

LES ÉCHANGEURS D'IONS

GE 7

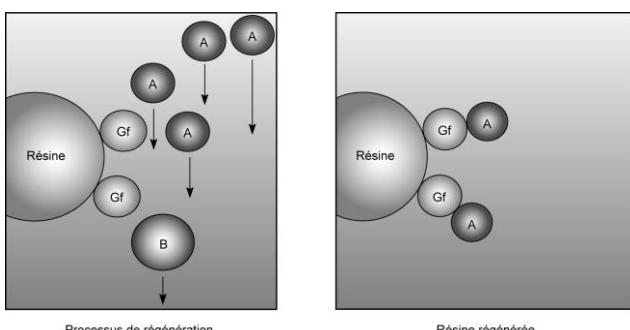
Principe de l'échange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des composés solides insolubles disposant au sein de leur structure chimique d'ions mobiles fixés sur la structure de base par l'intermédiaire de groupements chimiques dits « groupements fonctionnels ».

La structure de base est obtenue par synthèse organique (par réactions de polymérisation d'un composé ou de copolymérisation de plusieurs composés organiques). Il s'agit donc de résines de synthèse. C'est pourquoi les échangeurs d'ions sont très couramment appelés « résines échangeuses d'ions » ou plus simplement encore « résines ».

Les groupements fonctionnels sont obtenus soit directement lors du processus de polymérisation ou par post-traitement des billes de polymère.

Chaque échangeur d'ions a des affinités différentes pour les divers ions avec lesquels il est mis en présence. Chaque fois qu'une résine porteuse d'ions **A** pour lesquels elle a une affinité faible est mis en présence d'un liquide contenant des ions **B** pour lesquels la résine a une affinité plus grande, on constate que les ions **B** sont fixés par la résine qui cède en échange des ions **A**. Ainsi le liquide percolant sur l'échangeur d'ions s'appauvrit en ions **B** et s'enrichit en ions **A**. Dans le même temps la résine s'appauvrit en ions **A** et s'enrichit en ions **B** (fig. 1 ci-dessous).



- Fig. 1 : Principe de l'échange d'ions -

Notion de capacité d'échange

Lorsqu'un volume donné de résine a cédé tous les ions mobiles dont elle était dotée, l'échange d'ions ne peut plus avoir lieu. La résine est alors dite « **saturée** ». L'eau récupérée à la sortie du lit de résine est donc de composition identique à celle de l'eau à traiter.

La résine saturée peut alors soit être purement et simplement remplacée par de la résine neuve, soit subir un traitement qui tendra à lui redonner sa forme chimique d'origine. Un tel traitement est appelé « **régénération** » (voir ci-après).

On appelle *capacité d'échange* ou encore *pouvoir d'échange*, la quantité d'ions qu'un volume donné de résine peut fixer entre deux régénérations.

La capacité d'échange est une des caractéristiques spécifiques de chaque résine. Elle s'exprime en degrés-mètres cubes ou en équivalents par litre de résine.

Régénération des échangeurs d'ions

La régénération consiste à faire percoler sur la résine saturée une solution très riche en ions régénérants, de façon à ce que ces derniers se substituent aux ions fixés pendant le cycle de production (fig. 2 ci-dessous).

Comme, par principe, la résine a moins d'affinité pour les ions régénérants que pour les ions qu'elle a fixé pendant son cycle de production, il est nécessaire :

- d'utiliser une solution relativement concentrée en ions régénérants,
- de faire percoler la solution régénérante à faible débit sur la résine.

La solution régénérante est stockée sous forme concentrée dans un réservoir appelé "bac à réactif" (ou "bac à sel" dans le cas de l'adoucissement par permutation sodique).

