

CHROM. 7724

TRANSFERTS DE MASSE D'ÉCHANGE D'IONS MINÉRAUX PERTURBÉS PAR LA FIXATION SIMULTANÉE D'IONS ORGANIQUES VOLUMINEUX

A. ABADIE et H. ROQUES

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Département de Chimie, Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse-Cédex (France)

SUMMARY

Mass transfers in ion-exchange systems perturbed by simultaneous fixation of an organic pollutant

Pollution of ion exchangers by organic matter takes place in two steps: dynamic fixation and accumulation of the organic matter in the network of the resin. We studied the first step in the light of mass transfer. For the determination of the two elementary mass transfer coefficients ak_L and ak_R (without and with organic pollutant in the solution) we built a laboratory unit by which a semicontinuous counter-current between a solution and an ion exchanger could be effected. The system studied was cationic, $RSO_3^- - NH_4^+ - K^+$, and the organic pollutant chosen was the cetyl pyridinium ion. We found that the *HUT* (height of the transfer unit) and the overall resistance were increased by a factor of 2.3. The two elementary mass transfer coefficients were perturbed.

INTRODUCTION

L'empoisonnement des résines échangeuses d'ions par des matières organiques est un phénomène qualitativement très bien connu¹⁻⁶ qui se manifeste généralement sur les anioniques fortes par une augmentation du temps de régénération, une consommation accrue d'eau de rinçage, une perte de capacité, une fuite en silice plus forte et une faible fixation des matières organiques.

Cet empoisonnement est dû à l'accumulation dans le temps de grosses molécules organiques dans les pores de la résine. Ces molécules généralement ioniques ou ionisables au contact de la résine peuvent être des acides humiques ou (et) fulviques, des polluants industriels divers (colorants, tensioactifs).

Les effets mentionnés ci-dessus, provoqués par l'état encrassé des résines par effet d'accumulation sont à distinguer du phénomène de perturbation instantané qui intervient par exemple sur une résine neuve traitant une solution minérale contenant une certaine concentration d'un polluant organique ionique. La distinction entre les deux phénomènes que l'on peut appeler respectivement perturbation statique et dynamique, tient compte de ce que: (i) La perturbation dynamique cesse dès que l'on sup-

prime la présence du polluant organique dans la solution. (ii) La perturbation statique est indépendante de la concentration instantanée en polluant organique dans la solution seule compte la quantité accumulée dans le temps par la résine. (iii) Les deux perturbations ne sont décelables qu'à partir d'une certaine concentration dans l'influent (dynamique) ou quantité accumulée (statique). (iv) Si la concentration en polluant est suffisante, on constate que la résine étant neuve, c'est la perturbation dynamique qui apparaît seule la première, dans le temps la perturbation statique vient s'y rajouter.

Cette perturbation dynamique récemment signalée et étudiée qualitativement⁷⁻¹⁰ nous semble mériter une étude plus fondamentale du type de celles menées pour l'étude d'autres phénomènes de transferts solide-liquide (électrodialyse), gas-liquide, liquide-liquide modifiés par la présence de tensio-actifs aux interfaces ou (et) dans la masse.

De ces travaux antérieurs on peut retenir que l'empoisonnement dynamique des résines est lié à la présence d'un ion organique polluant dans la solution, est d'autant plus marqué que cette pollution est grande, se manifeste lorsque l'ion organique est susceptible de se fixer sur la résine et peut atteindre aussi bien les anioniques que les cationiques.

Ces expériences qualitatives tendraient à montrer aussi que les perturbations se situent à la fois à la périphérie et dans les grains de résine, mais cette conclusion demande confirmation.

Ces récents résultats laissant donc encore un doute sur la localisation de la perturbation et n'apportant aucune information quantitative sur les variations subies par les coefficients de transfert locaux et sur les *HUT* (hauteurs d'unités de transfert) il nous a paru utile d'engager une recherche pour aborder ces deux points.

