

DIALYSE IONIQUE CROISEE : ESSAIS D'ELIMINATION DES FLUORURES ET DU CADMIUM.

ANNE Cheikh Oumar*, MAR Codou Gueye et SOCK Oumar.

Laboratoire des Procédés de Séparation Membranaire et de Purification (LPSMP) ENSUT-UCAD. BP 5085 Dakar-Fann Sénégal

(Reçu le 20 septembre 1995 - Révisé le 30 décembre 1995)

Summary : Many methods of elimination use the crossed ion dialysis which is very slow. In this study, we have conducted some experiments which have enabled us to determine the influence of parameters such as the agitation, the concentration ratio and the valence of co-ions on Kinetics and on the quantitative aspect of the transfer of matter during crossed ion dialysis

Key- words : crossed ion dialysis, transfer of matter.

INTRODUCTION :

Au Sénégal, il existe des quantités importantes de fluorures dans les eaux souterraines de nombreux bassins sédimentaires. De nos jours, il n'y a pas de procédé connu de défluoruration des eaux de consommation à faible coût d'exploitation et donnant une eau de bonne qualité [1], [2]. Le pays est également un grand producteur d'engrais phosphatés mais rencontre d'énormes difficultés d'écoulement du fait de la présence de cadmium dans le minerai de phosphate. L'élimination du cadmium au cours d'un procédé de fabrication de l'acide phosphorique est donc un défi à relever.

L'utilisation des procédés membranaires, parmi lesquels la dialyse ionique croisée, peut permettre, au regard des résultats obtenus (faibles consommations d'énergie et élimination de plus de 95% de la pollution...), d'envisager des perspectives de développement à l'échelle industrielle.

Les essais de dialyse sont effectués sur des solutions de synthèse de concentration variant entre 10^{-3} M et 10^{-1} M.

I- ETUDE THEORIQUE.

La dialyse ionique croisée est un procédé membranaire où les espèces transférées le sont uniquement sous l'action de leur gradient de concentration [3], [4], [5], [6].

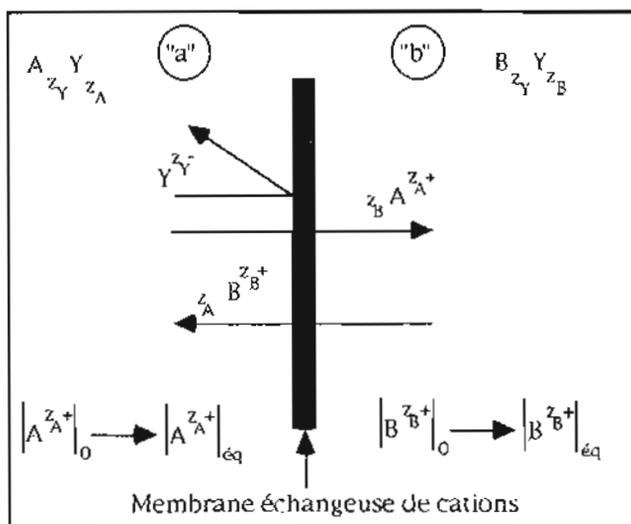


Figure 1 : Schéma de principe de la dialyse ionique croisée.

Considérons un système (figure 1) avec une membrane échangeuse de cations séparant deux compartiments "a" et "b" contenant respectivement des solutions d'électrolytes entièrement dissociés $A_{z_Y} Y_{z_A}$ (A^{z_A+} , Y^{z_Y-}) et $B_{z_Y} Y_{z_B}$ (B^{z_B+} , Y^{z_Y-}) avec des co-ions (Y^{z_Y-}) identiques dans les deux phases.

Les espèces ioniques étant transportées uniquement sous l'action de leur gradient de concentration [7] [8], l'ion A^{z_A+} va être transféré du compartiment "a" vers le compartiment "b", tandis qu'inversement l'ion B^{z_B+} va diffuser du compartiment "b" vers le compartiment "a", jusqu'à ce que l'équilibre du système soit atteint. Pour respecter l'électroneutralité du système, le nombre de charges ioniques transférées dans le compartiment "a" est égal au nombre de charges transférées dans le compartiment "b". La membrane étant idéale (exclusion totale du co-ion), la concentration en charges va rester la même dans chaque compartiment ; pour z_B ions A^{z_A+} transférés, il y a z_A ions B^{z_B+} transférés.