Durée de vie des résines

En théorie, la durée de vie des résines devrait être illimitée. Dans la pratique, trois facteurs peuvent altérer, à l'usage, la capacité d'échange d'un échangeur d'ions :

- Destruction de la structure de base

Certains composés chimiques peuvent réagir avec la structure de base et conduire à une destruction partielle ou totale de celle-ci. C'est le cas de certains solvants et surtout des composés fortement oxydants. Il s'agit donc d'un phénomène accidentel qu'il est possible de prévenir en éliminant les solvants ou en limitant la dose et le temps de contact des composés oxydants, notamment lors d'opérations de désinfection de la résine (voir ci-après).

- Empoisonnement de la résine

Les échangeurs d'ions sont susceptibles de fixer plus ou moins irréversiblement des composés inertes (matières organiques ou oxydes métalliques). Les échangeurs d'ions peuvent, par ailleurs, être le siège de proliférations d'organismes vivants (algues, moisissures, bactéries). Ainsi des dépôts peuvent se former sur les résines et conduire à ce que l'on appelle un "empoisonnement" : les billes se trouvent alors enrobées par une gangue inerte qui s'oppose aux échanges d'ions recherchés et réduit la surface active de résine.

- Rupture des billes de résine

Les ions fixés sur la résine en phase de travail n'ont pas la même dimension que les ions fixés au cours de la régénération. De ce fait, la résine subit, lors des régénérations, des contraintes mécaniques internes de gonflement ou de dégonflement qui entraînent à la longue une rupture des billes de résine, avec apparition de particules fines facilement entraînées vers l'égout lors de la phase de régénération. Les ruptures des billes de résine peuvent également être constatées à la suite du gel.

Ces phénomènes conduisent donc à une réduction progressive du volume de résine et une diminution concomitante de la capacité d'échange de l'appareil.

Les principaux échangeurs d'ions

Les échangeurs de cations

Ces résines ont pour groupements fonctionnels des radicaux acides, fortement acides pour les uns, faiblement acides pour les autres.

Les échangeurs de cations fortement acides

Ces résines ont une affinité faible pour les ions hydrogène H^+ , un peu plus élevée pour les ions alcalins sodium Na^+ et potassium K^+ , forte pour l'alcalino-terreux magnésium Mg^{2+} et calcium Ca^{2+} , et très forte pour l'aluminium Al^{3+} et le fer Fe^{3+} .

Ces résines sont exploitées en traitement d'eau sous trois formes :

- sous forme sodium ($R-Na^+$)

Dans ce cas, la résine fixe les cations alcalino-terreux Ca^{2+} et Mg^{2+} , et les remplace de ceux-ci par

le cation sodium Na^+ , c'est l'adoucissement par permutation sodique. La régénération est assurée par un sel de sodium : le chlorure de sodium (sel raffiné).

- sous forme hydrogène ($R-H^+$)

Dans ce cas, la résine fixe tous les cations de l'eau et les remplace par le cation hydrogène H^+ . Sous cette forme ces résines constituent un des éléments des chaînages de déminéralisation totale. La régénération est effectuée à l'aide d'un acide fort, acide chlorhydrique le plus souvent, acide sulfurique parfois.

- sous forme ammonium ($R-NH_4^+$) ou potassium ($R-K^+$)

Dans ce cas la résine, régénérée à l'aide d'une saumure de chlorure d'ammonium ou de chlorure de potassium, permet un adoucissement de l'eau sans enrichissement en sodium.

L'horticulture est la principale application de cette forme de régénération (eau d'arrosage de plantes calcifuges et sodifuges).

Les échangeurs de cations faiblement acides

Ces résines sont couramment appelées "résines carboxyliques".

Le groupement carboxylique confère à ces résines des propriétés très particulières :

- grande affinité pour le cation hydrogène H^+ ,
- très grande affinité pour tous les cations autres que le cation H^+ tant que le pH est supérieur à 4,5, diminuant très rapidement dès que le pH s'abaisse en dessous de 4,5.