Après un bref rappel théorique des phénomènes de transfert en échange d'ions et de la méthode choisie pour déterminer séparément les deux coefficients de transfert de masse locaux nous présenterons le dispositif expérimental à contre courant séquentiel construit pour cette étude. Ce dispositif sera testé avant d'aborder les résultats expérimentaux et leur discussion.

RAPPELS THÉORIQUES

Sur le modèle classique du transfert de masse au travers d'un double film appliqué à l'échange d'ions, on peut écrire que le nombre de milliéquivalents transférés par unité de temps et de surface est donné par

$$n = k_L Co (x - x_i) = k_R Q (y_i - y) \quad (1)$$

Dans le cas d'une courbe d'équilibre linéaire du type

$$y = ex^* + b \quad (2)$$

et en admettant l'équilibre à l'interface $y_i = ex_i + b$, l'équation 1 devient

$$n = K_{oL} Co (x - x^*) \quad (3)$$

avec

$$\frac{1}{K_{oL}} = \frac{1}{k_L} + \frac{Co}{k_R Q e}$$

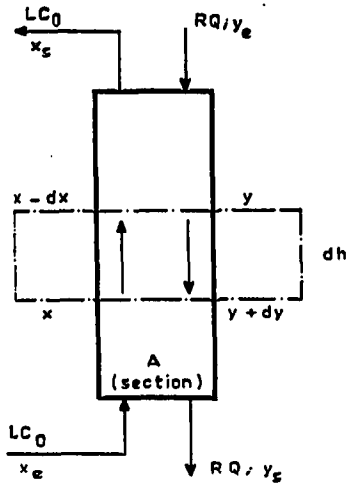


Fig. 1. Schéma des bilans de masse.

En régime permanent dans un dispositif à contre-courant, solution-résine, le bilan ionique sur une tranche de colonne s'écrit (Fig. 1)

$$A dh a Co K_{oL} (x - x^*) = L Co dx$$

qui conduit à la relation de dimensionnement classique

$$h = HUT \cdot NUT = \frac{L}{Aa K_{oL}} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x - x^*} \tag{4}$$

Le fait de travailler avec un système qui possède une courbe d'équilibre linéaire dans l'intervalle $x_1 \rightarrow x_2$ permet une utilisation plus rigoureuse de l'équation 4 ainsi qu'une intégration mathématique car la courbe de travail est une droite, $y = tx + b'$, et dans ces conditions, la *NUT* est donnée par

$$NUT = \frac{e}{e - t} 2.3 \left[\log_{10} \left(\frac{tb - b'e}{e} \right) + \left(\frac{e - t}{e} \right) y \right]_{y_1}^{y_2}$$

L'observation de l'équation de la *HUT* suggère¹¹ une méthode simple pour la détermination séparée de ak_L et ak_R ; en effet, l'expression:

$$HUT = \frac{u}{ak_L} + \frac{uCo}{ak_R Qe}$$

reportée dans le plan [*HUT*, (*Co*)] doit conduire à une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente contiennent les coefficients recherchés indissociables de *a*. En pratique il suffira de déterminer la *HUT* sur un dispositif à contre-courant pour quatre ou cinq valeurs de *Co* en présence, puis en l'absence d'ion organique perturbateur.

APPAREILLAGE ET EXPERIMENTATION

Le dispositif réalisé est à classer dans la catégorie des colonnes forcées, l'avancement de la résine et la circulation de la solution étant alternatifs.

L'élément principal de notre appareil est une vanne à résine voisine de celles réalisées par Stanton¹², Hiester *et al.*¹³ ou Pawlowski¹⁴; elle permet d'ajuster le débit R de la résine en fonction du volume des alvéoles et de la vitesse de rotation de la clé (Fig. 2).