A l'équilibre, on a alors :

$$\left(\frac{a(A^{z_A+})}{a(A^{z_A+})} \right)^{z_B} = \left(\frac{a(B^{z_B+})}{a(B^{z_B+})} \right)^{z_A} \quad (1)$$

L'équilibre est atteint lorsque les rapports des activités des cations migrants sont identiques dans les deux compartiments [9]. Cette équation, connue sous le nom de relation de Donnan [10], permet, lorsqu'elle est combinée avec le bilan de matière global, de déterminer les concentrations des électrolytes dans les deux compartiments à l'équilibre du système. Ainsi, l'équation peut s'écrire [11] :

$$\left(\frac{z_B P}{1 - z_B P} \right)^{z_B} = \left(\frac{R - z_A P}{z_A P} \right)^{z_A} \quad (2)$$

P étant le pourcentage de A^{z_A+} transféré dans le compartiment "b" à l'équilibre et R le rapport des concentrations d'électrolyte à l'instant initial :

$$P = \frac{|A^{z_A+}|_0 - |A^{z_A+}|_{\text{éq}}}{|A^{z_A+}|_0} ; R = \frac{|B^{z_B+}|_0}{|A^{z_A+}|_0}$$

On obtient ainsi la quantité de produit susceptible d'être éliminée, en pourcentage, au cours d'une opération de dialyse ionique. Cette équation montre que ces valeurs dépendent de la valence de l'espèce transférée, mais aussi du rapport R de concentrations à l'instant initial. Par contre, elles sont indépendantes des concentrations. Cependant, l'équation ne donne aucun renseignement sur les cinétiques de transfert.

En considérant qu'au cours d'une opération de dialyse ionique croisée le transfert est régi uniquement par la diffusion du contre-ion A^{zA+} (le moins concentré) [3] [12] [13], on peut identifier trois zones de diffusion dans une cellule de dialyse :

- une zone de diffusion dans le compartiment "a".
- la membrane.
- une zone de diffusion dans le compartiment "b".

Ainsi, le profil de concentration de A^{zA+} dans la cellule peut être schématisé par la figure 2, en l'absence d'un transfert convectif du solvant et de l'électrolyte à travers la membrane.

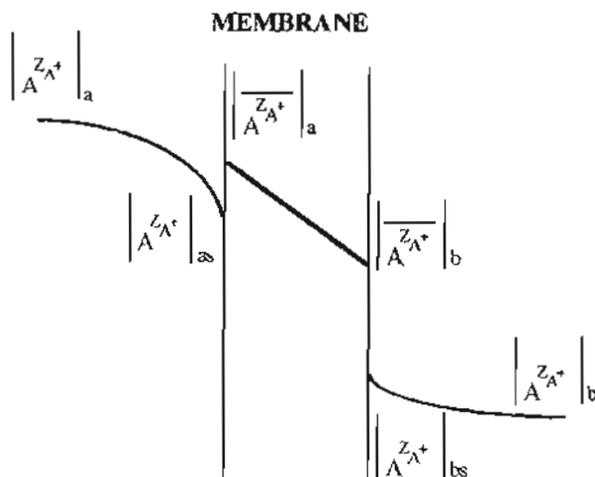


Figure 2 : Profil de concentrations de l'ion A^{zA+} dans une cellule de dialyse ionique croisée.

$|A^{zA+}|_a$: concentration du contre-ion A^{zA+} dans le compartiment "a".

$|A^{zA^+}|_{as}$: concentration du contre-ion A^{zA^+} à l'interface membrane-solution dans le compartiment "a".

$|A^{zA^+}|'_a$: concentration du contre-ion A^{zA^+} dans la membrane côté compartiment "a".

