

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

4/95

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

Génie de l'Environnement

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Contribution à l'étude d'élimination des
métaux lourds par résine
échangeuse d'ions.*

Proposé par :

**J. ARRAR
A.E.K. NAMANE**

Etudié par :

NAKIB Wahid

Dirigé par :

**J. ARRAR
A.E.K. NAMANE**

PROMOTION

Juin 1995

* * * * * *Dédicaces* * * * * *

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

* *Mes parents ,*

* *Mes soeurs et frères ,*

* *Mes amis , Yacine , Mourad ... , et a tous
ceux qui m'ont encouragé .*

***** *Remerciements* *****

Mes sincères remerciements à :

- * *Mademoiselle J. Arrar et A.E. K Namane pour l'aide et conseils qu'ils m'ont apportés durant toute mon étude .*
- * *Monsieur R. Kerbachi : professeur à l'école polytechnique d'Alger .*
- * *Messieurs N. Mameri , A. Mazighi et Madame S. Bouchtaoui d'avoir bien accepter de juger ce modeste travail .*
- * *Messieurs Ghrib , Lounici , Mahfoud , Redouane et mademoiselle Laïla .*
- * *Tous les enseignant du département , Génie de L'environnement et tout les étudiants de ma promotion .*

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Table de matières

Introduction .

I Généralités sur les résines échangeuses d'ions .

- 1 Définition .
- 2 Principaux types d'échangeurs et leur classification .
 - 2 - 1 Les résines échangeuses de cations .
 - 2 - 1 - 1 Echangeurs cationique fort .
 - 2 - 1 - 2 Echangeurs cationique faibles .
 - 2 - 2 Les résines échangeuses d'anions .
 - 2 - 2 - 1 Echangeurs anioniques faibles .
 - 2 - 2 - 2 Echangeurs anioniques forts .
- 3 Structure .
 - 3 - 1 Les résines du type get .
 - 3 - 2 Les résines micro-poreuse .
- 4 Propriétés et caractéristiques .
 - 4 - 1 Taux de réticulation .
 - 4 - 2 Gonflement .
 - 4 - 3 Granulométrie .
 - 4 - 4 Capacité d'échange .
 - 4 - 4 - 1 Capacité utile .
 - 4 - 5 Densité .
 - 4 - 6 Sélectivité .
 - 4 - 6 - 1 Valeur des contre ions .
 - 4 - 6 - 2 Taille des contre ions .

II Théorie d'échange dans la résine .

- 1 Généralité .
- 2 Equilibre d'échange d'ions .
- 3 Cinétique d'échange .

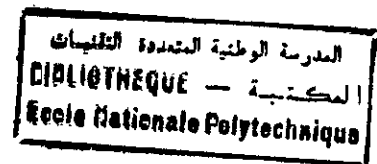
III Applications spéciales des échangeurs d'ions .

- 1 Introduction .
- 2 Opérations unitaires .
 - 2 - 1 Purification .
 - 2 - 1 - 1 Désacidification .
 - 2 - 1 - 2 Eliminations sélectives d'impuretés .
 - 2 - 1 - 3 Décoloration .
 - 2 - 2 Substitution d'un ion par un autre .
 - 2 - 3 Récupération et concentration .
 - 2 - 4 Séparation .
 - 2 - 5 Catalyse .
 - 2 - 6 Déshydratation .
- 3 Technologie de mise en oeuvre .
 - 3 - 1 Le débit .
 - 3 - 2 Zone active ou zone d'échange .
 - 3 - 3 La capacité d'échange de la résine .
 - 3 - 4 La zone d'échange .

3 - 5 Régénération .

3 - 5 - 1 Régénération d'un échangeur cationique .

3 - 5 - 2 Régénération d'un échangeur anionique .



IV La pollution par les métaux lourds .

1 Généralité .

2 Toxicité des métaux .

3 Méthode d'analyse des métaux .

3 - 1 Spectrométrie d'absorption atomique S. A. A .

V Partie expérimentale .

1 Méthodologie .

1 - 1 Méthode expérimentale .

1 - 2 Caractéristique de la résine .

1 - 3 Préparation de la solution .

2 Résultats expérimentaux .

3 Méthodes d'expressions des données expérimentales
et interprétation des résultats .

3 - 1 Caractéristique 1 : La quantité éliminée .

3 - 2 Caractéristique 2 : La capacité utile .

3 - 3 Caractéristique 3 : La capacité fractionnaire .

3 - 4 Caractéristique 4 : La hauteur de la zone d'échange .

3 - 5 Caractéristique 5 : La vitesse de déplacement de la zone d'échange .

4 Evolution des courbes de percée pour un mélange
de Cuivre et de Zinc

Conclusion générale .

Annexe .

Indexe .

Bibliographie .

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

Introduction

L'eau, élément de la vie quotidienne, joue un rôle important dans le développement de la vie humaine, animale ou végétale et dans l'évolution des sociétés.

L'industrialisation et l'accroissement grandissant des populations, a donné lieu à une plus importante consommation d'eau, et des rejets de volumes conséquents d'eaux usées. Ces rejets, selon le type de pollution qu'ils induisent dans le milieu entraînent des répercussions graves sur l'écosystème.

Les derniers bilans des rejets toxiques en particulier au niveau des industries de traitement de surface, on fait apparaître la nécessité de développer des techniques de traitement de ces effluents en vue de réduire la pollution et éventuellement l'économie de matières premières.

Parmi les différentes techniques utilisables pour réduire la pollution issue des ateliers, nous nous intéressons à l'échange ionique.

Il est possible actuellement de réaliser l'épuration des eaux résiduaires à l'aide des échangeurs d'ions et d'atteindre un niveau de pureté élevé. L'eau ainsi épurée peut être directement utilisée en circuit fermé comme auxiliaire de production et ou comme matière première dans l'industrie. Elle peut également être injectée dans les nappes ou servir à la production d'eau potable.

Dans un souci d'optimiser le fonctionnement d'un lit de résines échangeuses d'ions, nous nous sommes intéressés aux différents paramètres qui influencent le phénomène d'échange dans le cas de la rétention des métaux lourds.

Chapitre I

Généralités

Chapitre I

Généralité sur les résines échangeuses d'ions

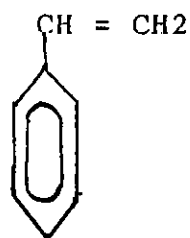
I - 1 DÉFINITION

Les résines échangeuses d'ions sont des produits insolubles présents sous forme de grains qui ont la propriété de permuter certains de leurs ions avec ceux des sels dissous dans la solution avec laquelle ils sont en contact. Ce processus, appelé échange d'ions, a été développé pour traiter les eaux usées industrielles chargées en métaux lourds et produire de l'eau déminéralisée (DEG). L'échangeur d'ions est un réseau macro-moléculaire 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'échanger et capables de passer en solution, alors que le réseau est un ion géant insoluble. (14)

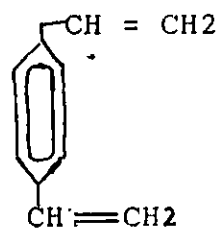
Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à la confection et l'amélioration de résines plus performantes et plus adoptés. En effet, c'est en 1935, qu'ADAMS et HOLMES découvèrent les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques macro-moléculaires de type phénol-formol. En 1944, D'Alelio inventa la première résine à base de polystyrène par copolymérisation de monomères vinyliques (le styrène et le divinylbenzène). Depuis, d'autres résines sont apparues : les résines macroporeuses et des échangeurs d'anions polyacryliques.

I - 2 PRINCIPAUX TYPES D'ÉCHANGEURS ET LEURS CLASSIFICATION

La majorité des échangeurs utilisés actuellement sont basés sur la matrice polystyrène - divinylbenzène obtenue par copolymérisation des deux monomères.



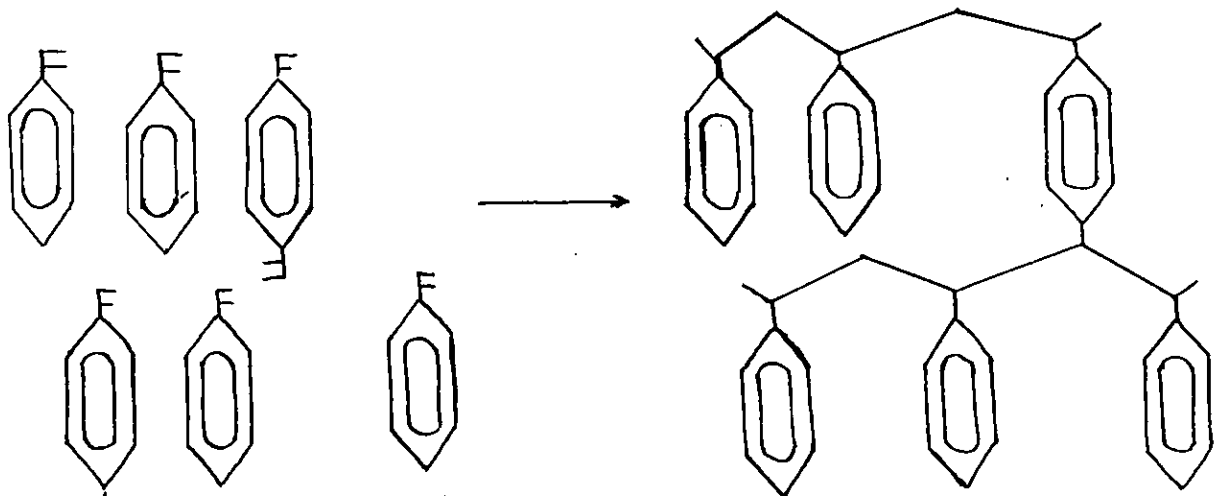
styrène
(5)



divinylbenzène

La styrène, par ouverture de la double liaison, se polymérise en donnant des chaînes linéaires, solubles dans certains solvants. L'obtention d'un solide rigide, insoluble est subordonnée à la création d'une structure tridimensionnelle.

Le divinylbenzène utilisé à cet effet donne naissance à un polystyrène réticulé.



Polystyrène réticulé

Polymérisation du styrène et réticulation par divinylbenzène

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.

Ce groupe actif assure la permutation des ions et définit alors le type de résine ((21) comme l'illustre le tableau (01). Il est alors possible de classer les résines selon le signe des ions échangeables et de la nature des groupements fonctionnels.

1. 2. 1 Les résines échangeuses de cations

Les ions échangeables par la résine sont des cations et selon la nature des groupements fonctionnels on distingue les résines sulfonique ($-SO_3H$) ; carboxyliques ($-COOH$) aminodio-acétiques ($-N(CH_3-COOH)_2$) ; phosphonique ; (PO_3H_2) ;

1. 2.1.1 Echangeur cationique fort : (polystyrène sulfonique)

Le groupement acide sulfonique ($-SO_3H$) est greffé sur la matrice par simple traitement à l'acide sulfurique du polystyrène réticulé. Le groupement acide sulfonique est fortement dissocié en SO_3^-/H^+ et se comporte comme un acide relativement fort. Ces résines se présentent sous forme de billes plus ou moins sphériques de couleur jaune et se caractérisent par une capacité d'échange, une activité très élevée et un coefficient d'uniformité élevé. Elles présentent également une grande résistance physico-chimique (pH, température°).

Exemple : Amberlite IR. 120, DOWEX C20

1.2.1.1 Echangeur cationique faible (carboxylique)

Le groupement carboxylique ($-COOH$) est greffé sur un squelette polyacrylique que l'on hydrolyse.

Le squelette polyacrylique est obtenu soit à partir du polyacrylate de méthyle, soit à partir du polyacrylonitrile.

Ces résines se présentent sous forme de billes sphériques et se caractérisent par une bonne sélectivité, une grande capacité d'échange et une bonne résistance physico-chimique. Elles sont utilisées dans l'adoucissement de l'eau brute

Tableau N°1 Principaux types de résines échangeuses d'ions classées par fabricant & par catégories de résine

Fabricant	Duolite International	Rohm and Hass	Bayer	Dow Chemical	Sybron US	Montedison	Duolite International	Sybron Italia	Mitsubishi Chemical	VEB ChemKombinat
Nom de la résine	Duolite	Amberlite	Lewatit	Dowex	Lonac	Kastel	Imac	IRelite	Diaion	Wolatit
Echangeurs de Cations	C 433	IRC 84	CNP	CCR 2	CNN CC	C 101	25	CNN	WK 20	CA 20
	C 464							CC	WK 11	
	C 460	IRC 50								
	C 468		ATP 202							
Echangeurs de cations fortement acides										
Type gel	C 20 C 255	IR 120	S 100	ACR	C 249	C 300	C 12	CF	SK 18	KPS
	C 206 A		S 109						SK 104	
	C 204 F	CG 120	TSW 40							
	C 201									
	C 255	IR 122	S 115	HGR	C 250	C 300 AGR	C 14		SK 110	
Type macroporex	C 26	200	SP 110	MSC-1	CFP 110	C 300 P	CBP		PK 216	KS 10
	C 262	252	SP 120		CFS	C 321 P		CFS		
	C 264		SP 112			C 300 AGRP	C 16 P	CF 2	PK 228	

Tableau N°1 (suite) Principaux types de résines échangeuses d'ions classées par fabricant & par catégories de résine

Fabricant	Duolite International	Rohm and Hass	Bayer	Dow Chemical	Sybron US	Montedison	Duolite International	Sybron Italia	Mitsubishi Chemical	VEB Chemkombinat
Nom de la résine	Duolite	Amberlite	Lewatit	Dowex	Lonac	Kastel	Imac	Relite	Diaion	Wolatit
Echangeurs d'anions faiblement basiques										
De polycondensation (polyamines)	A 30 B			WGR-2	A 305	A100	A 27		CR 40	
	A 303									
	A 365									
Polysteriniques	A 368		MP 62		AFP 329	A 101	A 24	MS 170	WA 21	
	A 378	IRA 93	MP 64	MWA-1	A 328		A 20	4 MS	WA 30	AD 41
	A 369	IRA 94								
	A 374							MG1		
Polyacryliques	A 375	IRA 67		A 375						W 11
	ES 382		AP 49							
	A 561									
Formophénoliques	A 561									
	A7	IRA 4B		A 260						

Tableau N°1 (suite)

Principaux types de résines échangeuses d'ions classées par fabricant & par catégories de résine

Fabricant	Duolite International	Rohm and Hess	Bayer	Dow Chemical	Sybron US	Montedison	Duolite International	Sybron Italia	Mitsubishi Chemical	VEB ChemKombinat
Nom résine	Duolite	Anberlite	Lewatit	Dowex	Lonac	Kastel	Imac	iRelite	Diaion	Wolatit
Echangeurs d'anions fortement basiques										
polystyréniques	A 101A	IRA 402	M 504	SBR	A 540	A 500	S 5-40	A 504	SA 10 A	SBW
	A 113	IRA 400								
	A 109	IRA 420	M 500		ASB 1 P		S-5-50	SA		SBK
	A 101			21 K		A 300				
	A 102	IRA 410	M600	SAR	A 550		S-5-42		SA 20A	
	A 102				ASB 2					
	A 116									
	A 143									
Polystyréniques poreux	A 161	IRA 900	MP 500	MSA-1	A 641	A 500 P		3 AS	PA 316	
	A 162	IRA 910	MP 600	MSA-2	A 651	A 300P				
Polyacryliques	A 132	IRA 458			A 475			2 AS	PA 416	
	A 173	IRA 958	AP 247		A 685		295			
	ES 182	IRA 468	AP 246							

Exemple : Amberlite IRC 84
 La Duolite C 433

I- 2.2 Les résines échangeuses d'anions

Dans ce cas, les ions échangeables par la résine sont les anions et selon la nature des groupement fonctionnels on distingue les résines ammonium quaternaires (- NR₃OH) ; amines tertiaires (NR₂); amines secondaires (- NHR) ; sulfonium (-SR₂OH)

I-2.2.1 Echangeurs anioniques faibles (polystyrène ammonium).

La matrice polystyrénique est d'abord traitée par le chlorométhyle puis par l'ammoniac ou par un mélange d'amines primaires, secondaires, tertiaires et parfois quaternaires. Les résines anioniques faiblement basiques retiennent exclusivement les acides forts

Exemple : Duolite A 365 ; duolite A 378

I.2.2.2. Echangeurs anioniques forts

Caractérisés par la présence d'ammonium quaternaires. Les échangeurs anioniques forts sont de deux types selon que les radicaux ammoniums quaternaires soient simples ou alcoyltés. Ces résines sont utilisées pour l'élimination totale de tous les anions, même ceux d'acide faibles comme l'acide carbonique la silice.

Leur capacité d'échange est faible et leur régénération médiocre

Exemple Duolite A 101

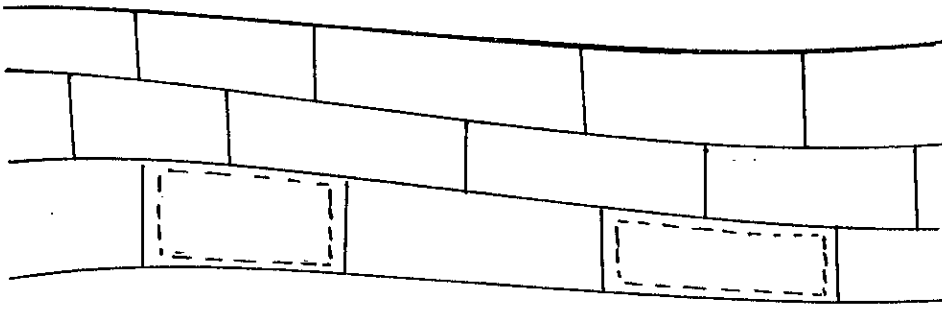
1.3. STRUCTURE

Les résines échangeuses d'ions sont vendues en granules ou sous forme de sphères irrégulières de dimensions comprise entre 0.1 et 1.2 mm

1.3.1 Les résines du type gel

Ce sont des résines microporeuses présentent des mailles de diamètre variant entre 10 Å et 30 et une porosité variable en fonction du taux de réticulation. Elle sont très vulnérables aux

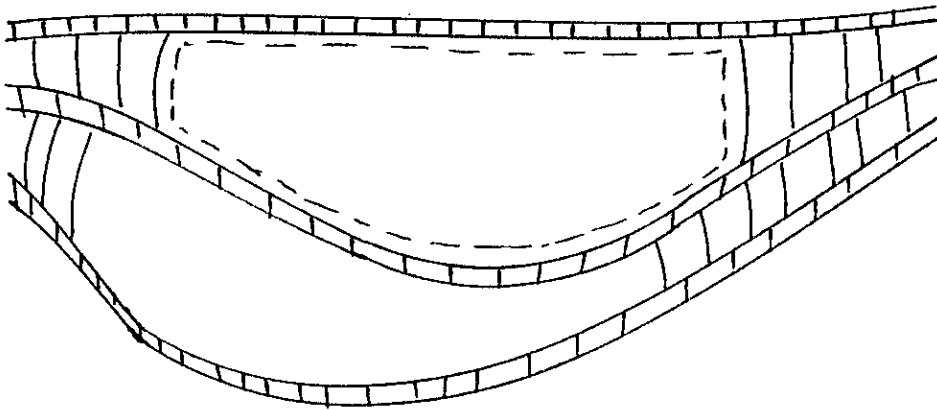
a/



□ largeur de maille

type gel

b/



□ macropore

type macroporeuse

Fig 1: structure de resine d'après ARDEN

agents oxydants, ne présentent pas une grande stabilité chimique et sont généralement utilisés pour la déminéralisation de l'eau leur structure est illustré par la figure (1.a)

1.3.2 Les résines macroporeuses

Fortement réticulées, ces résines de dernière génération ont des pores particulièrement gros d'un diamètre allant jusqu'à 100 Å, permettant l'adsorption de molécules de grandes tailles. Leur forte réticulation leur permet d'avoir une meilleure stabilité chimique, une plus faible capacité d'échange et un coût de régénération plus élevée que les résines de type gel

Elles sont utilisées particulièrement dans le traitement des eaux résiduaires. Leur structure est illustrée par la figure (1.b)

I.4 PROPRIÉTÉS ET CARACTÉRISTIQUES

I.4.1 Taux de réticulation

La réticulation est le pourcentage des liaisons dans le monomère avec son augmentation, on peut obtenir des résines de plus en plus dures; mais l'avantage est de fournir à la résine une meilleure résistance.

