

ELECTRODIALYSE INVERSE. ETUDE DE L'ENERGIE ELECTRIQUE OBTENUE A PARTIR DE DEUX SOLUTIONS DE SALINITES DIFFERENTES

R. AUDINOS

Laboratoire de Chimie Physique et Electrochimie, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31 400 Toulouse (France)

(Reçu le 4 novembre 1982)

Résumé

Il est possible de récupérer sous forme électrique, l'énergie de mélange de deux solutions de salinités différentes par électrodialyse inverse. L'appareil de laboratoire utilisé a été équipé successivement de deux couples de membranes permselectives, AMV-CMV et ARP-CRP. Les essais ont eu lieu en recyclage total avec des solutions de $ZnSO_4$ (216/18,8, 201/94,6, 110/40,2 et 127/14,2 g/l) et de NaCl (245/13 et 250/1 g/l) et en passage direct avec les seules solutions de NaCl (294/1, 295/1 et 150/1 g/l). Les résultats obtenus font ressortir le rôle des membranes, de la nature et de la composition des solutions et des électrodes. La puissance maximale obtenue est de 400 mW/m².

Summary

It is possible to obtain, in the form of electric power, the energy of mixing of two solutions of different salinity by reverse electro dialysis.

The laboratory electro dialyzer used was fitted in turn with two different pairs of permselective membranes, AMV-CMV and ARP-CRP. Solutions of $ZnSO_4$ (216/18.8, 201/34.6, 110/40.2 and 127/14.2 g/l) and of NaCl (245/13 and 250/1 g/l) were used in batch recirculation. Only NaCl solutions (294/1, 295/1 and 150/1 g/l) were used in continuous flow operation. Results show the influence of type of membrane, composition and concentration of solutions and type of electrode. The maximum power obtained is 400 mW/m².

Zusammenfassung

Mittels Umkehrelektrodialyse kann die Mischungswärme von zwei unterschiedlichen Salzlösungen als elektrische Energie wiedergewonnen werden. Das benutzte Laborgerät wurde nacheinander mit zwei Paaren

permselectiver Membranen ausgestattet, AMV-CMV und ARP-CRP. Die Versuche fanden zum einen bei vollständiger Wiedereinspeisung der $ZnSO_4$ -Lösungen (216/18,8; 201/34,6; 110/40,2 und 127/14,2 g/l) und der NaCl-Lösungen (245/13; 250/1 g/l) und zum anderen als kontinuierlicher Prozess alleine der NaCl-Lösungen (294/1; 295/1 und 150/1 g/l) statt. Die Resultate lassen die Einflüsse der Membran, der Natur und der Komposition der Salzlösungen und der Elektroden erkennen. Die maximal erreichte Flächenleistung beträgt 400 mW/m^2 .

1. Les différences de potentiel

Lorsqu'une tension continue est appliquée aux bornes d'une cellule d'électrodialyse conventionnelle, les ions migrent du compartiment du diluat d vers le compartiment du concentrat b: les cations franchissent surtout les membranes cationiques c, tandis que les anions passent essentiellement au travers des membranes anioniques a (Fig. 1).

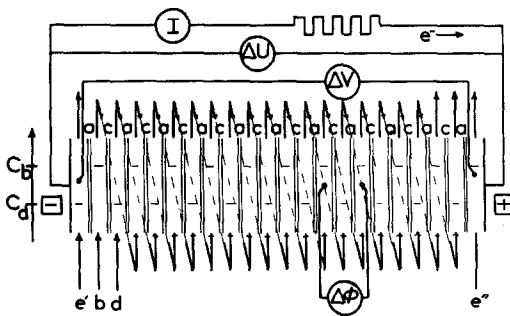


Fig. 1. Principe de l'électrodialyse inverse: a, membrane anionique; b, solution concentrée; c, membrane cationique; d, solution diluée; e' et e'', solutions de lavage des électrodes de concentration respectivement égales à celles de d et de b; C, concentration; I, intensité du courant; ΔU , différence de potentiel aux bornes de la cellule; ΔV , différence de potentiel entre les membranes anioniques extrêmes; $\Delta\phi = \phi_{b_2} - \phi_{b_1}$, différence de potentiel par motif élémentaire.

