



Étude des transferts interfaciaux en extraction liquide-liquide sous champ électrique

Muriel Hund-Huart

► To cite this version:

Muriel Hund-Huart. Étude des transferts interfaciaux en extraction liquide-liquide sous champ électrique. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1988. Français. NNT : 1988ENMP0105 . tel-00845221

HAL Id: tel-00845221

<https://theses.hal.science/tel-00845221>

Submitted on 16 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Muriel HUND-HUART

Ingénieur ESCIL

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : ENERGETIQUE)

ETUDE DES TRANSFERTS INTERFACIAUX EN EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE SOUS CHAMP ELECTRIQUE

soutenue à SAINT-ETIENNE le 10 Juin 1988

Composition du jury :

Monsieur **REBOUX**

Président

Messieurs **LANCELOT
MOULIN
PORTHAULT
VIGNET**

Examineurs

ppn = 043-672-54X
DK = 776422

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre 19 ED

66.28 HUN

THESE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN

présentée par

Muriel HUND-HUART

Ingénieur ESCIL

pour obtenir le titre de

DOCTEUR



DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : **ENERGETIQUE**)

ETUDE DES TRANSFERTS INTERFACIAUX EN EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE SOUS CHAMP ELECTRIQUE

soutenue à SAINT-ETIENNE le 10 Juin 1988

Composition du jury :

Monsieur **REBOUX**

Président

Messieurs **LANCELOT**
MOULIN
PORHAULT
VIGNET

Examineurs

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	SAINT RAYMOND
Directeur des Etudes	:	M. Jean	CHEVALIER
Directeur des Recherches	:	M. François	MUDRY
Secrétaire Général	:	M. J. Claude	PLATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	COINDE	Alexandre	Economie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	GOUX	Claude	Métallurgie
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PERRIN	Michel	Géologie
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Mécanique-Résistance des Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Chimie
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM.	LADET	Pierre	Automatique
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M.	LESBATS	Pierre	Métallurgie
----	---------	--------	-------------

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	BISCONDI	Michel	Métallurgie
	COURNIL	Michel	Chimie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	DRIVER	Julian	Matériaux
Mle	FOURDEUX	Angeline	Matériaux
MM.	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Chimie
	KOBYLANSKI	André	Métallurgie
	LALAUZE	René	Chimie
	LANCELOT	Francis	Génie Electrochimique-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Franck	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	THOMAS	Gérard	Chimie
	TRAN MINH	Cahn	Génie Electrochimique-Biotechnologie

PERSONNALITE HABILITEE A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE.

M.	MAGNIN	Thierry	Matériaux
----	--------	---------	-----------

PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT-ETIENNE

M.	VERGNAUD	Jean-Marie	Chimie des Matériaux
----	----------	------------	----------------------

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de Génie Electrochimique et Biotechnologie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je suis heureuse d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur LANCELOT qui a dirigé cette thèse, pour les nombreux conseils qu'il m'a dispensés avec bienveillance tout au long de ce travail, ainsi qu'à Monsieur VIGNET (CEA-VALRHO) pour l'attention qu'il a portée à cette étude.

Que Monsieur le Professeur REBOUX (Ecole des Mines de Paris) qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie Messieurs MOULIN (SGN) et PORTHULT (Université de Lyon) qui ont accepté d'être les rapporteurs, pour avoir bien voulu apporter leurs réflexions sur cette étude.

Je suis reconnaissante à mes camarades Christine FOMBARLET, Laurent MARTIN et Dominique SCIOLLA pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

Que tous ceux qui m'ont apporté une aide matérielle, plus particulièrement au sein du Laboratoire GEB, trouvent ici l'expression de ma gratitude. Merci également à tous mes camarades du laboratoire qui m'ont soutenue de leur amitié.

Je remercie enfin très sincèrement pour leur aide efficace et sympathique Madame MATHAIS et le personnel du service reprographie.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
<i>I-1 - Présentation</i>	
<i>I-2 - Méthode de la goutte unique</i>	
I-2-1 - Phénomènes mis en jeu	
I-2-2 - Dispositifs expérimentaux	
I-2-3 - Quelques exemples	
<i>I-3 - Méthode de la cellule à interface plane</i>	
I-3-1 - Phénomènes mis en jeu	
I-3-2 - Etude de l'instabilité hydrodynamique	
I-3-3 - Dispositifs expérimentaux	
I-3-4 - Quelques exemples	
<i>I-4 - Apport des deux méthodes sur la connaissance des phénomènes interfaciaux</i>	
<i>I-5 - Contacteurs électrostatiques</i>	
I-5-1 - Différents types de contacteurs électrostatiques	
I-5-2 - Critère de choix d'un type de réacteur	
<i>I-6 - Perspectives de cette étude</i>	
II - ETUDE EN CELLULE A INTERFACE PLANE	
 EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LE TRANSFERT	43
<i>II-1 - Introduction</i>	
<i>II-2 - Dispositif expérimental</i>	
II-2-1 - Description	
II-2-2 - Mode opératoire	
<i>II-3 - Calcul des flux et coefficients de transfert</i>	
<i>II-4 - Caractéristiques des systèmes étudiés</i>	
II-4-1 - Système I : cuivre / LIX 65N	
II-4-2 - Système II : acide nitrique / terre rare	
II-4-3 - Système III : acide acétique / TBP	
<i>II-5 - Résultats</i>	
II-5-1 - Extraction du cuivre	
II-5-2 - Extraction de la terre rare	
II-5-3 - Extraction de l'acide acétique	
<i>II-6 - Conclusion</i>	
III - INTERPRETATION DES RESULTATS EN CELLULE A INTERFACE PLANE	79
<i>III-1 - Introduction</i>	
<i>III-2 - Interprétation en terme d'électrostatique et d'hydrodynamique</i>	
III-2-1 - Extraction du cuivre	
III-2-2 - Extraction de la terre rare	
III-2-3 - Extraction de l'acide acétique	
III-2-4 - Récapitulatif	
<i>III-3 - Corrélation des résultats expérimentaux</i>	
III-3-1 - Corrélations existantes hors tension	
III-3-2 - Corrélation expérimentale sous tension continue	
<i>III-4 - Mécanismes de transfert interfacial</i>	
III-4-1 - Mesure de l'intensité	
III-4-2 - Interprétation	
<i>III-5 - Evaluation du potentiel électrostatique d'instabilité en interface plane</i>	
III-5-1 - Effet du champ sur les équilibres thermodynamiques	
III-5-2 - Expression du potentiel d'instabilité	
<i>III-6 - Evaluation de la tension interfaciale effective</i>	
III-6-1 - Cas des tensions superficielles	
III-6-2 - Analogie électrique	
III-6-3 - Approche thermodynamique	

III-7 - *Expériences sous champ alternatif*

III-8 - *Conclusion*

IV - ETUDE EN GOUTTE UNIQUE OSCILLANTE	
EFFET D'UN CHAMP PULSE SUR LE TRANSFERT	107
IV-1 - <i>Introduction</i>	
IV-2 - <i>Dispositif expérimental</i>	
IV-2-1 - Principe	
IV-2-2 - Description	
IV-2-3 - Mode opératoire	
IV-2-4 - Choix des paramètres	
IV-3 - <i>Calcul des coefficients de transfert</i>	
IV-4 - <i>Résultats expérimentaux</i>	
IV-4-1 - Présentation des calculs sur un exemple	
IV-4-2 - Récapitulatif des résultats	
IV-5 - <i>Conclusion</i>	
V - INTERPRETATION DES RESULTATS EN GOUTTE UNIQUE	129
V-1 - <i>Introduction</i>	
V-2 - <i>Remarques générales</i>	
V-2-1 - Modification de l'aire interfaciale	
V-2-2 - Coefficient de traînée	
V-3 - <i>Influence de fréquence de sollicitation</i>	
V-3-1 - Action sur la vitesse de chute	
V-3-2 - Action sur le coefficient de transfert	
V-4 - <i>Influence du champ électrique</i>	
V-4-1 - Action sur la vitesse de chute	
V-4-2 - Action sur le coefficient de transfert	
V-4-3 - Action sur le taux d'extraction	
V-4-4 - Conclusion	
V-5 - <i>Recherche d'une corrélation</i>	
V-6 - <i>Comparaison avec les résultats en cellule à interface plane</i>	
V-6-1 - Calcul du flux de soluté à travers l'interface en goutte	
V-6-2 - Attribution du gain en transfert en goutte	
V-7 - <i>Application des résultats à un contacteur électrostatique</i>	
V-8 - <i>Conclusion</i>	
CONCLUSION GENERALE	149
NOTATIONS UTILISEES	151
REFERENCES	155
ANNEXES	164
1 - Propriétés électriques des phases	
Action d'un champ électrique sur une émulsion	
2 - Présentation de quelques nombres adimensionnels	
3 - Théorie du double film	
Théorie de la pénétration	
4 - Critère de choix d'un réacteur	
5 - Transfert de cuivre en phase organique en cellule à interface plane	
6 - Transfert de terre rare en phase aqueuse en cellule à interface plane	
7 - Transfert d'acide acétique en phase organique en cellule à interface plane	
8 - Déformation d'une goutte en ellipsoïde	
Nombre de Weber limite	
9 - Transfert d'acide acétique en goutte unique	
10 - Différentes corrélations en goutte rigide ou vibrante	

RESUME

L'application d'un champ électrique en extraction liquide-liquide permet de modifier les transferts interfaciaux.

Une cellule à interface plane est utilisée pour l'étude des transferts sous champ électrique pour trois systèmes ternaires. Deux phénomènes sont mis en évidence :

- un effet électrostatique (orientation de molécules) qui augmente ou diminue le transfert selon la polarité de la tension,
- un effet électrohydrodynamique (modification de la tension interfaciale) qui améliore toujours le transfert.

Pour les systèmes étudiés, les espèces transférées sont principalement des molécules, et non des ions. Les variations de tension interfaciale observées sont proportionnelles au carré de la tension appliquée.

Un contacteur à électrodes externes est utilisé pour l'étude de gouttes soumises à des oscillations forcées, dans le cas de l'extraction de l'acide acétique. Un champ pulsé, de fréquence égale à la fréquence naturelle de résonance des gouttes, provoque une diminution de la vitesse de chute et une augmentation du coefficient de transfert. Ces modifications sont d'autant plus importantes que les gouttes sont petites. Une des interprétations avancées s'appuie sur l'augmentation des turbulences interfaciales.

INTRODUCTION GENERALE

Le transfert de matière entre deux phases intervient dans de nombreux procédés d'extraction liquide-liquide. Cette technique de séparation a connu un essor récent grâce au développement des industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrochimiques et hydrométallurgiques, domaines où elle trouve le plus d'applications.

Dans le but d'effectuer le transfert, les phases sont d'abord mélangées. L'aire de contact et les coefficients de transfert sont alors accrus par l'apport d'une énergie mécanique à l'ensemble des phases. Puis, le transfert réalisé, une séparation des phases est nécessaire.

L'application d'un champ électrique fournit un apport énergétique directement à l'interface. De plus, si on module l'intensité de ce champ, on peut soit séparer, soit mélanger les deux phases. Le seul facteur limitant est la conductivité de la phase continue qui doit être faible, pour limiter les courants et la dissipation thermique par effet Joule. Toutefois, la plupart des phases organiques satisfont à cette condition.

Précédemment, l'étude du transfert de matière lors de l'application d'un champ électrique a été principalement réalisée avec des systèmes binaires, partiellement miscibles, ou des systèmes ternaires sans réaction chimique.

L'objet de ce travail est l'étude des transferts interfaciaux dans le cas de différents systèmes ternaires avec et sans réaction chimique. En premier lieu, nous présenterons une étude bibliographique concernant les différents modes d'action d'un champ électrique sur une goutte et sur une interface plane.

Puis, l'étude du transfert sera réalisée dans une cellule à interface plane, pour trois systèmes de phases, pour lesquels nous mettrons en évidence un comportement du transfert différent vis-à-vis du champ électrique. Nous exposerons ensuite, les différents phénomènes mis en jeu pour interpréter les résultats obtenus.

Enfin, nous étudierons l'oscillation forcée de gouttes, en circulation, soumises à un champ électrique pulsé, pour un système ternaire sans réaction chimique. Nous mettrons alors en évidence les conditions opératoires optimales pour un contacteur électrostatique.

I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 - Présentation

L'extraction par solvant met en jeu le transfert de solutés entre deux liquides immiscibles : la phase initiale et le solvant. Il est utile de connaître les phénomènes complexes, mis en oeuvre dans le transfert entre deux phases liquides, dans le but d'augmenter les vitesses de transfert dans les systèmes d'extraction. La vitesse de transfert entre deux phases liquides est principalement contrôlée par le comportement des liquides à leur interface. Afin d'augmenter cette vitesse, les différentes techniques d'extraction utilisent des mélangeurs mécaniques pour améliorer le transfert interfacial. Dans ce cas, l'énergie mécanique introduite par le mélangeur est consommée pour la mise en mouvement des phases. Par contre, s'il est possible de concentrer l'apport énergétique au niveau de l'interface, on obtient une augmentation de la vitesse de transfert due à un accroissement de la convection interfaciale, sans avoir dépensé d'énergie supplémentaire pour la mise en mouvement des phases. C'est ce principe qui est appliqué dans les contacteurs électrostatiques. Par ailleurs, pour obtenir un transfert optimal sans utiliser une quantité excessive de solvant, la plupart des procédés utilisent un contacteur à contre-courant.

Ainsi, l'étude des phénomènes interfaciaux en extraction liquide-liquide est d'une grande importance pour la compréhension des mécanismes de transfert. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude des interfaces liquide-liquide soumises à un champ électrique. En effet, l'application d'un champ à une telle interface permet soit de faire éclater des gouttelettes si celle-ci est sphérique, soit de la déstabiliser si elle est plane. Différentes méthodes ont été développées pour contrôler la vitesse d'extraction et localiser la zone de réaction. Dans le cadre de cette recherche, nous avons considéré les techniques suivantes :

- la méthode de la cellule à interface plane : l'extraction est réalisée à travers une interface plane entre deux phases agitées et non renouvelées. Dans ce cas, les vitesses initiales de transfert sont mesurées.

- la méthode de la goutte unique : soit à l'extrémité d'un capillaire, soit en circulation dans un autre liquide. Elle permet de mesurer la vitesse initiale du transfert, en la prenant égale à la vitesse de la réaction chimique, ou de réaliser une étude cinétique, pendant le déplacement de la goutte à sa vitesse limite.

Pour ces deux cas, nous avons orienté nos recherches dans le sens de l'étude de la déformation de l'interface et de la modification du transfert. Nous présenterons dans un premier temps l'analyse des phénomènes de base, puis les dispositifs expérimentaux mis en oeuvre, ainsi que les résultats obtenus pour quelques exemples. Enfin, nous élargirons cette

étude en exposant brièvement le comportement d'un ensemble de gouttelettes par la présentation de différents types de contacteurs électrostatiques.

I-2 - Méthode de la goutte unique

I-2-1 - Phénomènes mis en jeu

Quand un champ électrique est appliqué à une interface liquide-liquide, il se crée une force électrique qui tend à s'opposer aux forces superficielles (Figure 1). Cette force a pour origine soit les charges nettes acquises par contact, soit les charges de polarisation acquises par influence. Les propriétés électriques des phases ainsi que les mécanismes d'action d'un champ électrique sur une émulsion sont exposés dans l'annexe 1.

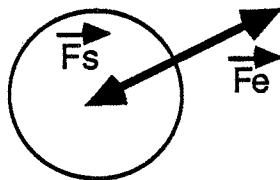


Figure 1 : Forces exercées à la surface d'une goutte

L'étude en goutte unique peut être réalisée selon deux techniques :

- dispersion à l'extrémité d'un capillaire sous tension (Figure 2-a)
- goutte en suspension entre deux électrodes (Figure 2-b).

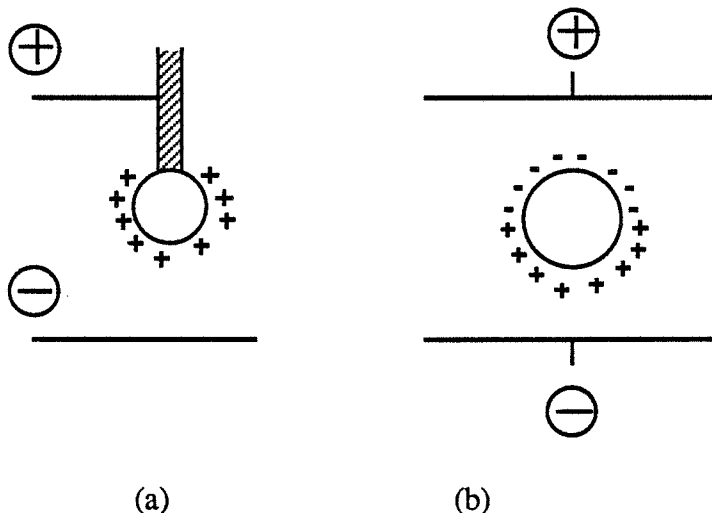


Figure 2 : Méthodes d'application d'un champ électrique à une goutte

I-2-1-1 - Notion de champ critique

Une conséquence de l'application d'un champ électrique est la déformation des gouttes. Cette déformation est d'autant plus importante que la tension appliquée est élevée. A partir

d'une certaine valeur du champ, une désintégration de la goutte est même obtenue . De nombreux auteurs ont étudié la déformation et le seuil d'instabilité dans différents cas, en précisant les forces qui s'exercent sur une goutte soumise à un champ électrique. Ils ont ainsi établi un critère d'instabilité dépendant de la tension interfaciale et de la permittivité de la phase isolante. Par ailleurs, THORNTON et PORTER [1] ont résumé tous les effets d'un champ électrique sur une goutte (seuil critique, déformation, oscillation ...) et ont montré leur incidence sur le transfert de matière.

I-2-1-1-1- Dispersion capillaire

Dans le cas de la dispersion électrostatique à l'extrémité d'un capillaire, on constate que, à débit constant, la fréquence de chute des gouttes augmente et que la taille des gouttes diminue, à mesure que la tension appliquée croît, jusqu'au moment où chaque goutte éclate en une multitude de gouttelettes.

RAYLEIGH [2] obtient la valeur du potentiel critique V_c d'un liquide dispersé dans l'air en écrivant que la dispersion est atteinte pour une pression électrostatique P_e supérieure ou égale à la pression superficielle P_s :

$$P_s = \frac{2\gamma}{r}$$
$$P_e = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{q}{4\pi r^2} = \frac{\epsilon_0}{r} V_c$$
$$\text{d'où l'expression : } V_c = \left(\frac{4\gamma r}{\epsilon_0} \right)^{1/2}$$

Une expression analogue est obtenue pour un liquide dispersé dans un autre liquide en faisant intervenir sa permittivité relative ϵ_c :

$$V_c = \left(\frac{4\gamma r}{\epsilon_0 \epsilon_c} \right)^{1/2}$$

Par la suite, HENDRICKS et al. [3] ont proposé une autre expression pour le potentiel critique, mais les valeurs théoriques sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales :

$$V_c = \left(\frac{5 d_e \gamma}{2 \epsilon_0 \epsilon_c} \right)^{1/2}$$

Par ailleurs, BAILES et KALBASI [4] ont montré qu'il était possible d'obtenir des gouttes chargées à l'extrémité d'un capillaire de diamètre D et de les accélérer à travers un liquide isolant. Ils ont établi une relation entre le diamètre des gouttes d et leur charge q du type :

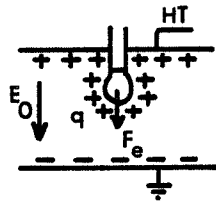
$$\frac{d}{D} = f \left(\frac{q^2}{\epsilon_0 \epsilon D^2 \gamma}, \frac{D^2 \Delta \rho g}{\gamma} \right)$$

De même, OGATA et al. [5] ont calculé les valeurs critiques du diamètre de goutte par une méthode d'extrapolation qui a pour principal intérêt de mettre en évidence les paramètres principaux : ρ , D^2 et $1/\gamma$.

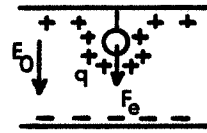
TAKAMATSU et al. [6] ont aussi donné une formulation théorique du volume et de la charge d'une goutte électrisée (Figure 3). Quand l'équilibre des forces est dépassé, la goutte ne peut rester attachée à l'extrémité de l'aiguille. Les équations obtenues ont été reprises [7], du fait de leur simplicité, pour évaluer les effets du champ électrique sur le volume v et la vitesse de chute u des gouttes d'aire A :

$$v = v_0 (f/f_0) - \epsilon_0 \epsilon_c A E^2 / g \Delta \rho$$

$$C_D \pi \rho_c u d^2 / 8 = \Delta \rho \pi d^3 g / 6 + \epsilon_0 \epsilon_c A E^2$$



a - dispositif expérimental



b - modèle

Figure 3 : Formation d'une goutte conductrice à l'extrémité d'un capillaire soumis à un champ électrique uniforme.

Une méthode de calcul [8] a été mise au point pour la détermination du profil d'un ménisque stable formé à l'extrémité d'un capillaire porté à un potentiel électrique. L'équation de Laplace, relative au potentiel, permet de calculer la densité de charge σ . Quand les pressions capillaire, hydrostatique et électrostatique sont équilibrées, l'équation obtenue est résolue avec cette valeur de la densité de charge.

Plus récemment, TSUKADA et al. [66] ont étudié la formation d'une goutte dans des champs électriques uniformes et non uniformes. Ils ont calculé le volume maximal d'une goutte par l'analyse de la stabilité de sa forme à l'équilibre. Ils ont constaté un allongement des gouttes sous champ électrique, allongement plus important pour un champ uniforme que pour un champ non uniforme.

I-2-1-1-2 - Goutte en suspension dans un autre liquide

Dans le cas d'une goutte en suspension dans un liquide isolant, il est nécessaire de connaître la déformation de cette goutte sous l'effet du champ électrique, afin de calculer le champ critique. En l'absence de champ [9], il a été montré que la vitesse maximale de chute ainsi que la taille critique ne dépendent que des propriétés physiques des phases.

De nombreux calculs sont basés sur l'hypothèse que la goutte, initialement sphérique, se déforme en un ellipsoïde de révolution (Figure 4). Ils reposent soit sur la minimisation de l'énergie de la gouttelette [10-15], soit sur le bilan des forces exercées à l'interface [16-21].

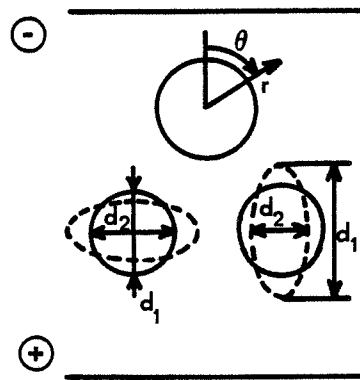


Figure 4 : Déformation d'une goutte en ellipsoïde de révolution.

Les résultats sont souvent exprimés à l'aide d'un nombre adimensionnel : le nombre de Weber électrostatique We_E qui permet d'évaluer l'importance des forces électriques par rapport aux forces interfaciales :

$$We_E = \frac{\epsilon_0 \epsilon E_0^2 d_e}{\gamma}$$

KOWALSKI et ZIOLOWSKI [22] montrent alors que la dispersion d'une goutte se produit à partir d'une certaine valeur de ce nombre de Weber électrostatique :

$$\begin{array}{ll} We_E > 0,29 & \text{d'après un calcul théorique} \\ We_E > 0,37 & \text{d'après les valeurs expérimentales.} \end{array}$$

L'écart observé est dû à l'apparition de phénomènes hydrodynamiques exposés au paragraphe suivant. Par exemple, MARTIN [23] donne comme expression du champ critique, à partir de la déformation et de la minimisation de l'énergie de la gouttelette :

$$E_c = 0,64 \left(\frac{\gamma}{\epsilon_0 \epsilon_1 d} \right)$$

Dans ce cas, le processus de dispersion a lieu après la transformation de la goutte en ellipsoïde de révolution : les deux extrémités de la goutte s'affinent alors et des gouttelettes microscopiques sont éjectées. Ainsi, OGATA [24] a établi une relation entre la charge spécifique q/m et le rayon r de la gouttelette dans le cas d'une goutte initiale qui se divise en une goutte et une gouttelette :

$$\begin{aligned} \text{pour la goutte-mère : } q/m &= 3,45 (\epsilon_0 \gamma)^{1/2} / \rho r^{3/2} \\ \text{pour la goutte-fille : } q/m &= 4,91 (\epsilon_0 \gamma)^{1/2} / \rho r^{3/2} \end{aligned}$$

SRIVASTAVA et PANDYA [25] ont étudié la déformation de gouttes dans un champ uniforme en supposant que la goutte se déforme en un sphéroïde. Leur calcul est basé sur l'évaluation de la modification du champ électrique à l'intérieur de la goutte due à la déformation et donne comme résultat :

$$E_0^2 < \frac{16 \pi \gamma}{5 \epsilon_2} \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \right)^2 \frac{k_s}{r_0}$$

I-2-1-2 - Phénomènes hydrodynamiques

FELICI [67] a réalisé une bonne synthèse de tous les phénomènes électrohydrodynamiques qui peuvent se produire dans un diélectrique liquide, et des calculs de base correspondants. Lors de l'application du champ électrique, en plus des déformations, il apparaît des modifications au niveau des phénomènes hydrodynamiques [26], comme la circulation interne, les oscillations ou les turbulences interfaciales au niveau de la goutte.

I-2-1-2-1 - Circulation interne

Les premières observations concernant les circulations internes [27-28] ont été réalisées dans le cas d'une goutte chargée polarisée. Ce phénomène est dû à l'apparition d'une force tangentielle (Figure 5).

Certains auteurs [29-31] ont montré que pour une goutte stationnaire, la vitesse de circulation U peut s'écrire :

$$U = - \frac{9 E^2 r \epsilon_2}{8 \pi (2 + \lambda_2 / \lambda_1)} \left(\frac{(\lambda_2 \epsilon_1 / \lambda_1 \epsilon_2) - 1}{5 (\eta_1 + \eta_2)} \right)$$

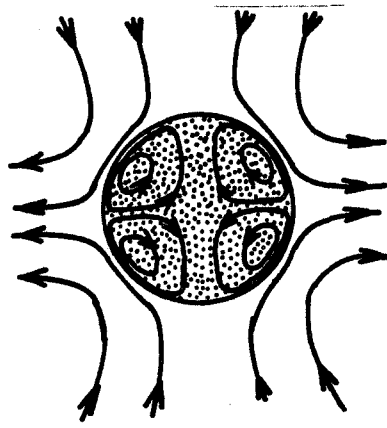


Figure 5 : Circulations dues au champ électrique :
mouvement interne et externe au voisinage de la goutte.

Cette étude a été complétée [32] en considérant l'influence des gouttes voisines sur les mouvements de fluide à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte soumise à un champ alternatif. Il a été trouvé que les gouttes voisines affectent uniquement la composante radiale du mouvement extérieur, mais en aucun cas, le mouvement interne.

Dans le cas d'une goutte qui circule par gravité, l'importance relative des effets électriques et gravitationnels est évaluée par un paramètre adimensionnel W qui dépend, à la fois, des propriétés électriques et hydrodynamiques des liquides :

$$W = \frac{4 u (1 + \eta_2/\eta_1)}{u_0}$$

$$\text{avec } u_0 = \frac{2 g r^2 \Delta \rho (1 + \eta_2/\eta_1)}{3 \eta_1 (2 + 3 \eta_2/\eta_1)}$$

Il ne peut y avoir apparition de circulations internes que si W est supérieur à 1 [9,33-35]. Cependant, ce résultat est valable principalement pour des systèmes de conductivité voisine.

Plus récemment, CHANG et BERG [36] ont mis en évidence que l'augmentation de la vitesse de transfert de matière due à l'application d'un champ électrique est provoquée par la circulation interne résultant de l'interaction entre le champ et la distribution de charges. Ils ont étudié plus spécialement l'effet des gradients de tension interfaciale sur l'écoulement des gouttes. Ils ont abouti à une formulation de la vitesse interfaciale totale, en fonction des propriétés physiques, de la vitesse de chute, de la vitesse interfaciale provoquée par le champ et du gradient de tension interfaciale.

Par ailleurs, OGATA et al. [37] ont exposé les développements dans les techniques utilisant ces phénomènes pour provoquer l'éclatement et la dispersion de gouttes par application d'un champ électrique.

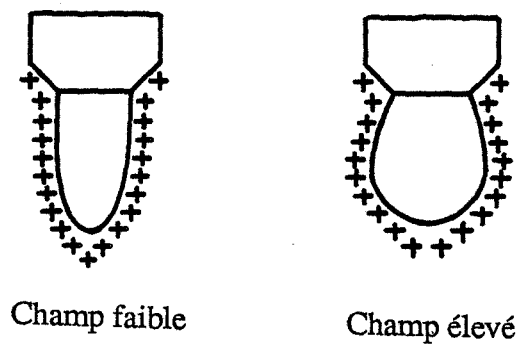


Figure 6 : Force agissant sur une goutte pendante chargée

I-2-1-2-2 - Oscillation

En réalité, une goutte circulant dans un autre liquide ne se comporte pas comme une sphère rigide [33] : elle peut prendre la forme d'un ellipsoïde de révolution, et devenir le siège d'oscillations. Ces oscillations provoquent des turbulences interfaciales qui engendrent une homogénéisation rapide et complète de la goutte, ce qui peut être intéressant pour le transfert de matière.

Lors de l'étude du transfert de matière de gouttes oscillantes [38], il a été constaté une diminution de la vitesse terminale de chute quand le diamètre des gouttes augmente et il a été proposé l'utilisation d'un nombre adimensionnel pour caractériser l'écoulement extérieur de gouttes oscillantes. Ce nombre est une variante du nombre de Reynolds (présenté à l'annexe 2) et sera appelé nombre de Reynolds modifié :

$$Re' = \frac{\rho_c \omega d_c^2}{\eta_c}$$

Ainsi, SCOTT [39] provoque l'oscillation de gouttelettes de phase aqueuse dans une phase continue non conductrice autour de leur forme sphérique, à l'aide d'un champ électrique pulsé de forte intensité. Il modélise ainsi les lignes d'écoulement dans la goutte et met en évidence l'augmentation du coefficient de transfert. [123]

Le diamètre, à partir duquel les oscillations peuvent être observées, appelé diamètre équivalent de transition ou diamètre critique, est généralement élevé. Cette valeur critique du diamètre d_{trans} a été calculée [40] à partir de la fréquence naturelle d'oscillation d'une goutte obtenue suivant les valeurs expérimentales. Mais l'utilisation de champ électrique permet d'obtenir des oscillations pour des valeurs plus faibles du diamètre [41-42].

Dans le cas de gouttes chargées, ce diamètre est inversement proportionnel au carré de la vitesse terminale de chute u :

$$d_{trans} = \frac{3,58 \gamma}{\rho u^2}$$

Par ailleurs, la fréquence d'oscillation ω des gouttes peut être donnée par la formule [43-44] :

$$\omega = \left(\frac{192 B}{8 (3\rho_2 + 2\rho_1) r^3} \right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad B = 0,805 (200 r)^{0,225}$$

En outre, de nombreux auteurs [45-47] ont étudié l'influence des charges nettes sur les fréquences d'oscillations. D'ailleurs, l'allure de la goutte est différente suivant la valeur de la force résultante (Figure 6).

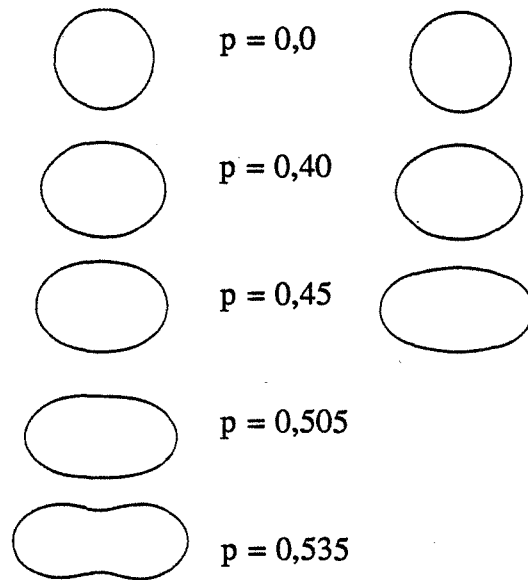


Figure 7 : Allure d'une goutte conductrice soumise à un champ électrique

a - avec le polynôme de Legendre : instabilité pour $p > 0,535$

b - avec la solution du sphéroïde : instabilité pour $p > 0,45$

Dans le cas de gouttes polarisées [41,48], la déformation résulte du fait qu'en chaque point de la goutte, la pression superficielle P_s équilibre la pression électrostatique P_e :

$$P_e = \frac{\sigma}{2 \varepsilon \varepsilon_0}$$
$$P_s = -\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Certains auteurs [49] ont utilisé la notion de tension interfaciale effective, afin d'estimer les facteurs agissant sur les oscillations des gouttelettes :

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma - 0,037 \frac{q^2}{64 \pi^2 \varepsilon \varepsilon_0 r_0^3}$$

Ainsi une goutte portant une charge surfacique voit sa tension interfaciale initiale abaissée.

SAMPLE et al. [50] ont proposé une analyse générale du comportement d'une goutte conductrice dans un champ électrique en exprimant la forme d'une goutte comme un développement du polynôme de Legendre. Ils ont ainsi défini un paramètre adimensionnel p , appelé force électrique normalisée, qui permet de prédire les instabilités (Figure 7) :

$$p = E_0 \left(\frac{\varepsilon r_0}{\gamma} \right)^{1/2}$$

Malheureusement, les déformations ainsi calculées ne correspondent pas exactement aux déformations expérimentales.

I-2-1-2-3 - Turbulence interfaciale

Un paramètre qui provoque l'apparition de turbulences interfaciales, est la tension interfaciale. Les variations de tension interfaciale qui résultent des variations de concentration du soluté, de température et de densité surfacique de charge, sont appelées effet Marangoni. Cependant, il n'existe pas de formulation générale de cet effet.

SAWISTOWSKI [51] a constaté qu'un écoulement en surface par effet Marangoni, permet d'établir un gradient de tension interfaciale, menant à la contraction et la rupture de fins films liquides. Par exemple, dans le cas d'un transfert isothermique, le transfert hors du film tend à conserver l'aire interfaciale existante, tandis que le transfert vers le film favorise la rupture du film, pour une variation de tension interfaciale négative.

Plus récemment, CARLESON et BERG [52] décrivent l'interaction des effets Marangoni et du champ électrique, avec la circulation dans la goutte et examinent l'effet sur les coefficients de transfert pour une goutte sans charge nette. Cette étude a été réalisée à l'aide de deux groupes

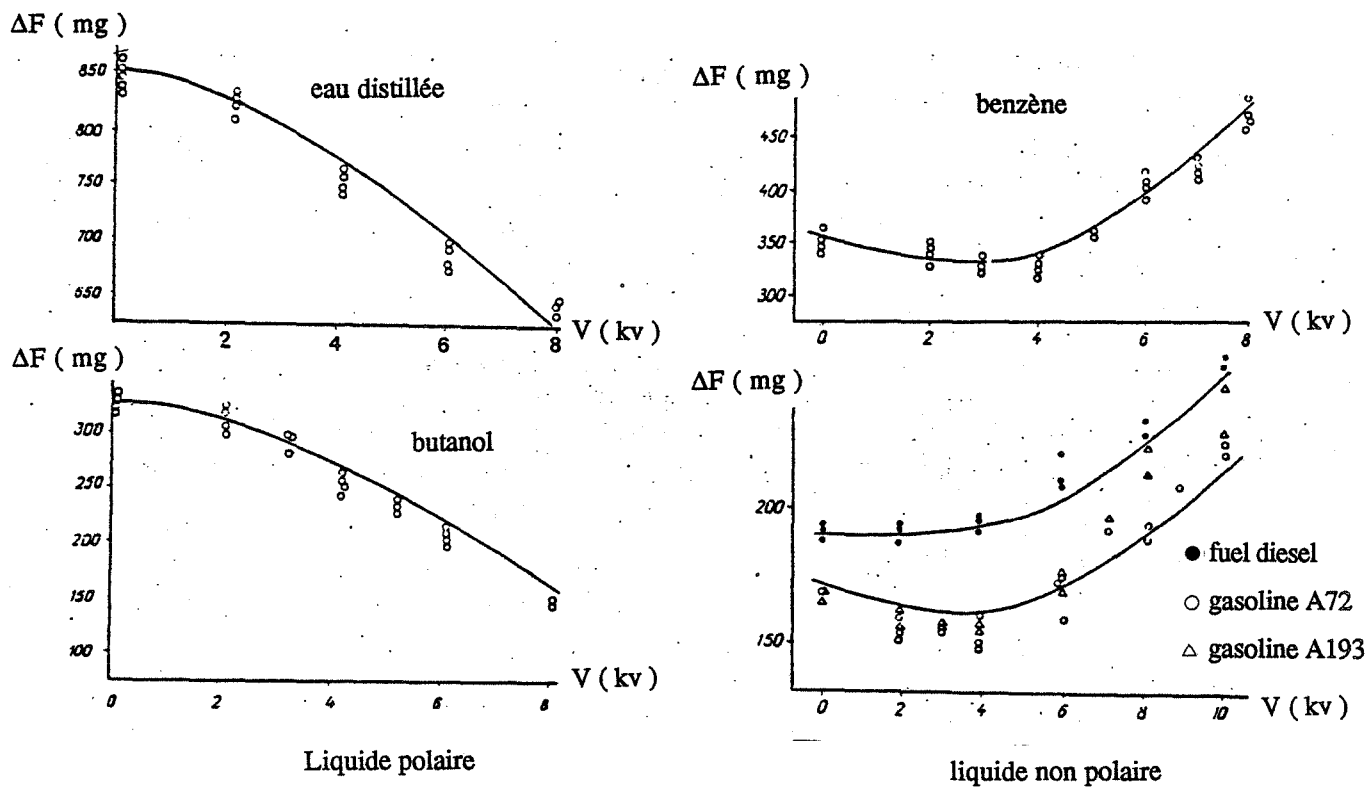


Figure 8 : Variation de la force nécessaire pour extraire un anneau en fonction de la tension appliquée

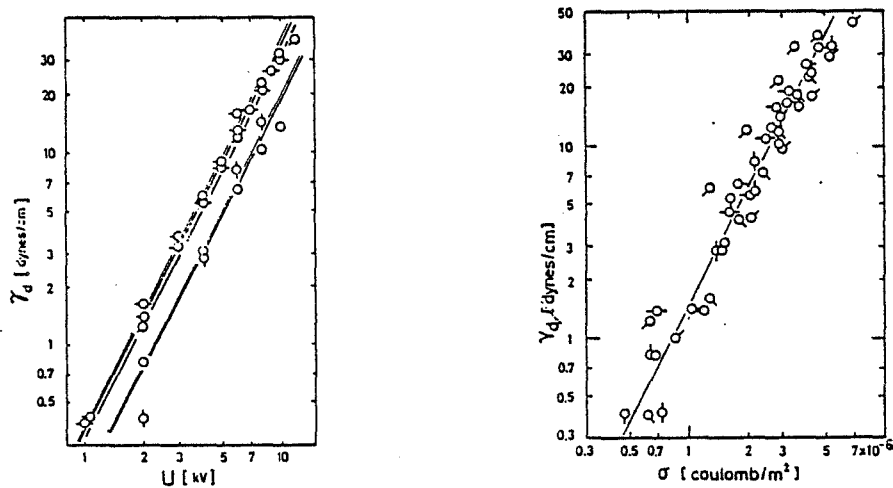


Figure 9 : Variation de la tension superficielle (γ_d) en fonction de la tension appliquée et de la densité surfacique de charge.

adimensionnels, permettant d'évaluer indépendamment l'importance de l'effet Marangoni et du champ électrique sur la convection .

Cependant, IYER et SAWISTOWSKI [53] ont étudié l'influence de la densité surfacique de charge σ sur la tension interfaciale γ dans le cas d'une goutte :

$$\Delta\gamma = - \frac{5 \sigma^2 d}{4 \epsilon_0 \epsilon}$$

REVZIN [54] propose une analyse théorique des modifications de tension superficielle entre un liquide et l'air dans un champ électrostatique. Il a dû faire une distinction entre les liquides polaires et non-polaires, du fait de leur comportement différent :

- quand un champ est appliqué à un liquide polaire, on constate une orientation des dipôles parallèlement au champ extérieur. La force électrique résultante a tendance à réduire la tension superficielle. En faisant le bilan des forces auxquelles l'interface est soumise, la force nécessaire ΔF pour extraire un anneau de la surface du liquide (méthode de mesure de la tension superficielle) vaut:

$$\Delta F = \Delta F' e^{-\mu_0 E / k T}$$

$$\text{avec } \Delta F' = \frac{\epsilon E}{8 \pi} \left(\frac{2 \mu_0^2 (\epsilon - 1)}{3 k T a^3 (2 \epsilon + 1)} + \frac{3 \epsilon}{2 \epsilon + 1} \right) S$$

La courbe représentant ΔF en fonction de la tension appliquée est représentée en traits pleins sur la figure 8.

- dans le cas d'un liquide non-polaire, il se produit d'abord une reconstruction de la couche électronique, puis une interaction entre les molécules polaires, et entre ces molécules polaires et le champ externe. Cependant, ces interactions se produisent comme dans le cas de sphères rigides et ainsi, on peut appliquer les résultats précédents, mais en prenant en compte que les interactions entre molécules polarisées ont un effet inverse, c'est-à-dire qu'elles augmentent l'énergie potentielle.

SATO et SAKAI [55] ont étudié la diminution de tension superficielle due à un champ électrique. Ils ont montré que cette décroissance était proportionnelle au carré de la tension appliquée, alors que la tension superficielle est proportionnelle au carré de la densité surfacique de charge, indépendamment des propriétés du liquide (Figure 9).

I-2-I-3 - Autres phénomènes

De plus, à tous ces phénomènes interfaciaux, s'ajoute l'action du champ électrique directement sur les phases mises en contact. Le comportement diélectrique des liquides est caractérisé par la permittivité relative ϵ et la conductivité électrique λ . Ces grandeurs [56-57]

peuvent être évaluées par l'étude de la relaxation diélectrique observée lors des phénomènes de polarisation interfaciale.

Dans le cadre de cette étude, les phases mises en jeu ont les caractéristiques suivantes :

- une phase continue isolante $10^{-6} < \lambda < 10^{-12} \text{ } \Omega \cdot \text{m}^{-1}$; $1 < \epsilon < 30$
- une phase dispersée conductrice.

L'action du champ électrique peut être de deux types : soit sur les charges d'espace, soit sur les molécules.

I-2-1-3-1 - Création de charges

Quand une goutte relativement conductrice se forme ou se déplace en présence d'un champ électrique, les espèces conductrices contenues dans la goutte sont ionisées et il en résulte une charge nette (Figure 10). Si la conductivité est suffisante, ces espèces vont migrer à la surface de la goutte. Ces charges vont alors suivre les lois de déplacement des charges libres.

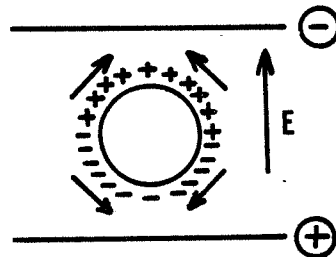


Figure 10 : Représentation schématique de la distribution des charges et du mouvement qui en résulte.

La présence de charges d'espace, dans les liquides semi-conducteurs, est mise en évidence par la non-uniformité du champ régnant dans le diélectrique soumis à un champ électrique extérieur (Figure 11).

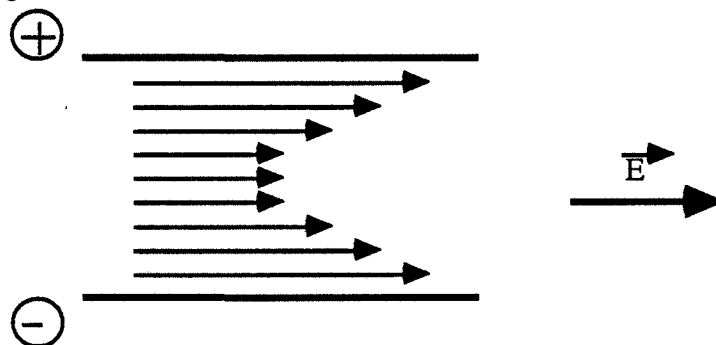


Figure 11 : Distribution du champ dans un diélectrique liquide

I-2-1-3-2 - Orientation des molécules

Les molécules, ayant un moment dipolaire, peuvent s'orienter dans un champ électrique et ainsi favoriser ou non les réactions à l'interface. Ce phénomène a été mis en évidence par

plusieurs auteurs : HOLLAND [58] qui espère rendre le transfert sélectif (ortho et para-xylène), BAILES [47] et KALBASI [59] pour les molécules de LIX 64N (hydroxyoxime) et de phosphate de tributyle (TBP) (Figure 12). Cependant, aucune quantification n'a été faite. Cette orientation peut s'expliquer par la différence d'électronégativité de P ou N et de O. Ainsi les dipôles P = O peuvent être alignés en direction de l'interface ou la partie négative de la LIX 65 N, qui est le site réactionnel, peut être dirigée vers l'interface ou y être opposée.

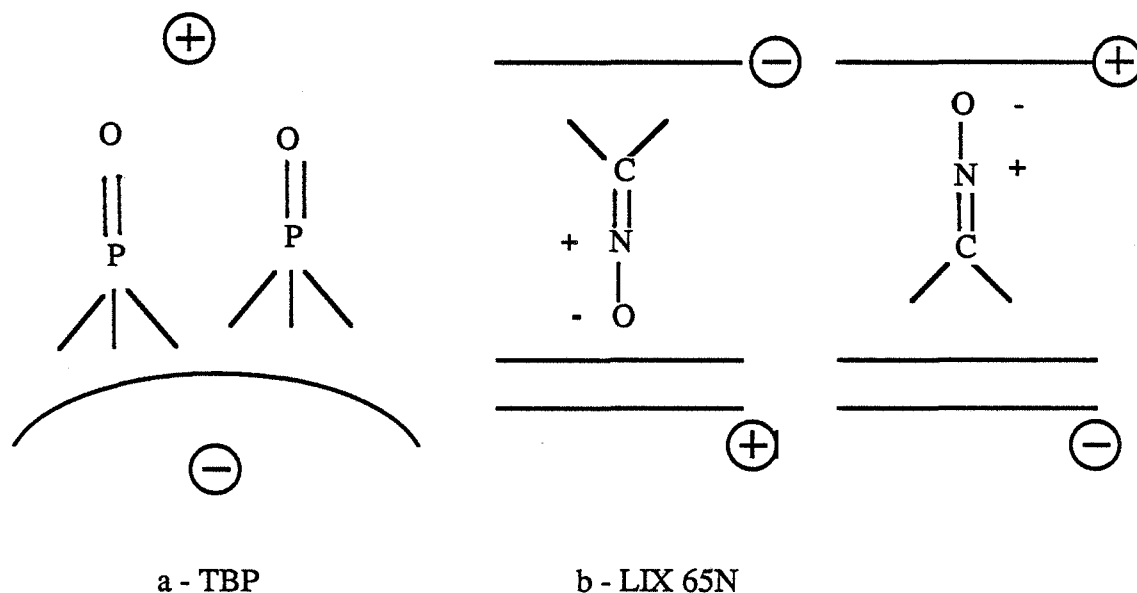


Figure 12 : Orientation de molécules dans un champ électrique

I-2-1-4 - Utilisation d'un champ pulsé

Par ailleurs, une nouvelle voie de recherche s'est dégagée par l'utilisation de champs pulsés qui favorisent les phénomènes précédemment cités et augmentent la coalescence entre gouttes [60-62]. Une étude a été réalisée de l'effet d'un champ continu pulsé sur la polarisation d'un système entre des électrodes plates et horizontales. Les résultats sont que la coalescence augmente avec la tension appliquée pour une fréquence de pulsation donnée et qu'il existe une fréquence optimale pour laquelle la coalescence est maximale pour une tension donnée. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des impulsions de forme carrée avec des électrodes recouvertes d'un matériau isolant, ce qui a nécessité un appareillage expérimental particulier [63].

WHAM et al. [64] ont montré que des gouttelettes oscillantes ont des taux de transfert supérieurs à ceux de gouttes statiques en raison de la convection accrue et des aires de contact plus grandes. Les oscillations forcées sont obtenues à l'aide d'un champ électrique pulsé dont la fréquence et l'intensité sont contrôlées.

En résumé, des divers phénomènes mis en jeu on retiendra principalement les points suivants. Selon la configuration de l'électrode et l'intensité du champ appliqué, les gouttes

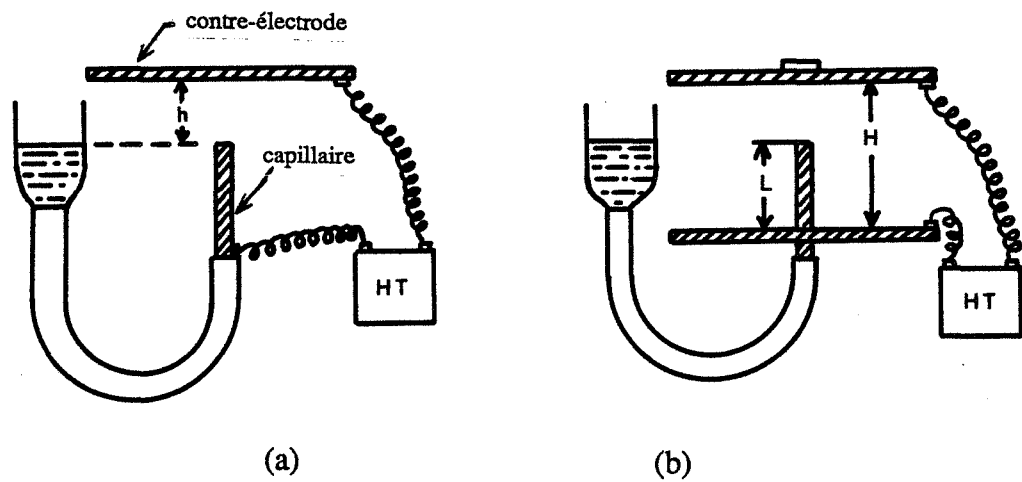


Figure 13 : Géométrie de l'appareil à plateaux : a - avec un seul plateau
b - avec deux plateaux

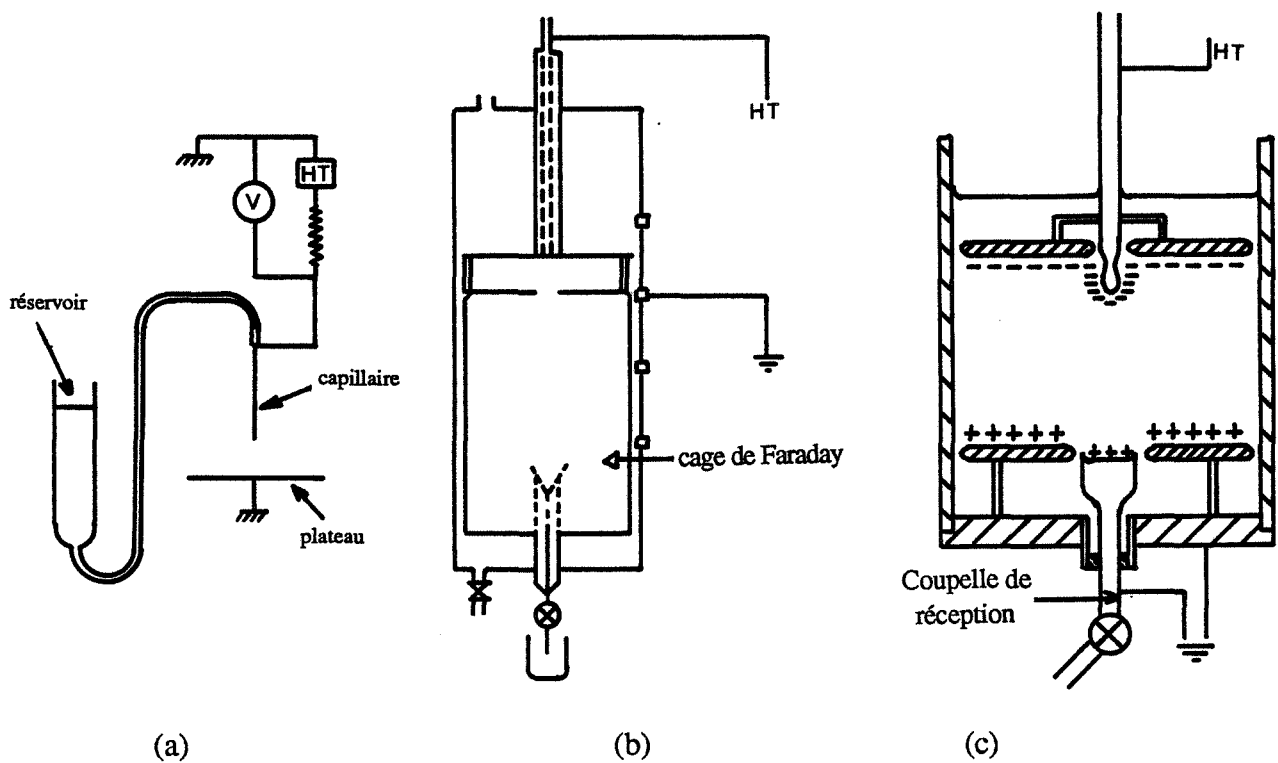


Figure 14 : Expérience de dispersion électrostatique à l'extrémité d'un capillaire

peuvent se désintégrer ou coalescer, et leur vitesse de déplacement peut être modifiée. Les différents effets du champ électrique, exposés dans les paragraphes précédents :

- action sur la surface de contact des phases (dispersion - coalescence, déformation)*
- action sur les coefficients de transfert (augmentation des turbulences)*

sont intéressants en extraction liquide-liquide. En effet, le but visé est d'augmenter le transfert au moyen d'aires de contact et de turbulences accrues.

Ainsi, l'utilisation d'un champ électrostatique présente un double intérêt : produire des petites gouttes (donc une grande aire interfaciale pour une consommation énergétique minimale) tout en créant simultanément des turbulences à l'interface (ce qui réduit la résistance au transfert).

I-2-2 - Dispositifs expérimentaux

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de l'action du champ électrique sur le transfert de matière sont des modifications de ceux existants déjà pour l'étude des gouttes: principalement, le montage en goutte unique avec un capillaire conducteur servant d'électrode et une contre-électrode dans la partie inférieure. Nous ferons un exposé rapide des montages existants.

L'ascension d'une goutte vers la contre-électrode a été initialement utilisée (Figure 13) [20], mais de nombreux paramètres n'étaient pas maîtrisés.

Le montage le plus rencontré est celui de la dispersion capillaire d'une goutte tombante (Figure 14) avec de légères différences selon le but recherché :

- allure de ménisques électrisés [8] (Figure 14-a)
- mesure de la charge de la goutte [4] (Figure 14-b)
- évaluation du coefficient de transfert [65] (Figure 14-c).

Ce type de montage permet aussi la mesure du coefficient de transfert à partir de la connaissance de la taille des gouttes. Cependant, il ne permet pas de réaliser une étude cinétique sur des intervalles de temps importants. On observe alors deux régimes de fonctionnement :

- le goutte à goutte pour des valeurs basses du potentiel avec une augmentation de la vitesse de chute et une diminution de la taille des gouttes
- le régime de pulvérisation au-delà du potentiel d'instabilité.