Le pH de 4,5 est obtenu lorsque tous les hydrogénocarbonates sont transformés en acide carbonique par substitution du cation H^+ aux ions alcalino-terreux (Ca^{2+} et Mg^{2+}) et alcalins (Na^+ et K^+).

On peut donc dire que ces résines fixent les cations autres que le cation H^+ jusqu'à concurrence du TAC.

Elles ont, par ailleurs, un pouvoir d'échange pratique très dépendant du rapport TH / TAC, du flux d'ions et de la température.

Ces résines sont presque toujours utilisées sous forme H^+ (avec régénération à l'acide chlorhydrique) pour effectuer simultanément un adoucissement et une décarbonatation ; l'acide carbonique libéré à partir des hydrogénocarbonates se décomposant instantanément en CO_2 et H_2O .

L'adoucissement est :

- total si le TH est inférieur au TAC,
- partiel si le TH est supérieur au TAC

Les échangeurs d'anions

Ces échangeurs d'ions ont une structure de base de type polystyrène ou polyacrylique avec des groupements fonctionnels basiques, fortement basiques pour les uns, faiblement basiques pour les autres.

Les échangeurs d'anions fortement basiques

Ces résines ont une affinité très forte pour les anions forts (nitrates, sulfates, chlorures), moyenne pour les anions hydrogénocarbonates et carbonates, un peu plus faible pour les anions hydrogénosilicates (silice ionisée), et beaucoup plus faible pour les anions hydroxyles (OH^-).

Elles sont le plus souvent utilisées sous forme R-OH^- (régénération par la soude caustique NaOH) dans les traitements de déminéralisation totale en aval d'un échangeur de cations fortement acides.

Sous forme R-OH^- , les résines échangeuses d'anions fortement basiques ne doivent pas être alimentées en eau dure, sous peine de voir se former des dépôts de magnésie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en début de cycle et de carbonate de calcium en milieu et fin de cycle.

Les échangeurs d'anions faiblement basiques

Ces résines sont dotées de groupements fonctionnels de type amine tertiaire (diméthylamine). Elles ont une très forte affinité pour les anions forts (nitrates, sulfates, chlorures), une affinité moyenne pour les anions hydroxyles (OH^-).

Par contre elles ne fixent pas les anions faibles (hydrogénocarbonates et hydrogénosilicates), et conduisent à la production d'eau de pH inférieur à 7.

Elles sont utilisées en déminéralisation totale après un échangeur de cations fortement acide, soit seules lorsque la présence dans l'eau traitée de CO_2 et de silice n'est pas gênante pour l'usage qui est fait de l'eau traitée, soit en prétraitement avant un échangeur d'anions fortement basique. Dans ce dernier cas, seuls les anions faibles sont à fixer sur le finisseur fortement basique.

Rendement de régénération

On appelle rendement de régénération, exprimé le plus souvent en pourcentage, le rapport entre la quantité d'ions régénérants mis en jeu pour une régénération et la quantité d'ions que la résine fixera au cours du cycle de production qui suivra la régénération.

Ce rendement varie en fonction de nombreux paramètres :

- type de résine ;
- quantité de régénérant utilisé par litre de résine ;
- concentration de la solution régénérante au contact de la résine ;
- mode de régénération utilisé (voir ci-après) ;
- vitesse de passage du régénérant sur la résine ;
- état de saturation de la résine au moment de sa régénération ;
- température de la solution régénérante.

Le rendement de régénération est également influencé par l'efficacité des dispositifs de répartition et de reprise des flux dans le corps dans la mesure où ces dispositifs conduisent à une répartition homogène ou hétérogène du régénérant sur l'ensemble du lit de résine.

Enfin, l'espace libre entre les billes de résine, lors du passage du régénérant, joue un grand rôle puisque quand celles-ci sont trop espacées les unes des autres, une partie du régénérant n'est pas en contact avec la résine.

Dans la pratique, le rendement de régénération varie de 20 % à 95 % selon le type de résine et les conditions opératoires.

