

ECHANGE D'IONS

1. Généralités.

L'existence des phénomènes d'échange d'ions est connue depuis le milieu du XIX siècle, mais leur application pratique à des fins industrielles ne date que des 1ères années du XX siècle.

L'application la plus ancienne est l'adoucissement de l'eau. Le procédé d'échange ionique peut donc être défini comme un échange réversible d'ions, entre un solide et un liquide, échange qui s'effectue sans modification substantielle de la structure du solide, appelé résine.

Ce sont par exemple les zéolithes *naturelles* ou *artificielles* qui sont utilisées pour adoucir l'eau.

Echangeur d'ions : l'échangeur d'ions est une substance solide qui, placée dans un liquide, a la faculté de *libérer* des ions ou de *fixer* les ions contenus dans ce liquide.

Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises.

Certaines résines synthétiques sont utilisées comme *échangeurs d'anions* (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme *échangeurs de cations* (résines dites cationiques).

Elles sont *régénérables* : c'est-à-dire qu'elles peuvent être remises sous leurs formes ionisées initiales par action chimique.

Les échangeurs d'ions sont utilisés non seulement pour adoucir l'eau, mais aussi pour produire de l'eau douce à partir d'eau saumâtre ou d'eau de mer. Il existe également des échangeurs d'ions sélectifs qui fixent exclusivement une espèce particulière d'ions. Le nombre des résines échangeuses d'ions est très élevé; certaines sont fabriquées à la demande pour des usages particuliers.

Les résines sont donc utilisées pour le traitement d'eau industrielle et domestique, la production d'eau ultra pure dans l'industrie électronique, dans les applications alimentaires et pharmaceutiques, comme catalyseur dans différents procédés industriels et pour le traitement des effluents. Cette technologie est présente dans les peintures, les adhésifs, les produits d'entretien ménager, les ordinateurs, les matériaux de construction.

Ces résines se présentent sous forme de petites billes.

● Structure des résines

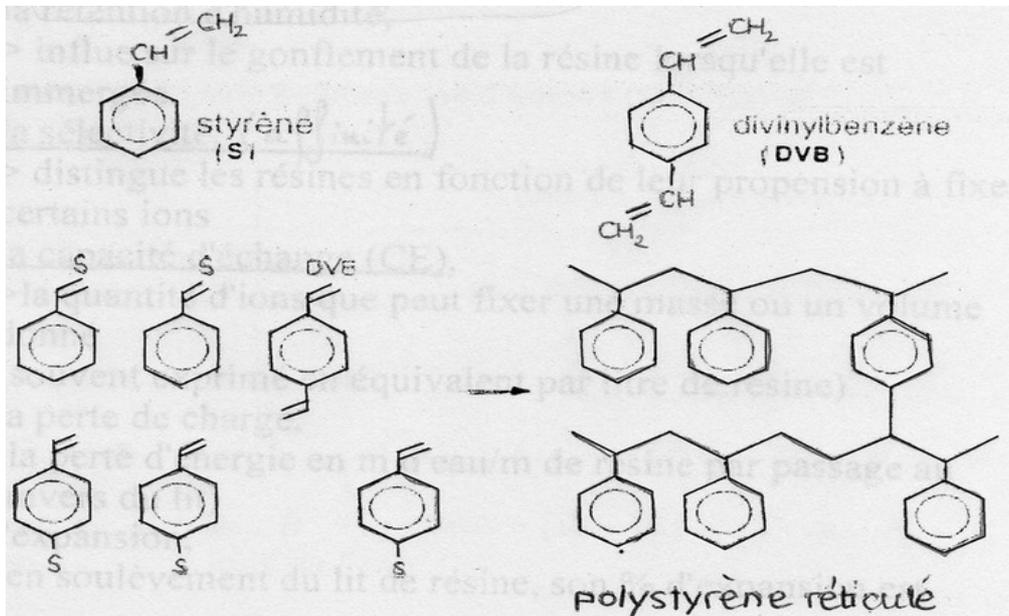
Les résines synthétiques sont des édifices macromoléculaires formés par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut procéder à la réticulation de groupes chimiques, puis greffer des molécules fonctionnelles diverses.

