

N° d'ordre : 13/2009-M/G.P

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
U.S.T.H.B

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des procédés



MEMOIRE
Présenté pour l'obtention de MAGISTER
EN : GENIE DES PROCÉDES

Spécialité: Procédés Chimiques et Environnement

Par : OTSMANE Rachida

Thème

**Réduction de la dureté de l'eau par élimination du calcium
(échange d'ions)**

Soutenu publiquement le 09 mai 2009, devant le jury composé de :

Mme BENDJAMAA. Z	Professeur	USTHB	Présidente
Mme NEZZAL. G	Professeur	USTHB	Promotrice
Mr BELKACEM. M	Professeur	USTHB	Examineur
Mr LOUNIS. A	Maître de Conférence	USTHB	Examineur
Mr ABDESSEMED. D	Maître de Conférence	USTHB	Examineur

RESUME

Réduction de la dureté de l'eau par élimination du calcium

La réduction de la dureté de l'eau par élimination du calcium, en utilisant deux résines cationiques fortes (Amberlite IR 120 et Puresoft C 107), a été évaluée. L'efficacité de ce traitement dépend des équilibres et des cinétiques d'échange. De ce fait, l'objectif du présent travail est d'élaborer un protocole d'acquisition des paramètres d'équilibre et de cinétique d'échange. La cinétique de fixation du calcium par la résine en milieu aqueux a été étudiée selon deux modes : discontinu et continu. En mode discontinu, l'influence des paramètres : vitesse d'agitation, temps d'équilibre, masse de la résine, et concentration initiale, a été étudié. Les isothermes d'adsorption, suivant les modèles de Freundlich et Langmuir, ont été établies, et l'ordre de la réaction par rapport au Ca^{2+} est du second ordre. En mode continu, l'influence de divers paramètres expérimentaux sur la cinétique d'échange, tels que la concentration initiale, le débit et la hauteur de la résine, a été examinée. La technologie des résines échangeuses de cations, est un procédé intéressant et alternatif pour l'élimination du calcium de l'eau dure.

ABSTRACT

The reduction of water hardness by removal of calcium

The reduction of hardness water by removing calcium, using two strong cationic resin (Amberlite IR 120 and Puresoft C 107), was evaluated. The efficacy of this treatment depends on the equilibrium and the kinetics exchange. For that reason, the objective of this work is to develop a protocol for acquiring parameters of equilibrium and kinetics exchange. The kinetic of calcium fixation by resin in water was studied in two modes: continuous and discontinuous. In batch mode, the influence of parameters: speed agitation, Equilibrium time, mass of resin, and initial concentration was studied. According to Langmuir and Freundlich's model the adsorption isotherms were established, and the second-order reaction for the Ca^{2+} as well. In continuous mode, the influence of various experimental parameters on the kinetics exchange, such as the initial concentration, the flow, and the height of the resin was examined. The technology of cation exchange resins is interesting and alternative for the elimination of calcium from hard water.

Remerciements

Ce travail étant terminé, j'ai l'agréable tâche de témoigner ma reconnaissance aux nombreuses personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réussite.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame NEZZAL Ghania, Professeur à l'USTHB, d'avoir été la directrice de ce travail de mémoire.

Je remercie, très respectueusement, Madame BENDJAMA Zoubida, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté la présidence de jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur BELKACEM Mohamed, Professeur à l'USTHB, d'avoir bien voulu examiner ce travail et aussi pour son aide et pour son soutien moral tout au long de cette étude.

Je remercie Monsieur LOUNIS Azzedine, Maître de Conférence à l'USTHB, qui m'a fait l'honneur de participer au jury comme examinateur.

J'exprime ma gratitude à Monsieur ABDESSEMED Djamel, Maître de Conférence à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à Madame BENSADOK Kenza, pour son aide précieuse, pour tous ses efforts et pour les conseils judicieux qu'elle m'a donnés.

Je voudrais terminer en remerciant tous ce qui m'ont soutenu pendant ce travail, directement ou indirectement, tous m'ont aidé à surmonter les moments de découragement.

Enfin, une pensée également à ceux qui ne sont plus à mes côtés, mais qui sont dans mon cœur.

Sommaire



Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Dureté de l'eau.....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2.1. Dureté temporaire.....	3
I.1.2.2. Dureté permanente.....	3
I.1.2.3. Dureté totale.....	3
I.1.2. Origine des teneurs de la dureté de l'eau.....	3
I.1.3. Causes de la dureté.....	4
I.1.4. Normes et unités de mesure.....	4
I.1.5. Effets de l'eau dure sur la santé.....	4
I.1.6. Désagréments de la dureté de l'eau.....	5
I.1.7. Techniques d'élimination de la dureté de l'eau.....	5
I.2. Échangeurs d'ions.....	7
I.2.1. Généralités sur les échangeurs d'ions.....	7
I.2.1.1. Matériaux échangeurs d'ions.....	7
I.2.1.2. Résines échangeuses d'ions.....	7
I.2.1.3. Constitution des résines échangeuses d'ions.....	8
I.2.1.4. Applications des résines échangeuses d'ions.....	8
I.2.2. Classification des matériaux échangeurs d'ions.....	9
I.2.2.1. Classification selon l'origine du matériau.....	9
a) Echangeurs minéraux.....	9
b) Echangeurs organiques.....	9
I.2.2.2. Classification selon la structure.....	10
a) Support gel.....	10
b) Support macroporeux.....	10
I.2.2.3. Classification selon le squelette.....	11
a) Squelette polystyrinique.....	11
b) Squelette polyacrylique.....	11
I.2.2.4. Classification selon la nature du groupement fonctionnel.....	11
a) Résines échangeuses de cations.....	11
b) Résines échangeuses d'anions.....	12
I.2.3. Caractéristiques des résines échangeuses d'ions.....	14
I.2.3.1. Taux de réticulation.....	14
I.2.3.2. Capacité d'échange.....	14
a) Capacité totale.....	14
b) Capacité utile.....	15
I.2.3.3. Rétention d'humidité.....	15
I.2.3.4. Affinité de la résine.....	16
I.2.3.5. Granulométrie.....	17
I.2.3.6. Masse volumique.....	17

I.2.3.7. Gonflement.....	17
I.3. Phénomène d'échange d'ions.....	18
I.3.3 Principe de l'échange.....	19
I.3.1. Théorie des échangeurs d'ions.....	20
I.3.2. Mécanisme de l'échange d'ions.....	20
I.3.2.1. Diffusion des ions dans la résine.....	21
I.3.2.2. Diffusion des ions dans le film de Nernst.....	22
I.3.4. Mise en œuvre de l'échange d'ions.....	22
I.3.4.1. Méthodes de traitements.....	22
I.3.4.2. Cycle de traitement par échange d'ions.....	23
I.3.5. Facteurs limitant l'usage des résines.....	23
I.3.6. Equilibre d'échange d'ions.....	24
I.3.7. Loi d'action de masse.....	24

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Introduction.....	27
II.2. Caractéristiques des résines utilisées.....	28
II.3. Échantillons expérimentaux	28
II.4. Prétraitement de la résine.....	28
II.5. Détermination de la capacité d'échange des résines.....	28
II.5.1. Capacité totale des résines.....	29
II.5.2. Détermination de la capacité d'échange de la résine.....	29
II.6. Mise en œuvre de l'échange d'ions.....	29
II.6.1. Traitement en discontinu (en batch).....	29
II.6.1.1. Principe de la méthode en batch.....	29
II.6.1.2. Mode opératoire.....	29
II.6.1.3. Détermination des conditions d'utilisation des résines en batch.....	30
II.6.1.3.1. Etude de l'influence de la vitesse d'agitation.....	30
II.6.1.3.2. Etude de l'influence du temps de contact.....	31
II.6.1.3.3. Etude de l'influence de la concentration initiale.....	31
II.6.1.3.4. Etude de l'influence de la masse de la résine.....	31
II.6.2. Etude en continu.....	31
II.6.2.1. Dispositif expérimental.....	31
II.6.2.2. Utilisation des résines échangeuses d'ions.....	32
II.6.2.3. Mise en marche de la colonne.....	33
II.6.2.4. Les paramètres étudiés.....	33

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Capacité d'échange de la résine.....	34
III.2. Etude en discontinu.....	34
III.2.1. Effet de la vitesse d'agitation.....	36
III.2.2. Effet du temps de contact.....	36
III.2.3. Influence de la concentration initiale.....	37
III.2.4. Effet de la masse de la résine.....	38

III.2.5. Modélisation des isothermes d'équilibre.....	40
III.2.5.1. Isotherme de type Langmuir.....	42
III.2.5.2. Isotherme de type Freundlich.....	42
III.2.5.3. Isothermes expérimentales obtenues	43
III.2.5.3.1. Modèle de Langmuir.....	44
III.2.5.3.2. Modèle de Freundlich.....	45
III.2.6. Modèles cinétiques.....	46
III.2.6.1. Réaction du premier ordre.....	47
III.2.6.2. Réaction du second ordre.....	47
III.2.6.3. Résultats des modèles cinétique.....	48
III.3. Etude dynamique.....	50
III.3.1. Evolution de la concentration du calcium en fonction du temps.....	50
III.3.2. Influence du débit sur temps d'épuisement des résines.....	54
III.3.3. Influence de la concentration initiale sur le temps d'épuisement des résines.....	56
III.3.4. Influence de la hauteur du lit de la résine.....	57
III.3.4. Variation de la concentration du calcium et du sodium en fonction du temps.....	58
III.3.5. Etude des résultats expérimentaux en continu.....	59
III.3.5. Courbe de percée.....	61
III.3.5.1. Influence du débit sur la courbe de percée.....	62
III.3.5.2. Influence de la concentration initiale sur la courbe de percée.....	65
IV. Conclusion générale.....	67

Liste des figures

Figure I.1 : Structure schématique des mailles des résines de type gel et macroporeuse.....	10
Figure I.2 : Variation de la capacité totale, en fonction du taux de réticulation d'une résine humide de polystyrène sulfonée, sous forme Na, de type gel.....	15
Figure I.3 : variation de rétention d'humidité par rapport au taux de réticulation d'une résine polystyrène sulfonée, sous forme Na ⁺ , de type gel.....	16
Figure I.4 : échange (Na ⁺ , Ca ²⁺)R avec (Ca ²⁺ , Na ⁺)S.....	18
Figure I.5 : Diffusion à travers un film et au sein d'une particule.....	21
Figure II.1 : Résines cationiques.....	27
Figure II.2 : dispositif expérimental en batch.....	30
Figure II.3 : Dispositif expérimental en continu.....	32
Figure III.1 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du calcium (Résine Puresoft C107).....	35
Figure III.2 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du calcium (Résine Amberlite IR 120).....	35
Figure III.3 : Effet du temps de contact sur l'élimination du calcium (Résine puresoft C107)....	36
Figure III.4 : Effet du temps de contact sur l'élimination du calcium (Résine Amberlite IR120).....	36
Figure III.5 : Effet de la concentration initiale, sur l'élimination du calcium, à une masse de 0.3 g/l de résine.....	37
Figure III.6 : Effet de la masse de la résine Puresoft C107 sur l'élimination de Ca ²⁺	38
Figure III.7 : Effet de la masse de la résine Amberlite IR 120 sur l'élimination de Ca ²⁺	39
Figure III.8 : influence de la concentration initiale, à une masse de 0.7 g/l de résine (Puresoft C 107).....	40
Figure III.9 : influence de la concentration initiale, à une masse de 1 g/l de résine (Amberlite IR 120).....	40
Figure III.10 : représentation des différents types d'isotherme.....	41
Figure III.11 : Isotherme de Langmuir pour la résine Puresoft C 107.....	44
Figure III.12 : Isotherme de Langmuir pour la résine Amberlite IR 120.....	44
Figure III.13 : Représentation de l'isotherme de Freundlich (Puresoft C 107).....	45
Figure III.14 : Représentation de l'isotherme de Freundlich (Amberlite IR 120).....	45
Figure III.15 : Cinétique d'ordre 1 (Puresoft C107).....	48
Figure III.16 : Cinétique d'ordre 1 (Amberlite IR 120).....	48
Figure III.17 : Cinétique d'ordre 2 (Puresoft C107).....	49
Figure III.18 : Cinétique d'ordre 2 (Amberlite IR 120).....	49
Figure III.19 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine puresoft C107, C ₀ =120mg/l).....	51
Figure III.20 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine puresoft C107, C ₀ = 240 mg/l).....	51
Figure III.21 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine puresoft C107, C ₀ = 320 mg/l).....	52
Figure III.22 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine Amberlite IR120, C ₀ =120mg/l).....	52

Figure III.23 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine Amberlite IR120, $C_0 = 240$ mg/l).....	53
Figure III.24 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine Amberlite IR120, $C_0 = 320$ mg/l).....	53
Figure III.25 : Variation du temps d'épuisement en fonction du débit (Puresoft C 107).....	55
Figure III.26 : Variation du temps d'épuisement en fonction du débit (Amberlite IR 120).....	55
Figure III.27 : Variation du temps d'épuisement en fonction de la concentration initiale en Ca^{2+} (Puresoft C 107).....	56
Figure III.28 : Variation du temps d'épuisement en fonction de la concentration initiale en Ca^{2+} (Amberlite IR 120).....	56
Figure III.29 : Variation du temps d'épuisement en fonction de la hauteur de la résine.....	57
Figure III.30 : Variation de la concentration du calcium et du sodium en fonction du temps pour Puresoft C 107.....	58
Figure III.31 : Variation de la concentration du calcium et du sodium en fonction du temps pour Amberlite IR 120.....	58
Figure III.32 : Représentation de $\ln(C / (C_0 - C))$ en fonction du temps pour la résine Pursoft C 107. ($q = 10$ ml/min, $H = 3$ cm).....	60
Figure III.33 : Représentation de $\ln(C / (C_0 - C))$ en fonction du temps pour la résine Amberlite IR 120. ($q = 10$ mL/min, $H = 3$ cm).....	60
Figure III.34 : courbe de percée.....	62
Figure III.35 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0 = 120$ mg/l (Puresoft C 107).....	62
Figure III.36 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0 = 240$ mg/l (Puresoft C 107).....	63
Figure III.37 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0 = 320$ mg/l (Puresoft C 107).....	63
Figure III.38 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0 = 120$ mg/l (Amberlite IR 120).....	64
Figure III.39 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0 = 240$ mg/l (Amberlite IR 120).....	64
Figure III.40 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0 = 320$ mg/l (Amberlite IR 120).....	65
Figure III.41 : Courbe de percée à différentes concentrations pour $q = 10$ ml / min (Puresoft C 107).....	65
Figure III.42 : Courbe de percée à différentes concentrations pour $q = 10$ ml / min (Amberlite IR 120).....	66

Liste des tableaux

Tableau I.1: les produits de solubilité des sels de calcium et de magnésium.....	7
Tableau I.2 : Principaux groupements fonctionnels et caractères des matériaux organiques échangeurs d'ions	14
Tableau I.3 : Valeurs de gonflement des résines, lors d'un échange ionique.....	18
Tableau II.1 : les caractéristiques physico-chimiques des deux résines.....	28
Tableau III.1 : les capacités totales d'échange des résines utilisées.....	34
Tableau III.2 : pourcentage d'élimination du calcium.....	39
Tableau III.3 : Paramètres expérimentaux de l'équation de Freundlich.....	46
Tableau III.4 : Paramètres expérimentaux du premier et du second ordre.....	50
Tableau III.5 : Variation du temps d'épuisement en fonction du débit et de la concentration initiales en Ca^{2+} (Puresoft C 107).....	54
Tableau III.6 : Variation du temps d'épuisement en fonction du débit et de la concentration initiales en Ca^{2+} (Amberlite IR 120).....	54
Tableau III.7 : Evolution du temps d'épuisement en fonction de la hauteur de la résine.....	57
Tableau III.8 : Les paramètres de l'équation (III.18), pour la résine Puresoft C 107.....	61
Tableau III.9 : Les paramètres de l'équation (III.18), pour la résine Amberlite IR 120.....	61

NOMENCLATURE

Ca^{2+}	ion calcium
Mg^{2+}	ion magnésium
Na^+	ion sodium
HCO_3^-	ion bicarbonate
CO_2	dioxyde de carbone
CO_3^{2-}	ion carbonate
SO_3^{2-}	ion sulfonate
CaCO_3	carbonate de calcium
Ca(OH)_2	hydroxyde de calcium
$\text{Ca(HCO}_3)_2$	bicarbonate de calcium
CaSO_4	sulfate de calcium
MgCO_3	carbonate de magnésium
Mg(OH)_2	hydroxyde de magnésium
$\text{Mg(HCO}_3)_2$	bicarbonate de magnésium
Na_2CO_3	carbonate de sodium
Na_2SO_4	sulfate de sodium
NaOH	hydroxyde de sodium
CaCl_2	chlorure de calcium
DVB	divinylbenzène
EDTA	sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique
K	constante d'équilibre
m	masse de la résine (g).
C_0	concentration initiale de la solution (mg/L)
C_e	capacité d'échange de la résine (ég.mL ⁻¹)
V	volume de la solution (mL)
q_e	quantité de Ca^{2+} échangée par la résine à l'équilibre (mg/g)
q	quantité de Ca^{2+} échangée par la résine (mg/g)

Introduction générale



Introduction générale

La dureté de l'eau correspond à la teneur totale en calcium et en magnésium. Elle résulte de son contact avec les formations rocheuses, lors de son passage dans le sous sol. Elle varie en fonction de la nature géologique des terrains traversés.

En Algérie et comme partout dans le monde, de nombreuses ressources hydriques et nappes souterraines sont constituées d'eaux de dureté importante. Parmi les ressources hydriques algériennes, nous citons : la nappe de Brédeah à Oran qui contient 60 mg/L de calcium [1]; le forage Albien « Ain Sahara » à Ouargla [2], qui présente 218 mg/L de calcaire et la source de Hamma à Constantine qui a une dureté totale de 60°F [3].

Ces taux élevés de dureté peuvent présenter des inconvénients d'utilisation. En effet, une eau dure entraîne un plus gros risque de dépôt de tartre dans les canalisations entraînant leur obstruction. Un autre effet négatif se manifeste par formation de précipité sous forme de tartre sur les cartouches chauffantes des chaudières, et dans certains appareils électroménagers comme les machines à laver, les lave-vaisselles et les machines à café. Les appareils ainsi entartrés ne tardent pas à subir des dégâts irréparables, ce qui entraîne des frais supplémentaires élevés.

L'eau dure diminue les propriétés détergentes des lessives et savons, qu'il faut utiliser en plus grande quantité ou ajouter des assouplissants, des agents mouillants, et des produits spéciaux pour augmenter l'efficacité des produits nettoyants [4]. Ces produits chimiques qui arrivent dans les eaux résiduelles, ne se dégradent qu'en partie que difficilement, sont nocifs pour le milieu récepteur et pour le porte monnaie de l'utilisateur.

Pour l'hygiène, et l'état du réseau des installations sanitaires, le taux de dureté de l'eau devrait être entre TH 10 et TH 15. Par ailleurs afin de protéger les équipements de l'encrassement et maintenir la qualité de l'eau lors de sa distribution et éviter les inconvénients de la dureté de l'eau, il est souvent nécessaire de traiter l'eau pour diminuer la teneur de sa dureté. Pour cela, il existe de nombreux procédés, tels que la décarbonatation à la chaux, l'emploi du carbonate de sodium, précipitation du carbonate de calcium par l'acide caustique [5], les techniques membranaires [6] [7] et les méthodes électrochimiques [8].

La technique la plus utilisée et la plus efficace étant celle qui utilise les résines échangeuses d'ions avec permutation des éléments de la dureté par les ions sodium sur résine sulfonique. Cette méthode est avantageuse de par son efficacité, sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre.

Notre étude consiste à optimiser les paramètres qui influent sur l'échange d'ions, en utilisant deux résines échangeuses d'ions : Amberlite IR 120 ; couramment utilisée pour diminuer la dureté de l'eau, et Puresoft C 107 ; résine qui ne fait pas l'objet d'une étude auparavant.

Pour cela, notre travail se subdivise en trois chapitres principaux : le premier chapitre de la présente étude a été consacré à une synthèse bibliographique sur les techniques d'échange d'ions dans le domaine du traitement des eaux, pour la diminution voire l'élimination de la dureté de l'eau.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les matériels et techniques utilisées pour la réalisation de l'étude expérimentale. Un paragraphe de ce chapitre a été consacré à la caractérisation et la détermination des conditions d'utilisation des résines considérées, en l'occurrence l'Amberlite IR 120 et la Puresoft C 107.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus pour les deux modes considérés : discontinu et continu.

Les paramètres retenus pour l'étude expérimentale de cette technique d'échange ionique sont : la vitesse d'agitation, le temps d'équilibre, la masse de la résine et la concentration initiale de la solution traitée pour le mode discontinu et la concentration du calcium en fonction du temps, variation du débit d'écoulement de la solution à traiter, Influence de la concentration initiale de la solution et hauteur du lit de la résine sur le taux d'élimination du calcium pour le mode continu.

En fin, en guise de conclusion, nous présentons une synthèse des résultats obtenus et déduisons de ce fait, les conditions optimales d'utilisation des résines utilisées.

CHAPITRE I

Etude bibliographique



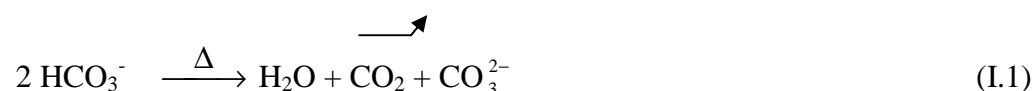
I.1. Dureté de l'eau

I.1.1. Définition

La dureté d'une eau correspond à la présence de sels de calcium et dans une moindre mesure, de sels de magnésium [9]. Plus une eau est riche en calcium et en magnésium, plus elle est dite « dure ». Ainsi, l'importance du calcium (calcaire) dans l'eau est le principal critère déterminant la dureté de l'eau. Ces ions existent dans la solution sous forme de sels solubles. Selon la nature des sels que les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} peuvent former avec des ions négatifs présents dans l'eau, on distingue la dureté temporaire et la dureté permanente [10].

I.1.1.1. Dureté temporaire

La dureté temporaire correspond à la dureté engendrée par les ions hydrogencarbonates HCO_3^- . Elle est dite "temporaire" car elle peut être éliminée par ébullition. Sous l'action de la chaleur, Les hydrogencarbonates se décomposent en eau et en gaz carbonique qui s'évaporent, et carbonates donnant avec les ions Ca^{2+} des sels insolubles (dépôt de calcaire), selon les réactions I.1 et I.2.



Lors du chauffage, on élimine une partie des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sous forme de précipité qui s'incruste dans les récipients et porte le nom courant de tartre.

I.1.1.2. Dureté permanente

La dureté permanente représente la quantité des sels de calcium et de magnésium non carbonatés (chlorures et sulfates essentiellement) qui restent en solution après l'ébullition.

I.1.1.3. Dureté totale

Elle est égale à la somme des duretés permanente et temporaire. Elle représente la quantité totale des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau ; c'est-à-dire, la somme des duretés calcique et magnésienne. Pour la plupart des eaux naturelles, cette dernière est inférieure à la dureté calcique.

I.1.2. Origine des teneurs de la dureté de l'eau

Quand l'eau provient d'une nappe ou d'une source se trouvant en terrain calcaire, elle est chargée en éléments minéraux, calcium et magnésium notamment, qui sont la cause de sa dureté. Cette dernière est uniquement dépendante de la nature de la géologie traversée. Lorsque l'eau traverse des roches carbonatées (calcaire, craie, gypse....) ; l'eau incorpore des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et sa dureté augmente donc.

I.1.3. Causes de la dureté

Les principales sources naturelles de la dureté de l'eau sont les roches sédimentaires, ainsi que l'infiltration dans le sol et le ruissellement. En général, les eaux dures proviennent de régions où la couche arable est épaisse et où les roches sont calcaires [11].

L'eau souterraine est généralement plus dure que l'eau de surface. L'eau souterraine riche en acide carbonique et en oxygène dissous a ordinairement un grand pouvoir dissolvant. Au contact de sols ou de roches contenant des quantités appréciables de minéraux comme la calcite, le gypse et la dolomite, l'eau peut acquérir une dureté de plusieurs milliers de milligrammes au litre [12].

Les industries de produits chimiques inorganiques et les industries minières représentent les deux principales sources industrielles de la dureté de l'eau [13].

I.1.4. Normes et unités de mesure

On mesure la dureté de l'eau à l'aide du titre hydrotimétrique (TH) [14]. L'unité utilisée le plus couramment est le degré français (°F). Ce dernier correspond à un équivalent de 10 mg de CaCO_3 susceptible de précipiter. Ceci ne signifie évidemment pas que la dureté provient uniquement du carbonate de calcium : il ne s'agit que d'un moyen de comparer les duretés d'eaux différentes. Pour calculer la dureté d'une eau, il suffit de diviser la concentration de Ca^{2+} par 4, et la concentration de Mg^{2+} par 2,4.

I.1.5. Effets de l'eau dure sur la santé

Des enquêtes semblent montrer que la consommation d'eaux dures peut jouer un rôle dans la protection contre les maladies cardio-vasculaires. On sait par ailleurs, que le calcium facilite l'élimination fécale des graisses et provoque une baisse du cholestérol sanguin. Les principaux effets sur la santé pourraient en fait être des effets indirects. Parmi les inconvénients de l'excès de calcium dans le Corps humain, on trouve :

L'HYPERCALCEMIE : elle représente une augmentation anormale de la calcémie qui se traduit par un taux de calcium dans le sang supérieur à 2,6 millimoles, soit 104 milligrammes par litre.

Une hypercalcémie est le plus souvent due à une augmentation de la sécrétion de la glande parathyroïde, elle-même liée à un adénome parathyroïdien.

Elle peut se manifester par une fatigue, une soif intense, des douleurs abdominales accompagnées de nausées et de constipation, et d'une dépression. L'évolution de l'hypercalcémie peut être soit aiguë, risquant alors de se compliquer de troubles de la conscience et de troubles du rythme cardiaque, voire d'un arrêt du cœur, soit chronique, ne donnant longtemps aucun symptôme mais provoquant ensuite une ostéoporose ou des complications rénales : néphrocalcinose (dépôt de multiples microcristaux de calcium dans le parenchyme rénal) et calculs des voies urinaires, qui aboutissent parfois à une insuffisance rénale.