Dans le cas d'une solution d'un seul sel, le courant électrique de densité i résulte du flux des deux ions au travers de la membrane considérée:

$$i = z_1 J_1 F + z_2 J_2 F \quad (1)$$

Ces flux J_j sont couplés aux forces agissantes X_f

$$J_j = \sum_f L_{jf} X_f \quad (2)$$

Dans le cas présent, ces forces sont dues à l'existence d'une différence de potentiel électrique $\Delta\phi$, de potentiel chimique $\Delta \ln a_j$, de pression Δp et éventuellement de température ΔT :

$$X = -zF \Delta\phi - RT \Delta \ln a - \bar{v} \Delta p + \bar{s} \Delta T \quad (3)$$

En l'absence de courant électrique imposé de l'extérieur, les solutions vont diffuser par *électrodialyse inverse*. Il apparaît alors de part et d'autre de la membrane une différence de potentiel $\Delta\phi$ due aux seuls gradients de concentration, de pression et de température:

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \sum_k T_k \Delta \ln a_k - \Delta p \sum_k T_k \bar{v}_k + \Delta T \sum_k T_k \bar{s}_k \quad (4)$$

où T_k représente le nombre de transférence de l'espèce k , ion ou molécule, pour la membrane considérée, anionique ou cationique [1].

L'application de la relation (4) entre deux compartiments de concentrat identiques, séparés par un compartiment du diluat, délimités par une membrane anionique et une membrane cationique conduit à la différence de potentiel suivante:

$$\begin{aligned} \phi_{b2} - \phi_{b1} = & -\frac{RT}{F} \sum_k (T_{ak} - T_{ck}) \ln \frac{a_{bk}}{a_{dk}} - \sum_k (T_{ak} - T_{ck}) (\bar{v}_{bk} p_b - \bar{v}_{dk} p_d) \\ & + \sum_k (T_{ak} - T_{ck}) (\bar{s}_{bk} T_b - \bar{s}_{dk} T_d) \end{aligned} \quad (5)$$

En se limitant au premier terme de l'expression (5), on peut donc écrire

$$\Delta\phi = \sum_k (T_{ak} - T_{ck}) \Delta E \quad (6)$$

où ΔE désigne le terme $-(RT/F) \ln (a_{bk}/a_{dk})$.

Dans un montage comportant N motifs élémentaires tous identiques, la différence de potentiel entre les deux compartiments extrêmes du concentrat est donc:

$$\Delta V = N \Delta\phi \quad (7)$$

puisque les diverses piles de concentrations dues à l'alternance solution diluée-solution concentrée s'annulent.

Pratiquement, la différence de potentiel obtenue aux bornes du module est

$$\Delta U = \Delta V - \eta - rI \quad (8)$$

où η représente la somme des surtensions des deux électrodes, r la résistance interne et I l'intensité du courant électrique.

2. L'énergie récupérable

Le flux de matière d'une phase dans une autre s'accompagne d'une variation d'énergie interne pour chacun des sous-systèmes. Supposons que l'échange de matière n'ait lieu que suivant la direction du champ électrique, supposé uniforme. La variation d'énergie interne pour le système des deux solutions est alors:

$$d\mathcal{U} = \left[T dS - p d\mathcal{V} + \sum_k \mu_k dn_k \right]_d^b \quad (9)$$

Le passage des dn_k moles s'accompagne d'un échange d'énergie ($W_e > 0$) et de chaleur avec l'extérieur:

$$d\mathcal{U} = [dQ_e - p d\mathcal{V} - W_e]_d^b \quad (10)$$

En faisant apparaître la création d'entropie à l'intérieur des systèmes $dS_i (> 0)$ telle que

$$dQ_e = T dS - T dS_i \quad (11)$$

le rapprochement des deux expressions $d\mathcal{U}$ donne:

$$[T dS_i]_d^b = - \left[\sum_k \mu_k dn_k + W_e \right]_d^b \quad (12)$$

Dans les conditions de réversibilité ($dS_i = 0$) cette expression devient [2]

$$W_{er} = - \left[\sum_k \mu_k dn_k \right]_d^b \quad (13)$$

Dans une tranche infiniment petite de l'électrodialyseur, il vient donc:

$$\delta W_{er} = - \left[\sum_k \delta \mu_k dn_k \right]_d^b \quad (14)$$

et pour tout l'appareil:

$$W_{er} = - \int_e^s \left[\sum_k \delta \mu_k dn_k \right]_d^b \quad (15a)$$

$$W_{er} = - \left[\sum_k \Delta \mu_k dn_k \right]_d^b \quad (15b)$$

Cette somme peut être permutée de façon à regrouper tous les termes propres à chacun des constituants du mélange, le sel S et l'eau W par

exemple. En se rappelant que le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire partielle à T et p constants [2], il est possible d'écrire:

$$-W_{er} = \Delta G_S + \Delta G_W \quad (16)$$

avec, par exemple, pour le sel:

$$\Delta G_S = (\mu_{bS}^s - \mu_{bS}^e) dn_{bS} - (\mu_{aS}^s - \mu_{aS}^e) dn_{aS} \quad (17)$$