L'autre type de montage concerne l'étude d'une goutte tombante dans un autre liquide ; dans ce cas, le champ électrique peut être appliqué soit parallèlement [39,64] (Figure 15-a) soit perpendiculairement [22] (Figure 15-b) à la phase continue. On constate principalement une

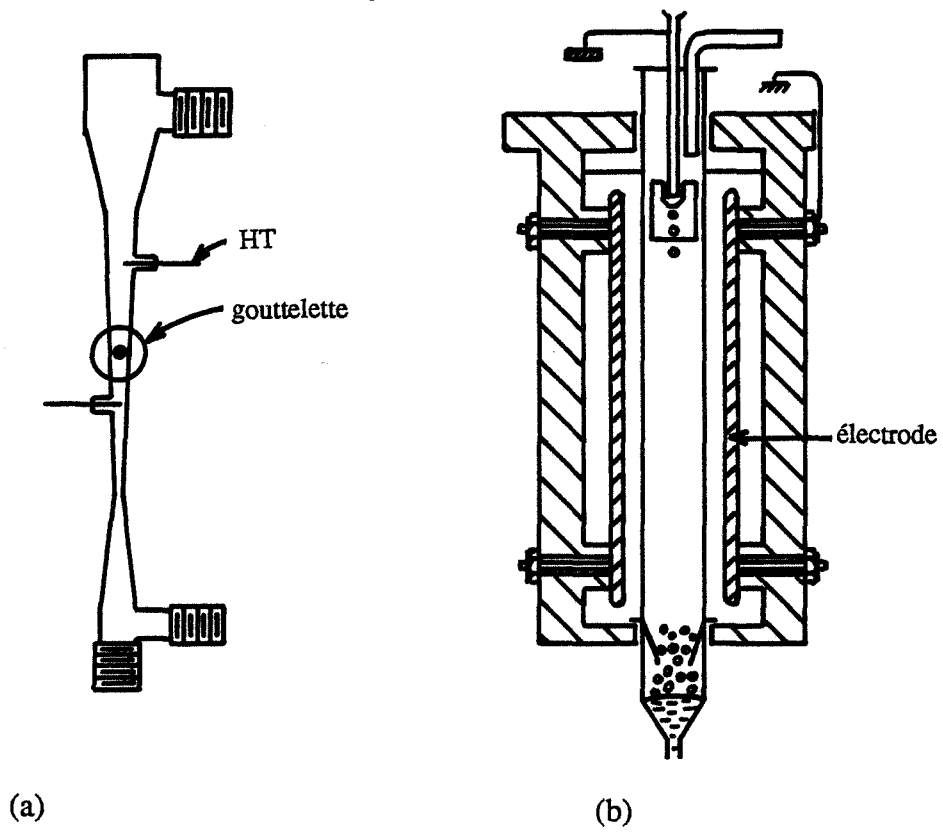


Figure 15 : Dispositif d'étude de gouttes en circulation soumises à un champ électrique.

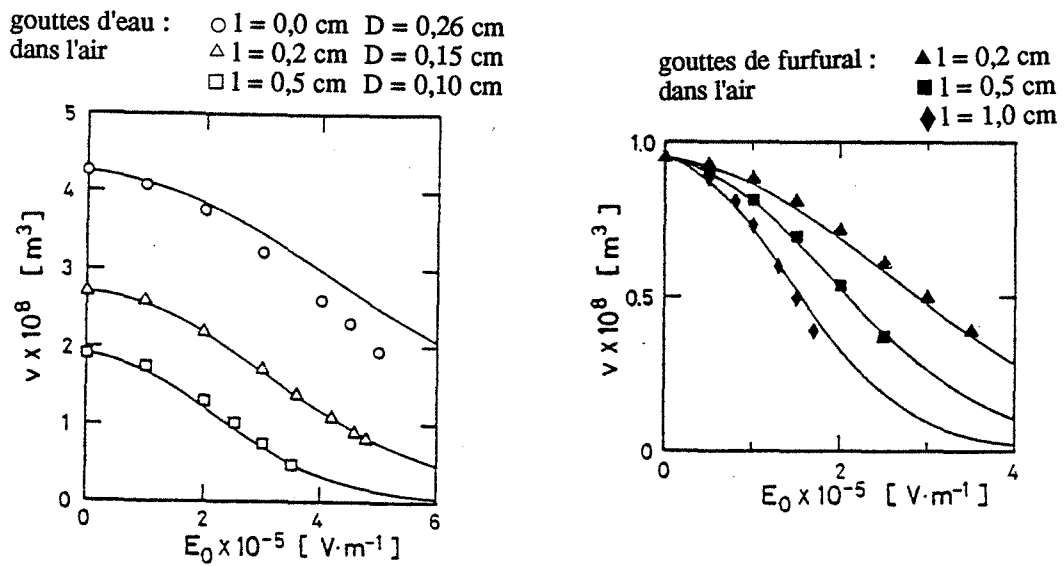


Figure 16 : Volumes expérimentaux pour différentes longueurs d'aiguilles en fonction du champ appliqué.

accélération de la chute et des phénomènes de déformation et d'oscillation qui permettent d'augmenter le coefficient de transfert de matière.

1-2-3 - Quelques exemples

Nous reprendrons ici quelques résultats expérimentaux qui mettent en évidence l'action du champ électrique sur les coefficients de transfert en faisant une distinction selon le type de systèmes de phases considéré.

1-2-3-1 - Systèmes binaires

Nous rappelons d'abord que, dans le cas de la formation d'une goutte dans l'air [6] à l'extrémité d'un capillaire sous tension, nous observons une diminution du volume de la goutte quand la tension augmente (Figure 16).

Le système n-heptane / furfuraldéhyde a été étudié [47,49] sous l'aspect variation du coefficient de transfert pendant la chute de la goutte. Les résultats montrent que le transfert est amélioré par une diminution de la taille des gouttes, donc une augmentation du champ (Figure 17). Une étude cinématographique à grande vitesse a permis de constater que ce résultat s'accompagnait d'une augmentation de la fréquence d'oscillation de la gouttelette. L'influence de la charge à l'interface sur la tension interfaciale est alors considérée comme secondaire.

VU et CARLESON [7] ont étudié l'évolution de la taille et de la vitesse des gouttes pour des systèmes du type eau - heptane, ou eau - pentane, afin de prévoir l'effet du champ sur le coefficient de transfert et l'efficacité d'extraction (Figure 18). Ils ont obtenu des résultats comparables à ceux de BAILES [65] concernant la variation de la vitesse de chute en fonction du champ électrique et de la charge :

$$u^2 / d \text{ varie linéairement en fonction de } \frac{6 \varepsilon A E^2}{g \pi d^3 \Delta \rho} .$$

Des mesures précises de la charge ont été réalisées [4] en fonction du volume de détachement, à l'aide d'une cage de Faraday, utilisant du n-heptane saturé en eau comme phase continue. Il semblerait qu'une goutte chargée négativement porte une charge plus importante qu'une goutte chargée positivement.

POISSON [68] a étudié l'influence de la tension sur le coefficient de transfert pour le système eau - benzène sous des régimes de goutte à goutte et de dispersion électrostatique. Un gain maximal du coefficient de transfert global est obtenu pour une tension correspondant au début du régime de pulvérisation, cette amélioration résultant de l'accélération des gouttes.

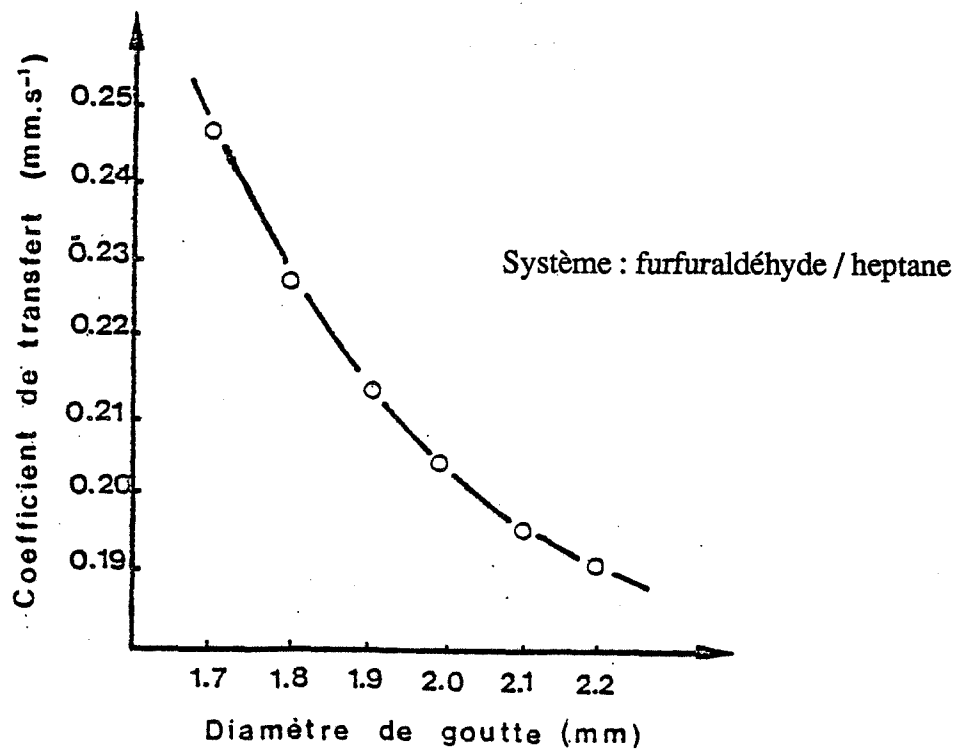


Figure 17 : Variation du coefficient de transfert en fonction de la taille des gouttes.

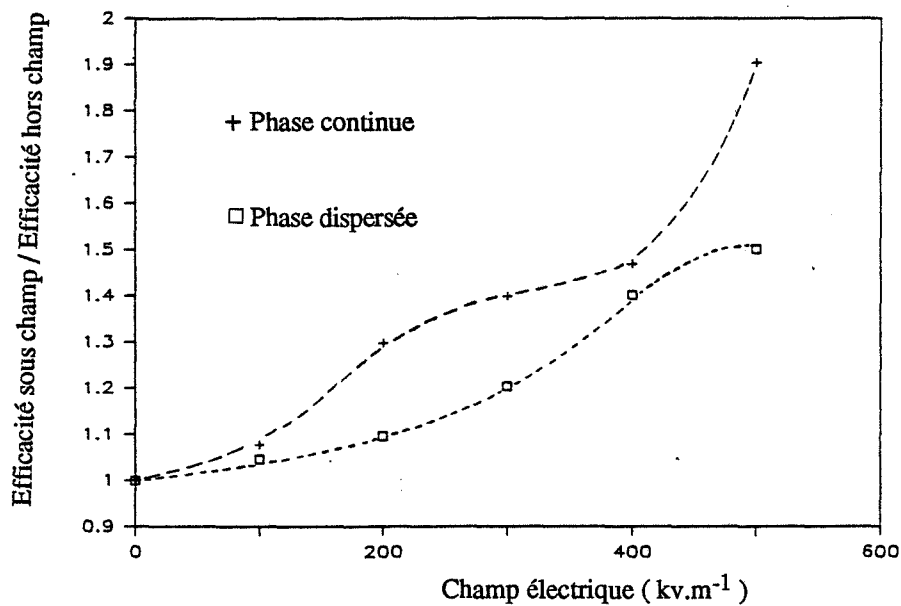


Figure 18 : Efficacité d'extraction en fonction du champ appliqué.

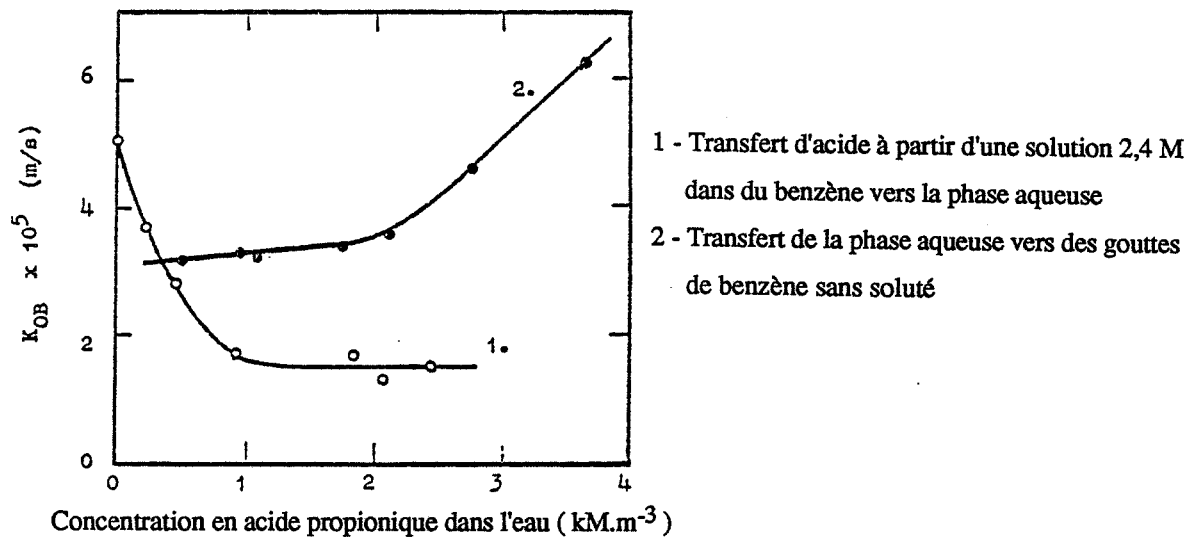


Figure 19 : Effet de la direction du transfert sur le coefficient de transfert.

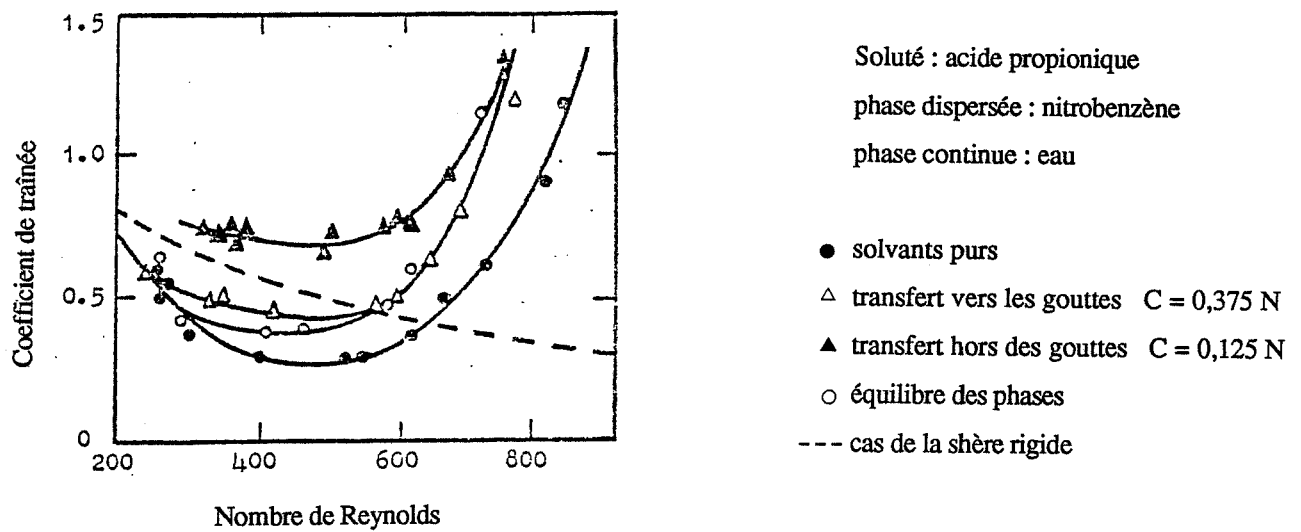


Figure 20 : Effet du transfert sur les coefficients de traînée.

EGBUNA [69] a effectué des mesures séparées du coefficient de transfert pendant la formation et la chute de la goutte soumise à un champ électrique pour les systèmes eau - acétate d'éthyle et eau - acétate d'amyle. Il a obtenu des résultats semblables à ceux de POISSON [68].

En résumé, on constate que, dans le cas de systèmes sans réaction chimique, l'action du champ électrique sur le coefficient de transfert est principalement liée à des effets hydrodynamiques.

I-2-3-2 - Systèmes ternaires sans réaction chimique

THORNTON [1,46,49] a étudié le système acide benzoïque-eau-toluène. Dans ce cas, le transfert est amélioré par la présence du champ électrique, mais aucun calcul n'a pu être fait en raison du manque d'information sur la taille et la vitesse de chute des gouttes. A titre d'exemple, pour le transfert de l'acide benzoïque du toluène vers l'eau, la vitesse d'extraction augmente rapidement pour un champ supérieur à 1,5 kV/cm .

Il faut par ailleurs noter que le sens du transfert [51] (vers l'intérieur ou vers l'extérieur de la goutte) a un effet non négligeable sur les résultats. L'allure type d'une courbe $K = f(c)$ est présentée à la figure 19 pour le transfert d'acide propionique entre le benzène et l'eau. Les coefficients de transfert sont plus élevés dans le cas de la direction instable du transfert de l'eau vers le benzène, la partie non plane correspondant toujours à la présence de turbulence interfaciale. De plus, les effets Marangoni ont, par leur action sur la force de frottement, une influence sur le coefficient de transfert (Figure 20).

MARTIN [23] a étudié le système phosphate de tributyle-eau-dodécane dans un contacteur à champ électrique. Le coefficient de transfert croît avec la tension appliquée aux bornes des électrodes, la taille des gouttes ayant été évaluée par méthode photographique. Les variations de coefficient de transfert ont été attribuées à des phénomènes hydrodynamiques (circulation interne, oscillation). YAMAGUCHI et al. [70] ont étudié le transfert d'iode de gouttes chargées de solution aqueuse vers une phase continue de cyclohexane. Ils ont montré que les gouttes chargées ont des vitesses terminales plus faibles quand le champ augmente et ceci malgré la diminution de la taille des gouttes. La corrélation proposée pour les volumes de gouttes chargées est en accord avec les résultats expérimentaux. Ils en tirent les conclusions suivantes :

- l'augmentation de l'efficacité totale d'extraction est due à un accroissement de l'aire interfaciale et de la circulation interne de la goutte.
- le mécanisme de transfert est expliqué, pendant la formation de la goutte, par la théorie de pénétration (présentée à l'annexe 3) et n'est pas influencé par la présence du champ électrique.

KOWALSKI et ZIOLOWSKI [22] ont étudié trois systèmes avec des résistances au transfert localisées dans la phase continue. L'intensification du transfert de masse par un champ électrique est due à la dispersion des gouttes ainsi qu'à l'augmentation de leur vitesse par rapport à la phase continue. Le premier de ces phénomènes provoque une augmentation de la pénétration dans la phase continue.

1-2-3-3 - Systèmes ternaires avec réaction chimique

KALBASI [59] a étudié le système uranium-TBP-acide nitrique, mais l'absence de mesures de tailles de gouttes ne permet pas de calculer les coefficients de transfert. Dans ce cas, l'augmentation du transfert a été interprétée en terme hydrodynamique, d'une part, et d'effet électrostatique, d'autre part. Ce dernier, consistant en une orientation des molécules de TBP, qui constituent un dipôle, permet d'augmenter les interactions chimiques. Le transfert est plus important pour une goutte, de taille identique, formée avec un capillaire plus gros et pour un champ plus élevé. Cependant, aucune différence nette entre les deux polarités du champ n'a été constatée.

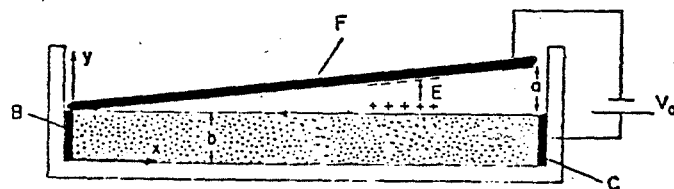
D'autres auteurs [58,71] ont étudié le système LIX 64N-cuivre et ont constaté un effet de la polarité du champ. Dans ce cas, le mécanisme évoqué est celui de l'orientation des molécules qui favoriserait la réaction de complexation du cuivre d'une part, et les effets d'instabilité d'autre part.

En résumé, les coefficients de transfert n'ont pu être obtenus en raison d'un manque d'informations sur les surfaces d'échange et sur les parties physiques et chimiques du transfert. Cependant, il faut citer quelques travaux [72-74] de modélisation du flux de transfert, en fonction des résistances physiques au transfert et des constantes cinétiques.

I-3- Méthode de la cellule à interface plane

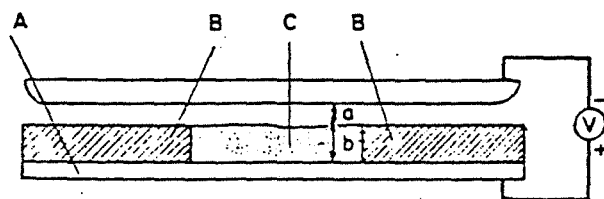
I-3-1 - Phénomènes mis en jeu

L'application d'un champ électrique à une interface plane permet de visualiser des mouvements interfaciaux à partir d'une certaine valeur de la tension. Ces mouvements provoquent en premier lieu une circulation des phases au voisinage de l'interface. Puis, une fraction de l'interface aura tendance à se déplacer verticalement et quand la tension devient plus élevée, des gouttelettes peuvent être éjectées dans l'autre phase. De nombreux auteurs ont étudié ces phénomènes dans des conditions particulières, dont nous ferons l'inventaire au paragraphe suivant. Cependant, la variété de ces études rend difficile la comparaison et l'utilisation de ces résultats.



F, B, C = électrodes

Figure 21 : Cellule de convection induite électriquement.



A : électrode
B : parois isolantes
C : liquide

Figure 22 : Appareil pour la mesure d'instabilités naissantes.

I-3-2 - Etude de l'instabilité hydrodynamique

Les études concernant le seuil d'instabilité et la déformation d'interfaces planes soumises à un champ électrique ont été réalisées soit dans le cas d'une interface liquide-air, soit dans des cellules de faibles dimensions sans agitation. Elles ont mené à l'établissement de critères d'instabilité dépendant de la différence de densité des phases $\Delta\rho$, de la tension interfaciale γ et de la permittivité ϵ_c de la phase isolante.

I-3-2-1 - Application d'un champ tangent à l'interface

Selon MELCHER et TAYLOR [28], pour induire une force électrique à l'interface, celle-ci doit simultanément être soumise à une densité surfacique de charge et à une composante tangentielle d'un champ électrique continu (Figure 21).

Une variante de ce système a été proposée par MELCHER et SMITH [75] afin de provoquer des déplacements interfaciaux (Figure 22). On peut penser que les charges induites à l'interface ont le même signe que l'électrode segmentée voisine. Ces charges sont soumises à l'intensité du champ dont la composante tangentielle crée des forces à l'interface.

Dans le cas de la cellule, présentée à la figure 22, la valeur du potentiel V_s où l'on obtient l'instabilité, peut s'écrire :

$$V_s = a \left(\frac{4 g \rho \gamma}{\epsilon_0} \right)^{1/4}$$

I-3-2-2 - Application d'un champ normal à l'interface

HOBURG et MELCHER [81] ont observé la grande variété d'interactions mettant en oeuvre les champs électriques. On peut les résumer dans les phénomènes de surface (mouvements interfaciaux dus à une densité de force électrique) et les caractéristiques du champ (intensité et direction). L'accumulation de charges au voisinage de l'interface provoque l'apparition d'une force qui tend à augmenter les déplacements perturbant l'équilibre statique. Une telle instabilité mène au mélange des composants du fluide séparés par l'interface plane.

IYER et SAWISTOWSKI [53] ont mis en évidence, que la présence de charges électriques à l'interface peut conduire à l'apparition de phénomènes de type Marangoni, et par conséquent à une augmentation de la vitesse de transfert de masse. Quand le champ électrique est perpendiculaire à l'interface, il y a compétition entre les forces, ayant tendance à maintenir l'interface (tension interfaciale, gravité) et les forces électriques. Il a été montré que de tels systèmes présentent des instabilités pour des valeurs élevées du champ [77]. Par contre, un

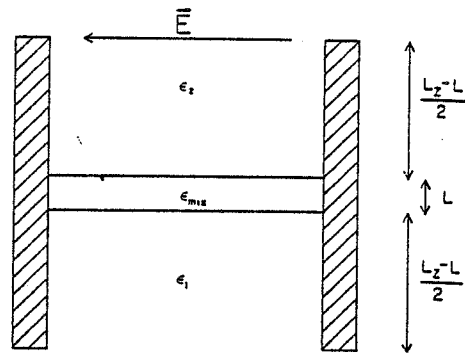


Figure 23 : Zone de mélange intermédiaire dans une solution diphasique placée dans un condensateur.

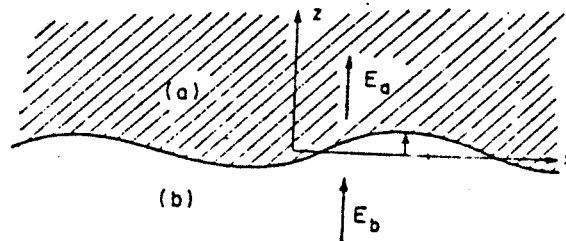


Figure 24 : Configuration d'une interface soumise à un champ électrique.

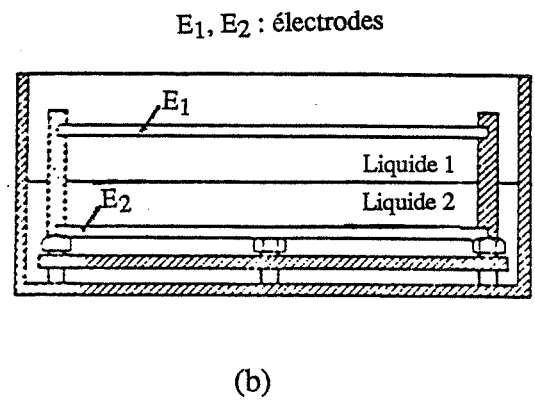
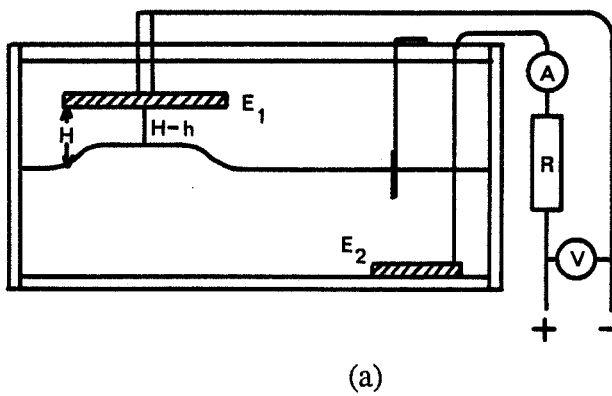


Figure 25 : Dispositif expérimental de Taylor (a) et de Terasawa (b).

système binaire dans un champ électrique parallèle [80] (Figure 23) est stable en ce qui concerne les perturbations de surface.

Afin de calculer le seuil d'instabilité, MELCHER et SMITH [75] considèrent une interface initialement plane soumise à un champ électrique normal (Figure 24). Dans le cas où le liquide inférieur est le plus conducteur et possède un temps de relaxation électrique petit devant n'importe quel temps électromécanique, il est vérifié que l'interface est instable à la longueur d'onde de TAYLOR ($2\pi/k^*$) si :

$$\epsilon_1 E_1^2 + \epsilon_2 E_2^2 > 2 \gamma k^* \quad \text{avec } k^* = \left(\frac{\Delta \rho g}{\gamma} \right)^{1/2}$$

TERASAWA et al. [76], ainsi que TAYLOR et Mac EWAN [77], ont étudié le cas d'une phase lourde conductrice et d'une phase légère isolante dont l'interface est soumise à un champ électrique normal. Les montages employés sont représentés sur la figure 25.

Quand la tension augmente jusqu'à un certain niveau critique, une fraction de l'interface, soumise au champ uniforme, présente des déplacements verticaux de hauteur h selon :

$$\epsilon_1 E^2 = 2 \Delta \rho g h$$

Ils obtiennent comme critère d'instabilité :

$$V_s > \left(\frac{\Delta \rho g}{\epsilon_1 \epsilon_0} \right)^{1/2} d_1^{3/2} \quad \text{pour } d_1 \text{ petit}$$

$$\frac{V_s}{d_1} > \left(\frac{2}{\epsilon_1 \epsilon_0} \right)^{1/2} (\Delta \rho g \gamma)^{1/4} \quad \text{pour } d_1 \text{ grand}$$

Cependant ces résultats ne sont pas applicables à notre étude, car si nous observons des instabilités, ce sont des éjections de gouttelettes et non pas un déplacement vertical de l'interface.

MOHAN et al. [78,79] ont réalisé une autre approche de la déformation de l'interface qui est plus proche de nos observations expérimentales. Quand une différence de potentiel est appliquée aux électrodes de la cellule (Figure 26), la pression électrostatique P_e qui s'exerce sur l'interface peut s'écrire :

$$P_e = \frac{1}{2} \frac{D_e^2}{\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \quad \text{avec } D_e = \epsilon_0 \epsilon_1 E_1 = \epsilon_0 \epsilon_2 E_2$$

Pour former une goutte de rayon r (éjectée de l'interface), la force superficielle doit être dépassée et une force supérieure à celle de gravité doit exister. On obtient ainsi l'inégalité :

Force de gravité + Force superficielle - Force électrostatique ≤ 0

$$\frac{2}{3} \pi r^3 \Delta \rho g + 2 \pi \gamma r - \frac{4}{2} P_e \pi r^2 \leq 0$$

Cette relation permet d'évaluer la taille limite des gouttes qui peuvent être éjectées de l'interface, ainsi que la valeur minimale de la tension $V_{\min}$ pour que le processus de formation d'une goutte puisse commencer :

$$V_{\min}^2 = \left[\frac{4}{3} \Delta \rho g \gamma \right]^{1/2} \frac{2}{\epsilon_0} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \left(\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right)^2$$

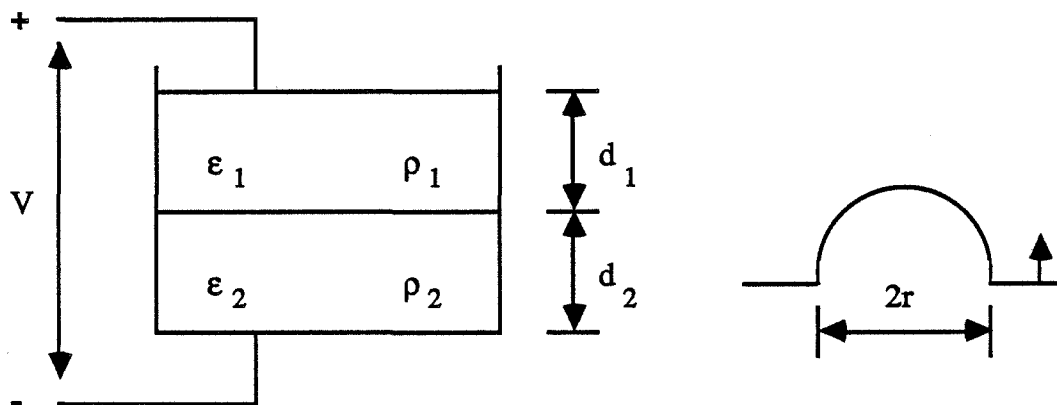


Figure 26 : Schéma de la cellule de mélange

ASAI et al. [82] ont établi que, dans une cellule agitée à interface plane hors tension, il était possible de relier les propriétés physiques des phases avec les vitesses ou coefficients de transfert en utilisant des nombres adimensionnels. Dans notre cas, il serait intéressant d'aboutir à des relations analogues quand on applique un champ électrique. Les définitions de ces nombres sont présentées à l'annexe 2.

I-3-3 - Dispositifs expérimentaux

Certains auteurs [58,83] ont réalisé une cellule de séparation (Figure 27), afin de séparer des molécules polaires et non polaires. Mais le résultat en fut un mélange des phases. Ainsi un nouveau procédé de mélange a été mis au point (Figure 28) à l'échelle macroscopique. Son avantage est de ne faire appel à aucune partie mécanique en mouvement. L'effet de pointe y est utilisé grâce à l'emploi d'une électrode supérieure hérissée d'aiguilles.

Cependant, les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude du transfert de matière sous champ électrique sont comparables à ceux employés pour les études sans champ : une cellule à interface plane à laquelle des électrodes sont ajoutées de part et d'autre de l'interface.

On peut citer le montage de la cellule à interface plane à contre-courant [53,84,85] (Figure 29) dont les caractéristiques sont :

- débits faibles et égaux pour les deux phases en circulation,
- aire interfaciale importante,

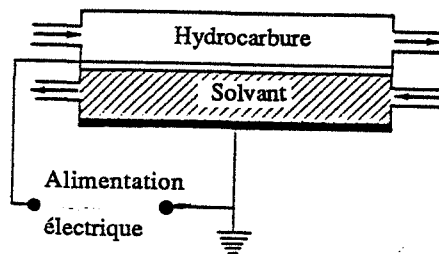


Figure 27 : Cellule de séparation électrostatique.

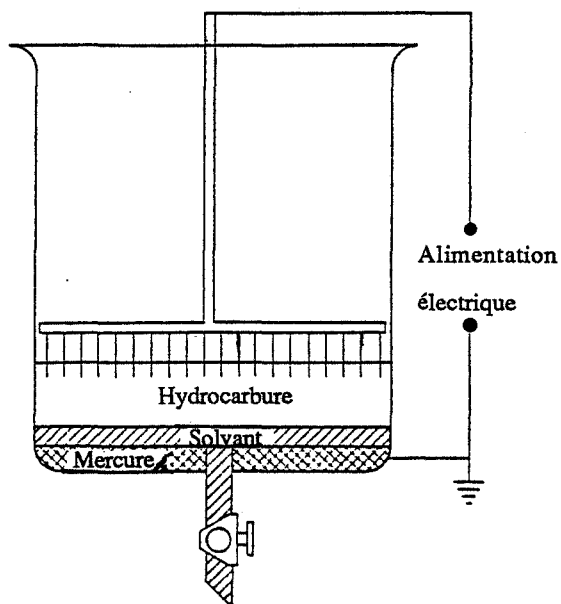


Figure 28 : Schéma d'un mélangeur électrostatique.

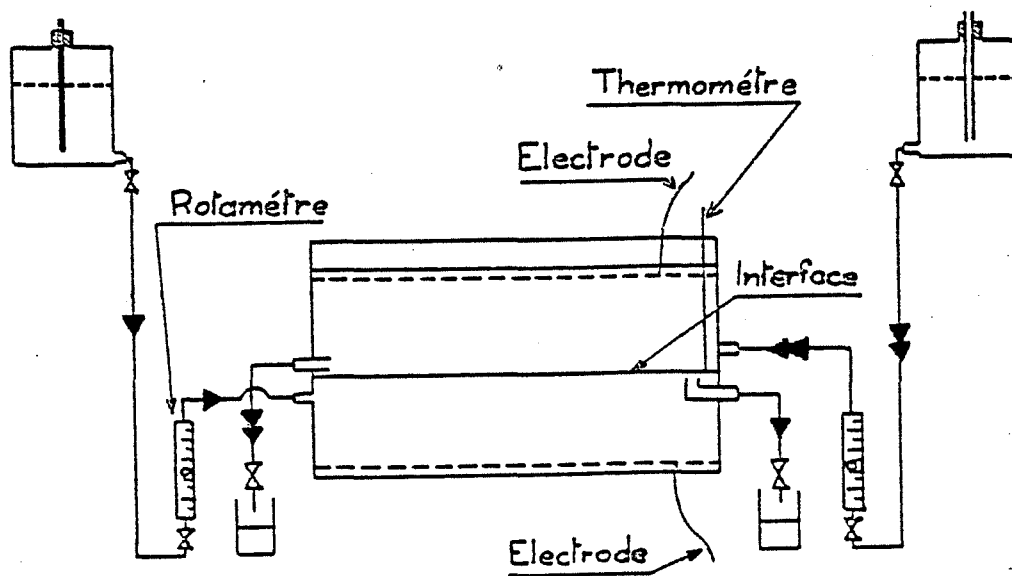


Figure 29 : Cellule à contre-courant.

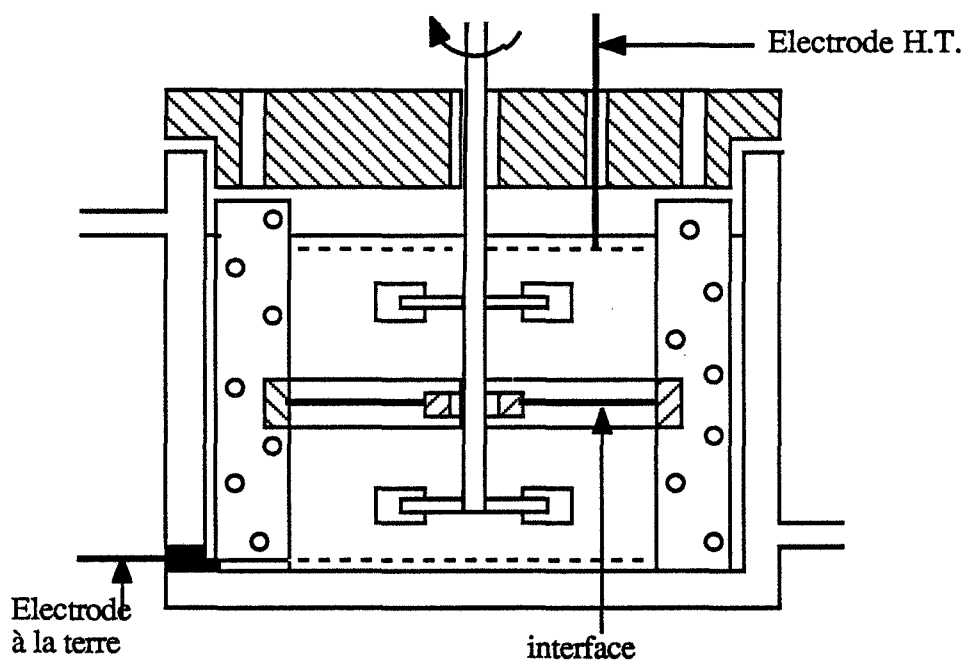


Figure 30 : Cellule de Lewis modifiée pour l'application d'un champ électrique

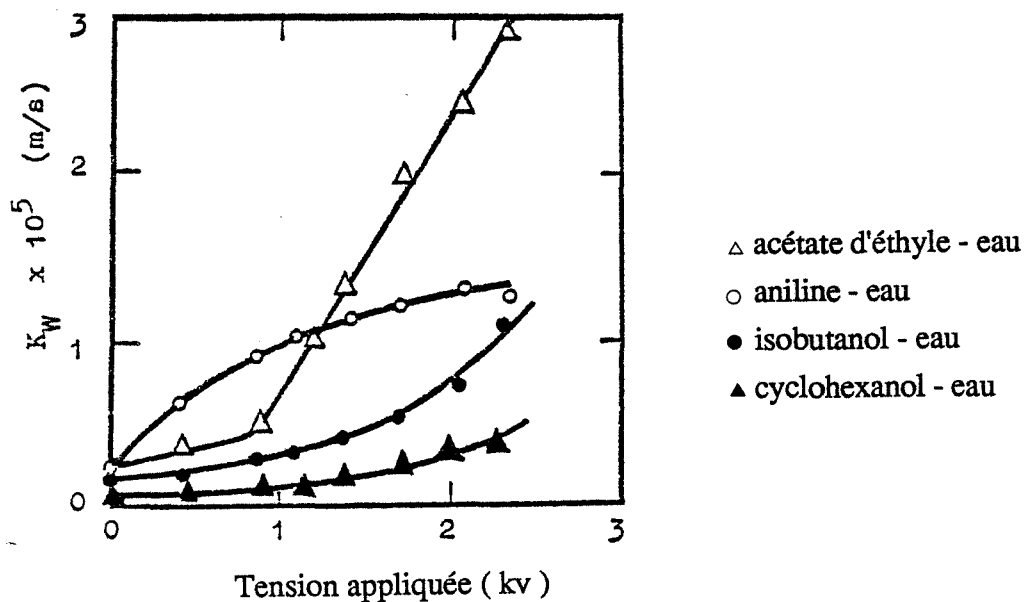


Figure 31 : Effet de la tension appliquée sur le coefficient de transfert d'eau

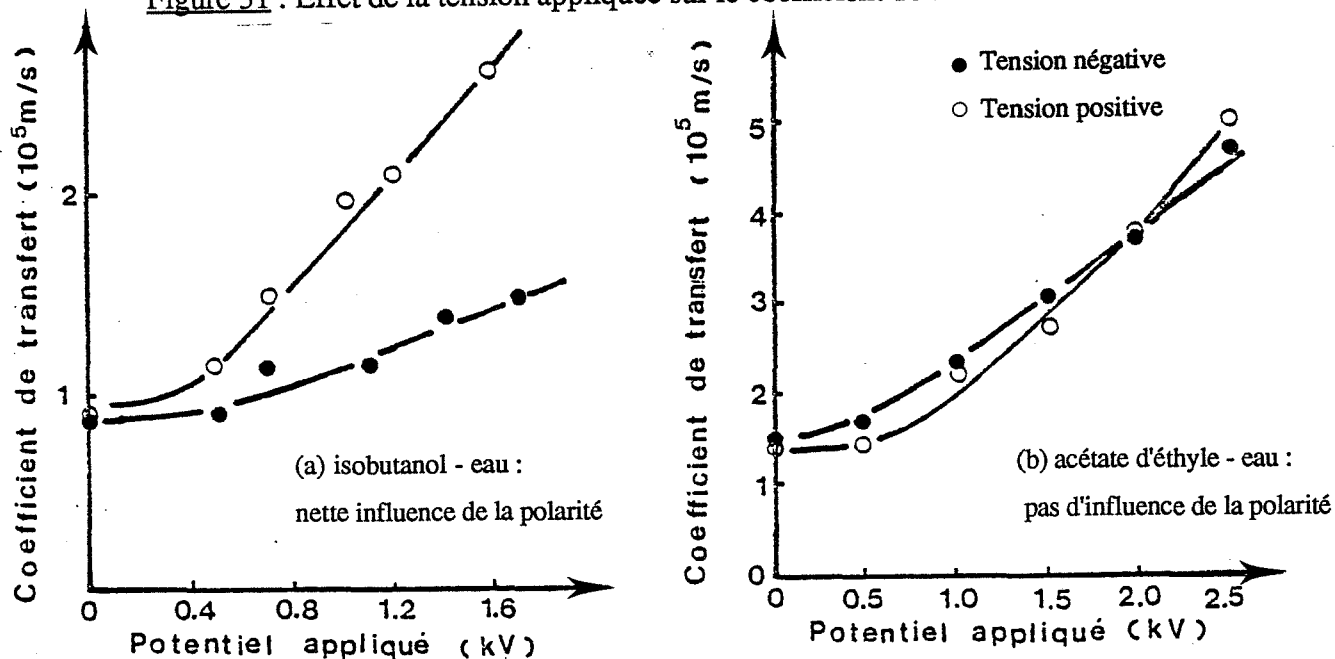


Figure 32 : Effet de la polarité sur le coefficient de transfert d'eau

- régime laminaire au niveau de l'interface,
- temps de contact limité.

Ce montage permet uniquement la mesure des coefficients de transfert initiaux de systèmes à cinétique rapide. L'absence d'agitation permet seulement la mesure d'un coefficient de transfert moyen, en raison de l'hétérogénéité en concentration.

L'autre montage utilisé est celui de la cellule à interface plane dite de "Lewis" [86]. Cette cellule a été perfectionnée pour l'étude de différents systèmes hors tension [74]. Elle a ensuite été modifiée par notre équipe pour permettre l'application d'un champ électrique [57]. Cette cellule, représentée à la figure 30, permet :

- une bonne homogénéité des phases,
- un bon contrôle de l'hydrodynamique,
- une étude cinétique de longue durée,
- une régulation de certains paramètres (pH, température ...).

Nous avons utilisé cette cellule mise au point dans notre équipe qui n'avait jusqu'alors donné lieu à aucune approche théorique. Cet aspect sera développé dans les chapitres suivants.

I-3-4 - Quelques exemples

I-3-4-1 - Systèmes binaires

De nombreux auteurs [46,51,53,84,85] ont travaillé en cellule à interface plane sur les systèmes binaires, avec pour objectif principal l'étude des instabilités et des turbulences qui en résultaient. Quand on applique une différence de potentiel entre l'interface et l'électrode supérieure, l'activité interfaciale conduit à une augmentation du coefficient de transfert (Figure 31), qui peut être décuplé. Cependant, quand on augmente la tension, on constate que la zone de turbulence se déplace dans la phase organique. Cette étude a été complétée par celle de l'influence de la polarité sur le transfert (Figure 32). Toutefois aucune règle générale ne peut être dégagée. La polarité peut modifier les seuils d'instabilité, ou provoquer des instabilités plus importantes, ou n'avoir aucun effet notable. D'après les observations visuelles, les effets de la direction du transfert et de la polarité traduisent qu'il y a au moins deux phénomènes séparés qui affectent la vitesse de transfert: la turbulence interfaciale et le mouvement de charges. Cependant leur contribution relative à l'effet global est encore obscure.

Cette étude montre donc l'apparition d'un phénomène nouveau, d'ordre électrostatique, en plus du phénomène hydrodynamique.

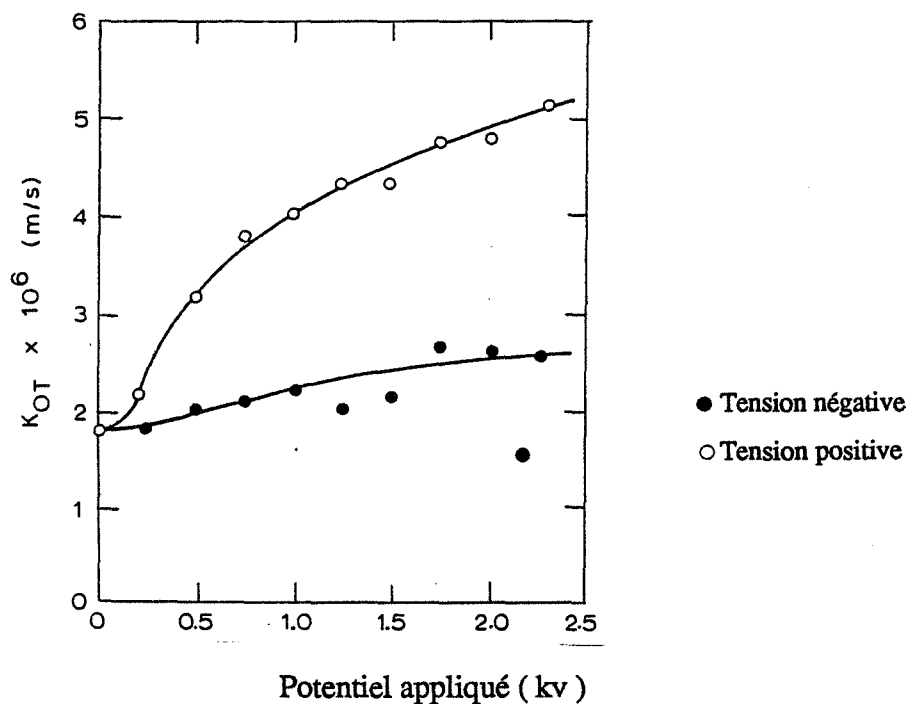


Figure 33 : Effet de la tension sur le transfert d'acide propionique en solution 0,1M dans l'eau vers du toluène.

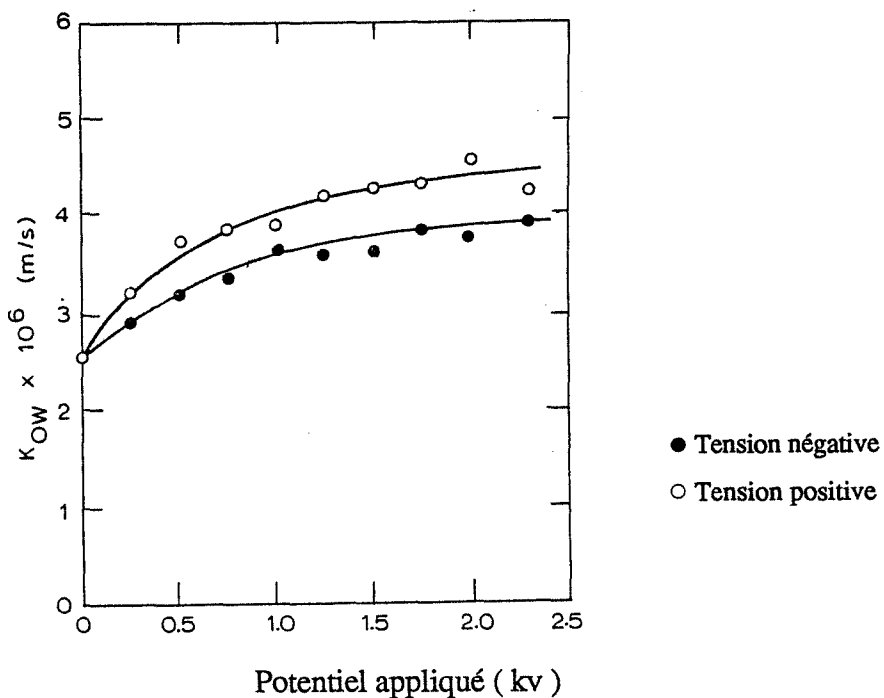


Figure 34 : Effet de la tension sur le transfert d'acide propionique en solution 0,66M dans du toluène vers de l'eau.

I-3-4-2 - Systèmes ternaires sans réaction

Le transfert d'acide propionique ou d'acétone dans le système de phases : toluène-eau [51,53] a été étudié, dans une cellule de Lewis modifiée. Il faut, cependant, noter que ce sont deux systèmes ayant tendance à être instables naturellement. Néanmoins, le gain en transfert est moins important que dans le cas des systèmes binaires. Dans le cas du transfert d'acide propionique, il y a plus de turbulences pour des polarités positives que pour des négatives (Figure 33) dans le sens eau vers toluène. Par contre, dans le sens toluène vers eau (Figure 34), la présence de turbulences semble réduire l'intensité des instabilités dans le toluène.

Dans ce cas, les instabilités initiales du système ne suffisent pas pour expliquer les résultats. On observe des effets supplémentaires tels que l'ionisation ou le mouvement de charges.

Les différentes études en cellule à interface plane ont été réalisées avec des systèmes binaires ou ternaires sans réaction chimique, dans des conditions où le champ électrique provoquait des instabilités. Pour notre part, notre étude a été conduite avec des systèmes ternaires avec et sans réaction chimique soumis à des tensions inférieures au seuil d'instabilité. Nous avons donc étudié l'effet du champ électrique sur les coefficients de transfert hors instabilité.

I-4 - Apport des deux méthodes sur la connaissance des phénomènes interfaciaux

De ce grand nombre d'informations ne se dégage aucune règle générale sur les mécanismes et sur le rôle de la réaction limitante au niveau des phénomènes interfaciaux. De même, les techniques expérimentales pour ce type de mesure sont très variées, mais on ne peut conclure sur les mieux adaptées.

On fera simplement la distinction entre deux types de systèmes :

- les systèmes purement diffusifs : cas du transfert d'un soluté soluble dans les deux phases,
- les systèmes à réaction interfaciale : cas où le soluté est soluble uniquement en phase aqueuse, et, où le transfert a lieu par l'intermédiaire de la formation d'un complexe soluble en phase organique.

Le but recherché est de développer une technique qui permette d'évaluer la cinétique de réaction en s'affranchissant de la diffusion. Les différentes méthodes, exposées pour la mesure des coefficients de transfert sous champ électrique, précisent les nombreux paramètres intervenant, mais présentent, néanmoins, certains inconvénients.

La méthode de la goutte unique, la plus employée, est simple à mettre en oeuvre, mais a une analyse difficile du fait de la mauvaise connaissance de certaines grandeurs comme la taille et la déformation de la goutte ou les phénomènes de circulation interne. Une autre difficulté réside dans la séparation des différentes étapes de la vie de la goutte : formation, chute et coalescence, pour la mesure du coefficient de transfert. Deux méthodes d'approche ont été principalement réalisées : la première où la vitesse initiale d'extraction est prise comme égale à la vitesse de la réaction chimique et la seconde où la cinétique est étudiée pendant le déplacement de la goutte à sa vitesse limite.

La méthode de la cellule à interface plane, par son contact entre les phases avec une aire interfaciale bien définie, améliore la précision de la mesure des coefficients de transfert. L'ajout d'une agitation dans les deux phases rend homogène les concentrations dans les phases, tout en conservant une interface plane, malgré un degré de turbulence différent dans les deux phases. Par contre, si la cellule à contre-courant ne permet pas des mesures de longue durée, la cellule à phases non renouvelées rend possible une étude dans le temps. Malgré une hydrodynamique mal définie (nombre de Reynolds différent dans les deux phases), la cellule à interface plane permet une approche de la cinétique où la vitesse de transfert par diffusion est faible devant la vitesse globale de transfert.

Pour mieux connaître la cinétique interfaciale des systèmes liquide-liquide, il est nécessaire de définir l'interface. On schématise généralement la région interfaciale selon la figure 35. Mais de nombreuses divergences existent en ce qui concerne l'épaisseur des couches ainsi que le rôle et la détermination des couches adjacentes à l'interface.

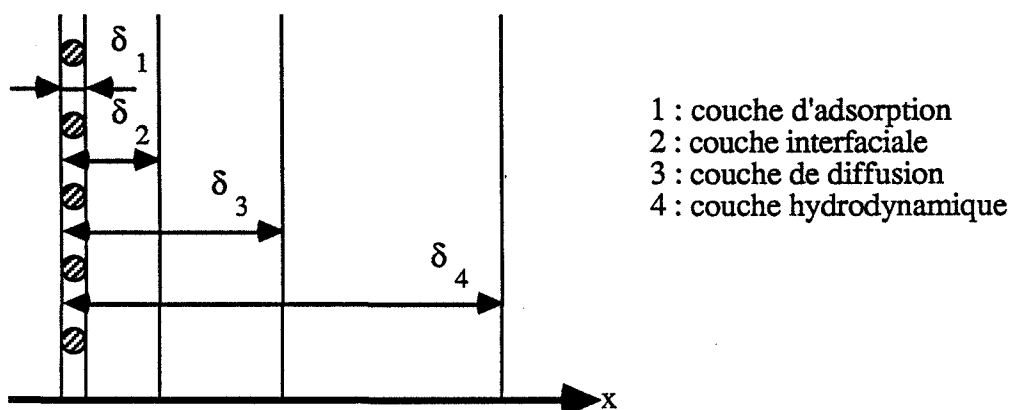


Figure 35 : Représentation schématique de la région interfaciale [97]

Dans les couches 1 et 2, les propriétés physico-chimiques varient de façon importante. Les couches 3 et 4 interviennent pour les systèmes agités. Afin d'étudier les procédés physiques et chimiques de base qui se produisent aux interfaces liquide-liquide, il est nécessaire de développer une description mathématique pour représenter les processus interfaciaux. Des

corrélations ont été établies entre les variations des coefficients de transfert et chacun des effets du champ électrique sur les interfaces, mais aucune relation générale n'a pu être dégagée. Souvent, plusieurs effets se superposent, ce qui complique l'étude : par exemple, les phénomènes de vibration combinés à ceux de circulation interne pendant l'étape de formation de la goutte. Mais globalement, on peut dire que les variations du coefficient de transfert sont dues à deux effets principaux :

- les phénomènes hydrodynamiques : oscillation, effet Marangoni, circulation interne..
- les effets électrostatiques : mouvement de charges, orientation des molécules ...

Ce sont ces deux effets que nous voulons préciser dans les paragraphes suivants.

