

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT G-Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

EPURATION D'UN EFFLUENT PROVENANT
DE LA FABRICATION
DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES
SUR RESINES ECHANGEUSES D'IONS.

Proposé par :

Etudié par : M^{elles}

Dirigé par :

Mr. A. CHIKOUCHE

CHABANE LINDA

M^{elle} N. BENNANI

MOHAMMEDI NASSIMA MELISSA

PROMOTION : JUILLET 1992

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

G-Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

EPURATION D'UN EFFLUENT PROVENANT
DE LA FABRICATION
DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES
SUR RESINES ECHANGEUSES D'IONS.

Proposé par :

Mr. A. CHIKOUHE

Etudié par : M^{elles}

CHABANE LINDA
MOHAMMEDI NASSIMA MELISSA

Dirigé par :

M^{elle} N. BENNANI

PROMOTION : JUILLET 1992

DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

*A la mémoire de mes grand-parents,
A ma grand-mère,
A mes parents,*

A tous ceux qui me sont chers.

Nassima

*A mes parents bien-aimés,
A mon très cher époux,
A ma grand-mère adorée,*

A tous ceux qui me sont chers

Linda

Remerciements



A M^{elle} BENANI Nassira, chargée de cours à l'E.N.P. Nous lui devons l'inspiration de cette étude. Elle a bien voulu nous guider et nous diriger, par ses conseils éclairés et ses heureuses suggestions.

A M^r A. CHIKOUCHE, Maître de recherche et Directeur du Laboratoire des cellules Photovoltaïques pour l'extrême disponibilité dont il a fait preuve à notre égard et l'honneur qu'il nous fait, en acceptant de juger notre travail.

A notre Maître M^r R. BELABBES, Professeur à l'E.N.P, pour avoir accepté de présider le jury. Qu'il trouve en ces mots le témoignage de notre profonde admiration et de notre reconnaissance dévouée.

A M^{me} T. DJELLAS, Chargée de cours à l'E.N.P. Qu'elle trouve ici l'expression de notre immense gratitude pour l'enseignement qu'elle nous a donné au cours de nos études

A M^{elle} F. CHIHEUB, Ingénieur au H.C.R pour sa présence constante, rassurante ainsi que pour l'attention et les encouragements que nous avons trouvés auprès d'elle.

Nos plus vifs remerciements vont aux équipes des deux laboratoires, Techniques des Polymères et Centre de Développement des Techniques Nucléaires, en particulier M^r R. CHEBOUT pour sa patience lors des analyses.

Nous ne saurions oublier M^r SARI et M^r DJOUZI pour leur aide lors de la mise en forme de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION
PROVENANCE DE L'EFFLUENT

A. PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : LES ECHANGEURS D'IONS

- I.1. Définition
- I.2. Historique
 - I.2.1. Les précurseurs
 - I.2.2. La deuxième génération
 - I.2.3. La troisième génération
 - I.2.4. La quatrième génération
- I.3. Principaux types d'échangeurs
 - I.3.1. Echangeurs anioniques
 - I.3.2. Echangeurs cationiques
 - I.3.3. Echangeurs minéraux
 - I.3.4. Echangeurs amphotères

CHAPITRE II : LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

- II.1. Structure
 - II.1.1. La matrice
 - II.1.2. Les groupements fonctionnels
- II.2. Classification
- II.3. Propriétés
 - II.3.1. Taux de réticulation
 - II.3.2. Granulométrie
 - II.3.3. Gonflement
 - II.3.4. Selectivité
 - II.3.5. Capacité
 - II.3.6. Stochiométrie

CHAPITRE III : EQUILIBRES ENTRE UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS ET UNE SOLUTION.

- III.1. Equilibre avec le solvant
 - III.1.1. Solvatation
 - III.1.2. Pression atmosphérique
 - III.1.3. Gonflement
- III.2. Equilibre avec un électrolyte
 - III.2.1. Premier exemple
 - III.2.2. Deuxième exemple
- III.3. Echange d'ions
- III.4. Représentation de l'équilibre

CHAPITRE IV : CINETIQUE DE TRANSFERT DE MATIERE ENTRE UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS ET UNE SOLUTION

IV.1. Généralités

IV.2. Transfert dans le film ou diffusion externe

IV.2.1. Modèle du film

IV.2.2. Coefficient de transfert de matière

IV.2.3. Flux diffusionnel et flux électrique

IV.3. Transfert dans le grain ou diffusion interne

IV.4. Réaction d'échange

CHAPITRE V : TECHNIQUES DE MISE EN OEUVRE DES RESINES

V.1. Présentation des résines utilisées

V.1.1. Amberlite IRA 410

V.1.2. Amberlite IRA 420

V.1.3. L.T.P.

V.2. Méthodes employées

V.2.1. opération en "batch"

V.2.2. opération en colonne

V.3. Calcul de la capacité d'échange de la résine

V.4. Régénération

V.4.1. Régénération d'un échangeur anionique

V.4.2. Régénération d'un échangeur cationique

V.4.3. Régénération d'un échangeur à lit mixte

CHAPITRE VI : DENITRIFICATION

VI.1. Effet des nitrates

VI.1.1. Environnement

VI.1.2. Santé

VI.2. Techniques d'élimination des nitrates

CHAPITRE VII : CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

VII.1. Principe

VII.2. Cas de l'analyse des anions

B. PARTIE EXPERIMENTALE

1. DETERMINATION DE LA COMPOSITION DE L'EFFLUENT

2. TECHNIQUES GENERALES DES COLONNES

2.1. dimensions

2.2. Remplissage

2.3. Conditionnement

2.4. Débits de fonctionnement

2.5. Régénération

2.6. Lavage

3. CAPACITES D'ECHANGE TOTALES
 - 3.1. Séparation de l'échangeur mixte
 - 3.2. Préparation des résines
 - 3.3. Détermination des capacités totales d'échange
 4. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES RESINES UTILISEES
 5. RESINE APPROPRIEE A LA DENITRIFICATION
 - 5.1. Préparation des résines utilisées
 - 5.2. Préparation des solutions synthétiques
 - 5.3. Capacités utiles
 - 5.4. Interprétations
 6. PURIFICATION DE L'EFFLUENT SUR IRA 420
 - 6.1. Résultats expérimentaux
 - 6.2. Interprétations (variation du débit et de la hauteur)
 7. PURIFICATION PAR LA CHAUX SUIVI D'UN ECHANGE D'IONS
- C . CONCLUSION

INTRODUCTION

Les procédés de séparation, de concentration et de purification sont en développement constant. C'est dans ce cadre que se situe notre recherche, et plus particulièrement l'étude de deux procédés de séparation : le transfert de matière à l'aide de résines échangeuses d'ions et le traitement à la chaux.

Les eaux résiduaires constituent un danger certain pour l'environnement et provoquent principalement la détérioration de la qualité des eaux de sources et des nappes phréatiques par infiltration dans le sol.

Ces eaux résiduaires doivent obligatoirement être épurées et amenées au plus haut degré de pureté possible, pour éviter un dépassement de la concentration en substances toxiques par accumulation d'eaux polluées provenant d'autres industries.

Les travaux réalisés dans ce mémoire s'inscrivent dans le thème du traitement d'un effluent acide chargé en matières minérales ioniques toxiques.

La dénitrification, la désulfatation et la défluoruration ont été l'objectif visé de notre étude.

Les méthodes d'épuration sont nombreuses (électrodialyse, osmose inverse, ultrafiltration) mais la présence des nitrates en très fortes concentration a orienté l'axe de recherche vers les résines échangeuses d'ions seules capables de les éliminer.

Une chaîne d'opérations unitaires: traitement à la chaux, résines échangeuses d'ions est envisagée afin d'alléger l'effluent en éliminant les sulfates et les fluorures, pour améliorer la durée de vie et les performances de la résine vis-à-vis des nitrates et pour améliorer le coût de l'opération.

PARTIE

THEORIQUE

PROVENANCE DE L'EFFLUENT

Les plaquettes de silicium qui sont à la base de la fabrication des cellules photovoltaïques, doivent subir un traitement de surface spécifique ayant pour but l'amélioration de leurs performances électriques : il s'agit de la réduction de la réflexion de la lumière par la création de micropyramides à la surface de la plaquette : c'est la texturisation.

PREPARATION DE LA SURFACE DU SILICIUM

La préparation de la surface constitue l'une des étapes les plus importantes dans le processus de texturisation du silicium.

En effet, une bonne texturisation (bonne uniformité et grande densité de micropyramides) exige l'uniformité et la planéité de la surface de départ du substrat.

Nettoyage de la surface de silicium : Les substrats de silicium sont traités selon la procédure suivante :

- . dégraissage au trichloroéthylène à chaud
- . trempage dans l'acétone
- . rinçage abondant à l'eau désionisée
- . séchage à l'azote sec.

Ce dernier traitement a pour but l'élimination de la surface de silicium d'éventuels contaminants organiques.

Décapage et oxydation : Deux types de solutions comprenant chacune un oxydant, un décapant et un diluant, peuvent être utilisées :

- . $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HF}$
- . $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

TEXTURISATION DE LA SURFACE DU SILICIUM

La texturisation proprement dite se fait au moyen des solutions suivantes :

- . $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{AIP}$ (alcool iso-propylique)
- . $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{AIP}$
- . $\text{NaOH}+\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{AIP}$ [1]

Les solutions ayant servi aux diverses opérations précédentes sont recueillies au fur et à mesure dans un bac de stockage; au niveau duquel nous avons procédé à un prélèvement.

L'effluent acide ainsi obtenu est l'objet de notre présente étude.

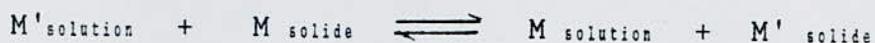
Chapitre I

LES ECHANGEURS D'IONS

I.1. DEFINITION :

On réserve le nom d'échange d'ions à la réaction d'échange entre deux phases non miscibles que l'on peut observer entre certains composés solides - ou plus rarement liquides - et une solution ionique généralement aqueuse.

Si l'on appelle M et M' deux ions différents, elle s'écrit :



Elle a pour résultat de remplacer un ion en solution par un autre introduit par un solide que l'on appelle échangeur.

Il est essentiel de noter que la structure physique de l'échangeur est maintenue au cours de cette réaction. Tout au plus peut-il subir des variations de gonflement.

C'est un réseau macromoléculaire tridimensionnel; minéral ou organique; portant des charges électriques retenant à leur voisinage par simple attraction électrostatique les charges antagonistes. Celles-ci contiennent les ions mobiles ou contre-ions susceptibles d'échange et capables de passer en solution alors que le réseau est un ion géant insoluble. [2]

Les échangeurs d'ions sont généralement utilisés sous forme de grains ou de billes homogènes d'une granulométrie appropriée à l'utilisation envisagée.

I.2.HISTORIQUE : [3]

I.2.1. Les précurseurs.

La découverte de l'échange d'ions date du XIXe siècle : THOMSON et WAY [4] remarquèrent que du sulfate d'ammonium, après percolation à travers un tube rempli de terre, se transforme en sulfate de calcium.

En 1905, GANS [5] adoucit de l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aminosilicate de sodium.

Un tournant essentiel intervenait en 1935 avec la découverte par ADAMS et HOLMES [6] des résines échangeuses macromoléculaires synthétiques du type phénol-formol. Ces phénoplastes obtenus par condensation des polyphénols avec du formol ont été commercialisés dès 1940 et ont permis un développement industriel très important des procédés d'échange d'ions.

La déminéralisation devenait alors possible.

I.2.2. La deuxième génération : résines polystyréniques.

C'est en 1944 que D'ALELIO [7] inventa la première résine à base de polystyrène par copolymérisation de monomères vinyliques (styrène - divinylbenzène).

Deux ans plus tard, Mc BURNEY [8] produisait les échangeurs d'anions correspondants, par chlorométhylation et amination du même type de squelette.

I.2.3. La troisième génération : résines macroporeuses.

Trois producteurs indépendants [9] inventèrent des résines plus fortement réticulées mais contenant des pores artificiels ouverts qui permettent l'absorption de molécules de grande taille.

Par convention, on appelle résines macroporeuses celles où le polymère est "gonflé" artificiellement par addition d'une substance dite porogène, qui est soluble dans le monomère mais ne polymérise pas. Les autres résines sont dites de type gel.

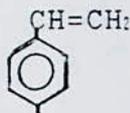
I.2.4. La quatrième génération : échangeurs d'anions polyacryliques.

Entre 1970 et 1972, un nouveau type de résines échangeuses d'anions à squelette polyacrylique apparut sur le marché.

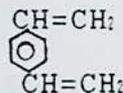
Ces produits ont une résistance exceptionnelle à l'empoisonnement organique, et leur utilisation va en augmentant.

I.3. PRINCIPAUX TYPES D'ECHANGEURS [10]

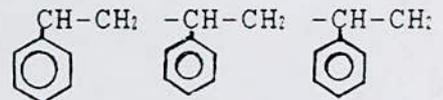
Les principaux types d'échangeurs utilisés actuellement sont basés sur la matrice polystyrène - divinylbenzène obtenue par copolymérisation des deux monomères



styrène

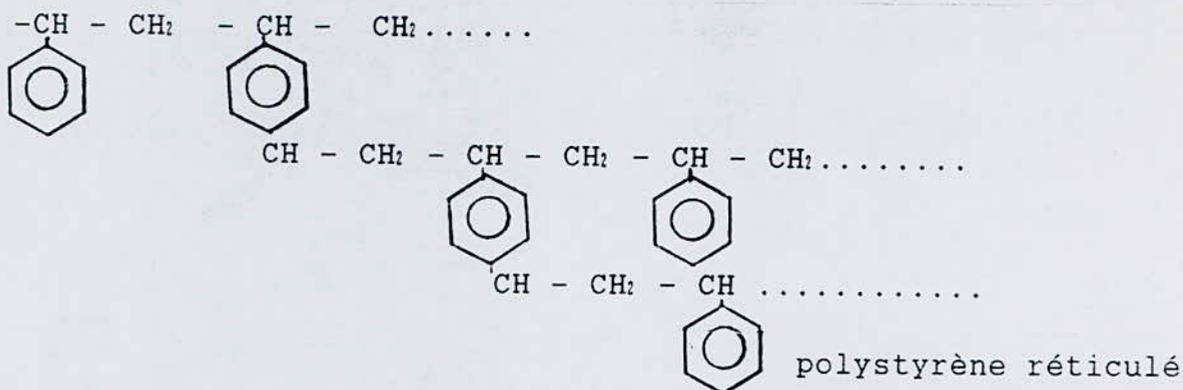


divinylbenzène



polystyrène

Le styrène, par ouverture de la double liaison, se polymérise en donnant des chaînes linéaires. Pour obtenir un solide rigide, insoluble et de forme déterminée, il est nécessaire de créer une structure tridimensionnelle. C'est le rôle du divinylbenzène, qui, possédant deux doubles liaisons, permet de relier entre elles les chaînes linéaires de polystyrène.

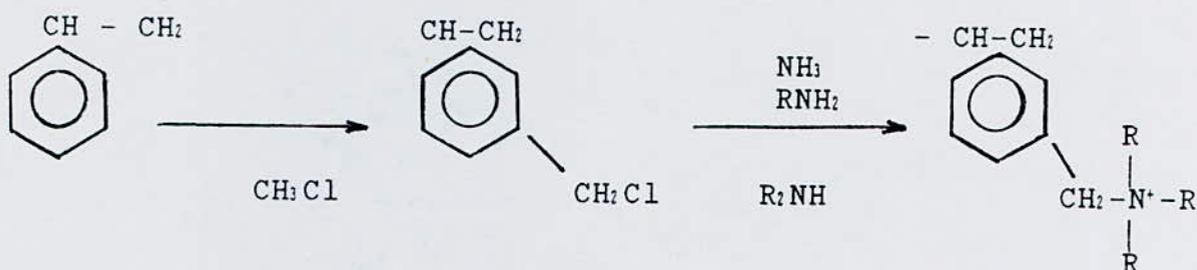


Cette liaison entre chaîne s'appelle la réticulation ou le pontage. Il est ensuite possible de fixer un groupe fonctionnel échangeur de cations ou d'anions sur ce squelette, et plus précisément sur le noyau styrénique.

I.3.1. Echangeurs anioniques

I.3.1.1. Echangeurs anioniques faibles "polystyrène ammonium"

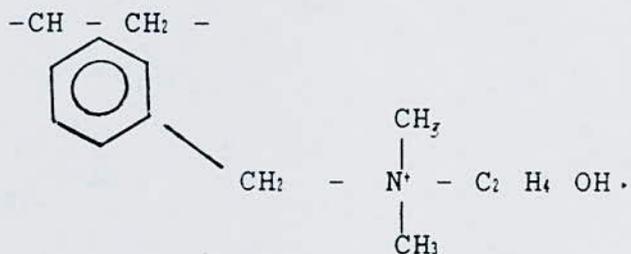
La matrice polystyrénique est d'abord chlorométhylée puis traitée par l'ammoniac ou par une amine primaire RNH_2 ou secondaire R_2NH . On obtient ainsi des groupes fonctionnels ammonium primaire, secondaire et tertiaire respectivement, qui sont faiblement basiques.



I.3.1.2. Echangeurs anioniques forts

Le polystyrène chlorométhylé est traité par une amine tertiaire, on obtient un ammonium quaternaire fortement basique.

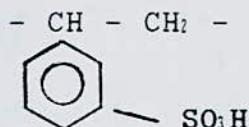
Notre étude concerne les résines anioniques fortement basiques: Amberlites IRA 410, IRA 420 et LTP, obtenues à partir de la diméthyléthanolamine :



I.3.2. Echangeurs cationiques :

1.3.2.1. Echangeur cationique fort : "polystyrène sulfonique"

Le groupement acide sulfonique $-SO_3H$ est greffé sur la matrice par simple traitement à l'acide sulfurique.



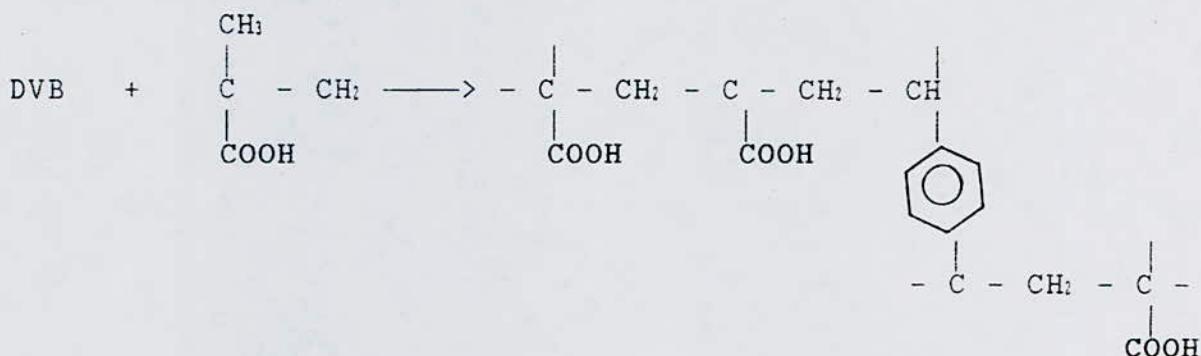
sulfonation en position méta

Le groupement acide sulfonique est fortement dissocié en SO_3^-/H^+ et se comporte comme un acide relativement fort. On désigne également cet échangeur par le qualificatif "cationique fortement acide".

Exemple : Amberlite IR 120.

I.3.2.2. Echangeur cationique faible : "carboxylique" :

L'échangeur cationique faible le plus courant est basé sur le groupement carboxylique.



I.3.3. Echangeurs minéraux : "tamis moléculaires"

Ils sont préparés à haute température, par cristallisation de silico-aluminates semblables aux produits naturels mais de porosité contrôlée. Il sont surtout utilisés dans l'industrie du pétrole.

I.3.4. Echangeurs amphotères : [11]

La matrice porte simultanément, et en quantité égales des charges négatives et positives. Ces charges sont équilibrées respectivement par des anions et des cations mobiles capables de s'allier respectivement aux anions et aux cations d'un sel quelconque.

CHAPITRE II

LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

II.1. STRUCTURE :

Les résines échangeuses d'ions sont des corps solides de forme sphérique constitués d'un squelette de base appelé "matrice" et de groupements fonctionnels.[12]

Chaque grain de résine est constitué par un réseau macromoléculaire tridimensionnel sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels ionisables. Ce réseau est composé de chaînes linéaires polymérisées assez longues, reliées entre elles par un plus ou moins grand nombre de "ponts" créant le réseau tridimensionnel relativement irrégulier et élastique.

Leur synthèse peut s'effectuer :

- soit en polymérisant des monomères polaires;
- soit en introduisant les groupements fonctionnels après polymérisation de monomères non ioniques;
- soit en introduisant ces mêmes groupements en cours de polymérisation.

II.1.1. La matrice

La matrice représentant la composante macromoléculaire, est le plus souvent organique. En tant que squelette de base, elle constitue le support des ions fixés et elle est responsable de l'insolubilité de la résine échangeuses d'ions.

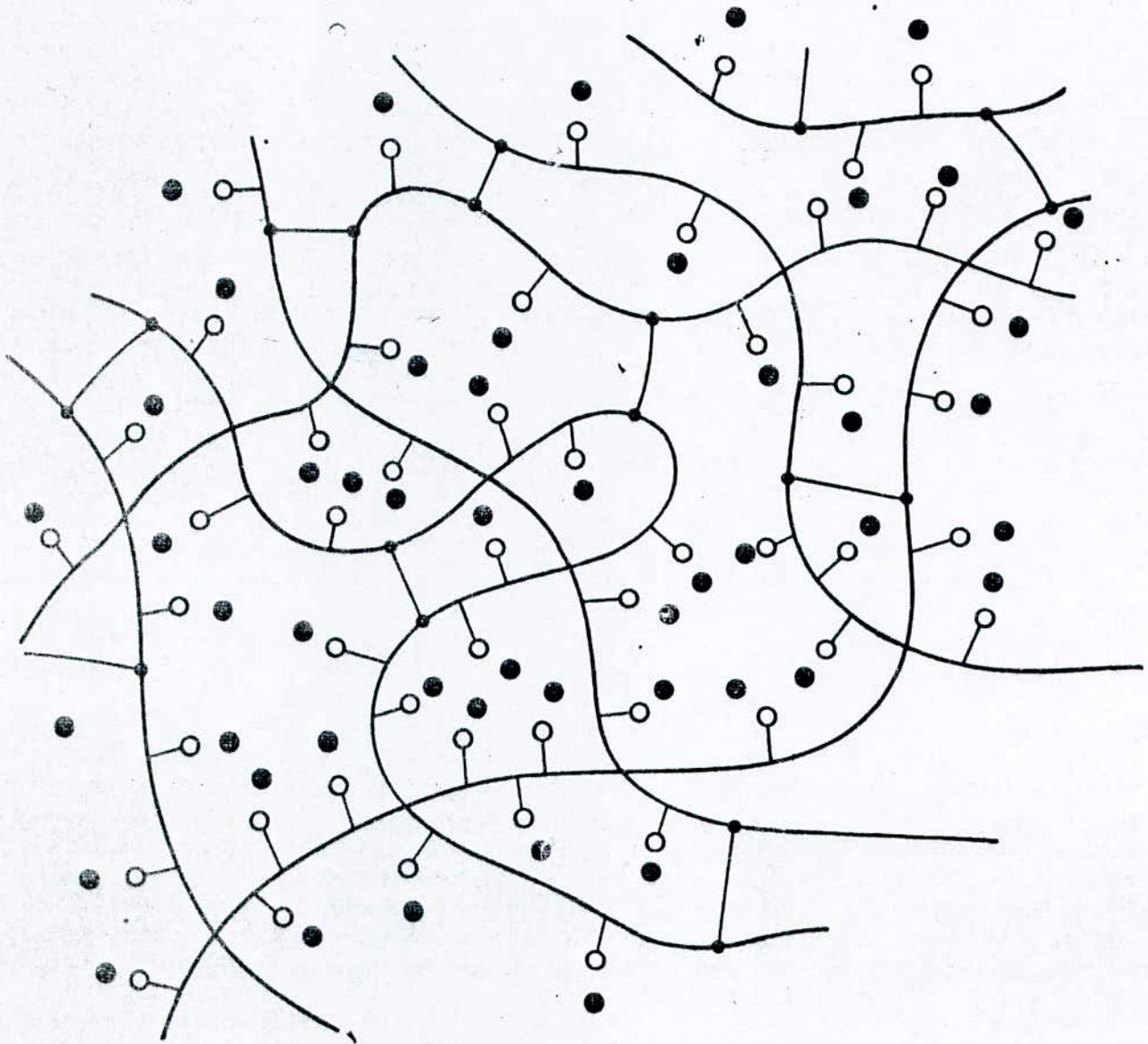
Cette matrice est très poreuse et le diamètre des pores dépend du procédé de fabrication.

Parmi les composés utilisés comme matrice, on a :

- copolymère styrène/divinylbenzène
- copolymère styrène/acide acrylique
- dérivés de l'acide polyacrylique

II.1.2. Les groupements fonctionnels :

Les groupements fonctionnels sont constitués d'ions fortement liés au squelette de base et d'ions complémentaires très mobiles et aisément échangeables.



- chaîne linéaire de polymère
- chaînon de pontage
- ion échangeable ou contre-ion
- ion fixe ou co-ion

schéma 2.1 : STRUCTURE D'UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS

II.2. CLASSIFICATION :

La classification des résines est établie en fonction du signe des ions échangeables et de la nature des groupements fonctionnels. Ainsi, on distingue deux classes de résines :

II.2.1. Les résines échangeuses de cations :

Les ions échangeables par la résine sont des cations et, selon la nature des groupements fonctionnels dont ils proviennent, on distingue les résines :

- sulfoniques : possédant des groupements - SO_3H
- carboxyliques : possédant des groupements - COOH
- aminodiacétiques : possédant des groupements - $\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$
- phosphoniques : possédant des groupements - PO_3H_2
- phosphiniques : possédant des groupements - PO_2H

Actuellement, les résines cationiques fortement acides comportent généralement des groupes acides sulfoniques ($-\text{SO}_3\text{H}$) et les résines faiblement acides, des groupes carboxyliques ($-\text{COOH}$).

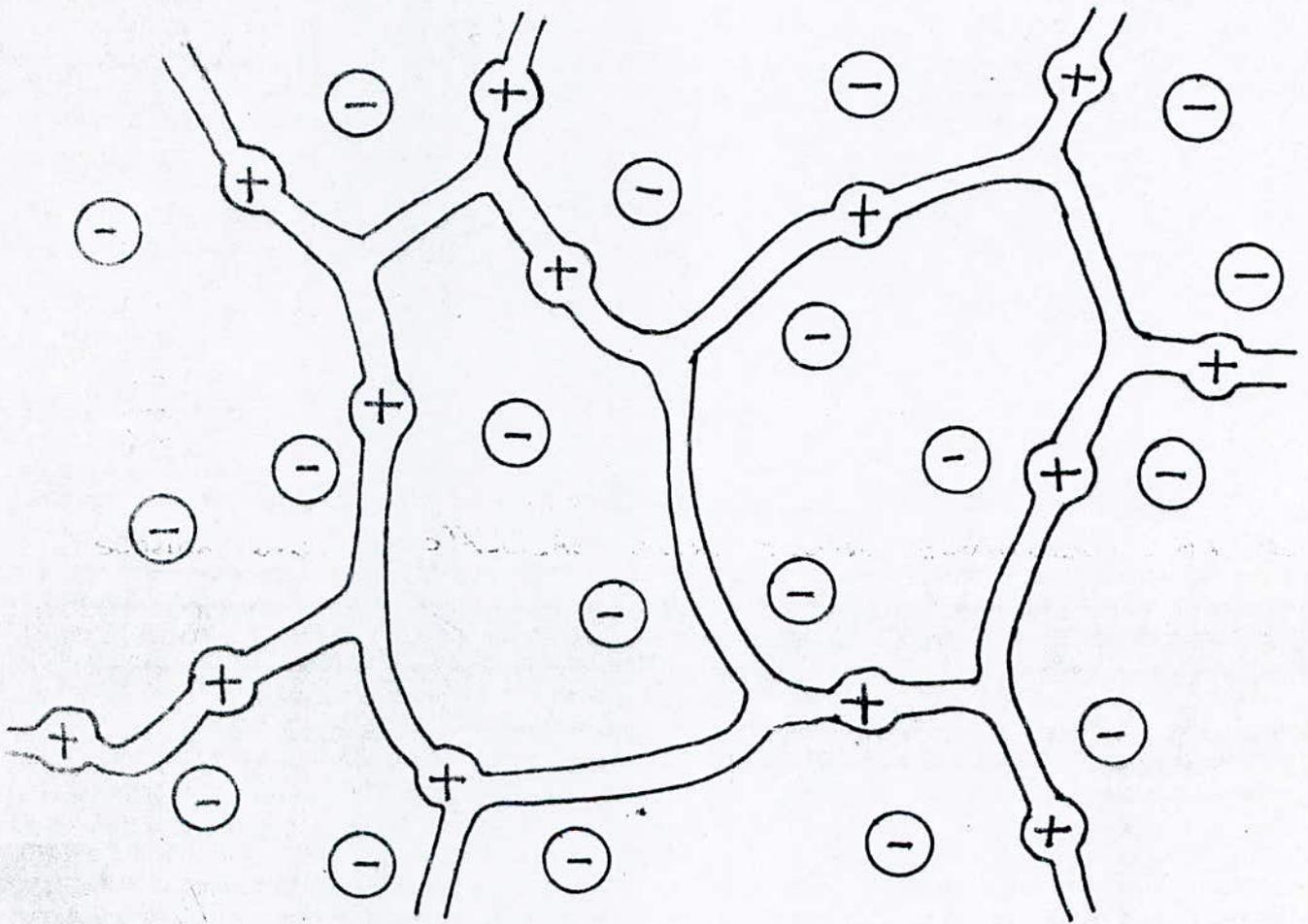
Ces résines échangent des protons H^+ , on dit qu'elles sont sous forme "hydrogène" ou encore qu'elles fonctionnent en "cycle hydrogène". Les groupements peuvent être salifiés par divers cations échangeables ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \dots$), on dit que la résine est sous forme de sodium, potassium...

II.2.2. Les résines échangeuses d'anions :

Les ions échangeables par la résine sont des anions et selon la nature des groupements fonctionnels dont ils proviennent, on distingue les résines :

- ammonium quaternaires : possédant des groupements - NR_4OH
- amines tertiaires : possédant des groupements - NR_3
- amines secondaires : possédant des groupements - NHR_2
- sulfonium : possédant des groupements - SR_3OH

Comme pour les résines échangeurs de cations, les groupements peuvent être salifiés par divers anions ($\text{OH}^-, \text{Cl}^-, \dots$), on dit que les résines sont sous forme hydroxyde, chlorure.



matrice avec ses charges fixes



contre-ions



co-ions

schéma 2.2 : STRUCTURE D'UNE RESINE ECHANGEUSE D'ANIONS

II.3. PROPRIETES :

II.3.1. Taux de réticulation :

La réticulation est le pourcentage en masse du divinylbenzène dans le manomère. Son augmentation permet d'obtenir des résines de plus en plus dures; donc de moins en moins élastiques. Mais l'avantage de l'augmentation du taux de réticulation est de fournir à la résine une meilleure résistance. Cependant le pourcentage de divinylbenzène ne doit pas excéder 12% car au delà de cette valeur, la structure devient trop rigide et compacte, l'accès au coeur de la bille est entravé par la densité du squelette ce qui rend l'activation plus difficile.[2]

II.3.2. Gonflement :

Les résines sont particulièrement insolubles dans l'eau, mais le réseau macromoléculaire étant poreux, l'eau peut cependant pénétrer à l'intérieur.

En plaçant des grains de résine sèche dans l'eau, on remarque que l'eau pénètre dans les mailles du réseau macromoléculaire et il se produit un gonflement notable de ces grains.

Le gonflement est d'autant plus important que :

- . le taux de réticulation est faible, l'eau peut en effet pénétrer d'autant plus facilement que le réseau macromoléculaire est moins serré, donc moins rigide;
- . la capacité de la résine est plus élevée.

Il dépend aussi de la nature des groupements fonctionnels de la résine et surtout de celle des ions fixés pour un taux de réticulation déterminé.

La quantité d'eau absorbée par la résine, et par suite son volume apparent sont d'autant plus grand que les ions de la résine sont plus fortement hydratés, donc attirent un plus grand nombre de molécules d'eau.[8]

II.3.3. Granulométrie :

La taille des particules résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines, et les débits élevés nécessitant de grosses particules pour limiter la perte de charge.

Les résines courantes ont des particules de 0.3 à 1.2 mm de diamètre, mais des dimensions plus petites ou plus grandes peuvent être également obtenues.

II.3.4. Sélectivité :

L'affinité des échangeurs pour les différents ions dépend de nombreux facteurs:

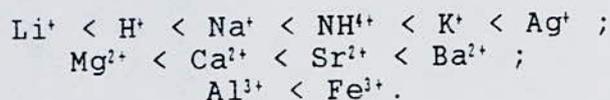
II.3.4.1. Valence des contre-ions:

C'est le phénomène d'électro-sélectivité qui est purement électrostatique.

De nombreux auteurs ont prouvé que la résine préfère toujours le contre-ions de plus forte valence. Ainsi, on a:



Pour une même valence l'affinité croit avec le numéro atomique:

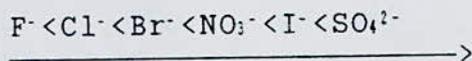


II.3.4.2. Taille des contre-ions:

Les petits contre-ions sont facilement attirés dans la résine, alors que les plus gros sont souvent mécaniquement exclus à cause des dimensions trop faibles des pores de la résine. [8]

En effet, les forces élastiques de la matrice tendent à rejeter les ions dont la taille entraîne de fortes contraintes.

