère inerte pendant une courte durée (1 à 2 minutes) afin d'organiser la structure cristalline de la fibre et obtenir un matériau plus résistant aux contraintes mécaniques [39-40].

Les divers traitements thermiques effectués sur la fibre de PAN produisent un matériau poreux ainsi que plusieurs types de fonctions chimiques sur la surface des feutres de carbone, notamment les fonctions carbonyle (CO), carboxyle (COOH) et hydroxyle (OH) [39, 41]. L'importance des propriétés de surface pour la sorption justifie la caractérisation physique des feutres de carbone.

➤ Modification de la surface des feutres de carbone

La nature et la concentration des groupes fonctionnels présents sur la surface des fibres de carbone peuvent être modifiées au moyen de traitements physiques ou chimiques. Dans la plus grande partie des cas, l'objectif du traitement est l'augmentation de l'aire de surface (par la création de rugosité) ainsi que l'introduction de groupes fonctionnels [39, 41]. Des exemples de traitement sont présentés au Tableau 24.

Tableau 24 – Exemples de traitement de surface pour les fibres de carbone [41-42].

Traitement	Résultats
Traitement acide	Oxydation de la surface et augmentation de son caractère hydrophilique ; Augmentation d'un facteur 3 du nombre de fonctions acides après le traitement avec du HNO ₃ 1 M.
Traitement à l'ammoniac	Création de fonctions azotées sur la surface ; Très forte augmentation de l'adsorption de gaz acides (HCl).
Traitement thermique	Contrôle des fonctions chimiques présentes à la surface des feutres de carbone ; Traitement thermique sous air augmente le nombre de fonctions oxygénées ; Traitement similaire sous atmosphère inerte élimine sélectivement ces fonctions.
Traitement par des microondes	Temps de traitement considérablement réduits Réduction de la taille des pores et du volume microporeux.
Traitement par plasma	Introduction de fonctions azotées (notamment le N-H, C=N) ou oxygénés en fonction de la source du plasma ; Augmentation de la rugosité de la surface.
Oxydation/réduction par voie électrochimique	Contrôle des fonctions chimiques présentes sur la surface des feutres de carbone en fonction des conditions électrochimiques ; capacité de sorption du Cr(VI) à pH 4 doublée après traitement en conditions réductrices. Augmentation d'un facteur 11 de la capacité de sorption du Cr(VI) à pH 8 après un traitement en conditions oxydantes.

En dehors des traitements présentés au Tableau 24, il existe un effort en vue de la fabrication de composites hybrides avec les feutres de carbone. Par exemple, des feutres de carbone ont servi de matrice pour l'incorporation des composés tels que les éthers couronne [23], l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) [43], la TEPA (tétraéthylènepentamine) [44], la polyurée [45] et le PAA [1]. Dans tous les cas, il a été observé une amélioration des propriétés de sorption du composite, spécialement la capacité de sorption et la sélectivité.

➤ **L'utilisation des feutres de carbone comme matériel sorbant**

De nombreuses études ont été effectuées avec l'objectif de caractériser l'application des feutres de carbone dans le traitement des composés organiques volatiles (COV – [46]) et en solution (colorants, surfactants, pesticides, phénol, benzène, toluène, pyridine - [42]). L'étude de la sorption d'espèces inorganiques concerne principalement les feutres de carbone commercialement disponibles et des **solutions simples** de cations tels que Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Sr^{2+} , Hg^{2+} , Mo(VI) et W(VI) [42, 47-48]. Très peu d'études sont dédiées à la sorption compétitive de ces cations [49-50].

2. Matériels et méthodes

Quatre types de feutres de carbone sont étudiés. Le premier est un feutre de carbone du type ACTITEX FC 1201, fournit par la société PICA SASU. Il est nommé par l'abréviation FNG (*pour Feutre Non Greffé*) dans ce mémoire. Ce feutre sert de « référence » pour les caractérisations physiques et chimiques effectués aux § 3.1 et § 3.2. Les trois autres feutres de carbone, du type *PT1*, *PT2* et *Graftfast*, seront nommés, respectivement, « FC 1 », « FC 2 » et « FC 3 ». Ces feutres de carbone (du type ACTITEX) ont été greffés avec de l'acide polyacrylique (PAA) et proviennent de la société française Pegastech. Ils diffèrent les uns des autres par les méthodes de greffage utilisées et les traitements thermiques et/ou chimiques reçus. Les méthodes de greffage ainsi que la quantité de PAA présent sur les différents feutres de carbone n'ont pas été communiquées par le fabricant.

2.1. Caractérisation physique des feutres de carbone

➤ **Détermination de la structure poreuse**

Le type de porosité ainsi que la surface spécifique, la distribution de la taille des pores et le volume poreux des feutres de carbone FNG, FC1 et FC2 ont été déterminées par les méthodes α_s et BET sur un appareil BET micromeritics ASAP 2020. Avant l'analyse, les échantillons sont dégazés sous vide ($P = 2,5 \times 10^{-6}$ bar) à une température de 150°C ⁱⁱⁱ. La technique consiste à déterminer le volume de diazote adsorbé par gramme d'adsorbant (**V**) en fonction de la pression relative de diazote (p/p°).

ⁱⁱⁱ Une analyse thermique préalable de l'échantillon a permis de déterminer la température à appliquer sans que l'échantillon soit altéré.

Le modèle BET [51] est classiquement utilisé pour le calcul de l'aire de surface des matériaux poreux. Ce modèle utilise les mêmes hypothèses du modèle de Langmuir (voir § 1.3.1) mais accepte également l'adsorption de molécules gazeuses sous plusieurs couches. L'aire BET calculée par cette méthode prend en compte l'aire externe du solide et l'étendue de la surface des pores. Vu que la valeur de l'aire BET est calculée automatiquement par le logiciel de pilotage de l'appareil, les équations du modèle ne sont pas présentées dans ce mémoire. La validité de la valeur fournie est discutée en § 3.1.3.

La méthode α_s [52] consiste à comparer la valeur V du volume gazeux adsorbé par le feutre de carbone avec le volume adsorbé pour une **référence** (noir de carbone [53]) à une pression relative présélectionnée (V_{ref}) :

$$\alpha_s = \frac{V}{V_{ref}} \quad (\text{Eq III.23})$$

La courbe représentant V en fonction de α_s (α -plot) permet la détermination du type de porosité, du volume poreux, de l'aire de surface et de la taille des pores [52]. La Figure 34 présente, comme exemple, les différentes courbes obtenues en fonction du type de porosité des matériaux. La démarche effectuée pour le calcul des propriétés structurales est détaillée à l'annexe 9.

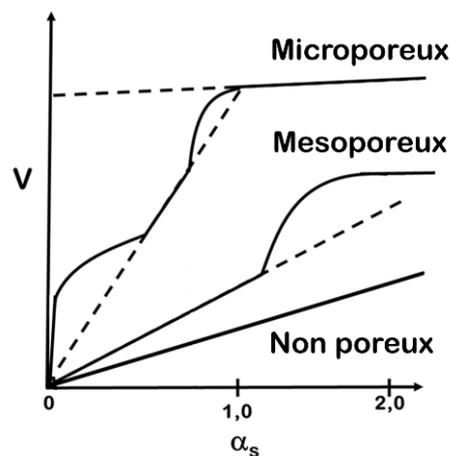


Figure 34 – Exemple de α -plots pour les isothermes d'adsorption sur matériaux non poreux, mésoporeux et microporeux. Adapté de [52].

➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un appareil FEI Inspect S50. Les échantillons ont été observés en électrons secondaires (15 keV) à des

grossissements de 100, 10000 et 20000 fois sans métallisation préalable, les feutres de carbone étant suffisamment conducteurs.

➤ **Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des quatre types de feutre de carbone et du PAA sous forme de poudre ($M_v : 1,25 \times 10^6$; Sigma aldrich) a été réalisée sur un appareil SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, TA Instruments. Une masse d'environ 5 mg (connue exactement) de feutres de carbone ou PAA est utilisée. La référence est un creuset en alumine vide. La pression d'air comprimé est de 3 bar et celle d'azote de 120 mmHg. Le programme suivant a été appliqué à tous les échantillons : rampe de température de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 100°C – isotherme 30 min à 100°C – $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 250°C – isotherme 30 min à 250°C – $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 900°C – isotherme 90 min à 900°C .

➤ **Spectroscopie Infrarouge/Raman**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée sur un appareil Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR. Les spectres ont été réalisés en transmittance entre 500 et 4000 cm^{-1} avec correction de la ligne de base, une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de balayages de 4. Le blanc a été réalisé à l'air avant le passage des échantillons.

La spectroscopie micro-Raman a été réalisée sur les feutres FNG et FC 2 en utilisant un appareil Horiba Jobin Yvon Labram Aramis, un laser à 633 nm , un réseau de trou $1000\text{ }\mu\text{m}$ et une fente de $150\text{ }\mu\text{m}$. Pour le feutre FC2, les spectres ont été enregistrés entre 100 et 3500 cm^{-1} sur 6 fenêtres de fréquences, chacune de 120 secondes et répétée 3 fois. Aucun filtre n'a été utilisé. Pour le feutre FNG, les spectres ont été enregistrés entre 100 et 3500 cm^{-1} sur 6 fenêtres de fréquences, chacune de 30 secondes et répétée 2 fois. Un filtre D 0,6 a été utilisé. Les deux analyses sont effectuées à pression ambiante.

2.2. Caractérisation chimique des feutres de carbone

2.2.1 Montage expérimental

Dans ce chapitre, les propriétés de sorption des différents feutres sont évaluées en mode opératoire du type « **batch** ». Dans ce cas, la solution circule en **circuit fermé** avec une boucle de recirculation. Le montage expérimental est présenté à la Figure 35. Il consiste à placer deux disques de feutre de 25 mm de diamètre, 2 mm d'épaisseur (chacun) et de masse totale définie (environ $0,15\text{ g}$) dans un porte-feutre en polypropylène (SWINNEX®)

25MM). Une pompe péristaltique ISMATEC® et des tuyaux en PVC (Tygon®) permettent la circulation de la solution au travers des feutres à un débit de 0,33 L.h⁻¹.



Figure 35 – Montage expérimental pour les essais en « batch ». a) Assemblage porte-feutre et feutres de carbone ; b) Assemblage porte-feutre et flacon réactionnel ; c) Assemblage avec pompe péristaltique multicanaux.

Préalablement aux tests de caractérisation chimique (**cinétiques et isothermes**), les feutres de carbone sont lavés (en circuit ouvert) par 0,2 L (pour les feutres non greffés) ou 0,3 L (pour les feutres greffés) d'acide nitrique à 10^{-2} mol.L⁻¹ puis 0,2 L de soude à $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Ceci est complété par un rinçage à l'eau osmosée (environ 0,3 L) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de différence entre le pH de l'eau issue du rinçage et celui de l'eau osmosée.

Toutes les expériences de sorption ont été réalisées avec des solutions synthétiques, non désaérées et préparées avec de l'eau Milli Q (15 MΩ) et réactifs issus de Sigma-Aldrich (pureté ACS « reagent grade »). Le pH initial des solutions est ajusté en fonction de l'expérience, mais en aucun cas n'est supérieur à 8. L'objectif est d'éviter la précipitation du Co²⁺ et du Ni²⁺ sous la forme d'hydroxydes.

Afin de vérifier qu'il n'y avait pas de limitation convective, le fonctionnement du montage expérimental a été vérifié par deux expériences effectuées en conditions identiques avec deux montages différents. L'une a utilisé le montage porte feutre et l'autre un montage où le feutre de carbone a été mis en suspension sous forme broyée et agité en permanence (batch en agitation par barreau aimanté). L'obtention de résultats similaires (voir Figure 36) signale l'absence de problèmes hydrodynamiques dans le montage porte-feutre.

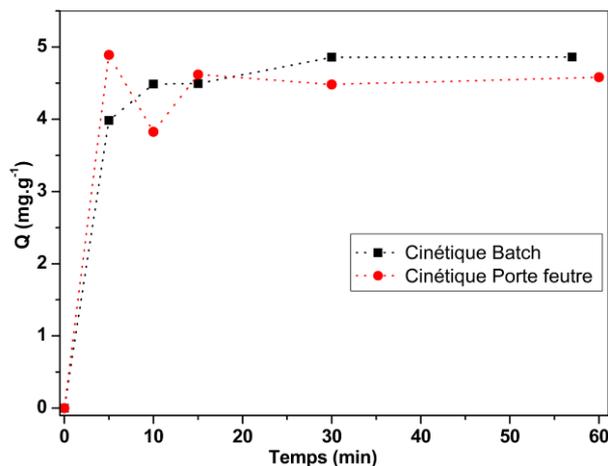


Figure 36 – Comparaison des résultats de cinétique pour le montage porte feutre (●) et batch en agitation (■).

2.2.2 Cinétique

Les tests de cinétique (§ 3.2.1) sont réalisés sur des échantillons des quatre types de feutres de carbone, avec 50 mL de solution de concentration initiale en Co^{2+} de 80 ou 5 mg.L^{-1} (soit $1,43 \times 10^{-3}$ M et $7,8 \times 10^{-5}$ M) et une concentration fixe en nitrate de sodium de 0,2 M. Le pH initial est de 5,8. Les expériences de cinétique sont effectuées en mode batch et arrêtées à des temps différents, de 5 minutes à 3 h. L'utilisation de la pompe multicanaux permet de retirer les flacons un à un aux temps désirés sans que les autres ne soient perturbés. Après contact avec le feutre, la solution est prélevée et analysée par **ICP-AES**.

La détermination de la concentration de la solution avant et après contact avec le feutre permet de déterminer la quantité de l'espèce adsorbée par le matériau (**Q**) suivant l'équation III.1. La variation de Q en fonction du temps est étudiée par les modèles de pseudo-ordre et de diffusion intra-particulaire décrits en § 1.2.

2.2.3 Isothermes de sorption

Les isothermes de sorption non compétitives (§ 3.2.2) ont été étudiées sur chacun des quatre types de feutres de carbone. Le mode opératoire consiste à faire circuler (en mode batch) 50 mL d'une solution à pH naturel, composée d'une matrice de NaNO_3 à 0,2 mol.L^{-1} et un cation métallique M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} ou Sr^{2+}) en concentrations initiales variables entre $1,5 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1} et $3,0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1} (1 à 250 mg.L^{-1}). Le montage porte-feutre sur pompe multicanaux a été utilisé, pendant une durée de 2 heures à température ambiante (environ 25°C). Les essais de sorption du Co^{2+} en fonction du pH ainsi que les isothermes de sorption de cet ion à pH 2 et pH 7 ont été obtenus pour le feutre de carbone du type FNG

suivant le mode opératoire décrit précédemment. L'ajustement du pH des solutions est fait avec du HNO₃ ou du NaOH.

Les isothermes de sorption compétitives ont été obtenues pour les feutres de carbone du type FNG et FC 2. La matrice de base contient du NaNO₃ à 0,2 mol.L⁻¹. et des mélanges équimolaires de Co²⁺, Ni²⁺ et Sr²⁺ ou Co²⁺ et Ni²⁺ en concentrations initiales variables entre 1,5x10⁻⁵ mol.L⁻¹ et 3,0 x10⁻³ mol.L⁻¹. La durée de l'expérience a été également fixée à 2 heures.

Dans tous les essais, le pH des solutions a été mesuré initialement ainsi qu'en fin d'expérience. Les concentrations initiales et finales en cations métalliques en solution ont été déterminées par ICP-AES (les solutions de concentration supérieure à 80 mg.L⁻¹ ont été filtrées avant d'être analysées) et les quantités de cations sorbés sur le feutre ont été calculées à partir de l'équation III.1. Les résultats des essais de sorption non compétitive et compétitive sont respectivement interprétés par les modèles de Langmuir/Freundlich et SRS présentés en §1.3.

2.2.4 Analyses

Les analyses ICP-AES ont été réalisées sur un spectromètre ICP Thermo Scientific iCAP 6000 Series. La valeur de la concentration de chaque échantillon est issue d'une moyenne de trois répétitions effectuées à chaque analyse. L'étalonnage de l'appareil est fait sur 5 points (0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 mg.L⁻¹) dans une matrice identique à celle des échantillons. Les étalons sont réalisés avec des solutions étalons pour ICP, Fluka Analytical, Cobalt/Nickel/Strontium Standard for ICP 1000 mg.L⁻¹ ± 2 mg.L⁻¹, Sigma-Aldrich. Les raies analysées pour la mesure des concentrations en cobalt, nickel et strontium sont les raies Co2286, Ni2216 et Sr3464. Ces raies ne présentent aucune interférence avec d'autres éléments en solution^{iv}. L'analyse par ICP permet la mesure de concentrations cationiques comprises entre 0 et 10 mg.L⁻¹, avec une précision de 0,01 mg.L⁻¹. Pour des concentrations supérieures, l'échantillon est dilué avant analyse.

Le pHmètre (Mettler-Toledo AG) est étalonné régulièrement par des solutions destinées à cette fin. La balance (Explorer Pro OHAUS) permet la pesée des sels à 0,1 mg près.

^{iv} Information obtenue à partir d'une base de données du logiciel de pilotage de l'ICP.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation physique

L'utilisation optimale des feutres de carbone greffés au PAA demande une connaissance de ses propriétés structurales et surfaciques. Pour cela, les feutres de carbone ont été caractérisés physiquement par les techniques de Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Analyse ThermoGravimétrique (ATG), analyse de surface et Spectroscopie Infrarouge (FTIR).

3.1.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB, réalisées sur les feutres de carbone du type FNG, FC 1, FC 2 et FC 3 présentées à la Figure 37, permettent une visualisation du greffage du PAA et de la forme de la fibre.

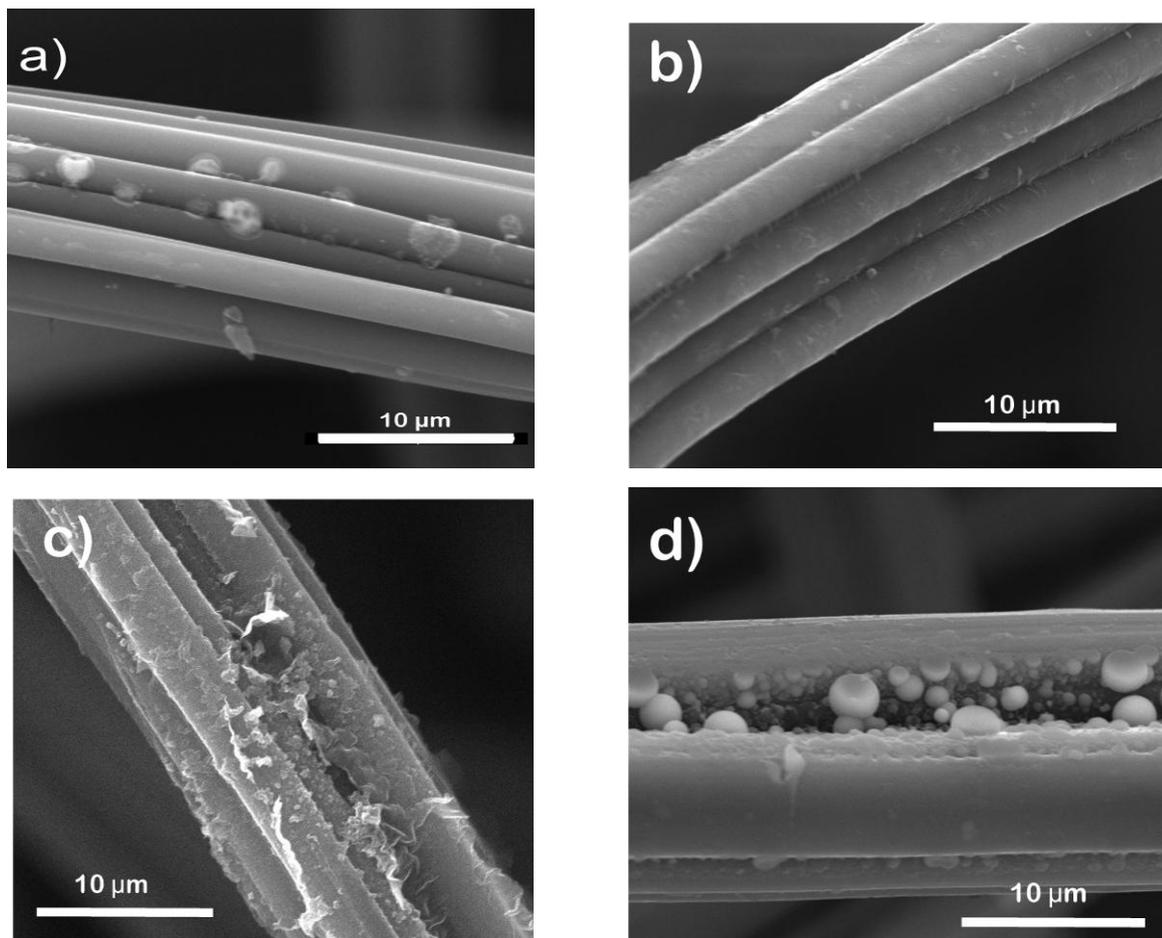


Figure 37 – Images MEB des feutres de carbone, agrandissement x1000, échelle : 10 µm. a) type FNG, b) type FC 1, c) type FC 2, d) type FC 3.

La structure macroscopique des feutres de carbone est similaire à un tissu classique, composée par un réseau dense de fibres enchevêtrées. Chaque fibre possède un diamètre d'environ 10 μm et est constituée d'un groupe de fibres plus fines d'environ 2 μm . La formation de dépôts polymériques est visible sous forme d'agglomérats entre les « renforcements » de la fibre. La précision du MEB utilisé, de l'ordre du micron, ne permet pas de mesurer directement l'épaisseur de la couche polymérique greffée sur les fibres. Visuellement, le PAA semble être greffé en quantité plus importante sur les feutres type FC 2 et FC 3 que sur FC 1. Pour tous les échantillons, le greffage du PAA sur les feutres est **inhomogène**, celui-ci n'étant pas présent sur la totalité des fibres du réseau.

La comparaison des images MEB des feutres FC2 et FC 3 révèle un polymère présent sous des formes différentes : sous forme de sphères ou de bâtonnets dans les sillons des fibres de carbone pour FC3 alors qu'il se présente sous forme de filaments dans le cas de FC 2. Ces différentes structures peuvent probablement être attribuées aux différentes méthodes de greffage utilisées.

3.1.2 Caractérisation thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température, ce qui permet de suivre la dégradation thermique du polymère et d'évaluer sa quantité présente sur le feutre. Les thermogrammes des quatre feutres de carbone et celui du PAA sous forme de poudre sont présentés sur la Figure 38.

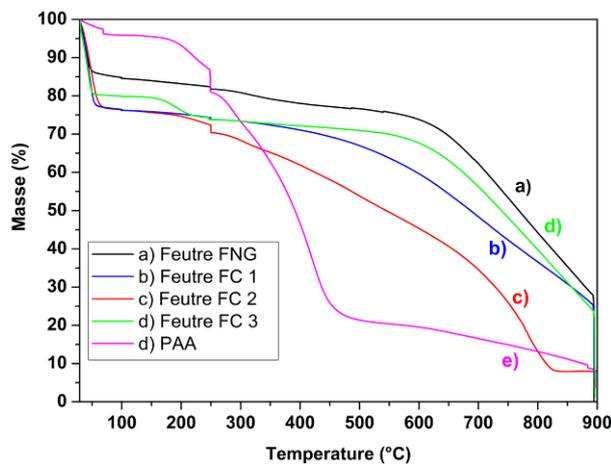


Figure 38 – Thermogramme des feutres de carbone : a) FNG (—) ; b) FC 1 (—) ; c) FC 2 (—) ; d) FC 3 (—) et e) PAA (—).

Trois phénomènes ont lieu avec l'augmentation de la température du matériau : la perte de molécules d'eau adsorbées (jusqu'à environ 70 °C), la dégradation du polymère et

la dégradation du feutre de carbone. Entre 70 °C et 170 °C, la perte de masse de tous les échantillons est faible (environ 3 %). A partir de 170° C la dégradation du polymère est observée [54]. Dans l'intervalle de température entre 170°C et 480 °C, la perte de masse devient prononcée pour les feutres greffés **FC2 (20 %)**. Les feutres greffés FC1 et FC3 présentent une perte de masse similaire à celle du feutre **FNG (7 %)**. Au delà de 480 °C, le polymère est absent de la surface des feutres de carbone et la perte de masse, liée à la dégradation thermique de la matrice carbonée, se poursuit de la même façon pour tous les échantillons (plus de 40 %). Au cours de l'étude thermique, il est possible qu'une cyclisation du PAN composant les feutres de carbone se produise ainsi que la formation de CO, CO₂ et H₂ [55].

La similitude de comportement entre FNG, FC1 et FC3 renforce l'hypothèse d'une très faible quantité de PAA, comme ceci est observé au MEB. Le feutre FC 2, dans l'intervalle de 170 à 480 °C, a perdu 18 % de sa masse. La différence de 11 % par rapport au FNG peut être considérée comme la masse de PAA greffé. Selon l'hypothèse d'une capacité de complexation de 2,4 mmol de Ni²⁺ par gramme de PAA [56], on peut estimer l'augmentation de la capacité de traitement aux alentours de 0,26 mmol.g⁻¹ (15,4 mg.g⁻¹).

3.1.3 Caractérisation de la structure poreuse

Ces caractéristiques sont étudiées à partir des isothermes d'adsorption d'azote, représentées sur la Figure 39 pour les feutres FNG, FC1 et FC 2.

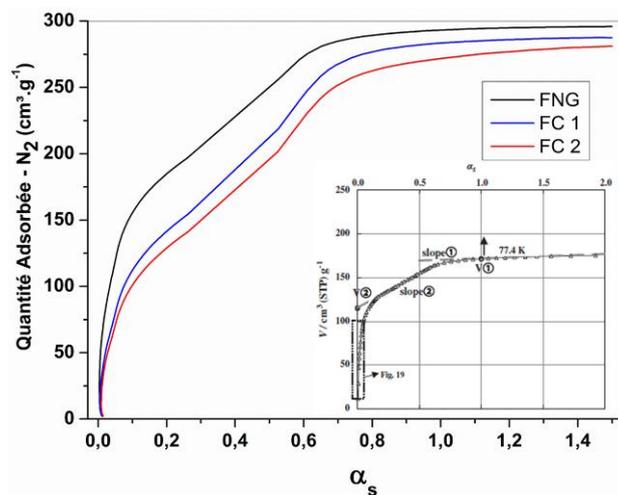


Figure 39 – Isothermes d'adsorption de N₂ pour les feutres de carbone du type: FNG (—), FC 1 (—), FC 2 (—). En vignette : comparaison avec la bibliographie [53].

L'allure des isothermes de sorption de diazote est caractéristique d'un matériau présentant un **haut degré de microporosité** [52-53]. Classiquement, la présence de micropores ($d_p < 2$ nm) est associée à une augmentation considérable de la capacité de sorption [57] par rapport à la seule présence de mésopores ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) ou de macropores ($d_p > 50 \text{ nm}$). La sorption dans les micropores est essentiellement un processus de remplissage de **la totalité de leur volume**. Au contraire, la sorption dans les mésopores et macropores est effectuée par couches, dans un processus où la surface des pores est plus importante que leur volume [57-58].

L'analyse des isothermes d'adsorption par la méthode α_s permet de classer les micropores présents en ultramicropores ($d_p < 0,7 \text{ nm}$) et supermicropores ($0,7 \text{ nm} < d_p < 2 \text{ nm}$). Cette distinction est importante si l'on considère l'accessibilité des complexes métalliques hydratés ($d > 0,8 \text{ nm}$ [59]) aux sites de sorption situés à l'intérieur des pores. La méthode de calcul est décrite en annexe 9 et les résultats présentés au Tableau 25.

Tableau 25 – Caractéristiques de la structure poreuse des feutres de carbone étudiés.

Type de feutre	Aire de surface BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume ultramicroporeux ($\text{cm}^3 - \%$)	Volume Supermicroporeux ($\text{cm}^3 - \%$)	Volume Mesoporeux ($\text{cm}^3 - \%$)	Surface externe ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
FNG	873	0,21 – 48 %	0,23 – 52 %	---	14
FC 1	851	0,13 – 31 %	0,29 – 67 %	0,005 – 2 %	-
FC 2	813	0,13 – 30 %	0,28 – 68 %	0,009 – 2 %	16

Les principales différences entre les feutres non greffés et greffés sont la réduction du volume des ultramicropores, une augmentation du volume supermicroporeux et la présence d'une faible quantité de volume mésoporeux pour tous les feutres greffés. Ces observations indiquent l'effet du traitement de greffage sur la structure microporeuse des feutres de carbone et sont en accord avec d'autres résultats reportés dans la littérature^v.

A partir de l'analyse des isothermes de sorption d'azote sur différents feutres de carbone, *Nakai* [53] a suggéré un modèle simplifié de la structure poreuse des feutres de carbone. Ce modèle considère les ultramicropores comme une extension des supermicropores et est présenté à la Figure 40. Il est évident qu'un tel modèle, déduit d'une seule technique, ne doit pas être vu comme définitif. Une caractérisation complète de la structure poreuse nécessiterait l'application de plusieurs méthodes d'analyse.

^v Pittman Jr [44], par exemple, a reporté une augmentation dans la surface spécifique de feutres de carbone après un traitement avec l'acide nitrique concentré.

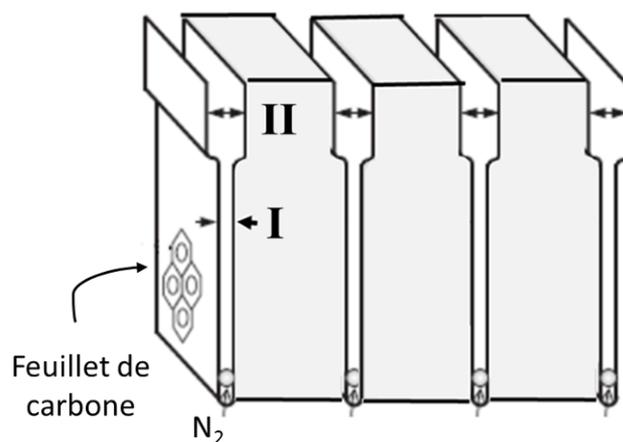


Figure 40 – Modèle simplifié de la structure poreuse des feutres de carbone d'après Nakai [53]. I: ultramicro-pores, II: supermicro-pores.

Les valeurs de l'aire spécifique BET présentées au Tableau 25, de l'ordre de $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sont en accord avec des résultats de la littérature mentionnant plusieurs centaines de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [42]. Néanmoins, cette surface BET, qui correspond à la surface totale (interne + externe) des feutres de carbone, est très supérieure à l'aire externe déterminée par la méthode α_s . En effet, dans le cas d'adsorbants microporeux, l'aire BET calculée ne signifie pas une surface effective **car elle repose sur des hypothèses^{vi} qui ne sont pas vérifiées expérimentalement** [61].

3.1.4 Caractérisation des fonctions chimiques à la surface des feutres de carbone

Si la structure poreuse d'un feutre de carbone est importante pour ses propriétés de sorption, les fonctions chimiques présentes à sa surface sont tout aussi déterminantes pour conférer des propriétés chimiques comme la polarité ou l'acidité [62],[58]. Les groupes fonctionnels présents sur la surface des feutres de carbone ont été étudiés à l'aide des analyses de spectroscopie infrarouge (FTIR) et micro-Raman.

Les spectres FTIR des feutres de carbone sont présentés à la Figure 41.

^{vi} La méthode BET part du principe que l'adsorption des molécules d'azote dans la surface d'un matériel est faite progressivement et par couches. Idéalement, seule l'adsorption physique a lieu entre l'adsorbant et l'adsorbat. De plus, les molécules adsorbées n'interagissent pas les unes avec les autres sauf pour servir comme site d'adsorption pour la couche suivante. Ces deux hypothèses ne sont plus valables pour les micropores [60].

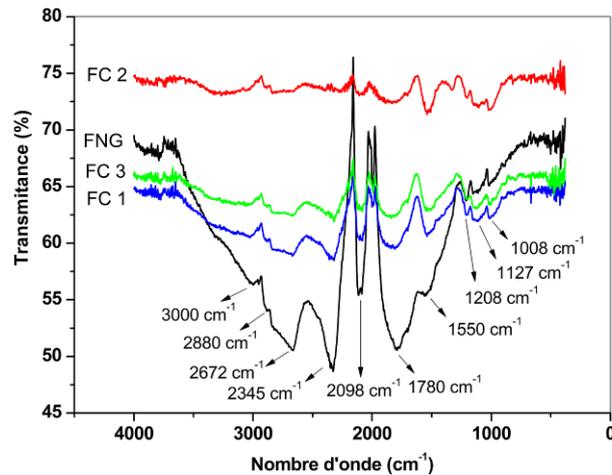


Figure 41 – Spectres FTIR des feutres de carbone : FNG (—), FC 1 (—), FC 2 (—), FC 3 (—).

Le spectre FTIR révèle l'existence de plusieurs groupes fonctionnels oxygénés tels que phénols, lactones, anhydrides, quinones et acide carboxylique. Leurs attributions [41] sont présentées au Tableau 26. Le greffage du PAA sur les feutres de carbone ne crée aucune bande additionnelle dans les spectres FTIR. La bande correspondant à la vibration C=O du groupement carboxyle (COOH) dans la (région de 1750 cm^{-1}) est déjà présente sur le spectre du feutre type FNG.

Tableau 26 – Attribution des fonctions chimiques sur la surface des feutres de carbone [41].

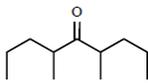
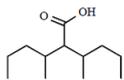
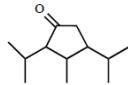
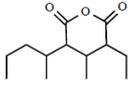
Groupe fonctionnel	Représentation graphique	Bandes d'attribution (cm^{-1})
Alcools	R-OH	1049-1276, 3200-3640
-C-OH (phénol)		1000-1220
O-H (phénol)		1160-1200 ; 2500-3620
Quinones		1550-1680
Acide carboxylique		1120-1200 ; 1665-1760 ; 2500-3300

Tableau 26 – Continuation

Groupe fonctionnel	Représentation graphique	Bandes d'attribution (cm ⁻¹)
Lactone		1160-1370 ; 1675-1790
Anhydrides		980-1300 ; 1740-1880

Afin de visualiser les bandes de vibration caractéristiques du PAA, une analyse par spectroscopie μ -Raman a été réalisée. Les feutres du type FC 2 ont été choisis car ils présentent des quantités plus importantes de PAA d'après les analyses précédentes. Ces feutres sont comparés à ceux du type FNG en Figure 42^{vii}.

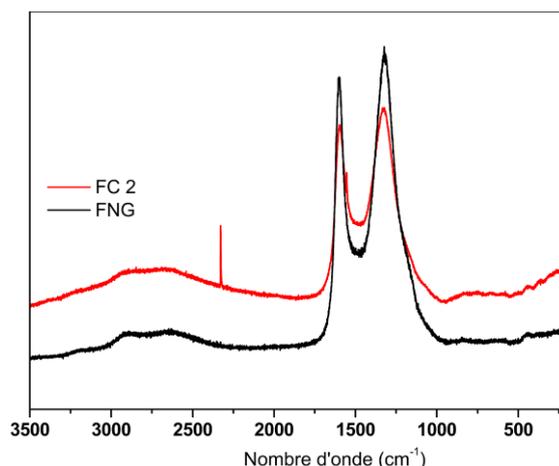


Figure 42 – Spectres Raman des feutres de carbone : FNG (—) et FC 2 (—).

Les spectres Raman des feutres de carbone du type FNG et FC 2 présentent deux bandes intenses à 1315 cm⁻¹ (bande D) et 1615 cm⁻¹ (bande G). Ces bandes sont typiques des feutres de carbone et sont associés aux défauts de sa structure cristalline (bande D) et aux vibrations du charbon sous forme graphite (bande G) [63]. En dehors de la présence d'une bande fine et intense à 2327 cm⁻¹ attribuée à de l'azote présent dans l'air, aucune différence entre les feutres greffés et non greffés est perceptible. Le greffage n'a pas pu être vérifié par l'analyse spectrométrique.

^{vii} Les résultats sont normalisés par rapport à la bande la plus intense obtenue le long de la fibre choisie pour chacun des feutres.

3.1.5 Conclusion des caractérisations physiques

Les conclusions sur la caractérisation physique des feutres de carbone sont synthétisées dans le Tableau 27.

Tableau 27 – Résumé sur les caractéristiques physiques des feutres de carbone étudiés.

Technique	Information
MEB	Présence d'agglomérats polymériques non uniformément distribués
ATG	Quantité greffée de PAA significative pour le feutre type FC2
Isothermes d'adsorption de N ₂	Structure microporeuse ; Réduction du volume ultramicroporeux après le traitement de greffage. Volume supermicroporeux : FNG - 52 %, Feutres greffés -70 %.
FTIR/Raman	FTIR : grand nombre de fonctions oxygénées ; le spectre des feutres greffés est similaire au FNG Absence/masquage des bandes caractéristiques du PAA

La présence de polymère PAA ne modifie que très peu les propriétés physiques des feutres greffés vis-à-vis du feutre non greffé. Parmi les feutres greffés, celui du type FC 2 présente, selon les résultats discutés dans cette section, un taux de greffage supérieur aux autres feutres et sera étudié en détail dans la suite de ce travail, en comparaison avec le feutre non greffé (FNG).

3.2. Caractérisation chimique de la sorption

3.2.1 Etude de la cinétique de sorption

L'étude de la cinétique permet de déterminer à partir de quel instant la réaction de sorption sur le feutre de carbone a atteint l'équilibre thermodynamique. D'un point de vue procédé, il est important que le temps nécessaire à la saturation du matériau soit le plus faible possible. Pour les feutres de carbone type FNG et FC 2, les essais de cinétique ont été effectués avec des solutions de Co²⁺ aux concentrations de 1,3x10⁻³ mol.L⁻¹ et 7,8 x10⁻⁵

mol.L⁻¹ (80 mg.L⁻¹ et 5 mg.L⁻¹) dans du NaNO₃ à 0,2 mol.L⁻¹ suivant le mode opératoire décrit en § 2.2. Les résultats, exprimés en quantité de Co²⁺ sorbé (Q, (Eq III.1) en fonction du temps, sont présentés à la Figure 43.

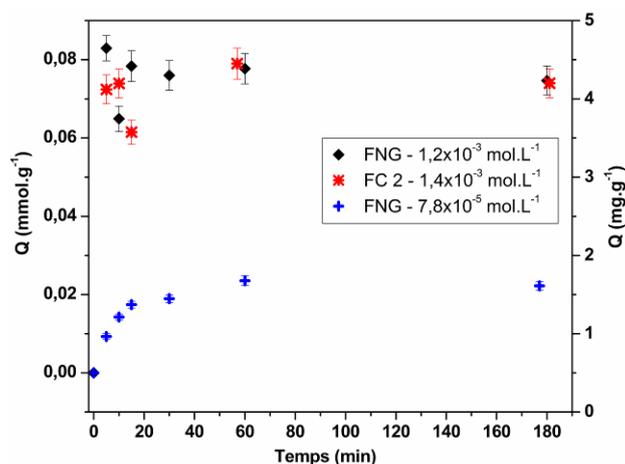


Figure 43 – Variation de la sorption du Co²⁺ par les feutres de carbone au cours du temps. FNG: C₀ = 1,2x10⁻³ mol.L⁻¹ (◆), FC 2 : C₀ = 1,4x10⁻³ mol.L⁻¹ (★), FNG : C₀ = 7,8x10⁻⁵ mol.L⁻¹ (+).

Deux comportements distincts ont été observés en fonction de la concentration de Co²⁺. Lorsque la sorption est faite à une concentration réduite (7,8x10⁻⁵ mol.L⁻¹), la vitesse de sorption du Co²⁺ est rapide pendant les 5 premières minutes. Après cette période, le taux de sorption décélère et le système peut être considéré en équilibre après 30 minutes de mise en contact solution/sorbant. Une concentration plus élevée (1,2x10⁻³ mol.L⁻¹) accélère la cinétique de sorption. Malgré une certaine dispersion des données, la sorption effectuée par les feutres de carbone (greffés ou non) semble atteindre l'équilibre en 10 minutes.

Les modèles cinétiques décrits en § 1.2 permettent de déterminer si le mécanisme de sorption est contrôlé par l'étape de diffusion ou l'étape d'adsorption. D'un point de vue industriel, cette connaissance est importante pour une optimisation des conditions opératoires. En effet, un procédé contrôlé par l'étape de diffusion est beaucoup plus sensible à la dimension de la particule (ou fibres dans le cas du feutre) qu'aux variations de concentration du soluté. Autrement dit, si la cinétique est limitée par les propriétés chimiques en surface des feutres, la vitesse de la sorption sera dépendante de la concentration initiale [8].