I.1.6. Désagréments de la dureté de l'eau

La dureté de l'eau pose beaucoup de problèmes lors de l'utilisation de l'eau, et présente des inconvénients d'ordre domestique [15] :

Le carbonate de calcium interagit avec les détergents et les produits de nettoyage. Il en résulte une formation d'un complexe désactivant [16] qui induit une diminution de l'efficacité des produits de lessive. On doit donc en utiliser plus (utilisation accrue de savon et de lessive), ce qui augmente la pollution des eaux, par eutrophisation des eaux plus grandes ;

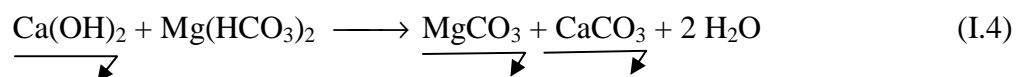
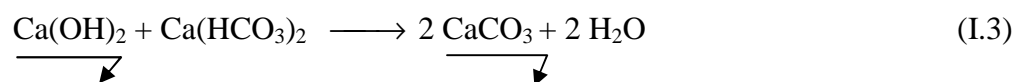
- ✧ Une eau dure peut poser des problèmes d'entartrage des appareils et des canalisations d'eau chaude [17]. Cela peut diminuer dramatiquement le temps de vie des équipements, et ainsi lorsque les résistances chauffantes des appareils (machines à laver) sont entartrées, la consommation énergétique s'élève, parfois très fortement ;
- ✧ Augmentation du temps de cuisson des légumes ;
- ✧ Une eau dure irrite la peau, pouvant entraîner des rougeurs, des démangeaisons, et une sécheresse excessive de l'épiderme ;
- ✧ Les dépôts de tartre augmentent le risque de proliférations bactériennes, notamment lorsque les eaux stagnent à une température élevée.

I.1.7. Techniques d'élimination de la dureté de l'eau

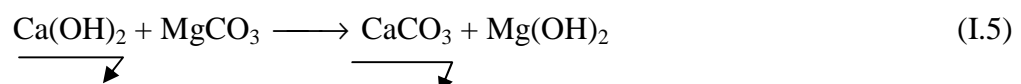
Il existe plusieurs méthodes pour diminuer le calcium de l'eau [18], nous présentons dans ce qui suit les procédés les plus utilisés :

↳ Décarbonatation à la chaux

La décarbonatation à la chaux est le procédé de précipitation le plus largement utilisé. Son but est d'éliminer la dureté bicarbonatée (ou temporaire) liée au calcium et au magnésium, c'est-à-dire la présence dans l'eau d'hydrogénocarbonates et carbonates de calcium et de magnésium, en ajoutant de la chaux hydratée à l'eau qui précipite CaCO_3 , Mg(OH)_2 ou les deux à la fois. Les réactions chimiques de base sont décrites ci dessous (I.3 à I.5).



Or, le carbonate de magnésium est relativement soluble (de l'ordre de 70 mg/l). Un excès de chaux conduira donc à la réaction :



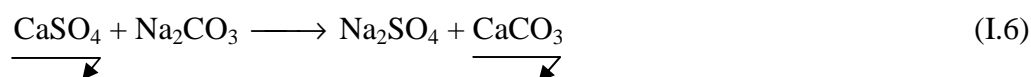
La réaction de la chaux sur une eau brute est très lente en l'absence de germes de cristallisation (de l'ordre de plusieurs heures). En revanche, dès que l'eau et la chaux sont mises en contact avec une masse suffisante de cristaux de CaCO_3 déjà précipités (germes de précipitation), la réaction atteint son point d'équilibre en quelques minutes. En effet, du fait que la précipitation s'effectue sur les cristaux, ceux-ci ont tendance à augmenter de masse et les vitesses de sédimentation sont alors accrues.

Pourtant, ceci n'est valable que si les surfaces des cristaux de CaCO_3 restent suffisamment propres. Aussi, en présence de colloïdes organiques étant susceptible de gêner la cristallisation, il est fréquent d'ajouter aux eaux brutes à décarbonater des réactifs coagulants pour coprécipiter les colloïdes.

On peut enfin noter que les vitesses de décantation de CaCO_3 et de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont très différentes. Lorsque CaCO_3 est seul, il a tendance à former des agglomérats de cristaux denses décantant à forte vitesse, alors que la magnésie, si elle est seule, se présente sous forme de flocons légers. Quand on a les deux précipités, avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en proportion notable, ce dernier assure un effet coagulant, mais la vitesse de décantation admissible reste beaucoup plus faible qu'avec CaCO_3 seul.

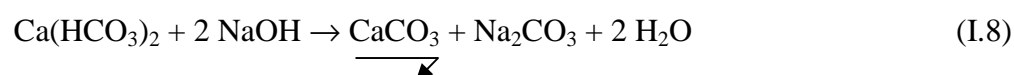
↳ Précipitation au carbonate de sodium

Le but ici est d'éliminer la dureté non carbonatée ou permanente, c'est-à-dire la présence de calcium et magnésium correspondant à des anions forts (SO_4^{2-} , Cl^-). Pour ce faire, on utilise du carbonate de sodium (Na_2CO_3) à froid. Cette élimination peut être associée avec la précipitation des carbonates de calcium et de magnésium par la chaux (décarbonatation à la chaux). Elle se fait suivant les réactions I.6 et I.7.



↳ Précipitation par la soude caustique

Ce traitement permet d'éliminer les deux types de dureté (temporaire et permanente). Il se fait en deux étapes : La première réaction (réaction de base) consiste en un ajout de soude qui réagit avec les hydrogénocarbonates de calcium (I.8)



La précipitation du carbonate de calcium s'accompagne de la formation de carbonate de sodium qui réagira sur le calcium lié aux anions forts, suivant les réactions I.6, I.7, précédemment citées.

Le tableau I.1 regroupe les produits de solubilité des sels de calcium et de magnésium.

Tableau I.1: Les produits de solubilité des sels de calcium et de magnésium [19].

Produit	Produit de solubilité (K_s)	Température (°K)
Ca(OH) ₂	$6,5 \cdot 10^{-6}$	298
CaCO ₃	$4,5 \cdot 10^{-9}$	298
CaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-5}$	298
Mg(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-12}$	298
MgCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-5}$	298

Les techniques à membranes et la méthode électrochimique sont également des procédés utilisés. Mais le plus répandu et actuellement le plus efficace, reste l'élimination par échange d'ions.

I.2. Échangeurs d'ions

I.2.1. Généralités sur les échangeurs d'ions

I.2.1.1. Matériaux échangeurs d'ions

Les matériaux échangeurs d'ions sont des macromolécules insolubles dans l'eau, minérales ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique, portant dans leur structure moléculaire des radicaux acides ou basiques ionisables et ayant la propriété d'échanger de façon réversible les ions qu'ils contiennent, avec d'autres ions de même signe provenant d'une solution en contact avec l'échangeur.

Cette permutation, ne modifie ni l'aspect, ni la structure, ni le caractère insoluble de l'échangeur d'ions. Par contre, elle permet de modifier la composition ionique du liquide, sans modification du nombre total d'ions initiaux de ce liquide au début de l'échange.

Les échangeurs d'ions ont d'abord été des terres naturelles, puis des composés synthétiques, minéraux (silice, alginate, alumine) et organiques ; désignés sous le nom de résine. Ces derniers sont actuellement les plus. C'est donc essentiellement de ces résines synthétiques qu'il sera question dans cette étude.

I.2.1.2. Résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont des substances granulaires solides, insolubles dans l'eau, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter des ions positifs ou négatifs, fixés sur ces radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide, à leur contact. Tout en ne subissant aucune modification apparente de leur aspect physique et sans dissolution ou altération de leur structure, elles se présentent sous forme de particules sphériques, insolubles dans l'eau, mais hydratées [20].

Elles se constituent d'une matière macromoléculaire, de nature généralement hydrocarbonée et de caractère hydrophobe.

Une résine est en fait une bille de composés organiques polymérisés d'un diamètre de 0,5 mm à 2 mm. Elle est en général de couleur ambre mais certaines sont colorées en fonction de leur saturation, c'est généralement le cas des résines cationiques.

I.2.1.3. Constitution des résines échangeuses d'ions

Elles sont constituées d'un réseau macromoléculaire sur lequel sont fixés en nombre aussi grand que possible, des groupements actifs ionisables ; ces groupements, porteurs de charges électriques, retiennent dans leur voisinage, par attraction électrostatique, des ions de charges opposées, susceptibles d'être échangés ; l'échange devra être rapide et irréversible.

Ainsi, l'échangeur devra avoir une structure moléculaire perméable aux ions et aux solvants sans que cela n'entraîne un changement de structure. De plus, une surface de contact maximale avec la solution améliorera la vitesse de l'échange ; c'est pourquoi les échangeurs d'ions se présentent généralement sous forme de billes.

I.2.1.4. Applications des résines échangeuses d'ions

Les premières applications des échangeurs d'ions sont connues depuis plusieurs années, et furent essentiellement dans les opérations de déminéralisation des eaux.

Les séparations chimiques constituent le domaine d'application le plus important et le plus vaste, mais les résines ont d'autres applications plus communes que nous citons ci-après.

☞ Industrie pharmaceutique

Les résines échangeuses d'ions sont utilisées dans les procédés industriels permettant la séparation et la concentration des antibiotiques, des aminoacides, des pesticides, des hormones, des protéines. Ces résines peuvent également servir pour la décoloration, la déminéralisation et la purification.

☞ Traitement des eaux

Les résines échangeuses d'ions ont apporté un profond changement en se substituant aux matériaux naturels ou synthétiques et en permettant la réalisation d'appareillages moins volumineux mais d'une efficacité supérieure et d'une utilisation plus aisée.

Par exemple : Déminéralisation des eaux par échange d'ions, qui permet d'obtenir une eau de très grande pureté, nécessaire à l'alimentation des eaux de chaudière à haute et moyenne pressions [5].

☞ Analytique :

Les applications analytiques sont diverses et nombreuses. Les résines échangeuses d'ions trouvent leur application dans des procédés de purification ou de concentration qui font partie de plusieurs méthodes analytiques.

☞ Raffinage du sucre :

L'utilisation des résines échangeuses d'ions permet de réduire la présence des sels et des composants organiques (sans sucre) dans les solutions sucrées. Elle accroît la concentration avec une augmentation du saccharose et la réduction de la quantité de mélasse produite.

I.2.2. Classification des matériaux échangeurs d'ions

Les différents types de résines sont classés suivant quatre paramètres, l'origine du matériau, la structure de l'échangeur d'ions, le squelette du polymère et le groupement fonctionnel.

I.2.2.1. Classification selon l'origine du matériau

a) Échangeurs minéraux

Les échangeurs minéraux peuvent être soit naturels, soit artificiels. La plupart des échangeurs naturels, particulièrement les zéolithes qui constituent un groupe particulier d'aluminosilicates, présentent des propriétés d'échanges de cations, certains d'entre eux peuvent agir de la même façon, comme échangeurs d'anions. Ils ont tous l'inconvénient d'être assez friables et de subir l'attaque acide ou alcaline, ce qui limite leur emploi à une zone étroite de pH, voisine de 7.

Les échangeurs minéraux artificiels sont de même nature que les échangeurs naturels, mais préparés par précipitation sous forme de gel. Ces produits ont été abandonnés progressivement après l'apparition des résines échangeuses d'ions à haute capacité et vitesse d'échange.

b) Échangeurs organiques

Ils regroupent deux types : échangeurs organiques naturels et échangeurs organiques synthétiques.

☞ Échangeurs organiques naturels

Ce sont des échangeurs organiques préparés par traitement chimique de la cellulose pure et certains charbons pouvant être sulfonés, pour donner des échangeurs de cations qui sont très résistants. Les échangeurs cationiques comprennent les groupements acides carboxylique, sulfonique ou phosphonique ; et les échangeurs anioniques, les groupements amine primaire, secondaire ou tertiaire.

☞ Échangeurs organiques synthétiques

L'inertie chimique de ces produits n'est pas suffisante pour de nombreuses applications et on emploie de préférence des échangeurs à base de polymères vrais, en particulier, le polystyrène réticulé avec un composé insaturé, comme le divinylbenzène. Les échangeurs d'ions basés sur un tel polymère de dureté remarquable, présentent de nombreux avantages : ils sont très stables, monofonctionnels et possèdent une grande capacité d'échange.

Les résines sulfonées sont généralement les plus utilisées, car elles présentent une capacité et une rapidité d'échange, plus importantes [21].

I.2.2.2. Classification selon la structure

On distingue deux catégories : Les résines de type gel et celles de type macroporeux. Leurs structures de base, sont identiques : c'est une structure macromoléculaire qui est obtenue dans les deux cas par copolymérisation, généralement de styrène et de divinylbenzène. La différence réside principalement dans leur porosité. La figure I.1 représente les deux types de structures.

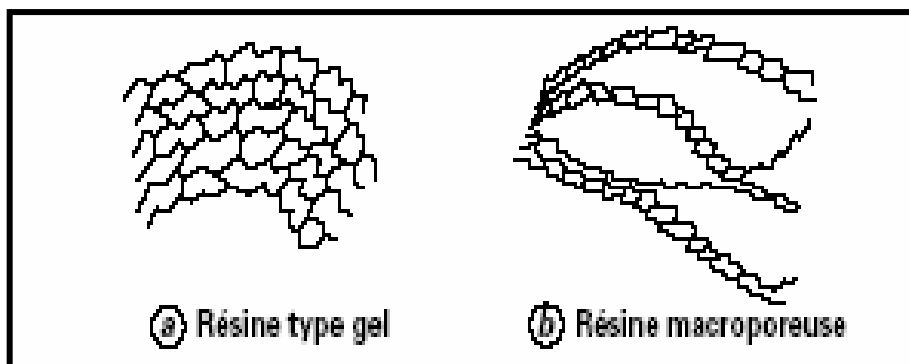


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure des mailles des résines de type gel et macroporeuse [22].

a) Support gel

Les résines de type gel ont une porosité naturelle issue de la copolymérisation en suspension dans l'eau. En absence d'agent porogène, elle conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel qui présente une certaine porosité à l'état gonflé [23]. Les pores d'une résine de type gel sont de l'ordre du nanomètre.

b) Support macroporeux

Les résines de type macroporeux comportent une porosité artificielle issue de la copolymérisation obtenue par addition d'une substance porogène, comme l'heptane, les acides gras saturés, les alcools ou polyalcools en C4 à C10, les oligomères linéaires du styrène, créant ainsi dans la matrice un réseau de canaux de grande taille, appelés macropores. Ces pores peuvent être très différents par leur taille ou leur uniformité, qui dépendent de la nature et de la quantité des diluants utilisés. Les pores d'une résine macroporeuse, ont un diamètre de l'ordre de 100 nm.

Les grandes molécules pénètrent donc facilement à l'intérieur des résines macroporeuses jusqu'au coeur de la bille. Les ions, en général, ont un chemin beaucoup plus court à parcourir pour atteindre un groupement actif, une fois qu'ils ont pénétré la structure. Ce chemin

est de l'ordre de 0,1 μm pour les résines macroporeuses, tandis qu'il peut atteindre 250 μm pour les résines de type gel [22].

I.2.2.3. Classification selon le squelette

a) Squelette polystyrénique

Ce type de résine résulte d'une polymérisation du styrène. Si une certaine proportion de divinylbenzène (DVB) est mélangée au styrène, le polymère se réticule et devient alors totalement insoluble.

b) Squelette polyacrylique

Ce type d'échangeurs d'ions est obtenu par polymérisation d'un acrylate, un méthacrylate, ou de l'acrylométhyle, réticulé avec le divinylbenzène.

I.2.2.4. Classification selon la nature du groupement fonctionnel

Fondamentalement, on distingue les échangeurs de cations fortement ou faiblement acides et les échangeurs d'anions fortement ou faiblement basiques [24]. Donc on peut classer les résines échangeuses d'ions en deux catégories, selon le type d'ions qu'ils sont en mesure de retenir [25].

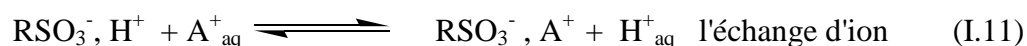
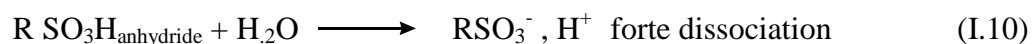
a) Résines échangeuses de cations

Les échangeurs de cations assurent la permutation de l'ion ou de tout autre cation minéral ou organique dans la solution par celles de la résine. On peut subdiviser les résines échangeuses de cations en deux groupes selon que l'échange s'effectue en milieu fortement ou faiblement acide :

☞ Résines échangeuses de cations, fortement acides

Ce sont des polystyrènes sulfonés, de formule générale $\text{R-SO}_3\text{H}$; donc le groupement fonctionnel est en général un sulfonate $-\text{SO}_3^-$, H^+ , greffé sur un radical de polystyrène ; leur acidité est voisine de celle de l'acide sulfurique. Ils sont capables, sous la forme H^+ , de fixer tous les cations d'une solution, de pH 1 à 13 [24].

Les réactions de ce type de résine sont données ci-après (I.9 à I.11).



R représente la matrice du polymère.

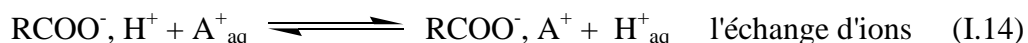
Parmi ce type d'échangeurs, nous pouvons citer : Amberlite IR 120, Dowex HCRS, Duolite C 20, Lewatit S 100, etc.

☞ Résines échangeuses de cations faiblement acides

Ce sont des résines polyacryliques (échangeurs carboxyliques) caractérisées par la présence de radicaux carboxyliques HCO_2 , de formule générale R-COOH (R étant généralement représentatif d'un squelette polyacrylique). Sous la forme H^+ , ils sont capables de libérer l'acide carbonique par fixation des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ...) correspondant aux bicarbonates, mais ne peuvent pas échanger les cations en équilibre avec des anions d'acide fort (Cl^- , ...). Sous une forme neutralisée (Na^+ par exemple), ils ne peuvent fixer que des cations divalents et/ou trivalents, d'une solution de pH 3 à 8.

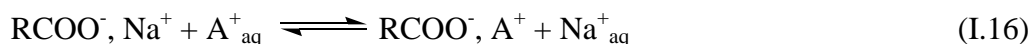
A l'inverse des résines échangeuses de cations fortes, les résines échangeuses de cations faibles fixent très bien les protons, en général beaucoup mieux que tous les autres ions.

Les réactions de ce type de résine sont données ci-après (I.12 à I.14).



R représente la matrice du polymère

Nous pouvons avoir un degré de dissociation plus élevé du groupement fonctionnel de la résine en le transformant à la forme saline, par neutralisation (I.15) avec une solution alcaline (pH élevé).



Parmi les échangeurs de cations faiblement acide, nous pouvons citer : Amberlite IRC86, Lewatit CNP80, Relite CC, etc.

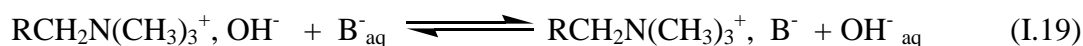
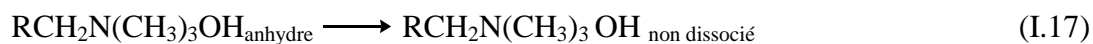
b) Résines échangeuses d'anions

Les échangeurs d'anions assurent la permutation des ions hydroxyle ou de tout autre anion minéral ou organique. Les résines échangeuses d'anions se distinguent selon que le milieu est fortement ou faiblement basique.

☞ Résines échangeuses d'anions fortement basiques

Ce sont des résines de formule générale R-OH (R étant un squelette polystyrénique ou parfois polyacrylique), ils comportent des ammoniums quaternaires, leur squelette est à structure gel ou macroporeuse. Elles présentent une basicité plus faible, mais une plus grande capacité et une meilleure facilité de régénération. Ces résines peuvent fixer tous les anions d'acides forts et faibles, pour une zone de pH de 1 à 12.

Ces résines ont la propriété d'échanger très facilement leurs anions mobiles contre d'autres anions, et peuvent être employées sur la gamme entière du pH [19]. Les réactions de ce type de résines sont données ci-après (I.17 à I.19).



Il existe deux types de résines échangeuses d'anions fortement basiques :

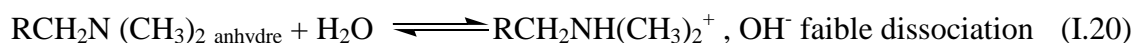
Type 1 : sous forme de $[\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ plus fortement basique.

Type 2 : sous forme de $[\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$: forme alcoolée.

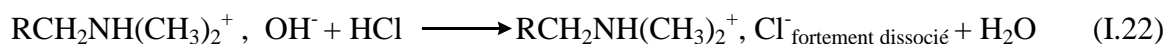
☞ Résines échangeuses d'anions faiblement basiques

Le groupement fonctionnel de ces résines est en général une amine primaire $-\text{RNH}_2^+$ ou secondaire $-\text{R}_2\text{NH}^+$, greffé sur un squelette polystyrinique à structure macroporeuse. Elles ont une grande affinité pour l'ion OH^- .

Les réactions de ce type de résines sont les suivantes (I.20, I.21):



On peut procéder à une neutralisation par un acide fort (I.22), en transformant la résine sous la forme saline, fortement dissociée.



Ces échangeurs ne fixent pas les anions d'acides faibles, tels que l'acide carbonique, et fixent les anions d'acides forts, dans une zone de pH de 1 à 5.

Le tableau I.2 récapitule les différents groupements fonctionnels ainsi que leur caractère.

Tableau I.2: Principaux groupements fonctionnels et caractères des matériaux organiques échangeurs d'ions.

Nature de l'échangeur	Nature du groupement fixe		Caractère de l'échange
Echangeur de cations	Sulfonique	$-\text{SO}_3^-$	acide fort
	Orthophosphorique	$-\text{PO}_3^{-2}$	acide faible
	Carboxylique	$-\text{COO}^-$	acide faible
	Arsenique	$-\text{AsO}_3^{-2}$	acide faible
	Phénolique	$-\text{O}^-$	acide très faible
Echangeur d'anions	Alkylamonium quaternaire	$-\text{NR}_3^+$	Base forte
	Alkylamonium tertiaire	$-\text{NHR}_2^+$	Base faible
	Alkylamonium secondaire	$-\text{NH}_2\text{R}^+$	Base faible
	Alkylphosphonium	$-\text{PR}_3^+$	Base faible
	Alkylsulfonium	$-\text{SR}_2^+$	Base faible

I.2.3. Caractéristiques des résines échangeuses d'ions

Les propriétés des résines sont nombreuses, nous citons dans ce qui suit les plus générales [26] :

I.2.3.1. Taux de réticulation

Le taux de réticulation, exprimant le pourcentage en masse de divinylbenzène (DVB), dans le monomère, qui caractérise l'élasticité de la résine.

En augmentant le pourcentage de DVB, on obtient une résine de plus en plus dure, donc de moins en moins élastique. Toutefois, au-delà de 10 à 12 % de DVB, la structure devient trop rigide et compacte. L'activation de l'échangeur ionique devient difficile car l'accès au cœur de la bille est entravé par la densité du squelette.

En traitement d'eau, les résines de type polystyrène sulfoné ont presque toujours un taux de DVB voisin de 8 % [22].

I.2.3.2. Capacité d'échange

La capacité d'échange est la caractéristique la plus importante pour une résine échangeuse d'ions. Il en existe deux types:

a) Capacité totale

C'est le nombre de moles de groupes actifs par unité de masse de résine sèche ou par unité de volume de résine imprégnée de solvant. Elle est exprimée en milliéquivalents (meq) par gramme de résine sèche (ou par ml de résine humide).

Dans le cas d'un échangeur polystyrénique : le maximum de sites actifs correspond au greffage d'un groupe actif par noyau benzénique.

Il est nécessaire de signaler que la capacité totale d'une résine sèche exprimée en équivalent par kilogramme (eq/kg) est inversement proportionnelle au taux de réticulation, car l'élévation de ce dernier alourdit la masse, alors que le nombre de sites actifs reste constant.

Or la capacité totale d'une résine humide, exprimée en équivalent par litre (eq/l), est proportionnelle au taux de réticulation, en effet, en augmentant ce dernier et donc en serrant plus le réseau en le rendant moins volumineux, le nombre de sites actifs reste constant. La figure I.2 montre ce rapport.

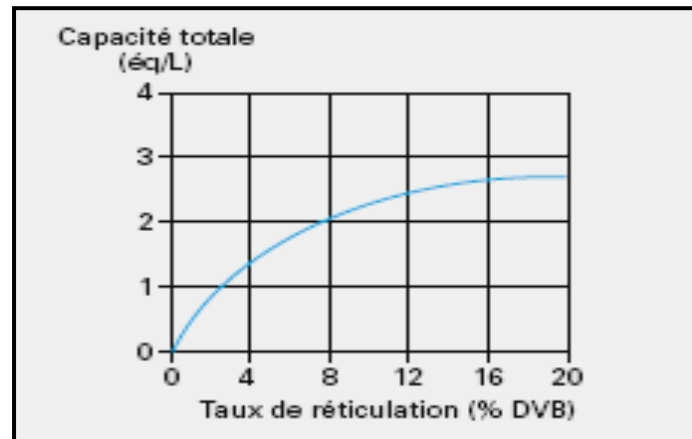


Figure I.2 : Variation de la capacité totale, en fonction du taux de réticulation d'une résine humide de polystyrène sulfoné, sous forme Na, de type gel [22].

b) 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.

En fait, la capacité utile de la résine se rapporte à un ion donné et représente le nombre d'ions fixés à la saturation de la résine, par unité de masse sèche.

$$\text{Capacité d'échange} = \frac{\text{Nombre d'équivalents échangeables}}{\text{Masse de résine sèche}} \quad (\text{I.23})$$

I.2.3.3. Rétention d'humidité

On définit la rétention d'humidité "h" par le rapport suivant :

$$h = \frac{\text{masse}_{\text{résine hydratée}} - \text{masse}_{\text{résine sèche}}}{\text{masse}_{\text{résine hydratée}}} \quad (\text{I.24})$$

La teneur en eau d'une résine échangeuse d'ions est une fonction inverse du taux de réticulation. La figure I.3, représente la rétention d'humidité en fonction du taux de réticulation, pour une résine polystyrénique, échangeuse de cations, sous forme Na⁺.

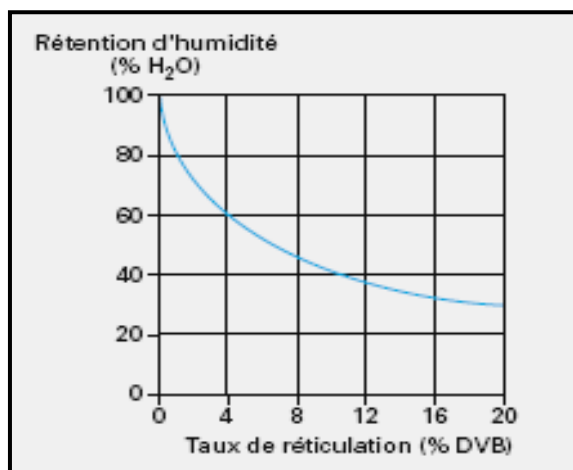


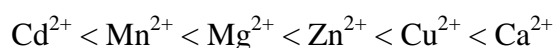
Figure I.3 : Variation de rétention d'humidité par rapport au taux de réticulation d'une résine polystyrène sulfonée, sous forme Na⁺, de type gel [22].

I.2.3.4. Affinité de la résine

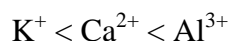
L'affinité de la résine exprime sa tendance à fixer certains ions plus que d'autres. Cette tendance est relative, elle est fonction de plusieurs paramètres, comme l'équilibre hydrophile–hydrophobe, la taille des ions, leur valence, et leur électronégativité.

Généralement, pour toutes les résines échangeuses d'anions et de cations, l'affinité envers l'ion est plus grande lorsque sa charge est plus grande, en valeur absolue [27].