Le dispositif construit et son fonctionnement sont représentés sur les Fig. 3a

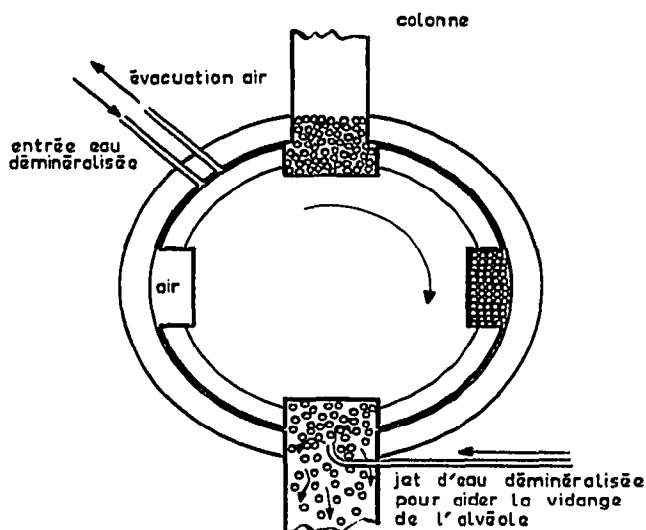


Fig. 2. Schéma de principe de la vanne à résine. Durée de la rotation par cycle: 30 sec. Matériel: verre, rodé sur les faces de friction.

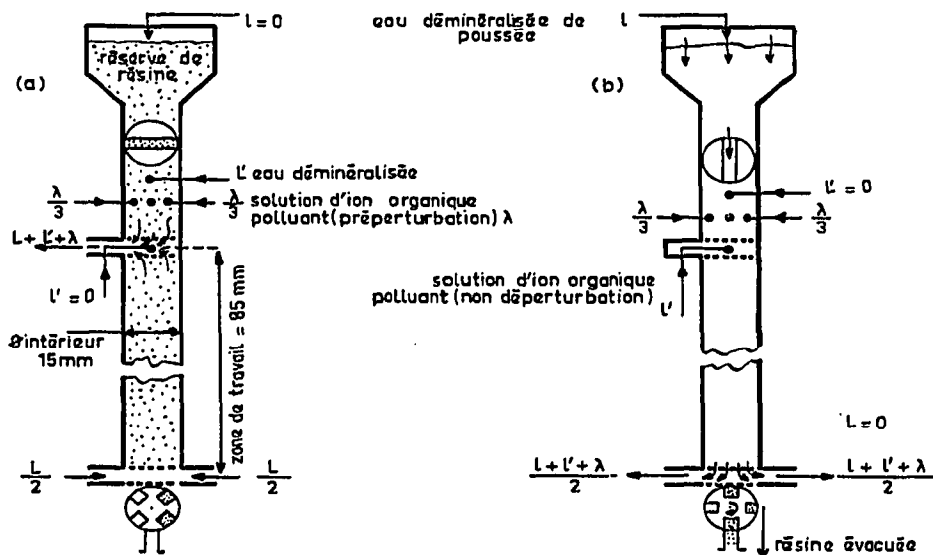


Fig. 3. Schématisation des différents flux, liquide et résine, lors des deux étapes d'un cycle de 4 min. Sans perturbation λ et l' sont nuls. (a) Séquence de travail, 3 min 30 sec. (b) Séquence d'avancement de la résine, 30 sec.

et 3b qui schématisent les deux périodes d'un cycle complet, 3 min 30 sec, en position de travail et 30 sec en séquence d'avancement de la résine. La partie supérieure de la zone h de travail est délimitée par un contre-courant d'eau déminéralisée L' , la séparation des deux flux L et L' étant linéaire, et dans l'axe de la crépine de sortie.

Pour les essais avec perturbation dynamique, il était nécessaire que la résine entre dans la zone de travail déjà perturbée par l'ion organique, par souci d'homogénéité le long de la colonne. C'est la raison pour laquelle un volume de résine égal à celui évacué par cycle est sollicité par trois injections ($\lambda/3$) de solution d'ion organique polluant dans la zone d'attente A à la concentration égale à la pollution choisie pour la solution à traiter (compte tenu de la dilution L'). De même, lors de la séquence d'avancement de la résine le débit d'eau de poussée l sera dopé par l'ion organique [$3(\lambda/3)$ et l'] toujours à la concentration choisie et compte-tenu de la dilution par l , de manière à ne pas "déperturber" la résine. Pour les essais sans perturbation les injections λ et l' n'existent pas.