I-5 - Contacteurs électrostatiques

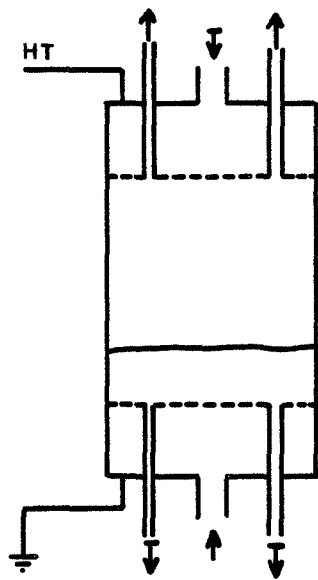
Les procédés de séparation par extraction liquide-liquide mettent en oeuvre une grande aire interfaciale et un niveau de turbulence élevé. Nous avons mis en évidence, dans les paragraphes précédents, que le champ électrique a un effet considérable sur la taille, la déformation et la vitesse de déplacement des gouttes. Diverses méthodes et techniques peuvent être proposées pour mettre en oeuvre la séparation de systèmes d'après leurs propriétés électriques [96].

Le but est donc de mettre en jeu les différents phénomènes évoqués précédemment, afin d'améliorer l'efficacité du transfert, dans le cas d'un ensemble de gouttes. Les processus de dispersion et de coalescence agissent sur l'aire interfaciale. Les phénomènes d'oscillation et de circulation interne permettent d'augmenter les coefficients de transfert.

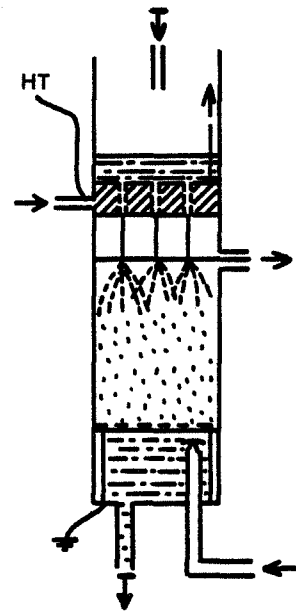
Nous présenterons en premier lieu les différents types de contacteurs électrostatiques qui ont été développés. Puis nous exposerons un critère de choix du type de réacteur, selon le système de phases utilisé dans le cas d'une réaction chimique.

I-5-1 - Différents types de contacteurs électrostatiques

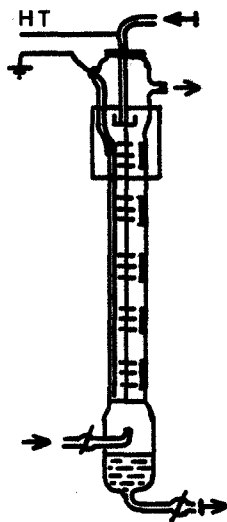
Le champ électrique est utilisé, depuis longtemps, comme agent de séparation, plus particulièrement dans les électrodécanteurs. Cependant, de nouvelles utilisations apparaissent dans les colonnes d'échange, où des dispositifs d'électrocoalescence sont ajoutés pour augmenter les performances de colonnes à agitation mécanique. Néanmoins, il faut noter qu'il n'y a pas encore d'applications industrielles de la dispersion électrostatique en extraction liquide-liquide. Cependant, plusieurs contacteurs ont été conçus sur ce principe à l'échelle du laboratoire. Leur description est présentée à la figure 36 et leurs caractéristiques et performances sont réunies dans le tableau 1. C'est dans ce contexte que nous étudierons les résultats obtenus en goutte unique.



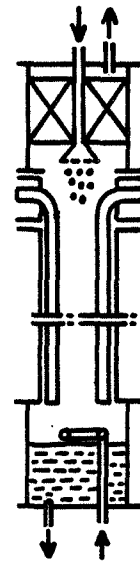
A [46, 87]



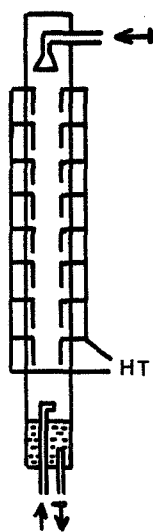
B [47]



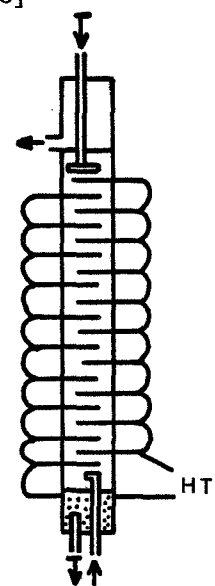
C [88]



D [22, 89, 90]



E [23, 91, 92]



F [57, 93]

Figure 36 : Différents contacteurs électrostatiques existant.

→ phase lourde
→ phase légère

Auteurs	THORNTON-BROWN	BAILES	AGAIEV et Al.	KOWALSKI et Al.	MARTIN	FOMBARLET
Schéma	A	B	C	D	E	F
Hauteur (cm) Diamètre (cm)	18 8,6	30 10	70 4,5	60 5	130 3,85	100 5
Electrodes	Plateau perforé de 204 orifices	Plateau perforé de 3 orifices	Electrodes cylindriques coaxiales à la colonne	4 électrodes cylindriques recouvertes et coaxiales à la colonne	16 électrodes cylindriques recouvertes et coaxiales à la colonne + déflecteurs	20 électrodes en spirales recouvertes perpendicu- laires à la colonne
Tension (kV) Courant Sens du champ	50 continu vertical	40 continu vertical	? alternatif - 50 Hz horizontal	10,7 alternatif - 50 Hz horizontal	15 alternatif - 50 Hz horizontal	15 alternatif - 50 Hz vertical
DST (l.h.cm-2)	2,3	0,28	7,5	2,2 à 4,3	0,5 à 3	jusqu'à 3
Opération Sens du transfert Phase continue Soluté Phase dispersée	Lavage à l'eau d'un acide dans un hydrocarbure c → d toluène acétone eau	Extraction à l'eau d'acé- tone dans un ester c → d acétate de n-butyle acétone eau	Raffinage au furfural d'une coupe pétrolière ? gazole hydrocarbures aromatiques	Lavage à l'eau d'un acide dans un hydrocarbure c → d xylène ou CCl ₄ acide acétique eau	Extraction par un hydrocar- bure de TBP dans un acide d → c Solvesso ou dodécane TBP acide chlorhydrique	Lavage à l'acide d'un terre rare dans un hydrocarbure c → d kérosène + Ac.Organique Terre rare acide nitrique
λ_c ($\Omega.m$)	10^9 à 10^{12}	?	10^9 à 10^{12}	10^{12} à 10^{16}	10^8 à 10^9	10^8 à 10^{10}
Efficacité Mesure des coeffi- cients de transfert	x 3 non	x 2 non	HEPT divisée par 2 non	x 5 non	x 4 oui	x 4 non

Tableau 1 : Caractéristiques et performances des contacteurs électrostatiques

Ils peuvent être classés en deux catégories :

- les réacteurs mono-étage à plateaux horizontaux utilisés avec une tension continue et des débits faibles (A-B-C),
- les réacteurs mono ou multi-étages à champ horizontal ou vertical, utilisés avec des débits élevés, sous tension alternative avec des électrodes isolées pour éviter les courts-circuits (D-E-F).

I-5-2 - Critère du choix d'un type de réacteur

Le paramètre essentiel est le rapport entre la cinétique de diffusion et la cinétique chimique. Il faut donc évaluer l'aire interfaciale et le taux de rétention, qui sont des caractéristiques d'un réacteur. Ce critère de choix est donné par le nombre de Hatta qui, bien que défini pour un système gaz-liquide, peut s'appliquer aux systèmes liquide-liquide. Il est défini [94,95] par :

$$Ha = \frac{N_F}{N_d} = \frac{\text{Flux maximal de réaction / diffusion}}{\text{Flux maximal transférable dans le film}}$$

Ce critère, défini dans le cas de l'extraction liquide-liquide par des méthodes traditionnelles (hors champ électrique), nous semble intéressant, car il met bien en évidence les paramètres principaux à contrôler. Il est présenté à l'annexe 4.

I-6 - Perspectives de cette étude

Notre recherche bibliographique a permis de mettre en évidence les différents mécanismes d'action d'un champ électrique :

- modification de l'aire interfaciale due à la déformation et à la dispersion,
- accroissement de la turbulence dû à l'éclatement, l'oscillation et la circulation interne des gouttes ou à l'apparition d'instabilité en interface plane,
- mouvement des charges et orientation des dipôles qui favorisent les réactions aux interfaces.

Le résultat de tous ces phénomènes est une augmentation du coefficient de transfert, par des effets hydrodynamiques et/ou électrostatiques selon le type de système.

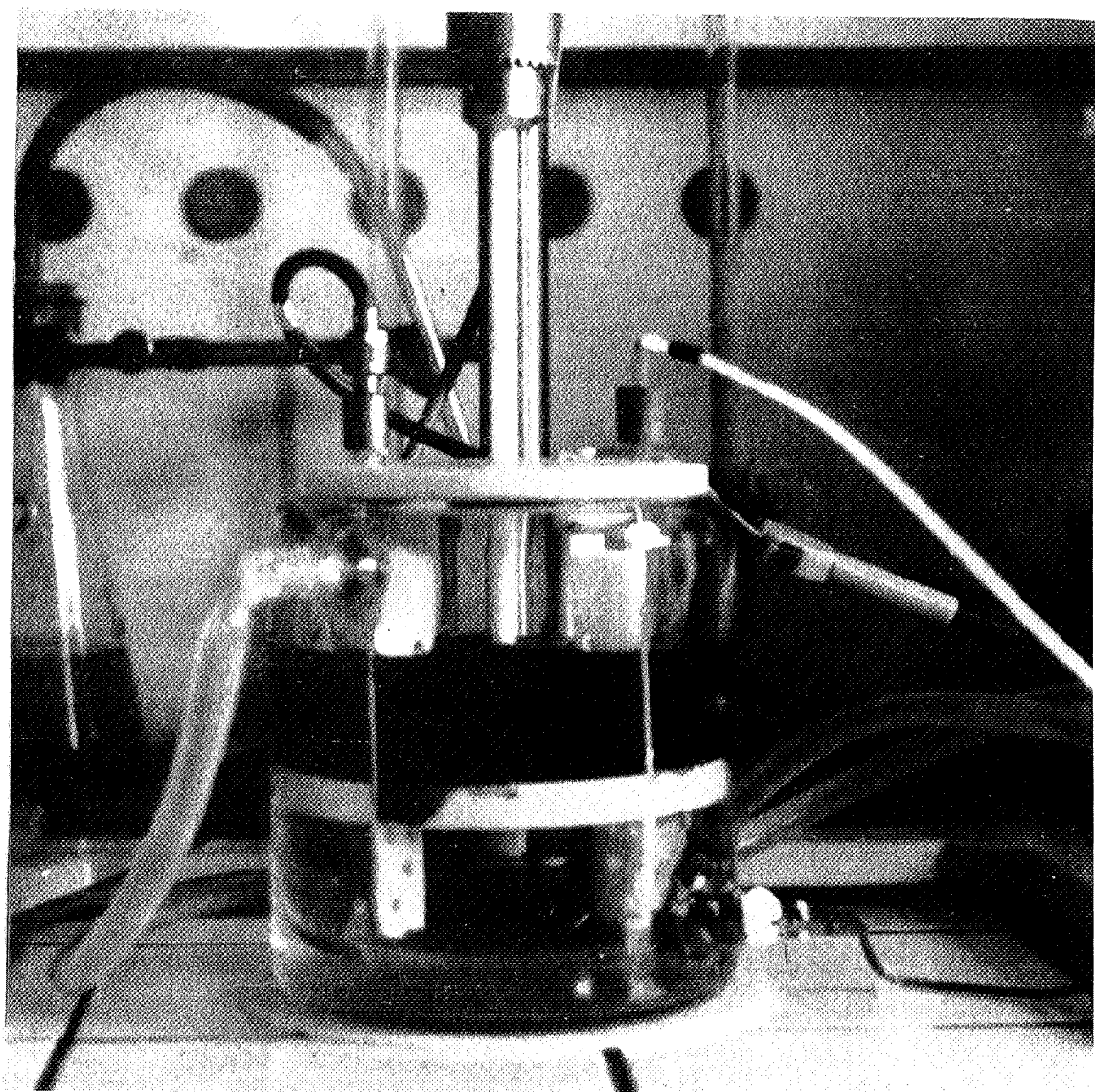
Néanmoins, un important travail reste à faire afin d'expliquer les phénomènes interfaciaux pour mieux comprendre l'action des effets électrostatiques sur les coefficients de transfert, plus particulièrement dans le cas des systèmes avec réaction chimique.

Par ailleurs, cette étude a mis en évidence les possibilités d'utilisation des champs électriques pour l'amélioration des performances des contacteurs en extraction liquide-liquide.

Ces constatations nous ont amenés, pour ce travail, à choisir deux composantes dans l'étude du transfert :

- la première composante a pour objet le transfert de matière pour des systèmes ternaires avec ou sans réaction chimique dans une cellule à interface plane non renouvelée. Ceci permet des études de longue durée sous champ électrique continu ou alternatif.

- la deuxième composante consiste à étudier l'amélioration du transfert en goutte unique tombante dans une colonne à électrodes externes, sous l'effet d'oscillations dues à un champ électrique pulsé.



II - ETUDE EN CELLULE A INTERFACE PLANE

EFFETS DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LE TRANSFERT

II-1 - Introduction

Les cellules de transfert à agitation sont utilisées pour élucider les problèmes concernant l'extraction liquide-liquide, les mécanismes généraux du transfert de matière entre deux phases et les vitesses de transfert dans des cas particuliers.

Si, à l'intérieur d'un fluide, il existe un gradient de concentration, chaque constituant a tendance à se déplacer de façon à minimiser ce gradient : c'est le phénomène de transfert. Pour les fluides au repos ou en mouvement laminaire, le transfert résulte du mouvement désordonné des molécules. A ce mécanisme, s'ajoute le déplacement par turbulence, dans le cas de fluides soumis à des turbulences.

Le transfert de solutés à travers des interfaces liquides est généralement contrôlé par la diffusion. Les deux phases sont en mouvement turbulent, du fait de l'agitation, mais on suppose qu'il existe une couche ou un film, dans chaque phase, au voisinage de l'interface, où l'écoulement est laminaire. Ainsi, la diffusion à travers ces couches est lente, et donne la vitesse de transfert. Si le transfert est suivi d'une réaction chimique homogène, la réaction est supposée se produire dans la couche considérée. Cette théorie des deux films [98] est souvent applicable, notamment dans le cas où le transfert phase-interface ou interface-phase est l'étape limitante.

Dans certains cas, il faut faire intervenir le processus de renouvellement surfacique qui est bien décrit par la théorie de la pénétration [99]. De plus, des turbulences peuvent se manifester au niveau de l'interface. Le transfert est alors partiellement dû à la convection. Comme celle-ci est plus rapide que la diffusion moléculaire, il est plus fréquent que l'étape chimique soit contrôlée par la vitesse de transfert.

Il a donc été nécessaire de définir un dispositif d'étude où le degré de turbulence puisse être contrôlé. Ce dispositif va permettre la mise en contact de deux fluides immiscibles dans un récipient approprié, chaque phase étant agitée et séparée de l'autre phase par une interface d'aire connue. L'agitation doit être suffisamment importante pour obtenir une concentration uniforme, tout en évitant la formation de vagues ou de gouttes à l'interface. Un exemple d'un tel dispositif est la cellule de LEWIS [86]. C'est ce type de cellule à interface plane que nous avons utilisé, après y avoir apporté quelques modifications pour permettre l'application d'un champ électrique.

L'inconvénient de ce type de cellule est la mauvaise définition de l'hydrodynamique au voisinage de l'interface.

Nous commencerons par décrire le dispositif expérimental utilisé et le mode de calcul des coefficients de transfert. Ensuite, nous présenterons les caractéristiques des trois systèmes

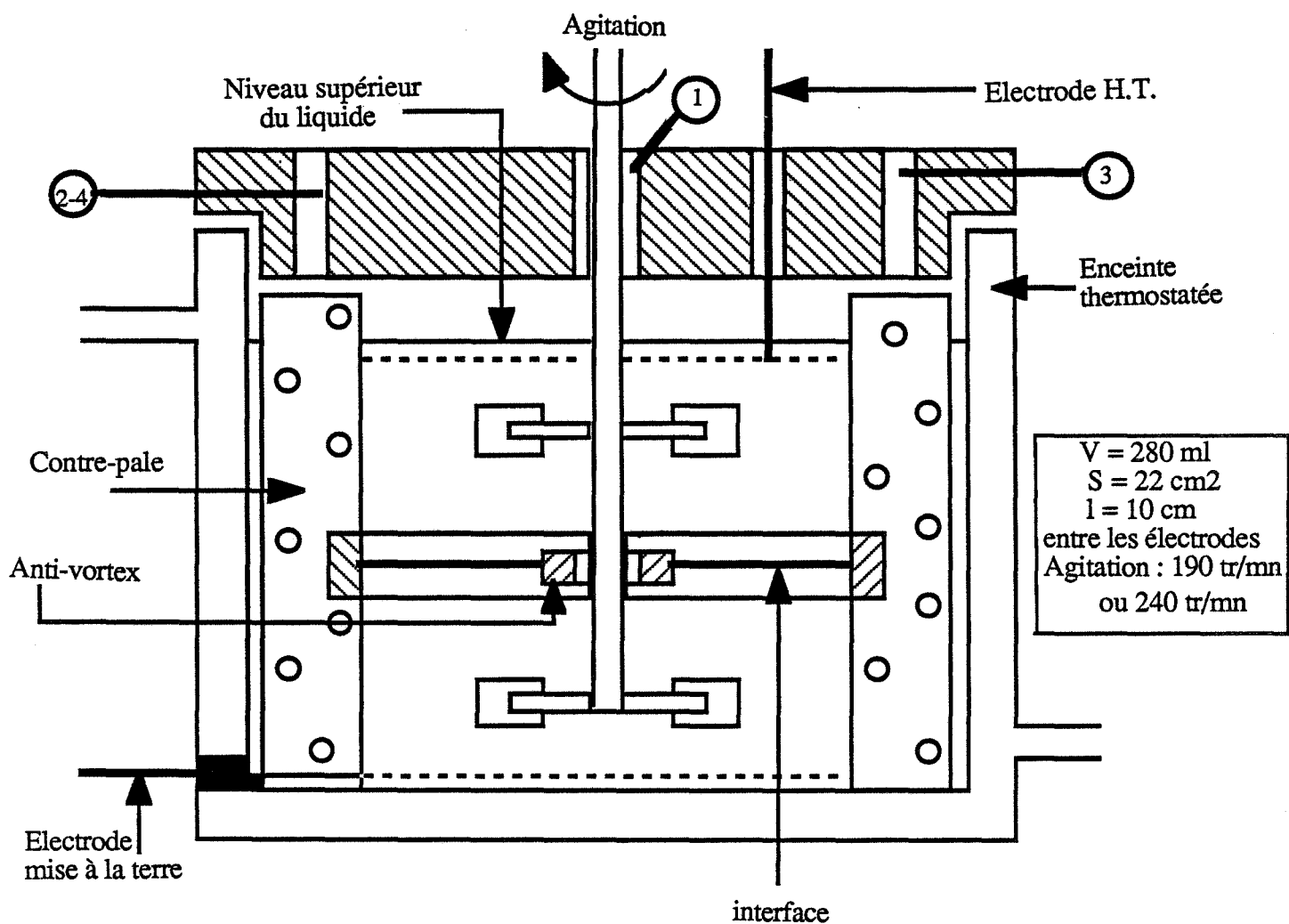


Figure 1 : Schéma de la cellule de Lewis adaptée pour l'application d'un champ électrique

étudiés et les résultats que nous avons obtenus.

II-2 - Dispositif expérimental

II-2-1 - Description

Les expériences ont été réalisées dans une cellule cylindrique où chaque phase est agitée à la même vitesse grâce à une tige d'agitation centrale munie de deux disques à pales. La cellule est fermée dans sa partie supérieure. Il a été nécessaire de réduire l'interface à une partie annulaire entre un bafflage central et une chicane à la circonférence, le premier pour éviter les éjections de phase et la deuxième pour minimiser les effets de bord. Les deux parties de la cellule sont symétriques afin de pouvoir corréler les coefficients de film dans les deux phases.

Cette cellule est présentée à la figure 1 : il s'agit d'un cylindre de 10 cm de diamètre et de 12 cm de hauteur en verre avec deux extrémités plates. Le garnissage de la cellule est réalisé en téflon. Le dispositif ainsi réalisé permet de mettre en contact deux volumes identiques de phases d'environ 300 ml avec une aire de contact de 22 cm². Les phases sont agitées à l'aide d'une tige centrale en téflon où sont fixés deux agitateurs, munis de pales en titane. Cette tige est mise en rotation par un moteur Heidolph pouvant aller de 45 à 2000 tr.mn⁻¹. La cellule possède une double enveloppe afin de pouvoir mener des expériences à différentes températures, à l'aide d'un thermostat Colora fonctionnant de 0 à 100°C. La partie supérieure est munie d'orifices :

- un central pour la tige d'agitation, (1)
- un pour l'électrode de pH si besoin, (2)
- un pour les ajouts de réactifs chimiques (ex : ajout de soude pour maintenir le pH constant), (3)
- un pour les prélèvements et le remplissage de la cellule, (4).

Cette cellule à phases non renouvelées a été modifiée afin de permettre l'application d'un champ électrique [100]. Deux électrodes permettent d'appliquer un champ uniforme dans la cellule. Elles sont en métal déployé (ici du titane) afin d'assurer une bonne circulation du liquide et de ne pas perturber l'hydrodynamique. La distance entre les électrodes est de 10 cm, et celle entre une électrode et l'interface est de 5 cm.

Les électrodes sont reliées à une alimentation H.T. continue (Brandenburg 2807 R-0-30 kV, 1 mA). L'électrode inférieure est mise à la terre, la seconde est portée à une tension positive ou négative. Les valeurs des tensions peuvent être mesurées à l'aide d'une sonde H.T. Keithley modèle 1600. Les mesures d'intensité en fonction du temps sont réalisées à l'aide d'un multimètre Keithley 177 DMM connecté à un enregistreur.

En résumé, cette cellule à phases non renouvelées permet :

- une bonne homogénéisation des phases grâce à l'agitation,
- un bon contrôle de l'hydrodynamique grâce au garnissage interne,

- une étude cinétique de longue durée,
- une régulation de certains paramètres, comme le pH ou la température.

II-2-2 - Mode opératoire

Les expériences sont réalisées avec des produits de laboratoire de la meilleure qualité disponible, mutuellement saturés.

Avant d'assembler les différentes parties de la cellule, chaque élément doit être soigneusement nettoyé avec un solvant adéquat, et ensuite séché. Il faut éviter tout risque de contamination de la cellule par des graisses ou tensioactifs. La cellule est ensuite montée. Les deux phases sont introduites, après avoir été mises à la température de l'expérience, de façon à ce qu'aucune phase ne contamine l'autre compartiment. La phase la plus lourde, la phase aqueuse dans notre cas, est introduite la première jusqu'à ce que l'interface atteigne le milieu de la partie annulaire. Le volume des échantillons prélevés doit être choisi de façon à ne pas modifier le niveau de l'interface pendant l'essai.

Les deux phases (préalablement saturées) sont agitées et mises sous tension à l'instant $t=0$. L'évolution de la concentration en espèce A dans la phase de transfert est suivie à intervalles de temps réguliers. Les prélèvements, en milieu de phase, sont de l'ordre de 100 à 300 μl ; ils sont traités et dosés en fonction de la nature chimique du composé A. Les essais ont des durées différentes selon les systèmes étudiés, de façon à atteindre l'état quasi-stationnaire (de 360 à 480 mn environ).

II-3 - Calcul des flux et coefficients de transfert [86]

On suppose qu'il existe un équilibre à l'interface et que l'étape limitante dans la saturation d'une phase est le transfert du composé de l'interface dans cette phase. A l'état stationnaire, quand les phases sont équilibrées, la concentration au voisinage de l'interface est constante et peu différente de la valeur maximale de soluté transféré.

Le transfert d'un composé A dans un mélange à deux constituants A et B, est déterminé non seulement par la vitesse de diffusion de A, mais aussi par le comportement de B. Le flux molaire de A, par unité de surface, dû au mouvement moléculaire est donné par la loi de Fick :

$$N_A = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial y}$$

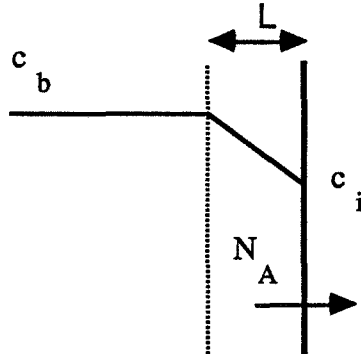
Afin de déterminer expérimentalement la valeur des coefficients de transfert, on suppose que :

- la cellule à aire interfaciale constante vérifie le modèle du double film ; la résistance au transfert est donc localisée dans deux films de part et d'autre de l'interface,
- les flux de convection peuvent être négligés,
- le coefficient de transfert est indépendant du temps.

Alors le flux du composé A pourra s'exprimer en fonction du coefficient de diffusion D_{AB} , de la force motrice $(c_i - c_b)$ et de l'épaisseur de la couche hydrodynamique L , par:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{L} (c_i - c_b) = k_A (c_i - c_b)$$

Les notations sont expliquées sur le schéma suivant.



Le flux est aussi déterminé par la variation de concentration du composé A dans la phase de transfert, dc_b , pendant un intervalle de temps dt , ce qui s'écrit en négligeant l'accumulation dans la couche limite, où c^* est la concentration à l'équilibre :

$$N_A = \frac{V}{S} \frac{dc_b}{dt}$$

$$\text{ainsi } k_A = \frac{V}{S} \frac{dc_b}{c^* - c} \frac{1}{dt} = - \frac{V}{S} \frac{d}{dt} [\text{Log} (c^* - c)]$$

Ces coefficients de transfert ainsi obtenus sont des coefficients individuels dans le cas de systèmes binaires.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux systèmes ternaires. Le transfert du composé A de la phase 1 vers la phase 2 implique alors le transport de A de la phase 1 vers l'interface, le transfert à travers l'interface et le transport de l'interface vers la phase 2. Comme l'accumulation à l'interface doit être négligeable par rapport aux concentrations dans les phases, les vitesses de ces trois étapes seront égales. Les concentrations de chaque côté de l'interface sont supposées à l'équilibre. Comme on ne peut déterminer les concentrations interfaciales, il est difficile de définir un coefficient de transfert global en supposant que la résistance au transfert est totalement localisée dans une phase.

Pour le transfert de la phase 1 vers la phase 2 :

$$N = K_{12} (c_2^* - c_2)$$

Si le coefficient de partage, m , est constant, on peut écrire : $c_2^* = c_1 / m$.

De plus, à tout moment :

$$N = \frac{V}{S} \frac{dc_2}{dt}$$

et ainsi :

$$K_{12} = \frac{V}{S} \frac{dc_2}{c_2^* - c_2} \frac{1}{dt}$$

De façon pratique, si nous traçons $\text{Log}(c^*-c)$ en fonction du temps, nous obtenons une droite dont la pente permet de calculer le coefficient de transfert. Nous avons aussi calculé les flux :

- le flux initial a été évalué selon deux méthodes :

1 - par la détermination graphique de la pente de la tangente à l'origine de la courbe $c = f(t)$

2 - par le calcul du flux moyen entre le début de l'essai et les premiers points de mesure.

- le flux à 120 mn a été pris égal au flux moyen entre 90 et 150 mn, la courbe $c = f(t)$ étant linéaire dans cette plage de temps.

En résumé, la vitesse de transfert est proportionnelle au coefficient de transfert, à l'aire interfaciale et à la force motrice. D'une façon générale, dans les contacteurs réels à force motrice constante, tout essai pour augmenter le transfert doit, par conséquent, être dirigé dans le sens de l'augmentation des deux autres facteurs. Le coefficient de transfert peut être augmenté par l'application d'énergie mécanique, comme dans les réacteurs agités. Il peut y avoir aussi une augmentation spontanée des coefficients de transfert due à la présence d'effet Marangoni.

Pour notre part, dans cette étude pour faire varier les transferts, nous nous sommes intéressés à l'application d'un champ électrique à travers une interface plane d'aire constante. Les systèmes étudiés consistent en une phase lourde conductrice et une phase légère non conductrice et, dont l'interface ne présente aucune turbulence hors tension.

II-4 - Caractéristiques des systèmes étudiés

Nous avons étudié trois systèmes ternaires avec et sans réaction chimique : deux systèmes de l'hydrométallurgie (transfert de cuivre ou de terre rare) et un système de traitement des eaux du cycle nucléaire (transfert d'acide acétique). Nous indiquerons la composition de ces phases, ainsi que la méthode de dosage du composé à transférer. Les propriétés physico-chimiques sont présentées dans différents tableaux, la plupart des données ayant été déterminées expérimentalement. Les viscosités ont été mesurées à l'aide d'un Brookfield UL Adaptateur, à la température de 25°C. Les tensions interfaciales ont été déterminées par la méthode d'arrachement de la lame à l'aide d'un tensiomètre Dognon-Abribat (Prolabo à équilibrage automatique). Les conductivités et permittivités ont été évaluées dans une cellule Ferisol, grâce à la mesure de la conductance dans une plage de fréquence de 5 Hz à 13 MHz au moyen d'un impédancemètre HP 4192.

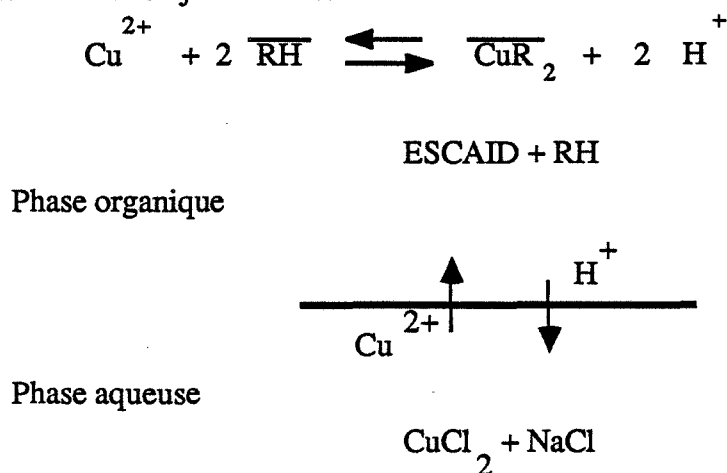
II-4-1 - Système I : cuivre / LIX 65N

Il s'agit d'un système ternaire avec réaction de complexation, où le cuivre est transféré de la phase aqueuse vers la phase organique.

Phase aqueuse : CuCl_2 , 0,1N dans NaCl, 2M au pH de 1,5

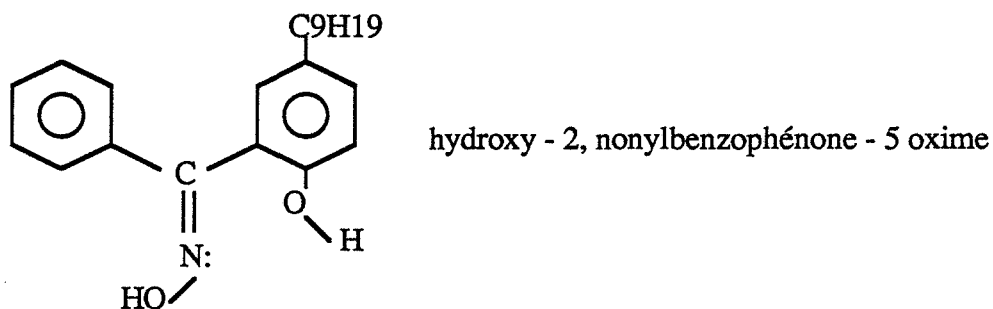
Phase organique : LIX 65N (noté RH) à 30 % dans de l'ESCAID 110 (type kérosène).

La réaction mise en jeu se fait selon le schéma:

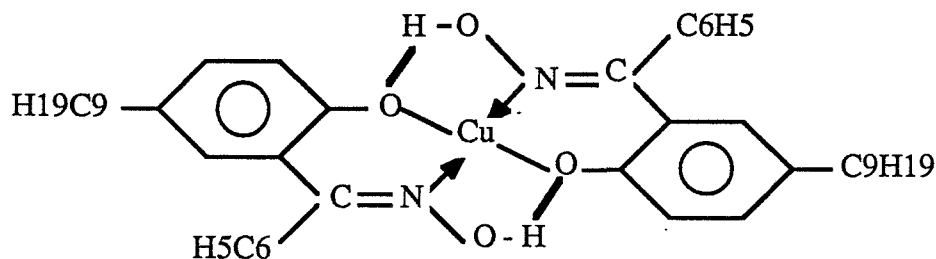


Les composés dont la formule est surmontée d'une barre ($\overline{\text{A}}$), sont en phase organique ; les autres étant en phase aqueuse.

L'agent complexant RH est une β -hydroxyoxime de formule :



Le proton échangé provient du groupement hydroxyle, tandis que l'azote engage son doublet libre pour une liaison avec le métal, comme le montre le schéma suivant :



Propriétés	Symbole	Phases initiales		Phases finales	
		Aqueuse	Organique	Aqueuse	Organique
masse volumique	ρ (kg.m ⁻³)	1054	829		
viscosité dynamique	η (10 ⁻³ kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)	1,02	4,14		
viscosité cinématique	ν (10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹)	0,97	4,99		
tension superficielle	γ_s (10 ⁻³ kg.s ⁻²)				68,7
tension interfaciale	γ (10 ⁻³ kg.s ⁻²)			1,3	
permittivité relative	ϵ	6	2,36		
conductivité	λ (10 ⁻¹¹ Ω^{-1} .m ⁻¹)		2,3 à 0,05 M/l		1,9
concentration en cuivre (M/l)		0,1	0		saturée

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des phases pour le transfert de cuivre

ion	conductivité ionique équivalente λ_0 (10 ⁻⁴ m ² . Ω^{-1} .M ⁻¹)	coefficient de diffusion D (10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹)
H+	349,8	9,31
Na+	50,1	1,33
Cu2+	53,6	0,71
Cl-	76,35	2,03
OH-	198,3	5,23

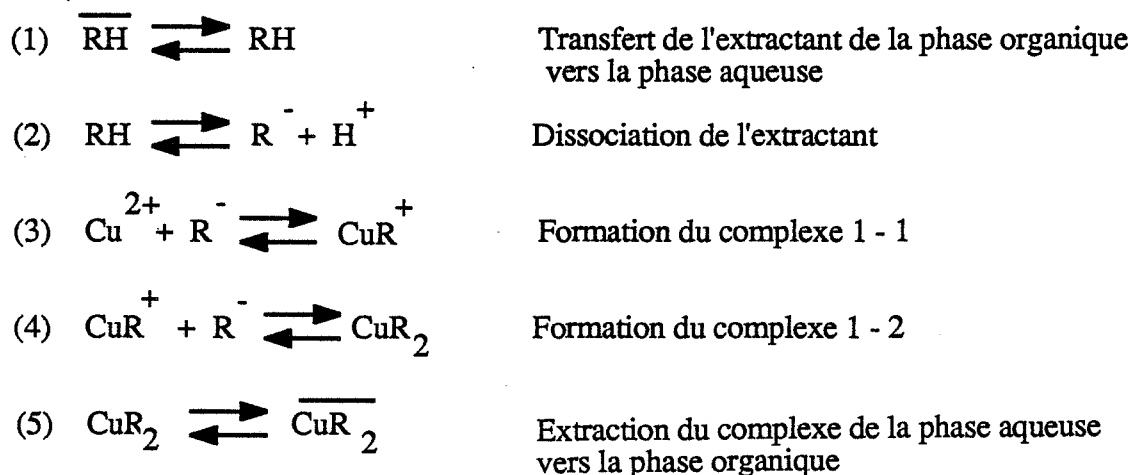
Tableau 2 : Mobilités d'ions dans l'eau à 25°C [106]

% volume de LIX 65N	Coefficient de diffusion D_R (10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹)
0	0,4
0,5	0,387
1	0,378
2,5	0,365
5	0,348
10	0,326

Tableau 3 : Mobilité de la LIX 65N à 25°C dans du dispersol (sorte de kérosène) de viscosité 1,9 Cp [107]

L'hydrométallurgie rassemble un groupe d'opérations susceptibles de conduire à l'extraction d'un métal (non ferreux) à partir de solutions aqueuses. Le développement commercial des hydroxyoximes, comme solvant d'extraction pour le cuivre à partir de solutions acides diluées, est d'un intérêt considérable. La facilité des β -hydroxyoximes aromatiques à extraire sélectivement du cuivre de solutions contenant des ions ferriques, couplée avec le fait que la réduction de la solubilité en phase aqueuse par l'insertion d'une longue chaîne alkyle sur le noyau aromatique, n'affecte pas la sélectivité, est la raison d'un tel développement commercial [102].

La phase organique, formée par un diluant non polaire et contenant l'extractant RH, est mise en contact avec la phase aqueuse contenant les ions métalliques Cu^{2+} . Le procédé global d'extraction peut être divisé selon les étapes suivantes [103] :



On peut supposer que la réaction (2) est instantanée et que l'étape limitante est la réaction (3) ou la réaction (4). Il a été montré, par ailleurs, [104] que la réaction (3) est l'étape limitante alors que la réaction (4) est instantanée. Néanmoins, la principale inconnue est la zone de formation du complexe. Certains auteurs [103] pensent que le complexe métallique CuR_2 , formé par réactions se déroulant en phase aqueuse, est extrait vers la phase organique. D'autres auteurs [105] décrivent plutôt une interaction à la limite entre les deux phases qu'une réaction homogène en phase aqueuse. Ils sont néanmoins d'accord sur le fait que c'est la réaction à l'interface qui est l'étape limitante et non le transport des espèces de et vers l'interface.

Les propriétés physico-chimiques du système étudié sont regroupées dans les tableaux 1, 2 et 3.

L'évolution de la concentration en cuivre sous forme CuR_2 en phase organique est suivie par des prélèvements à intervalles de temps constants. Ces prélèvements de l'ordre de 0,1 à 0,2 ml sont dilués dans de l'éthanol et dosés par absorption atomique. La concentration en H^+ étant maintenue constante en phase aqueuse (régulation du pH), on connaît donc la concentration en H^+ apparu en phase aqueuse à tout instant.

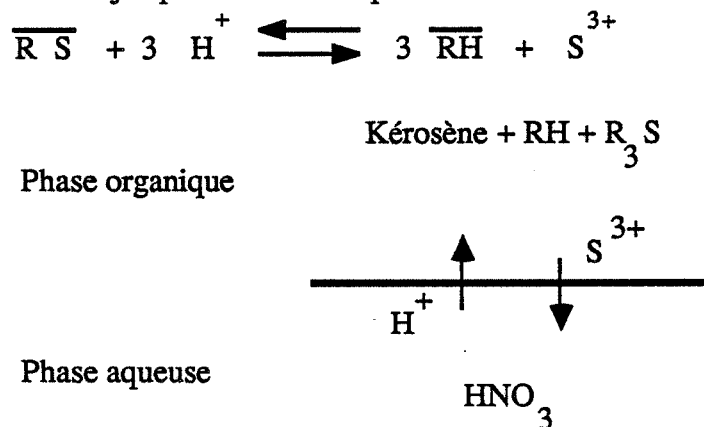
II-4-2 - Système II : Acide nitrique / Terre Rare

Il s'agit d'un système ternaire avec échange d'ions, où la terre rare est transférée de la phase organique vers la phase aqueuse.

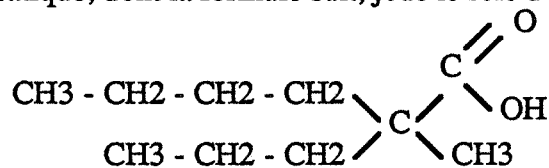
Phase aqueuse : HNO_3 , 6N.

Phase organique : kérosène + acide versatique 2M (noté RH) + terre rare (oxyde de néodyme 0,2M ; noté S).

La réaction mise en jeu pour le transfert peut s'écrire :



L'acide versatique, dont la formule suit, joue le rôle d'échangeur de cation.



La réaction de réextraction se produit avec une constante K_s valant 10^{-14} .

Les procédés de séparation des terres rares relèvent de traitements hydrométallurgiques des minerais enrichis comprenant les étapes suivantes [108] :

- attaque des minerais par voie humide,
- séparation et purification des solutions obtenues, principalement par extraction par solvant,
- obtention de produits finis (sous forme d'oxydes ou de sels).

Les lanthanides sont principalement utilisés pour leurs propriétés magnétiques et électriques, ce sont aussi de puissants réducteurs.

Lors de l'extraction, la phase organique (ou solvant) est constituée par un mélange de divers produits : extractant et diluant principalement. L'extractant est la substance active qui possède des propriétés complexantes, dans notre cas, il s'agit de l'acide versatique. Le plus souvent, ce produit est mis en solution dans un diluant, ici du kérosène, dont le rôle essentiel

est d'assurer un bon contact entre les deux phases.

Les propriétés physico-chimiques des phases utilisées sont regroupées dans les tableaux 4 et 5.

L'évolution de la concentration en terre rare est suivie par des prélèvements dilués dans un solvant adéquat et dosés par spectrophotométrie :

- on prélève 0,3 ml de phase aqueuse que l'on dilue dans 3 ml d'acide nitrique 6N, l'absorbance de la solution ainsi obtenue est mesurée à 578 nm par un spectrophotomètre Kontron;

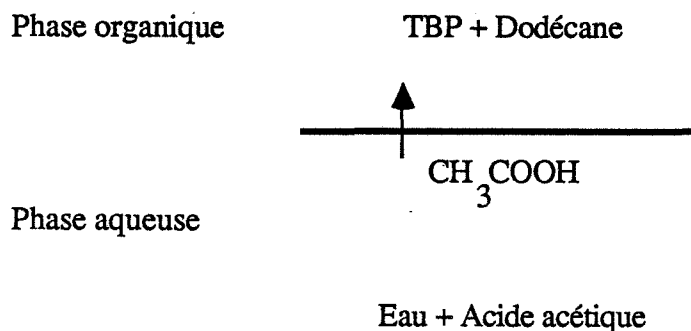
- on prélève 0,3 ml de phase organique que l'on dilue dans 3 ml de phase organique sans terre rare; l'absorbance de la solution ainsi obtenue est mesurée à 525 nm. Les prélèvements sont généralement effectués en phase aqueuse, mais peuvent être vérifiés en phase organique éventuellement.

II-4-3 - Système III : Acide acétique / TBP

Il s'agit d'un système ternaire sans réaction. Le transfert d'acide acétique se fait vers la phase organique où le phosphate de tributyle (TBP) joue vraisemblablement le rôle d'une base de Lewis.

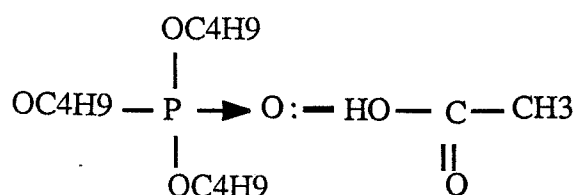
Phase aqueuse : CH_3COOH , 0,5N

Phase organique : TBP à différents pourcentages dans du dodécane (15, 20 et 25 %).



Dans la suite, nous noterons simplement TBP pour le phosphate de tributyle. Par ailleurs, les pourcentages de TBP dans le dodécane sont des pourcentages volumiques.

Il s'agit d'un transfert physique par diffusion de l'acide acétique en phase organique, où il est retenu par le phosphate de tributyle selon une réaction acide-base au sens de Lewis, comme le montre le schéma suivant :



Propriétés	Symbole	Phases initiales		Phases finales	
		Aqueuse	Organique	Aqueuse	Organique
masse volumique	ρ (kg.m ⁻³)	1190	868	1212	833
viscosité dynamique	η (10 ⁻³ kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)	1,41	4,86	1,46	3,51
viscosité cinématique	ν (10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹)	1,18	5,6	1,21	4,21
tension superficielle	γ_s (10 ⁻³ kg.s ⁻²)	49,5	26,2		
tension interfaciale	γ (10 ⁻³ kg.s ⁻²)	1 6		16 ,8	
permittivité relative	ϵ		2,43		2,21
conductivité	λ (Ω^{-1} .m ⁻¹)	2,6 10 ⁻⁴	10,7 10 ⁻¹⁰	3,8 10 ⁻⁴	5,6 10 ⁻¹⁰
concentration en terre rare (M/l)		0	0,193	0,178	0,013

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des phases pour le transfert de terre rare

ion	conductivité ionique équivalente λ_0 (10 ⁻⁴ m ² . Ω^{-1} .M ⁻¹)	coefficient de diffusion D (10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹)
H+	349,8	9,31
Nd3+	69,4	-
OH-	198,3	5,23

Tableau 5 : Mobilités d'ions dans l'eau à 25°C [106]

solvant		% d'acide acétique séparé	coefficient de partage	K_D / w
molarité du TBP	% en masse (w) de TBP			
0	0	0,8	0,009	-
0,501	15,2	20	0,28	1,8
0,507	44,1	46	0,93	2,1
2,51	71,2	60	1,6	2,3
3,65	100	68	2,3	2,3

Tableau 6 : Extraction de CH_3COOH à 0,5% en masse par du TBP dans du Chevron 25 comme diluant [111]

ion	conductivité ionique équivalente $\lambda_0 (10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{M}^{-1})$	coefficient de diffusion $D (10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
CH_3COO^-	40,9	1,09
CH_3COOH	-	1,34 (eau) 1,11 (dodécane)

Tableau 8 : Mobilités à 25°C [106]

Propriétés	Symbole	15% de TBP dans du dodécane				20% de TBP dans du dodécane				25% de TBP dans du dodécane			
		Phases initiales		Phases finales		Phases initiales		Phases finales		Phases initiales		Phases finales	
		Aqueuse	Organique	Aqueuse	Organique	Aqueuse	Organique	Aqueuse	Organique	Aqueuse	Organique	Aqueuse	Organique
masse volumique	ρ (kg.m ⁻³)	1004	776			1004	787			1004	797		
viscosité dynamique	η 10 ⁻³ kg.m ⁻¹ .s ⁻¹	1,11	1,56			1,11	1,66			1,11	1,71		
viscosité cinématique	ν (10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹)	1,11	2,00			1,11	2,11			1,11	2,15		
tension superficielle	γ_s (10 ⁻³ kg.s ⁻²)	34				34	25,1			34			
tension interfaciale	γ (10 ⁻³ kg.s ⁻²)		10,9				10,3		10,1		9,9		
permittivité relative	ϵ		2,51		2,6		2,74		2,83		2,93		3,08
conductivité	λ 10 ⁻¹¹ Ω^{-1} .m ⁻¹	4,7 10 ⁻⁴	8,8 10 ⁻¹²	4,1 10 ⁻⁴	9,4 10 ⁻¹²	4,7 10 ⁻⁴	9,7 10 ⁻¹²	4,05 10 ⁻⁴	1,6 10 ⁻¹¹	4,7 10 ⁻⁴	2,2 10 ⁻¹¹	4 10 ⁻⁴	4,6 10 ⁻¹¹
concentration en acide acétique (M/l)		0,512	0	0,427	0,105	0,512	0	0,405	0,138	0,512	0	0,379	0,154

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques des phases pour le transfert d'acide acétique

Nous avons travaillé avec différents pourcentages de TBP afin de vérifier que les résultats obtenus n'étaient pas liés au seuil de dispersion.

De nombreuses industries produisent de l'acide acétique comme sous-produit ou comme produit de dégradation. Il est donc important de traiter les eaux résiduelles obtenues, ce qui, actuellement, est fait, soit par dégradation, soit par recyclage. Le facteur déterminant est le coût de l'opération pour remettre en circulation l'acide ainsi obtenu. Généralement, l'extraction par solvant est retenue pour des concentrations minimales en acide de 3 à 5 % massique.

Si l'on considère les différents facteurs comme le coefficient de partage, la solubilité dans l'eau, le coût et la disponibilité, le TBP semble être un solvant intéressant pour la récupération d'acide acétique [109]. De plus, sa volatilité différente de celle de l'acide acétique, permet une séparation aisée (par distillation) du produit transféré dans le solvant. Cependant, il est nécessaire d'augmenter la différence de densité entre l'eau et le TBP par l'utilisation d'un diluant adéquat du TBP, comme le dodécane.

Lors de la préparation des solutions, il faut tenir compte de la faible solubilité du TBP dans l'eau, afin de ne pas avoir de transfert de TBP en plus de celui d'acide acétique [110]. Par ailleurs, le TBP ayant un moment dipolaire élevé (3,10 D) et une constante diélectrique de 7,9, les mélanges de TBP et de solvants non polaires deviennent polaires quand la concentration en TBP augmente, ce qui permet d'augmenter la solubilité d'autres substances polaires.

L'équilibre d'extraction d'acide carboxylique de l'eau par des solvants phosphorés et aminés a été étudié, afin de trouver le meilleur solvant [111]. On rappelle que le coefficient de partage vaut :

$$K_D = \frac{\% \text{ massique d'acide dans le solvant}}{\% \text{ massique d'acide dans la phase aqueuse}}$$

Pour l'extraction d'acide acétique (à 0,5 % massique) par le TBP, le coefficient de partage K_D vaut apparemment 2,3. Cette valeur relativement élevée est probablement liée à la forte polarité de la liaison phosphoryle $P \rightarrow O$ qui peut agir comme une base de Lewis, c'est-à-dire mise en commun des électrons de l'oxygène phosphorique. Par ailleurs, le coefficient de partage de l'acide acétique dans le dodécane vaut seulement 0,022 [112]. On peut citer les valeurs obtenues pour l'extraction d'acide acétique à 0,5 % massique par du TBP dans le diluant "Chevron 25" (type Kérosène) au tableau 6. Dans ce cas, le rapport K_D/w est insensible à la concentration en TBP, ce qui devrait correspondre à une simple interaction stoechiométrique de l'acide acétique avec le TBP. De plus, il n'y a pas d'effet du diluant sur l'action du solvant, ni de modification dans les espèces extraites et ni d'action de masse de l'emploi du composé phosphorique.

Les propriétés physico-chimiques des différents systèmes utilisés sont regroupées dans les tableaux 7 et 8.

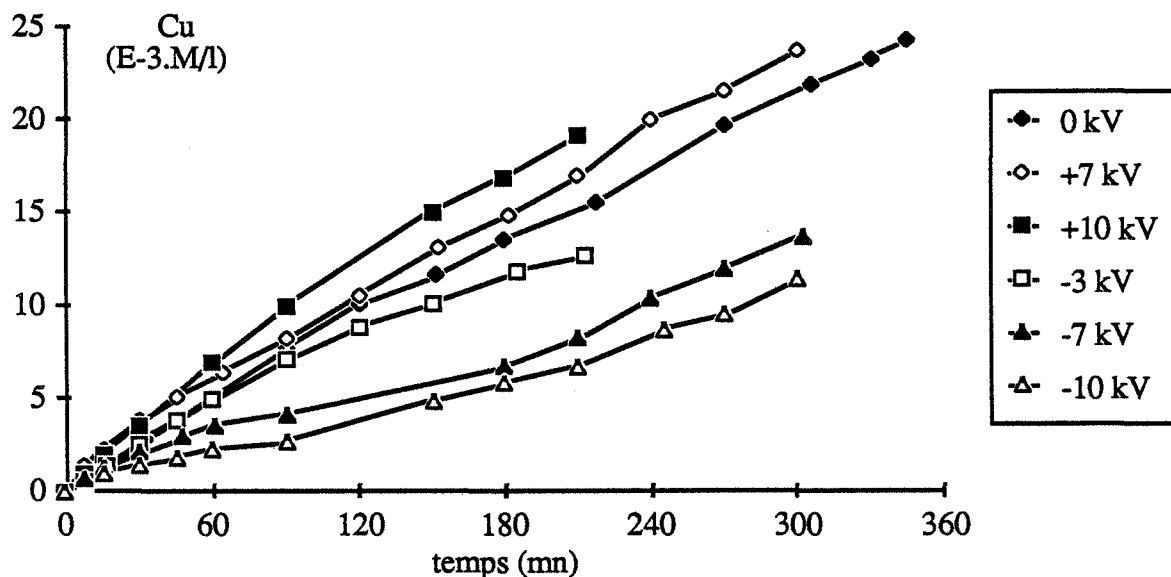


Figure 2 : Evolution des concentrations en cuivre en phase organique en fonction du temps et du potentiel appliqué

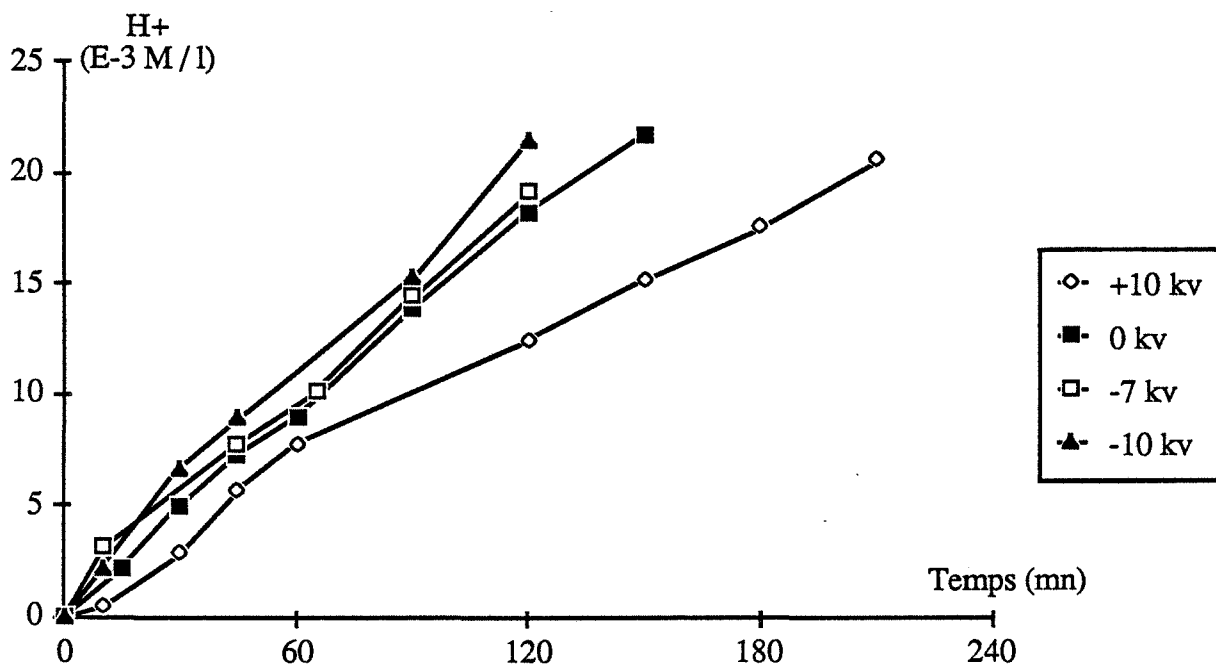


Figure 3 : Evolution de la concentration en H⁺ en phase aqueuse en fonction du temps et de la tension appliquée

L'évolution de la concentration en acide acétique est suivie par des prélèvements dosés par volumétrie :

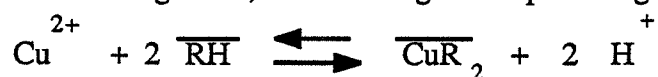
- en phase aqueuse, les prélèvements de 0,1 ml sont dosés avec de la soude 0,02N.
- en phase organique, les prélèvements de 0,3 ml sont mis en contact avec un excès de soude 0,01N dans une ampoule à décanter. Après une forte agitation, on laisse les phases au repos pendant 1h. Ensuite, on sépare les deux phases et on dose en retour la phase aqueuse (c'est-à-dire l'excès de soude) avec de l'acide chlorhydrique 0,01N. Les prélèvements sont généralement effectués en phase organique, mais peuvent être contrôlés en phase aqueuse .