Lorsque le taux de réticulation est faible les résines sont souples et peuvent faiblement gonfler; se compresser et l'échange est relativement bon.

I.4.2 Gonflement

Les résines sont particulièrement insolubles dans les solutions, la grande porosité du réseau est l'origine du gonflement notable des grains de résines placés dans une solution une résine sèche au contacts de l'eau pure subit une variation de volume le gonflement des grains de résines est d'autant plus important que plus le taux de pontage est faible, comme l'illustre le tableau (2) et la figure (2)

Taux de Pontage	Résine Polystyrène sulfoné(2-5)	Résine Polymetacrylate (6)
0.5		5.5
1.0		4.0
4.0	2.15(1) 2.2 (4); 2.5 (5)	1.8
8.0	1.0 (1), 1.25 (4), 1.45 (5)	1.2
11	1.0 (2)	
15	0.6 (3)	
16	0.7 (3)	0.8
25	0.4 (3)	

Tableau 2 Masse d'eau absorbée en g/g de résine sèche d'après (2)

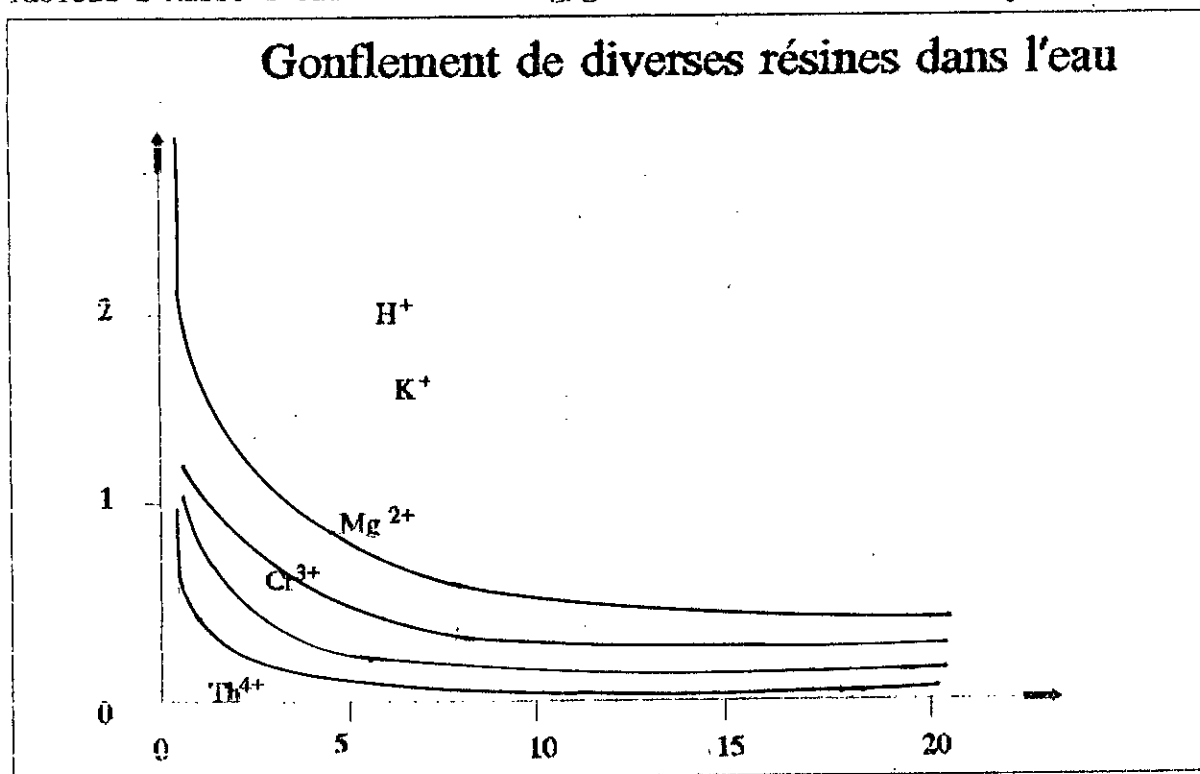


Figure 2 Influence de *reticulation* et de la nature de la forme ionique sur le gonflement d'une résine sulfonaté (2)

Tableau 3

Confluent de quelques résines sèches au contact de divers solvants purs

AUGMENTATION RELATIVE DU VOLUME DE LA RÉSINE EN %										
Solvant	RESINE									
	Polystyrène sulfante		Polymethane crylate		Ammonium quarténaire		Ammonium terataire			
	AMBERLITE									
	IR-120		IRC-50		IRA-400		IR-45		IR-413	
	FORME									
	H+	Na+	Acide	Na+	HO-	Cl-	Bas e	Cl-	Bas e	Cl-
Eau	43	73	48	202	37	45	31			
Ehanol	38	00	98	00	63	63	52	30	18	05
Glycérol	24	05	-	06	-	-	-	-	-	-
Acétone	18	00	00	01	25	20	40	10	00	00
Acide Acétique	08	00	-	-	-	-	-	-	-	-
Pyridine	-	-	-	-	20	28	50	25	03	03
Benzène	00	00	00	03	18	11	35	00	03	03

D'autres facteurs peuvent affecter le gonflement:
L'affinité des molécules du solvant vis à vis des radicaux fonctionnels.

L'affinité des molécules du solvant vis à vis de l'ion échangeable

La constante diélectrique défavorise le gonflement plus elle diminue plus les attractions électrostatiques augmentent et par conséquent le volume occupé par le groupement fonctionnel diminue.

1.4.3 Granulométrie

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

La granulométrie nous permet le calcul des caractéristiques hydrodynamiques d'une installation,

La capacité d'échange des résines commerciales peut être améliorée si l'on diminue la taille des particules afin d'offrir une plus grande surface d'échange; les échangeurs d'ions en poudre sont assez performants mais de fait de leur taille, ces particules entraînant une baisse de pression importante lors de leur utilisation et ne peuvent être utilisées qu'en lit très mince (7) elle est déterminée par tamissage (A).

- Le diamètre moyen des particules, correspondant au tamis laissant passer 50 % des billes.
- Le coefficient d'uniformité (Cu), qui est égal au rapport cu

$$Cu = \frac{x_{60\%}}{x_{10\%}}$$

$x_{60\%}$: ouverture du tamis laissant passer 60 % des billes

$x_{10\%}$: ouverture du tamis laissant passer 10 % des billes

1.4.4 Capacité d'échange

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

Le tableau (4) illustre les capacités d'échange de certains résines commerciales. En général on distingue les capacités d'échange totale et utile.

1.4.4.1 Capacité totale

C'est la quantité totale d'ions susceptibles d'être échangés par unité de masse de résine sèche. (3)

1.4.4.2 Capacité utile

C'est la partie de la capacité totale réellement utilisée ou cours de l'échange d'ions, elle dépend de :

- Concentrations et type d'ions à fixer ;
- Débit de percolation ;
- Hauteur du lit de résine ;
- Type et concentrations du régénérant (A)

1.4.5 Densité

La densité des résines est une caractéristique importante, car elle conditionne leurs comportements hydrauliques dans le cas de fonctionnement à contre-courant. La densité de chaque résine s'inscrit habituellement dans les fourchettes suivantes :

- échangeurs de cations fortement acides 1.18 _ 1,38
- échangeurs de cations faiblement acides 1.13 _ 1,20
- échangeurs d'anions fortement basiques 1.07 _ 1,12
- échangeurs d'anions faiblement basiques 1.02 _ 1,10

En jouant sur la granulométrie, on peut ainsi placer dans une même colonne des échangeurs cationiques et anioniques et s'assurer de leur séparation, si besoin est par un courant d'eau pendant (A)

Tableau n°4 Capacités d'échanges de différentes résines commerciales

A ECHANGEURS DE CATIONS			Capacité d'échange approximative (eq. par kg de résine sèche sous forme H ⁺)
Type	Grpouement fonctionnel	Nom Commerciaux	
Polystyrène (Copolymère styrène+ divinyl benzène sulfoné)	Sulfonate(SO ₃ ⁻)	Dowex 50 et 50 W	4.9 à 5.2
		Amberlite IR-1200, IR-122	4.3 à 5.0
		Permulit Q	4.8
		Duolite C20, C25, C27	5.1
		Lewawit s-100, S155	4.7 à 4.6
		IMAC-C12	4,5
		Wofatit KPS-200	4.5
Copolymère acide m-Hydroxybenzène sulfonique + Formaldéhyde	Sulfonate(SO ₃ ⁻)	Dowex 30	4
		Amberlite IR-100, IR 105	2
		Zeo-Karb 215	2.6
		Dulite C-3, C-10	2.9
		Lewawit KS, PN KSN	3 à 4
		Woafit F, X, P	3 à 4
		KU-1 etc..	2 à 3
Polyméthacrylate et Poycrylate	Carboyate (CO ₃ ⁻)	Amberlite IRC-50	9.5
		Permulit H-70	7.9
		Zeo Karb 226,	10
		Duolite CS-100, Cs 101	1.9 à 10
		KB-1 KB2 etc	10
Polystyrène amine diacétate	N CH ₃ CO ₂ ⁻ CH ₃ CO ₂ ⁻	Dowex A1	3.7
Polyalkyphosphonates	PO ₃ ⁻²	Duolite c-63, ES-65	6.6 3.3
Dialkylphosphonates	PO ₃ ⁻²	Duolite C-62	6.0

Tableau n°4

Capacités d'échanges de différentes résines commerciales

A ECHANGEURS DE ANIONS			Capacité d'échange approximative (eq. par kg de résine sèche sous forme H ⁺)	
Type	Groupement fonctionnel	Nom Commerciaux		
Polystyrène-ammonium quarténaire	NR ⁺)	Dowex 1 et 21 K	3.5 à 4.5	
		Deacidite FF	4.0	
		Permutit S-1	3.1	
		Duolite A-101, A-42	4.0 à 2.3	
		Lewawit M-500, M-600	4.0 à 3.7	
		AV-15 FF	1.6	
	N(R'OH) R ₂	Dowex 2	3.0	
		Amberlite IRA-410, IRA-411	3.0	
		Permutit S-2	3.3	
		Duolite A-102, A-40	4.0 à 3.7	
		AV-17, etc	1.6	
	Pyridium + N-R	Permutit SK		
	Polystyrène amine tertiaire et secondaire	NR ₂ NRH	Dowex 3	6
			Amberlite IR-45	5.5
			Duolite A-14	8
Permutit W			5.7	
Lowatit M-1, MP60			10 et 6.3	
AN-1 n, MN			4	
AN2, F etc			10	
Copolymère-aminophenol + ormaldehyde	NR ₂	Amberlite IR-413	10	
		Duolite A-2M; A-4ES-65	6.5 et 7.7	
		A-6, A-30 T	7.0 et 8.9	
		IMAC, A17, A-19, etc	6.0	
		IMAC, A17, A-19, etc	4.3	
Polystyrène-sulfonium	SR ⁺	Duolite C-105		

I.4.6 Retention d'humidité

Les résines activées portent des ions fixes et des ions mobiles, ces ions sont toujours environnés de molécules d'eau au sein même des billes de résine.

La capacité de retention d'humidité des résines est une grandeur essentielle pour la compréhension de certaines propriétés telles la cinétique, la capacité d'échange et la solidité de la résine.

On définit la retention d'humidité h par le rapport

$$h = \frac{\text{masse de résine hydratée} - \text{masse de résine séchée}}{\text{masse de résine hydraté}}$$

I.4.7 Stabilité et longévité

Les résines échangeuses d'ions doivent assurer plusieurs années de service leur stabilité dans le temps est donc primordiale. Dans l'industrie, les résines disponibles ont un taux de réticulation suffisant pour assurer leur parfaite insolubilité. Des conditions très oxydants par exemple le chlore, l'acide chromique peuvent toutefois attaquer le squelette et le déréticuler (A) sous l'effet de la chaleur et en milieu alcalin, le groupe actif des résines anionique peut être totalement dégradé (A)

Au cours de la réaction d'échange, la bille de résine peut gonfler ou se contracter considérablement.

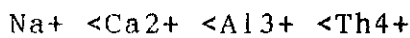
Les tensions qu'elle subit sont extrêmement fortes et peuvent conduire à une pression de plusieurs centaines de bars, c'est pourquoi elles sont conçues pour résister à plusieurs cycles de saturation, de régénération et de séchage, dans les conditions habituelles du traitement de l'eau les résines peuvent fonctionner en permanence durant des années sans perdre leurs propriétés physiques ou chimiques.

1.4.8 Selectivité

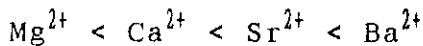
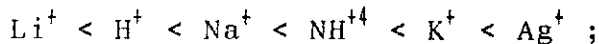
L'affinité des échangeurs pour les différents ions dépend de nombreux facteurs

1.4.8.1 Valeur des contre ions

De nombreux auteurs ont prouvé que la résine préfère toujours le contre-ion de plus forte valeur, on peut classer les ions ainsi



pour une même valeur, l'affinité croit avec le numéro atomique



On représente souvent l'ordre quantitatif des affinités d'une résine au moyen, d'une échelle logarithmique sur laquelle. Les ions sont portés dans l'ordre croissant des affinités de droite à gauche, la distance entre les deux ions étant égale au logarithme de leur constante d'échange. La figure (3) représente les échelles d'affinités de résines sulfonates.

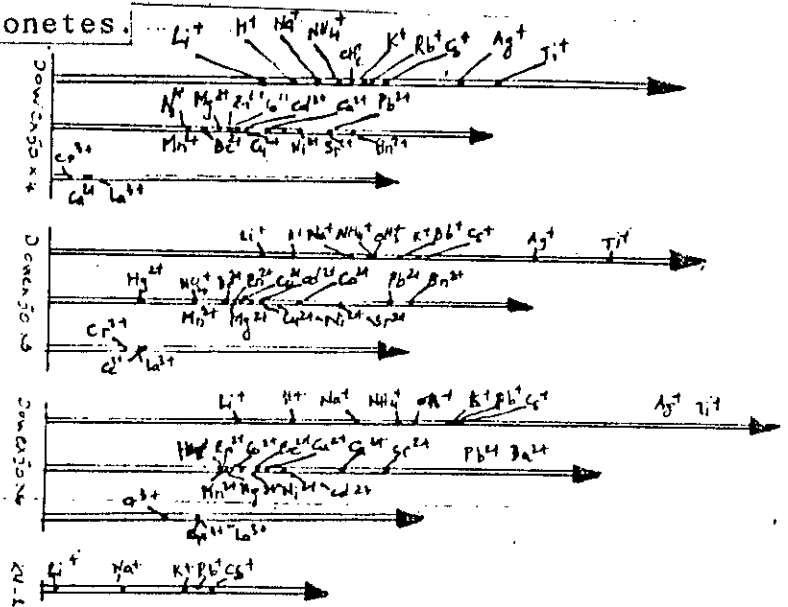
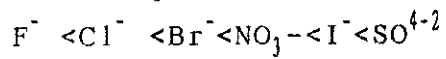


Figure N°3 Echelle logarithmiques d'affinités de la résine polysterrène sulfonates

I.4.8.2 Taille des contre-ions

Les petits contre-ions sont facilement attirés dans la résine, par contre les plus gros sont souvent mécaniquement exclus à cause des dimension trop faibles des pores de la résine.

On a la séquence suivante pour les résines anioniques :



sens des affinités relatives croissantes, avec les diamètres d'ions hydratés de croissants.

I.4.8.3 Interactions spécifiques dans la résine

La résine préfère le contre-ion qui forme les paires d'ions les plus fortes avec les groupements fonctionnels de la résine.

Chapitre II

La théorie d'échange dans la résine

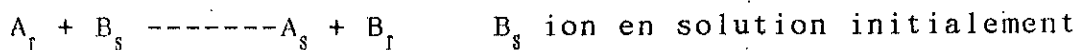
I. 1 Réaction d'échange d'ions

Pour bien comprendre le comportement des résines, on peut les considérer comme des solutions solides d'électrolytes susceptibles d'échanger, soit des cations, ^{ou des anions} à travers leur surface avec une solution liquide qui les baigne.

L'échange se poursuit jusqu'à ce qu'un équilibre des concentrations respectives s'établisse entre la résine et le liquide ambiant.

II.1.1 Equilibre d'échange d'ions

La réaction la plus simple sur laquelle repose le phénomène d'échange est la suivante A_r confixé sur la résine neuve



Cette réaction atteint un équilibre, lequel se traduit par l'équation

$$K = \frac{(A)_s (B)_r}{(A)_r (B)_s}$$

K : la constante d'équilibre ou coefficient de selectivité
(A)_s, (B)_r, (A)_r, (B)_s les activités de A et B dans la résine et dans la solution.

Si la phase aqueuse est assez diluée, les activités des ions s'y confondent avec leurs concentrations.

II.1.2 Cinétique d'échange

Une résine en présence d'une solution contenant des contre-ions échangeables n'atteint l'équilibre qu'au bout d'un certain temps.

Les transferts qui produisent sont des processus essentiellement diffusionnels.

Ainsi l'ion ou la molécule de soluté présente dans la phase liquide doit en premier lieu diffuser dans cette phase vers la particule solide en traversant une couche statique de solution dite film de Nernst ($\Delta\psi$) puis diffuser à l'intérieur de cette particule. De la même façon les ions échangeables de la résine doivent diffuser dans la résine puis à travers le film de Nernst.

La figure (4) illustre les trajets possibles d'ion venant de la solution et pénétrant dans le grain de la résine et d'un ion faisant le chemin inverse.

La cinétique d'échange est déterminée alors à partir des différentes vitesses de :

- Diffusion du contre-ion à échanger dans la solution jusqu'à l'interface du grain de résine (diffusion externe).
- Diffusion de ce contre-ion à l'intérieur du grain (diffusion interne).
- Réaction d'échange, qui est pratiquement instantanée.

La cinétique d'échange solution - résine est donc une cinétique diffusionnelle, le mécanisme déterminant est soit la diffusion dans les grains, soit la diffusion dans le film qui entoure la particule.

- Dans les solutions diluées (une concentration $< 10^{-2}$ M OU 10^{-3} M) la vitesse de diffusion dans le film est plus lente que la diffusion dans la résine. La vitesse globale d'échange dépend de la concentration est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée.
- Dans les solutions concentrées, c'est la diffusion dans le grain de résine qui limite la cinétique globale, la vitesse d'échange est alors d'autant plus grande que les grains de résines sont petits et que les mobilités des espèces dans la résine sont plus grandes (14).

La mobilité diminue lorsque la charge de l'ion augmente presque les interactions avec les groupements fonctionnels sont plus importantes. Par ailleurs, plus l'ion est volumineux plus il pénètre difficilement dans la résine.