Ainsi, on peut généralement écrire la séquence suivante sur les résines anioniques classique: [14]



Sens des affinités relatives croissantes .
des diamètres d'ions hydratés décroissants.

II.3.4.3. Interactions spécifiques dans la résine:

. Formation de paire d'ions : la résine préfère le contre-ion qui forme les paires d'ions ou associations les plus fortes avec les groupements fonctionnels de la résine.

. Attractions électrostatiques entre les contre-ions et les groupements fonctionnels: plus elles sont fortes, plus l'affinité pour les contre-ions concernés augmente. Or, une telle attraction est proportionnelle à la charge ionique et au carré de la distance entre les deux charges. On retrouve donc que la résine préfère le contre ions de plus forte valence et de plus petite taille, qui provoque la polarisabilité la plus forte au voisinage des groupements fonctionnels de la résine.

. Interaction London : la résine a plus d'affinité pour un contre-ion qui porte des groupements organiques voisins de ceux qui constituent sa matrice.

. Associations en solution : les contre-ions en solution sont associés à des co-ions qui ont le même signe que les groupements fonctionnels de la résine. De toute évidence, la résine préfère les contre-ions les moins associés avec les co-ions en solution.

. Formation de précipités dans la solution : si un contre-ion précipite en présence d'un ion antagoniste présent dans la solution, sa contenance diminue et, conformément à la loi de LECHATELIER, la résine est amenée à en relâcher en les échangeant avec les contre-ions concurrents, ainsi favorisés[13]

II.3.5. Capacité :

Pour une quantité donnée de résine, il y a un nombre déterminé de groupements fonctionnels qui constitue ce que l'on appelle la capacité d'échange de la résine.

On exprime généralement cette capacité sous forme de concentration, par exemple : nombre d'équivalents ioniques par unité de masse de résine.

En pratique, on distingue généralement :

la capacité totale d'échange : elle est déterminée par le nombre de groupements fonctionnels par unité de masse de résine sèche.[12]

la capacité utile : c'est la partie de la capacité totale réellement utilisée au cours de l'échange d'ions.

La capacité utile peut représenter une partie plus ou moins grande de la capacité totale; elle dépend de plusieurs paramètres :

- . concentrations et type d'ions à fixer;
- . débit de percolation;
- . hauteur du lit de résine;
- . type et concentration du régénérant [3].

II.3.6. Stoechiométrie :

Les ions s'échangent équivalent pour équivalent. Chaque élément de la résine doit rester électriquement neutre.

Exemple : pour la résine polystyrène sulfoné sous forme d'acide sulfonique ionisé en SO_3^- , dont l'ion libre est H^+ en contact avec une solution de NaCl , la stoechiométrie est :



CHAPITRE III

EQUILIBRE ENTRE UNE RESINE ECHANGEUSES D'IONS ET UNE SOLUTION

III.1. EQUILIBRE AVEC LE SOLVANT (EAU)

III.1.1. Solvatation

Lorsque les molécules d'un corps plus ou moins polaire ou ionisable (disons, l'alcool), se trouvent en présence d'un excès de solvant polaire (disons, l'eau), les forces de nature électrique qui s'exercent entre les molécules d'alcool et d'eau peuvent être telles que chaque molécule d'alcool tend à s'entourer de molécules d'eau, plutôt que de rester associée à d'autres molécules d'alcool. C'est le phénomène de solvatation. Les molécules d'alcool se répartissent alors de façon homogène dans le solvant, on dit que l'alcool est soluble dans l'eau. Si les molécules d'alcool restent associées entre elles, au contraire, l'alcool n'est pas soluble.

Pour un électrolyte, le phénomène de solvatation / solubilité est analogue, mais en plus l'anion et le cation tendent à se solvater séparément : il y a dissociation de l'électrolyte (schéma 3.1.) [16].

Par exemple, le benzène sulfoné est même les chaînes linéaires polystyrène sulfoné sont solubles dans l'eau, le groupe sulfonique SO_3H est capable de se dissocier en $\text{SO}_3^- / \text{H}^+$ en présence d'eau avec solvatation des deux ions. La résine polystyrène sulfonique peut être considérée comme un électrolyte mais, étant constituée de chaînes réticulées liées entre elles dans un réseau tridimensionnel, les chaînes portant les groupes SO_3H ne peuvent être séparées de leurs co-ions, la résine est donc insoluble.

III.1.2. Pression osmotique :

L'équilibre de la résine avec le solvant est analogue au phénomène d'osmose. (schéma 3.2). Dans la description de cet équilibre qui s'établit il faut, outre la pression osmotique, tenir compte de la pression mécanique qui résulte du gonflement de la résine.

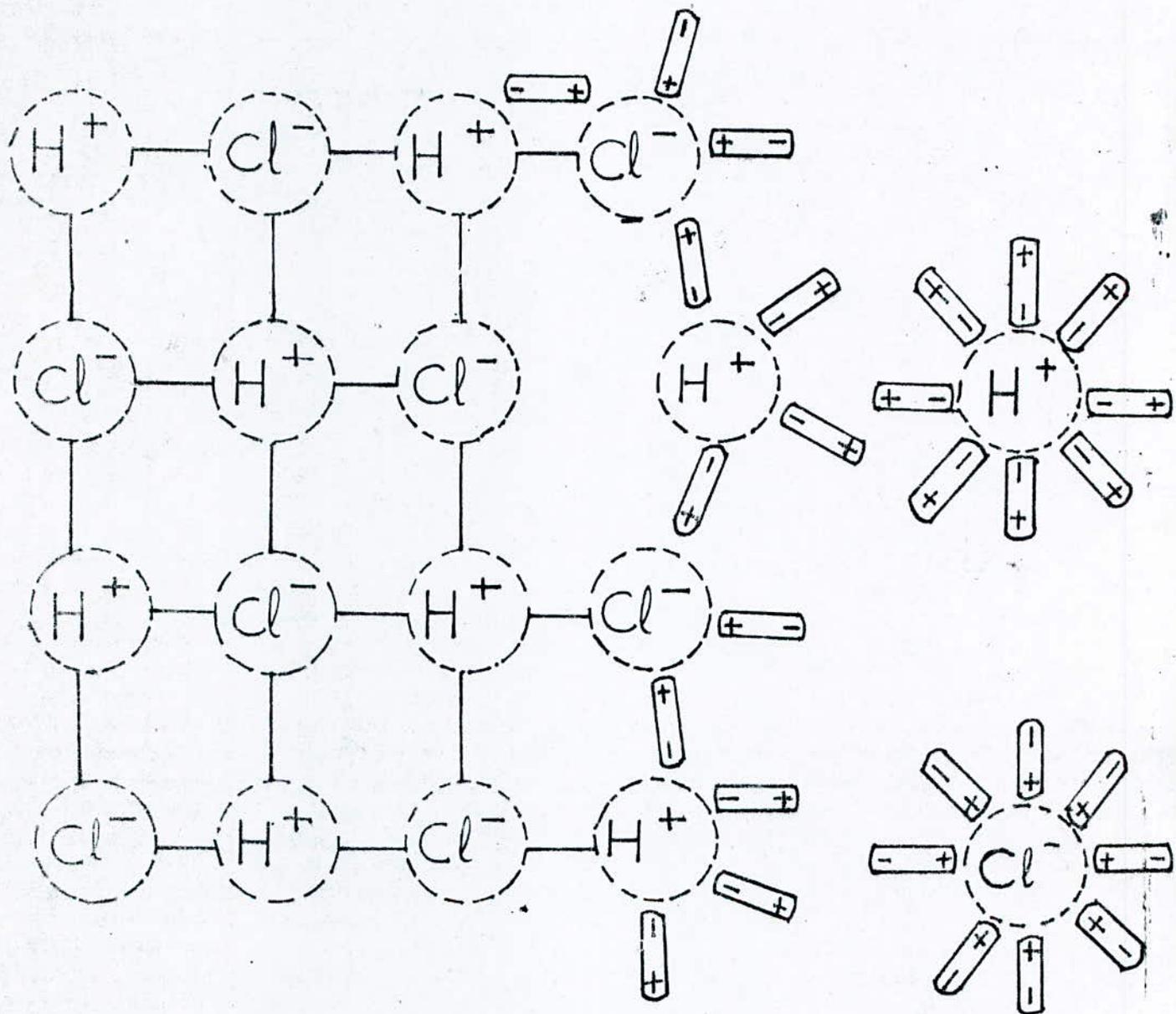
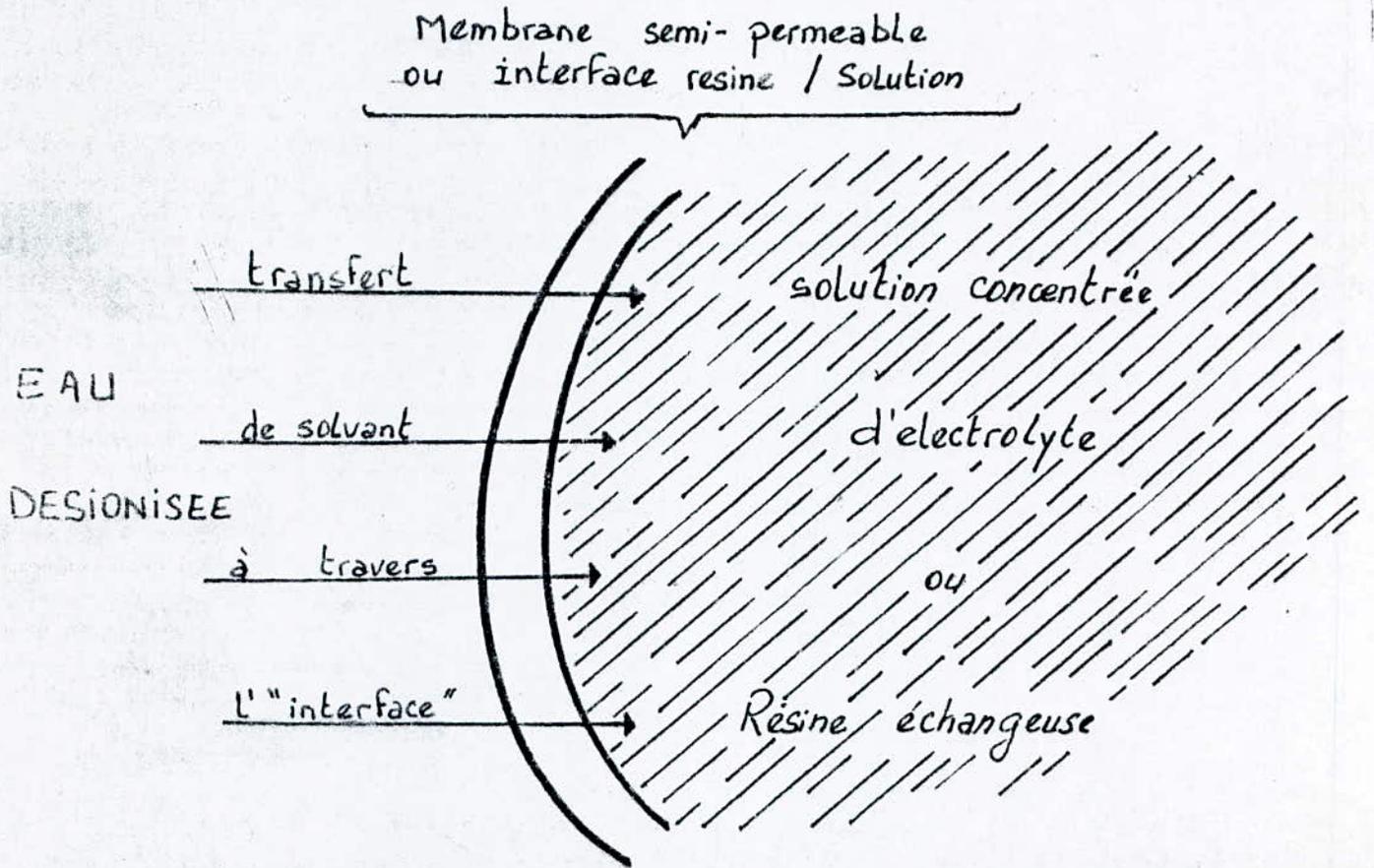


schéma 3.1 : PROCESSUS DE DISSOCIATION D'UN ELECTROLYTE



Etat Final : Egalité des pressions osmotiques

schéma 3.2 : PHENOMENE D'OSMOSE DANS UNE RESINE
ECHANGEUSE D'IONS

III.1.3. Gonflement :

L'augmentation de volume des particules d'échangeur d'ions, c'est à dire leur gonflement, est la manifestation mécanique, et souvent visible, de la pénétration du solvant. A cette augmentation de volume s'opposent les forces élastiques du réseau macromoléculaire.

Le gonflement de la résine rend plus facile la migration des ions, et par conséquent, accélère la cinétique de diffusion interne, qui limite souvent la vitesse des processus d'échange.

Des facteurs relatifs à la nature et à la structure de la résine et à la solution externe ont certains effets sur le gonflement.

III.1.3.1. Structure de la résine :

Le gonflement sera favorisé par tout ce qui tend :
à accroître la porosité de la résine
à accroître l'élasticité de son réseau

c'est-à-dire principalement par un faible de réticulation.

à fort taux de réticulation, le solvant sera présent essentiellement sous forme de solvatant (eau liée)

à faible taux de réticulation, une partie du solvant peut être sous forme libre, c'est-à-dire non liée à un groupe fonctionnel

III.1.3.2. Nature de la résine :

- Nature du groupe fonctionnel fixe : le gonflement est d'autant plus important que la tendance à la solvataion du groupe fonctionnel est plus grande, et en particulier que son ionisation est plus forte, ainsi une sulfonate gonflera plus qu'une carboxylique.

- Nature de la matrice : le gonflement est favorisé par un solvant qui présente une similitude chimique avec la matrice.

III.1.3.3. Nature du solvant :

Les solvants polaires accroissent la tendance à la solvataion. L'eau en particulier est un agent de gonflement très important. En général le gonflement varie dans le même sens que la constante diélectrique du solvant.



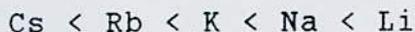
RESINE ANIONIQUE SECHE



RESINE ANIONIQUE GONFLEE

III.1.3.4. Nature du contre-ion :

Trois facteurs essentiels entrent en jeu :
La taille de l'ion, sa tendance à la solvataion, sa valence.
- A taux de réticulation moyen (8%) (solvant essentiellement lié par solvataion, peu de solvant libre), la taille de l'ion solvaté est le facteur prédominant.
Ainsi la séquence des alcalins ci-dessous :



donne à la fois, de gauche à droite, le sens des gonflement, et le sens des rayons hydratés croissants dans des résines polystyrènes sulfoniques, en milieu aqueux.

- A fort taux de réticulation (pas de solvant libre, solvataion incomplète, car le solvant ne peut pas pénétrer suffisamment), il peut y avoir des inversions de la séquence des alcalins, car c'est cette fois la taille des ions non solvatés ou partiellement solvatés qui intervient.

- A faible taux de réticulation (excès de solvant libre) la taille des ions et la solvataion jouent un rôle peu important. La valence, par contre, joue un rôle primordial, car la tendance qu'à le solvant à pénétrer dans la résine, est liée au nombre de contre-ions dans cette dernière. A capacité donnée, ce nombre est inversement proportionnel à la valence. Donc une résine faiblement réticulée sera moins gonflée avec des contre-ions de valence élevées.

III.1.3.5. Taille moléculaire du soluté

Ce paramètre peut intervenir de deux façons :

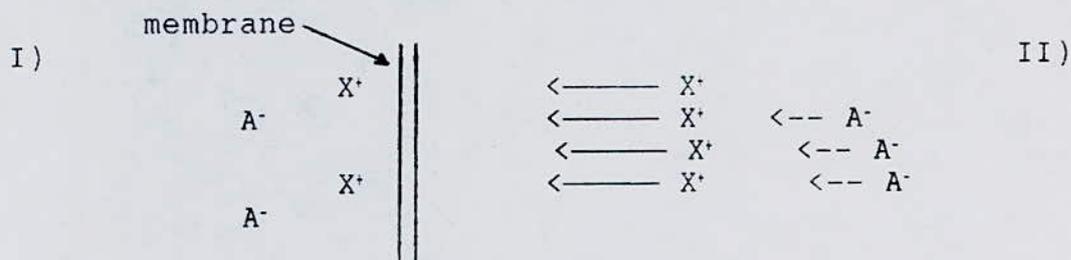
- Soit par relation avec la pression de gonflement : celles-ci tendent à "exclure" des molécules de solvant et de soluté d'autant plus que ces molécules sont plus grosses.

- Soit par effet purement stérique : les grosses molécules ne peuvent pas pénétrer dans les matrices du réseau.

III.2. EQUILIBRE AVEC UN ELECTROLYTE

III.2.1. Premier exemple

Considérons un récipient divisé en deux compartiments par une membrane perméable aux ions (cations et anions). Les deux compartiments contiennent une solution d'électrolyte fort A^-X^+ à des concentrations différentes.



A^- : anion
 X^+ : cation

I) : compartiment le moins concentré
 II) : compartiment le plus concentré

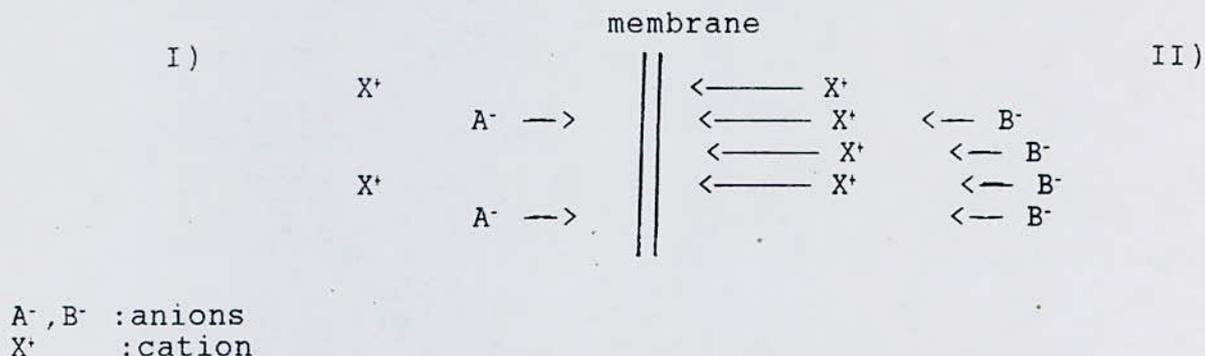
-Schéma 3.3-

Les ions du compartiment concentré (II sur le schéma 3.3) tendent à diffuser vers l'autre compartiment, sous l'effet de ce "gradient" de concentration.

Supposons que les cations X^+ aient une mobilité plus grande que celle des anions A^- (symbolisée par une petite flèche sur le schéma). Il y aura déplacement plus rapide de charges positives vers la gauche, entraînant la rupture de l'électro-neutralité et donc la création d'un champ électrique.

Le champ est orienté de telle sorte (pôle + à gauche) qu'il ralentit la diffusion des cations et accélère celle des anions, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint, où cations et anions migrent à la même vitesse et où l'écart par rapport à l'électro-neutralité est très faible.

III.2.2. Deuxième exemple :



A⁻, B⁻ : anions
 X⁺ : cation

I) : compartiment le moins concentré
 II) : compartiment le plus concentré

-Schéma 3.4-

Supposons en outre que les anions soient différents dans les deux compartiments (schéma 3.4). En plus des mécanismes cités ci-dessus, un **champ diffusionnel** se crée qui tend à faire migrer les anions A⁻ vers la zone concentrée. Mais cette diffusion des anions A⁻ vers le compartiment II) est contrariée par le champ électrique, qu'elle tend d'ailleurs à accentuer. En outre la migration de ces anions pour préserver l'électro-neutralité, nécessite un ralentissement de la diffusion des X⁺ vers le compartiment I).

Si l'on considère que le compartiment concentré II), est constitué par une résine échangeuse de cations. Les anions B⁻ sont alors les groupes fonctionnels fixes de la résine (cations), c'est-à-dire que leur mobilité est nulle. L'apparition du champ électrique, dû à la diffusion des cations X⁺ et des anions A⁻, n'est donc pas compensée par la mise en mouvement des cations B⁻.

Cette différence de potentiel ainsi générée est appelée **potentiel de DONNAN**. Ce potentiel devant équilibrer le transfert diffusionnel des cations X⁺ vers l'extérieur, il est d'autant plus important que la différence de concentration est forte entre la résine et la solution.

Le potentiel de DONNAN augmente avec la concentration dans la résine, et celle-ci est d'autant plus forte que sa capacité est plus importante et que la résine est plus réticulée (donc moins gonflée).

III.4. REPRESENTATION DE L'EQUILIBRE

Soit la réaction d'échange :



où :

R : résine proprement dite ou macro-ion

M : contre-ion de la résine

AM' : électrolyte quelconque

M et M' sont les contre-ions échangeables, nous ne précisons pas davantage le signe de ces ions, la théorie étant valable aussi bien pour l'échange de cations que d'anions.

Une telle réaction peut encore s'écrire :



Nous représenterons les activités de ces ions dans leurs phases respectives en les écrivant entre crochets, et leurs concentrations molaires entre parenthèses.

La donnée numérique la plus commode pour représenter les phénomènes d'échange est la fraction équivalente ionique de chaque phase, c'est-à-dire ici, pour deux ions monovalents les grandeurs telles que :

$$x = \frac{(M)}{(M) + (M)'} \quad , \quad 3.(1)$$

relative à l'ion M dans la solution.

Plus généralement, pour un échange comportant plusieurs ions tels que M_i , de valence z_i , la fraction équivalente ionique est définie par :

$$x_i = \frac{z_i M_i}{\sum z_i M_i} \quad , \quad 3.(2)$$

La loi d'action de masse pour ce système à deux phases s'écrit

$$K = \frac{[M'_R] [M_S]}{[M_R] [M'_S]} \quad 3.(3)$$

et K est une constante ne dépendant que de la température.

Si la phase aqueuse est assez diluée, les activités des ions s'y confondent avec leurs concentrations. Dans une solution non diluée elles en sont différentes mais peuvent se trouver dans les tables de données numériques. Par contre il n'y a pas de méthode satisfaisante pour atteindre les coefficients d'activité dans la résine. L'étude expérimentale est souvent faite alors en étudiant, en fonction de la concentration, les variations du coefficient défini par :

$$K_c = \frac{(M'_R) (M_S)}{(M_R) (M'_S)} \quad 3.(4)$$

que l'on appelle coefficient de sélectivité de la résine. Bien qu'il soit variable, c'est un nombre utile à connaître, car en le déterminant pour des concentrations comparables, il permet de classer les divers ions en fonctions de leurs affinités pour une résine donnée.[2].

CHAPITRE IV
CINETIQUE DE TRANSFERT DE MATIERE
ENTRE RESINE ECHANGEES D'IONS ET
UNE SOLUTION

IV.1. GENERALITES :

Lorsqu'on met une résine en présence d'une solution contenant des contre-ions échangeables et des molécules de soluté adsorbables, les transferts qui se produisent sont des processus essentiellement diffusionnels.

En effet, l'ion ou la molécule de soluté se trouvant dans la phase liquide doit diffuser dans cette phase vers la particule solide, puis diffuser à l'intérieur de cette particule.

Les processus diffusionnels peuvent être représentés à l'aide du schéma 4.1 qui illustre des trajets possibles d'un ion venant de la solution et pénétrant dans le grain de résine, et d'un ion faisant le chemin inverse.

La vitesse de l'échange est déterminée par des phénomènes physiques de diffusion:

1. Diffusion du contre-ion à échanger dans la solution jusqu'à l'interface du grain de résine: **diffusion externe.**
2. Diffusion de ce contre-ion dans le grain jusqu'au site où il se placera : **diffusion interne.**

et un phénomène chimique :

3. réaction d'échange. [2]

Le passage des ions à travers l'interface séparant le grain de la solution est généralement suffisamment rapide pour ne pas intervenir dans la vitesse globale d'échange d'ions.
[11]

diffusion au sein d'une
particule

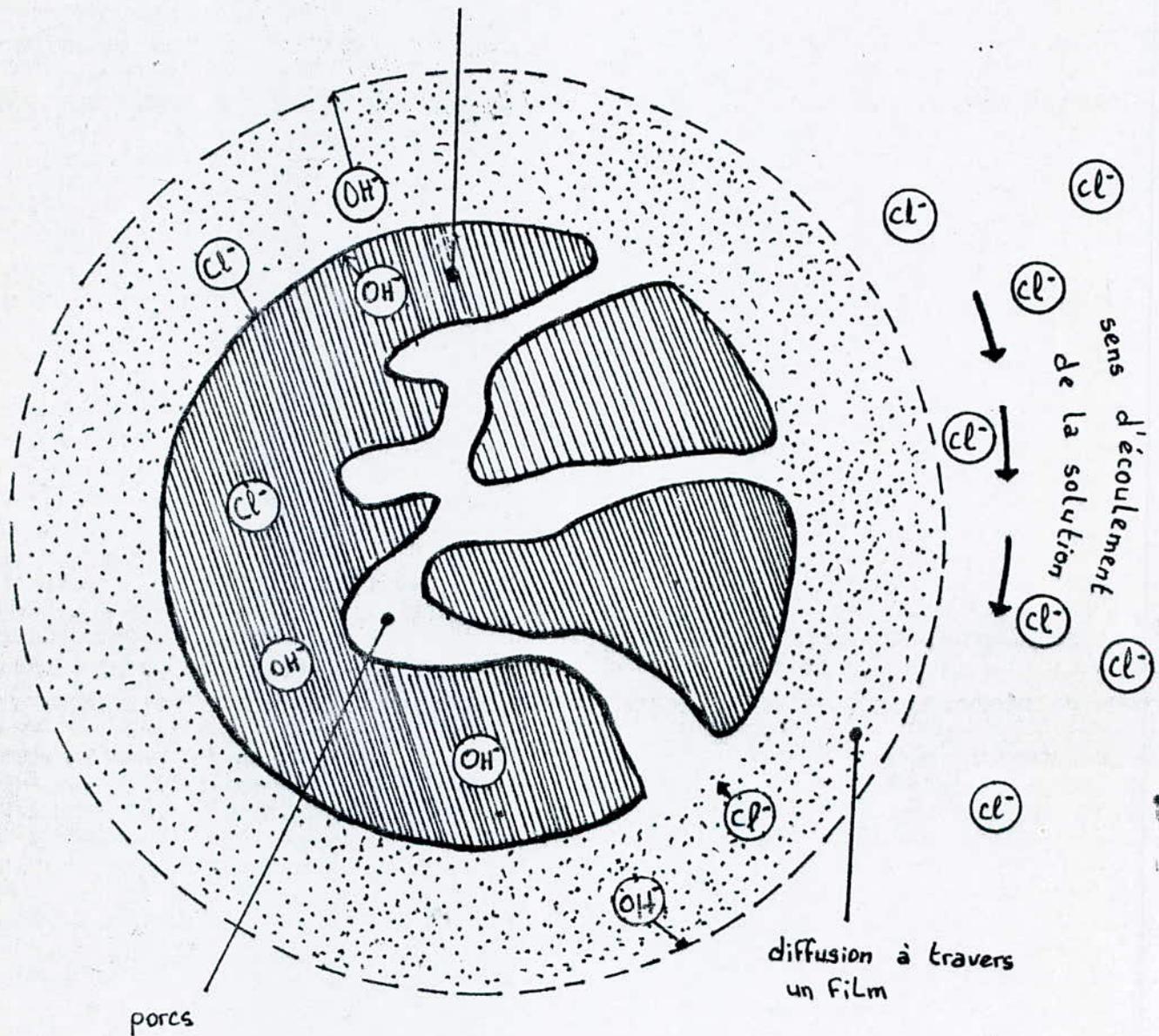


schéma 4.1. : PHENOMENES DE DIFFUSIONS EN ECHANGE D'IONS

IV.2. TRANSFERT DANS LE FILM OU DIFFUSION EXTERNE

IV.2.1. Modèle du film

On suppose que la particule de résine est entourée d'un film stagnant de solution, au travers duquel diffuseront les contre-ions de la solution, en y établissant un gradient de concentration.

Ce mode de raisonnement introduit par NERNST est classique dans l'étude de la diffusion; il suppose que :

Le film possède une épaisseur δ constante.

Il est défini de telle sorte que 95% du gradient de concentration de la solution en contre-ions échangeables s'y trouvent inclus. C'est-à-dire qu'au delà du film, la concentration de la solution est homogène.

Le transfert des contre-ions peut donc être caractérisé par l'épaisseur du film et un coefficient de diffusion D .

Le flux molaire de transfert d'ions peut être décrit par la première loi de PICK : [12]

$$J_i = -D_i \text{ grad } C_i \quad 4.(1)$$

avec:

J_i : flux molaire de l'ion i (moles/sec.cm²).

C_i : concentration de l'ion i (moles /cm³).

D_i : coefficient de diffusion de l'ion i (cm²/sec).

Et les hypothèses les plus simples consistent à supposer que D_i est constant et indépendant de C_i et que le gradient de C_i est linéaire, de sorte que :

$$\text{grad } C_i = - \frac{\Delta C_i}{\delta} \quad 4.(2)$$

où C_i est la différence entre la concentration au sein de la solution et celle à l'interface avec la résine. (schéma 4.2)

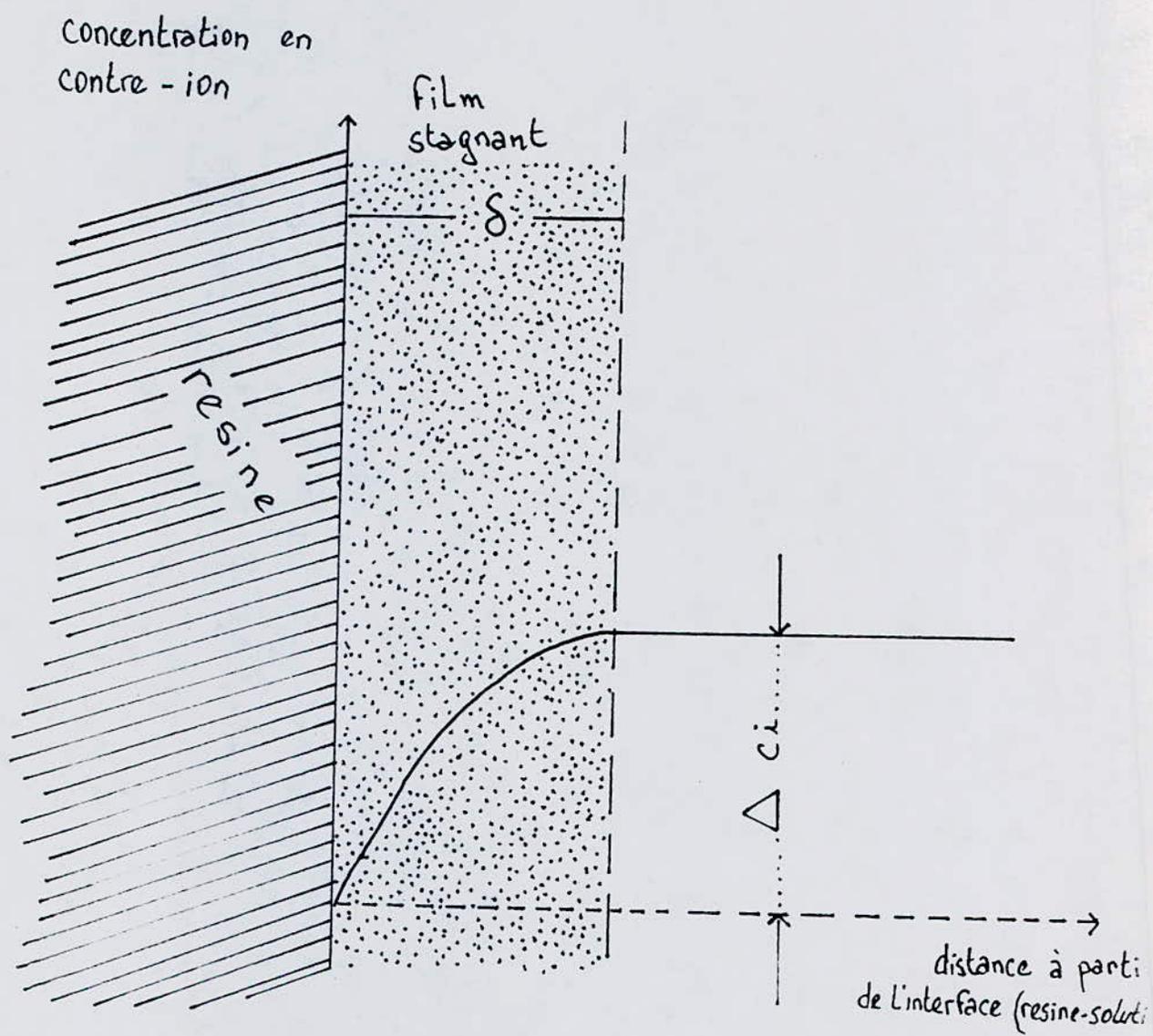


schéma 4.2 : PROFIL DE CONCENTRATION

IV.2.2. Coefficient de transfert de matière :

L'épaisseur du film est une notion conceptuellement commode qui permet en particulier de bien saisir qualitativement l'effet des facteurs de fonctionnement sur la cinétique d'échange. Cependant, c'est une quantité fictive, non accessible à la mesure, tout au moins en ce qui concerne notre étude. Par conséquent, nous caractériserons le transfert de matière dans le film par un coefficient de transfert de matière k_f défini par :

$$J_i = k_f C_i \quad 4.(3)$$

En comparant les équations 4(1), 4(2) et 4(3), on obtient:

$$k_f = \frac{D_i}{\delta} \quad 4.(4)$$

k_f : coefficient de transfert de matière dans le film (cm/sec).