Monomères et autres substances de départ:

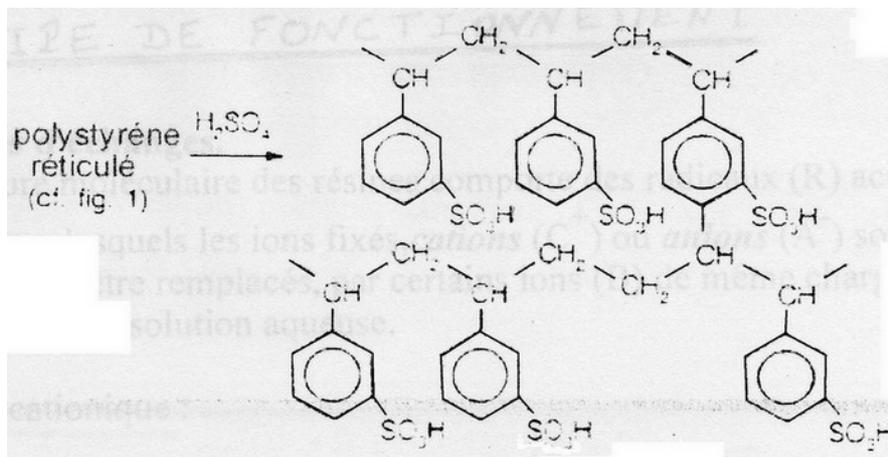
- styrène
- acide acrylique, n-butyl ester
- acide acrylique, ester de d'éthyle
- acide acrylique, ester de méthyle
- acrylonitrile
- formaldéhyde
- acide méthacrylique, ester de méthyle
- méthanol
- divinylbenzène (1,3- et 1,4-isomères)
- acide méthacrylique,
- diester avec éthylèneglycol
- acide méthacrylique, 2,3-époxypropyl
- ester (comme Fépoxy)
- acide méthacrylique, triester

● Exemple de fabrication de résine

Polymérisation du styrène et réticulation par du divinylbenzène (fig. 1)



Action de l'acide sulfurique : greffe de groupes sulfonés (structure du sulfonate de polystyrène réticulé)



• Propriétés

Les propriétés générales des résines sont :

- le taux de réticulation,
 - > par exemple : DVB dans une résine polystyrène sulfoniques, de 4 à 16 %.
- la porosité du squelette,
 - > existence de canaux, de pores de tailles définies variables suivant leur type.
- la stabilité et longévité.
 - > qualité du squelette à rester stable durablement, en gardant sa CE (dégradation due à la chaleur, à la lumière, etc.)
- la densité,
- la granulométrie,
 - > en général, de 0.3 à 1 mm (diamètre moyen : 0.6/07).
- la rétention d'humidité,
 - > influe sur le gonflement de la résine lorsqu'elle est immergée.
- la sélectivité (affinité)
 - > distingue les résines en fonction de leur propension à fixer certains ions
- la capacité d'échange (CE).
 - > la quantité d'ions que peut fixer une masse ou un volume donné (souvent exprimé en équivalent par litre de résine)
- la perte de charge (la perte d'énergie en m d'eau/m de résine par passage au travers du lit)
- l'expansion.

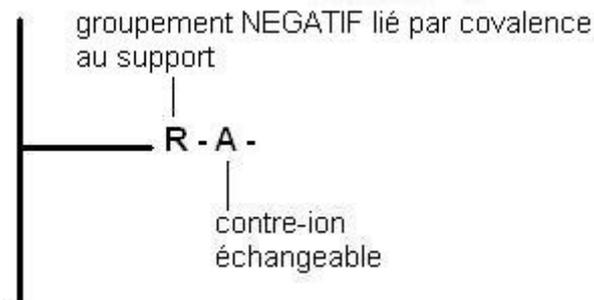
2. Principe de Fonctionnement

• Réactions d'échanges.

La structure moléculaire des résines comporte des radicaux (R) acides basiques sur lesquels les ions fixé, **cations** (C⁺) ou **anions** (A⁻) sont susceptibles d'être remplacés, par certains ions (B) de même charge électrique, d'une solution aqueuse.