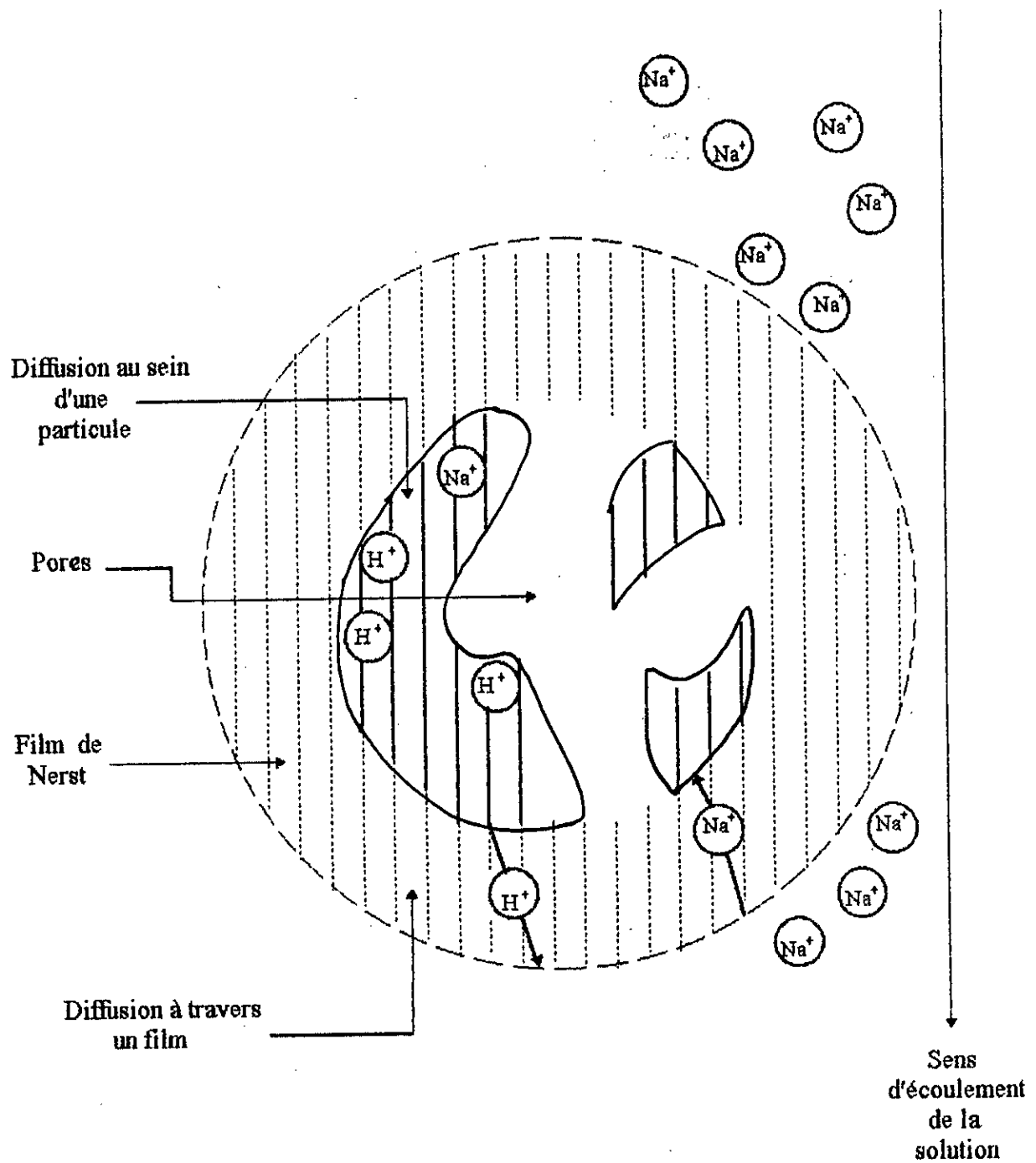


Fig 4 : Phénomène de diffusion en échange d'ion

Le débit influe sur l'épaisseur du film de Nernst et par conséquent sur la vitesse de diffusion. Le film devient mince lorsque le débit augmente.

- La température a un effet favorable sur la cinétique de diffusion toutefois la stabilité thermique des résines est un facteur limitant.

Chapitre III

Les applications spéciales d'échangeurs d'ions

III-1 Introduction

A l'origine les résines échangeuse d'ions ont été principalement utilisées pour le traitement de l'eau. en 1982 on estimant que 80 % environ des résines produites étaient encore destinées à l'adoucissement ou à la déminéralisation de l'eau. Les propriétés des échangeurs d'ions, pouvaient être mises à profit dans de nombreuses applications en dehors du traitement de l'eau. Des la fin de la 2ème guerre mondiale des résines ont été mises en oeuvre pour traiter des jus sucrés ou récupérer des métaux précieux. En plus les résines échangeuses d'ions instituent un moyen efficace pour résoudre un grand nombre de problèmes de génie chimique en particulier les opérations de purification de catalyse. de séparation, de diffusion, etc...

III- 2 Opérations unitaires

III-2 1 Purification

C'est le traitement des solutions aqueuses on parfois organiques par le passage sur l'échangeur d'ions. Pour éliminer des impuretés présentes dans cette solution.

1.1 Désacidification

On desacidifié une solution contenant des acides sur un échangeur d'anions fortement basique, ou faiblement basique pour éliminer tous les acides ou les acides forts seulements. Par exemples l'élimination d'acides minéraux dans les alcools.

1.2 Elimination sélective d'impuretés

Il s'agit d'éliminer certains ions gênants en modifiant le moins possible les autres constituants de la solution. c'est le cas d'élimination sélective de métaux toxiques dans les effluents au moyen de résines complexantes, ou la dénitrification des eaux potables au moyen d'échangeurs d'anions sous forme Cl^- ou HCO_3^- (Duolite A 196, Amberlite IRA 996).

1.3 Décoloration

Cette opération combine généralement l'échange d'ions proprement dit et l'adsorption. Elle est utilisée principalement pour le cas des solutions sucrées, ou d'autres composés organiques. Les impuretés colorées ayant un caractère acide (acide organique).

III-2-2 Substitution d'un ion par un autre

Il convient de distinguer les procédés éliminant les ions en produisant de l'eau, de ceux qui ne changent pas la concentration ionique totale, mais remplacent seulement un ion gênant par un ion acceptable.

C'est le cas par exemple de l'élimination du calcium (Ca^{++}) de jus sucrés dans l'industrie du sucre de betterave pour éviter l'entartrage dans les évaporateurs. Il est également possible d'obtenir de l'acide organique (respectivement aminé) à partir d'un sel d'acide (respectivement sodique). Ce procédé est utilisé pour la fabrication de l'E.D.T.A (acide éthylène diamine tetracétique), ou de certains acides aminés.

III-2-3 Récupérations et concentrations

Le principe est le même que celui des purifications selectives mais la finalité en est différente. Il s'agit de récupérer dans une solution une substance de valeur élevée, ou de régénérer une solution. (A)

L'échange d'ions constitue un moyen très valable pour la récupération des substances de valeur, des solutions très fortement diluées pour donner des solutions de concentrations moyenne. (17)

Les solutions destinées au traitement de surfaces métalliques perdent bien souvent de leur efficacité, en se chargeant de métal provenant de la surface, et deviennent finalement inutilisables. A l'aide des échangeurs de cations, on peut les régénérer, par élimination de métal étranger en solution.

II-2-4 Séparation

Les propriétés des résines peuvent être utilisées dans divers opérations industrielles pour séparer par exemple plusieurs ions entre eux, un électrolyte d'un non électrolyte, ou plusieurs non électrolytes entre eux dans des colonnes de plusieurs mètres de hauteur.

III-2-5 Catalyse

Les échangeurs d'ions classiques étant des acides ou des bases insolubles peuvent être utilisés dans de très nombreuses réactions de chimie organique nécessitant un catalyseur comme support.

III-2-6 Déshydratation

Les résines sèches tendent à reconstituer leur eau de gonflement dès qu'elles en ont la possibilité puisqu'elles sont très hydrophiles. Elles peuvent être utilisés pour absorber l'humidité de l'air, de gaz ou de solvants organiques.

Pour la plupart des applications d'échange d'ions, la résine est disposée en colonne, l'eau à traiter percolée à travers une colonne de résine et l'échange se produit jusqu'à épuisement des ions mobiles de l'échangeur. L'échangeur doit alors être mis hors de service, lavé à contre courant pour éliminer la saleté accumulée et ameublir le lit d'échangeur et doit être régénérée par passage d'une solution concentrée de régénérant à travers le lit.

L'aspect cinétique de la réaction d'échange, la capacité d'échange totale, le rendement de régénération, les conditions géométriques ou physique de la colonne (14) et l'hydrodynamique sont des paramètres clés pour assurer les meilleures conditions de l'échange.

III-3-1 Le débit

On construit actuellement les installations constituées d'une ou de plusieurs colonnes échangeuses d'ions disposées en série pour des débits allant de 0,5 m³/h à 300 m³/h. Pour des débits plus importants, on met en oeuvre plusieurs installations fonctionnant en parallèle; dans le cas de vitesses d'alimentation appliquées supérieures à celles qui permettraient le contact d'équilibre entre la résine et la solution. En effet, la résine est soumise à une haute concentration d'ions échangés en permanence ce qui force la résine à une utilisation plus rapide et plus complète de sa capacité (15).

D'autre part, les cinétiques d'échange sont relativement élevées de sorte que des temps de contact courts (17) d'une minute environ sont amplement suffisants. Toutefois, dans les conditions de débit élevé, certains sites d'échange des résine ne peuvent pas être utilisés du fait d'une limitation de diffusion des ions au sein de la résine (17).

III-3-2 Zone active ou zone d'échange

Dans les lits de résine, on distingue trois zones comme l'illustre la figure (5), la zone d'échange illustrée par la figure 6, se déplace progressivement vers le bas de la colonne au fur et à mesure que la réaction se déroule. Elle est soumise à la plus haute concentration des ions échangés. En amont de la zone, la résine est presque entièrement usée alors qu'au dessous de la zone, la résine est neuve. quand le bord frontal de la zone atteint le fond de la colonne, les ions et l'eau à traiter apparaissent dans l'effluent.

Pour un meilleur rendement de l'installation, il est intéressant de réduire au minimum la longueur de la zone d'échange. en diminuant la taille des particules et en offrant une plus grande surface d'échange, tel le cas des résines en poudre.

Malheureusement, ces lits de résines augmentent la perte de charge à cause de compactage de la couche filtrante sous l'effet du débit et des matières filtrées, on limite habituellement cette perte de charge à 1,8 bar (1).

III-3-3 La capacité d'échange de la résine (22)

Le taux d'utilisation de la résine ou la capacité utile (Cu) désigne la quantité d'ions fixés (qf) au moment de la saturation par unité de masse de résine sèche (ms).

La quantité d'ions fixés par le lit de résine au temps t est donnée par l'expression :

$$q = \sum_{i=1}^n \int_{V_p}^v dq = \sum_{i=1}^n \int_{V_p}^v (C_{oi} - C_i) dv \quad (1)$$

avec i : espèce ionique donnée

C_{oi} : concentration dans l'influent

C_i : concentration dans l'effluent

V_p : volume de percée

Il s'ensuit que la quantité totale d'ions fixés au moment de la saturation est :

$$q_f = \sum_{i=1}^n \int_{V_p}^{V_s} (C_{oi} - C_i) dv \quad (2)$$

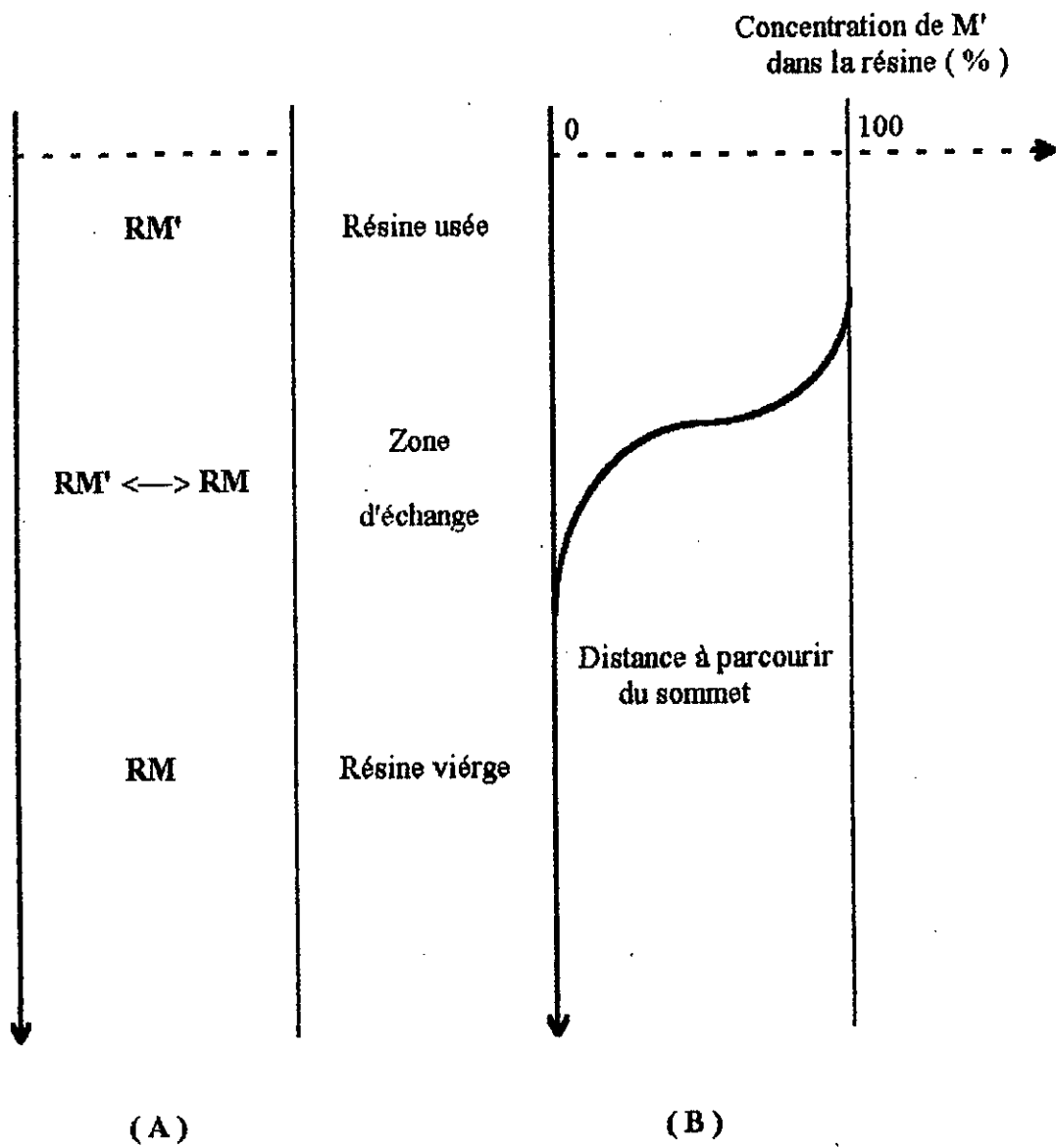


Fig:5 Composition d'une colonne de résine (A)
et profil des concentration (B).

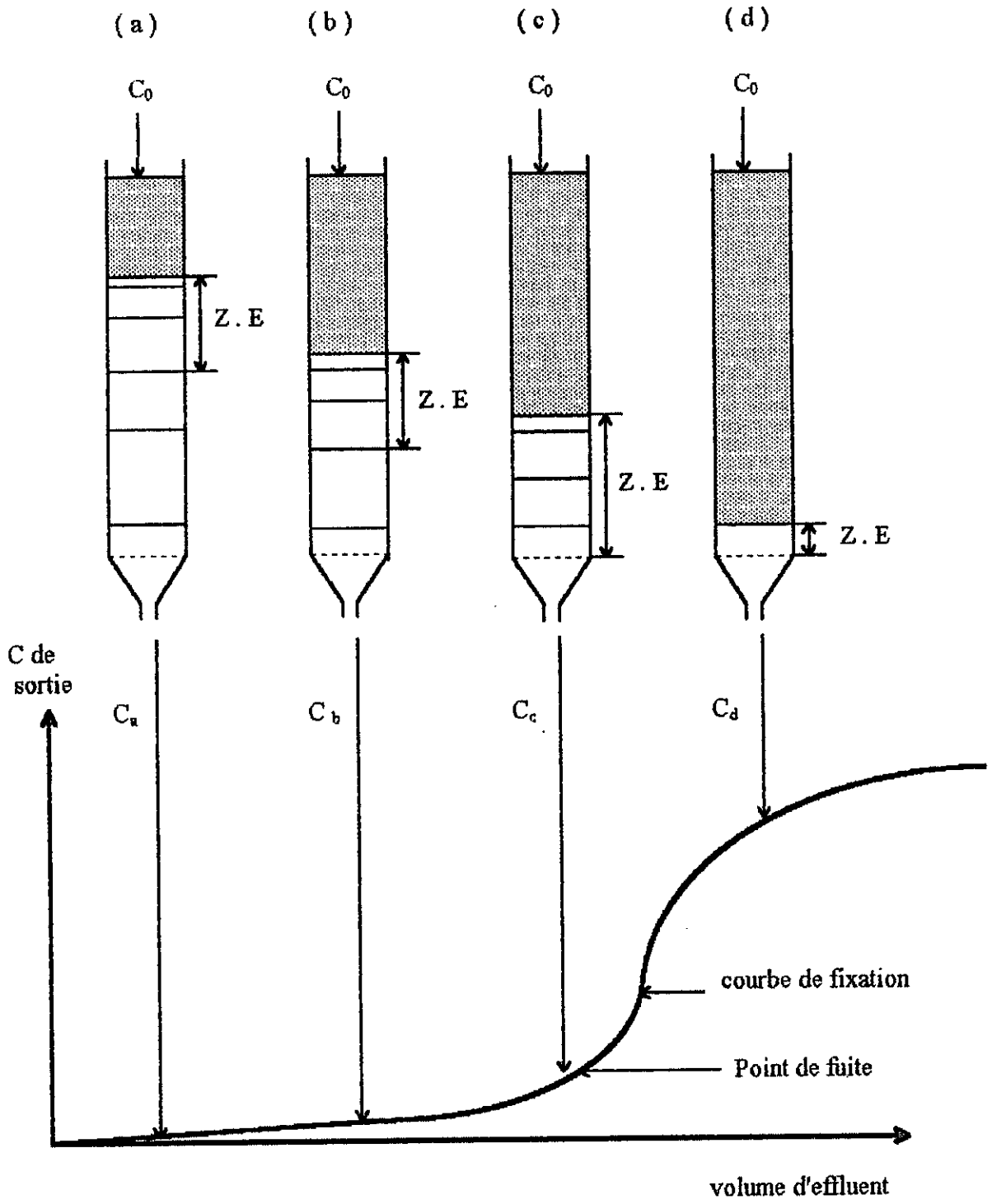


Fig 6: Zone d'échange et courbe de fixation

avec V_s volume de saturation

et la capacité utile est

$$C_u = \frac{\sum_i^n \int_{V_p}^V (C_{oi} - C_i) dV}{m_s} \quad (3)$$

Elle peut varier d'un essai à un autre si les conditions opératoires de l'échange (débit, hauteur du lit, etc,...)

Dans le cas idéal, la concentration à la sortie passe instantanément de C à C_o et la quantité de produit éliminée maximale est égale à

$$q_{max} = \sum_i C_{oi} (V_s - V_p) \quad (4)$$

Par conséquent la fraction qui participe effectivement au phénomène d'échange dans la zone d'échange est :

$$f = \frac{q_f}{q_{max}} = \frac{\sum_i \int_{V_p}^{V_s} (C_{oi} - C_i) dV}{\sum_i C_{oi} (V_s - V_p)} \quad (5)$$

III-3-4 La zone d'échange

La zone d'échange désigne la hauteur du lit de résine où la réaction d'échange s'effectue et où la concentration de l'influent passe de la concentration de percée C_p à celle de saturation C_s .

La hauteur de la zone d'échange notée H_z peut être déterminée par la relation :

$$H_z = U_z t_z \quad (6)$$

Le temps requis par la zone d'échange pour se déplacer dans sa propre profondeur (t_z) est proportionnel au volume ($V_s - V_p$)

$$t_z = (V_s - V_p) / U_e A \quad (7)$$

La zone d'échange se déplace le long de la colonne avec une vitesse constante U_z égale à :

$$U_z = HT / (t_s - t_f) \quad (8)$$

- Si la capacité fractionnelle est nulle $F=0$ cela voudrait dire que l'échangeur est entièrement saturé et que le temps de formation de la zone d'échange est pratiquement égale au temps que met cette dernière à parcourir sa propre profondeur, donc $t_f = t_s - t_p$.

- Si la capacité fractionnelle est égale à l'unité $F=1$ cela

voudrait dire que l'échangeur est exempt d'ions véhiculés par l'influent et que le temps de formation de la zone d'échange est nul $t_f=0$.

Il en résulte une relation simple qui répond aux conditions précédentes.

$$t_f = (1-F)(t_s - t_p) \quad (9)$$

En combinant les équations 6,7 et 8 on peut déterminer la hauteur de la zone d'échange

$$H_z = H_T \frac{(t_s - t_p)}{t_s - (t_s - t_p)} = H_T \frac{(V_s - V_p)}{V_s - (1-F)(V_s - V_p)} \quad 10$$

$$H_z = H_T \frac{(V_s - V_p)}{V_p + F(V_s - V_p)} \quad (11)$$

De la même façon, on peut déduire la vitesse de déplacement de la zone d'échange qui mesure la vitesse de saturation du lit à partir des relations 6,7 et 11. (12)

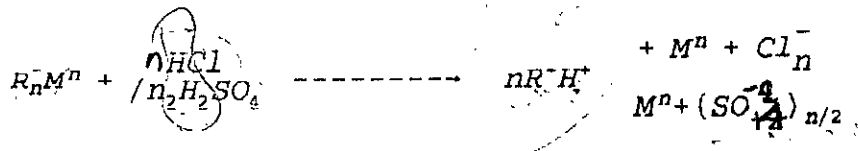
$$U_z = \frac{H_t}{t_s - (1-F)(t_s - t_p)} = \frac{H_T}{t_p + F(t_s - t_p)} \quad 12$$

III.3.5 Régénération

Quand le bord frontal de la zone d'échange atteint le fond de la colonne, les ions indésirables apparaissent dans l'effluent lorsque leur concentration devient inadmissiblement élevée. la résine devient inefficace en tant qu'échangeur d'ions et doit être régénérée la première étape consiste en un lavage à contre courant pour ameublir le lit d'échange et éliminer les diverses MES retenues sur le lit, la régénération est alors pratiquée à l'aide de solutions concentrées des ions permutés, le lit doit être ensuite rincé pour éliminer l'excès de la solution régénérateur et être de nouveau prête à être utilisée

III.5.1 régénération d'un échangeur cationique

La régénération se fait par le passage d'une solution concentrée de HCl ou de H₂SO₄ dans le cas de résines qui réagissent au cycle de sodium, on utilise les solutions concentrées de NaCl ou de NaOH selon qu'est une résine forte ou faible les réactions sont alors les suivantes.