Pour la plupart des résines du type polystyrène sulfoné (cationiques fortes) l'ordre d'affinité croissante est le suivant :



L'affinité de la résine est d'autant plus grande que la charge de l'ion est plus importante :



On remarque qu'une résine cationique portant des ions H⁺, peut les échanger contre tous les autres cations, sauf Li⁺.

I.2.3.5. Granulométrie

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

Les résines courantes sont constituées de particules de 0,3 à 1,2 mm de diamètre, mais des coupes granulométriques plus resserrées peuvent être obtenues, par exemple pour améliorer la séparation dans les lits superposés ou mélangés.

I.2.3.6. Masse volumique

La densité des résines (ou masse volumique des grains) est une caractéristique importante, car elle conditionne leur comportement hydraulique dans le cas de flux ascendant. La densité de chaque résine s'inscrit habituellement dans les fourchettes suivantes : (la valeur la plus courante des résines standard).

- échangeurs de cations fortement acides : 1,18 à 1,38 (1,27) g/cm³ ;
- échangeurs de cations faiblement acides : 1,13 à 1,20 (1,17) g/cm³ ;
- échangeurs d'anions fortement basiques : 1,07 à 1,12 (1,09) g/cm³ ;
- échangeurs d'anions faiblement basiques : 1,02 à 1,10 (1,05) g/cm³.

Théoriquement, on peut augmenter la densité des résines en alourdissant le squelette, par exemple en y fixant des atomes de chlore ou de brome. De cette façon, on peut obtenir des échangeurs d'anions de haute densité, utiles lorsque l'on veut travailler en lit fluidisé. De telles résines ont été produites à échelle industrielle, mais n'ont pas rencontré de succès commercial [27].

I.2.3.7. Gonflement

Les résines sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais le réseau macromoléculaire étant poreux, l'eau peut pénétrer à l'intérieur des grains et provoquer leur gonflement. Le gonflement est susceptible de varier, suivant le pH.

Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque groupe actif de la résine se modifie. L'ion fixé n'a, en général, ni la même taille, ni la même couche d'hydratation que l'ion déplacé. La bille de la résine peut donc gonfler ou se contracter considérablement au cours de la réaction d'échange (certains échangeurs carboxyliques doublent de volume entre la forme —COOH et la forme —COONa).

Les tensions que subit la résine au moment de ces changements de volume, sont appelées forces osmotiques. Elles sont extrêmement fortes et peuvent conduire localement à une pression de plusieurs dizaines de bars, voire plusieurs centaines, soit beaucoup plus que les forces purement mécaniques auxquelles les billes peuvent être soumises.

Afin d'être utilisables dans l'industrie, les résines doivent résister à des centaines de cycles de saturation et de régénération. La nature et la force des chocs osmotiques, varient selon les espèces ioniques en solution et leurs concentrations. Actuellement, la connaissance précise du gonflement des résines est importante lorsqu'il s'agit de construire des installations dites à lit

compact, c'est-à-dire à colonnes pleines, sans espace libre, pour détasser la résine par soulèvement.

Les valeurs courantes de gonflement de résines, sont données dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Valeurs de gonflement des résines, lors d'un échange ionique

Type de l'échangeur	Gonflement (%)	Ions échangés
Résine fortement acide	6 à 10	Na^+ à H^+
Résine faiblement acide	15 à 20	H^+ à Ca^{2+}
	50 à 100	H^+ à Na^+
Résine fortement basique	15 à 30	Cl^- à OH^-

I.3. Phénomène d'échange d'ions

L'échange d'ions est un processus dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (la résine), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge, émis par le solide [28].

Lorsqu'on met un échangeur d'ions au contact d'un électrolyte (par exemple solution de CaCl_2), il se produit principalement le phénomène suivant : Si l'ion "libre" ou libérable à l'intérieur de la résine (par exemple Na^+) est différent de l'ion en solution (par exemple Ca^{2+}) qui possède la charge de même signe, des échanges ont lieu entre ces deux ions jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre (Figure I.4).

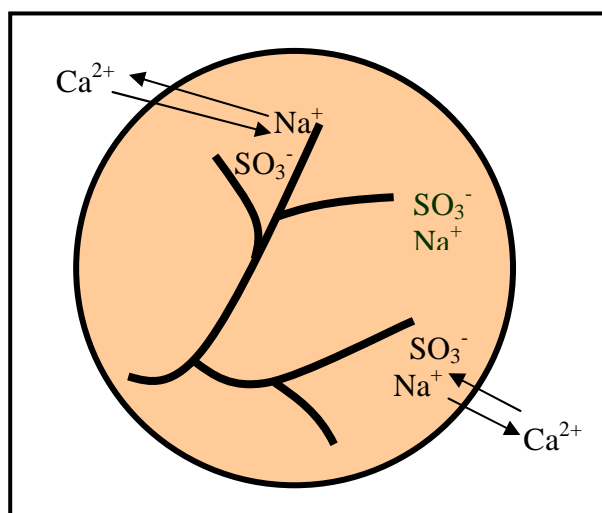


Figure I.4: Échange $(\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+})_R$ avec $(\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+)_S$
(R et S symbolisent la résine et la solution).

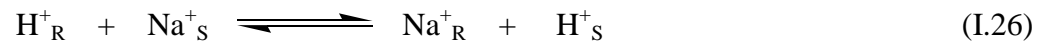
I.3.1. Principe de l'échange

L'échange ionique consiste à transférer des ions indésirables de l'eau brute sur un échangeur d'ions, qui les capte et libère en contrepartie une quantité équivalente d'ions dont la présence n'est pas gênante.

Lorsqu'on plonge une résine gorgée d'eau dans une solution contenant des ions, ceux-ci traversent les mailles du réseau et diffusent jusqu'aux centres actifs ; par la suite une quantité équivalente d'ions fixés initialement sur la résine passent dans la solution, il s'établit un phénomène réversible qui obéit en tous points aux règles d'un équilibre. Nous pouvons représenter ce phénomène, dans le cas d'une résine cationique sous forme acide et d'une solution de chlorure de sodium (par exemple) par les réactions I.24 et I.25.



Soit: (R = résine; S = solution)



La constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction, à une température donnée, est:

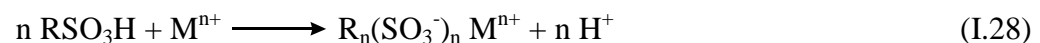
$$K = \frac{[\text{Na}^+]_R \cdot [\text{H}^+]_S}{[\text{Na}^+]_S \cdot [\text{H}^+]_R} \quad (\text{I.27})$$

K est une grandeur sans dimension, caractéristique de la réaction, dépendant de la température.

Si K est élevée (supérieure à 10^4), on peut considérer que la réaction est totale, si bien que les ions Na^+ sont remplacés quantitativement par des ions H^+ dans la solution.

Le processus de l'échange d'ions peut être considéré comme un équilibre chimique qui va dépendre du type de résine considéré.

- Pour une résine cationique forte,

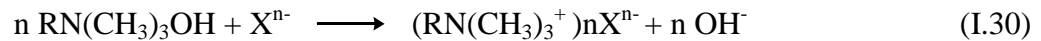


La réaction est totale et ne dépend pas du pH.

- Pour une résine cationique faible.



- Pour une résine anionique forte.



- Pour une résine anionique faible.



I.3.2. Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles [29]. La phase solide, imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés, soit délocalisées. On considère alors que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions [30]. Dans le cas où la surface est chargée négativement, les cations de la solution se fixent sur ces sites, et ils peuvent être échangés par la suite avec des cations qui ont une affinité pour le solide encore plus importante. On parle alors d'échange cationique.

La théorie de l'échange d'ions repose sur les hypothèses suivantes :

- ☞ Les sites de surfaces sont toujours occupés par des ions échangeables remis en solution durant les processus d'échange.
- ☞ La charge de surface demeure constante
- ☞ Le nombre de sites d'échange disponible pour la sorption est fixé ; c'est la capacité d'échange cationique.

I.3.2. Mécanisme de l'échange d'ions

Ce sont les phénomènes de diffusion qui conditionnent la vitesse globale d'établissement de l'équilibre. Parmi ces phénomènes qui relèvent uniquement de la cinétique purement diffusionnelle, il y a lieu de distinguer :

- ☞ la diffusion des ions dans la résine : au cours d'un échange des ions A et B , le premier doit diffuser de l'intérieur des grains de la résine vers l'interface solide-liquide et une quantité stoechiométrique de l'ion B doit parcourir le chemin inverse ;
- ☞ Le passage des ions à travers l'interface séparant le grain de la solution est suffisamment rapide pour ne pas intervenir dans la vitesse globale d'échange ;

- ☞ La diffusion dans le film de Nernst : dans lequel le transport des solutés ne peut s'effectuer que par diffusion, vu qu'il n'est pas affecté par une agitation extérieure ;
- ☞ L'homogénéisation de la solution extérieure : si la turbulence est suffisante, l'homogénéisation étant très rapide, les phénomènes de diffusion n'interviennent pas [31].

La figure I.5 montre la diffusion des ions de Na^+ , à travers le film de Nernst et la résine.

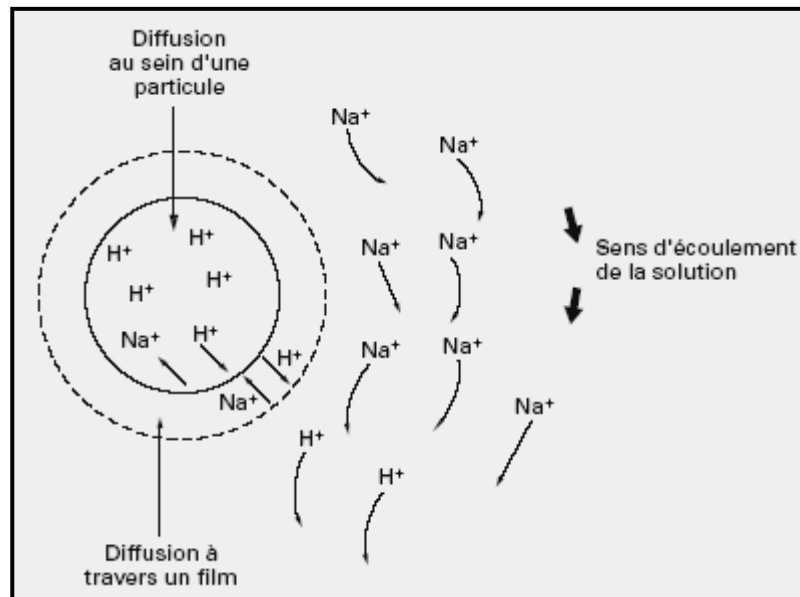


Figure I.5 : Diffusion à travers un film et au sein d'une particule [22].

I.3.2.1. Diffusion des ions dans la résine

La présence du réseau macromoléculaire diminue notablement la mobilité des solutés, par rapport à ce que l'on observe en solution aqueuse, et par conséquent ralentit leur diffusion dans la résine, les constantes de diffusion sont donc plus petites à l'intérieur de la résine que dans la solution.

Plus le réseau est serré, et donc le taux de pontage de la résine élevé, plus cet effet est sensible. Ce resserrement a d'ailleurs aussi pour effet de diminuer les dimensions des ions solvatés par action sur leur couche de solvation.

En fin la température sur la constante de diffusion, a un effet non négligeable qui est multipliée par 3 à 4 entre 0° à 25°C [31].

I.3.2.2. Diffusion des ions dans le film de Nernst

L'expression mathématique de diffusion à travers le film de Nernst, selon les lois de Fick, peut s'écrire de la façon suivante [31]:

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{3D_s}{r_0\delta} (C_S - C'_S) \quad (\text{I.32})$$

δ : épaisseur du film autour du grain de résine en centimètre (cm),

C'_S : Concentration de la solution homogène (M),

C_S : Concentration de la solution à la surface du grain (M),

D_s : coefficient de diffusion du soluté dans la résine (cm²/s),

r_0 : rayon du grain de résine (cm),

C_R : Concentration du soluté dans la phase de résine (M),

Cette expression est valable dans le cas du partage d'un soluté par équilibre de Donnan, elle est théoriquement valable dans le cas de l'échange de deux ions de même mobilité et de même affinité ; mais dans le cas général, la vitesse d'établissement de l'équilibre dépend du rapport des constantes de diffusion des deux ions échangés.

I.3.4. Mise en œuvre de l'échange d'ions

I.3.4.1. Méthodes de traitements

Le traitement par échange d'ions peut être accompli par deux méthodes qui sont : soit discontinu (en batch), soit en continu (en colonne).

☞ Méthode en discontinu

La résine et la solution sont mélangées dans un réservoir et soumises à une agitation. La concentration à l'équilibre dépend des conditions initiales telles que la concentration initiale dans la solution et la sélectivité du matériau [32].

☞ Méthode en continu

La méthode en continu consiste à mettre une certaine quantité de résine dans une colonne et à injecter la solution à traiter à l'une de ses extrémités ; l'écoulement peut être réalisé à contre ou à co-courant, c'est la technique du lit fixe. Par contre la technique du lit mobile consiste à injecter la résine à contre-courant de la solution.

La méthode en continu est satisfaisante car elle permet d'obtenir un meilleur contact entre la solution et la résine.

I.3.4.2. Cycle de traitement par échange d'ions

☞ Fixation

L'échangeur d'ions mis en contact avec une solution quelconque cède l'ion qu'il contient en générale (H^+ ou Na^+) dans le cas d'un échangeur de cations, (OH^- ou Cl^-) dans un échangeur d'anions, contre le cation ou l'anion de la solution, jusqu' à saturation, et cela suivant une réaction réversible. Le sens de déplacement est en fonction des activités des ions, de leur valence et de leur concentration suivant la loi d'action de masse.

☞ Elution

Les échangeurs d'ions, une fois saturés, doivent être régénérés afin de leur redonner leur activité primitive.

L'élution consiste à déplacer l'ion fixé par un autre ion, de charge ou de concentration plus élevée, sous l'action d'une variation de la force ionique. La régénération se fait en plusieurs phases.

☞ Détassage

Au cours de la fixation, il y a risque d'accumulation de matières en suspension, accidentellement contenue dans le liquide à traiter, à la surface de lit de résine, et augmentation de la perte de charge, c'est pourquoi, il est indispensable de procéder avant l'élution à un lavage.

☞ Régénération

Elle se fait par introduction de la solution régénérante par percolation (ascendante dans le cas d'un contre courant ; descendante dans le cas d'un co-courant). Les colonnes peuvent être utilisées pour des régénérations soit à co-courant soit à contre-courant. Dans le cas d'une régénération à co-courant, la solution régénérante est mise du même coté que la solution à traiter. Cette technique est la moins chère des deux en terme d'investissement initial. Mais la technique à contre courant utilise plus efficacement les produits chimiques régénérants, de plus les fuites sont plus importantes avec une technique à co-courant.

☞ Rinçage

Pendant cette phase, on déplace le régénérant à l'eau, à faible débit, jusqu'à ce que la résine ne contienne plus que de faibles traces de régénérant : phase de rinçage lent. Puis il y a une étape de rinçage rapide à débit plus élevé de façon à éliminer les dernières traces de régénérant [33].

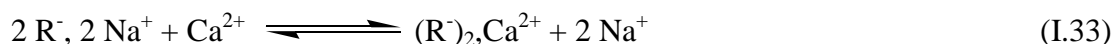
I.3.5. Facteurs limitant l'usage des résines

- ☞ La charge organique dissoute ou certains agents complexants peuvent empoisonner la résine ;
- ☞ Une forte teneur en matière en suspension peut engendrer facilement le colmatage de la colonne d'une résine ;
- ☞ Le traitement s'applique exclusivement aux eaux claires ;

☞ La dureté calcique de l'eau traitée ne doit pas être inférieure à 60 mg/l de calcium, et l'eau ainsi traitée doit être en équilibre calcocarbonique [34].

I.3.6 Equilibre d'échange d'ions

Une résine utilisée pour l'élimination de la dureté de l'eau en cycle sodium peut être assimilée à une formulation du type : (R^-, Na^+) où R^- est le squelette de la résine et Na^+ : l'ion mobile susceptible d'être échangé. Elle peut réagir avec le calcium ionisé de l'eau suivant une réaction d'échange symbolisée à l'équilibre par :



On va s'intéresser à l'équilibre entre le calcium (respectivement le sodium) ionisé de l'eau et le calcium (respectivement le sodium) capté par la résine.

On supposera dans ce qui suit que :

- ✧ la constante d'équilibre $K = K_{Na}^{Ca}$ (appelée pour une résine coefficient de sélectivité, pour l'échange Na^+/Ca^{2+}) est égal à 1 ;
- ✧ les seules espèces cationiques en présence sont le calcium et le sodium ;
- ✧ les activités s'expriment en moles par litre d'eau pour les espèces dissoutes et en moles par litre de résine pour les espèces captées par la résine.

I.3.7. Loi d'action de masse

La connaissance des constantes d'équilibre est importante du point de vue analytique dans la mesure où elles peuvent permettre de calculer les concentrations d'une seule espèce dans des conditions expérimentales données, de connaître la composition d'une solution pour en interpréter plus correctement les propriétés analytiques, et peut ainsi être d'une grande utilité dans les procédés de séparation par précipitation, extraction, échange d'ions, etc.

L'échange de cation s'est quantifié mathématiquement par la loi d'action de masse qui est une approche macroscopique des réactions à l'interface solide-liquide.

On notera :

$[\overline{Ca}]$: La concentration en calcium capté par la résine.

$[\overline{Na}]$: La concentration en sodium capté par la résine.

$[Ca]$: La concentration en calcium dans l'eau en contact avec la résine.

$[Na]$: La concentration en sodium dans l'eau en contact avec la résine.

La loi d'action de masse relative à l'équilibre des espèces ioniques en présence par rapport à la réaction I.32 s'écrit:

$$K_{Na}^{Ca} = \frac{(Ca_{résine}^{2+})(Na_{eau}^+)^2}{(Ca_{eau}^{2+})(Na_{résine}^+)^2} \quad (I.34)$$

Soit :

$$K = \frac{\overline{[Ca]}.[Na]^2}{[Ca].\overline{[Na]}^2} \quad (I.35)$$

(Nous omettons les signes + par souci de simplification)

Les unités utilisées dans cette expression sont la mole par litre pour les espèces dissoutes ou la mole par litre de résine pour les espèces captées. Elle reste valable si les unités utilisées sont l'équivalent puisque pour le calcium il apparaît un facteur 2 au numérateur et au dénominateur.

K ne dépend que de la température et vérifie :

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{2,3.R.T}\right) \quad (I.36)$$

Où :

ΔG^0 : l'enthalpie libre standard de la réaction (joule),
 R : la constante des gaz parfaits ($J K^{-1} mol^{-1}$),
 T : la température absolue (K).

On définit la fraction équivalente X_i d'un ion i dans une solution de concentration ionique totale [T] par :

$$X_i = \frac{[i]}{[T]}$$

De même, \overline{X}_i la fraction équivalente d'un ion i dans la résine pour laquelle la concentration totale est \overline{T} par :

$$\overline{X}_i = \frac{\overline{[i]}}{\overline{[T]}}$$

Dans laquelle:

[i] : est la concentration de l'ion i dans l'eau (éq/L).

$\overline{[i]}$: est la concentration de l'ion i dans la résine (éq/L).

La concentration totale dans la résine $\overline{[T]}$ (en éq/L), est appelée capacité totale d'échange de la résine.

On introduit dans l'écriture de la loi d'action de masse les fractions équivalentes :

Par définition, les fractions équivalentes sont :

$$X_{Ca} = \frac{[Ca]}{[Ca] + [Na]} \quad (I.37)$$

$$X_{Na} = \frac{[Na]}{[Ca] + [Na]} \quad (I.38)$$

Avec toutes concentrations en équivalents par litre.

On a bien sûr : $X_{Na} + X_{Ca} = 1$

Dans la résine :

$$\bar{X}_{Ca} = \frac{\bar{[Ca]}}{\bar{[Ca]} + \bar{[Na]}} \quad (I.39)$$

$$\bar{X}_{Na} = \frac{\bar{[Na]}}{\bar{[Ca]} + \bar{[Na]}} \quad (I.40)$$

De même : $\bar{X}_{Na} + \bar{X}_{Ca} = 1$

$[T] = [Ca] + [Na]$ et $\bar{[T]} = \bar{[Ca]} + \bar{[Na]}$

On en tire : $[Na] = (1 - X_{Ca}) \cdot [T]$ et $\bar{[Na]} = (1 - \bar{X}_{Ca}) \bar{[T]}$

Reportés dans l'expression déterminée en (1.35), on obtient :

$$\frac{\bar{X}_{Ca}}{(1 - \bar{X}_{Ca})^2} = \frac{X_{Ca}}{(1 - X_{Ca})^2} \cdot \frac{\bar{[T]}}{[T]} \cdot K \quad (I.41)$$

On remarque que la fraction équivalente en calcium dans la résine (pour une résine donnée), est fonction de :

- ❖ la fraction équivalente en calcium de l'eau ;
- ❖ la concentration totale de l'eau.

CHAPITRE II

Matériels et Méthodes



II.1. Introduction

La dureté de l'eau est la propriété de l'eau qui se manifeste par une difficulté à fournir de la mousse avec du savon (normes ISO 6107-1 (1996)). Elle est principalement liée à la présence d'ions calcium et magnésium [14].

Le calcium est généralement l'élément dominant des eaux potables. Il existe essentiellement sous forme de carbonate et en quantité moindre sous forme de sulfate et de chlorure.

Pour cela, nous simplifierons en parlant uniquement du calcium, qui est un indicateur important de la dureté de l'eau, il se présente dans l'eau sous forme de carbonates (CaCO_3) ; il est communément appelé calcaire.

La présence de calcaire dans l'eau distribuée est liée à sa composition naturelle, qui dépend de la nature géologique des terrains traversés. Une eau prélevée dans une nappe souterraine ayant traversé un sol calcaire ou crayeux sera une eau calcaire.

L'objectif principal de notre travail consiste à étudier l'échange cationique entre une résine et une solution de chlorure de calcium. Nous cherchons pour cela à optimiser les paramètres affectant le processus d'échange d'ions.

A cet effet, deux résines échangeuses d'ions ont été considérées : Amberlite IR 120 et Puresoft C 107. Ces dernières sont des résines cationiques, sous forme sodium, à base de poly(styrène-divinylbenzène), (Figure II.1).



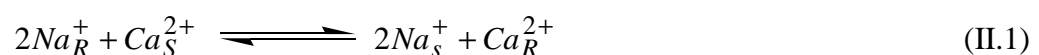
Figure II.1 : Résines cationiques.

On peut assimiler la résine à une formulation du type (R^-, Na^+) où R^- est le "squelette" de la résine et Na^+ l'ion mobile susceptible d'être échangé.

Les deux résines sélectionnées contiennent le même groupe fonctionnel SO_3^{2-} et le même contre ion Na^+ . De ce fait, une étude comparative est envisagée afin de déduire laquelle serait la plus adéquate et la plus indiquée pour une meilleure élimination du calcium (Ca^{2+}).

On va donc s'intéresser à l'équilibre entre le calcium (respectivement le sodium) ionisé de l'eau et le calcium (respectivement le sodium) capté par la résine.

La réaction de l'échange ionique entre la résine et la solution contenant les ions calcium peut être schématisée à l'équilibre selon la réaction II.1.



R et S symbolisent respectivement la résine et la solution.

II.2. Caractéristiques des résines utilisées

Les propriétés physiques et les spécifications rapportées par les fabricants sont énumérées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des deux résines.

Caractéristiques physico-chimiques	Puresoft C107	Amberlite IR 120
Squelette (structure matrice)	Styrène-DVB	Styrène-DVB
Groupement fonctionnel	SO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻
Aspect physique	Billes jaunes	Billes marron
Forme ionique	Na ⁺	Na ⁺
Température maximale (°C)	100	130
Capacité totale d'échange (éq.mL ⁻¹)	1.93	2

II.3. Échantillons expérimentaux

Les échantillons considérés sont des solutions préparées au moyen de chlorure de calcium dihydraté pur (CaCl₂, 2H₂O) et d'eau distillée. Différentes concentrations en calcium ont été considérés lors des expérimentations.

II.4. Prétraitement de la résine

Le prétraitement de la résine a pour but de la nettoyer de toutes les impuretés et surtout de la débarrasser des contre ions (Na⁺) présents en excès au sein de la matrice et autres que ceux combinés avec les fonctions sulfoniques dans la résine [35].

Pour ce faire, la résine est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis mise à sécher dans l'étuve à 50 °C. Dès qu'elle est totalement sèche, elle est prête à être utilisée.

II.5. Détermination de la capacité d'échange des résines

L'étude de la capacité de la résine ne constitue pas l'objectif principal de ce travail, néanmoins, elle est utile pour étudier le phénomène d'échange d'ions.

II.5.1. Capacité totale des résines

La capacité totale détermine le nombre de sites actifs disponibles et représente la quantité d'ions susceptibles d'être échangés lorsque le produit a été régénéré avec un excès de réactifs [36]. La détermination de la capacité totale se fait selon le mode opératoire décrit ci-après.

II.5.2. Détermination de la capacité d'échange des résines

0,1 gramme de résine, sous forme Na^+ , est pesé exactement et mis dans un bécher avec 50 mL d'une solution de CaCl_2 à 120 mg/L. Après avoir agité lentement pendant quatre heures pour atteindre l'équilibre, nous avons prélevé 25 mL de la solution surnageante et dosé l'excès de calcium par l'EDTA (sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique) à 0,02 N en utilisant comme indicateur coloré le calcon [37]. Cette expérience a été renouvelée trois fois.

II.6. Mise en œuvre de l'échange d'ions

La mise en œuvre de l'échange d'ions dans notre travail a été étudiée selon deux méthodes :

- ↳ Traitement en discontinu ;
- ↳ Traitement en continu.

Ce procédé a été étudié sur le plan cinétique pour des solutions synthétiques de Ca^{2+} , dans de l'eau. L'étude cinétique a été réalisée avec des résines cationiques fortes en réacteur agité fermé. Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante : $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

II.6.1. Traitement en discontinu (en batch)

La méthode en batch permet l'étude de l'état d'équilibre de la réaction d'échange entre le calcium et le sodium. Elle a été retenue pour sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre, sa commodité, sa rapidité, et son coût relativement faible.

II.6.1.1. Principe de la méthode en batch

Le principe des expériences en batch est la mise en contact d'une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisamment long pour atteindre l'équilibre. Par ailleurs, la température du système est souvent considérée constante.

II.6.1.2. Mode opératoire

Les expériences sont réalisées dans des vases erlenmeyers de 250 mL, servant comme réservoir dans lequel nous introduisons une masse de résine prétraitée (§ II.4) et 100 mL de solution de concentration déterminée en calcium. On procède à une agitation pour assurer le contact solution /résine.

La mesure de la concentration du calcium avant et après réaction permet de déterminer la quantité de soluté (calcium) échangée ramenée à la masse de la résine mise en jeu. La figure II.2 représente le schéma du dispositif en batch utilisé.