Pour évaluer ce coefficient, on peut alors se rapporter aux corrélations concernant le transfert de matière entre un liquide et une particule sphérique :

$$Sh = 2 + A Re^n Sc^{0.33} \quad 4.(5)$$

avec : $A = 0.60$ $n = 0.50$ (RANZ - MARSHALL)
 $A = 0.37$ $n = 0.60$ (HELFFERICH)

$$Sh = \frac{k_f d}{D} \quad \text{nombre de Sherwood}$$

$$Re = \frac{u d}{\nu} \quad \text{nombre de Reynolds}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad \text{nombre de Schmidt}$$

d : diamètre de la particule (cm)

ν : viscosité cinématique (cm²/sec)

u : vitesse d'écoulement (cm/sec)

IV. 2.3. Flux diffusionnel et flux électrique :

La diffusion d'ions de mobilités différentes engendre un champ électrique qui accélère les ions lents et ralentit les ions rapides. Le flux de transfert est alors la somme d'un flux diffusionnel :

$$J_d = - D_i \text{ grad } C_i \quad 4.(6)$$

et d'un flux électrique :

$$J_{\text{él}} = - \mu_i C_i \text{ grad } E \quad 4.(7)$$

avec :

μ_i : mobilité de l'ion i ($\text{cm}^2/\text{sec.Volt}$)
 grad E : gradient du potentiel électrique (Volt/cm)

En solution idéale, la mobilité μ_i est reliée à la diffusivité D_i par la relation de NERNST-EINSTEIN :

$$\mu_i = \frac{D_i F}{R T}$$

F : constante de Faraday ;
 R : constante des gaz parfaits
 T : Température absolue.(K)

Le flux global de l'ion i est donc donné par la somme 4(6) + 4(7):

$$J_i = J_d + J_{\text{él}} = - D_i \left[\text{grad } C_i + \frac{C_i F}{R T} \text{ grad } E \right] \quad 4.(9)$$

(relation de NERNST-PLANCK)

IV.3. TRANSFERT DANS LE GRAIN OU DIFFUSION INTERNE

On considère la particule comme une sphère solide, homogène, de rayon r . L'équation de diffusion est donnée par la deuxième loi de FICK :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] \quad 4.(10)$$

IV. 4. REACTION D'ECHANGE [1]

Cette étape est pratiquement instantanée et elle n'est pas déterminante dans la vitesse d'échange.

La cinétique des transferts solution - résine est donc une cinétique diffusionnelle. Le mécanisme déterminant c'est à dire le plus lent, est soit la diffusion dans les grains, soit la diffusion dans un film fictif entourant la particule.

CHAPITRE V

TECHNIQUES DE MISE EN OEUVRE DES RESINES

V.1. PRESENTATION DES RESINES UTILISEES

Il s'agit de trois résines anioniques :

- Amberlite IRA 410
- Amberlite IRA 420
- L.T.P (Laboratoire des Techniques des Polymères, HCR)

V.1.1. Amberlite IRA 410 :

C'est une résine anionique fortement basique, de type polystyrène ammonium quaternaire de forme sphérique, résistant aux acides, livrée sous forme chlorure.

V.1.2. Amberlite IRA 420 :

C'est une résine anionique de même type que la précédente, disponible à l'UDTS, où elle est utilisée pour la déminéralisation de l'eau, en complément d'une résine cationique: l'Amberlite IR 120, formant ainsi un lit mixte.

Le cycle de fonctionnement du mélange des deux résines est de six mois, à la fin de cette durée, l'échangeur épuisé est remplacé par un nouvel échangeur frais, délivré par le fournisseur de l'appareil de déminéralisation.

V.1.3. L.T.P :

C'est une résine anionique synthétisée au Laboratoire des Techniques des polymères.

Elle est fortement basique de type ammonium quaternaire, préparée sous forme chlorure.

V.2. METHODES EMPLOYEES :

Selon les applications auxquelles sont destinées les résines, elles peuvent être utilisées soit :

- en lots discontinus : opération en "batch".
- en continu : opération en colonne.

V.2.1. OPERATION EN BATCH :

Durant cette opération, la résine est simplement agitée mécaniquement dans un récipient adéquat (exemple bûcher) contenant la solution à traiter.

A la fin de la réaction, la solution est séparée de la résine par filtration ou décantation. Après cela, la résine est transférée vers une colonne en vue d'être régénérée.[17]

V.2.2. OPERATION EN COLONNE :

Dans la majorité des applications la résine est disposée en colonne sur laquelle on réalise par percolation continue des échanges.

La solution rencontre à mesure qu'elle s'appauvrit une résine de plus en plus active, dans le sens de circulation du liquide, on trouve une zone d'échange précédée d'une zone de résine vierge et suivie d'une zone de résine usée (schéma 5.1). Cette zone d'échange avance en faisant percoler la solution contenant l'ion M' échangeable contre l'ion M de la résine RM au sommet d'une colonne.

Les premières couches de la résine se chargent peu à peu en M' . Quand elles sont saturées, un profil stationnaire de concentration constituant la zone d'échange (schéma 5.2) [18] s'établit. Il progresse en arrière du front de la solution et le liquide qui s'écoule de la colonne ne contient plus que des ions M .

Quand la zone d'échange approche des dernières couches de résine, les premières traces d'ions M' sortent de la colonne.

L'effluent est recueilli par fractions égales dans des tubes à essai à des débits faibles et constants.

L'analyse en ion à fixer de ces différentes fractions permet de tracer des courbes de fixation ou courbes de percée.[2]

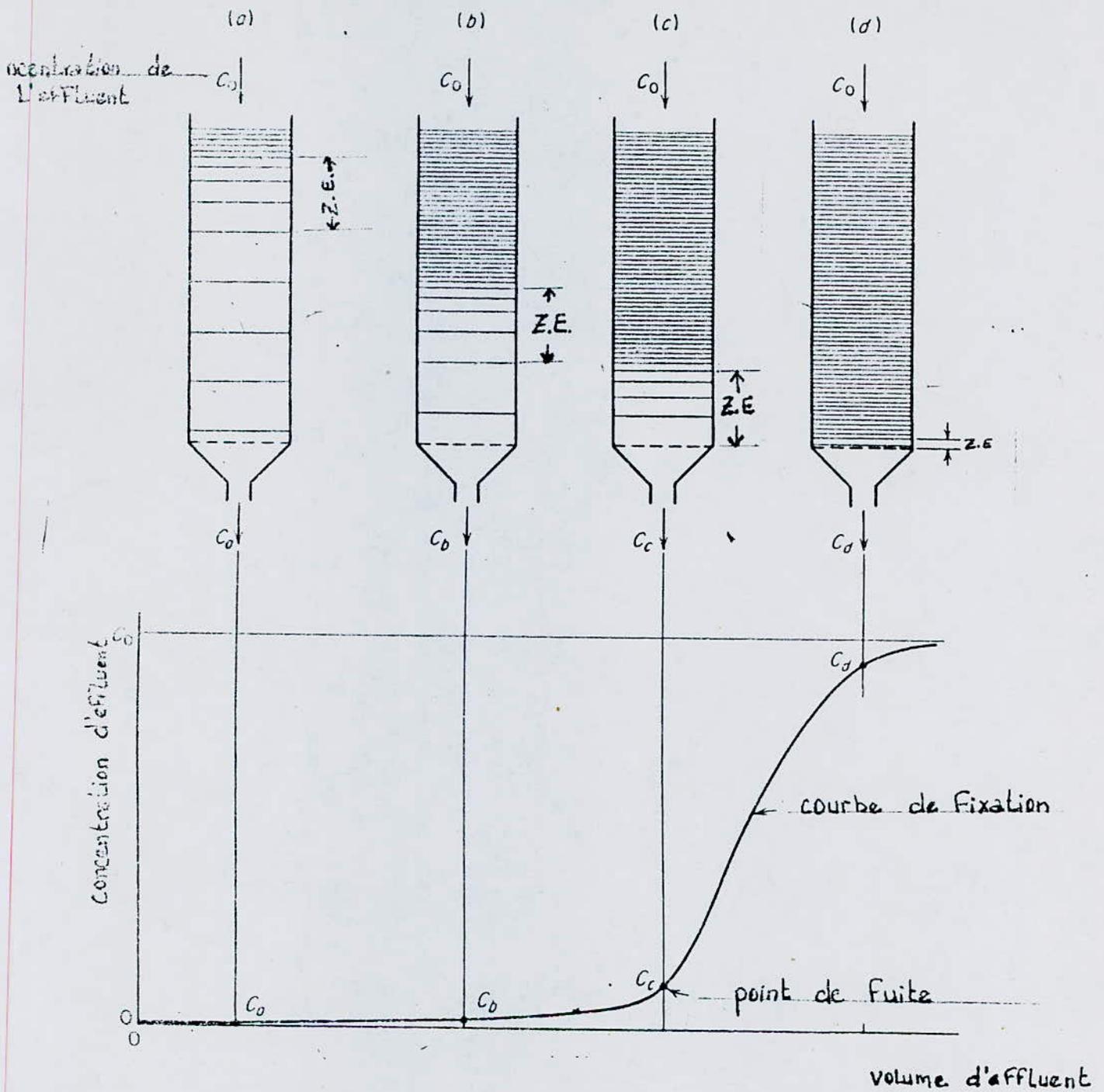
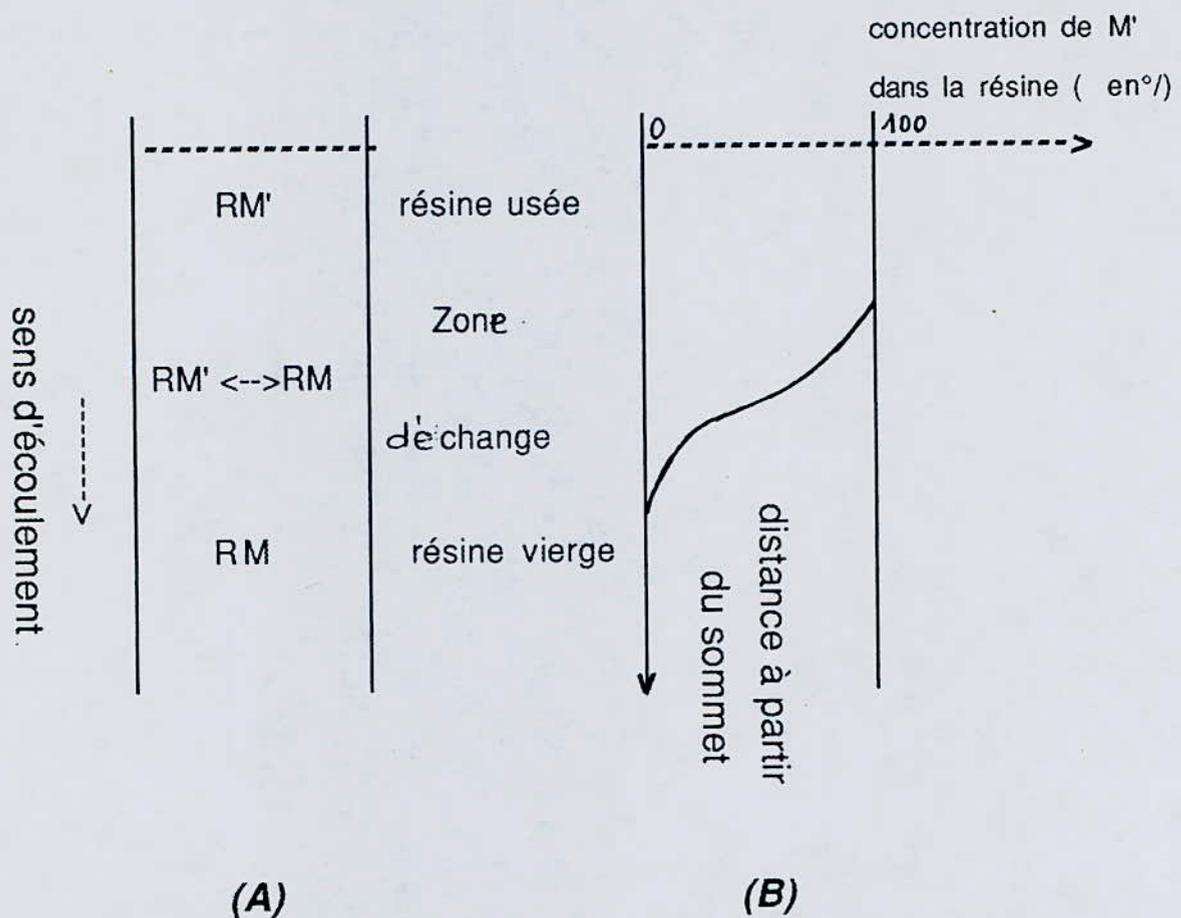


schéma 5.1. : ZONE D'ÉCHANGE ET COURBE DE FIXATION

* Z.E. : Zone d'échange



(A)
(B)
schéma 5.2

composition d'une colonne de résine (A)

et profil des concentration (B)

V.3. CALCUL DE LA CAPACITE D'ECHANGE DE LA RESINE : [18]

Il s'agit de déterminer ici la valeur de la capacité utile de la résine que l'on note q_i .

Celle-ci peut varier d'un essai à un autre si les conditions opératoires de l'échange (débit différent, hauteur du lit...) varient.

Pour ce calcul, on commence par déterminer la quantité fixée par le lit de résine durant l'essai considéré, notons cette quantité par q_i .

En se basant sur la concentration C de chaque espèce ionique dans l'effluent on peut déterminer la valeur de q_i en faisant un bilan de masse pour l'ion considéré.

Pour un volume dv , on a :

$$\boxed{dq_i = (C_0 - C) dv} \quad 5.(1)$$

où C_0 est la concentration de l'ion dans l'alimentation.

Etant donné que la fixation s'arrête une fois que la résine est saturée, la valeur de q_i s'obtient en intégrant l'équation 5(1).

$$q_i = \int_0^{V_s} (C_0 - C) dv \quad 5.(2)$$

V_s : volume de saturation

Si on développe l'équation 5(2) on obtient :

$$q_i = C_0 V_s - \int_0^{V_s} C dv \quad 5.(3)$$

la valeur de $\int_0^{V_s} C dv$ représente la quantité sortie dans l'effluent de volume V_s ; notons cette quantité par q_s :

$$q_s = \int_0^{V_s} C dv \quad 5.(4)$$

on remarque que pour un volume inférieur au volume de fuite V_f , la concentration dans l'effluent est nulle. (schéma 5.2) donc :

$$q_s = \int_{V_f}^{V_s} C dv \quad 5.(5)$$

La valeur de q_s peut être déterminée numériquement à partir de la courbe de fixation $C=f(v)$ et en utilisant la méthode d'intégration de SIMPSON :

$$q_s = \frac{h}{2} [C_f + 2 \sum_{i=1}^{n-1} C_i + C_s] \quad 5.(6)$$

h : pas d'intégration

$$n = \frac{v_s - v_f}{h} \quad 5.(7)$$

C_i : concentration de l'ion considéré dans l'effluent correspondant au volume v_i tel que :

$$v_i = v_f + ih$$

Ayant la valeur de q_s , on peut avoir accès à celle de q_f :

$$q_f = C_0 v_s - q_s \quad 5.(8)$$

Ainsi, on définit la capacité utile, cu , de la résine comme étant la quantité d'ions fixée par une unité de quantité de résine sèche:

$$cu = q_f / g \text{ de résine sèche} \quad 5.(9)$$

V.4. REGENERATION :

Un échangeur d'ions chargé, totalement ou en majeure partie, d'ions étrangers, et qui n'est plus en mesure de remplir son rôle, doit être régénéré, c'est-à-dire débarrassé des ions étrangers qu'il a fixés et ramenés à sa forme de départ.

V.4.1. Régénération d'un échangeur anionique

Réaction d'échange :



Régénération : elle consiste à faire passer à travers la colonne soit une solution concentrée soit de NaOH soit de NH_4OH

V.4.2. Régénération d'un échangeur cationique

Réaction d'échange:



Régénération : dans la cas de l'échangeur cationique la régénération se fait par le passage soit d'une solution de NaCl, soit d'une solution de HCl ou encore de H₂SO₄. [20]

V.4.3. Régénération d'un échangeur à lit mixte

Dans l'échangeur à lit mixte, on emploie un mélange de résines cationique et anionique. L'eau qui percole à travers l'échangeur, est en un seul passage, débarrassée à la fois de ses cations et de ses anions.

Il n'est pas possible de régénérer l'échangeur dans le lit mixte même. Il faudrait pour cela une séparation des deux résines dans l'espace. Ce résultat est obtenu au moyen d'un courant d'eau introduit à la partie inférieure.

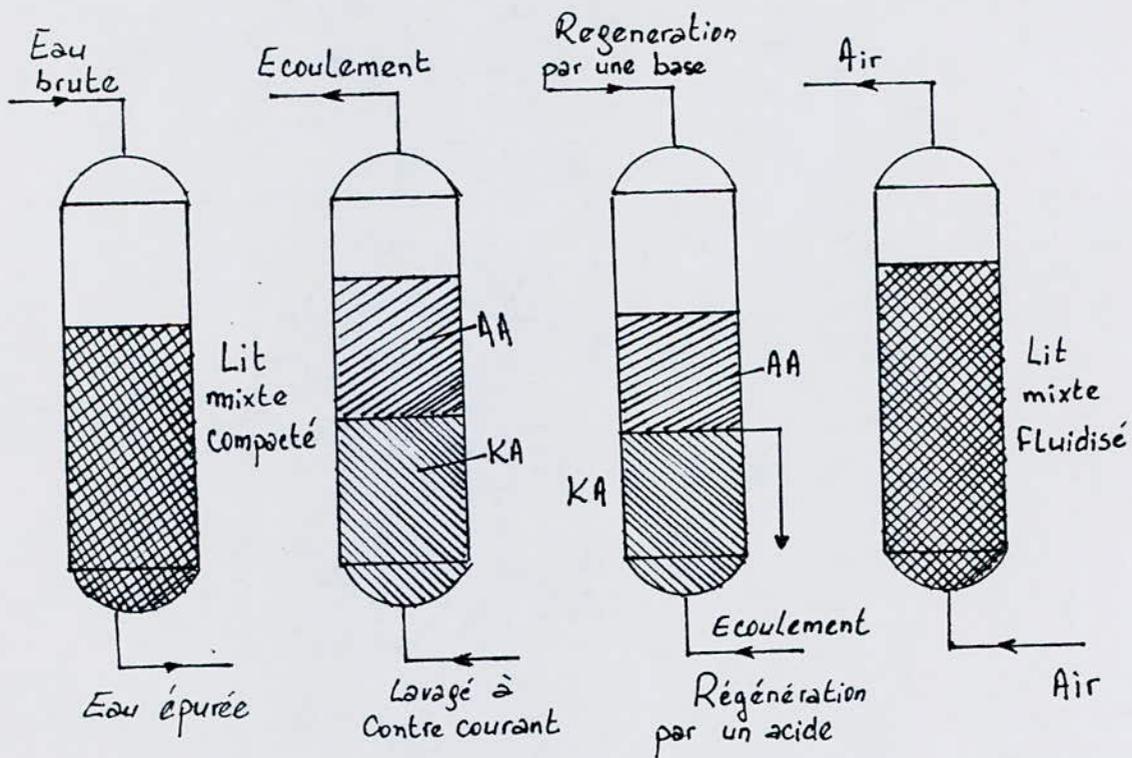
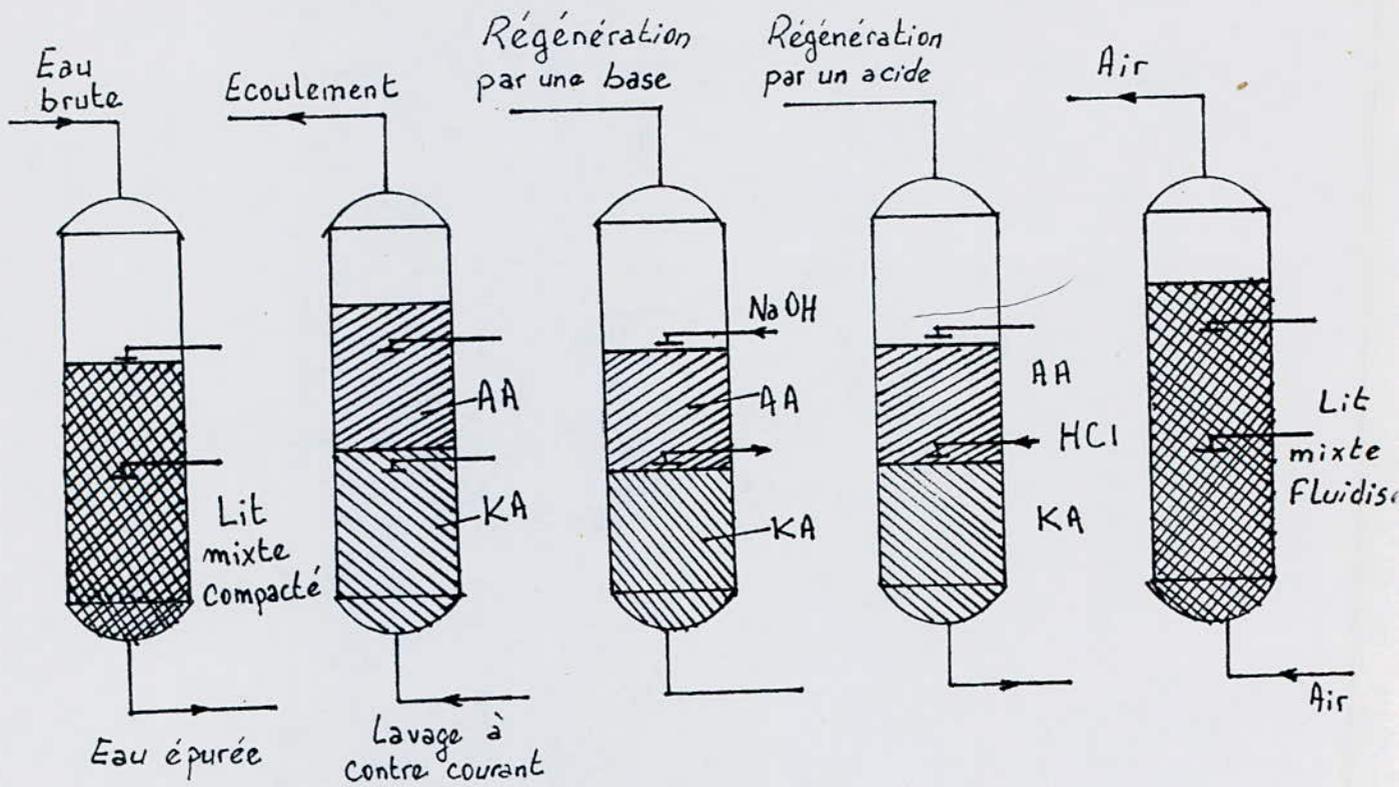
Les résines sont alors animées d'un mouvement tourbillonnant, elles sont maintenues en suspension, et se séparent alors selon leur poids spécifique.

A la décantation, les résines cationiques, plus lourdes, se déposent en premier au fond, et les résines anioniques plus légères se déposent en couches au dessus.

Une condition préalable pour le succès de l'opération est, naturellement que les poids spécifiques des deux résines soient suffisamment différents. Cette stratification est favorisée particulièrement par l'emploi de résines anioniques macroporeuses plus légères.

La ligne de séparation des deux résines doit être nettement visible. Les deux résines sont ensuite régénérées de la manière indiquée sur le schéma 5.3.

Lorsque la régénération est terminée, et après lavage des résines, on injecte de l'air à la base, ce qui mélange à nouveau les résines; celles-ci sont alors prêtes pour un nouveau cycle d'échange [21]



CYCLE DE REGENERATION D'UN ECHANGEUR A LIT MIXTE POUR
 REGENERATION SEPARÉE ET REGENERATION SIMULTANÉE

CHAPITRE VI DENITRIFICATION

GENERALITES :

Quand les eaux résiduaires industrielles ne sont pas épurées avant rejet dans le milieu naturel, l'altération de ce dernier et les déséquilibres qui s'y produisent ont non seulement des effets immédiats sur les utilisations de l'eau, mais aussi des effets à long terme, parfois irréversibles (dégradation de certaines nappes). Les degrés de traitement doivent être tels que l'effluent n'altère pas l'état du milieu récepteur dans une mesure incompatible avec les exigences de l'hygiène et de la salubrité publique et d'une façon générale, avec les exigences des diverses utilisations ou activités (alimentation en eau des hommes et des animaux, utilisation agricole ou industriel). [22]

Depuis une vingtaine d'années environ, on signale la présence dans beaucoup d'eaux souterraines de nitrates en concentrations importantes. Face aux dangers que présentent cet élément dans les eaux pour la santé, l'Organisation Mondiale de la Santé considère comme acceptable une eau contenant moins de 100 mg/l de nitrates.

VI.1. EFFETS DES NITRATES :

VI.1.1. Environnement :

Les différents apports de nitrates aboutissent à une augmentation lente mais irréversible de leur taux dans les eaux souterraines. En effet, les nitrates ne sont pas transformés lors de leur migration vers les nappes et le problème des nitrates risque donc de se poser de manière encore plus aiguë dans les années à venir, dans le cas où les drainage agricoles débouchent sur des puits perdus injectant directement dans les nappes les eaux chargées collectées en surface.

VI.1.2. Santé :

Chez les nourrissons (moins de 3 mois), souffrant de malnutrition chronique et en particulier de carence en vitamine C, la présence de nitrates dans l'eau peut entraîner la méthémoglobinémie.

Il s'agit d'une fixation de nitrites au niveau de l'hémoglobine sanguine qui se transforme en méthémoglobine, inhibant l'absorption de l'oxygène et l'élimination du CO₂.

Les nitrates en fortes concentrations peuvent donner lieu à la formation de nitrosamines chez les personnes qui ont une faible acidité gastrique. Ces nitrosamines auraient des effets cancérigènes et mutagènes, mais il y a malheureusement encore peu d'informations à ce sujet. [23]

VI.2. TECHNIQUES D'ELIMINATION DES NITRATES

Les nitrates ne pouvant être ni précipités, ni complexés, d'autres techniques ont été mises au point :

. Technique biologique : La dénitrification biologique et le résultat d'utilisation des nitrates comme source d'énergie par des bactéries sur un support carbone pouvant être soit de l'alcool éthylique soit de l'acide acétique.[24]

. Technique physico-chimique : échange ionique ou utilise des résines anioniques fortement basiques, ammonium quaternaire.

La réaction d'échange est :



. Techniques des membranes : exemple : osmose inverse.

. Combinaison : échange ionique / dénitrification biologique: les nitrates sont éliminés par échange ionique, et la régénération de la charge de résine est conduite dans un circuit fermé à travers un réacteur biologique de dénitrification.[25]

CHAPITRE VII

CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

VII.1. PRINCIPE

La chromatographie ionique est l'ensemble des techniques chromatographiques qui permettent l'analyse des espèces ioniques ou ionisables.

Elle est entrée dans le domaine de la chromatographie liquide à haute performance grâce aux progrès simultanés dans la technologie et dans les phases stationnaires. [26]

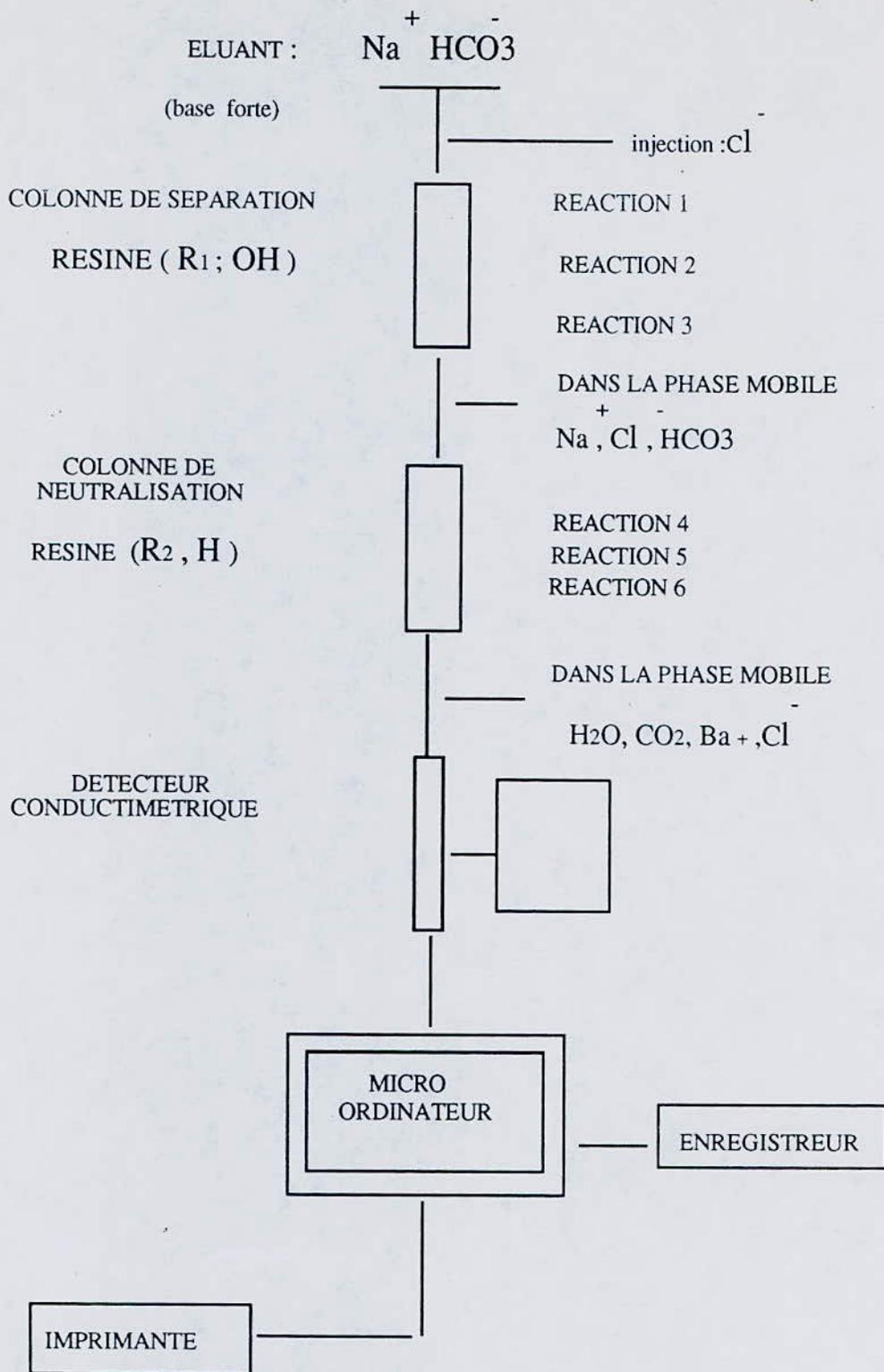
La chromatographie ionique, telle qu'elle a été définie à ses débuts [1965] se distingue de la chromatographie liquide par l'utilisation d'un échangeur d'ion placé après la colonne de séparation, il rend ainsi possible la détection des ions à doser. [27]

Plusieurs mécanismes de séparation et de modes de détection ont été mis au point. Pour notre part, il s'agit du couplage de la détection conductimétrique avec les séparations sur résines échangeuses d'ions comportant des groupements fonctionnels qui diffèrent suivant que les espèces ioniques à analyser sont des anions ou des cations. [28]

L'échantillon à analyser passe successivement par deux colonnes, la première est appelée "colonne de séparation" la deuxième "colonne de neutralisation".

Un détecteur conductimétrique particulièrement bien adapté pour la détection des ions avec grande sensibilité pour la détection des ions avec grande sensibilité (voisine de 10^{-8} g/ml), est placé à la sortie de la seconde colonne.

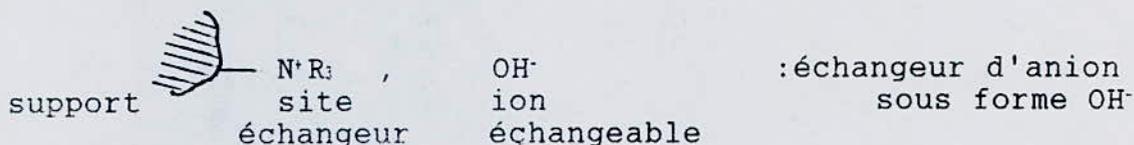
Les résultats de l'analyse (temps de rétention, surfaces des pics) sont donnés au moyen d'un Micro-ordinateur directement relié au détecteur.



SCHEMA 7, 1 : **PRINCIPE DE SEPARATION DES ANIONS
PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE**

VII.2. CAS DE L'ANALYSE DES ANIONS

La séparation d'un mélange d'anions se fait par élution sur un support de fine granulométrie portant des groupements échangeurs forts.