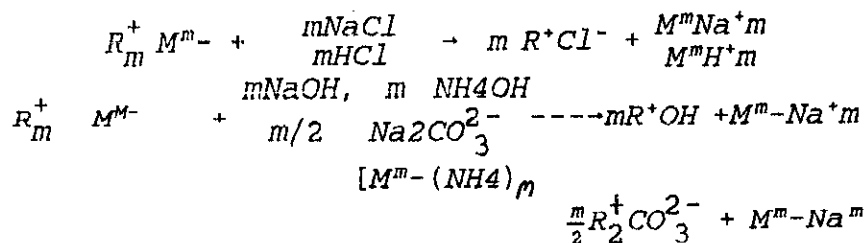


L'efficacité de la régénération des résines fortement acides est faible de 30 à 50 % alors qu'elle est de 100 % dans le cas des résines faiblement acides.

III.5.2 Régénération d'un échangeur anionique

Dans le cas des échangeurs anioniques, on peut les régénérer à l'aide de solutions concentrées de NaOH et de HCl selon qu'il s'agisse de résines fortement basiques et à l'aide de solutions concentrées de NaOH, de NH₄OH de Na₂CO₃ ou de HCl dans le cas des résines faiblement basiques

Les réactions sont alors les suivantes :



L'efficacité de régénération des résines fortement basiques est médiocre de 30 à 50 %

Chapitre IV

La pollution par les métaux lourds

IV 1 Généralité

A coté des macro-éléments (K, Mg, Ca) qui entrent dans la composition élémentaires des végétaux à des doses importantes 10⁻² à 10⁻³ g par gramme de matière sèche, on trouve toujours un vingtaine d'éléments à des doses plus faible 10⁻³ à 10⁻⁹g par gramme de matière sèche, Fe, Mn, Zn, B, Li, ect...

Il s'agit des oligo-éléments, leur quantité est très variable d'une espère à une autre.

Présents dans les rôches sous forme de sels, ces éléments ont un grand rôle physiologique, ce sont des auxiliaires indispensables à l'activité de certains enzymes.

Leur carence dans les végétaux entraine des maladies souvent très graves (19).

IV-2 Toxicité des métaux

La plupart des substances, éléments ou composés pouvant entrainer des risques graves aigûs ou chroniques, sont appellés substances toxiques, c'est le cas des métaux lourds (18).

Elles peuvent se retrouver dans les cours d'eau à la suite de déversements d'eaux résiduaires d'industries de transformation des métaux (décaperies, ateliers de galvenoplastie, tremperie (17).

C'est éléments subissent également, dans les cours d'eau, des transformations purement chimiques, par la suite de variation de la réaction (pH) et de la concentration, ainsique par des précipitations, il peut alors se former des dépôts de boues se produire des effets nuisibles sur les micro-organismes les poissons et les végétaux par la destruction graduelle de l'appareil chlorophyllien, et une salinisation et un endurcissement des eaux de rivières (17).

De façon générale, les éléments métalliques sont d'avantage présents dans les MES qu'en solution et par conséquent les MES et les sédimentables contribuent de façon primordiale aux phénomènes de transport des métaux vers le sédiment. Des auteurs ont mis en évidence l'importance que peuvent avoir les MES à partir des résultats suivant (13).

Métal en solution : de 0,05 à 17,1 % du total

Métal dans les MES de 82,9% à 99,95 du total

Les métaux en solution et ceux associés aux MES peuvent être sous forme d'ions ou sous forme d'oxydes, d'hydroxydes, des complexes, ou des chélates, ect...

Les conditions physico-chimiques (force ionique, température, pH...) du milieu sont à l'origine des réactions d'échange de protons et/ ou d'électrons, de précipitation, de complexation, d'adsorption, ect...

L'effet du pH est énorme on explique par exemple par ce phénomène l'apparition d'une haute mortalité de poissons dans les lacs ou le pH baisse à la suite de pluies acides (desorption du cuivre des MES et sédiments) (13).

Les tableaux 5 et 6 illustrent l'utilité des métaux dans la vie et leurs concentration maximale admissible

Tableau 5

UTILITE DES METEAUX

METAL	CONCENTRATION ADMISSIBLE	UTILITE
Cuivre	2 mg/l enfant 3 mg/l adulte 0.05 mg/l dans les eaux de boissons	C'est un élément essentiel à l'homme. la principale source d'apport de Cu à l'organisme est fournie par l'alimentation
Fer	Poissons 0.9 mg/l Végétaux 0.1 % Homme 3 mg/heure	Le fer est essentiel au métabolisme humain particulièrement pour la synthèse de l'hémoglobine
Manganèse Mn	Poissons 1 g/l Organisme < 0.1 %	Indispensable aux plantes et donc au déroulement de la photosynthèse
Cadmium	0.5ppb	Aucun
Plomb	<5. 10 ⁻²	de légère addition de plomb dans le sol favorise le processus de nitrification
Zinc	0.0 ² ppm	Le zinc entre la composition de nombreuses enzymes et dans l'insuline
Cobalt	Végétaux 2 mg/l	C'est un constituant de la vitamine B12 . Il entre dans la composition du sol

Le tableau II suivant présente les normes canadiennes portant les substances toxiques, à l'exception des pesticides

Tableau 6

Normes pour les contaminants toxiques

Eléments au composés	Objectif visé mg/l	Maximum admissible mg/l
Antimoine (Sb)	<0.0002	/
Argent (Ag)	< 0.05	0.05
Arsenic (As)	< .1	
Baryum (Ba)	<0.1	1.0
Cadmium (Cd)	<0.001	0.005
Chrome total (Cr)	<0.002	0.2
Cyanure (CN ⁻)	0.002	0.2
plomb (Pb)	<0.001	.05
Sélénium	<0.002	.001
Uranium U	< 0.001	0.02

IV-3 Méthodes d'analyse des métaux

IV-3-1 Introduction

La recherche des éléments traces dans un milieu donné exige la mise en oeuvre de techniques sensibles et précises, les techniques classiques (gravimétriques, volumiques, ect ...) ne pouvant à elles seules résoudre les problèmes de dosage des éléments traces, plusieurs techniques sont actuellement utilisées pour détecter, et déterminer les éléments traces telles

- Spectrométrie d'absorption atomique S.AA
- La polarographie
- Spectrométrie d'émission atomique (torche à plasma) (18)

IV-3-2 Spectrométrie d'absorption atomique S.AA

Au Cours de ces derniers années, la photométrie d'absorption atomique constitue une méthode de choix pour doser les éléments traces.

Le principes est basés sur la capacité que possèdent les étomes neutres d'un élément à absorber les radiations qu'ils sont capables d'émettre.

L'échantillon à étudier est aspiré et atomisé par une flamme laquelle est traversé par un faisceau lumineux monochromatique.

Une partie du flux énergétique incident est alors absorbée par la substance atomisée dans la flamme, cette fraction d'énergie absorbée proportionnelle à la densité optique suit une loi semblable à celle de BEER - LAMBERT

$$DO = \log \frac{I^0}{I} = K.C.L$$

La concentration mesurée dépend de la concentration C_0 dans la solution aspirée, du débit d'aspiration de la viscosité de la solution et des débit des gaz de combustion selon une loi

empirique établie par WINE -FOORDER

$$C = 3.10^{21} \frac{N_{298} \cdot F \cdot E \cdot B \cdot Co}{nT \cdot q \cdot T}$$

La méthode consiste donc à déterminer la concentration d'un élément à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement établie

L'appareillage comprend :

- un système d'émission
- un dispositif brûleur atomiseur
- un monochromateur (réseau)
- un détecteur (photomultiplicateur). (13)

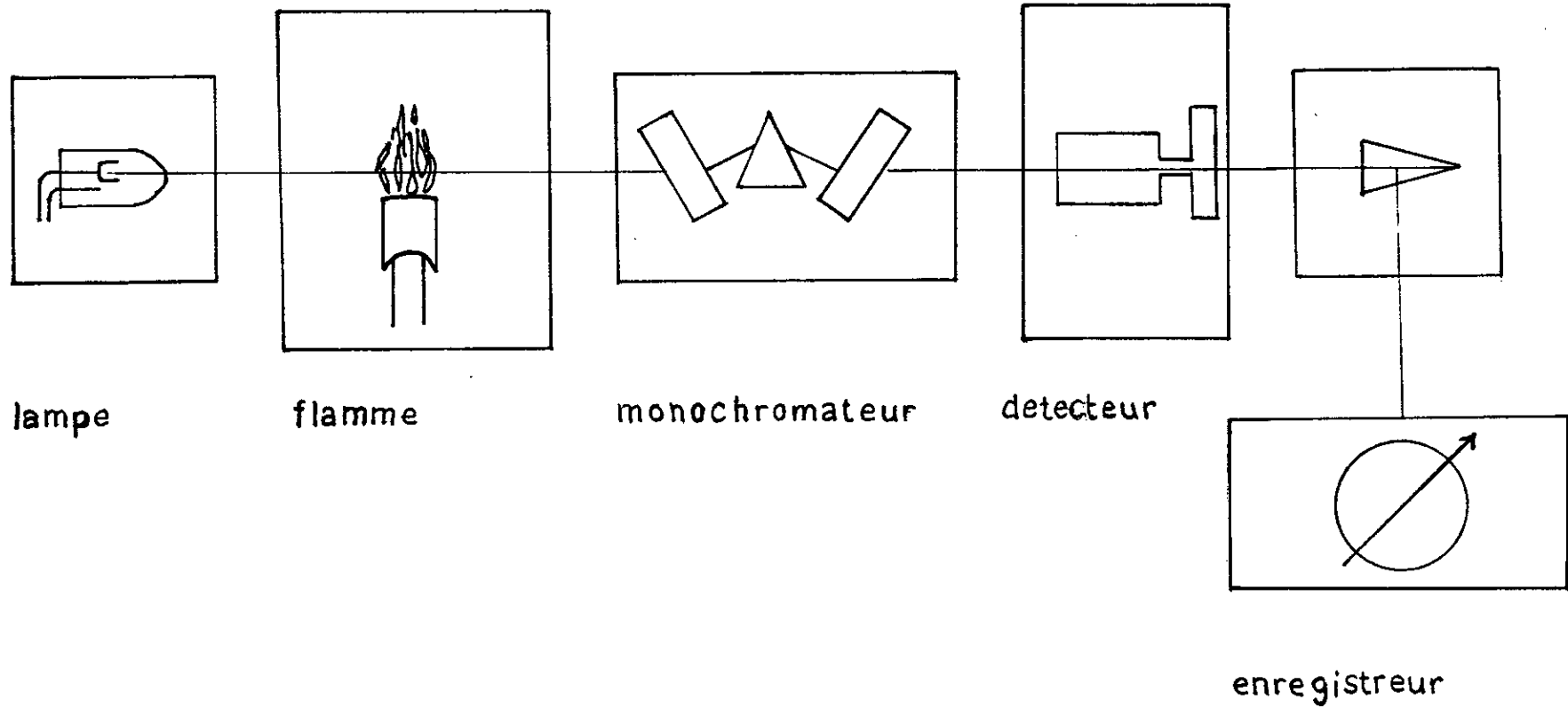


Fig 6: schéma de principe de l'absorption atomique

Chapitre V

Partie expérimentale

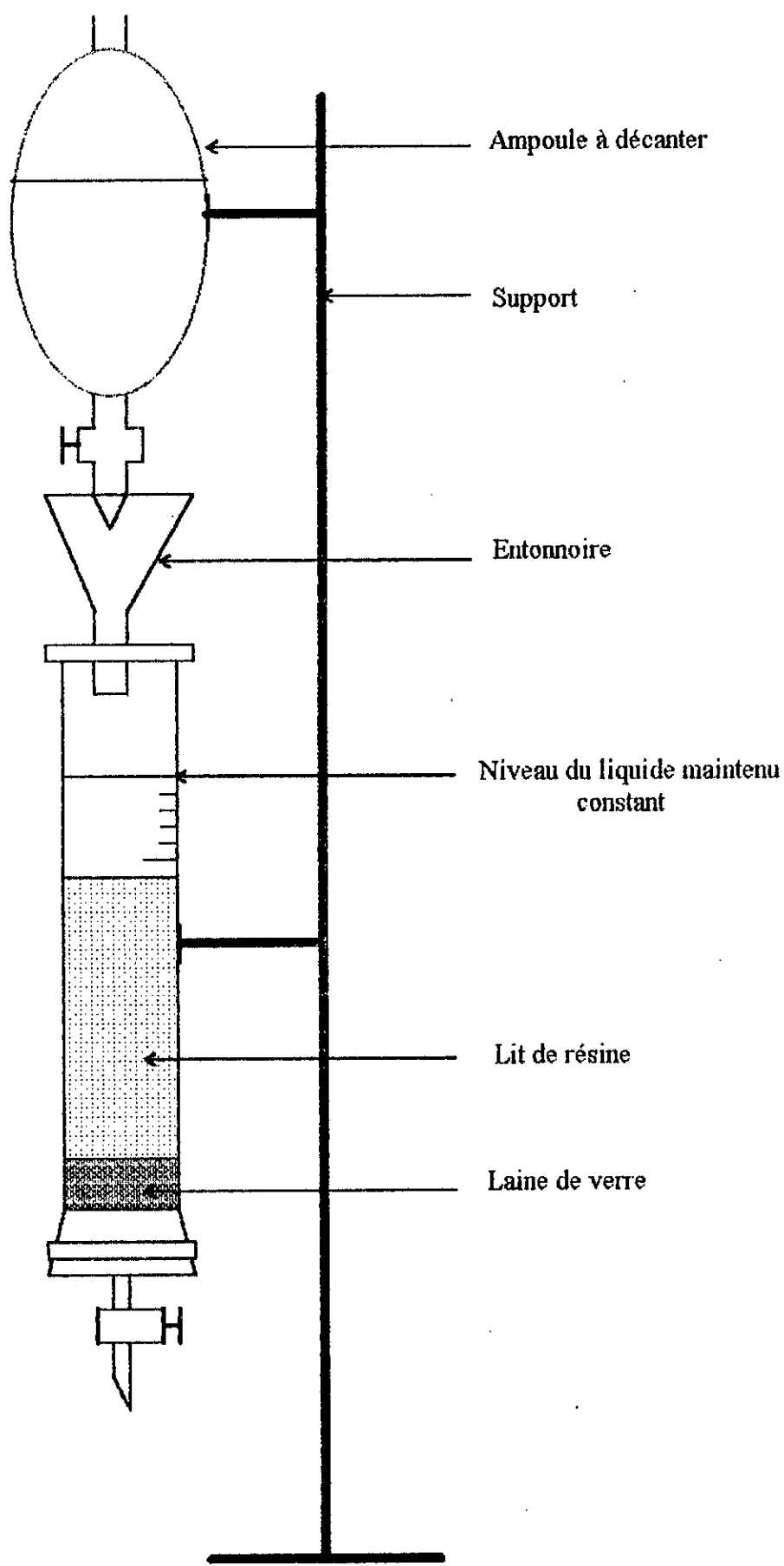


Schéma du montage

1 Méthodologie :

1 - 1 Méthode expérimentale :

Les différents essais ont été réalisés avec le matériel suivant :

- Une colonne de 1,25 cm de diamètre .
- Une ampoule à décanter .
- Un support .
- Un entonnoir .

L'effluent de concentration C_0 passe à travers un lit de résine (C - 20), qui se trouve dans la colonne .

Le débit d'alimentation est réglé à partir d'une vanne d'entrée (de l'ampoule à décanter) - voir schéma .

Le niveau de la pente de charge est maintenue constant avec la vanne de la colonne .

Pour nos essais , nous avons fait varier , la hauteur pour un débit donné , et le débit pour une hauteur donnée .

Après le passage de la solution à travers le lit de résine déjà préparé , elle s'écoule en contact des grains et , est recueilli à l'extrémité inférieure de la colonne , où on effectue l'analyse sur un spectromètre d'absorption atomique (S.A.A) .

1 - 2 Caractéristique de la résine :

La résine utilisée dans nos essais est une résine cationique , fortement acide (C - 20) .

Des essais au laboratoire ont permis de déterminer certaines caractéristiques de résine tels , la capacité d'échange , le gonflement , le volume interstitiel , la rétention d'humidité et la densité .

Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

Capacité d'échange eq / Kg de résine	Volume de gonflement (1)	Volume interstitiel (1)	Rétention d'humidité	Densité Kg / l
4.90	0.0019	0.0026	57	0.91

Tableau 1 : Valeurs expérimentales des caractéristiques de la résine

Les méthodes utilisées pour la détermination des caractéristiques précédentes sont présentées en annexe .

1 - 3 Préparation de la solution :

La solution à traiter a été préparée au laboratoire à partir d'un sel de métal $Zn SO_4$ et de l'eau distillée à raison de $0,31 \cdot 10^{-5}$ mole / l de Zn^{++} .

Nous avons suivi l'évolution de la concentration en fonction du temps pour différentes hauteurs et différents débits .

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux 2 , 3 et 4 , tandis que leurs évolutions sont illustrées sur les figures 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 et 7 .