II-5 - Résultats

II-5-1 - Extraction du cuivre

II-5-1-1 - Evolution des concentrations en CuR_2 et H^+ en fonction du temps et du champ

Le but est de suivre, en fonction du temps, les concentrations des différentes espèces mises en jeu dans la réaction globale, le cuivre migrant en phase organique :



La vitesse d'agitation étant choisie (ici, 200 tr.mn⁻¹), des mesures ont été faites en appliquant des tensions continues variables : 0, ± 3 kV, ± 7 kV et ± 10 kV. Dans tous les cas, le pH a été régulé à la valeur 1,5 par ajout de soude 1N. L'intensité circulant entre les électrodes a été enregistrée. L'ensemble des résultats (concentration en fonction du temps) est ensuite présenté sous forme de flux et de coefficient de transfert global.

L'évolution de la concentration de CuR_2 en phase organique et de celle de H^+ (égale à la quantité de soude ajoutée) en phase aqueuse en fonction de la tension appliquée est représentée sur les figures 2 et 3. Les résultats expérimentaux détaillés sont donnés en annexe 5.

On constate que les courbes relatives à la concentration en cuivre ont des allures très différentes selon la polarité du champ appliqué. Pour les tensions positives, l'évolution est plus lente et moins régulière que pour les tensions nulles ou négatives, pour lesquelles l'accroissement est quasi-linéaire. L'effet favorable d'une tension négative et celui défavorable d'une tension positive sont ainsi mis en évidence.

Les courbes relatives à la concentration en H^+ mettent également en évidence l'effet défavorable des champs positifs.

De plus, nous n'avons observé aucune déformation de l'interface quelle que soit la tension appliquée.

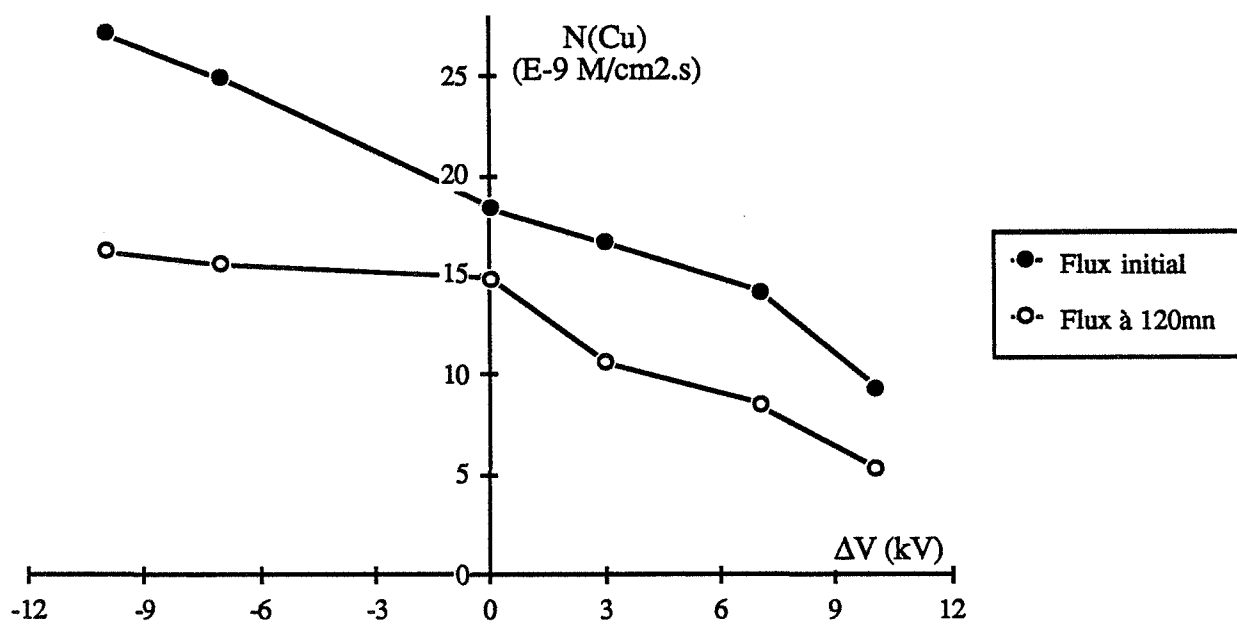


Figure 4 : Flux de cuivre en phase organique pour diverses tensions

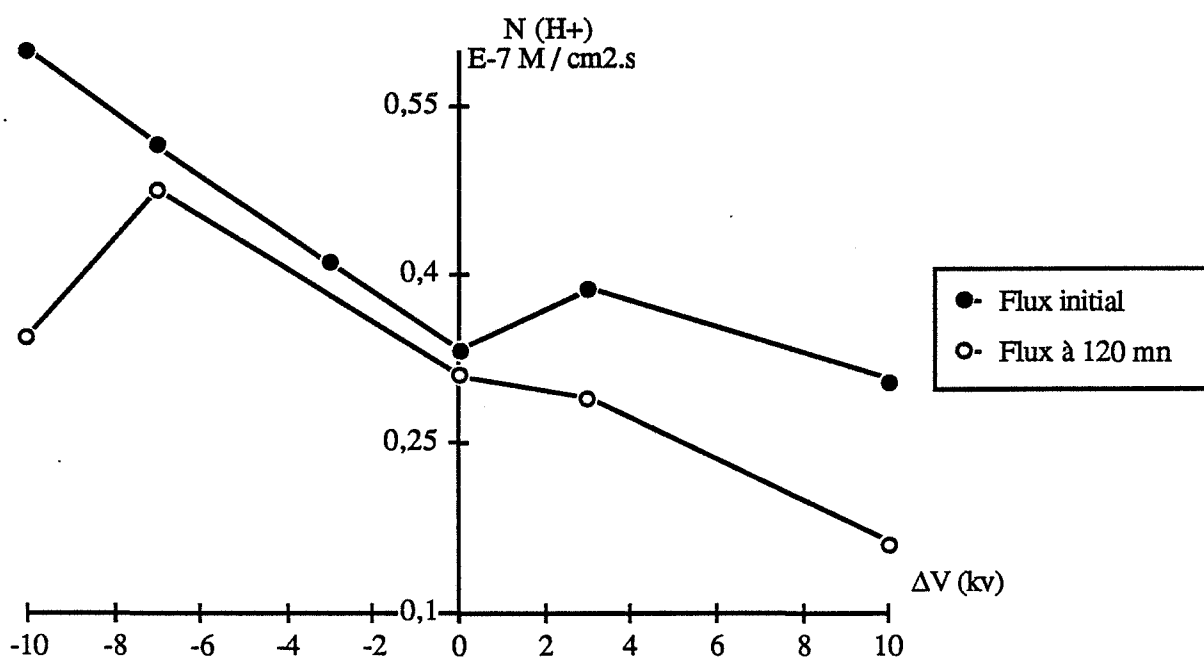


Figure 5 : Flux de H⁺ en phase aqueuse pour diverses tensions

Tension continue (kV)	Flux initial N (CuR ₂) 10 ⁻⁹ M.cm ⁻² .s ⁻¹	N / N ₀	k 10 ⁻⁵ cm.s ⁻¹	k / k ₀	Flux initial N(H ⁺) 10 ⁻⁹ M.cm ⁻² .s ⁻¹	Flux à 120mn N (CuR ₂) 10 ⁻⁹ M.cm ⁻² .s ⁻¹
0	18,4	1	19,1	1	33,3	14,9
+3	16,6	0,9	17	0,9	38,7	10,6
-7	24,9	1,4	27,6	1,4	32,2	15,6
+7	14,1	0,8	12,7	0,7	-	8,5
-10	27,2	1,5	31,8	1,7	30,5	16,3
+10	9,4	0,5	6,4	0,3	59,9	5,3

Tableau 9 : Flux et coefficients de transfert de cuivre pour différentes tensions

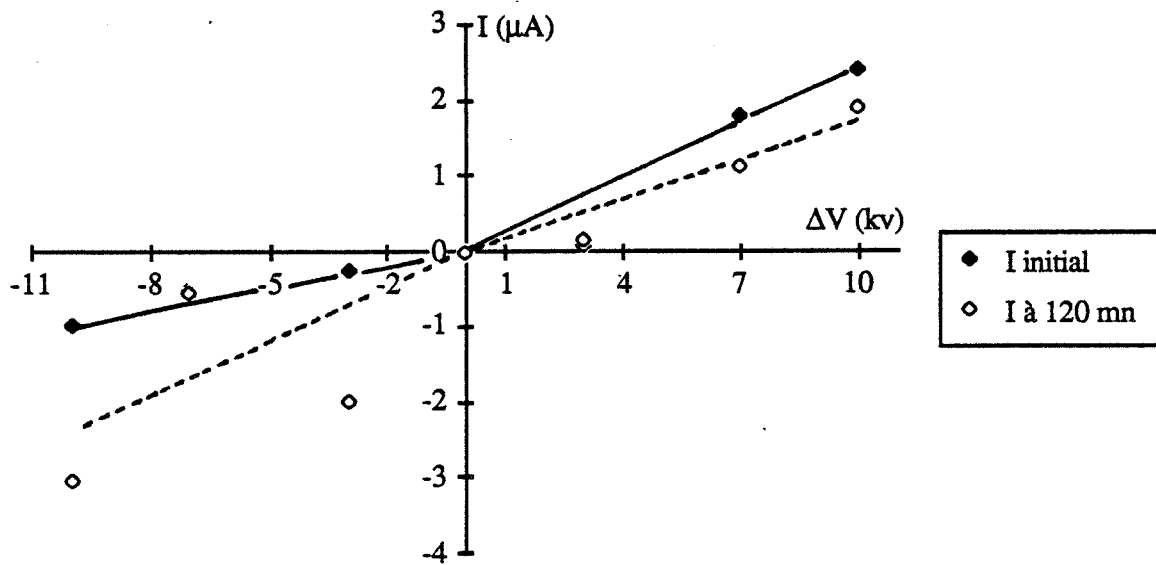


Figure 6 : Evolution de l'intensité mesurée pour différentes tensions lors du transfert de cuivre en phase organique

	VALEUR INITIALE		VALEUR FINALE	
tension (kV)	Intensité (μA)	Résistivité (E+9.Ω.m)	Intensité (μA)	Résistivité (E+9.Ω.m)
-3	-0,25	1,75	-2,00	0,22
3	0,10	4,48	0,18	2,49
-7	-0,50	2,09	-0,55	1,90
7	1,80	0,70	1,15	0,91
-10	-1,00	1,49	-3,05	0,43
10	2,40	0,62	1,90	0,79

Tableau 10 : Evaluation de la résistivité de la phase organique pendant le transfert de cuivre

II-5-1-2 - Calcul des flux et coefficients de transfert

Pour chaque tension, nous avons caractérisé l'évolution des concentrations par le calcul du flux initial et des flux après 120 mn de mise en contact selon la méthode présentée au paragraphe II-3. Les valeurs obtenues des flux en fonction de la tension appliquée sont présentées aux figures 4 et 5.

On constate que les flux de cuivre et d'hydrogène varient dans le même sens. L'ensemble de ces résultats montre que le transfert du cuivre en phase organique est facilité par l'application d'un champ négatif et défavorisé par celle d'un champ positif.

Les coefficients de transfert ont aussi été calculés à partir de la représentation de $[\text{Log}(c^*-c)]$ en fonction du temps. Nous avons regroupé au tableau 9 les valeurs des flux initiaux et des coefficients de transfert. Nous avons trouvé intéressant de présenter les valeurs normées dans le but de comparer les résultats obtenus pour les systèmes étudiés. Nous appelons valeur normée la valeur obtenue à une tension donnée, N ou k , divisée par la valeur obtenue pour un champ nul, N_0 ou k_0 .

Pour les flux de cuivre, il existe une excellente corrélation entre la tension appliquée et le flux. Le calcul des droites de régression donne :

$$N(\text{CuR}_2) = (18,9 - 0,85 \cdot 10^{-3} V_e) \cdot 10^{-9} \quad \text{avec } r = 0,9940$$

où V_e est la valeur algébrique de la tension appliquée en volt.

II-5-1-3 - Evolution du courant en fonction du champ

La figure 6 présente les mesures de l'intensité sous diverses tensions.

La phase aqueuse étant conductrice, tout le potentiel est appliqué en phase organique dont on peut calculer la résistivité ρ_r à partir de la formule :

$$\rho_r = V S / i L$$

La résistivité calculée à partir des intensités est du même ordre de grandeur que celle de la phase organique (tableau 10). Quand on applique une tension négative, la quantité transférée augmente au cours du temps, ce qui explique que l'intensité mesurée à 120 mn est supérieure à la valeur initiale. Quand on applique une tension positive, la concentration en espèce transférée varie peu, ce qui explique les valeurs voisines initialement et à 120 mn.

Comme nous le verrons au chapitre suivant, il est possible de relier l'intensité traversant la cellule avec le flux d'ions à travers l'interface si l'on suppose l'existence d'un courant d'électromigration. Ces relations nous permettront de préciser les mécanismes de transfert aux interfaces.

En résumé, le transfert de cuivre en phase organique est :

- *accru par l'application d'une tension négative,*
- *défavorisé lors de l'application d'une tension positive.*

II-5-2 - Extraction de la terre rare S^{3+}

II-5-2-1 - Evolution des concentrations en S^{3+} en fonction du temps et du champ

Nous avons suivi, en fonction du temps, l'évolution de la concentration en terre rare qui migrait en phase aqueuse suivant la réaction :



Après avoir choisi la vitesse d'agitation (ici de 190 tr.mn⁻¹), nous avons commencé par étudier l'influence de la température sur le transfert de terre rare. L'allure des courbes obtenues est représentée à la figure 7. La concentration en terre rare augmente quand la température augmente, puisqu'il s'agit d'une réaction chimique.

Ensuite, la température étant fixée à 20°C, nous avons réalisé des mesures en appliquant **une tension continue** variable : 0 kV, ± 3 kV, ± 6 kV, ± 9 kV et ± 12 kV. L'intensité circulant entre les électrodes a été enregistrée. Tous les résultats ont été traduits sous forme de flux et de coefficient de transfert global.

L'évolution de la concentration en terre rare en phase aqueuse en fonction de la tension appliquée est représentée sur la figure 8. Les résultats expérimentaux détaillés sont donnés à l'annexe 6.

On constate que les courbes relatives à la concentration en terre rare ont des allures identiques. Cependant l'évolution est plus importante pour les tensions positives que pour les négatives et elle s'accroît avec la valeur absolue de la tension.

De plus, nous avons constaté l'apparition de turbulences à l'interface à partir d'une certaine valeur de la tension de l'ordre de 15 kv.

Afin de compléter cette étude, nous avons appliqué **une tension alternative** de fréquence 50 Hz entre les électrodes de valeur 0 kv ; 3,3 kv ; 6,3 kv et 9,4 kv. Dans ce cas, l'agitation était de 190 tr.mn⁻¹ et la température de 20°C. Nous n'avons pas obtenu d'amélioration notable du transfert. Cependant, comme la quantité de terre rare transférée hors tension est identique pour une agitation de 240 tr.mn⁻¹ et de 190 tr.mn⁻¹, nous recommençons les expériences sous champ alternatif avec une vitesse d'agitation de 240 tr.mn⁻¹. Nous constatons alors que le gain en transfert est nettement plus important que pour les tensions continues (Figure 8). Pour une tension de 9400 v, nous avons même transféré la totalité de terre rare en phase aqueuse au bout de 2h. Les résultats sont présentés à la figure 9a.

Une des hypothèses qui pourrait être avancée pour expliquer ces résultats, est la formation de vagues à l'interface, donc l'apparition de turbulence. Dans le but de vérifier cette idée, nous avons recommencé les mêmes expériences avec un signal alternatif de fréquence différente :

- tension de 6,0 kv, 7,1 kv et 9,0 kv à 25 Hz
- tension de 6,0 kv, 7,5 kv et 9,0 kv à 150 Hz.

Les résultats obtenus sont moins bons que ceux pour un champ à 50 Hz, mais sont néanmoins intéressants. Ils sont présentés aux figures 9b et 9c. Pour des tensions suffisamment élevées (supérieures à 7,5 kv environ), la quantité de terre rare transférée en phase aqueuse augmente brutalement par rapport à celle transférée pour les tensions continues.

II-5-2-2 - Calcul des flux et coefficients de transfert

Pour chaque essai, nous avons caractérisé l'évolution de la concentration en terre rare en phase aqueuse par le calcul des flux initiaux et à 60 mn selon la méthode exposée au paragraphe II-3. Les valeurs du flux en fonction de la tension appliquée sont présentées à la figure 10.

Les coefficients de transfert ont aussi été calculés. Les résultats obtenus pour tous les essais sont regroupés au tableau 11 en terme de flux et de coefficients de transfert ainsi que de valeurs normées.

A valeur comparable de la tension, le coefficient de transfert est :

- pour $V_e < 7,5$ kv.
 - . comparable pour les tensions continues et les tensions alternatives de 25 et 150 Hz
 - . légèrement supérieur pour une tension alternative de 50 Hz à celui obtenu dans tous les autres cas
- pour $V_e > 7,5$ kv
 - . nettement plus important pour les tensions alternatives que pour les tensions continues
 - . comparable pour les tensions alternatives de 25 et 150 Hz, mais nettement inférieur à celui obtenu pour une tension alternative de 50 Hz.

On constate que le flux augmente avec la valeur absolue de la tension et ceci plus rapidement pour les tensions positives que pour les négatives. Ces résultats sont traduits en corrélant le flux et la tension selon :

Tension continue positive	$N(S^{3+}) = (0,78 + 0,16.10^{-3} V_e) . 10^{-7}$	$r = 0,9879$
Tension continue négative	$N(S^{3+}) = (0,84 - 0,08.10^{-3} V_e).10^{-7}$	$r = 0,9512$
Tension alternative 25 Hz	$N(S^{3+}) = (5,9.10^{-23} V_e^{5,8} + 0,89) . 10^{-7}$	$r = 0,9936$
Tension alternative 50 Hz	$N(S^{3+}) = (5,7.10^{-9} V_e^{2,3} + 0,89) . 10^{-7}$	$r = 0,9650$

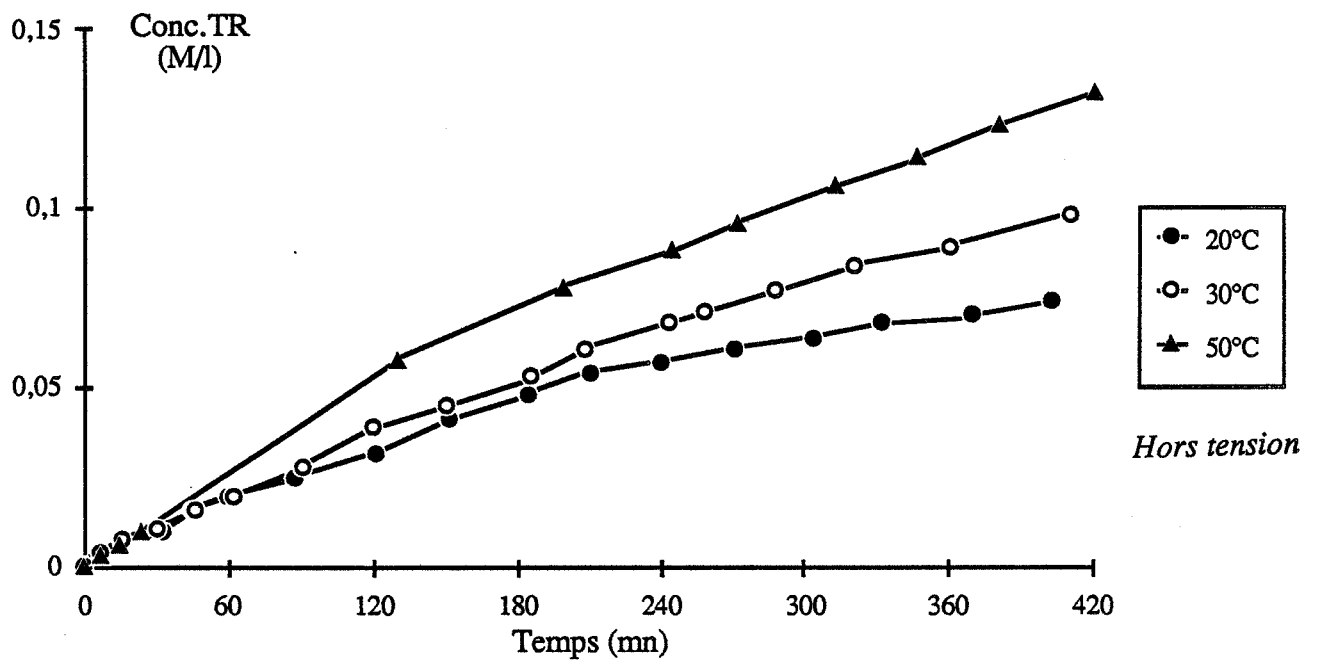


Figure 7 : Evolution de la concentration en terre rare en phase aqueuse en fonction de la température

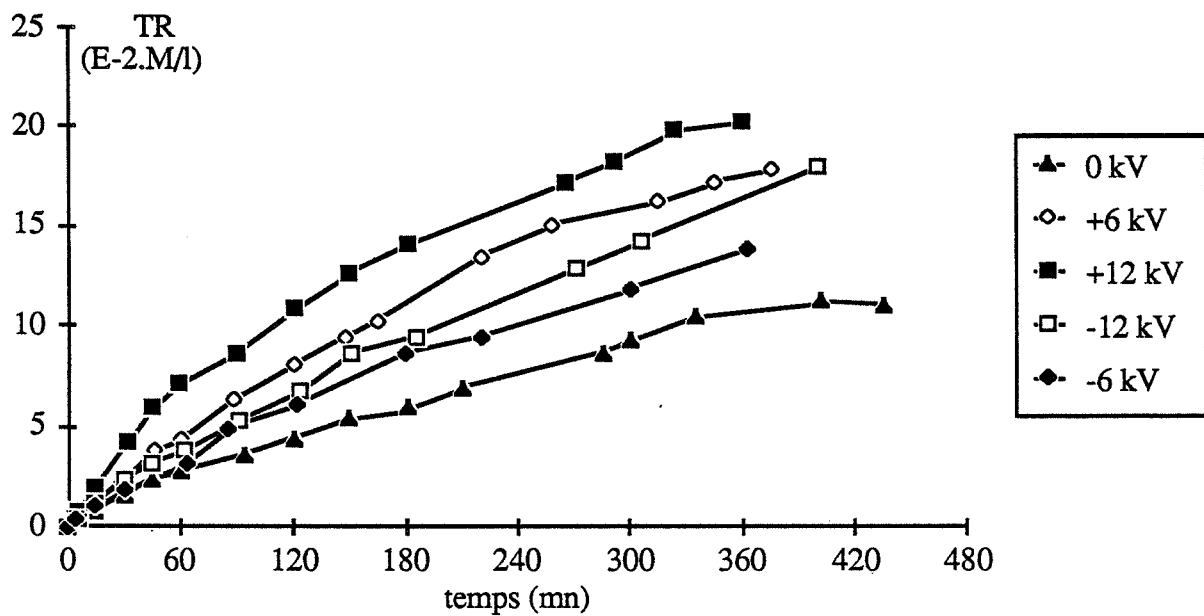


Figure 8 : Evolution de la concentration en terre rare en phase aqueuse en fonction du temps et de la tension continue appliquée

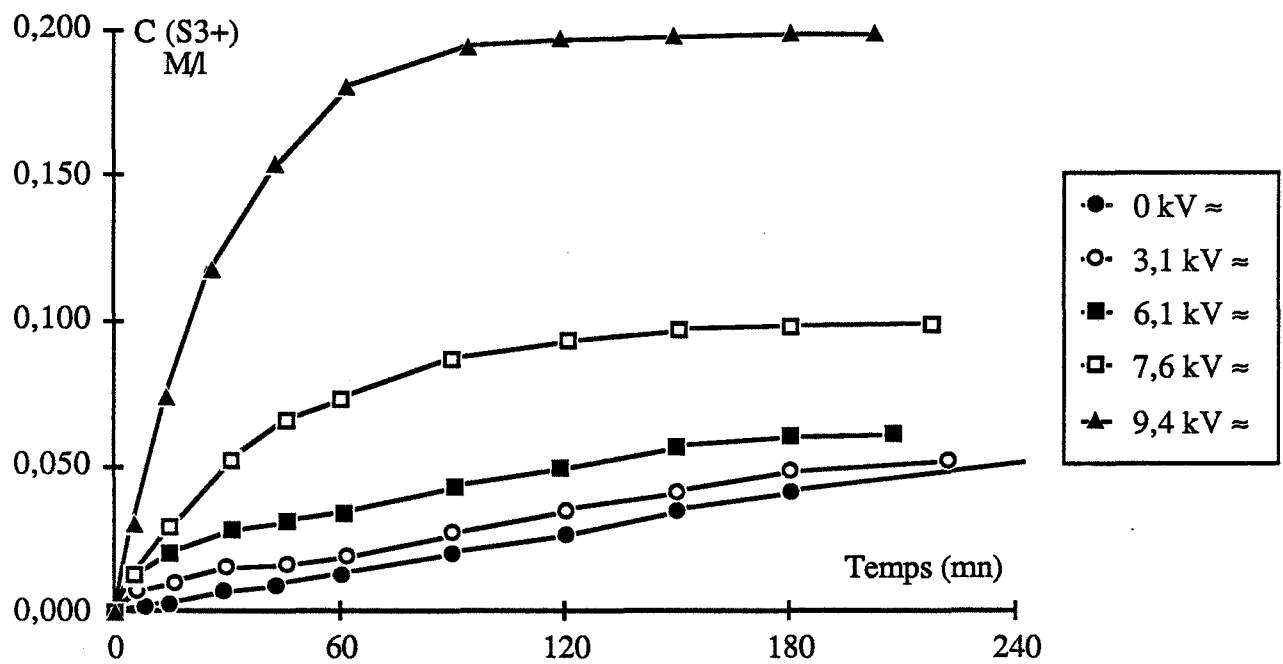


Figure 9-a : Evolution de la concentration en terre rare en phase aqueuse en fonction du temps et de la tension alternative à 50 Hz appliquée

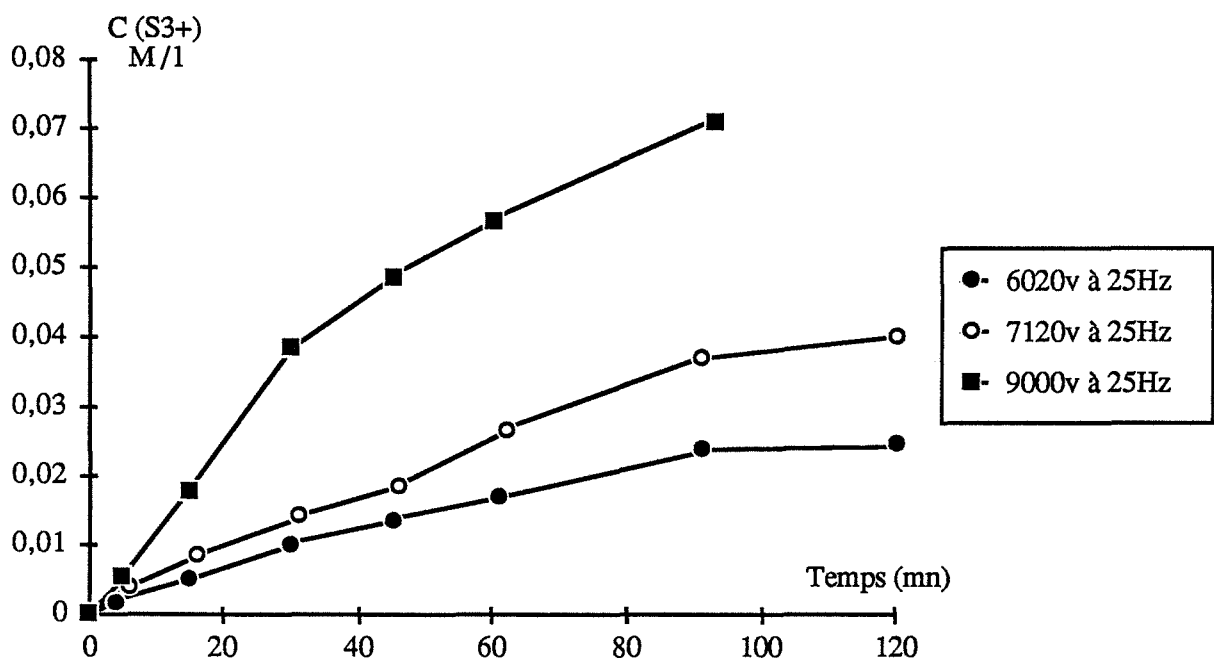


Figure 9-b : Evolution de la concentration en terre rare en phase aqueuse en fonction du temps et de la tension alternative à 25 Hz appliquée

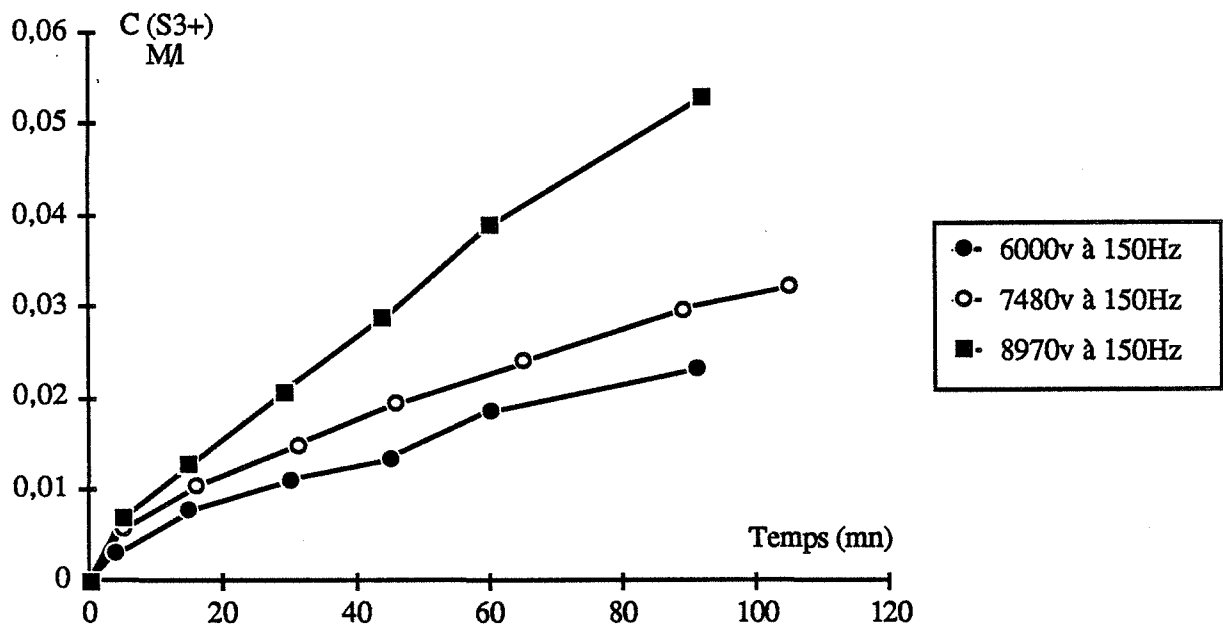


Figure 9-c : Evolution de la concentration en terre rare en phase aqueuse en fonction du temps et de la tension alternative à 150 Hz appliquée

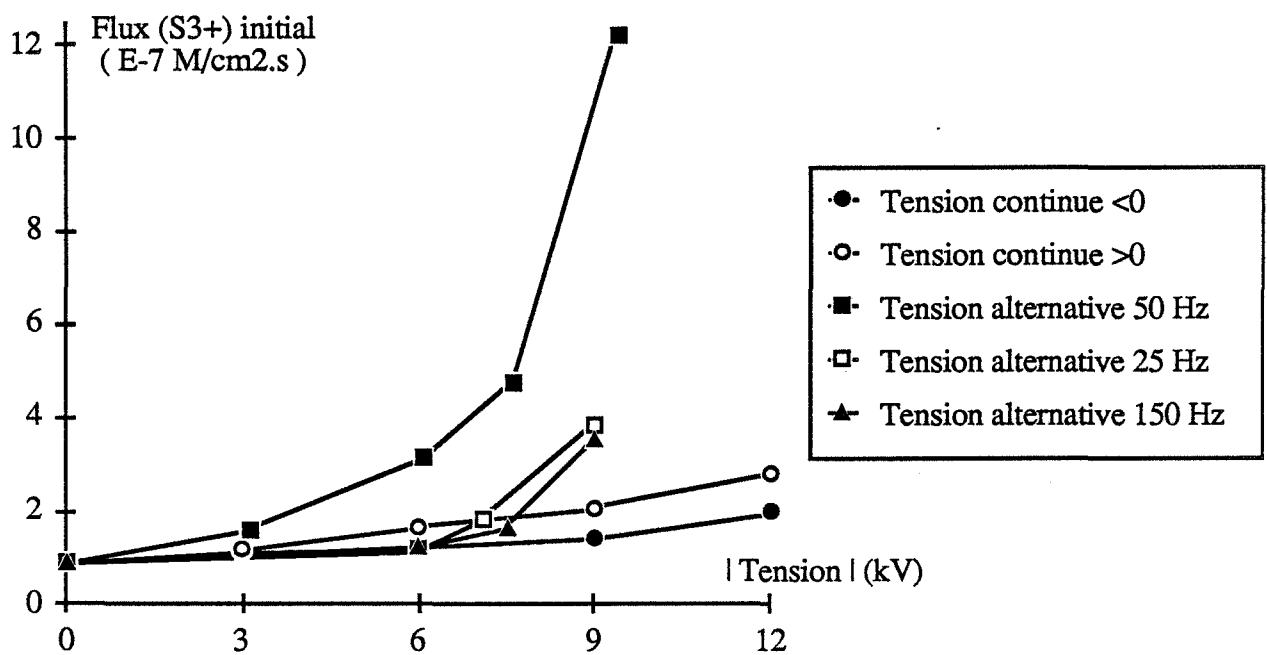


Figure 10 : Flux de terre rare en phase aqueuse pour les différentes tensions appliquées

Conditions Expérimentales	Flux initial N (S ³⁺) 10 ⁻⁷ M.cm ⁻² .s ⁻¹	N / N ₀	Flux à 60mn N (S ³⁺) 10 ⁻⁷ M.cm ⁻² .s ⁻¹	k 10 ⁻⁴ cm.s ⁻¹	k / k ₀
Température					
20°C	0,89	1	0,74	3,83	1
30°C	0,92	1	0,72	3,8	1
50°C	0,99	1,1	0,94	5,2	1,4
Tension continue (kV)					
0	0,89	1	0,74	3,83	1
-3	1,13	1,3	0,83	5,27	1,4
+3	1,17	1,3	0,98	6,44	1,7
-6	1,24	1,4	0,95	6,36	1,7
+6	1,67	1,9	1,53	8,44	2,2
-9	1,42	1,6	1,13	7,05	1,8
+9	2,07	2,3	1,57	10,59	2,8
-12	1,99	2,2	1,1	8,98	2,3
+12	2,8	3,2	1,82	14,03	3,7
Tension alternative (kV) - 50 Hz					
0	0,89	1	0,74	3,83	1
3,1	1,61	1,8	0,74	5,4	1,4
6,1	3,15	3,5	0,81	11	2,9
7,6	4,76	5,3	1,19	21,3	5,6
9,4	12,23	13,7	2,25	78	20,4
Tension alternative (kV) - 25 Hz					
0	0,89	1	0,74	3,83	1
6	1,17	1,32		4,88	1,27
7,1	1,83	2,06		5,83	1,32
9	3,85	4,33		17,1	4,46
Tension alternative (kV) - 150 Hz					
0	0,89	1	0,74	3,83	1
6	1,24	1,39		4,13	1,08
7,5	1,67	1,88		5,13	1,34
9	3,53	3,97		8,93	2,33

Tableau 11 : Récapitulatif des flux et coefficients de transfert de terre rare en phase aqueuse

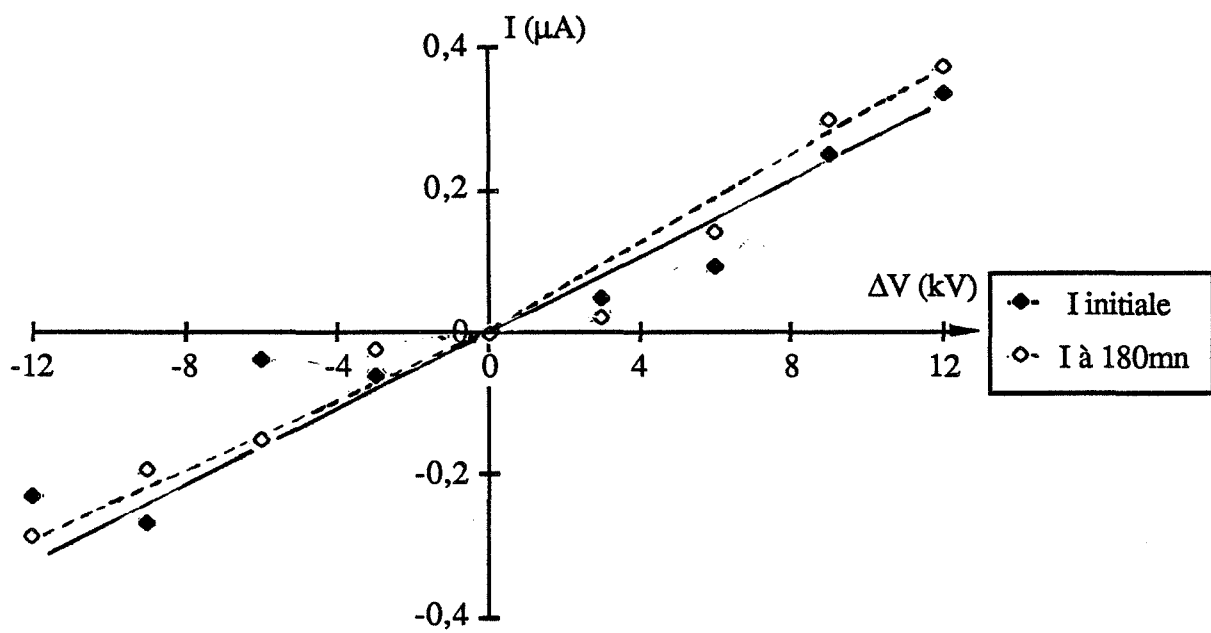


Figure 11 : Evolution de l'intensité avec la tension pour le transfert de terre rare

	VALEUR INITIALE		VALEUR FINALE	
<i>tension</i> (kV)	<i>Intensité</i> (μA)	<i>Résistivité</i> ($E+9.\Omega.m$)	<i>Intensité</i> (μA)	<i>Résistivité</i> ($E+9.\Omega.m$)
-3	-0,060	7,47	-0,023	19,50
3	0,046	9,74	0,020	22,40
-6	-0,038	23,60	-0,150	5,98
6	0,091	9,86	0,142	6,31
-9	-0,266	5,05	-0,192	7,00
9	0,250	5,38	0,300	4,48
-12	-0,230	7,79	-0,286	6,27
12	0,336	5,33	0,375	4,78

Tableau 12 : Evaluation de la résistivité de la phase organique pendant le transfert de terre rare

Tension alternative 150 Hz $N(S^{3+}) = (7,4 \cdot 10^{-20} V_e^{4,9} + 0,89) \cdot 10^{-7}$ $r = 0,9844$
où V_e est la valeur algébrique de la tension appliquée en volt.

Pour les tensions continues, la corrélation obtenue est linéaire. Par contre, pour les tensions alternatives, la relation entre le flux et la tension est une fonction puissance, étant donné l'augmentation brutale du flux pour des tensions supérieures à 7,5 kv. Dans ces deux cas, les mécanismes de transfert sont différents et ce résultat sera justifié dans le chapitre suivant.

II-5-2-3 - Evolution du courant en fonction du champ

Les mesures d'intensité ont été faites lors de l'application d'une tension continue. Elles sont présentées à la figure 11.

La résistivité mesurée à partir des tensions et des intensités est du même ordre de grandeur que celle du milieu organique (tableau 12). Quand la tension augmente, les quantités transférées sont plus importantes, donc l'intensité croît. L'intensité étant reliée aux flux des espèces qui transfèrent, nous donnerons des indications sur le mécanisme de transfert au chapitre suivant.

En résumé, le transfert de terre rare en phase aqueuse est :

- toujours amélioré par l'application d'un champ électrique,
- plus important pour une tension continue positive que pour une tension négative,
- plus important pour une tension alternative que pour une tension continue.

II-5-3 - Extraction d'acide acétique

II-5-3-1 - Evolution des concentrations en acide acétique en fonction du temps et du champ

Nous avons suivi, en fonction du temps et pour différents pourcentages de TBP en phase organique, la concentration en acide acétique transféré en phase organique.

La vitesse d'agitation étant choisie (ici 190 tr.mn^{-1}), nous avons étudié l'influence de la température sur le transfert d'acide acétique pour une phase organique contenant 20 % de TBP. L'évolution de la concentration en fonction du temps aux températures de 20, 30 et 50°C est présentée à la figure 12. Comme les trois courbes sont identiques, il y a confirmation qu'il s'agit d'un transfert sans réaction chimique.

Nous avons ensuite réalisé des mesures en appliquant **une tension continue** avec des pourcentages différents de TBP, la température étant fixée à 20°C . Les tensions appliquées sont successivement 0 kV, $\pm 3 \text{ kV}$, $\pm 6 \text{ kV}$, $\pm 9 \text{ kV}$ et $\pm 12 \text{ kV}$. La phase organique contiendra 15, 20 ou 25 % de TBP dans du dodécane.

L'intensité circulant entre les électrodes a été enregistrée dans le cas de la phase organique

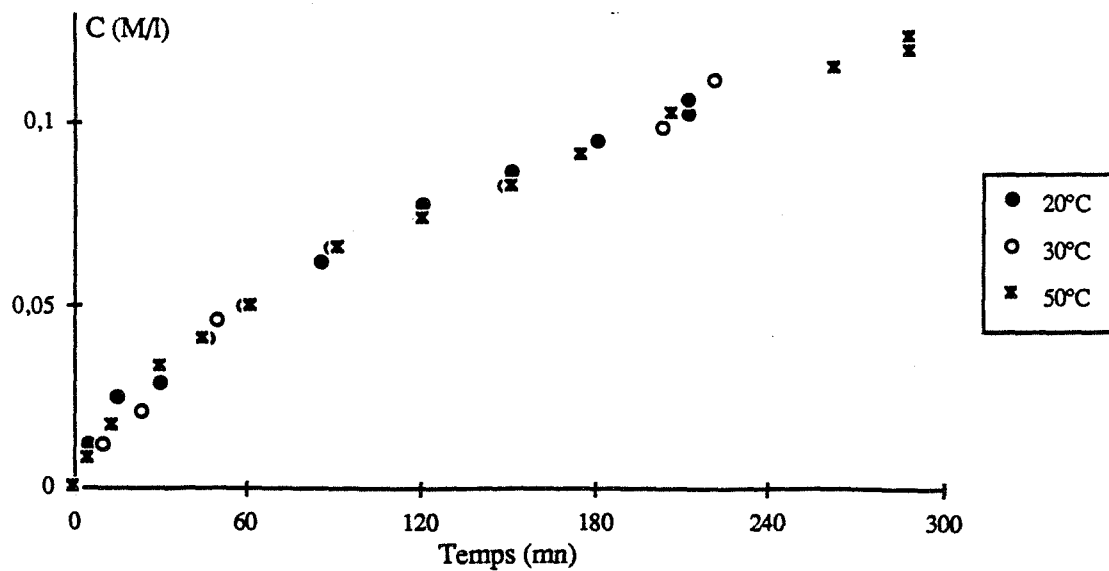


Figure 12 : Evolution de la concentration en acide acétique en phase organique en fonction de la température

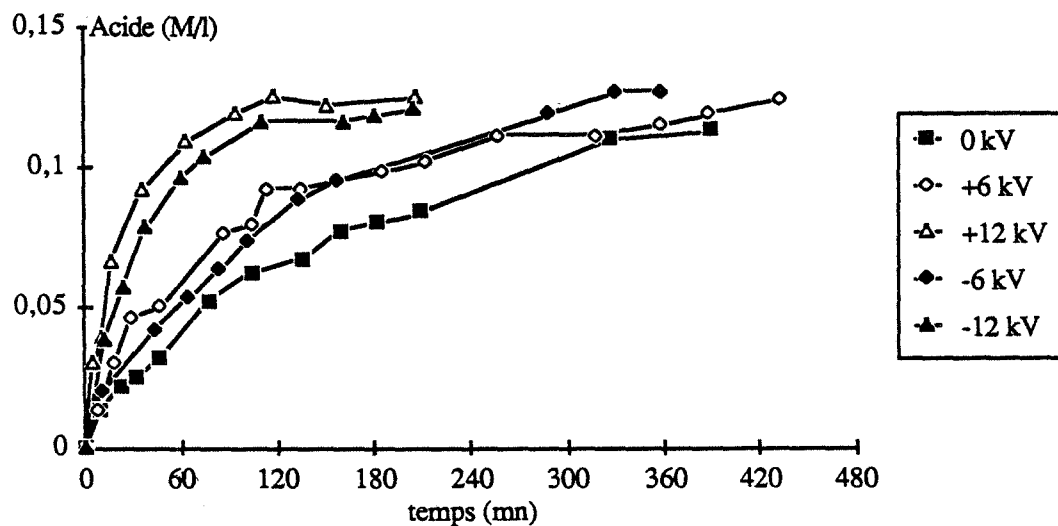


Figure 13 : Evolution de la concentration en acide acétique en phase organique en fonction du temps et de la tension appliquée pour une phase organique à 20% de TBP

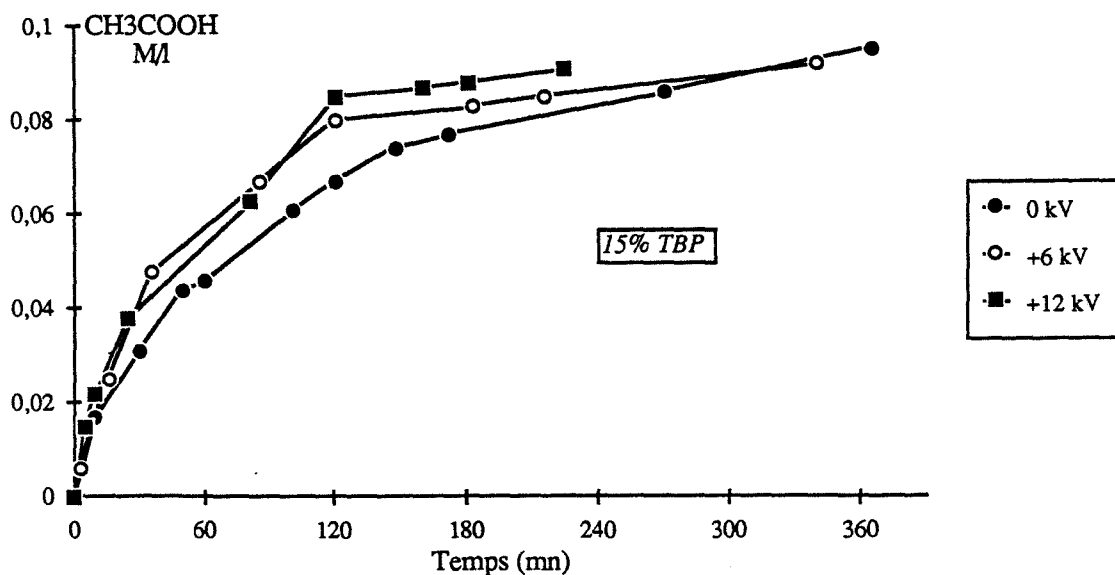


Figure 14 : Evolution de la concentration en acide acétique en phase organique à 15% de TBP en fonction du temps et de la température

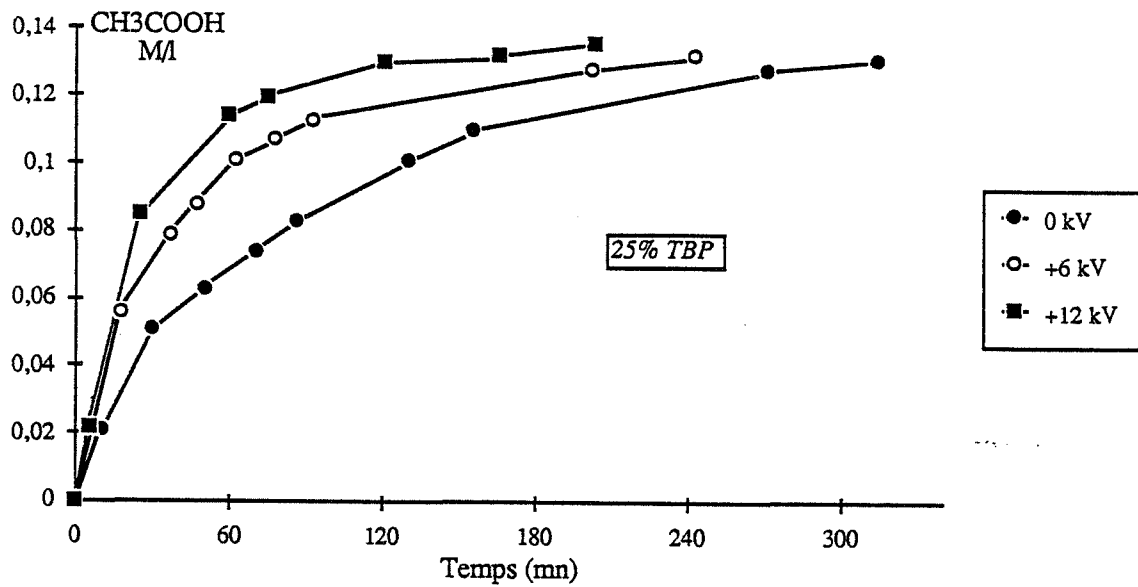


Figure 15 : Evolution de la concentration en acide acétique en phase organique à 25% de TBP en fonction du temps et de la température

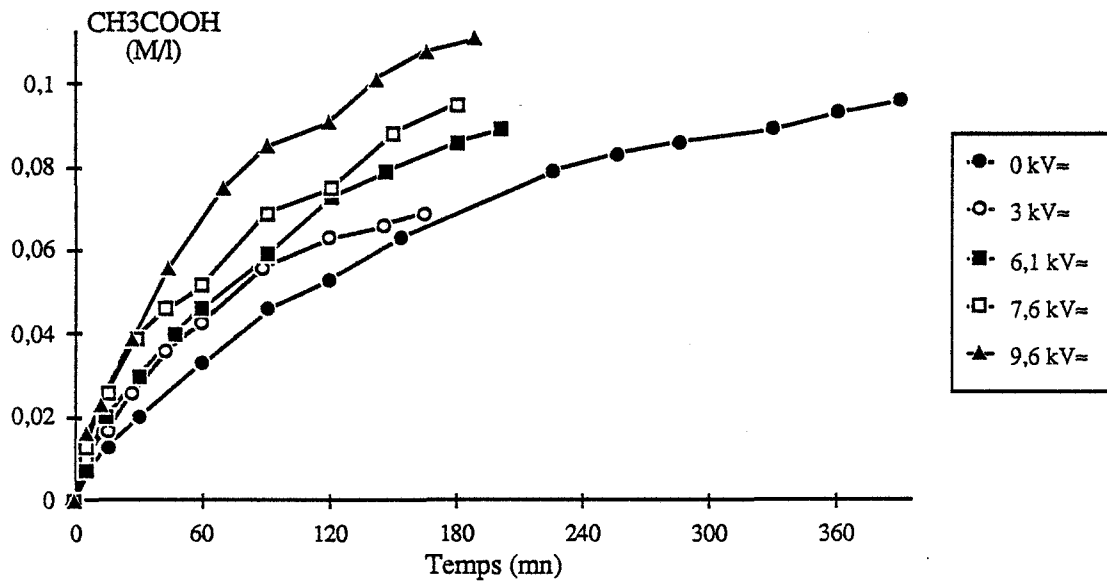


Figure 16 : Evolution de la concentration en acide acétique en phase organique à 20% de TBP en fonction du temps et de la tension alternative appliquée

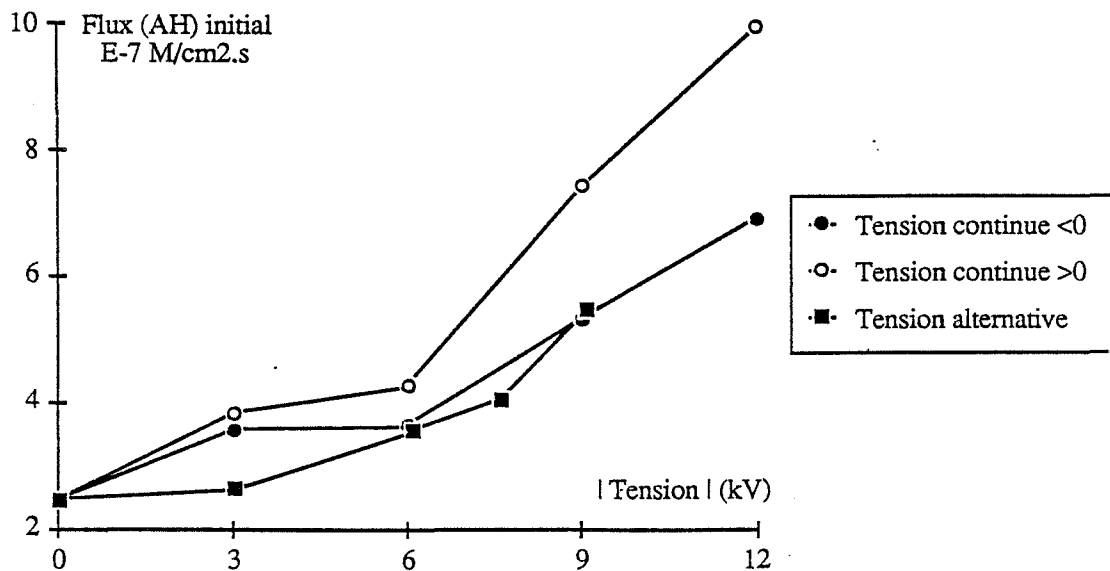


Figure 17 : Flux d'acide acétique en phase organique en fonction de la tension appliquée

Conditions Expérimentales	Flux initial N (AH) $10^{-7} \text{ M.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	N / N ₀	Flux à 60mm N (AH) $10^{-7} \text{ M.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	k $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$	k / k ₀
Phase organique avec 20% de TBP					
Tension continue (kV)					
0	2,46	1	1,11	1,42	1
-3	3,58	1,5	1,09	2,15	1,2
+3	3,84	1,6	1,17	3,12	2,2
-6	3,64	1,5	1,28	2,89	2
+6	4,27	1,7	1,28	4,43	3,1
-9	5,32	2,2	1,59	4,23	3
+9	7,42	3	1,36	7,81	5,5
-12	6,92	2,8	1,56	5,16	3,6
+12	9,96	4,1	1,14	10,42	7,3
Tension alternative (kV)					
0	2,46	1	1,11	1,42	1
3	2,63	1,1	1,02	1,58	1,1
6,1	3,57	1,5	1,07	2,86	2
7,6	4,06	1,7	1,1	3,43	2,4
9,1	5,47	2,2	1,35	3,73	2,6
Phase organique avec 15% de TBP					
Tension continue (kV)					
0	4,14	1		2,01	1
+6	4,88	1,2		4,09	2
+12	7,1	1,7		4,11	2,1
Phase organique avec 25% de TBP					
Tension continue (kV)					
0	4,54	1		3,31	1
+6	7,89	1,7		4,54	1,4
+12	10,51	2,3		8,46	2,6

Tableau 13 : Récapitulatif des flux et coefficients de transfert d'acide acétique en phase organique

contenant 20 % de TBP. Tous les résultats obtenus ont été transformés ensuite en flux et coefficient de transfert global.