$|A^{zA^+}|_b$: concentration du contre-ion A^{zA^+} dans la membrane côté compartiment "b".

$|A^{zA^+}|_{bs}$: concentration du contre-ion A^{zA^+} à l'interface membrane-solution dans le compartiment "b".

$|A^{zA^+}|_b$: concentration du contre-ion A^{zA^+} dans le compartiment "b".

En appliquant séparément la loi de FICK au transfert du contre-ion A^{zA^+} dans les trois zones de diffusion, on obtient un coefficient global de transfert de matière K [11] dans la cellule, avec :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_m \frac{|A^{zA^+}|_{a,cq}}{|A^{zA^+}|'_{a,cq}}} + \frac{1}{k_b \left(\frac{P-1}{P} \right)} \quad (3)$$

La variation de la concentration du contre-ion A^{zA^+} dans le compartiment "a" en fonction du temps peut être alors exprimée par :

$$|A^{zA^+}|_a = (1-P) |A^{zA^+}|_0 \left(\frac{1}{1-P} + \exp \left(- \frac{1}{P} \frac{K}{V} t \right) \right) \quad (4)$$

Dans cette équation, à l'exception du coefficient K, tous les autres termes sont directement obtenus expérimentalement. Ainsi, des courbes de variation de la concentration en fonction du temps peuvent être tracées.

Des épaulements permettent d'assurer le centrage et l'étanchéité de la cellule. L'étanchéité entre les deux compartiments est assurée par la membrane. Le remplissage de la cellule se fait par trois trous filetés situés sur chaque compartiment. Les chapeaux situés aux extrémités comportent, tous les deux, un alésage dans lequel vient se loger un agitateur magnétique qui permet de réduire considérablement les couches de diffusion dans les compartiments.

III- ESSAIS DE DEFLUORURATION.

Pour les essais de défluoruration, nous avons étudié l'influence des paramètres suivants, aussi bien sur l'aspect quantitatif que sur les cinétiques de transfert de matière :

- l'agitation, essentiellement dans le compartiment "a".
- la nature de la membrane. Nous avons utilisé deux types de membranes : une membrane échangeuse d'anions de type faible et une membrane échangeuse d'anions de type fort.
- la composition des solutions d'électrolyte contenues dans les deux compartiments : en faisant varier les concentrations, nous avons pu ainsi étudier l'influence du rapport de concentrations R.

Nous avons supprimé l'agitation dans le compartiment "b", où nous avons considéré qu'elle est sans incidence sur le transfert, du fait que les concentrations des solutions sont maintenues toujours très grandes. Nous avons seulement fait varier la vitesse d'agitation dans le compartiment "a".

Nous avons constaté que les quantités de matière transférées à l'équilibre augmentent avec la vitesse d'agitation (tableau I), et cela quel que soit le rapport de concentrations. Le tableau I donne la variation de la quantité de matière transférée en fonction de la vitesse d'agitation dans la cellule .

Tableau I : Influence de l'agitation sur le transfert de matière en dialyse ionique croisée. Concentrations mesurées au bout de 60 minutes de transfert (Membrane "forte"). $[\text{NaFlO}] = 10^{-3} \text{ M}$.

Vitesse d'agitation (tours/min)	60	90	120	180	200	240
P (%) pour R=10	35,0	53,7	62,6	62,3	61,8	61,8
P (%) pour R=1000	40,2	62,6	62,4	62,5	62,4	62,2

Le suivi de l'évolution en fonction du temps de la concentration des fluorures dans le compartiment "a", effectué sur plusieurs types de membranes et avec plusieurs valeurs de concentrations (figure 4), montre que les cinétiques et la quantité de transfert augmentent avec la valeur de R. Nous observons qu'en travaillant avec les mêmes paramètres mais en changeant de membrane les cinétiques sont plus lentes avec la membrane de type faible (figure 5). Ceci peut être expliqué par le fait que les réactions d'échange aux interfaces membrane-solution jouent un rôle dans le mécanisme de transfert.