Il existe deux grands modes de régénération :

- Régénération co-courant

Dans ce mode de régénération, le flux de régénérant est dirigé au travers du lit de résine dans le même sens que l'eau en cycle de production, c'est-à-dire de haut en bas dans les procédés classiques.

Ce mode de régénération a l'avantage de ne pas exiger un dispositif élaboré de répartition haute des flux puisque le courant de régénérant est automatiquement réparti de façon quasi uniforme par les couches hautes du lit de résine.

- Régénération à contre-courant

Dans ce mode de régénération, le régénérant circule à contre-courant par rapport à l'eau traitée en cours de cycle : pour les échangeurs d'ions classiques

traitant l'eau en cours de cycle de haut en bas, l'écoulement du régénérant s'effectue de bas en haut.

Les lits flottants

Les lits flottants sont des appareils échangeurs d'ions régénérés à contre-courant mais avec un écoulement de bas en haut de l'eau à traiter pendant le cycle de production et une régénération de haut en bas.

De développement relativement récent, ces procédés ont pour avantages essentiels, par rapport aux procédés de type co-courant classiques, une amélioration très sensible du rendement de régénération et de la qualité de l'eau traitée, avec une réduction notable du volume des effluents de régénération.

De plus, par rapport au contre-courant classique, ils ne posent aucun problème de répartition du régénérant et de tassemement de la résine lors des régénérations puisque celles-ci sont effectuées de haut en bas.

Plusieurs systèmes ont été développés et ont fait l'objet de brevets. Parmi eux, trois procédés Bayer, dénommés « Schwebebett », « Rinsebett » et « Liftbett ».

Les lits mélangés

Le principe des lits dits "mélangés" consiste à remplir un corps d'échangeur d'ions d'un mélange aussi homogène que possible de deux résines, une résine "cation fort" sous forme $R-H^+$ et une résine "anion fort" sous forme $R-OH^-$.

Le lit de résine constitue donc une chaîne très longue dont chaque maillon est un couple "cation fort-anion fort".

Régénération des lits mélangés

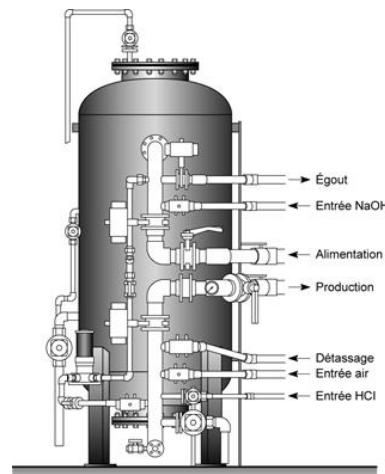
Il n'est pas possible de régénérer les deux types de résine sans une parfaite séparation préalable. La résine anionique serait saturée par les anions de l'acide utilisé pour la régénération de la résine cationique, et parallèlement la résine cationique

serait saturée par le sodium de la soude de régénération de la résine anionique.

Une bonne séparation des deux résines est effectuée par un soulèvement à débit strictement contrôlé en exploitant la légère différence de densité réelle des billes de résines saturées, la résine anionique étant plus légère que la résine cationique. Il est à noter que cette différence de densité n'est pas suffisante pour permettre une bonne séparation des résines lorsque celles-ci ne sont pas totalement saturées.

Régénération in situ

Les deux résines sont régénérées séparément, grâce à la présence d'un réseau de crépines intermédiaires. Après régénération des deux résines, celles-ci sont mélangées à nouveau par brassage à l'air comprimé (air sec et surtout déshuilé).



Résines non régénérées

Lorsque les volumes de résine mis en jeu sont très faibles et/ou lorsque qu'une très grande pureté de la résine mélangée est exigée par l'usage fait de l'eau traitée, il est fait appel à des résines non régénérées après saturation.

Les résines épuisées peuvent être mises en décharge (si elles n'ont pas fixé de toxiques ou polluants indésirables) ou incinérées.