Notons que la loi de conservation de la matière impose, en l'absence de réaction chimique ou d'accumulation, que

$$dn_{bS} = -dn_{aS} \quad (18)$$

De plus, si les potentiels chimiques μ_k sont représentés par l'expression de Gibbs,

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k \quad (19)$$

l'énergie échangée de façon réversible avec l'extérieur, W_{er} , est une fonction de termes de la forme $RT \ln(a_k^b/a_k^e)$ pour chacune des phases b et d.

D'après la Fig. 2, il apparaît que W_{er} est d'autant plus grand que les variations des termes $\ln a_k$ ($= \ln(\gamma_k m_k)$) sont importantes, donc quand l'écart des molalités m_k est grand.

Du point de vue du seul travail récupérable, il paraît donc intéressant d'utiliser comme diluat une solution de faible molalité, étant donné l'allure des courbes. Mais alors la résistance interne du module s'accroît. Pour un appareil donné, Weinstein et Leitz [3] ont développé un calcul pour connaître la concentration optimale du diluat; dans leur cas, celui-ci devrait contenir 1,51 g de NaCl/litre quand le concentrat est une eau de mer à

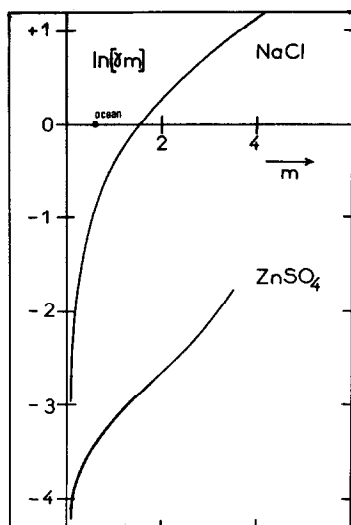


Fig. 2. Variation de $\ln(\gamma m)$ en fonction de la molalité m pour deux solutions aqueuses typiques d'après des données de la littérature [5].

33,3 g/l. Clampitt et Kiviatt [4], par un calcul analogue, indiquent une concentration optimale pour le diluat de 2,3 g de NaCl/litre.

Cependant, il ne faut pas oublier que la différence de potentiel est d'autant plus grande que les valeurs moyennes des activités du concentrat et du diluat sont plus éloignées: donc que les molalités sont très différentes.

Enfin, dans la mesure où il est possible de choisir la nature du sel, les deux courbes représentées à partir des données de la littérature [5] montrent que les solutions de NaCl doivent fournir une différence de potentiel et une énergie supérieures à celles des solutions de $ZnSO_4$.

De façon plus générale, il est possible de dire que les électrolytes 1 : 1 sont susceptibles de fournir une énergie plus grande que les électrolytes 2 : 2.

3. Montage expérimental

Le montage utilisé est constitué par une cellule d'électrodialyse classique [1]. L'assemblage de 11 membranes anioniques et de 10 membranes cationiques dans un montage du type filtre-pressé fournit 10 compartiments du diluat et 10 compartiments du concentrat (Fig. 1) soit 10 motifs élémentaires. Les cadres séparateurs, du type labyrinthe, ont une épaisseur de 3 mm et offrent une surface active de 40 cm². Selon que la solution étudiée contient du NaCl ou du $ZnSO_4$, les électrodes sont constituées par des plaques d'Ag-AgCl ou de Zn.

Les solutions circulent à co-courant et parcourent en série tous les compartiments du diluat ou du concentrat. Nous verrons que cette disposition amène un écart entre les différences de potentiel théoriques par motif élémentaire entre l'entrée et la sortie. Les deux circuits des électrodes, l'un dilué, l'autre concentré, sont indépendants. Les mesures ont lieu à la température ambiante. Les grandeurs mesurées au cours de chaque expérience sont essentiellement l'intensité, les différences de potentiel aux bornes et entre les membranes extrêmes, et la quantité d'électricité. La conductivité et le pH sont relevés en permanence, tandis que l'indice de réfraction des solutions permet de connaître toutes les 15 minutes la concentration des solutions. Les expériences ont été arrêtées au bout de 210 min.