Toute l'installation a été automatisée. Le temps de mise en régime n'a jamais excédé 60 min.

Le développement théorique nous ayant montré la nécessité d'avoir une courbe d'équilibre linéaire ou assimilable à une droite dans l'intervalle d'intégration (équation 4) nous avons choisi le système RSO_3^- [cationique forte standard (Duolite C-20), 0.63–0.80 mm]– NH_4^+ – K^+ , qui admet l'équation $y \neq l x^{*k^+} + 0.035$ comme droite d'équilibre dans l'intervalle $y = 0.25$ à 1 (Fig. 4) ($C_0 = 0.1 N$). La résine d'entrée était donc toujours conditionnée à $y_e \neq 0.25$.

Les dosages ont été effectués sur l'ion ammonium par le réactif de Nessler. Le débit ionique de résine RQ était mesuré par pHmétrie (capacité d'échange de R , débité par cycle).

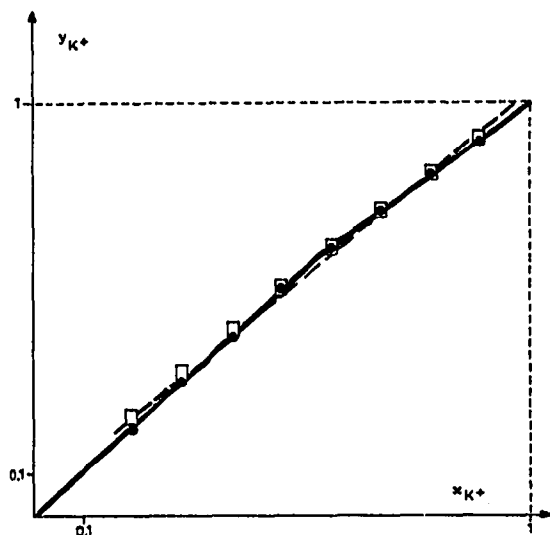
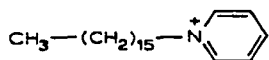


Fig. 4. Courbe d'équilibre $y = f(x)$ pour le système résine cationique forte (Duolite C-20)– KCl – NH_4Cl (24° ; $C_0 = 0.1 N$).

L'espèce organique perturbatrice choisie a été le cation cétyl pyridinium (CP⁺)



que l'on peut doser par absorption UV.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Fiabilité de l'installation

Après les mises au point mécaniques et hydrauliques de notre appareillage nous avons testé les résultats qu'il était susceptible de nous donner en déterminant l'exposant b de l'équation

$$HUT = M u^b$$

où u représente la vitesse spécifique ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$) de la solution. Ce terme b a été utilisé et mesuré par plusieurs auteurs, qui ont proposé: $b = 0.50$ (Michaels¹⁵); 0.44 (Bieber *et al.*¹⁶); 0.44 (Moison et O'Hern¹¹); 0.54 (Shiryaev *et al.*¹⁷; valeur déterminée à partir d'un graphe figurant dans la publication); 0.36 (Gondo¹⁸); 0.54 (Nikashina et Rubinshtein¹⁹).

Entre les valeurs 0.708 et 2.472 cm/sec de u nous trouvons

$$HUT = 2.84 u^{0.46}$$

La valeur $b = 0.46$ s'incère donc parfaitement dans l'ensemble de valeurs précédemment citées. Les essais ont été faits à Co constant: $0.021 N$.

Détermination des coefficients de transfert de masse

Nous avons choisi un débit spécifique liquide voisin de 2 cm/sec (1.98 exactement) essentiellement pour que la pente de la droite $HUT = f(Co)$ soit mesurable avec une précision convenable¹¹. Il y avait à priori deux possibilités de travail permises en ce qui concerne le débit ionique de résine (RQ):

$$\text{soit avoir } t = \frac{LCo}{RQ} = cte, \quad \text{avec } RQ \text{ variable}$$