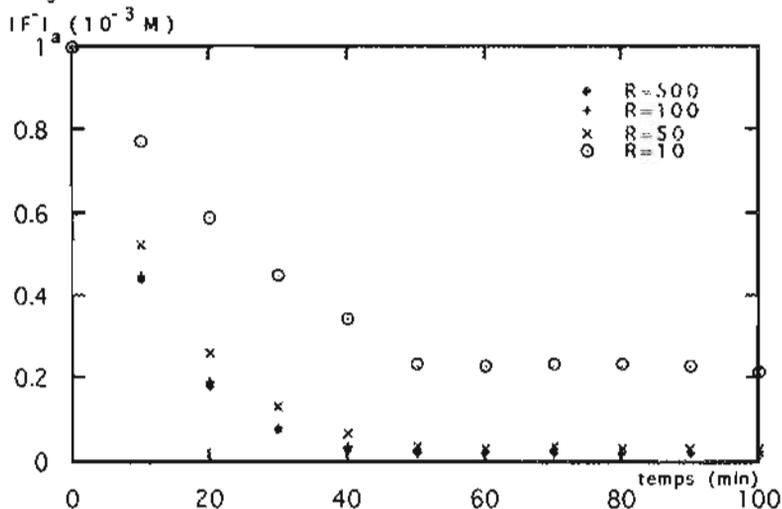


Figure 4 : Influence du rapport de concentrations R sur les cinétiques de transfert de matière. (Membrane forte). $[NaF]_0 = 10^{-3} M$.

En comparant les résultats des essais effectués avec différents contre-ions initialement contenus dans le compartiment "b" (Cl^- ou HCO_3^- ou SO_4^{2-}) et en maintenant le même contre-ion Na^+ , nous constatons que, pour une membrane donnée, l'aspect quantitatif est meilleur avec une plus grande valence. Cependant, les cinétiques deviennent plus lentes (figure 6).

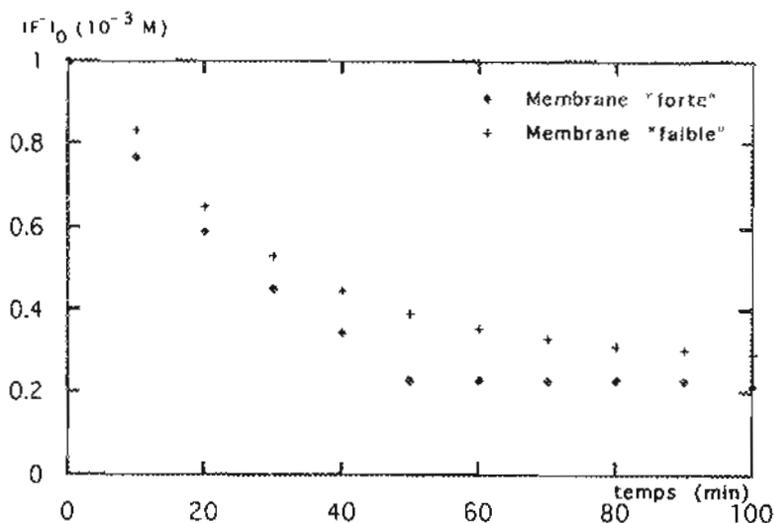


Figure 5 : Influence de la membrane sur le mécanisme de transfert de matière. $I_{NaF}I_0 = 10^{-3} M$. $R=10$.