Les deux couples de membranes industrielles utilisées sont de nature différente. Les premières, fabriquées par Asahi Glass sous la marque Selmion AMV et CMV, sont homogènes: elles sont obtenues par copolymérisation du styrène et du butadiène, renforcé par une armure en polychlorure de vinyle. Les secondes, fabriquées par Rhône-Poulenc sous la dénomination ARP et CRP, sont hétérogènes: elles résultent de l'inclusion de résines échangeuses d'ions dans un liant à base de polychlorure de vinyle renforcé par un polyester.

Pour certaines d'entre elles, nous avons déterminé les nombres de transference dans les conditions de l'expérience, nature et concentration du sel, en mesurant le potentiel de membrane à 25 °C. Les valeurs ainsi obtenues et

celles fournies par la littérature [6, 7] sont utilisées dans le Tableau 1 pour calculer ΔV (déterminé).

4. Essais en recyclage total

La première série d'essais a eu pour but de vérifier l'importance de la nature de l'électrolyte et de confronter les deux types de membranes. Les solutions ont alors été recyclées en permanence: par conséquent, au cours du temps il y a une variation des concentrations du diluat et du concentrat. La Fig. 3 permet de remarquer que pour un même type de membrane, les modifications des concentrations sont plus importantes pour les solutions de NaCl que de ZnSO₄. Dans le Tableau 1 il apparaît alors que les différences de potentiels sont plus grandes quand l'électrolyte est NaCl que lorsqu'il s'agit de ZnSO₄.

Dans ce Tableau, les valeurs de ΔE ont été calculées à partir des concentrations expérimentales moyennes et des coefficients d'activité tirés de la littérature [5]:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{2RT}{F} \left[\left(\ln \frac{a_b}{a_d} \right)_{\text{entrée}} + \left(\ln \frac{a_b}{a_d} \right)_{\text{sortie}} \right]$$

La différence de potentiel ΔV (déterminée) est obtenue en utilisant les nombres de transférence que nous avons mesurés par ailleurs pour les ions, en supposant nuls ceux de l'eau:

$$\Delta V_{(\text{déterminée})} = N \sum_{\text{ions}} (T_{aj} - T_{cj}) \Delta E$$

Cette dernière différence de potentiel, ΔV (déterminée), peut être comparée à la moyenne de celles mesurées entre deux électrodes d'argent

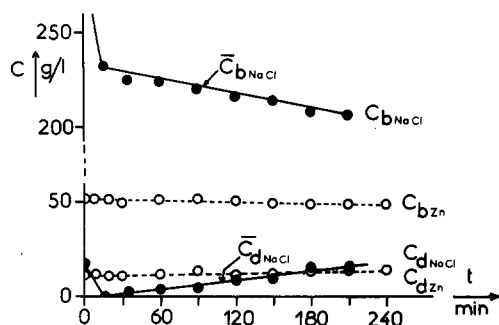


Fig. 3. Variations des concentrations dans le cas de l'électrodialyse à recyclage total pour une solution de NaCl (essai n° 2) et pour une solution de ZnSO₄ (essai n° 6); C_b , concentration de la solution concentrée; C_d , concentration de la solution diluée; \bar{C}_b et \bar{C}_d , valeurs moyennes.

TABLEAU 1

Comparaison des membranes Rhône-Poulenc (RP) et Asahi (MV) en fonction de la nature et de la concentration de l'électrolyte: cas du recyclage total

Numéro de l'essai	1	2	3	4	5	6
Nature de l'électrolyte	NaCl					
	ZnSO ₄					
Concentration initiale du concentrat (g/l)	245	250	216	201	110	127
Concentration finale du concentrat (g/l)	205	190	213,6	209,9	108,6	122,6
Concentration initiale du diluat (g/l)	13	1	18,8	34,6	40,2	14,3
Concentration finale du diluat (g/l)	21	14	17,0	38,3	39,0	33,3
Couple de membranes	AMV-CMV	ARP-CRP	AMV-CMV	ARP-CRP	AMV-CMV	ARP-CRP
ΔE (calculé) (mV)	-135	-172	-29,3	-22,0	-14,2	-15,9
ΔV (déterminé) (mV)	1178	782,6	254,9	149,6	129,2	120,8
ΔV (mesuré) (mV)	970	918,5	151,4	234,6	230,0	263,8
$\Sigma (T_{c,k} - T_{a,k})$ déduits	0,718	0,534	0,516	1,066	1,619	1,659

ou d'or, placées à l'extérieur des deux membranes anioniques extrêmes. Il apparaît alors que ΔV (déterminé) est inférieur à la moyenne des ΔV (mesuré), car les moyennes ainsi utilisées ne se situent pas au même instant de l'expérience.