$$\text{soit avoir } t \text{ variable avec } Co, \text{ avec } RQ = cte$$

Pour les tests normaux, sans perturbation, les deux techniques de travail conduisent normalement à des résultats très voisins (Fig. 5, courbe I) par contre, pour les essais perturbés par CP⁺ avec la possibilité $t = cte$ (soit RQ variable) nous avons obtenu des résultats inexploitable pour la détermination des deux coefficients de transfert locaux ceci étant dû principalement au fait que l'état perturbé de la résine n'est pas identique d'un essai à l'autre (RQ à $R'Q$) car la quantité de CP⁺ injectée, elle, reste constante (L , λ et l'). En travaillant donc à RQ constant ($\approx 11,934$ méquiv./cycle) nous obtenons la courbe II (Fig. 5) qui montre très nettement que ce sont les deux coefficients élémentaires de transfert qui sont modifiés, le taux de pollution choisi en CP⁺ étant 100 mg/l , $M = 358$ g (chlorure à 1 H_2O): soit 0.279 méquiv./l, soit 1.3% de la concentration en ions minéraux à $Co = 0.021 N$.

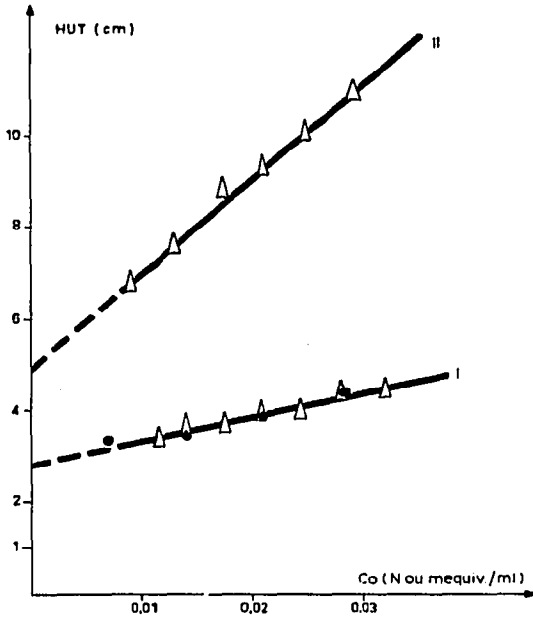


Fig. 5. Évolution linéaire de la HUT en fonction de Co . ●, Essais à $(LCo)/(RQ)$ constant, soit RQ variable; △, essais à $(LCo)/(RQ)$ variable, avec RQ constant. Courbe I, sans perturbation; courbe II, avec perturbation: 100 mg/l CP^+ .

L'expression de la HUT passe de $HUT = 52.4 Co + 2.82$ sans perturbation à $HUT = 208 Co + 4.90$ avec perturbation ce qui donne les deux séries de valeurs résumées dans le Tableau I.

TABLEAU I

	Perturbation		Rapport	Validité
	Sans	Avec		
HUT, cm	3.90	9.22	2.35	$Co = 0.021 N$
$\frac{1}{aK_{oL}}$, sec	1.98	4.66	2.35	$Co = 0.021 N$
ak_L , sec^{-1}	0.70	0.40	0.57	Indépendant de Co
ak_R , sec^{-1}	0.018,	0.004,	0.25	Indépendent de Co

Les conditions expérimentales et les résultats obtenus amènent un certain nombre de remarques pour situer cette étude tant sur le plan fondamental que pratique.

Nous dirons tout d'abord que dans nos essais, en présence de CP^+ la résine n'est pas dans un état identiquement perturbé entre l'entrée et la sortie de la zone de travail malgré le fait que nous ayons prévu une préperturbation en A (Fig. 3a).

En effet, on a pu mesurer que la concentration en ion cétyl pyridinium sur la résine, y_{CP^+} , passe de 0.0035 à l'entrée de la zone de travail à 0.0134 en sortie de colonne ($Co = 0.021 N$, $[CP^+]_{entrée} = 100 \text{ mg/l}$) ceci pour des temps de séjour respec-

tivement de 3 min 30 sec (A) et de 14 min environ ($A + h$). Mais ce qui est important, c'est que d'un essai à l'autre, cet état de perturbation dynamique incomplet et évolutif dans la colonne se conserve à peu de choses près. Il existe d'ailleurs également un gradient sur $[CP^+]_{\text{solution}}$ de 100 à 40 mg/l environ. Il faut donc considérer les valeurs des coefficients de transfert locaux comme des valeurs moyennes.