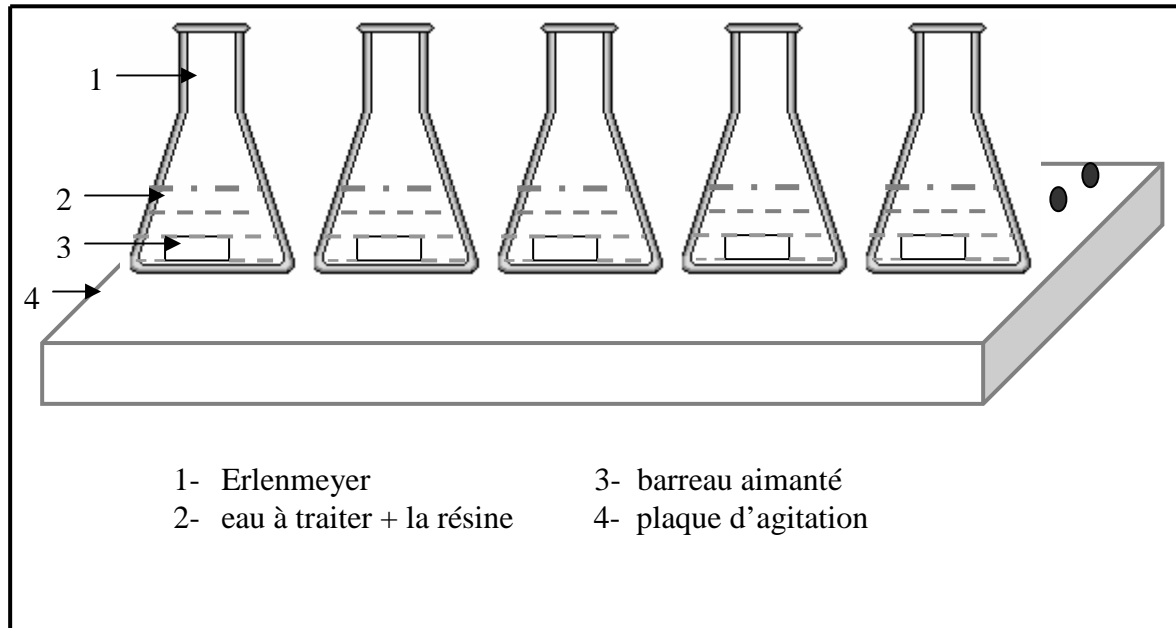


Figure II.2 : Dispositif expérimental en batch.

II.6.1.3. Détermination des conditions d'utilisation des résines en batch

L'étude des paramètres influençant le phénomène d'échange d'ions en batch est très importante. Elle permet de déterminer l'étape où les étapes limitantes et d'optimiser les conditions opératoires.

Quatre paramètres ont été considérés.

- ↻ la vitesse d'agitation ;
- ↻ le temps de contact ;
- ↻ la concentration initiale de la solution en calcium ;
- ↻ la masse de la résine.

II.6.1.3.1. Etude de l'influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle primordial sur l'efficacité du procédé d'échange d'ions en système discontinu, elle doit être suffisante pour permettre une bonne homogénéisation des deux phases (la résine et la solution) et aussi maintenir les particules solides en suspension. Elle peut avoir une effet importante sur le transfert de matière, en influençant l'épaisseur du film entourant les particules de la résine (par sa réduction) et en augmentant l'aire interfaciale en créant une dispersion plus fine des deux phases.

Pour tester l'effet de la vitesse d'agitation, nous avons mis l'ensemble résine-solution (0,3 g de résine dans 100 de solution de calcium de 120 mg/L) dans des erlenmeyers d'une capacité de 250 mL. Ces derniers sont agités à l'aide d'un agitateur magnétique à différente vitesse d'agitation. La gamme considérée varie de 250 à 1250 tours par minute.

II.6.1.3.2. Etude de l'influence du temps de contact

Le phénomène d'échange d'ions est une réaction d'équilibre entre les ions qui se trouvent à l'intérieur et en dehors du grain de la résine. Pour avoir cet équilibre, il est nécessaire de laisser la résine en contact avec la solution à traiter jusqu'à l'atteindre. Ce temps doit être suffisant pour avoir un maximum de soluté fixé sur la résine et assez court pour rendre le procédé rentable.

Afin d'étudier l'effet du temps de contact résine-solution sur l'échange ionique, des études cinétiques ont été effectuées en vue de déterminer les temps d'équilibre de calcium sur les deux résines considérées. Pour cela, 0,3 g de résine sont agités en présence de 100 mL d'une solution de CaCl_2 (120 mg/L de Ca^{2+}) à la température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). On peut suivre, en fonction du temps, l'évolution des concentrations en calcium non retenu par la résine.

II.6.1.3.3. Etude de l'influence de la concentration initiale

La concentration initiale est un paramètre qui influe sur la capacité de rétention des résines échangeuse d'ions.

Afin d'étudier l'effet de ce paramètre, 100 mL de solution à différentes concentrations initiales en calcium (de 120 à 320 mg/L), ont été mis en contact de 0,3 g de résine.

II.6.1.3.4. Etude de l'influence de la masse de la résine

La masse de la résine est également un paramètre important pour quantifier le phénomène d'échange d'ions.

L'influence de ce paramètre sur le phénomène d'échange d'ions a été étudiée en mettant différentes quantités de résines (1 à 10 g/L) dans une solution ionique de calcium à différentes concentrations initiales (120, 240 et 320 mg/L).

II.6.2. Traitement en continu

Sur la base des résultats en batch, plusieurs tests en continu ont été entrepris. L'étude dynamique est une étude qui se fait en continu en lit fixe ; les opérations consistent à faire passer le liquide à traiter dans une colonne d'échange d'ions et de récupérer à sa sortie, le liquide traité.

II.6.2.1. Dispositif expérimental

La plus grande partie des opérations d'échange d'ions se fait en continu, en utilisant généralement un lit fixe.

Ces opérations consistent à faire passer une solution de concentration connue, à débit connu et à travers une colonne remplie à une certaine hauteur de résine. On mesure la concentration éluee à la sortie de la colonne. Pour mieux cerner le phénomène, des études en laboratoire doivent être effectuées à l'aide de mini- colonnes.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure II.3. Celui-ci est constitué de :

- ☞ une colonne en verre de 1 cm de diamètre intérieur et de 30 cm de hauteur (1) ;
- ☞ à la base inférieure de la colonne est placée une couche de 0,5 cm de laine de verre qui a pour objectif de soutenir les grains de résine (2) ;
- ☞ au dessus de la couche de laine de verre, est placée le lit de la résine (3) ;
- ☞ un bac d'alimentation de la solution à traiter (4) ;
- ☞ une pompe péristaltique pour varier le débit d'alimentation de la colonne ce qui permet une variation de la vitesse de passage (5) ;
- ☞ la solution traitée, sortant de la base inférieure de la colonne, est récupérée dans un bac (6).

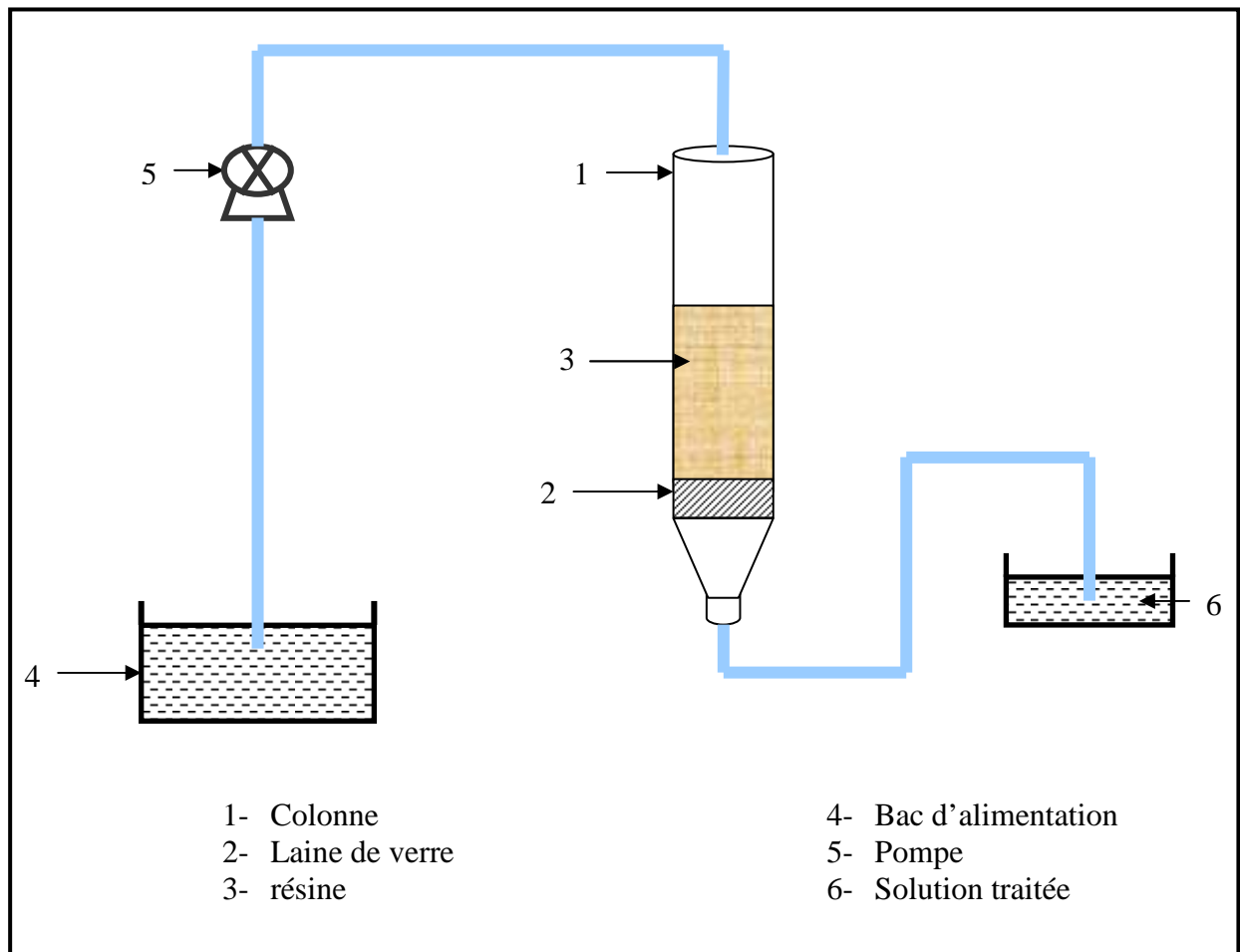


Figure II.3 : Dispositif expérimental en continu.

II.6.2.2. Utilisation des résines échangeuses d'ions

La résine doit être en grains très fins, de manière à offrir une grande surface de contact tout en permettant un écoulement facile du liquide.

La résine doit être intégralement mouillée (sans emprisonner des bulles d'air). Pour cela la résine est mise en contact quelques temps avec de l'eau distillée. Le mélange eau - résine est ensuite introduit dans la colonne portant à sa partie inférieure un tampon de laine de verre.

II.6.2.3. Mise en marche de la colonne

La résine est mise en suspension dans de l'eau distillée dans un bêcher, légèrement agitée (pour éliminer les bulles d'air) puis cette suspension est introduite dans la colonne, en position verticale. Une fois la résine déposée dans la colonne, en formant un lit fixe, on alimente la colonne en continu en solution de Ca^{2+} au moyen d'une pompe.

La solution circule à travers le lit de la résine en un courant descendant et échange ses ions calcium contre des ions sodium fixés sur la résine. Cette permutation transforme les sels de calcium insolubles et entartrants en sels de sodium solubles, non entartrants.

Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers de temps. Ces prélèvements sont analysés par un dosage volumétrique de la concentration des ions de calcium résiduels [38].

II.6.2.4. Les paramètres étudiés

- ☞ Evolution de la concentration du calcium en fonction du temps ;
- ☞ Variation du débit d'écoulement de la solution à traiter ;
- ☞ Influence de la concentration initiale de la solution sur le taux d'élimination du calcium ;
- ☞ Influence de la hauteur du lit de la résine ;
- ☞ Etude de l'échange $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ en fonction du temps.

CHAPITRE III

Résultats et discussions



III. Résultat et discussion

III.1. Capacité d'échange de la résine

Il s'agit de déterminer le nombre d'équivalents de cations que la résine peut fixer par unité de masse ou de volume. Le dosage de la solution de calcium avant et après immersion de la résine permet de calculer la quantité des cations captés par la résine. Cette quantité est liée à la capacité d'échange C_e par la relation III.1 [38].

$$V_{Ca^{2+}} \times (C_{Ca^{2+}_{(i)}} - C_{Ca^{2+}_{(f)}}) = m \times C_e \quad (III.1)$$

Avec:

$V_{Ca^{2+}}$: volume de la solution de calcium (L)

$C_{Ca^{2+}_{(i)}}$: concentration initiale de la solution de calcium (M)

$C_{Ca^{2+}_{(f)}}$: concentration finale de la solution de calcium (M)

m : la masse de résine (kg)

Sachant que 1 g de résine sèche de Puresoft C 107 correspond à 1,2 mL et 1 g de résine sèche de Amberlite IR 120 correspond à 1,1 mL.

Le tableau III.1 regroupe les valeurs trouvées des capacités totales d'échange des résines utilisées :

Tableau III.1 : Capacités totales d'échange des résines utilisées.

Résine	Capacité totale d'échange (meq/g)	Capacité totale d'échange (meq/mL)
Puresoft C 107	2.32	1.93
Amberlite IR 120	2.2	2

Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs estimées par le fabricant.

On constate que la capacité totale d'échange de Puresoft C 107 est supérieure à celle de la résine Amberlite IR 120. Donc l'efficacité de la Puresoft C 107 devrait être plus élevée que l'Amberlite IR 120 pour la fixation de Ca^{2+} .

III.2. Etude en discontinu

III.2.1. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié pour la fixation du calcium en utilisant les deux résines, les résultats obtenus sont représentés sur les figures III. 1 et III.2.

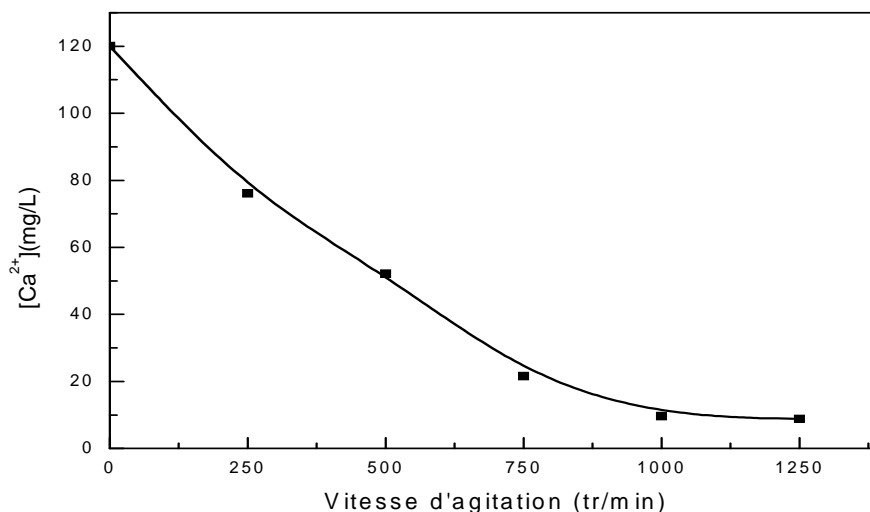


Figure III.1 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du calcium (Résine Puresoft C107).

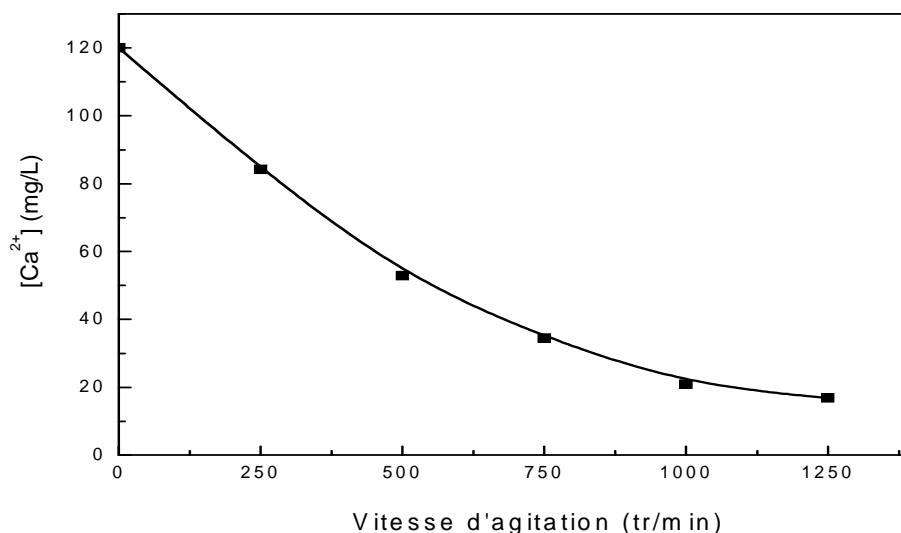


Figure III.2 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du calcium (Résine Amberlite IR 120).

D'après les résultats obtenus, on remarque que la quantité de calcium éliminée de la solution traitée croît avec la vitesse d'agitation. Ce résultat s'accorde avec les études antérieures [39], [40] et [41] pour lesquelles le taux de fixation maximum est obtenu pour une vitesse d'agitation de 1000 tr/min pour une gamme variant de 200 à 1000 tr/min. Ceci s'explique par le fait que pour des vitesses d'agitation faibles, la suspension des grains de résine n'est pas assurée et la résistance diffusionnelle autour de ces grains est importante ce qui affecte négativement la capacité d'échange.

En augmentant la vitesse d'agitation, le taux de diffusion des ions calcium de la masse liquide à la couche limite liquide, entourant les particules de la résine devient plus élevée, en raison

d'une amélioration de la turbulence et une diminution de l'épaisseur de la couche limite liquide.

III.2.2. Effet du temps de contact

La durée correspondant à l'obtention de l'équilibre de fixation des ions calcium sur les deux résines a été déterminée. Les figures III.3 et III.4 représentent l'évolution de la concentration du calcium Ca^{2+} résiduelle en fonction du temps de contact.

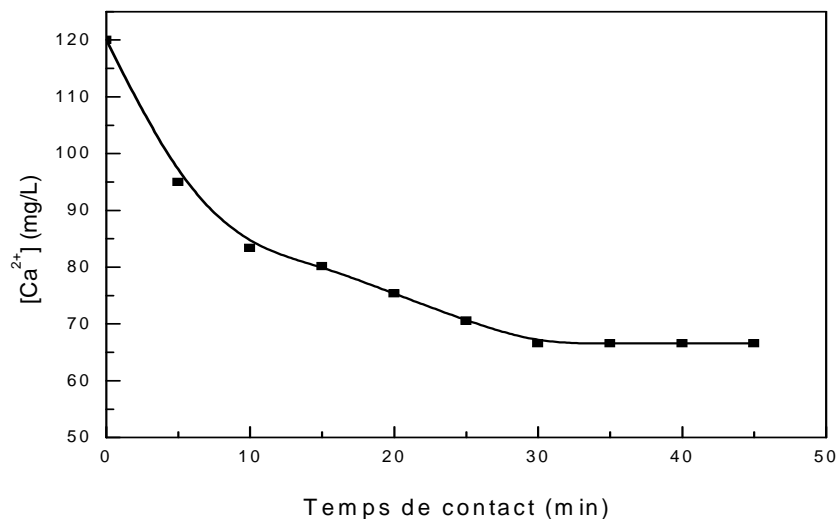


Figure III.3 : Effet du temps de contact sur l'élimination du calcium (Résine puresoft C107).

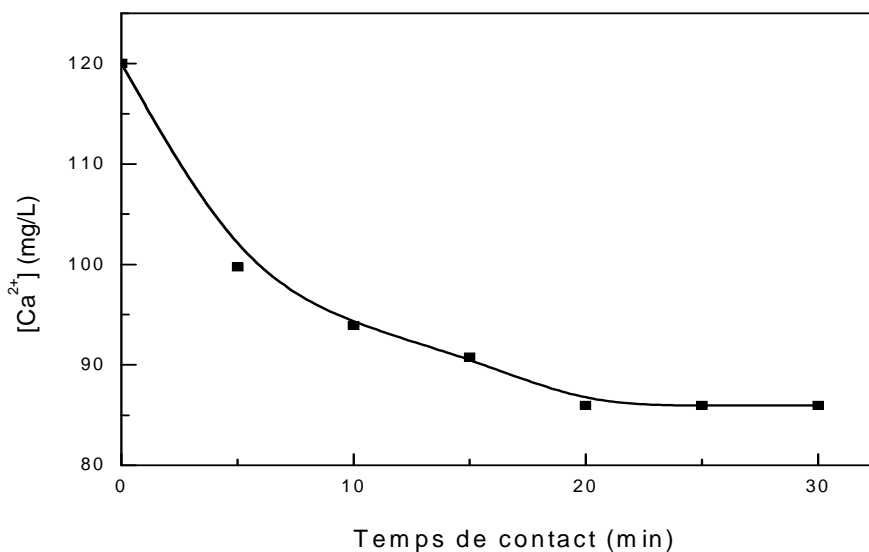


Figure III.4 : Effet du temps de contact sur l'élimination du calcium (Résine Amberlite IR120).

Les résultats montrent que la concentration résiduelle du calcium diminue avec le temps de contact; ce qui implique une augmentation du pourcentage de calcium fixé sur la résine, jusqu'à atteindre un palier qui montre que la réaction d'échange s'arrête. Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre est appelé "temps d'équilibre". Ce dernier caractéristique de la réaction d'échange, est de 30 minutes pour la résine Puresoft C 107 et de 20 minutes pour la résine Amberlite IR 2. Ces résultats semblent indiquer que le mécanisme de fixation du calcium est rapide.

L'élimination rapide observée au cours des première 30 min est probablement due à l'abondance de la disponibilité des sites actifs sur la surface de résine, et avec l'occupation progressive de ces sites, la fixation de Ca^{2+} devient moins importante.

Donc le maximum de fixation peut atteindre dans ces conditions expérimentales un taux de 44,55% pour la résine C 107 et 28.52 % pour la résine IR 120.

L'étude du temps d'équilibre ne permet pas l'évaluation cinétique du processus d'échange, mais elle est cependant essentielle pour suivre l'étude des autres paramètres [42].

Concernant les études qui vont suivre, le temps de contact est fixé à 30 min pour Puresoft C107 et 20 min pour Amberlite IR 120.

III.2.3. Influence de la concentration initiale

Pour pouvoir étudier l'influence de la concentration initiale sur la capacité de rétention des deux résines échangeuses d'ions, nous représentons le pourcentage d'élimination du calcium en fonction de la concentration initiale (Figure III.5).

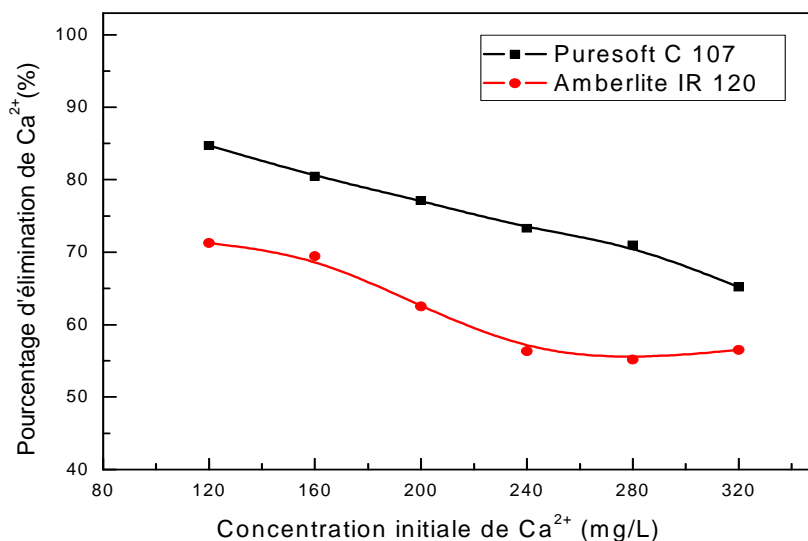


Figure III.5: Effet de la concentration initiale, sur l'élimination du calcium, à une masse de 0.3 g/L de résine.

D'après les résultats obtenus, Nous observons que le pourcentage d'élimination du calcium diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, donc plus la concentration en calcium est importante, plus le taux de fixation est faible sur les résines. Ceci apparaît logique pour un mécanisme d'échange ionique, car, toutefois, le nombre d'ions de calcium à des concentrations élevées est relativement plus élevé par rapport à la disponibilité des sites d'échange.

Tant que la capacité maximale est atteinte, pour une concentration faible de calcium à une masse de résine donnée, ceci implique un échange inférieur pour une solution plus concentrée. Ce résultat s'accorde avec les études antérieures [43] et [44], pour lesquelles le pourcentage d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration de l'effluent.

III.2.4. Effet de la masse de la résine

L'influence de la masse de la résine est aussi un paramètre important pour étudier l'échange de l'ion calcium ; parce qu'il détermine la capacité d'une résine pour une concentration initiale du soluté à des conditions d'exploitation [45].

La fixation du calcium par les deux résines en fonction de la masse de la résine a été examinée à différentes concentrations initiales. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.5 et III.6.

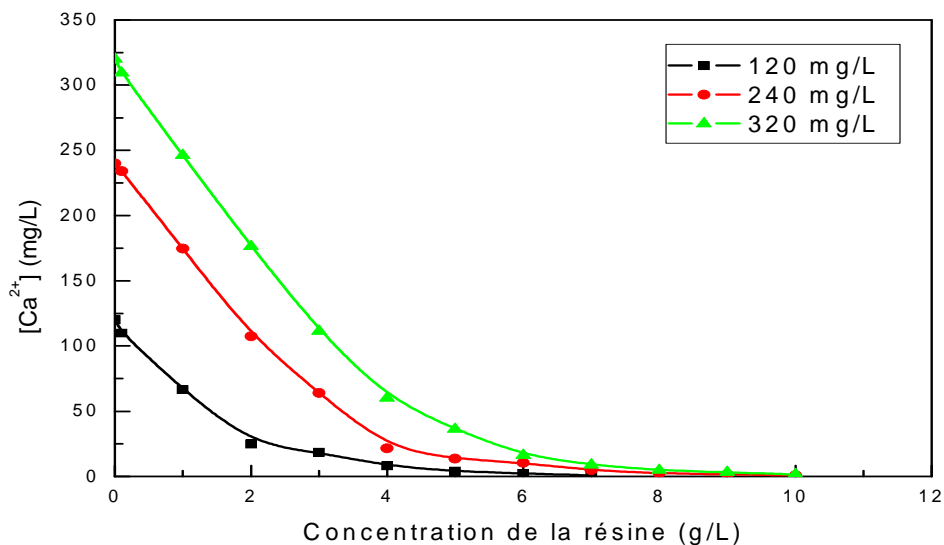


Figure III.6 : Effet de la masse de la résine Puresoft C107 sur l'élimination de Ca²⁺.