La Figure 44 présente les résultats lorsque l'on applique les modèles de pseudo-première ordre (a), pseudo-second ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) aux données de sorption à 7,8 x10⁻² mmol.L⁻¹ (80 mg.L⁻¹).

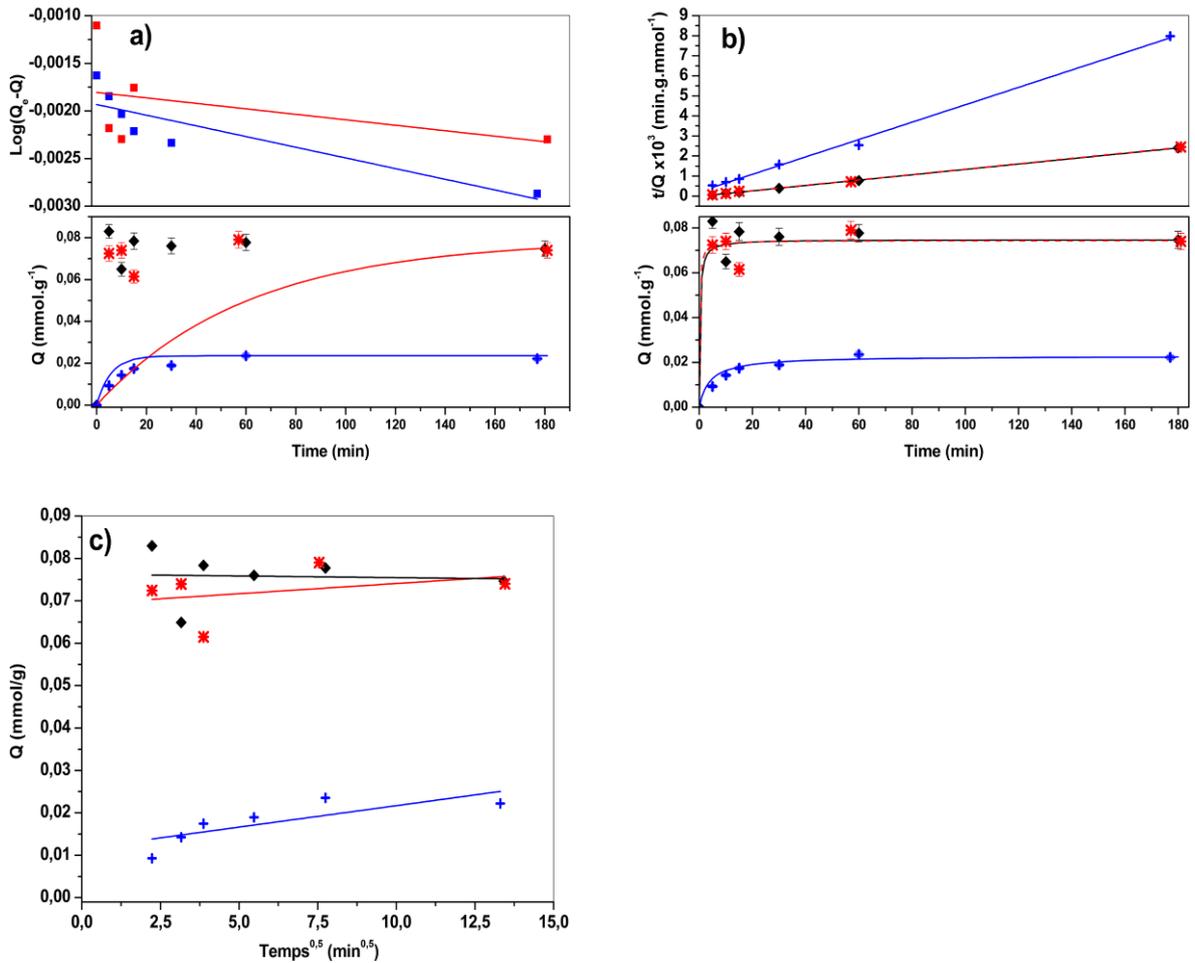


Figure 44 – Modèles de cinétique de sorption du Co^{2+} : a) pseudo-première ordre, b) pseudo-second ordre, c) diffusion intraparticulaire.

Pour tous les feutres analysés, les résultats de cinétique de sorption sont correctement corrélés au modèle de pseudo-second ordre ($R^2 > 0,96$). Généralement, pour un matériau de structure microporeuse comme les feutres de carbone, la réaction d'adsorption sur la surface contrôle cinétiquement le processus de sorption. Selon *Brasquet* [64] le soluté atteint les sites actifs directement par des micropores qui présentent une faible résistance à la diffusion. Cette hypothèse est attribuée principalement aux faibles longueurs des « chemins de diffusion » (« *diffusion paths* ») des micropores [65].

Les paramètres du modèle de pseudo second ordre sont présentés dans le Tableau 8. La valeur de k_2 augmente avec la concentration initiale de la solution étudiée. Ceci a été observé dans autres systèmes [8] et est caractéristique d'une réaction chimique. Le temps nécessaire pour que le système soit en équilibre est d'autant plus faible que la valeur de k_2 est grande.

Tableau 28 – Paramètres du modèle de pseudo second-ordre.

Feutre de carbone	C_0 (mmol.L ⁻¹)	k_2 (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	Q_e (mmol.g ⁻¹)
FNG	1,24	35,68	$7,4 \times 10^{-2}$
FC 2	1,43	56,95	$7,4 \times 10^{-2}$
FNG	$7,80 \times 10^{-2}$	8,46	$2,2 \times 10^{-2}$

3.2.2 Etude de la sorption à l'équilibre : Sorption mono élément

Une cinétique de sorption rapide n'est pas suffisante pour évaluer l'efficacité d'un procédé de sorption. L'objectif de cette partie de l'étude est de quantifier la capacité de sorption des feutres de carbone.

3.2.2.1 Isothermes de sorption mono élément

Les espèces ioniques de base seront les mêmes que celles déjà étudiées en NF, à savoir les ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} en solutions individuelles dans la matrice de $NaNO_3$ à 0,2 M et à pH de 5,8. Les feutres étudiés sont les feutres de carbone FNG et FC 2. Même si le Sr^{2+} n'appartient pas à la composition de l'effluent type STE3 (chap. I, § 1), il est intéressant d'étudier son affinité pour les feutres de carbone car les résultats du chapitre précédent ont démontré la pertinence de l'application de la NF dans la séparation de cet ion. Le mode opératoire des essais est décrit au § 2.2. Afin d'être à l'équilibre thermodynamique, la durée des essais de sorption a été fixée à 2 heures. L'ensemble des résultats des isothermes a été interprété par les modèles de Langmuir et Freundlich et est présenté à la Figure 45.

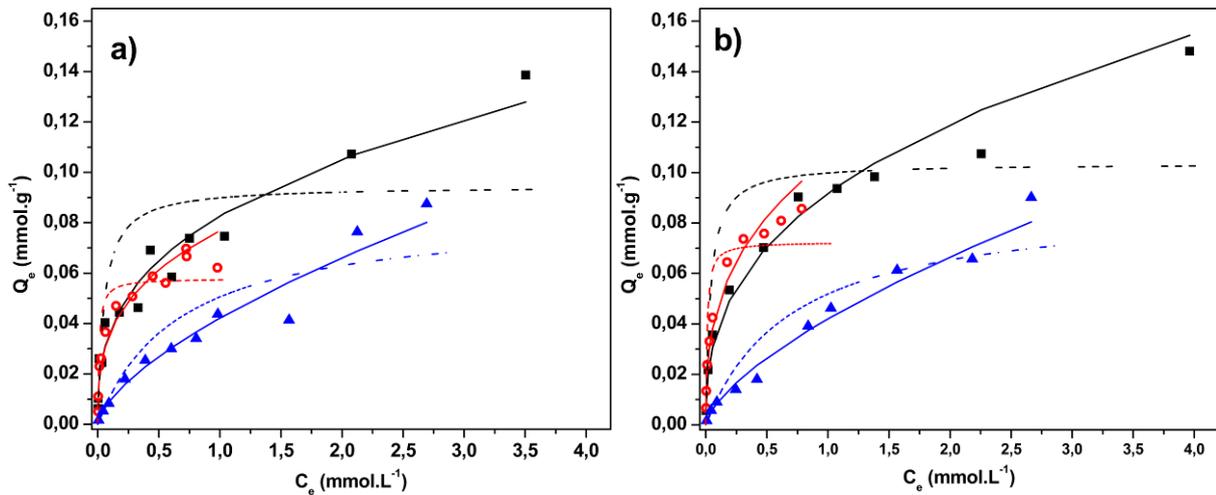


Figure 45 – Isothermes de sorption mono élément sur feutres de carbone. Données expérimentales : Co^{2+} ■, Ni^{2+} ○, Sr^{2+} ▲. Modèle de Langmuir : ---, modèle de Freundlich —. a) Feutre non greffé ; b) feutre greffé type FC 2.

Le modèle de Freundlich (Eq III.13) est le plus adapté pour décrire les isothermes comme l'indiquent les valeurs des coefficients de corrélation R^2 présentées au Tableau 29. La confirmation à partir des données expérimentales des hypothèses de ce modèle (sorption sur une surface hétérogène et sur plusieurs couches) est également en accord avec les caractérisations physiques présentées au § 3.1.4.

Tableau 29 – Valeurs des coefficients de corrélation R^2 pour la description de la sorption des ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Feutre de carbone	Cation	Langmuir – R^2	Freundlich – R^2
FNG	Co^{2+}	0,68	0,97
	Ni^{2+}	0,85	0,95
	Sr^{2+}	0,86	0,96
FC 2	Co^{2+}	0,74	0,97
	Ni^{2+}	0,84	0,97
	Sr^{2+}	0,91	0,98

Les paramètres du modèle de Freundlich (présentés au Tableau 30) indiquent que la sorption du Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} sur les feutres de carbone est favorable ($n < 1$). Excepté le cas du Ni^{2+} , les valeurs déterminées pour les deux autres cations ne sont pas influencées par le greffage de PAA.

Pour les deux types de feutres, la quantité de métal sorbé (Q_e) varie suivant l'ordre : $Co^{2+} \approx Ni^{2+} > Sr^{2+}$. Les valeurs de Q_e pour le Ni^{2+} et le Co^{2+} sont similaires à celles obtenues lors d'études de sorption avec d'autres feutres de carbone non greffés (type Spectracarb® [23], type CS 1501 et RS 1301 [66]).

Bien que mis en évidence par des analyses MEB, BET et ATG (§ 3.1.5), le greffage n'a pas permis une différence marquée entre le Q_e d'un feutre de carbone greffé et non greffé. Il est à noter que l'on avait évalué une **augmentation de Q_e théorique par ATG** correspondant à du PAA greffé d'environ **0,26 mmole.g⁻¹** (§ 3.1.2). **Celle-ci n'est pas observée.**

Tableau 30 – Paramètres du modèle de Freundlich pour la sorption des ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} .

Feutre de carbone	Cation	F (L.g ⁻¹)	n
FNG	Co^{2+}	0,0827	0,3478
	Ni^{2+}	0,0768	0,3259
	Sr^{2+}	0,0421	0,6489
FC 2	Co^{2+}	0,0827	0,3478
	Ni^{2+}	0,1050	0,3478
	Sr^{2+}	0,0420	0,6624

Il est tentant d'essayer d'expliquer les similitudes ou différences de comportement en lien avec, d'une part les caractéristiques principales des différents ions telles que résumées dans le Tableau 31, et d'autre part celles des différents types de feutre.

Tableau 31 – Propriétés ioniques des cations métalliques étudiés.

Propriétés	Ni^{2+}	Co^{2+}	Sr^{2+}
Electronégativité (Pauling)	1,91	1,88	0,95
Rayon ionique (cristallin) (Å)*	0,70	0,72	1,13
Rayon hydraté (Å)*	4,04	4,23	4,12

*[59]

Le greffage du PAA sur la surface des feutres augmente le nombre de sites de sorption (COOH) disponibles, ce qui peut expliquer la légère augmentation de Q_e observée.

Par ailleurs, le greffage modifie également l'accessibilité aux sites de sorption à l'intérieur des feutres de carbone. En effet, les ultramicropores ($r_p < 0,35$ nm) sont inaccessibles aux trois métaux hydratés contrairement aux supermicropores ($0,35$ nm $< r_p < 1$ nm). Nous avons vu que d'après l'analyse BET (§ 3.1.3), le greffage augmente la fraction de ces derniers : le volume des supermicropores plus accessibles dans le feutre greffé est supérieur à celui des FNG.

Cependant, les rayons hydratés des trois ions en solution sont proches et ne justifient pas la grande différence entre les valeurs de Q_e du Co^{2+} et Ni^{2+} d'une part et du Sr^{2+} d'autre part. Une hypothèse possible est que, lors de leur entrée à l'intérieur des micropores, les ions perdent leur couche d'hydratation [66]. Dans ce cas, les ions présentant les plus petits rayons cristallins (Co^{2+} et Ni^{2+}) ont une accessibilité plus grande à l'intérieur des pores que l'ion Sr^{2+} ce qui est en accord avec les résultats de Q_e observés.

En plus des caractéristiques structurelles, d'autres auteurs considèrent également les interactions entre le cation M^{2+} et la surface chargée négativement du feutre de carbone. Par exemple, *Moreno-Castilla* [24] et *Xiao* [67] considèrent la valeur de l'électronégativité des cations métalliques pour expliquer les valeurs de Q_e obtenues lors de la sorption sur le charbon activé. Les valeurs de Q_e augmentent avec les valeurs de l'électronégativité : $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Pb(II)}$.

De plus, *Kadirvelu* [66] a justifié les différentes valeurs de Q_e pour la sorption du Cu^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+} par feutres de carbone ($Q_{e,\text{Cu}^{2+}} > Q_{e,\text{Ni}^{2+}} > Q_{e,\text{Pb}^{2+}}$) en considérant simultanément les valeurs de rayon cristallin et d'électronégativité entre les cations (le plus électronégatif étant le plus sorbé).

Il est intéressant de calculer la capacité de sorption des feutres de carbone en fonction de leur surface spécifique et de comparer la valeur à des autres adsorbants. Dans le Tableau 32 sont présentées les valeurs de Q_e pour le Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} des feutres FNG et FC 2, ainsi que pour du charbon actif ($C_e : 8,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹).

Tableau 32 – Capacités de sorption du FNG, FC 2 et du charbon actif.

Cation	FNG	FC 2	Charbon Actif
Co^{2+} (mmol.m ⁻²)	$8,8 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$ [68]
Ni^{2+} (mmol.m ⁻²)	$8,3 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-3}$ [69]
Sr^{2+} (mmol.m ⁻²)	$4,3 \times 10^{-5}$	$4,64 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-4}$ [70]

Malgré une légère augmentation après le greffage par le PAA, les capacités de sorption des feutres de carbone sont en général dix fois plus faibles que celles du charbon actif.

En se basant sur ces résultats, le greffage des feutres de carbone avec du PAA, bien que visible par des techniques de caractérisation physique (MEB, ATG et analyse de surface), n'a que très peu d'influence sur la capacité de sorption des feutres de carbone étudiés.

3.2.2.2 Influence du milieu : variation du pH

➤ Pour des pH inférieurs à 7

L'application du modèle de Freundlich a fourni une compréhension macroscopique du processus de sorption par les feutres de carbone. Celle-ci peut être complétée par l'étude de l'effet de la variation de la valeur du pH de la solution. L'objectif est de jouer sur la dissociation des fonctions de surface des feutres de carbone (§ 3.1.4) contribuant à une augmentation de leur charge négative. Bien qu'une relation quantitative entre le degré de dissociation de ces fonctions et la valeur de Q_e ne soit pas abordée dans cette étude, qualitativement, cet effet favoriserait la contribution de la chimisorption (due à la complexation des cations par des fonctions déprotonées), ainsi que de la physisorption (dû à des interactions électrostatiques).

L'effet de la variation du pH sur la valeur de la capacité de sorption des feutres de carbone du type FC 2 a été étudié à partir des essais de sorption du Co^{2+} à $6,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (40 mg.L^{-1}) en solution de NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Les expériences sont conduites pendant une durée de 2 heures suivant le mode opératoire décrit en § 2.2. Les résultats sont présentés sur la Figure 46.

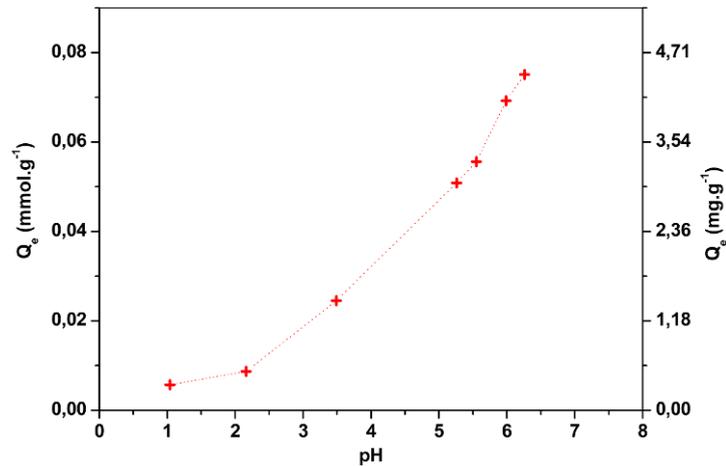


Figure 46 – Capacité de sorption (Q_e) de l'ion Co^{2+} ($C_0 = 6,8 \times 10^{-1} \text{ mmol.L}^{-1}$) en fonction du pH : + Feutre greffé type FC 2.

La capacité de sorption des ions cobalt est maximale à pH 6,5 et diminue fortement aux pH acides. Ce résultat est conforme à ce qui est attendu du fait de la déprotonation des fonctions carboxyliques et autres fonctions complexantes pouvant être présentes à la surface des feutres de carbone.

➤ **Pour des valeurs de pH supérieures à 8**

Par ailleurs, l'augmentation du pH de la solution peut conduire à la formation de précipités. Bien que les essais de sorption aient été conçus pour éviter l'interférence de la précipitation lors de la sorption, celle-ci peut avoir une importance pour le procédé. La contribution de la précipitation a été évaluée à partir d'un essai de sorption d'une solution à pH 8,5 contenant des précipités de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (voir Figure 47 ; $C_0 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, le mode opératoire est décrit en § 2.2.3). La valeur de Q_e obtenue lorsque le feutre est à l'équilibre ($C_e = 2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) est d'approximativement $0,7 \text{ mmol.g}^{-1}$, très supérieure aux $1,0 \times 10^{-2} \text{ mmol.g}^{-1}$ obtenus dans le cas où la précipitation n'est pas présente. La différence entre les solutions avant et après filtration (Figure 47) indique la rétention par tamisage des précipités traversant les feutres.



Figure 47 – Différence dans l'aspect visuel d'une solution contenant des précipités de $\text{Co}(\text{OH})_2$ avant (a) et après (b) sorption sur les feutres de carbone du type FNG.

➤ **Effet du pH sur la régénération des feutres : Désorption**

Sur le plan procédé, un aspect important du pH de la solution est lié à son effet sur la régénération des feutres en vue de leur réutilisation. Sur la Figure 48, sont comparés les isothermes de sorption du Co^{2+} à pH 2 et à pH naturel (proche de 5,8). On valide ainsi (et classiquement) la possibilité de déplacer un équilibre obtenu à pH élevé en acidifiant le système.

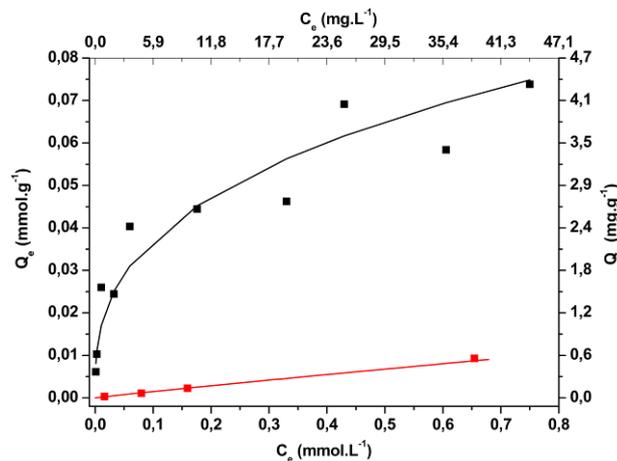


Figure 48 – Comparaison des isothermes de sorption du Co^{2+} sur les feutres de carbone non greffés. Données expérimentales / isotherme de Freundlich : (■/—) pH 2 et (●/—) pH naturel (5,8).

Il est à noter qu'une faible quantité de Co^{2+} reste fixée sur l'adsorbant même à pH 2.

3.2.2.3 Variation de la force ionique

Au-delà de la variation du pH, il faut également considérer la variation de la concentration de la matrice de base sur la valeur de Q_e . Considérant que le sodium est

l'élément le plus présent dans la solution synthétique simulant l'effluent type STE 3, il est intéressant de vérifier cet effet sur la capacité de sorption du Co^{2+} . Ainsi, deux types d'essais ont été conduits. Le premier correspond à une série d'essais de sorption avec une concentration constante Co^{2+} de $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (80 mg.L^{-1}) et une concentration variable en nitrate de sodium de 0 à 1 mol.L^{-1} en utilisant des feutres de carbone type FC 2. Le deuxième correspond à une isotherme de sorption du Co^{2+} sur le feutre de carbone FNG dans une matrice de NaNO_3 à deux concentrations 0, 2 et $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats sont présentés sur la Figure 49.

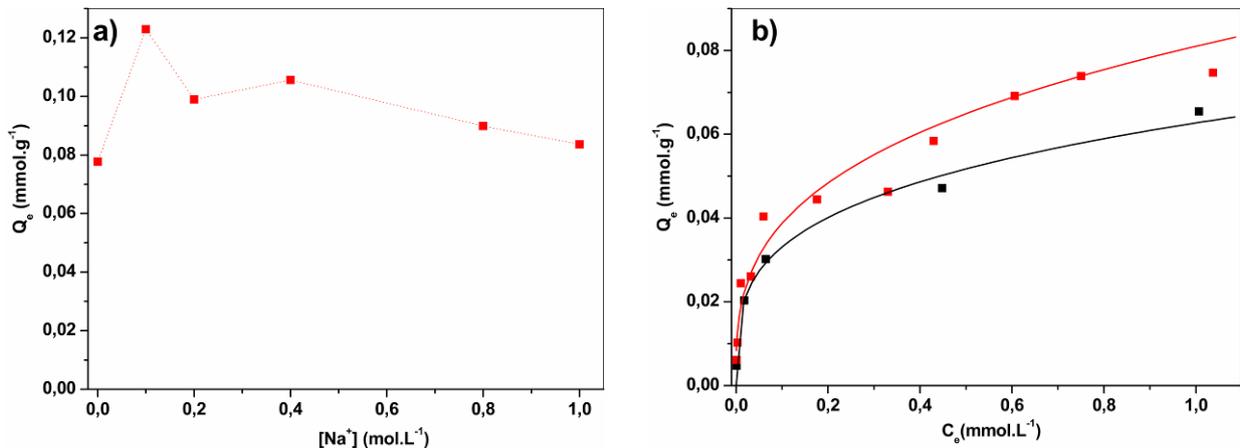


Figure 49 – Effet de la variation de la concentration de Na^+ dans la sorption de Co^{2+} sur feutres de carbone. a) C_0 : $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Feutre FC 2 (■), b) Isotherme de sorption sur FNG. Données expérimentales / modèle de Freundlich : NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (■/—) et NaNO_3 à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ (■/—).

La variation du Q_e en fonction de la force ionique présente deux comportements distincts. Jusqu'à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ en sodium la valeur du coefficient de distribution augmente. Au-delà de cette concentration, la valeur diminue. L'explication est attribuée à l'écrantage de la charge négative autour des feutres de carbone par le sodium. Deux phénomènes d'effets opposés se produisent :

- Une augmentation de la dissociation des fonctions chimiques acides présentes sur la surface des feutres. La proximité des fonctions chimiques à l'intérieur des micropores suggère que ceux-ci doivent subir des effets de répulsion électrostatiques entre les fonctions chargées négativement similaires à ceux reportés lors des études de dissociation du PAA en solution [37] et discutés brièvement en § 1.3 ;
- Une réduction des interactions électrostatiques entre le feutre de carbone et le métal divalent en solution [71-73].

3.2.3 Etude de la sorption à l'équilibre : Sorption en compétition

L'effluent type STE 3 contient un mélange de cations divalents. Certains travaux ont révélé des phénomènes de sélectivité lors de l'étude de la sorption compétitive sur du charbon actif [74] ou des feutres de carbone [50]. Les résultats obtenus jusqu'ici avec des solutions d'un seul cation bivalent (« solution individuelle ») indiquent une possible sélectivité vis-à-vis du Co^{2+} et du Ni^{2+} en détriment du Sr^{2+} . Par contre, rien ne peut être affirmé sur les deux premiers cations. Afin d'étudier la compétition lors de la sorption des éléments cobalt, nickel et strontium sur les feutres de carbone, cinq solutions de concentrations équimolaires de ces trois cations dans NaNO_3 0,2 M ont été traitées par les feutres type FNG et FC 2. Les résultats sont interprétés par le modèle SRS (§ 1.3) et présentés sur la Figure 50 a) et b) respectivement.

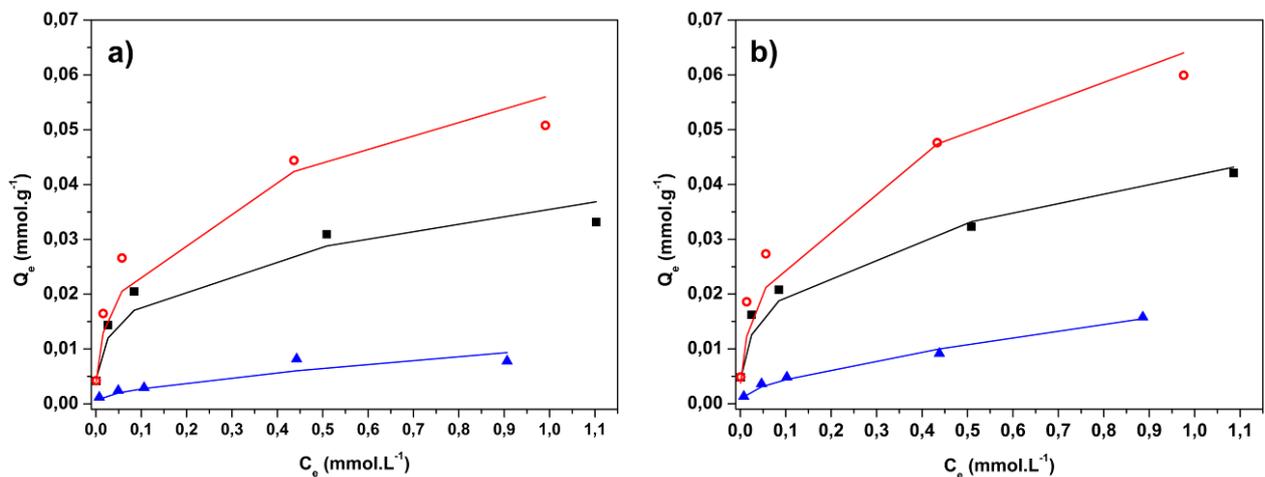


Figure 50 – Isothermes de sorption compétitive. Données expérimentales/modèle SRS. (■/—) Co^{2+} (○/—) Ni^{2+} ; (▲/—) Sr^{2+} . a) Feutre de carbone type FNG et b) Feutre de carbone type FC 2.

Les effets de sélectivité sont visibles par la valeur de la capacité de sorption des ions dans le mélange : $Q_{e,\text{Ni}^{2+}} > Q_{e,\text{Co}^{2+}} > Q_{e,\text{Sr}^{2+}}$. Cette sélectivité peut être estimée quantitativement à partir des paramètres a_{ij} du modèle SRS, présentés dans le Tableau 33. L'application du modèle SRS est justifiée car les isothermes de sorption monoélément de ces trois cations suivent le modèle de Freundlich. Le coefficient a_{ij} exprime l'influence de l'élément j dans la sorption de l'élément i . Une forte valeur pour le coefficient indique que la sorption est inhibée. L'analyse des coefficients a_{ij} révèle que la sorption du Co^{2+} et du Ni^{2+} est pratiquement inchangée par la présence de Sr^{2+} ($a_{\text{Co}^{2+}/\text{Sr}^{2+}}$ et $a_{\text{Ni}^{2+}/\text{Sr}^{2+}} = 0,001$). Cette sélectivité est liée notamment à des difficultés d'accessibilité des ions Sr^{2+} aux sites actifs à

l'intérieur des micropores des feutres de carbone (voir la discussion de la sorption non compétitive au § 3.2.2.1)^{viii}.

Pour les deux feutres de carbone, les valeurs du coefficient a_{ij} indiquent que la sorption du Co^{2+} est partiellement inhibée par la présence de Ni^{2+} . Il est important de remarquer que ce résultat ne peut pas être déduit directement des isothermes de sorption des métaux individuels.

Tableau 33 – Paramètres du modèle SRS pour la sorption compétitive des ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} .

Feutre	Cation	a_{ij}			R^2
		Co^{2+} (j)	Ni^{2+} (j)	Sr^{2+} (j)	
FNG	Co^{2+} (i)	1	2.933	0.001	0.95
	Ni^{2+} (i)	0.530	1	0.001	0.97
	Sr^{2+} (i)	26.673	24.896	1	0.86
FC 2	Co^{2+} (i)	1	2.820	0.001	0.99
	Ni^{2+} (i)	0.995	1	0.001	0.98
	Sr^{2+} (i)	8.635	3.777	1	0.99

Plus de détails sur les propriétés de la sorption compétitive entre le Ni^{2+} et Co^{2+} ont pu être obtenus à partir des isothermes de sorption compétitive sur les feutres de carbone type FNG de ces deux cations en mélange dans une matrice de NaNO_3 0,2 mol.L⁻¹. Les résultats sont présentés sur la Figure 51.

^{viii} La perte de la couche d'hydratation d'un ion provoque une perte de l'énergie libre d'hydratation. Celle-ci peut être compensée (partiellement) par des interactions ion-surface, qui peuvent permettre à un ion de taille plus grand d'avoir accès à l'intérieur des micropores.

Référence : "Roderick MacKinnon - Nobel Lecture: Potassium Channels and the Atomic Basis of Selective Ion Conduction". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Disponible à l'adresse : http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2003/mackinnon-lecture.html; accédé le 21/07/2014

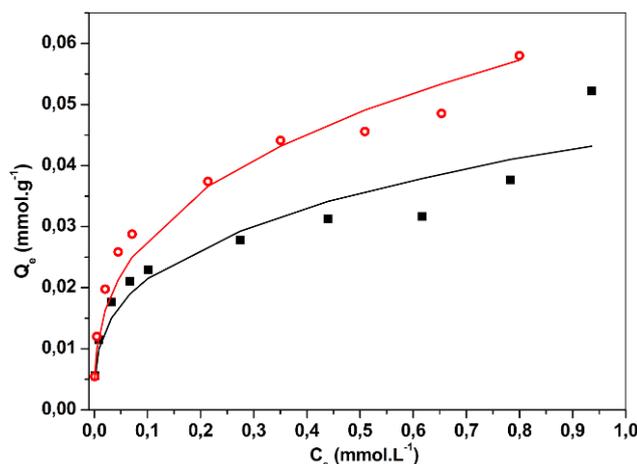


Figure 51 – Isothermes de sorption des ions Co^{2+} et Ni^{2+} en mélange équimolaire sur les feutres de carbone non greffés. Données expérimentales / modèle SRS. Co^{2+} (■/—) ; Ni^{2+} (●/—).

Les valeurs des coefficients a_{ij} , présentées au Tableau 34, confirment une certaine sélectivité du feutre vis-à-vis de Ni^{2+} au détriment de Co^{2+} . De plus, la somme des capacités de sorption est équivalente à la valeur calculée pour la solution contenant un seul cation (voir Figure 52). Cette observation semble indiquer que les deux métaux sont en compétition pour les mêmes sites de sorption situés à l'intérieur des micropores des feutres de carbone. Dans cette situation, des études ont démontré que la sorption est favorisée par l'ion de cinétique d'adsorption la plus rapide (cas de la sorption sur feutres de carbone du Cu^{2+} et Pb^{2+}) [49, 71] ou celui le plus électro-négatif (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) [75]. Il est important de préciser que le modèle SRS est une approche macroscopique (et quantitative) de la sorption compétitive. Une approche microscopique de la sorption compétitive, réalisée à partir de paramètres thermodynamiques comme l'énergie libre de la réaction de sorption ou des enthalpies d'hydratation [75], ne sera pas développée dans ce mémoire.

Tableau 34 – Paramètres du modèle SRS pour la sorption compétitive des ions Co^{2+} et Ni^{2+} sur FNG.

Feutre	Cation	a_{ij}		R^2
		Co^{2+} (j)	Ni^{2+} (j)	
FNG	Co^{2+} (i)	1	1,89	0,95
	Ni^{2+} (i)	0,33	1	0,97

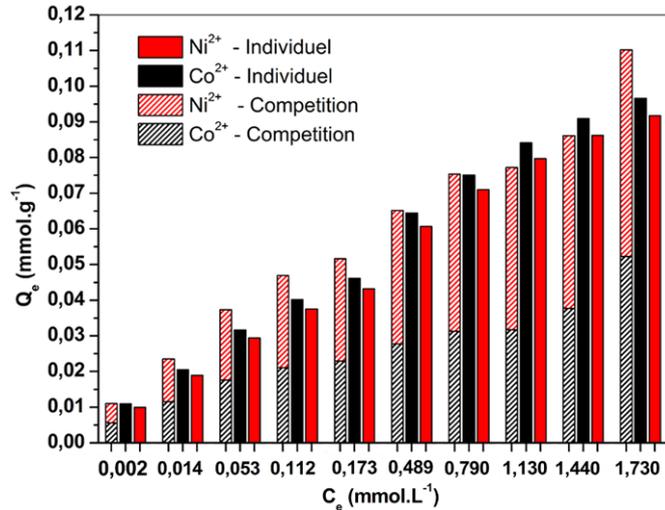


Figure 52 – Capacités de sorption des ions Co^{2+} et Ni^{2+} sur feutre de carbone non greffé. Co^{2+} en solution individuelle (■) ; Ni^{2+} en solution individuelle (■) ; Co^{2+} en mélange (▨) ; Ni^{2+} en mélange (▨).

3.3. *Éléments de pré-dimensionnement pour le traitement par feutres de carbone en batch*

On rappelle que l'équation du coefficient de partage (K_d), permet de remonter au volume traité par masse d'adsorbant en fonction de la concentration initiale de l'ion considéré et de la concentration d'équilibre :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{mC_e} = (FD - 1) \frac{V}{m} \quad (\text{Eq III.16})$$

Ainsi, les isothermes de sorption sur les feutres de carbone peuvent être utilisées pour une estimation de la performance du traitement de solutions individuelles en mode batch. La variation du K_d en fonction de la concentration des ions à l'équilibre est présentée en échelle log sur la Figure 53.

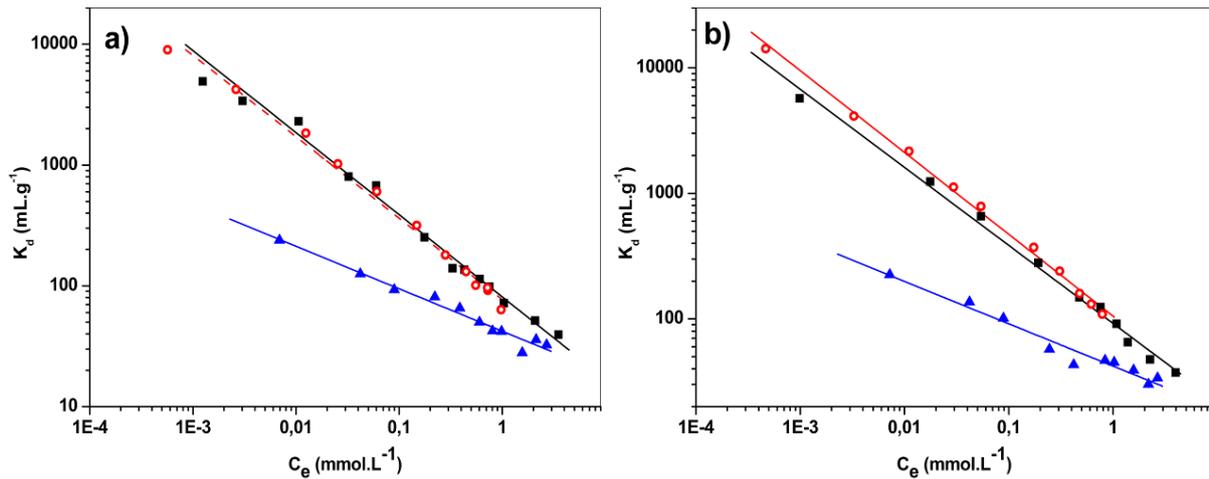


Figure 53 – Coefficient de distribution K_d (échelle logarithmique) en fonction de la concentration de: (■) Co^{2+} + NaNO_3 0,2M, pH 5,5; (●) Ni^{2+} + NaNO_3 0,2M, pH 5,7 ; (▲) Sr^{2+} + NaNO_3 0,2M, pH 5,8 ; a) Feutre non greffé ; b) Feutre greffé type FC 2.

Le volume théorique d'un effluent contenant du Co^{2+} ou du Ni^{2+} traité par 1 kg (volume de feutre proche de 12 L)^{ix} de feutre de carbone peut donc être calculé. Différentes situations sont présentées au Tableau 35, en fonction des concentrations initiales (C_0) et finales (C_e) de l'effluent.

Tableau 35 – Estimatives des capacités de traitement des feutres de carbone type FNG et FC 2*.

Cation	C_0 (mg.L ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	FD	Feutre FNG		Feutre FC 2	
				K_d (mL.g ⁻¹)	V (L)	K_d (mL.g ⁻¹)	V (L)
Co^{2+}	380	10	38	270	7	276	7,3
Co^{2+}	55	10	5,5	270	67	276	67
Co^{2+}	7	0,1	70	6191	62	4864	49
Ni^{2+}	2	0,5	4	1909	630	2350	783
Ni^{2+}	0,1	<0,0015	70	98044	1420	106232	1539
Sr^{2+}	7	0,1	70	454	6	413	6

* FD = C_0/C_e

On remarque que la sorption sur les feutres (greffés ou non greffés) sans étape préalable de NF ($C_{0,\text{Co}^{2+}} = 380 \text{ mg.L}^{-1}$ et $C_{0,\text{Ni}^{2+}} = 2 \text{ mg.L}^{-1}$) n'est pas adaptée pour réduire la

^{ix} La densité apparente des feutres de carbone a été mesurée à partir de la masse et du volume des disques utilisés pour les expériences de sorption. Le feutre de carbone étant un matériel compactable (dans le sens où les déchets technologiques nucléaires sont conditionnés après compaction), la valeur de 12 L par kg de feutre n'est qu'indicative.

concentration des cations en-dessous des normes de rejet ($C_{e,Co^{2+}} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ et $C_{e,Ni^{2+}} = 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Par exemple, pour le feutre FNG, seuls 7 L de l'effluent contenant du Co^{2+} peuvent être traités (soit une valeur de FCV^x inférieure à 1). Les volumes d'effluent traités sont bien plus importants si l'étape de NF a lieu comme première étape de traitement. Jusqu'à 67 L dans le cas du perméat prétraité par la membrane Desal-5DK ($C_{0,Co^{2+}} = 55 \text{ mg.L}^{-1}$) et 2×10^3 L (si le même FD de 5,5 est considérée) de l'effluent contenant le Ni^{2+} ($C_{0,Ni^{2+}} = 0,25 \text{ mg.L}^{-1}$).

Les valeurs de K_d élevées pour les faibles concentrations en Ni^{2+} et Co^{2+} (6×10^3 et $1 \times 10^5 \text{ mL.g}^{-1}$) montrent l'intérêt des feutres de carbone pour un traitement de finition lorsque ces deux ions sont à l'état de traces. Par exemple, pour le perméat prétraité par la membrane NF-90 ($C_{0,Co^{2+}} = 7 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{0,Ni^{2+}} = 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$), 1 kg de feutres de carbone peut traiter 90 L d'un effluent contaminé par du Co^{2+} avec un FD de 70 et 1800 L d'un effluent contenant du Ni^{2+} pour le même FD. La concentration finale de l'effluent serait de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ et inférieure à $0,0015 \text{ mg.L}^{-1}$ en Co^{2+} et Ni^{2+} , respectivement. Cependant, la technique est moins performante si elle est appliquée au traitement du Sr^{2+} . Par exemple, dans les mêmes conditions de l'effluent contenant le Co^{2+} ($C_0 = 7 \text{ mg.L}^{-1}$ et FD de 70) seuls 6 L d'effluent peuvent être traités.