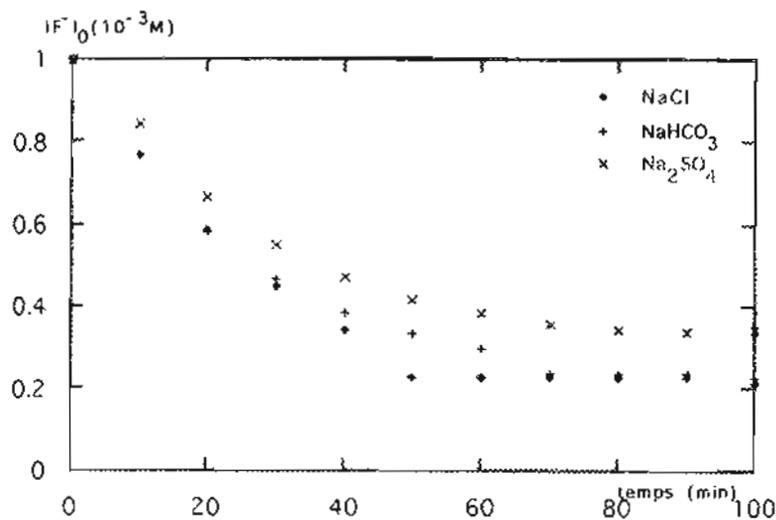


Figure 6 : Influence de la nature du co-ion sur le mécanisme de transfert. Membrane "forte". $I_{NaF}I_0 = 10^{-3} M$. $R=10$.

IV- ESSAIS DE DECADMIATION.

En faisant varier les concentrations des solutions contenues dans les deux compartiments, nous avons étudié l'influence du rapport de concentrations R sur les cinétiques de transfert et sur l'aspect quantitatif au cours d'une opération de dialyse ionique croisée. Les essais sont effectués avec une membrane échangeuse de cations de type fort. Le compartiment "a" est rempli avec les solutions de nitrate de cadmium tandis que le compartiment "b" contient des solutions d'acide nitrique. En faisant varier les concentrations entre 10^{-3} M et 1M, nous avons pu travailler avec des valeurs de R comprises entre 1 et 1000.

La représentation de l'évolution en fonction du temps de la concentration en cadmium dans le compartiment "a" (figure 7) montre que les cinétiques et la quantité augmentent avec R. Cependant, pour des valeurs de R supérieures à 100, les gains obtenus sont négligeables, en accord avec les valeurs théoriques obtenues à partir de la relation de DONNAN (Tableau II). Les écarts constatés entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales peuvent être expliqués par l'influence de la nature de la membrane qui est un paramètre dont la relation de DONNAN ne tient pas compte. Ils peuvent également être expliqués par l'existence de la contre-diffusion de l'électrolyte qui devient prépondérante au voisinage de l'équilibre.

Tableau II : Variation de la quantité de matière transférée en fonction de R.

R	1	5	10	50	100	200	500	1000
P (%)	30,15	81,21	94,82	99,83	99,96	99,99	99,99	99,99

En maintenant constant le rapport R=50, et en faisant varier les concentrations initiales, les cinétiques sont meilleures pour les plus petites concentrations (figure 8).

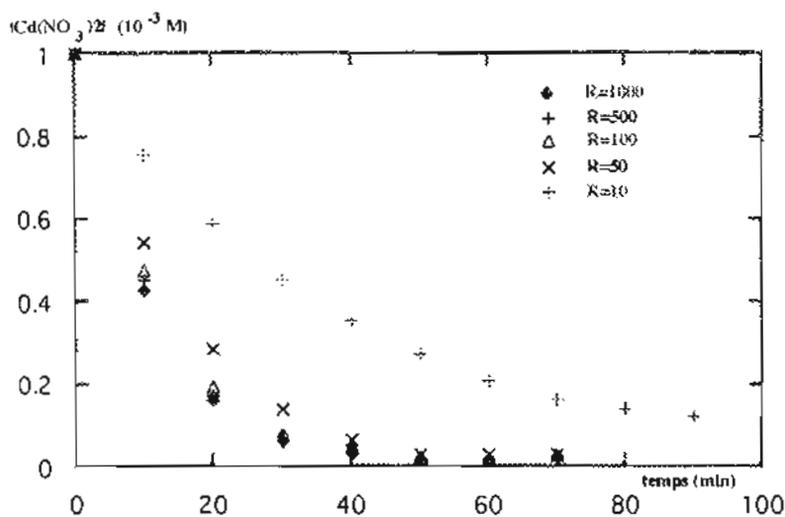


Figure 7 : Influence du rapport de concentration R sur le mécanisme de transfert. $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]_0 = 10^{-3} \text{ M}$. $R=10$.