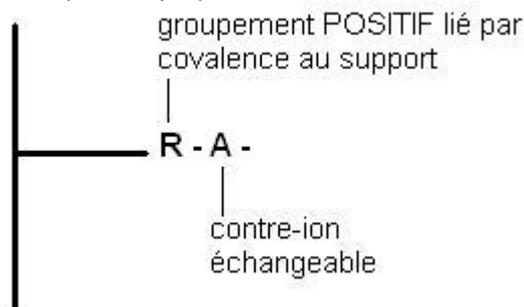
Echange cationique :

Résine échangeuse de cations (cationique) :



Echange anionique :

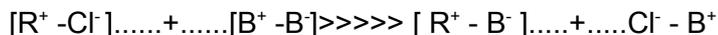
Résine échangeuse d'anions (anionique) :



Exemple 1 :

- Soit une résine saturée en chlorure : $[R^+ - Cl^-]$,
- Principaux anions présents dans l'eau : HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- (soit au total B⁻),
- Principaux cations présents dans l'eau : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , etc (soit au total B⁺),

Nous avons :



Exemple 2 :

- Soit une résine cationique saturée en sodium : $[R^- - Na^+]$,
- Principaux cations présents dans l'eau : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , etc (soit au total B⁺),
- Principaux anions présents dans l'eau : HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- (soit au total B⁻),

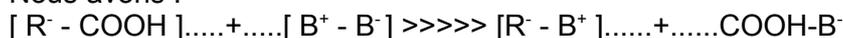
Nous avons :



Exemple 3 :

- Soit une résine cationique carboxylique : $[R^- - COOH]$,
- Principaux cations présents dans l'eau : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , etc (soit au total B⁺),
- Principaux anions présents dans l'eau : HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- (soit au total B⁻),

Nous avons :



• Radicaux

Les principaux radicaux R sont :

- le radical $[\text{SO}_3\text{H}]$, comme acide fort (cation fort),
- le radical $[\text{COOH}]$, comme acide faible (cation faible),
- les ammonium quaternaires $[-\text{R}_3\text{N}^+\text{OH}^-]$, comme base forte (anion fort),
- les aminés $[-\text{RNH}_2]$, comme base faible (anion faible).

• **Sélectivité**

Propension à fixer certains ions préférentiellement dépend du type de résine (tableaux suivants) :

Tableau I. – Sélectivités relatives des résines sulfoniques pour divers cations.

		Taux de réticulation (% DVBI)			
		4	8	12	16
Cations monovalents	H (H)	1.0	1.0	1.0	1.0
	Li	0.90	0.85	0.81	0.74
	Na	1.3	1.5	1.7	1.9
	NH ₄	1.6	1.95	2.3	2.5
	K	1.75	2.5	3.05	3.35
	Rb	1.9	2.6	3.1	3.4
	Cs	2.0	2.7	3.2	3.45
	Cu	3.2	5.3	9.5	14.5
	Ag	6.0	7.6	12.0	17.0
	Cations divalents	Mn	2.1	2.35	2.5
Mg		2.4	2.5	2.6	2.8
Fe		2.4	2.55	2.7	2.9
Zn		2.6	2.7	2.9	3.0
Co		2.65	2.8	2.9	3.05
Cu		2.7	2.9	3.1	3.6
Cd		2.8	2.95	3.3	3.95
Ni		2.85	3.0	3.1	3.25
Ca		3.4	3.9	4.6	5.8
Sr		3.65	4.95	6.25	8.1
Hg		5.1	7.2	9.7	14.0
Pb		5.4	7.5	10.1	14.5
Ba		6.15	8.7	11.6	16.5

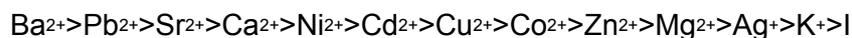
(1) Référence

Tableau II. - Sélectivités relatives des échangeurs ammonium quaternaire pour divers anions monovalents.

Anion considéré		Résines	
		type 1	type 2
OH ⁻	Hydroxyde (1).....	1.0	1.0
C ₆ H ₅ - SO ₃ ⁻	Benzènesulfonate	> 500	75
HO - C ₆ H ₄ - COO ⁻	Salicylate	450	65
I ⁻	Iodure	175	17
C ₆ H ₅ O ⁻	Phénate.....	110	27
HSO ₃ ⁻	Hydrogénosulfate	85	15
ClO ₂ ⁻	Chlorate	74	12
NO ₃ ⁻	Nitrate.....	65	8
Br ⁻	Bromure	50	6
CN ⁻	Cyanure	28	3
HSO ₃ ⁻	Hydrogénosulfite	27	3
BrO ₃ ⁻	Bromate	27	3
NO ₂ ⁻	Nitrite.....	24	3
Cl ⁻	Chlorure	22	2.3
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonate	6.0	1.2
IO ₃ ⁻	Iodate	5.5	0.5
HCOO ⁻	Formate	4.6	0.5
CH ₃ - COO ⁻	Acétate	3.2	0.5
H ₃ C - CH ₂ - COO ⁻	Propionate	2.6	0.3
F ⁻	Fluorure.....	1.6	0.3