2: Resultats experimentaux :

**Tableau 2 : Evolution de la concentration en fonction du temps avec un débit
Q = 3 ml / min pour différentes hauteurs**

H = 3 cm

t (min)	10	37	70	100	148	203	260	293	321	340
K(μs / cm)	-	57	57	54	54	54	54	53	53	53
C(mole / l) 10 ³	0.0372	0.062	0.0868	0.111	0.173	0.2356	0.31	0.31	0.31	0.3
C / C ₀	0.12	0.20	0.28	0.35	0.55	0.76	1.00	1.00	1.00	1.00

H = 5 cm

t (min)	10	30	60	114	160	198	240	272	318	345
K(μs / cm)	-	75	70	66	62	62	62	62	62	62
C(mole / l) 10 ³	0.0.290	0.0620	0.0744	0.111	0.144	0.184	0.2356	0.31	0.31	0.31
C / C ₀	0.09	0.20	0.24	0.35	0.46	0.59	0.76	1.00	1.00	1.00

H = 8 cm

t (min)	10	48	95	138	170	223	273	333	393	423	453
K(μs / cm)	-	67	58	58	58	56	55	55	54	54	52
C(mole / l) 10 ³	0.0160	0.0248	0.0372	0.0620	0.0868	0.1116	0.1488	0.2356	0.2976	0.2976	0.2976
C / C ₀	0.051	0.8	0.12	0.20	0.28	0.36	0.48	0.76	0.96	0.96	0.96

**Tableau 3 : Evolution de la concentration en fonction du temps avec un débit
Q = 5 ml / min pour différentes hauteurs**

H = 3 cm

t (min)	10	35	76	112	142	200	242	290
K(μs / cm)	-	52	51	50	49	49	49	49
C(mole / l) 10 ³	0.0620	0.0744	0.0868	0.2356	0.2852	0.31	0.31	0.31
C / C ₀	0.20	0.24	0.28	0.76	0.92	1.00	1.00	1.00

H = 5 cm

t (min)	10	45	85	135	180	210	235	250	295
K(μs / cm)	-	82	82	80	80	80	78	78	78
C(mole / l) 10 ³	0.054	0.111	0.1984	0.2332	0.270	0.30	0.31	0.31	0.31
C / C ₀	0.17	0.35	0.64	0.75	0.87	0.96	1.00	1.00	1.00

H = 8 cm

t (min)	10	45	71	105	135	196	240	285	315
K(μs / cm)	-	86	54	53	52	49	49	49	49
C(mole / l) 10 ³	0.0496	0.0744	0.1116	0.1612	0.1860	0.2580	0.31	0.31	0.31
C / C ₀	0.16	0.24	0.37	0.52	0.60	0.83	1.00	1.00	1.00

H = 11 cm

t (min)	10	53	83	128	173	203	225	253	293	323	383
K(μs / cm)	-	114	86	83	82	80	80	79	78	78	78
C(mole / l) 10 ³	0.0248	0.0744	0.1116	0.1736	0.1984	0.2232	0.2356	0.2728	0.31	0.31	0.31
C / C ₀	0.08	0.24	0.36	0.56	0.64	0.72	0.76	0.88	1.00	1.00	1.00

**Tableau 4 : Evolution de la concentration en fonction du temps avec un débit
Q = 8 ml / min pour différentes hauteurs**

H = 3 cm

t (min)	10	17	35	55	80	100	125
K(μs / cm)	-	52	51	80	80	79	79
C(mole / l) 10 ³	0.0992	0.1736	0.2356	0.2640	0.2960	0.31	0.31
C / C ₀	0.32	0.56	0.76	0.85	0.95	1.00	1.00

H = 5 cm

t (min)	10	20	35	50	95	125	155	172	202
K(μs / cm)	-	96	86	85	84	84	83	80	80
C(mole / l) 10 ³	0.0744	0.1116	0.2108	0.2356	0.2852	0.2976	0.31	0.31	0.31
C / C ₀	0.24	0.36	0.68	0.76	0.92	0.96	1.00	1.00	1.00

H = 8 cm

t (min)	10	19	42	82	129	157	170	200	240
K(μs / cm)	-	100	96	80	76	60	52	50	50
C(mole / l) 10 ³	0.45	0.0744	0.160	0.255	0.2856	0.2940	0.31	0.31	0.31
C / C ₀	0.14	0.24	0.51	0.72	0.92	0.94	1.00	1.00	1.00

H = 11 cm

t (min)	10	25	64	110	152	182	207	222	240
K(μs / cm)	-	110	90	60	55	52	50	50	50
C(mole / l) 10 ³	0.0372	0.0620	0.158	0.2360	0.2960	0.2976	0.2976	0.2976	0.2976
C / C ₀	0.12	0.20	0.50	0.76	0.89	0.96	0.96	0.96	0.96

Fig 1:
Evolution de la concentration en fonction
du temps pour $H = 3 \text{ cm}$

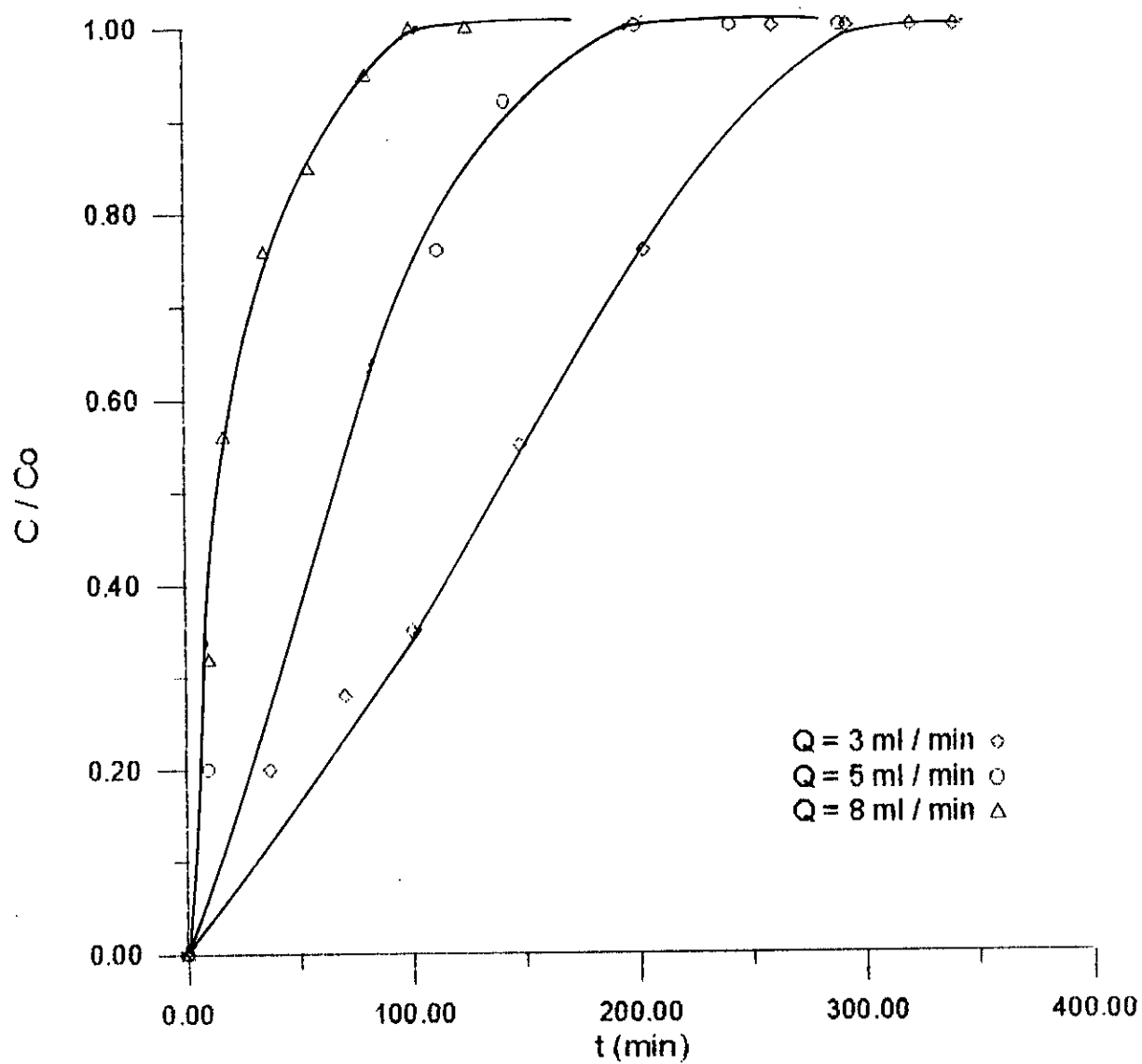


Fig 2 :
Evolution de la concentration en fonction
du temps pour H = 5 cm

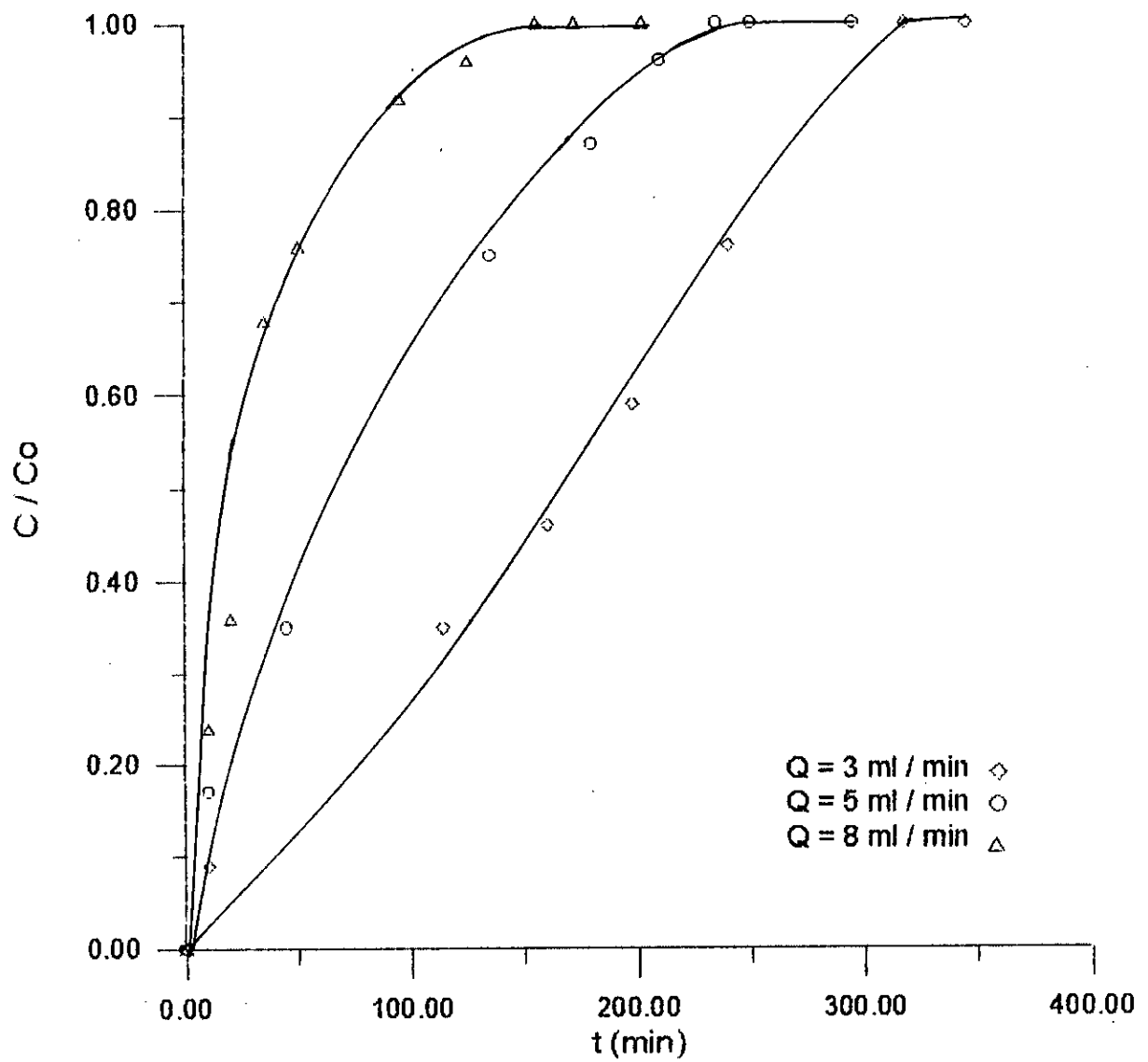


Fig 3 :
Evolution de la concentration en fonction
du temps pour H = 8 cm

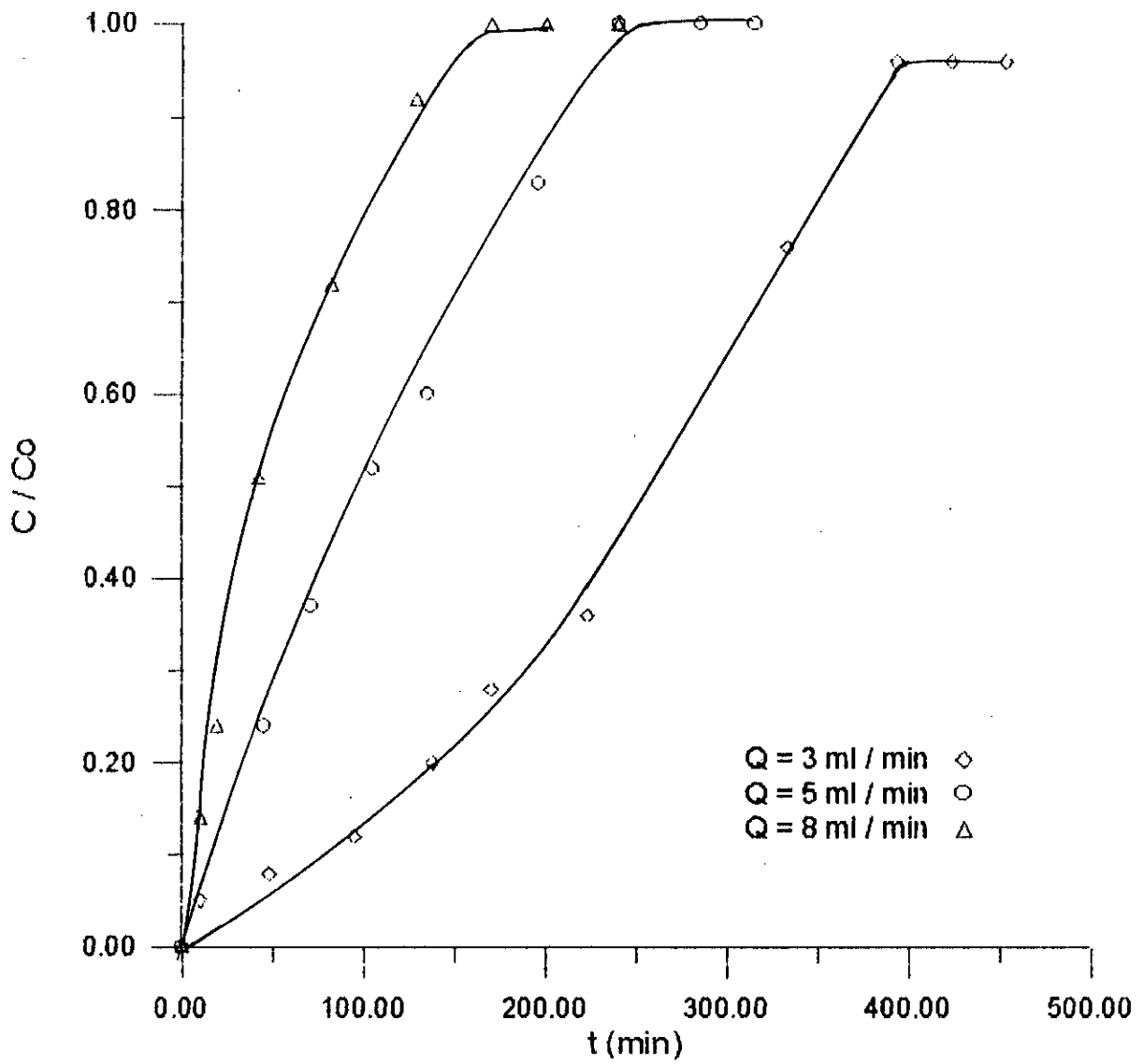


Fig 4 :
Evolution de la concentration en fonction
du temps pour H = 11 cm

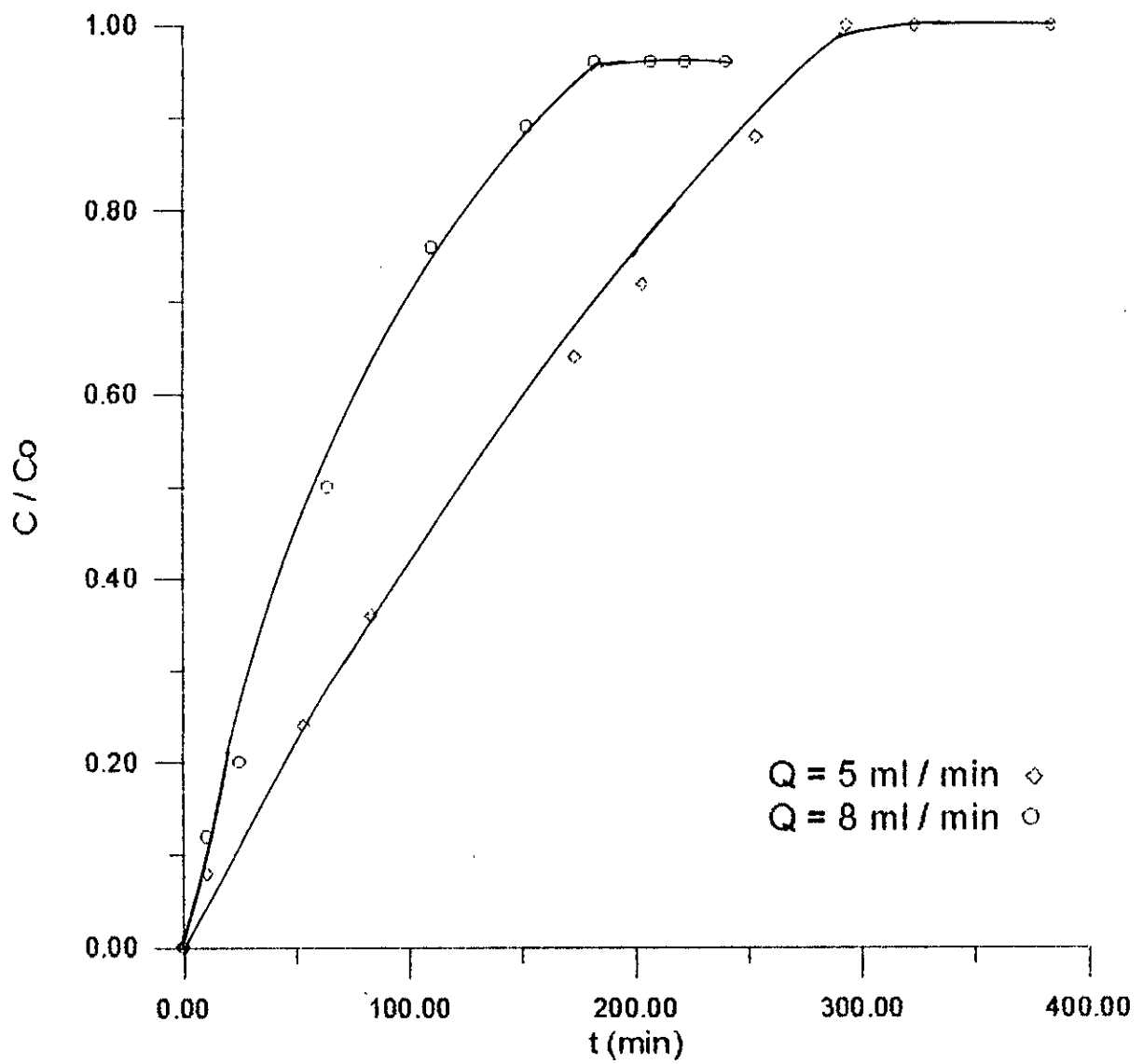


Fig 5 :
Evolution de la concentration en fonction
du temps pour $Q = 3 \text{ ml / min}$

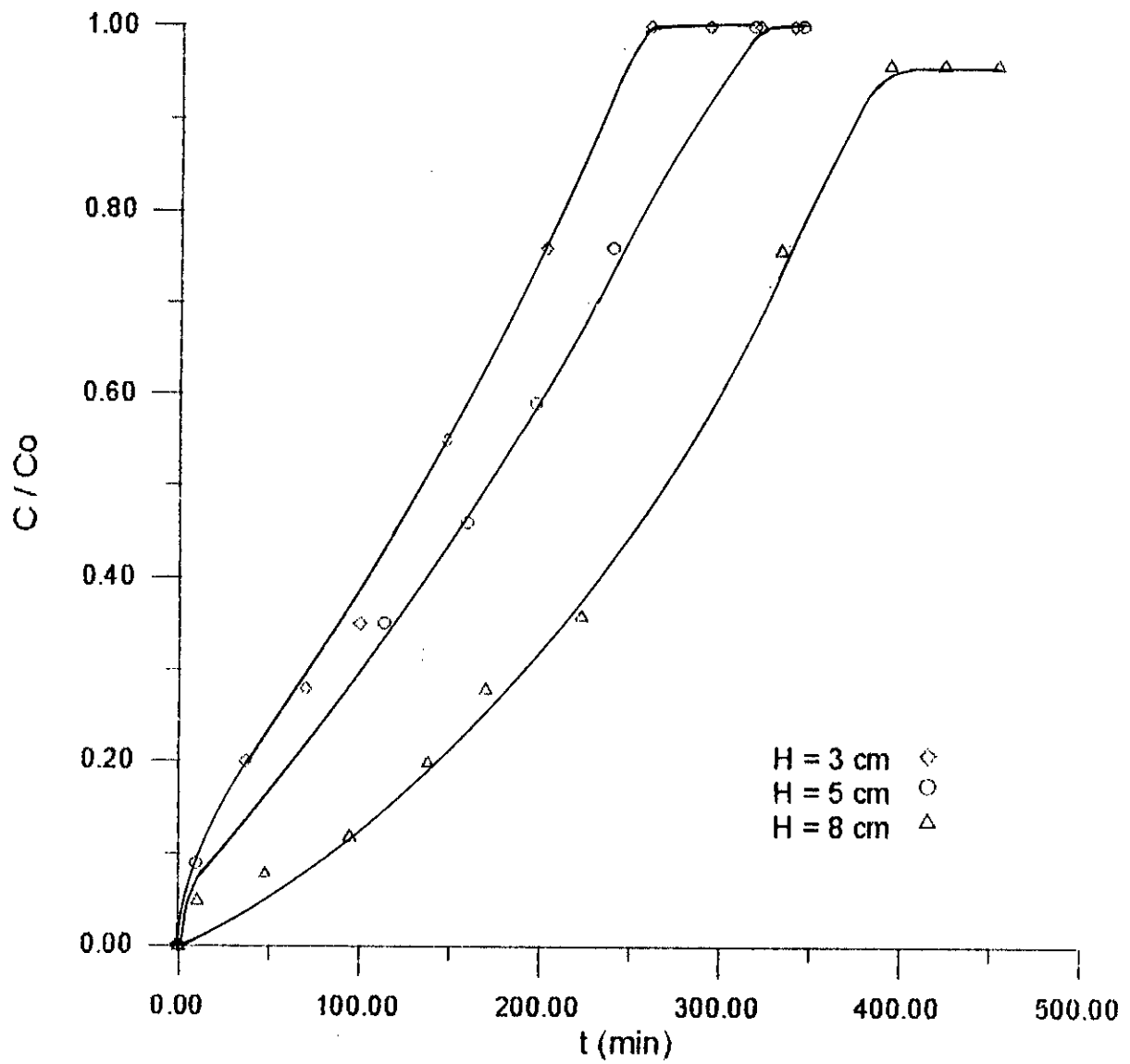


Fig 6 :
Evolution de la concentration en fonction
du temps pour $Q = 5 \text{ ml / min}$