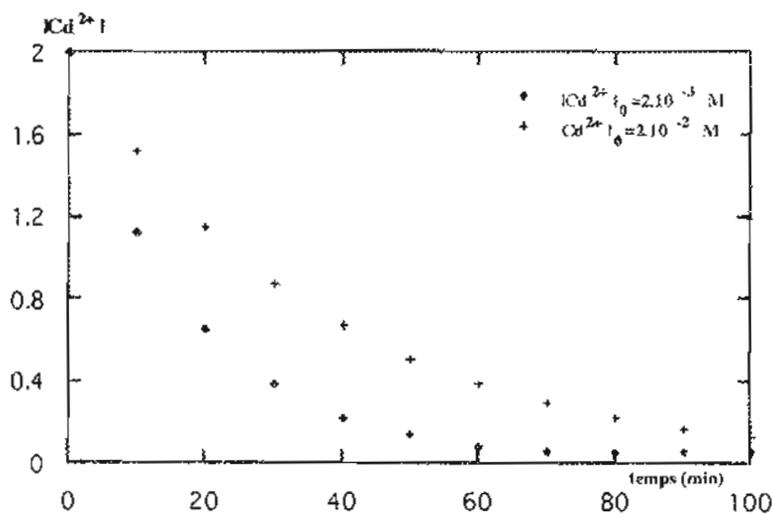


Figure 8 : Influence de la concentration sur le mécanisme de transfert. $R=50$.

CONCLUSION.

Nous pouvons dire que si pour les essais de dialyse ionique croisée les cinétiques obtenues sont relativement lentes, les quantités transférées, sans apport d'énergie externe, de par leur importance ouvrent de belles perspectives au Sénégal avec la défluoruration des eaux de consommation et l'élimination du cadmium de l'acide phosphorique dont le pays est un grand producteur.

RÉFÉRENCES

- [1] Ndao I., Lagaudé A., Fravi Y.
Défluoruration expérimentale des eaux souterraines du Sénégal par le sulfate d'aluminium et le polychlorosulfate basique d'aluminium.
Sciences et Techniques de l'eau. (1993) 25, 3 ; 243-249.
- [2] Pontie M., Rumcau M., Sissoko H., Mar Diop C.
Dessalement sélectif des eaux saumâtres fluorurées du bassin du Sénégal par nanofiltration.
Actes de Congrès Interfiltrat Intermembrane 101-106 Paris (1994).
- [3] Chien-Cheng H., Dong S. J., Fuan-nan T.
Membrane diffusion controlled kinetics of ionic transport.
J. of Membrane Science.(1993) 81, 53-60.
- [4] Marignan R.
Dialyse-Séparations Chimiques.
*Techniques de l'Ingénieur.*P 1525.
- [5] Matsuyama H., Fujii K., Teramoto M.
Selective separation of rare earth metals by Donnan dialysis in the presence of water soluble complexing agent.
J. of Chem. Eng. of Japan. (1991) 24, 253-255 .
- [6] Gregor F. H., Gregor D. C.
Les applications des membranes synthétiques.
Pour la Science. (1978)11, 73-89 .
- [7] Cox J. A., Dinunzio J. E.
Donnan dialysis enrichment of cations.
Anal. Chem.(1977) 49, 1272 .
- [8] Cox J. A., Tamaka N.
Anal. Chem. (1977). 57, 2370-2373 .

[9] Blaedel W. J., Hauptert T. J.

Exchange Equilibrium through Ion Membranes. Analytical Applications.

Anal. Chem.(1966) 38, 10, 1305 .

[10] Donnan F. G.

Z. Physik. Chem. (1934)168, 369 .

[11] Anne C. O.

Thèse de Docteur-Ingénieur.

ENSUT Université Cheikh Anta DIOP de Dakar (1995)

[12] Blaedel W. J., Hauptert T. J., Evenson M. A.

Mecanism of trace counterion transport through ion exchange membrane.

Anal. Chem.(1969) 41, 583-589

[13] Ktari T.

Thèse de Doctorat d'Université Paris XII (1992).