D'autre part, sur un plan pratique, il est évident que la concentration polluante appliquée, 100 mg/l, ne représente pas un cas réel possible. Nous avons donc étudié l'effet global de cette perturbation dynamique en fonction de $[CP^+]_{\text{solution influente}}$. La Fig. 6 indique qu'à partir d'une résine neuve, sur le plan empoisonnement organique, on note encore une exaltation d'environ 10% de la HUT pour 25 mg/l de CP^+ . Il est très probable que sur une résine ayant déjà accumulé une pollution organique, l'effet de la perturbation dynamique soit plus net, notamment vers les basses teneurs en polluant organique dans la solution influente.

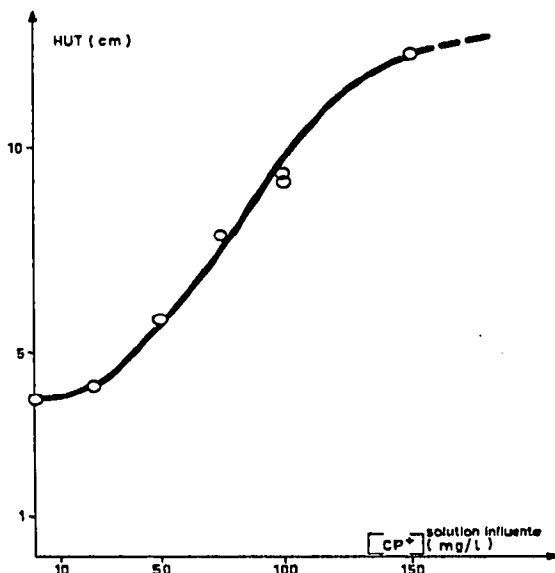


Fig. 6. Influence de la concentration en ion CP^+ dans la solution influente sur la HUT ($Co = 0.021$ N; $RQ \neq 12$ méquiv./cycle).

Des essais effectués avec un tensio-actif non ionique (Simulsol 9300 P, 50 mg/l) n'ont montré aucune perturbation, ceci rejoint un résultat de Small⁸, qui constate un résultat semblable en empêchant la fixation du polluant organique ionique.

CONCLUSIONS

L'empoisonnement des échangeurs d'ions par des polluants organiques peut se manifester de deux manières différentes: par effet dynamique et par effet statique. Si la résine est suffisamment agée, les deux effets peuvent se cumuler.

Par analogie avec d'autres phénomènes de transfert de masse perturbés par

des tensio-actifs, nous avons engagé une étude sur la perturbation dynamique d'une réaction d'échange d'ions minéraux par un polluant organique ionique susceptible de se fixer sur la résine en visant essentiellement deux objectifs: la localisation des perturbations et la mesure de leur amplitude. Le développement théorique permet d'établir une technique simple de séparation des deux coefficients de transfert de masse mais avec nécessité d'utiliser un dispositif d'échange d'ions à contre-courant ainsi que de travailler sur un couple qui admette pour courbe d'équilibre une droite dans l'intervalle de travail.

Nous avons conçu, réalisé et mis au point ce dispositif expérimental avec lequel on obtient la relation de forme classique $HUT = 2.84 u^{0.46}$. Le système $RSO_3^- - NH_4^+ - K^+$ peut admettre la droite

$$y_{K^+} = t x_{K^+} + 0.035$$

comme courbe d'équilibre dans l'intervalle $y \approx 0.25$ à 1.

En utilisant l'ion cétyl pyridinium comme agent perturbateur, nous avons montré que les deux étapes du transfert étaient perturbées, le coefficient ak_R était plus fortement diminué que ak_L et la résistance globale de transfert était multipliée par 2.3.

Nos résultats associés à ceux de Small⁸ montrent la nécessité d'avoir fixation de l'espèce polluante pour observer le phénomène.