L'évolution de la concentration d'acide acétique en phase organique en fonction de la tension continue appliquée est représentée aux figures 13, 14 et 15. Les résultats expérimentaux détaillés sont donnés dans l'annexe 7.

On constate que les courbes pour 20 % de TBP ont des allures identiques. Les vitesses d'évolution sont différentes en fonction de l'intensité du champ en valeur absolue et non de la polarité. Le champ électrique améliore donc le transfert : pour de faibles tensions, le gain est faible, alors que pour des tensions plus élevées, il est nettement plus important. En même temps, il apparaît des turbulences interfaciales.

Pour les courbes obtenues dans les expériences avec les autres pourcentages de TBP, les résultats varient dans le même sens : on constate une augmentation du flux avec la valeur absolue de la tension appliquée.

Afin de compléter cette étude, nous avons appliqué **une tension alternative** entre les électrodes de valeur : 0 kV ; 3 kV ; 6,1 kV ; 7,6 kV et 9,1 kV pour une phase organique contenant 20 % TBP. L'évolution de la concentration en fonction du temps, dans ce cas, est présentée à la figure 16. On constate que, plus la tension alternative appliquée est importante, plus la quantité d'acide transférée est importante.

II-5-3-2 - Calcul des flux et coefficients de transfert

Pour chaque expérience, nous avons caractérisé l'évolution de la concentration en acide acétique dans la phase organique par le calcul des flux initiaux et à 60 mn selon la méthode exposée au paragraphe II-3. La variation du flux en fonction de la tension appliquée, pour une phase organique contenant 20 % de TBP, est représentée à la figure 17.

Les coefficients de transfert correspondants ont aussi été calculés. Tous les résultats obtenus sont regroupés au tableau 13.

Pour une phase organique avec 20 % de TBP, la quantité d'acide acétique transférée en phase organique, pour des tensions de valeur comparable, est moins importante pour une tension alternative que pour une tension continue négative ; cette dernière étant elle-même moins importante que pour une tension continue positive. Néanmoins, les résultats obtenus sous une tension alternative sont très voisins de ceux obtenus sous une tension continue négative.

Des essais de corrélation entre le flux initial et la tension ont donné les résultats suivants :

Tension continue positive	$N(AH) = (1,87 + 0,62 \cdot 10^{-3} V_e) \cdot 10^{-7}$	$r = 0,9653$
---------------------------	---	--------------

Tension continue négative	$N(AH) = (2,25 + 0,36 \cdot 10^{-3} V_e) \cdot 10^{-7}$	$r = 0,9648$
---------------------------	---	--------------

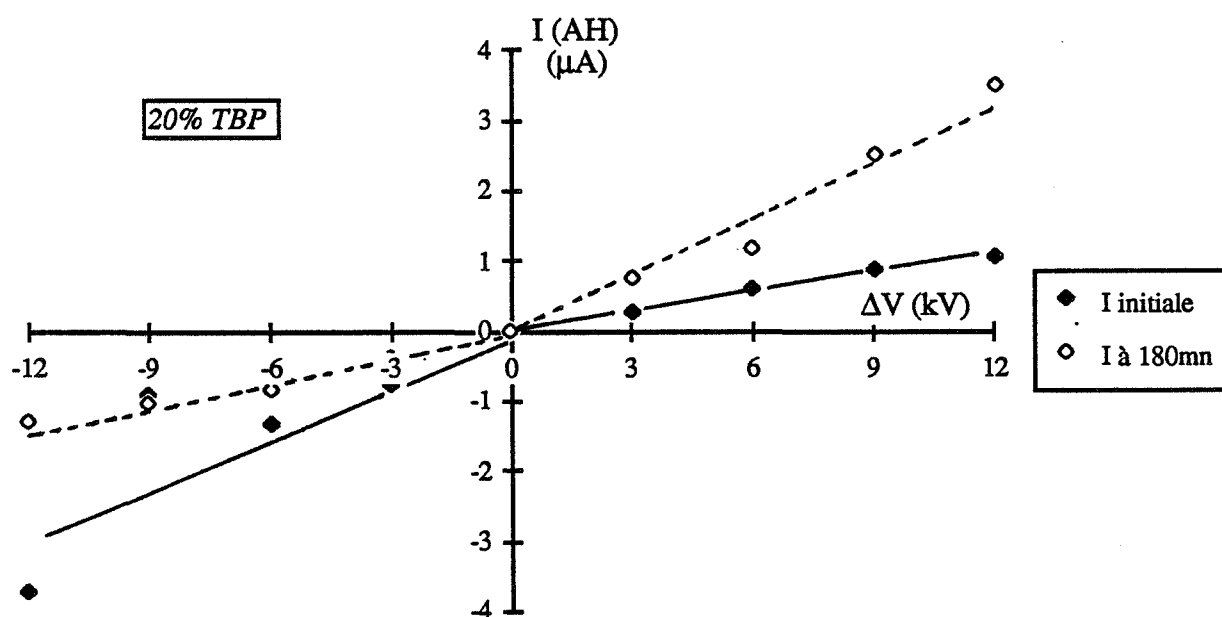


Figure 18 : Evolution de l'intensité avec la tension pour le transfert d'acide acétique

	VALEUR INITIALE		VALEUR FINALE	
<i>Tension (kV)</i>	<i>Intensité (μA)</i>	<i>Résistivité (E+9 Ω.m)</i>	<i>Intensité (μA)</i>	<i>Résistivité (E+9 Ω.m)</i>
-3	-0,748	0,60	-0,385	1,16
3	0,255	1,76	0,765	0,59
-6	-1,31	0,68	-0,83	1,08
6	0,6	1,49	1,165	0,77
-9	-0,915	1,47	-1,005	1,34
9	0,875	1,54	2,505	0,54
-12	-3,725	0,48	-1,27	1,41
12	1,075	1,67	3,5	0,51

Tableau 14 : Evaluation de la résistivité de la phase organique à 20% de TBP pendant le transfert d'acide acétique

Tension alternative 50 Hz $N(AH) = (2,46 + 2,6 \cdot 10^{-10} V_e^{2,5}) \cdot 10^{-7}$ $r = 0,9977$
où V_e est la valeur algébrique de la tension appliquée.

Nous obtenons une corrélation linéaire pour les tensions continues, alors que la relation entre le flux et la tension est une fonction puissance pour les tensions alternatives. Cette différence est due à un mécanisme différent dans les deux cas.

II-5-3-3 - Evolution du courant en fonction du champ

Les mesures d'intensité ont été réalisées lors de l'application d'une tension continue dans une phase organique à 20 % de TBP. Les résultats sont présentés à la figure 18.

La résistivité calculée à partir des tensions et intensités mesurées est du même ordre de grandeur que la résistivité de la phase organique à 20 % de TBP. Les résultats sont données dans le tableau 14. Quand la tension augmente, la quantité d'acide acétique en phase organique devient plus importante, donc l'intensité croît. Comme l'intensité est liée aux flux des ions qui traversent l'interface, nous pourrions préciser le mécanisme de transfert au chapitre suivant.

En résumé, le transfert d'acide acétique en phase organique est :

- toujours amélioré par l'application d'un champ électrique,
- moins important pour une tension alternative que pour une tension continue,
- croissant avec la valeur absolue de la tension appliquée.

II-6 -Conclusion

Nous avons étudié le transfert pour trois systèmes, avec et sans réaction chimique, dans un dispositif à aire interfaciale constante. Nous remarquons que leur comportement est nettement modifié par l'application d'un champ électrique. La quantité de soluté transféré est fonction de l'intensité du champ. Le transfert peut être soit augmenté, soit diminué selon la polarité du champ appliqué.

Sous champ alternatif, les phénomènes mis en jeu sont différents de ceux observés sous champ continu.

Dans le prochain chapitre, nous nous livrerons à l'interprétation de ces résultats en effectuant une corrélation entre les coefficients de transfert et les paramètres caractéristiques des systèmes utilisés, et nous mettrons en évidence les mécanismes mis en jeu.

III - INTERPRETATION DES RESULTATS EN CELLULE A INTERFACE PLANE

III-1 - Introduction

Malgré le comportement différent des systèmes étudiés vis à vis du champ électrique, nous avons exploité ces résultats expérimentaux, afin d'obtenir une corrélation globale entre les coefficients de transfert, les propriétés physico-chimiques et le champ appliqué et d'en déduire des indications sur les mécanismes de transfert.

Dans un premier temps, nous examinerons les mécanismes pouvant se produire au niveau de l'interface lors de l'application d'un champ électrique, pour justifier les augmentations ou les diminutions de coefficient de transfert. Nous nous servirons de cette interprétation pour établir une corrélation générale. Ensuite nous essayerons de quantifier les variations de tension interfaciale dues à l'application du champ électrique. Nous terminerons par l'explication des résultats sous champ alternatif.

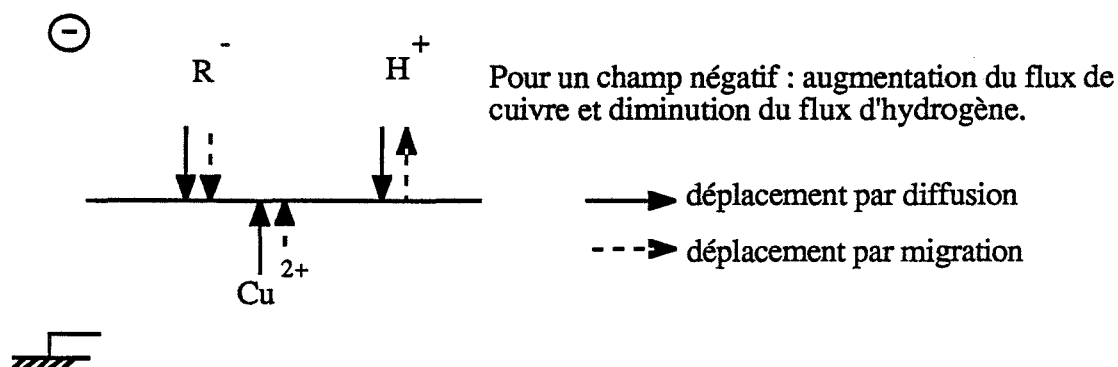
III-2 - Interprétation en terme d'électrostatique et d'hydrodynamique

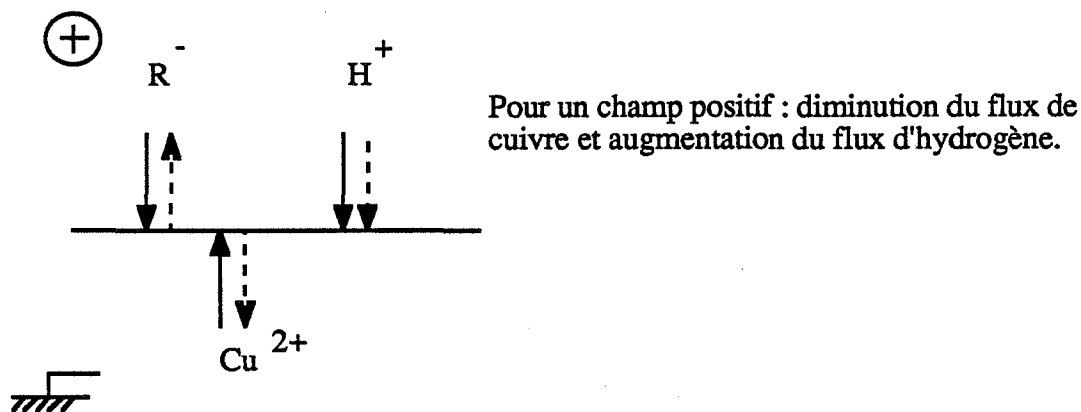
Un essai d'interprétation des mécanismes est tenté pour expliquer les variations de coefficient de transfert provoquées par l'application d'un champ électrique.

III-2-1 - Extraction de cuivre

Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer les phénomènes observés :

a - existence de phénomènes d'électromigration des ions au voisinage de l'interface : on devrait alors constater :





Si l'hypothèse d'électromigration était vérifiée, les flux d'hydrogène et de cuivre varieraient en sens contraire. Or, les résultats expérimentaux obtenus montrent que ceux-ci varient toujours dans le même sens, quelque soit le signe du champ. Par conséquent, le phénomène d'électromigration n'explique pas à lui seul les mécanismes mis en jeu.

b - orientation des molécules polarisées par action du champ :

L'ion R^- , entrant en jeu dans la réaction limitante $- Cu^{2+} + R^- \longrightarrow CuR^+$ - est un dipôle dont la partie négative constitue le site réactionnel. Il va pouvoir s'orienter différemment selon la polarité du champ appliqué (Figure 1).

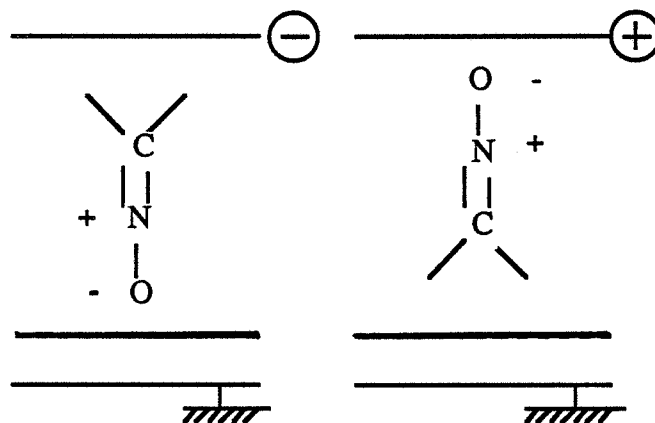
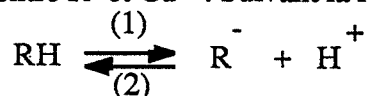


Figure 1 : Orientation des molécules de LIX 65N selon la polarité du champ

Pour un champ de polarité négative, le dipôle s'oriente de façon à présenter sa partie négative vers l'interface. La réaction $Cu^{2+} + R^- \longrightarrow CuR^+$ va donc être facilitée grâce au meilleur contact entre R^- et Cu^{2+} . Suivant la loi d'action de masse, l'équilibre suivant:



est déplacé dans le sens (1), pour suppléer à la consommation de R^- . Dans ce cas, les flux de H^+ en phase aqueuse et de CuR_2 en phase organique augmentent quand l'intensité du champ électrique croît en valeur absolue.

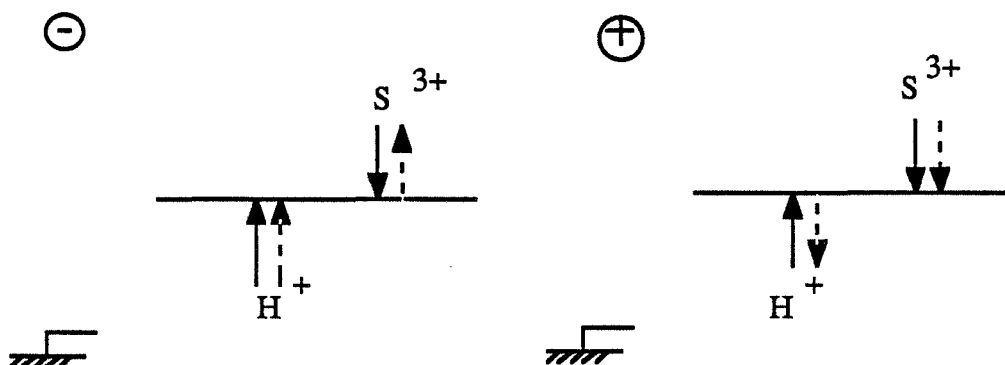
Pour un champ de polarité positive, le site réactionnel du dipôle R^- est du côté opposé à l'interface. La réaction entre R^- et Cu^{2+} est alors défavorisée, du fait de l'éloignement de R^- par

rapport à Cu^{2+} . L'équilibre précédent est alors déplacé dans le sens (2), du fait de l'excès de R^- (non fixé par Cu^{2+}). Dans ce cas, les flux de H^+ en phase aqueuse et de CuR_2 en phase organique diminuent quand l'intensité du champ électrique augmente.

Le phénomène d'orientation des molécules semble donc convenir pour expliquer les résultats obtenus. Il s'agit dans ce cas d'un effet électrostatique sur le transfert.

III-2-2 - Extraction de terre rare

Comme précédemment, nous pouvons avoir un phénomène d'électromigration des ions au voisinage de l'interface :



Pour un champ négatif, les ions S^{3+} ont tendance à s'éloigner de l'interface, ce qui a pour effet de diminuer leur flux en phase aqueuse.

Pour un champ positif, les ions S^{3+} sont attirés vers l'interface, ce qui permet d'augmenter leur flux en phase aqueuse.

Si l'hypothèse d'électromigration était vérifiée, le flux de terre rare devrait augmenter des polarités négatives aux polarités positives. Or, les résultats expérimentaux, exposés au chapitre précédent, montrent que le flux de S^{3+} augmente toujours avec la valeur absolue de la tension, même s'il est moins important pour les polarités négatives que pour les polarités positives. Ainsi, l'électromigration ne permet pas d'expliquer à elle-seule les résultats obtenus.

Il faut aussi prendre en compte, que, dans ce cas, l'étape d'échange est très rapide et le champ a une influence moins nette sur les dipôles. De plus, l'apparition de turbulences interfaciales, pour des tensions élevées, montre l'action du champ sur certains paramètres physico-chimiques, comme la tension interfaciale, en plus des effets précédents (électromigration et orientation).

C'est probablement cette influence sur certaines propriétés qui permet d'avoir un effet toujours favorable du champ sur le transfert. Cette action semble uniquement proportionnelle à l'intensité du champ en valeur absolue.

Nous avons donc, ici, superposition de deux effets du champ électrique:

- l'électromigration dans la couche hydrodynamique qui modifie le flux selon la polarité du champ,
- un phénomène électrohydrodynamique (modification de la tension interfaciale) qui augmente quand le champ croît en valeur absolue.

III-2-3 - Extraction d'acide acétique

Pour ce système, le transfert se fait par diffusion de molécules d'acide acétique en phase organique, où elles sont retenues par le TBP. Le champ électrique, dans ce cas, ne joue un rôle que par sa valeur absolue et non par sa polarité, comme dans les exemples précédents. Il faut noter que les espèces transférées sont des molécules et non des ions et donc, qu'il est difficile de parler d'électromigration.

Par contre, le champ électrique modifie vraisemblablement certains paramètres, comme la tension interfaciale, ce qui justifie l'apparition de turbulences à l'interface quand la tension augmente. Si on applique des tensions supérieures à 12 kv, on peut même voir des éjections de phase aqueuse dans la phase organique sous forme de gouttelettes.

L'augmentation du flux avec la valeur absolue de la tension devient nettement plus importante pour les tensions élevées, ce qui laisse penser que la modification de tension interfaciale est proportionnelle à une puissance de la tension appliquée et probablement à son carré.

Néanmoins, le groupement $P = O$ fait du TBP un dipôle qui peut vraisemblablement s'orienter dans la direction du champ, ce qui peut expliquer la faible différence due à la polarité.

Dans ce cas, nous ne pouvons qu'utiliser un phénomène électrohydrodynamique pour expliquer les résultats obtenus.

III-2-4 - Récapitulatif

A la vue des résultats concernant l'effet du champ électrique sur le transfert en interface plane, nous avons mis en évidence l'effet électrostatique et/ou le phénomène électrohydrodynamique selon le système considéré.

Pour le système I (Cu / LIX 65N), nous avons émis l'hypothèse d'orientation des molécules polarisées par l'action du champ (l'ion entrant en jeu dans l'étape limitante constitue un dipôle), donc c'est l'effet électrostatique qui a une influence sur le transfert.

Pour le système II (HNO_3 / Terre Rare), l'électromigration dans la couche hydrodynamique n'est pas suffisante pour expliquer les modifications de transfert (l'étape d'échange est très rapide ce qui justifie l'influence moindre de la polarité). Par contre,

l'apparition de turbulences à l'interface laisse supposer qu'il s'ajoute un phénomène électrohydrodynamique dont l'influence est équivalente à celle des effets électrostatiques.

Pour le système III (CH_3COOH / Dodécane + 20% TBP), nous avons uniquement des phénomènes électrohydrodynamiques pour justifier les variations de coefficients de transfert, ces phénomènes étant certainement liés à des variations de tension interfaciale lors de l'application d'un champ électrique.

Nous avons résumé l'action des différents effets pour chaque système étudié dans le tableau 1.

	Force électrostatique	Phénomène électro- hydrodynamique
Système I (Cu / LIX 65N)	1	0
Système II (HNO_3 / Terre rare)	1/2	1/2
Système III (CH_3COOH / TBP)	0	1

0 = pas d'effet
1 = effet principal
1/2 = effet combiné

Tableau 1 : Action du champ électrique selon le système considéré

De même, si l'on exploite ces résultats en terme de flux, l'allure des courbes données à la figure 2 est tout à fait en accord avec les interprétations précédentes. On rappelle que le flux normé ou standardisé est égal au rapport entre le flux sous champ électrique et le flux hors tension.

Pour le système I, la courbe obtenue est dissymétrique et décroissante des polarités négatives aux polarités positives. Pour le système III, la courbe est pratiquement symétrique et croissante quand la valeur absolue de la tension augmente. Par contre, le système II, pour des tensions négatives, a un comportement analogue à celui du système I (effet électrostatique dans la couche hydrodynamique : électromigration et orientation des molécules), alors que, pour des tensions positives, il a un comportement comparable à celui du système III (phénomène électrohydrodynamique : diminution de la tension interfaciale).

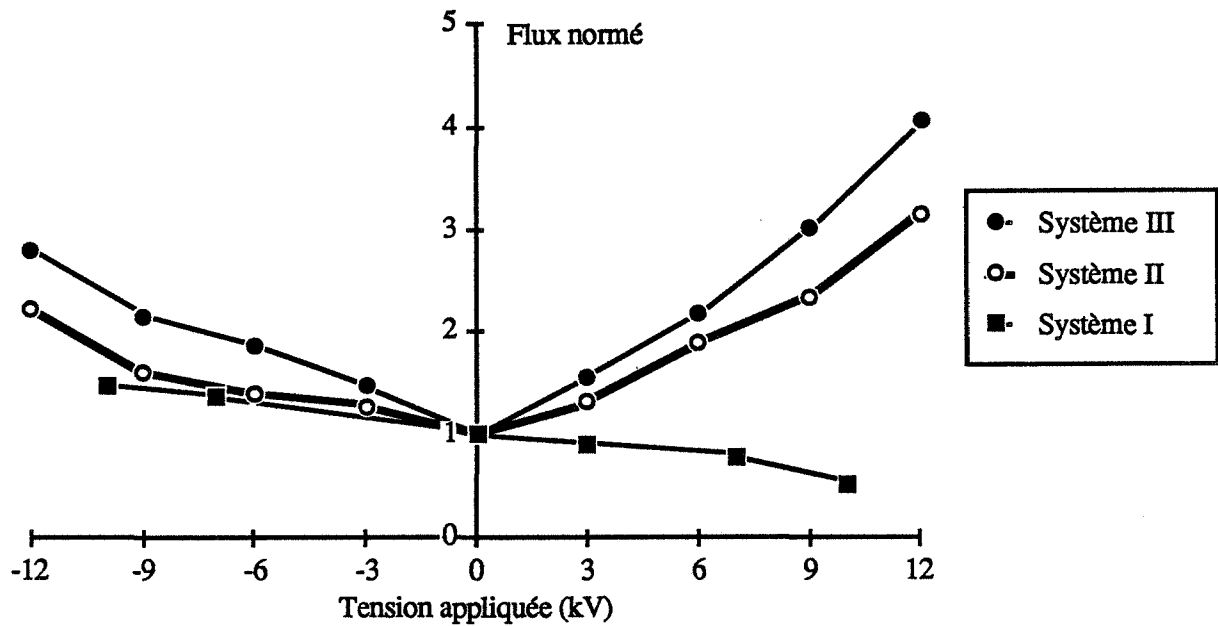


Figure 2 : Flux standardisés en fonction du champ électrique

En conclusion, la figure 2 met bien en évidence le comportement du transfert soumis à un champ électrique : prédominance des forces électrostatiques avec influence de la polarité (orientation des espèces chargées) ou des phénomènes électrohydrodynamiques avec une allure symétrique (modification de la tension interfaciale) et le cas intermédiaire, où les deux effets précédents sont combinés.

III-3 - Corrélation des résultats expérimentaux

III-3-1 - Corrélations existantes hors tension

Nous rappelons que l'étude expérimentale des coefficients de transfert est délicate, étant donné le nombre important de paramètres qui influent sur ceux-ci. De façon simplifiée, le coefficient de transfert dépend des paramètres caractérisant la géométrie de la cellule et des propriétés physico-chimiques des phases en présence. On peut généralement établir une relation avec des nombres adimensionnels du type:

$$\frac{K L}{v} = f \left(Re_1, Re_2, \frac{\rho_2}{\rho_1}, \frac{\eta_2}{\eta_1}, Fr, Sc, We \right)$$

où L est une grandeur caractéristique de la cellule

$$Re = \frac{\omega L^2}{\nu} \text{ est le nombre de Reynolds}$$

$$Fr = \frac{\omega^2 L}{g} \text{ est le nombre de Froude}$$

$$We = \frac{\rho \omega^2 L^3}{\gamma} \text{ est le nombre de Weber}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \text{ est le nombre de Schmidt}$$

Dans les expériences habituelles, hors tension, les paramètres étudiés sont la taille de la cellule et de l'interface ainsi que les vitesses, sens et caractéristiques de l'agitation, en plus des systèmes de phases ayant des propriétés physico-chimiques différentes. Certains groupes sans dimension n'interviennent pas dans la corrélation : Fr si on néglige la convection naturelle, ou We si on ne tient pas compte des forces de tension interfaciale. Ainsi, plusieurs corrélations ont pu être établies, mais sont difficilement applicables à notre étude.

LEWIS [86] a étudié principalement des systèmes binaires miscibles dans une cellule où l'agitation était en sens inverse dans les deux phases et qui avait des caches sur l'interface. On peut alors négliger le transfert par diffusion et la meilleure corrélation serait:

$$\frac{60 K}{\nu_1} - 1 = 6,76 \cdot 10^{-6} \left(Re_1 + \frac{\eta_2}{\eta_1} Re_2 \right)^{1,65} \text{ avec une précision de } \pm 20 \text{ à } 30\% \text{ en moyenne}$$

OLANDER [100] a utilisé une cellule avec une agitation identique dans les deux phases. KIKINDAI et al. [113] ont étudié le cas d'une agitation de même sens mais de valeurs différentes dans les deux phases. Dans ces deux études, il n'y avait pas de cache sur l'interface ce qui faisait de la diffusion le phénomène prédominant. De plus, il se produisait fréquemment des turbulences au voisinage des agitateurs.

La corrélation expérimentale obtenue par OLANDER est alors:

$$\frac{K}{\nu_1} = 0,046 Sc^{-0,44} \left(\frac{\omega_1}{\nu_1} \right)^{0,67} \text{ avec une précision de } \pm 10\% \text{ en moyenne}$$

Celle de KIKINDAI et al. est de la forme:

$$\frac{K}{\nu_1} = 0,027 Sc^{-0,40} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\nu_1} \right)^{0,68} \text{ avec une précision de } \pm 6\% \text{ en moyenne}$$

L'impossibilité de faire varier de façon indépendante les propriétés physico-chimiques,

augmente la difficulté de l'étude expérimentale. Ces raisons permettent de penser qu'il est possible de donner aux corrélations expérimentales des formes très variées, toutes compatibles avec les résultats, avec une plus ou moins grande précision. [101]

Nous avons comparé nos valeurs, hors tension, avec celles obtenues avec les corrélations précédentes. Les valeurs obtenues selon LEWIS sont voisines des nôtres, le faible écart provenant probablement de l'agitation de sens contraire dans les deux phases. Les valeurs obtenues selon OLANDER et KIKINDAI sont plus éloignées, du fait des conditions expérimentales différentes, et plus particulièrement de la présence de turbulences interfaciales.

III-3-2 - Corrélation expérimentale sous tension continue

Dans notre étude, le paramètre principal est le champ électrique, puisque toutes les expériences ont été réalisées dans la même cellule et avec les mêmes conditions d'agitation. Nous avons donc étudié les variations de coefficient de transfert en fonction des variables suivantes : V_e , ϵ , γ et v . De plus, il nous a semblé préférable de comparer les valeurs normées des coefficients de transfert K / K_0 , afin de nous ramener à des ordres de grandeur comparables.

Si nous prenons en compte tous les points, nous pouvons considérer que

$\frac{K}{K_0} \frac{1}{v_1}$ varie linéairement en fonction de $\frac{\epsilon_0 \epsilon_2 V_e}{\gamma}$ suivant:

$$\frac{K}{K_0} \frac{1}{v_1} = 5,7.10^5 + 1,3.10^{11} \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 V_e}{\gamma} \quad r = 0,8189$$

Nous excluons le cas du transfert du cuivre pour une polarité positive, car il est le seul à avoir un transfert diminué.

Cependant, si nous portons sur un graphique les points obtenus, nous observons deux groupes de points qui correspondent aux deux polarités du champ électrique. Cette constatation nous permet d'établir les corrélations suivantes :

$$\text{pour } V_e \leq 0 \quad \frac{K}{K_0} \frac{1}{v_1} = 8,1.10^5 + 0,8.10^{11} \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 V_e}{\gamma} \quad r = 0,9666$$

$$\text{pour } V_e \geq 0 \quad \frac{K}{K_0} \frac{1}{v_1} = 6,3.10^5 + 1,9.10^{11} \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 V_e}{\gamma} \quad r = 0,9727$$

Les coefficients de corrélation sont alors satisfaisants. Néanmoins, nous remarquons que, pour chacune de ces droites, deux points s'en écartent légèrement. Si on ne prend pas en compte ces points qui correspondent au transfert d'acide acétique pour les tensions les plus

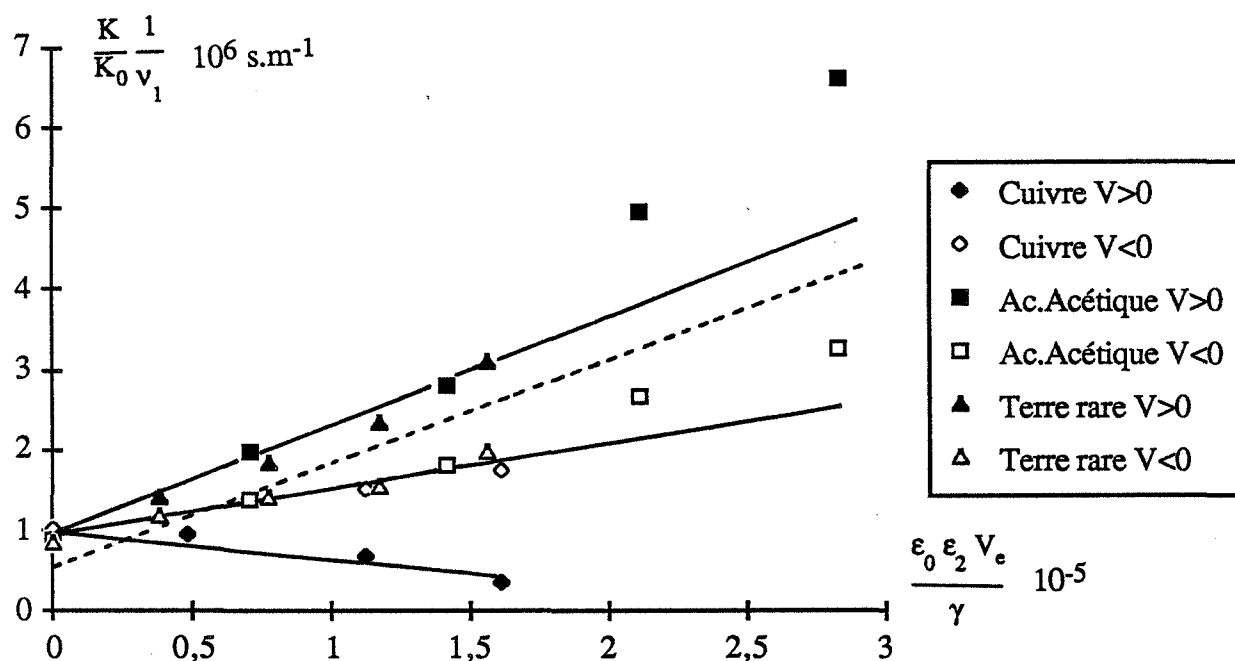


Figure 3 : Représentation des corrélations expérimentales sous champ électrique

Tension (kv)	$\frac{K}{K_0 v_1} \cdot 10^6 \text{ s.m}^{-1}$	$\frac{\epsilon_0 \epsilon_2 V_e}{\gamma} \cdot 10^{-5}$ expérimental	$\frac{\epsilon_0 \epsilon_2 V_e}{\gamma} \cdot 10^{-5}$ calculé	γ calculé 10^{-3} N.m	$\Delta\gamma$ 10^{-3} N.m	% écart
-9	2,68	2,12	2,92	7,48	2,82	-27,4
-12	3,27	2,83	3,9	7,46	2,84	-27,6
+ 9	4,96	2,12	3,1	7,04	3,26	-31,7
+ 12	6,61	2,83	4,37	6,66	3,64	-35,3

Tableau 1 : Modification de la tension interfaciale sous l'effet du champ électrique

élevées, nous obtenons alors encore de meilleures valeurs pour les coefficients de corrélation :

$$\text{pour } V_e \leq 0 \quad \frac{K}{K_0} \frac{1}{v_1} = 9,3.10^5 + 0,6.10^{11} \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 V_e}{\gamma} \quad r = 0,9735 \text{ avec une précision de } \pm 8\%$$

$$\text{pour } V_e \geq 0 \quad \frac{K}{K_0} \frac{1}{v_1} = 9,3.10^5 + 1,3.10^{11} \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 V_e}{\gamma} \quad r = 0,9929 \text{ avec une précision de } \pm 7\%$$

$$\text{pour } \text{Cu}^{2+} \quad V_e \geq 0 \quad \frac{K}{K_0} \frac{1}{v_1} = 1,1.10^6 - 4,2.10^{11} \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 V_e}{\gamma} \quad r = 0,9737$$

Ces droites sont représentées en trait plein à la figure 3; la droite en pointillé correspond à la relation où tous les points sont pris en compte.

Les points exclus correspondent au cas où il est possible que des micro-turbulences, causées par une diminution suffisante de la tension interfaciale, se produisent au niveau de l'interface. Dans ce cas, si on suppose que les valeurs des coefficients de transfert sont correctes, puisque nous n'avons pas constaté de modifications de l'interface, le seul paramètre qui peut être modifié est la tension interfaciale sous l'influence du champ électrique. A l'aide des corrélations expérimentales, nous calculons quelle devrait être la valeur de la tension interfaciale pour que ces points soient alignés avec les autres. Les résultats sont présentés au tableau 1. La variation de tension interfaciale ainsi calculée est de 27 à 35%.

En résumé, nous avons réussi à relier les paramètres qui ont une influence sur le transfert en cellule à interface plane sous champ électrique. Nous avons cependant dû distinguer différents cas en fonction de la polarité de la tension appliquée. Nous avons aussi été amenés à exclure les points pour lesquels les phénomènes électrohydrodynamiques devenaient trop importants. Ceci met en évidence l'importance des effets hydrodynamiques sur le transfert. Les autres points, pour lesquels on avait un effet électrostatique et / ou un phénomène électrohydrodynamique, vérifient les corrélations avec une précision de $\pm 8\%$ en moyenne.

III-4 - Mécanismes de transfert interfacial

III-4-1 - Mesure de l'intensité

Dans la partie expérimentale, nous avons donné les valeurs des intensités mesurées lors du transfert sous champ électrique. Pour des ions qui migrent à travers l'interface, le flux est directement lié à l'intensité par la relation :

$$i = S F \Sigma z_A N_A$$

Connaissant les flux expérimentaux, nous pouvons calculer l'intensité qui devrait circuler dans la cellule et la comparer à celle mesurée.

Pour les trois systèmes étudiés, l'intensité mesurée est de l'ordre du microampère, alors

que l'intensité calculée, à l'aide de la formule précédente, est de l'ordre du milliampère à l'ampère. Donc, les valeurs expérimentales sont nettement inférieures aux valeurs prévisibles à partir des flux expérimentaux. Nous pouvons en conclure que ce ne sont pas des ions mais des molécules qui migrent principalement à travers l'interface.

Pour les systèmes étudiés, cela précise le mécanisme de transfert.

Pour le cuivre, l'extractant RH est transféré de la phase organique vers la phase aqueuse où il se dissocie pour former des complexes avec le cuivre. Le complexe final CuR_2 est alors extrait de la phase aqueuse vers la phase organique.

Pour la terre rare, l'échangeur de cation R_3S est transféré de la phase organique vers la phase aqueuse où il se dissocie pour réagir avec l'acide nitrique. La molécule formée RH est alors extraite de la phase aqueuse vers la phase organique.

Pour l'acide acétique, ce sont des molécules d'acide non dissociées qui franchissent l'interface.

Pour tous les systèmes étudiés, ce sont donc bien majoritairement des molécules et non des ions qui transfèrent. Cette mesure d'intensité en cellule à interface plane permet de lever les doutes de nombreux auteurs sur les mécanismes de transfert, en particulier sur la nature des espèces qui franchissent l'interface.

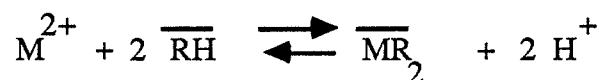
III-4-2 - Interprétation

III-4-2-1 - Présentation des modèles hors tension

Les principaux modèles existants reposent soit sur la théorie des films soit sur la théorie de la pénétration. Mais, dans les deux cas, le phénomène prépondérant est la diffusion.

Par exemple, HUGHES et al. [117] ont développé un modèle reposant sur la théorie des deux films dans le cas de l'extraction d'un métal divalent d'une phase aqueuse acide par un acide organique dans une phase solvant immiscible. Ils font appel à une zone de réaction d'épaisseur variable de façon à convenir aussi bien dans le cas d'une réaction à l'interface que dans le cas d'une réaction dans le film de diffusion du côté aqueux de l'interface. Ils obtiennent deux expressions du flux selon l'étape limitante, mais la résolution mathématique est complexe du fait de la non-connaissance des concentrations à l'interface.

TUNISON et al. [118] étudient le cas d'une vitesse de transfert pour une réaction d'échange rapide de cation suivant :



Le profil de concentration pendant l'extraction est schématisé à la figure 4.

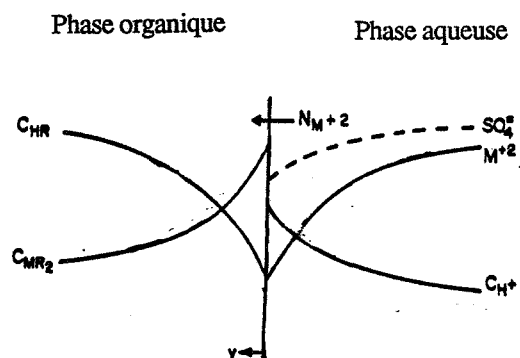


Figure 4 : Profil de concentration pendant l'extraction de M^{2+} selon TUNISON

Si on suppose le départ de H^+ de l'interface, alors sa concentration dans la phase va être inférieure à celle du métal. Pour satisfaire l'électroneutralité, la concentration en contre-ion A^{2-} doit diminuer au voisinage de l'interface et un potentiel de diffusion doit exister pour s'opposer au transfert de A^{2-} dû au gradient de concentration. Ils établissent ainsi une équation différentielle qu'ils résolvent dans certains cas particuliers.

Ainsi, quand, hors tension, la diffusion est prépondérante, les modèles obtenus sont complexes et ne s'appliquent pas à un cas général, il faut considérer la cinétique chimique pour chaque système.

Quand on applique un champ électrique, il se produit une électromigration des ions en solution. Dans la cellule que nous avons utilisée, la diffusion peut être négligée devant les phénomènes de migration.

III-4-2-1 - Cas des résultats expérimentaux sous champ électrique

L'équation générale donnant le flux d'une espèce A dans une solution est liée aux différents facteurs qui peuvent provoquer son déplacement : les mouvements d'ensemble du fluide, la diffusion moléculaire et le déplacement des espèces chargées dans un champ électrique. Elle peut s'écrire sous la forme :

$$N_A = -z_A u_A F c_A \frac{dV_e}{dx} - D_A \frac{dc_A}{dx} + c_A v$$

Nous considérons qu'il n'y a pas de mouvement des phases au voisinage de l'interface. On suppose que les concentrations sont uniformes dans chacune des phases et que les gradients de concentration à travers les couches hydrodynamiques sont linéaires.

Dans la suite, nous ne nous intéressons pas au transfert de cuivre, pour lequel l'orientation des molécules sous l'effet d'un champ électrique est le phénomène prépondérant,

électrique.

III-4-2-1-1 - Extraction de l'acide acétique

Il s'agit d'un transfert physique où l'acide acétique est retenu en phase organique par la base de Lewis qu'est le TBP. Le profil des concentrations pendant l'extraction est présenté à la figure 5.

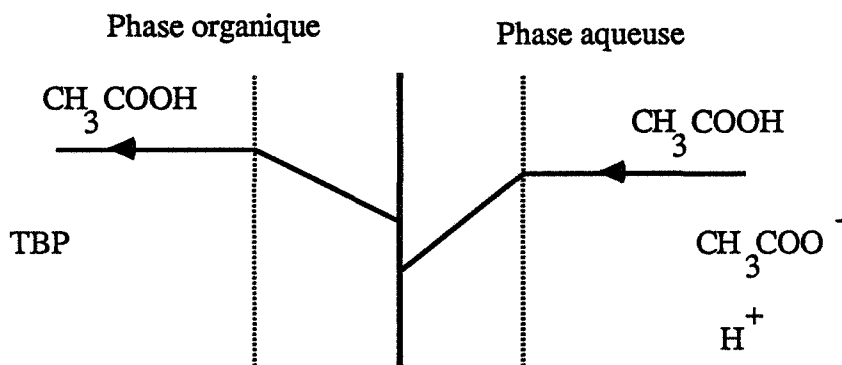


Figure 5 : Profil des concentrations pendant l'extraction de l'acide acétique

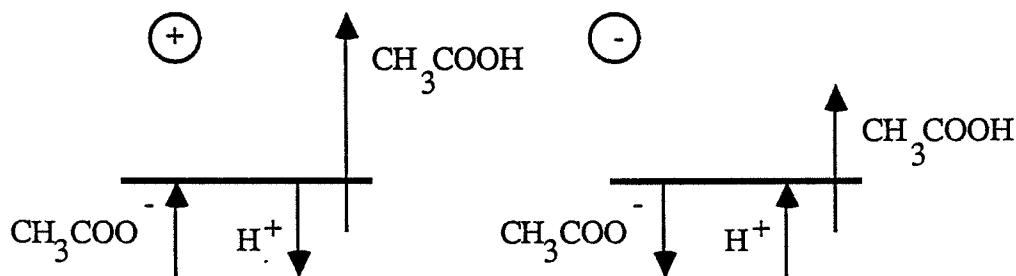
Les flux des espèces échangées sont alors:

$$N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -D_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{dc_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{dx}$$

$$N_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = +F u_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{dV_e}{dx} - D_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{dc_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{dx}$$

$$N_{\text{H}^+} = -F u_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} \frac{dV_e}{dx} - D_{\text{H}^+} \frac{dc_{\text{H}^+}}{dx}$$

Quand on applique un champ électrique, nous pouvons négliger les flux par diffusion. Les résultats expérimentaux montrent que le flux est fortement accru quand on applique un champ électrique, avec une valeur légèrement supérieure pour une polarité positive. Nous les expliquons à l'aide des schémas suivants :



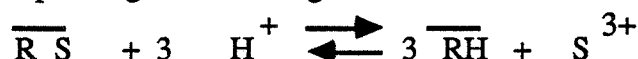
Quand on applique un champ électrique, les ions CH_3COO^- et H^+ sont sélectivement déplacés vers l'interface selon la polarité du champ. Leur accumulation au voisinage de l'interface provoque un déplacement de l'équilibre de dissociation de l'acide dans le sens de la

formation de CH_3COOH ce qui a pour résultat une augmentation du flux. La formation de CH_3COOH se fait plus facilement pour une polarité positive (accumulation de CH_3COO^-) grâce à la présence d' H^+ en excès provenant de l'eau.

Malgré tout, le phénomène principal dans ce cas est d'ordre électrohydrodynamique, avec une modification de la tension interfaciale lors de l'application d'un champ électrique.

III-4-2-1-2 - Extraction de la terre rare

Nous rappelons qu'il s'agit d'un échange de cations selon :



Le profil des concentrations pendant l'extraction est présenté à la figure 6.

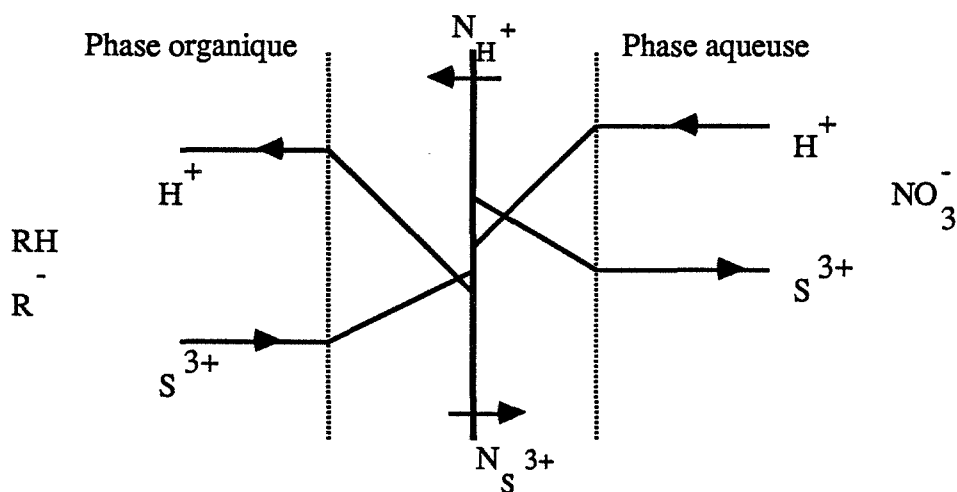


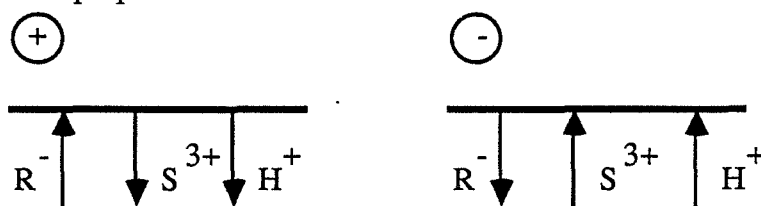
Figure 6 : Profil des concentrations pendant l'extraction de la terre rare

Le flux des ions échangés peut s'écrire :

$$N_{\text{S}^{3+}} = -3 \mathcal{F} u_{\text{S}^{3+}} c_{\text{S}^{3+}} \frac{dV_e}{dx} - D_{\text{S}^{3+}} \frac{dc_{\text{S}^{3+}}}{dx}$$

$$N_{\text{H}^+} = -\mathcal{F} u_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} \frac{dV_e}{dx} - D_{\text{H}^+} \frac{dc_{\text{H}^+}}{dx}$$

Les résultats expérimentaux nous ont montré un accroissement du flux lors de l'application d'une tension, accroissement plus important pour les polarités positives que pour les négatives. Nous les expliquons à l'aide des schémas suivants :



Quand on applique une tension positive, lors de la dissociation de R_3S , les ions S^{3+} libérés s'éloignent de l'interface et sont immédiatement remplacés par des H^+ en excès dans la phase aqueuse. Quand on applique une tension négative, les ions restent au voisinage de l'interface, et sont en compétition avec les H^+ pour réagir avec les R^- , qui ont tendance à s'éloigner de l'interface. Cependant ne connaissant pas les concentrations aux interfaces en ces deux cations, nous ne pouvons pas donner une explication aussi précise que dans l'exemple précédent.

Après avoir expliqué les mécanismes de transfert sous champ électrique, nous allons continuer par le calcul du potentiel d'instabilité nécessaire à l'éjection de gouttelettes, avant de quantifier les modifications de tension interfaciale.

III-5 - Evaluation du potentiel électrostatique d'instabilité en interface plane [78, 79, 114]

Dans les résultats expérimentaux, nous avons dit à plusieurs reprises que, lorsque la tension était plus élevée, des turbulences apparaissaient au niveau de l'interface sous la forme de vague, et que des gouttelettes de phase aqueuse pouvaient même être éjectées en phase organique. Il est intéressant de connaître la valeur du potentiel à partir de laquelle ces phénomènes sont observés, afin de déterminer les conditions de travail : interface plane ou interface turbulente.

III-5-1 - Effet du champ sur les équilibres thermodynamiques

Quand un système est soumis à un champ électrique, son énergie libre est augmentée d'un terme supplémentaire, qui vaut $1/2 D_e E$ par unité de volume. De plus, si l'application du champ provoque le transfert d'un soluté d'une phase à une autre, cette augmentation d'énergie libre provoque un gradient de potentiel chimique, qui s'exprime selon:

$$\mu_2 dn_2 - \mu_1 dn_1 = D_e dE = \epsilon_0 \epsilon E dE$$

Il en résulte l'expression suivante:

$$\rho R T \text{Log} (c_2/c_1) = 1/2 \epsilon_0 \epsilon E^2$$

Par exemple, si on calcule le champ nécessaire pour doubler le rapport c_2/c_1 dans le cas du transfert d'acide acétique avec le système de phases, dont les propriétés sont données au chapitre II, on obtient alors pour une température de 20°C:

$$E^2 = 117.10^{16} \text{ v}^2.\text{m}^{-2}$$

$$\text{c'est à dire } E = 10,8.10^8 \text{ v.m}^{-1}$$

$$\text{ou } V_e = 53\,980 \text{ kv pour la cellule étudiée}$$

C'est une valeur nettement supérieure à la tension de claquage d'un diélectrique (environ 100 kv).

Donc, d'un point de vue thermodynamique, l'effet du champ électrique est un phénomène

de faible d'importance dans la modification des équilibres.

III-5-2 - Expression du potentiel d'instabilité

L'application principale du champ électrique est l'utilisation d'une force électrostatique interfaciale entre deux liquides, dans le but de les mélanger ou de les séparer.

La pression électrostatique P_e qui agit à l'interface de deux liquides, a pour expression:

$$P_e = \frac{1}{2} \frac{D_e^2}{\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \quad \text{avec } D_e = \epsilon_0 \epsilon_1 E_1 = \epsilon_0 \epsilon_2 E_2$$

Dans notre cas, le liquide 1 (la phase aqueuse) est plus lourd et a une permittivité plus grande que le liquide 2 (phase organique), donc la pression électrostatique est positive. Ainsi, il existe une force dirigée vers le haut et l'interface aura tendance à se déplacer dans la direction opposée. De plus, le milieu 1 est conducteur, ce qui permet une simplification de l'expression précédente:

$$P_e = \frac{1}{2} \frac{D_e^2}{\epsilon_0 \epsilon_2} \quad \text{avec } E_2 = \frac{V_e}{h} \quad \text{et } E_1 = 0$$

Cette force peut engendrer des vagues à l'interface et des gouttelettes peuvent alors se former et être éjectées dans le milieu supérieur.

La pression électrostatique qui provoque la formation d'une gouttelette a pour valeur:

$$P_e \frac{4}{2} \pi r^2$$

La force interfaciale, qui doit être dépassée pour que la gouttelette puisse monter, est:

$$2 \pi r \gamma$$

La force de pesanteur, qui doit être supérieure au poids de la goutte formée, vaut:

$$\frac{2}{3} \pi r^3 \Delta \rho g$$

Ainsi, pour qu'une gouttelette puisse se former à l'interface, l'inégalité suivante doit être vérifiée:

$$F_{\text{pesanteur}} + F_{\text{interfaciale}} - F_{\text{électrostatique}} \leq 0$$

$$\frac{2}{3} \pi r^3 \Delta \rho g + 2 \pi r \gamma - P_e \frac{4}{2} \pi r^2 \leq 0$$

Cette inégalité implique deux valeurs limites pour la taille des gouttes formées:

$$r = \frac{P_e \pm \sqrt{P_e^2 - \frac{4}{3} \Delta \rho g \gamma}}{\frac{2}{3} \Delta \rho g}$$

De même, il doit y avoir une tension minimale pour que la gouttelette puisse commencer à se former. Elle est obtenue à partir de:

$$P_{e,\min} = \sqrt{\frac{4}{3} \Delta \rho g \gamma} \quad \text{et} \quad r_{\min} = \frac{3}{2} \frac{P_e}{\Delta \rho g}$$

Nous allons calculer la tension minimale à appliquer pour qu'il puisse se former des gouttelettes au niveau de l'interface, dans le cas des trois systèmes que nous avons étudiés. Au

système	dichlorobenzène / cyclohexane [58]	aniline / eau [84]	isooctane+toluène / formamide [83]
Pe,min (N.m-2)	2,57	1,23	9,9
De(10-6 C.m-2)	3,36	12,2	7,8
r min (mm)	1	9,4	10
E min (kv.cm-1)	6,65	4,75	11
E exp (kv.cm-1)	5 - 8	0 - 6	9 - 13
système	LIX 65N+ESCAID 110 / CuCl ₂ +NaCl	Kérosène+acide+ terre rare / HNO ₃	TBP+dodécane / acide acétique
Pe,min (N.m-2)	6,18	8,21	5,41
De(10-6 C.m-2)	6,5	6,6	7
r min (mm)	4,2	3,9	3,8
E min (kv.cm-1)	3,1	3,1	2,9
E exp (kv.cm-1)	0 - 2	0 - 2,4	0 - 2,4

Tableau 2 : Calcul du potentiel d'instabilité en interface plane

tableau 2, nous réunissons ces résultats, ainsi que les valeurs obtenues dans le cas d'autres cellules. AUSTIN et al. [84] ont étudié le transfert d'eau dans des phases d'isobutanol, d'acétate d'éthyle, de cyclohexanol et d'aniline. Ils ont noté un bon mélange des phases pour des champs voisins de 2 kv.cm^{-1} . CROPPER et al. ont étudié des phases diélectriques : un champ plus élevé est nécessaire pour obtenir le mélange des phases (environ 5 kv.cm^{-1}). Quand les deux phases sont diélectriques, le champ nécessaire devient encore plus important, jusqu'à 10 kv.cm^{-1} . Dans notre cas, nous avons constaté que des gouttelettes commençaient à être éjectées en phase organique, pour le système de plus faible tension interfaciale, pour des champs d'environ 3 kv.cm^{-1} , ce qui correspond à la valeur théorique.

Ces résultats nous permettent de vérifier que, dans cette étude, les tensions appliquées étaient bien inférieures au potentiel d'instabilité. Ces tensions excluent l'éjection de gouttelettes, mais pas la possibilité de turbulences dues à une diminution de la tension interfaciale.

III-6 - Evaluation de la tension interfaciale effective

La présence de charges électriques à l'interface peut provoquer l'apparition de phénomènes de type MARANGONI, et par suite, aboutir à l'intensification de la vitesse de transfert de matière [53].

L'effet MARANGONI provoque une modification de la surface à cause de l'apparition d'un gradient de tension interfaciale qui peut s'écrire:

$$d\gamma = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right) dc + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \right) d\theta + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \sigma} \right) d\sigma$$

Dans certaines conditions, des modifications locales de c , θ ou σ sont amplifiées, et le gradient de tension interfaciale résultant induit une instabilité, dont le résultat est une augmentation significative du coefficient de transfert.