Cependant, les valeurs de ΔV (mesuré) pour NaCl sont bien supérieures à celles de ZnSO_4 .

A partir de ΔE et de ΔV (mesuré), il est possible de déduire une valeur de $\Sigma(T_{ck} - T_{ak})$: ce facteur est plus grand pour le couple de membranes ARP-CRP que pour le couple AMV-CMV dans le cas des solutions de ZnSO_4 , tandis que c'est l'inverse pour les solutions de NaCl. Ce n'est que dans le cas de ce dernier que les valeurs mesurées pour le terme $\Sigma(T_{ck} - T_{ak})$ et celles ainsi déduites sont assez proches. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces deux couples de membranes ont été mises au point pour produire de l'eau potable à partir d'eaux salées.

Dans le Tableau 2, l'importance de la nature de l'électrolyte est indiquée par le fait que la différence de potentiel mesurée aux bornes, ΔU , la densité de courant et la puissance sont plus grandes pour les solutions de NaCl que pour celles de ZnSO_4 . Notons que du point de vue électrique, les deux couples de membranes fournissent sensiblement les mêmes résultats; seul le terme regroupant les surtensions d'électrodes et la résistance interne,

$$\frac{\eta}{I} - r = \frac{\Delta V - \Delta U}{I}$$

est différent.

Dans le cas des seules solutions de NaCl, nous avons pu calculer la fraction d'énergie récupérée, $P = q\Delta U$ (moyen), par rapport à l'énergie récupérable \dot{W}_{er} . Le taux de conversion $100 \times P/\dot{W}_{er}$ est alors de 7,9% pour le couple AMV-CMV et de 4,2% pour le couple ARP-CRP. L'un des facteurs affectant le plus ce taux est dû à l'importance des surtensions dans le montage utilisé: environ seulement 40% de la différence de potentiel entre les membranes extrêmes est recueillie aux bornes. Lorsque ces taux sont recalculés en faisant intervenir ΔV (mesuré) au lieu de ΔU (mesuré) ils deviennent respectivement égaux à 21,1% et 10,3%.

TABLEAU 2

Comparaison de l'énergie obtenue en fonction de la nature et de la concentration de l'électrolyte pour les membranes Asahi (1, 3, 5) et Rhône-Poulenc (2, 4, 6): cas du recyclage total

Numéro de l'essai	1	2	3	4	5	6
Nature de l'électrolyte	NaCl		ZnSO ₄			
ΔU (mesuré) (mV)	387	374	179	77	118	114
$\eta/I - r$ (Ω)	52	24	51	114	11	7
i (A/m ²)	3,82	4,61	0,37	0,15	0,25	0,24
\dot{W} (mW)	5,92	6,24	0,26	0,05	0,12	0,11
$\dot{\omega}$ (mW/m ²)	148,0	156,0	6,50	1,25	3,00	2,75

5. Essai en passage direct

Des deux sels précédents, nous n'avons donc retenu pour les essais en passage direct que le chlorure de sodium. Les membranes utilisées sont le couple ARP-CRP.

Dans ces essais les concentrations varient évidemment moins que lorsque les solutions sont recyclées, mais cependant les différences de potentiel restent du même ordre de grandeur. Les écarts observés (Tableau 3) entre les essais n° 7 et 8a sont imputables au fait que les circuits électriques et hydrauliques ont été permutés: le chlorure d'argent formé à l'anode lors de l'essai n° 7 servant de cathode pour l'essai n° 8, et le concentrat étant remplacé par le diluat.

Par contre les différences de potentiel mesurées aux bornes, ΔU , et calculées, ΔE (moyenne), varient bien dans le même sens lors des essais 7 et 8a (Tableau 3 et 4).

Les densités de courant, toutes du même ordre de grandeur, sont cependant supérieures à celles obtenues en recyclant les solutions (Tableaux 2 et 4). Il faut remarquer que ces densités décroissent légèrement avec le temps.