3.4. Avantages et limites de l'étape de sorption

La sorption sur feutres de carbone en mode batch tel que présentée dans ce chapitre permet d'évaluer des possibles limitations de l'étape de sorption dans le procédé. La principale est liée à une capacité de sorption du matériel plus faible que d'autres adsorbants (notamment le charbon actif). La quantité de PAA déposée sur les fibres n'augmente que de très peu la capacité de sorption du matériel. Ainsi, le traitement en mode batch de la solution type STE 3 n'est pas envisageable sans l'étape de prétraitement par NF. En termes d'avantage, les feutres de carbone greffés ou non, présentent une sélectivité considérable entre le Co^{2+}/Ni^{2+} et le Sr^{2+} . Cette sélectivité est moins importante entre Co^{2+} et Ni^{2+} et ne permet pas, a priori, l'utilisation de feutres pour séparer ces deux cations. De façon prospective, il serait intéressant de comparer le comportement d'autres cations compétiteurs par exemple, Ca^{2+} et Mg^{2+} , souvent présents dans des effluents industriels (ou nucléaires).

Sur le plan de la mise en œuvre, les feutres de carbone disposent de plusieurs avantages comparés à d'autres adsorbants. Leur utilisation sous forme de tissu est aisée. Au

^x Facteur de concentration volumique est défini comme le ratio entre le volume d'effluent traité et le volume du déchet produit (feutres de carbone saturés).

contraire du charbon actif sous forme poudreuse, il n'y a pas de formation de boues ni de poussières [76]. Également, les feutres de carbone peuvent être utilisés lors du traitement de solutions fortement salines sans risque de gonflement du matériel comme observé pour les REI [77]. Dans le contexte d'une application dans le domaine du nucléaire, des études seraient nécessaires pour vérifier l'influence de l'irradiation sur les propriétés structurales des feutres de carbone. Une similitude peut être envisagée avec le charbon actif par exemple, dont les propriétés structurales ne sont pas modifiées après exposition aux rayons gamma [78], contrairement aux REI (à l'exception des zéolites) [79].

4. Conclusion des essais de sorption

Les expérimentations réalisées ont permis la caractérisation physico-chimique d'une génération de feutres de carbone modifiés par le greffage du polyacide acrylique (PAA). Le matériau sorbant présente une structure microporeuse et de nombreuses fonctions chimiques acides en surface. Le greffage a pu être vérifié par microscopie électronique ainsi que par l'analyse thermogravimétrique. En termes de cinétique la sorption est contrôlée par l'étape d'adsorption à la surface des feutres. Le temps nécessaire pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint dépend de la concentration de la solution. Il est d'environ 10 minutes à $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 30 minutes à $7,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les valeurs de capacité de sorption maximales pour le Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} n'ont pas pu être déterminées. En solutions individuelles (avec seul cation divalent), la capacité de sorption varie suivant l'ordre : $Q_{e,\text{Co}^{2+}} \approx Q_{e,\text{Ni}^{2+}} > Q_{e,\text{Sr}^{2+}}$. Cette valeur est faiblement augmentée par le greffage du PAA. Q_e est dépendant du milieu, notamment de la valeur du pH et de la force ionique. Des coefficients de partage élevés ($K_d > 2000 \text{ mL.g}^{-1}$) obtenus pour le Co^{2+} et le Ni^{2+} en faible concentration ($< 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) indiquent une possible utilisation des feutres de carbone pour un traitement de finition d'un effluent contenant des traces de métaux lourds en solution aqueuse. Des effets de sélectivité ont été observés pour un mélange de cations Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} ainsi que Ni^{2+} et Co^{2+} . Dans ces conditions, la capacité de sorption varie suivant l'ordre : $Q_{e,\text{Ni}^{2+}} > Q_{e,\text{Co}^{2+}} > Q_{e,\text{Sr}^{2+}}$.

Dans une perspective « procédé », c'est-à-dire d'amélioration des performances (notamment sur le plan de la sélectivité) et de facilité de mise en œuvre, le chapitre suivant décrira l'étude de la sorption effectuée par les feutres de carbone opérant en circuit ouvert (colonne). Au vu de la faible différence entre les valeurs de Q_e entre les feutres de carbone greffés et non greffés, cette étude sera effectuée avec les feutres de carbone non greffés.

5. Références Bibliographiques

- [1] X.T. Le, P. Viel, P. Jégou, A. Sorin, S. Palacin, Electrochemical-switchable polymer film: An emerging technique for treatment of metallic ion aqueous waste, *Sep. Purif. Technol.*, 69 (2009) 135-140.
- [2] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. Geochem.*, 22 (2007) 249-275.
- [3] A. Manceau, M.A. Marcus, N. Tamura, Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49 (2002) 341-428.
- [4] X. Liang, Y. Zang, Y. Xu, X. Tan, W. Hou, L. Wang, Y. Sun, Sorption of metal cations on layered double hydroxides, *Colloid Surface A*, 433 (2013) 122-131.
- [5] S. Goldberg, Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models, in: R.H. Loeppert, A.P. Schwab, S. Goldberg (Eds.) *Chemical Equilibrium and Reaction Models*, Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 1995, pp. 75-95.
- [6] A.A. Zagorodni, Chapter 2 - Ion Exchangers, their Structure and Major Properties, in: A.A. Zagorodni (Ed.) *Ion Exchange Materials*, Elsevier, Oxford, 2007, pp. 9-54.
- [7] A.A. Zagorodni, Chapter 3 - Specific Interactions in Ion Exchange Systems, in: *Ion Exchange Materials*, Elsevier, Oxford, 2007, pp. 55-57.
- [8] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review, *Adv. Colloid Interfac.*, 152 (2009) 2-13.
- [9] J. Chorover, M.L. Brusseau, Kinetics of Sorption-Desorption, in: S.L. Brantley, J.D. Kubicki, A.F. White, J. Chorover, M.L. Brusseau (Eds.) *Kinetics of Water-Rock Interaction*, Springer New York, New York, 2008, pp. 109-149.
- [10] A. Thompson, K.W. Goyne, Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils, *Nature Education Knowledge*, 3 (2012).
- [11] G. Alberti, V. Amendola, M. Pesavento, R. Biesuz, Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena, *Coordin. Chem. Rev.*, 256 (2012) 28-45.
- [12] J.C. Morris, W.J. Weber Jr, B.A. Southgate, Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption, in: *Advances in Water Pollution Research*, Pergamon, 1964, pp. 231-266.
- [13] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, *Sep. Purif. Rev.*, 29 (2000) 189-232.
- [14] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.*, 153 (2009) 1-8.
- [15] S.J. Allen, G. McKay, K.Y.H. Khader, Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *Environ. Pollut.*, 56 (1989) 39-50.

- [16] G. McKay, M.S. Otterburn, A.G. Sweeney, The removal of colour from effluent using various adsorbents - III. Silica: Rate processes, *Water Res.*, 14 (1980) 15-20.
- [17] Y.-S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.*, 136 (2006) 681-689.
- [18] S.Y. Lagergren, *Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe*, 1898.
- [19] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451-465.
- [20] Y.S. Ho, G. McKay, A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, 76 (1998) 332-340.
- [21] H. Qiu, L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang, Q.-x. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ-Sc A*, 10 (2009) 716-724.
- [22] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, 156 (2010) 2-10.
- [23] O. Duman, E. Ayranci, Attachment of benzo-crown ethers onto activated carbon cloth to enhance the removal of chromium, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by adsorption, *J. Hazard. Mater.*, 176 (2010) 231-238.
- [24] C. Moreno-Castilla, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, Cadmium Ion Adsorption on Different Carbon Adsorbents from Aqueous Solutions. Effect of Surface Chemistry, Pore Texture, Ionic Strength, and Dissolved Natural Organic Matter, *Langmuir*, 20 (2004) 8142-8148.
- [25] C. Moreno-Castilla, M.A. Alvarez-Merino, L.M. Pastrana-Martinez, M.V. Lopez-Ramon, Adsorption mechanisms of metal cations from water on an oxidized carbon surface, *J. Colloid Interf. Sci.*, 345 (2010) 461-466.
- [26] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361-1403.
- [27] H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1909.
- [28] A.A. Zagorodni, Chapter 8 - Physico-chemical Description of Ion Exchange Processes, in: *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*, ELSEVIER, Stockholm, 2007, pp. 178.
- [29] K.M. Krupka, D.I. Kaplan, G. Whelan, R.J. Serne, S.V. Mattigod, The Kd Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes, in: *Understanding variation in partition coefficient, Kd, values*, Washington, 1999.
- [30] C. Sheindorf, M. Rebhun, M. Sheintuch, A Freundlich-type multicomponent isotherm, *J. Colloid Interf. Sci.*, 79 (1981) 136-142.
- [31] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash, *Chem. Eng. Process.: Process Intensification*, 48 (2009) 370-379.
- [32] M. Gutierrez, H.R. Fuentes, Modeling adsorption in multicomponent systems using a Freundlich-type isotherm, *J. Contam. Hydrol.*, 14 (1993) 247-260.

- [33] M. Gutierrez, H.R. Fuentes, Competitive adsorption of cesium, cobalt and strontium in conditioned clayey soil suspensions, *J. Environ. Radioactiv.*, 13 (1991) 271-282.
- [34] E. Soco, J. Kalemkiewicz, Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1 (2013) 581-588.
- [35] R. Roma-Luciow, L. Sarraf, M. Morcellet, Concentration effects during the formation of poly (acrylic acid)-metal complexes in aqueous solutions, *Polymer Bulletin*, 45 (2000) 411-418.
- [36] M. Nagasawa, T. Murase, K. Kondo, Potentiometric Titration of Stereoregular Polyelectrolytes, *J. Phys. Chem-US*, 69 (1965) 4005-&.
- [37] T. Miyajima, M. Mori, S. Ishiguro, Analysis of complexation equilibria of polyacrylic acid by a Donnan-based concept, *J. Colloid Interf. Sci.*, 187 (1997) 259-266.
- [38] C. Faur-Brasquet, Z. Reddad, K. Kadirvelu, P. Le Cloirec, Modeling the adsorption of metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) onto ACCs using surface complexation models, *Appl. Surf. Sci.*, 196 (2002) 356-365.
- [39] G. Dupupet, *Fibres de carbone, Techniques de l'ingénieur Matériaux composites : présentation et renforts, base documentaire : TIB142DUO* (2008).
- [40] X. Huang, *Fabrication and Properties of Carbon Fibers, Materials*, 2 (2009) 2369-2403.
- [41] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, *Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon, Recent Patents on Chemical Engineering*, 1 (2008) 14.
- [42] A.L. Cukierman, *Development and Environmental Applications of Activated Carbon Cloths, ISRN Chem. Eng.*, (2013) 31.
- [43] A. Afkhami, T. Madrakian, A. Amini, Z. Karimi, Effect of the impregnation of carbon cloth with ethylenediaminetetraacetic acid on its adsorption capacity for the adsorption of several metal ions, *J. Hazard. Mater.*, 150 (2008) 408-412.
- [44] C.U. Pittman Jr, G.R. He, B. Wu, S.D. Gardner, Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine, *Carbon*, 35 (1997) 317-331.
- [45] J.C. Cranmer, G.C. Tesoro, D.R. Uhlmann, Chemical modification of carbon fiber surfaces with organic polymer coatings, *Ind. Eng. Chem. Proc. RD.*, 21 (1982) 185-190.
- [46] P. Le Cloirec, *Adsorption onto Activated Carbon Fiber Cloth and Electrothermal Desorption of Volatile Organic Compound (VOCs): A Specific Review, Chinese J. Chem. Eng.*, 20 (2012) 461-468.
- [47] B.M. Babić, S.K. Milonjić, M.J. Polovina, S. Čupić, B.V. Kaludjerović, Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth, *Carbon*, 40 (2002) 1109-1115.
- [48] A. Afkhami, T. Madrakian, A. Amini, *Mo(VI) and W(VI) removal from water samples by acid-treated high area carbon cloth, Desalination*, 243 (2009) 258-264.
- [49] C. Faur-Brasquet, K. Kadirvelu, P. Le Cloirec, *Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter, Carbon*, 40 (2002) 2387-2392.

- [50] B. Saha, I.D. Harry, U. Siddiqui, Electrochemically Modified Viscose-Rayon-Based Activated Carbon Cloth for Competitive and Noncompetitive Sorption of Trace Cobalt and Lead Ions from Aqueous Solution, *Separ. Sci. Technol.*, 44 (2009) 3950-3972.
- [51] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [52] K. Kaneko, Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts, *J. Membr. Sci.*, 96 (1994) 59-89.
- [53] K. Nakai, Y. Nakada, M. Hakuman, M. Yoshida, Y. Senda, Y. Tateishi, J. Sonoda, H. Naono, High resolution N₂ adsorption isotherms at 77.4 K and 87.3 K by carbon blacks and activated carbon fibers - Analysis of porous texture of activated carbon fibers by α_s -method, *J. Colloid Interf. Sci.*, 367 (2012) 383-393.
- [54] J.J. Maurer, D.J. Eustace, C.T. Ratcliffe, Thermal characterization of poly(acrylic acid), *Macromolecules*, 20 (1987) 196-202.
- [55] B.-H. Kim, N.-N. Bui, K.-S. Yang, M. dela Cruz, J.P. Ferraris, Electrochemical Properties of Activated Polyacrylonitrile/pitch Carbon Fibers Produced Using Electrospinning, *B. Kor. Chem. Soc.*, 30 (2009) 6.
- [56] C. Morlay, M. Cromer, O. Vittori, The removal of copper (II) and nickel (II) from dilute aqueous solution by a synthetic flocculant: a polarographic study of the complexation with a high molecular weight poly(acrylic acid) for different pH values, *Water Res.*, 34 (2000) 455-462.
- [57] A. Dąbrowski, Adsorption - from theory to practice, *Adv. Colloid Interfac.*, 93 (2001) 135-224.
- [58] F. Cecen, O. Aktas, Fundamentals of Adsorption onto Activated Carbon in Water, in: *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2011, pp. 406.
- [59] E.R. Nightingale, Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1381-1387.
- [60] K.S.W. Sing, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Chapter Seven - Assessment of Surface Area by Gas Adsorption, in: *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2013, pp. 237-268.
- [61] K.S.W. Sing, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Chapter Ten - Adsorption by Active Carbons, in: *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2013, pp. 321-391.
- [62] R.C. Bansal, M. Goyal, Activated Carbon and Its Surface Structure, in: *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, Boca Raton, 2005, pp. 1-65.
- [63] N. Melanitis, P.L. Tetlow, C. Galiotis, Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy, *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 851-860.
- [64] C. Brasquet, P. Le Cloirec, Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments, *Carbon*, 35 (1997) 1307-1313.
- [65] J. Watson, Adsorption and Ion exchange, in: *Separation Methods for Waste and Environmental Applications*, CRC Press, 1999, pp. 98-99.

- [66] K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet, P.L. Cloirec, Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by Adsorption onto Activated Carbon Cloths, *Langmuir*, 16 (2000) 8404-8409.
- [67] B. Xiao, K.M. Thomas, Competitive Adsorption of Aqueous Metal Ions on an Oxidized Nanoporous Activated Carbon, *Langmuir*, 20 (2004) 4566-4578.
- [68] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, Kinetic and equilibrium modelling of cobalt(II) adsorption onto bagasse pith based sulphurised activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 137 (2008) 257-264.
- [69] S. Erdoğan, Y. Önal, C. Akmil-Başar, S. Bilmez-Erdemoğlu, Ç. Sarıcı-Özdemir, E. Köseoğlu, G. İçduygu, Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1324-1331.
- [70] S. Chegrouche, A. Mellah, M. Barkat, Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, 235 (2009) 306-318.
- [71] P. Le Cloirec, C. Faur-Brasquet, J.B. Eduardo, M.D.T.n. Juan, Chapter Twentyfour - Adsorption of Inorganic Species from Aqueous Solutions, in: *Adsorption by Carbons*, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 631-651.
- [72] V. Lopez-Ramon, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, L.R. Radovic, Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons, *Carbon*, 41 (2003) 2020-2022.
- [73] B.E. Reed, S.K. Nonavinakere, Metal Adsorption by Activated Carbon: Effect of Complexing Ligands, Competing Adsorbates, Ionic Strength, and Background Electrolyte, *Separ. Sci. Technol.*, 27 (1992) 1985-2000.
- [74] D. Mohan, S. Chander, Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons, *Colloid Surface A*, 177 (2000) 183-196.
- [75] M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, Comparative Study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption, *Separ. Sci. Technol.*, 43 (2008) 2117-2143.
- [76] A. Anzalone, J.K. Bewtra, H.I. Ali, Physical and chemical treatment of wastewaters, in: J.R. Pfafflin, E.N. Ziegler (Eds.) *Environmental Science and Engineering*, CRC Press, Boca Raton, 2006, pp. 981.
- [77] A.A. Zagorodni, Appendix I - Practical Laboratory Methods, Swelling of Ion Exchange Resins, in: *Ion Exchange Materials : Properties and Applications*, Elsevier, 2007, pp. 409.
- [78] I. Velo-Gala, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Surface modifications of activated carbon by gamma irradiation, *Carbon*, 67 (2014) 236-249.
- [79] A.A. Zagorodni, Chapter 18. 3 - Deterioration of Ion Exchangers, in: *Ion Exchange Materials : Properties and Applications*, Elsevier, 2007, pp. 387.

Chapitre IV

**Mise en œuvre du procédé pour
le traitement en continu**

Dans les chapitres précédents, les techniques de NF et de sorption sur feutres de carbone (greffés ou non greffés) ont été étudiées individuellement en mode de circulation batch (circuit fermé). Néanmoins, la réalité industrielle d'un procédé de traitement des effluents nucléaires originaire du couplage entre les deux techniques requiert un fonctionnement continu permettant le traitement de grandes quantités d'effluent tout en optimisant le taux d'utilisation des équipements installés.

Pour la NF, ceci est l'équivalent de considérer une opération en « semi-batch ». Ce mode d'opération est similaire à la diafiltration (décrite au chap. II, § 1.1). La différence correspond au diluant additionné. La diafiltration est réalisée avec ajout d'un solvant pur et le semi-batch est réalisé à partir de l'effluent à traiter (Figure 54) [1].

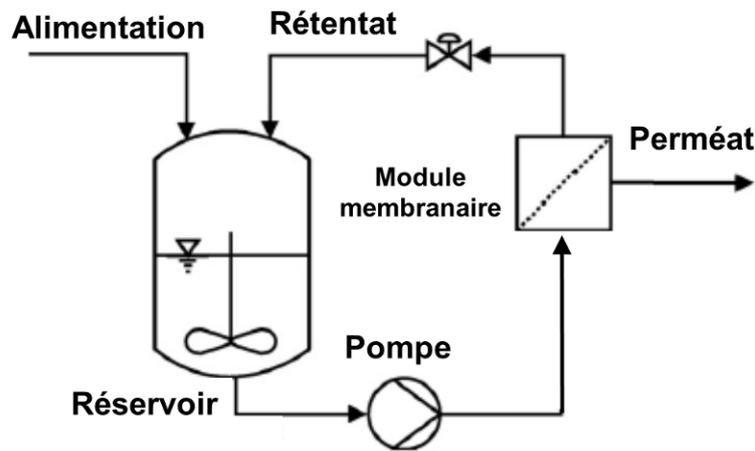


Figure 54 – Nanofiltration en mode d'opération semi-batch, d'après [1].

Une étude détaillée de l'opération en semi-batch et les différentes configurations opérationnelles possibles (cascade, parallèle, etc.) peut faire partie des perspectives d'amélioration du procédé et ne sera pas abordée dans cette thèse. Pour la suite du procédé, on considère que l'étape de NF correspond à une opération unitaire produisant un flux continu de perméat qui alimente l'étape aval du procédé : la sorption.

Lors d'une sorption (effectuée en batch ou en continu), le transfert de matière de l'effluent vers le sorbant est réalisé sous l'effet d'une force motrice qui est la différence de concentration entre les phases liquide et solide. En mode batch, cette différence de concentration est réduite et la force motrice est diminuée. La conséquence est la nécessité d'utiliser une grande quantité de sorbant pour atteindre de faibles concentrations résiduelles de polluants [2].

Pour éviter cet inconvénient, le traitement d'effluent est le plus souvent mis en œuvre avec une colonne fonctionnant en circuit ouvert. Les deux modes de fonctionnement sont représentés à la Figure 55.

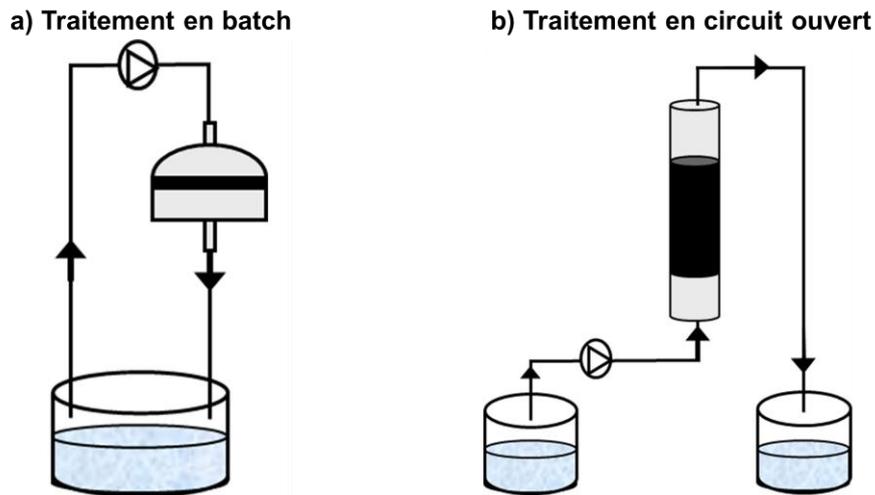


Figure 55 – Schéma des différents modes de traitement des effluents : a) traitement en batch, b) traitement en circuit ouvert.

En colonne, le système est opéré en continu avec une alimentation à la concentration initiale. La force motrice du procédé n'est pas réduite au cours de la sorption et une capacité de traitement plus importante peut être atteinte (voir Figure 56)ⁱ [3].

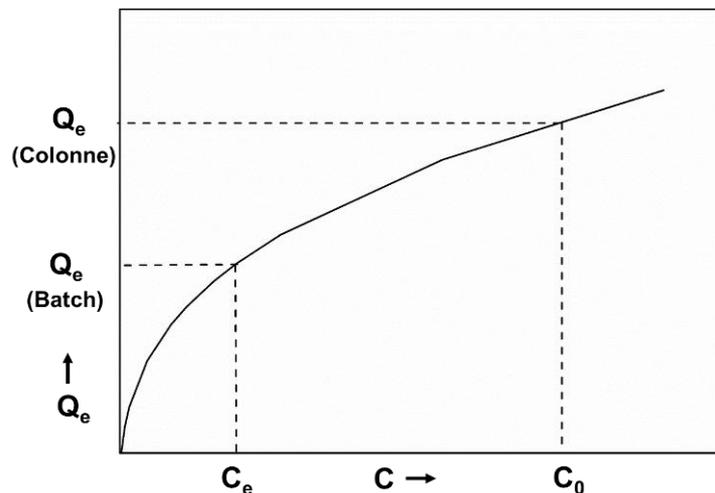


Figure 56 – Capacités de sorption en mode batch et colonne. Adapté de [3].

ⁱ En pratique, les colonnes de sorption ne sont pas opérés jusqu'à l'équilibre. La capacité de sorption utile (§ 1.2) est alors inférieure à la capacité de sorption à l'équilibre.

Le présent chapitre est dédié à l'étude de la mise en œuvre du procédé de traitement en continu de l'effluent type STE 3. Les objectifs principaux sont de :

- Vérifier l'adéquation des propriétés hydrodynamiques et de cinétique de sorption des feutres de carbone à la sorption en colonne ;
- Caractériser l'efficacité de sorption et la régénération acide en mode dynamique, notamment en termes de facteur de concentration volumique et de concentration de l'éluat ;
- Evaluer la pertinence du couplage entre la NF (qui produit un flux de perméat en continu) et l'étape de sorption.

1. Généralités sur la sorption en colonne

1.1. Principes

Le traitement des effluents en lit fixe est caractérisé par un flux continu de l'effluent à dépolluer à travers une colonne garnie de sorbant. Dans un premier temps, la solution d'entrée rencontre une partie vierge du sorbant. A cet endroit, la sorption continue jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Ce processus d'équilibration progresse sous la forme d'un « front de sorption », avançant régulièrement jusqu'à la sortie de la colonne. La sorption en lit fixe n'étant pas instantanée, il n'existe pas une distinction nette entre une couche de sorbant saturée et une couche non saturée [3]. La sorption se produit plutôt dans une partie de la colonne connue comme zone de transfert de masse (ZTM). En dehors de la zone de transfert de masse, deux autres zones sont établies à l'intérieur d'une colonne de lit fixe [4]. Les différentes zones sont présentées sur la Figure 57.

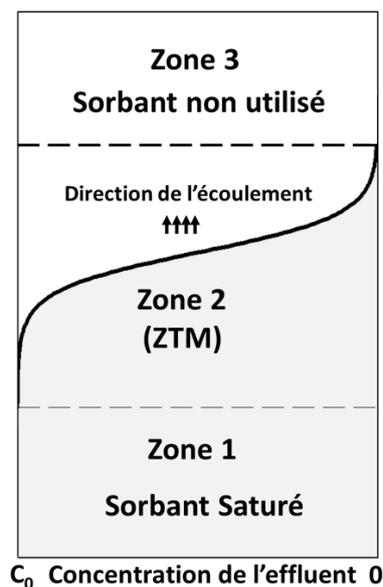


Figure 57 – Représentation schématique des différentes zones de la sorption sur lit fixe. Adapté de [4].

La première zone est comprise entre l'amont de la colonne et la zone de transfert de masse. Dans cette région, la capacité de sorption du sorbant (Q_e) est en équilibre avec la concentration de l'effluent en tête de la colonne (C_0). La sorption se produit dans la seconde zone (ZTM) où la concentration de l'effluent est réduite de C_0 à 0 en même temps que la quantité de soluté sorbé passe de 0 à Q_e . La longueur de cette zone est liée au débit de circulation de l'effluent et à la cinétique de sorption du sorbant. Dans la troisième zone, la concentration de l'effluent est $C = 0$ et le sorbant n'a pas encore été utilisé [3].

1.2. Paramètres de la sorption en circuit ouvert et lit fixe

Les principaux paramètres utilisés pour la description de la sorption en circuit ouvert et lit fixe sont présentés dans le Tableau 36.

Tableau 36 – Paramètres de la sorption en circuit ouvert et lit fixe [3-4].

Paramètre	Définition	Equation	
Densité du lit (ρ_L)	Ratio entre la masse de sorbant dans la colonne et le volume du lit	$\rho_L = \frac{m}{V_L}$	(Eq IV.1)
Porosité du lit (ε_L)	Fraction vide du lit	$\varepsilon_L = 1 - \frac{V_a}{V_L}$	(Eq IV.2)
Volume du lit (V_L)	Produit de l'aire de la section transversale de la colonne et de sa hauteur	$V_L = A_c \cdot h$	(Eq IV.3)
Vitesse superficielle (v_F)	Ratio entre le débit de circulation et l'aire de la section de colonne	$v_F = \frac{F}{A_c}$	(Eq IV.4)
Temps de séjour - colonne vide (t_{cv})	Temps de séjour d'une particule à l'intérieur d'une colonne vide	$t_{cv} = \frac{V_L}{F}$	(Eq IV.5)
Nombre de lit (BV)	Ratio entre le volume d'effluent traité et le volume du lit	$BV = \frac{V}{V_L}$	(Eq IV.6)
Volume d'effluent traité (V)	Produit entre le débit de circulation et le temps d'opération	$V = F \cdot t$	(Eq IV.7)
Facteur de concentration (FC)	Ratio entre la concentration de la solution d'élution et la concentration initiale de l'effluent	$FC = \frac{C_{\text{éluée}}}{C_0}$	(Eq IV.8)
Facteur de concentration volumique (FCV)	Ratio entre le volume d'effluent traité et le volume de la solution de rinçage	$FCV = \frac{V}{V_{\text{rinçage}}}$	(Eq IV.9)

Où :

- m masse d'adsorbant dans la colonne (g),
- V_L volume du lit (L),
- V_a volume occupé par le sorbant (L),
- A_c aire de la section transversale du lit (cm^2),
- h hauteur du lit (cm),
- F débit d'alimentation de l'effluent (L.h^{-1}),
- V volume d'effluent traité (L),
- t temps d'opération (min),
- $C_{\text{élué}}$ Concentration de l'éluat après l'opération de rinçage (mol.L^{-1}),
- $V_{\text{rinçage}}$ Volume de la solution de rinçage (L).

➤ **Calcul de la capacité de traitement du lit de sorption**

La concentration de l'effluent sortant de la colonne est nulle tant que la ZTM n'a pas traversée toute la longueur du lit. A un moment donné, défini comme le temps de fuite (t_b), la ZTM atteint la fin de la colonne et la concentration du soluté en sortie de la colonne augmente brusquement. Lorsque la ZTM a traversée toute la colonne, le sorbant est entièrement saturé et les concentrations de soluté en amont et en aval de la colonne sont identiques et égales à (C_0) [5]. On estime alors que le lit de sorption a atteint sa **capacité de sorption à l'équilibre (Q_e)**. La courbe de percée, représentée en Figure 58, est la variation de la concentration de l'effluent en fonction du volume de l'effluent traité (ou du temps d'opération du lit).

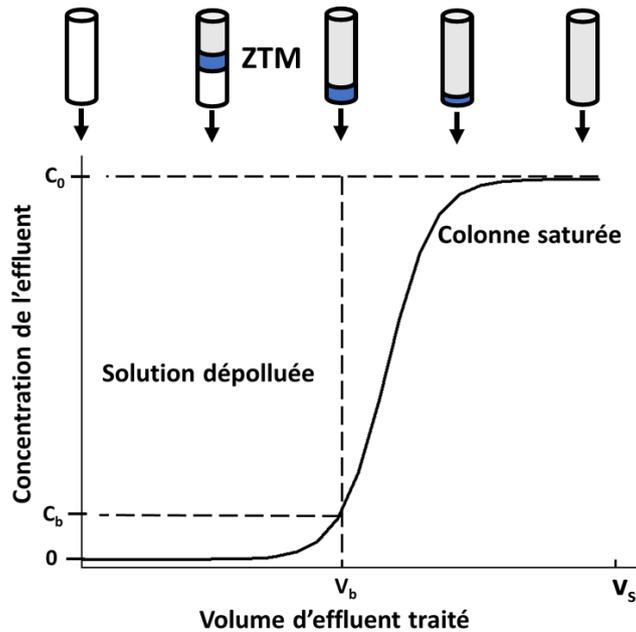


Figure 58 – Représentation schématique d'une courbe de percée. Adapté de [5].

Le volume d'effluent traité pour saturer le lit correspond à V_s . Idéalement, Q_e est équivalent à la valeur déterminée en batch (chap. III, § 1.1). Dans les faits, pour un débit F , la colonne fonctionne jusqu'au temps de fuite t_b correspondant à un volume d'effluent V_b . Ceci permet de définir une **capacité de sorption dynamique (Q_{dyn})**.

Q_e et Q_{dyn} peuvent être déterminées à partir de l'aire sous les courbes de percée et des équations de bilan de masse :

$$C_0 \cdot \int_{V=0}^{V_s} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot dV = Q_e \cdot m \quad (\text{Eq IV.10})$$

$$C_0 \cdot \int_{V=0}^{V_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot dV = Q_{dyn} \cdot m \quad (\text{Eq IV.11})$$

1.3. Modélisation de la sorption en lit fixe

Un modèle général décrivant le transport de matière au travers d'un lit contenant un sorbant est défini par trois équations [6-8] :

- Un bilan matière effectué sur la phase fluide :

$$v_F \frac{\partial C}{\partial h} + \varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial Q}{\partial t} - D_L \varepsilon_B \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{Eq IV.12})$$

- Une cinétique de sorption décrivant les phénomènes de transfert de masse,
- Une isotherme de sorption quantifiant la sorption à l'équilibre.

où :

C est la concentration du soluté en solution (mol.L⁻¹),

Q la concentration du soluté sorbé (mmol.g⁻¹),

h la distance de l'amont de la colonne (cm),

t le temps d'opération de la colonne (min),

v_F la vitesse superficielle de la phase fluide (cm.min⁻¹),

D_L le coefficient de dispersion axiale (cm².min⁻¹),

ε_L la porosité du lit,

ρ_L la densité du lit (g.L⁻¹).

Bien que les procédés industriels soient conçus (et opérés) pour que la dispersion soit négligeable (D_L = 0) [6], la résolution analytique des équations du modèle général de transport reste complexe et ne fait pas l'objet de ce travail de thèse. Plusieurs modèles, de différents niveaux de sophistication, ont été développés pour résoudre ces équations de manière approximative [6, 9]. Au cours de cette étude, le modèle de Thomas, utilisé pour la description de la sorption sur du charbon actif [10-11], est utilisé.

➤ **Modèle de Thomas**

Thomas [12] a utilisé une cinétique de pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir pour la résolution du modèle de transport. La dispersion axiale et la résistance (externe ou intra-particulaire) au transfert de masse ne sont pas considérées [9].

L'équation de la cinétique de sorption est donnée par [7-8]:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K_{T1} C(Q_m - Q) - K_{T2} Q \quad (\text{Eq IV.13})$$

où :

Q_m est la capacité maximale de sorption du sorbant (mmol.g^{-1}),

K_{T1} la constante cinétique de la réaction de sorption ($\text{L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$),

K_{T2} la constante cinétique de la réaction de désorption ($\text{L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

A l'équilibre ($\partial Q/\partial t = 0$), l'équation IV.13 est équivalente à l'isotherme de Langmuir (chap. III, § 1.3.1) [7] :

$$Q = \frac{Q_m bC}{1 + bC} \quad (\text{Eq IV.14})$$

Avec $b = K_{T1}/K_{T2}$

La solution exacte des équations IV. 12 et IV. 13 (voir [7]) n'étant pas pratique d'un point de vue numérique, une approximation peut être effectuée. Lorsque la réaction de sorption est très favorable en comparaison à la réaction de désorption, le coefficient K_{T2} peut être considéré comme égal à 0 [8]. Dans ce cas, en utilisant des conditions aux limites adéquates, l'équation de bilan matière est résolue et l'expression de la concentration de l'effluent en fonction du volume traité est donnée par [7] :

$$\frac{C_0}{C} = 1 + e^{\frac{K_{th}}{F}(Q_m \cdot m - C_0 \cdot V)} \quad (\text{Eq IV.15})$$

où

C_0 est la concentration de l'effluent en amont de la colonne (mmol.L^{-1}),

K_{th} le coefficient de transfert de masse ($\text{L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$),

F le débit d'effluent traversant la colonne (L.h^{-1}).

Les paramètres K_{th} et Q_m peuvent être obtenus à partir de la forme logarithmique de l'équation IV.15 :

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right) - 1 \right] = \left(\frac{K_{th} Q_m m}{F} \right) - \left(\frac{K_{th} C_0 V}{F} \right) \quad (\text{Eq IV.16})$$

Le coefficient de transfert de masse K_{th} est un paramètre global qui prend en compte les phénomènes de transport et la réaction de sorption [8]. Dans le chapitre précédent, il a été démontré que la sorption sur les feutres de carbone est mieux décrite par le modèle de Freundlich, qui ne prévoit pas de capacité maximale de sorption (Q_m). Pour cette raison, au cours de ce chapitre, Q_m est comparé à la capacité de sorption en équilibre (Q_e) obtenu en batch (à partir de l'isotherme de Freundlich) ou en colonne (par intégration – Eq IV.10).

La résolution approximative de Thomas **ne considère pas les réactions de compétition entre les ions** et ne peut donc pas être appliquée à des solutions complexes. L'intérêt de son utilisation pour la sorption dynamique de solutions simples réside dans la possibilité d'une comparaison des capacités de sorption (Q_m) et des propriétés de transport et réactionnelles (K_{th}) de sorbants différents.

➤ **Dimensionnement : modèle de la longueur du lit non utilisée**

L'objectif du dimensionnement d'une unité de traitement par sorption en circuit ouvert est de déterminer la longueur du lit et la masse de sorbant nécessaires pour que l'effluent soit traité au niveau de dépollution souhaité. Au cours de cette étude, une approche de dimensionnement basée sur le modèle de la longueur du lit non utilisée (LUB - *Length of unused bed*) sera discutée [13-14]. Celle-ci remplace la ZTM pour un front de sorption « idéal » d'allure plate. Ce front, (voir Figure 59), est positionné dans le barycentre de la courbe de percéeⁱⁱ. Lorsqu'une colonne a atteint son point de fuite, la longueur du front de sorption correspond à la LES (pour *length equilibrium section*). A ce moment, il existe à l'extrémité du lit une deuxième région correspondant à la LUB (pour *length unused bed*) contenant le sorbant vierge [4].

Le modèle considère que pour une valeur de la vitesse superficielle donnée, la valeur de LUB est indépendante de la longueur de la colonne [2]. Expérimentalement, LUB et LES sont obtenues à partir des courbes de percée et des relations suivantes [4, 6] :

$$LUB = v_z \cdot (t_{st} - t_b) \quad (\text{Eq IV.17})$$

$$LES = v_z \cdot t_b \quad (\text{Eq IV.18})$$

où

ⁱⁱ Expérimentalement, le barycentre de la courbe de percée est défini comme le point pour lequel les aires A et B de la Figure 59 sont équivalentes [4].

t_{st} est le temps de fuite du front de sorption « idéal » (min),

v_z la vitesse de déplacement de la ZTM dans la colonne.

t_{st} et v_z sont deux paramètres obtenus à partir des courbes de percée : t_{st} correspond au barycentre de la courbe de percée (où l'abscisse est le temps d'opération) et v_z est calculée à partir de équations de bilan de masse à l'intérieur de la colonne [4, 6] :

$$v_z = \frac{v_F \cdot C_0}{Q_e \cdot \rho_L} \quad (\text{Eq IV.19})$$

La longueur totale du lit (h) correspond à :

$$h = LUB + LES \quad (\text{Eq IV.20})$$

La détermination de h et la connaissance de la densité du lit (ρ_L - Eq IV.1) permet de calculer la masse de sorbant (m).

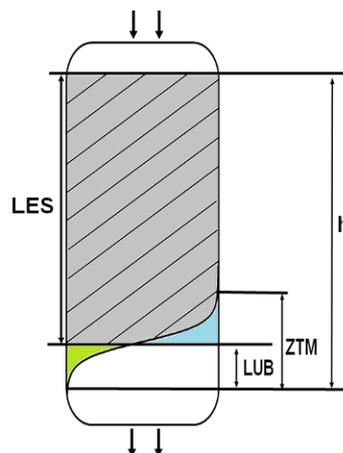


Figure 59 – Représentation schématique d'une colonne de sorption selon le modèle de la longueur du lit non utilisée (LUB). LES : Longueur du front de sorption idéal ; ZTM : longueur de la zone de transfert de masse ; h : longueur de la colonne de sorption. Adapté de [6].

2. Matériels et méthodes

2.1. Montage expérimental

Les expérimentations de sorption en circuit ouvert sont conduites dans les deux montages présentés sur la Figure 60. Ceux-ci diffèrent selon le type de colonne et le système de prélèvement. Un montage dispose d'une **colonne en verre** (Omnifit®) et d'un échantillonneur automatique (Labocol Varlo-4000) pour le prélèvement de l'effluent après le passage dans la colonne. L'échantillonneur est absent du deuxième montage (**dispositif**

électrochimique en colonne), utilisé pour l'étude de l'élution électrique (discutés dans le chap. V)ⁱⁱⁱ. Les deux colonnes ont des diamètres internes proches de 1 cm^{iv}. correspondant à un volume (V_L) de 5,5 mL pour la colonne en verre et 4,7 mL pour le dispositif électrochimique, mesurés par remplissage à l'eau des colonnes vides.

Dans les deux cas, une pompe péristaltique (Ismatec[®]) est utilisée pour la circulation de l'effluent.