Dans notre cas, la température est maintenue constante afin d'éviter tout gradient de température. Nous nous intéresserons plus particulièrement, dans ce paragraphe, aux variations de tension interfaciale dues au champ électrique, c'est-à-dire au gradient de densité surfacique de charge.

III-6-1 - Cas des tensions superficielles

SATO et al. [55] ont étudié la diminution de tension superficielle provoquée par un champ électrique, principalement pour des liquides isolants. Ils ont constaté, d'une part, que la réduction apparente de tension superficielle est proportionnelle au carré du potentiel appliqué, et d'autre part, que la réduction de tension superficielle est proportionnelle au carré de la densité surfacique de charge, indépendamment du liquide considéré. Ils ont étudié des liquides de

tensions superficielles comprises entre $22.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ et $43.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$, auxquels ils appliquèrent une tension de 0 kv et 10 kv, ce qui provoqua une variation de la tension superficielle de $0,3.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ à $40.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$. Les densités surfaciques de charge mesurées sont alors comprises entre $0,3.10^{-6}$ et $7.10^{-6} \text{ C.m}^{-2}$.

Cependant, ils n'ont donné aucune équation reliant la diminution de tension interfaciale au le champ appliqué.

V-6-2 - Analogie électrique

Un condensateur électrique est formé par deux surfaces conductrices séparées par une mince lame isolante d'air ou de tout autre diélectrique. Si les armatures sont planes, on a un condensateur plan.

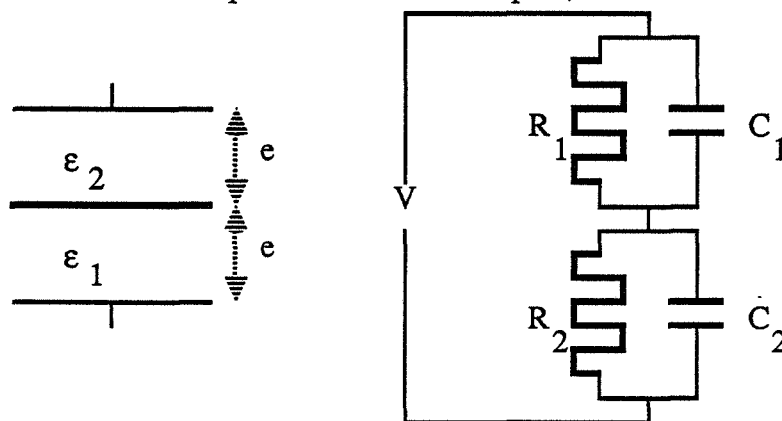
La charge d'un condensateur est liée à sa capacité et à la tension appliquée entre ses bornes par la formule :

$$q = C V_e$$

La capacité dépend de la forme, des dimensions, de la position des armatures et de la nature du diélectrique. Dans le cas d'un condensateur plan, elle vaut :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_2 S / e$$

Dans notre cas, nous pouvons considérer les deux phases dans notre cellule comme les deux couches de diélectrique d'un condensateur plan, comme le montre le schéma suivant :



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN

Nous avons donc deux condensateurs en série qui ont pour capacité totale :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{avec } C_j = \epsilon_0 \epsilon_j \frac{s}{e}$$

$$\text{c'est à dire } C = \frac{\epsilon_0 s}{\frac{e}{\epsilon_1} + \frac{e}{\epsilon_2}}$$

Pour les phases que nous utilisons, ϵ_2 est voisin de 2, alors que ϵ_1 est voisin de 80. Nous pouvons alors négliger la capacité de la phase aqueuse et considérer que la phase organique est

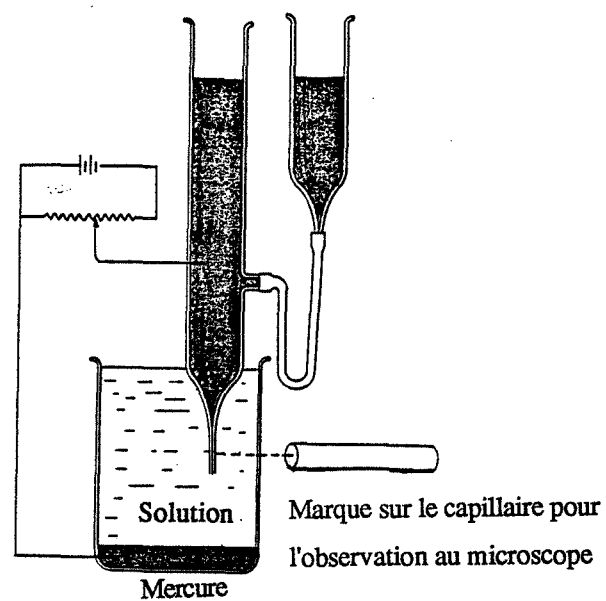


Figure 7 : Appareil pour la détermination des courbes électrocapillaires

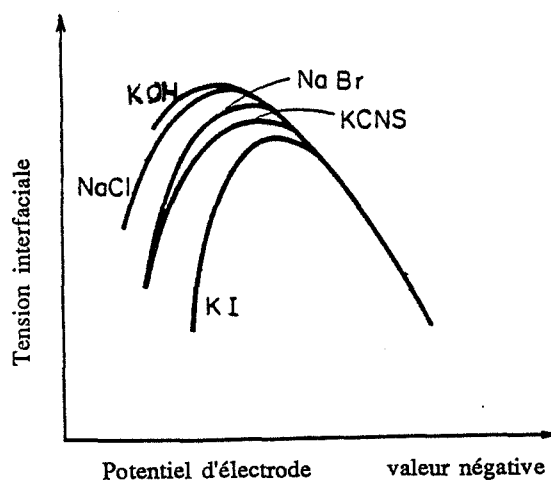


Figure 8 : Exemples de courbes électrocapillaires

équivalente à un condensateur plan de capacité C_2 . Ce résultat était prévisible, vu la conductivité importante de la phase aqueuse.

Par ailleurs, à la surface d'un conducteur, la densité surfacique de charge peut s'écrire :

$$\sigma = \frac{dq}{dS}$$

Si la densité surfacique de charge est constante sur toute la surface, alors la formule donnant la charge du condensateur se simplifie :

$$q = \sigma S$$

Si nous combinons les deux expressions obtenues pour la charge, nous avons :

$$C V_e = \sigma S$$

Ainsi, comme la tension interfaciale dépend de la densité surfacique de charge, nous pouvons estimer les modifications de tension interfaciale lors de l'application d'un champ électrique.

III-6-3 - Approche thermodynamique [115 - 116]

Si on immerge un tube capillaire contenant du mercure dans un électrolyte (Figure 7), le mercure peut monter ou descendre dans ce tube en fonction de la différence de potentiel appliquée entre le mercure et la solution. Lippmann a montré que la tension interfaciale dépendait du potentiel auquel le mercure était porté par rapport à la solution. Les courbes électrocapillaires - donnant γ en fonction de V_e^2 - sont des paraboles d'allure différente selon la nature et la concentration de l'ion considéré (Figure 8).

Les forces, qui s'appliquent à une interface, peuvent être décomposées de la façon suivante :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_q dS + \left(\frac{\partial F}{\partial q} \right)_S dq$$

avec $\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_q$ et $V_e = \left(\frac{\partial F}{\partial q} \right)_S$

Comme dF est une différentielle totale exacte :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V_e} \right)_S = - \left(\frac{\partial q}{\partial S} \right)_{V_e}$$

or nous avons vu précédemment que : $\sigma = dq / dS$

Nous obtenons ainsi l'équation de Lippmann :

$$\sigma = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V_e} \right)_S$$

Nous allons appliquer cette équation à notre étude, en considérant la phase organique comme un condensateur, nous avons alors :

$$\sigma = C \frac{V_e}{S}$$

Nous obtenons ainsi l'équation suivante :

$$\frac{C}{S} V_e dV_e = - d\gamma$$

Si la capacité est constante, cette équation peut être intégrée et nous obtenons :

$$\gamma - \gamma_0 = - \frac{C}{2S} V_e^2$$

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{\epsilon_0 \epsilon_2}{2e} V_e^2$$

Ainsi, la variation de tension interfaciale est proportionnelle au carré de la tension appliquée.

Cette analogie est intéressante. En effet, dans l'étude de l'électrocapillarité, il n'y a pas de transfert de charge entre mercure et l'électrolyte. Dans notre cas, nous pouvons donc dire que, lors du transfert de matière, la quantité d'ions transférés est négligeable. Cette remarque est en accord avec les mesures d'intensités qui nous ont permis de conclure au transfert majoritaire de molécules.

En conclusion, *nous avons montré que la tension interfaciale varie quand on applique un champ électrique dans une cellule à interface plane. Cette variation est proportionnelle au carré de la tension appliquée.* Elle permet de justifier l'apparition de turbulences interfaciales dans certains cas. Cependant, pour le calcul du potentiel d'instabilité, il faut aussi faire intervenir les forces de pesanteur pour justifier la formation de gouttelettes.

III-7 - Expériences sous champ alternatif

Nous avons constaté que les systèmes précédents se comportaient différemment quand on applique une tension alternative. En effet, le flux varie comme une fonction puissance de la tension appliquée, par opposition à la variation linéaire dans le cas d'une tension continue.

Pour le transfert d'acide acétique, le flux transféré est identique à celui obtenu lors de l'application d'une tension continue négative (Figure 17 du chapitre II). ceci peut s'expliquer par la migration alternée de H^+ et de CH_3COO^- à l'interface, les deux ayant pour résultat une augmentation de la concentration en CH_3COOH au niveau de l'interface, donc une augmentation du flux. Une tension alternative est donc analogue à la superposition de deux continues de polarité inverse.

Par contre, pour le transfert de terre rare, l'augmentation du flux est nettement plus importante pour une tension alternative de 50 Hz que pour une tension continue, dès que la tension augmente (Figure 10 du chapitre II). Nous avons alors utilisé un champ alternatif de fréquence différente (25 et 150 Hz) et nous avons constaté que le flux est voisin de celui obtenu pour une tension négative continue jusqu'à une certaine valeur de la tension, puis qu'il se met à croître de façon nettement plus importante, comme pour une tension alternative de 50 Hz.

Nous envisageons que des vagues se forment à l'interface et qu'elles sont entretenues par le champ alternatif.

D'une façon générale, dans certaines conditions, une interface est instable dans le sens où des perturbations locales augmentent. Les instabilités de Taylor se produisent pour une interface plane déplacée perpendiculairement à sa surface. Dans ce cas, l'interface est instable si:

$$k^2 < \frac{\Delta \rho g}{\gamma} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{2 \pi}{k}$$

La formation de vagues à une interface est un problème complexe qui n'a été résolu que dans le cas de faibles amplitudes. La relation entre la longueur d'onde λ et la fréquence f est donnée par :

$$\omega^2 (\rho_1 + \rho_2) = g \Delta \rho k + \gamma k^3 \quad \text{où} \quad \omega = 2 \pi f$$

Les vagues sont généralement amorties, sauf si une source externe de fréquence convenable les entretient.

Par ailleurs, si une interface plane entre deux liquides est soumise à un champ électrique qui lui est normal, il a été montré [28, 75, 77] que cette interface est instable à la longueur d'onde de Taylor si :

$$\epsilon_0 \epsilon_1 E_1^2 + \epsilon_0 \epsilon_2 E_2^2 > 2 \gamma k$$

$$\text{soit ici} \quad V_e^2 = \frac{2 \gamma k}{\epsilon_0 \epsilon_2} L^2$$

Les applications numériques de ces formules pour les systèmes que nous avons étudiés, sont donnés au tableau 3. Les longueurs d'onde ainsi calculées sont voisines de la distance annulaire (environ 1,5 cm) ce qui ne nous permet pas de conclure. En effet, ce cas n'est pas traité dans les problèmes classiques de physique, où sont étudiés soit la propagation d'ondes sur une surface libre, soit la réflexion d'ondes sur des parois dans le cas où la longueur d'onde est plus petite que les distances considérées. Les tensions appliquées expérimentalement sont nettement inférieures au potentiel d'instabilité calculé, car, d'une part, il ne s'agit pas de déplacement verticaux de l'interface, et, d'autre part, la diminution de la tension interfaciale lors de l'application d'un champ électrique abaisse la valeur du potentiel d'instabilité.

système	k (m-1)	λ (m)	ω (s-1)	f (Hz)	E ins (kv.m-1)	V ins kv
HNO ₃ / Terre rare	444	0,0141	36,9	5,9	813	41
CH ₃ COOH / TBP	455	0,0138	32,9	5,2	622	31

Tableau 3 : Valeurs des paramètres géant l'instabilité

La formation de vagues à l'interface est probablement l'explication du comportement sous champ alternatif. Cependant, l'étude des turbulences ne faisant pas l'objet de ce travail, nous n'avons pas développé cette hypothèse.

III-8 - Conclusion

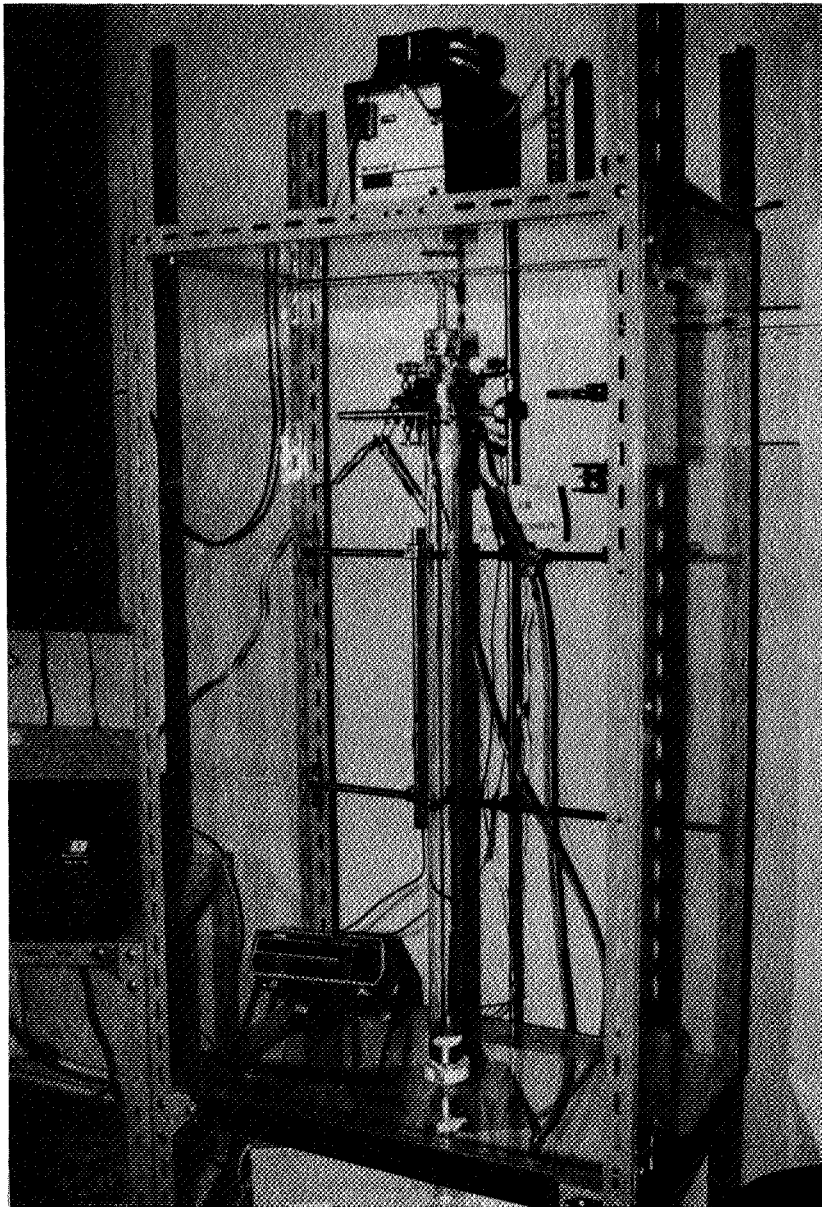
Nous avons étudié trois systèmes qui présentaient des comportements différents vis à vis du champ électrique au niveau du transfert de matière. Cependant, dans tous les cas, la majorité des espèces transférées sont des molécules et non des ions.

Selon les réactions et les espèces mises en jeu lors du transfert de matière, le champ électrique modifiera ce dernier grâce à des effets électrostatiques (orientation des dipôles) et/ou des effets électrohydrodynamiques (modification de la tension interfaciale). Les premiers peuvent avoir une action favorable ou non, alors que les derniers ont toujours une action positive.

Nous avons établi une corrélation entre le coefficient de transfert normé et les paramètres v , γ , ϵ et E pour chaque polarité de la tension appliquée. Nous avons montré que la diminution de tension interfaciale est proportionnelle au carré de la tension appliquée.

Nous avons justifié que, sous champ alternatif, le gain en transfert est dû à un mécanisme différent : probablement la formation d'ondes à l'interface.

Après cette étude en interface plane non turbulente, nous allons étudier le comportement du transfert pour des gouttes soumises à des oscillations forcées par l'intermédiaire d'un champ alternatif.



IV - ETUDE EN GOUTTE UNIQUE OSCILLANTE

EFFET D'UN CHAMP PULSE SUR LE TRANSFERT

Nous allons maintenant réaliser une étude avec un dispositif en goutte unique soumise à un champ alternatif, ce qui permet l'utilisation d'électrodes isolées. L'application du champ permet de faire osciller les gouttes au voisinage de leur fréquence naturelle de résonance.

IV-1 - Introduction

Nous nous intéressons à des colonnes dans lesquelles deux fluides immiscibles circulent à contre-courant, une des phases contenant le soluté à extraire et l'autre étant le solvant dudit soluté. Afin d'assurer un échange efficace entre les deux phases, un des deux fluides est dispersé grâce à un dispositif d'aspersion. Les gouttes ainsi formées se déplacent par gravité, pour aller coalescer en bas de colonne. Afin d'augmenter le temps de séjour des gouttes dans le contacteur, on applique au milieu diphasique une énergie, par l'intermédiaire d'un champ électrique, pour contrôler l'écoulement.

Dans ce cas, les deux principaux phénomènes pouvant intervenir sont :

- la déformation et la rupture : une goutte isolée est déformée sous l'effet de la pression électrostatique en un ellipsoïde et la rupture se produit pour une valeur critique du nombre de Weber électrostatique.
- la coalescence : deux gouttes voisines subissent une force d'attraction dipolaire pour former une goutte unique.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au cas de l'oscillation d'une goutte isolée en circulation dans un autre liquide. Ces oscillations forcées sont obtenues par l'application d'un champ électrique pulsé. Cependant, nous restons dans un domaine où l'éclatement de la goutte ne se produit pas.

Ainsi quand une goutte prend la forme d'un ellipsoïde, elle devient le siège d'oscillations. Celles-ci provoquent des turbulences interfaciales qui engendrent une homogénéisation rapide et complète de la goutte, ce qui est un phénomène intéressant pour le transfert de matière. L'amélioration du coefficient de transfert est attribuée aux effets suivants :

- une diminution de l'épaisseur du film de diffusion à l'intérieur de la goutte,
- une augmentation de l'aire de contact à volume égal,
- un renouvellement du liquide sur la face interne de l'interface, à chaque oscillation.

Nous avons donc utilisé un montage où l'on pouvait appliquer un champ pulsé à une goutte isolée conductrice en circulation dans un liquide isolant. Un tel dispositif a été mis au point par l'un d'entre nous, SCIOLLA [119], mais il n'a pu réaliser une étude expérimentale

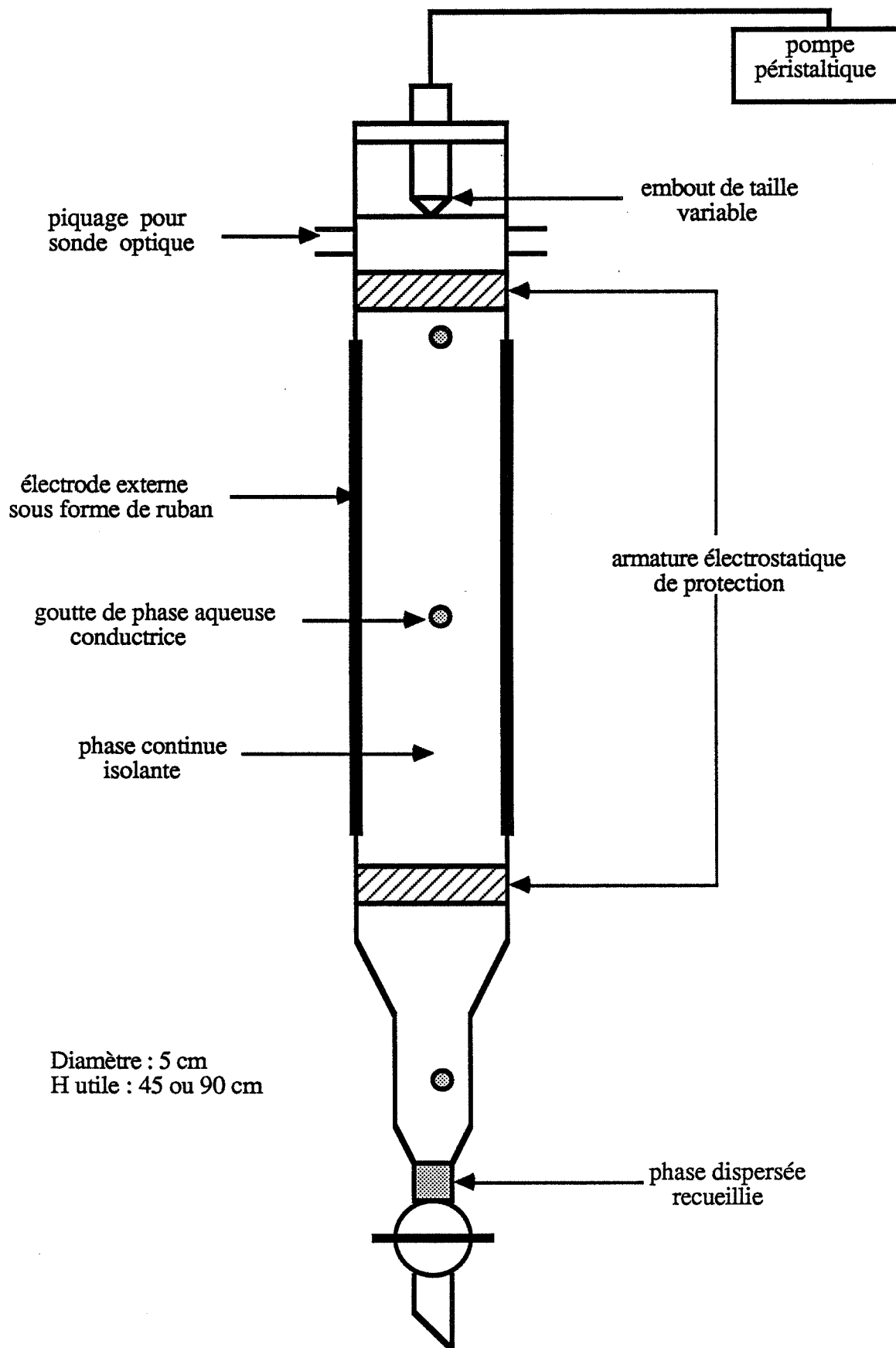


Figure 1 : Dispositif d'étude en goutte isolée

systématique. Néanmoins, le principal problème réside dans le contrôle de la taille des gouttes soumises à un champ électrique.

Nous décrirons, en premier lieu, le dispositif utilisé et établirons le choix des paramètres d'étude. Ensuite, nous exposerons le mode de calcul des coefficients de transfert pour des gouttes. Nous terminerons par la présentation des résultats obtenus pour le système étudié après avoir fait varier les différents paramètres.

IV-2 - Dispositif expérimental

IV-2-1 - Principe

Nous nous sommes donc limités au cas d'une goutte non chargée, soumise à une pression électrostatique périodique appliquée au moyen d'un champ pulsé, sans en provoquer la rupture. Le champ électrique est appliqué perpendiculairement à la trajectoire des gouttes. Le temps où le champ est appliqué, la goutte est allongée parallèlement au champ à cause des forces électriques à sa surface. Les gouttes reprennent une forme sphérique pendant l'interruption du champ.

La connaissance de l'aire interfaciale permet de calculer les coefficients de transfert correspondants. En terme de transfert, une goutte oscillante présente, du fait de la circulation interne accrue, un coefficient cinétique supérieur à celui mesuré pour une goutte rigide équivalente. L'avantage de cette méthode est donc d'*amener artificiellement des gouttes rigides de faible diamètre dans un domaine de turbulence* en leur appliquant une sollicitation périodique de fréquence adéquate, au moyen d'un champ électrique.

IV-2-2 - Description

Les expériences sont réalisées dans un contacteur électrostatique : il s'agit d'une colonne en plexiglass avec des électrodes externes. Le plexiglass a été retenu pour sa transparence qui permet de visualiser l'écoulement. L'utilisation de fréquences supérieures à 50 Hz autorise des épaisseurs d'isolation plus importantes, la justification ayant été faite par SCIOLLA. Les électrodes sont des rubans conducteurs en polyuréthane-aluminium accolés à la paroi qui les isole. Ainsi le champ qui est normal à l'écoulement, est relativement homogène.

Ce dispositif est présenté à la figure 1 : il s'agit d'un cylindre de 5 cm de diamètre externe et de 4,7 cm de diamètre interne, d'une hauteur utile de 45 ou 90 cm. Nous disposons d'un jeu de deux colonnes de hauteur différente, afin de nous affranchir des effets de bord pour le calcul des coefficients de transfert, comme nous le verrons ultérieurement. Les gouttes sont formées à l'extrémité d'un capillaire terminé par un embout en téflon interchangeable, de façon à

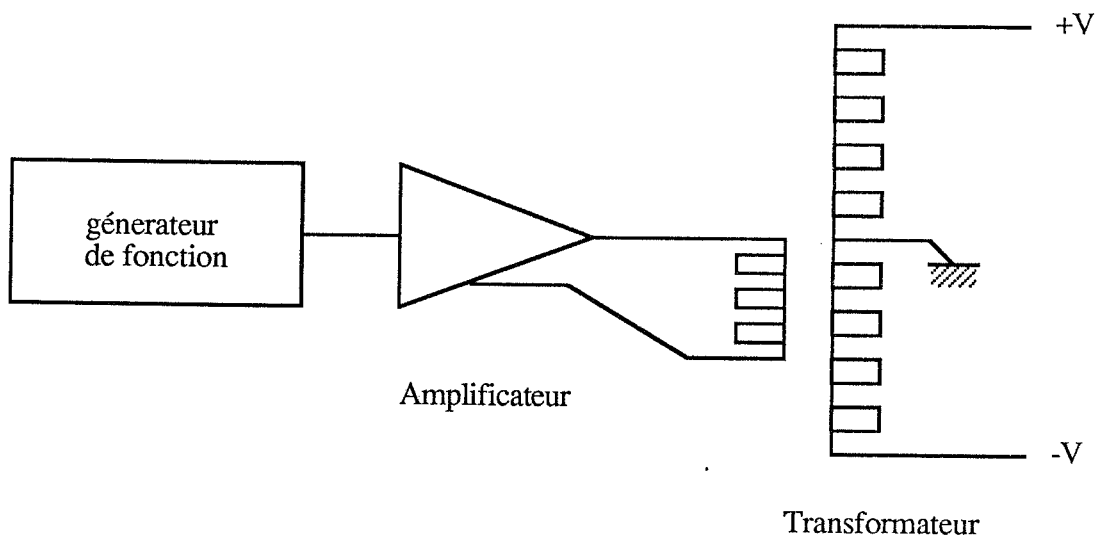
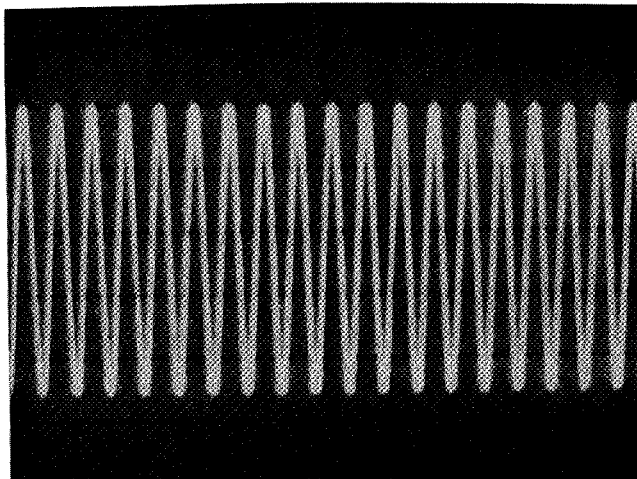
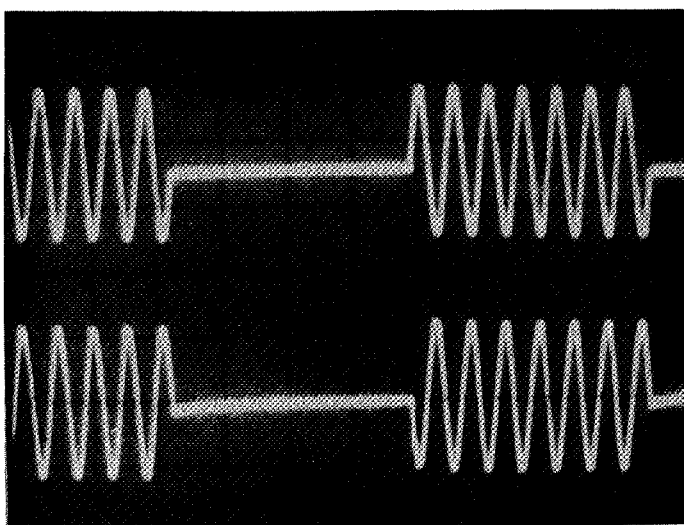


Figure 2 : Schéma de l'installation électrique utilisée.



Signal de la porteuse à 400 Hz
(Amplitude de 23 v)



Signal en sortie de l'amplificateur
(Amplitude de 23 v à la fréquence de 28,6 Hz)

Signal en sortie du transformateur

Figure 3 : Allure des signaux électriques utilisés

obtenir des gouttes de diamètre variable. Une électrode de garde les soustrait à toute influence électrostatique lors de leur formation. Une fois détachée, la goutte traverse la hauteur utile de colonne où elle est soumise au champ pulsé par l'intermédiaire des électrodes externes. Elle arrive finalement au niveau d'un déflecteur qui permet de la recentrer, afin de la faire tomber dans la zone de décantation.

Nous travaillons avec une phase organique pratiquement neutre et dont la conductivité reste faible même en fin d'expérience. Nous pouvons ainsi négliger l'atténuation électrique dans le revêtement d'électrode. Le signal électrique utilisé est composé par une porteuse à la fréquence de 400 Hz découpée par un signal de fréquence accordée entre 5 et 60 Hz selon la sollicitation recherchée. Ce mode de fonctionnement est imposé par la technologie des électrodes isolées par un revêtement diélectrique. Nous avons donc utilisé un générateur sinusoïdal répondant aux spécifications suivantes :

tension : 0 à 15 kv
fréquence : 50 à 1600 Hz
puissance apparente : 1 kvA.

La solution retenue pour obtenir ces caractéristiques consiste en l'enchaînement suivant [119] un générateur de fonction ENERTEC délivre un signal sinusoïdal de 400 Hz, découpé à la fréquence choisie, de 10 v à un amplificateur de puissance DYNACORD PAA 1200. Cet amplificateur va alimenter deux transformateurs symétriques à faible pente, branchés en parallèle, entre 0 et 110 v, afin d'obtenir une tension en sortie comprise entre 0 et $2 \times 7,5$ kv. Nous avons simplifié le montage par rapport à celui de SCIOLLA afin d'éviter les problèmes de déclenchement synchronisé des signaux. Le schéma équivalent de ce montage est présenté à la figure 2. L'allure des signaux électriques obtenus est présentée à la figure 3.

IV-2-3 - Mode opératoire

Le système de phases utilisées est celui étudié précédemment pour le transfert d'acide acétique en cellule à interface plane. Nous avons retenu ce système incolore car il permettait une approche visuelle correcte, alors que la coloration des autres systèmes ne le permettait pas. Nous rappelons qu'il s'agit d'un système ternaire sans réaction où le transfert d'acide acétique se fait vers la phase organique, où le phosphate de tributyle joue le rôle d'une base de Lewis. Les propriétés physico-chimiques de ce système ont été présentées au tableau 4 du chapitre II. La composition des phases est la suivante:

phase aqueuse : $\text{CH}_3 \text{COOH}$ 0,5N
phase organique : TBP à 20 % dans du dodécane.

Les expériences sont réalisées à température ambiante (voisine de 20°C). Nous remplissons soigneusement le corps de la colonne avec la phase organique. L'alimentation en

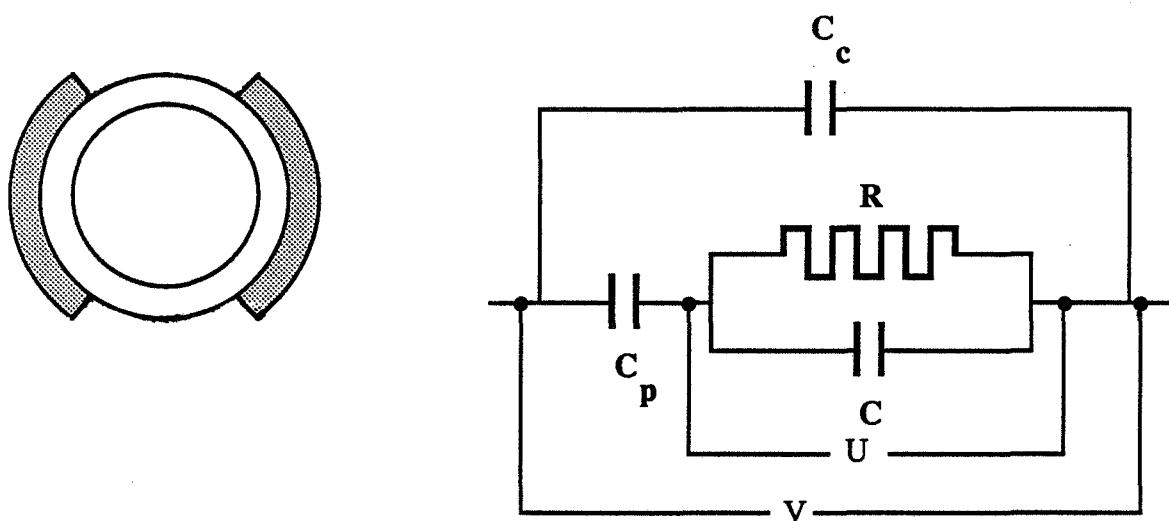


Figure 4 : Schéma électrique équivalent de la colonne [119].

Phase aqueuse	f (Hz)	50	100	200	400	800
Eau	U/V	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
HNO ₃ , 2N	U/V	0,15	0,29	0,50	0,69	0,78

Tableau 1 : Atténuation U/V en fonction de la fréquence pour une phase organique composée de TBP à 10% dans du dodécane équilibrée avec la phase aqueuse citée [119]

phase aqueuse est réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique MINIPULS HP4, qui permet d'obtenir un débit constant dans le temps et non pulsé. L'embout choisi et le débit réglé, nous avons accès au diamètre des gouttes par pesée d'un nombre connu de gouttes supposées parfaitement sphériques. Nous réalisons ensuite des essais aux fréquences et tensions retenues. Pendant toute la durée de l'expérience, nous mesurons le temps de chute et la fréquence de détachement des gouttes à l'aide d'un chronomètre au 1/100 de seconde. En fin d'essai, nous prélevons la phase aqueuse en bas de colonne et nous la dosons avec de la soude 0,05N. Chaque expérience dure entre 10 et 30 mn selon la taille des gouttes, et est réalisée dans les mêmes conditions pour chaque hauteur de colonne.

IV-2-4 - Choix des paramètres

Les deux principaux paramètres sont la fréquence de sollicitation de la goutte en fonction de sa fréquence naturelle de résonance et la valeur du champ électrique en relation avec le nombre de Weber électrostatique.

IV-2-4-1 - Champ électrique

A champ constant, si on fait varier le diamètre des gouttes, la pression électrostatique exercée à la surface de la goutte varie également, ce qui rend toute comparaison difficile. Aussi, nous utilisons *une valeur corrigée, qui est le nombre de Weber électrostatique*, afin d'appliquer une force électrique constante quelque soit le diamètre des gouttes. Nous rappelons que le seuil de dispersion correspond à une valeur critique de ce nombre (calcul présenté à l'annexe 8):

$$We_E = \frac{\epsilon_0 \epsilon_c E^2 d}{\gamma} = 0,409$$

Nous avons donc travaillé à des nombres de Weber inférieurs à 0,4 pour éviter la dispersion: les valeurs expérimentales retenues sont: 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125. Pour chaque diamètre, nous calculons la valeur du champ afin d'obtenir la valeur désirée de We_E .

La valeur du champ électrique E effectivement appliqué aux phases n'est déductible de la tension utilisée, que si on connaît le schéma électrique équivalent de la colonne. Une étude complète a été réalisée par SCIOLLA [119] et nous en présentons ici les principaux résultats. Le schéma équivalent est présenté à la figure 4. C_p est la partie capacitive de l'isolation normale due à la paroi et vaut 63 pF. C_c est la capacité de fuite correspondant aux lignes de champ reformées dans la paroi ou à l'extérieur de la colonne et vaut 23 pF. On appelle atténuation, le rapport de la tension U réellement appliquée à la phase sur la tension V appliquée aux bornes des électrodes. Un exemple de la variation de l'atténuation en fonction de la fréquence du signal électrique et de la conductivité de la phase organique est donné au tableau 1. La phase organique diélectrique est assimilée selon un modèle classique à un réseau RC, dont les valeurs varient selon la fréquence

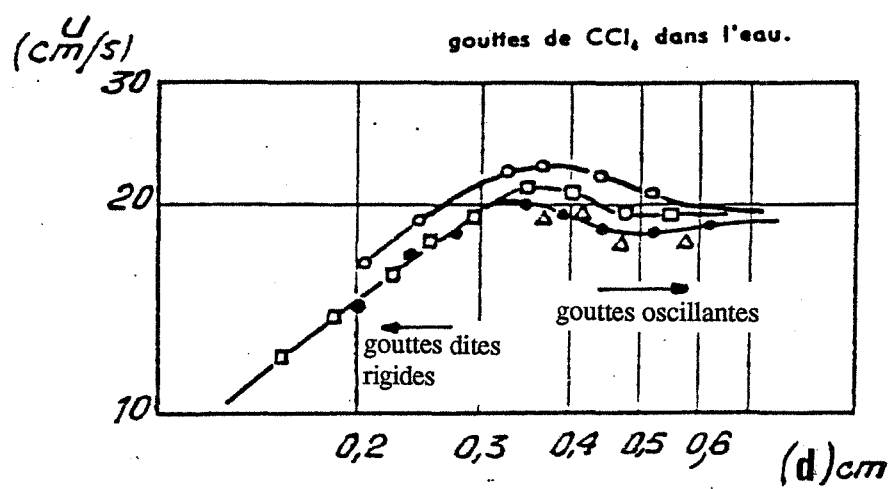


Figure 5 : Représentation de la vitesse de chute en fonction du diamètre des gouttes[120]

et la composition. Pour une phase organique faiblement conductrice (par exemple équilibrée avec de l'eau), l'atténuation est constante et indépendante de la fréquence. Pour une phase organique plus conductrice (par exemple équilibrée avec de l'acide nitrique 2N), l'atténuation diminue quand la fréquence augmente. C'est pour cette raison, que nous avons décidé de travailler à 400 Hz, afin d'avoir une atténuation minimale, même si la phase organique devenait plus conductrice. Nous avons exclu la valeur de 800 Hz pour éviter tout échauffement des phases.

IV-2-4-2 - Diamètre des gouttes

VIGNES [120] a réalisé une synthèse importante sur l'hydrodynamique des gouttes. Il ressort de cette étude que l'on peut caractériser le système goutte-liquide par la valeur du coefficient P ainsi défini:

$$P = \frac{\rho_C^2 \gamma^3}{g \Delta \rho \eta_C^4}$$

Pour un système de faible viscosité, P est compris entre 10^7 et 10^{11} . Dans notre cas, il vaut $4,2 \cdot 10^7$. Dans le cas présent, il est alors possible de prévoir l'existence de plusieurs régimes dans le mouvement de chute libre d'une goutte non chargée :

- le régime de Stokes ($Re < 1$) où l'écoulement est laminaire, la goutte est alors dite rigide.
- un régime intermédiaire ($1 < Re < 100$) où la vitesse terminale de chute des gouttes est égale ou supérieure à celle d'une sphère rigide de même taille et a pour expression:

$$u_0 = \frac{d}{4,2} \left(\frac{g \Delta \rho}{\rho_C} \right)^{2/3} \left(\frac{\rho_C}{\eta_C} \right)^{1/3} \left(1 - \frac{g \Delta \rho d^2}{6 \gamma} \right)$$

Dans ce cas, la mobilité de la surface de la goutte tend à diminuer le coefficient de transfert de la goutte.

- le régime d'Eötvös ($Re > 100$) où la goutte subit des déformations importantes et sa vitesse ne dépend plus de la taille de la goutte:

$$\text{pour } d > \left(\frac{3 \gamma}{\Delta \rho g} \right)^{1/2} \quad u_1 = 1,5 \left(\frac{g \Delta \rho \gamma}{\rho_C} \right)^{1/4}$$

L'augmentation de la force motrice due à la gravité est compensée par une augmentation du coefficient de traînée qui résulte de la déformation de la goutte.

Ainsi, si on représente la vitesse terminale de chute en fonction du diamètre des gouttes (Figure 5), la courbe présente un maximum. Pour un diamètre inférieur au diamètre limite, la goutte est dite rigide. Dans le cas contraire, la goutte se déforme et présente un mouvement vibratoire.

d (mm)	fo (Hz)	τ (s)	fr (Hz)
1,75	33,5	0,07	30,3
2,01	27,7	0,10	25,8
2,54	20,0	0,15	18,7
2,89	16,7	0,20	15,9
3,18	14,6	0,24	14,0
3,63	12,2	0,31	11,8

Tableau 2 : Valeur de la fréquence de résonance pour le système CH3COOH 0,5N / TBP à 20% dans du dodécane.

Pour le système utilisé, nous obtenons les valeurs limites suivantes:

$$d_l = 3,84 \text{ mm} \text{ et } u_l = 11,5 \text{ cm.s}^{-1}$$

Nous limiterons donc notre étude à des diamètres inférieurs à cette valeur, afin que, hors tension, les gouttes soient affranchies de toute oscillation. De façon pratique, nous avons expérimenté des diamètres compris entre 1,7 mm et 3,6 mm.

IV-2-4-3 - Fréquence de sollicitation

Nous supposons que la goutte a été amenée artificiellement à osciller, par l'application d'un champ pulsé.

IV-2-4-3-1 - Fréquence naturelle de résonance

De façon générale, pour une goutte, non soumise à un champ électrique, assimilée à un oscillateur harmonique, les caractéristiques-fréquence propre et amortissement- sont données par SCHROEDER [44] et LAMB [43].

La fréquence propre f_0 est donnée par la formule :

$$f_0 = \frac{21}{2\pi} \left(\frac{\gamma d^{0,225}}{(3\rho_d + 2\rho_c) d^3} \right)^{1/2}$$

La relaxation mécanique τ , dont dépend l'amortissement α du système, vaut :

$$\tau = \frac{\rho_d d^2}{20 \eta_d} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{1}{\omega_0 \tau}$$

La fréquence correspondant à la résonance peut ainsi être évaluée selon :

$$f_r = f_0 \left(1 - \frac{1}{(f_0 \tau)^2} \right)^{1/2}$$

Le mouvement d'une goutte initialement déformée que l'on abandonne à elle-même, sera périodique amorti si l'amortissement est inférieur à un et apériodique dans le cas contraire.

Pour chaque taille de goutte étudiée, nous avons évalué la fréquence de résonance qui, dans notre cas, est voisine de la fréquence propre, afin de connaître la plage de fréquence à explorer. Ces résultats sont présentés au tableau 2 et donnent des valeurs comprises entre 12 et 30 Hz. Pour chaque goutte, nous avons travaillé à une fréquence égale à un multiple de la fréquence de résonance : 1/2, 1, 3/2, 2 et 3 selon les possibilités du générateur.

IV-2-4-3-2 - Déformation des gouttes

De façon générale, la déformation peut être évaluée par le rapport du grand axe sur le petit

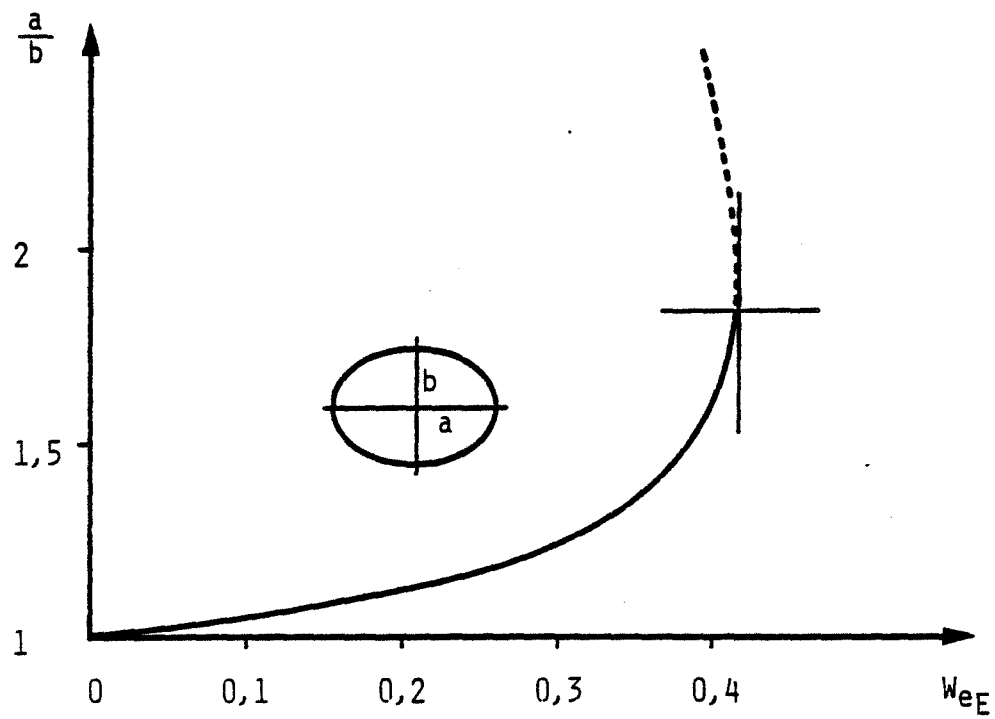


Figure 6 : Déformation et limite de stabilité d'une goutte en fonction du nombre de Weber électrostatique

axe, si on assimile la goutte à un ellipsoïde, selon [73]:

$$\frac{b}{a} = 1 + 0,09 (We)^{0,95} \quad \text{où} \quad We = \frac{u^2 d \rho}{\gamma}$$

Quand on applique un champ électrique, la déformation est exprimée en fonction du nombre de Weber électrostatique (Figure 6). Le calcul de la limite de stabilité est donné à l'annexe 8.

Pour une goutte parfaitement conductrice dans un milieu isolant et qui reste pratiquement symétrique, la déformation peut être estimée par [26] :

$$\frac{b-a}{b+a} = \frac{9}{32} We_E$$

Si la déformation est importante, la relation se complique [10] :

$$We_E = 4 B^2 C \quad \text{où } B \text{ et } C \text{ sont des fonctions de l'excentricité.}$$

IV-3 - Calcul des coefficients de transfert

Nous rappelons brièvement la détermination du coefficient de transfert K. Un équilibre de matière à travers la surface d'une sphère donne la variation de concentration de la goutte pour la quantité transférée à travers l'interface :

$$-V \frac{dc}{dt} = K A (c - c^*)$$

c'est à dire :

$$\frac{1}{6} \pi d^3 \frac{dc}{dt} = K \pi d^2 (c - c^*)$$

Si on admet que la phase organique ne contient pas d'acide, $c^* = 0$, il en résulte :

$$\text{Log} \frac{c_i}{c_f} = \frac{6 K}{d} t$$

où c_i et c_f sont les concentrations en début et en fin de parcours, à l'exclusion des effets de bord.

En effet, pour une taille de goutte donnée, le coefficient de transfert s'obtient à partir des mesures d'efficacité de transfert effectuées pour des temps de séjour différents, afin d'éliminer les effets de bord. Ceux-ci résultent du transfert de matière lors de la formation des gouttes et de leur coalescence. La présence d'effets de bord non négligeables se traduit par une efficacité de transfert non nulle pour $t = 0$, soit :

$$\text{Log} \frac{c_{i,A}}{c_{f,A}} = \frac{6 K}{d} t + \text{cte}$$

Le temps de séjour est défini entre l'instant où la goutte formée pénètre dans la phase continue et celui où elle va coalescer en bas de colonne. Nous ne nous intéressons qu'au transfert de matière durant la vie effective de la goutte.

Ainsi en opérant avec deux colonnes de longueurs différentes selon un même mode opératoire, le rapport des concentrations finales et l'écart entre les temps de chute permettent d'accéder à la valeur du coefficient de transfert.

IV-4 - Résultats expérimentaux

IV-4-1 - Présentation des calculs sur un exemple

Avant de présenter l'ensemble des résultats obtenus, nous détaillons le processus suivi pour une goutte sollicitée à deux fréquences différentes et pour trois ou quatre tensions.

Nous choisissons l'embout de 7/10 relié à un capillaire de 0,36 mm de diamètre interne et nous réglons le potentiomètre de la pompe afin d'avoir une fréquence de détachement entre 3 et 4 secondes.

Nous commençons par calculer le débit de la pompe et le diamètre des gouttes. Pour cela, nous mesurons le temps de chute de 20 gouttes et nous pesons la variation de masse correspondante. Nous connaissons la masse volumique de la phase aqueuse qui compose les gouttes; celles-ci sont supposées parfaitement sphériques pour le calcul de leur volume. Les résultats sont présentés au tableau 3 et les formules utilisées sont les suivantes :

$$\text{débit} = \frac{\Delta m}{\Delta t \rho}$$
$$d = 2 \left(\frac{\Delta m}{20 \rho} \frac{3}{4 \pi} \right)^{1/3}$$

Connaissant le diamètre des gouttes, nous calculons la fréquence de résonance : elle est de 26,3 Hz pour un diamètre de 2,06 mm. La fréquence la plus proche de cette valeur obtenue par le générateur est de 25 Hz. Nous faisons varier la fréquence selon les valeurs suivantes : 10; 18,2; 25; 40; 50 et 60 Hz. Nous ne présentons ici que les résultats obtenus pour les fréquences de 25 et 50 Hz.

De même, nous calculons la valeur du champ à appliquer pour obtenir des nombres de Weber électrostatiques variant de 0,025 à 0,100 par pas de 0,025. Par exemple, pour $We_E = 0,025$:

$$\text{le champ électrique vaut } E = \left(\frac{We_E \gamma}{\epsilon_0 \epsilon_C d} \right)^{1/2} = 7,2.10^4 \text{ v.m}^{-1}$$

la tension dans la phase est $U = L E = 3,6 \text{ kv}$

la tension aux bornes des électrodes doit être $V = U / 0,8 = 4,5 \text{ kv}$.

Le choix des paramètres étant réalisé, nous effectuons les expériences pour les deux

colonnes, dans les mêmes conditions. Connaissant la valeur initiale de la concentration en acide acétique de la phase aqueuse, nous calculons la quantité d'acide transféré en phase organique par dosage acido-basique de l'acidité résiduelle en phase aqueuse en fin d'expérience. Nous exposons les résultats obtenus au tableau 4. L'efficacité est égale au rapport de la variation de la concentration sur la concentration initiale, multiplié par cent. L'ensemble des valeurs obtenues pour la colonne A (hauteur utile de 45 cm) pour toutes les fréquences et tensions étudiées est représenté sur la figure 7. Les coefficients de transfert obtenus à partir des résultats figurent au tableau 5, ainsi que les valeurs des effets de bord pour chaque colonne selon la formule :

$$\text{effet de bord} = \frac{K' - K}{K'}$$

où K' est le coefficient de transfert non corrigé des effets de bord. La variation des vitesses de chute pour la colonne A aux différentes fréquences et tensions est représentée à la figure 8.

Les études expérimentales nous ont permis de tirer les constatations suivantes :

- au cours de la chute d'une goutte, on observe une élancement de celle-ci pour des fréquences voisines de la fréquence de résonance. L'amplitude de cette élancement augmente quand la tension appliquée croît.

- l'oscillation proprement dite de la goutte n'est obtenue que pour la fréquence de résonance. Le niveau de turbulence augmente quand la tension appliquée croît.

- la vitesse de chute de la goutte diminue quand on applique un champ électrique. La diminution est d'autant plus importante que la tension est élevée. Par ailleurs, les valeurs les plus faibles sont obtenues pour la fréquence de résonance :

 - pour $We_E = 0,05$, la vitesse diminue de 2% à 25 Hz et de 3% à 50 Hz

 - pour $We_E = 0,10$, la vitesse diminue de 14% à 25 Hz et de 8% à 50 Hz.

- le diamètre étant constant, le coefficient de transfert augmente quand la tension croît, avec un gain nettement plus important à la fréquence de résonance :

 - pour $We_E = 0,05$, K augmente de 64% à 25 Hz et seulement de 29% à 50 Hz

 - pour $We_E = 0,10$, K augmente de 91% à 25 Hz et seulement de 69% à 50 Hz.

Toutes ces variations sont évaluées par rapport aux valeurs hors tension.

Une démarche identique est suivie pour tous les diamètres de gouttes étudiés.

IV-4-2 - Récapitulatif des résultats

Le détail des résultats est présenté à l'annexe 9.

Les remarques expérimentales précédentes sont généralisées de la façon suivante :

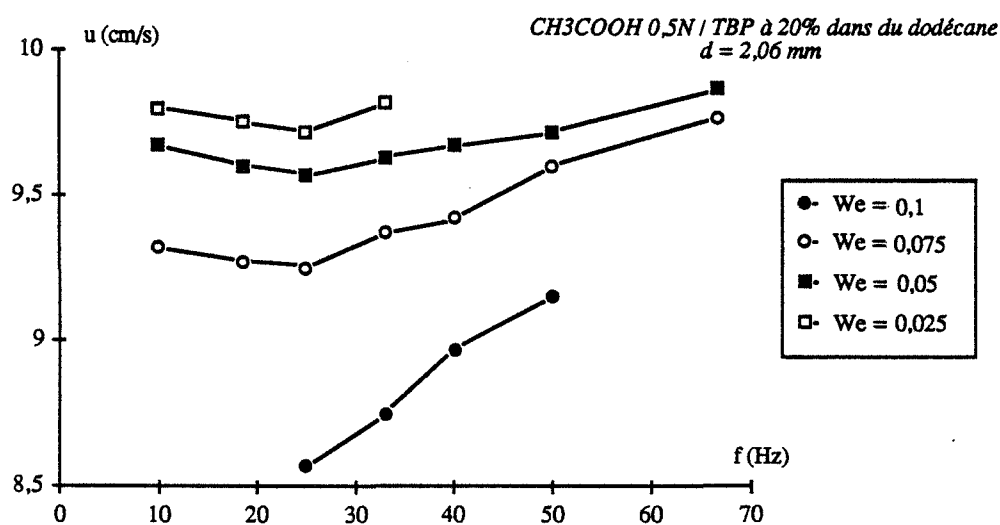
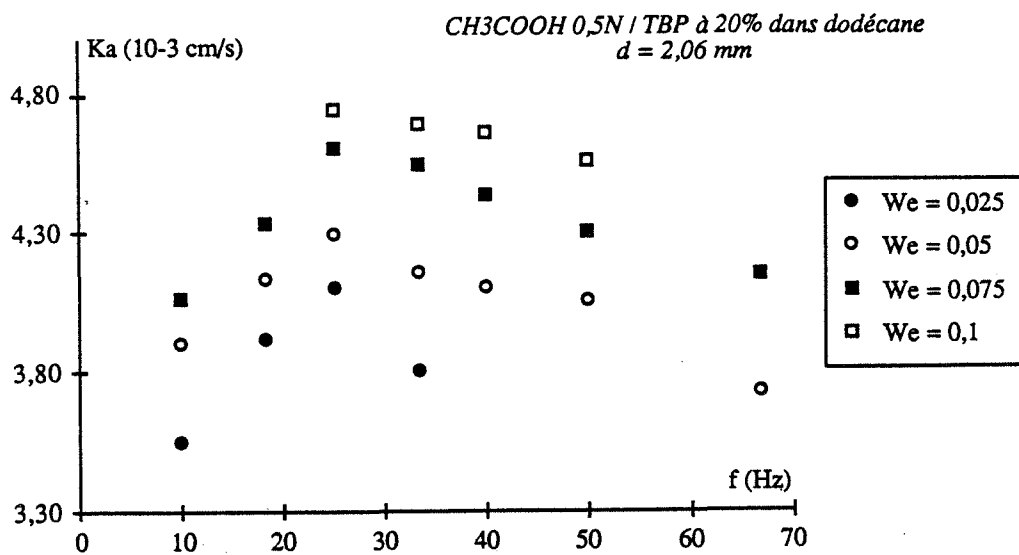
- une élancement est observée pour des fréquences voisines de la fréquence de résonance et, ceci, de façon plus nette pour les grosses gouttes, qui sont voisines naturellement de l'instabilité.