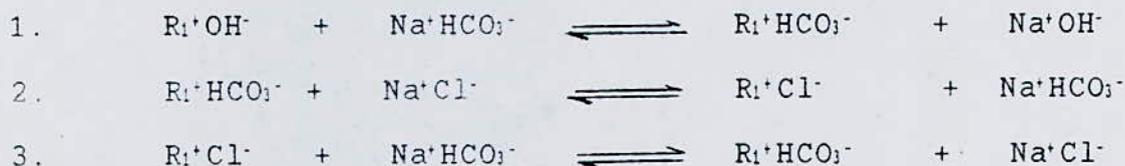


La phase éluante est une solution aqueuse d'un ion susceptible de se fixer sur la colonne. L'ion éluant, qui passe en permanence, est choisi avec une affinité pour la résine généralement inférieure à celle des ions à séparer.

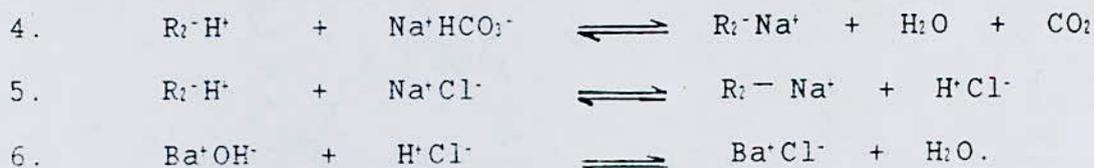
Exemple : cas de l'ion Cl^- (schéma 7.1)

Après introduction de l'échantillon sur la colonne, a lieu la réaction de permutation par élution au moyen d'une base forte: $NaHCO_3$, sur un échangeur d'anions sous forme OH^- .

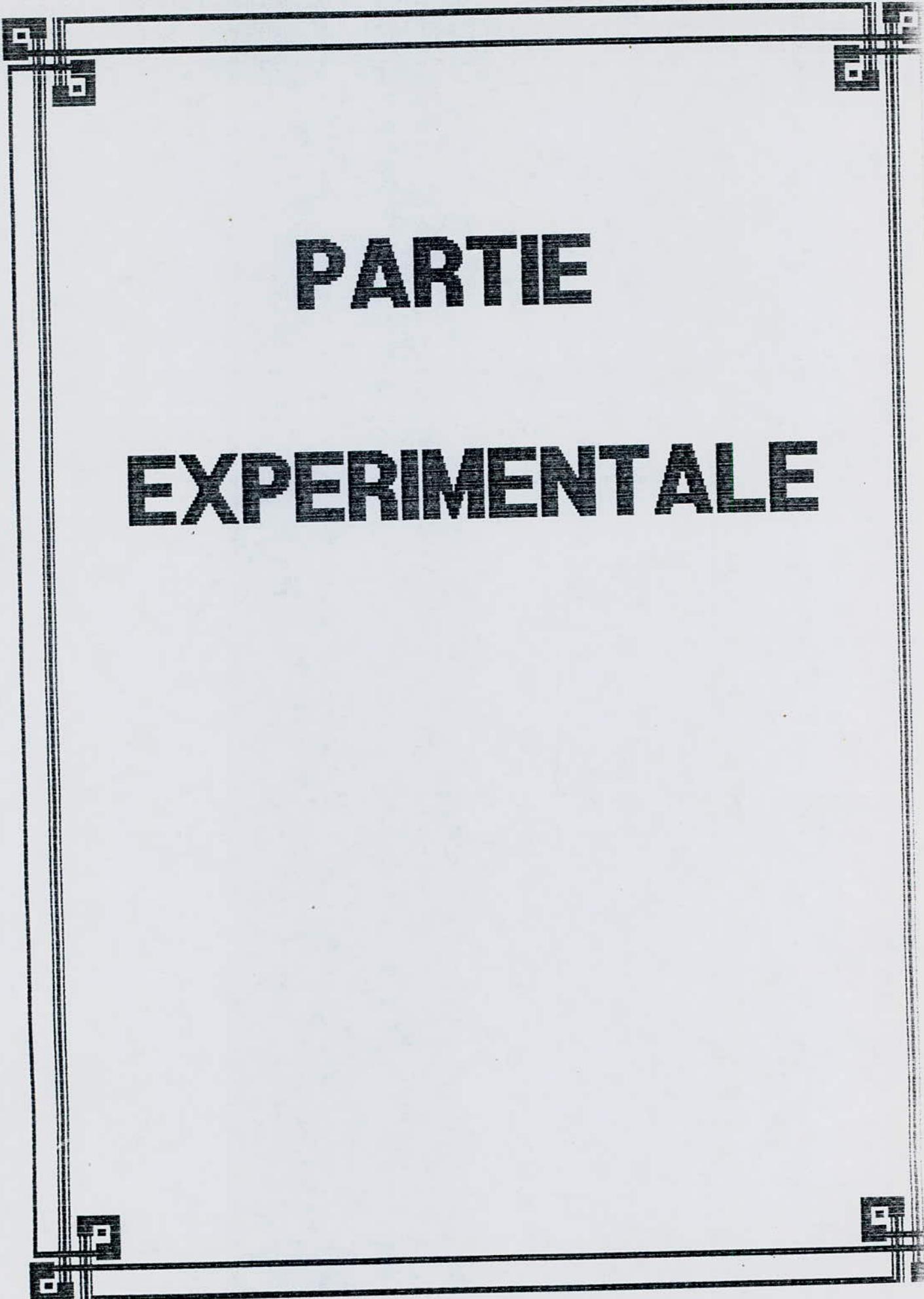
Les réactions d'échange suivantes ont alors lieu :



En sortie de colonne, nous avons : Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , la neutralisation a lieu ensuite :

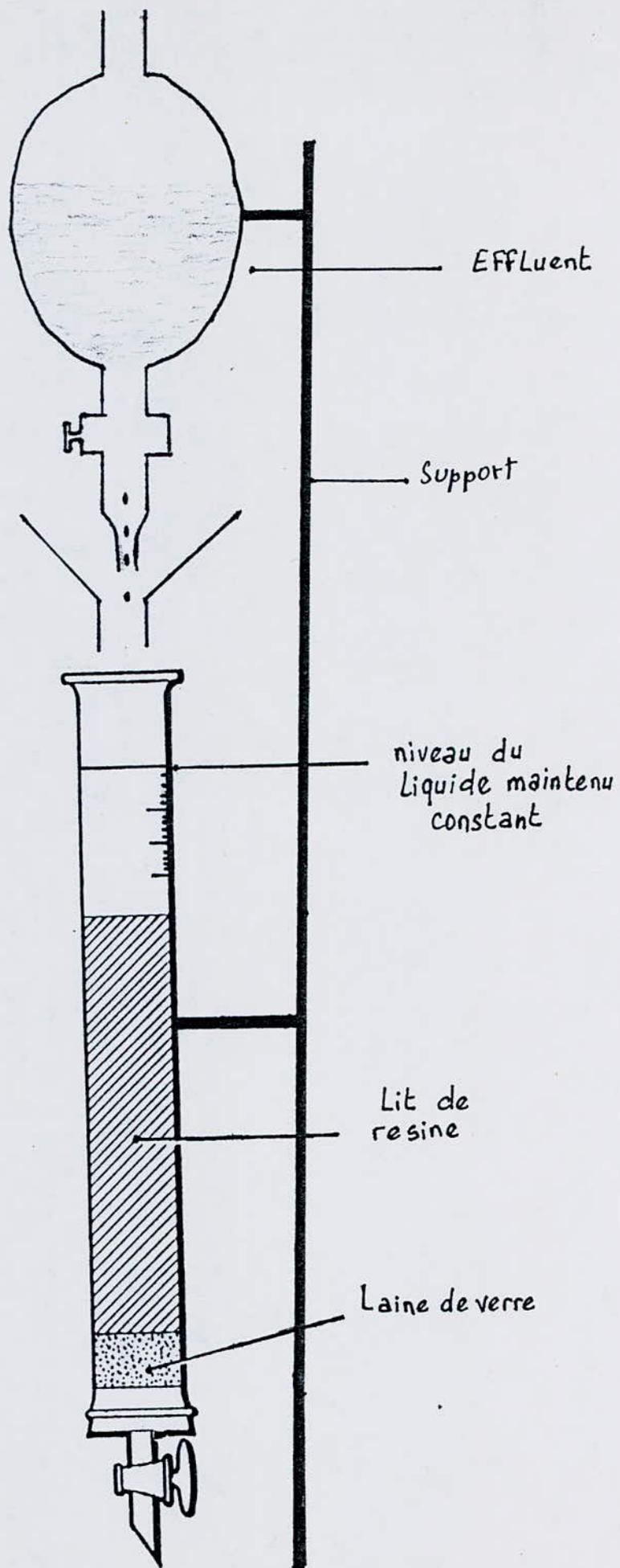


Les réactions 4 et 5 sont simultanées.[28]



PARTIE

EXPERIMENTALE



- SCHEMA DU MONTAGE -

1. DETERMINATION DE LA COMPOSITION ET DU PH DE L'EFFLUENT

1.1. Matières en suspension:

Méthode d'analyse : spectrophotométrie

Appareil : spectrophotomètre modèle DR/2000 HACH

Principe :

C'est une méthode simple et directe qui ne nécessite ni filtration, ni séchage, ni pesée comme dans la méthode gravimétrique. L'appareil est étalonné à l'aide d'eau désionisée à une longueur d'onde de 810 nm, ce qui (correspond à 0,0 mg/l de M.E.S). Le résultat de l'analyse est ensuite affiché en concentration (mg/l).

Résultat :

L'effluent contient 4,5 mg/l de M.E.S.

1.2. Espèces ioniques en présence: (minérales)

Méthode d'analyse : chromatographie ionique

Appareil : chromatographe de type Dionex série 2000

i:

- colonne anionique AS4A
- colonne cationique CS1
- détecteur universel d'ions.

Mode opératoire:

. Une série de 5 solutions standard est préparée :

Ces solutions contiennent chacune tous les ions à analyser, mais en concentrations différentes : 2 mg/l, 4 mg/l, 8 mg/l, 10 mg/l, et 20 mg/l.

. Les différents ions sont identifiables à partir de leur temps de rétention.

. Pour chaque ion une droite d'étalonnage est tracée, représentant la variation de la surface des pics en fonction de la concentration. (voir annexe)

. A partir de ces courbes, les concentrations inconnues peuvent être déterminées, chaque ion étant considéré séparément.

Résultats expérimentaux :

Espèces ioniques	Equation de la courbe d'étalonnage	coefficient de corrélation	concentration (mg/l)
Anions			
F ⁻	$y=19186x-15884$	0.9997	3749
NO ₃ ⁻	$y= 8045x- 5509$	0.9995	12209
Cl ⁻	$y=17107x-18842$	0.9978	388
SO ₄ ⁻²	$y=10648x- 9008$	0.9998	7137
Cations			
K ⁺	$y=13102x-165262$	0.9993	371
Na ⁺	$y=26155x-166464$	0.9991	1301
NH ₄ ⁺	$y=18547x+ 34364$	0.9887	117

1.3. PH:

méthode : pHmétrie
 Appareil : TACUSSEL mini 80
 Résultat : pH =1,22

2. TECHNIQUES GENERALES DES COLONNES

2.1. Dimensions :

Les trois colonnes utilisées sont identiques. Chacune d'entre elles consiste en un tube de verre de 30 cm de long, de diamètre externe égal à 1 cm, et 0.9 cm de diamètre interne. [] Il est avantageux d'avoir une calibration simple du volume; ainsi la notion de "bed volume" ou "BV" est fréquemment utilisée: c'est le volume occupé par le lit de résine dans la colonne remplie d'eau.

2.2. Remplissage :

Avant de charger les colonnes, s'assurer que :

- les résines sont bien hydratées (dans un bêcher d'eau désionisée (D.I))

- et que les colonnes contiennent déjà un peu d'eau D.I.

Verser ensuite les résines dans les colonnes.

2.3. Conditionnement :

Lorsque la résine est sous la forme ionique désirée, le seul conditionnement nécessaire après le remplissage de la colonne est le gonflement à l'eau D.I. Cependant dans notre cas, les résines sont sous forme initiale chlorure.

L'effluent contenant également des ions Cl^- , il s'imposait donc de procéder à un changement de forme ionique : le remplacement des ions Cl^- dans les résines par des ions OH^- provenant du passage d'une solution de soude ($NaOH$ 2N)

2.4. Débit de fonctionnement :

Les résines étant correctement placées dans les colonnes (bien tassées, absence de bulles d'air) sous la forme ionique requise, le bed volume peut alors être déterminé par l'expression :

$$BV = (d_i/2)^2 h$$

où : d_i représente le diamètre intérieur de la colonne et h la hauteur du lit de résine exprimés tous les deux en cm).

La gamme de débits pouvant être utilisés est calculée à partir de la relation :

$$Q = (0.1 - 0.2) BV$$

où Q est exprimé en ml/mn.

On obtient ainsi pour chaque résine un BV et donc une gamme de débits (tableau 2.1)

résine	IRA 410	IRA 420	L.T.P
h (cm)	8.10	9.40	9.40
BV (ml)	5.10	6.00	6.00
gamme de débits (ml/mm)	0.5-1.0	0.6-1.2	0.6-1.2

Tableau 2.1 : Débits de fonctionnement

D'après les résultats du tableau 2.1, l'intervalle de débits qui convient au fonctionnement des trois résines en même temps est l'intervalle [0.6-1.0] ml/mn.

2.5. Régénération :

Volume du régénérant : $V_2 = 385$ ml/100 ml de résine humide.
 Gamme de débits : $Q_2 = (0.05-0.10)BV/mn$.

Ces conditions sont valables dans le cas de résines anioniques fortement basiques, dont le régénérant est NaOH 2N.

résine	IRA 410	IRA 420	L.T.P
BV (ml)	5.10	6.00	6.00
V_2 (ml)	19.6	23.0	23.0
gamme de débits (ml/mm)	0.25-0.51	0.30-0.60	0.30-0.60

Tableau 2.2.:Volumes et débits du régénérant

2.6. LAVAGE :

Il se fait à l'eau désionisée. Le premier BV d'eau de lavage doit être au même débit que celui du régénérant, et par la suite, égal environ au double de ce dernier. Quant au volume, il doit être de 10 BV.

résine	IRA 410	IRA 420	L.T.P
BV (ml)	5.10	6.00	6.00
V _t (ml)	51	60	60

Tableau 2.3 : Volumes de lavage.

3. CAPACITES D'ECHANGE TOTALES

3.1. Séparation de l'échangeur mixte

Les deux résines IR 120 et IRA 420 étant sous la forme d'un mélange unicolore, elles ne sont pas différenciables. Il nous a donc fallu procéder à leur séparation de la manière suivante :

Le mélange est mis dans un bécher d'eau D.I pendant un temps supérieur à 10 heures pour atteindre le gonflement maximum, puis il est placé dans une colonne, dans laquelle on fait percoler une solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$).

Une partie des grains de résine se colore en violet foncé, l'autre reste inchangée (orange).

La coloration des grains en violet foncé correspond à la fixation des ions MnO_4^- sur la résine anionique : l'IRA 420. Les grains de résine orange, correspondent quant à eux à la résine cationique : l'IR 120.

La séparation grain par grain est à présent possible.

3.2. Préparation des résines:

Afin d'étudier le comportement des trois résines vis à vis de l'effluent, il a fallu fixer des conditions opératoires identiques pour les trois colonnes :

- la quantité de résine.
- la forme ionique. (même régénérant)
- le débit du régénérant
- le débit de l'effluent

Les trois résines sont mises à l'étuve sous vide pendant six heures, puis placées dans un dessiccateur durant une heure et demie, afin de d'éliminer toutes traces d'humidité.

La quantité de résine sèche est fixée à 1,36 g.

Les résines sont ensuite placées dans les colonnes et y gonflent pendant une durée de 10 heures.

Les résines qui sont sous forme Cl^- sont prêtes pour un premier cycle de fonctionnement.

3.3. Détermination des capacités d'échange totales:

Mode opératoire :

. On fait passer une solution de NaOH sur les trois résines, cette solution dont la concentration doit être faible, a été préparée à une normalité de $N_B = 0.1$

. Une fois que les résines sont saturées en ions OH^- provenant de la solution précédente, on titre une solution de HCl de même normalité ($N_A = 0.1$).

. Le nombre d'équivalents d'ions fixés est calculé pour chacune des trois résines de la façon suivante :

$$\text{nombre d'équivalents fixés} = V_B N_B - V_A N_A$$

V_B et V_A étant les volumes de base et d'acide respectivement.

. La capacité d'échange totale C est obtenue en divisant le nombre d'équivalents d'ions fixés par la masse de résine sèche ($m = 1,36$ g).

$$C = (N_B V_B - N_A V_A) / m$$

C est exprimée en meq/g de résine sèche.

Résultats expérimentaux :

Résine	C meq/g de résine sèche
IRA 410	2.89
IRA 420	2.05
LTP	2.78

- Tableau 3.1 -

4. PRICIPALES CARACTERISTIQUES DES RESINES UTILISEES [30]

Le résumé des principales caractéristiques des trois résines IRA 410, IRA 420 et LTP est représenté par le tableau 4:

Résine	IRA 410	IRA 420	L.T.P.
type	Echangeur Anionique	Echangeur Anionique	Echangeur Anionique
Groupement actif	Ammonium quaternaire	Ammonium quaternaire	Ammonium quaternaire
Aspect physique forme à la livraison	bille Cl	bille Cl	bille Cl
Capacité d'échange totale meq/g résine sèche	2.89	2.05	2.78
zone de pH	0 - 12	0 - 12	1 - 14

- Tableau 4 -

5. RESINE APPROPRIEE A LA DENITRIFICATION

Le choix sera déterminé par la meilleure capacité utile en ion NO_3^-

5.1. Préparation des trois résines :

- . gonflement dans l'eau désionisée D.I
- . régénération avec NaOH (2N) à un débit $Q_0 = 0,4 \text{ ml/mn}$

Les quantités de régénérant sont indiquées dans le tableau 2.2.

- . lavage à l'eau D.I

Les volumes d'eau sont mentionnés dans le tableau 2.3

5.2. Préparation des solutions synthétiques:

Il s'agit de deux solutions, l'une de NO_3^- , l'autre de F^- . Ces deux anions étant les plus toxiques et l'ion NO_3^- présent en quantité très importante, notre étude a principalement porté sur l'élimination de ces deux espèces ioniques.

Solution synthétique de NO_3^- : préparée à partir de nitrate de potassium (KNO_3), à la même concentration que l'effluent : 12209 mg/l, et ajusté au même pH : 1,22

Solution synthétique de F^- : préparée à partir du fluorure de sodium (NaF), à la même concentration que l'effluent : 3749 mg/l, et ajustée au même pH : 1,22.

Il était à supposer que la forte concentration des nitrates pouvait détériorer la structure physique et diminuer les performances de la résine.

La capacité d'échange totale initiale de la résine est de 2.05 meq/g de résine sèche.

Après passage de la solution synthétique de NO_3^- , nous avons procédé à sa régénération, puis au calcul de la nouvelle capacité d'échange totale qui est de 1.88 meq/g de résine sèche.

Ce résultat permet d'affirmer que le passage de la solution mère n'altérera pas les propriétés de la résine.

5.3. Capacités utiles :

La détermination des capacités utiles des trois résines IRA 410, IRA 420, et L.T.P. en ion NO_3^- et en ion F^- revient à :

- tracer les différentes courbes de fixation;
- calculer les quantités fixées à partir de ces courbes
- et en déduire la capacité utile de chaque résine par rapport à chaque ion.

5.3.1. Courbes de fixation de l'ion NO_3^- :

Mode opératoire:

- on fait passer la solution synthétique de NO_3^- sur les trois résines à un débit $Q = 0,6 \text{ ml/mn}$, maintenu constant tout au long de l'opération.
- l'effluent est recueilli à la sortie de chaque colonne dans des tubes à essai calibrés.
- la concentration en NO_3^- dans chaque tube est ensuite déterminée par chromatographie ionique.

Résultats expérimentaux :

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 5.1., et les courbes de fixation correspondantes sont représentées par la figure 5.1.

5.3.2. Courbes de fixation de l'ion F^- :

Mode opératoire:

Identique à celui de la fixation de l'ion NO_3^- .

Résultats expérimentaux :

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 5.2., et les courbes de fixation correspondantes sont représentées par la figure 5.2.

5.3.3. Calcul des capacités utiles:

Le calcul des capacités utiles a été effectué à partir des courbes de fixation par la méthode de SIMPSON.

Les résultats figurent dans les tableaux 5.A et 5.B.

Ion	NO_3^-			
	Résine	IRA 410	IRA 420	L.T.P.
qs (mg)		1651.40	3401.40	1111.90
qf (mg)		179.95	871.77	231.09
cu (meq/g de résine sèche)		0.13	0.60	0.17

- Tableau 5.A. -

TAB: 5.1 FIXATION DE L'ION NO_3^- (h = 9 cm ; Q = 0,60 ml/ mn)

n° tube	volume (ml)	concentration (mg/l)		
		IRA 410	IRA 420	L.T.P
1	2	6435	17,2	6006
2	4	6452	29,8	7800
3	6	9553	33,7	7695
4	10	9625	4844	11056
5	20	10345	6421	10587
6	30	10345	6470	10750
7	40	10389	5621	10882
8	50	11000	5791	10698
9	60	11209	6591	11008
10	70	11454	7052	11390
11	80	11554	7368	11205
12	90	11595	-	11019
13	100	11824	7246	11205
14	110	11595	7246	11205
15	120	11595	8533	-
16	130	11713	7651	-
17	140	11873	9206	-
18	150	-	9798	-
19	160	-	9000	-
20	170	-	8447	-
21	180	-	10790	-
22	190	-	10000	-
23	200	-	10821	-
24	210	-	9356	-
25	220	-	9877	-
26	230	-	10387	-
27	240	-	10796	-
28	250	-	11206	-
29	260	-	-	-
30	270	-	-	-
31	280	-	-	-
32	290	-	11308	-
33	300	-	11989	-
34	310	-	-	-
35	320	-	-	-
36	330	-	10031	-
37	340	-	12013	-
38	350	-	12114	-
39	360	-	12113	-

T A B : 5.2 : F I X A T I O N D E L ' I O N F ⁻ (h = 9 c m ; Q = 0,60 m l / m n)

n° tube	volume (ml)	concentration (mg/l)		
		I R A 410	I R A 420	L . T . P
1	2	0	0	0,22
2	4	0	0	376
3	6	1001	397	938
4	8	2600	1602	1368
5	13	-	720	1420
6	18	3198	1562	2013
7	23	3400	-	1905
8	28	3000	1875	-
9	33	3300	2053	3441
10	38	3598	3017	3123
11	48	3220	3212	3446
12	58	3400	3160	3500
13	68	3400	3263	3495
14	78	3520	3171	3501
15	98	-	3468	-
16	108	-	3469	-

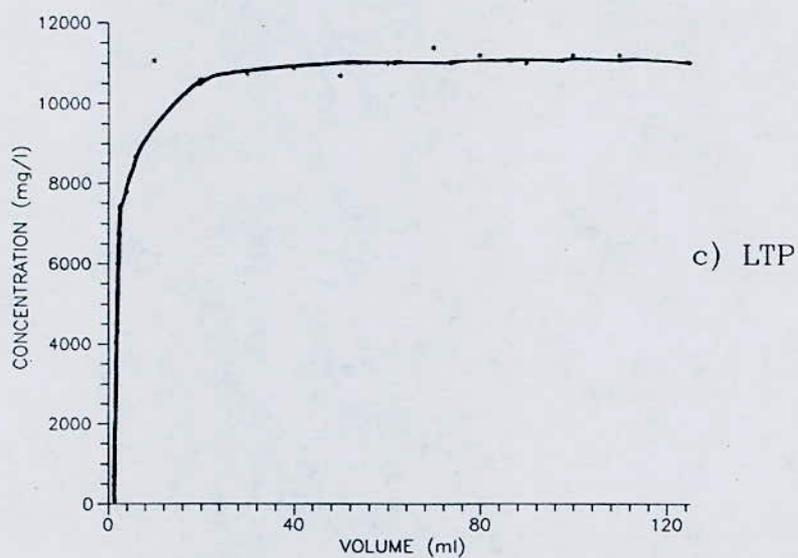
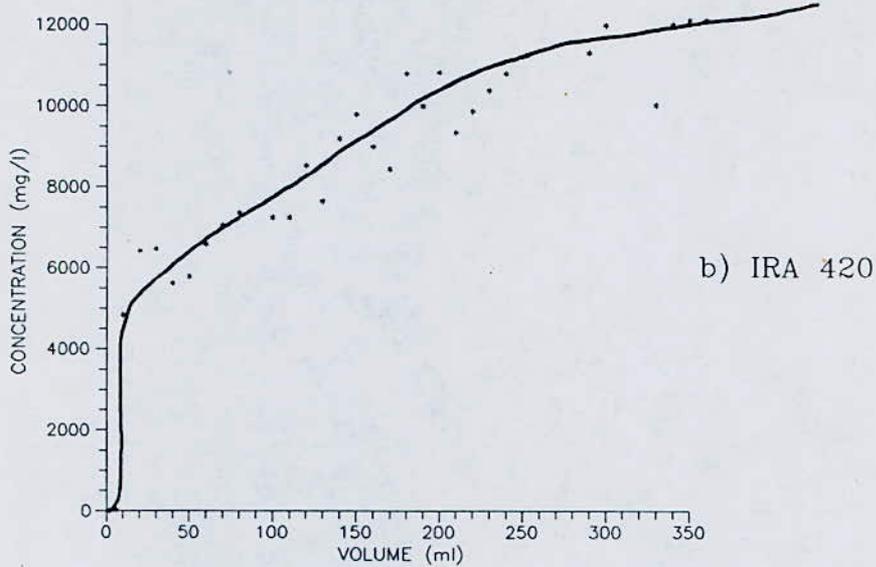
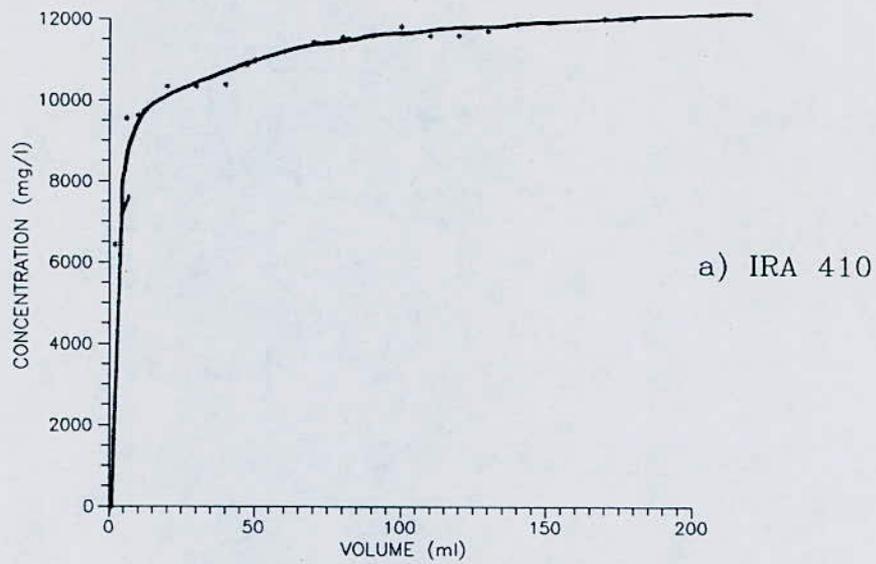


Fig. 5.1- COURBES DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻
(h : 9 cm ; Q : 0.60 ml/mn)

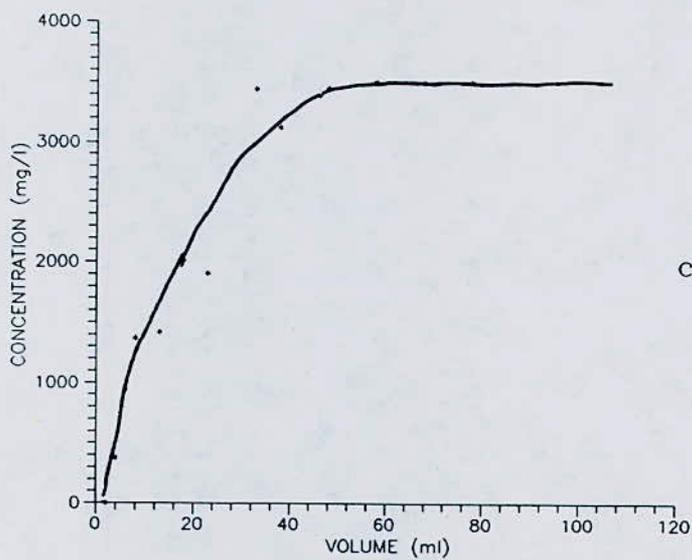
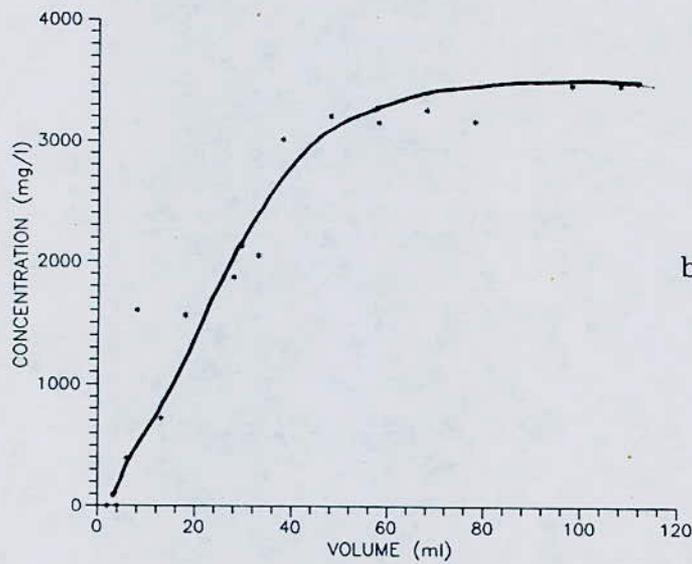
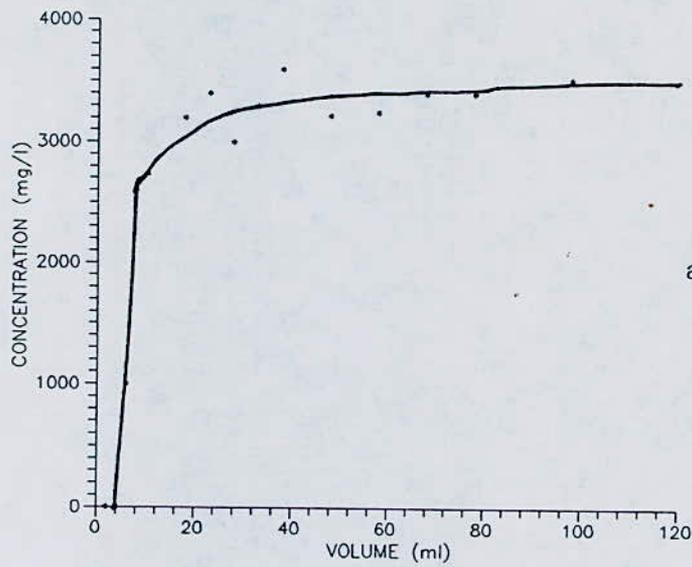


Fig. 5.2- COURBES DE FIXATION DE L'ION F-
(h : 9 cm ; Q : 0.60 ml/mn)

Ion	F ⁻			
	Résine	IRA 410	IRA 420	L.T.P.
qs (mg)		348.17	261.96	132.35
qf (mg)		46.10	120.38	160.06
cu (meq/g de résine sèche)		0.03	0.08	0.10

- Tableau 5.B. -

5.4 . Interprétations:

D'après les tableaux de valeurs 5.1 et 5.2 , nous pouvons faire les constatations suivantes:

Les nitrates étant plus toxiques que les fluorures, nous nous intéressons aux capacités utiles et aux points de fuite que présentent les courbes de fixation de l'ion NO₃⁻ .

Ainsi, on constate que la capacité utile de l'IRA 420 est environ cinq fois supérieure à celle de L.T.P .

L'IRA 420 semble adéquate d'autant plus que sa capacité utile par rapport à l'ion F⁻ est importante.

Le tableau 5.1 nous renseigne sur l'évolution de la fixation de l'ion NO₃⁻ sur les trois résines. Il est à signaler que le point de fuite de l'IRA 420 correspond à une concentration de l'ordre de 17.16 mg/l alors que ceux de l'IRA 410 et L.T.P correspondent, quant à eux, à des concentrations d'environ 6000 mg/l.

La figure 5.1 illustre ce résultat par l'apparition d'un palier de fixation pour l'IRA 420 et l'absence de ce palier pour L.T.P et l'IRA 410 due à la saturation avancée de la résine.

En tenant compte de ces différentes considérations, notre choix s'est porté sur la résine IRA 420.