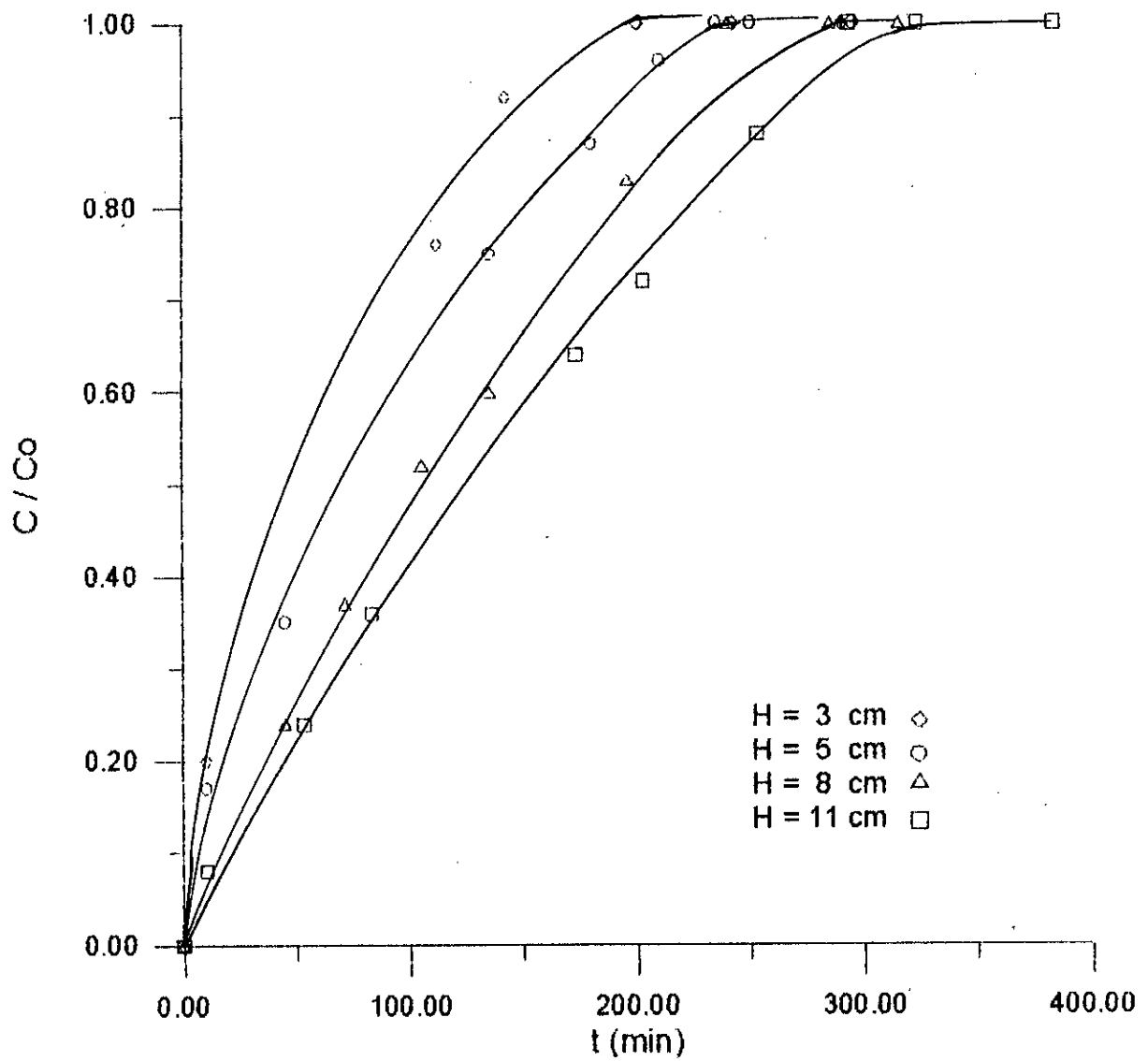
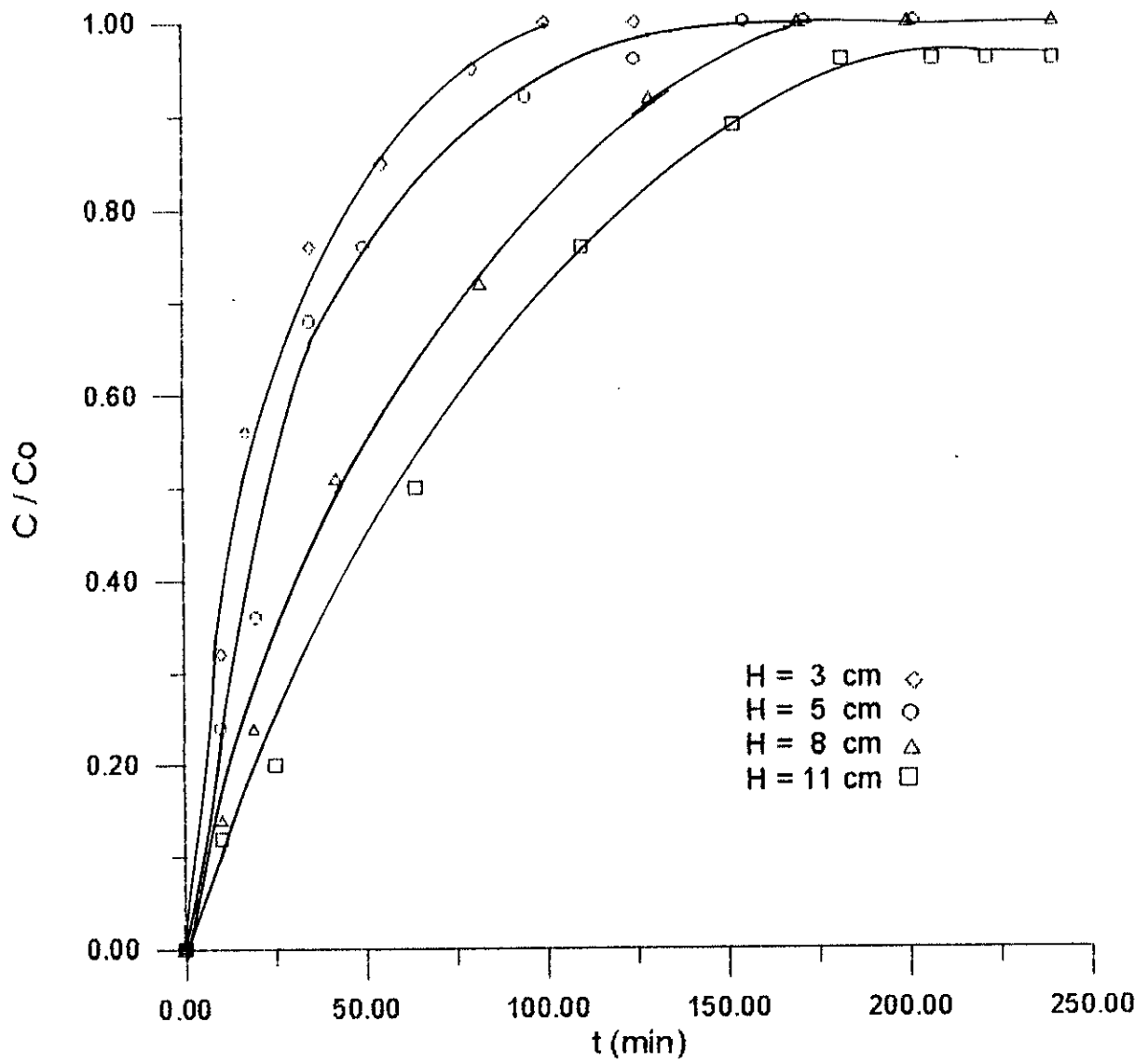


Fig 7 :
Evolution de la concentration en fonction
du temps pour $Q = 8 \text{ ml / min}$



3 Méthodes d'expressions des données expérimentales et Interprétation des résultats :

Plusieurs caractéristiques des courbes de percée ont été utilisées pour déterminer l'influence de divers facteurs sur l'échange d'ions . Parmi eux , ceux qu'on va étudier maintenant :

3-1 Caractéristique 1 : La quantité éliminée .

Son expression est donnée par :

$$q_f = \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV$$

- Les différents calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

H (cm) →				
Q (ml / cm) ↓	3	5	8	11
3	0.1209	0.1278	0.1839	-
5	0.0912	0.122	0.159	0.179
8	0.0540	0.0912	0.121	0.154

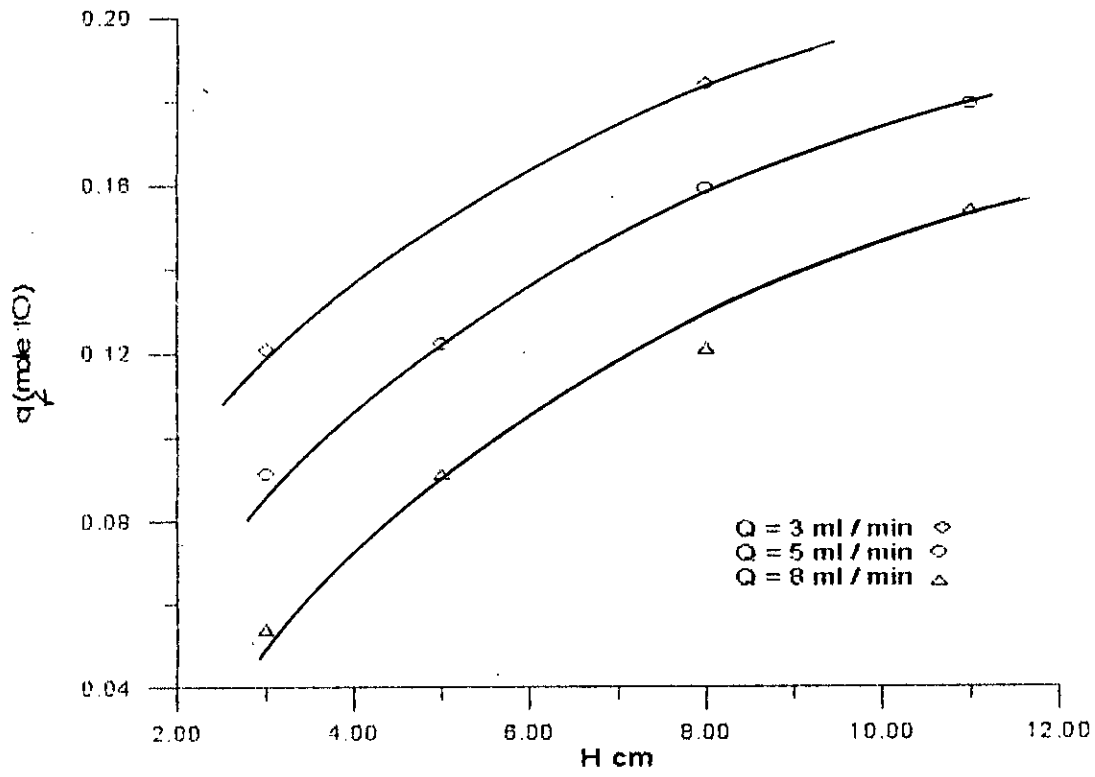
Tableau 5 : Variation de q_f (mole . 10^3) en fonction de la hauteur et du débit

- Les variations de q_f en fonction de H et Q , sont représentées sur la figure 8 .

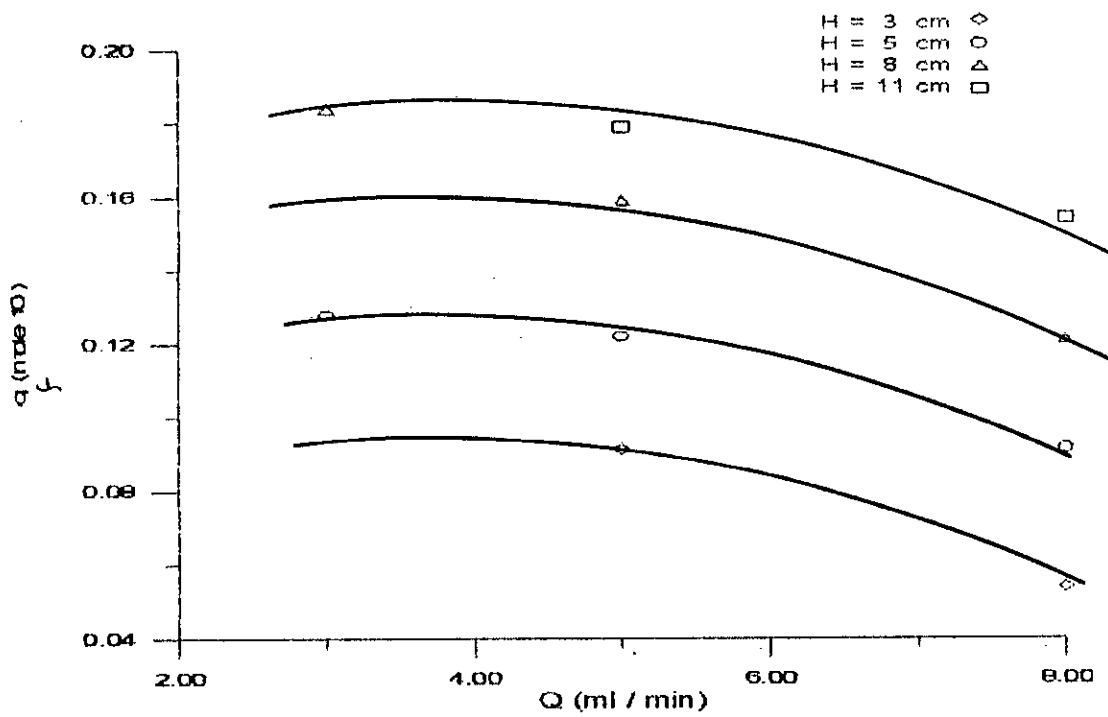
- Comme nous le voyons , la quantité de soluté éliminée augmente légèrement avec la hauteur et diminue avec le débit . Ceci est dû au fait qu'en augmentant la hauteur du lit , on améliore le processus d'échange et ce n'est pas le cas quand on croit le débit .

Fig 8 :

Variation de q_f en fonction de H



Variation de q_f en fonction de Q



3 - 2 Caractéristique 2 : La capacité utile .

Son expression est la suivante :

$$C_u = \frac{1}{m} \int_{v_p}^{v_s} (C_0 - C) dv$$

- Les différents calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

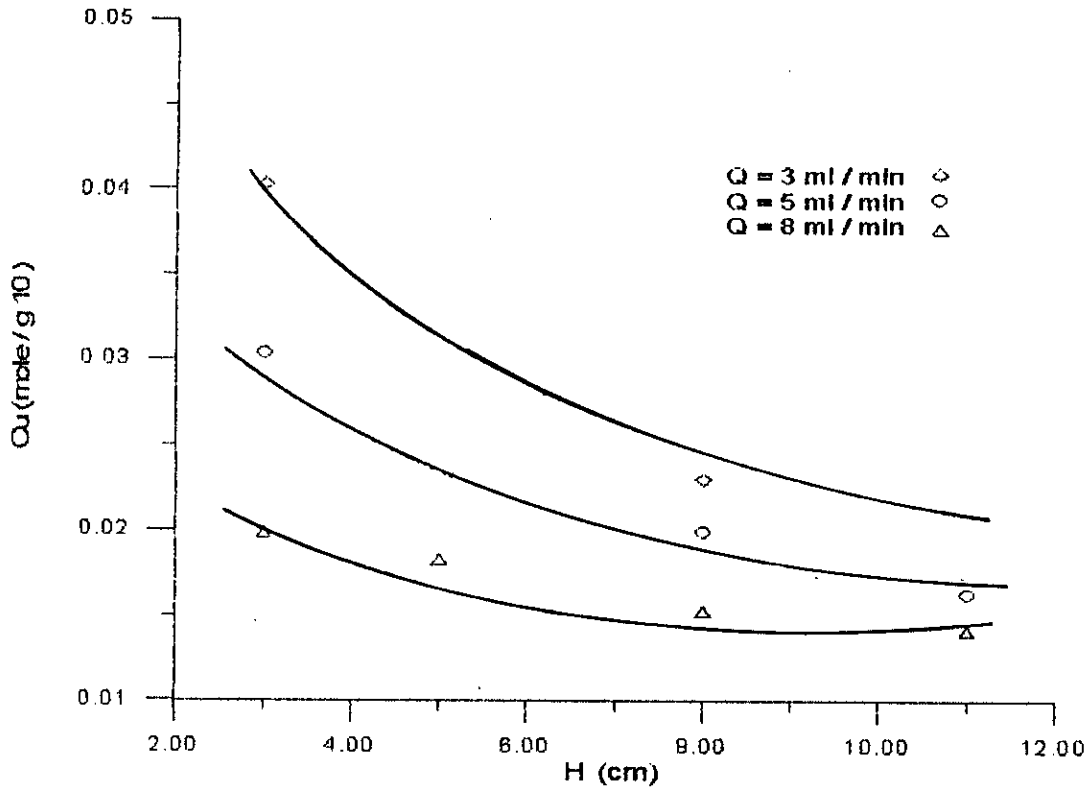
H (cm) →				
Q (ml / cm) ↓	3	5	8	11
3	0.04030	0.02356	0.02298	-
5	0.0304	0.0224	0.01987	0.0162
8	0.0198	0.01824	0.0152	0.0141

Tableau 6 : Variation de C_u (mole / g . 10^3) en fonction de la hauteur et du débit

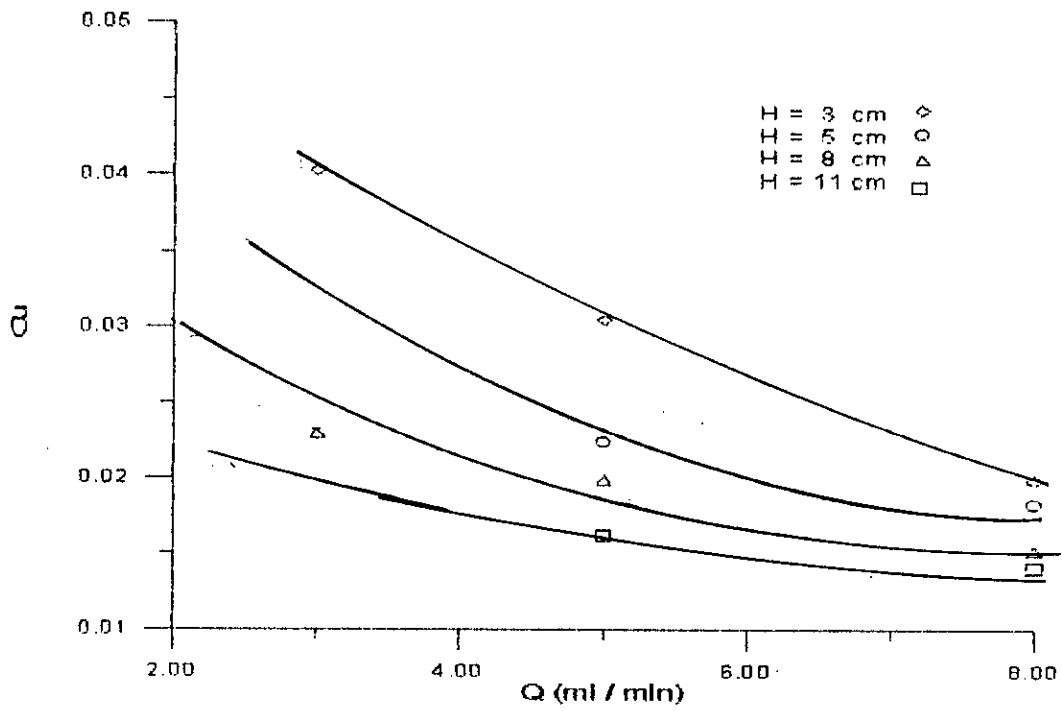
- Les variations de C_u en fonction de H et Q sont représentées sur la figure 9 .
- D'après les courbes on remarque que C_u diminue avec la hauteur et le débit , par ce qu'en augmentant le débit on diminue l'efficacité . Par contre l'augmentation de la hauteur (la masse de la résine échangeuse) , n'entraîne pas une amélioration notable de la quantité de produit éliminée, d'ou une diminution de C_u .