Δm (g)	Δt (s)	détachement (/s)	débit (ml/mn)	d (mm)
0,0943	68,48	3,42	0,082	2,06
0,0935	69,47	3,47	0,080	2,06

Tableau 3 : Exemple de calcul du débit de la pompe et du diamètre des gouttes.

colonne	fréquence (Hz)	We	Temp. (°C)	d (mm)	t chute (s)	ci (M/l)	cf (M/l)	Efficacité (%)	K' (10-3 cm/s)	
A (52cm)	hors tension		20,5	2,06	5,31	0,503	0,350	30,4	2,72	
	25	0,026	21	2,06	5,35	0,505	0,270	46,4	4,11	
		0,051	20,5	2,06	5,43	0,505	0,256	49,3	4,30	
		0,077	20,5	2,06	5,63	0,505	0,237	53,0	4,61	
		0,102	21	2,06	6,07	0,505	0,216	57,2	4,75	
	50	0,051	20,5	2,06	5,35	0,505	0,251	50,2	4,06	
		0,077	20,75	2,06	5,43	0,505	0,244	51,7	4,31	
		0,103	21	2,06	5,54	0,505	0,242	52,1	4,56	
	B (97 cm)	hors tension		20,75	2,10	9,87	0,503	0,269	46,6	2,04
		25	0,026	21	2,10	10,0	0,503	0,216	57,0	2,99
0,051			21	2,10	10,18	0,503	0,193	61,5	3,12	
0,077			20,75	2,10	10,68	0,503	0,178	64,6	3,40	
0,102			20,75	2,10	11,24	0,503	0,160	68,2	3,60	
50		0,051	20,75	2,10	10,13	0,503	0,208	58,5	2,90	
		0,077	20,75	2,10	10,52	0,503	0,194	61,4	3,17	
		0,103	20,75	2,10	10,57	0,503	0,188	63,2	3,33	

Tableau 4 : Résultats obtenus pour une goutte soumise à un champ pulsé avec les deux colonnes.



f (Hz)	We		d (mm)		V chute(cm/s)		Δt (s)	d moyen (mm)	c1/c2	K (10-3 cm/s)	Effet de bord (%)	
	A	B	A	B	A	B					A	B
hors tension			2,06	2,10	9,80	9,83	5,88	2,08	1,30	1,13	55,2	44,6
25	0,026	0,026	2,06	2,10	9,72	9,70	4,58	2,08	1,25	1,65	59,9	44,8
	0,051	0,052	2,06	2,10	9,58	9,53	5,28	2,08	1,33	1,85	57,4	41,3
	0,075	0,079	2,06	2,10	9,24	9,08	5,05	2,08	1,33	1,99	58,1	43,2
	0,101	0,104	2,06	2,10	8,57	8,63	4,90	2,08	1,35	2,16	55,8	41,7
50	0,051	0,052	2,06	2,10	9,72	9,58	4,52	2,08	1,21	1,46	63,8	50,7
	0,077	0,078	2,06	2,10	9,57	9,22	4,72	2,08	1,25	1,65	61,7	47,9
	0,103	0,104	2,06	2,10	9,40	9,18	4,52	2,08	1,28	1,91	56,2	42,6

Tableau 5 : Calcul des coefficients de transfert corrigés et des effets de bord.

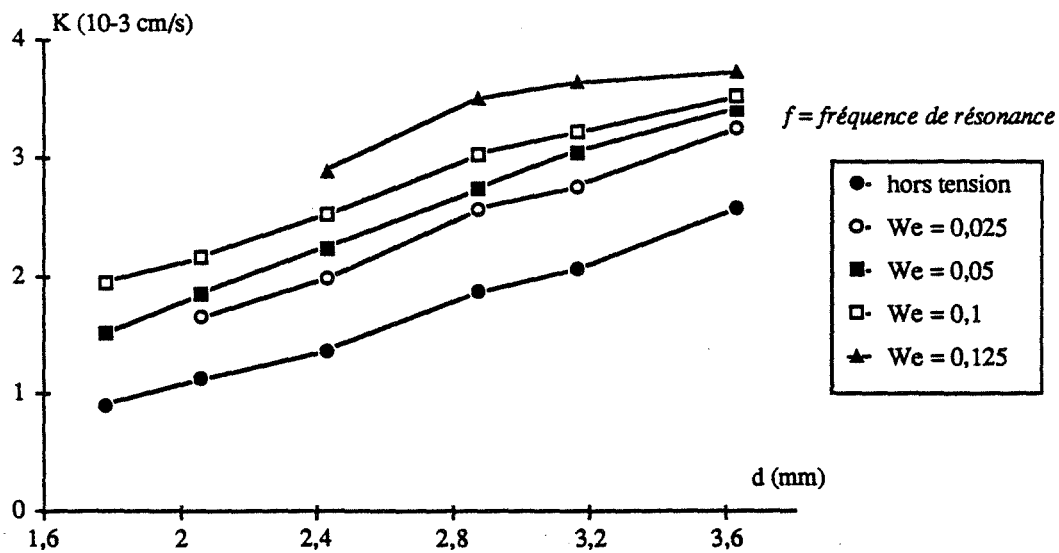


Figure 9 : Coefficient de transfert à la fréquence de résonance en fonction de la tension

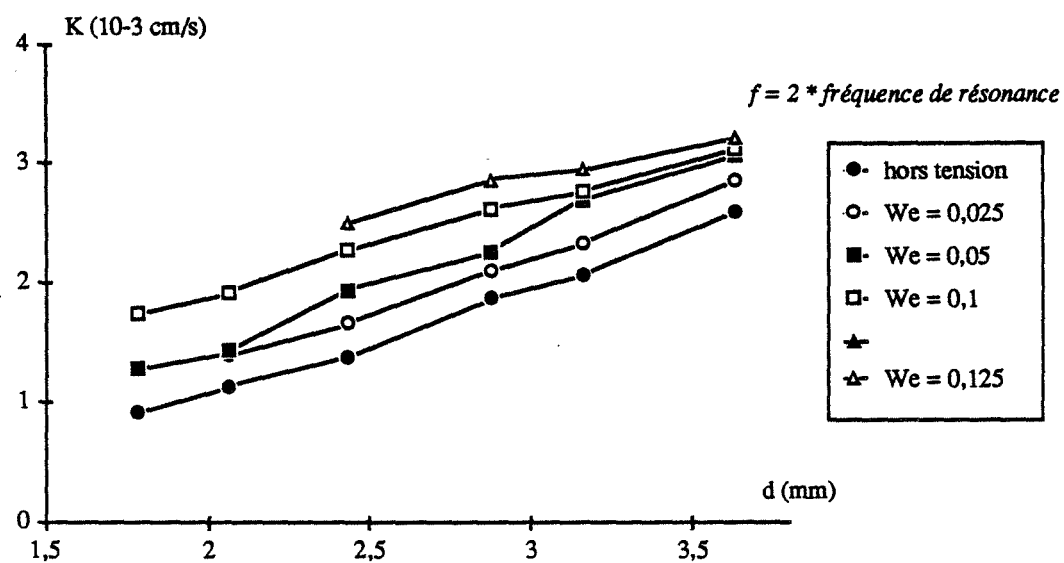


Figure 10 : Coefficient de transfert à une fréquence double de la fréquence de résonance en fonction de la tension

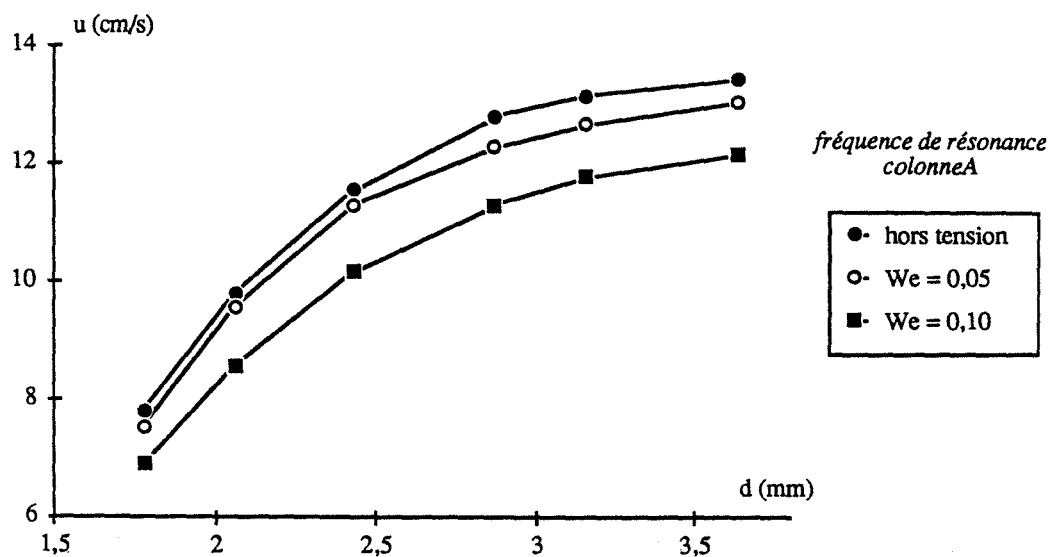


Figure 11 : Vitesse de chute dans la colonne A à la fréquence de résonance en fonction de la tension

f / fr	We	d = 3,63 mm			d = 3,16 mm			d = 2,87mm			d = 2,43 mm			d = 2,06 mm			d = 1,78 mm		
		uA (cm/s)	K.10-3 (cm/s)	K/K0	uA (cm/s)	K.10-3 (cm/s)	K/K0	uA (cm/s)	K.10-3 (cm/s)	K/K0	uA (cm/s)	K.10-3 (cm/s)	K/K0	uA (cm/s)	K.10-3 (cm/s)	K/K0	uA (cm/s)	K.10-3 (cm/s)	K/K0
hors tension		13,44	2,59	1,00	13,15	2,06	1,00	12,8	1,86	1,00	11,55	1,37	1,00	9,8	1,13	1,00	7,8	0,91	1,00
0,7	0,025	13,24	2,77	1,07	12,81	2,36	1,14	12,66	2,11	1,13	11,45	1,69	1,23	9,75	1,33	1,18	7,69	1,28	1,41
	0,050	13,08	2,95	1,14	12,43	2,51	1,22	12,14	2,28	1,22	11,38	1,84	1,35	9,61	1,53	1,36			
	0,100	12,6	3,02	1,17	12,31	2,7	1,31	11,76	2,53	1,36	10,72	2,22	1,63	8,85	1,97	1,74			
1,0	0,025	13,4	3,25	1,25	12,93	2,76	1,34	12,6	2,57	1,38	11,48	1,98	1,44	9,72	1,65	1,46	7,54	1,51	1,66
	0,050	13,07	3,42	1,32	12,68	3,05	1,48	12,29	2,74	1,47	11,3	2,24	1,64	9,58	1,85	1,64			
	0,100	12,18	3,52	1,36	11,78	3,21	1,56	11,3	3,03	1,62	10,16	2,52	1,84	8,57	2,16	1,91			
	0,125	11,79	3,74	1,44	10,92	3,64	1,77	10,34	3,5	1,88	9,25	2,9	2,12						
1,5	0,025	13,37	2,99	1,15	13,1	2,51	1,22	11,48	2,22	1,19	11,48	1,75	1,28	9,68	1,48	1,31	7,4	1,73	1,79
	0,050	13	3,21	1,24	12,74	2,73	1,32	11,4	2,4	1,29	11,5	2,02	1,48						
	0,100	12,86	3,28	1,27	12,45	3,01	1,46	12,01	2,67	1,44	10,85	2,39	1,74						
	0,125	12,75	3,35	1,29	12,27	3,3	1,6	10,48	2,95	1,59	10,48	2,65	1,93						
2,0	0,025	13,4	2,85	1,1	13,1	2,33	1,13	12,78	2,09	1,12	11,5	1,65	1,2	9,78	1,39	1,24	7,7	1,27	1,4
	0,050	13,2	3,06	1,18	13	2,69	1,31	12,68	2,25	1,21	11,4	1,93	1,41	9,72	1,42	1,29			
	0,100	12,95	3,13	1,21	12,7	2,77	1,34	12,15	2,62	1,41	11,08	2,26	1,65	9,38	1,91	1,69			
	0,125	12,83	3,23	1,25	12,6	2,95	1,43	11,96	2,86	1,54	10,6	2,49	1,82						

Tableau 6 : Coefficients de transfert calculés pour toute les conditions opératoires

- la goutte n'oscille réellement qu'à la fréquence de résonance, sauf dans le cas des grosses gouttes, du fait de leur proximité du domaine de turbulence. Les oscillations deviennent de plus en plus importantes, quand la tension augmente.

Les calculs effectués à partir de ces résultats sont présentés au tableau 6. Sur les figures 9 et 10, nous donnons une représentation graphique des valeurs des coefficients de transfert, en fonction du diamètre des gouttes, pour différentes tensions et à deux fréquences. L'évolution de la vitesse de chute des gouttes est représentée en fonction de la tension à la fréquence de résonance, à la figure 11.

Nous constatons que :

- quelle que soit la fréquence de sollicitation, le fait d'appliquer un champ électrique provoque une augmentation du coefficient de transfert.
- quelle que soit la fréquence de sollicitation, les petites gouttes sont plus sensibles au champ appliqué que les grosses gouttes : tassement des courbes quand le diamètre augmente.
- la diminution de la vitesse de chute des gouttes, due à l'application d'une tension, est plus importante pour les grosses gouttes que pour les petites.

En résumé, pour les gouttes les plus petites, l'application d'un champ électrique pulsé à la fréquence de résonance permet une augmentation du coefficient de transfert de plus du double. Ce gain se réduit quand le diamètre augmente, pour ne plus être que du tiers, dans les mêmes conditions, à la limite supérieure du régime intermédiaire.

IV-5 - Conclusion

Nous avons étudié le transfert d'acide acétique pour des gouttes en circulation soumises à des oscillations forcées, par l'intermédiaire d'un champ électrique pulsé.

Nous remarquons que les gouttes ne présentent de réelles déformations qu'à leur fréquence naturelle de résonance. Les deux résultats importants sont, d'une part, la diminution de la vitesse de chute des gouttes et, d'autre part, l'augmentation du coefficient de transfert, quand un champ électrique est appliqué. Les variations les plus importantes sont obtenues pour un signal électrique de fréquence égale à la fréquence de résonance.

La modification de ces deux grandeurs est d'autant plus importante que les gouttes sont de petite taille. Ainsi, la diminution de la vitesse de chute peut aller jusqu'à environ 15% et l'augmentation du coefficient de transfert jusqu'à plus du double.

Dans le chapitre suivant, nous essayerons de déterminer l'importance relative des différents paramètres - fréquence de sollicitation, champ appliqué et oscillation - sur la vitesse

de chute et les coefficients de transfert.

V- INTERPRETATION DES RESULTATS EN GOUTTE UNIQUE

Nous venons de voir que l'application d'un champ électrique modifie la vitesse de chute et le coefficient de transfert des gouttes. Nous allons maintenant exploiter les résultats obtenus.

V-1 - Introduction

La méthode de la goutte unique est souvent employée pour déterminer les coefficients de transfert de matière dans les procédés d'extraction par solvant. Cependant, même si l'expérimentation est simple, l'analyse n'en est pas moins compliquée. Certaines hypothèses doivent être vérifiées :

- la variation de concentration dans la phase continue doit être négligeable,
- les gouttes doivent être sphériques et uniformes,
- la circulation interne doit être analysée,
- le transfert pendant la formation et la coalescence de la goutte doit être négligeable.

Le problème de la circulation interne est le plus difficile à résoudre.

Le problème de l'oscillation des gouttes a suscité de nombreux intérêts. Initialement, seul l'aspect mathématique de l'oscillation intéressait. Puis, il est apparu des avantages d'ordre plus pratique. En effet, il a été prouvé que les oscillations augmentaient de quatre à cinq fois la vitesse de transfert de matière entre une goutte en circulation et la phase continue.

De façon générale, le transfert de matière rapide est favorisé dans trois cas :

- existence d'une circulation interne qui provoque une diffusion par turbulence contrôlée par le transfert,
- création de contraintes interfaciales supplémentaires,
- formation de petites gouttelettes qui donnent une grande aire interfaciale favorable à la diffusion.

Le champ électrique permet de réaliser ces conditions, et plus particulièrement, de faire osciller les petites gouttes par l'intermédiaire d'un champ pulsé.

Dans le chapitre précédent, nous avons soumis des gouttes tombantes conductrices à un champ électrique pulsé et nous avons calculé leur coefficient de transfert pour chaque sollicitation externe.

Dans cette partie, dans un premier temps, nous mettrons en évidence l'influence de la fréquence de la sollicitation et de l'intensité du champ appliqué à la fois sur le coefficient de transfert et sur la vitesse de chute des gouttes. Puis, nous calculerons le flux de soluté à travers

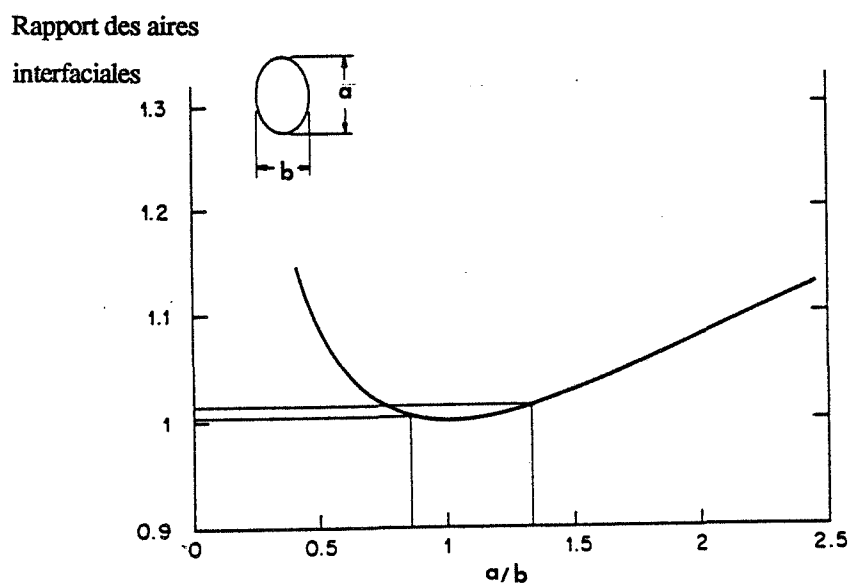


Figure 1 : Rapport de l'aire interfaciale d'une goutte elliptique sur celle d'une sphère de volume équivalent en fonction de la déformation d'une goutte elliptique [121]

l'interface pour un volume mis au contact constant. Nous en tirerons des conclusions en ce qui concerne l'application éventuelle au cas d'un contacteur électrostatique.

V-2 - Remarques générales

Nous avons constaté qu'un champ électrique pulsé à une fréquence adéquate, provoque des oscillations de la goutte autour de sa forme sphérique. Cette déformation de la goutte nécessite l'application d'un champ d'intensité élevée, qui se traduit par un courant faible pour une phase continue peu conductrice.

Quand une goutte conductrice, dans un liquide isolant au repos, est soumise à un champ électrique, elle se déforme pour compenser les forces de surface et les forces électriques s'exerçant sur elle. Précédemment, nous avons vu que sa déformation, évaluée par son excentricité e , est proportionnelle à $E_0 (r / \gamma)^{1/2}$ pour un système donné [11]. Ceci montre que la tension interfaciale est le facteur qui détermine l'amplitude de la déformation ou de l'oscillation, pour une tension donnée. De plus, l'apparition de charges électriques à l'interface modifie la tension interfaciale, soit directement, soit par la modification de la distribution des espèces chimiques à l'interface.

V-2-1 - Modification de l'aire interfaciale

WHAM et al. [121] ont étudié le transfert de matière de gouttes uniques soumises à un champ électrique. Ils ont montré que, pour leurs conditions expérimentales, la courbe reliant e en fonction de $E_0 r^{1/2}$ est une droite sans modification de pente, ce qui leur permet de dire que la tension interfaciale est constante dans le domaine étudié. Dans le cas du système eau / éthyl-2 hexanol soumis à des tensions de 5 à 20 kv (les électrodes étant distantes de 2,5 cm) de fréquence de 0 à 160 Hz, ils n'observent pas de modification importante de la surface de la goutte (inférieure à 1,5%) comme le montre la figure 1. Dans les mêmes conditions, ils constatent que des oscillations forcées à 50 Hz (limite de l'appareillage) provoquent une augmentation du coefficient de transfert de 35%, malgré le faible gain en aire interfaciale.

De même SCIOLLA [119] constate que l'écart relatif à la surface d'une sphère de même volume n'est jamais supérieur à 3%, pour des conditions expérimentales voisines des nôtres.

En résumé, le gain en aire interfaciale provoqué par l'oscillation des gouttes est faible (au maximum 3%), et l'augmentation du coefficient de transfert ne peut lui être attribuée.

V-2-2 - Coefficient de traînée

BINH DINH [122] a mis en évidence la nature mixte de l'extraction de l'uranium en milieu nitrique par le phosphate de tributyle dans un hydrocarbure : la limitation en phase

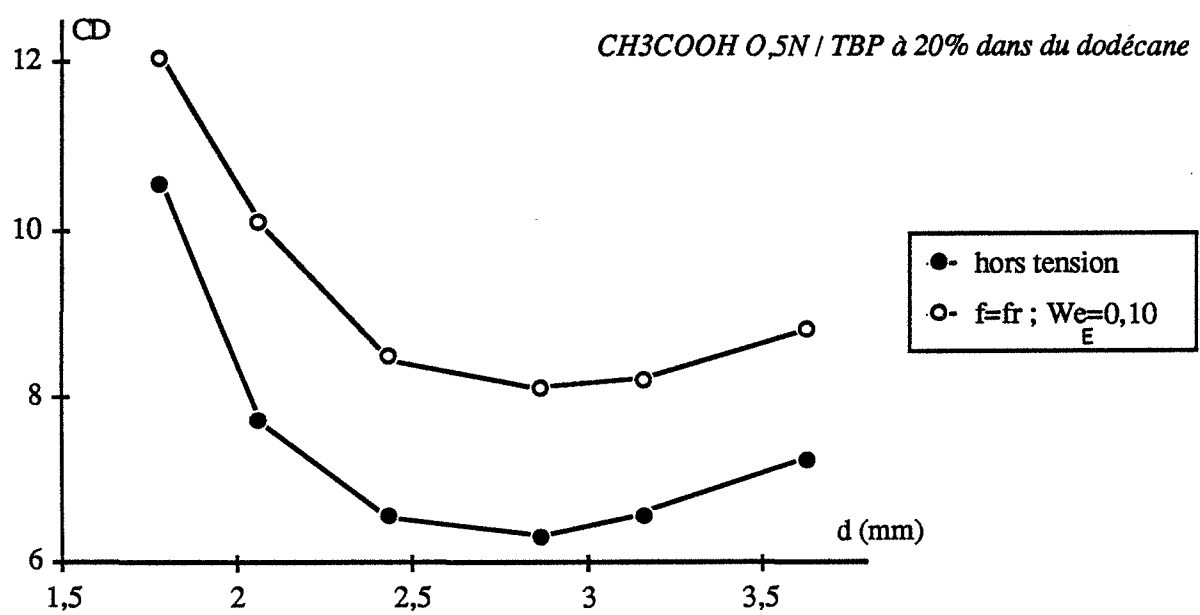


Figure 2 : Coefficient de traînée en fonction du diamètre des gouttes

aqueuse par la réaction de solvation du nitrate d'uranyle par le TBP et la présence d'une réaction diffusionnelle en phase organique. Il a récapitulé les corrélations obtenues en goutte rigide ou vibrante par de nombreux auteurs (présentation à l'annexe 10). Le comportement hydrodynamique des gouttes peut être décrit par la variation du coefficient de traînée CD en fonction du nombre de Reynolds. Ce coefficient résulte du déplacement de la goutte dans la phase continue. Il caractérise l'ensemble des forces de freinage s'exerçant sur la goutte. Il est défini de la façon suivante :

$$CD = \frac{4}{3} \frac{\Delta \rho}{\rho_c} \frac{g d}{u^2} \quad \text{pour une sphère}$$

En régime intermédiaire, la mobilité de la surface de la goutte diminue le coefficient de traînée de la goutte. En effet, il se développe des tourbillons dans le sillage des gouttes. Au fur et à mesure que la taille des gouttes augmente, ceux-ci deviennent instables puis finissent par se désintégrer. En régime d'Eötvös, l'augmentation de la force motrice est compensée par une augmentation du coefficient de traînée qui résulte de la déformation de la goutte.

La figure 2 montre la variation des coefficients de traînée en fonction du diamètre des gouttes : on constate une nette augmentation de ce coefficient à partir d'une valeur du diamètre de 2,9 mm. Ceci indique que la fin du régime intermédiaire se situe aux environs des gouttes de 3,2 mm de diamètre, le régime d'Eötvös étant atteint à 3,8 mm.

D'après les études hydrodynamiques des gouttes, le passage du régime intermédiaire au régime d'Eötvös correspond à une intensification des instabilités dans les tourbillons inclus dans le sillage des gouttes. Si l'écoulement à l'extérieur des gouttes est très fortement perturbé par l'accentuation de la déformation de la goutte, on conçoit que cette agitation soit communiquée à l'intérieur de la goutte. Ceci pourrait expliquer l'augmentation du coefficient de transfert en fonction du diamètre de la goutte hors tension (Figure 8 du Chapitre IV).

V-3 - Influence de la fréquence de sollicitation

Nous rappelons que les valeurs des coefficients de transfert et des vitesses de chute des gouttes sont données au tableau 6 du Chapitre IV pour les différentes conditions expérimentales étudiées.

Dans cette partie, nous fixons le nombre de Weber électrostatique à la valeur de 0,1 pour comparer les résultats pour toutes les tailles de gouttes.

V-3-1 - Action sur la vitesse de chute

Les vitesses de chute des gouttes dans la colonne A (hauteur utile de 45 cm) sont représentées en fonction du diamètre pour les différentes fréquences de sollicitation étudiées à la

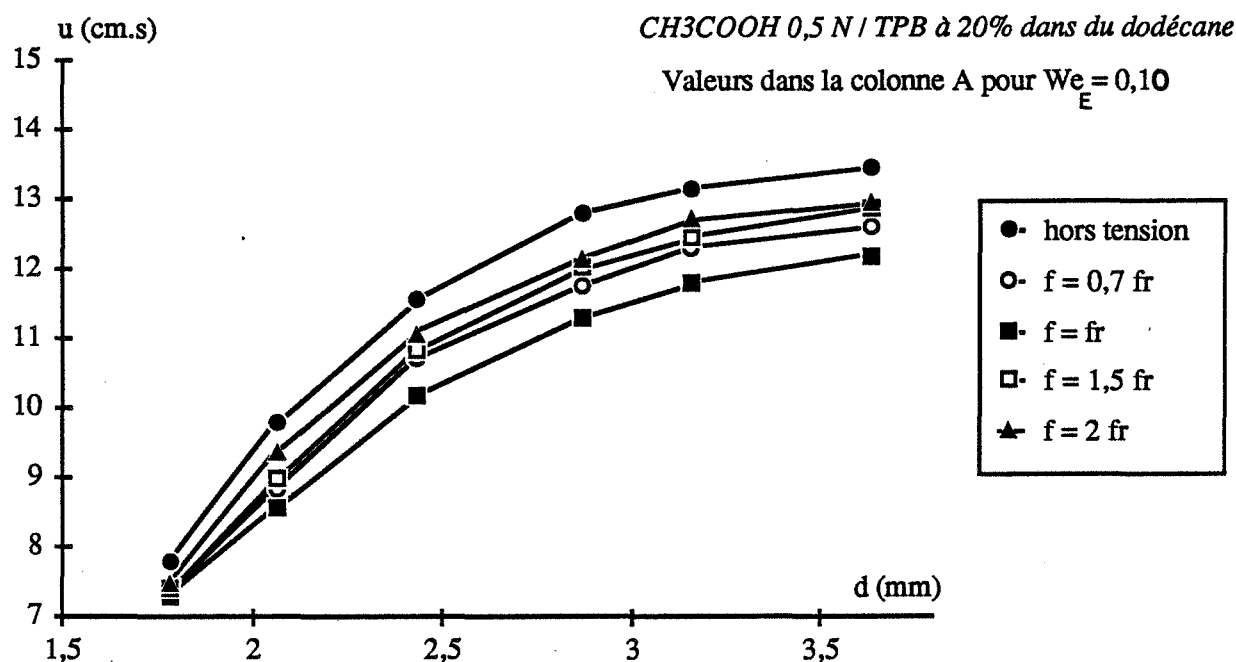


Figure 3 : Influence de la fréquence de sollicitation sur la vitesse de chute des gouttes

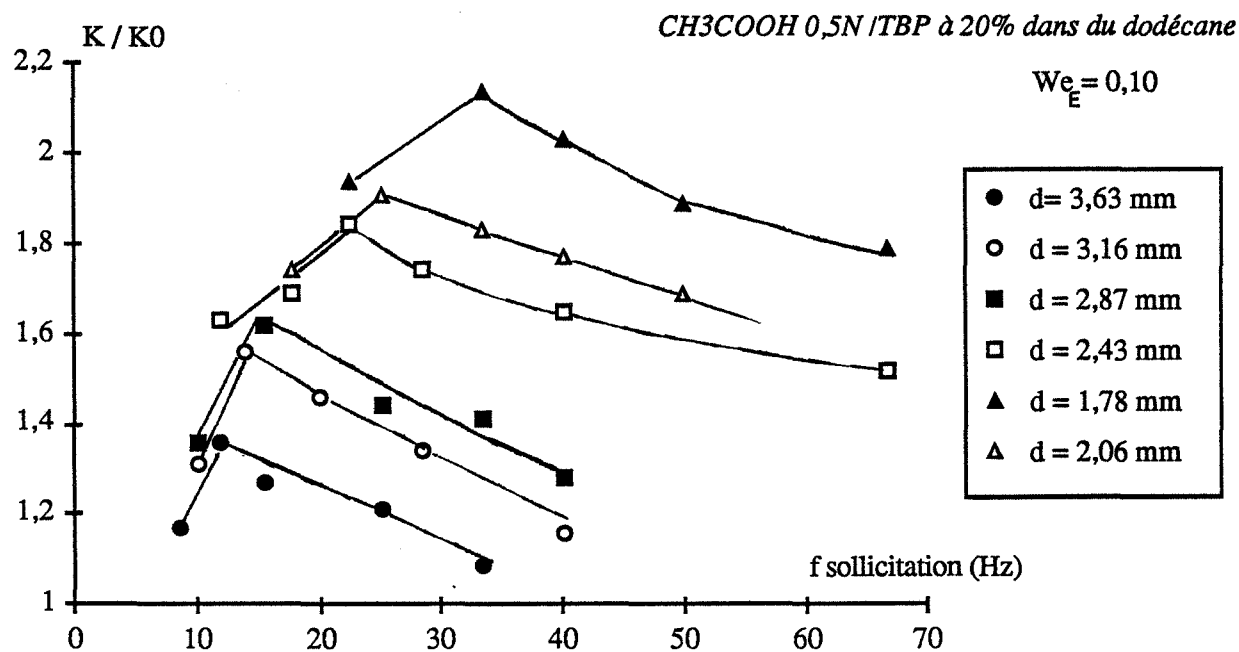


Figure 4 : Influence de la fréquence de sollicitation sur le coefficient de transfert

figure 3.

La vitesse de chute augmente quand le diamètre croît, pour atteindre un palier dans le cas de plus grosses gouttes, que ce soit hors tension ou lors de l'application d'un champ pulsé de n'importe quelle fréquence. Les petites gouttes sont moins sensibles à la fréquence de sollicitation que les plus grosses gouttes (tassement des courbes quand le diamètre diminue). Pour toutes les gouttes, *la vitesse minimale est observée pour un champ pulsé à la fréquence de résonance*. On constate aussi que les vitesses ont des valeurs voisines lors de l'application d'un champ pulsé à une autre fréquence.

Par exemple, à la fréquence de résonance, la vitesse de chute des gouttes de 1,78 mm de diamètre diminue de 6% par rapport à la vitesse de chute hors tension, alors que celle des gouttes de 3,63 mm de diamètre diminue de 10%. Tandis que pour une fréquence double de la fréquence de résonance, cette diminution est de 4% pour les deux diamètres précédents.

A la fréquence de résonance, le temps de séjour des gouttes dans la colonne est maximal, ce qui a pour effet d'augmenter la rétention, paramètre qu'il est intéressant de contrôler en extraction liquide-liquide, afin de lui donner une valeur maximale sans atteindre l'engorgement. Il est donc intéressant d'utiliser un signal à la fréquence de résonance des gouttes de phase dispersée.

V-3-2 - Action sur le coefficient de transfert

Les coefficients de transfert normés sont représentés pour les différents diamètres de gouttes en fonction de la fréquence de sollicitation à la figure 4. Toutes les courbes présentent un maximum à la valeur de la fréquence calculée selon LAMB et SCHROEDER, ce maximum se déplaçant vers les faibles fréquences quand le diamètre des gouttes augmente. C'est en effet, à cette fréquence, que nous observons une déformation maximale de la goutte. Il faut aussi noter que l'allure dissymétrique de la courbe s'accroît pour les grosses gouttes.

Néanmoins, le gain en transfert augmente quand la taille de la goutte diminue et ceci à toutes les fréquences étudiées, ce gain passant de un tiers pour les plus grosses gouttes à plus du double pour les plus petites.

Donc, lors de l'application d'un champ électrique pulsé, nous avons intérêt à travailler à une fréquence égale à la fréquence de résonance des gouttes; ce qui permet d'avoir une vitesse de chute des gouttes minimale et un gain de transfert maximal.

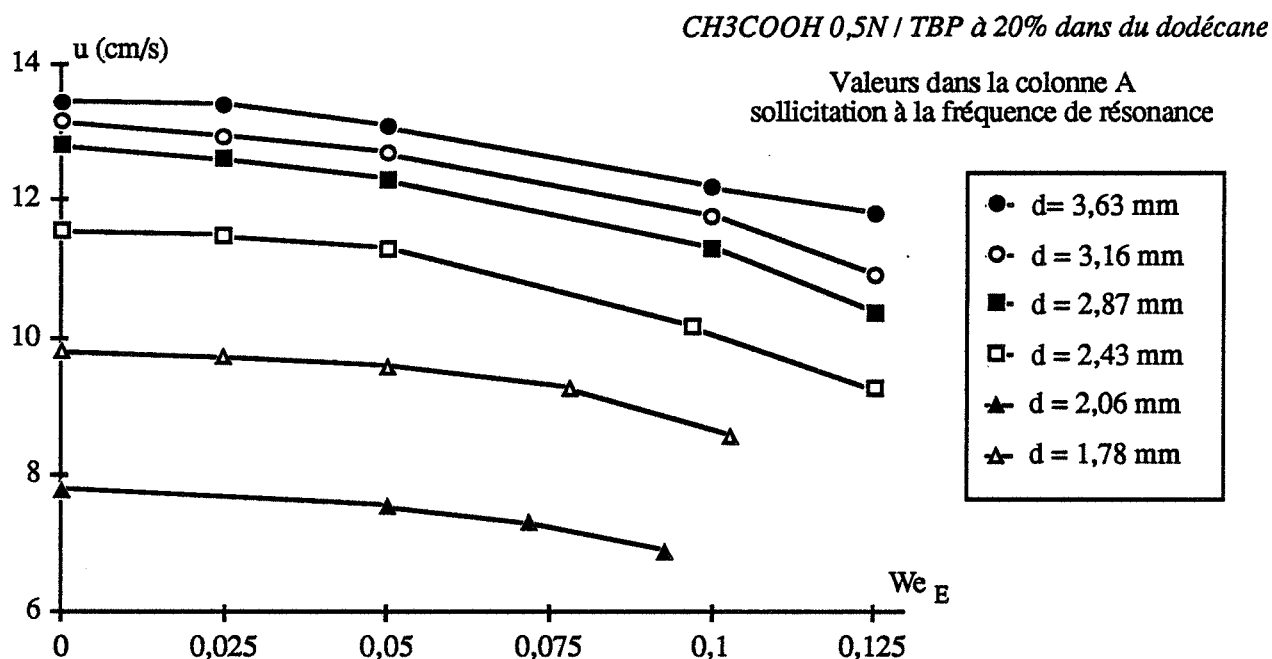


Figure 5 : Influence de la tension appliquée sur la vitesse de chute des gouttes

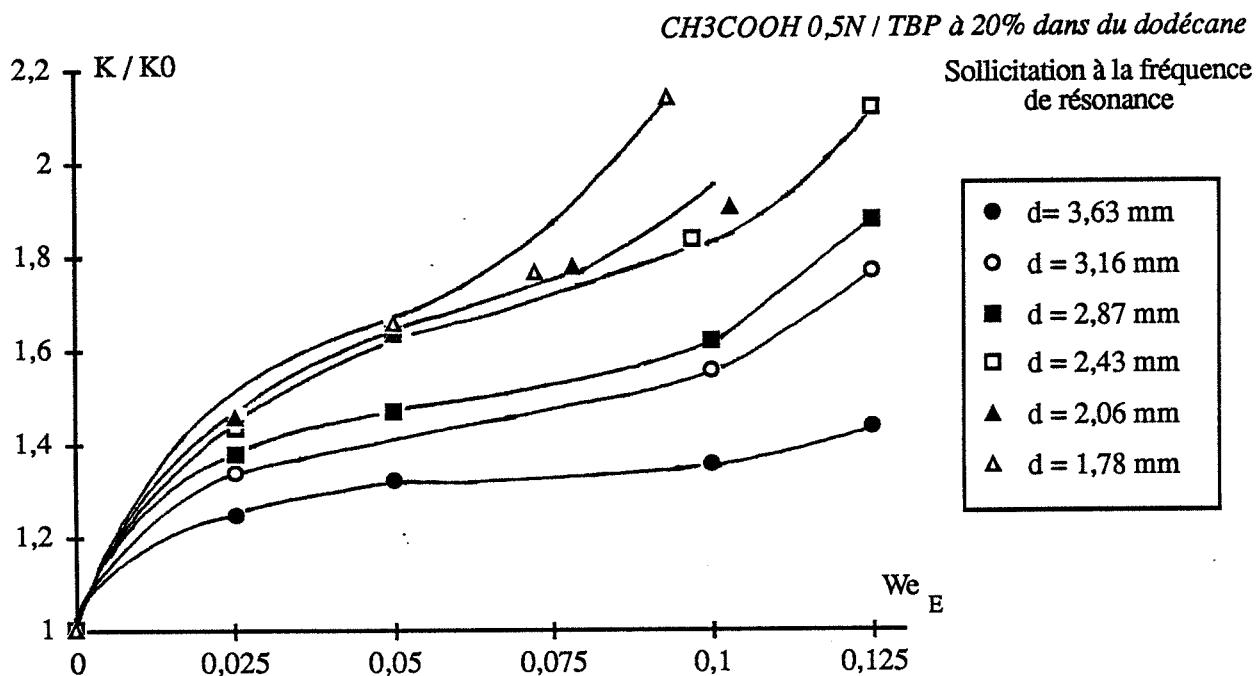


Figure 6 : Influence de la tension appliquée sur le coefficient de transfert

V-4 - Influence du champ électrique

Dans cette partie, nous fixons la fréquence de sollicitation du signal électrique à une valeur égale à la fréquence de résonance des gouttes, car nous avons vu que le transfert y est maximum.

V-4-1 - Action sur la vitesse de chute

Les vitesses de chute des gouttes dans la colonne A sont représentées en fonction du nombre de Weber électrostatique à la figure 5. Pour toutes les gouttes, la vitesse de chute diminue quand l'intensité du champ électrique augmente, par rapport aux valeurs obtenues hors tension. Néanmoins, cette diminution est plus importante pour les gouttes les plus petites que pour les plus grosses. Par exemple, pour $We_E = 0,10$, la diminution de vitesse de chute est de l'ordre de 15% pour des gouttes de 1,78 mm de diamètre, alors qu'elle n'est que d'environ 10% pour des gouttes d'un diamètre double.

Donc, à diamètre constant, *plus l'intensité du champ électrique est élevée, plus la vitesse de chute des gouttes est faible*; toutefois, cette vitesse atteint un palier pour les plus grosses gouttes. Ces résultats s'expliquent par le fait que les grosses gouttes sont naturellement voisines de l'instabilité, et que donc, leur vitesse de chute tend vers une valeur limite, alors que les petites gouttes, qui étaient rigides hors tension, deviennent oscillantes, tout en étant loin des valeurs limites.

V-4-2 - Action sur les coefficients de transfert

Ces coefficients de transfert normés sont représentés en fonction du nombre de Weber électrostatique pour les différents diamètres de gouttes à la figure 6. Le premier point est que l'application d'un champ électrique provoque une augmentation de transfert. Le second point est que le gain en transfert augmente quand le diamètre des gouttes diminue.

Néanmoins, pour les grosses gouttes, le gain varie peu avec l'intensité du champ électrique et est environ du tiers. Quand le diamètre des gouttes diminue, cette plage de faible sensibilité au champ se réduit, pour devenir quasi inexistante pour les plus petites gouttes. Ainsi, quand le nombre de Weber électrostatique double, le gain en transfert est doublé pour des gouttes de 1,78 mm de diamètre.

En résumé, pour augmenter le transfert des petites gouttes, on a intérêt à augmenter l'intensité du champ électrique, alors que dans le cas des plus grosses gouttes, une valeur faible du champ suffit pour atteindre un gain constant.

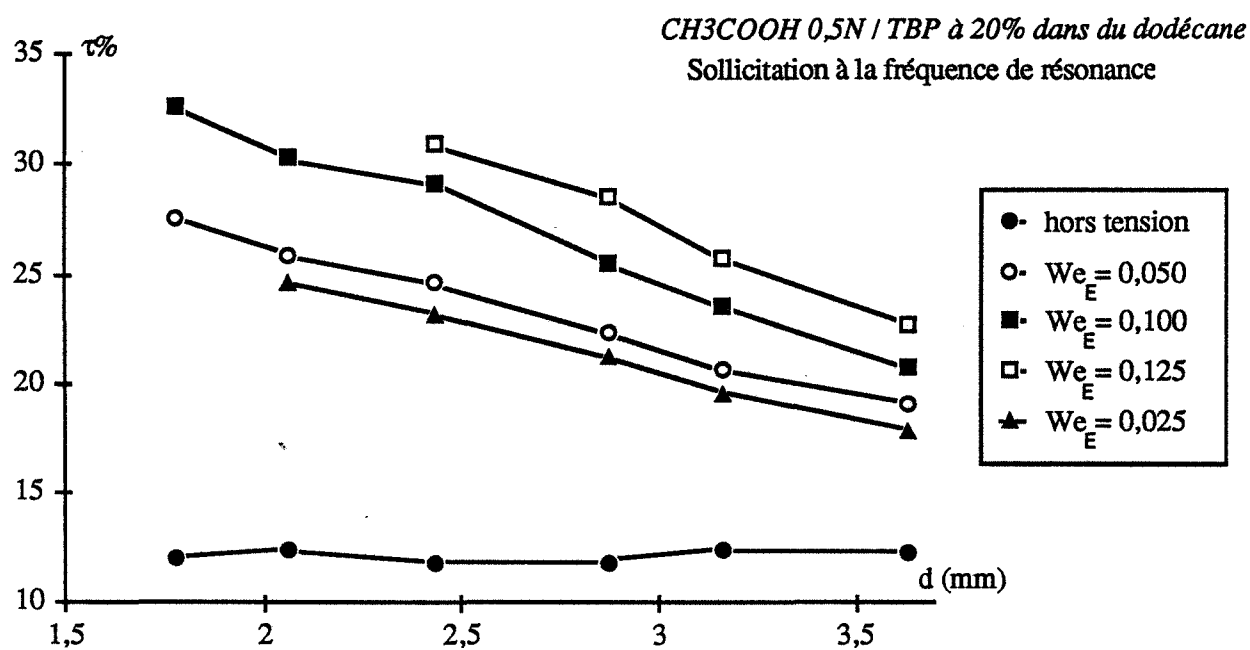


Figure 7 : Taux d'extraction en fonction du diamètre des gouttes pour différentes tensions

Certains auteurs [48] ont préféré représenter les résultats en fonction d'un nombre P appelé champ normalisé, défini ci-dessous, toutefois leurs conclusions sont analogues aux nôtres dans le cas d'un transfert de chaleur.

$$P = E \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon d_0}{2 \gamma} \right)^{1/2} = \left(\frac{We_E}{2} \right)^{1/2}$$

V-4-3 - Action sur le taux d'extraction

Le taux d'extraction est défini par la relation suivante:

$$\tau = \frac{c_1 - c_2}{c_2} \times 100$$

où c_1 est la concentration au pied de la colonne de 45 cm de hauteur utile et c_2 celle au pied de la colonne de 90 cm de hauteur utile.

Les différents taux d'extraction, ainsi calculés, sont donnés à l'annexe 9. La courbe reliant le taux d'extraction et le diamètre des gouttes pour différentes tensions est représentée à la figure 7.

Comme CHANCE [42], nous constatons que, hors tension, le taux d'extraction est indépendant du diamètre des gouttes; dans notre cas, il vaut environ 12%. L'effet positif de l'application d'un champ électrique est montré par l'augmentation de ce taux d'extraction. Dans tous les cas, il varie linéairement avec le diamètre des gouttes et il est plus important pour les petites gouttes que pour les grosses. Comme dans les paragraphes précédents, les meilleurs résultats sont obtenus à la fréquence de résonance et les petites gouttes sont les plus sensibles à l'intensité du champ.

En résumé, le taux d'extraction augmente quand on applique un champ électrique pulsé. Cette augmentation est maximale quand la fréquence du signal électrique est celle de l'oscillation naturelle de la goutte. Le taux d'extraction des petites gouttes est supérieur à celui des grosses gouttes, alors que ces taux ont des valeurs identiques hors tension.

V-4-4 - Conclusion

Quelque soit le paramètre étudié, l'application d'un champ électrique a un effet positif. Quelle que soit la taille des gouttes, les meilleurs résultats sont obtenus pour un signal électrique de fréquence égale à la fréquence naturelle de résonance des gouttes.

Pour les plus grosses gouttes, un champ électrique de faible intensité suffit pour atteindre un gain quasi-constant en transfert, voisin du tiers, alors que la vitesse de chute des

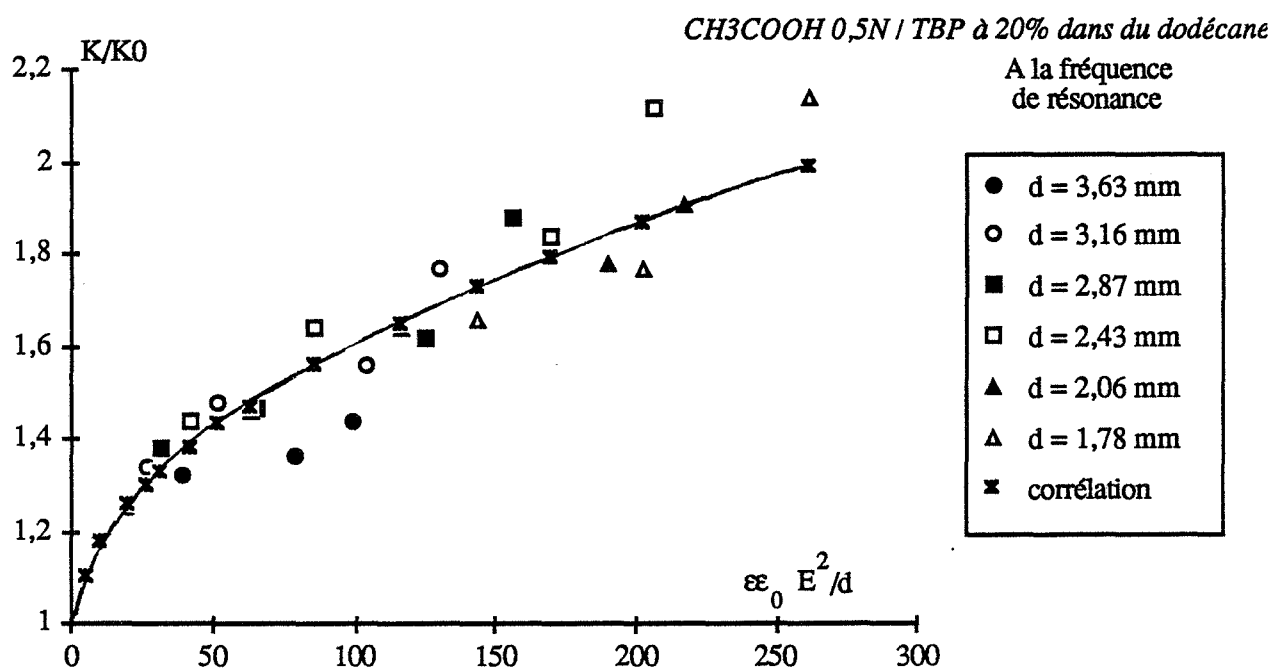


Figure 8 : Corrélation entre les différents paramètres

gouttes va diminuer quand l'intensité du champ augmente. La faible augmentation du transfert est dû à la proximité du domaine d'instabilité naturelle hors tension.

Pour les plus petites gouttes, plus l'intensité du champ électrique est élevée, plus la vitesse de chute des gouttes est faible et plus le gain en transfert est important, jusqu'à plus du double. Ces bons résultats sont dus à la mise en oscillation de gouttes rigides hors tension.

Ces deux paramètres - vitesse de chute et coefficient de transfert - sont d'une grande importance en extraction liquide-liquide, car ils permettent d'évaluer les performances des contacteurs.

V-5 - Recherche d'une corrélation

Comme nous le constatons à la figure 6, il n'existe pas de corrélation simple entre K/K_0 et We_E .

Néanmoins, KOWALSKI et al. [22] obtiennent une corrélation entre l'accroissement du coefficient de transfert et la turbulence, d'une part, et la dispersion, d'autre part, pour un contacteur électrostatique. Mais, l'application de leur formule à nos résultats expérimentaux donne une valeur constante égale à 1.

Néanmoins, nous allons nous inspirer de leur corrélation en cherchant une relation entre K / K_0 et $\epsilon_0 \epsilon E^2 / d$. Nous pouvons ainsi écrire:

$$\frac{K}{K_0} = 1 + 0,055 \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon E^2}{d} \right)^{0,52}$$

où $r = 0,9276$ et avec une précision de $\pm 13\%$ en moyenne.

Cette corrélation est représentée en trait plein à la figure 8. Elle permet de prévoir le gain en transfert en fonction de la taille des gouttes et du champ appliqué.

V-6 - Comparaison avec les résultats en cellule à interface plane

V-6-1 - Calcul du flux de soluté à l'interface en goutte

Dans le but d'utiliser les résultats en interface plane pour justifier la modification du transfert, nous allons calculer le flux d'acide acétique à travers l'interface.