6. PURIFICATION DE L'EFFLUENT SUR IRA 420

Dans cette partie , nous nous proposons d'étudier l'influence de deux paramètres sur la capacité utile:

- . le débit de percolation : Q
- . la hauteur du lit de résine: h

Nous avons étudié le comportement de trois espèces ioniques, à trois débits différents (0.60 ml/mn, 0.83 ml/mn, 1.00 ml/mn) et deux hauteurs (9 cm , 18 cm) , en adoptant dans ce qui suit la notation suivante:

NO₃⁻ (1) ; F⁻ (2) ; SO₄⁻² (3)
 h=9 cm (a) ; h=18 cm (b)

6.1 Résultats expérimentaux:

	cu meq/g de résine sèche		
	Q ₁ =0.60	Q ₂ =0.83	Q ₃ =1.00
NO ₃ ⁻	0.30	0.26	0.18
F ⁻	0.06	0.04	0.01
SO ₄ ⁻²	0.25	0.19	0.11

- Tableau 6.4.a - Récapitulatif des capacités utiles de l'IRA 420 pour les différents ions(h=9cm)

	cu meq/g de résine sèche		
	Q ₁ =0.60	Q ₂ =0.83	Q ₃ =1.00
NO ₃ ⁻	0.58	0.49	0.34
F ⁻	0.90	0.06	0.03
SO ₄ ⁻²	0.47	0.29	0.17

- Tableau 6.4.b - Récapitulatif des capacités utiles de l'IRA 420 pour les différents ions(h=18cm)

TAB . 6.1.a: FIXATION DE L'ION NO_3^- SUR IRA 420
à DIFFERENT DEBITS (h =9 cm)

n° tube	volume (ml)	concentration (mg/l)		
		$Q_1= 0,6\text{ml/mn}$	$Q_2=0,83\text{ml/mn}$	$Q_3=1,00\text{ml/mn}$
1	2	0	0	0
2	4	0	0	-
3	6	0	0	1065
4	8	0	202	-
5	13	0	1078	2098
6	18	439	-	2114
7	23	11253	3185	2321
8	28	11526	-	2427
9	33	11799	5112	3176
10	38	-	-	3341
11	48	11490	-	3714
12	58	11491	5869	4102
13	68	-	-	4621
14	78	113160	69802	5020
15	88	-	-	5215
16	98	11383	-	5896
17	108	-	8110	6014
18	118	11168	-	-
19	128	-	9001	6180
20	138	12167	-	6876
21	148	-	11150	-
22	158	-	-	7900
23	168	-	11670	8400
24	178	-	-	9210
25	188	-	11975	8900
26	198	-	11443	10412
27	208	-	12105	10920
28	218	-	12107	11314
29	228	-	-	11981
30	238	-	-	11981
31	248	-	-	11980

TAB .6.2 a: FIXATION DE L'ION SO_4^{2-} SUR IRA 420
à DIFFERENTS DEBITS

n° tube	volume (ml)	concentration (mg/l)		
		$Q_1= 0,60\text{ml/mn}$	$Q_2= 0,83\text{ml/mn}$	$Q_3=1,00\text{ml/mn}$
1	2	0	0	91
2	4	0	800	-
3	6	121	983	190
4	8	831	1110	-
5	13	2292	2240	1014
6	18	-	3012	-
7	23	5938	-	1021
8	28	6173	-	-
9	33	-	2873	1989
10	38	-	-	-
11	48	-	-	1600
12	58	6787	3650	-
13	68	-	-	2300
14	78	6422	4710	-
15	88	-	-	2878
16	98	6568	-	-
17	108	-	5211	3001
18	118	-	6320	-
19	128	-	-	3600
20	138	6860	6200	-
21	148	-	-	4180
22	158	7079	6856	-
23	168	7083	7095	-
24	178	-	7097	5010
25	188	-	7099	-
26	198	-	-	5900
27	208	-	-	-
28	218	-	-	5600
29	228	-	-	6178
30	-	-	-	6600
31	-	-	-	6474
32	-	-	-	6600
33	-	-	-	6690
34	-	-	-	6700

TAB . 6.3. a : FIXATION DE L'ION F^- SUR IRA 420
à DIFFERENT DEBITS (h =9 cm)

n° tube	volume (ml)	concentration (mg/l)		
		$Q_1 = 0,6\text{ml/mn}$	$Q_2 = 0,83\text{ml/mn}$	$Q_3 = 1,00\text{ml/mn}$
1	2	0	190	0
2	4	0	-	100
3	6	5105	202	205
4	8	257	211	281
5	13	632	374	281
6	18	197	-	584
7	23	3099	1298	-
8	28	3221	1768	-
9	33	3314	2062	1200
10	38	-	-	-
11	48	-	2114	-
12	58	3266	2326	1710
13	68	-	2486	-
14	78	3112	-	2349
15	88	-	-	-
16	98	3214	2973	-
17	108	-	-	2941
18	118	3163	3100	2983
19	128	-	-	3133
20	138	3343	3345	3344
21	148	-	-	3400
22	158	3215	3542	3400
23	168	-	3539	-
24	178	-	3541	-
25	188	-	3540	-

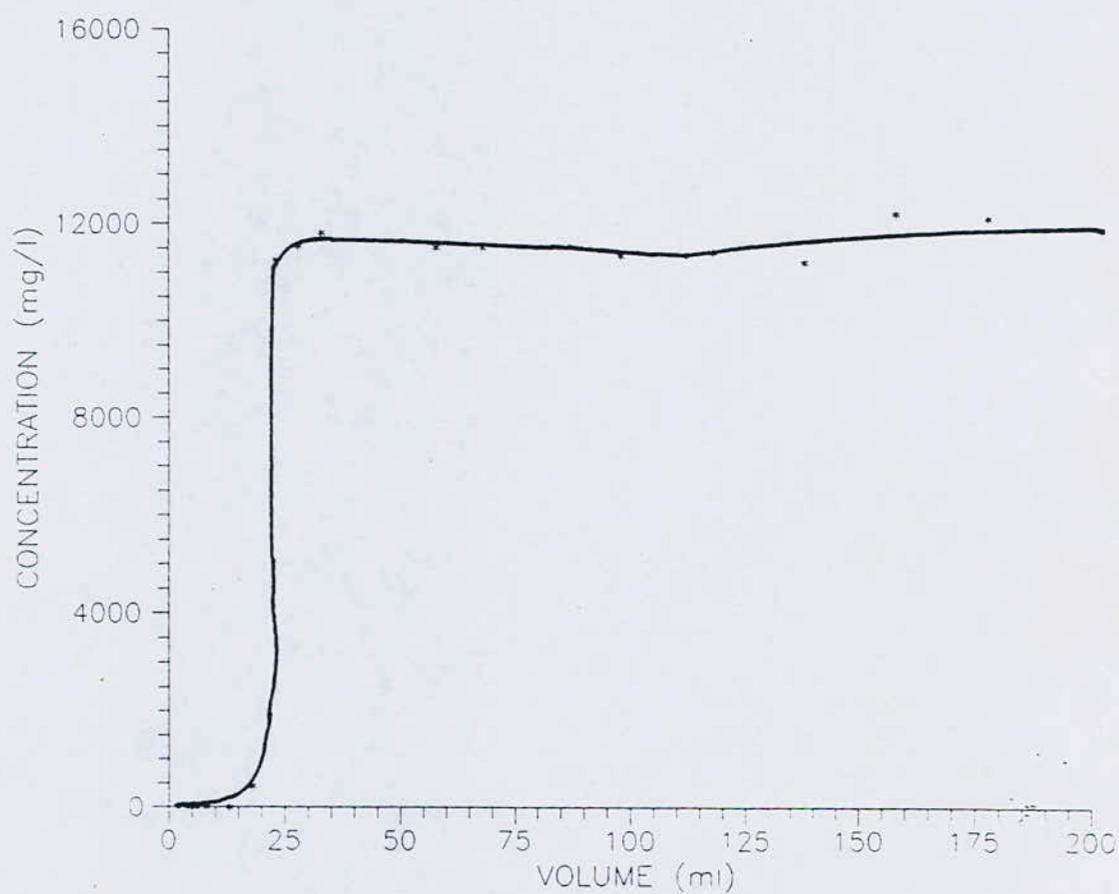


Fig. 6.1.a- COURBE DE FIXATION DE L'ION NO_3^- SUR IRA 420
(h : 9 cm ; Q : 0.60 ml/mn)

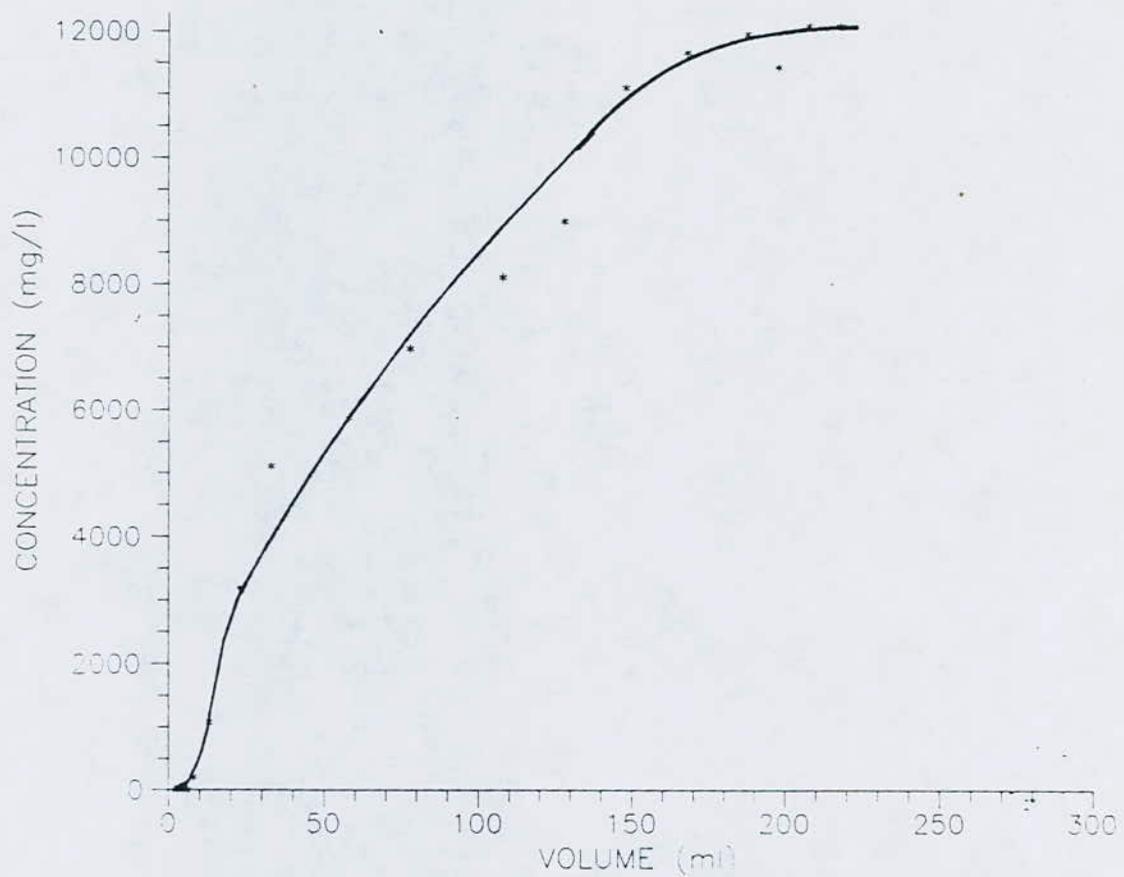


Fig. 6.1.a₂ - COURBE DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
(h : 9 cm ; Q : 0.83 ml/mn)

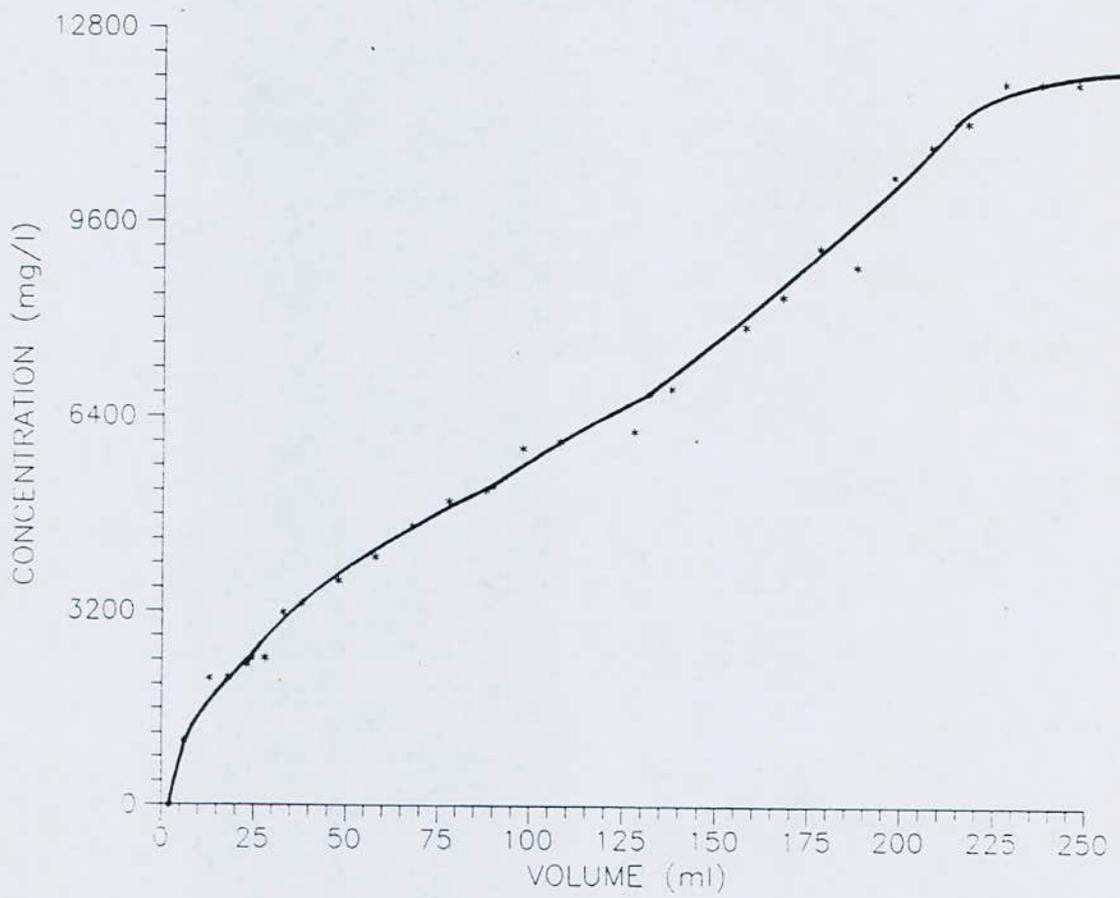


Fig. 6.1.a- COURBE DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
 (h : 9 cm ; Q : 1.00 ml/mn)

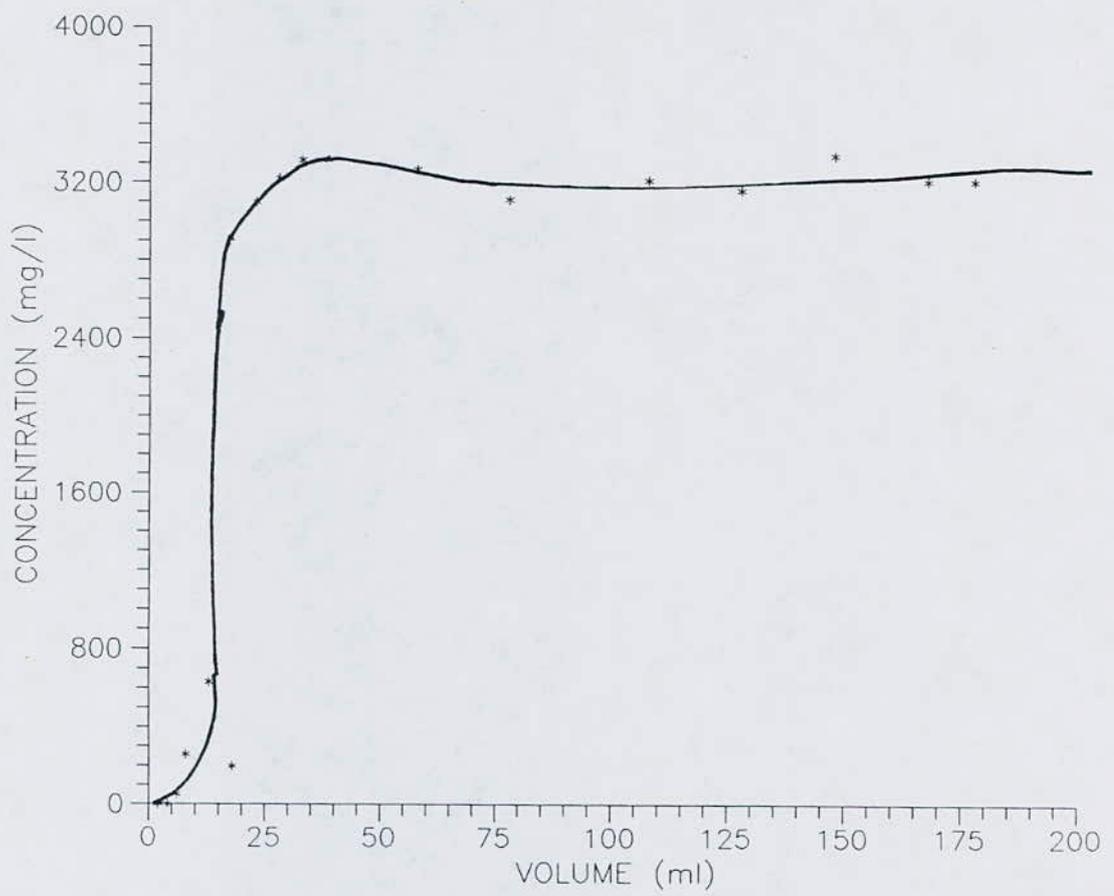


Fig. 6.2.a₁ - COURBE DE FIXATION DE L'ION F⁻ SUR IRA 420
(h : 9 cm, Q : 0.60 ml/mn)

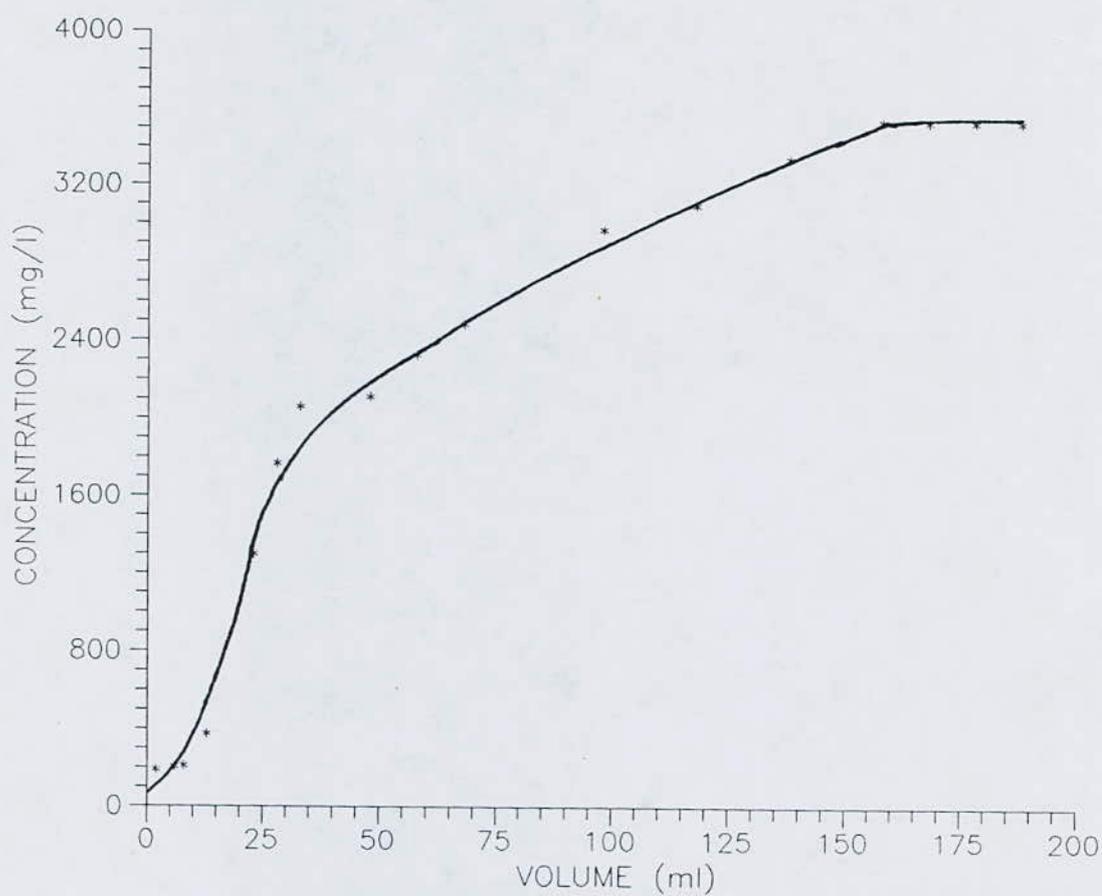


Fig. 6.2.a- COURBE DE FIXATION DE L'ION F- SUR IRA 420
 (h : 9 cm ; Q : 0.83 ml/mn)

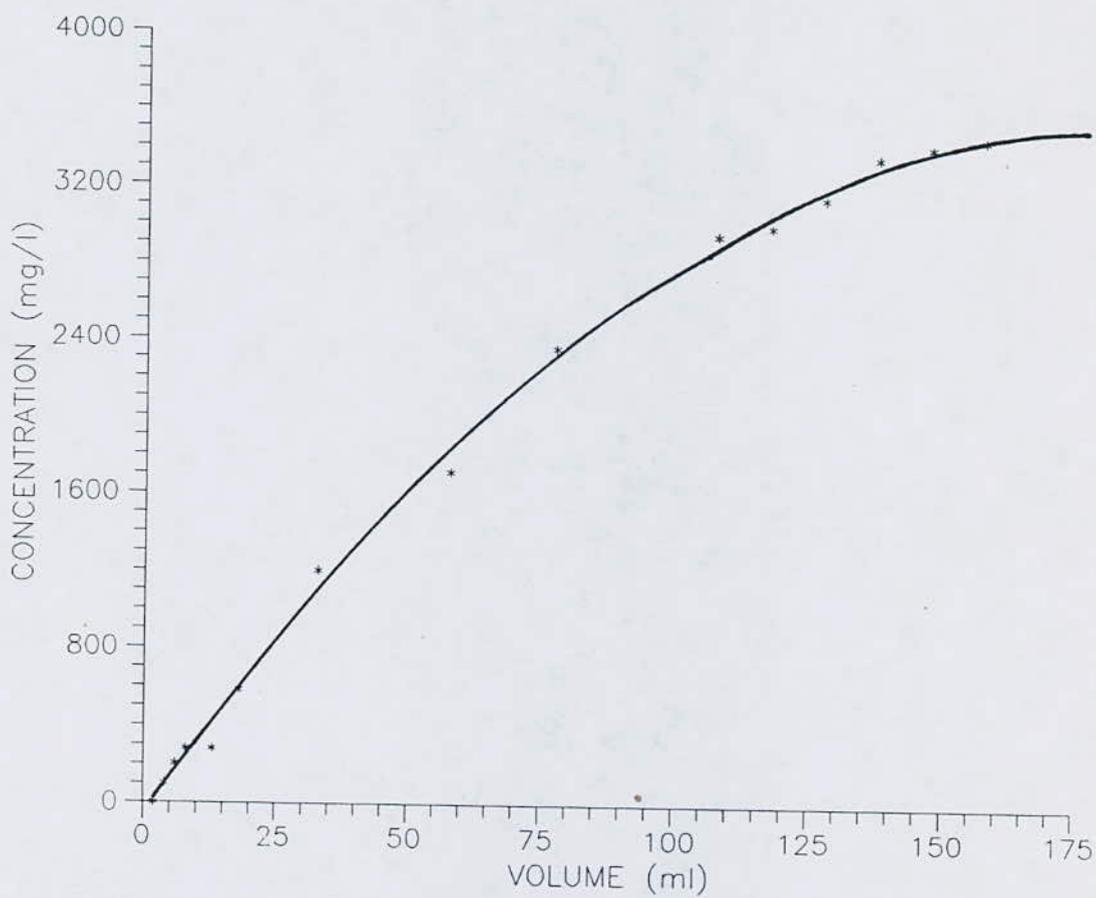


Fig. 6.2.a-₃ COURBE DE FIXATION DE L'ION F- SUR IRA 420
(h : 9 cm ; Q : 1.00 ml/mn)

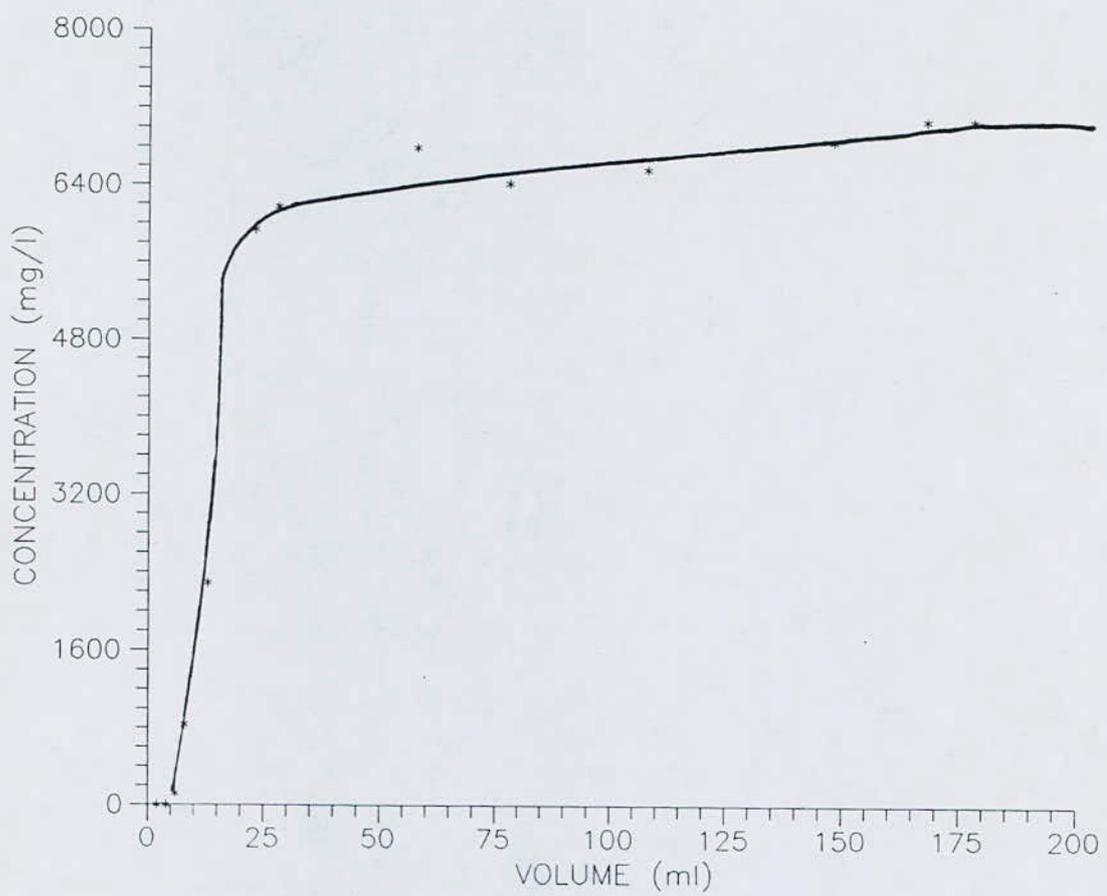


Fig. 6.3.a- COURBE DE FIXATION DE L'ION SO_4^{--} SUR IRA 420
 (h : 9 cm, Q : 0.60 ml/mn)

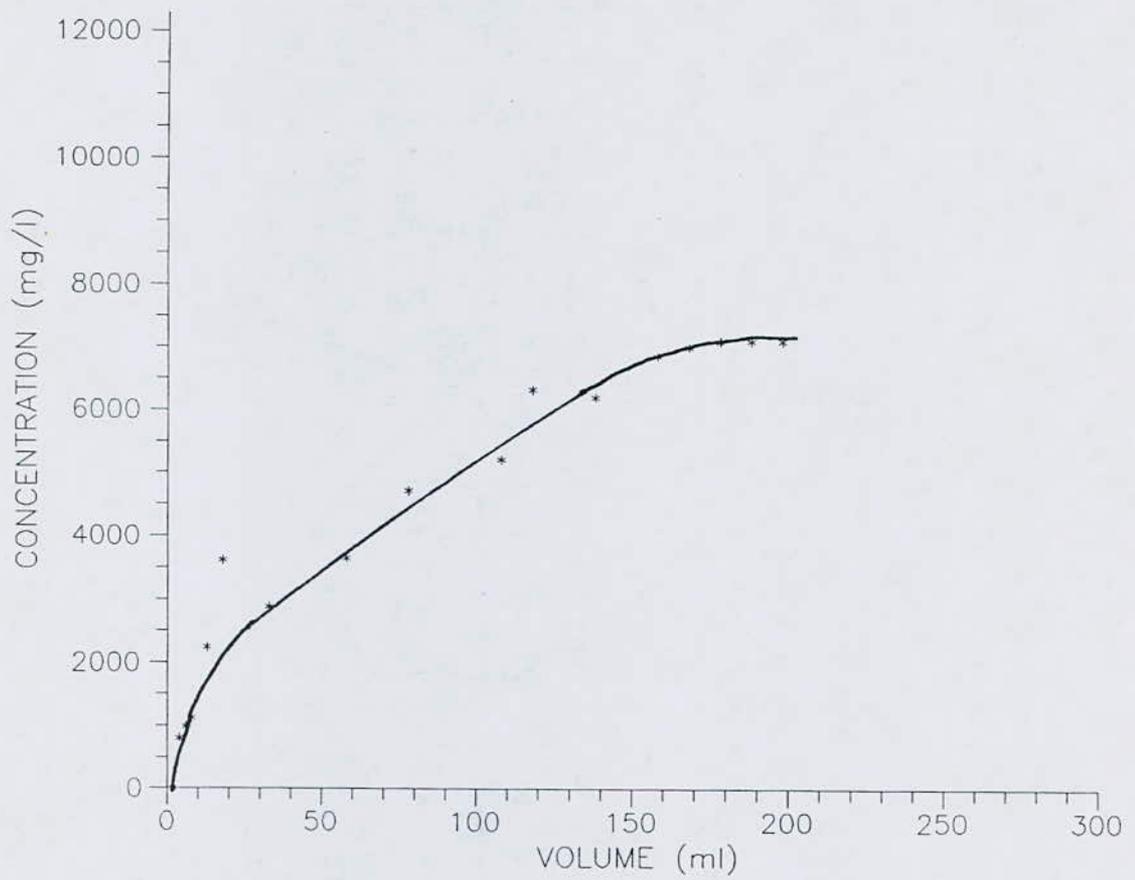


Fig. 6.3.a- COURBE DE FIXATION DE L'ION SO_4^{2-} SUR IRA 420
 2 (h : 9 cm ; Q : 0.83 ml/mn)

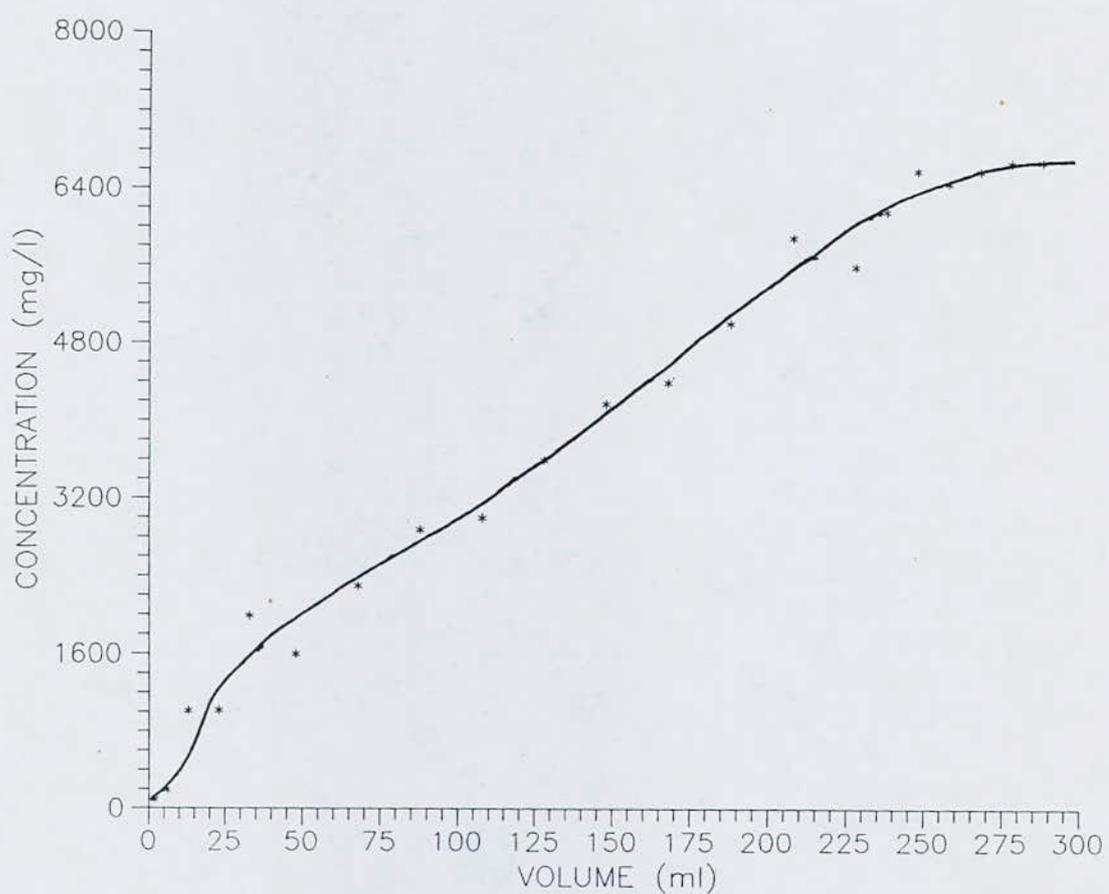


Fig. 6.3.a- COURBE DE FIXATION DE L'ION SO_4^{--} SUR IRA 420
 (h : 9 cm ; Q : 1.00 ml/mn)