Par suite, les puissances obtenues par unité de surface élémentaire active sont environ 2,5 fois plus importantes (Tableau 4).

Une opération à passage continu est, du point électrique, préférable à une mise en oeuvre par recyclage.

Compte tenu du tassement des différences de potentiel théoriques par motif élémentaire de l'entrée à la sortie (ΔE^e et ΔE^s), une circulation des solutions à co-courant, mais en parallèle dans tous les compartiments, doit être susceptible de fournir une valeur plus élevée pour ΔU .

6. Les flux et énergie

Lorsque les ions du sel passent du compartiment du concentrat à celui du diluat en franchissant les membranes à perméabilité sélective, un certain nombre de molécules d'eau participent au rétablissement de l'équilibre thermoélectrique. C'est ce qu'indiquent les deux flux, J_{dS} et J_{dW} , du sel et de l'eau pour le compartiment du diluat (Tableau 4). Il apparaît donc que le terme $\Sigma(T_{ck} - T_{ak})$ déduit des mesures de ΔV et de ΔE fait intervenir les nombres de transférence de l'eau, alors que le terme $\Sigma(T_{ck} - T_{ak})$ mesuré directement ne tient compte que des seuls ions. Ainsi donc le flux d'eau contribue à abaisser la différence de potentiel ΔV (mesuré).

Il faut noter que dans les trois cas rapportés ce flux d'eau a lieu en sens inverse du flux du sel: il tend donc à diluer le concentrat. La variation de concentration des deux solutions est donc bien due en partie à ce flux d'eau.

Remarquons enfin que J_s est pratiquement constant, ce qui semble indiquer que, pour les membranes ainsi mises en oeuvre, le flux de sel est indépendant des concentrations. Il ne paraît pas en être de même pour l'eau.

TABLEAU 3

Différences de potentiel obtenues sans recyclage des solutions de NaCl avec des membranes Rhône-Poulenc

Numéro de l'essai	7	8b	9b
Durée (min)	120	210	210
Concentration initiale du concentrat (g/l)	294	295	150
Concentration finale du concentrat (g/l)	285,5	288,25	145
Concentration initiale du diluat (g/l)	1	1	1
Concentration finale du diluat (g/l)	4	3	4
$\Delta E_{\text{calculé}}^{\text{entrée}}$ (mV)	284	285	238
$\Delta E_{\text{calculé}}^{\text{sortie}}$ (mV)	218	242	172
$\Delta E_{\text{calculé}}^{\text{moyen}}$ (mV)	251	263,5	205
ΔV (déterminé) (mV)	1310	1375,4	932,7
ΔV (mesuré) (mV)	1064	770,0	638,6
$\Sigma(T_{ck} - T_{ak})$ déduit	0,424	0,292	0,311
$\Sigma(T_{ck} - T_{ak})$ mesuré	0,522	0,522	0,455

Pour $\Delta\theta = 120$ min: 8a $\rightarrow \Delta V = 760,6$ mV; 9a $\rightarrow \Delta V = 630,6$ mV.

TABLEAU 4

Détermination de l'énergie et de la densité de flux obtenues sans recyclage des solutions de NaCl avec des membranes Rhône-Poulenc

Numéro de l'essai	7	8a	8b	9a	9b
Durée (min)	120	120	210	120	210
ΔU (mesuré) (mV)	650,6	676,8	675,8	584,7	582,6
$\eta/I - r$ (Ω)	26,37		30,76		16,99
i (A/m ²)	6,14	5,93	5,91	5,55	5,15
\dot{W} (mW)	16,265	16,076	15,993	12,988	12,002
\dot{w} (mW/m ²)	406,6	401,9	399,8	324,7	300,0
J_{ds} (mmol/s m ²)	+6,726		+5,002		+7,459
J_{dw} (mmol/s m ²)	-128,6		-107,6		-55,55

Cependant, les densités de courant obtenues de l'ordre de 6 A/m² ne correspondent pas tout à fait exactement à ces flux de sel: elles sont inférieures pour les essais n° 7 et 9b.

A partir des valeurs des concentrations et des volumes mis en jeu, une dizaine de litres environ par essai, il est possible de calculer l'énergie qui peut être échangée de façon sensible avec l'extérieur: W_{er} . L'ensemble de ces calculs est résumé dans le Tableau 5.