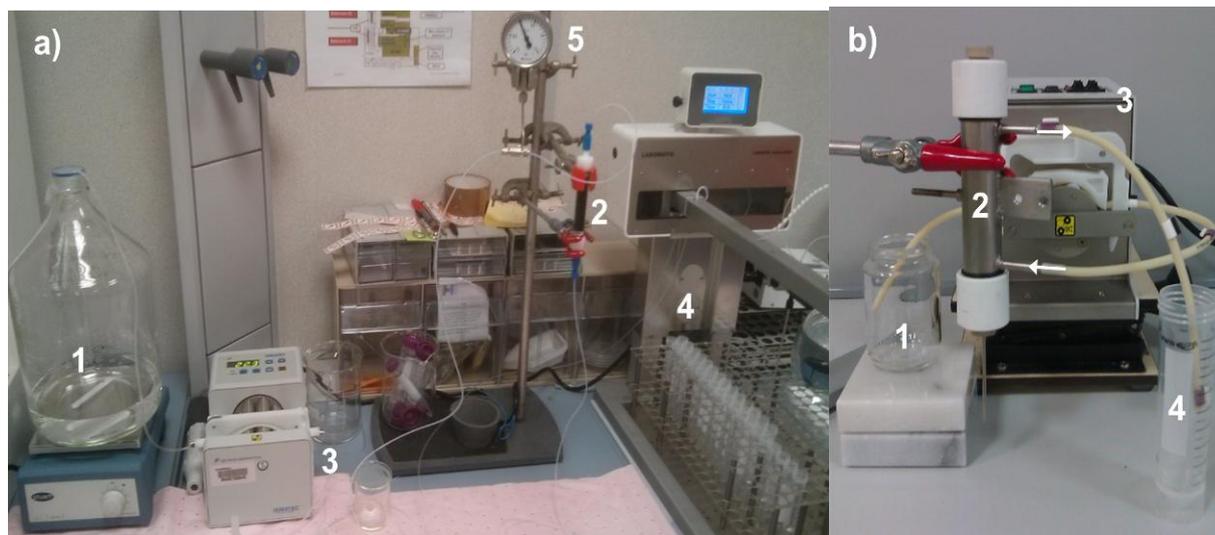


Figure 60 – Montages expérimentaux pour la sorption en circuit ouvert. Composants : a) Colonne en verre ; 1 : effluent; 2 : colonne en verre ; 3 : pompe ; 4 : échantillonneur ; 5 : manomètre. b) Dispositif électrochimique en colonne ; effluent ; 2 : dispositif en colonne ; 3 : pompe ; 4 : prélèvement de l'échantillon.

Toutes les expériences sont conduites avec des feutres de carbone **non greffés** du type ACTITEX FC 1201 étudiés dans le chapitre précédent. Avant chaque utilisation, les feutres de carbone sont conditionnés par des rinçages acide, basique et avec de l'eau, suivant le protocole décrit au chap. III § 2.2.

Afin d'éviter un possible déplacement du lit pendant les expériences de sorption, les deux colonnes sont remplies entièrement par des feutres de carbone constitués de disques empilés. La porosité du lit est de 0,38 et de 0,25 pour la colonne en verre et le dispositif électrochimique, respectivement.

ⁱⁱⁱ Le dispositif expérimental est présenté en détail au chap. V § 2.1.

^{iv} La colonne du dispositif expérimental a un diamètre de 1,3 cm mais est traversée par un fil métallique de 0,3 cm de diamètre.

2.2. Expériences de sorption en colonne

En aval de la colonne, des échantillons sont prélevés pendant une durée de temps (dt). La concentration des échantillons (C) est déterminée par des analyses ICP-AES. Le débit d'alimentation (F) de la solution est déterminé par pesée sur un intervalle de temps dt. Ce paramètre permet le calcul du volume de solution traitée (V) en fonction du temps d'opération (t) de la colonne (Eq IV.7). Afin de permettre une comparaison avec d'autres sorbants, les courbes de percée sont représentées en fonction du **nombre de lits traités (B.V. – Eq IV. 6)**, en tenant compte de l'incertitude de mesure sur le calcul du volume V traité.

L'opération de régénération par élution avec une solution acide d'un lit saturée est analogue à une étape de sorption. Un taux de régénération est calculé par :

$$\text{Régénération} = \frac{C_{\text{élué}} \cdot V_{\text{élution}}}{Q_e \cdot m} \quad (\text{Eq IV.21})$$

où

$C_{\text{élué}}$ est la concentration moyenne de la solution éluee (mol.L^{-1})

$V_{\text{élution}}$ le volume de solution acide utilisée pour l'élution (L).

Lors de la sorption en circuit ouvert d'une solution contenant plus d'un cation métallique, une surconcentration est définie par:

$$\text{Surconcentration} = \left(\frac{B}{A} \right) \times 100 \quad (\text{Eq IV.22})$$

où :

B est proportionnel à la quantité de cations métalliques désorbée avant élution acide (adimensionnel),

A est proportionnel à la quantité de cations sorbée (adimensionnel).

La quantité B est calculée par l'intégration de l'aire en dessous de la courbe de percée et au-dessus de la concentration d'alimentation du lit (C_0). Graphiquement, A et B sont représentés sur la Figure 61.

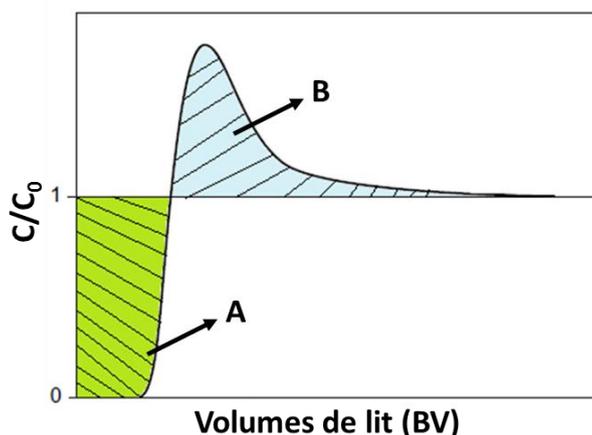


Figure 61 – Représentation graphique des quantités A (aire hachurée en vert) et B (aire hachurée en bleu), utilisées pour le calcul de la surconcentration.

➤ **Influence du débit de circulation**

L'influence du débit de circulation de la solution est étudiée en § 3.1.1. L'expérimentation consiste à traiter une solution composée par un mélange de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 et $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($9,3 \text{ mg.L}^{-1}$) de Co^{2+} à des débits de circulation variables. Le pH des solutions est constant ($\text{pH} = 5,8$). Pour chaque essai, la colonne est remplie avec des feutres de carbone neufs. Les conditions opératoires sont présentées au Tableau 37.

Tableau 37 – Conditions opératoires des essais à différents débits de circulation.

Paramètre	Débit (L.h^{-1})		
	$9,7 \times 10^{-2}$	0,3	2,5
Concentration de Co^{2+} (mol.L^{-1})	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
Masse de feutre (g)	1,22	1,23	1,36
Vitesse superficielle (cm.min^{-1})	1,3	4,0	33,0
Densité du lit (g.L^{-1})	261	263	291
Volume de solution traitée (L)	0,46	0,50	0,49

➤ **Etudes sur la sorption et l'éluion acide de cations métalliques**

Les études sur la sorption et l'éluion acide des cations métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} en solution dans NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ sont présentées en 3.1.2. Deux types d'expérimentations ont été réalisés :

- Les courbes de percée des cations bivalents en solutions individuelles ont été obtenues avec les solutions présentées dans le Tableau 38. La régénération d'une colonne saturée est faite au moyen d'une élution acide (également en circuit ouvert) avec du HNO₃ à pH 2. A la fin de l'élution acide, les feutres de carbone sont rincés avec 20 mL d'une solution de NaOH à pH 10 et avec de l'eau milli Q (18 MΩ) jusqu'à pH 5,8.
- Les courbes de percée des cations métalliques en compétition ont été obtenues avec le même montage expérimental. utilisant des quantités équimolaires de Co²⁺, Ni²⁺ et Sr²⁺ (voir les compositions dans le Tableau 38). Le pH des solutions n'est pas modifié (5,8). La régénération de la colonne saturée est faite avec la même procédure que précédemment. Les conditions opératoires ainsi que la concentration des composants du mélange sont détaillées dans le Tableau 38.

Tableau 38 – Conditions opératoires des expérimentations de sorption et d'élution acide.

Paramètre	Solution individuelle	Mélange
Concentration de Co ²⁺ (mol.L ⁻¹)	8,5x10 ⁻⁴	9,2x10 ⁻⁴
Concentration de Ni ²⁺ (mol.L)	8,5x10 ⁻⁴	8,9x10 ⁻⁴
Concentration de Sr ²⁺ (mol.L)	8,5x10 ⁻⁴	8,3x10 ⁻⁴
Débit (L.h ⁻¹)	0,3	0,3
Débit (BV.h ⁻¹)	55	55
Volume de solution traité (L)	0,2	0,4
Masse de feutres de carbone (g)	1	1
Densité du lit (g.L ⁻¹)	183	183
Volume de solution d'élution (L)	0,6	2
temps de collecte (dt, min)	1	1

➤ **Evaluation du procédé couplage NF/sorption - élution acide**

Le couplage de la sorption et la NF est discuté en § 3.2. La démarche expérimentale consiste à traiter par sorption en circuit ouvert une solution synthétique représentant l'effluent type STE3 prétraité par une membrane Desal-5DK lors d'une étape de NF en concentration volumique (chap. II § 3.2.2). La composition initiale de l'effluent est décrite dans le Tableau 39. Le lit de sorption est composé de 1 g de feutre de carbone. L'élution du lit saturé est fait avec une solution de HNO₃ à pH 2. L'ensemble des étapes est réalisée dans le montage

contenant la colonne en verre avec un débit de circulation de $0,3 \text{ L.h}^{-1}$ ($v_F = 6,4 \text{ cm.min}^{-1}$) pendant 80 minutes. Le temps de collecte des échantillons est de 2 minutes.

Tableau 39 – Solution représentant l'effluent STE3 après traitement par nanofiltration.

Ion	Concentration (mol.L^{-1})
Co^{2+}	$7,78 \times 10^{-4}$
Ni^{2+}	$5,11 \times 10^{-6}$
Na^+	0,67
NO_3^-	0,64
NO_2^-	$1,72 \times 10^{-2}$
SO_4^{2-}	$8,90 \times 10^{-4}$

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation de la sorption par les feutres de carbone en circuit ouvert

Il est important de caractériser la sorption en circuit ouvert avant de l'associer à l'étape de NF dans le procédé étudié. Cette section détermine l'influence des conditions opératoires et de la composition de l'effluent à traiter sur les performances de ce type de sorption.

3.1.1 Influence du débit de circulation de l'effluent

La Figure 62 présente les courbes de percée obtenues pour la sorption en circuit ouvert d'une solution de NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Co^{2+} à des débits de circulation de $9,7 \times 10^{-2}$, $0,3$ et $2,5 \text{ L.h}^{-1}$ ^v.

^v Le prélèvement des échantillons pendant dt est à l'origine d'une incertitude ($\pm dV/2$) dans le calcul du volume traitée. dV est calculée par : $dV = F \cdot dt$

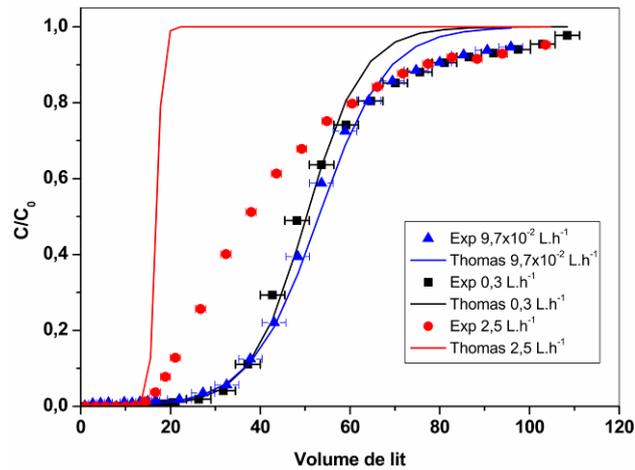


Figure 62 – Influence du débit de circulation dans les courbes de percée du Co^{2+} . $C_0 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,8$; Volume du lit = 4,6 mL ; Dispositif en colonne ; masse de feutres de carbone $\approx 1,2 \text{ g}$; Points expérimentaux/Modèle de Thomas : $9,7 \times 10^{-2} \text{ L.h}^{-1}$ — / ▲ ; $0,3 \text{ L.h}^{-1}$ — / ■ ; $2,5 \text{ L.h}^{-1}$ — / ●.

Une fuite ionique est observée prématurément pour le débit le plus élevé ($2,5 \text{ L.h}^{-1}$). A cause de l'étalement de la courbe de percée, cette fuite semble être d'origine cinétique. Dans ce cas, bien que présentant une cinétique de sorption rapide (chap.3 § 3.2.1), le temps de séjour des ions Co^{2+} à l'intérieur du lit (6 s) semble être inférieur au minimum nécessaire pour que l'équilibre de sorption entre l'effluent et les feutres de carbone soit atteint.

Au niveau du procédé, l'élargissement de la ZTM a pour conséquence une réduction de la capacité de traitement de la colonne (voir Tableau 40). Un débit de circulation trop important ne permet pas l'application du modèle de Thomas pour la description de la sorption (paramètres présentés dans le Tableau 41). Les sorptions effectués à $9,7 \times 10^{-2}$ et $0,3 \text{ L.h}^{-1}$ sont convenablement modélisés, malgré un effet dispersif de la colonne sur le front de sortie du cobalt qui n'est pas pris en compte par le modèle.

Tableau 40 – Paramètres de la sorption en lit fixe pour différents débits de circulation.

Paramètre	Débit		
	9,7x10 ⁻² L.h ⁻¹	0,3 L.h ⁻¹	2,5 L.h ⁻¹
Débit (BV.h ⁻¹)	21	64	537
v _F	1,3 cm.min ⁻¹	4,0 cm.min ⁻¹	33,0 cm.min ⁻¹
t _s	2 min 50 s	54 s	6 s
Temps d'opération	6 h 35 min	1 h 40 min	11 min 47 s
Q _e – Intégration (mmol.g ⁻¹)	3,21x10 ⁻²	3,11x10 ⁻²	3,24x10 ⁻²
Q _{dyn} (mmol.g ⁻¹)	2,12x10 ⁻²	2,14x10 ⁻²	1,43x10 ⁻²

Tableau 41 – Paramètres du modèle de Thomas pour la sorption à 9,7x10⁻², 0,3 et 2,5 L.h⁻¹.

Paramètre	Débit (L.h ⁻¹)		
	9,7x10 ⁻² L.h ⁻¹	0,3 L.h ⁻¹	2,5 L.h ⁻¹
m (g)	1,22 g	1,23 g	1,36 g
C ₀ (mol.L ⁻¹)	1,5x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻⁴	2,1x10 ⁻⁴
Q _e (mmol.g ⁻¹)	3,13x10 ⁻²	2,96x10 ⁻²	1,22x10 ⁻²
K _{th} (L.h ⁻¹ .mmol ⁻¹)	17,81	66,96	3,7x10 ³

Apparemment il y a une proportionnalité des coefficients K_{th} avec le débit de circulation pour les faibles débits (9,7x10⁻² ou 0,3 L.h⁻¹). Ceci indique une résistance moins importante au transfert de masse quand le débit est augmenté [15-16].

Le débit de circulation de 0,3 L.h⁻¹ présente des performances convenables en termes de temps d'opération et de volume d'effluent traité. Ce débit sera donc choisi pour la suite des expérimentations.

3.1.2 Etude de la sorption/élution acide de cations métalliques

Le chapitre précédent a montré que, dans le cas d'une opération en mode batch, la sorption sur les feutres de carbone varie en fonction de la composition de l'effluent traité. L'objectif de cette étude est de vérifier l'impact de la composition de l'effluent sur les courbes de percée des différents polluants.

➤ **Sorption/élution acide en présence d'un seul cation bivalent**

Après le traitement par NF, le rejet de l'effluent type STE3 est limité par sa concentration en Co^{2+} de l'ordre de 50 mg.L^{-1} ($8,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Cette valeur de concentration molaire a été choisie pour les essais de sorption en circuit ouvert de solutions individuelles de Co^{2+} , Ni^{2+} ou Sr^{2+} en solution dans la matrice de base NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. On considère que la colonne a atteint son point de fuite lorsque la concentration de la solution de sortie correspond à 10% de la solution d'alimentation. Les courbes de percée obtenues sont présentées sur la Figure 63.

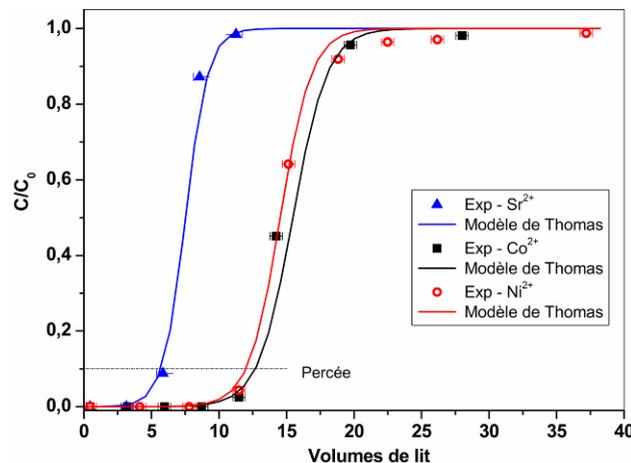


Figure 63 – Courbes de percée de solutions individuelles de Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} . Points expérimentaux/Modèle de Thomas: Ni^{2+} \circ /—, $C_0 = 8,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,85$; Co^{2+} \blacksquare /—, $C_0 = 8,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,84$; Sr^{2+} \blacktriangle /—, $C_0 = 8,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,80$; Colonne en verre, volume du lit = $5,5 \text{ mL}$; Masse de feutres de carbone = 1 g ; Débit = $0,3 \text{ L.h}^{-1}$.

Les courbes de percée des trois ions étudiés sont convenablement décrites par le modèle de Thomas (paramètres présentés dans le Tableau 42). Il existe un bon accord entre la capacité de sorption à l'équilibre (Q_e) calculée par ce modèle et celles calculées par la méthode d'intégration (Eq IV.10) et en batch (utilisation des paramètres de l'isotherme de Freundlich).

Tableau 42 – Paramètres du modèle de Thomas appliqué aux courbes de percée des ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} .

Ion	C_0 (mol.L^{-1})	k_{th} ($\text{L.h}^{-1}.\text{mmol}^{-1}$)	Q_e - Thomas (mmol.g^{-1})	Q_e - Intégration (mmol.g^{-1})	Q_e – Batch (mmol.g^{-1})
Co^{2+}	$8,44 \times 10^{-4}$	51,08	$7,17 \times 10^{-2}$	$7,15 \times 10^{-2}$	$7,63 \times 10^{-2}$
Ni^{2+}	$8,53 \times 10^{-4}$	55,91	$6,78 \times 10^{-2}$	$7,11 \times 10^{-2}$	$7,29 \times 10^{-2}$
Sr^{2+}	$8,53 \times 10^{-4}$	77,35	$3,51 \times 10^{-2}$	$4,02 \times 10^{-2}$	$4,53 \times 10^{-2}$

L'analyse des courbes de percée des ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} confirme les résultats des isothermes de sorption en mode batch. Parmi les trois cations, le Sr^{2+} présente la plus faible affinité avec les feutres de carbone. Ainsi, le volume de solution traité avant la fuite est faible. Similairement aux essais en batch, il est difficile de prévoir une sélectivité entre Co^{2+} et Ni^{2+} .

Pour les cations Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} , les Q_e obtenues pour les feutres de carbone sont inférieures aux valeurs indiquées dans la littérature pour le charbon actif (voir chap.III §3.2.2). Le grand avantage des feutres de carbone est la possibilité d'utilisation d'un débit de traitement élevé sans entrainement de particules. Le traitement est effectué à 55 BV.h^{-1} (valeur non optimisée) alors que pour le charbon actif, cette valeur est fréquemment inférieure à 10 BV.h^{-1} [16-19]. Une tendance similaire est observée pour d'autres adsorbants habituellement utilisés dans le traitement de métaux lourds. Des exemples incluent le chitosan (10 BV.h^{-1}) [20], zéolithes (10 BV.h^{-1}) [21] et des adsorbants organiques (6 BV.h^{-1}) [22].

Une fois saturé, les trois lits de sorptions utilisés auparavant sont régénérés par des rinçages acides (HNO_3 à pH 2). Les résultats sont présentés sur la Figure 64.

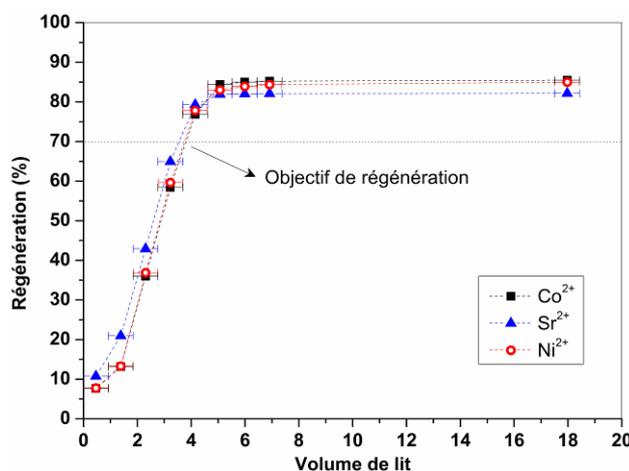


Figure 64 – Régénération acide du lit de feutres de carbone saturés : Ni^{2+} ● ; Co^{2+} ■ ; Sr^{2+} ▲. Elution à pH = 2. Colonne en verre, volume du lit = 5,5 mL ; Masse de feutres de carbone = 1 g ; Débit = $0,3 \text{ L.h}^{-1}$.

Un taux de régénération élevé ($> 80\%$) est obtenu pour des faibles volumes d'acide (< 5 lits). Néanmoins, d'un point de vue du volume d'effluents secondaires produits, une régénération à 70% semble adéquate.

La régénération incomplète d'une colonne de charbon actif saturée avec des cations divalents est également décrite dans la littérature. Par exemple, après 10 volumes de lit d'acide (HNO_3 à pH 1), seuls 86% de Ni^{2+} , 90% de Zn^{2+} et 85% de Cd^{2+} sont élués [17].

Les courbes de percée et les profils de régénération du lit sont utilisés pour le calcul du facteur de concentration volumique (FCV, Eq IV.9) et le facteur de concentration (FC, Eq IV.8), présentés au Tableau 43^{vi}.

Tableau 43 – Résultats des expérimentations de sorption non compétitive en colonne.

Ion	C ₀ (mol.L ⁻¹)	Fuite (B.V.)	Q _e (mmol.g ⁻¹)	Q _{dyn} (mmol.g ⁻¹)	C _{éluée} (mmol.L ⁻¹)	FCV	FC
Co ²⁺	8,44 x10 ⁻⁴	12,6	7,15x10 ⁻²	5,78x10 ⁻²	1,96	3,3	2,3
Ni ²⁺	8,53 x10 ⁻⁴	11,9	7,11x10 ⁻²	5,73x10 ⁻²	1,94	3,1	2,3
Sr ²⁺	8,53 x10 ⁻⁴	5,6	4,02x10 ⁻²	2,98x10 ⁻²	1,08	1,6	1,3

Bien que la régénération acide réduise considérablement les FCV, Il est important de remarquer que la valeur du pH de la solution d'HNO₃ ne varie pas au cours de l'opération. Ceci suggère que ce volume d'acide peut être réutilisé plusieurs fois. Par ailleurs, une réduction du volume de solution acide serait également atteinte dans le cas de l'utilisation d'une solution acide plus concentrée^{vii}. Ces deux stratégies de régénération pourraient contribuer à augmenter le FCV et la performance générale du procédé^{viii}.

➤ Sorption/élution acide en compétition

Les effets de sélectivité pour une sorption en compétition des cations Co²⁺, Ni²⁺ et Sr²⁺ ont été évalués avec la solution décrite au Tableau 38 (§ 2.2). Les courbes de percée et les profils de régénération obtenus sont présentés respectivement en Figure 65 – a) et b).

^{vi} Le FCV, FC et la C_{éluée} sont calculés pour un lit régénéré à 70%.

^{vii} En effet, lors d'essais exploratoires, une même solution d'acide à pH 2 a pu être réutilisée pour quatre cycles de rinçage. D'autres essais exploratoires ont régénéré la colonne de sorption à 90 % avec 4 BV d'une solution de HNO₃ à pH 0,7.

^{viii} Dans une opération en cycles de sorption et élution, après l'étape d'élution acide, un ajustement du pH du lit au moyen d'une solution basique doit être effectué. Lors des essais exploratoires, ce réconditionnement a été réalisé avec 4 volumes de lit pour une solution de NaOH à pH 12.

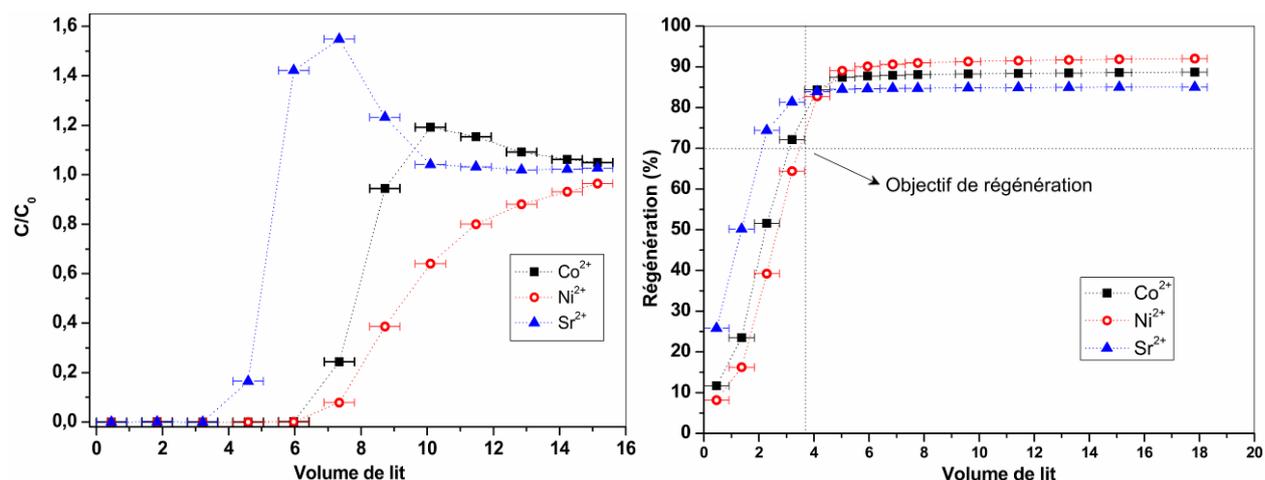


Figure 65 – a) Courbes de percée d'un mélange multi-ionique. Données expérimentales : Co^{2+} (---■---) $C_0 = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; Ni^{2+} (---●---) $C_0 = 8,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et Sr^{2+} (---▲---) $C_0 = 8,3 \times 10^{-4} \text{ mmol.L}^{-1}$. Colonne de verre, volume du lit = 5,5 mL; masse de feutre de carbone = 1 g; Débit = 0,3 L.h⁻¹; pH = 5,5. b) Profil de la régénération acide d'une colonne saturée: Ni^{2+} ● ; Co^{2+} ■; Sr^{2+} ▲. Elution à pH = 2,1.

Les courbes de percée révèlent que, pour certains points, la concentration du Co^{2+} et du Sr^{2+} en aval du lit est supérieure à la concentration en amont. Cette observation est caractéristique des réactions de permutation entre les cations lors d'une sorption compétitive et a été vérifiée sur plusieurs types d'adsorbants. Par exemple, sur du charbon actif, lors de la sorption de solutions contenant plusieurs cations (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) [17-18] ou sur des adsorbants organiques (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) [22].

Lors d'une sorption impliquant plus d'un soluté, des ZTM individuelles pour chacun des composés se forment et se propagent avec des vitesses différentes, dépendantes de l'affinité entre le soluté et le sorbant [3]. Dans le cas étudié, la ZTM du Sr^{2+} (cation le moins sorbé) est la plus rapide. Lorsque la ZTM du Co^{2+} atteint des régions contenant du Sr^{2+} , la plus forte affinité du Co^{2+} vis à vis des feutres de carbone déplace les cations Sr^{2+} précédemment sorbés. Ce déplacement est à l'origine de la première surconcentration observée. De la même façon, un nouveau déplacement des ions Co^{2+} , a lieu suite au passage de la ZTM du Ni^{2+} . La surconcentration, calculée par l'équation IV.22 et présentée au Tableau 44, confirme les effets d'inhibition discutés lors de l'analyse des isothermes de sorption en mode batch (chap. III, § 3.2.2.3)^{ix}.

^{ix} Les paramètres $C_{\text{éluee}}$, FCV et FC sont calculés considérant le volume d'acide nécessaire pour un rinçage **individuel** de chaque cation à 70%.

Tableau 44 – Résultats des expériences de sorption compétitive en lit fixe.

Ion	C_0 (mol.L ⁻¹)	Fuite (B.V.)	Q_e (mmol.g ⁻¹)	Q_{dyn} (mmol.g ⁻¹)	$C_{éluée}$ (mmol.L ⁻¹)	FCV	FC
Co ²⁺	8,8 x 10 ⁻¹	7,0	3,56x10 ⁻²	3,28x10 ⁻²	1,20	2,0	1,3
Ni ²⁺	9,1 x 10 ⁻¹	7,3	4,77x10 ⁻²	3,60x10 ⁻²	1,49	2,3	1,6
Sr ²⁺	8,3 x 10 ⁻¹	4,5	1,47x10 ⁻²	1,84x10 ⁻²	1,12	2,1	1,3

Par comparaison avec le Tableau 39, les effets de compétition réduisent la valeur de Q_e et le volume de solution traitée avant la fuite de la colonne. Suite à la surconcentration, la concentration des cations divalents dans la solution d'élué est réduite et une plus faible valeur de FC est obtenue. Néanmoins, des phénomènes de compétition peuvent se révéler intéressants en fonction des applications du procédé. Ils permettent, par exemple, séparer davantage le Sr²⁺ de l'effluent global, avec un facteur de concentration de 1,3 fois la concentration initiale, tout en maintenant un effluent dépollué en Ni²⁺ et Co²⁺.

3.2. Evaluation du procédé de couplage NF/sorption - élué acide

Pour évaluer le couplage entre les techniques de NF et de sorption en lit fixe, un effluent correspondant au perméat de l'étape de NF en mode batch (traitement par la membrane DK, chap. II, § 3.2.2) a été reconstitué. Cet effluent est ensuite traité par sorption en lit fixe en circuit ouvert. Les résultats obtenus sont utilisés pour calculer les paramètres du modèle LUB, (§ 1.3). Ensuite, un possible schéma de procédé simplifié est présenté ainsi que certains indicateurs de performance.

➤ Traitement par sorption en lit fixe du perméat de l'étape de nanofiltration

La solution synthétique reconstituée (composition détaillée dans le Tableau 39, § 2.2 notamment $C_{Co^{2+}} = 7,77 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, $C_{Ni^{2+}} = 5,11 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹), a été traitée par sorption en circuit ouvert (débit : 0,3 L.h⁻¹). Les courbes de percée des cations Co²⁺ et Ni²⁺ sont présentées dans la Figure 66. Le point de fuite de la colonne, **établie à 10% de la concentration initiale en Co²⁺**, est largement suffisant pour que l'effluent soit au dessous des normes de rejet (1,69 x10⁻⁴ mol.L⁻¹).

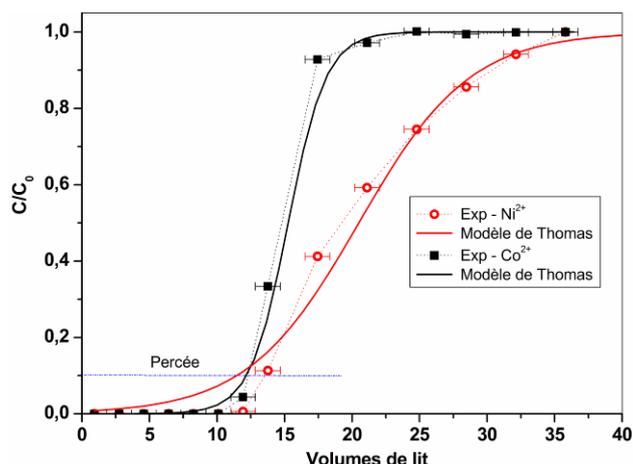


Figure 66 – Courbes de percée pour le perméat issu de l'étape de nanofiltration. Données expérimentales/modèle de Thomas : Co^{2+} ($\cdots \blacksquare \cdots / \blacksquare$, $C_0 = 7,77 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), Ni^{2+} ($\cdots \circ \cdots / \circ$, $C_0 = 5,11 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). Colonne en verre, volume du lit = 5,5 mL; masse de feutre de carbone = 1 g; Débit = $0,3 \text{ L.h}^{-1}$; pH = 6,3.

Les courbes de percée du perméat moyen de la NF sont différentes de celles obtenues pour un mélange équimolaire des composantes Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} . La faible concentration des cations Ni^{2+} n'induit pas une surconcentration du Co^{2+} . Ainsi, la courbe de percée de **ce cation** est similaire à celle obtenue lors du traitement d'une solution mono élément et peut être correctement représentée par le modèle de Thomas (paramètres présentés dans le Tableau 45). La représentation de la courbe de percée du Ni^{2+} est moins bonne. L'origine de l'aplatissement de la courbe, caractéristique des éléments faiblement concentrés, est une vitesse de déplacement plus lente de la ZTM qui est à l'origine d'une plus grande diffusion [3].

Tableau 45 – Paramètres du modèle de Thomas appliqué à la sorption en colonne de l'effluent synthétique STE3 prétraitée par nanofiltration.

Ion	C_0 (mol.L ⁻¹)	k_{th} (L.h ⁻¹ .mmol ⁻¹)	Q_e - Thomas (mmol.g ⁻¹)	Q_e - Intégration (mmol.g ⁻¹)
Co^{2+}	$7,77 \times 10^{-4}$	50	$6,48 \times 10^{-2}$	$6,78 \times 10^{-2}$
Ni^{2+}	$5,11 \times 10^{-6}$	2617	$5,70 \times 10^{-4}$	$6,01 \times 10^{-4}$

En conformité avec les expérimentations précédentes, la régénération du lit saturé a été faite avec du HNO_3 à pH 2. Les résultats sont présentés en Figure 67.

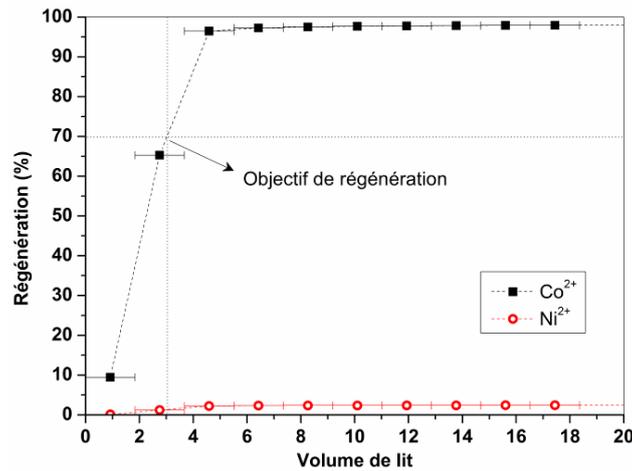


Figure 67 – Profil de la régénération acide d'une colonne saturée: Ni²⁺ ○ ; Co²⁺ ■. pH de la solution d'éluée = 2. Colonne en verre, volume du lit = 5,5 mL; masse de feutre de carbone = 1 g; Débit = 0,3 L.h⁻¹.

L'éluée des deux cations s'effectue à des taux très différents, respectivement 95% pour le Co²⁺ (après 5 volumes de lit) et 2% pour le Ni²⁺. L'explication est liée à la faible quantité de cations sorbées (en équilibre) par les feutres de carbone saturés.

A partir des expérimentations précédentes, les caractéristiques de cette étape de sorption en lit fixe et régénération acide peuvent être établies (voir Tableau 46)^x.

Tableau 46 – Résultats du traitement de sorption en lit fixe de l'effluent STE3 prétraité par nanofiltration.

Ion	C ₀ (mol.L ⁻¹)	Fuite (B.V.)	Q _e (mmol.g ⁻¹)	Q _{dyn} (mmol.g ⁻¹)	C _{éluée} (mmol.L ⁻¹)	FCV	FC
Co ²⁺	7,77x10 ⁻⁴	12	6,78x10 ⁻²	5,25x10 ⁻²	2,21	3,9	2,8
Ni ²⁺	5,11x10 ⁻⁶	12	6,01x10 ⁻⁴	3,36x10 ⁻⁴	4,04x10 ⁻⁴	3,9	0,1

Les données obtenues à partir de la sorption en circuit ouvert permettent le calcul de la longueur du lit non utilisée (LUB, §1.3). Dans les conditions expérimentales utilisées, LUB est égale à **1,35 cm**, soit **19,3 %** de la longueur de la longueur du lit (7 cm).

Une approche de dimensionnement fréquemment utilisée considère que la longueur LUB reste constante, indépendamment de la longueur du lit, à condition que la vitesse superficielle (v_F) à l'intérieur de la colonne de sorption soit maintenue [2]. Si la perte de

^x Q_{dyn}, C_{éluée}, FCV et FC sont calculés pour un volume de traitement de 12 BV et une régénération de 70% **par rapport aux cations Co²⁺**.

charge de la colonne n'est pas importante, il est clair que des colonnes plus longues sont plus performantes.

Il a été vu, au chapitre II, que 8,5 L de perméat moyen sont produits suite au traitement par NF en concentration volumique de 10 L d'une solution représentant l'effluent type STE 3. A partir des équations IV.17 à IV.20, et à condition qu'une vitesse superficielle de $6,4 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ soit maintenue, 104 g (soit 567 cm^3) de feutres de carbone seraient nécessaires pour le traitement de ce volume de perméat moyen. Cette valeur est inférieure aux 470 g d'adsorbant nécessaires pour une opération en batch. L'intérêt de la mise en œuvre des feutres sous la forme de colonnes de sorption est ainsi démontré.

➤ Simulation du procédé

A partir des études développées dans ce chapitre et dans les chapitres précédents, un possible schéma de procédé simplifié couplant la NF et la sorption sur feutres de carbone a été établi :

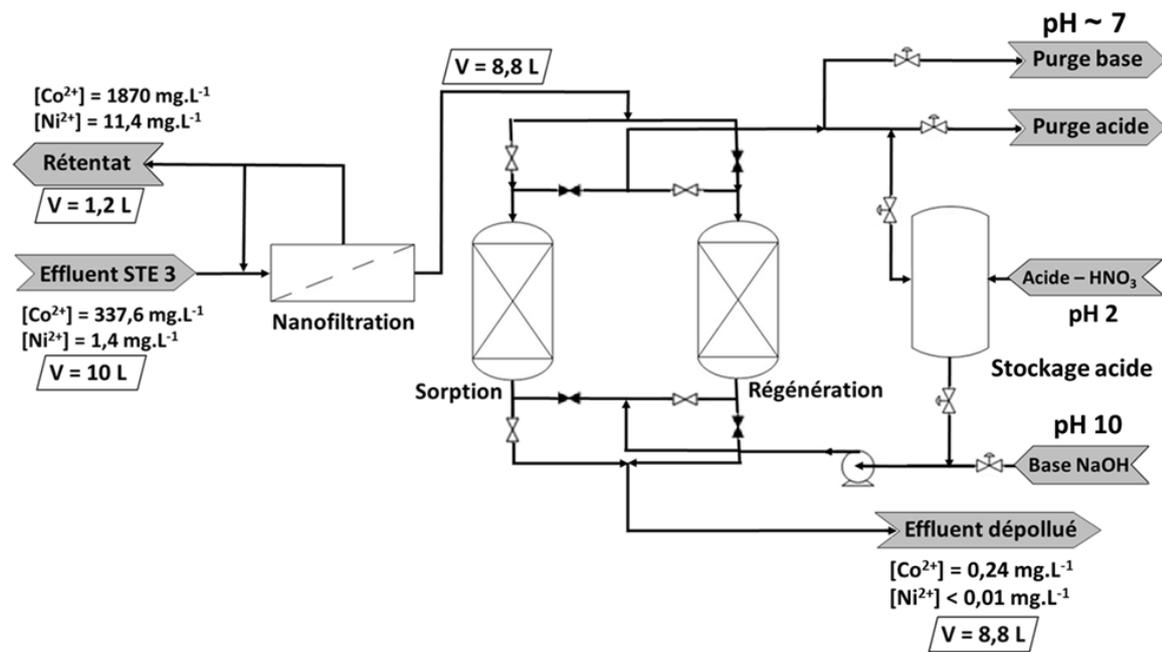


Figure 68 – Schéma de procédé simplifié pour le traitement de la solution STE3. Vanne ouverte : ▷◁ ; Vanne fermée ►◀ .

