INSTRUMENTATION ET AUTOMATISATION D'UNE COLONNE ECHANGE D'IONS

Cyrill SAFFIOTI, Alain SOMMIER*, Richard ROCCA, Richard LEWANDOSKI, Claire FARGUES

AgroParisTech
1 avenue des olympiades
91744 Massy Cedex
Tél 0169935175
cyrill.saffioti@agroparistech.fr

**UMR8508 TREFLE site ENSAM*
Esplanade des arts et métiers
33405 Talence Cedex
Tél 0556845415
alain.sommier@bordeaux.ensam.fr

Résumé : L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales : substitution, séparation et élimination. Il permet entre autre d'extraire le sel de l'eau dans le cas d'un adoucissement ou d'une déminéralisation.
Le procédé étant répétitif, séquentiel et les transitions entre étapes étant connues, nous avons instrumenté une colonne échangeuse d'ions dans le but de permettre le suivi en minutes de plusieurs mesures physiques (ph, conductivité et brix) ainsi qu'une optimisation du temps de l'utilisateur en automatisant le cycle de traitement d'un produit.

Mot clé : chimie, filtration par résine, séquençage, instrumentation, automatisation

1 INTRODUCTION

La chromatographie sur colonne est une technique de séparation impliquant un processus de percolation. La phase mobile où le liquide contenant les composés à séparer s'infiltre au travers de la phase stationnaire. La différence d'affinité des solutés vis-à-vis de la phase stationnaire entraine par des sortions et désorptions répétées lors de la percolation, une séparation progressive des composés.
La phase stationnaire à laquelle nous nous intéressons ici est une résine échangeuse d'ions. C'est un polymère de type polystyrénique ou acrylique rendu insoluble par la réticulation au divinylbenzène. Sur ce polymère sont greffés des groupements fonctionnels fixes, chargés (cationiques ou anioniques), équilibrés par des contre-ions mobiles (anioniques ou cationiques respectivement).
La principale application des résines est l'échange d'ions. Ainsi, dans le traitement des eaux, il y a permutation des sels lors d'un adoucissement par échange des ions calcium de l'eau avec les ions sodium mobiles d'une résine cationique ou élimination des sels lors d'une déminéralisation par échange des sels de l'eau avec les ions hydrogène mobiles d'une résine cationique, d'une part, et les ions hydroxyde mobiles d'une résine anionique, d'autre part.
Au fur et à mesure de ces échanges, la résine s'appauvrit en ses ions originels pour s'enrichir des ions éliminés du produit. Après épuisement, la résine ne peut plus remplir son rôle d'échange d'ions, il faut donc lui redonner son état initial. C'est ce que l'on appelle la

régénération. La résine cationique saturée en ion calcium est régénérée avec de la saumure (solution saturée de chlorure de sodium) pour retrouver la forme sodium de départ.
Outre la propriété d'échange d'ions, les résines peuvent être utilisées pour d'autres applications de catalyse ou d'adsorption**[TVA]**.
Nous avons instrumenté une colonne échangeuse d'ions pour connaître à tout instant le pH, la conductivité et le brix (exprimé % de concentration de matière sèche) du produit traité. De plus, nous avons automatisé le procédé pour rendre les opérations reproductibles libérant aussi du temps à l'utilisateur.

2 LE PROCEDE INDUSTRIEL

Le procédé de chromatographie sur résines échangeuses d'ions est constitué d'étapes définissant un cycle de production et un cycle de régénération. Ces 2 cycles vont se répéter indéfiniment selon la quantité de produit à traiter et selon le vieillissement de la résine. C'est donc un procédé séquentiel et répétitif. La durée de chacune des étapes est connue a posteriori ou dépend de la valeur d'un paramètre physicochimique du produit traité **[RL93]**.
Rappelons que nous pouvons distinguer 2 cycles pour réaliser le traitement : saturation et régénération. Chacun des cycles est composé ou non d'étapes :