(1) Référence

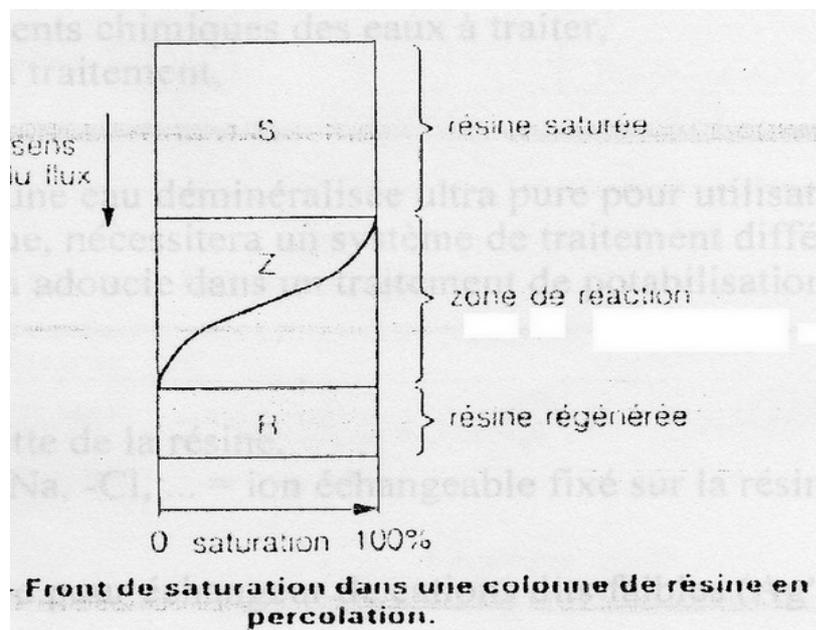
En général, les échangeurs d'ions usuels ne sont pas sélectifs vis à vis d'un seul ion et par exemple pour des mélanges contenant des ions métalliques et du calcium, ce dernier sera fixé de préférence aux métaux :



• Cinétiques

Un échangeur fonctionne de façon similaire à une colonne d'absorption et après échange de tous les ions potentiellement échangeables (tel que prévu par l'équilibre chimique), il est nécessaire de procéder à une régénération de l'échangeur à l'aide d'une solution chimique, concentrée en ions [A⁻] ou [C⁺] et récupérer ainsi l'ion B.

La saturation des sites actifs dans un échangeur en forme de colonne sous percolation, s'effectue donc selon un front de saturation qui s'étend progressivement dans le sens du flux:



• Capacités

On distingue plusieurs capacités d'échanges ioniques selon l'usage :

- la Capacité totale (quelquefois appelée pouvoir d'échange),
- la Capacité utile de base,
- la Capacité utile spécifique.

a) Capacité totale

C'est le nombre maximum d'ions que la résine peut fixer. Elle est fonction du type de résine.

En général les capacités totales des cationiques sont supérieures aux anioniques. S'exprime, selon les cas, en :

- équivalents par litre (de résine), eq/l,
- milli-équivalents par litre (meq/l),
- équivalents par mètre-cube (eq/m³),
- degré français par litre ou m³ (°F/l ou °F/m³),
- gramme (d'un ion) par litre ou m³.

b) Capacité utile de base

C'est le nombre d'ions qu'une résine peut fixer en fonction du type de résine.

c) Capacité utile spécifique

C'est la quantité d'un ion donné qu'une résine peut fixer, en fonction du type de résine et du taux de régénération.

3. Applications

• Chaînages

Les chaînages ou liaisons des divers modules d'échanges d'ions, sont fonctions :

- du type et éléments chimiques des eaux à traiter,
- des objectifs du traitement,
- du contexte.

Ainsi, l'obtention d'une eau déminéralisée ultra pure pour utilisation en industrie électronique, nécessitera un système de traitement différent, de l'obtention d'une eau adoucie dans un traitement de potabilisation.

Notes :

- R = squelette de la résine,
- H, -OH, -Na, -Cl, ... = ion échangeable fixé sur la résine régénérée,
- CM = résine pour échangeur de cations dits faibles (Ag⁺, K, NH₄, ...),
- CF = cations forts (Ba, Pb, Ca, Mg, Na,...),
- AM = anions faibles (HCO₃, SiO₃, CH₃CO₂, IO₃,...),
- AF = anions forts (SO₄, Cl, NO₃,...).