Il est évident que le flux d'eau diminue légèrement la valeur de W_{er} par rapport à ce qu'elle serait si seul le sel était pris en considération. L'influence est plus importante pour les concentrats à forte teneur en sel, 7% en moyenne pour les essais 7 et 8b, que pour ceux à moindre teneur, 1% pour l'essai 9b.

TABLEAU 5

Comparaison de la fraction d'énergie récupérée sans recyclage des solutions de NaCl avec des membranes Rhône-Poulenc

Numéro de l'essai	7	8b	9b
ΔG_{dS} (J/mol)	+6187,03	+3924,65	+6187,20
ΔG_{bS} (J/mol)	-224,17	-178,86	-196,24
$\Delta G_{dS} + \Delta G_{bS}$ (J/mol)	+5962,86	+3745,78	+5990,95
dn_{dS} (mol)	+0,2905	+0,2581	+0,3729
ΔG_S (J)	+1750,63	+966,86	+2234,57
ΔG_{dW} (J/mol)	-4,178	-2,702	-4,916
ΔG_{bW} (J/mol)	+20,328	+16,110	+8,076
$\Delta G_{dW} + \Delta G_{bW}$ (J/mol)	+16,149	+13,407	+3,159
dn_{dW} (mol)	-5,555	-5,555	-2,777
ΔG_W (J)	-89,711	-74,478	-8,776
W_{er} (J)	+1641,7	+892,5	+2231,301
$q\Delta U$ (mesuré) (J)	117,108	193,633	163,140
$\rho\Delta U$ (%)	7,13	21,69	7,31

Il est alors loisible de calculer la fraction d'énergie effectivement récupérée, $P = q\Delta U$ (moyen), aux bornes de l'appareil d'électrodialyse inverse utilisé par rapport à l'énergie mise en jeu pour faire passer les solutions de leur concentrations initiales à leurs concentrations finales.

Les taux obtenus sont près de deux fois plus grands que lorsque les solutions sont recyclées. Ce pourcentage augmente fortement, de 7 à 21%, quand la teneur du diluat à la sortie est ramenée de 4 à 3 g/l. C'est donc bien, ainsi que l'indique l'examen détaillé du Tableau 5 (ou de la Fig. 2), les écarts énergétiques du diluat qui sont prépondérants.

Lorsque le calcul est repris en faisant intervenir ΔV (mesuré) au lieu de ΔU (mesuré), les valeurs obtenues pour la fraction d'énergie récupérée sont peu différentes des précédentes, car les deux valeurs des différences de potentiel sont plus proches que lors des essais où les solutions sont recyclées.

7. Discussion

Il est donc plus intéressant, du point de vue des rendements et des différences de potentiel aux bornes ΔU , de mettre en oeuvre un concentrat de teneur élevée en sel (essai n° 8b) qu'un concentrat moins chargé (essai 9b) bien que l'énergie théoriquement récupérable, W_{er} , soit plus grande pour ce dernier (Tableau 5 et Fig. 2). Pour des concentrats de même teneur (essais n° 7 et 8b) il est alors préférable de peu enrichir le diluat. Divers auteurs [3, 4] ont d'ailleurs démontré l'existence d'un optimum pour la concentration du diluat en présence d'eau de mer.

La puissance obtenue est une fonction des caractéristiques du module et des membranes [8 - 10]. Le Tableau 6 permet de constater qu'en vingt ans, la puissance par unité de surface élémentaire $\dot{\omega}$ a été multipliée par

TABLEAU 6

Evolution de la puissance par unité de surface entre 1954 et 1980

Réf.	e (mm)	s (cm ²)	$\Delta U/N$ (mV)	N	$\dot{\omega}$ (mW/m ²)	C_a^i (g/l)	C_b^i (g/l)
8	1	8	67,4	46	0,41	0 ?	29,2
9	0,7	8	148	44	0,85	0 ?	29,2
3	1	232	—	30	337,6	1,51	33,3
11	3	40	67,5	10	399,8	1	295
14	1	—	50	—	6000	5,9	234

près de 4000: les valeurs les plus élevées étant d'ailleurs celles de nos essais n° 7 et 8: 400 mW/m² [11] et celles dix fois plus importantes de Lacey [12].