- **Cycle de saturation ou production :** Il se compose d'une seule étape. La solution percole à travers la résine contenue dans la colonne jusqu'à saturer celle-ci. Lorsque la valeur limite de la fuite est atteinte (ce qui peut se traduire par un volume de produit traité), on arrête ce cycle pour passer au cycle de régénération. La durée est en général définie au départ ou en fonction de la valeur physico chimique de la fuite,
- **Cycle de régénération :** Il se compose de 3 étapes : envoi du régénérant, rinçage lent et rinçage rapide :
  - **Envoi du régénérant** : Cette étape s'effectue par envoi d'un réactif chimique approprié (HCl ou NaCl…) régénérant les résines soit à co-courant dans le même sens de passage du produit dans la cycle de production, soit à contre-courant, dans le sens inverse du passage du produit. La durée est en général définie au départ,
  - **Le rinçage lent :** On déplace la solution régénératrice restant dans la colonne avec de l'eau déminéralisée au même débit que précédemment. La durée est en général définie aussi au départ,
  - **Le rinçage rapide :** On percole dans la colonne de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que la résine ne contienne plus que de faibles traces voire aucune trace de régénérant. La durée dépend alors de la valeur de conductivité qui doit être celle de l'eau entrante.

Les utilisations les plus fréquentes dans les industries agricoles et alimentaires sont :

- L'épuration d'un liquide contenant des composés indésirables.
- La désacidification d'une solution
- La décoloration d'une solution

On peut par exemple :

- Valoriser une solution en lactosérum en éliminant la plupart des sels minéraux et des acides contenus **(figure 1a) [DT77]**. Ceux-ci sont transformés en eau par passage dans une résine cationique puis anionique.
- Désacidifier une huile alimentaire (raffinage) contenant des acides gras **(figure 1b)**.

- Décolorer un sirop de sucrerie avant le raffinage. On extrait les colorants du sirop par absorption avec une résine ne contenant aucun produit chimique **(figure 1c)**.

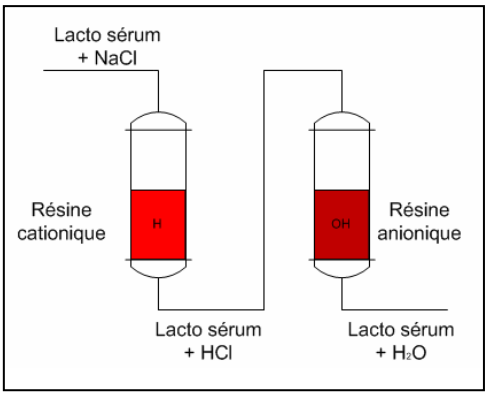

Figure 1a: déminéralisation de lactosérum

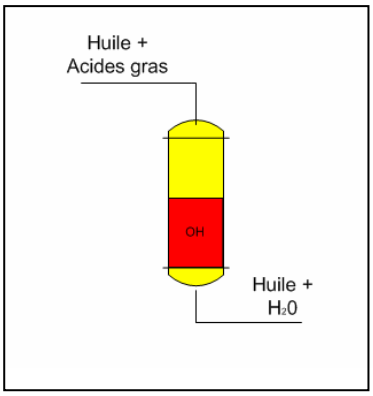

Figure 1b : désacidification d'une huile alimentaire

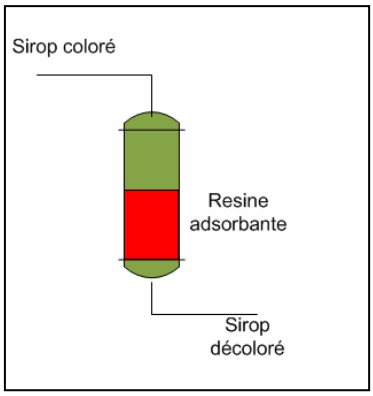

Figure1c: décoloration d'un sirop

Ces cycles sont généralement accompagnés d'une analyse d'échantillons de liquides prélevés par un collecteur à fractions afin de mieux connaitre les caractéristiques des résines propres à nos utilisations (pourcentage d'échange, d'absorption et de concentration). Par ailleurs, le liquide qui traverse la colonne (produits à traiter ou produits de recyclage et de rinçage) doit être caractérisé et nous serons donc amenés à mesurer le brix (« équivalant » à un taux de sucre) le PH ou la conductivité.