Fig 9 :

Variation de Cu en fonction de H



Variation de Cu en fonction de Q



3 - 3 Caractéristique 3 : La capacité fractionnaire .

La capacité fractionnaire mesure le rendement d'élimination de résine , elle nous indique le pourcentage de résine qui participe réellement au phénomène d'échange .

Elle est donnée par :

$$F = \frac{1}{C_0 (V_S - V_P)} \int_{V_P}^{V_S} (C_0 - C) dV$$

- Les différents calculs sont donnés dans le tableau ci-dessous :

H (cm) →				
Q (ml / cm) ↓	3	5	8	11
3	0.53	0.54	0.57	-
5	0.37	0.39	0.45	0.48
8	0.28	0.30	0.37	0.41

Tableau 7 : Variation de F en fonction de la hauteur et du débit

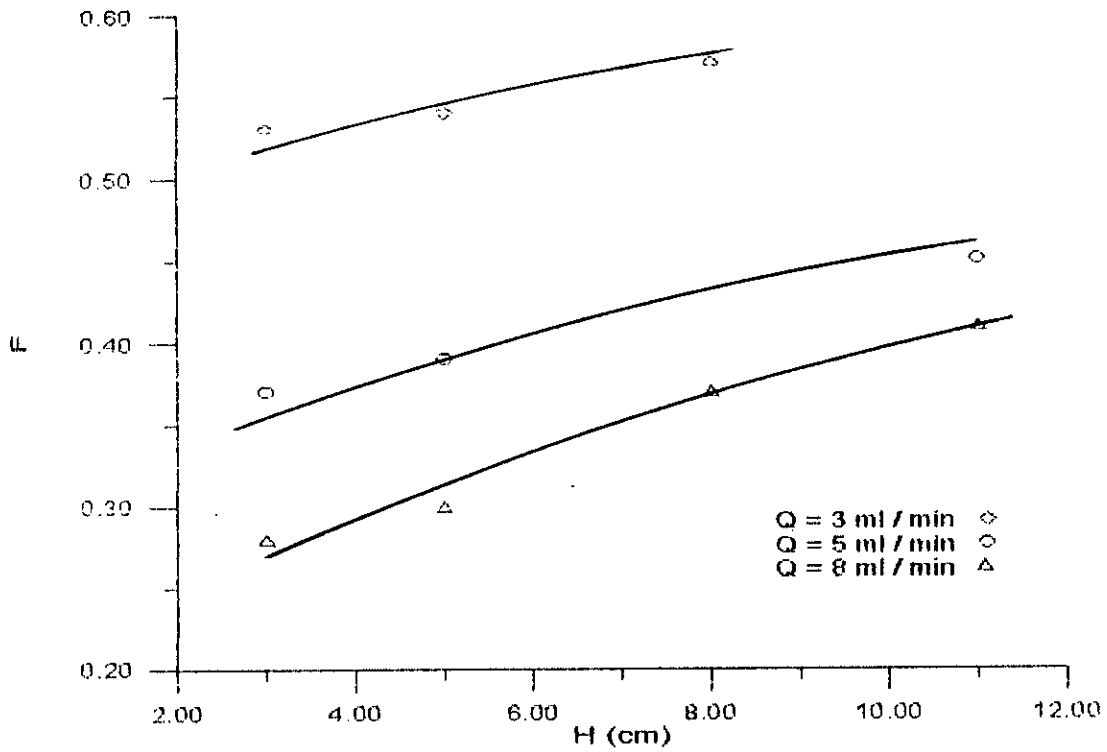
- Les variations de F en fonction de H et Q sont représentées sur la figure 10 .

- La capacité fractionnaire augmente légèrement avec la hauteur et diminue avec le débit et cela comme dans le cas de la quantité éliminée , en augmentant la hauteur on permet l'établissement de la zone d'échange , ce qui améliore le processus d'échange .

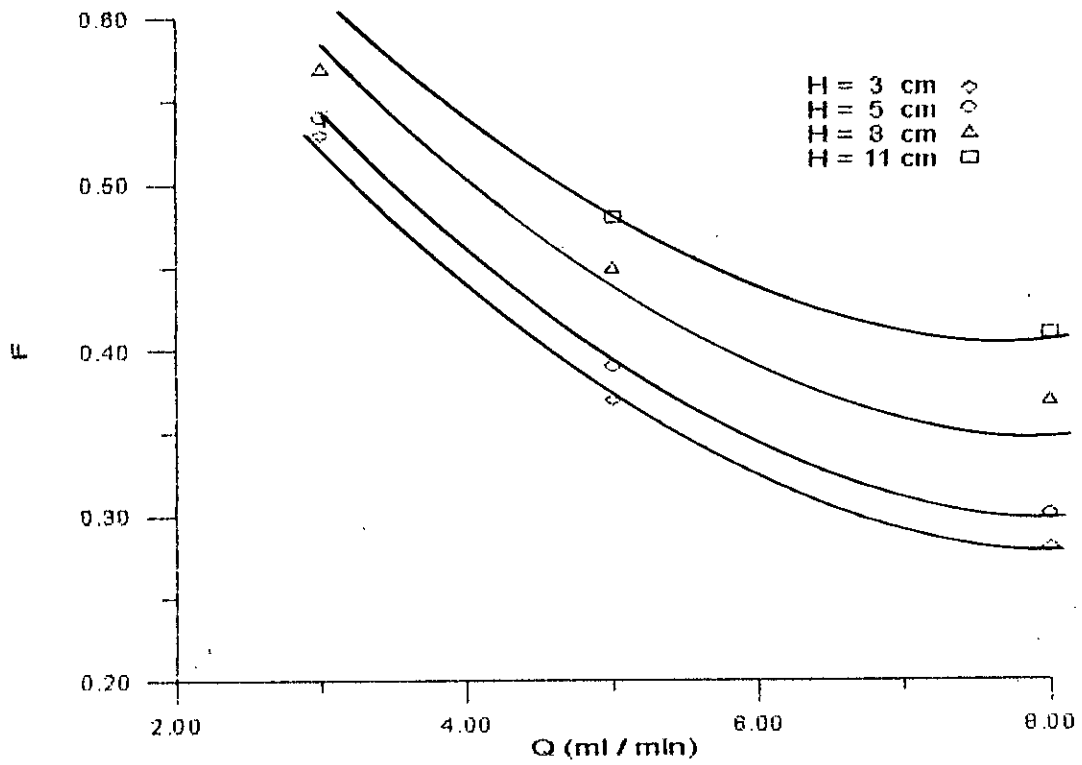
Mais dès que la zone d'échange s'établit , la variation de la capacité fractionnaire avec les conditions hydrodynamique devient très faible , et à la limite , on peut dire que pour un système travaillant avec les conditions opératoires optimales , la capacité fractionnaire devient une caractéristique physique de l'échangeur .

Fig 10 :

Variation de F en fonction de H



Variation de F en fonction de Q



3 - 4 Caractéristique 4 : Hauteur de la zone d'échange .

La hauteur de la zone d'échange nommée H_Z , nous renseigne sur l'efficacité d'échange , et elle est considérée comme une vitesse d'échange plus faible est cette hauteur plus rapide est la vitesse d'échange .

La hauteur H_Z est donnée par la relation suivante :

$$H_Z = \frac{H(V_S - V_P)}{V_P + F(V_S - V_P)}$$

- Les différents calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

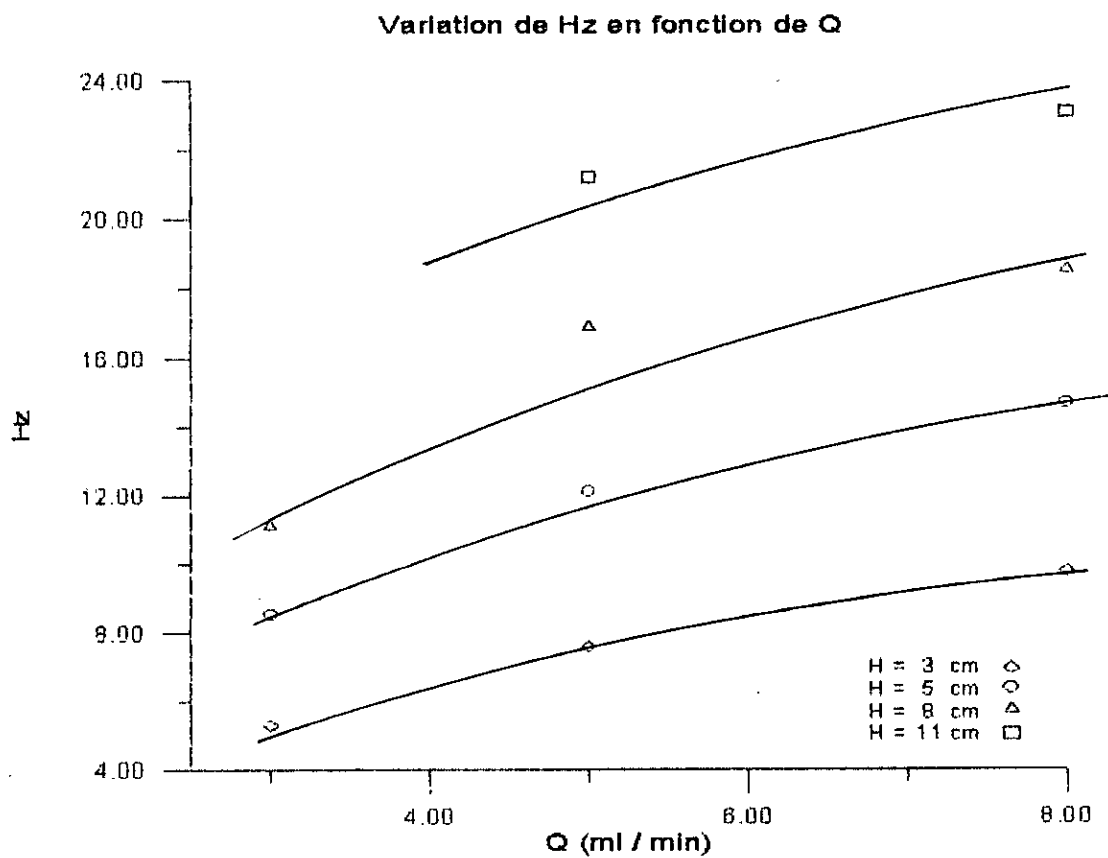
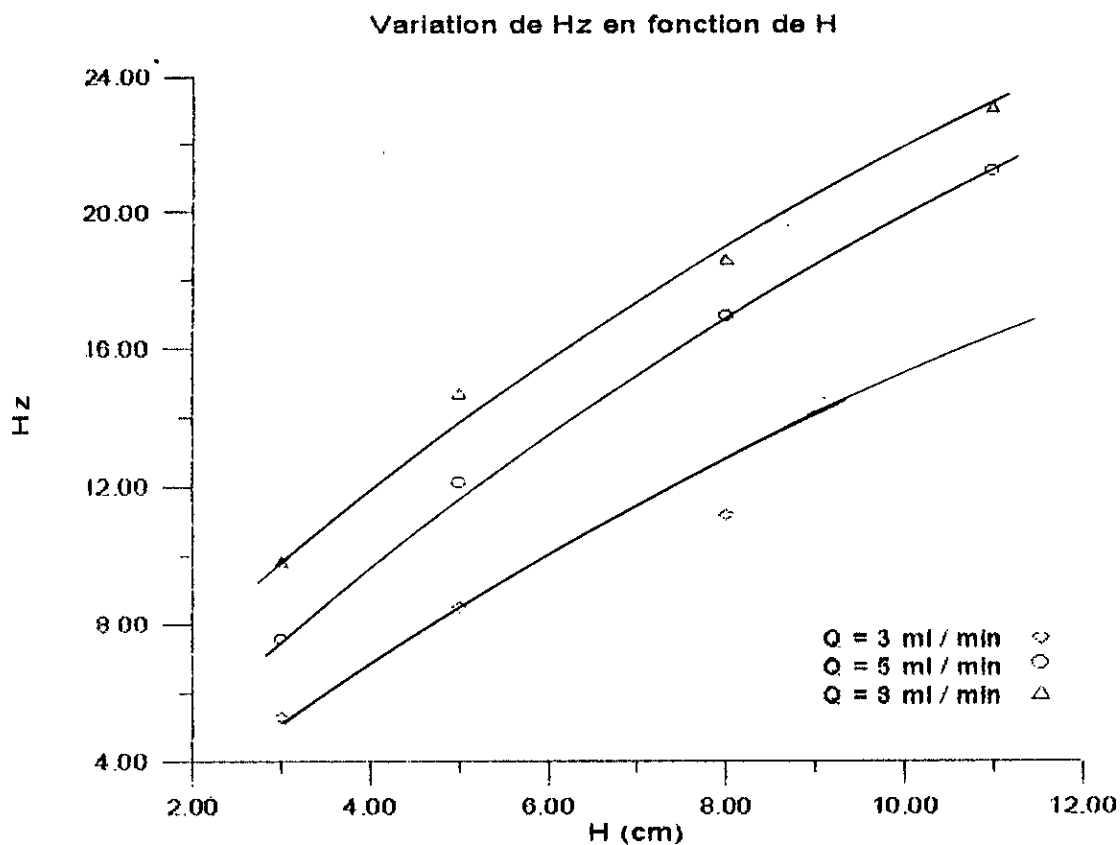
H (cm) →				
Q (ml / cm) ↓	3	5	8	11
3	5.29	8.52	11.17	-
5	7.58	12.11	16.94	21.20
8	9.81	14.62	18.57	23.07

Tableau 8 : Variation de H_Z en fonction de la hauteur et du débit

- Les variations de H_Z en fonction de H et Q sont représentées sur la figure 11 .
- Comme on le voit , la hauteur de la zone d'échange augmente avec le débit et la hauteur . Ceci s'explique par le fait qu'en augmentant le temps de séjour des molécules dans la colonne , soit par le choix d'un cite préférentiel d'échange pour la hauteur , soit à cause de l'encombrement stérique quand il s'agit du débit .

On remarque aussi que la hauteur de la zone d'échange est très sensible aux conditions hydrodynamique .

Fig 11 :



3 - 5 Caractéristique 5 : La vitesse de déplacement de la zone d'échange .

Elle mesure la vitesse de saturation du lit et est directement liée à la hauteur de la zone d'échange .Elle est donnée par :

$$U_z = \frac{H_T}{(t_p + F(t_s - t_p))}$$

- Les différents calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

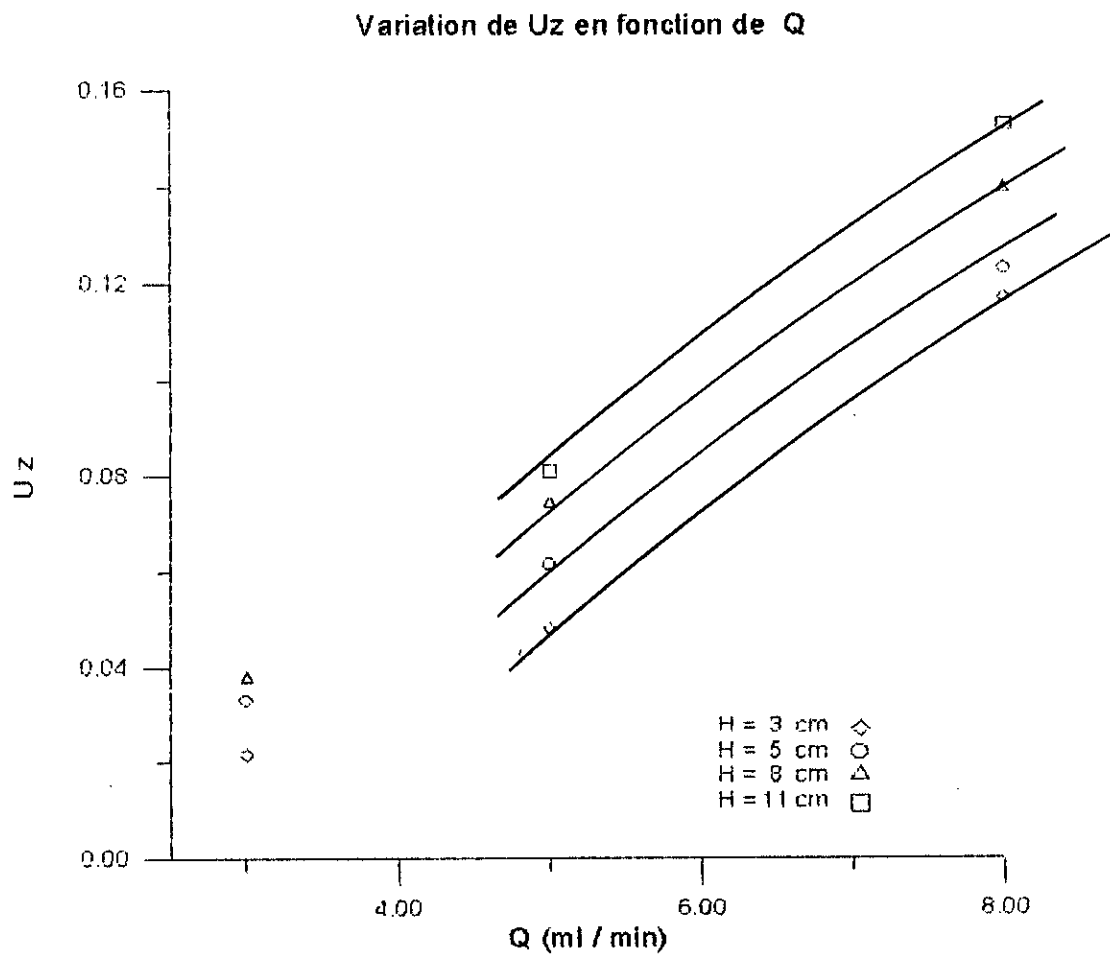
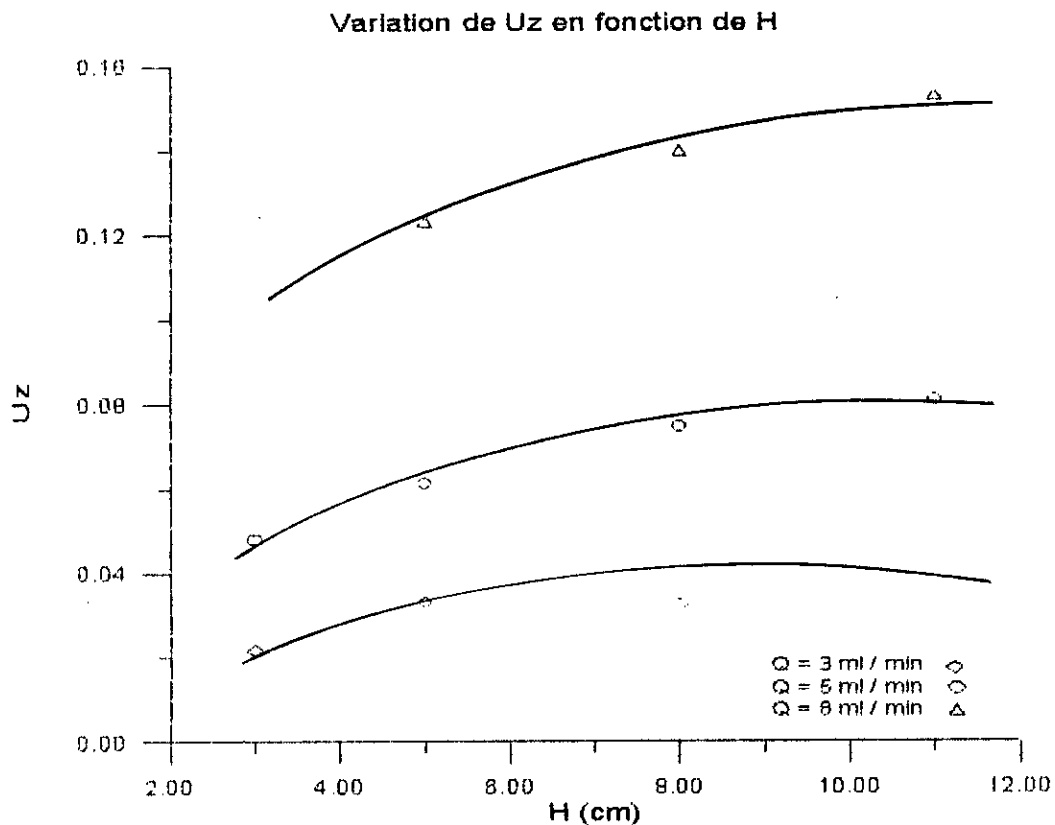
H (cm) →				
Q (ml / cm) ↓	3	5	8	11
3	0.0217	0.0332	0.0338	-
5	0.048	0.0613	0.0746	0.0810
8	0.117	0.123	0.140	0.153

Tableau 9 : Variation de U_z en fonction de la hauteur et du débit

- Les variations de U_z en fonction de H et Q sont représentées sur la figure 12 .
- D'après la figure , on remarque que quand on augmente la hauteur (le débit est maintenu constant) la vitesse de déplacement de la zone d'échange reste pratiquement constant ou encore l'augmentation de la hauteur ne change pratiquement pas les caractéristiques du système .