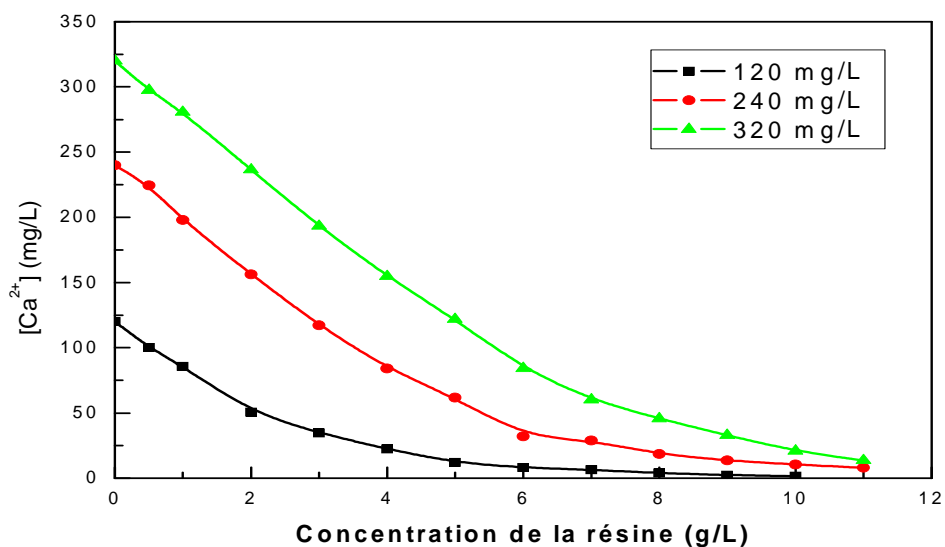


Figure III.7 : Effet de la masse de la résine Amberlite IR 120 sur l'élimination de Ca^{2+} .

On constate que la quantité de calcium résiduelle en solution diminue avec l'augmentation de la masse de la résine. Ceci implique que le taux de fixation de la résine augmente avec la masse de la résine. Ces résultats sont en accord avec les études antérieures [46] et [47].

Ce résultat étant prévisible, car pour une concentration initiale de calcium donnée, une masse de résine élevée, offre une plus grande surface d'échange d'ions, d'où un nombre de sites d'échange d'ions élevé [48]. Il est aisément compréhensible que le nombre de sites d'échange augmente avec la masse de résine ; il en résulte une augmentation de l'efficacité d'élimination du calcium de la solution.

Le tableau III.2 et les figures III.8 et III.9 représentent l'évolution et le pourcentage d'élimination du calcium, pour chaque concentration initiale, à une masse de 0.7 g/L de Puresoft C 107, et de 1 g/L de Amberlite IR 120.

Tableau III.2 : Effet de la concentration initiale pourcentage d'élimination du calcium.

Résines	Concentration initiale (mg/L)	Concentration résiduelle (mg/L)	Pourcentage d'élimination (%)
Puresoft C 107 (0.7 g/L)	120	0,8	99,33
	240	4,81	98
	320	8,82	97,24
Amberlite IR 120 (1 g/L)	120	1,6	98,67
	240	10,42	95,66
	320	20,48	93,48

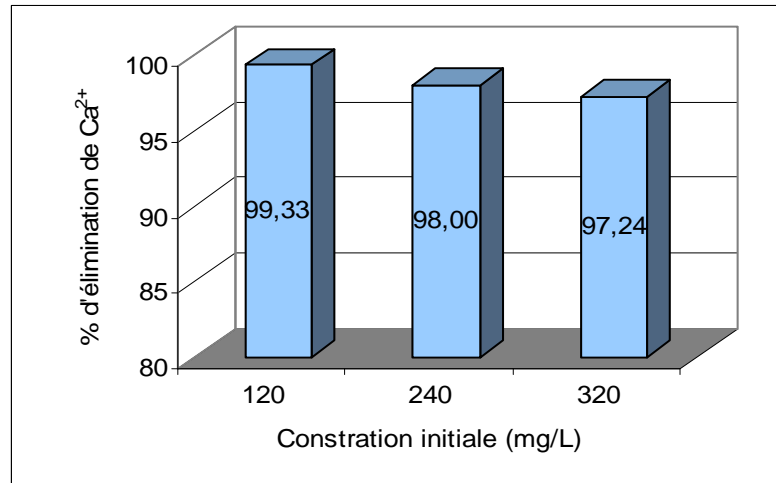


Figure III.8 : Influence de la concentration initiale, pour une masse de 0.7 g/L de résine (Puresoft resin C 107).

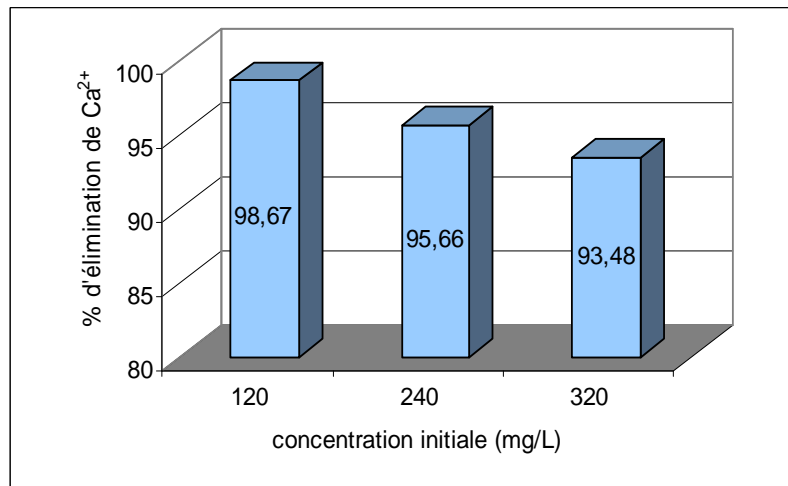


Figure III.9 : Influence de la concentration initiale, pour une masse de 0.7 g/L de résine (Amberlite IR 120).

Les figures III.8 et III.9 confirment l'étude de l'effet de la concentration initiale, sur l'élimination du calcium, pour une masse de résine différente à celle prise au début.

III.2.5. Modélisation des isothermes d'équilibre

Les processus dans l'échange d'ions étant très proches de ceux intervenant dans l'adsorption, raison pour laquelle ces derniers peuvent être considérés comme un cas particulier, dont les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de type ionique ou covalent.

Comme l'échange d'ions est une adsorption spécifique, on applique les isothermes d'adsorption qui relient la concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/L) et la quantité (q) adsorbée sur la phase solide (mg/g) à température constante. On distingue quatre grands types d'isothermes S, H, L, et C, représentés sur la figure III.10 [49].

- ☞ L'isotherme en S est caractérisée par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance considérée en solution. Elle traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée. L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit.
 - ☞ Les isothermes en L sont caractérisées par une pente qui décroît en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est le résultat d'une affinité relativement haute de la phase solide pour la substance adsorbée, couplée avec une diminution du nombre de sites adsorbants.
- L'augmentation de la concentration du soluté conduit à une diminution de l'adsorption, donc les sites d'adsorption se décroissent. Ceci implique l'intérêt de cette isotherme pour décrire l'adsorption avec des concentrations du soluté très faibles ;
- ☞ La courbe H est une version extrême de la courbe L (cas particulier de l'isotherme L), traduisant une très grande affinité de la phase solide pour la substance adsorbée.
 - ☞ La courbe C (linéaire) est caractérisée par une pente constante quelque soit la concentration de l'espèce considérée jusqu'au maximum d'adsorption. Ce type d'isotherme peut être produit, soit par une répartition constante de la substance entre les régions interfaciale et externe, soit par une croissance proportionnelle du nombre de sites adsorbants avec la concentration de l'adsorbat.

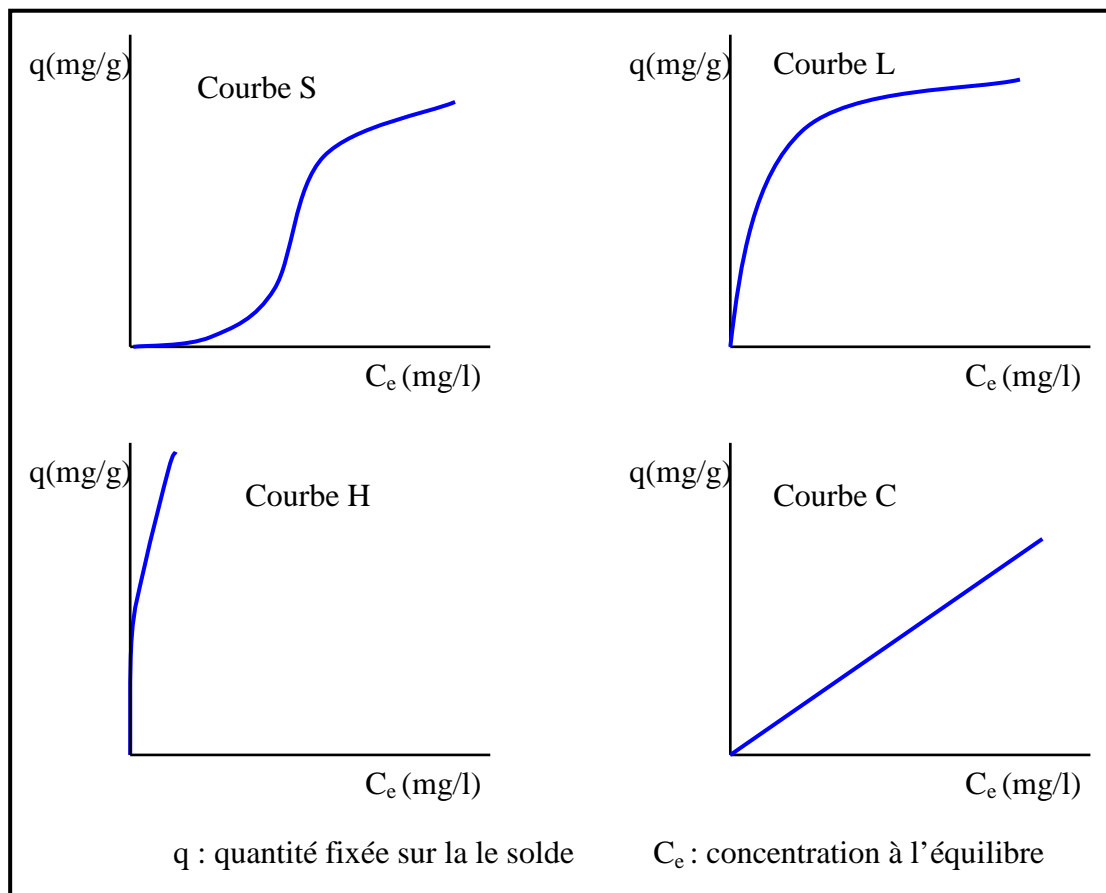


Figure III.10 : Représentation des différents types d'isotherme.

La forme de l'isotherme d'adsorption est une caractéristique importante, car elle fournit des informations quant au mécanisme d'adsorption mis en jeu [50].

Plusieurs équations d'isothermes sont utilisées pour reproduire les données expérimentales, et afin de caractériser l'échange du calcium par les résines échangeuses d'ions, des représentations mathématiques de type Langmuir ou Freundlich ont été utilisées [51].

Les modèles de Langmuir (1918) et Freundlich (1926) sont deux isothermes communément utilisées pour décrire les relations d'équilibre d'échange d'ions entre l'état solide et la phase liquide [52].

III.2.5.1. Isotherme de type Langmuir

Développé à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption de gaz sur les solides. L'équation de Langmuir est largement utilisée pour les systèmes diphasiques liquide-solide. La description mathématique des réactions d'adsorption à l'interface eau/particule selon Langmuir repose sur les principes de la loi d'action de masse à l'équilibre et de la conservation de la matière. Leur combinaison conduit à l'équation classique non linéaire de l'isotherme de Langmuir donnant la concentration de l'élément adsorbé par unité de masse de solide.

Ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà fixées sur les sites voisins.

L'équation de Langmuir est de la forme :

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{III.8})$$

C_e : concentration du soluté (calcium) dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté fixée par unité de masse de la résine (mg/g)

b : constante d'équilibre thermodynamique de l'adsorption pour un couple (L/S)

q_0 : capacité maximale d'adsorption de soluté par unité de masse de la résine (mg/g)

Le modèle de Langmuir peut être représenté sous la forme linéaire suivante [53] et [54].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0} C_e + \frac{1}{q_0 b} \quad (\text{III.9})$$

III.2.5.2. Isotherme de type Freundlich

Le modèle de Freundlich est peut être le plus largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Ici l'affinité (l'énergie de liaison) est supposée décroître exponentiellement avec l'augmentation

de la saturation de la surface, supposition peut être plus proche de la réalité que le modèle précédent.

Le modèle décrit par Freundlich en 1926 est de la forme [55] :

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (\text{III.10})$$

Avec :

q_e : quantité de soluté fixée par unité de masse de la résine à l'équilibre (mg/g)

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

k_f : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide pour le produit

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour le solide.

Une linéarisation de l'équation III.10 sous forme logarithmique, permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{III.11})$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log k_f$.

Selon la valeur de $1/n$, les allures des isothermes qui ont été définies auparavant différent ; ainsi on distingue :

- $1/n = 1 \leftrightarrow$ l'isotherme linéaire de type C ;
- $1/n > 1 \leftrightarrow$ l'isotherme concave de type S ;
- $1/n < 1 \leftrightarrow$ l'isotherme convexe de type L ;
- $1/n \ll 1 \leftrightarrow$ l'isotherme de type H.

III.2.5.3. Isothermes expérimentales obtenues

Les isothermes sont déterminées à partir des résultats expérimentaux obtenus à une température constante. Pour ce faire, on introduit une masse de résine de 0,3 g dans un volume de solution à différentes concentrations en calcium, et après un temps de contact suffisant pour avoir l'équilibre, on mesure la concentration résiduelle du calcium. Connaissant la concentration initiale de la solution en calcium, ceci permet de calculer la quantité échangée (q_e) à l'équilibre par la formule III.12.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{III.12})$$

q_e : quantité échangée par la résine à l'équilibre (mg/g).

C_0 : concentration initiale de la phase liquide (mg/L).

C_e : concentration d'équilibre de la phase liquide (mg/L).

V : volume de la solution (L).

m : masse de la résine (g).

III.2.5.3.1. Modèle de Langmuir

Pour le modèle de Langmuir, on trace : $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e . Si la courbe obtenue est une droite, on peut confirmer que le modèle de Langmuir est vérifié. L'ordonnée à l'origine qui égale à $\frac{1}{q_0 b}$ permet de déterminer la valeur de la constante b.

Les représentations de l'isotherme de Langmuir pour les deux résines sont données par les figures III.11 et III.12.

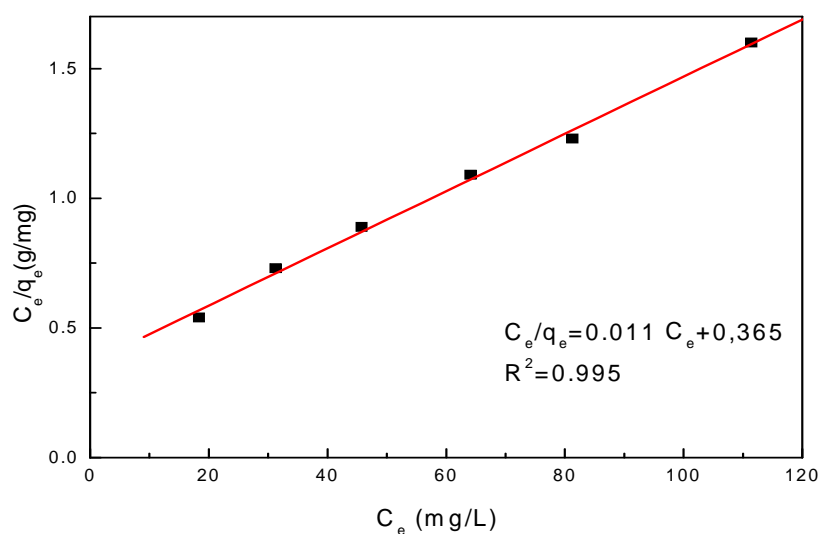


Figure III.11 : Isotherme de Langmuir pour la résine Puresoft C 107.

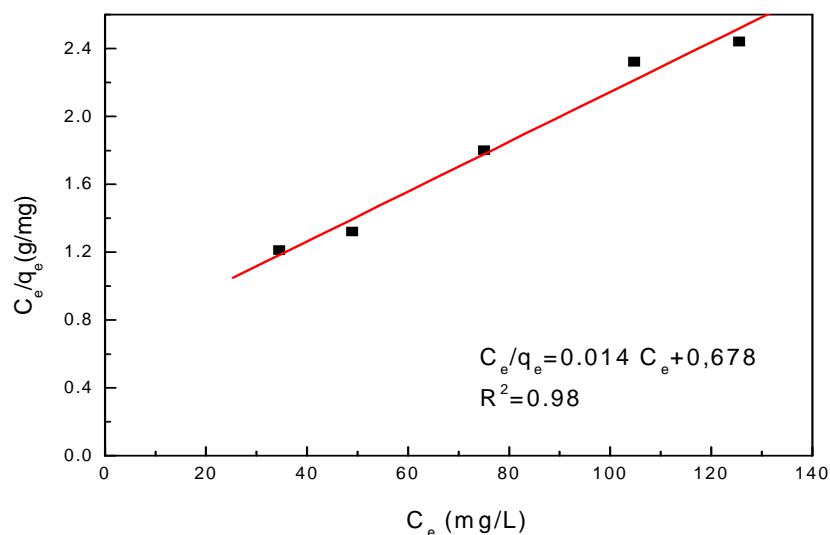


Figure III.12 : Isotherme de Langmuir pour la résine Amberlite IR 120.

D'après les résultats obtenus (Figures III.13 et III.14), on remarque que le modèle de Langmuir est bien vérifié et décrit correctement les données expérimentales pour les deux résines Puresoft C 107 et Amberlite IR 120 avec un coefficient de corrélation proche de l'unité, le modèle est convenable. Ceci implique une homogénéité des sites d'échange et que les interactions latérales entre les particules fixées sur la résine n'existent pas.

III.2.5.3.2. Modèle de Freundlich

Pour le modèle de Freundlich, on trace $\text{Log}q_e$ en fonction de $\text{Log}C_e$. Si l'allure obtenue est une droite, on dit que l'isotherme de Freundlich est vérifiée. La pente de cette droite donne la valeur de $\frac{1}{n}$, et l'ordonnée à l'origine $\text{Log}k_f$ détermine la constante k_f .

Les figures III.13 et III.14 donnent la représentation de l'isotherme de Freundlich pour les deux résines.

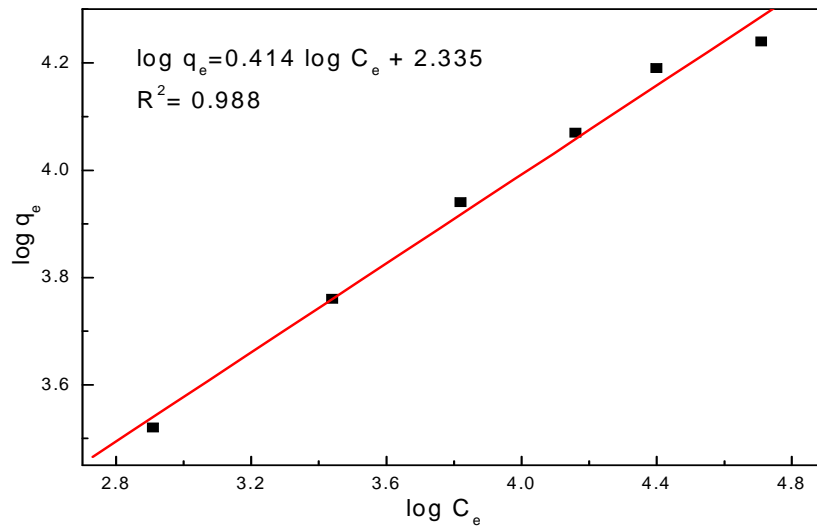


Figure III.13 : Représentation de l'isotherme de Freundlich (Puresoft C 107).

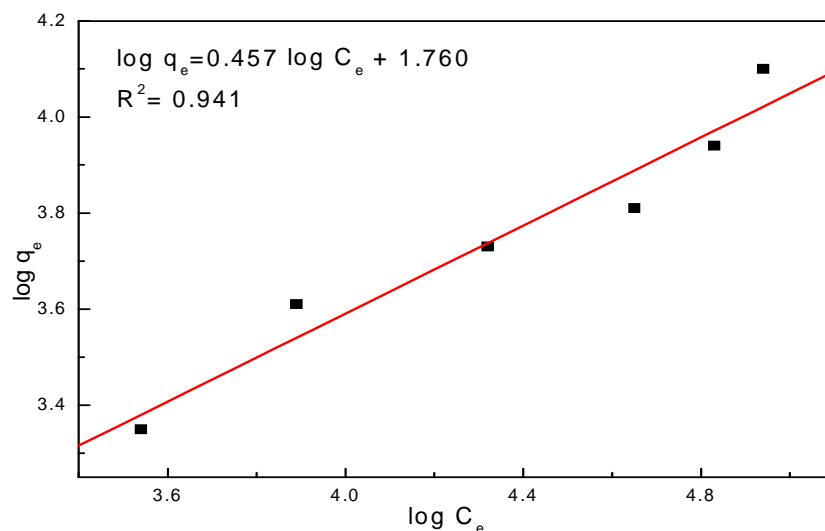


Figure III.14 : Représentation de l'isotherme de Freundlich (Amberlite IR 120).

A partir des résultats obtenus, on constaté que l'isotherme de Freundlich pour Ca^{2+} correspondent à une meilleure corrélation dans le cas de la résine Puresoft C 107 pour les conditions expérimentales de ce travail. Par contre pour la résine Amberlite IR 120, le modèle n'est pas bien vérifié.

Les constantes d'adsorption calculées à partir de l'ajustement des données expérimentales d'échange d'ions par les formes linéaires e Langmuir et Freundlich sont données dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres expérimentaux de Langmuir et Freundlich.

	Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich		
	b	Coefficient de corrélation (R^2)	$\frac{1}{n}$	k_f	Coefficient de corrélation (R^2)
Puresoft C 107	0,0301	0,995	0,414	10,329	0,988
Amberlite IR 120	0,0216	0,98	0,457	5,812	0,94

Le tableau III.3 révèle une bonne corrélation des données expérimentales avec les deux formes linéarisées de Langmuir et Freundlich pour la résine Puresoft C 107 avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,98. Pour la résine Amberlite IR 120, nos résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir.

III.2.6. Modèles cinétiques

La cinétique d'échange décrit le taux de fixation des ions calcium sur les résines échangeuses d'ions et celui-ci contrôle le temps de l'équilibre [56].

Le mécanisme d'échange d'ions qui se produit entre les particules de la résine et l'ion en solution se fait en cinq étapes :

- (1) La diffusion des ions (Ca^{2+}) à travers la phase liquide pour atteindre les particules de la résine. Ce déplacement dépend aussi bien de la taille de la particule que de l'agitation qui règne dans la solution, mais il est généralement rapide [57].
- (2) La diffusion de l'ions hydraté à travers le film entourant la particule de la résine, et traverse son pore depuis la surface extérieure du grain vers les sites actifs [58].
- (3) La réaction chimique impliquant l'échange d'ions et qui représente l'étape principale car à ce niveau, l'ion calcium se fixe sur la résine et l'ion sodium quitte son site [59].
- (4) La diffusion intragranulaire de l'ion Na^+ .
- (5) La diffusion de l'ion Na^+ dans la phase liquide.

La cinétique chimique a pour objet d'étudier la vitesse de la réaction, de proposer des mécanismes, donc de définir des chemins réactionnels. La cinétique détermine des relations algébriques entre la concentration du soluté et le temps. Pour établir les règles de cinétique empirique, nous utilisons les données expérimentales obtenues lors de l'étude de l'effet du temps de contact.

Les résultats de cinétique de fixation de calcium par les deux résines, sont analysés par des modèles cinétiques, en utilisant le premier ordre, et le second ordre, qui sont largement utilisés dans l'adsorption et le processus d'échange d'ions [56] et [60].

III.2.6.1. Réaction du premier ordre

La cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren selon la relation III.13 [51].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{III.13})$$

Après intégration et application des conditions aux limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'expression de la réaction du premier ordre peut être décrite par l'équation III.14 [61].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{III.14})$$

k_1 : Constante de vitesse (min^{-1})

q_t : La quantité du calcium fixée au temps t (mg/g)

q_e : La quantité du calcium à l'équilibre (mg/g)

III.2.6.2. Réaction du second ordre

La cinétique du second ordre peut être exprimé par l'équation III.15 [62] [63].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.15})$$

L'intégration de l'équation (III.15) et compte fait que $q = 0$ quand $t = 0$ et que $q_t = q_t$ quand $t = t$, l'expression de la réaction du second ordre peut être écrite comme [64] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.16})$$

k_2 : Constante de vitesse (g/mg.min)

q_t : La quantité du calcium fixée au temps t (mg/g)

q_e : La quantité du calcium à l'équilibre (mg/g)

III.2.6.3. Résultats des modèles cinétiques

Pour vérifier le modèle cinétique qui convient, on trace pour la réaction d'ordre 1, $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps et on vérifie sa linéarité. Pour la réaction d'ordre deux, on trace $\frac{t}{q_e}$ en fonction du temps, et on vérifie aussi sa linéarité.

Les résultats obtenus pour l'ordre 1 sont représentés sur les figures III.15 et III.16 pour les deux types de résines. Les figures III.17 et III.18 représentent les résultats obtenus pour la réaction d'ordre 2.

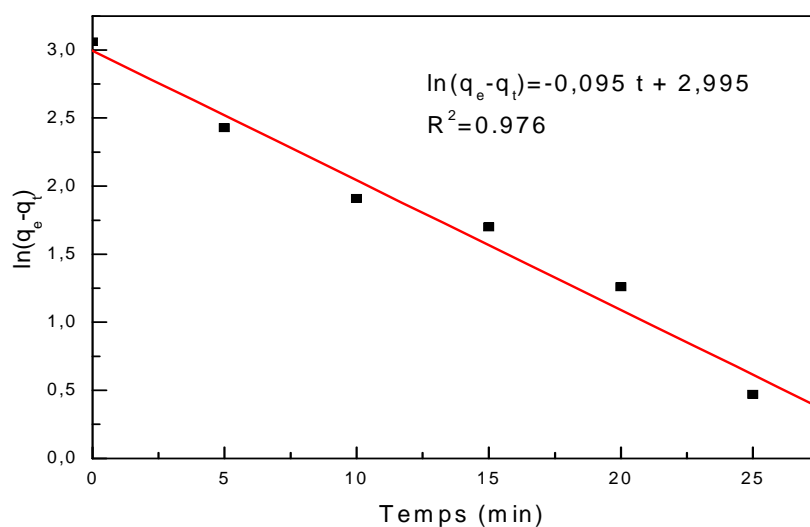


Figure III.15 : Cinétique d'ordre 1 (Puresoft C107).