3 PROBLEMATIQUE

Le cycle de production d'une colonne échangeuse d'ions est de l'ordre de la dizaine d'heures. Il s'effectue par le biais de plusieurs séquences dont une partie dépend de la durée (séquence de production) et d'autres qui dépendent de la teneur de la solution en PH et conductivité. Lorsque nous effectuons des essais de recherche sur des résines, les utilisateurs effectuent un relevé complet des mesures de brix, de PH et de conductivité tout au long du cycle. Ils effectuent la transition manuellement d'une séquence à une autre, ceci par des vannes manuelles lorsque la consigne en PH et conductivité est atteinte ou lors de la fin du temps imparti. De plus, l'utilisation d'un collecteur à fractions pour l'analyse de la solution en production et en régénération implique d'activer le démarrage de celui-ci à des moments précis.

Cette analyse nous a amenés à développer un programme de supervision et d'automatisation permettant de simplifier l'utilisation de l'appareil par les utilisateurs qui seront soulagés par le gain de temps et l'absence de tâches fastidieuses (relevé de mesures, changement de cycles de passage du produit, changement de traitement des résines…).

4 L'AUTOMATISATION DE LA COLONNE

Les transitions entre étapes étant connues, nous avons instrumenté une colonne afin de pouvoir faire la supervision des mesures physiques importantes et son automatisation *(Figure 2)*. Elle se compose de 6 électrovannes réparties sur le système afin de pouvoir piloter automatiquement le sens de passage du fluide suivant un protocole de commutation défini et de 4 électrovannes permettant de sélectionner la solution à faire passer dans la colonne (produit à tester, eau déminéralisée et 2 solutions chimiques possibles). Ces électrovannes sont commandées par un module fieldpoint FP-D0-400 (sorties numériques TOR) qui envoie

les instructions d'ouverture ou de fermeture des vannes selon un protocole de séquençage défini dans le programme LabVIEW. L'acquisition des différentes mesures physiques (PH, conductivité et brix) se fait via un réfractomètre, un conductimètre et un pH-mètre qui communiquent en RS232. Ils sont donc connectés sur 3 ports série RS232 dont la liaison s'effectue par un éclateur de port USB => 4*RS232. Enfin nous utilisons une centrale LabJack afin de contrôler totalement une pompe péristaltique (marche/arrêt, sens de rotation et débit) ainsi que le collecteur à fractions (lancement du programme interne). Compte tenu du nombre important d'instruments de mesures et de commandes, LabVIEW a été choisi pour piloter l'ensemble des systèmes de contrôle, de commande, d'acquisition et d'enregistrement de données en une seule et même application.