TAB . 6.1.b : FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
à DIFFERENT DEBITS (h = 18 cm)

n° tube	volume (ml)	concentration (mg/l)		
		Q ₁ = 0,6ml/mn	Q ₂ =0,83ml/mn	Q ₃ =1,00ml/mn
1	2	0	0	0
2	4	0	0	0
3	6	0	0	0
4	18	0	0	0
5	13	0	0	101
6	18	0	0	-
7	23	0	101	199
8	28	0	103	-
9	33	0	106	2982
10	38	215	108	-
11	48	1300	2922	3433
12	58	2603	3522	-
13	68	3006	3078	5944
14	78	4800	3523	-
15	88	-	4828	6443
16	98	7800	6592	-
17	108	10820	8590	7983
18	118	-	8972	-
19	128	10820	9130	8937
20	138	-	9535	-
21	148	12114	9990	9343
22	158	12141	10535	-
23	168	-	10993	10395
24	178	-	11180	10796
25	188	-	11268	10993
26	198	-	11606	11154
27	208	-	11663	11268
28	218	-	-	11533
29	228	-	-	11693
30	238	-	-	12044

T A B . 6.2.b : FIXATION DE L'ION F- SUR I R A 420
à DIFFERENTS DEBITS (h = 18 cm)

n° tube	volume (ml/mn)	concentration (mg/l)		
		Q ₁ = 0,60ml/mn	Q ₂ = 0,83ml/mn	Q ₃ = 1,00ml/mn
1	2	0	0	0
2	4	0	0	0
3	6	0	0	0
4	8	0	0	30
5	13	0	0	34
6	18	44	40	-
7	23	44	40	474
8	28	101	-	-
9	33	466	369	1393
10	38	302	-	-
11	48	472	1159	2143
12	58	1000	-	-
13	68	1325	-	2342
14	78	2768	-	-
15	88	-	-	2694
16	98	3526	2450	-
17	108	3382	-	2988
18	118	-	2284	-
19	128	3526	-	3001
20	138	-	2990	-
21	148	3626	3013	3202
22	158	3628	3212	-
23	168	-	-	3288
24	178	-	3382	3692
25	188	-	3446	3625
26	198	-	3526	3626
27	208	-	3575	3630
28	218	-	-	3637
29	228	-	-	3638
30	238	-	-	3639

TAB . 6.3.b : FIXATION DE L'ION SO_4^{--} SUR IRA 420
à DIFFERENT DEBITS (h = 18 cm)

n° tube	volume (ml)	concentration (mg/l)		
		$Q_1 = 0,6\text{ml/mn}$	$Q_2 = 0,83\text{ml/mn}$	$Q_3 = 1,00\text{ml/mn}$
1	2	0	0	0
2	4	0	0	0
3	6	0	0	0
4	8	0	0	0
5	13	0	0	0
6	18	0	0	0
7	23	78	60	50
8	28	78	60	-
9	33	78	-	1215
10	38	1693	1200	-
11	48	1693	-	1936
12	58	2161	-	-
13	68	2909	-	2242
14	78	2913	4000	-
15	88	-	-	3932
16	98	5290	5544	-
17	108	6550	-	3544
18	118	-	6257	-
19	128	6548	-	5936
20	138	-	6399	-
21	148	6645	-	6393
22	158	6650	6540	-
23	168	-	6984	6935
24	178	-	7011	-
25	188	-	6578	7012
26	198	-	7100	-
27	208	-	7111	6920
28	218	-	7150	-
29	228	-	7175	7112
30	238	-	7200	7123

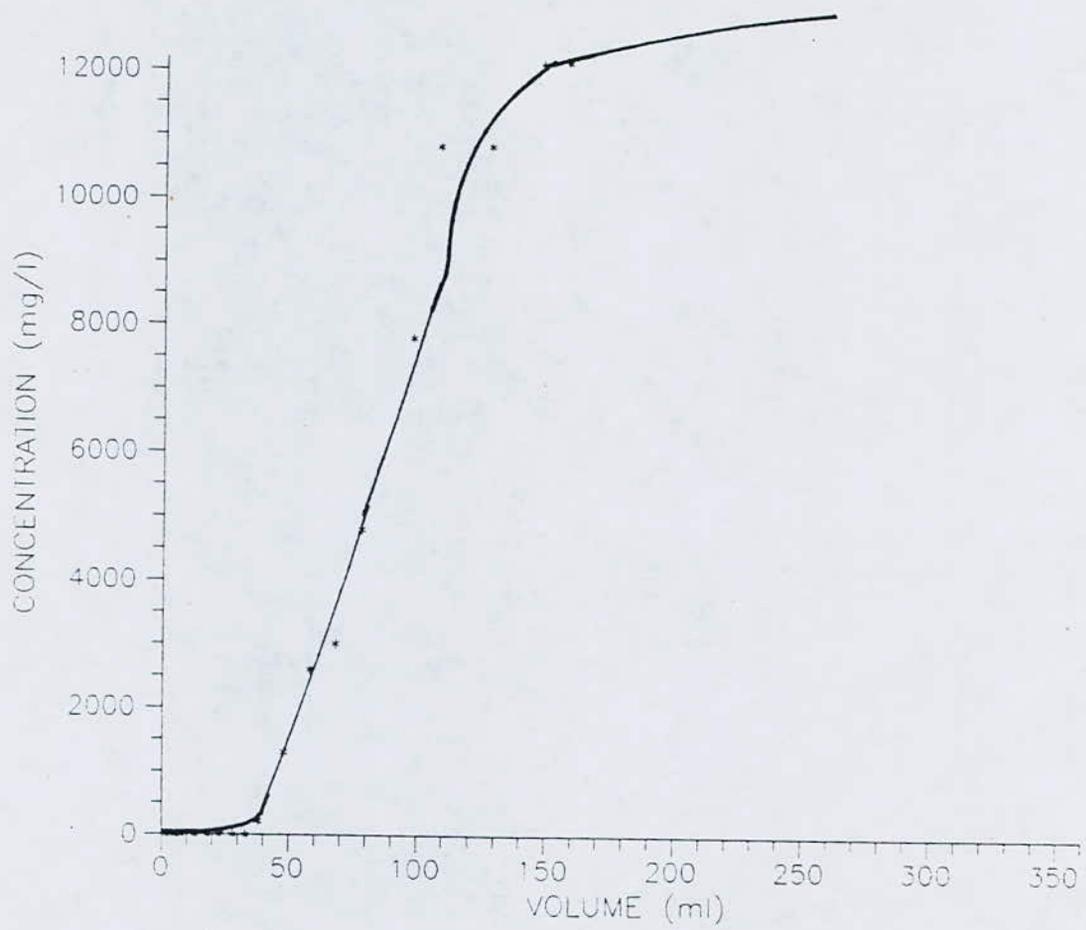


Fig. 6.1.b₁ - COURBE DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
(h : 18 cm, Q : 0.60 ml/mn)

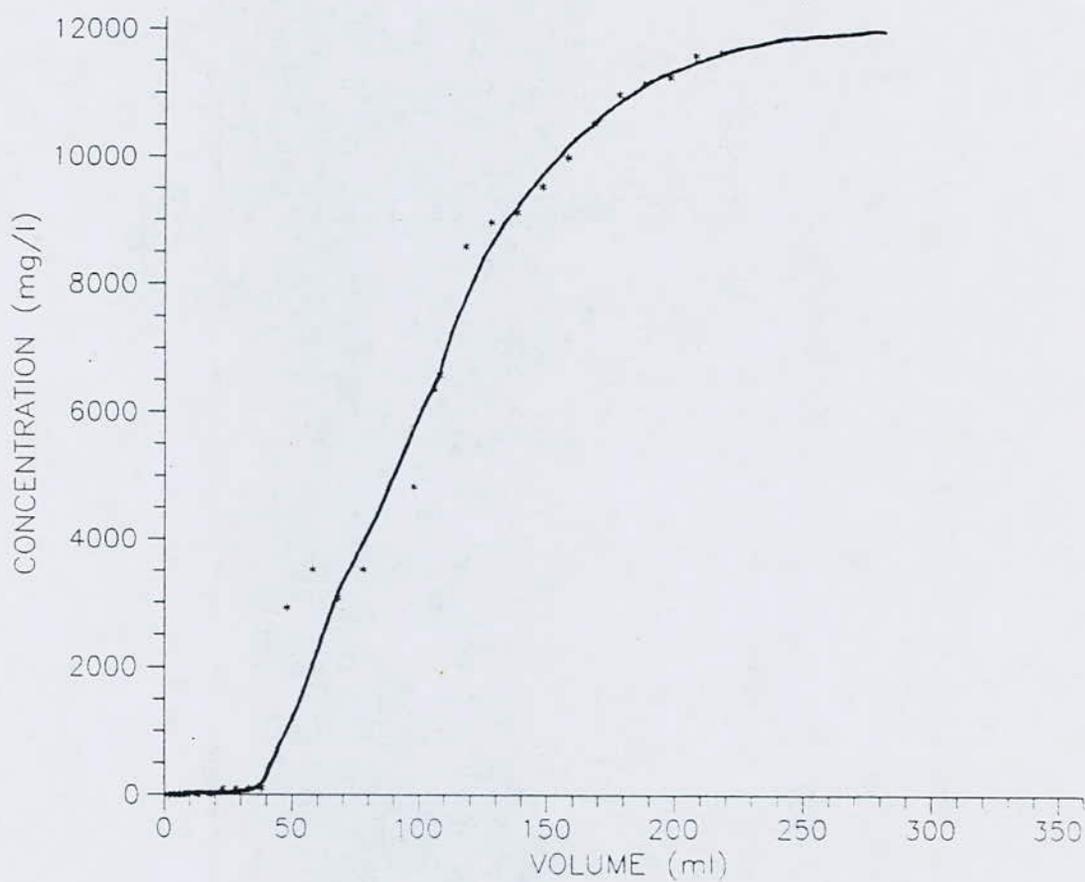


Fig. 6.1.b₂ - COURBE DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
(h : 18 cm, Q : 0.83 ml/mn)

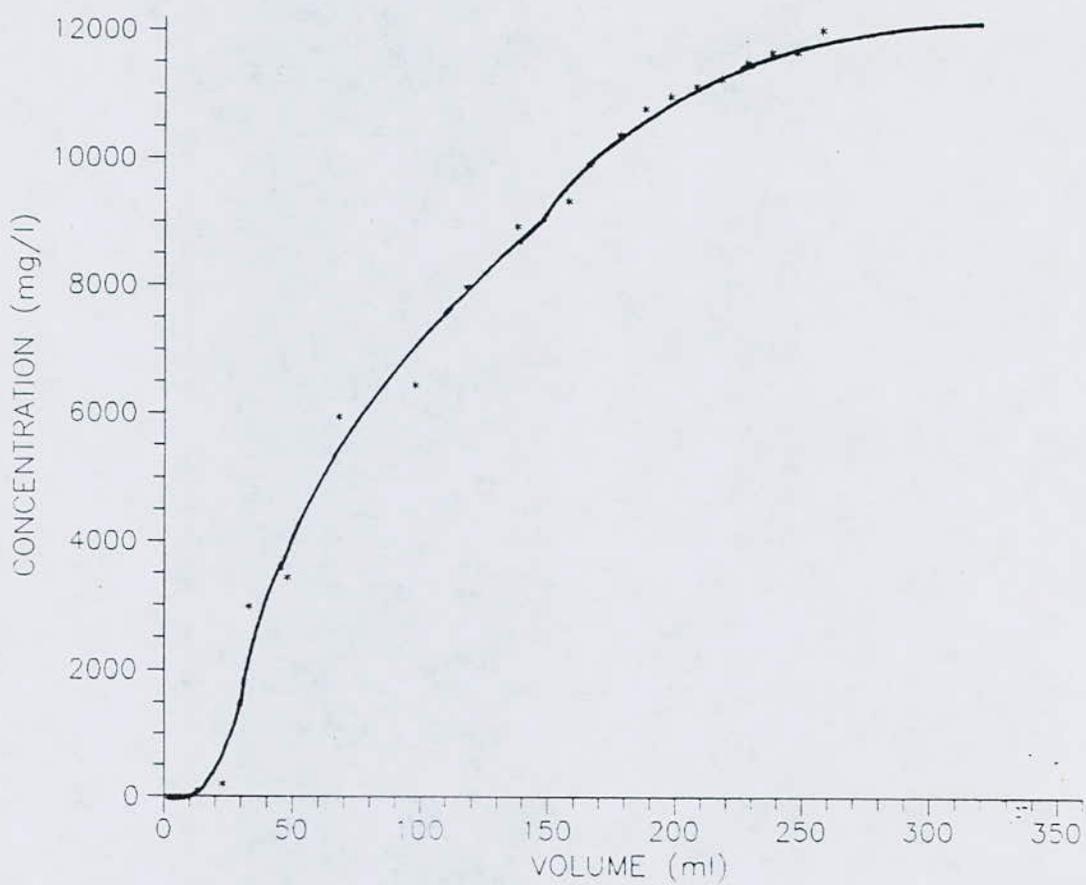


Fig. 6.1.b- COURBE DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
 3 (h : 18 cm, Q : 1 ml/mn)

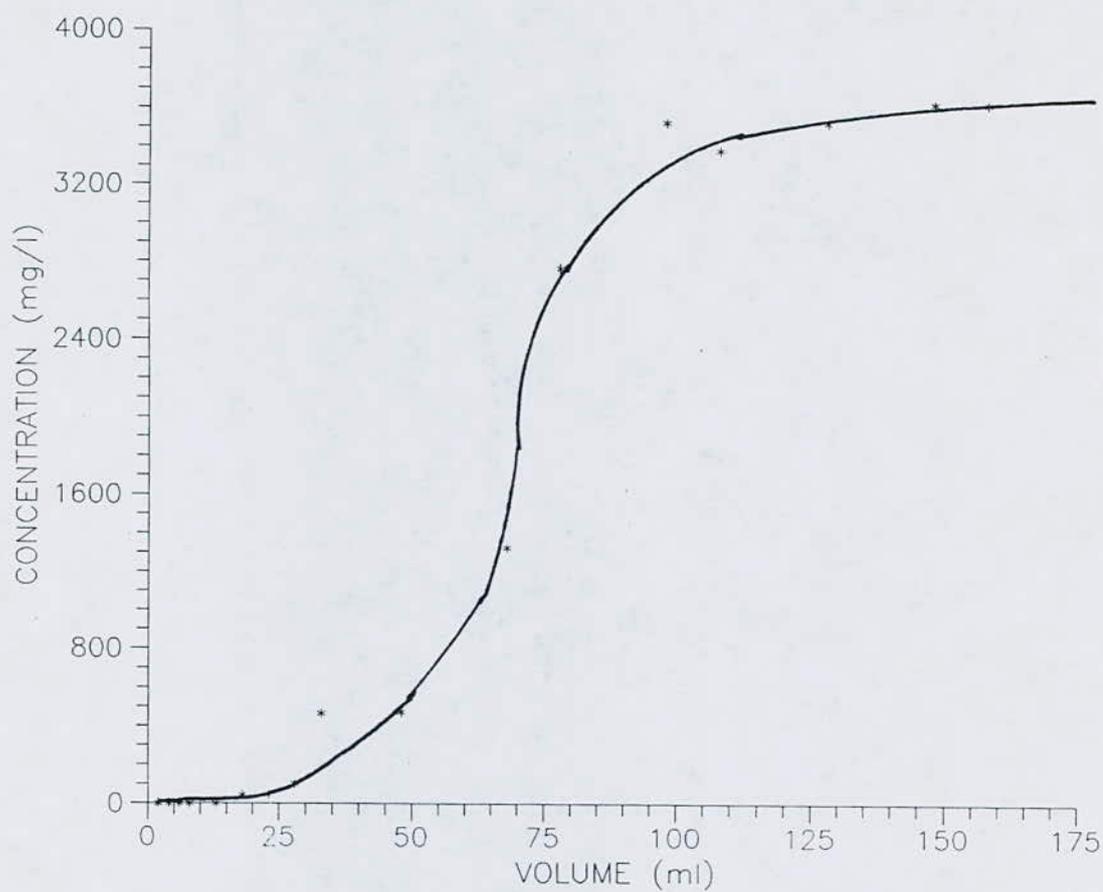


Fig. 6.2.b₁ - COURBE DE FIXATION DE L'ION F- SUR IRA 420
(h : 18 cm ; Q : 0.60 ml/mn)

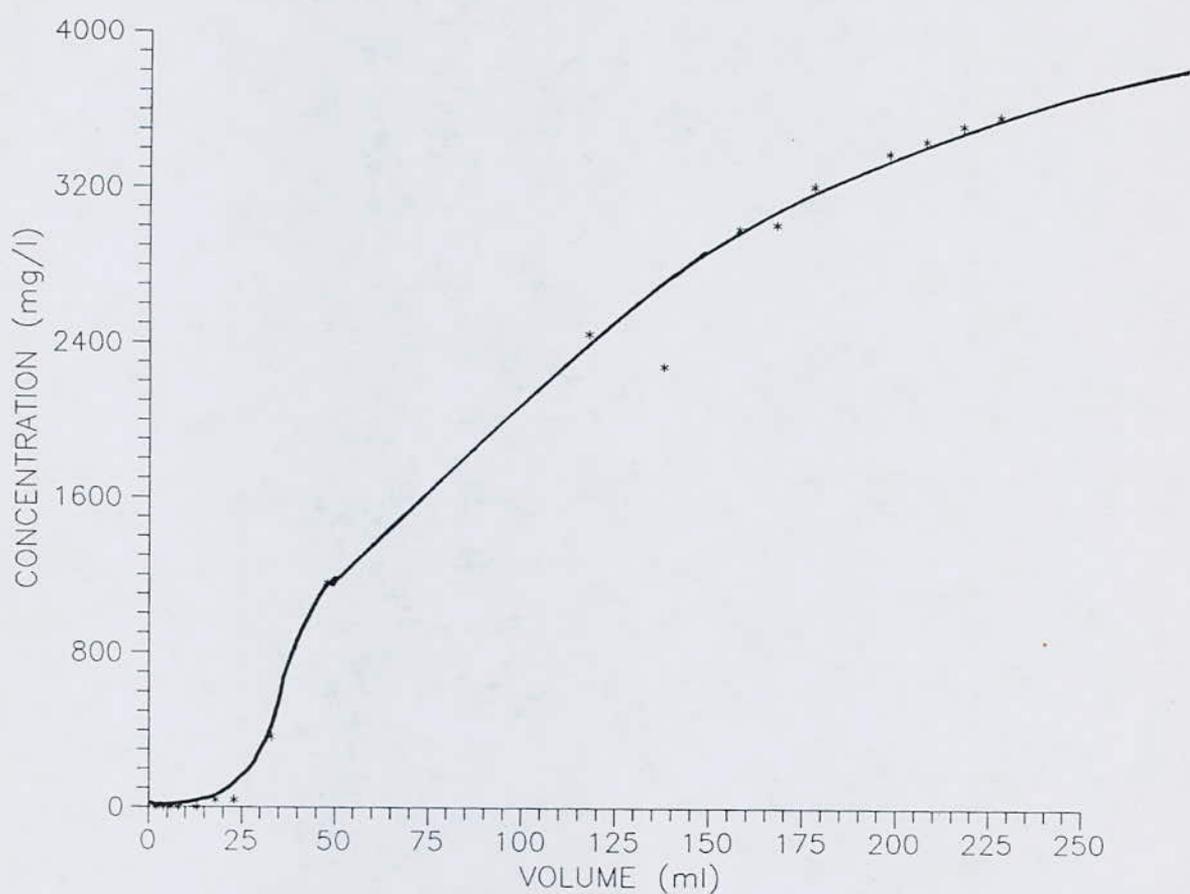


Fig. 6.2.b₂ - COURBE DE FIXATION DE L'ION F- SUR IRA 420
(h : 18 cm ; Q : 0.83 ml/mn)

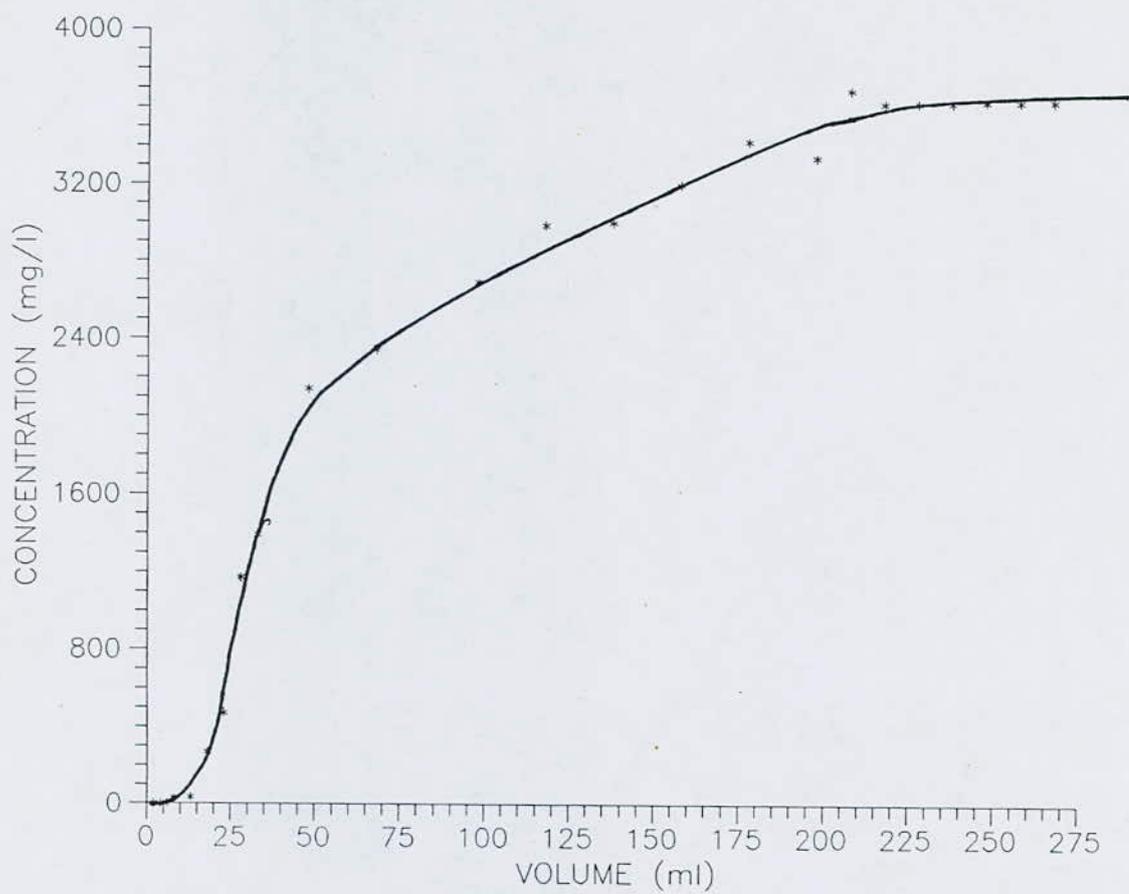


Fig. 6.2.b- COURBE DE FIXATION DE L'ION F⁻ SUR IRA 420
 3 (h : 18 cm ; Q : 1.00 ml/mn)

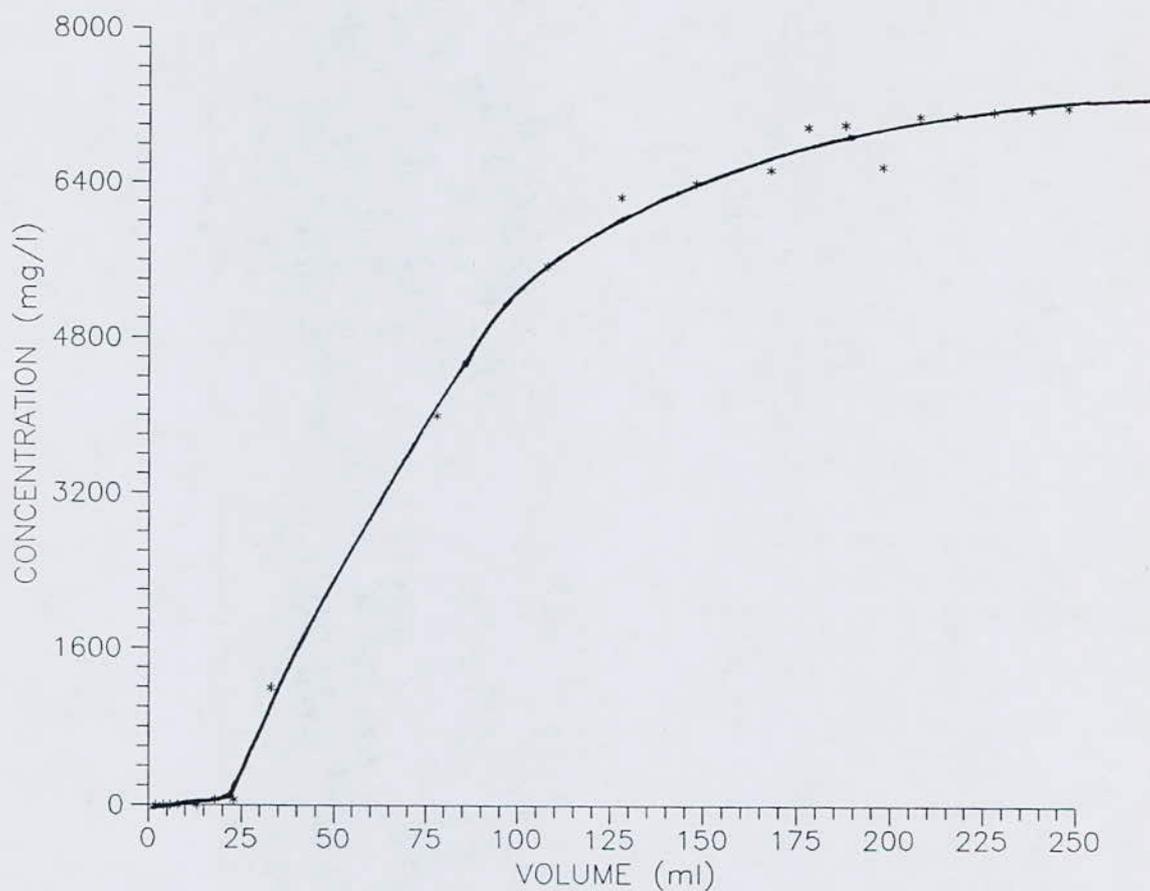


Fig. 6.3.b₁ COURBE DE FIXATION DE L'ION SO_4^{--} SUR IRA 420
(h : 18 cm ; Q : 0.60 ml/mn)

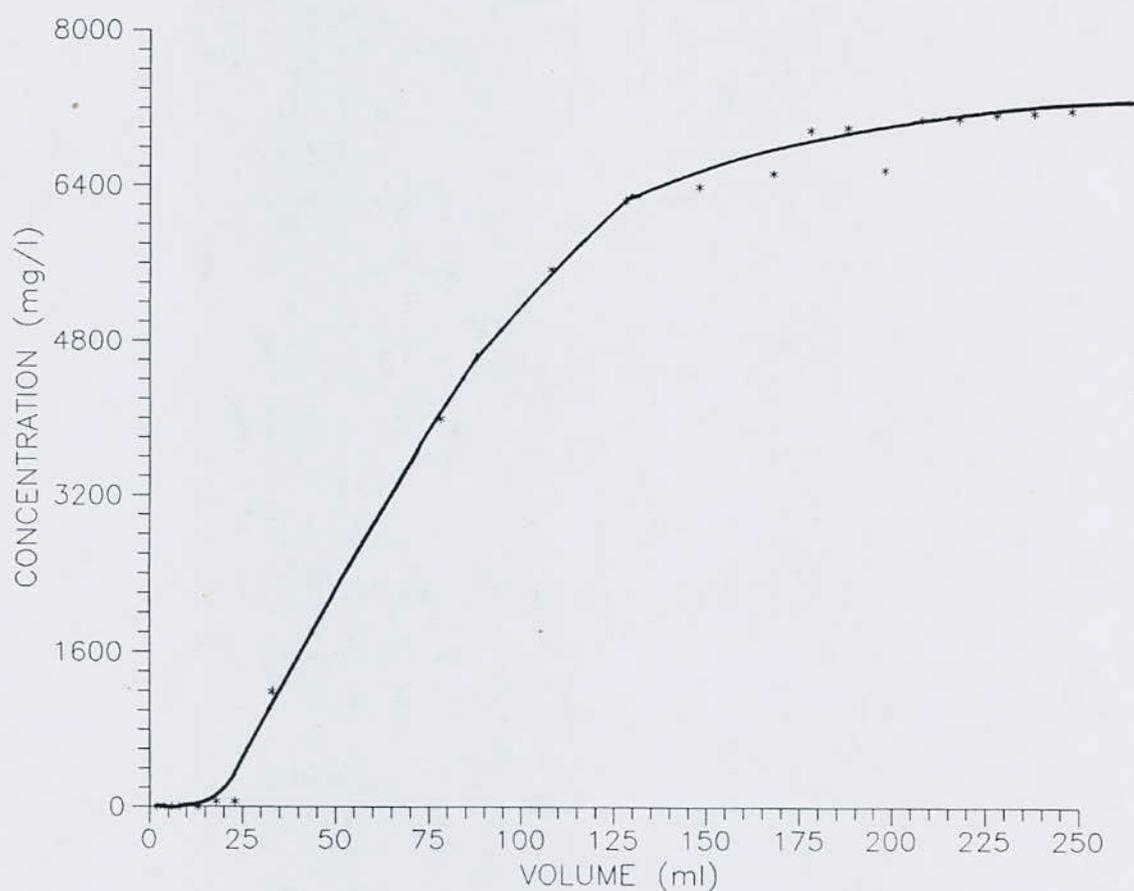


Fig. 6.3.b₂— COURBE DE FIXATION DE L'ION SO₄-- SUR IRA 420
(h : 18 cm ; Q : 0.83 ml/mn)

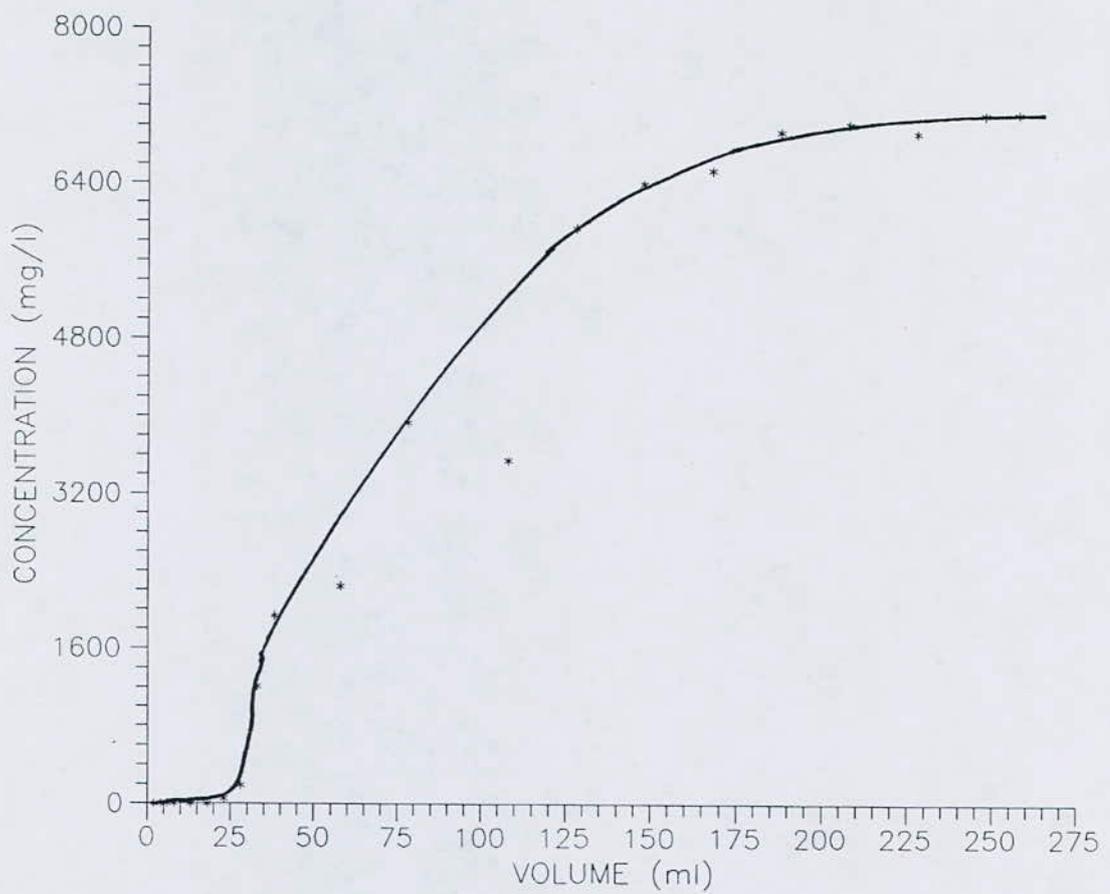


Fig. 6.3.b- COURBE DE FIXATION DE L'ION SO_4^{--} SUR IRA 420
 3 (h : 18 cm ; Q : 1.00 ml/mn)