NOMENCLATURE

- A = section de la colonne, cm^2 ;
 a = surface spécifique des grains de résine par ml de lit, on suppose $a_{liq.} = a_{résine}$, cm^2/ml ;
 Co = concentration ionique minérale totale de la solution, méquiv./ml;
 e = pente de la courbe d'équilibre assimilée à une droite;
 HUT = hauteur de l'unité de transfert, cm;
 h = hauteur du lit de résine, cm;
 k_L, k_R = coefficients de transferts de masse résine et liquide, cm/sec;
 K_{oL} = coefficient global de transfert de masse, cm/sec;
 L = débit volumique de la solution influente, ml/sec;
 NUT = nombre d'unités de transfert;
 Q = capacité d'échange de la résine, méquiv./ml de lit de résine (résine immergée, 50% K^+ , 50% NH_4^+);
 R = débit volumique de résine, ml/sec ou ml/cycle;
 u = vitesse spécifique du liquide, cm/sec;
 x et y = fractions ioniques équivalentes dans la solution et la résine (K^+);
 t = pente de la droite de travail $= \frac{LCo}{RQ} = \frac{y_{sortie} - y_{entrée}}{x_{sortie} - x_{entrée}}$.

RÉSUMÉ

Nous distinguons deux états dans l'empoisonnement des échangeurs d'ions par les matières organiques: un état dynamique et un état statique (résultant d'une

accumulation). Nous abordons l'étude fondamentale du premier effet en termes de transfert de masse. Nous avons conçu, construit et mis au point un dispositif d'échange d'ions à contre-courant séquentiel. Cet appareil nous a permis de déterminer les deux coefficients de transfert élémentaires ak_L et ak_R sans et avec perturbation par l'espèce organique additionnée dans la solution. On étudie le système $RSO_3^- - NH_4^+ - K^+$ perturbé par le cation cétyl pyridinium. La *HUT* (hauteur d'une unité de transfert) et la résistance globale de transfert sont multipliées par 2.3. Les deux transferts élémentaires sont perturbés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. X. McGarvey et J. W. Moffett, *Power Eng.*, 60 (1956) 97.
- 2 N. W. Frisch et R. Kunin, *J. Amer. Water Works Ass.*, 52 (1960) 875.
- 3 J. Ungar, *Effluent Water Treat.*, 6 (1962) 331.
- 4 J. J. Wolff et I. M. Abrams, *Ind. Water Eng.*, 12 (1969) 40.
- 5 I. M. Abrams, *Ann. Liberty Bell Corrosion Course, 8th, Drexel University, Philadelphia, Pa., septembre 1970.*
- 6 R. Kunin, *Amber-hi-lites*, (1973) 134.
- 7 A. G. Baranova et P. R. Taube, *Sb. Nauch. Rab. Penz. Inzh.-Stroit. Inst.*, 4 (1970) 117; *C.A.*, 69 (1968) 90057a.
- 8 H. Small, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2217.
- 9 A. Abadie et H. Roques, *Rapport D.G.R.S.T., Contrat No. 69.01.676* (1969).
- 10 A. Abadie et H. Roques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1972) 1932.
- 11 R. L. Moison et H. A. O'Hern, Jr., *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.*, 55 (1959) 71.
- 12 L. S. Stanton, *M.S. Thesis*, Université de Washington, 1950.
- 13 N. K. Hiester, E. F. Fields, R. C. Phillips et S. B. Radding, *Chem. Eng. Prog.*, 50 (1954) 139.
- 14 L. Pawlowski, *Ion Exch. Membrane Technol.*, 1 (1972) 113.
- 15 A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 1922.
- 16 H. Bieber, F. E. Steidler et W. A. Selke, *Ion Exch. Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.*, 50 (1954) 17.
- 17 V. K. Shiryayev, M. S. Safonov, V. I. Gorshkov et V. A. Lipasova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45 (1971) 1294.
- 18 S. I. Gondo, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, 26 (1967) 123.
- 19 V. A. Nikashina et R. N. Rubinshtein, *Zh. Fiz. Khim.*, 45 (1971) 2842.