L'effluent type STE 3 à dépolluer est dans un premier temps traité par NF selon un schéma d'opération en mode batch avec recirculation totale. Le perméat ainsi produit est ensuite envoyé vers l'étape de sorption. Afin de garantir une opération en continu, cette section est composée de deux colonnes de sorption identiques opérant alternativement : une colonne est en opération pendant que l'autre est en régénération.

A l'issue de l'étape de sorption, l'effluent dépollué présente une concentration moyenne en Co^{2+} d'approximativement $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ et inférieur à $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ en Ni^{2+} , ce qui correspond à environ 95 % de dépollution en cations divalents. Si la régénération acide n'est pas considérée, un facteur de concentration volumique de 8 est obtenu. La régénération de la colonne de sorption se fait par circulation en boucle de HNO_3 à pH 2. L'acide peut circuler plusieurs fois dans le lit de sorbant, la qualité de la régénération étant assurée par une purge et un renouvellement partiel d'acide en continue. Suite à la régénération acide du lit de adsorbant, un rinçage basique est réalisé pour corriger le pH dans la colonne d'adsorption, en préparation d'un nouveau cycle de traitement. L'optimisation des paramètres de rinçage (concentration de l'acide et nombre de cycles de rinçage) peut être l'objet d'études visant une optimisation du procédé. Le taux de purge acide (ratio entre le volume de solution acide de régénération purgée et le volume total d'acide du système) serait aussi à définir en fonction des conditions opératoires de l'étape de régénération de l'adsorbant.

Le recyclage de la purge acide, concentrée en cations divalents et à pH 2, vers l'étape de NF peut être envisagé selon deux scénarios d'incorporation dans l'effluent STE 3 à traiter. L'incorporation directe, avec le risque de réduire le pH du perméat produit et de bloquer l'étape du traitement par sorption, ou l'incorporation d'une purge neutralisée, ce qui accroîtrait la consommation de base du procédé.

Dans l'hypothèse d'une incorporation directe, une valeur minimale de pH égale à 5 a été définie, à l'aide des résultats obtenus au chap. III § 3.2.2.2, pour que les performances de l'étape de sorption ne soient pas impactées de manière importante. Pour le procédé décrit antérieurement (Volume d'effluent = 10 L, Volume total d'acide = 3,1 L), la Figure 69 indique la variation du pH de la solution à traiter à l'étape de NF en fonction du taux de purge acide de l'étape de sorption. Un taux de purge limite peut ainsi être déterminé afin de distinguer les deux scénarios d'incorporation du recyclage envisagés. Pour des taux de purge inférieurs à environ 4,0%, l'incorporation directe peut être réalisée. Comme ce volume de purge recyclée correspond à environ 0,1% du volume total de solution à traiter, l'impact des ions monovalents apportés par le recyclage peut être négligé. Pour des taux de purge supérieurs à 4,0%, par contre, une étape supplémentaire de neutralisation de la purge acide est nécessaire. Dans l'hypothèse que la part du volume recyclé sur le volume total de solution à traiter reste faible, l'impact des sels apportés par ce courant pourrait à priori être négligé. Le principal paramètre de définition de cette stratégie de recyclage de la purge acide serait alors d'ordre économique et directement lié à la consommation supplémentaire de solution basique.

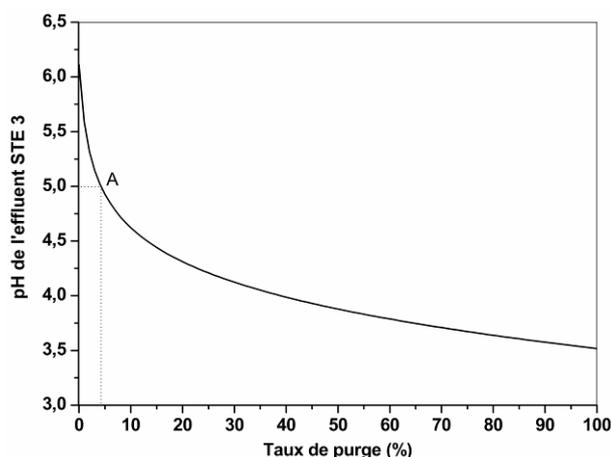


Figure 69 – Variation calculée du pH de l'effluent type STE 3 en fonction du taux de purge acide recyclé. A = taux de purge limite.

4. Conclusion

Ce quatrième chapitre a étudié la sorption des cations métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} par des feutres de carbone non greffés sous forme de lit fixe opérant en circuit ouvert. Pour une telle opération, l'étape de NF doit fonctionner en mode semi-batch.

Bien que les essais de sorption ont été conduits à des débits de circulation importantes (55 BV.h^{-1}), seule une faible dispersion des courbes de percée du Co^{2+} a été observée.

Les résultats de sorption en lit fixe sont en accord avec les observations de la sorption effectuée en mode batch. Les courbes de percée des cations Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} seuls en solution sont correctement décrites par le modèle de Thomas. Il n'est pas possible de repérer une sélectivité particulière entre les cations Ni^{2+} et Co^{2+} lors d'une sorption non compétitive. Sans régénération, des facteurs de concentration volumique (FCV) d'environ 12 (Co^{2+} et Ni^{2+}) et 5 (Sr^{2+}) sont obtenus. La sélectivité est évidente lorsque les cations sont présents en mélange. Suite au déplacement d'équilibre d'un ion par rapport à l'autre, il a été mis en évidence une surconcentration dans les courbes de percée des cations Sr^{2+} et Co^{2+} . Dans ce cas, les capacités de traitement en équilibre (Q_e) sont $Q_{e,\text{Ni}^{2+}} > Q_{e,\text{Co}^{2+}} > Q_{e,\text{Sr}^{2+}}$.

Le comportement des feutres de carbone vis-à-vis une régénération acide (HNO_3 à pH 2) est similaire pour les trois cations, en mélange ou en solution simple. Le lit est élué à un maximum d'approximativement 85% avec 5 volumes de lit d'acide. Pour une régénération à 70% (soit environ 4 volumes de lit), des FCV d'approximativement 3 (Co^{2+} et Ni^{2+}) et 1,5 (Sr^{2+}) sont calculés. En mélange cette valeur est d'environ 2.

Pour représenter le couplage des deux étapes NF/sorption, le comportement en sorption d'une solution représentative de l'effluent STE 3 issue de l'étape de NF a été étudié. Des résultats similaires au traitement d'une solution contenant uniquement du Co^{2+} ont été obtenus. En comparaison à un traitement en batch, l'intérêt de la sorption en colonne a été démontré par la plus faible quantité de feutres de carbone nécessaires (environ 4 fois moins). Un schéma du procédé pour le traitement de l'effluent STE3 a été proposé. En sortie du traitement, des concentrations moyennes très réduites de Co^{2+} et Ni^{2+} sont obtenues (respectivement de l'ordre de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ et $> \text{ à } 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$).

Les feutres de carbone ont démontré des propriétés intéressantes (hydrodynamiques, faible dispersion et une cinétique de sorption rapide) pour sa mise en œuvre sous forme de colonnes d'adsorption. Néanmoins, ces avantages sont compromis par des capacités de traitement relativement faibles de l'adsorbant. Une optimisation du greffage des feutres de carbone serait une possible voie d'amélioration du procédé. Enfin, pour réduire les volumes d'éluats et de rinçage une perspective intéressante serait de remplacer l'élution chimique par une élution « électro-contrôlée ». Ceci est l'objet du chapitre suivant.

5. Références Bibliographiques

- [1] Z. Kovács, M. Discacciati, W. Samhaber, Modeling of batch and semi-batch membrane filtration processes, *J. Membr. Sci.*, 327 (2009) 164-173.
- [2] E.L. Cussler, Chapter 15 - Adsorption, in: *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, New York, 2009, pp. 424.
- [3] E. Worch, Chapter 6 - Adsorption dynamics in fixed-bed adsorbers, in: *Adsorption Technology in Water Treatment : Fundamentals, Processes, and Modeling*, DE GRUYTER, Berlin, Boston, 2012, pp. 169.
- [4] E.J. Henley, J.D. Seader, Chapter 15 - Adsorption, Ion Exchange, and Chromatography, in: *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Limited, 2006, pp. 548.
- [5] A.P. Sincero, G.A. Sincero, Chapter 8 - Part II - Unit operations of Water and Wastewater Treatment - Advanced Filtration and Carbon Adsorption, in: *Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2003, pp. 373.
- [6] E. Worch, Chapter 7 - Fixed-bed adsorber design, in: *Adsorption Technology in Water Treatment : Fundamentals, Processes, and Modeling*, DE GRUYTER, Berlin, Boston, 2012, pp. 197.
- [7] K.H. Chu, Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models, *J. Hazard. Mater.*, 177 (2010) 1006-1012.
- [8] D.M. Ruthven, Chapter 8 - Dynamics of Adsorption columns, in: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, 1984, pp. 220.

- [9] Z. Xu, J.-g. Cai, B.-c. Pan, Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *J. Zhejiang Univ-Sc A*, 14 (2013) 155-176.
- [10] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, *J. Hazard. Mater.*, 175 (2010) 298-303.
- [11] N.K.E.M. Yahaya, I. Abustan, M.F. Pakir, O.S. Bello, M.A. Ahmad, Fixed-bed Column Study for Cu (II) Removal from Aqueous Solutions using Rice Husk based Activated Carbon, *Int. J. Eng. Technol.*, 11 (2011) 5.
- [12] H.C. Thomas, Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1664-1666.
- [13] G. Lukchis, Adsorption systems. Pt.1: Design by mass transfer zone concept, *Chem. Eng.*, 80 (1973) 5.
- [14] J.J. Collins, The LUB/Equilibrium Section Concept For Fixed-Bed Adsorption, *Chem. Eng. Prog. Symp.*, 63 (1967).
- [15] M. Goyal, M. Bhagat, R. Dhawan, Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns, *J. Hazard. Mater.*, 171 (2009) 1009-1015.
- [16] D. Nabarlantz, J. de Celis, P. Bonelli, A.L. Cukierman, Batch and dynamic sorption of Ni(II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor, *J. Environ. Manage.*, 97 (2012) 109-115.
- [17] B. Saha, M.H. Tai, M. Streat, Adsorption of Transition Metals from Aqueous Solutions by Modified Activated Carbons, *Chem. Eng. Res. Des.*, 81 (2003) 1343-1353.
- [18] B. Saha, M.H. Tai, M. Streat, Metal Sorption Performance of an Activated Carbon After Oxidation and Subsequent Treatment, *Process Safety and Environmental Protection*, 79 (2001) 345-351.
- [19] J. Paul Chen, J.T. Yoon, S. Yiacoumi, Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns, *Carbon*, 41 (2003) 1635-1644.
- [20] D. Chauhan, N. Sankararamakrishnan, Modeling and evaluation on removal of hexavalent chromium from aqueous systems using fixed bed column, *J. Hazard. Mater.*, 185 (2011) 55-62.
- [21] N.V. Medvidovic, J. Peric, M. Trgo, Testing of Breakthrough Curves for Removal of Lead Ions from Aqueous Solutions by Natural Zeolites-Clinoptilolite According to the Clark Kinetic Equation, *Separ. Sci. Technol.*, 43 (2008) 944-959.
- [22] C. Escudero, J. Poch, I. Villaescusa, Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) sorption onto grape stalks waste, *Chem. Eng. J.*, 217 (2013) 129-138.

Chapitre V

**Etude de l'étape de régénération
par voie électrique**

Les deux chapitres précédents ont utilisé la régénération acide des feutres de carbone. La régénération des feutres de carbone par voie électrique serait intéressante car elle permettrait d'éviter les problèmes liés à l'acidité de l'éluat. En effet, il a été montré sur un pilote constitué d'un empilement de disques de feutres de carbone en alternance avec des disques métalliques platinés (voir annexe 10) que l'expulsion d'ions métalliques était possible [1]. Le feutre de carbone étant alors utilisé comme l'électrode de travail (anode) d'un système électrochimique. Sous l'effet d'un potentiel électrique, les molécules d'eau localisées au voisinage du feutre de carbone sont dissociées. L'électrolyse de l'eau produit des protons qui diffusent dans l'adsorbant sous la forme d'une « vague » acide [2]. Les cations sorbés sont expulsés comme dans une élution chimique et le feutre de carbone est régénéré. Le phénomène se produisant à l'interface électrode/solution, la quantité de protons produite ne modifie pas significativement le pH de la veine liquide [1-2]. L'association entre la sorption sur les **feutres de carbone** et la désorption électrique est à l'origine de la sorption/électro-élution contrôlée, décrite par Le [1].

Dans le contexte de cette étude, les objectifs seront de :

- Vérifier la faisabilité de l'élution par voie électrique, notamment dans des solutions de concentration élevée en NaNO_3 ;
- Vérifier l'élution électrique dans le dispositif utilisé pour la sorption en circuit ouvert (chap. IV).

1. Généralités

1.1. Rappel des principes d'électrochimie

Des réactions électrochimiques sont associées au phénomène de transfert de charge électrique (électrons) se produisant à la surface d'une électrode immergée dans une solution (électrolyte) [3]. Pour que l'électroneutralité du système soit maintenue, une réaction de transfert de charge de la solution vers l'électrode (**réaction d'oxydation**) doit être suivie d'une réaction où le transfert d'électrons se fait de l'électrode vers la solution (**réaction de réduction**).

Les réactions électrochimiques sont associées à un **potentiel électrique** (E). Ce potentiel n'est pas mesurable directement. Il est exprimé par rapport à la **réaction de**

référence qui est la réaction de réduction de deux protons pour produire de l'H₂, fixée arbitrairement à 0 Vⁱ [5]:



La réaction précédente est considérée se produire dans les conditions standards (°): les activités des ions en solution sont fixées à 1 et la pression des gaz est maintenue à 1 bar. En pratique, il est difficile d'utiliser directement la réaction précédente. D'autres électrodes, basées par exemple sur la réaction V.2ⁱⁱ, sont préférées. Dans ce cas, la mesure du potentiel électrique d'une réaction est faite par l'ajout du potentiel de l'électrode de référence à la valeur du potentiel mesurée.



Pour une réaction :



en dehors des conditions standards, la valeur du **potentiel** est calculée à partir de l'équation de Nernst [6] :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Z}}^{v_{\text{Z}}} a_{\text{Y}}^{v_{\text{Y}}}}{a_{\text{A}}^{v_{\text{A}}} a_{\text{B}}^{v_{\text{B}}}} \right) \quad (\text{Eq V.4})$$

La présence ou absence d'une électrode de référence définit deux types de cellules électrolytiques, celles à trois ou deux électrodes (Figure 70). Dans les deux cas, les réactions de réduction et oxydation se produisent séparément à chaque électrode. L'anode est le lieu de la réaction d'oxydation. A la cathode, les espèces en solution sont réduites. Par définition, aucune réaction ne se produit à l'électrode de référence [7]. En pratique, les réactions d'oxydation et réduction sont définies par rapport au sens du transfert d'électrons et celui-ci peut être inversé. Ainsi, il est préférable d'employer les termes **électrode de travail** pour désigner l'électrode où une réaction d'intérêt a lieu et **contre-électrode** (ou électrode auxiliaire) pour désigner l'autre électrode. **L'électrode de référence mesure toujours le potentiel à l'électrode de travail.**

ⁱ Les potentiels standards de réduction (E⁰) utilisés dans ce mémoire sont extraits de la référence [4]

ⁱⁱ En pratique, lorsque le potentiel de jonction est considéré, le potentiel de l'électrode Ag|AgCl est de 0,197 V.

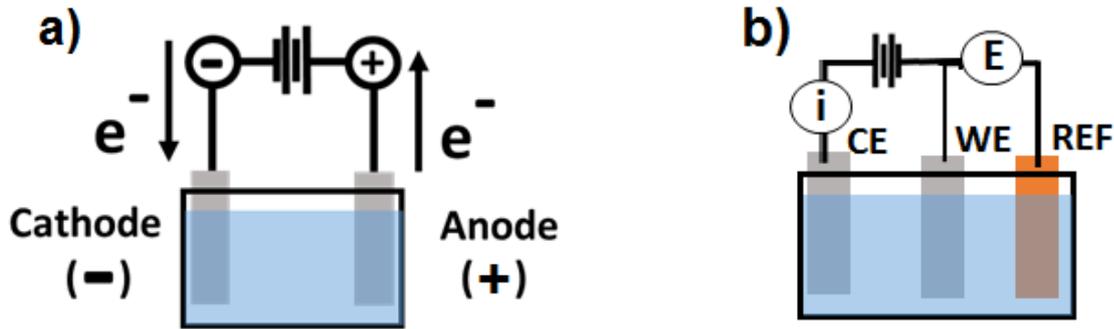


Figure 70 – Schéma d'une cellule électrolytique. a) Cellule à deux électrodes et b) Cellule à trois électrodes. Adapté de [8].

Le potentiel thermodynamique d'une cellule électrochimique (E_{cell}) est défini par les potentiels des réactions électriques ayant lieu à la cathode (E_{cathode}) et à l'anode (E_{anode}) :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (\text{Eq V.5})$$

Si E_{cell} est positif (**cellule galvanique**), les réactions sont spontanées et la cellule utilise des réactions chimiques pour exécuter un travail électrique. Si E_{cell} est négatif (**cellule électrolytique**), la réaction ne se produit pas spontanément et un apport d'énergie (sous forme de potentiel électrique) est nécessaire. Seul ce dernier type de cellule sera considéré dans cette étude.

Expérimentalement, la valeur de E_{cell} nécessaire pour que les réactions d'oxydation et de réduction se produisent à l'intérieur d'une cellule électrolytique est différente de celle calculée par l'équation V.6. Cette différence de potentiel est occasionnée par la surtension (η) et par la résistance électrique de la cellule (IR_{cell}). Les deux paramètres sont dépendants des espèces oxydantes/réductrices, de la nature des électrodes et du milieu réactionnel, et doivent être déterminés expérimentalement [7] :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{anode}} - \sum |\eta| - IR_{\text{cell}} \quad (\text{Eq V.6})$$

➤ Le courant électrique

La relation entre la quantité de charge transférée (Q , Coulombs) et la quantité de produit formée (N , mol) est donnée par la loi de Faraday [9]:

$$Q = NFn \quad (\text{Eq V.7})$$

où

F est la charge électrique d'une mole d'électrons, soit $9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$.

n le nombre d'électrons transférés par mole de produit (coefficient stœchiométrique).

Le courant électrique (i , A) est défini comme un flux de charge. En électrochimie, deux types de courant sont définis [10]:

un **courant faradique**, observé lors d'une réaction d'oxydation ou de réduction et exprimé par l'équation :

$$i = \frac{dQ}{dt} = nF \frac{dN}{dt} \quad (\text{Eq V.8})$$

un **courant capacitif** (ou non faradique), donné par :

$$i = \frac{E}{Z} \quad (\text{Eq V.9})$$

où

E est la différence de potentiel électrique (V)

Z l'impédance (Ohms).

Le courant capacitif est résultat des propriétés capacitives des électrodes. En effet, lorsqu'un potentiel électrique est appliqué à une électrode, l'interface électrode/solution devient similaire à un condensateurⁱⁱⁱ. Le courant capacitif est observé pendant que l'interface se charge.

La vitesse des réactions électrochimiques (v , $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) se produisant à l'interface électrode/solution est dépendante de l'aire des électrodes (A, cm^2) [3]:

$$v = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (\text{Eq V.10})$$

où

j est la densité de courant électrique (mA.cm^{-2})

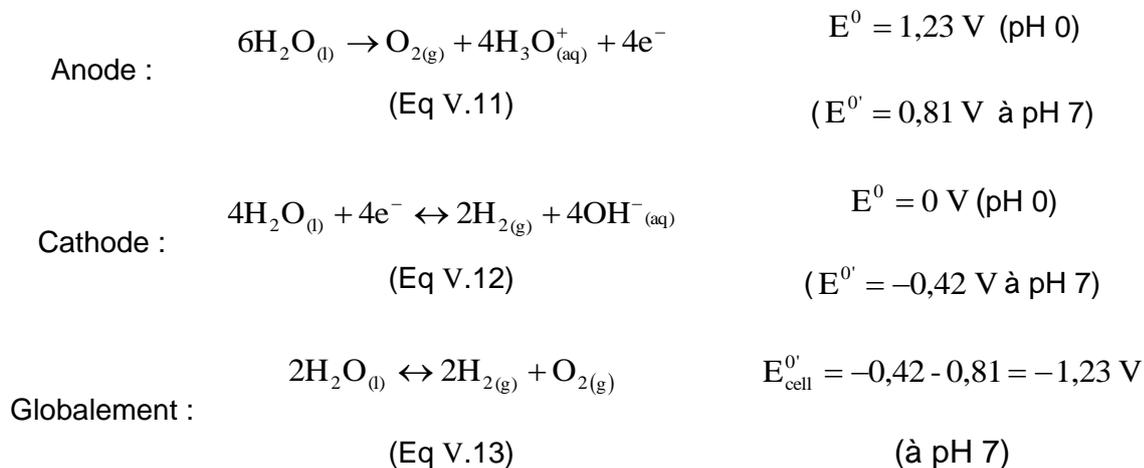
ⁱⁱⁱ Un condensateur est un composé d'un circuit électrique composé par deux surfaces métalliques séparés par un milieu diélectrique [9].

1.2. L'électro-élution contrôlée

L'utilisation de réactions électrochimiques pour la régénération de sorbants saturés a fait l'objet de plusieurs études. On distingue, au-delà de la régénération des feutres de carbone [1], la régénération de résines échangeuses d'ions [11], l'élution et oxydation de composés organiques sorbés sur du charbon actif [12] ainsi que d'autres matériaux graphitiques [13]. Dans les exemples venant d'être cités, il y a au moins une étape où l'électrolyse de l'eau est utilisée pour la production in situ de protons.

1.2.1 L'électrolyse de l'eau

A l'intérieur d'une cellule électrolytique, l'eau est oxydée à l'anode et réduite à la cathode selon les réactions [5] (équilibrées en fonction des électrons):



Les valeurs de E^0 à pH 7 sont calculées à partir de l'équation de Nernst (Eq V.4). La valeur négative d' $E_{\text{cell}}^{0'}$ indique que la réaction n'est pas spontanée^{iv}.

Globalement, l'électrolyse de l'eau est présentée schématiquement dans la Figure 71.

^{iv} Le signe négative d' $E_{\text{cell}}^{0'}$ n'as pas de rapport avec le signe du potentiel qui doit être imposé par le générateur de courant pour que l'électrolyse de l'eau soit effectuée.

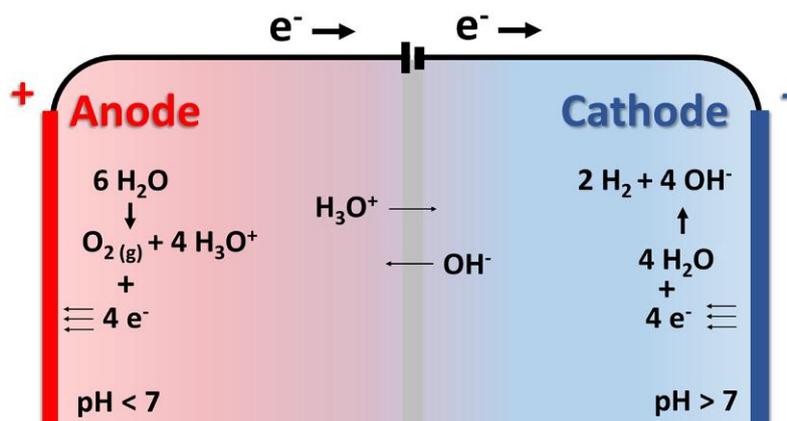


Figure 71 – Présentation schématique de l'électrolyse de l'eau^v.

L'eau pure présente une très faible conductivité électrique. Afin d'augmenter le rendement de l'électrolyse, un électrolyte support est ajouté à la solution. Ce dernier a pour fonction d'augmenter la conductivité de la solution et de réduire la surtension aux électrodes [14]. En effet, pour une électrolyse effectuée en absence d'un électrolyte support, les H^+ et OH^- produits par les réactions V.11 et V.12 s'accumulent respectivement à l'anode et à la cathode. Le résultat est une augmentation de la surtension (η) à chaque électrode^{vi} [15]. L'addition d'un électrolyte support apporte au système des cations et des anions pour neutraliser l'excès d' H^+ et d' OH^- . La surtension aux électrodes est alors évitée.

Afin que l'électrolyse de l'eau se produise, il est important que les anions et cations additionnés à la solution comme électrolyte support ne soient pas oxydés ou réduits à la place de l'eau. Le potentiel d'oxydation de l'anion doit alors être supérieur en valeur absolue au potentiel d'oxydation de l'eau (soit $E^0 > 1,23 \text{ V}$) et le potentiel de réduction du cation doit être supérieur en valeur absolue au potentiel de réduction de l'eau (soit $E^0 < 0 \text{ V}$). Le domaine de potentiel compris entre ces deux potentiels ($0 \text{ V} < E^0 < 1,23 \text{ V}$, à pH 0) correspond au **domaine d'électroactivité** de l'électrode dans le milieu [10]. Le sel Na_2SO_4 est très souvent utilisé comme électrolyte support [16]. Les valeurs de potentiel E^0 du Na^+ (-2,71 V) et E^0 du SO_4^{2-} (2,01 V) sont suffisantes pour éviter la formation de sous-produits indésirables. D'autres électrolytes également employés sont le NaCl et NaOH [17].

Le domaine d'électroactivité de l'eau n'est pas fixe. Son étendue est très fortement affectée par la nature de l'électrode de travail et par le pH. Expérimentalement ces valeurs

^v Adapté du site: Applied Science Sivation – London South Bank University - <http://www1.lsbu.ac.uk/water/electrolysis.html>; consulté le 01/04/2014.

^{vi} Ce phénomène est connu sous le nom de polarisation de l'électrode.

sont obtenues à partir des courbes d'intensité-potentiel, comme celle présentée à la Figure 72 [10].

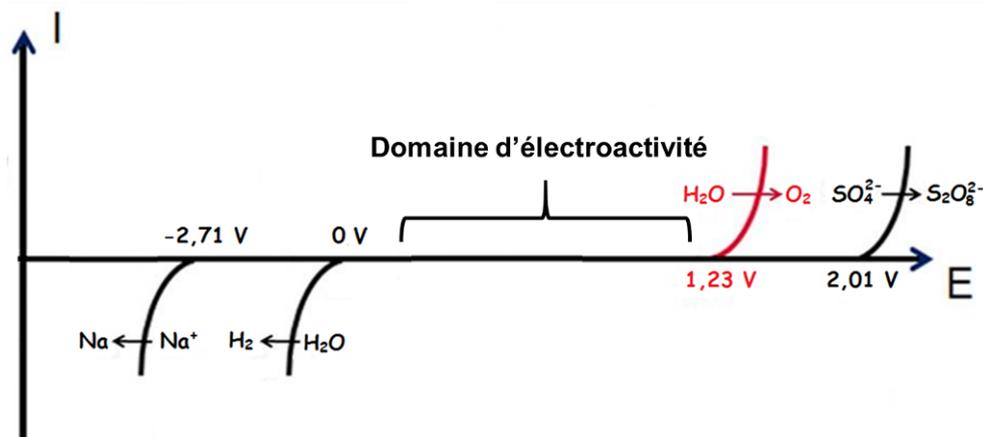


Figure 72 – Courbe théorique d'intensité-potentiel d'électrolyse de l'eau à pH 0. Electrolytes Na₂SO₄. Adapté de [10].

➤ L'hypothèse de la « vague acide »

L'hypothèse de la vague acide a été formulée par *Viel* pour expliquer la régénération électrique d'un polymère chélatant (P4VP - poly-4-vinylpyridine) [18]. Dans ces études, une couche du polymère est déposée électriquement sur une surface métallique. La forme basique de la P4VP (la pyridine pour un pH > 6) complexe des cations Cu²⁺ en solution. Sous l'application d'un courant électrique, l'électrolyse de l'eau produit des H⁺ qui diffusent de la surface métallique vers la veine liquide. Le polymère passe de sa forme basique à sa forme acide (ion pyridinium), libérant ainsi les cations Cu²⁺ complexés. Le phénomène de diffusion est comparé à une « vague acide » qui a l'effet de régénérer le polymère. Lorsque l'électrolyse est arrêtée, le polymère revient spontanément à sa forme basique, suggérant ainsi que cette modification du pH est localisée à la surface polymère / solution (Figure 73). Des variations dans le pH de la veine liquide ne sont pas observées au cours de l'électrolyse. L'expulsion du cation métallique a pu être suivie par l'utilisation d'une microbalance à quartz^{vii} et des analyses FTIR du film polymère avant et après élution électrique. Des observations similaires ont été effectuées par *Le*, utilisant le PAA greffé indifféremment sur une surface métallique [2] ou un feutre de carbone (Feutre RVG, le *Carbone-Lorraine* [1]). Dans ce dernier cas, la confirmation de l'élution du cation complexé a été faite par des analyses XPS sur les feutres de carbone.

^{vii} Dispositif capable de mesurer des variations de masse de l'ordre du nanogramme.cm⁻² [18].

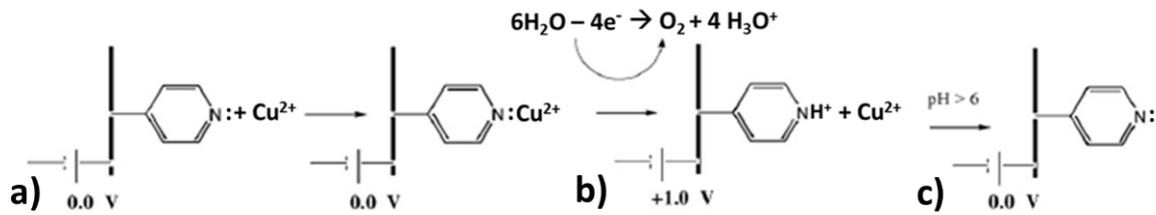


Figure 73 – Régénération électrique de la P4VP d'après [18]. a) complexation des cations Cu²⁺ par la pyridine ; b) éluion électrique et création de l'ion pyridinium ; c) retour spontanée à la forme pyridine en absence de courant électrique.

1.2.2 Réactions indésirables aux électrodes

Les effluents visés pour le traitement par l'éluion électrique sont chargés en anions NO₃⁻ et contiennent les cations Co²⁺ et Ni²⁺. Or, ces espèces peuvent subir des réactions indésirables aux électrodes.

L'anion nitrate est sensible aux réactions de réduction. Cette réaction est utilisée pour le traitement de l'eau potable [19] ou dans l'industrie nucléaire [20-21]. La réaction est observée en milieu acide, neutre ou alcalin.

En milieu basique les réactions suivantes peuvent se produire [22-23]:



En milieu acide [24] :



D'autres réactions cathodiques suivantes sont également possibles avec les autres espèces présentes dans l'effluent STE3 :



1.3. Techniques électrochimiques pour le traitement des effluents

L'utilisation de techniques électrochimiques dans le traitement des effluents est proposée depuis le début des années 1900 [25]. Dans la plus grande partie des cas, ces techniques sont utilisées directement dans l'élimination des espèces polluantes. Par exemple, on peut citer l'électrodéposition, l'électrodialyse, l'électrolyse membranaire et la précipitation par voie électrochimique ou d'électrocoagulation [24-30]. Les principales caractéristiques, avantages et inconvénients sont résumés dans le Tableau 47.

Tableau 47 – Aperçu des techniques électrochimiques utilisées pour le traitement des effluents.

Technique	Caractéristiques	Avantages	Inconvénients
Electrodéposition	Déposition du métal réduit à la cathode selon: $\text{M}^{n+} + \text{ne}^- \rightarrow \text{M}$	Efficace à forte concentration Haute pureté des métaux récupérés	Efficacité réduite aux faibles concentrations Seulement certains métaux peuvent être réduits

Tableau 47 – Continuation

Technique	Caractéristiques	Avantages	Inconvénients
Electrodialyse	Un potentiel électrique est employé pour la séparation d'espèces ioniques par des membranes échangeuses d'ions	Une grande concentration des espèces polluantes dans le rétentat est obtenue	La technique n'est pas énergétiquement performante pour traiter des solutions concentrées au-delà de 4 g.L ⁻¹
Electrolyse membranaire	Séparation membranaire assistée par l'application d'une différence de potentiel	Domaine d'application important : solutions plus concentrées que 2 g.L ⁻¹ ou inférieures à 10 mg.L ⁻¹	Consommation énergétique importante
Précipitation par voie électrochimique	Augmentation du pH par l'application d'un courant électrique	Le traitement de solutions plus concentrée que 2 g.L ⁻¹ est possible	Absence de sélectivité Electrodes de grande surface spécifique Dépôts à la surface des électrodes
Electrocoagulation	Production in-situ de coagulants par la dissolution électrique d'électrodes d'aluminium ou de fer.	Production d'un volume réduit de boue	Les électrodes doivent être remplacées régulièrement

1.4. L'utilisation de feutres de carbone comme électrodes

La grande surface spécifique des fibres de carbone, une résistance chimique élevée, et une bonne conductivité électrique ont contribué à l'utilisation des fibres de carbone comme électrodes [3, 31]. Grâce à la grande porosité du matériel, l'électrolyte a accès à la surface interne des feutres et en raison de sa conductivité électrique, les phénomènes de chute ohmique sont fortement réduits [32].

Il existe des applications des feutres de carbone comme électrode dans le domaine des piles à combustible [33], supercondensateurs [34], de la synthèse par voie électrochimique [35], de la désinfection biologique de l'eau [36] et du traitement de solutions contenant des composants organiques (acide benzoïque [37]) et des ions métalliques, avec par exemple l'élimination de l'argent d'une solution utilisée dans la révélation de films photographiques [38].

Une application intéressante des feutres de carbone consiste en la réduction des cations Cr^{6+} (sous forme de CrO_4^{2-} ou de $Cr_2O_7^{2-}$) présents dans une solution de 5 à 100 $mg.L^{-1}$ et Na_2SO_4 comme électrolyte. Dans un premier temps, l'application d'une différence de potentiel de -600 mV appliqué au système favorise les réactions de réduction des chromates [39] :



Dans un deuxième temps, les ions Cr^{3+} et OH^- réagissent pour former le précipité insoluble $Cr(OH)_3$. La réaction est inversée à un potentiel de +650 mV pour lequel l'hydroxyde est oxydé en CrO_4^{2-} . 92 % du chrome est récupéré à pH 5,4. Les mesures de potentiel zêta sur les précipités $Cr(OH)_3$ montrent une charge positive créant des fortes liaisons avec le feutre de carbone utilisé comme cathode et donc chargé négativement [39].

Une démarche similaire a été utilisée pour l'élimination des ions Cr^{6+} par un réacteur électrolytique [40]. Cette fois, les anions OH^- sont produits par la réduction de l'eau sur le feutre de carbone formant la cathode. Une augmentation du pH de la solution est observée avec l'application de courants d'intensités croissantes. La concentration de Cr^{6+} en solution est réduite de 12 $mg.L^{-1}$ à 0,025 $mg.L^{-1}$. Les feutres de carbone sont aussi utilisés comme cathode lors de l'oxydation électrolytique. Des exemples incluent l'oxydation d' H_2S [41] et Br^- [42] dans des solutions de saumure.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériels

L'éluion électrique a été étudiée au travers de deux montages de complexités différentes.

➤ Montage électrochimique de base

Le montage électrochimique de base est composé par trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode (Figure 74 - a). Deux types d'électrodes de travail ont été utilisés. Pour les études préliminaires (réactions en milieu nitrate), un fil de platine est utilisé comme électrode de travail (WE – 1, diamètre : 1 mm) inséré dans un tube en verre isolant de 6 mm de diamètre (Figure 74 – b). Seule l'extrémité du fil de platine (soit 11 mm) est au contact de la solution. D'autres expérimentations ont été conduites avec le feutre de carbone non greffé (Actitex FC 1201) découpé sous forme de disques de 10 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur (Figure 74 – c). 5 disques (soit 0,1 g) sont piqués autour du fil de platine précédemment utilisé afin d'assurer la connexion électrique (WE – 2, Figure 74 - b). La contre-électrode est un fil de platine (CE, Figure 74 – b). Avant leur utilisation, les électrodes (de travail et contre-électrode) sont polies mécaniquement avec du papier abrasif puis rincées à l'eau. L'électrode de référence (REF, Figure 74) utilisée est une électrode Ag/AgCl/KCl saturée ($E_{ref} = 0,197 \text{ V/ENH}$), conservée dans une solution de KCl saturée quand elle n'est pas utilisée.

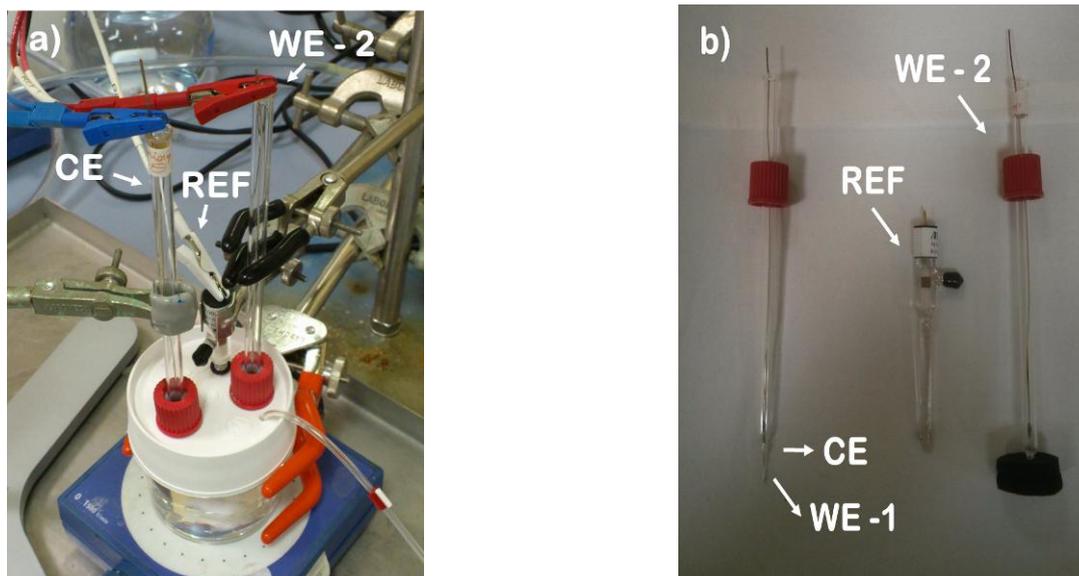


Figure 74 – Montage électrochimique de base. a) Montage à trois électrodes ; b) Electrodes. WE – 1 : Electrode de travail en platine ; CE : Contre-électrode en platine ; REF : Electrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé ; WE – 2 : Electrode de travail avec feutres de carbone.

➤ Dispositif en colonne

Un dispositif de type colonne, utilisé dans le chap. IV § 3.1.2 pour étudier la sorption en circuit ouvert, a été dimensionné (Figure 75 - c) et réalisé afin d'effectuer l'élu­tion électrique (§ 3.2). Cette cellule électrolytique est également composée par trois électrodes (REF, WE et CE) (Figure 75 - a). L'électrode de travail est une tige d'acier inoxydable (316 L) de 3 mm de diamètre qui traverse longitudinalement le garnissage de feutre de carbone type FNG disposé en interne. Au total 1,2 g de feutres de carbone découpés sous la forme de disques de 13 mm sont utilisés (volume mort de 4,5 mL). La contre électrode est un tube d'acier inoxydable (316 L) de 140 mm de longueur et 14 mm de diamètre interne. Un chemisage sous forme de tube percé (matière Polypropylène, longueur : 7 cm, diamètre interne : 13 mm, diamètre des trous 2 mm, espace entre deux trous : 8 mm) entoure les feutres de carbone et évite le contact électrique (court-circuit) entre l'électrode de travail et la contre électrode. L'électrode type Ag/AgCl/KCl décrite auparavant est utilisée comme référence. Celle-ci est maintenue fixe dans le montage et à une distance réduite de la contre électrode. L'électrolyte circule à l'intérieur de la cellule à travers des feutres de carbone. L'électrolyte est également en contact avec la contre électrode par l'intermédiaire des trous effectués dans le chemisage. Un diffuseur situé à l'entrée du chemisage assure la dispersion de l'électrolyte à l'intérieur de la cellule.