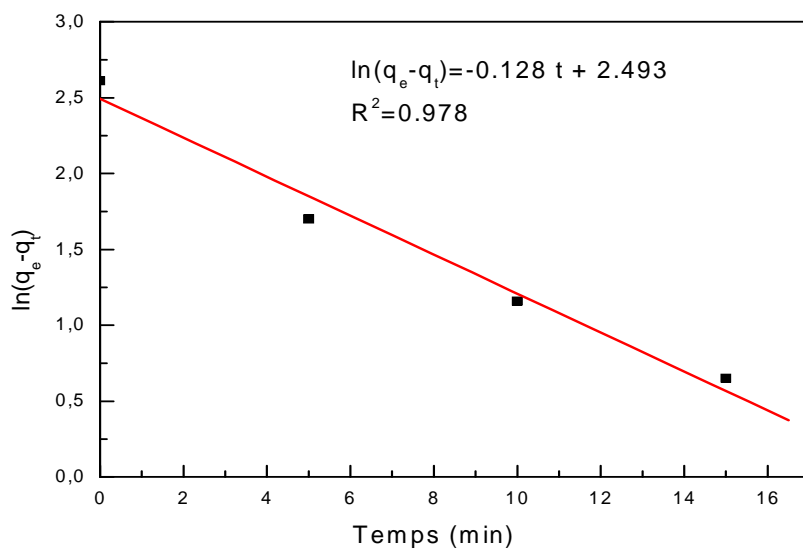


Figure III.16 : Cinétique d'ordre 1 (Amberlite IR 120).

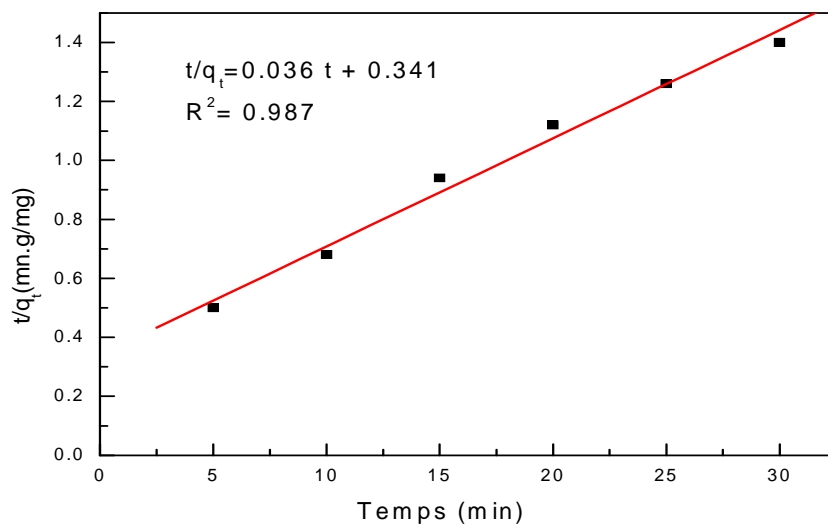


Figure III.17 : Cinitique d'ordre 2 (Puresoft C107).

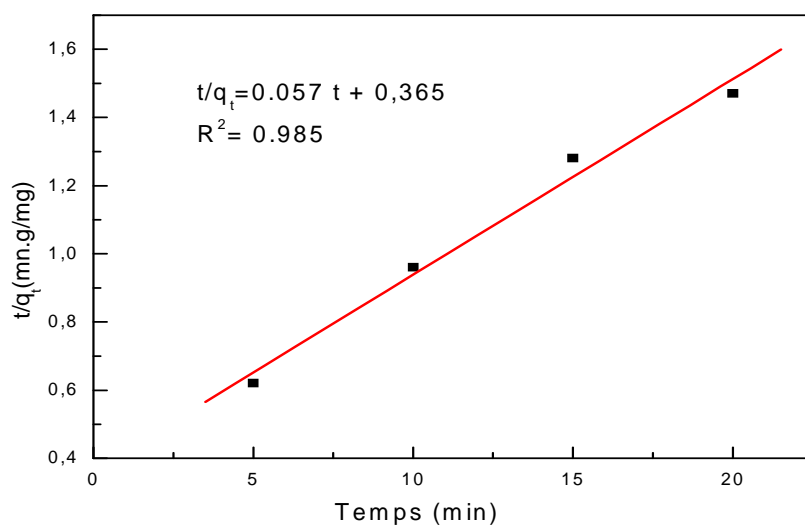


Figure III.18 : Cinétique d'ordre 2 (Amberlite IR 120).

A partir des résultats obtenus, pour les modèles du premier et second ordre, les paramètres de ces derniers sont donnés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres expérimentaux du premier et du second ordre.

Résine	premier ordre			second ordre		
	q_e (mg/g)	k_1	R^2	q_e (mg/g)	k_2	R^2
Puresoft C 107	19,985	0.952	0.976	27,777	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,987
Amberlite IR 120	12,097	0.128	0.978	17,543	$8,9 \cdot 10^{-3}$	0.985

Les valeurs des coefficients de régression de la cinétique d'ordre 2 sont relativement élevées par rapport à la cinétique d'ordre 1.

Le tracé $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps donne une bonne linéarité pour les deux résines, comme l'indique les figures III.15 et III.16 confirmant l'applicabilité du second ordre. Ce qui ne ramène à adopter ce dernier modèle.

III.3. Etude dynamique

Au cours de l'étude dynamique, en utilisant les deux résines (puresoft C 107 et Amberlite IR 120), on a suivi l'évolution de la concentration du calcium dans l'eau traitée en fonction du temps d'écoulement à différents débits et pour trois concentration initiales en calcium. On a aussi étudié l'influence de la hauteur de la résine en déterminant le temps d'épuisement pour chaque résine.

III.3.1. Evolution de la concentration du calcium en fonction du temps

On a suivi l'influence de la concentration du calcium en fonction du temps dans la solution traitée pour différentes concentrations initiales en calcium (120, 240, 320 mg/L) et pour différents débits (5, 10, 15 mL/min). Les figures III.19, III.20 et III.21 représentent la variation de la concentration du calcium en fonction du temps pour la résine puresoft C107, et les figures III. 22, III. 23 et III.24 représentent la variation de la concentration du calcium en fonction du temps pour la résine Amberlite IR 120.

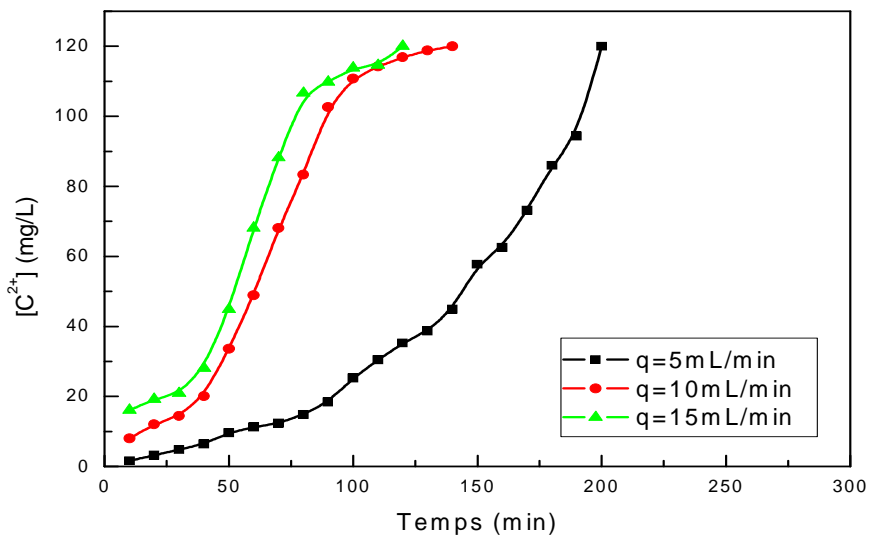


Figure III.19 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine puresoft C107, C₀=120mg/L).

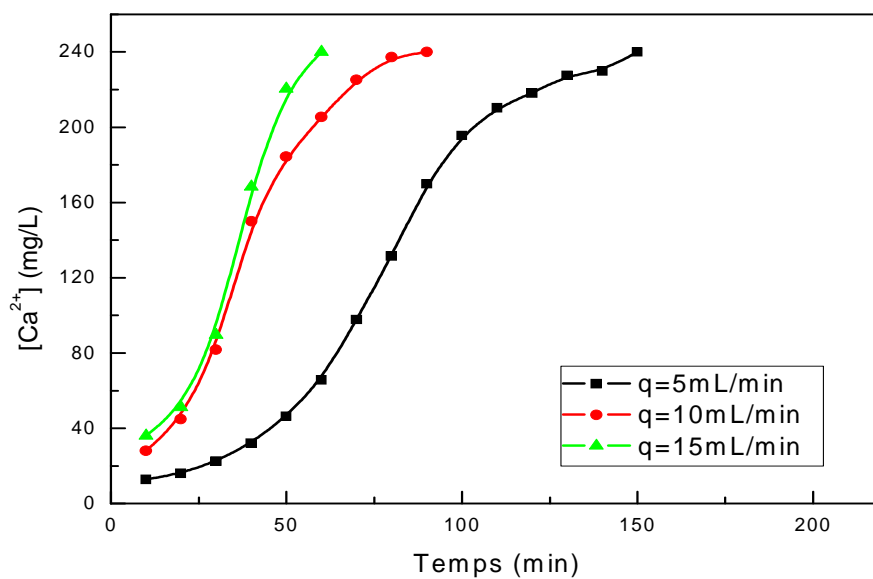


Figure III.20 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine puresoft C107, C₀ = 240 mg/L).

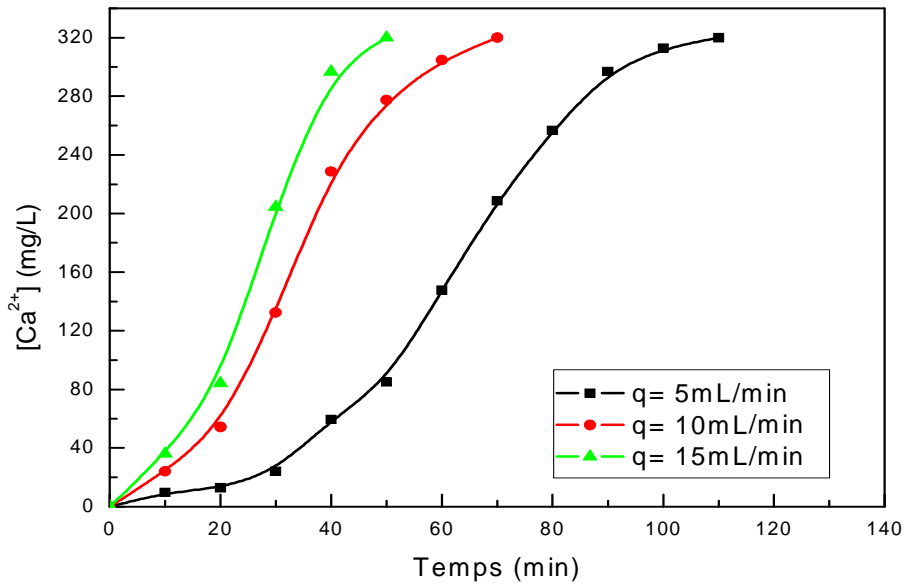


Figure III.21 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine puresoft C107, $C_0 = 320$ mg/L).

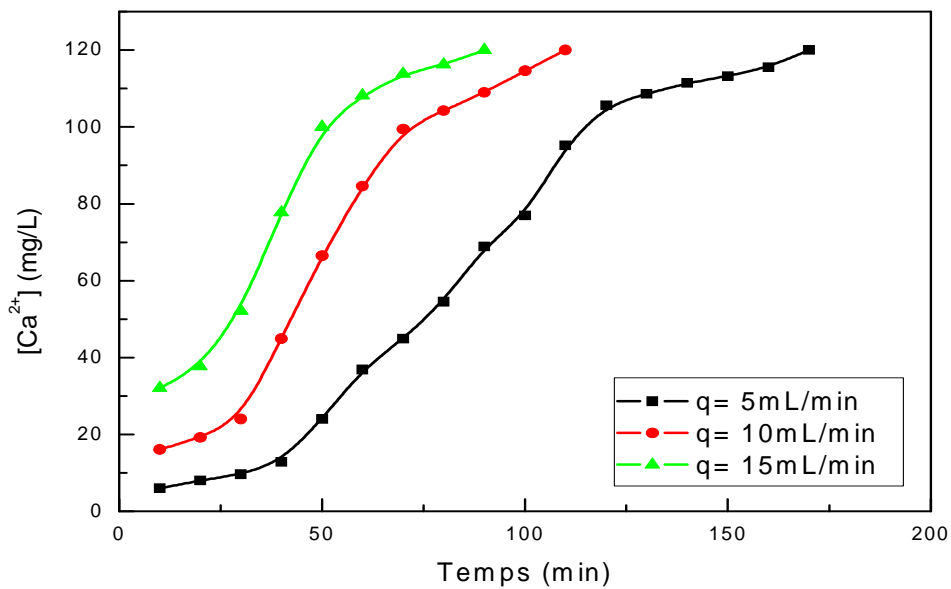


Figure III.22 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine Amberlite IR120, $C_0 = 120$ mg/L).

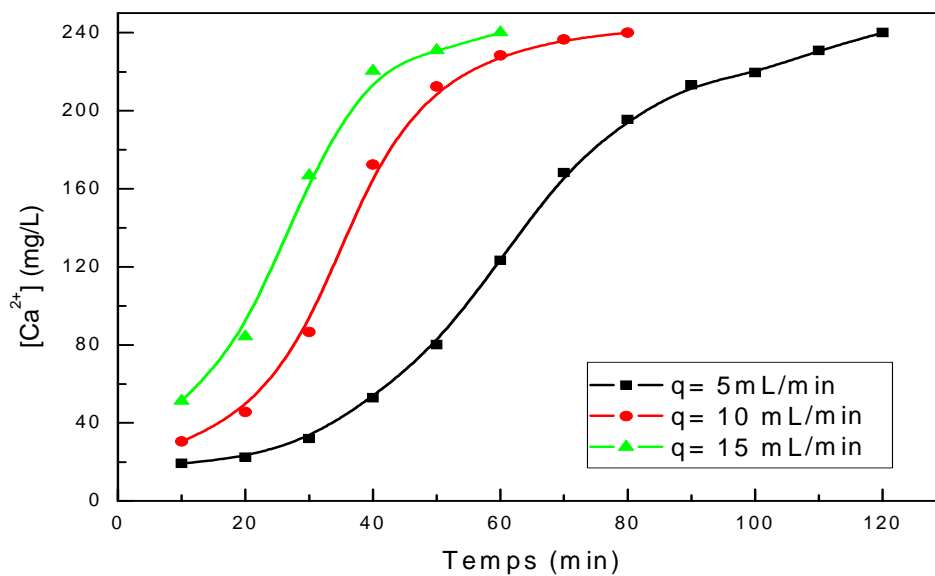


Figure III.23 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine Amberlite IR120, $C_0 = 240$ mg/L).

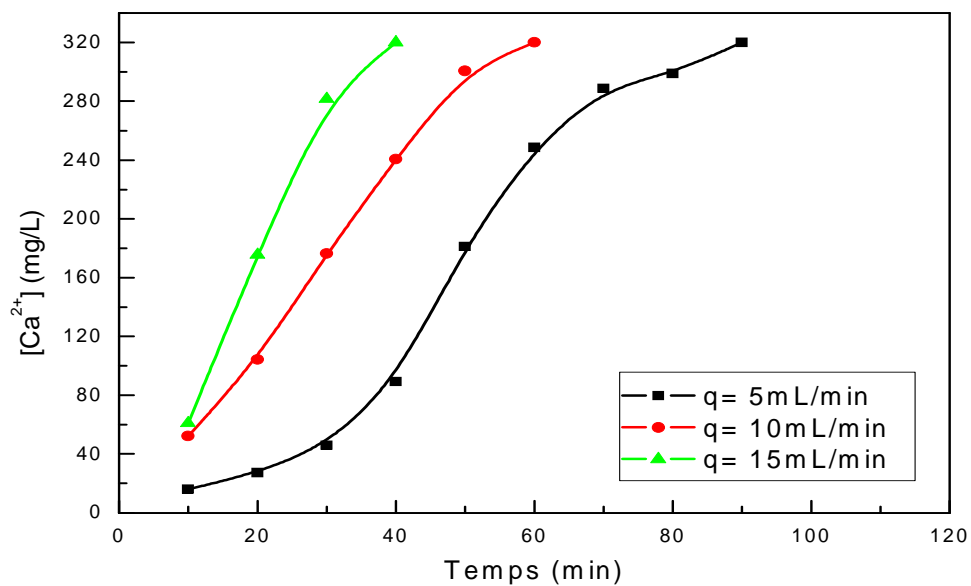


Figure III.24 : Variation de la concentration du calcium en fonction du temps (Résine Amberlite IR120, $C_0 = 320$ mg/L).

Les résultats obtenus font apparaître une évolution identique consistant en une élimination du calcium presque totale durant les premières minutes de fonctionnement; après on constate une augmentation progressive de la concentration en calcium jusqu'à atteindre la concentration d'entrée, la résine est alors épuisée c'est-à-dire tout les ions sodium (Na^+) de la résine sont échangés par des ions de calcium (Ca^{2+}). on en déduit donc, le temps d'épuisement de la résine.

Les tableaux III.5 et III.6 donnent la variation du temps d'épuisement en fonction du débit et de la concentration initiales en Ca^{2+} .

Tableau III.5 : Variation du temps d'épuisement en fonction du débit et de la concentration initiales en Ca^{2+} (Puresoft C 107).

C_0 (mg/L) q (mL/ min)	120	240	320
5	200 min	150 min	110 min
10	140 min	80 min	70 min
15	120 min	60 min	50 min

Tableau III.6 : Variation du temps d'épuisement en fonction du débit et de la concentration initiales en Ca^{2+} (Amberlite IR 120).

C_0 (mg/L) q (mL/ min)	120	240	320
5	170 min	120 min	90 min
10	110 min	80 min	60 min
15	90 min	60 min	40 min

III.3.2. Influence du débit sur temps d'épuisement des résines

Les figure III.25 et III.26 représentent la variation du temps d'épuisement en fonction du débit à différentes concentration initiale en calcium.

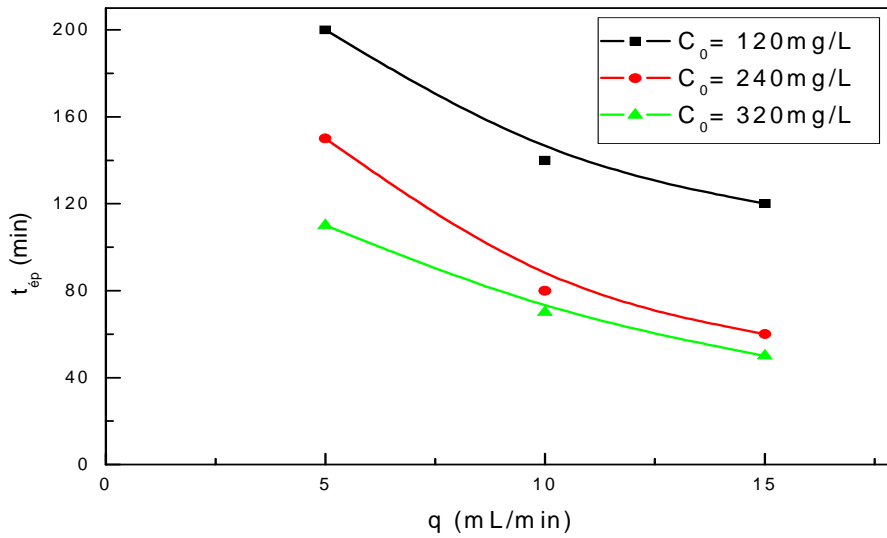


Figure III.25 : Variation du temps d'épuisement en fonction du débit (Puresoft C 107).

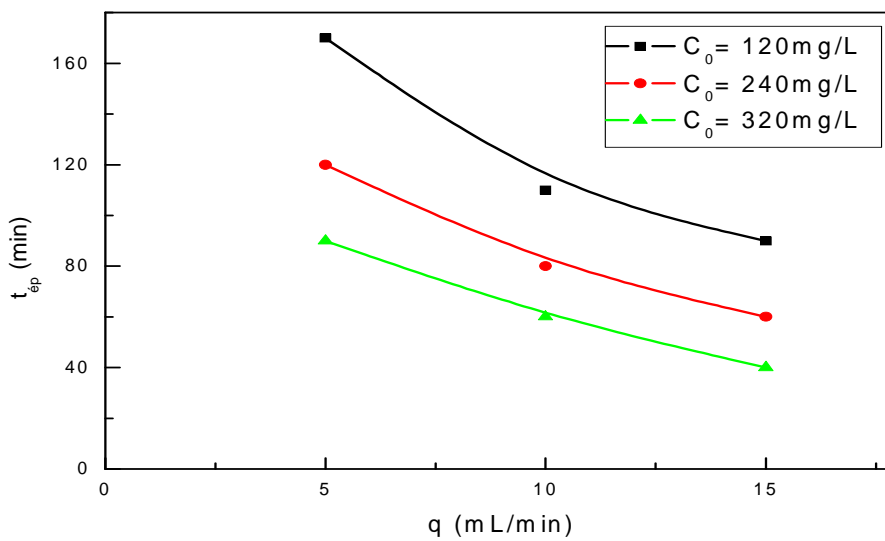


Figure III.26 : Variation du temps d'épuisement en fonction du débit (Amberlite IR 120)

D'après les résultats obtenus, on remarque que le temps d'épuisement des résines diminue avec le débit et celui de la résine Puresoft C 107 est légèrement supérieur à celui de la résine Amberlite IR 120. Par exemple à la concentration initiale du calcium 120 mg/L et pour un débit 5 mL/min, il est de 200 minutes pour la résine Puresoft C 107 et de 170 minutes pour la résine Amberlite IR 120, ce qui nous amène à conclure que l'efficacité de la résine Puresoft C 107 est légèrement supérieure à celle de la résine Amberlite IR 120.

III.3.3. Influence de la concentration initiale sur temps d'épuisement des résines

Les figure III.27 et III.28 représentent la variation du temps d'épuisement en fonction de la concentration initiale en calcium à différents débit.

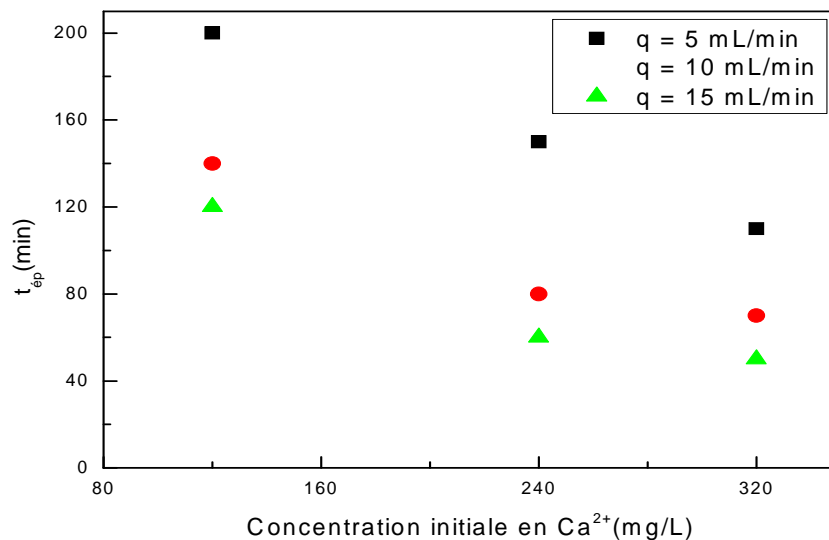


Figure III.27 : Variation du temps d'épuisement en fonction de la concentration initiale en Ca^{2+} (Puresoft C 107).

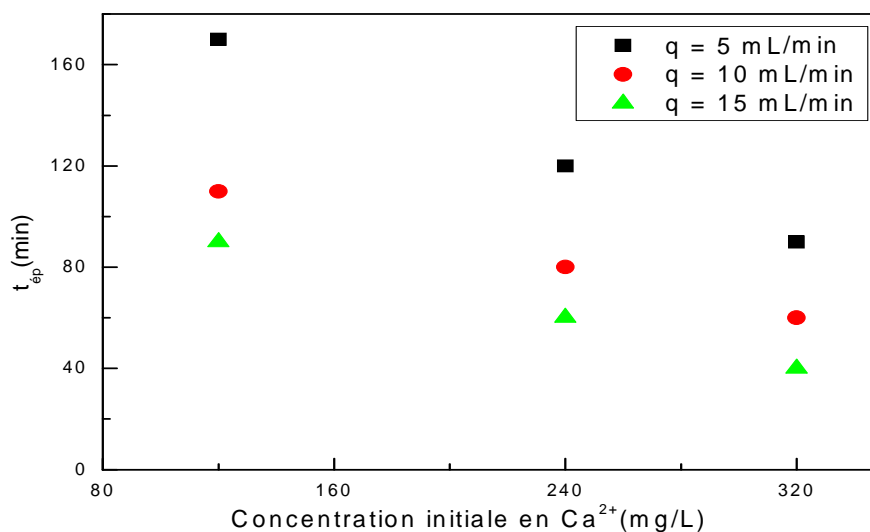


Figure III.28 : Variation du temps d'épuisement en fonction de la concentration initiale en Ca^{2+} (Amberlite IR 120).

On remarque que le temps d'épuisement des résines (Puresoft C 107 et Amberlite IR 120) diminue avec la concentration initiale en Ca^{2+} , car l'augmentation de cette dernière conduit à un nombre d'ions de calcium plus élevé, ce qui permet d'occuper plus vite les sites d'échange des résines disponibles.

III.3.4. Influence de la hauteur du lit de la résine

L'influence de la hauteur du lit de la résine sur le phénomène d'échange d'ions, a été étudiée en faisant varier la hauteur de la résine et en fixant la concentration initiale du calcium à 240 mg/L et le débit de la solution à 10 mL/min. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.7 : Evolution du temps d'épuisement en fonction de la hauteur de la résine.

Résines \ Hauteur (cm)	3	6	9
Puresoft C 107	90 min	130 min	160 min
Amberlite IR 120	70 min	110 min	140 min

Le graphe obtenu à partir de ces résultats (Figure III.29) montre que le temps d'épuisement augmente avec la hauteur du lit de résine et donc au volume de résine.

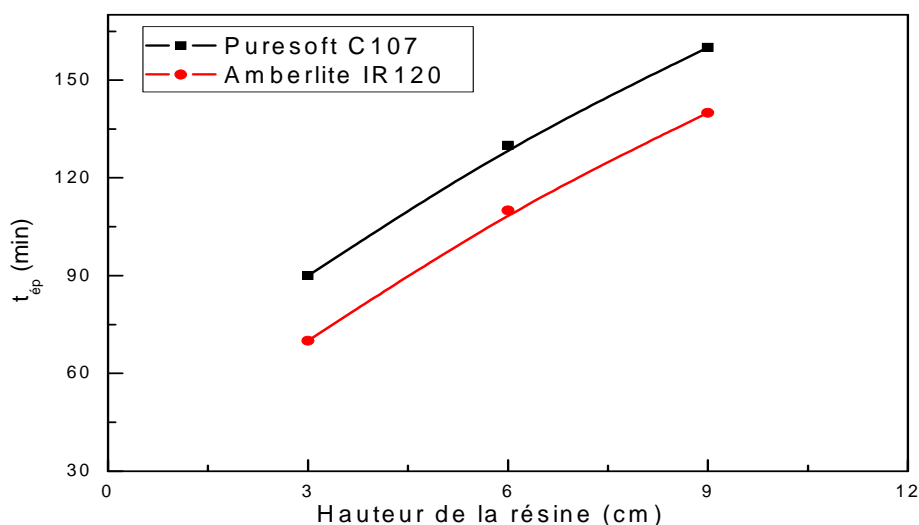


Figure III.29 : Variation du temps d'épuisement en fonction de la hauteur de la résine

On conclut que l'augmentation de la hauteur (volume) de la résine conduit à l'augmentation du temps d'épuisement. Ce résultat est logique, car l'augmentation de la hauteur de la résine fait augmenter la quantité des sites actifs d'échange de la résines ce qui demande un temps plus important pour occuper ces nouveaux sites.