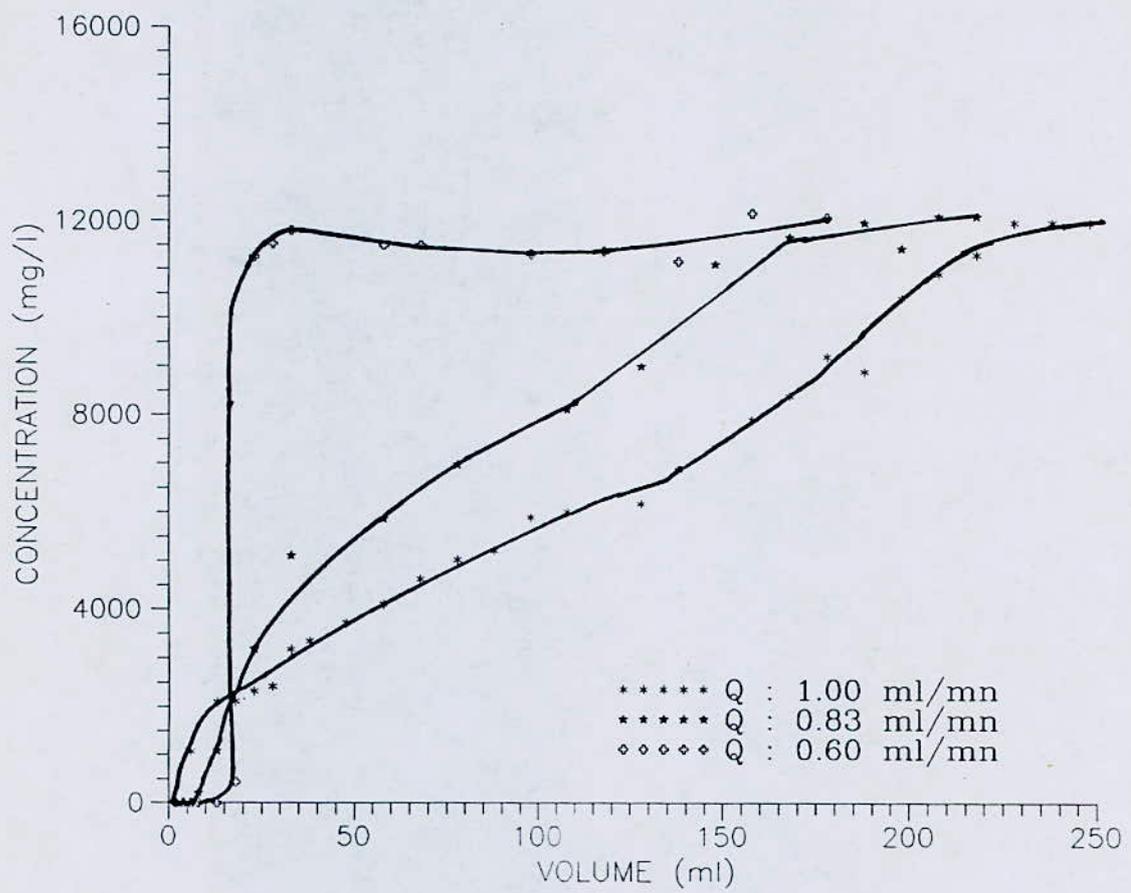


Fig. 7.1.a- COURBES DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
INFLUENCE DU DEBIT A h : 9 cm

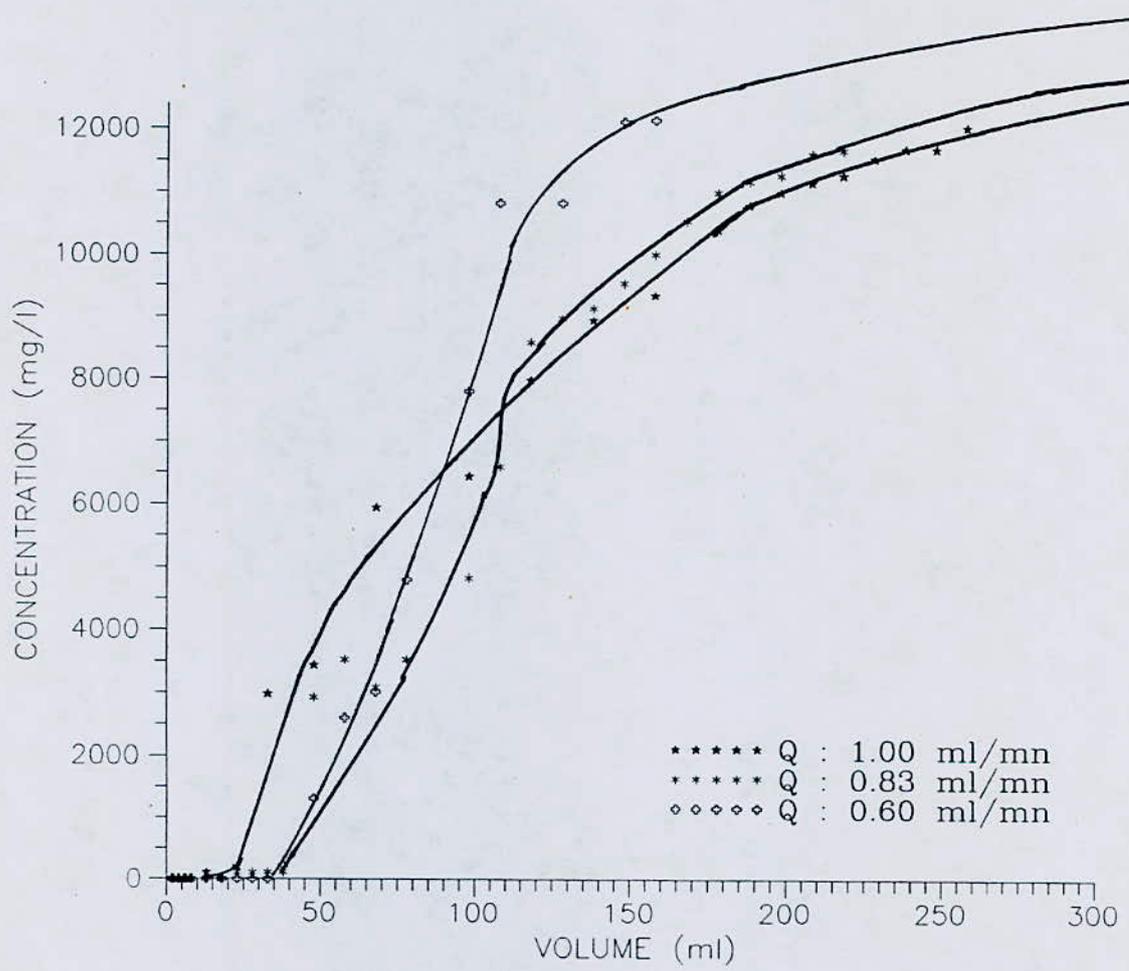


Fig. 7.1.b- COURBES DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
INFLUENCE DU DEBIT A h : 18 cm

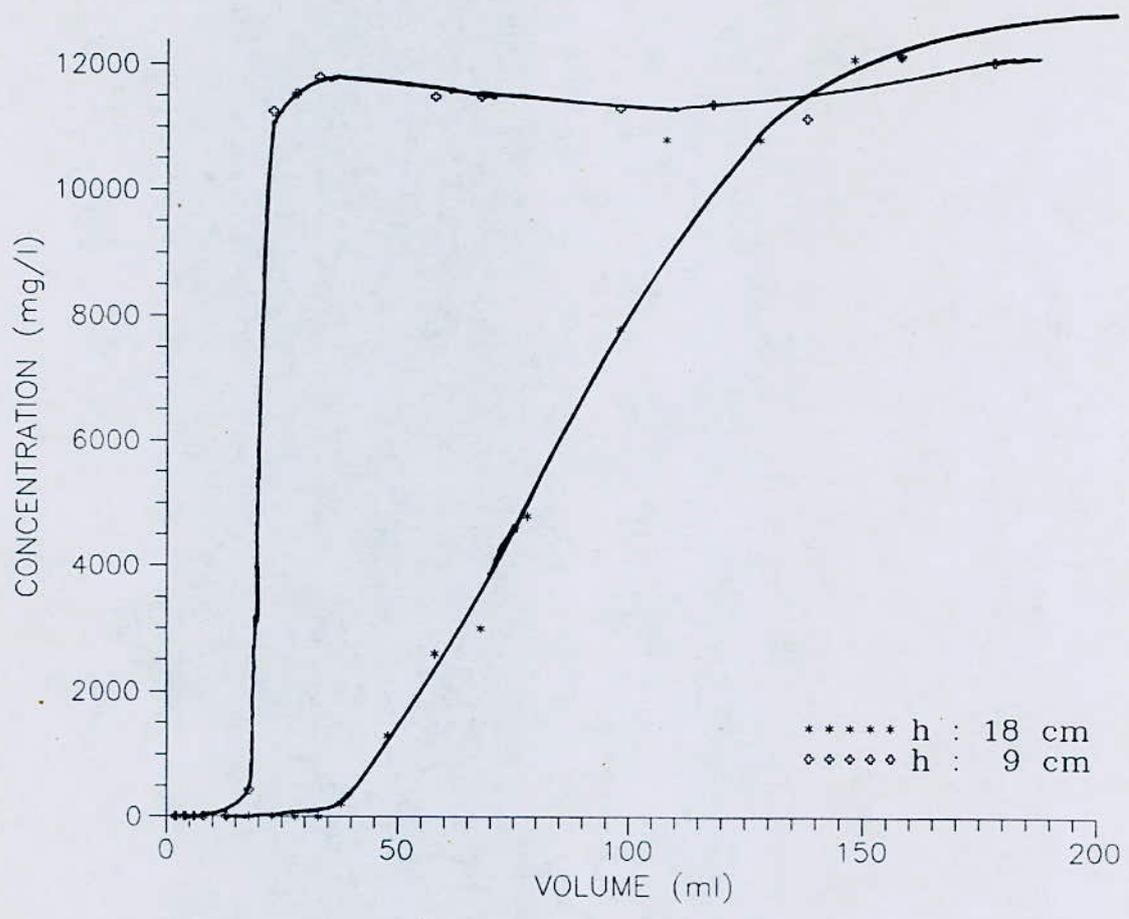


Fig. 7.2- COURBES DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
 INFLUENCE DE LA HAUTEUR A Q : 0.60 ml/mn

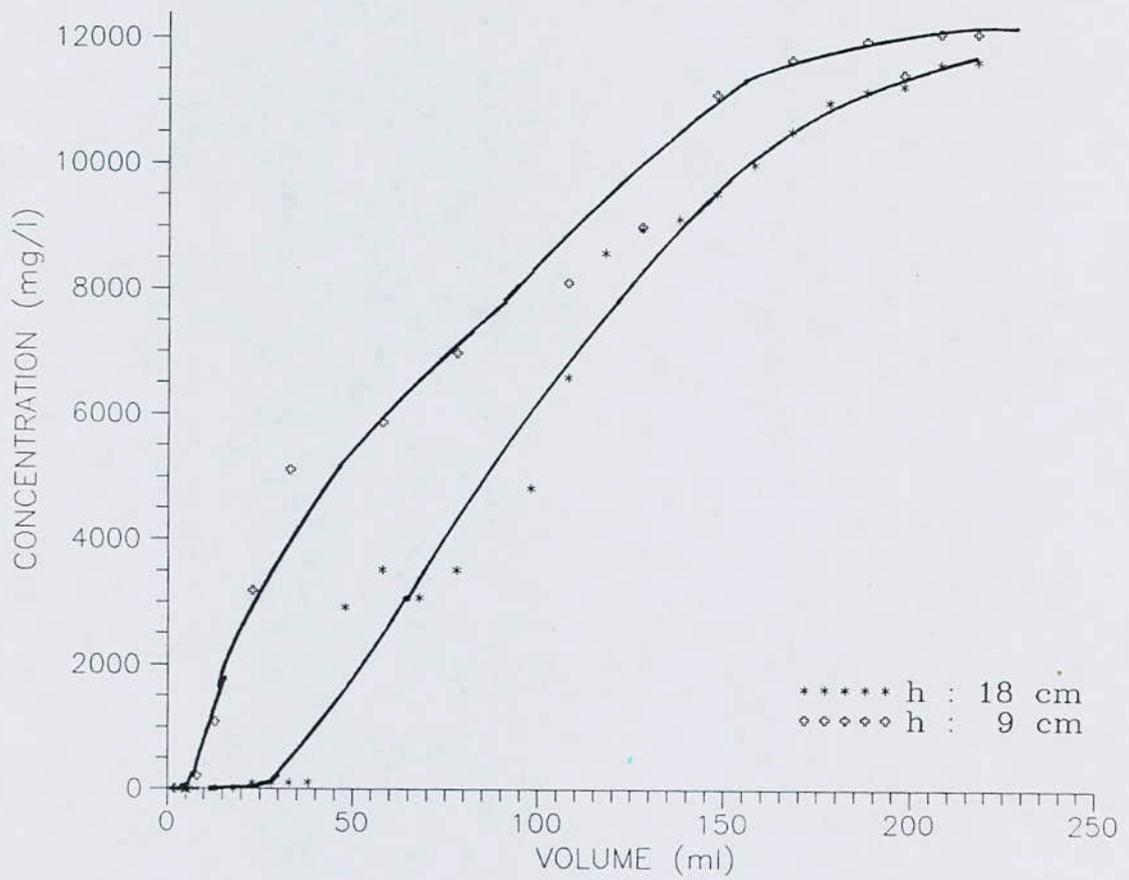


Fig. 7.3- COURBES DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
 INFLUENCE DE LA HAUTEUR A Q : 0.83 ml/mn

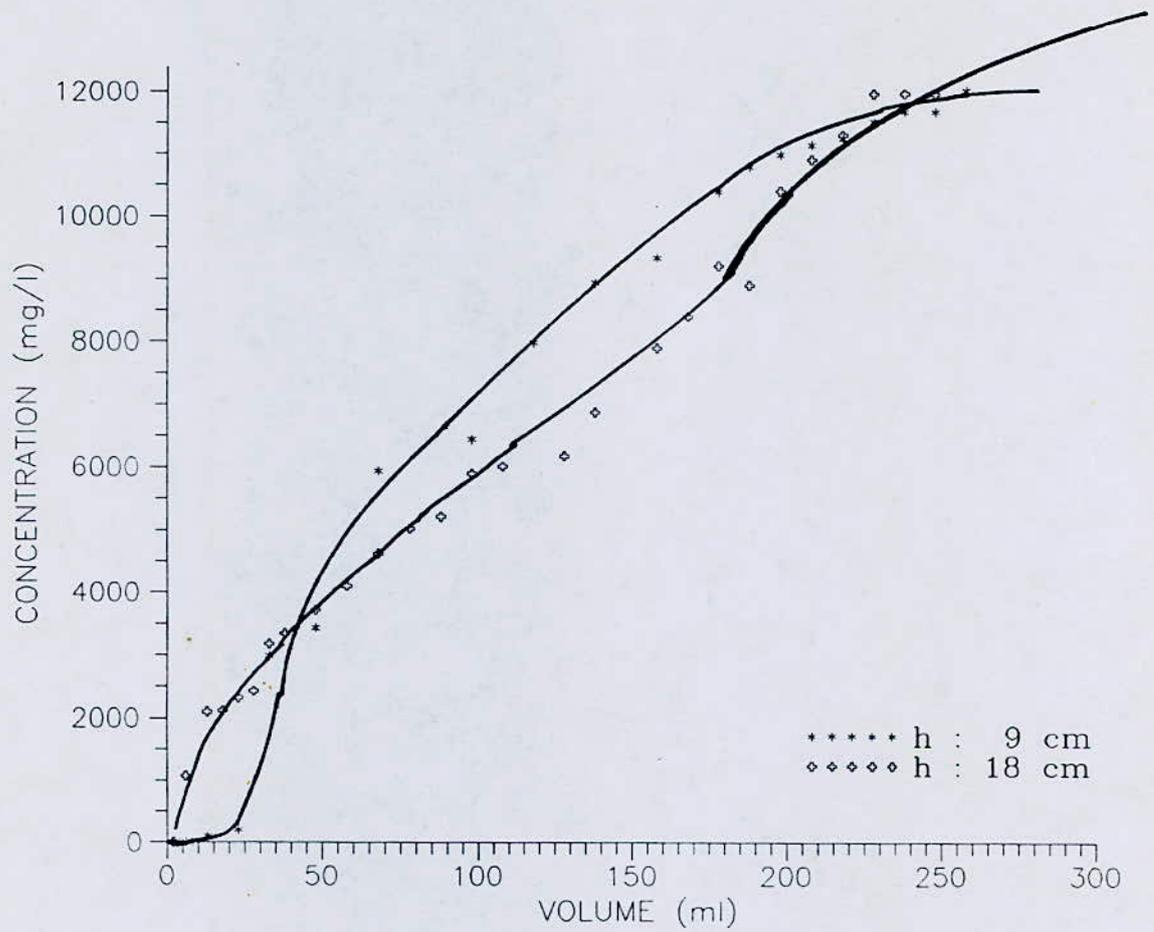


Fig. 7.4- COURBES DE FIXATION DE L'ION NO₃⁻ SUR IRA 420
 INFLUENCE DE LA HAUTEUR A Q : 1.00 ml/mn

VARIATION DU pH AVEC LA HAUTEUR
DU LIT DE RESINE

HAUTEUR ----- VOLUME	h = 9 cm	h=18 cm
2	6,4	7,68
4	6,1	7,69
8	6,2	7,61
13	6,1	7,69
18	6,2	7,68
23	3,4	7,61
28	2	7,61
33	1,6	7,68
38	-	6,8
48	2,5	5,2
58	2,5	4,8
68	-	-
78	2,6	4,6
88	-	-
98	2,8	4,1
108	-	3,5
118	3	-
128	-	3,5
138	1,45	-
148	-	1,28
158	-	1,26

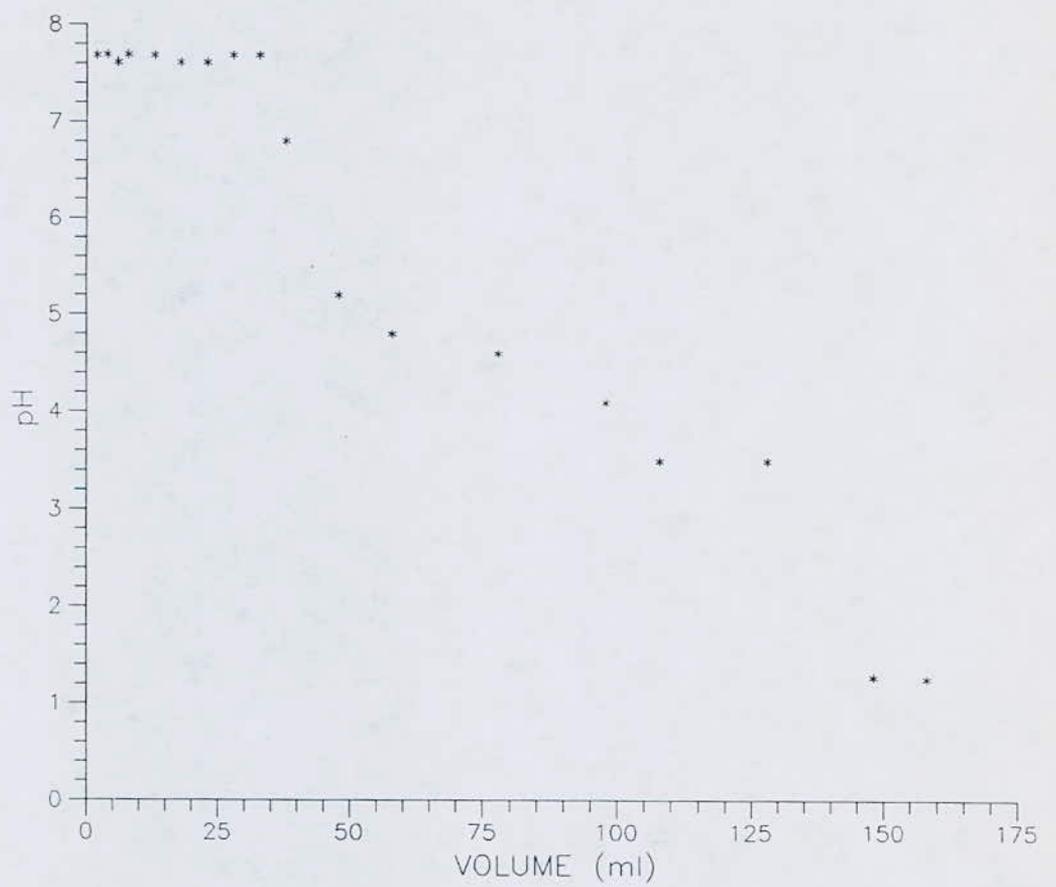


Fig. 7.6 VARIATION DU pH
(h : 18 cm)

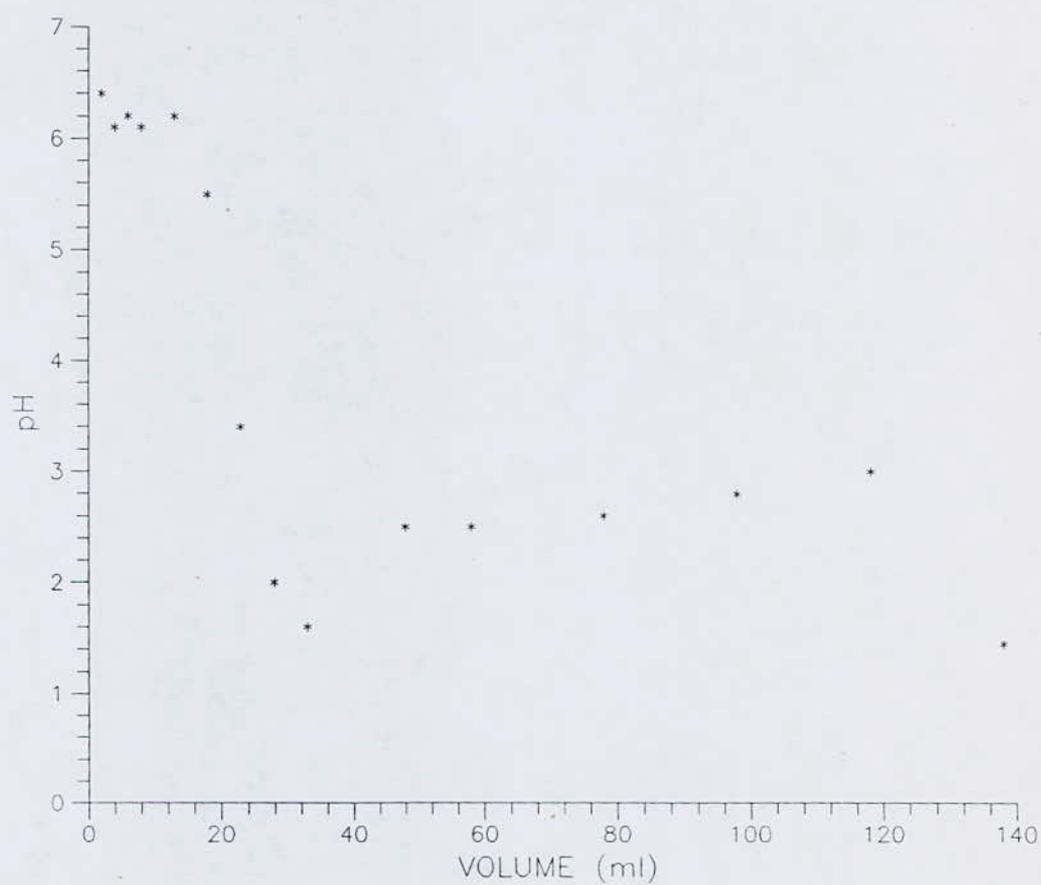


Fig. 7.5 VARIATION DU pH
(h : 9 cm)

6.2 Interprétations:

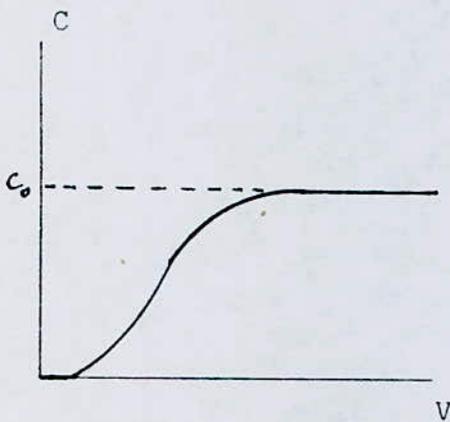
a) Influence du débit:

Quelle que soit l'espèce ionique pour une hauteur donnée, l'augmentation du débit entraîne une diminution de la capacité utile (tableaux 6*ia* et 6*ib*).

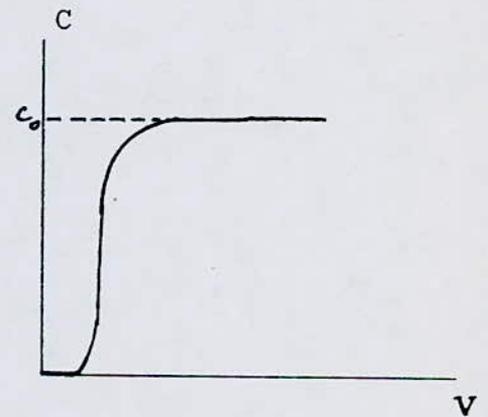
L'augmentation du débit d'alimentation a pour effet la mise en saturation trainante (figures 6.*ia*, 6.*ib*). Celle-ci est plus accentuée pour un débit plus important (6.*ia*, 6.*ib*).

Alors que si on diminuait le débit on aurait une mise en saturation rapide schématisée par un palier de fixation (6.*ia*, 6.*ib*) suivi d'une brusque élévation de la concentration. Ceci est dû au fait que l'échange d'ions requiert un débit d'effluent plus faible afin que le temps de contact entre l'ion échangé et le grain de résine soit plus grand.

On peut supposer que la diffusion externe diminue au profit de la diffusion interne avec l'augmentation du débit. Cela expliquerait l'allure des courbes de fixation avec l'augmentation du débit.



allure traînante



allure rapide

Nous faisons les mêmes constatations pour une hauteur de 18 cm. La variation de la fixation de l'ion NO_3^- est concrétisée par les figures 7.1.a et 7.1.b pour différents débits.

b) Influence de la hauteur:

Sur les tableaux 6.1.b et 6.1.a on constate que pour un débit donné, les points de fuite apparaissent tardivement pour une hauteur de 18 cm. Ce retard est illustré par la figure 6.1.b par un palier de fixation plus important que sur la figure 6.1.a.

Pour une hauteur de lit plus grande, la résine présente plus de sites capables de fixer l'ion à échanger. Les tableaux récapitulatifs 6.a et 6.b mettent en évidence l'augmentation de la capacité utile de la résine avec la hauteur du lit.

Exemple: pour l'ion NO_3^- : $C_{U_{\text{Cl}^-}} = 0.30 \text{ meq/g}$
 $C_{U_{\text{NO}_3^-}} = 0.58 \text{ meq/g}$

On constate que la valeur de la capacité utile a pratiquement doublé avec un accroissement similaire de la hauteur.

Pour les trois débits utilisés, les figures 7.2 ; 7.3 ; 7.4 résument la variation de la fixation de l'ion NO_3^- .

c) Variation du pH:

La résine libère autant d'ions OH^- qu'elle ne fixe d'anions. Ce qui explique la grande valeur du pH au début du passage de la solution mère. Ce pH diminue durant la percolation et tend vers la valeur initiale. (fig 7.5 et 7.6)

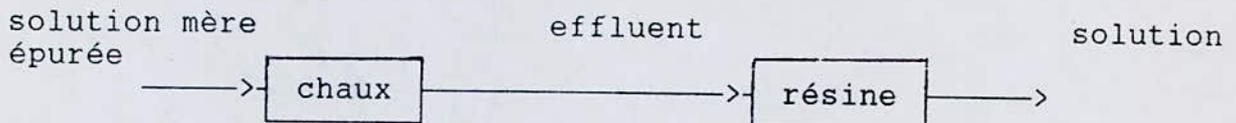
La concentration en Cl^- étant relativement peu élevée, nous avons jugé inutile de tracer les courbes de fixation relatives à ces ions.

7. PURIFICATION PAR LA CHAUX SUIVIE D'UN ECHANGE D'IONS

Pour une durée de vie plus longue de la résine, il est possible d'alléger l'effluent par un autre procédé d'élimination.

La purification à la chaux a donné de bons résultats [29] : pour les ions F^- le taux d'élimination est de 99% , 73% concernant les ions SO_4^{2-} et aucune diminution de la concentration en ions NO_3^- .

Si la solution mère avait été préalablement traitée à la chaux, la composition de l'effluent traversant la colonne de résine aurait été différente.



$NO_3^- = 12209$ mg/l	$NO_3^- = 12209$ mg/l
$F^- = 3748$ mg/l	$F^- = 37.48$ mg/l
$SO_4^{2-} = 7137$ mg/l	$SO_4^{2-} = 1927$ mg/l

En diminuant la composition de l'effluent en ions SO_4^{2-} , on augmente la durée de vie de la résine ainsi que le palier de fixation des ions NO_3^- .

D'autre part, plus la solution mère s'appauvrit en ions SO_4^{2-} et F^- , plus son comportement se rapprochera de celui de la solution synthétique de NO_3^- et plus la capacité utile tendra vers la valeur 0.60 meq/g de résine sèche.

	capacité (meq/g)	
	NO_3^-	F^-
Solution mère	0.30	0.06
Solution synthétique	0.60	0.08

Exemple de Calcul

Dans notre exemple de calcul, nous avons pris le cas le plus défavorable concernant les capacités utiles des fluorures et des sulfates dans la solution prétraitée par la chaux. Nous les avons prises égales aux capacités utiles de ces ions dans la solution mère.

Traitement résine :

$$m = [12209 / (0.3 \times 62) + 3748 / (0.06 \times 19) + 2 \times (7137 / (0.25 \times 96))] \\ m = 4539 \text{ g}$$

Traitement Chaux-résine :

$$m = [12209 / (0.6 \times 62) + 37.85 / (0.06 \times 19) + 2 \times (1927 / (0.25 \times 96))] \\ m = 522 \text{ g}$$

La combinaison du traitement à la chaux suivi d'échange d'ions permet de diminuer la masse de résine de 88.5%. Cette réduction de la masse est très appréciable vu le prix très élevé de la résine

CONCLUSION

CONCLUSION

Notre étude souhaite mettre en évidence l'effort fourni pour améliorer la qualité des eaux de rejet du laboratoire des cellules photovoltaïques.

L'analyse d'un échantillon de la solution mère a donné les compositions en espèces ioniques

F ⁻	3748	mg/l
Cl ⁻	388	mg/l
SO ₄ ²⁻	7137	mg/l
NO ₃ ⁻	12209	mg/l

Cette composition a conduit à la détermination de la résine appropriée à la dénitrification.

A l'aide de solutions synthétiques et parmi trois résines disponibles, le calcul des capacités d'échange totales a donné les résultats suivants :

RESINE	LTP	IRA 410	IRA 420
C _{NO3-} (meq / g. R. S)	2.78	2.89	2.05

L'influence du débit de percolation et de la hauteur du lit de résine de l'IRA 420 ont constitué la deuxième partie de notre étude.

Une diminution du débit a pour effet une mise en saturation rapide et une augmentation de la capacité utile de la résine.

HAUTEUR (cm)	9	18
C _{NO3-} (meq/g.R.S)	0.30	0.58

Et une augmentation de la hauteur du lit améliore la capacité utile d'échange de la résine.

DEBIT (ml/mn)	0.60	1.00
C _{NO3-} (meq/g.R.S)	0.58	0.34

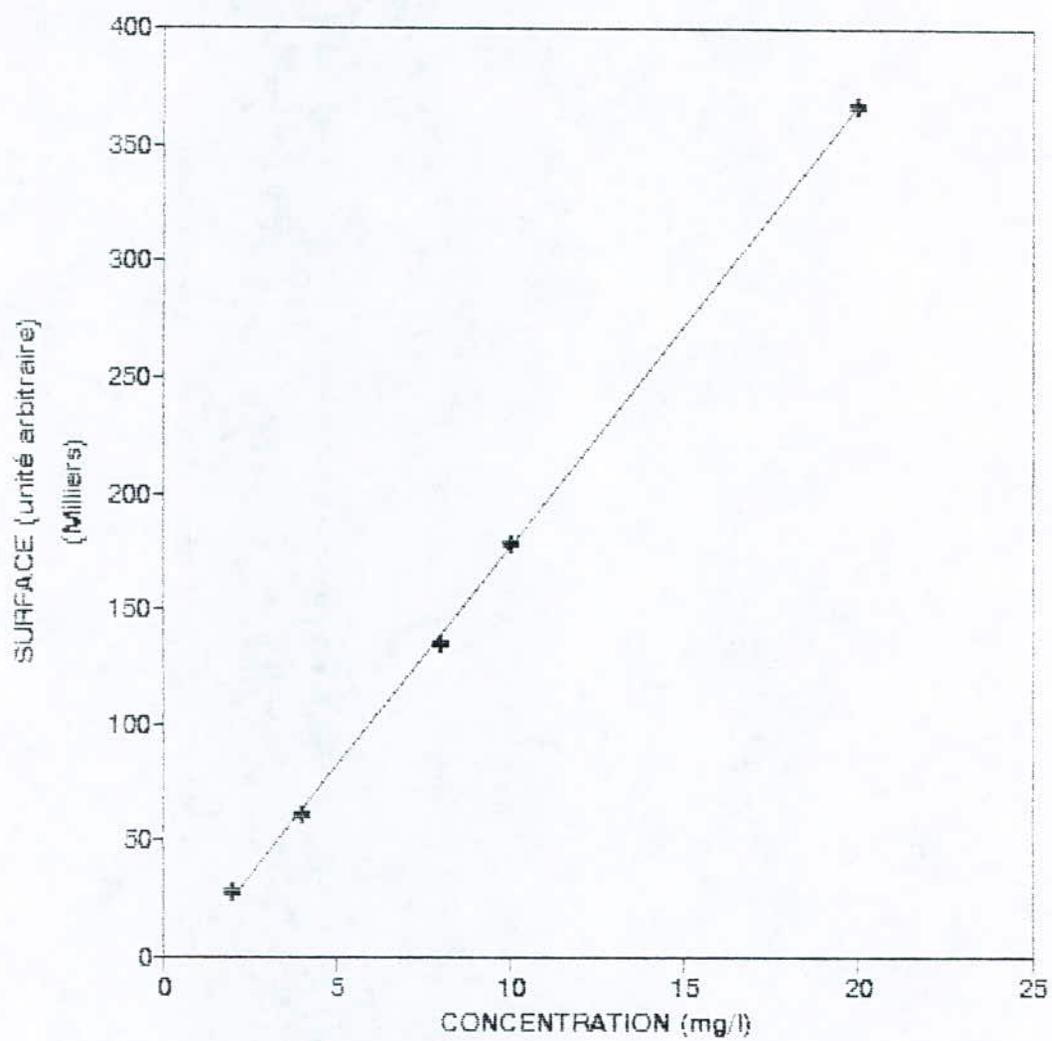
La mise au point d'une chaîne d'opérations unitaires est à envisager. Le traitement à la chaux suivi d'échange d'ions a donné le calcul de la masse de résine nécessaire à la purification d'un litre de solution.