Le montage utilise des tuyaux type Tygon® (diamètre interne : 1,14 mm) et une pompe péristaltique (Ismatec®) pour la circulation de la solution. Lorsque la mesure du pH est nécessaire (§ 3.2), le dispositif en colonne peut être complété par une sonde de pH et un débitmètre (Figure 75 – b).

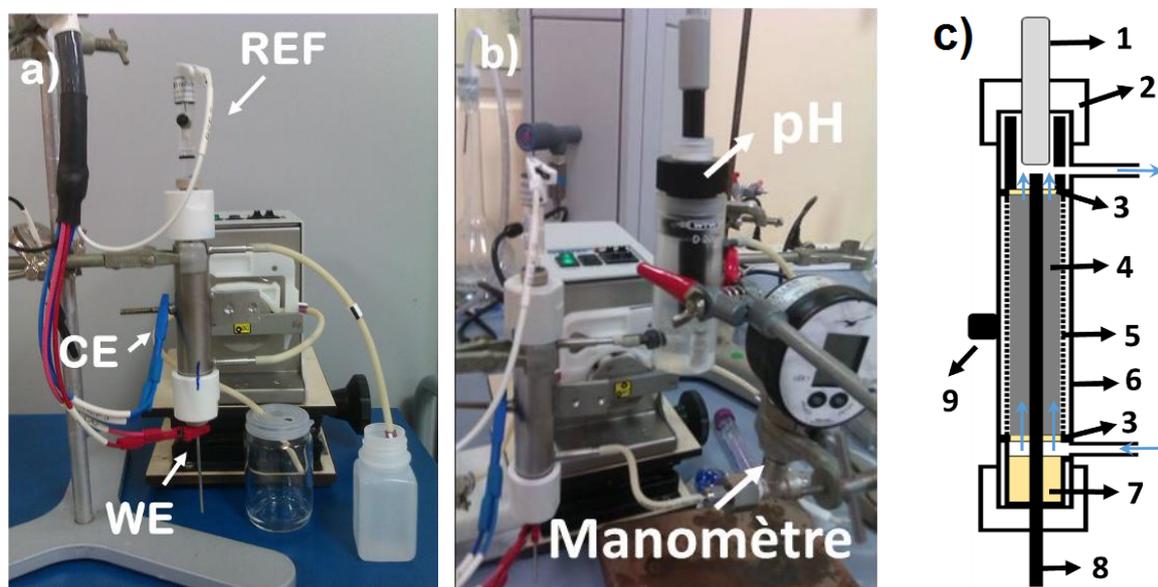


Figure 75 – Dispositif en colonne. a) Montage à trois électrodes ; b) Sonde de pH et manomètre; c) Schéma du plan de la cellule : 1 – électrode de référence, 2 – bouchon de vissage, 3 – diffuseurs, 4 – feutres de carbone, 5 – chemisage perforée, 6 – contre électrode, 7 – réducteur de volume mort, 8 – tige métallique, 9 – connecteur de courant.

➤ Composants électriques

Dans toutes les expérimentations électrochimiques, le générateur de courant utilisé est un potentiostat 16 voies BioLogic Science Instruments, (Model SP-150, 110-240 V ac, 50-60 Hz) piloté par le logiciel EC-Lab. Un ordinateur relié au potentiostat par une connexion USB contrôle le système.

2.2. Méthodes

2.2.1 Techniques ampérométriques

La voltamétrie cyclique (**CV**) et la chronoampérométrie (**CA**) sont utilisés pour étudier la régénération électrique.

La voltamétrie cyclique est une technique utilisée pour déterminer la relation entre un potentiel électrique (E , V) imposé au système et le courant électrique (i , mA) résultant. Les tracés $I = f(E)$ obtenus par le balayage du potentiel sont désignés comme des

voltampérogrammes cycliques. L'analyse de ces derniers permet l'identification de réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode de travail. Une réaction d'oxydation est à l'origine d'un pic sur la partie supérieure du voltampérogramme ($i > 0$) et une réaction de réduction est à l'origine d'un pic sur la partie inférieure du cycle ($i < 0$)^{viii}.

L'électrolyse de l'eau est effectuée par moyen de la chronoampérométrie (CA). Le générateur électrique impose une différence de potentiel (ΔE) à l'électrode et la variation du courant électrique en fonction du temps est mesurée [44].

2.2.2 Expérimentations

2.2.2.1 Etudes préliminaires

L'étude des réactions électrochimiques liées à la présence de l'ion NO_3^- (§ 1.2) dans l'électrolyte a été faite au moyen de la CV. Le **montage électrochimique de base** utilisant, respectivement, deux électrodes de platine comme contre-électrode et électrode de travail a été employé. Le mode opératoire consiste à balayer le potentiel électrique de l'électrode de travail du potentiel d'abandon (OCP)^{ix} jusqu'à 2 V, puis de ce potentiel jusqu'à -1,2 V et enfin jusqu'à 0 V. La vitesse de balayage est fixée à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (valeur choisie à partir d'expérimentations préalables). Une solution de 100 mL de Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou un mélange de 100 mL de Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et NaNO_3 à $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont utilisés comme électrolytes. Ceux-ci sont désaérés (par bullage d'azote) pendant 25 minutes avant l'essai et ne sont pas agités pendant la durée de l'expérience.

Le montage électrochimique est utilisé pour vérifier les modifications apportées par l'utilisation des feutres de carbone FNG comme l'électrode de travail. A chaque essai, 0,13 g de feutres neufs et rincés préalablement (voir chap. III § 2.2.1) sont utilisés. Le mode opératoire décrit précédemment est utilisé à l'exception de la vitesse de balayage, fixée à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'expérience de CV est effectuée avec les électrolytes précédents additionnés d'ions cobalt sous forme de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les solutions sont dégazées préalablement à l'azote. A la fin de l'application du courant électrique la cellule est agitée et la valeur du pH est mesurée.

^{viii} Au cours de ce mémoire nous adopterons la convention indiquée par l'IUPAC [43]: **les courants d'oxydation sont notés positivement et les courants de réduction négativement.**

^{ix} Le potentiel d'abandon, OCP (pour *open current potential*), est le potentiel mesuré à la WE lorsqu'il n'y a pas de courant électrique fourni par le générateur électrique.

2.2.2.2 Expérimentations sur le dispositif en colonne

Le bon fonctionnement du dispositif en colonne est vérifié avant chaque série d'expériences par la technique de l'OCV. On mesure le potentiel électrique de la cellule au cours du temps lorsque cette dernière est traversée par la solution électrolytique et le potentiostat ne fournit pas de courant électrique au système. Dans ces conditions, en absence de problèmes électriques (courts circuits, mauvais positionnement des électrodes), une très faible variation dans le potentiel (de l'ordre du mV) est observée.

➤ Caractérisations électriques par la voltamétrie cyclique

Deux essais de CV sont effectués. Les électrolytes sont deux solutions non dégazées de Na_2SO_4 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ maintenues **en circulation hydraulique continue** (débit de 5 mL.min^{-1}) pendant la durée de l'expérience. Avant chaque essai, la cellule est rincée pendant 10 minutes avec la solution d'étude et les conditions d'OCV sont observées pendant 3 minutes. Pour les deux solutions, le balayage du potentiel de la WE est fait du potentiel de départ (OCP) et jusqu'à 2,5 V, puis de ce potentiel jusqu'à -2,5 V et ensuite jusqu'à 0 V. La vitesse de balayage est de 20 mV.s^{-1} . Pour chacun des essais sont utilisés 1,1 g de feutres de carbone non greffés neufs et rincés préalablement avec des solutions de HNO_3 (pH 2) et NaOH (pH 11) selon la méthode décrite au chap.III § 2.2.1. Au cours de l'expérience, le pH est mesuré selon le montage présenté en Figure 75 – b.

➤ Essais d'élution électrique

Deux essais d'élution électrique utilisant la technique de la CA avec une $\Delta E > 0$ (cas 1) ou $\Delta E < 0$ (cas 2) ont été réalisés. Le mode opératoire de l'expérimentation consiste à exposer le feutre de carbone à la circulation en circuit hydraulique ouvert d'un mélange contenant 10 mg.L^{-1} de Co^{2+} dans du NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH}_0 = 5,8$), jusqu'à l'observation de la percée des feutres (30 min, cas 1) ou jusqu'à leur saturation (90 min, cas 2). Après cette étape de sorption, **toujours sous un circuit hydraulique ouvert**, une différence de potentiel de +2 V pendant 60 min (cas 1) ou -2,5 V pendant 8 minutes (cas 2) est appliquée. Les deux essais sont conduits à température ambiante (environ 23°C) avec un débit de circulation fixe à $0,31 \text{ L.h}^{-1}$. Un résumé des conditions opératoires est présenté dans le Tableau 48.

Tableau 48 – Résumé des conditions opératoires des essais d'éluion électrique.

	Elution à $\Delta E > 0$ (cas 1)	Elution à $\Delta E < 0$ (cas 2)
Masse de feutres de carbone	1,1 g	1,1 g
Solution de saturation des feutres de carbone	10 mg.L ⁻¹ de Co ²⁺ dans du NaNO ₃ à 0,2 mol.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹ de Co ²⁺ dans du NaNO ₃ à 0,2 mol.L ⁻¹
Type de sorption	Sorption en circuit hydraulique ouvert jusqu'au point de fuite.	Sorption en circuit hydraulique ouvert jusqu'à la saturation.
Electrolyte de l'éluion	10 mg.L ⁻¹ de Co ²⁺ dans du NaNO ₃ à 0,2 mol.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹ de Co ²⁺ dans du NaNO ₃ à 0,2 mol.L ⁻¹
Mode d'éluion	circuit hydraulique ouvert	circuit hydraulique ouvert
ΔE	+2 V	-2,5 V
temps d'application	60 minutes	8 minutes

Pour l'essai d'éluion à $\Delta E > 0$ (cas 1), la variation de la perte de charge du montage est suivie par le manomètre indiqué en Figure 75 – b. L'échantillonnage est fait pendant les étapes de sorption et d'éluion (cas 1) ou après l'étape de sorption et d'éluion (cas 2). Dans les deux cas, les échantillons liquides collectés sont analysés par la technique de l'ICP AES.

Les quantités de cations divalents sorbés et élués électriquement sont calculées au moyen des bilans de masse effectués à la fois sur la solution et le feutre. **Après l'étape de sorption**, la quantité sorbée (Q_e) est calculée au moyen de l'équation III.1, présentée ici pour rappel :

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

Après l'étape d'éluion, la concentration de cations divalents en solution (C_{el}) permet de déterminer le pourcentage d'éluion :

$$\text{Elution (\%)} = \frac{C_{el}}{(C_0 - C_e)} \times 100 \quad (\text{Eq V.30})$$

3. Résultats et discussion

L'étude de la régénération des feutres de carbone **par voie électrochimique** est divisée en deux séries d'expérimentations effectuées dans des montages de complexité croissante, respectivement « le montage de base » et « le dispositif en colonne ».

Le montage de base (décrit en § 2.1) permet de réaliser des expériences préliminaires en milieu nitrate tout en utilisant les feutres de carbone comme électrode de travail.

Le dispositif en colonne (décrit en § 2.1) est employé pour étudier l'élution électrique en conditions plus proches de conditions réelles représentatives du procédé étudié. Bien qu'une cellule de configuration similaire, utilisant également des électrodes en acier inoxydable, ait été utilisée pour la régénération électrique du charbon actif [45], il est nécessaire de vérifier si une telle configuration peut effectivement régénérer les feutres de carbone.

3.1. Expérimentations préalables réalisées avec le montage de base

Dans un premier temps, le montage de base est utilisé avec des électrodes de Pt sans feutre.

Les premiers essais de régénération électrique par l'électrolyse de l'eau ont utilisé une solution de Na_2SO_4 en faible concentration ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) comme électrolyte [1]. Pour le procédé étudié, il est intéressant de vérifier la réaction d'électrolyse avec ou sans nitrates dont il a été montré qu'ils pouvaient produire des réactions parasites.

Ainsi, deux solutions, l'une contenant du Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'autre un mélange de Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ sont étudiées par CV en utilisant le montage de base et deux fils de platine comme, électrode de travail et comme contre électrode. Les résultats sont présentés sur la Figure 76.

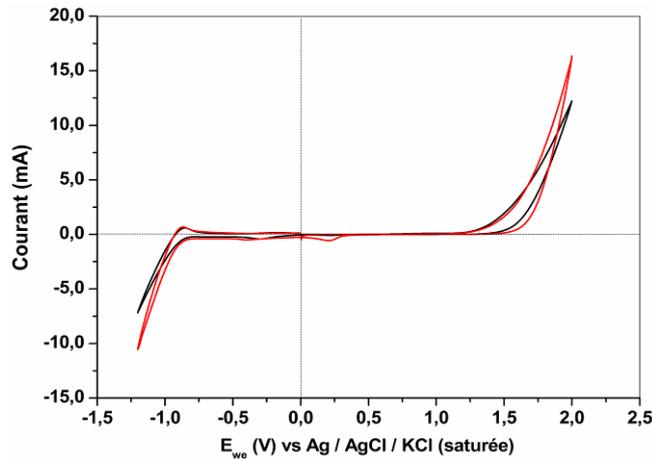


Figure 76 – Voltampérométrie cyclique, WE et CE en platine : (—) solution de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; (—) mélange de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et NaNO_3 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'oxydation et la réduction de l'eau sont obtenues aux potentiels attendus, respectivement $+1,23 \text{ V}$ et $-0,82 \text{ V}$. La réduction des nitrates, au contraire, n'est pas visible dans le voltampérométrie. Le pic observé à $0,4 \text{ V}$ pour le mélange de Na_2SO_4 et NaNO_3 étant probablement liée à la réduction du dioxygène produit par l'oxydation de l'eau :



Dans un deuxième temps, l'effet éventuel des feutres de carbone doit être mis en évidence. Deux solutions sont utilisées, l'une contenant uniquement du Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (essai de référence) et l'autre composée du mélange Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les conditions opératoires des essais sont détaillées en § 2.2.2. et les voltampérométries sont présentés sur les Figure 77 a) et b), respectivement.

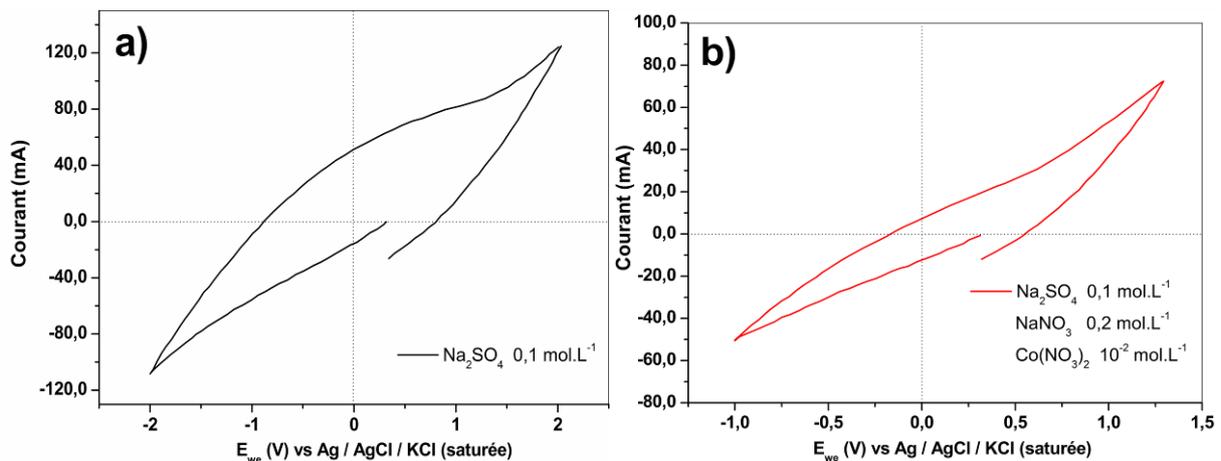


Figure 77 – Voltampérométrie cyclique. Montage électrochimique de base. WE : feutre de carbone FNG et CE : platine. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . a) électrolyte : solution de

Na₂SO₄ à 0,1 mol.L⁻¹ ; b) électrolyte : mélange de Na₂SO₄ à 0,1 mol.L⁻¹, NaNO₃ à 0,2 mol.L⁻¹ et Co(NO₃)₂ à 10⁻² mol.L⁻¹.

Le feutre de carbone a une surface beaucoup plus importante que l'électrode de platine utilisée précédemment. Alors, bien que les courants réels observés sur les feutres de carbone soient plus élevés, les densités de courant sont plus faibles (de l'ordre de 10⁵ fois). L'allure des voltampérogrammes indique également une contribution du courant capacitif dans le courant observé. Ce comportement capacitif a déjà été signalé dans d'autres études conduites avec les feutres de carbone [46-47].

L'électrolyse de l'eau est caractérisée par l'observation d'un dégagement d'O₂ et H₂ gazeux ainsi que par la modification du pH de la solution dans la région proche des électrodes. Pour rappel, indépendamment de l'électrolyte, les réactions se produisant aux électrodes sont (pour une différence de potentiel positive) :



Sur les Figure 78 - a) et b) les dégagements gazeux sont visibles à l'électrode de travail et à la contre électrode pour l'expérimentation réalisée avec du Na₂SO₄. Avec la deuxième solution, la réduction de l'eau à la CE génère des OH⁻ formant finalement des hydroxydes Co(OH)₂, visibles sur la Figure 78 - c). Ces hydroxydes (de couleur bleue) sont entraînés vers le haut par flottation sous l'effet des bulles des gaz libérées par la dissociation de l'eau.

Pour les deux expérimentations, une légère augmentation de la valeur du pH de la solution de 6,3 vers 7 est observée^x.

^x La valeur du pH est mesurée après l'agitation de la solution.

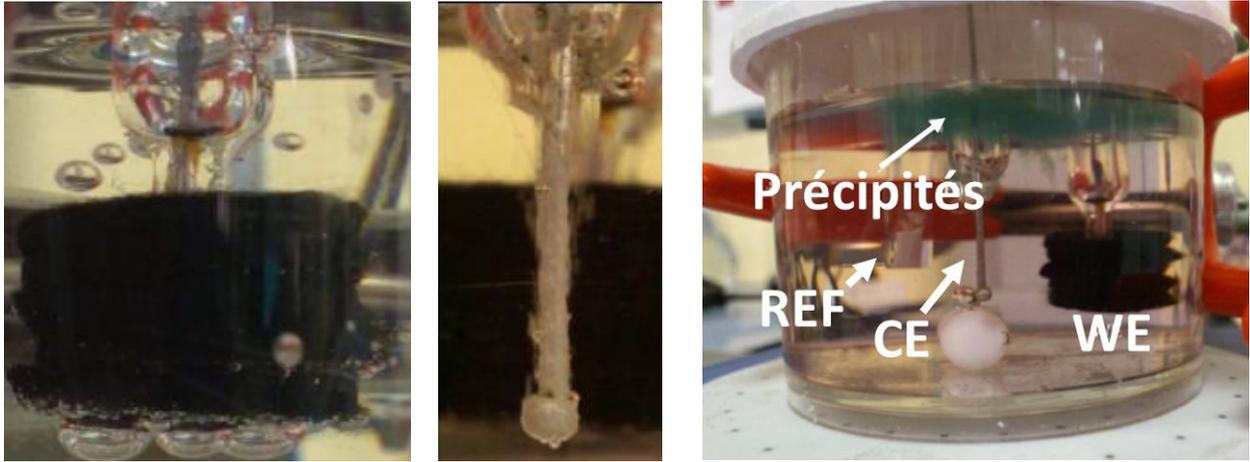


Figure 78 – Dégagement gazeux observé pour l'électrolyse de l'eau réalisée avec le montage électrochimique de base. a) WE : O_2 ; b) CE : H_2 ; c) Flottation des hydroxydes bleus de $Co(OH)_2$ à coté de la CE.

3.2. Dispositif en colonne, en circuit hydraulique ouvert

➤ Caractérisation électrique

Les potentiels électriques d'une cellule électrolytique sont très dépendants de la nature des électrodes, de leur surface et de leur géométrie. Le dispositif en colonne, utilisé au chapitre IV pour des études de sorption en circuit ouvert, est caractérisé par la technique de CV effectuée sur deux solutions contenant respectivement du Na_2SO_4 et un mélange de Co^{2+} à $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans du $NaNO_3$ à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. L'objectif des essais est de déterminer, par la mesure du potentiel électrique, si la réaction de dissociation de la molécule d'eau est effective à l'électrode de travail pour produire la vague acide recherchée. Les conditions opératoires des essais sont détaillées au § 2.2.2. Les voltampérogrammes sont présentés en Figure 79.

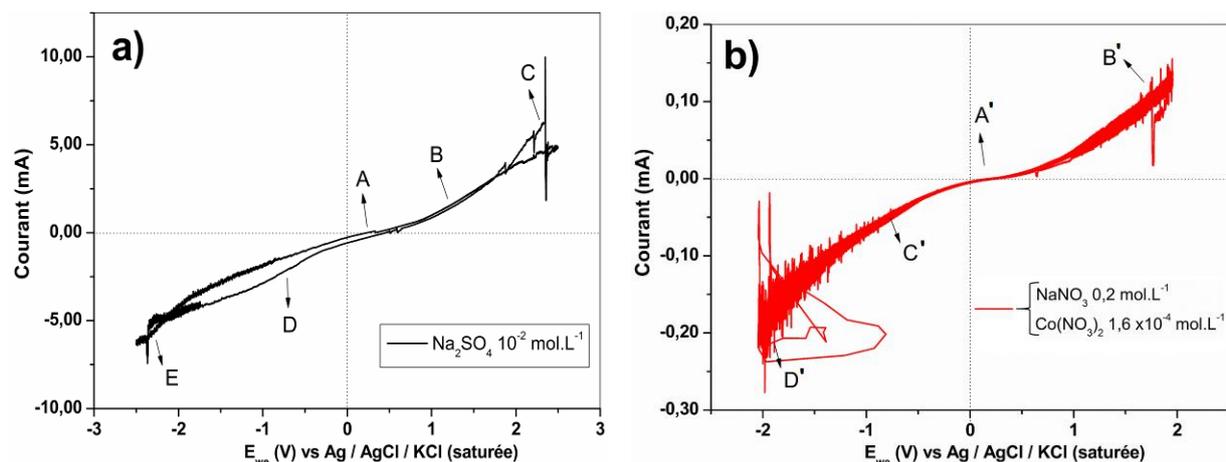


Figure 79 – Voltampérogramme cyclique effectué avec le dispositif en colonne. a) électrolyte : Na_2SO_4 à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, Valeur de pH, A : 5,7 ; B : 5,7 ; C : 8,2 ; D : 8,2 ; E : 4,3 ; b) NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, Valeur de pH, A' : 5,8 ; B' : 9,4 ; C' : 6,4 ; D' : 4,5.

Globalement, les courbes ont des allures similaires. A partir d'environ +1 V et -0,8 V des augmentations importantes du courant électrique sont visibles. Au delà de ces potentiels, des fluctuations de la mesure du courant, liées à la formation des bulles d' O_2 et H_2 , sont observées.

Au cours de ces deux essais, la valeur du pH de la solution à la sortie de la colonne est mesurée. Un profil indicatif^{xi} des variations du pH en fonction de la différence de potentiel appliquée est ainsi obtenu.

Pour la solution de Na_2SO_4 , de pH initial de 5,7 :

- Lors de la variation du potentiel électrique de 0 V à +1,2 V : Le pH de la solution reste constant à pH = 5,7 (zone A-B, Figure 79 - a) puis augmente aux alentours de +2 V (pH = 6). A +2 V l'augmentation du pH continue d'une façon plus importante vers sa valeur maximale de pH = 8,15 à 2,5 V (zone B-C, Figure 79 - a), accompagné de dégagements gazeux à la sortie de la colonne.
- de +2,5 V à -1,9 V (au retour du cycle) : la valeur du pH de la solution reste proche de 8 jusqu'à un potentiel d'environ -1,9 V (zone C-D, Figure 79 - a). A partir de ce point (-1,9 V à -2,5 V) des dégagements gazeux sont observés dans la solution à la sortie de la colonne et le pH diminue fortement, passant de 8,15 à 4,3.

^{xi} La mesure du pH de la solution n'est pas instantanée. Il existe un court espace de temps entre la sortie de la colonne et la sonde du pH.

- Variation du potentiel électrique de $-2,5$ V à 0 V : Le pH augmente légèrement pour atteindre une valeur proche de 5.

Des variations de pH similaires ont été observées pour la solution de NaNO_3 . A un potentiel électrique de $+2,5$ V, un pH de 9,45 est mesurée et à $-2,5$ V, la valeur du pH est de 4,5. La variation du pH est également accompagnée par des dégagements gazeux.

Comme discutée en section § 1.2.1, une réaction d'électrolyse de l'eau « idéale » aurait comme résultat la production des OH^- et H^+ en quantités équivalentes qui se neutraliseraient au milieu de la cellule. La variation du pH indique que la réaction d'électrolyse de l'eau n'est pas symétrique sur les deux électrodes. Par exemple, sous imposition d'une différence de potentiel positive (en relation à l'électrode de travail), l'eau est réduite à la contre électrode (avec production des OH^-), mais la réaction se produisant sur l'électrode n'est pas uniquement celle de l'oxydation de l'eau (avec production des H^+). Le résultat est une augmentation du pH. Cette réaction parasite n'a pas pu être identifiée.

➤ Essais d'élution électrique ($\Delta E > 0$)

L'essai d'élution électrique consiste à saturer les feutres de carbone par le traitement d'une solution contenant des ions Co^{2+} **en circuit hydraulique ouvert** pendant 30 minutes. Ensuite, toujours opérant en circuit hydraulique ouvert, une différence de potentiel constante de $+2$ V est appliquée. Les conditions opératoires sont précisées en § 2.2.2. Le ratio^{xii} C/C_0 pour le cation Co^{2+} en sortie du dispositif ainsi que la variation du pH de la solution à la sortie de la colonne sont présentées respectivement aux Figure 80 – a) et b). Une surconcentration de la solution en Co^{2+} est attendue si l'élution est correctement réalisée.

^{xii} C/C_0 : C correspond à la concentration du Co^{2+} en sortie du dispositif et C_0 à la concentration initiale de la solution.

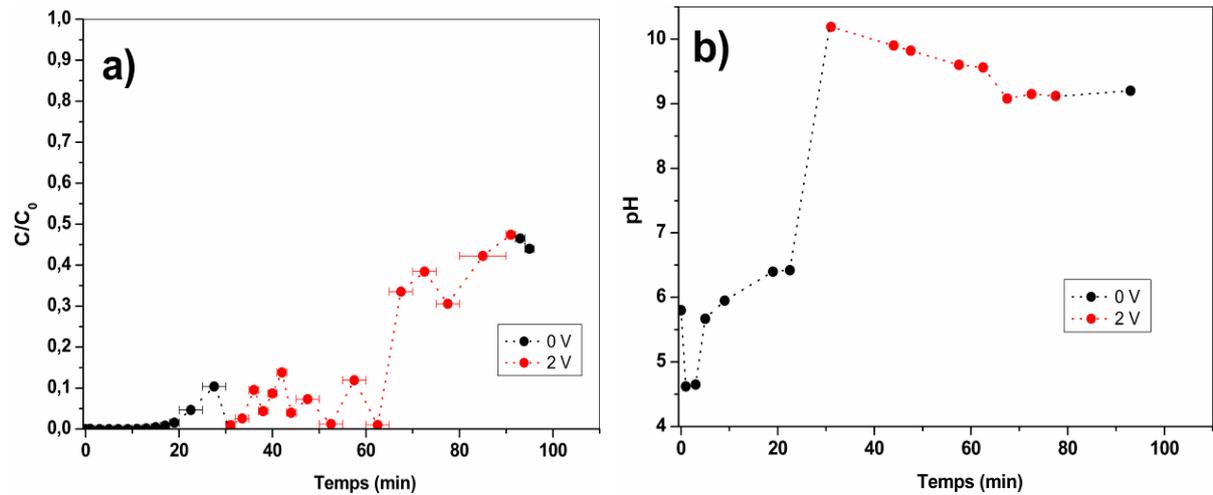


Figure 80 – Essai d'élution électrique : 0 V (●●●), 2 V (●●●). a) Courbe de percée du Co^{2+} , $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; b) Variation du pH de la solution à la sortie de la colonne.

Jusqu'à l'application de la différence de potentiel, les feutres de carbone ont sorbé 1,5 mg de Co^{2+} correspondant à $1,4 \text{ mg.g}^{-1}$ (équation IV. 11).

La Figure 80 - a) montre que, malgré des fluctuations dans la concentration du Co^{2+} en sortie de la colonne, le rapport C/C_0 reste inférieur à 1. Il est donc évident que l'expulsion des ions cobalt est en deçà de ce qui est attendu d'une élution efficace.

La Figure 80 - b) fournit une explication : l'augmentation du pH de la solution en sortie de colonne montre que les réactions d'oxydo-réduction de l'eau ne sont pas localisées à chaque électrode. Les ions OH^- générés par la contre électrode (cf. § précédent) migrent (par effet de convection et de diffusion) vers l'intérieur de la colonne, neutralisent des possibles protons produits par la « vague acide » et précipitent les cations Co^{2+} . Ces solides sont mis en évidence à la Figure 81, par la mesure de la perte de charge qui augmente au cours du temps, (Figure 81 - a) et la récupération de solides noirs ou bleus en fin d'essai (Figure 81 - b et c). La différence de potentiel appliquée et la couleur noire du précipité récupéré ne permet pas d'exclure une possible réduction électrochimique du Co^{2+} à la contre électrode :



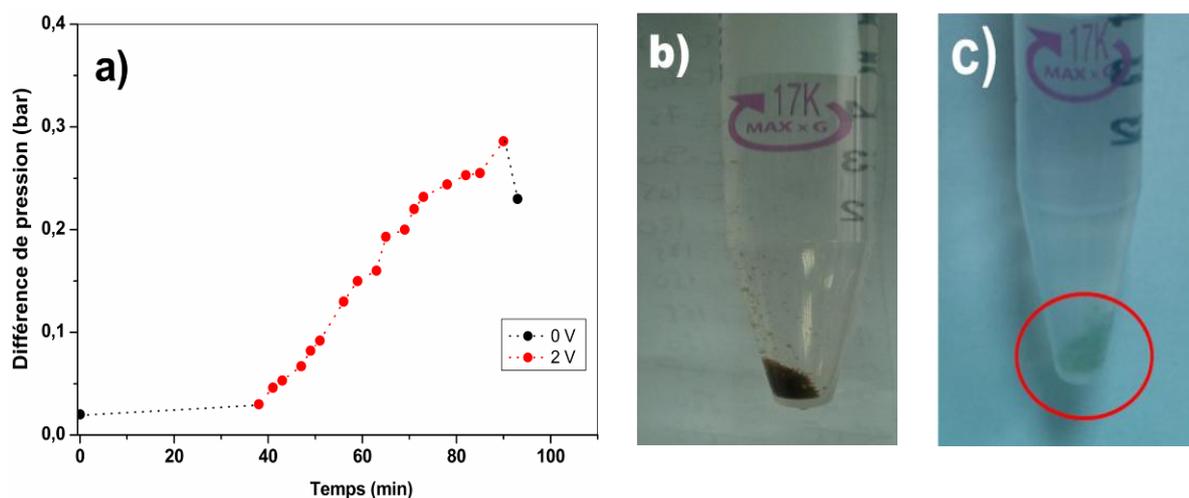


Figure 81 – Essai d'éluion électrique. 0 V (··●··), 2 V (··●··). a) variation de la différence de pression ; b) et c) images des précipités obtenus au cours de l'essai.

➤ Essais d'éluion électrique : $\Delta E < 0$

Lorsque le potentiel électrique appliqué est négatif, il a été observé une diminution de la valeur du pH de la solution en sortie de la colonne. Un essai d'éluion électrique a donc été mené dans ces conditions, pour lesquelles le feutre de carbone est la cathode. La régénération pourrait être due aux protons produits par l'électrode de travail (la paroi du dispositif).

Les feutres de carbone ont été auparavant saturés avec 2,7 mg de Co^{2+} par le traitement en circuit hydraulique ouvert d'une solution de Co^{2+} à 10 mg.L^{-1} dans du NaNO_3 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. L'éluion est faite dans ce milieu par l'application d'une différence de potentiel de $-2,5 \text{ V}$ pendant 8 minutes (fonctionnement en circuit hydraulique ouvert).

Dans ce cas, bien que le pH de la solution passe de 5,7 à 3, seuls 4 % du cobalt complexé (0,12 mg de Co^{2+}) ont été élués après le passage de 40 mL (8 BV) de solution^{xiii}.

3.3. Possibles améliorations pour la cellule électrolytique

Des modifications dans la forme de la cellule électrolytique pourraient permettre la régénération par voie électrique des feutres de carbone. Premièrement, il faudrait éviter la migration des anions OH^- de la contre électrode vers l'ensemble de la solution, par exemple en intercalant une membrane d'échange cationique positionnée autour des feutres de carbone, comme ceci a déjà pu être montré [48]. Ce type de membrane permet la migration

^{xiii} Au chapitre IV, il a été vu que jusqu'à 70 % des cations Co^{2+} sorbés sur le feutre de carbone ont été régénérés avec 5 BV d'une solution de HNO_3 à pH 2.

des cations de l'électrode de travail (feutres de carbone) vers la contre électrode mais empêche le mouvement en retour des anions.

Un changement sur la forme du contact entre le feutre de carbone et le fournisseur de courant contribuerait également à une amélioration dans la cellule. En effet, malgré la conductivité électrique des feutres de carbone, il est difficile de garantir que le courant est bien distribué par toute l'extension des feutres juste avec le contact de la tige métallique au milieu des feutres^{xiv}. Pour éviter ce problème, les feutres de carbone pourraient être plaqués entre des grilles métalliques [37] (voir exemple de cellule à l'annexe 10).

Classiquement, dans des cellules électrolytiques, la surface de la contre électrode est plus grande que celle de l'électrode de travail. Ceci évite que la contre électrode soit soumise à des fortes densités de courant électrique (ce qui peut générer des problèmes pour la cinétique de réaction, voir équation V.10) [3]. Lorsque des feutres de carbone sont utilisés comme électrodes de travail, sa grande surface spécifique peut être un problème. Dans ce cas, certaines configurations de cellules électrolytiques utilisent des feutres de carbone comme contre électrode et électrode de travail [36, 40, 46].

4. Conclusion des essais d'élution électrique

Afin de limiter l'utilisation d'intrants chimiques, la régénération électrique de feutres de carbone a été envisagée sur la base de travaux menés par ailleurs à l'aide d'un pilote mettant en œuvre une alternance de disques feutre/métal. Dans le cadre du présent travail, l'élution par voie électrique de feutres de carbone saturés a été étudiée à l'aide de deux montages différents.

Dans un premier temps, sur une cellule électrolytique classique constituée de 2 électrodes en fil de platine plongées dans un électrolyte contenant des nitrates, les réactions électrochimiques sont inchangées par l'addition de feutres de carbone à l'électrode de travail. Classiquement, des dégagements gazeux ainsi que la formation de solides (issus de la production attendue d'hydroxydes à cette électrode) entraînés par flottation sont observés.

Dans un deuxième temps, l'utilisation d'un dispositif en forme de colonne n'a pas permis de vérifier la régénération électrique. Notamment, l'existence de la « vague acide » attendue à l'électrode de travail n'a pas pu être mise en évidence. Au contraire, la configuration du montage permet aux ions OH⁻ de migrer dans l'ensemble de la colonne autour des feutres de carbone. Ceci est à l'origine d'une augmentation de la valeur du pH de

^{xiv} Ce problème a été repéré à la référence [45], voir Figure 97 à l'annexe 10 pour un aperçu de la cellule électrolytique utilisée.

la solution contribuant à la formation de solides (hydroxydes ou métalliques) qui colmatent le feutre. L'inversion du potentiel électrique est bien accompagnée d'une diminution du pH, mais celle-ci est trop faible et ne permet pas l'élution efficace du cobalt.

5. Références Bibliographiques

- [1] X.T. Le, P. Viel, P. Jégou, A. Sorin, S. Palacin, Electrochemical-switchable polymer film: An emerging technique for treatment of metallic ion aqueous waste, *Sep. Purif. Technol.*, 69 (2009) 135-140.
- [2] X.T. Le, P. Viel, A. Sorin, P. Jégou, S. Palacin, Electrochemical behaviour of polyacrylic acid coated gold electrodes: An application to remove heavy metal ions from wastewater, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6089-6093.
- [3] C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier Science, 2007.
- [4] P. Vanysek, *Electrochemical series*, CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC press, Boca Raton, (1998).
- [5] K. Oldham, J. Myland, A. Bond, Chapter 4 – Electrosynthesis, in: J.W. Sons (Ed.) *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2012.
- [6] G. Charlot, *Les Réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions*, 7 ed., Masson, Paris, 1983.
- [7] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry in industry*, in: *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, 1993, pp. 427.
- [8] M. Ciobanu, J.P. Wilburn, M.L. Krim, D.E. Cliffel, C.G. Zoski, 1 - Fundamentals, in: C.G. Zoski (Ed.) *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 3-29.
- [9] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Introduction and Overview of Electrode Processes*, in: J.W.S. Inc (Ed.) *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2001.
- [10] K. Oldham, J. Myland, A. Bond, Chapter 7 – Electrode reactions, in: J.W. Sons (Ed.) *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2012, pp. 129 - 130.
- [11] D.K. Hubler, J.C. Baygents, J. Farrell, Sustainable Electrochemical Regeneration of Copper-Loaded Ion Exchange Media, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 13259-13267.
- [12] C.-H. Weng, M.-C. Hsu, Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process, *Sep. Purif. Technol.*, 64 (2008) 227-236.
- [13] F.M. Mohammed, E.P.L. Roberts, A. Hill, A.K. Campen, N.W. Brown, Continuous water treatment by adsorption and electrochemical regeneration, *Water Res.*, 45 (2011) 3065-3074.
- [14] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, Chapter 7 - Electrochemical experiments, in: *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Incorporated, 1993.

- [15] K. Oldham, J. Myland, A. Bond, Chapter 10 – Electrode Polarization, in: J.W. Sons (Ed.) *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, 2012, pp. 197.
- [16] R. Zito, Chapter 3 - Systems Description: General Outlines of Basic Approaches, in: *Electrochemical Water Processing*, John Wiley & Sons, 2011, pp. 42.
- [17] C. Zhang, Y. Jiang, Y. Li, Z. Hu, L. Zhou, M. Zhou, Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review, *Chem. Eng. J.*, 228 (2013) 455-467.
- [18] P. Viel, L. Dubois, J. Lyskawa, M. Sallé, S. Palacin, New concept to remove heavy metals from liquid waste based on electrochemical pH-switchable immobilized ligands, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 3263-3269.
- [19] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, X. Lei, R. Chen, Y. Yang, N. Sugiura, Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method, *J. Hazard. Mater.*, 171 (2009) 724-730.
- [20] I. Katsounaros, M. Dortsiou, G. Kyriacou, Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in simulated liquid nuclear wastes, *J. Hazard. Mater.*, 171 (2009) 323-327.
- [21] J.D. Genders, D. Hartsough, D.T. Hobbs, Electrochemical reduction of nitrates and nitrites in alkaline nuclear waste solutions, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 1-9.
- [22] J.C. Fanning, The chemical reduction of nitrate in aqueous solution, *Coordin. Chem. Rev.*, 199 (2000) 159-179.
- [23] L. Szpyrkowicz, S. Daniele, M. Radaelli, S. Specchia, Removal of NO₃⁻ from water by electrochemical reduction in different reactor configurations, *Appl. Catal. B-Environ.*, 66 (2006) 40-50.
- [24] T. Subbaiah, S.C. Mallick, K.G. Mishra, K. Sanjay, R.P. Das, Electrochemical precipitation of nickel hydroxide, *J. Power Sources*, 112 (2002) 562-569.
- [25] G.H. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 38 (2004) 11-41.
- [26] T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.-H. Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.*, 118 (2006) 83-98.
- [27] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.*, 92 (2011) 407-418.
- [28] D. Hasson, G. Sidorenko, R. Semiat, Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system, *Desalination*, 263 (2010) 285-289.
- [29] C. Barrera-Diaz, B. Bilyeu, G. Roa, L. Bernal-Martinez, Physicochemical Aspects of Electrocoagulation, *Sep. Purif. Rev.*, 40 (2011) 1-24.
- [30] D. Hasson, V. Lumelsky, G. Greenberg, Y. Pinhas, R. Semiat, Development of the electrochemical scale removal technique for desalination applications, *Desalination*, 230 (2008) 329-342.
- [31] K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement*, Elsevier Science, 1997.