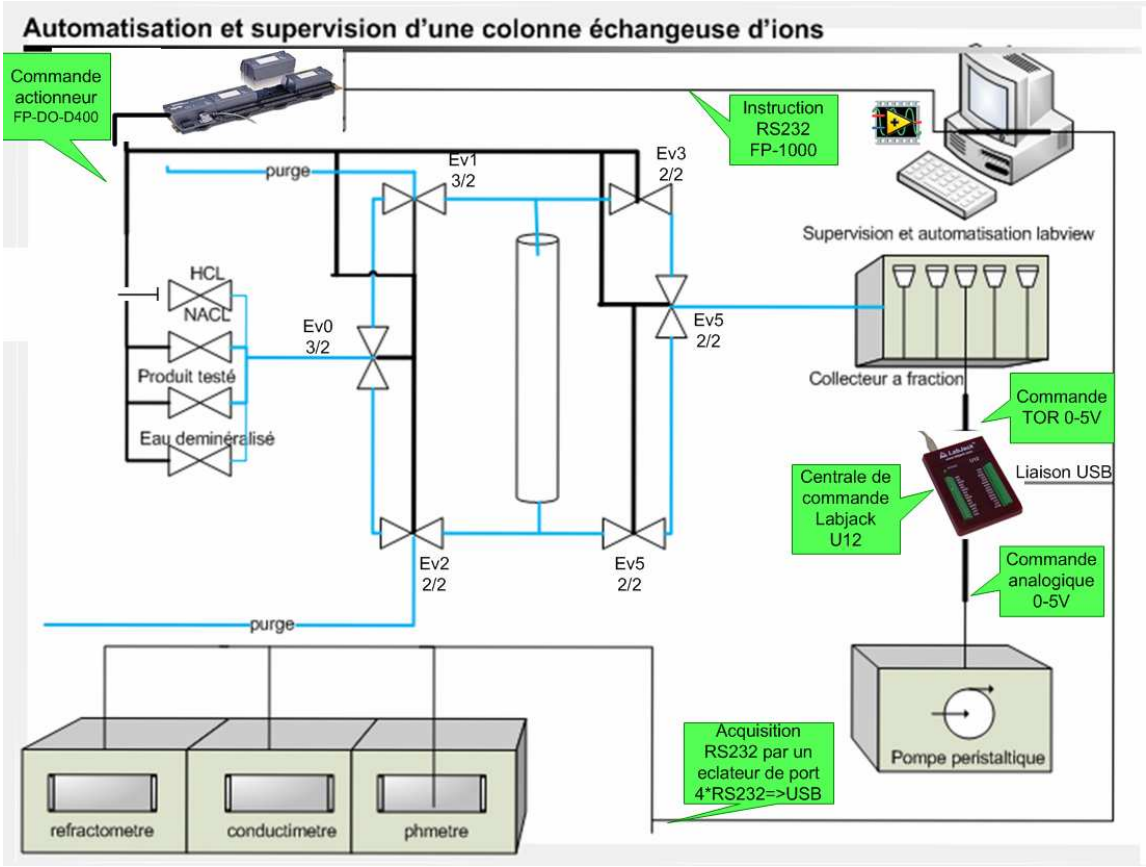

Figure 2: instrumentation de la colonne échangeuse d'ions

Les transitions sont fonction des étapes de traitement. Elles sont parfaitement connues et sont soit : un temps de traitement en minutes, soit l'obtention d'un pH, d'une conductivité, ou d'un Brix donné.

Le programme LabVIEW intervient sur la supervision des mesures physiques, l'enregistrement dans un fichier XML de celles-ci (traitement de ces données possible par Matlab) et l'automatisation des séquences retraçant le cycle de traitement de la colonne échangeuse d'ions.

L'utilisateur peut définir le débit de circulation des fluides et le temps d'exécution pour chacune des séquences du cycle et définir des consignes de PH et conductivité. Il peut aussi

choisir d'utiliser une régénération à contre courant ou à Co-courant et activer l'acquisition du réfractomètre **(***Figure 3)*. Au lancement du programme, une phase d'initialisation permet d'actionner tour à tour les 4 électrovannes de sélection, puis de faire circuler de l'eau distillée afin d'éviter les formations de bulles d'air dans le circuit et d'effectuer un test du débit de la pompe. L'utilisateur peut ainsi contrôler que la pompe délivre bien le débit souhaité. Si ce n'est pas le cas, il peut entrer le débit constaté. Le programme se règle automatiquement sur cette valeur par une modification du coefficient de la droite d'étalonnage (ceci peut être dû à l'usure du flexible qui est en constante extension sur la pompe péristaltique ou de l'utilisation d'un tuyau d'un autre calibre). Ce test peut être effectué autant de fois que l'utilisateur le désire avant le lancement du cycle. Le programme, pendant son exécution, enregistre les acquisitions des mesures de Brix, de PH et de conductivité pendant les séquences de production, de régénération et permet la visualisation de ces mesures en temps réel. En cas de problème intervenant pendant le cycle, (disfonctionnement des électrovannes, circuit de circulation du fluide ouvert…) un bouton d'arrêt d'urgence permet de couper totalement l'alimentation électrique des électrovannes et de la pompe. Pour gérer les problèmes mineurs, nous avons ajouté un bouton sur la face avant permettant de mettre le cycle en pause. Ainsi la pompe s'arrête et le programme sauvegarde le temps restant de la séquence. Le technicien peut ainsi intervenir sur les colonnes et reprendre exactement où le cycle s'est arrêté avec le même débit de circulation sans devoir refaire l'expérience.