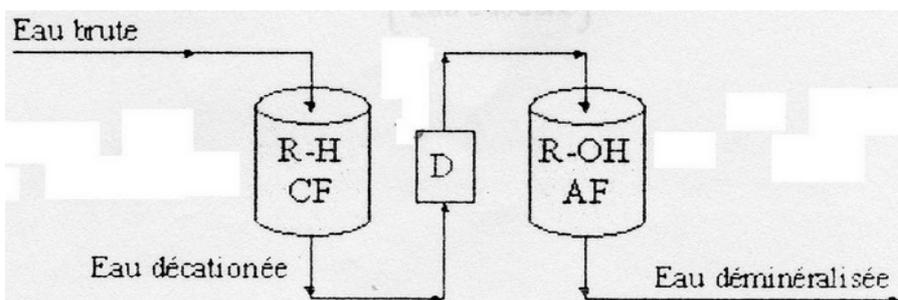
• Exemples de chaînage

Déminéralisation totale :

Principe général :

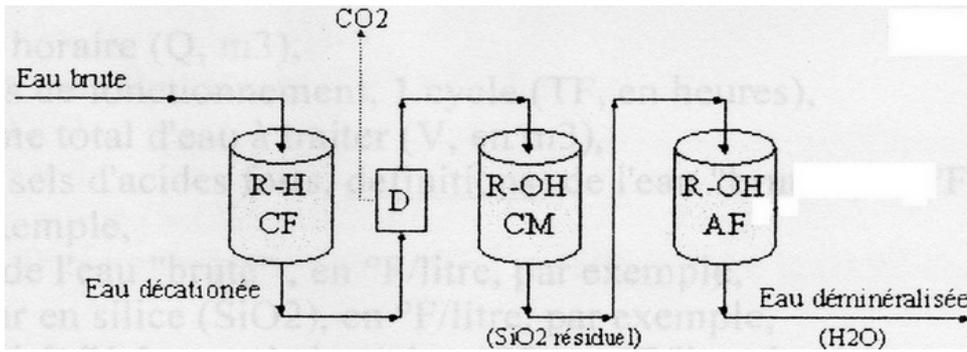
R-H : échangeur de cations, résine forme acide fort - D : dégazeur CO₂ - R -

OH : échangeur d'anions, résine forme basique forte.



Chaînage déminé amélioré (élimination de silice SiO₂):

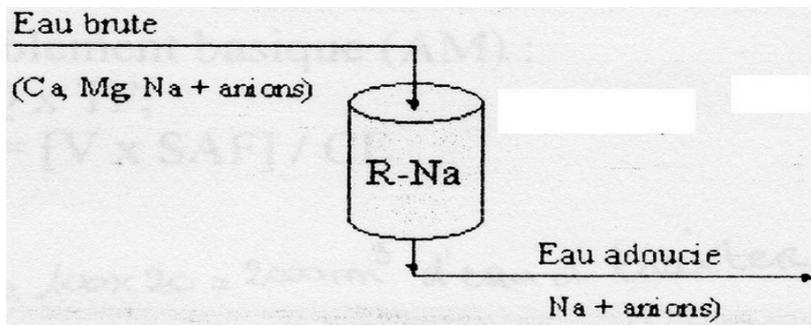
R-H : cations forts, forme acide - D : dégazeur CO₂ - R-OH, (CM) : anions faible, forme basique, - R-OH, AF: anions fort, forme basique.



Adoucissement:

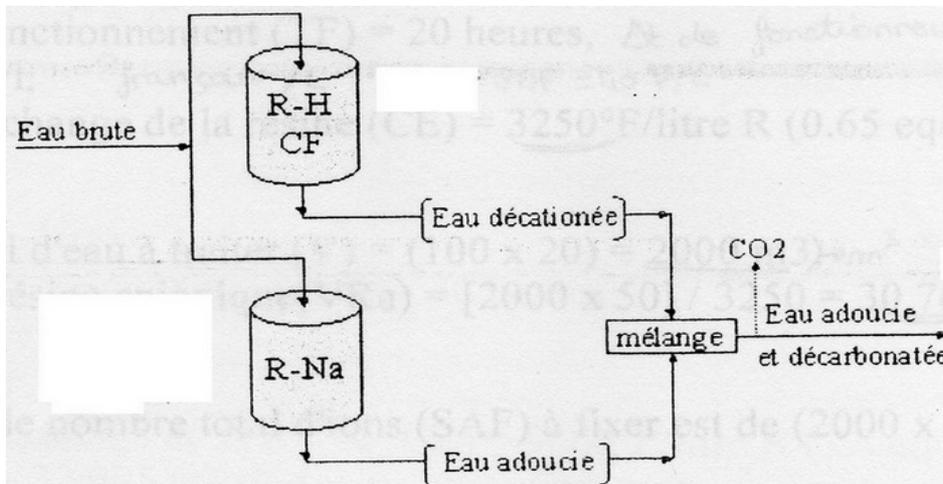
Principe général :

R-Na : échangeur de cations, forme sodique.



Adoucissement et décarbonatation :

(mais eau qui n'est pas déminéralisée complètement.)



Calculs d'une installation de déminéralisation (volumes de résine)

Les éléments suivants sont, en principe, nécessaires et suffisants au calcul des volumes de résine (cation & anion) :

- Débit horaire (Q, m³),
- Temps de fonctionnement, 1 cycle (TF, en heures),
- Volume total d'eau à traiter (V, en m³),
- SAF (sels d'acides forts, définitions) de l'eau "brute" , en °F/litre d'eau, par exemple,
- TAC de l'eau "brute" , en °F/litre, par exemple
- Teneur en silice (SiO₂), en °F/litre, par exemple,
- Capacité d'échange de la résine (CE, en °F/litre de résine, par exemple).

A - Échangeur d'anions.

Nota : VRa (volume de résine anionique), en litres.

- Résine faiblement basique (AM) :
 - o $V = Q \times TF$,
 - o $VRa = [V \times SAF] / CE$

Exemple

Données :

Débit horaire (Q) = 100 m³/h, (*quantité d'eau à traiter par unité de temps*)

Temps de fonctionnement (TF) = 20 heures, (*Δt de fractionnement de la résine*)

SAF = 50°F/L,

Capacité d'échange de la résine (CE) = 3250°F/litre R (0.65 eq/1).

Résultat :

Volume total d'eau à traiter (V) = (100x20) = 2000 m³

Volume de résine anionique(VRa) = [2000 x 50] / 3250 = 30 769 m³ ou 30769 litres.

Remarque : le nombre total d'ions (SAF) à fixer est de (2000 x 50) = 100000 °F.

- Résine fortement basique (AF) :
 - o $V = Q \times TF$,
 - o $VRa = [V \times (SAF + TAC + SiO_2)] / CE$

Exemple

Données :

Débit horaire (Q) = 100 m³/h,

Temps de fonctionnement (TF) = 20 heures,

SAF = 50°F/L,

TAC = 25°F/L,

Teneur en silice (SiO₂) = 0,2°F/L,

Capacité d'échange de la résine (CE) = 4600°F/litre R (0.92 eq/1).

Résultat :

Volume total d'eau à traiter (V) = (100 x 20) = 2000 m³,

Volume de résine (VRa) = [2000 x (50+25+0,2)] / 4600 = 32,695 m³ ou 32695 litres.

Remarque : le nombre total d'ions (SAF) à fixer est de (2000 x (50+25+0,2)) = 50400 °F.

B - Echangeur de cations.

Nota:

- la salinité totale de référence s'obtient en additionnant TAC et SAF,
- VRc : volume de résine cationique, en litres.

- Résine fortement acide (CF) :
 - o $V = Q \times TF$,
 - o $VRc = [(V + (0,02 \times VRa)) \times (TAC + SAF)] / CE$

Exemple

Données :

Débit horaire (Q) = 100 m³/h,

Temps de fonctionnement (TF) = 20 heures,

SAF = 50°F/L,

TAC = 25°F/L,

Capacité d'échange de la résine (CE) = 9000°F/litre R (1.8 eq/1),

VRa (AF) = 32,695 m³ de *résine anionique forte*.

Résultat :

Volume total d'eau à traiter (V) = (100 x 20) = 2000 m³,

Volume de résine (VRc) = [(2000 + (0,02 x 32,695)) x (50+25)] / 9000 = 16,672 m³ ou 16672 litres.

Remarque : le nombre total d'ions (SAF) à fixer est de [(2000 + 0,02 x 32,695) x (50+25)]