II.3.4. Variation de la concentration du calcium et du sodium en fonction du temps

On a suivi l'évolution des concentration du calcium et du sodium en fonction du temps à une concentration initiale du calcium de 120 mg/L et à un débit de 10 mL/min. Le résultat obtenu est représenté sur les figures III.30 et III.31.

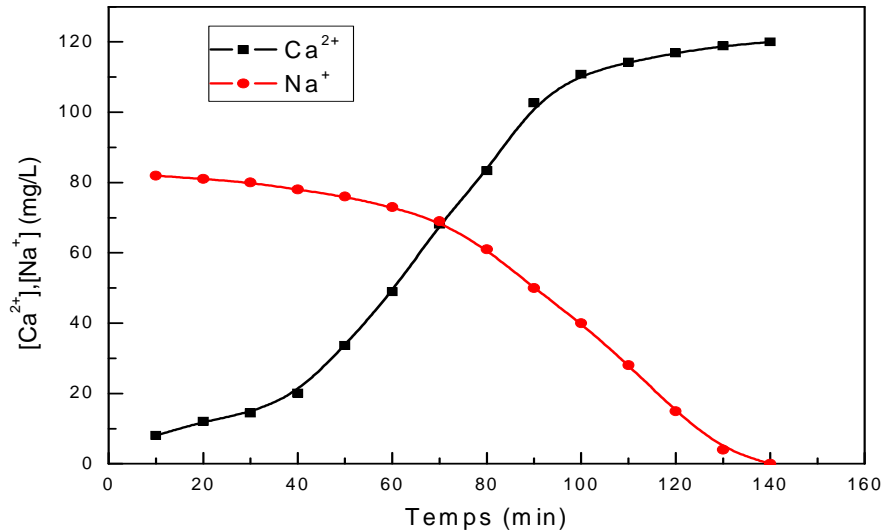


Figure III.30 : Variation de la concentration du calcium et du sodium en fonction du temps pour Puresoft C 107

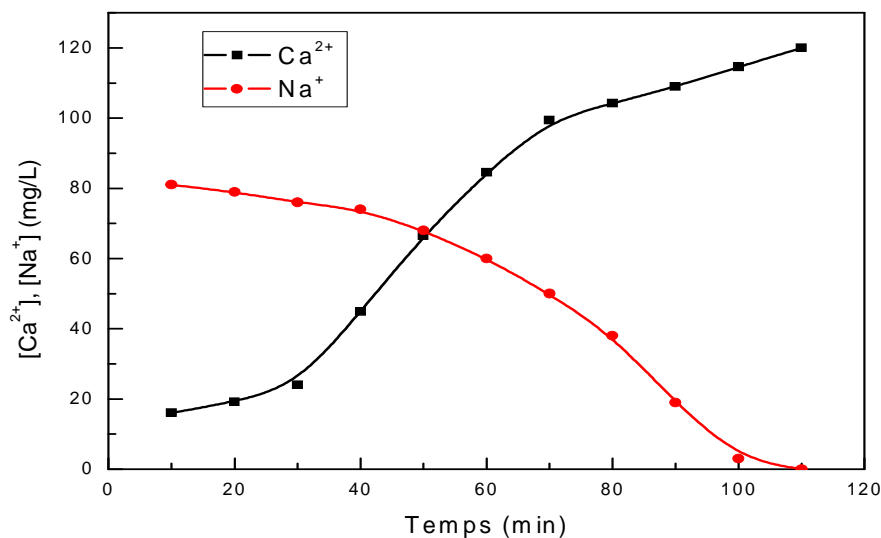


Figure III.31 : Variation de la concentration du calcium et du sodium en fonction du temps pour Amberlite IR 120

D'après les résultats obtenus, on remarque que la concentration résiduelle du calcium augmente avec le temps dans la solution traitée, car la capacité de la résine diminue avec le temps jusqu'à la saturation de la résine. Par contre la concentration du sodium, dans le premier

temps était élevée ; puis, elle commence à diminuer jusqu'à qu'elle devenue nulle, car au début, la résine se trouve à sa capacité initiale, et au cours de l'échange $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, les sites actifs diminuent avec le temps ce qui se traduit par la diminution de la concentration des ions sodium libérés dans la solution traitée.

III.3.5. Etude des résultats expérimentaux en continu

Comme toutes les opérations unitaires, l'échange d'ions est un processus, dont les performances sont affectées par un certain nombre de paramètres, y compris la capacité d'adsorption de la résine à l'équilibre et le taux de transfert de masse.

La prédiction de la performance de la colonne implique généralement la résolution des dérivés partielles des équations non linéaires pour décrire le comportement d'une colonne de résine.

Dans la plupart des cas, l'équation III.17 est utilisée [65].

$$\text{Ln} \frac{C}{C_0 - C} = KC_0 \left(t - \frac{C_e m}{C_0 q} \right) \quad (\text{III.17})$$

Où :

C : la concentration du soluté dans la solution au temps t.

C_0 : la concentration du soluté dans la solution d'entrée.

K : la constante de la vitesse de fixation de l'ion M sur la résine.

q : le débit

t : le temps

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre.

Dans cette équation, la partie droite est une fonction linéaire du temps, et de ce fait, elle est la même que la fonction logistique simplifiée suivante:

$$\text{Ln} \frac{C}{C_0 - C} = K(t - \tau) \quad (\text{III.18})$$

Les deux paramètres (K et τ) dans l'équation III.18 peuvent être facilement estimés à partir de la pente (K) et les intercepter en traçant $\ln(C / (C_0 - C))$ en fonction du temps. Les figures III.32 et III.33 montrent les tracés des droites pour diverses concentrations de Ca^{2+} , alors que les paramètres estimés pour les deux résines : Puresoft C 107 et Amberlite IR-120 pour les différentes concentrations en calcium sont données dans les tableau III.6, III.7. En utilisant les paramètres estimés, les courbes de percée pour différentes concentrations initiales et des débits pourraient être prévus pour le Ca^{2+} .

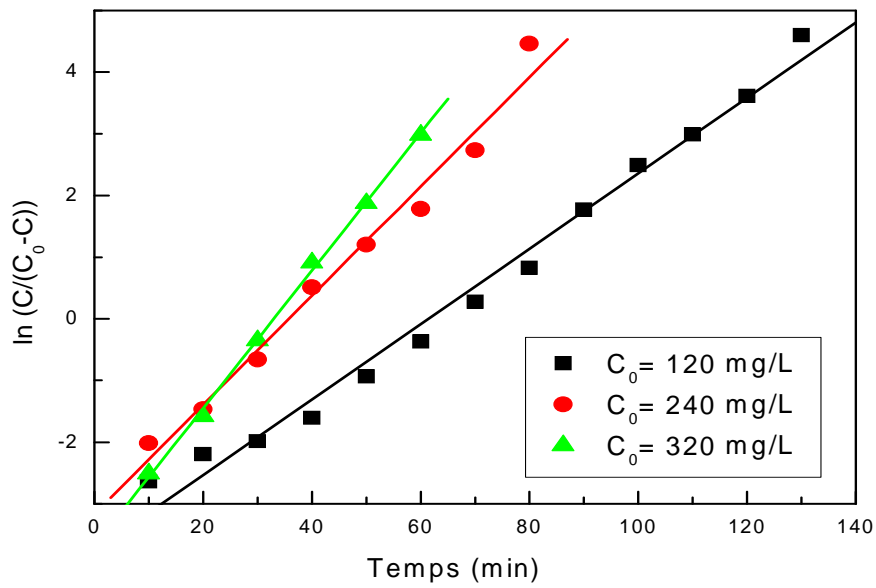


Figure III.32 : Représentation de $\ln(C / (C_0-C))$ en fonction du temps pour le Ca^{2+} par échange sur la résine Pursoft C 107. ($q = 10$ ml/min, $H = 3$ cm).

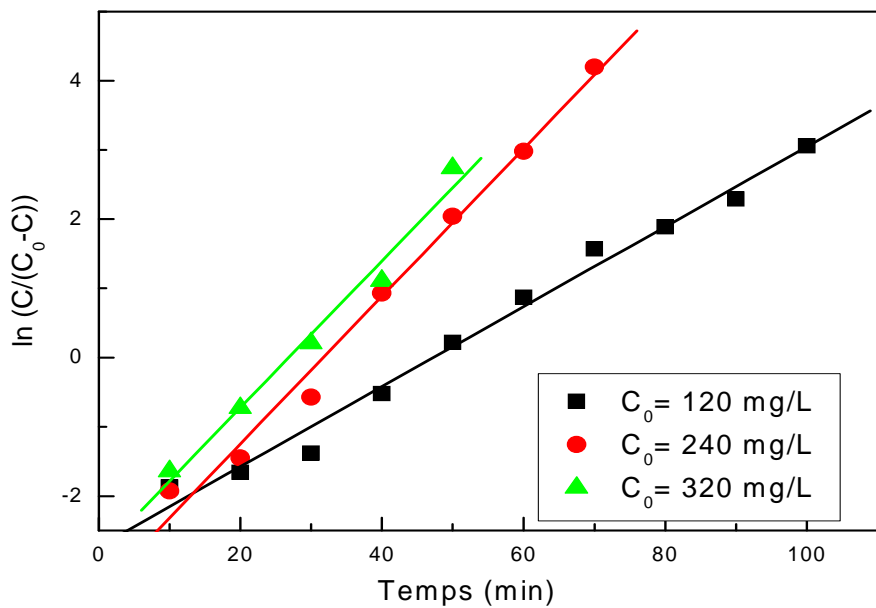


Figure III.33 : Représentation de $\ln(C / (C_0-C))$ en fonction du temps pour le Ca^{2+} par échange sur la résine Amberlite IR 120. ($q = 10$ mL/min, $H = 3$ cm).

Tableau III.8 : les paramètres de l'équation (III.18), pour la résine Puresoft C 107.

Débit (ml/min)	Concentration initiale (mg/L)	K (min ⁻¹)	τ (min)
5	120	0,027	150,832
	240	0,050	74,468
	320	0,079	59,393
10	120	0,061	61,606
	240	0,0885	35,997
	320	0,111	33,028
15	120	0,057	52,182
	240	0,107	30,554
	320	0,154	24,967

Tableau III.9 : les paramètres de l'équation (III.18), pour la résine Amberlite IR 120.

Débit (ml/min)	Concentration initiale (mg/L)	K (min ⁻¹)	τ (min)
5	120	0,044	81,748
	240	0,059	57,658
	320	0,086	46,903
10	120	0,0577	47,296
	240	0,107	31,707
	320	0,106	26,811
15	120	0,069	29,188
	240	0,121	22,479
	320	0,172	18,585

III.3.6. Courbe de percée

Lors des expériences en colonne de résine, on a abouti à une étape de saturation.

Il est communément admis dans une étude à ce terme de réaliser une courbe montrant les caractéristiques de l'effluent en fonction de paramètres tels que le temps de fonctionnement ou le volume de l'effluent traité [66]. Cette courbe est dite : Courbe de saturation ou courbe de percée (Figure III.34).

La courbe de percée représente la variation de la concentration relative C/C_0 en fonction du temps; le temps zéro correspondant à l'instant précis où la phase d'échange est initiée. Elles sont mesurées jusqu'à atteindre des valeurs de (C/C_0) proches de l'unité.

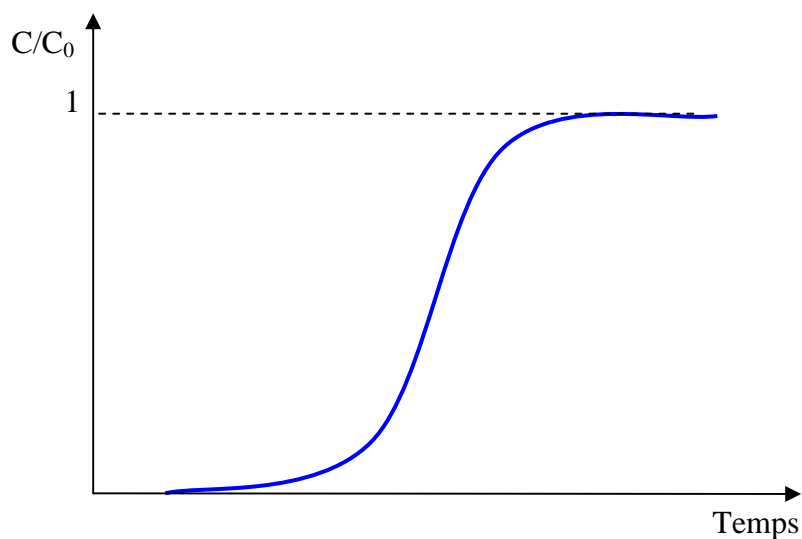


Figure III.34 : courbe de percée

L'allure de cette courbe dépend de la cinétique d'échange entre le liquide et l'échangeur d'ions [67].

Une fois la courbe de percée obtenue, on peut déterminer les paramètres qui nous renseignent sur le fonctionnement du lit de la résine.

III.3.5.1. Influence du débit sur la courbe de percée

Pour voir l'influence du débit sur la courbe de percée, on trace C/C_0 en fonction du temps à différents débits (5, 10 et 15 mL/min),

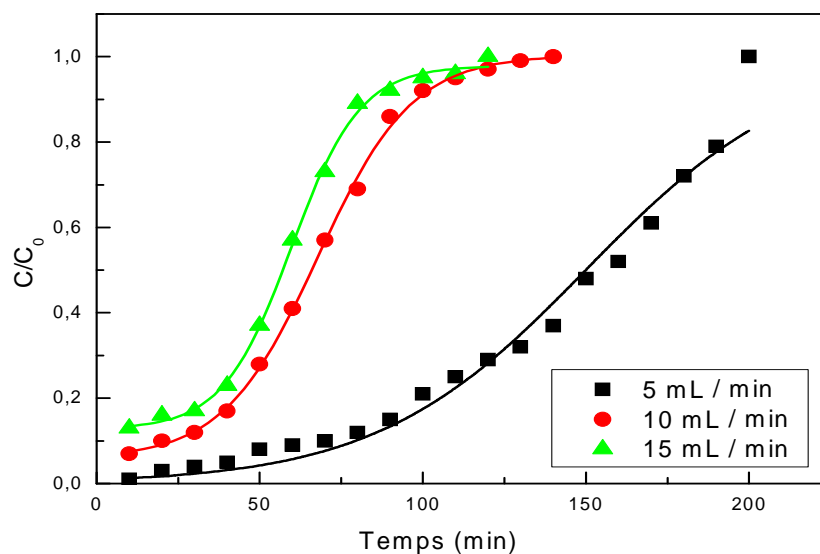


Figure III.35 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0=120$ mg/L (Puresoft C 107).

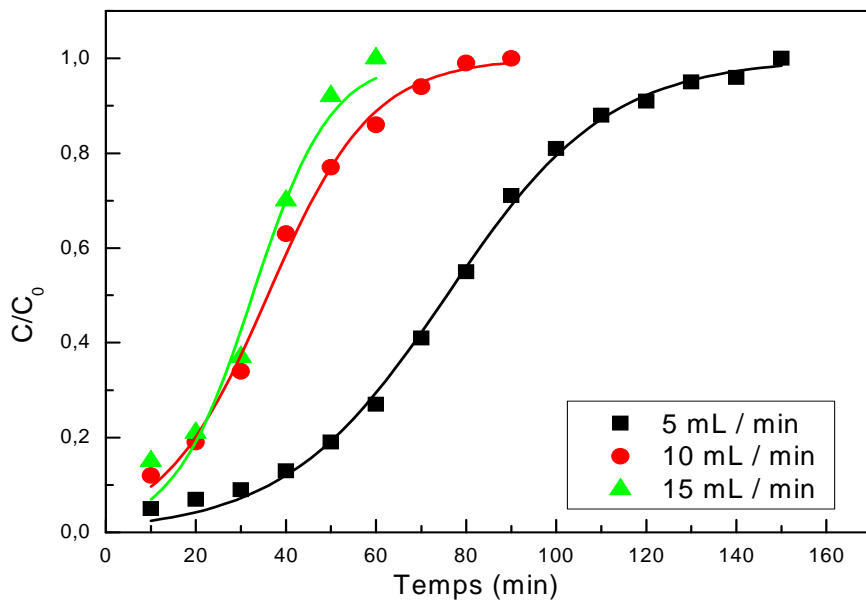


Figure III.36 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0=240$ mg/L (Puresoft C 107).

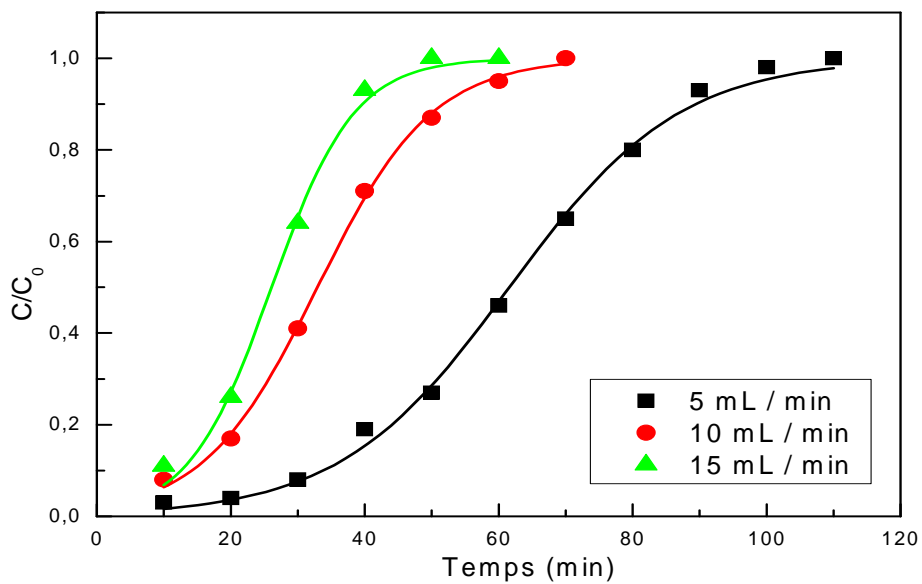


Figure III.37 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0=320$ mg/L (Puresoft C 107).

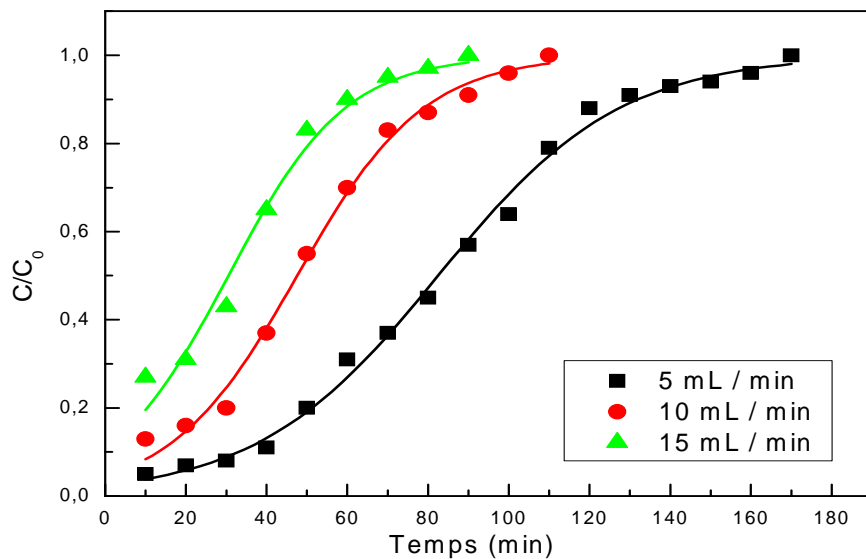


Figure III.38 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0=120$ mg/L (Amberlite IR 120).

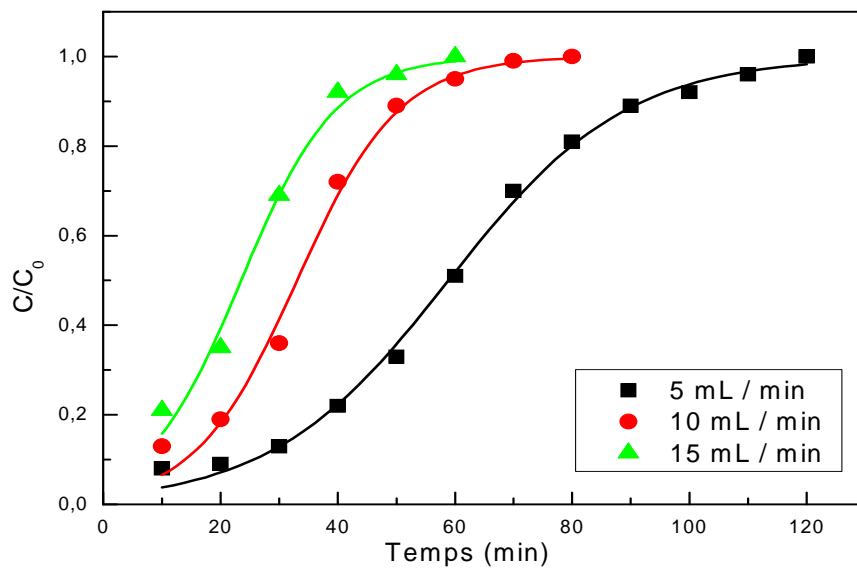


Figure III.39 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0= 240$ mg/L (Amberlite IR 120).

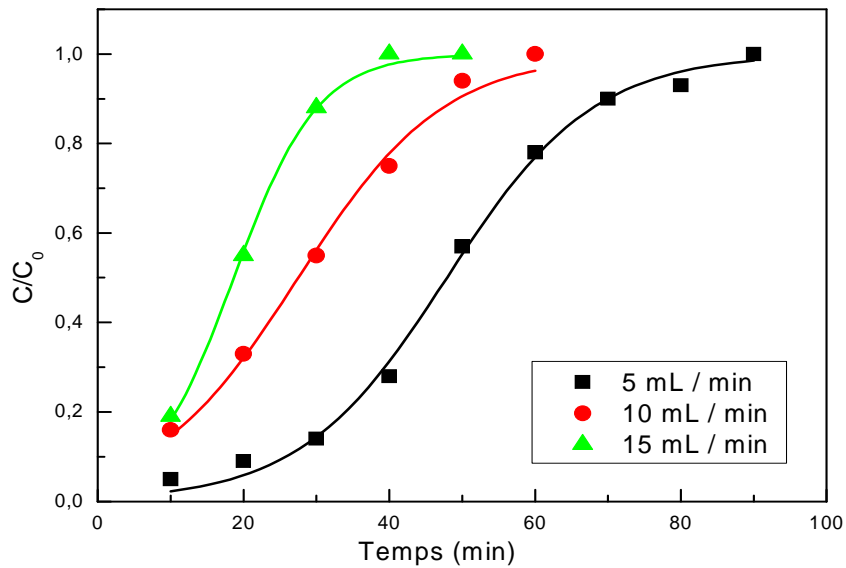


Figure III.40 : Courbe de percée à différents débits pour $C_0=320$ mg/L (Amberlite IR 120)

Par comparaison des résultats obtenus, on remarque une similitude entre les courbes de percée pour des traitements d'échange d'ions effectués sur un lit fixe de résine d'échange de cations acide fort en polystyrène réticulé avec du DVB. Elles ont des allures semblables, commencent à des valeurs proches de zéro et sont symétriques par rapport au point d'inflexion.

III.3.5.2. Influence de la concentration initiale sur la courbe de percée

Les figures III.41 et III.42 montrent l'influence de la concentration initiale en calcium sur la courbe de percée.

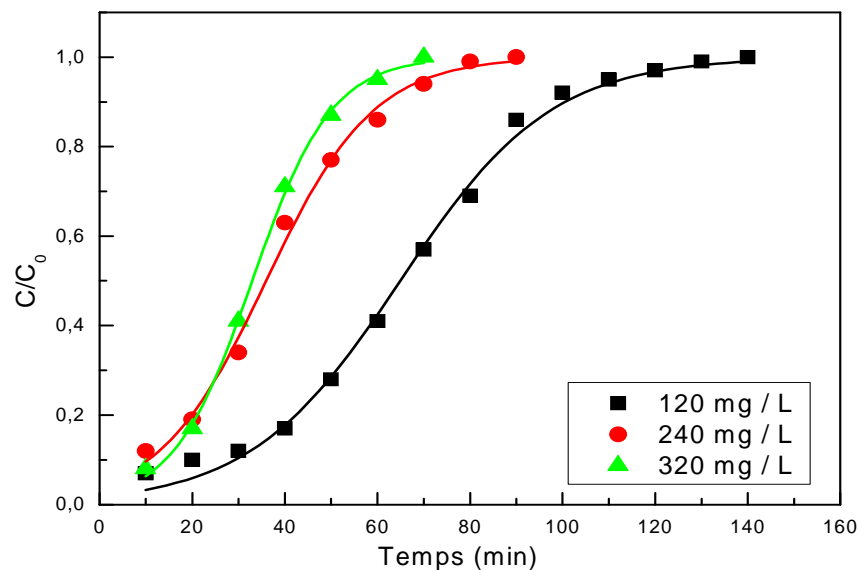


Figure III.41 : Courbe de percée à différentes concentrations pour $q = 10$ mL / min (Puresoft C 107).

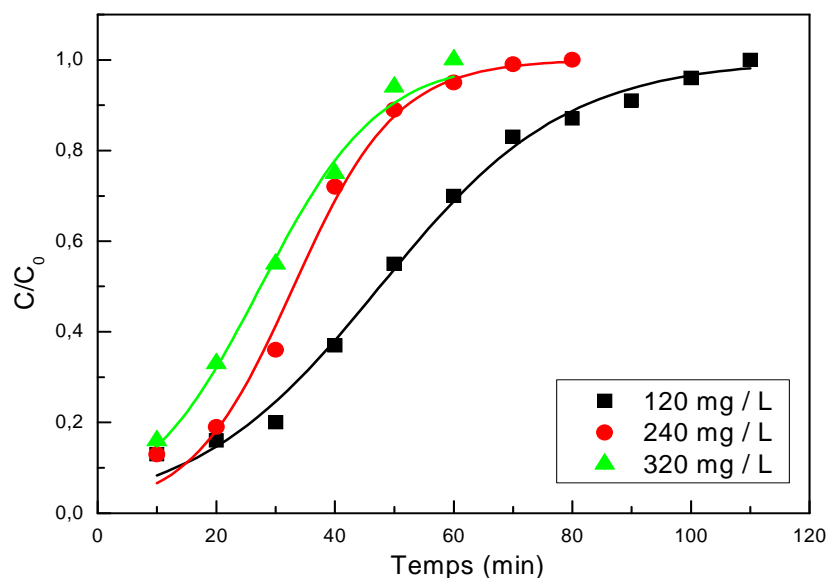


Figure III.42 : Courbe de percée à différentes concentrations pour $q = 10 \text{ mL / min}$ (Amberlite IR 120)

Les courbes de percée à différentes concentrations en calcium, indiquent que les concentrations de Ca^{2+} en sortie de la colonne augmentent rapidement, après ils se stabilisent.