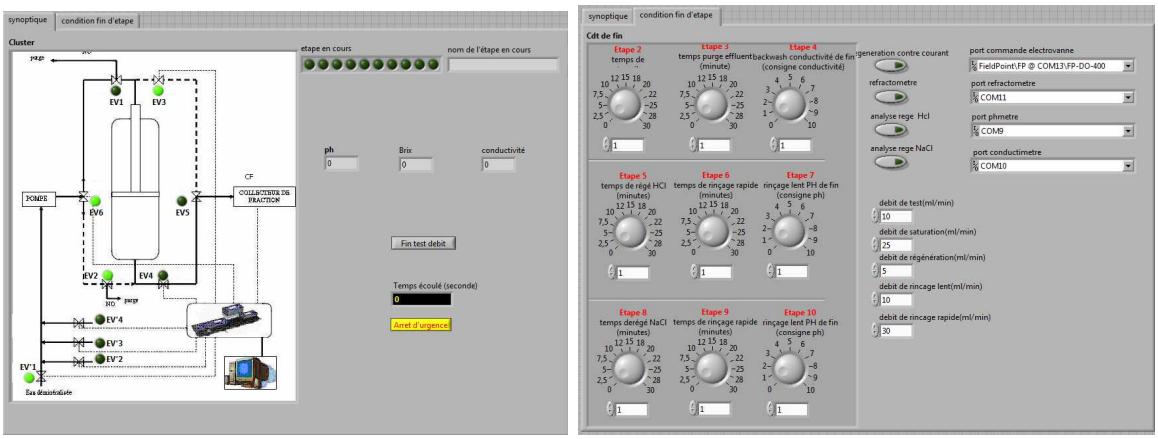

Figure 3: face avant et onglet de configuration du programme

5 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette automatisation nous a permis de réaliser des cycles très longs (de l'ordre de la dizaine d'heures) sans être obligé d'assigner un technicien à la surveillance de l'opération (changements de séquences et relevés de mesures manuelles). L'ensemble du traitement d'échange d'ions est donc beaucoup plus répétable car le changement d'étape s'effectue de manière identique d'un essai à l'autre. Plusieurs modes de fonctionnement peuvent être réalisés, le programme est suffisamment versatile et permet à l'opérateur de choisir la condition de fin d'étape qu'il souhaite *(Figure 3)*.Afin que l'utilisation de l'échange d'ions soit accessible au plus grand nombre de personnes, nous concevons actuellement un deuxième programme permettant que l'interface soit plus souple. Le Cycle de production de l'échange d'ions pouvant changer radicalement suivant le traitement que l'on souhaite faire, nous élaborons un système permettant à l'utilisateur de créer ses propres étapes de séquençage. Il pourra définir le nombre d'étapes voulues, leurs durées, leurs conditions de fin (temps ou

consigne suivant une mesure) et le débit de passage des fluides. L'enregistrement de ces configurations permettra à l'utilisateur de ne faire ces réglages qu'une seule fois et répéter la simulation autant de fois qu'il le désire. L'autre point qui sera exploité sera les vertus pédagogiques de l'outil pilote instrumenté. Nous pourrons ainsi faire des TP pour des étudiants et leur montrer en temps réel, ce qui se passe dans un procédé d'échange d'ions et les différents mécanismes qu'il faut prendre en compte.

6 REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

[DT77] D.Tondeur et X.Lancrenon, «L'échange d'ions dans l'industrie alimentaire », Cahiers du Génie Industriel Alimentaire, SEPAIC, Juin 1977.

[TVA] T. V. ARDEN, F. de DARDEL, Opérations Chimiques Unitaires, Echanges d'ions, Extraits des cahiers techniques de l'ingénieur, réf. J 2 860, J 2861

[RL93] R. Lewandowski, Etude et modélisation de la purification de mélasse par chromatographie d'exclusion d'ions, mémoire CNAM Paris, 22 novembre 1993, 100 pages.