- [32] R. Carta, S. Palmas, A.M. Polcaro, G. Tola, Behaviour of a carbon felt flow by electrodes Part I: Mass transfer characteristics, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 793-798.
- [33] X. Zhang, Z. Shen, Carbon fiber paper for fuel cell electrode, *Fuel*, 81 (2002) 2199-2201.
- [34] K. Jost, D. Stenger, C.R. Perez, J.K. McDonough, K. Lian, Y. Gogotsi, G. Dion, Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics, *Energ. Environ. Sci.*, 6 (2013) 2698-2705.
- [35] E. Coulon, J. Pinson, J.-D. Bourzat, A. Commerçon, J.P. Pulicani, Electrochemical Attachment of Organic Groups to Carbon Felt Surfaces, *Langmuir*, 17 (2001) 7102-7106.
- [36] M.H. Chakrabarti, M. Saleem, M.F. Irfan, S. Raza, D.u.B. Hasan, W.M.A.W. Daud, Application of Waste Derived Activated Carbon Felt Electrodes in Minimizing NaCl Use for Electrochemical Disinfection of Water, *Int. J. Electrochem. Sc.*, 6 (2011) 10.
- [37] E. Bayram, E. Ayranci, Electrosorption based waste water treatment system using activated carbon cloth electrode: Electrosorption of benzoic acid from a flow-through electrolytic cell, *Sep. Purif. Technol.*, 86 (2012) 113-118.
- [38] V. Tricoli, N. Vattistas, P.F. Marconi, Removal of silver using graphite-felt electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 390-392.
- [39] D. Golub, Y. Oren, Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with porous carbon electrodes: electrochemical principles, *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 311-316.
- [40] M. Abda, Z. Gavra, Y. Oren, Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with fibrous carbon electrodes: column effects, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 734-739.
- [41] A. El-Shamy, F. Alkharafi, R. Abdallah, I. Ghayad, Electrochemical Oxidation of Hydrogen Sulfide in Polluted Brines Using Porous Graphite Electrodes under Geothermal Conditions, *Chem. Sci. J.*, 2010 (2010).
- [42] J. Qi, R.F. Savinell, Analysis of flow-through porous electrode cell with homogeneous chemical reactions: application to bromide oxidation in brine solutions, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 873-886.
- [43] J. Inczedy, T. Lengyel, A.M. Ure, Fundamental Physico-Chemical terms and quantities used in analytical Chemistry, in: IUPAC (Ed.) Compendium of Analytical Nomenclature (definitive rules 1997) - The Orange Book, Blackwell Science, 1998.
- [44] V.S. Bagotsky, Electrochemical Research Techniques, in: Fundamentals of Electrochemistry, Wiley, New Jersey, 2005, pp. 24.
- [45] R.M. Narbaitz, A. Karimi-Jashni, Electrochemical reactivation of granular activated carbon: Impact of reactor configuration, *Chem. Eng. J.*, 197 (2012) 414-423.
- [46] B.-H. Kim, N.-N. Bui, K.-S. Yang, M. dela Cruz, J.P. Ferraris, Electrochemical Properties of Activated Polyacrylonitrile/pitch Carbon Fibers Produced Using Electrospinning, *B. Kor. Chem. Soc.*, 30 (2009) 6.
- [47] K. Kato, K. Kano, T. Ikeda, Electrochemical Characterization of Carbon Felt Electrodes for Bulk Electrolysis and for Biocatalyst - Assisted Electrolysis, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 1449-1453.

[48] R.M. Narbaitz, J. McEwen, Electrochemical regeneration of field spent GAC from two water treatment plants, *Water Res.*, 46 (2012) 4852-4860.

Conclusion et Perspectives

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse a été d'étudier un procédé d'élimination du nickel et du cobalt en solution présents à faibles teneurs dans le rejet liquide final issu d'une usine de retraitement nucléaire, ce rejet étant caractérisé par une charge élevée en NaNO_3 . Outre les éléments cibles de base (Ni^{2+} et Co^{2+}), l'étude a également porté sur l'élimination d'espèces spécifiques aux effluents nucléaires, notamment le strontium (Sr^{2+}) et le césium (Cs^+). Le procédé proposé associe une technique de filtration membranaire, la nanofiltration (NF), à une étape de sorption sur un matériau conducteur (feutre de carbone) capable d'être régénéré par voies acide et électrique.

La démarche adoptée a consisté à étudier séparément chacune de ces techniques et d'évaluer par la suite le couplage des deux étapes.

➤ Conclusion sur la technique de nanofiltration

Compte tenu des éléments cibles, la NF a été mise en œuvre en raison de son efficacité vis-à-vis de la rétention des ions multivalents. Les performances de cette technique sont dépendantes de plusieurs facteurs tels que la membrane utilisée, la composition de l'effluent traité et la pression opératoire. Deux objectifs étaient visés. Le premier était de vérifier la pertinence de l'application de la NF dans le procédé étudié ; le deuxième de comprendre les mécanismes de rétention pour pouvoir prédire les performances de séparation d'une solution synthétique contenant au moins 6 ions, les 4 ions majoritaires (Na^+ , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-}) et les deux ions cibles en traces (Co^{2+} , Ni^{2+}).

Ainsi, une approche intégrant des essais expérimentaux à la simulation numérique a été adoptée en utilisant trois membranes de NF commercialement disponibles (Desal-5DL et Desal-5DK et Dow NF-90).

La filtration en mode continu a permis de classer les trois membranes selon leurs performances maximales. La membrane NF-90 a présenté la plus forte rétention (plus de 99% pour les cations bivalents). La membrane Desal-5DK arrive ensuite avec un taux de rétention moyen de 95% pour le Ni^{2+} et de 90% pour le Co^{2+} . La membrane Desal-5DL a présenté les rejets ioniques les moins importants, avec une moyenne de 60% pour les ions bivalents.

La filtration en mode recirculation batch a permis d'identifier, parmi les trois membranes étudiées, celle la plus adaptée pour l'étape de NF du procédé envisagé. Il s'agit de la membrane Desal-5DK, qui a présenté le meilleur compromis entre le taux de rétention

ionique et la productivité de perméat. Une concentration volumique de 8 fois a été atteinte, avec concentration dans le perméat de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$ en Ni^{2+} et de 50 mg.L^{-1} en Co^{2+} cette dernière valeur dépassant les normes de rejets (10 mg.L^{-1}). Le débit de perméat observé en fin d'expérimentation a été de $54 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$. Les autres membranes ont présenté soit un taux de rétention important associé à un très faible débit de perméat (cas de la membrane NF-90), soit un débit de perméat important mais un faible taux de rétention (cas de la membrane Desal-5 DL).

La NF d'une solution représentative de l'effluent-type enrichi en cations Cs^+ et Sr^{2+} a été également effectuée. La NF s'est avérée inadéquate pour l'élément césium (taux de rétention de 40% en filtration continue et 20% en recirculation batch), mais pertinente pour le traitement le strontium (taux de rétention ionique de 85% en filtration continue et 75% recirculation batch).

En ce qui concerne la prédiction des performances de séparation par le logiciel Nanoflux, l'importance des effets diélectriques dans les mécanismes de rétention a été mise en évidence.

Un apport important de ce travail de thèse a été de montrer que les données d'entrée du logiciel pouvaient être déterminées de façon simple par la filtration d'une solution contenant seulement le sel de fond de la solution qui est l'espèce la plus concentrée, à savoir le NaNO_3 . Il est alors possible de simuler convenablement la rétention d'au moins 6 ions des solutions synthétiques.

Ainsi, l'étude expérimentale associée à la simulation numérique a permis de valider l'utilisation de cette technique en tant qu'étape de prétraitement dans le procédé proposé.

➤ **Conclusion sur la sorption sur feutre de carbone**

A partir du perméat produit, un traitement de finition est nécessaire afin de réduire la concentration du cation Co^{2+} à la limite de rejet autorisée (10 mg.L^{-1}). Cette étape est assurée par un traitement de sorption avec des feutres de carbone greffés par de l'acide polyacrylique (PAA). La facilité de mise en œuvre en colonne et la possibilité théorique d'être régénéré par voie électrique sans génération d'effluents secondaires sont les principaux avantages de cet adsorbant.

Etant donnée la nouveauté du matériel, les objectifs de cette étape étaient de caractériser physiquement l'adsorbant (en vue de quantifier le greffage par le PAA) ainsi que de caractériser les performances des feutres de carbone dans le procédé.

La caractérisation d'un feutre de carbone non greffé et de trois autres greffés par du PAA a indiqué un adsorbant de structure microporeuse contenant de nombreuses fonctions chimiques acides en surface. Le greffage a été visualisé par microscopie électronique et a été estimé à une hauteur maximale de 20% en poids selon les analyses thermogravimétriques.

L'étude de l'applicabilité des feutres de carbone comme matériel adsorbant a été conduite en deux étapes. La première, en recirculation batch a permis de caractériser globalement les propriétés de sorption. La deuxième, en circuit ouvert en colonne, avait pour objectif d'étudier l'association de l'étape de sorption à l'étape de NF. Afin de compléter les résultats obtenus en NF, le traitement du Sr^{2+} , en plus du Co^{2+} et Ni^{2+} a été également considéré.

Les expérimentations réalisées en recirculation batch ont révélé une cinétique de sorption rapide et contrôlée par l'étape d'adsorption à la surface des feutres. Le temps nécessaire pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint dépend de la concentration de la solution traitée (environ 10 ou 30 minutes à 70 ou 5 mg.L^{-1} de Co^{2+}). A pH 5,8, en solutions synthétiques chargées en NaNO_3 contenant un seul cation bivalent à la fois, la capacité de sorption (Q_e) observée a varié suivant l'ordre : $Q_{e,\text{Co}^{2+}} \approx Q_{e,\text{Ni}^{2+}} > Q_{e,\text{Sr}^{2+}}$. Avec un mélange de ces trois cations, Q_e a variée selon : $Q_{e,\text{Ni}^{2+}} > Q_{e,\text{Co}^{2+}} > Q_{e,\text{Sr}^{2+}}$. Cet effet de sélectivité, a pu être expliqué par des différences d'électronégativité et de taille de rayon ionique des cations. De plus, il a été également possible de déterminer l'influence des propriétés du milieu à traiter dans la valeur de Q_e . A pH 2, la sorption des cations a été presque inexistante et une augmentation du pH de la solution a résulté en une augmentation de la capacité de sorption. Une légère réduction de Q_e a été observée avec l'augmentation de la force ionique du milieu.

Dans tous les cas, un très faible écart entre les capacités de sorption pour les feutres de carbone greffés et non greffés a été observé. Ainsi les études de sorption en configuration du type colonne ont été conduites uniquement avec les feutres de carbone non greffés.

La sorption en circuit ouvert sur colonne a été basée sur la caractérisation de courbes de percée. Ces essais ont révélé la possibilité d'opérer à débits de circulation élevés, Pour la sorption non-compétitive des cations (un seul cation bivalent dans la solution de NaNO_3), des facteurs de concentration volumique (FCV) d'environ 12 (Co^{2+} et Ni^{2+}) et 5 (Sr^{2+}) ont été obtenus. La sorption compétitive en mélange ternaire (Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} en mélange dans NaNO_3) a montré une surconcentration des cations Sr^{2+} et Co^{2+} dans le profil des courbes de percée. Cette surconcentration a été associée au déplacement de l'équilibre de sorption des

ions au long du lit d'adsorbant. Les capacités de traitement ont été établies selon l'ordre :

$$Q_{e,Ni^{2+}} > Q_{e,Co^{2+}} > Q_{e,Sr^{2+}}$$

➤ **Conclusion sur la régénération par voie acide des feutres de carbone**

La régénération acide (HNO_3 à pH 2) des feutres de carbone saturés est typique des courbes de désorption, avec une efficacité décroissante au cours du temps (qui correspond au volume d'acide utilisé. Afin d'optimiser ce dernier, une valeur de 70% de régénération du lit a été choisie. Lorsque cette régénération acide est considérée, les volumes de liquide nécessaires contribuent à diminuer fortement les valeurs de FCV (entre 1,5 et 3).

➤ **Conclusion sur la régénération par voie électrique des feutres de carbone**

Pour pallier ce problème, une élution « électro-contrôlée », où les protons sont issus de l'électrolyse de l'eau, a été étudiée.

La démarche adoptée a consisté dans l'utilisation d'une cellule électrochimique simple pour évaluer l'apport des feutres en comparaison avec l'utilisation d'électrodes standard. Ensuite un dispositif en forme de colonne a été testé pour évaluer l'application dans des conditions proches d'un procédé.

Avec la cellule électrochimique simple et en présence de feutre, des réactions classiques de formation d'hydroxydes de cobalt ont été observées.

Cependant, lorsque le dispositif en forme de colonne a été utilisé, la régénération électrique n'a pas pu être observée. Ainsi, la formation de protons localisés à l'anode n'a pas pu être mise en évidence. Au contraire, une augmentation de la valeur du pH de la solution a été observée lors de la réaction de l'électrolyse de l'eau. En effet, la configuration du montage a permis le transport des ions OH^- vers le compartiment contenant les feutres de carbone. L'observation d'un colmatage de la colonne de sorption par des solides (hydroxydes ou métalliques) renforce cette hypothèse.

➤ **Conclusion sur le couplage des techniques étudiées**

A partir des résultats obtenus dans les étapes de NF, sorption et élution des feutres de carbone, un schéma de procédé pour le traitement de l'effluent STE3 a été proposé. En comparaison à un traitement en batch, l'intérêt de la sorption en colonne a été démontré par la plus faible quantité de feutres de carbone nécessaires (environ 4 fois moins). En sortie du traitement, des concentrations moyennes très réduites de Co^{2+} et Ni^{2+} sont obtenues

(respectivement de l'ordre de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ et $< 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$). Le point faible du procédé réside dans les faibles valeurs de FCV obtenus, la régénération acide ne permettant pas le recyclage de l'éluât vers l'étape de NF.

Perspectives

Les travaux ont été conduits sur des solutions synthétiques exemptes de composés organiques. Or on sait que le traitement des effluents nucléaires met en jeu des composés organiques à propriétés complexantes (EDTA, TBP). En perspectives, il semble pertinent d'étudier l'impact de la présence de composés organiques dans l'effluent à traiter. Un possible colmatage de la membrane lors de l'étape de NF peut se produire, ainsi qu'une modification des propriétés sorbantes des feutres.

Il serait important d'étudier la gestion du déchet produit par le procédé (membranes et feutres de carbone) en vue de son application dans le domaine du nucléaire. De plus, la question de la tenue à la radiation des membranes organiques et des feutres de carbone (greffés ou non) est pertinente.

L'évaluation de la performance d'autres membranes de NF (y compris les membranes inorganiques) dans le procédé serait souhaitable. Dans ce cas, la méthode de travail développée en cette thèse serait d'une grande utilité pour une évaluation rapide des performances.

Il est clair qu'une augmentation de la capacité de sorption de l'adsorbant via l'augmentation de la quantité de polymère greffé sur le feutre de carbone est nécessaire pour que ce matériau soit plus compétitif vis-à-vis d'autres adsorbants disponibles. Ainsi, l'étude du greffage de complexants sélectifs, permettant une application spécifique du procédé semble être prometteur. L'optimisation des étapes d'éluion acide et de rinçage basique proposées au chapitre IV pourrait être une autre voie d'amélioration du procédé.

Du côté de la régénération électrique, des suggestions d'amélioration de la cellule électrolytique discutées au chapitre V pourraient être étudiées. Dans ce cas, la liste de réacteurs électrochimiques utilisant des feutres de carbone comme électrodes présentée en annexe 10 peut aider dans la conception d'une version améliorée de la cellule électrolytique.

Annexes

Annexe 1 : Techniques de séparation membranaire

Les techniques de séparation membranaire discutées aux chapitres I et II sont résumées au tableau suivant.

Tableau 49 – Techniques de séparation membranaire par différence de pression [1].

Technique	Principe de séparation	Gamme de Pression (ΔP)	Diamètre de pore de la membrane (r_p)	Applications
Microfiltration	Stérique	0,1-5 bar	0,1- 10 μm	Séparation de particules en suspension ; Purification biologique (bactéries et autres)
Ultrafiltration	Stérique	1-5 bar	5-100 nm	Purification de solutions de macromolécules
Nanofiltration	Stérique/ Electrique	5-20 bar	0,5-2 nm	Séparation de composants organiques et ions
Osmose Inverse	Diffusion	10-80 bar	Membrane dense	Dessalement

Référence

[1] H. Chmiel, X. Lefebvre, V. Mavrov, M. Noronha, J. Palmeri, Chapter 109: Computer simulation of Nanofiltration, Membranes and processes, American Scientific Publishers, 2005.

Annexe 2 : La résolution des équations du modèle EHET par Nanoflux[®]

La résolution des équations du modèle EHET par Nanoflux[®] (Chap. II, § 1.3) suit la démarche suivante [1]: une valeur de concentration du perméat (c_i^p) est choisie. A partir de cette valeur, les coefficients de partage (k_i^p) et la concentration à l'interface perméat/membrane (\bar{c}_i) sont calculés. Les valeurs de \bar{c}_i sont utilisées pour résoudre l'équation de NPE, dont les solutions permettent le calcul de la valeur du coefficient de partage membrane/alimentation (k_i^a). Le coefficient de partage k_i^a est utilisé pour le calcul de la concentration de l'effluent (c_i^a calc). Cette valeur est comparée à la valeur connue au préalable (c_i^a réel). En cas d'accord, la valeur de C_i^p choisie est acceptée. En cas d'écart entre les valeurs, une autre valeur est choisie pour C_i^p et la méthode est répétée.

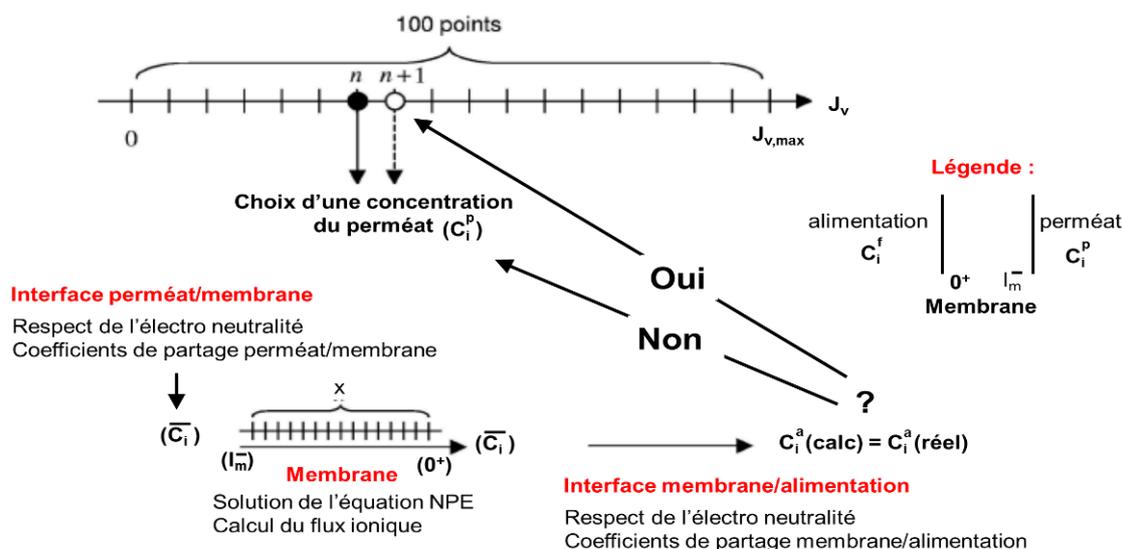


Figure 82 – Méthode de résolution du modèle de transport [1].

Référence

[1] H. Chmiel, X. Lefebvre, V. Mavrov, M. Noronha, J. Palmeri, Chapter 109: Computer simulation of Nanofiltration, Membranes and processes, in: M.R.W. Schommers (Ed.) Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology, American Scientific Publishers, 2006, pp. 39.

Annexe 3 : Nanofiltration - Matériels et méthodes : Informations supplémentaires

➤ Cellule de filtration SEPA CF II

La cellule de filtration SEPA CF II, utilisée pour les expériences de filtration (chapitre II § 2.1) est présentée à la figure suivante :

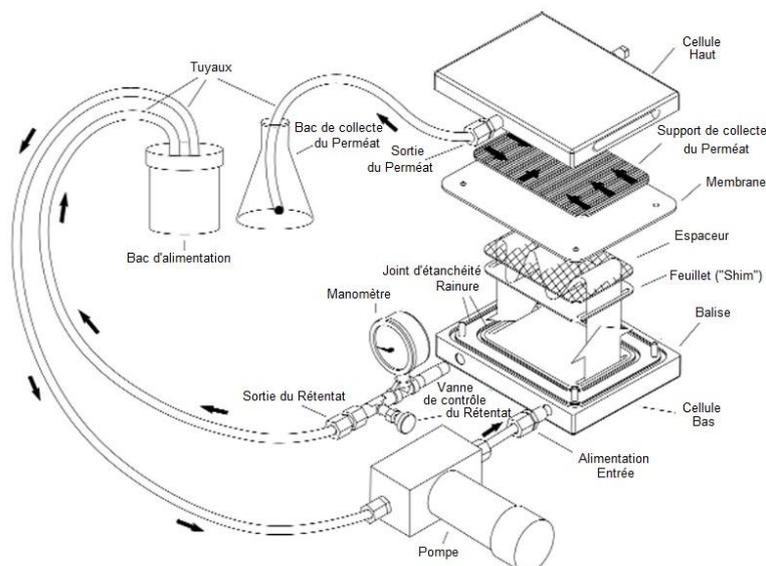


Figure 83 – Assemblage de la cellule de filtration – SEPA CF IIⁱ.

La solution est pompée du bac d'alimentation vers l'entrée de l'alimentation, située en bas de la cellule de filtration. Le flux traverse un collecteur et rentre dans la cavité membranaire de la cellule de filtration. Une fois à l'intérieur de la cavité, la solution circule tangentiellement à la surface membranaire. Le flux de solution est contrôlé pour être laminaire ou turbulent en fonction de la vitesse d'écoulement et de l'espaceur (« feed spacer »). Une seule membrane est installée en bas de la cellule de filtration, au dessus d'un feuillet (« Shim ») et de l'espaceur. Une partie de la solution (perméat) traverse la membrane et est collectée par le support de collecte du perméat. Le perméat est ensuite dirigé vers la sortie du perméat. Le rétentat s'écoule à travers la zone contenant l'espaceur et est dirigé vers une vanne qui permet de régler la pression du rétentat (à débit d'alimentation constant).

ⁱ Référence : Manuel d'opération SEPA CF II - Disponible au 1^{er} décembre 2013 sur le site : http://www.sciencedirect.com/http://media.sterlitech.com/pdfs/SEPA_CF_Instruction_Manual.pdf

➤ **Protocole de mise en fonctionnement des membranes de nanofiltration**

Le mode opératoire décrit ci-dessous est appliqué avant la première utilisation des membranes dans le but de rincer les membranes en éliminant les agents de conservation et de les conditionner en pression. Les opérations suivantes sont effectuées :

- Avant montage dans la cellule de filtration, la membrane est rincée et trempée dans l'eau osmosée pendant une nuit.
- Après montage dans la cellule de filtration, de l'eau osmosée (15 MΩ, Milipore) est filtrée à 3 bar pendant 2 heures. Le débit de rétentat (D.R.) est ajusté à 100 L.h⁻¹.
- L'eau osmosée est filtrée par palier de pression de 2 bar pendant 1 heure jusqu'à une pression supérieure à la pression maximale visée pour l'essai.
- La pression est descendue par paliers de 15 minutes.
- La membrane est laissée en repos dans l'eau pendant la nuit.

Après remise en place de la cellule, des cycles de montée et descente en pression sont effectués jusqu'à l'obtention d'une perméabilité à l'eau constante.

➤ **Protocole de détermination de la perméabilité membranaire en eau (L_p^0)**

Le mode opératoire suivant est utilisé pour calculer la perméabilité membranaire (L_p^0 chap. II § 2.3) avant chaque série d'expérimentations.

- La cellule de filtration contenant la membrane conditionnée est retirée du réfrigérateur. Après une heure d'attente, la cellule de filtration est à la température ambiante.
- Le bac d'alimentation est rempli avec 5 L d'eau osmosée. Le nettoyage de la membrane est effectué par une filtration ($\Delta P = 2$ bar et D.R. 100 L.h⁻¹) en évacuant le rétentat pendant 10 minutes.
- Le système est vidangé et ensuite rempli à nouveau d'eau osmosée. ΔP est augmentée lentement jusqu'à 5 bar (D.R. 250 L.h⁻¹). Après 20 minutes de filtration, la température du système est stable à $24 \pm 1^\circ\text{C}$. Le débit de perméat (Q_p) est déterminé avec la masse de perméat produite (m_{sol} , g) dans un intervalle de temps (t_{collecte} , s)ⁱⁱ. Un flux de perméat en eau (J_0) est calculé à

ⁱⁱ Pour le calcul de la perméabilité, il est considéré une densité de l'eau équivalente à 1 kg.L⁻¹

partir du ratio entre Q_p et la surface de la membrane ($0,01387 \text{ m}^2$). Q_p et J_0 sont usuellement exprimés en L.h^{-1} et $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

- Trois autres mesures sont effectuées à ΔP croissante à 10, 15 et 20 bar. Un temps de stabilisation de 20 minutes avant chaque mesure est respecté.
- La régression linéaire du tracé de J_0 en fonction de ΔP donne le coefficient directeur qui correspond à L_p^0 .

Annexe 4 : Nanofiltration - Méthodes de calcul

➤ Concentrations du perméat moyen

La concentration du perméat moyen, définie au chap. II § 2.6 lors des essais de filtration en concentration volumique, est calculée à partir d'un bilan matière en suivant la procédure suivante :

- 1) Des fonctions analytiques sont interpolées à partir des points de concentration de l'ion dans le perméat instantané (C_p) en fonction de la masse du perméat récolté (Figure 84) ;
- 2) La masse des perméats moyen et instantané est transformée en volume en considérant la masse volumique proche de 1000 kg.m^{-3}
- 3) La fonction obtenue en 1) est divisée en intervalles de 0,05 L, correspondant au volume de perméat instantané (dV_p) ajouté au perméat moyen pendant une courte durée de temps (dt) (Figure 84). L'aire de cet intervalle correspond à la masse de perméat instantané (dm_p) ajouté au perméat moyen pendant dt :

$$dm_p = \sum C_p dV_p \quad (\text{Equation 1 - Annexe 4})$$

- 4) A un temps donné (t , $t = \sum dt$), la concentration du perméat moyen (C_{pm}) correspond à la somme de masses instantanées jusqu'à t (m_{pm} , $m_{pm} = \sum dm_p$) divisé par le volume du perméat moyen à cet instant (V_{pm} , $V_{pm} = \sum dV_p$):

$$C_{pm} = \frac{m_{pm}}{V_{pm}} \quad (\text{Equation 2 - Annexe 4})$$

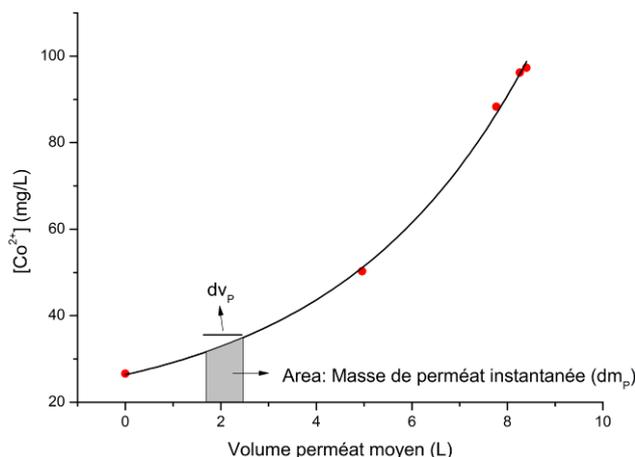


Figure 84 – Exemple d'une fonction analytique (—) reliant la concentration (C_p , ●) du perméat instantané en fonction de la masse du perméat moyen ; Ion Co^{2+} , membrane DK.

➤ **Simulation Nanoflux® en concentration volumique : équations de bilan matière**

La simulation de la filtration en concentration volumique (Chap. II, § 2.7) fait intervenir le concept de « pas » (dt , § 2.7). A chaque pas les concentrations ioniques du perméat instantané ($C_{p,t}$) rétentat ($C_{r,t}$) et perméat moyen ($C_{pm,t}$) sont calculées par les équations suivantes (voir Figure 10) :

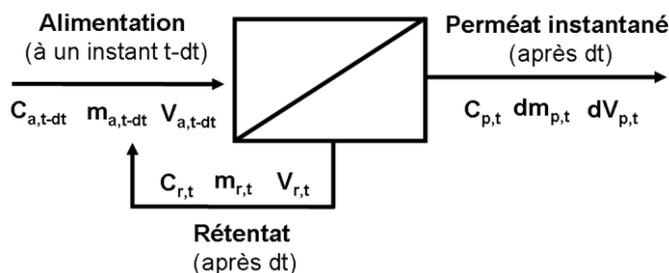


Figure 85 – Représentation d'un pas pour la simulation de la nanofiltration en concentration volumique.

$$C_{p,t} = [100 - (T.R./100)] \times C_{a,t-dt} \quad (\text{Equation 3 - Annexe 4})$$

$$C_{r,t} = (T.R./100) \times C_{a,t-dt} \quad (\text{Equation 4 - Annexe 4})$$

$$C_{r,t} = C_{a,t+dt} \quad (\text{Equation 5 - Annexe 4})$$

$$dm_{p,t} = C_{p,t} \times J_v \times dt \quad (\text{Equation 6 - Annexe 4})$$

$$m_{pm} = \sum_{t=0}^t dm_{p,t} \quad (\text{Equation 7 - Annexe 4})$$

$$m_{r,t} = m_{a,t-1} - dm_{p,t} \quad (\text{Equation 8 - Annexe 4})$$

$$m_{r,t} = m_{a,t+dt} \quad (\text{Equation 9 - Annexe 4})$$

$$dV_{p,t} = J_v \times dt \quad (\text{Equation 10 - Annexe 4})$$

$$V_{r,t} = V_{a,t-dt} - dV_{p,t} \quad (\text{Equation 11 - Annexe 4})$$

$$V_{r,t} = V_{a,t+dt} \quad (\text{Equation 12 - Annexe 4})$$

où :

T.R. est le taux de rétention ionique.

$C_{a,t-dt}$ et $C_{a,t+dt}$ la concentration de l'alimentation avant et après le pas de filtration.

$m_{r,t}$ la masse d'ions du rétentat, équivalent à la masse d'ions de l'alimentation après dt, ($m_{a,t+dt}$).

$V_{r,t}$ le volume du rétentat après le pas dt, équivalent au volume de l'alimentation après dt ($V_{a,t+dt}$).

$V_{a,t-dt}$ le volume de l'alimentation avant le pas de la filtration.

La valeur de la concentration initiale de l'effluent ($C_{a,t-dt}$) est rentrée dans Nanoflux qui calcule la valeur de la perméabilité membranaire L_p . J_v est alors calculé à partir de ΔP . Pour la valeur de J_v calculé, les valeurs des **T.R. ioniques** sont sélectionnées. On calcule alors une quantité d'ions ajoutée au perméat dans le pas ($dm_{p,t}$) et une quantité d'ions dans le perméat moyen à l'instant t (m_{pm} , $t = \sum dt$). Ces deux quantités permettent le calcul de la quantité d'ions dans le rétentat ($m_{r,t}$). Cette dernière est considérée équivalente à la quantité

de l'ion dans l'alimentation après le pas ($m_{a,t+dt}$). A partir J_v , le volume de solution du perméat instantanée (dV_p) est calculé. Un bilan volumique permet le calcul du volume de rétentat (V_r) qui est considéré équivalent au volume de l'alimentation après le pas dt ($V_{a,t+dt}$). Le volume du perméat moyen est également calculé (V_{pm}). A partir des volumes et des quantités d'ions, les concentrations dans le rétentat ($C_{r,t}$) et dans le perméat moyen (C_{pm}) sont calculées.

➤ Calcul des barres d'erreurs expérimentales

Une mesure analytique comporte des erreurs expérimentales qui peuvent être exprimées par:

$$X = \bar{X} \pm \frac{t \cdot \sigma}{\sqrt{N}} \quad (\text{Equation 13 - Annexe 4})$$

Où X correspond à la mesure exprimée; \bar{X} à la moyenne de la mesure; t à la valeur d'un coefficient de la distribution de Student, σ à l'écart type et N au nombre de répétitions de la mesure.

Pour les expériences en nanofiltration, l'erreur associée aux échantillons est calculée selon la démarche suivante :

- 1) L'écart type (σ_i^m) de la concentration d'un ion i est calculé à partir de « réplicats » analytiques de la **solution mère**.
- 2) L'écart type relatif (σ_i^m / \bar{X}_i^m) de la concentration de l'ion i dans la solution mère (\bar{X}_i^m) est calculé. On considère que cette valeur est équivalente à celui de la concentration de l'ion dans tous les échantillons analysés (perméat instantané et rétentat).
- 3) Choix du coefficient t de Student : dans un intervalle de confiance de 95%, les valeurs sont choisies en fonction du nombre de « réplicats » des échantillons de la solution mère. Pour N = 3 (membranes Desal-5DK et NF-90), t = 3,182 et pour N = 2 (membranes Desal-5DL et Desal-5DK en Chap. II, § 2.8), t = 4,303.
- 4) L'expression de la concentration de l'ion i dans un échantillon et de **son erreur associée** est donnée par :

$$X_i = \bar{X}_i \pm \frac{t \cdot \sigma_i^m \bar{X}_i}{\bar{X}_i^m \sqrt{N}} \quad (\text{Equation 14 - Annexe 4})$$

5) L'erreur associée au taux de rétention est donnée par :

$$\left(\frac{\sigma_i^{\overline{\text{TR}}}}{\overline{\text{TR}}} \right)^2 = \left(\frac{\sigma_i^{\overline{\text{P}}}}{\overline{\text{X}}_i^{\overline{\text{P}}}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_i^{\overline{\text{R}}}}{\overline{\text{X}}_i^{\overline{\text{R}}}} \right)^2 \quad (\text{Equation 15 - Annexe 4})$$

où $\sigma_i^{\overline{\text{TR}}}$ correspond à l'erreur associée au taux de rétention de l'ion i ; $\overline{\text{TR}}_i^m$ au taux de rétention de l'ion i ; $\sigma_i^{\overline{\text{P}}}$ et $\sigma_i^{\overline{\text{R}}}$ aux erreurs associées aux concentrations de l'ion i dans le perméat et rétentat, respectivement ; $\overline{\text{X}}_i^{\overline{\text{P}}}$ et $\overline{\text{X}}_i^{\overline{\text{R}}}$ aux concentrations de l'ion i dans le perméat et rétentat, respectivement.

Annexe 5 : Simulation avec Nanoflux® - Obtention des paramètres X_i et L_{eff} à partir de la rétention du NaNO_3

Les simulations en nanofiltration effectuées avec le modèle EHET (Chap. II, § 1.2) utilisent la charge membranaire (X_m et sa valeur normalisée par la force ionique de la solution, X_i) et la longueur effective de la membrane (L_{eff}). A l'origine, ces deux paramètres sont fonction de la membrane utilisée ainsi que de la solution à traiter. Néanmoins, les simulations effectuées en Chap. II, § 3.3.1 démontrent que dans le cas de l'effluent synthétique étudié, X_i et L_{eff} peuvent être évaluées à partir de la filtration d'une solution de NaNO_3 à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

La démarche suivante est alors utilisée : le T.R. expérimental en fonction de J_v est déterminé. Ensuite, les valeurs de X_i et L_{eff} sont calculées par le logiciel Nanoflux® et utilisées pour la simulation des T.R. Ces deux paramètres sont ajustés jusqu'à que l'écart obtenu entre résultats expérimentaux et simulations soit le plus faible possible (voir Figure 86 et Tableau 50).

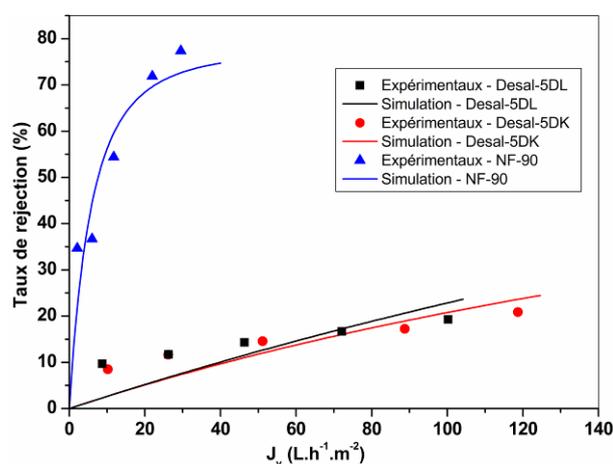


Figure 86 – Filtration d'une solution de NaNO_3 $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Valeurs simulées/Rétentions expérimentales : (—/■) Desal-5DL, (—/●) Desal-5DK et (—/▲) NF-90.

Tableau 50 – Paramètres X_i et L_{eff} ajustés à une solution de NaNO_3 à pH naturel.

Membrane	X_i	L_{eff} (μm)	écart
Desal-5DL	-0,841	0,426	1,40%
Desal-5DK	-0,082	0,374	1,30%
NF-90	-0,090	12,406	2,40%

Annexe 6 : Calcul de la spéciation de l'effluent STE 3 à l'aide du logiciel Jchess[®]

Le tableau suivant présente le résultat du calcul de spéciation effectué par le logiciel JChess[®] sur l'effluent synthétique initial contenant le Ni²⁺ et le Co²⁺ à pH 3 et pH 6 (pH naturel) à une température de 25°C (Chap. II, § 3.1 et § 3.2.2).

Tableau 51 – Spéciation de l'effluent à pH 3 et 6.

pH 3	Concentration (mol.L ⁻¹)	pH 6	Concentration (mol.L ⁻¹)
Na ⁺	0,6490	Na ⁺	0,6364
NO ₃ ⁻	0,5985	NO ₃ ⁻	0,5986
HNO ₂ (aq)	0,0109	NO ₂ ⁻	0,0199
NaSO ₄ ⁻	0,0109	NaSO ₄ ⁻	0,0109
NO ₂ ⁻	0,0090	SO ₄ ²⁻	0,0089
SO ₄ ²⁻	0,0087	Co ²⁺	0,0049
Co ²⁺	0,0050	CoNO ₃ ⁺	0,0013
CoNO ₃ ⁺	0,0013	O ₂ (aq)	0,0002
H ⁺	0,0013	HCoO ₂ ⁻	0,0001
HSO ₄ ⁻	0,0003	HCO ₃ ⁻	3,3898x10 ⁻⁵
O ₂ (aq)	0,0002	Ni ²⁺	2,16x10 ⁻⁵
HNO ₃ (aq)	2,1904x10 ⁻⁵		
Ni ²⁺	2,0885x10 ⁻⁵		

La spéciation des effluents dans le rétentat lors des expériences de concentration volumique à pH naturel pour les membranes Desal-5DL (FCV 20), Desal-5DK (FCV 8) et NF-90 (FCV 5) est présentée au Tableau 52.

Tableau 52 – Spéciation de l'effluent dans le rétentat à pH naturel. Membranes Desal-5DL (FCV 20), Desal-5DK (FCV 8) et NF-90 (FCV 5).

Ions	Desal-5DL (mol.L ⁻¹)	Desal-5DK (mol.L ⁻¹)	NF-90 (mol.L ⁻¹)
Na ⁺	0,709	0,921	1,803
NO ₃ ⁻	0,810	0,810	1,357
NaSO ₄ ⁻	0,106	0,065	0,094
NO ₂ ⁻	0,027	0,029	0,059
SO ₄ ²⁻	0,076	0,036	0,026
Co ²⁺	0,023	0,023	0,021
CoNO ₃ ⁺	0,009	0,009	0,013
CoSO ₄	1,649x10 ⁻⁴	7,880x10 ⁻⁵	5,383x10 ⁻⁵
HNO ₂	2,954x10 ⁻⁵	3,218x10 ⁻⁵	5,362x10 ⁻⁵
O ₂ (aq)	2,471x10 ⁻⁴	2,471x10 ⁻⁴	2,471x10 ⁻⁵
NiSO ₄	5,224x10 ⁻⁵	3,691x10 ⁻⁵	1,517x10 ⁻⁵
Ni ²⁺	5,955x10 ⁻⁵	8,877x10 ⁻⁵	4,950x10 ⁻⁵
NiNO ₃ ⁺	3,605 x10 ⁻⁵	5,374x10 ⁻⁵	5,134x10 ⁻⁵
Ni(NO ₃) ₂ (aq)	9,931 x10 ⁻⁶	1,480x10 ⁻⁵	2,315x10 ⁻⁵
pH	6,04	6,04	6,12
Densité	1,067 kg.L ⁻¹	1,064 kg.L ⁻¹	1,122 kg.L ⁻¹

Annexe 7 : Résultats de la simulation de la filtration de l'effluent synthétique type STE 3 par la membrane Desal 5-DL

Les résultats de la simulation Nanoflux pour la filtration de l'effluent synthétique par la membrane Desal-5DL à volume constant (Chap. II, § 3.3.1) et en concentration volumique (Chap. II, § 3.3.2) sont présentés à la Figure 87.