D'après les résultats obtenus, nous permet déduire que :

- ☞ les courbes de percée de l'ion calcium sont identiques, et caractérisées par une étape de saturation de la résine ;
- ☞ les courbes de percée sont mesurées jusqu'à atteindre des valeurs de la concentration relative (C/C_0) proches de l'unité ;
- ☞ les courbes de percée ont des allures semblables, elles commencent à des valeurs proches de zéro et elles sont symétriques par rapport au point d'inflexion.

Conclusion générale



Conclusion générale

Les eaux provenant de terrains calcaires et surtout de terrains gypseux peuvent avoir des duretés élevées et doivent être traitées avant utilisation, car elles sont susceptibles de déposer de grandes quantités de carbonate de calcium (entartrage) ou de désactiver les lessives et savons par formation de complexes avec les ions calcium, bouchage de canalisations, diminution des échanges thermiques dans le cas des chaudières, formation de dépôts sur les appareils ménagers, grippage des dispositifs d'arrêt (robinets, vannes)...

La dureté de l'eau est calculée en mesurant la quantité d'ions de plusieurs cations présents dans l'eau, le calcium (Ca^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}) étant généralement les plus abondants.

Comme le calcium est un des ions les plus abondants, il devient donc un bon indicateur de la dureté de l'eau. C'est pourquoi, nous avons limité notre travail à l'élimination du calcium d'une eau synthétique.

Face à la dureté de l'eau, l'échange d'ions représente une réelle possibilité de traitement. L'efficacité de ce dernier dépend des équilibres et des cinétiques d'échange. Dans ce cadre, l'objectif principal de cette recherche a été : élaborer un protocole d'acquisition des paramètres d'équilibre et de cinétique d'échange.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier deux types de procédés d'échange d'ions : en discontinu et en continu, en utilisant deux résines échangeuses de cation (Amberlite IR 120) couramment utilisées dans le traitement de l'eau dure, et la résine Puresoft C 107, qui n'a fait l'objet d'aucune étude antérieure.

Le traitement en discontinu a consisté en une étude de variation des différents paramètres (vitesse d'agitation, temps de contact, la concentration initiale, la masse de la résine...) qui influencent le phénomène d'échange d'ions.

Dans le traitement en continu, nous avons étudié l'influence du débit d'alimentation, de la concentration initiale et de la hauteur du lit de la résine sur la cinétique d'échange de cations.

A la lumière des résultats obtenus lors de cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✎ Cette étude de l'échange cationique entre une solution synthétique de calcium et les deux résines utilisées a confirmé des résultats obtenus antérieurement par d'autres auteurs ; concernant l'influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'échange, la quantité de calcium éliminée de la solution traitée augmente avec la vitesse d'agitation, dans une gamme allant de 250 à 1250 tr/min.
- ✎ Un temps de contact de 30 min pour Puresoft C 107 et 20 min pour Amberlite IR 120 est suffisant pour avoir un taux d'élimination élevé et atteindre l'équilibre.
- ✎ le pourcentage d'élimination du calcium diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution à traiter.
- ✎ Nous avons enregistré que le taux de fixation de la résine est proportionnel à sa masse, et inversement proportionnel à la concentration initiale.

- ✎ L'équilibre dans le système échangeur d'ions / ion calcium dans la solution, à été décrit par les isothermes de Freundlich et de Langmuir pour la résine Puresoft C 107 et par l'isotherme de Langmuir pour la résine Amberlite IR 120.
- ✎ La cinétique d'échange d'ions de calcium par les deux résines est une réaction qui peut être adopter par le modèle cinétique du second ordre.

Donc, la cinétique de fixation du calcium par les deux résines la plus rapide est favorisée par :

- Les vitesses d'agitations les plus élevées ;
- Les grandes masses ;
- Les solutions les moins concentrées ;
- Un temps d'équilibre rapide.

La deuxième partie concernant l'étude en continu, a montré que le temps d'épuisement diminue avec l'augmentation du débit et de la concentration initiale en calcium, et celui de la résine Puresoft C 107 est légèrement supérieur à celui de la résine Amberlite IR 120 ; il est aussi proportionnel à la hauteur du lit de résine.

Pour décrire le phénomène d'échange d'ions en régime dynamique, un modèle théorique a été adopté pour représenter nos résultats expérimentaux. Ces derniers montrent une bonne concordance avec ce modèle.

On peut dire que les résines considérées dans cette étude ont montré une bonne capacité d'élimination du calcium de l'eau, d'où leur application dans le traitement d'une eau dure (eau riche en calcium).

Cette présente étude donne lieu à différents axes de recherche, qui contribuent à la mise en œuvre du phénomène d'échange d'ions :

- ✧ Etude des autres paramètres influençant le phénomène d'échange d'ions (pH, la température,...) ;
- ✧ Optimisation des paramètres influençant la régénération des résines (le débit, la concentration de régénérant,...) ;
- ✧ Modélisation des résultats expérimentaux obtenus, lors de l'étude dynamique, en appliquant d'autres modèles.

Bibliographie



Bibliographie

- [1] B. Dahmani, C. Bithrel, Déminéralisation des eaux saumâtres de Brédéah dans la région du bassin hydrographique Oranie-Chott-Chergui, *Desalination* 137 (2001) 297-309.
- [2] S. M. Oussedik, Déminéralisation de l'eau saumâtre du forage Albiien « Ain Sahara » pour l'alimentation en eau potable de la ville de Touggourt, *Desalination* 137 (2000) 103-111.
- [3] S. Ghizellaouia, J. Lédionb, S. Ghizellaouic, A. Chibania, Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré, *Desalination* 166 (2004) 315-327.
- [4] Article rédigé par Rudolf Herbers sur la dureté de l'eau tiré du site web : www.Anticaro.com.
- [5] Memento, technique de l'eau, tome 1, 9^{ème} Edition, dégrément, France, (1989) 261-274.
- [6] A. Saadati, C. Larchet, B. Auclair, Adoucissement des eaux calciques par change d'ions transmembranaire a travers des membranes homogenes obtenues par greffage radiochimique, (1994) 1473-1478.
- [7] A. Bannoud, Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration, *Desalination* 137 (2001) 133-139.
- [8] P. Gabrielli, G. Maurin, H. Francy-Chausson, P. Thery, T. T. M. Tran, M. Tlili, Electrochemical water softening : principle and application, *Desalination* 201 (2006) 150-163.
- [9] Décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles (4 janvier 1989), les normes françaises. Tiré du site Web <http://aida.ineris.fr/index.htm>
- [10] G. Olive, Chimie Industrielle, Tome 2, 3^{ème} Edition, Ecole industrielle et commerciale de la ville de Namur, (2005), p 7-10, 61-62.
- [11] C. N. Sawyer, P. L. McCarty, Chemistry for sanitary engineers, 2^{ème} edition, McGraw-Hill Series in Sanitary Science and Water Resources Engineering, McGraw-Hill, Toronto (1967).
- [12] S. De Fulvio, L. Olori, Definitions and classification of naturally soft and naturally hard waters, Proceedings of the European Scientific Colloquium, Luxembourg, (1975).
- [13] J. E. Biesecker, J. R. George, Stream quality in Appalachia as related to coal-mine drainage, Burgess Publishing Company, Minneapolis, MN (1972).
- [14] S.A. Aquawal, La qualité de l'eau de distribution, Rapport scientifique, Wallon (2006), 22-23.
- [15] C. E. Boyd, Water quality an introduction, Kluwer Academic Publishers, London, (2000) 123-126.
- [16] A. Bannoud, Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration, *Desalination* 137 (2001) 133-139.
- [17] publications de l'institut française du pétrole, Les traitement des eaux dans l'industrie pétrolière, Editions Technip, Paris, (1972) 103-122.
- [18] site Web <http://www.emse.fr>
- [19] J. Brisset, A. Addou, M. Draoui, D. Moussa, F. Abdelmalek, Chimie Analytique en Solution Principes et Applications, Éditions TEC & DOC, paris, (2005).
- [20] M. Amara, Matériaux échangeurs d'ions, sélectivité et spécificité : application à la séparation des ions, Thèse de doctorat, USTHB, Alger (2003).
- [21] M. Rumeau, les échangeurs d'ions dans le traitement des eaux et la récupération des résidus, TS. M. L'eau (1977).
- [22] F. de Dardel, Techniques de l'Ingénieur, Échange d'ions - Principes de base, J 2 783 (1998).

- [23] A. Guyot, synthesis and structure of polymer support, New York, (1981).
- [24] P. Mouchet, Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes, G 1 171.
- [25] P. Mafart, E. Béliard, Génie industriel alimentaire, Techniques séparatives, Tome 2, 2^{ème} édition, Lavoisier, Paris, (2004) 215-244.
- [26] Site Webe <http://pravarini.free.fr/>
- [27] C. E. Harland. Ion exchange: Theory and practice, (1995).
- [28] L. Sigg, W. Stumm. PH. Behra, Chimie des milieux aquatiques. Masson : Paris. (1992) p 567.
- [29] H. Viallis-Terrisse, Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins, Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2000).
- [30] K. Konan, Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2006).
- [31] B. Tremillon, Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gautier, Villars, Paris, (1965).
- [32] B. Sackmann, E. Neher, Patch clamp techniques for studying ionic channels in excitable membranes, Annu. Rev. Physiol. 455 (1984).
- [33] D.C. Honeyfield, J.A. Froseth, Effects of dietary sodium and chloride on growth, efficiency of feed utilization, plasma electrolytes and plasma basic amino acids in young pigs. J. Nutr. 115 (1985).
- [34] V. MECUM, Traitement d'eau destinée à la consommation, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, (1987) 105-111.
- [35] M. Chabani , A. Amrane, A. Bensmaili, Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin, J. Chemical Engineering 125 (2006) 111–117.
- [36] T.V. Arden, F. Derdel, Opérations chimiques unitaires : échanges d'ions, Ed. Gauthier, Vilard, (1965).
- [37] J. Rodier, Analyse de l'eau, 8^{ème} édition, Dunod, Paris (2005).
- [38] M. Amadou Dia, S. M. Lo, M. Pontié, H. Bagan, C. K. Diawara, M. Rumeau. Étude de faisabilité d'un nouveau procédé d'adoucissement des eaux par échange d'ions à usage domestique. C. R. Chimie 9 (2006) 1260–1267.
- [39] I. Ghodbanea, L. Nouria, O. Hamdaoui, M. Chihaa, Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, J. of Hazardous Materials (2008) 148-158.
- [40] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili, Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin, (2006) 560,567.
- [41] I. Ghodbanea, O. Hamdaoui, Removal of mercury(II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials (2008).
- [42] A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Altun, G.Arslan, Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin, J. of Colloid and Interface Science 282 (2005) 20–25.
- [43] B.H. Hameed, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 204–212.
- [44] A. Meenaa, K. Kadirvelu, G.K. Mishraa, C. Rajagopal, P.N. Nagar. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 619–625.

- [45] Y. Huang, X. Ma, G. Liang, Y. Yan, S. Wang, Adsorption behavior of Cr(VI) on organic-modified rectorite, *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 187–193.
- [46] S. Kocaoba, Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals, *J. of Hazardous Materials* 147 (2007) 488–496.
- [47] E. Pehlivan, T. Altun, Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80, *J. of Hazardous Materials* 140 (2007) 299–307.
- [48] S. Rengaraj, Y. Kyeong-Ho, M. Seung-Hyeon, *J. Hazard. Mater. B* 87 (2001) 273.
- [49] M. Kankou, Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve senegal en mauritanie – Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides, These de Doctorat, Limoges (2004).
- [50] R. Calvet. Adsorption of organic chemicals in soils, *Environmental Health Perspectives*, 83, (1980), 145-177.
- [51] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (4)(1898) 1–39.
- [52] K. Tani, T. Ohta, S. Nii, K. Takashi, Copper removal from dilute aqueous solution by extraction with countercurrent multistage column, *J. Chem. Eng. Jpn.* 31 (1998) 394–406.
- [53] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [54] W.J. Weber, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Ed. Wiley. New York. (1972).
- [55] M. O. zacar, I.A. engil, Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater. B*98 (2003) 211–224.
- [56] S. Rengaraj, J. Yeon, Y. Kimb, Y. Jung, Y. Haa, W. Kima, Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis. *J. of Hazardous Materials* 143 (2007) 469–477.
- [57] W.J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, CEBE Doc, paris, 1996, 345-389.
- [58] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels (2007) 639-648.
- [59] A. Izci , F. Bodur, Liquid-phase esterification of acetic acid with isobutanol catalyzed by ion-exchange resins (2007) 1458-1463.
- [60] I. Lee, Y. Kuan, J. Chern, Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 38 (2007) 71–84.
- [61] D. Wen, Y.S. Ho, X. Tang, Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite, *J. Hazard. Mater. B* 133 (2006) 252–256.
- [62] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70 (2) (1998) 115–124.
- [63] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.* 34 (3) (2000) 735–742.
- [64] H. Chen, A. Wang, Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 309–316.
- [65] F. J. Alguacil, M. Alonso, L. J. Lozano, Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling, *Chemosphere* 57 (2004) 789–793.
- [66] W.W. Eckenfelder, *Gestion des eaux usées, urbaines et industrielles*, Tec et doc, Edition lavosier (1982).
- [67] Memento, technique de l'eau, tome 1, 10^{ème} Edition, dégrément, France (1995) 321-341.

Annexe 1



I. Etude en batch

Tableau 1 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du calcium (Résine Puresoft C107).

Vitesse d'agitation (tr/min)	0	250	500	750	1000	1250
Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)	120	76,15	50,11	21,64	9,62	8,81

Tableau 2 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du calcium (Résine Amberlite IR 120).

Vitesse d'agitation (tr/min)	0	250	500	750	1000	1250
Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)	120	84,16	52,9	34,46	20,85	16,83

Tableau 3 : Effet du temps d'agitation sur l'élimination du calcium (Résine puresoft C107).

Temps d'agitation (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)	120	94,97	83,36	80,16	75,35	70,54	66,53	66,53	66,53	66,53

Tableau 4 : Effet du temps d'agitation sur l'élimination du calcium (Résine Amberlite IR120).

Temps d'agitation (min)	0	5	10	15	20	25	30
Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)	120	99,72	93,91	90,77	85,97	85,97	85,97

Tableau 5 : Effet de la concentration initiale, sur l'élimination du calcium, à une masse de 0.3 g/l de résine.

Concentration initiale en Ca^{2+} (mg/l)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)	
	Résine puresoft C107	Résine Amberlite IR120
120	84,72	71,26
160	80,45	69,42
200	77,12	62,48
240	73,28	56,35
280	70,97	55,16
320	65,18	56,51

Tableau 6 : Effet de la masse de la résine (Puresoft C107) sur l'élimination de Ca^{2+} .

Masse de la résine (g/l)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)		
	$C_0 = 120$ mg/l	$C_0 = 240$ mg/l	$C_0 = 320$ mg/l
0	120	240	320
0.1	109,82	234	309,41
1	66,53	174,75	246,09
2	24,85	107,41	176,35
3	18,43	64,13	111,42
4	8,016	21,64	60,12
5	4	13,62	36,07
6	2,4	10,42	16,03
7	0,8	4,81	8,82
8	-	2,4	4,81
9	-	1,6	3,2
10	-	0,8	1,6

Tableau 7 : Effet de la masse de la résine (Amberlite IR 120) sur l'élimination de Ca^{2+} .

Masse de la résine (g/l)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)		
	$C_0 = 120$ mg/l	$C_0 = 240$ mg/l	$C_0 = 320$ mg/l
0	120	240	320
0.1	100,2	224,44	297,39
1	85,77	197,99	280,56
2	50,5	156,31	236,47
3	34,49	117,03	193,18
4	22,44	84,16	154,7
5	12,02	61,72	121,84
6	8,01	32,06	84,16
7	6,41	28,85	60,12
8	4	18,43	45,69
9	2,4	13,62	32,86
10	1,6	10,42	20,84
11	-	8,01	13,62

II. Etude dynamique

Tableau 8 : Evolution de la concentration du calcium en fonction du temps
(Résine puresoft C107, $C_0=120\text{mg/l}$).

Temps (min)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)		
	q = 5 ml/min	q = 10 ml/min	q = 15 ml/min
10	1,6	8,01	16,03
20	3,2	12,02	19,23
30	4,81	14,42	20,84
40	6,41	20,04	28,05
50	9,62	33,66	44,88
60	11,22	48,89	68,13
70	12,32	68,13	88,17
80	14,82	83,36	106,61
90	18,43	102,6	109,81
100	25,25	110,82	113,82
110	30,46	114,23	114,62
120	35,27	116,83	120
130	38,67	118,8	-
140	44,88	120	-
150	57,71	-	-
160	62,52	-	-
170	73,14	-	-
180	85,96	-	-
190	94,38	-	-
200	120	-	-

Tableau 9 : Evolution de la concentration du calcium en fonction du temps
(Résine Puresoft C107, $C_0 = 240 \text{ mg/l}$).

Temps (min)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)		
	q = 5 ml/min	q = 10 ml/min	q = 15 ml/min
10	12,82	28,05	36,07
20	16,03	44,88	51,08
30	22,44	81,76	89,54
40	32,06	150,11	168,32
50	46,49	184,39	220,44
60	65,73	205,35	240
70	97,79	225,24	-

80	131,46	237,27	-
90	169,93	240	-
100	195,59	-	-
110	210,43	-	-
120	218,03	-	-
130	227,65	-	-
140	230	-	-
150	240	-	-

Tableau 10 : Evolution de la concentration du calcium en fonction du temps
(Résine Puresoft C107, $C_0 = 320$ mg/l).

Temps (min)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)		
	q = 5 ml/min	q = 10 ml/min	q = 15 ml/min
0	0	0	0
10	9,62	24,04	36,07
20	12,82	54,5	84,16
30	24,04	132,26	204,4
40	59,31	228,45	296,59
50	84,96	277,35	320
60	147,49	304,6	-
70	208,41	320	-
80	256,5	-	-
90	296,59	-	-
100	312,62	-	-
110	320	-	-

Tableau 11 : Evolution de la concentration du calcium en fonction du temps
(Résine Amberlite IR120, $C_0 = 120$ mg/l).

Temps (min)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)		
	q = 5 ml/min	q = 10 ml/min	q = 15 ml/min
10	6,01	16,03	32,06
20	8,01	19,23	37,67
30	9,61	24,05	52,1
40	12,82	44,88	77,75
50	24,0427	66,53	100,02
60	36,87	84,58	108,2
70	44,88	99,39	113,82

80	54,5	104,21	116,23
90	68,93	109,01	120
100	76,95	114,62	-
110	95,21	120	-
120	105,65	-	-
130	108,6	-	-
140	111,45	-	-
150	113,22	-	-
160	115,54	-	-
170	120	-	-

Tableau 12 : Evolution de la concentration du calcium en fonction du temps
(Résine Amberlite IR120, $C_0=240\text{mg/l}$).

Temps (min)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)		
	q = 5 ml/min	q = 10 ml/min	q = 15 ml/min
10	19,23	30,46	51,3
20	22,44	45,69	84,16
30	32,06	86,57	166,73
40	52,9	172,34	220,44
50	80,16	212,42	230,86
60	123,44	228,45	240
70	168,33	236,47	-
80	195,59	240	-
90	213,22	-	-
100	219,6	-	-
110	230,86	-	-
120	240	-	-

Tableau 13 : Evolution de la concentration du calcium en fonction du temps
(Résine Amberlite IR 120, $C_0 = 320 \text{ mg/l}$).

Temps (min)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)		
	q = 5 ml/min	q = 10 ml/min	q = 15 ml/min
10	16,03	52,1	60,92
20	27,25	104,21	175,36
30	45,89	176,36	281,56
40	89,17	240,48	320
50	181,16	300,6	-
60	248,49	320	-

70	288,57	-	-
80	298,88	-	-
90	320	-	-

Tableau 14 : Variation de la concentration du calcium et du sodium en fonction du temps pour la résine Puresoft C 107.

Temps (min)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)	Concentration résiduelle de Na^{+} (mg/l)
10	8,01	82
20	12,02	81
30	14,42	80
40	20,04	78
50	33,66	76
60	48,89	73
70	68,13	69
80	83,36	61
90	102,6	50
100	110,82	40
110	114,23	28
120	116,83	15
130	118,8	4
140	120	0

Tableau 15 : Variation de la concentration du calcium et du sodium en fonction du temps pour la résine Amberlite IR 120.

Temps (min)	Concentration résiduelle de Ca^{2+} (mg/l)	Concentration résiduelle de Na^{+} (mg/l)
10	16,03	81
20	19,23	79
30	24,05	76
40	44,88	74
50	66,53	68
60	84,58	60
70	99,39	50
80	104,21	38
90	109,01	19
100	114,62	3
110	120	0

Annexe 2



Méthodes de dosage

I. Dosage du calcium

I.1. Principe de dosage du calcium

La concentration du calcium résiduel est déterminée en utilisant la méthode titrimétrique à l'EDTA (sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique).

Le titrage volumétrique c'est une technique d'analyse quantitative qui permet de déterminer la quantité d'une substance nécessaire pour effectuer complètement une réaction chimique donnée. Le titrage consiste à verser à partir d'une burette un volume précis d'une solution dont la concentration est connue dans une solution contenant la substance à doser, de concentration inconnue. La substance contenue dans le titrant réagit de façon continue avec la substance à analyser. Le point atteint quand on a ajouté suffisamment de titrant pour que la totalité de la substance à analyser réagisse est appelé point d'équivalence. On identifie souvent ce point à l'aide du changement de couleur d'un produit chimique appelé indicateur.

I.2. Mode opératoire

On introduit la solution à analyser dans un erlenmeyer et on ajoute 2 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium et 0.2 g environ d'indicateur calcon, l'ensemble est dosé par une solution d'EDTA jusqu'au virage de l'indicateur. La figure I.1 représente le dispositif de dosage.

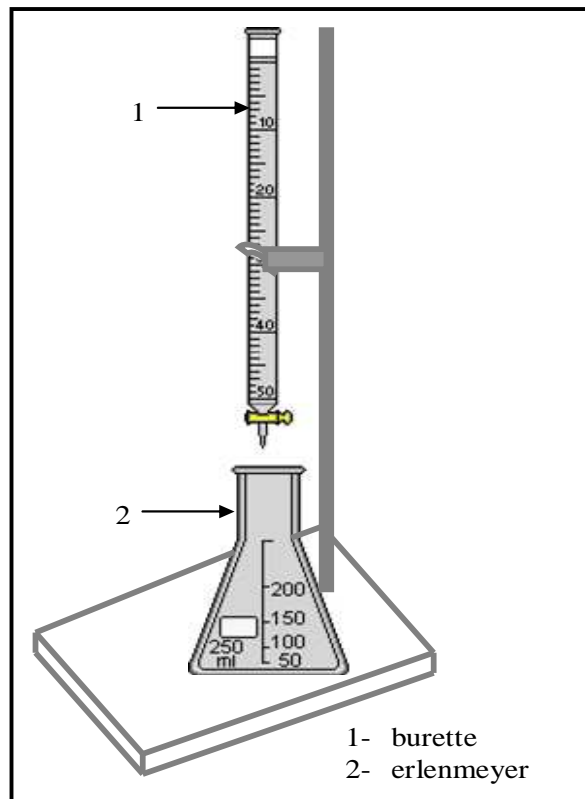


Figure I.1 : Dispositif de dosage

II. Dosage du sodium

Les ions de sodium libérés par la résine sont dosés par spectrophotométrie de flamme, qui est la méthode la plus indiquée pour le dosage du sodium.

II.1. Principe de dosage

Le sodium et le potassium sont dosés dans une flamme acétylène-air (éventuellement propane-air), en présence de césium pour empêcher l'ionisation. Aucun traitement préliminaire des échantillons d'eau potable n'est nécessaire.

On établit donc une gamme étalon, et l'on s'y réfère pour déterminer une concentration inconnue. Le sodium est dosé à partir de la même solution étalon à des sensibilités différentes du photomètre de flamme.

II.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Solution mère : Solution mère de sodium: dissoudre 2.541 g de chlorure de sodium, préalablement séché à 125 °C, dans de l'eau distillée et compléter à 1 litre. La solution doit être conservée dans un flacon en matière plastique. 1 ml de cette solution contient 1 mg de sodium.

A partir de cette solution mère, on prépare des dilutions couvrant la gamme des concentrations à doser, on fait les mesures, et on trace la courbe d'étalonnage.

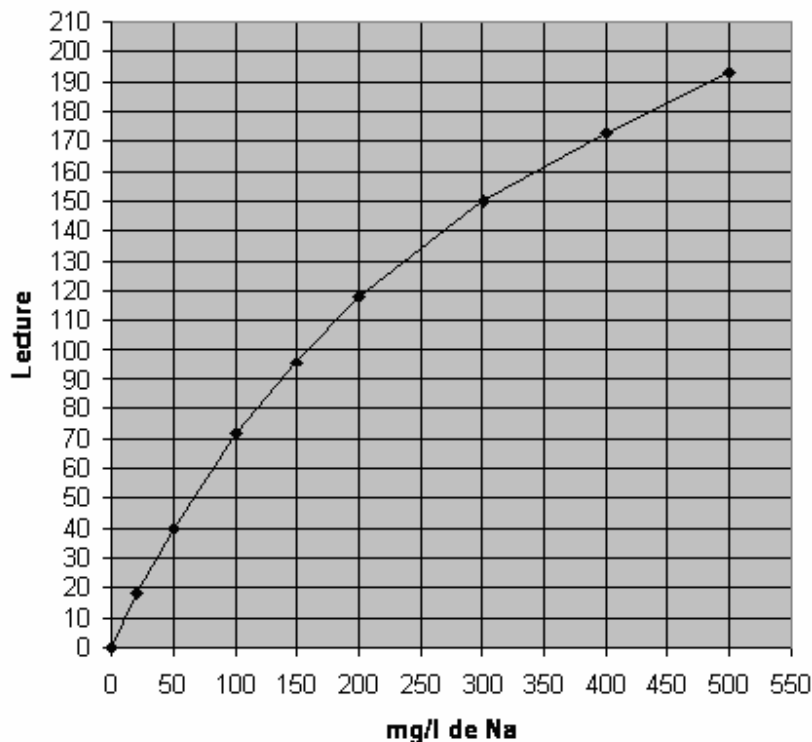


Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du sodium

II.3. Mode opératoire

Les lectures au spectrophotomètre de flamme s'effectuent à la longueur d'onde de 589 nm, il faut régler le zéro de l'appareil avec l'eau distillée, et se reporter la lecture à la courbe d'étalonnage.