TRAITEMENT (h=9 cm)	MASSE (g)
Echange d'ions	4539
Echange d'ions + Chaux	522

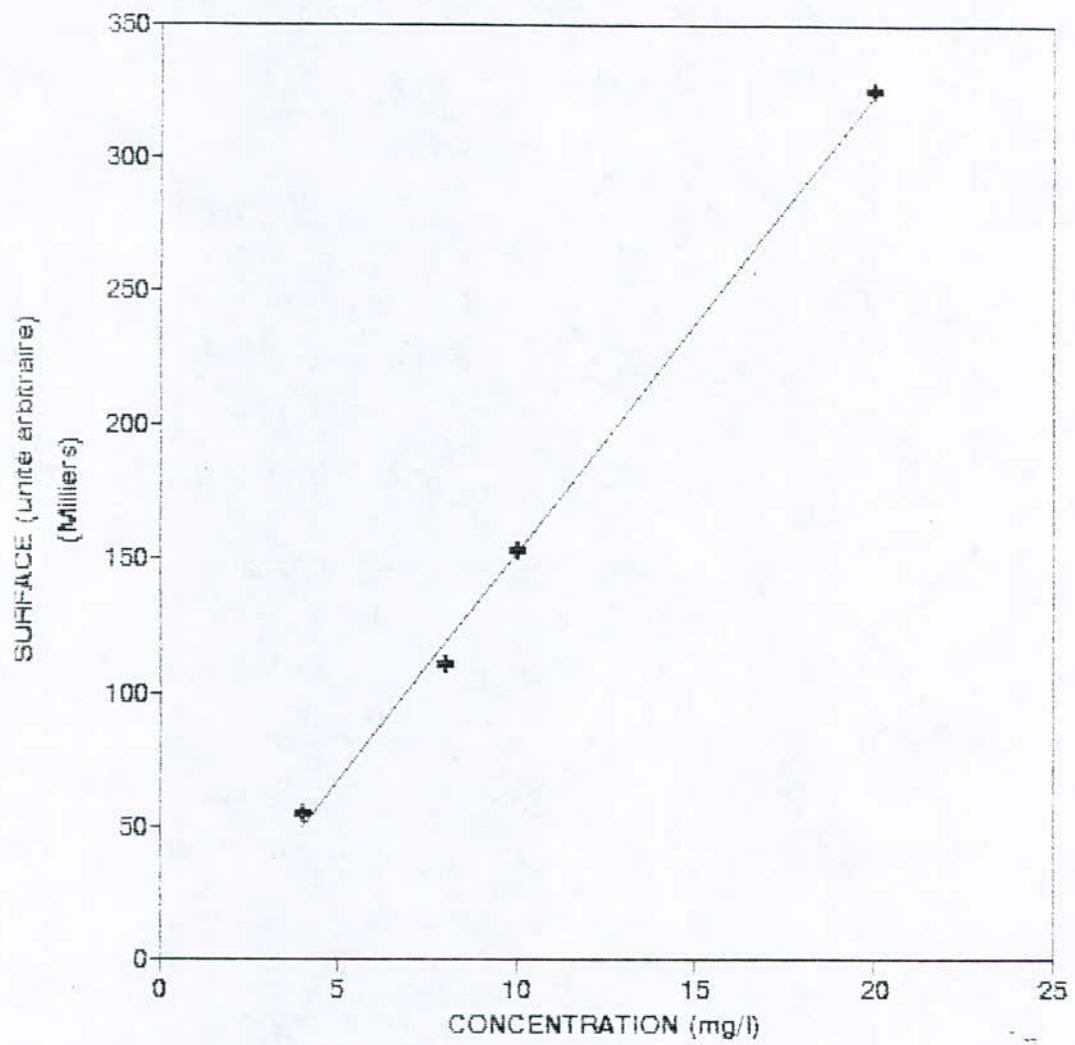
Il était dans notre intention de purifier la solution des cations qu'elle contient mais un problème de moyens d'analyse nous en a empêché.

Il serait adéquat de poursuivre la recherche dans le domaine du transfert de matière résine-contre ion afin de mesurer l'influence de chaque ion sur la vitesse de fixation des nitrates.

Ceci doit permettre d'optimiser les conditions de fonctionnement et prétraitement éventuel à adopter pour la solution mère.

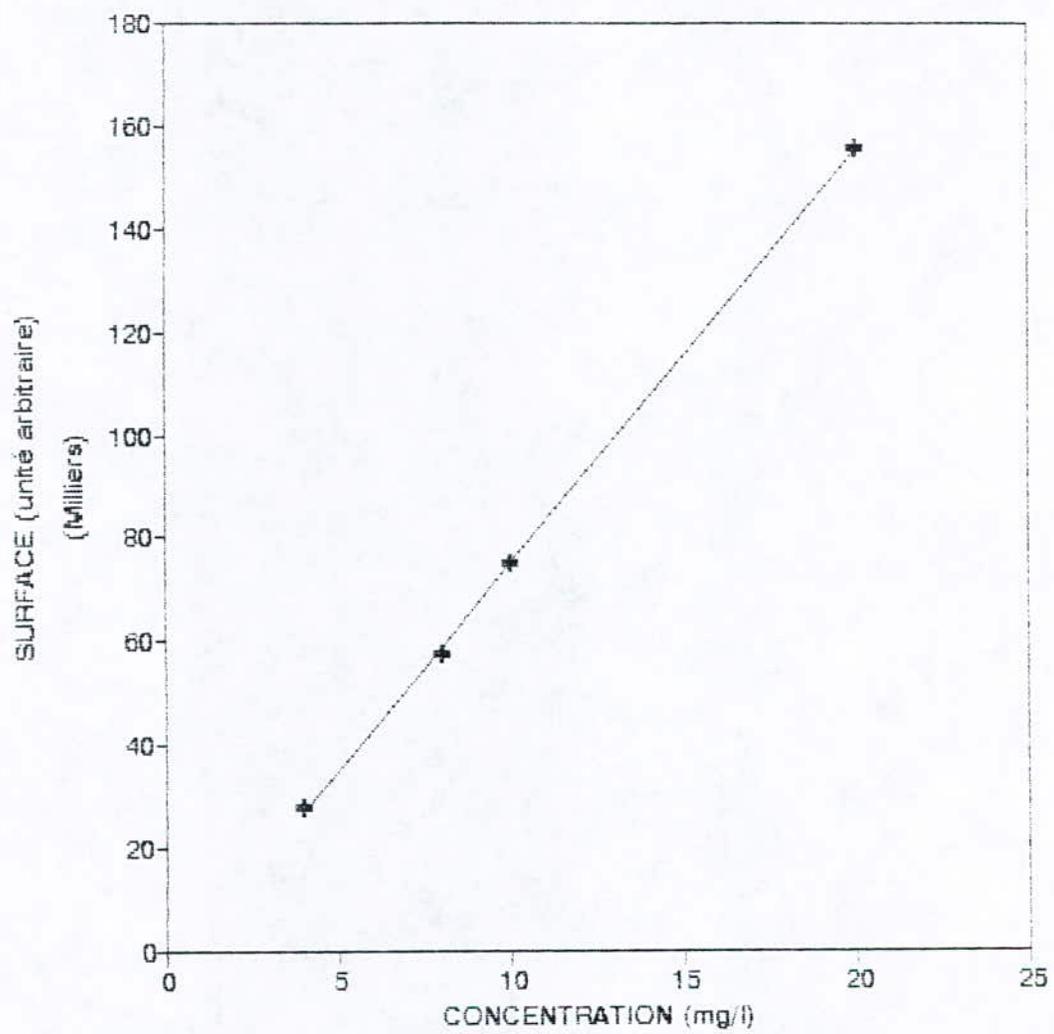


1 : COURBE D'ETALONNAGE DE L'ION F-

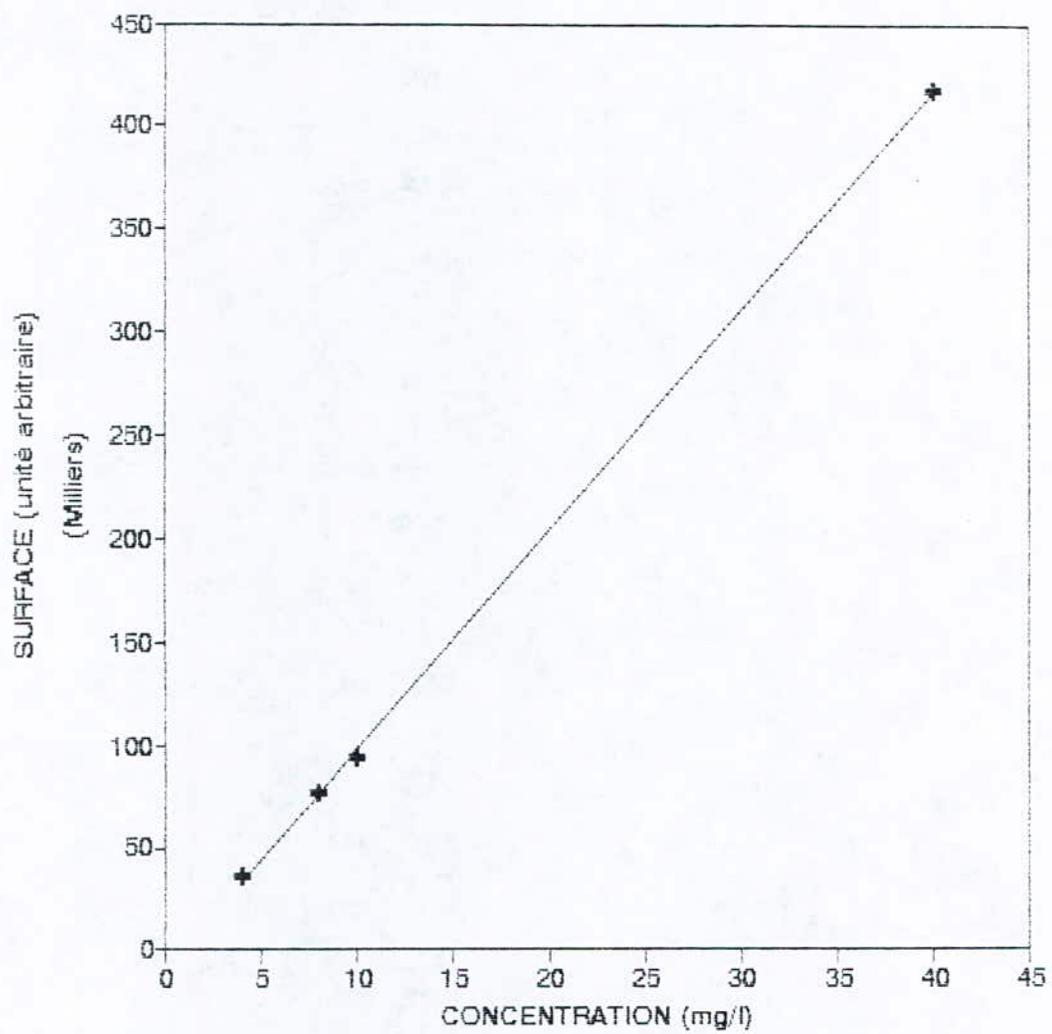


2: COURBE D'ETALONNAGE DE L'ION Cl⁻

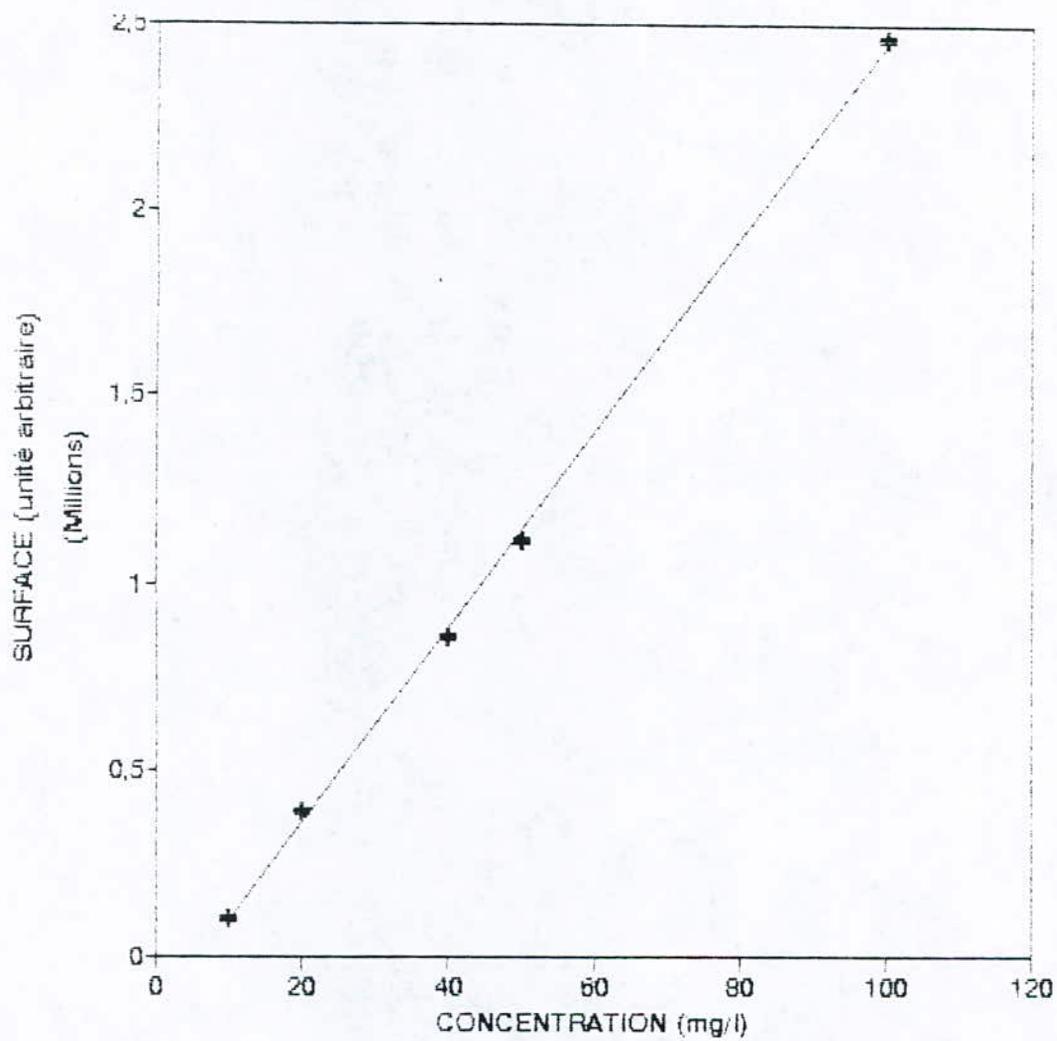
ANNEXE



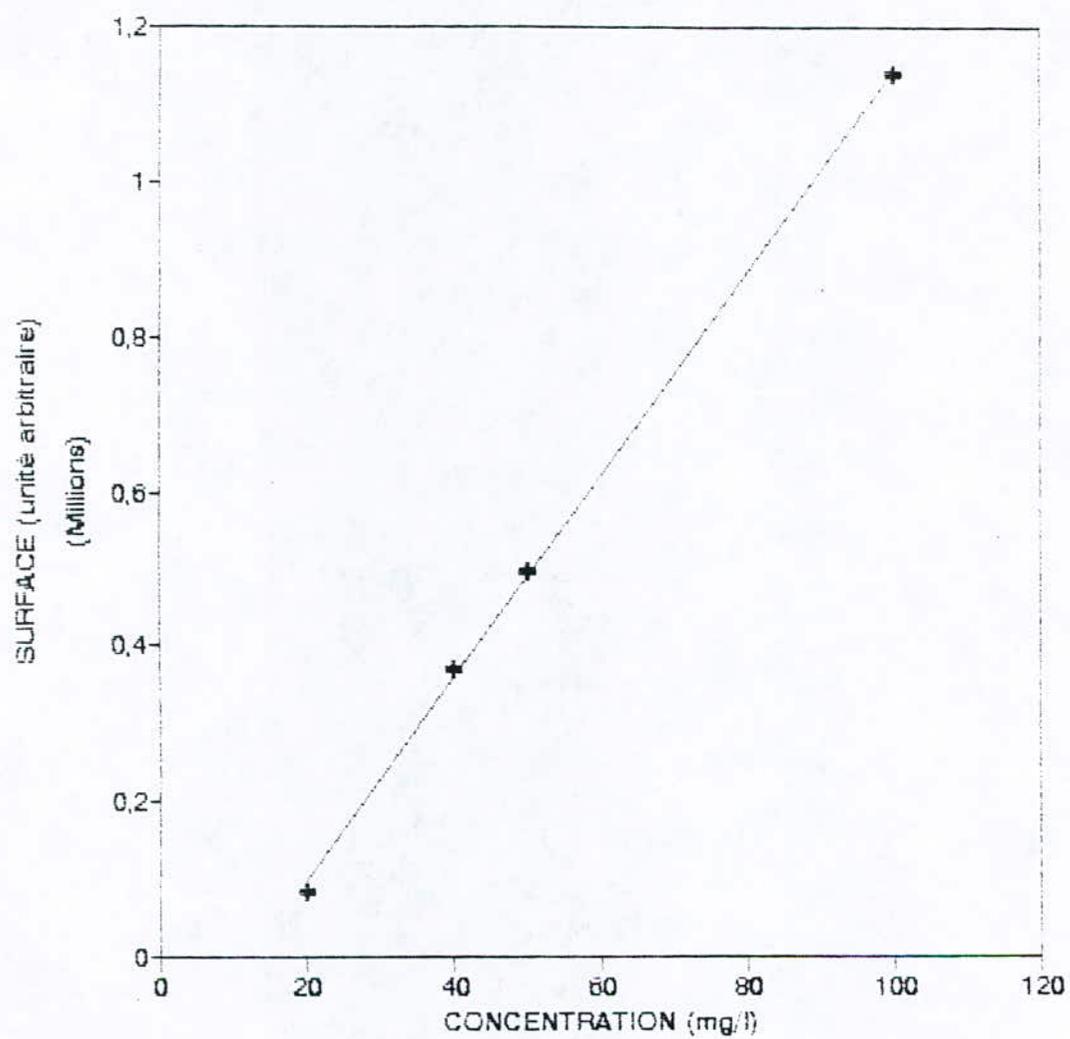
3 : COURBE D'ETALONNAGE DE L'ION NO₃⁻



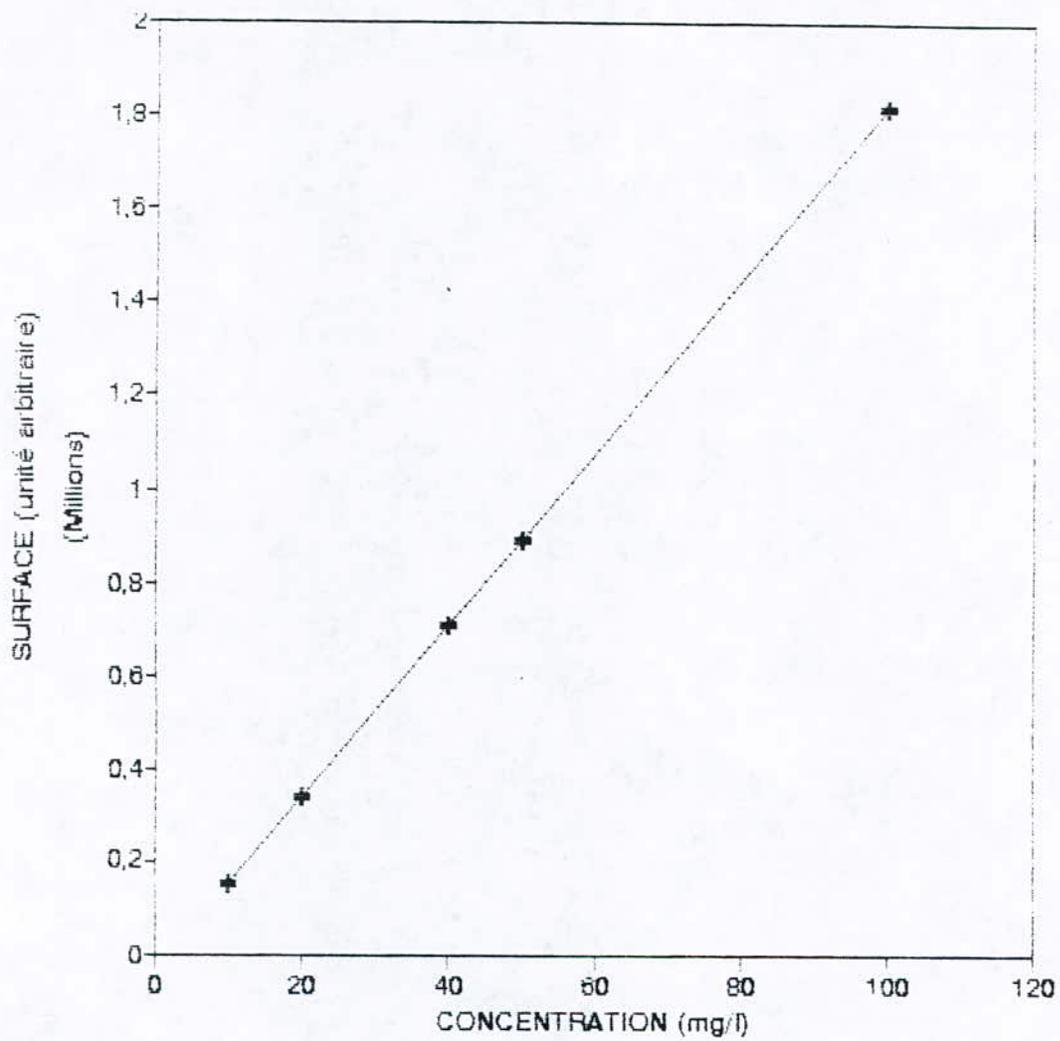
4 : COURBE D'ETALONNAGE DE L'ION SO_4^{--}



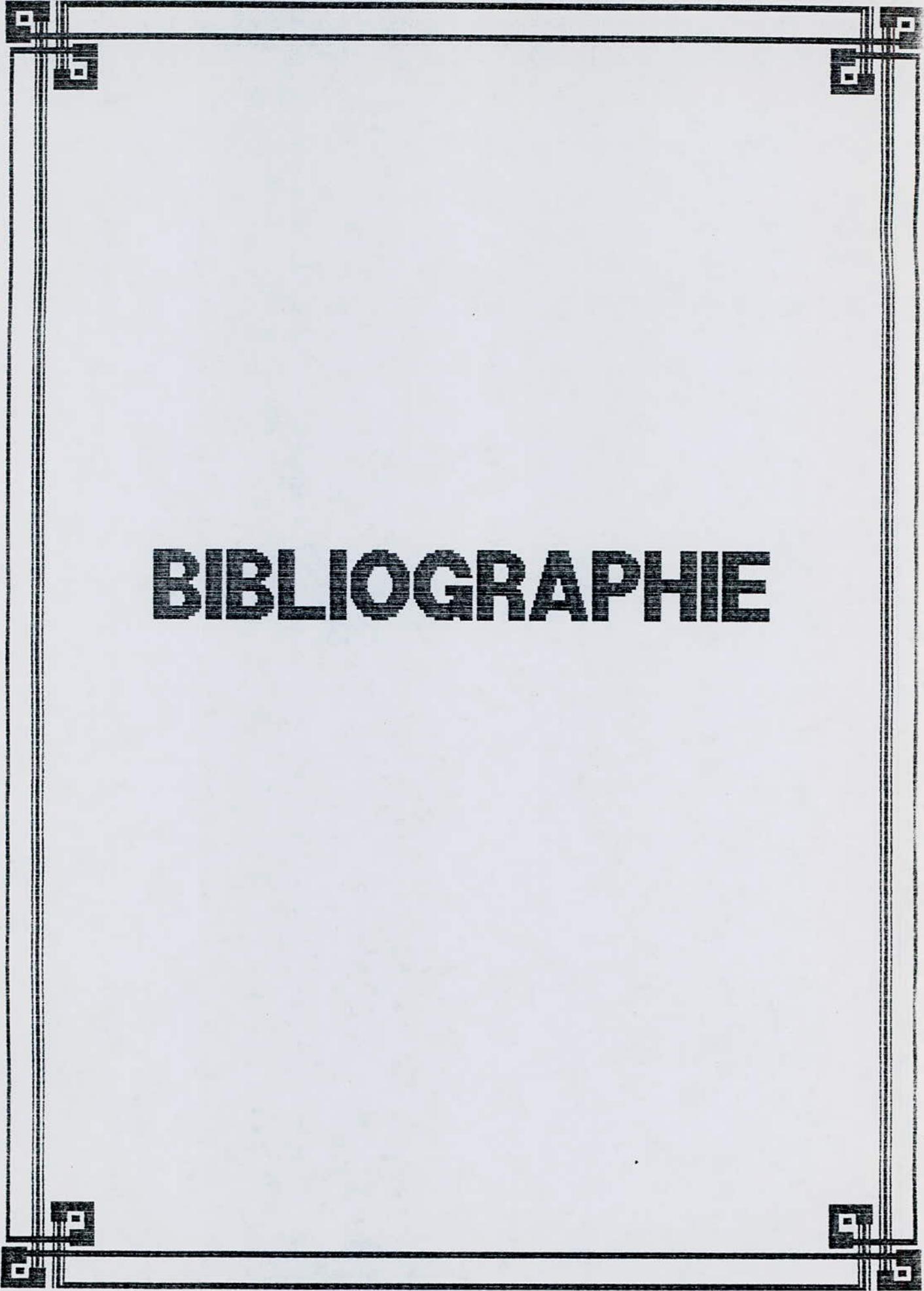
5: COURBE D'ETALONNAGE DE L'ION Na+



6 : COURBE D'ETALONNAGE DE L'ION K+



7 : COURBE D'ETALONNAGE DE L'ION NH_4^+



BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES SYMBOLES

Symbole	Définition	Unités
BV	bed volume	ml
C ₀	concentration initiale de l'ion dans l'alimentation	mg / litre
C _u	capacité utile de la résine	meq / g ¹⁰⁰ R. sèche
C _i	concentration de l'ion i	moles / cm ³
D _i	coefficient de diffusion de l'ion i dans la solution	cm ² / sec
D _r	coefficient de diffusion de l'ion i dans la résine	"
d	diamètre de la particule	cm
E	potentiel électrique	volt / cm
F	constante de FARADAY	"
h	hauteur Lit de résine	cm
J _d	flux diffusionnel	moles / sec. cm ²
J _e	flux électrique	moles / sec. cm ²
J _i	flux molaire de l'ion i	moles / sec. cm ²
K	constante d'équilibre	"
K _c	coefficient de sélectivité de la résine	"
K _f	coefficient de transfert de la matière dans le film	cm / sec
M _r	Contre ion dans la résine	"
M _s	contre ion de la solution	"
Q	débit d'alimentation	ml / min
Q _l	débit de lavage	ml / min
Q _r	débit de régénération	ml / min
q	quantité d'ions fixes	mg
R	constante des gaz parfait	"
r	rayon du grain de résine	"
Re	nombres de REYNOLDS	adimensionnel
Sc	nombres de SCHMIDT	"
Sh	nombres de SHERWOOD	adimensionnel
T	température absolue	K
u	vitesse d'écoulement	cm / sec
V _f	volume de fuite	ml
V _L	volume de lavage	ml
V _r	volume de régénération	ml
V _s	volume de saturation	ml
x _i	fraction équivalente ionique	"
Z _i	Valence de l'ion i	"
δ	épaisseur de la couche limite de diffusion	cm
ν	viscosité cinématique	cm ² / sec
u _i	mobilité de l'ion i	cm ² / sec. volt

- [1] Texturisation du silicium As-CUT:
rapport interne, LCP, UDTS, Haut Commissariat à la
Recherche, Avril, 1992.
- [2] Les résines échangeuses d'ions
L. SAVIDAN
Dunod, Paris, 1965.
- [3] Echange d'ions
T.V. ARDEN et F de DARDEL
Techniques de l'Ingénieur, Opérations unitaires,
J 2860.
- [4] J.T. WAY et J. ROY
Agric. Soc, 11, 1850, 313.
- [5] R. GANS. JAHR. B
Press. Géol. Landesantalt, 26, 1905, 179
- [6] B.A. ADAMS et E.L. HOLMES
J. Soc. Chem. Ind, London, 1935.
- [7] G.F. D'ALELIO
General. Electric. Co. U.S. Patent, 1944, 2, 336, 007.
- [8] Mac BURNEY
(CH) U.S. Patent. 2591573.
- [9] The Permutit Co. Lt. d. Brit.
Pat. 849112, 860695 et 889304

Farben Fabriken Bayer. Brit.
Pat. 885719, 885720 et 894391.

Rohm and Haas. Co. Brit.
Pat. 932125 et 932126.
- [10] Echange d'ions. Les transferts de matières entre
une solution et une résine échangeuse d'ions.
D. TONDEUR .
Publication Universitaire . ENSIC. Nancy, 1982.
- [11] Transfert de matière avec échange d'ions
N. HIRECHE et H. SAIS
PFE, USTHB, 1990.
- [12] Guide pratique du laboratoire de chimie
Méthodes d'analyse
B. TREMILLON
Delta et SPES, 1965.
- [13] Synthèse de cellulose échangeuses d'ions.
Etude de leur application à l'épuration des eaux

industrielles.

A.GAGNEUX

Thèse Docteur d'Université, Faculté des Sciences
de l'Université. Rouen, 1973.

- [14] Traitement du minerai d'Uranium d'Aboukor par
le procédé ELUEX.
M.A. MEHABLIA
Thèse de magiste .HCR
- [15] An Introduction to ion exchange,
R.PATERSON
Heyden and Son.L.T.D, London, 1970.
- [16] Chimie générale. Tome II
N.GLINKA
Mir, Moscou, 1987.
- [17] Ion exchange resins.
BDH chemicals LED, sixth edition, 1981.
- [18] Mass transfer operations.
R.E.TREYBAL
Chemical Engineering Series, Mc Graw-Hill, 1980.
- [19] Essais de fixation et d'élution du Molybdène
sur résine échangeuse d'anions.
D.Bouslimane
PFE , USTHB, 1991.
- [20] Introduction to water treatment
R.S.RAMALHO
processes academic .Press.INC. London.LTD, 1977.
- [21] Epuration des eaux résiduaires dans
la transformation et la galvanisation
des métaux.
R.WEINER
EYROLLES, Paris 1975.
- [22] Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration
des eaux résiduaires.
J.R.VAILLAT
EYROLLES, Paris, 1974.
- [23] Nitrates et eau potable, La Technique de l'Eau
et de l'Assainissement.
N°412, p 35-38, Avril 1981.
- [24] Combined ion exchange/biological
denitrification for nitrate removal from ground
water under different process conditions.
J.P.VAN DER HOEK
Water Research, Vol 22, N°6 , p679-684, 1988.
- [25] Elimination biologique des nitrotrasseurs
support consommable .
L.YAZID, A.GAID
USTHB, Laboratoire des eaux, Génie de

l'Environnement.

Journée Mondiale de l'environnement, 6 Juin 1992.

- [26] Chromatographie en phase liquide. Tome II
J.VIALLE
Laboratoire des Sciences Analytiques,
Université de Lyon.

- [27] Analyse des anions dans l'eau par
chromatographie ionique et absorptiométrie
indirecte.
S.AUSSAT
PFE, USTHB, 1989.

- [28] La chromatographie ionique. Manuel d'utilisation
de l'Analyseur d'ions DIONEX série 2000i.
SEMSA, 1986.

- [29] Etude et traitement des rejets dans la
fabrication des cellules photovoltaïques.
T.HAOUASSA et M.HOUNAT
PFE, USTHB.

- [30] Les Amberlites résines échangeuses d'ions.
ROHM et HASS Cie
Minoc. Synergie, 1988.