Ceci peut s'expliquer par les améliorations apportées aux propriétés des membranes. Notons que ces fortes valeurs de $\dot{\omega}$ sont obtenues avec des membranes hétérogènes. Toutefois, les membranes homogènes utilisées pour les essais en recyclage ont fourni des valeurs analogues aux membranes hétérogènes dans le cas de NaCl. Il est donc intéressant de développer des membranes particulières pour l'électrodialyse inverse, ayant une résistance de l'ordre de 0.5 Ω cm² [13] et une différence des nombres de transférence proche de l'unité.

Néanmoins ces valeurs ne représentent encore que le dixième de l'énergie récupérable. En particulier, la fraction d'énergie récupérée, P/W_{er} , dépend des surtensions des électrodes η et de la résistance interne r . La valeur de la surtension η devient rapidement négligeable devant ΔV dans un montage industriel, puisque le nombre N de motifs élémentaires est grand, ainsi que l'indiquent les relations (7) et (8) [12]. De même la puissance $\dot{\omega}$ par unité de surface élémentaire augmente quand la résistance interne r diminue, par exemple, lorsque l'épaisseur du module est réduite, ou lorsque la température croît [14].

8. Conclusion

L'électrodialyse inverse permet de convertir directement en électricité une fraction non négligeable de l'énergie mise en jeu lors du mélange de deux solutions de salinités différentes. Les essais effectués avec deux types de membranes disponibles ont montré que les solutions de NaCl étaient préférables à celles de ZnSO₄. Si le taux de récupération de l'énergie reste faible (7 à 21%), la puissance par unité de surface élémentaire (400 mW/m²) et la différence de potentiel aux bornes (60 - 67 mV/motif) doivent pouvoir être augmentés en mettant en oeuvre des membranes spécifiques de l'électrodialyse inverse dans un module équipé d'électrodes à très faible surtension.

Nomenclature

a	activité
E	potentiel, V
F	constante de Faraday = 96 500 C/equiv g
G	enthalpie libre, J
i	densité de courant, A/m ²
I	intensité du courant, A
J	densité de flux, mol/s m ²
L_{ij}	coefficient phénoménologique
m	molalité, mol/kg
n	nombre de moles, d'ions
N	nombre de motif élémentaire
p	pression
q	quantité d'électricité, C
Q	quantité de chaleur, J
r	résistance, Ω
R	constante des gaz parfaits, J/mol K
\bar{s}	entropie molaire partielle, J/mol K
S	entropie, J/K
T	température absolue, K
T_k	nombre de transférence de k
U	potentiel, V
\mathcal{U}	énergie interne, J
\bar{v}	volume molaire partiel, m ³ /mol
V	potentiel, V
\mathcal{V}	volume, m ³
W	énergie, J
\dot{W}	puissance, W
X_f	force agissante, J/mol
z	nombre de charge, equiv g/mol

Symboles grecs

γ	coefficient d'activité
η	surtension, V
μ	potentiel chimique, J/mol
ρ	rendement, %
ϕ	potentiel, V
$\dot{\omega}$	puissance par unité de surface, W/m ²

Indices

a	anionique
b	concentrat
c	cationique
d	diluat
e	échangé avec l'extérieur

cr	échangé de façon réversible avec l'extérieur
f	force
i	échangé à l'intérieur du système
j	ion
k	ion ou molécule
S	sel
W	eau
1, 2	ion

Exposants

e	entrée
s	sortie
0	initial

Références

- 1 K. Spiegler, *Principles of Desalination*, Academic Press, New York, 1966.
- 2 R. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamiques Chimiques*, Desoer, Liège, 1950.
- 3 J. Weinstein et B. Leitz, *Science*, 191 (1976) 557.
- 4 B. Clampitt et F. Kiviat, *Science*, 194 (1976) 719.
- 5 R. Robinson et R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London, 1959.
- 6 Ashi Glass C. Notice.
- 7 Rhône-Poulenc. Notice.
- 8 R. Pattle, *Nature, Lond.*, 174 (1954) 660.
- 9 R. Pattle, *Chem. Process Eng.*, 36 (1955) 351.
- 10 G. Mehta, *J. Membrane Sci.*, 1 (1982) 107.
- 11 R. Audinos, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 296 (1980) 413.
- 12 R. Lacey, U.S. Dept. of Energy Contract EG 77-C-05-5544.
- 13 C. Forgacs et R. O'Brien, Paper presented at 156th Meeting, The Electrochemical Society, Los Angeles, 14 - 19 October 1979.
- 14 R. Lacey, *Ocean Eng.*, 7 (1980) 1.