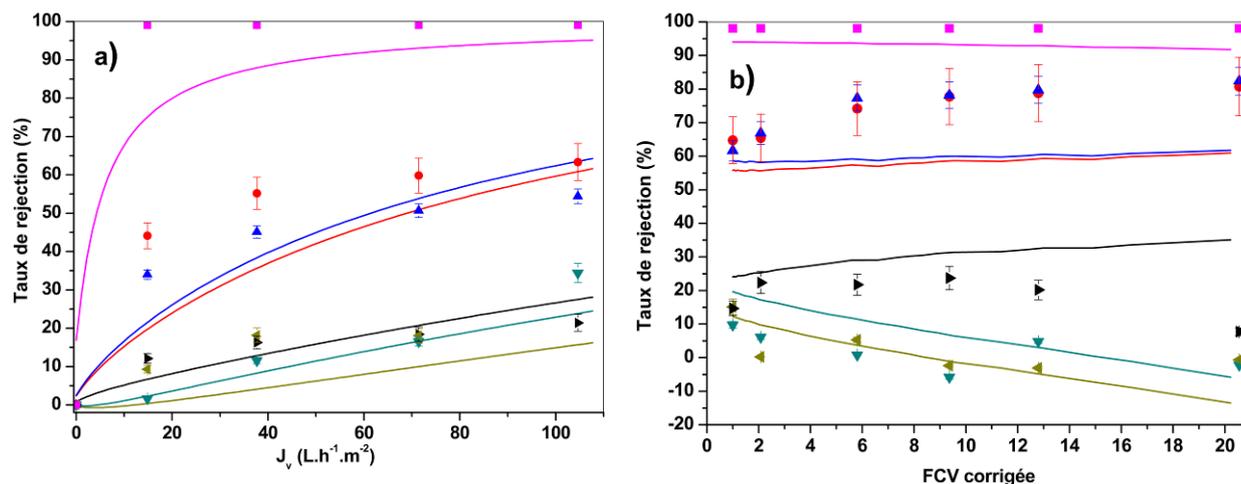


Figure 87 – Evolution du TR au cours de la filtration de l'effluent synthétique ; Membrane Desal-5DL ; pH = 6,2 ; **Ajustement à la solution de NaNO₃ : $X_i = -0,841$; $L_{eff} = 0,426 \mu\text{m}$; K_{Born} calculés (chap. II § 3.3.1) ; r_p 0,58 nm, L_p^0 5,8 (L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹) ; Prévission Nanoflux®/Données expérimentales : —/● Co²⁺, —/▲ Ni²⁺, —/■ SO₄²⁻, —/▼ NO₃⁻, —/◀ NO₂⁻ ; —/▶ Na⁺ ; a) volume constante, écart = 2,4% ; b) concentration volumique.**

L'utilisation des paramètres X_i et L_{eff} issus de la filtration d'une solution de NaNO₃ à 0,6 M conduisent à des simulations globalement cohérentes aux résultats expérimentaux. En filtration à volume constant, l'écart entre simulations et résultats expérimentaux se réduit avec l'augmentation de J_v . Contrairement aux membranes Desal-5DK et NF-90, l'ion SO₄²⁻ est convenablement représenté. Pour la filtration en concentration volumique, un bon accord entre simulation et résultats expérimentaux est observé pour les ions monovalents jusqu'à une valeur de FCV 10. Les T.R. expérimentaux des cations Ni²⁺ et Co²⁺ augmentent progressivement avec l'augmentation du FCV, mais les valeurs simulées s'écartent de plus en plus avec l'augmentation du FCV. La rétention des ions SO₄²⁻ est toujours plus élevée que 98% et l'écart entre la simulation et les résultats expérimentaux est faible.

Les simulations Nanoflux® et les concentrations du perméat moyen, rétentat et du perméat instantané (fuite vers le rétentat) pour le Co²⁺ et le Ni²⁺ sont détaillés à la Figure 88.

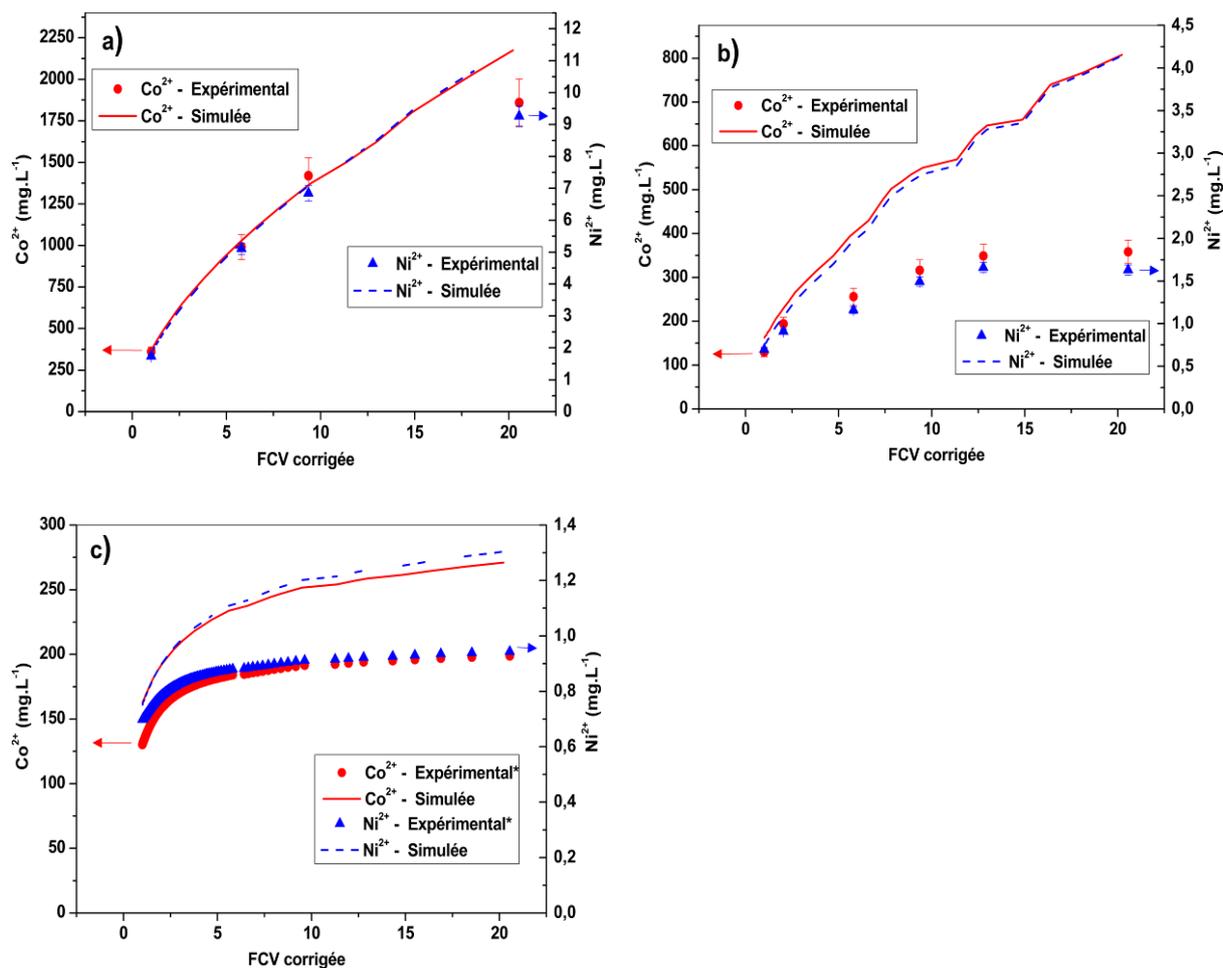


Figure 88 – Concentration des cations divalents en solution en fonction du FCV corrigé. Membrane Desal-5DL. Simulation Nanoflux[®]/Données expérimentales : —/● Co²⁺, - - -/▲ Ni²⁺ : **a) Rétentat ; b) Permétat instantané ; c) Permétat Moyen.**

Nanoflux[®] sous-estime les valeurs des T.R. du Ni²⁺ et Co²⁺. Ceci cause une augmentation de l'écart entre la simulation et l'expérience pour la concentration du permétat instantané au cours de la concentration. Néanmoins, jusqu'à FCV proche de 3, les simulations des T.R. correspondent assez bien aux résultats expérimentaux. La prévision de la concentration du rétentat suit cette tendance.

La Figure 89 présente les valeurs de la perméabilité (L_p) calculées par simulation et les résultats obtenus expérimentalement.

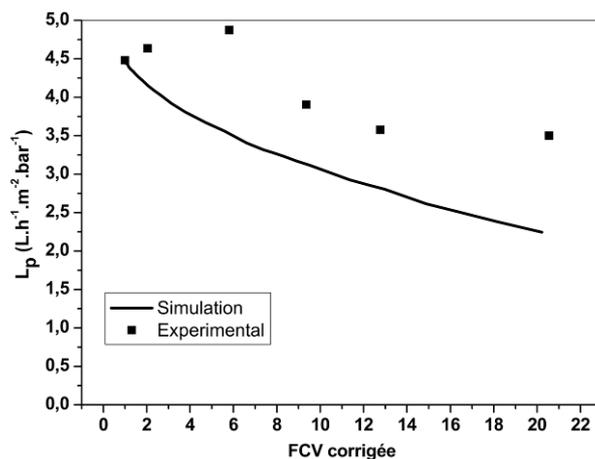


Figure 89 – Perméabilité ($L_p - L \cdot h^{-1} \cdot m^2 \cdot bar^{-1}$) en fonction du FCV, Membrane Desal-5DL : ■/— Valeurs expérimentales/Simulation Nanoflux[®].

Une réduction de la perméabilité est observée au cours de l'expérience de concentration volumique (de $90 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ à FCV 1 vers $65 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ à FCV 20). Cette réduction est expliquée par l'augmentation de la couche de polarisation avec l'augmentation de la concentration de l'effluent à traiter. Les prédictions de Nanoflux[®] sont en bon accord avec les tendances expérimentales.

Annexe 8 : Résultats de la simulation de la filtration de l'effluent synthétique à 8 ions (rajout de Cs^+ et Sr^{2+}) par la membrane Desal 5-DK

Les résultats expérimentaux et de simulation de la filtration en concentration volumique de l'effluent synthétique contenant 8 ions, discutés au chap. II § 3.4 sont détaillés ci-dessous. La Figure 90 a), b) et c) présente la variation de la concentration du Co^{2+} , Ni^{2+} et Sr^{2+} dans le rétentat, perméat instantané et perméat moyen, respectivement.

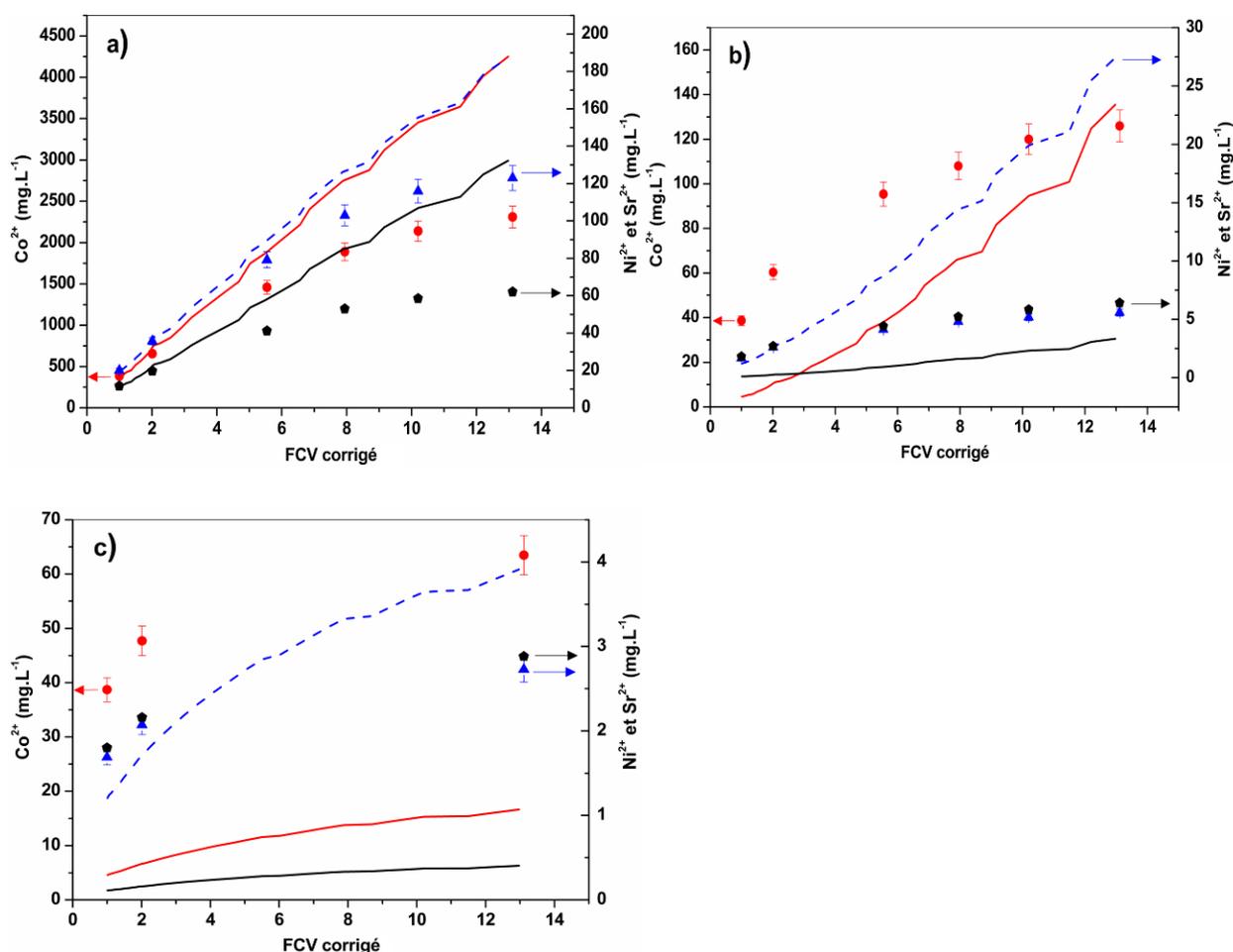


Figure 90 – Concentration des cations divalents en solution en fonction du FCV corrigée pour l'effluent à 8 ions. Membrane Desal-5DK. Simulation Nanoflux®/Données expérimentales : —/● Co^{2+} , - - -/▲ Ni^{2+} , —/■ Sr^{2+} : a) Rétentat ; b) Perméat instantané ; c) Perméat Moyen.

La variation des concentrations est liée à l'évolution des TR au cours de l'expérience de concentration volumique. Pour les ions Co^{2+} et Sr^{2+} , les simulations Nanoflux® surestiment les rétentions aux faibles FCV. Le résultat conduit à une surestimation

importante du perméat instantané et moyen. A partir de FCV 5, les simulations s'améliorent et l'écart avec les résultats expérimentaux se réduit, notamment pour le perméat instantané. Les T.R. du Ni^{2+} , au contraire, sont correctement simulés jusqu'à un FCV 5. Ceci permet une bonne prévision des rétentat et perméat moyens et instantanés jusqu'à cette valeur. A partir de ce point, une sous estimation des T.R. est à l'origine d'un écart qui s'agrandit entre simulation et résultats expérimentaux.

La Figure 91 compare les valeurs expérimentales de la perméabilité (L_p) en fonction du FCV à ceux calculées par simulation. On voit que malgré une bonne prévision de la perméabilité initiale, les simulations Nanoflux s'écartent des valeurs expérimentales au cours de l'expérience.

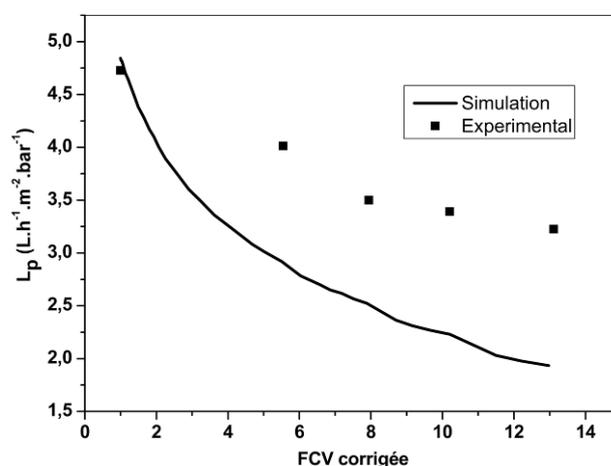


Figure 91 - Perméabilité ($L_p - L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$) en fonction du FCV pour la filtration de l'effluent à 8 ions par la membrane Desal-5DK. ■/— Valeurs expérimentales/Simulation Nanoflux®.

Annexe 9 : Calcul de la surface spécifique de feutres de carbone selon la méthode α_s

La méthode α_s , proposée par Sing et Kaneko [1], permet une estimation du volume microporeux et de l'aire de surface à partir d'une comparaison directe entre l'isotherme d'adsorption d'azote du solide analysé et celle d'une référence.

L'obtention des propriétés de surface suit la procédure suivante [2] :

1) **obtention de l'isotherme de référence** : la quantité d'azote adsorbée est normalisée par la quantité d'azote adsorbée à une pression relative $(P/P_0) = 0,4$. Le ratio obtenu est appelé α_s . La courbe α_s en fonction de P/P_0 est l'isotherme de référence. Le Tableau 53 (en fin d'annexe) présente des valeurs pour le solide de référence utilisée au chapitre III.

2) **obtention de la courbe transformée α_s du solide analysé** : à partir de l'interpolation graphique de l'isotherme de référence obtenue en 1), l'isotherme d'adsorption du solide analysé ($V_{\text{adsorbée}} = f(P/P_0)$) est transformée dans une courbe α_s ($V_{\text{adsorbée}} = f(\alpha_s)$). La Figure 92 présente les courbes α_s de deux feutres de carbone, étudiées en [2] (les courbes de référence des feutres de carbone étudiés au cours de ce manuscrit sont présentées au chapitre III).

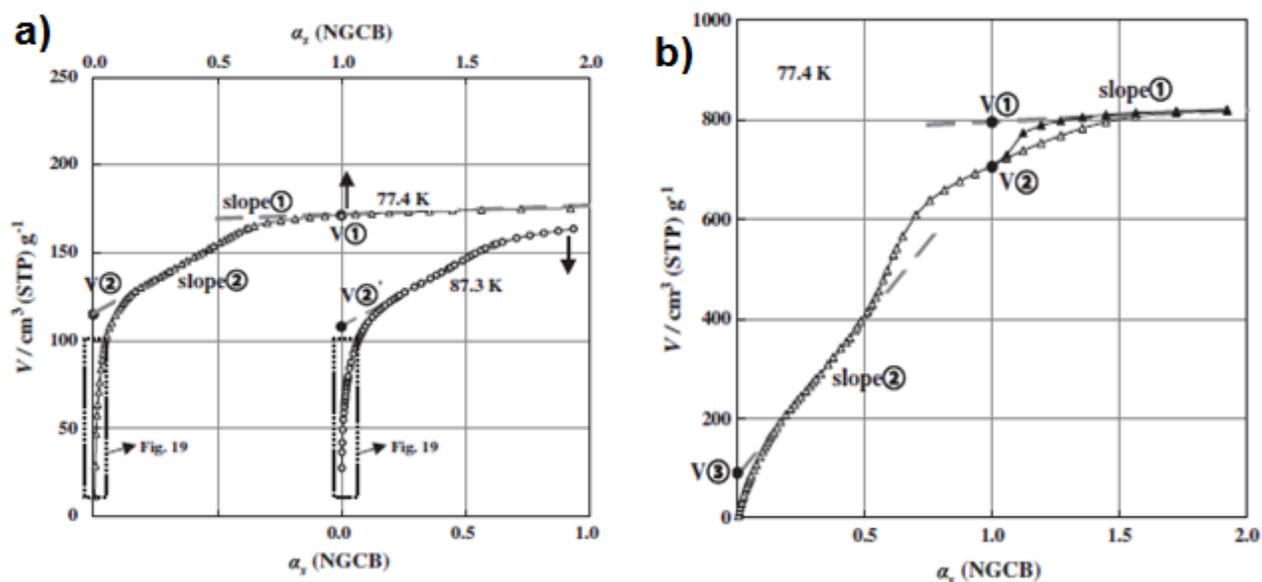


Figure 92 – Courbes α_s de deux feutres de carbone [2].

3) Le calcul du volume microporeux et de l'aire de surface est différent en fonction de la présence ou non de mesopores.

Cas d'un solide sans mésopores ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$, Figure 92 – a) :

- Le point V 2 correspond au volume des ultramicropores ($d_p < 0,7 \text{ nm}$). Le point V 1 correspond à la somme du volume des supermicropores ($0,7 \text{ nm} < d_p < 2 \text{ nm}$) et des ultramicropores. Le volume des supermicropores est donné par la différence $V 1 - V 2$. La densité d'une molécule de N_2 à l'intérieur des micropores ($0,806 \text{ g.cm}^{-3}$) est utilisée pour convertir le résultat des unités de gaz (STP) en des cm^3 .
- L'aire des micropores est calculée par la formule :

$$A = k \times \text{slope} \quad (\text{Equation 1 - Annexe 8})$$

Où la constant k est le ratio entre l'aire de surface de la référence et la quantité d'azote adsorbée par la référence à $P/P_0 = 0,4$. Dans le cas de la Figure 92 – a), la surface externe des fibres de carbone est calculée à partir du *slope* (coefficient directeur) 1. La somme de l'aire externe et des supermicropores est calculée à partir du *slope* 2. L'aire des ultramicropores ne peut pas être calculée.

Cas d'un solide avec mésopores (Figure 92 – b) :

- Le point V3 correspond au volume des ultramicropores. Le volume des supermicropores est donné par la différence entre $V 2 - V 3$. Le volume des mésopores est donné par la différence entre $V 1 - V 2$.
- la surface externe des fibres de carbone est calculée à partir du *slope* (coefficient directeur) 1. La somme de l'aire externe et des supermicropores est calculée à partir du *slope* 2. L'aire des ultramicropores et mésopores ne peut pas être calculée.

Tableau 53 – Données pour l'isotherme de référence [2].

P/P0	α_s	P/P0	α_s	P/P0	α_s
0,00000005	0,0022	0,0006	0,283	0,36	0,948
0,00000007	0,0034	0,0008	0,309	0,38	0,974
0,00000001	0,005	0,001	0,33	0,4	1
0,00000015	0,0066	0,0013	0,352	0,42	1,02
0,00000002	0,0076	0,002	0,382	0,44	1,05
0,00000025	0,0085	0,003	0,409	0,46	1,07
0,00000003	0,0093	0,005	0,441	0,48	1,1
0,00000004	0,0111	0,006	0,453	0,5	1,12
0,00000005	0,0126	0,008	0,471	0,52	1,15
0,0000001	0,0184	0,01	0,484	0,54	1,18
0,00000013	0,021	0,013	0,499	0,56	1,21
0,0000002	0,0256	0,02	0,522	0,58	1,24
0,0000003	0,0309	0,03	0,546	0,6	1,27
0,0000004	0,0359	0,04	0,568	0,62	1,3
0,0000005	0,0402	0,05	0,582	0,64	1,34
0,0000006	0,0445	0,06	0,596	0,66	1,36
0,0000008	0,0503	0,08	0,621	0,68	1,4
0,000001	0,056	0,1	0,644	0,7	1,45
0,0000013	0,0618	0,12	0,668	0,72	1,49
0,000002	0,0733	0,14	0,687	0,74	1,54
0,000003	0,0862	0,16	0,711	0,76	1,59
0,000004	0,0977	0,18	0,733	0,78	1,65
0,000006	0,115	0,2	0,754	0,8	1,71
0,000008	0,129	0,22	0,78	0,82	1,78
0,00001	0,144	0,24	0,802	0,84	1,87
0,000013	0,161	0,26	0,825	0,85	1,91
0,00002	0,19	0,28	0,848	0,86	1,97
0,00003	0,223	0,3	0,874	0,87	2,04
0,00004	0,25	0,32	0,899	0,88	2,11
0,00005	0,27	0,34	0,922	0,9	2,27

Références

[1] K. Kaneko, Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts, *J. Membr. Sci.*, 96 (1994) 59-89.

[2] K. Nakai, Y. Nakada, M. Hakuman, M. Yoshida, Y. Senda, Y. Tateishi, J. Sonoda, H. Naono, High resolution N₂ adsorption isotherms at 77.4 K and 87.3 K by carbon blacks and activated carbon fibers - Analysis of porous texture of activated carbon fibers by α_s -method, *J. Colloid Interf. Sci.*, 367 (2012) 383-393.

Annexe 10 : Exemples de cellules électrolytiques en colonne utilisant des feutres de carbone

La cellule présentée à la Figure 93 est utilisée pour le traitement de l'acide benzoïque par voie électrochimique [1]. Le corps de la cellule est fabriqué en téflon (I). Les feutres de carbones (ACC) sont maintenus par des grilles en acier inoxydable (*stainless steel mesh*) qui servent également de contact électrique. L'électrode est maintenue en place par un système de vissage (II). La cellule contient une électrode de référence (*reference electrode*) et des joints d'étanchéité (*o-ring*). La contre électrode est un fil de platine enroulé (III).

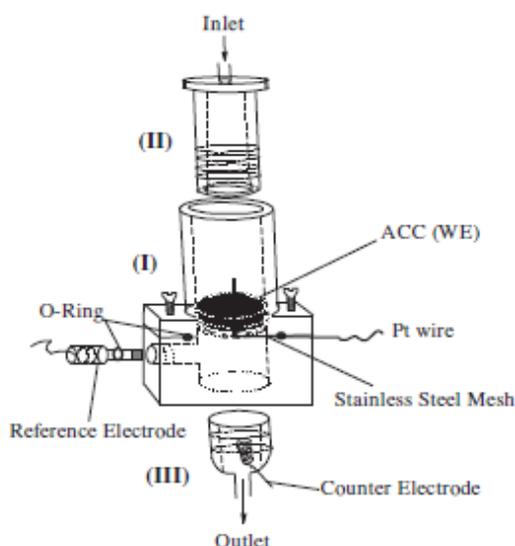


Figure 93 – Cellule électrolytique pour le traitement de l'acide benzoïque [1].

La cellule présentée en Figure 94 est utilisée pour la désinfection de l'eau [2]. Sa configuration est composée par un tube de verre contenant deux feutres de carbone enroulés et séparés par deux membranes échangeuses d'ions. La cellule ne présente pas d'électrode de référence.

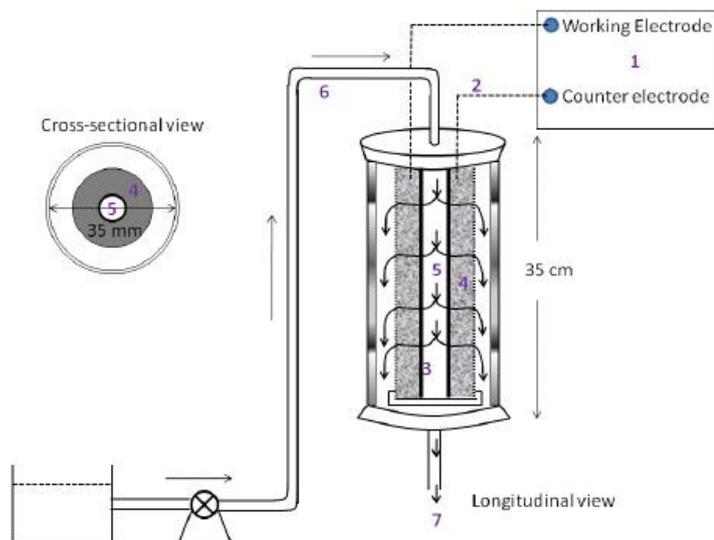


Figure 94 – Cellule électrolytique pour la désinfection de l'eau [2] : 1 – Générateur de potentiel, 2 – fils en cuivre, 3 – membrane échangeuse d'ions, 4 – Electrodes en feutre de carbone, 5 – tige en verre, 6 – entrée de l'eau, 7 – sortie de l'eau traitée.

La cellule présentée à la Figure 95 est utilisée pour le traitement de solutions contaminées par le cation Ag^+ [3]. Le corps de la cellule est fait en plexiglass. L'électrode de travail est constituée par des feutres de graphite (*felt*). Des billes de verre (*glass beads*) à l'intérieur de la cellule réduisent son volume mort. La composition de la contre électrode (CE) n'est pas communiquée.

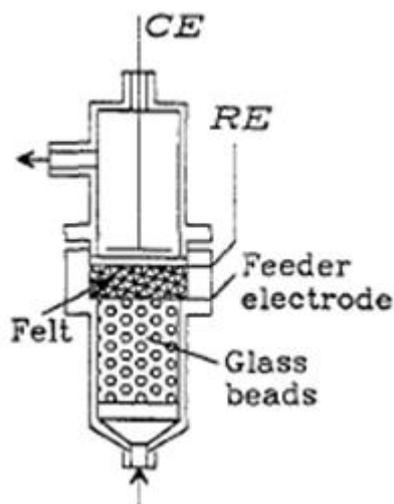


Figure 95 – Cellule utilisée pour la décontamination en cations Ag^+ [3].

Une cellule électrolytique commerciale du type RenoCell[®] est présentée en Figure 96 [4]. Ce type de cellule est utilisé pour le traitement de solutions polluées par des métaux. Des feutres de carbone sont utilisés comme des électrodes de travail et la contre électrode est fabriquée en Ti/RuO₂.

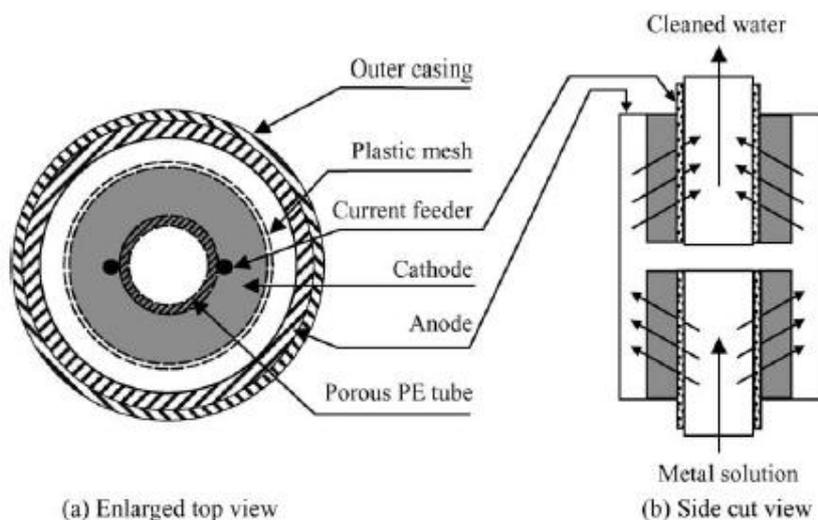


Fig. 9. Design of a RenoCell.

Figure 96 – Cellule électrolytique du type RenoCell [4]. a) Vue supérieure élargie, b) Vue latérale.

La cellule électrochimique présentée à la Figure 97, est utilisée dans la régénération électrochimique du charbon actif [5]. Sa configuration est similaire au dispositif en colonne étudié aux chapitres IV et V. Le corps de la cellule, un cylindre en acier inoxydable, est utilisé comme contre électrode. L'électrode de travail est une tige en acier inoxydable qui est en contact avec les grains de charbon actif. Ces grains sont séparés de la contre électrode par une feuille de téflon perforée. La cellule ne présente pas d'électrode de référence.

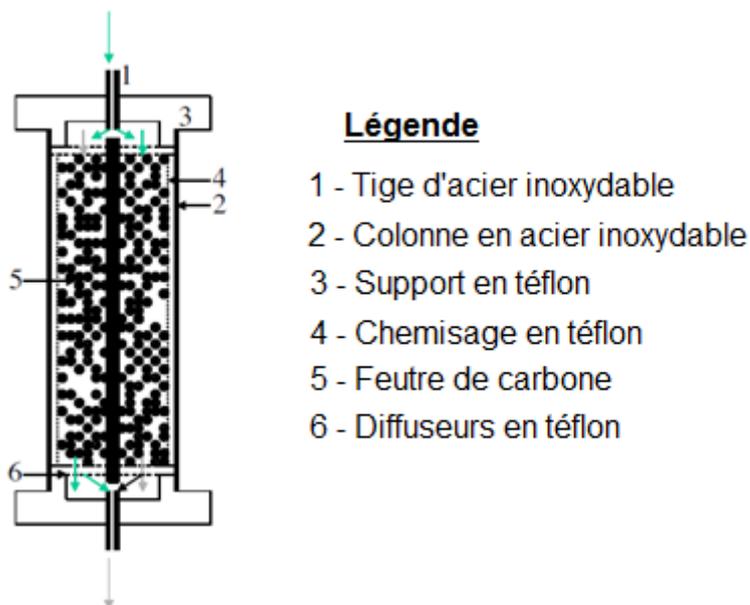


Figure 97 – Cellule électrolytique pour la régénération du charbon actif.

La cellule électrolytique présentée à la Figure 98, a été utilisée pour des études de traitements d'effluents contaminés par des métaux lourds. La mise en évidence de la régénération électrique par la vague acide [6] (chap. V § 1.2.1) a été conduite dans ce système. L'assemblage est constitué par l'empilement de l'électrode de travail et de la contre électrode, séparées par des espaceurs isolants. L'électrode de travail est composée par des feutres de carbone découpés sous la forme de disques. Un anneau métallique positionné autour des feutres assure le contact électrique (non présenté à la Figure 98) avec le générateur de courant. La contre électrode est composée d'une grille métallique de titane platiné. La cellule ne dispose pas d'électrode de référence.

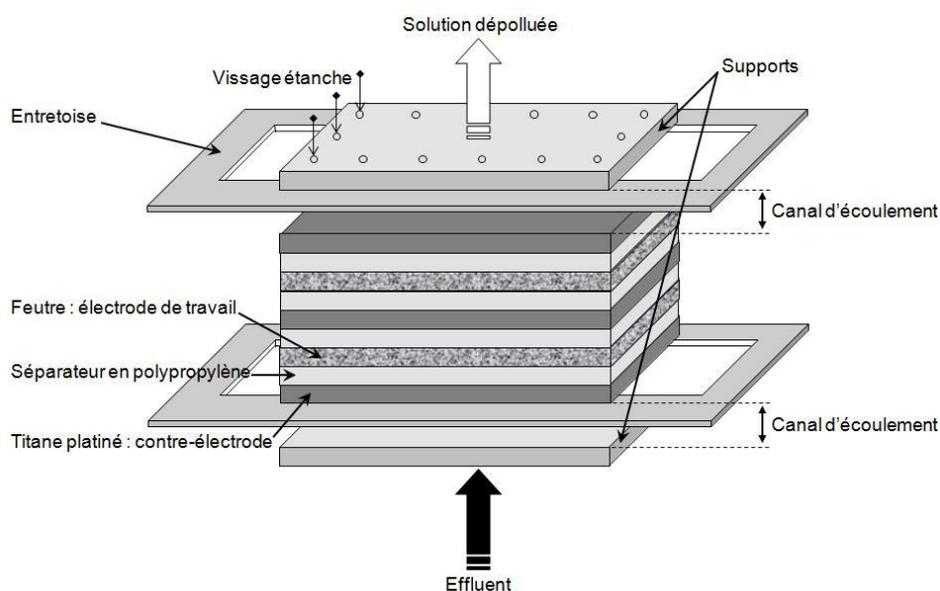


Figure 98 – Cellule électrolytique pour le traitement de métaux lourds [6].

Références

- [1] E. Bayram, E. Ayranci, Electrosorption based waste water treatment system using activated carbon cloth electrode: Electrosorption of benzoic acid from a flow-through electrolytic cell, *Sep. Purif. Technol.*, 86 (2012) 113-118.
- [2] M.H. Chakrabarti, M. Saleem, M.F. Irfan, S. Raza, D.u.B. Hasan, W.M.A.W. Daud, Application of Waste Derived Activated Carbon Felt Electrodes in Minimizing NaCl Use for Electrochemical Disinfection of Water, *Int. J. Electrochem Sci.*, 6 (2011) 10.
- [3] V. Tricoli, N. Vatistas, P.F. Marconi, Removal of silver using graphite-felt electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 390-392.
- [4] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 38 (2004) 11-41.
- [5] R.M. Narbaitz, A. Karimi-Jashni, Electrochemical reactivation of granular activated carbon: Impact of reactor configuration, *Chem. Eng. J.*, 197 (2012) 414-423.
- [6] X.T. Le, P. Viel, P. Jégou, A. Sorin, S. Palacin, Electrochemical-switchable polymer film: An emerging technique for treatment of metallic ion aqueous waste, *Sep. Purif. Technol.*, 69 (2009) 135-140.

Etude d'un procédé de type « rejet zéro » appliqué aux effluents chargés en métaux lourds et radionucléides par couplage nanofiltration et électro-élution contrôlée

Mots clefs : Métaux lourds, nanofiltration, simulation numérique, sorption, feutres de carbone, colonne de sorption, régénération électrique.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier un procédé pour l'élimination du nickel et du cobalt présents à faibles teneurs dans un effluent final issu d'une usine de retraitement du combustible nucléaire. Ce procédé associe la nanofiltration à une étape de sorption sur un matériau conducteur (feutre de carbone) capable d'être régénéré par voie électrique. Chaque étape est étudiée séparément et le couplage des techniques est évalué.

L'étape de nanofiltration est étudiée par l'intégration des essais expérimentaux à la simulation numérique. Une démarche expérimentale simple a été mise en place pour alimenter la base de données du logiciel et améliorer ces capacités prédictives. Trois membranes de nanofiltration commerciales ont été comparées en mode de filtration continue ou recirculation batch, permettant ainsi le choix de la membrane la plus adaptée au procédé. Le perméat moyen issu de l'étape de nanofiltration est utilisé pour l'étude de la sorption sur les feutres. Après caractérisation physique des feutres, l'étude a été conduite en deux étapes. La première, en recirculation batch, a permis de caractériser la cinétique de sorption et les isothermes à l'équilibre. Ensuite, la sorption en circuit ouvert sur colonne est étudiée par des courbes de percée. L'influence des conditions opératoires et de la composition de l'effluent est analysée. La régénération des feutres de carbone est étudiée par voie acide et électrique. Le schéma de procédé proposé utilise la régénération acide, la voie électrique nécessitant des études complémentaires.

Study of a « zero discharge » process applied to the treatment of wastewater containing heavy metals and radionuclides by coupling nanofiltration and a controlled electrical elution

Keywords: Heavy metals, numerical simulation, sorption, activated carbon felts, column sorption, electric regeneration.

This thesis aim is to study a process designed to remove nickel and cobalt cations present in low concentrations from the wastewater of a nuclear fuel reprocessing facility. The proposed process combines nanofiltration and a sorption step in which the adsorbent (carbon felts) is a conductive material that may be electrically regenerated. Each step of the process is studied separately and its association is evaluated.

Nanofiltration step is studied by an approach integrating experiments to numerical simulation. A simple experiment-based method was developed to supply the simulation software database, improving its predictive capacities. Three commercial nanofiltration membranes were compared in terms of a continuous or batch recycling operation mode. This has allowed the most suited membrane for the process to be chosen. Permeate produced by nanofiltration was used to study the sorption step. After a physical characterization of the carbon felts, its application was studied in two different stages. The first was a closed batch operation mode which allowed characterization of the sorption kinetics and obtaining equilibrium isotherms. The second was a fixed bed operating mode in which adsorbent breakthrough curves were studied. The influence of the operating conditions and the composition of the wastewater in the output result were analyzed. The carbon felts regeneration was investigated by both acid and electric regeneration. A process scheme using acid regeneration was proposed. The electrical one still required further study.