Par contre l'augmentation simultanée du débit entraînent un accroissement de la vitesse de déplacement de la zone d'échange .

Fig 12:



4 Evolution des courbes de percée en fonction du temps pour un mélange de cuivre et de zinc (50 %) respectivement , pour les conditions optimales (H = 8 cm , Q = 3 ml / cm)

Dans ce cas on a fait un échange de mélange de cuivre et de zinc de même concentration , pour étudier la compétitivité d'échange entre ces deux métaux . (C=0,155.10⁻³ mole/l)

L'analyse a donnée les résultats suivant :

t (min)	10	54	104	138	219	262	296	340	388
K(μs / cm)	-	46	44	43	38	36	34	34	34
C du cuivre mole / l . 10 ³	0,00775	0,0155	0,02325	0,03875	0,0465	0,05425	0,05425	0,05425	0,05425
C / C ₀ (Cu)	0,05	0,10	0,15	0,25	0,30	0,35	0,35	0,35	0,35
C du zinc mole / l . 10 ³	0,0193	0,023	0,038	0,093	0,104	0,124	0,151	0,155	0,155
C / C ₀ (Zn)	0,12	0,14	0,24	0,60	0,67	0,80	0,97	1,00	1,00

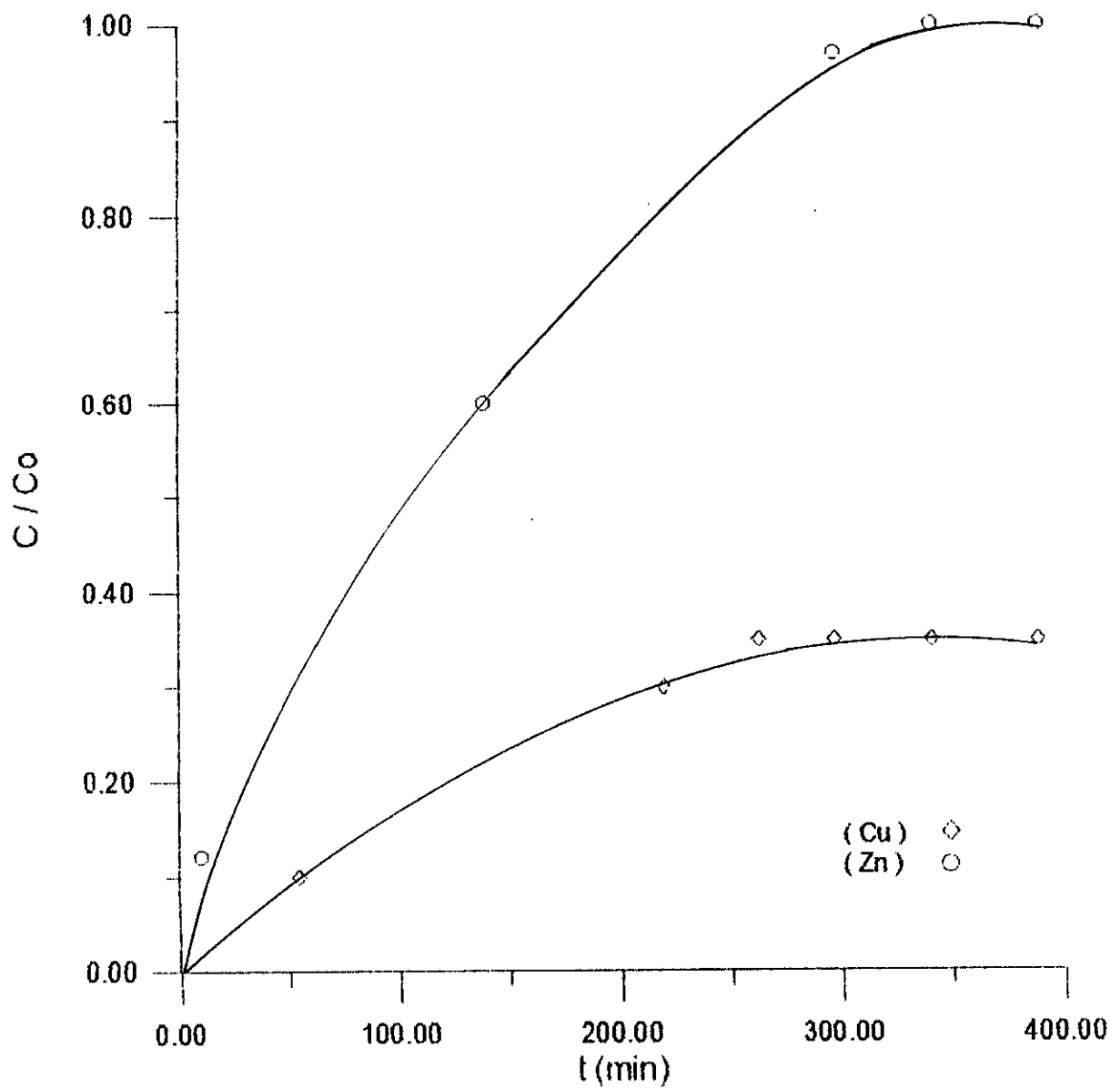
Tableau 12 :

On constate que pour le cuivre , on obtient un palier environ de 35 % de la concentration d'entrée , ceci est dû au fait que , lors de l'échange il y'a apparition d'un composé de couleur verdâtre au niveau de la surface du lit , ce qui fait que dans notre cas on a un double processus qui se développe lors de l'échange à savoir :

- Phénomène d'échange métal-résine .
- Formation d'un complexe de métal qui se dépose au sommet du lit et qui perturbe le premier processus .

En conclusion , concernant la compétitivité de l'échange de ces deux métaux , on ne peut rien dire .

Fig 15 :
Evolution des courbes de percée en fonction du temps pour un mélange
de cuivre et de zinc (50%) respectivement , pour
les conditions optimales



Conclusion générale

Conclusion générale :

Les essais effectués mettent clairement en évidence les possibilités traitement des effluents , chargés en métaux lourds par la résine échangeuse d'ions .

Les résultats expérimentaux obtenus nous permettent de dire :

- Le fait d'augmenter le débit , entraîne un abaissement de l'efficacité d'élimination .
- Le fait d'augmenter la hauteur n'entraîne pas nécessairement une amélioration des capacités d'échanges .
- Les paramètres utilisés q_f , F , C_u , H_z , U_z pour l'interprétation de nos résultats , caractérisent les échangeurs et la méthode de calcul utilisée à savoir , la méthode de la zone d'échange développée par Mikuels et Luckchis , permet de dimensionner et de trouver les conditions optimales destinée pour une meilleure utilisation .

Dans l'espoir que ces résultats ouvrent ainsi la voie à de nouvelles investigations (étude de comportement de la résine vis-à-vis d'un mélange de métaux lourds), nous espérons que les résultats trouvés , seront utiles aux travaux ultérieurs envisagés .

Annexe

Annexe A : Méthode de détermination des caractéristiques de la résine

A - 1 Capacité d'échange :

- On fait passer une solution d'un sel fort tel , une solution de KCl 1M à raison de 2 ml / min sur la résine .
- Une fois que la résine est saturée des ions H^+ , provoquant de la solution précédente , on titre les ions H^+ par une solution de sonde 0,1 N en présence de phénolphthaline (zone de virage - couleur -).
- Le nombre d'équivalent d'ions fixés est calculé de la façon suivante :

$$\text{Nombre d'équivalents fixés} = N \cdot V$$

- la capacité d'échange totale C_T est obtenue en divisant le nombre d'équivalents d'ions fixés par masse de résine sèche ($m = 2g$) :

$$C_T = N \cdot V / m$$

A - 2 Gonflement et volume initial :

- On verse 4 grammes de résine desséchée à poids constant à 35° C (AUS) , dans une éprouvette graduée à moitié pleine d'eau distillée , et on prend soigneusement le volume d'eau mis en œuvre
- Après 24 heures , on décante l'eau surnageant et cela , pour ramener le niveau de l'eau exactement au niveau de la résine dans l'éprouvette .
- En introduisant le volume d'eau ainsi décanté de la totalité de l'eau mise en oeuvre , on obtient le volume interstitiel ajouté au volume de gonflement .
- En essorant soigneusement la résine , on détermine le volume des interstices et par la déduction , on évalue le gonflement .

A - 3 Densité apparente :

On détermine la densité apparente en versant un poids de résine dans un pycnomètre de volume connu . Le rapport entre le poids et le volume , nous renseigne sur la densité apparente de l'échangeur .

A - 4 Rétention d'humidité :

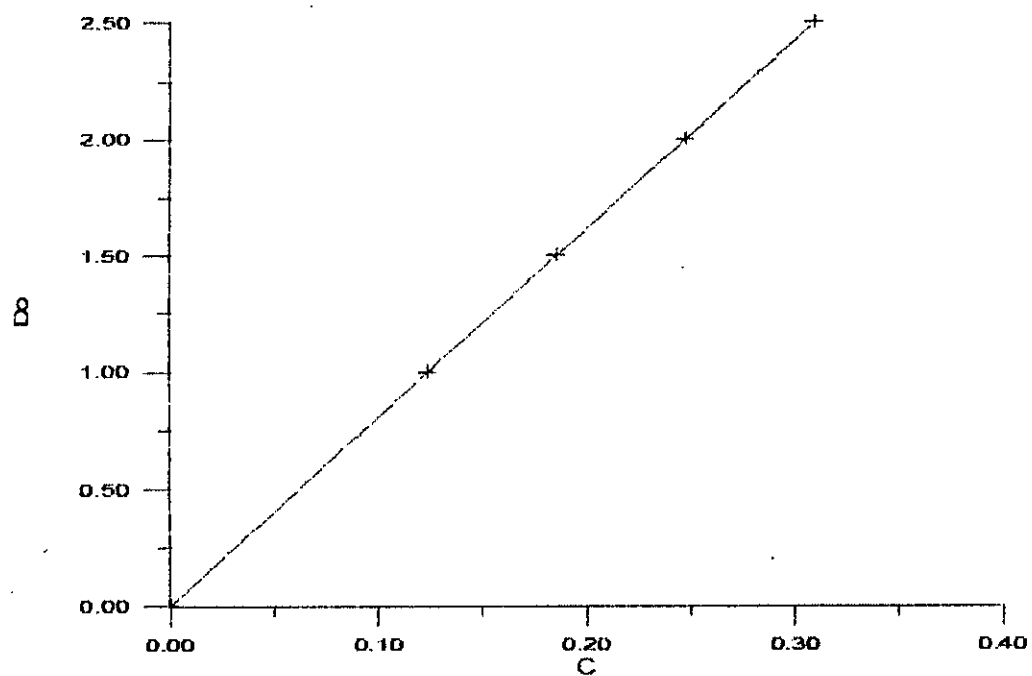
Soit une quantité connue de résine m_i , qu'on place dans une étuve à 35° C jusqu'à poids constant . On détermine alors le poids de la résine séchée (m_f) .

La rétention de l'humidité est calculée à partir de la relation suivante :

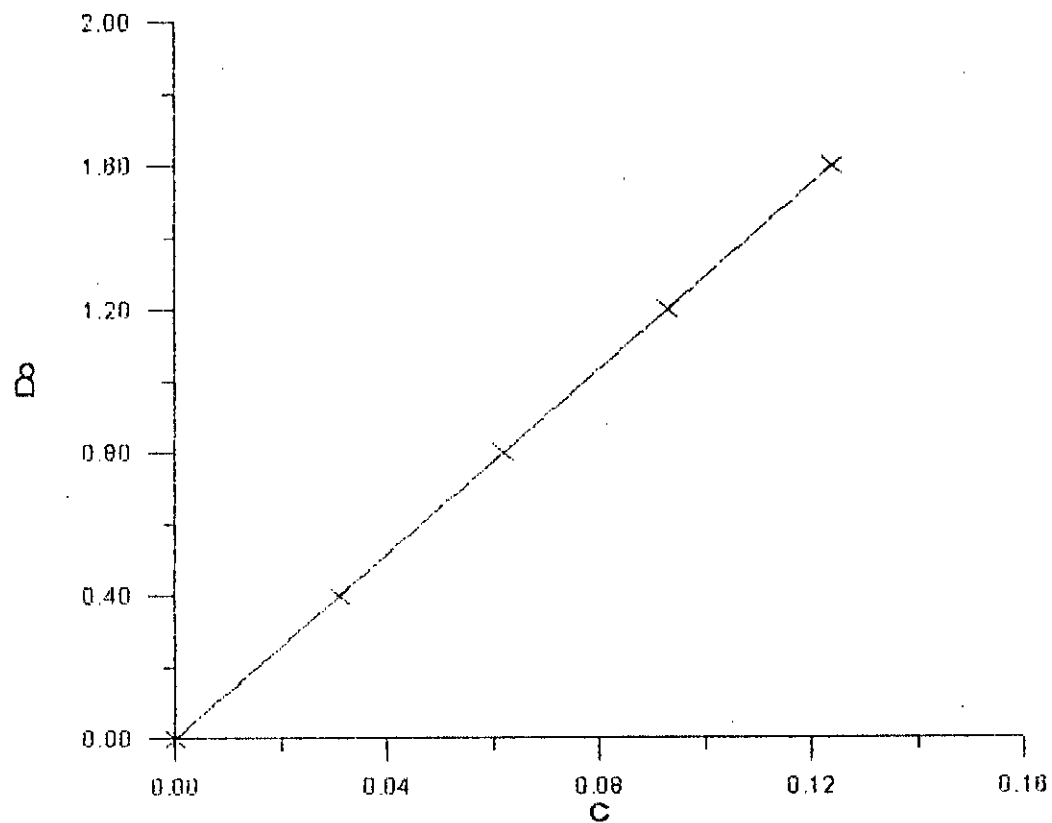
$$h = (m_i - m_f) / m_i$$

Annexe B :

B - 1 Courbe d'étalonnage de zinc :



B - 2 Courbe d'étalonnage de cuivre :



Index

Index :

- C_0 : Concentration de l'effluent au départ (mole / l).
 C : Concentration de l'influent à la sortie (mole / l).
 C_T : Capacité d'échange totale (eq / kg).
 C_u : Capacité d'échange utile (mole / g).
 V_p : Volume de percée (l).
 V_S : Volume de saturation (l).
 t_p : Temps de percée (min).
 t_S : Temps de saturation (min).
 q_f : Quantité éliminée (mole).
 q_{max} : Quantité éliminée maximale (mole).
 F : Capacité fractionnaire .
 H_T : Hauteur totale du lit (cm).
 H_Z : Hauteur de la zone d'échange (cm).
 t_Z : Temps requis par la zone d'échange pour se déplacer dans sa propre profondeur (min).
 U_Z : Vitesse de déplacement de la zone d'échange (cm / min).
 U_1 : Vitesse linéaire de l'influent (cm / min).
 A : Air de la section droite de la colonne (cm²).
 t_f : Temps de formation de la zone d'échange (min).
 D_0 : Densité optique .
 I_0 : Intensité du flux incident .
 I : Intensité du flux émergent .
 K : Coefficient d'extinction spécifique ou molaire .
 N_{298}, N_T : Nombre de moles de gaz produites à 298 - K et T - K .
 F : Débit d'aspiration (cm³ / min).
 q : Débit de gaz dans la flamme (cm³ / l).
 T : Température de la flamme (K).
 E, B : Efficacité de pulvérisation et d'atomisation .

Bibliographie

1 - (ARD) T. V Arden et F. de Dardel :

- " Opérations chimiques unitaires " Echange d'ions , Extrait des cahiers de technique de l'ingénieur J 2860 Paris .
- " Water purification by ion exchange " Plenum press New york 1968

2 - (AUS) G.V Austerwel :

- " Echange d'ions et les échangeurs " Principe et application Paris 1955

3 - (DEG) Degrémont :

- " memento technique de l'eau " France 1989

4 - (ECK) W.W Eckenfelder :

- " Gestion des eaux usées , urbaines " Edition Lavoisier 1982
et industrielles

5 - (F.N.S) F. C Nachool Jack shubert :

- " Ion exchange Technologie " Academic pressing publisher
New york

6 - (GOM) Gomella et H. Guerre :

- " Le traitement des eaux publiques " 2^{ième} édition 1978
industrielles et privées

**7 - (H.T. M) M. Christine Hamon :
et Tomas Bouil**

- " Rétention de métaux lourds , un " L'eau , l'industrie
procédé écologique Les nuisances N° 140 Octobre 1990

8 - (JRD) J. Rodier :

- " Analyse de l'eau naturelles résiduaires " 7^{ième} édition Dunod
et eau de mer

9 - (JTM) J. Thonon :

- " Les résines artificielles "

10 - (MEI) F. Meinck :

- " Les eaux résiduaires industrielles " Masson 2^{ième} édition 1977

11 - (PIN) Pinta :

- " Dosage des éléments traces " Dunod 1962

12 - (R . T) R.T Gibbs :

- " Mechanison of trace metal transport "
on rivers

Science 180 - 1973 p71

13 - (R.T.H) R . Thomaz eau :

- " Station d'épuration "

14 - (SAV) L . Savidan :

- Les résines échangeuse d'ions "

Dunod 1965 Paris

15 - (S . J) S . Jankovic :

- " Manuel de chimie de l'environnement "

O. M. S 1994 p41

16 - (TRE) Tremillon :

- " Les séparation par résines échangeuses "
d'ions

Edition Gauthier Villard
Paris 1965

17 - (Wei) R . Weiner :

- " Epuration des eaux résiduaires "

Edition Eyrolles
Paris 1975

18 - Thèse (B . B) N . Belhouari , N . Belaouche :

- " Etudes des interférences des éléments majeurs "
sur les métaux lourds .

ENP 1989

19 - Thèse (BEN) L . Benbahmed :

- " Adoucissement par la résine échangeuse d'ions "
Duolite C - 20 .

ENP 1987

20 - Thèse (CH . M) Chabane et Mohamedi :

- " Epuration d'un effluent provoquant de la fabrication des cellules "
photovoltaïques sur résines échangeuse d'ions .

ENP 1992

21 - Thèse (HAF) A . Hafif :

- " Contribution à la mise en fonctionnement d'un déminéralisateur "
modèle O . S . K 6518 .

ENP 1994

22 - Thèse (NAM) A . Namane :

- " Contribution à l'adsorption dynamique du système "
phénol - charbon actif .

ENP 1991