Le flux d'un soluté de la phase 1 vers la phase 2 est donné par :

$$N = K \Delta c \quad \text{en } M \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$$

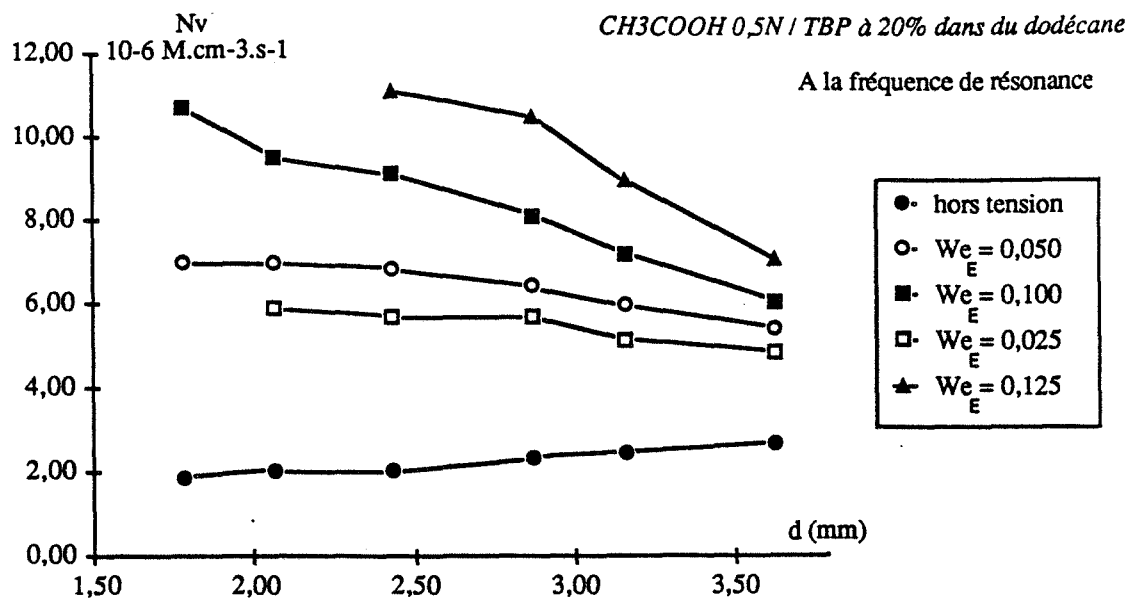


Figure 9 : Evolution du flux volumique en fonction de la tension appliquée

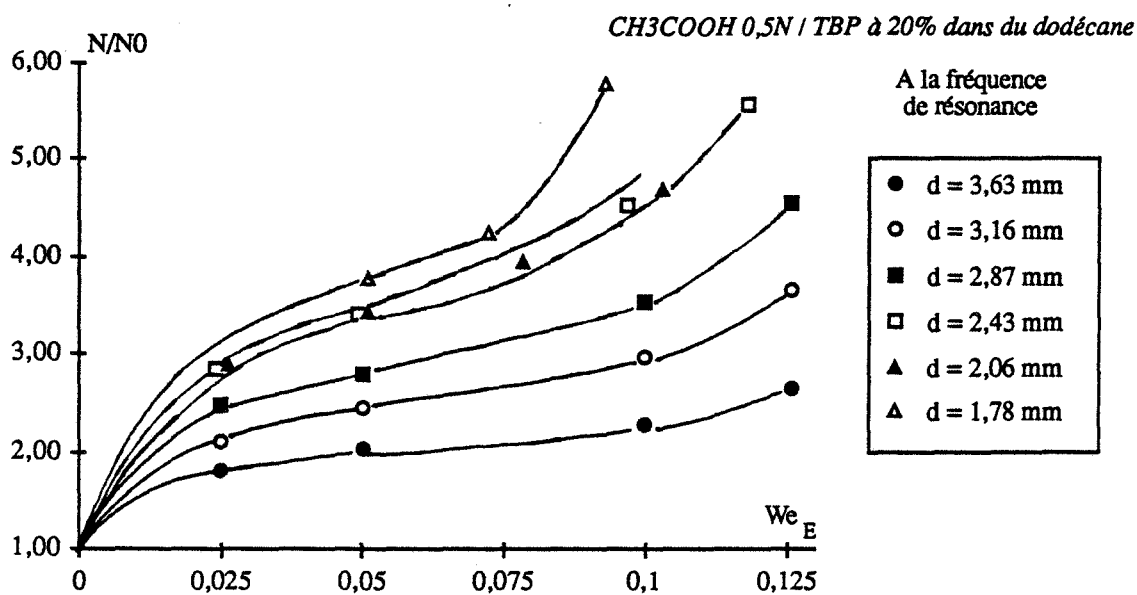


Figure 10 : Influence du champ électrique sur le flux normé

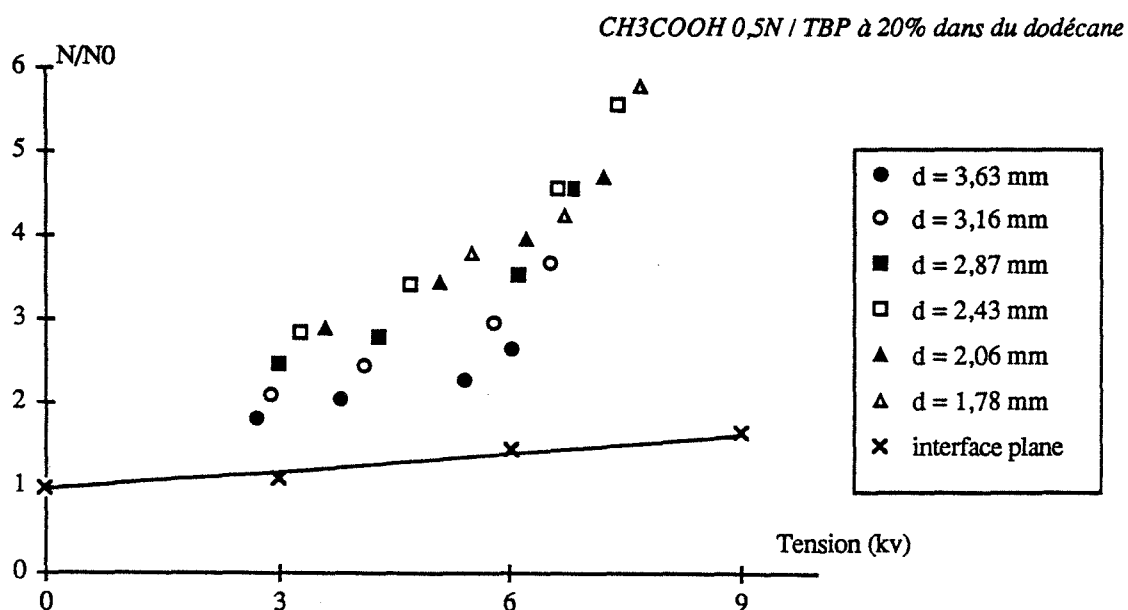


Figure 11 : Comparaison des résultats en terme de flux normé en cellule à interface plane et en goutte soumise à un champ de fréquence égale à la fréquence de résonance avec $We_E=0,1$

Ce flux est le nombre de moles de soluté qui traversent l'interface par unité de surface et de temps. Nous définissons une quantité analogue par unité de volume, en supposant que les gouttes sont sphériques, suivant :

$$N_v = N A / V \quad \text{en } M.cm^{-3}.s^{-1}$$

Ces flux nous permettent de tenir compte à la fois des variations de concentration et vitesse de chute, selon les conditions opératoires, ainsi que de comparer les résultats pour un volume de phase aqueuse donné. Les différents calculs permettant d'obtenir N et N_v sont récapitulés à l'annexe 9. Le flux volumique en fonction du diamètre des gouttes pour différentes tensions est représenté à la figure 9.

Hors tension, le flux varie linéairement avec le diamètre des gouttes et décroît quand la taille des gouttes diminue. Quand on applique un champ électrique, on constate une inversion : le flux volumique croît quand la taille des gouttes diminue. Cependant, aux faibles tensions, le flux varie peu quand le diamètre diminue. Alors que pour des tensions plus élevées, N_v augmente considérablement quand le diamètre diminue. Comme précédemment, les grosses gouttes sont moins sensibles au champ que les petites. Ainsi, si on représente les flux normés en fonction de la tension (Figure 10), on constate que le gain est nettement plus important pour les petites gouttes. Le flux est multiplié par à peu près 6 pour les plus petites gouttes, alors qu'il est seulement multiplié par environ 2 pour les plus grosses gouttes, pour We_E valant 0,10.

Donc, à volume identique de phase dispersée, il est plus intéressant de travailler avec de petites gouttes soumises à un champ pulsé d'intensité relativement élevée.

V-6-2 - Attribution du gain en transfert en goutte

Nous avons aussi étudié le transfert d'acide acétique en interface plane (Chapitre II). Le gain en transfert était alors uniquement dû au champ électrique appliqué. Par contre, pour les gouttes en circulation dans un autre liquide, deux facteurs interviennent pour accroître le transfert : le champ électrique et les oscillations qu'il provoque. Nous allons comparer les résultats obtenus en terme de flux, afin de déterminer si l'un de ces effets est prédominant ou s'ils ont une action équivalente.

Nous représentons les résultats en terme de flux normé en fonction de la tension appliquée à la figure 11; dans le cas des gouttes, la fréquence de sollicitation est égale à la fréquence de résonance des gouttes. Il faut cependant noter qu'il y a moins d'acide transféré en phase organique en goutte qu'en interface plane, ceci est dû à des conditions d'étude différentes (aire interfaciale, temps de contact). Par contre, la pression électrostatique provoque une déformation importante des gouttes pour des valeurs faibles de la tension. Nous remarquons que, quelle que soit la taille de la goutte, le gain est plus important qu'en interface plane, ce qui signifie que les turbulences, provoquées par les oscillations, sont responsables de cette amélioration du transfert. Cette augmentation est moins importante pour les plus grosses

d (mm)	E(v.cm-1)	% diminution de u	% augmentation de K	% augmentation de Nv
3,63	1082	10	36	127
3,16	1159	12	56	196
2,87	1217	13	62	253
2,43	1322	14	84	354
2,06	1436	14	91	369
1,79	1545	15	114	478

Tableau 1 : Modification du transfert et de la vitesse de chute en fonction de la tension

gouttes qui sont naturellement voisines du domaine d'instabilité, que pour les plus petites gouttes qui sont naturellement rigides. Cependant, pour les petites gouttes, ce gain croît et devient indépendant du diamètre quand la tension augmente.

Si on se place à une fréquence de sollicitation égale au double de la fréquence de résonance, le flux normé varie peu avec la taille des gouttes. Pour les plus faibles tensions (environ jusqu'à 4 kv), le gain est sensiblement identique en gouttes et en interface plane. Pour les tensions plus élevées, le gain est à nouveau plus important pour les gouttes, ce qui est vraisemblablement dû aux turbulences provoquées par une élongation des gouttes.

En résumé, l'amélioration du transfert d'acide acétique en gouttes oscillantes est principalement due aux turbulences provoquées par la déformation des gouttes soumises à un champ pulsé.

V-7 - Application des résultats à un contacteur électrostatique

Les contacteurs étudiés précédemment dans notre équipe [23, 93, 119] ont un fonctionnement différent. La tension appliquée est supérieure au potentiel d'éclatement des gouttes, ce qui provoque une augmentation de l'aire interfaciale en plus d'une agitation accrue. De plus, dans un contacteur, la proximité des gouttes modifie leur comportement (rupture et coalescence). Nous ne pouvons donc pas appliquer nos résultats à ce type de contacteur.

Toutes les conclusions précédentes nous ont permis de conclure que la seule fréquence intéressante est la fréquence naturelle de résonance des gouttes. Nous nous limiterons donc à cette valeur. Nous récapitulons, au tableau 1, les variations des paramètres importants en fonction du champ appliqué pour les différentes gouttes.

Dans un contacteur électrostatique, les conditions suivantes doivent être réunies :

- une rétention aussi importante que possible,
- un flux de soluté en phase continue aussi élevé que possible pour un débit d'alimentation donné
- un coût énergétique aussi réduit que possible.

Dans notre cas, une rétention importante signifie un temps de séjour élevé, c'est à dire une vitesse de chute faible. Cette condition est réalisée dès que We_E vaut 0,10 pour des gouttes de diamètre inférieur ou égal à 2,87 mm, avec une diminution de la vitesse d'environ 15%.

De même, le coefficient de transfert, le taux d'extraction ou le flux augmentent considérablement quand la taille des gouttes diminue et quand la tension augmente. Il est donc intéressant de travailler avec les plus petites gouttes possibles.

Pour un contacteur électrostatique, le coût énergétique est minimisé par l'utilisation d'une tension la plus basse possible. Or, à nombre de Weber électrostatique constant, plus la

goutte est petite, plus la tension appliquée est élevée. Nous pouvons comparer, dans le cas des trois plus petites gouttes qui ont la même diminution de vitesse de chute, le gain en transfert par rapport à la tension appliquée. Alors que le champ appliqué passe de 1300 à 1500 v.cm-1, le gain en transfert, par rapport à la valeur hors tension, augmente de 84 à 114%, ce qui est considérable. Il est donc intéressant d'appliquer une tension légèrement supérieure à des gouttes plus petites.

En conclusion, il est intéressant d'alimenter un contacteur électrostatique avec des petites gouttes et de les soumettre à un champ électrique pulsé d'intensité élevée, mais toutefois inférieure à la tension critique.

V-8 - Conclusion

Cette étude a permis de préciser l'effet d'oscillations forcées sur le transfert de matière, dans le cas de l'extraction de l'acide acétique. Nous n'avons obtenu des oscillations que pour des signaux électriques de fréquence égale à la fréquence de résonance naturelle des gouttes. Dans ce cas, le transfert est nettement amélioré, par rapport aux valeurs hors tension, et ceci d'autant plus que la goutte est petite. L'une des interprétations avancées pour expliquer la meilleure efficacité de transfert obtenue, s'appuie sur les effets de turbulence interfaciale.

Dans les contacteurs mis au point dans notre équipe, d'autres processus, en dehors de la déformation, interviennent de façon prédominante dans l'efficacité du contacteur. En particulier, les étapes de rupture et de coalescence, très fréquentes aux tensions utilisées dans ce type d'échangeur, provoquent un gain significatif. Nous avons, ici, mis en évidence que l'application d'un champ électrique plus faible, mais dont la fréquence est choisie en fonction de la fréquence de résonance naturelle des gouttes, permet d'obtenir un gain significatif.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons réalisé une étude de l'influence du champ électrique sur le transfert de matière en extraction liquide-liquide. Des interprétations ont pu être mises en évidence sur les mécanismes de transfert, en présence d'un champ électrique, en cellule à interface plane et en goutte oscillante.

Dans le cas de la cellule à interface plane, l'étude des phénomènes accompagnant l'application d'un champ électrique met en évidence l'existence de deux effets :

- un effet électrostatique (électromigration, orientation des molécules), dans ce cas, l'influence prépondérante est alors la polarité du champ.

- un effet électrohydrodynamique (modification de la tension interfaciale), le champ agit alors par son intensité en valeur absolue.

Selon le système considéré, l'un ou l'autre de ces deux effets ou les deux simultanément peuvent intervenir. Nous avons mis en évidence que les espèces transférées étaient majoritairement des molécules et non des ions. Nous avons montré que les variations de tension interfaciale qui peuvent se produire, sont proportionnelles au carré de la tension appliquée.

Dans le cas des gouttes soumises à des oscillations forcées, nous avons montré qu'elles n'oscillent réellement qu'à leur fréquence naturelle de résonance. Dans ce cas, le champ provoque une diminution de la vitesse de chute et une augmentation du coefficient de transfert. Ces paramètres sont d'autant plus modifiés que les gouttes sont petites et que l'intensité du champ est élevée. L'accroissement du flux de soluté à travers l'interface est principalement dû à l'augmentation des turbulences résultant de l'oscillation forcée des gouttes.

Des études de base pourront être poursuivies en cellule à interface plane (emploi d'autres systèmes de phases, déformation de l'interface sous champ alternatif) pour l'interprétation des mécanismes de transfert, mais ne seront jamais transposables aux contacteurs électrostatiques.

Par contre, le dispositif d'étude des gouttes oscillantes peut être utilisé directement sur les contacteurs existants comme paramètre de contrôle supplémentaire (vitesse de chute, oscillation de petites gouttes, application de champs normaux)

NOTATIONS UTILISEES

a	rayon d'une molécule	m
a	petit axe de l'ellipse	m
A	aire de la goutte	m ²
b	grand axe de l'ellipse	m
c _A	concentration du composé A	M.l ⁻¹
c ₀ , c	concentration initiale, à l'infini	M.l ⁻¹
c _e , c _s	concentration en entrée, en sortie	M.l ⁻¹
C	capacité d'un condensateur	F
C _d	coefficient de frottement	
CD	coefficient de traînée	
d	diamètre de la goutte	m
d _e	diamètre sphérique équivalent de la goutte	m
d _l	diamètre limite à partir duquel on est dans le régime d'Eotvos	m
d _{trans}	diamètre à partir duquel les oscillations apparaissent	m
D	diamètre du capillaire	m
D _e	flux de densité électrique	C.m ⁻²
D	coefficient de diffusion moléculaire	m ² .s ⁻¹
e	épaisseur du condensateur	m
E	champ électrique appliqué	v.m ⁻¹
E ₀	champ électrique uniforme	v.m ⁻¹
E _M	efficacité de Murphree	%
f	fréquence du signal électrique	Hz
f ₀	fréquence propre de la goutte	Hz
f _r	fréquence de résonance de la goutte	Hz
f/f ₀	correction de Harkins	
F	force pour extraire un anneau d'une interface	Pa
F _e	force électrique	Pa
F	constante de Faraday	96 500 C.M ⁻¹
g	accélération de la pesanteur	9,81 m.s ⁻²
h	déplacement vertical de l'interface	m
h _i	distance entre l'électrode et l'interface	m
HEPT	hauteur équivalente d'un plateau théorique	m
i	intensité du courant	A
j	densité de courant	A.m ⁻²
k	constante de Boltzman	1,38.10 ⁻²³ J.K ⁻¹
k _s	écart à la sphéricité	
k _A	coefficient partiel de transfert du composé A	m.s ⁻¹
k _r	constante de vitesse de la réaction chimique	m.s ⁻¹
K	rapport des permittivités	ε _c /ε _d
K _A	coefficient global de transfert du composé A	m.s ⁻¹
L	distance entre les électrodes	m

m	masse de la goutte	g
m	coefficient de partage	
Ma	nombre de Marangoni	
n	ordre de la réaction chimique	
n _i	nombre de moles du constituant i	
N _A	flux du composé A	M.cm ⁻² .s ⁻¹
N _V	flux par unité de volume	M.cm ⁻³ .s ⁻¹
p	champ électrique normalisé	
P	paramètre physique	
Pe	nombre de Peclet	
P _e , P _s	pression électrostatique, superficielle	Pa
q	charge électrique	C
Q ₀ , Q _A	débit de phase organique, de phase aqueuse	m ³ .s ⁻¹
r	rayon de la goutte	m
r ₀	rayon de la sphère équivalente	m
R	rapport des conductivités	λ _d /λ _c
R ₁ , R ₂	rayons de courbure	m
Re	nombre de Reynolds	
Re'	nombre de Reynolds pour des gouttes oscillantes	
Re _E	nombre de Reynolds électrique	
s	aire interfaciale par unité de volume	m ⁻¹
S	surface de mouillage	m ²
S	aire interfaciale	m ²
Sc	nombre de Schmidt	
t	temps	s
T	température	°K
u ₀ , u	vitesse de chute de la goutte hors et sous tension	m.s ⁻¹
u _i	mobilité de l'espèce i	M.m ² .s ⁻¹ .J ⁻¹
U	vitesse interfaciale engendrée par le champ	m.s ⁻¹
v ₀ , v	volume de la goutte hors et sous tension	m ³
V	volume de phase en contact	m ³
V _e	tension entre les électrodes	v
V _c	potentiel critique de la goutte	v
V _s	potentiel d'instabilité en interface plane	v
V _{min}	potentiel nécessaire pour l'éjection d'une goutte	v
We	nombre de Weber	
We _E	nombre de Weber électrostatique	
X	rapport des viscosités	η _d /η _c
z _i	valence de l'espèce i	

Indices ou exposants

1, c	phase continue isolante
2, d	phase dispersée conductrice
i	valeur à l'interface
*	valeur à l'équilibre

Lettres grecques

α	taux d'amortissement	
γ_0, γ	tension interfaciale hors et sous tension	N.m^{-1}
γ_d	diminution apparente de la tension interfaciale	N.m^{-1}
γ_s	tension superficielle	N.m^{-1}
ϵ_0	permittivité du vide	$0,885.10^{-11} \text{ F.m}^{-1}$
ϵ_i	permittivité relative du liquide i	
η	viscosité dynamique	Pa
θ	température	°K
λ	conductivité électrique	$\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$
Λ	rapport des débits	
μ_0	moment dipolaire	C.m
μ_i	potentiel chimique de l'espèce i	J.M^{-1}
ν	coefficient stoechiométrique	
ν	viscosité cinématique	St
ρ	masse volumique	g.m^{-3}
ρ_r	résistivité de la phase organique	$\Omega.\text{m}$
σ	densité surfacique de charge	C.m^{-2}
τ	temps de relaxation mécanique	s
τ	taux d'extraction	%
ω	fréquence angulaire d'oscillation	rad.s^{-1}
ω_0	fréquence propre d'oscillation	rad.s^{-1}

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **THORNTON (J.D.), PORTER (J.E.).** - Electrically augmented heat and mass transfer. **I. Chem. E. Symp. Series**, 1971, n° 37, p. 3.33-3.38.
- [2] **Lord RAYLEIGH.** - On the capillary phenomena of jets. **Phil. Mag.**, 1879, v. 24, p. 71-97.
- [3] **HENDRICKS (C.D.), CARLSON (R.S.), HOGAN (J.H.), SCHNEIDER (J.H.).** - **AIAA J.**, 1964, v. 2, n° 4, p. 733.
- [4] **BAILES (P.J.), KALBASI (M.).** - Charge Measurement and leakage for single droplets in a liquid-liquid system. **J. of Electrostatics**, 1981, v. 10, p. 81-88.
- [5] **OGATA (S.), KAWASHIMA (T.), NAKAYA (O.), SHINOHARA (H.).** - **J. Chem. Eng. Jpn**, 1976, v. 9, n° 6, p. 440.
- [6] **TAKAMATSU (T.), HASHIMOTO (Y.), YAMAGUCHI (M.), KATAYAMA (T.).** - Theoretical and experimental studies of charged drop formation in a uniform electric field. **J. Chem. Eng. Jpn**, 1983, v. 14, n° 3, p. 178-182.
- [7] **VU (N.), CARLSON (T.E.).** - Electric field effects on drop size and terminal velocity in liquid-liquid systems. **AIChE J.**, 1986, v. 432, n° 10, p. 1739-1742.
- [8] **JOFFRE (G.), PRUNET-FOCH (B.), BERTHOMME (S.), CLOUPEAU (M.).** - Deformation of liquid menisci under the action of an electric field. **J. of Electrostatics**, 1982, v. 13, p. 151-165.
- [9] **HU (S.), KINTNER (R.C.).** - The fall of single liquid drops through water. **AIChE J.**, 1955, v. 1, n° 1, p. 42-48.
- [10] **O'KONSKI (C.T.), GUNTHER (R.L.).** - Verification of the free energy equation for electrically polarized droplets. **J. Colloid. Sci.**, 1955, v. 10, p. 563-570.
- [11] **O'KONSKI (C.T.), HARRIS (F.E.).** - **J. Phys. Chem.**, 1957, v. 61, p. 1172.
- [12] **PANCHENKOV (G.M.), TSABEK (L.K.).** - **Russ. J. Phys. Chem.**, 1968, v. 42, n° 9, p. 1215.
- [13] **TSABEK (L.K.), PANCHENKOV (G.M.), PAPKO (V.V.).** - Theoretical basis of operation of equipment for electrical dehydration and electrical desalting of oil emulsions. **8ème congrès mondial du pétrole, Moscou, 1971.** -Special paper n° 7.
- [14] **JOFFRE (G.H.).** - Calcul par une méthode variationnelle de la forme de ménisques électrisés. **J. Mécan. théo. Appl.**, 1984, v. 3, n° 4, p. 545-562.
- [15] **SHERWOOD (J.D.).** - Break up of fluid droplets in electric and magnetic fields. **Etudes et Fabrications Dowell Schlumberger**, 1985, 29 p.
- [16] **ZELENY (J.).** - On the conditions of instability of electrified drops, with applications to the electrical discharge from liquid points. **Proc. Cambridge Phil. Soc.**, 1915, v. 18, p. 71-83.
- [17] **ZELENY (J.).** - Instability of electrified liquid surfaces. **Physical Review**, 1917, v. 10, n° 1, p. 1-6.
- [18] **ALLAN (R.S.), MASON (S.G.).** - Particle motions in sheared suspensions. **J. Colloid Sci.**, 1962, v. 17, p. 383-408.

- [19] **TAYLOR (G.I.).** - Instability of jets, threads, and sheets of viscous fluid. **Proc. Roy. Soc. Lond.**, 1964, v.A 313, p. 382-387.
- [20] **Sir TAYLOR (G.).** - Electrically driven jets. **Proc. Roy. Soc. Lond.**, 1969, v.A 313, p. 453-475.
- [21] **BRAZIER-SMITH (P.R.).** - Stability and shape of isolated and pairs of water drops in an electric field. **Phys. Fluids**, 1971, v. 14, n° 1, p. 1-6.
- [22] **KOWALSKI (W.), ZIOLKOWSKI (Z.).** - Influence d'un champ électrique sur la vitesse de transfert de masse pendant l'extraction. **Inz. Chim.**, 1978, v. 8, n° 4, p. 865-877.
- [23] **MARTIN (L.).** - Etude d'un contacteur électrostatique pour l'extraction liquide-liquide. Thèse de Docteur Ingénieur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1984, 120 p.
- [24] **OGATA (S.), SHINOHARA (H.).** - Specific charge and size of droplets electrohydrodynamically produced. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*, 1978, v. 38, n° 2, p. 143-152.
- [25] **SRIVASTAVA (B.C.), PANDYA (T.P.).** - Stability of spheroidal drops in homogeneous electrical fields. **J. Colloid Inter. Sci.**, 1981, v. 83, n° 1, p. 35-40.
- [26] **TORZA (S.), COX (R.G.), MASON (S.G.).** - Electrohydrodynamic deformation and burst of liquid drops. **Phil. Trans. R. Soc. Lond.**, 1971, v. A 269, p. 295-319.
- [27] **Sir TAYLOR (G.).** - Studies in electrohydrodynamics. **Proc. Roy. Soc. Lond.**, 1966, v. A 291, p. 159-166.
- [28] **MELCHER (J.R.), TAYLOR (G.I.).** - Electrohydrodynamics : a review of the role of interfacial shear stresses. **Ann. Rev. Fluid. Mech.**, 1969, v. 1, p. 111-146.
- [29] **MORRISON (F.A.).** - Transient heat and mass transfer to a drop in an electric field. **J. Heat Transfer**, 1977, v. 99, p. 269-273.
- [30] **GRIFFITHS (S.K.), MORRISON (F.A.).** - Low Peclet number heat and mass transfer from a drop in an electric field. **Trans. of ASME**, 1979, v. 101, p. 484-488.
- [31] **GRIFFITHS (S.K.), MORRISON (F.A.).** - **Intern. J. Heat Mass Transfer**, 1983, v. 26, n° 5, p. 717.
- [32] **GRIFFITHS (S.K.), MORRISON (F.A.).** - The fluid motion and transport in and about an assemblage of drops in an electric field. **J. Colloid Inter. Sci.**, 1983, v. 94, n°2, p. 514-523.
- [33] **TREYBAL (R.E.).** - Mass transfer operations. - New-York : Mac Graw-Hill Book Company, 1968, 717 pp.
- [34] **CHANG (L.S.), CARLESON (J.E.), BERG (J.C.).** - Heat and mass transfer to a translating drop in an electric field. **Int. J. Heat Mass Transfer**, 1982, v. 25, n° 7, p. 1023-1030.
- [35] **TAKAMATSU (T.), YAMAGUCHI (M.), KATAYAMA (T.).** - Terminal velocity of single charged drops through dielectric liquid in a uniform electric field. **J. Chem. Eng. Jpn**, 1983, v. 16, n° 4, p. 324-326.

- [36] **CHANG (L.S.), BERG (J.C.).** - Electroconvective enhancement of mass or heat exchange between a drop or bubble and surroundings in the presence of an interfacial tension gradient. *AIChE J.*, v. 31, n° 1, p. 149-151.
- [37] **OGATA (S.), TAN (K.), NISHIJIHA (K.), CHANG (J.).** - Development of improved bubble disruption and dispersion technique by an applied electric field method. *AIChE J.*, 1985, v. 3, n° 1, p. 62-69.
- [38] **YAMAGUCHI (M.), WATANABE (S.), KATAYAMA (T.).** - Experimental studies on mass transfer rate around single oscillating drops in liquid-liquid systems. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1975, v. 8, n° 5, p. 415-417.
- [39] **SCOTT (T.C.).** - Modeling of flow fields in oscillating droplets. *Chem. Sep., Dev. Sol. Pap. Int. Conf., Sep. Sci. Technol.*, 1986, v. 1, p. 313-331.
- [40] **ELZINGA (E.R.), BANCHERO (J.T.).** - Some observations on the mechanics of drops on liquid-liquid systems. *AIChE J.*, 1961, v. 7, n° 3, p. 394-399.
- [41] **KAJI (N.), MORI (Y.N.), KUTANI (Y.).** - Brevet, Japon, n° 56-33656, 1980.
- [42] **CHANCE (A.).** - Etude de transfert de matière sur goutte rigide ou sur goutte vibrante. Effet d'un champ électrique. D.E.A. : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1982, 23 p.
- [43] **LAMB (H.).** - *Hydrodynamics* - Cambridge Univ. Press, 6th Ed., 1945.
- [44] **SCHROEDER (R.R.), KINTNER (R.C.).** - Oscillations of drops falling in a liquid field. *AIChE J.*, 1965, v. 11, n° 1, p. 5-8.
- [45] **STEWART (G.), THORNTON (J.D.).** - Charge and velocity characteristics of electrically charged droplets. *J. Chem. E. Symp. Series*, 167, n° 26, p. 29-42.
- [46] **THORNTON (J.D.).** - The applications of electrical energy to chemical and physical rate processes. *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 1968, v. 18, p. 197-218.
- [47] **BAILES (P.J.), THORNTON (J.D.).** - Electrically augmented liquid-liquid extraction in a two-component system. *Proc. Intern. Solvent Ext. Conf.*, I : 1971, v. I, p. 1431-1439 ; II : 1974, v. II, p. 1011-1024.
- [48] **KAJI (N.), MORI (Y.H.), TOCHITANI (T.), KOMOTORI (K.).** - Augmentation of direct-contact heat transfert to drops with an intermittent electric field. *Trans. ASME*, 1980, v. 102, p. 32-37.
- [49] **THORNTON (J.D.).** - Electrically enhanced liquid-liquid extraction. *Birmingham Univ. Chem. Eng.*, 1976, v. 27, n° 1, p. 6-13.
- [50] **SAMPLE (S.B.), RAGHUPATHY (B.), HENDRICKS (C.D.).** - Quiescent distortion and resonant oscillation of liquid drop in an electric field. *Int. J. Eng. Sci.*, 1970, v. 8, p. 97-109.
- [51] **SAWISTOWSKI (H.).** - Influence of mass-transfer-induced Marangoni effects on magnitude of interfacial area and equipment performance in mass transfer operations. *Chemie-Ing.Techn.*, 1973, v. 45, n° 18, p. 1114-1117.
- [52] **CARLESON T.E.), BERG (J.C.).** - Marangoni and electric field effects upon mass transfer to translating drops. *Chem. Eng. Commun.*, 1984, v. 25, p. 117-131.
- [53] **IYER (P.V.R.), SAWISTOWSKI (H.).** - Effect of electric field on mass transfer across a plane interface. *Proc. Ind. Solvent Extr. Conf.*, 1974, v. 2, p. 1029-1047.

- [54] **REVZIN (I.S.).** - The influence of a varying electrostatic field on the surface tension of liquids. 1975, UDC 537.83 : 533.61, p. 55-58.
- [55] **SATO (M.), SAKAI (T.).** - Reduction of liquid surface tension under electrostatic field. **Kagaku Kogaku Rambunsku**, 1976, v. 2, n° 3, p. 317-318.
- [56] **HANAI (T.), ISHIKAWA (A.), KOIZUMI (N.).** - Systematic analysis to determine the dielectric phase parameters from dielectric relaxations caused by diphasic structure of dispersion systems. **Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.**, 1977, v. 55, n° 4, p. 376-393.
- [57] **FOMBARLET (C.).** - Etude des effets du champ électrique sur les transferts interfaciaux et dans une colonne à extraction liquide-liquide. Thèse Docteur Ingénieur : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1984, 141 p.
- [58] **HOLLAND (B.O.).** - Dielectrophoretic process for liquid-liquid mixing. **ISEC Funda.**, 1966, v. 5, n° 5, p. 204-207.
- [59] **KALBASI (H.).** - Extraction of uranium with TBP in an electrostatic apparatus. Thesis: Doctor of Philosophy : School of Chemical Engineering - University of Bradford, 1980, 264 p.
- [60] **BAILES (P.J.), LARKAI (S.K.).** - Liquid phase separation in pulsed D.C. fields. **Trans. I. Chem. E.**, 1982, v. 60, p. 115-121.
- [61] **BAILES (P.J.), LARKAI (S.K.).** - The application of electric fields to phase separation in solvent extraction system. **AIChE Symp. Series**, 1983, v. 80, n° 238, p. 170-177.
- [62] **BAILES (P.J.), LARKAI (S.K.L.).** - Polarization effects in liquid phase separation by pulsed electric field. **J. Chem. E. Symp. Series**, 1984, n° 94, p. 235-245.
- [63] **BAILES (P.J.), DOWLING (P.D.).** - The production of pulsed E.H.T. voltages for electrostatic coalescence. **J. Electrostatics**, 1985, v. 17, n° 3, p. 321-328.
- [64] **WHAM (R.M.), SCOTT (T.C.), BYERS (C.H.).** - Mass transfer enhancement in solvent extraction using electric field. **Oak Ridge National Laboratory Review**, 1986, n° 3, p. 170-171.
- [65] **BAILES (P.J.).** - Solvent extraction in an electrostatic field. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, 1981, v. 20, n° 3, p. 564-570.
- [66] **TSUKADA (T.), SATO (M.), IMAISHI (N.), HOZAWA (M.), FUJINAWA (K.).** - Static drop deformation in an electrostatic field. **J. Chem. Eng. Jpn.**, 1986, v. 19, n° 6, p. 537-542.
- [67] **FELICI (N.J.).** - D.C. Conduction in liquid dielectrics. **Direct Current**, 1971, v. 2, n° 4, p. 147-165.
- [68] **POISSON (G.).** - Dispersion électrostatique dans un liquide. Amélioration des transferts liquide-liquide. Thèse : Docteur Ingénieur : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1980, 132 p.
- [69] **EGBUNA (D.O.).** - Mass transfer and hydrodynamic studies of electrically charged droplets in liquid-liquid systems. Thesis : Doctor of Philosophy. Dep. of Chemical Engineering - University of New Castle upon Tyne, 1972, 133 p.

- [70] **YAMABUCHI (M.), TAKAMATSUI (T.), YOSHIDA (F.), KATAYAMA (T.).** - An experimental study of mass transfer rate in the dispersed phase for single charged drops in a dielectric liquid under a uniform electric field. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1985, v. 18, n° 4, p. 325-330.
- [71] **BAILES (P.J.), WADE (I.).** - Extraction of copper by hydroxyoximes in an electric field. *Proc. Intern. Solvent Ext. Conf.*, 1980, v. I, p. 196.
- [72] **LORRAIN (C.).** - Extraction liquide-liquide - *Techniques de l'Ingénieur*, 1984, J 2755 à 2758.
- [73] **HANSON (C.).** - Recent advances in liquid-liquid extraction. - Oxford, Pergamon Press, 1971, 583 p.
- [74] **KAMEN (A.).** - Transfert de masse avec réaction chimique entre phases liquides : mécanisme de l'extraction du cuivre (II) par la LIX 65N. Thèse : Docteur Ingénieur : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1983, 197 p.
- [75] **MELCHER (G.I.), SMITH (C.V.).** - Electrohydrodynamic charge relaxation and interfacial perpendicular field instability. *Phys. Fluids*, 1969, v. 12, n° 4, p. 778-790.
- [76] **TERESAWA (H.), MORI (Y.H.), KOMOTORI (K.).** - Instability of horizontal fluid interface in a perpendicular electric field : observational study. *Chem. Eng. Sci.*, 1983, v. 38, n° 4, p. 567-573.
- [77] **TAYLOR (G.I.), Mc EWAN (A.D.).** - The instability of horizontal fluid interface in a vertical electric field. *J. Fluid Mech.*, 1965, v. 22, p. 1-15.
- [78] **CHANDRASEKHARAN (K.), PADMANABHAN (K.), MOHAN (V.).** - Effect of surimposed electrical field on transfer processes. **5th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, Prague, August 25-29, 1975.** - Paper n° E1.21.
- [79] **MOHAN (V.), PADMANABHAN (K.), CHANDRASEKHARAN (K.).** - Marangoni effects under electric field fields. *Adv. Space. Res.*, 1983, v. 3, n° 5, p. 177-180.
- [80] **RODRIQUEZ (R.), ANTONIEWICZ (P.R.).** -Effect of an electric field on an interfacial profile. *Chem. Phys. Letters*, 1979, v. 66, n° 2, p. 400-402.
- [81] **HOBURG (J.F.), MELCHER (J.R.).** - Internal electrohydrodynamic instability and mixing of fluids with orthogonal field and conductivity gradients. *J. Fluid Mech.*, 1976, v. 73, p. 333-351.
- [82] **ASAI (S.), HATANAKA (J.), UEKAWA (Y.).** - Liquid-liquid mass transfer in an agitated vessel with a flat interface. *J. Chem. Eng. Jpn*, 1983, v. 16, n° 6, p. 463-469.
- [83] **CROPPER (W.P.), SEELIG (H.).** - Mixing with an electrostatic field. *ISEC Funda.*, 1962, v. 1, n° 1, p. 48-52.
- [84] **AUSTIN (L.J.), BANCZYK (L.), SAWISTOWSKI (H.).** - Effect of electric field on mass transfer across a plane interface. *Chem. Eng. Sci.*, 1971, v. 26, p. 2120-2121.
- [85] **BANCZYK (L.).** - Effect of electric field on mass transfer in binary liquid-liquid systems. *Inzh. Chem.*, 1975, v. 3, p. 469-482.
- [86] **LEWIS (J.B.).** - The mecanism of mass transfer of solutes across liquid-liquid interfaces. *Chem. Eng. Sci.*, I : 1954, v. 3, p. 248-278; II : 1958, v. 8, p. 295-308.

- [87] **THORNTON (J.B.), BROWN (B.A.).** - Liquid-liquid extraction process. Brevet, United Kingdom, n° 1 205 362, 1970.
- [88] **AGAIEV (A.A.), ABDOULLAIEV (R.Kh.), KOURBALANIEV (T.G.).** - Contacteur électrique pour l'extraction des systèmes liquide-liquide. *Izv. V.U.Z., Neft i Gaz*, 1969, v. 3, p. 53-61.
- [89] **KOWALSKI (W.), ZIOLKOWSKI (Z.).** - Intensification des transferts de masse dans les colonnes d'extraction à l'aide d'un champ électrique. *Inzh. Chem.*, 1979, v. 9, n° 1, p. 119-128.
- [90] **KOWALSKI (W.), ZIOLKOWSKI (Z.).** - Increase of mass transfer in extraction column by mean of an electric field. *Inter. Chem. Eng.*, 1981, v. 21, n° 2, p. 323-327.
- [91] **FOMBARLET (C.), LANCELOT (F.), MARTIN (L.), VIGNET (P.).** - Electrical field contactor for solvent extraction. *Sepa. Sci. Techn.*, 1983, v. 18, n° 14-15, p.1455-1471.
- [92] **MARTIN (L.), VIGNET (P.), FOMBARLET (C.), LANCELOT (F.).** - Dispositif de mise en contact de deux fluides immiscibles. Brevet, France, n° 84 122 43, 1984.
- [93] **FOMBARLET (C.), LANCELOT (F.).** - Colonne d'extraction liquide-liquide sous champ électrique. - Saint-Etienne : Ecole Nationale Supérieure des Mines, 1985, Action concertée MRT n° 82F.0836.
- [94] **LIEVENSPIEL (O.).** - Chemical Reaction Engineering. - New York : John Wiley and Sons, 1979, 577p.
- [95] **VILLERMAUX (J.).** - Génie de la réaction chimique. - Technique et documentation : Lavoisier, 1982, 394p.
- [96] **AUDINOS (R.).** - Méthodes et techniques de séparation par l'électricité en milieu condensé fluide. *Inf. Chimie*, 1978, n° 182, p. 201-203.
- [97] **YAGODIN (G.A.), TARASOV (V.V.).** - Interfacial phenomena in liquid-liquid extraction. *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1984, v. 2, n° 2, p. 139-178.
- [98] **TRAMBOUZE (P.), Van LANDEGHEM (H.), WAUQUIER (J.P.).** - Les réacteurs chimiques. - 1984.
- [99] **AUSTIN (L.J.), SAWISTOWSKI (H.).** - Mass transfer in a liquid-liquid stirred cell. *I. Chem. E. Symp. Series*, 1967, n° 26, p. 3-12.
- [100] **OLANDER (D.R.).** - A hydrodynamic model of mass transfer in a stirred vessel extractor. *Chem. Eng. Sci.*, 1963, v. 18, p. 1213-132.
- [101] **COULSON (J.M.), RICHARDSON (J.F.).** - Momentum, heat and mass transfer. *Chemical Engineering*, v. 1. - London : Pergamon Press, 1970, p. 233-301.
- [102] **FLETT (D.S), OKUHARA (D.N.), SPINK (D.R.).** - Solvent extraction of copper by hydroxyoximes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, v. 35, p. 2471-2487.
- [103] **ROD (V.).** - Kinetics of metal extraction by chelate formation. *Chem. Eng. J.*, 1980, v. 20, p. 131-137.
- [104] **WHEWELL (R.J.), HUGHES (M.A.), HANSON (C.).** - Aspects of the kinetics and mechanism of the extraction of copper with hydroxyoximes. *CIM, Int. Solv. Extr. Conf.*, 1977, v. 21, p. 185-192.

- [105] **FLEMING (C.A.)**. - The kinetics and mechanism of solvent extraction of copper by LIX 64N and KELEX 100. - National Institute for Metallurgy, Johannesburg, 1976, Report n° 1793, 32 p.
- [106] **ROBINSON (R.A.), STOKES (R.H.)**. - Electrolyte solutions. - London : Butterworths, 1968, 571p.
- [107] **KOJIMA (T.), MIYAUCHI (T.)**. - Extraction kinetics of copper - LIX 65N system. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1981, v.20, n°1, p.14-25.
- [108] **LEVEQUE (J.), HELGORSKY (J.)**. - Terres Rares. - Techniques de l'ingénieur, J 6020-2353.
- [109] **SHAH (D.J.), TIWARI (K.K.)**. - Recovery of acetic acid from dilute aqueous streams using liquid-liquid extraction with tri-n-butyl phosphate as solvent. *J. Sepa. Proc. Technol.*, 1981, v. 2, n° 4, p.1-6.
- [110] **ALLOCK (K.), GRIMLEY (S.C.), HEALY (T.V.), KENNEDY (J.), Mc KAY (H.A.C.)**. - The extraction of nitrates by TBP. *Trans. Farad. Soc.*, 1956, v. 52, p. 39.
- [111] **WARDELL (J.M.), KING (C.J.)**. - Solvent equilibria for extraction of carboxylic acids from water. *J. Chem. Eng. Data*, 1978, v. 23, n° 2, p.144-148.
- [112] **SAGERT (N.H.), QUINN (M.J.), DIXON (R.S.)**. - The transfert of alkanolic acids from dodecane to water. *Can. J. Chem.*, 1981, v. 59, p. 1060-1100.
- [113] **KIKINDAI (T.), MOREL (J.)**. - Aspects hydrodynamiques d'une cellule de transfert de masse à agitation des deux phases. - Commissariat à l'Energie Atomique, Fontenay-aux-Roses, 1969, Rapport CEA-R-3718, 67p.
- [114] **MOHAN (V.), JAYASANKAR (P.), PADMANABHAN (K.)**. - Interfacial phenomena of liquid-liquid systems under electric, magnetic and gravitational fields. *Inter. Solv. Extr. Conf.*, Munich, 12-17 Septembre, 1986.
- [115] **DARMOIS (E.)**. - Electricité. - Société d'Édition d'Enseignement Supérieur, Paris, 1952, 397p.
- [116] **SANFELD (A.)**. - Introduction to the thermodynamics of charged polarized layers. - Wiley Interscience Publication, 1968, 258p.
- [117] **HUGHES (M.A.), ROD (V.)**. - Modèle général pour prendre en compte la cinétique liquide-liquide de l'extraction de métaux par un acide organique. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1984, v. 77, p. 75-84.
- [118] **TUNISON (M.E.), CHAPMAN (T.W.)**. - The effect of a diffusion potential on the rate of liquid-liquid ion exchange. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, v. 15, n° 3, p. 196-201.
- [119] **SCIOLLA (D.)**. - Extraction liquide-liquide sous champ électrique. Contacteur électrostatique à électrodes externes. - Thèse : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne conjointement à Paris, 1987, 121 p.
- [120] **VIGNES (A.)**. - Hydrodynamique des dispersions. *Génie chimique*, 1965, v. 93, n° 6, p. 173-184.
- [121] **WHAM (R.M.), BYERS (C.H.)**. - Mass transfer from single droplets in imposed electric fields. *Sep. Sci. Technol.*, 1987, v. 22, n° 2-3, p. 447-466.

- [122] **BINH DINH.** - Etude de la cinétique d'extraction du nitrate d'uranyle par le TBP : mise en oeuvre de la méthode de la goutte unique en milieu pulsé. - CEA, Fontenay-aux-Roses, 1987, Rapport CEA-R-5414, 154 p.
- [123] **SCOTT (T.C.).** - Surface area generation and droplet size control using pulsed electric fields. **AICHE J.**, 1987, v. 33, n° 9, p. 1557-1559.

ANNEXE 1

Propriétés électriques des phases Action d'un champ électrique sur une émulsion

Le comportement d'un fluide dans un champ électrique dépend des valeurs de sa permittivité et de sa conductivité électrique :

- la permittivité ϵ mesure la capacité du fluide à emmagasiner l'énergie électrique. Elle vaut :

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_j \quad \text{avec} \quad 1 < \epsilon_j < 145 \quad \text{pour les liquides usuels.}$$

- la conductivité électrique λ est définie par la loi d'Ohm :

$$j = \lambda E$$

Elle résulte de la présence de charges libres.

Aux fréquences et intensités utilisées, ces grandeurs sont constantes, et leur rapport τ est appelé temps de relaxation. Il caractérise la vitesse d'écoulement des charges dans le liquide considéré.

Des gouttes sont susceptibles d'acquérir deux types de charges :

- des charges de polarisation induites par le champ extérieur qui ont une valeur globale nulle sur une goutte.
- des charges vraies obtenues par un contact avec les sources de tension qui se dissipent dans la phase continue, avec une constante de temps égale au temps de relaxation de cette phase.

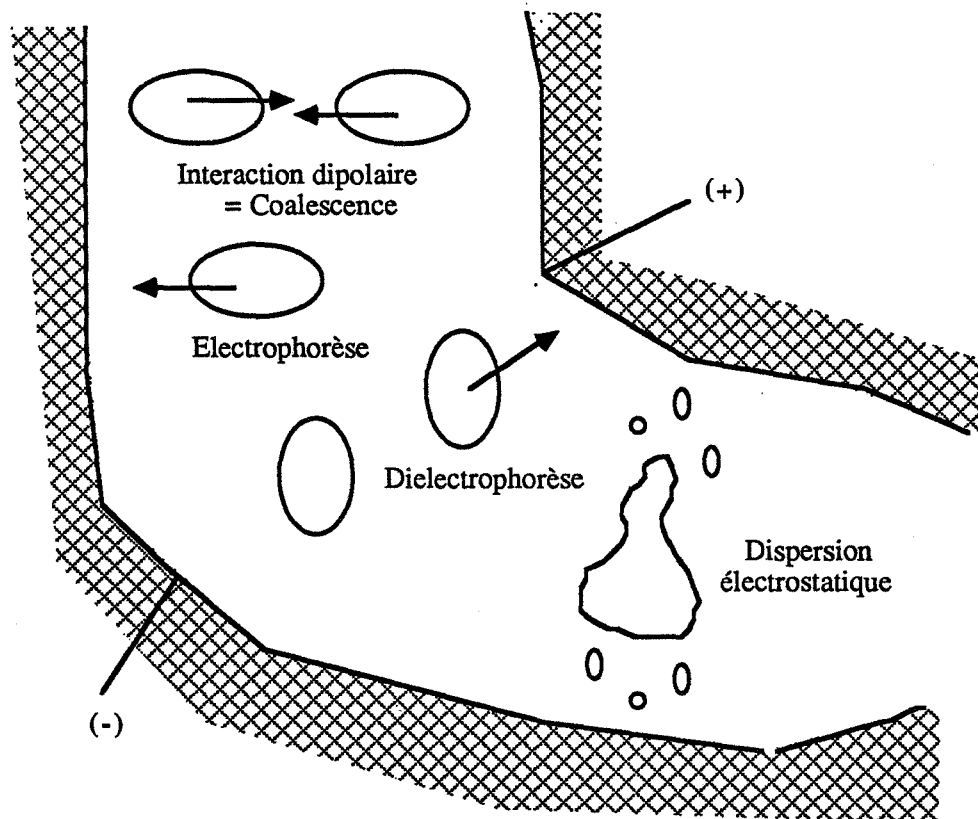
L'interaction entre le champ électrique et ces charges engendre une force électrique qui peut se décomposer selon :

- une composante normale équilibrée par les forces interfaciales, ce qui a pour résultat une déformation de l'interface qui peut aller jusqu'à la rupture.
- une composante tangentielle qui provoque une circulation des fluides au voisinage de l'interface.

Les cas limites suivants sont mis en évidence :

- l'électrophorèse pour une goutte ayant une charge nette,
- la diélectrophorèse résultant du moment dipolaire créé par les charges de polarisation,
- les interactions : dipôle - dipôle, charge - charge, charge - dipôle dont le résultat est la coalescence de gouttes voisines,
- la rupture d'une goutte isolée si les forces électriques sont supérieures aux forces interfaciales.

Tous ces cas sont représentés à la figure suivante.



**SCHEMA DES PRINCIPAUX MECANISMES D'ACTION
D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR UNE EMULSION**

ANNEXE 2

Présentation de quelques nombres adimensionnels

En général, les différents modèles pour le transfert s'expriment sous la forme de corrélations liant des nombres adimensionnels dont les principaux sont :

- le nombre de REYNOLDS qui caractérise l'hydrodynamique du fluide. Il est égal au rapport des forces d'inertie par les forces de viscosité selon :

$$Re = \frac{v L}{\nu}$$

où v est la vitesse du fluide et L une longueur caractéristique.

De faibles valeurs du nombre de REYNOLDS indiquent que les forces de viscosité dominent et que le flux est ordonné (régime laminaire). Pour des valeurs élevées de Re , les forces d'inertie dominent, et un état de turbulence peut être obtenu pour des valeurs comprises entre 2000 et 5000.

- le nombre de SCHMIDT qui caractérise le système étudié. Il ne dépend que des propriétés physico-chimiques et de l'espèce diffusante :

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

Il a une valeur voisine de 2000 pour la plupart des liquides.

- le nombre de SHERWOOD qui caractérise l'importance de la cinétique de transfert. Il est égal au rapport de la résistance au transfert du côté opposé à l'interface par la résistance au transfert dans le fluide suivant :

$$Sh = \frac{k L}{D}$$

Une faible valeur du nombre de SHERWOOD indique que la résistance dominante est dans le fluide et non entre le fluide et l'interface.

- Le nombre de WEBER qui caractérise les déformations. Il est égal au rapport des forces d'inertie par les forces interfaciales selon :

$$We = \frac{\rho v^2 L}{\gamma}$$

Différentes valeurs de ces nombres sont données au tableau suivant en goutte et en interface plane.

nombre	en goutte	en interface plane
Re	$\frac{u d \rho_c}{\eta_c}$	$\frac{L^2 \omega \rho}{\eta}$
Sc	$\frac{\eta}{\rho D}$	$\frac{\eta}{\rho D}$
Sh	$\frac{k d}{D}$	$\frac{k L}{D}$
We	$\frac{u^2 d \rho_c}{\gamma}$	$\frac{L^3 \omega^2 \rho}{\gamma}$

ANNEXE 3

Théorie du double film

Théorie de la pénétration

1. Théorie des films de diffusion

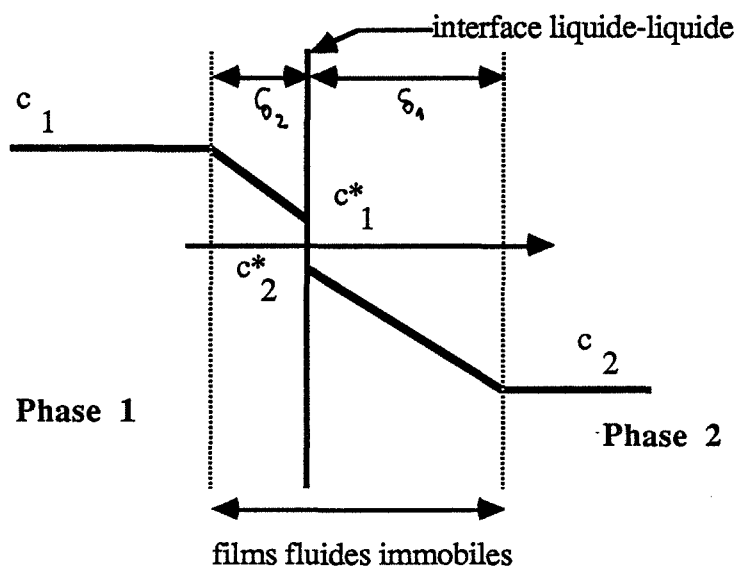
On considère que le transfert du soluté se fait par diffusion à l'intérieur de deux couches limites, de façon stationnaire. Dans chaque phase, la concentration en soluté est uniforme en dehors de ces deux couches.

Dans le cas de deux phases immobiles, séparées par une interface plane, comme le montre la figure suivante, la loi de Fick permet d'exprimer le flux de matière de la phase 1 vers la phase 2 sous la forme :

$$N = k_1 (c_1 - c_1^*) = k_2 (c_2 - c_2^*)$$

où k_1 et k_2 sont les coefficients de transfert individuels dans chaque phase et dont l'expression est, dans le cas d'une diffusion moléculaire dans un fluide immobile, :

$$k = \frac{D}{\delta} \quad \delta \text{ étant l'épaisseur de la couche limite}$$



L'expression du coefficient de transfert dépend des hypothèses formulées pour le transfert dans la couche considérée.

2. Théorie de la pénétration

On considère que le transfert se fait par l'intermédiaire de films qui se succèdent au contact de l'interface, la durée de contact étant brève.

Si le temps de séjour est suffisamment court, on est amené au cas de la diffusion d'un soluté à travers une interface plane dans un liquide de profondeur infinie.

Si l'équilibre est immédiatement réalisé à l'interface, à l'instant t du transfert, le flux de matière transférée s'écrit :

$$N_t = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (c^* - c)$$

En moyennant sur la durée du transfert θ , cette expression devient :

$$N = \int_0^\theta N_t dt = k (c^* - c) \quad \text{avec} \quad k = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \theta}}$$

Le coefficient de transfert est proportionnel à la racine du coefficient de diffusion.

De nombreux autres modèles théoriques ont été proposés, tous basés sur l'intégration de l'équation de Fick. Les modèles des films de diffusion et de la pénétration représentant deux cas extrêmes :

- le schéma de la théorie des films de diffusion prévalant pour des temps de transfert longs, où le régime permanent est atteint,
- le modèle de la pénétration pour des temps de transfert court en régime non stationnaire.

ANNEXE 4

Critère de choix d'un réacteur

Le nombre de Hatta, défini au chapitre I, permet d'évaluer l'importance de la réaction chimique dans le film par rapport au transfert. Il peut être complété par l'utilisation de deux autres rapports qui permettent de localiser la réaction :

- le rapport entre la concentration et la diffusion qui évalue la limitation possible du transfert de B dans le film par rapport au transfert de A :

$$Z_D = \frac{D_B c_B}{v D_A c_{A,i}}$$

- le rapport entre la vitesse de consommation de A en zone de mélange et la vitesse de transfert physique vers cette zone :

$$R_C = \frac{k_r c_B^n}{k_A s}$$

Si l'on considère la réaction $A + B \rightarrow C$ où A réagit dans la phase 1, sa vitesse est:

$$r = k_r C_A C_B^n$$

$$N_F = k_{r,1} c_{A,i}$$

$$N_D = D_A \frac{\partial c_A}{\partial z} = c_{A,i} (k_r c_{B,1}^n D_A)^{1/2}$$

Dans le cas d'une réaction lente ($Ha < 0,02$), il est inutile d'avoir une grande aire interfaciale, mais la rétention en phase 1 doit être importante (Figure 1).

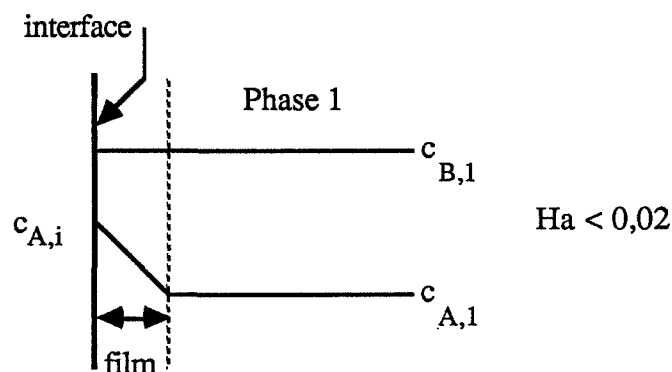


Figure 1: Profil de concentration selon la théorie des deux films pour une réaction très lente.

La colonne à spray, avec la phase 2 comme phase dispersée, remplit cette condition.

Pour une réaction lente à modérément rapide ($0,02 < Ha < 3$), on doit avoir à la fois une grande aire interfaciale et une importante rétention (Figure 2). Dans ce cas, on utilise une cuve agitée mécaniquement (mélangeur-décanteur).

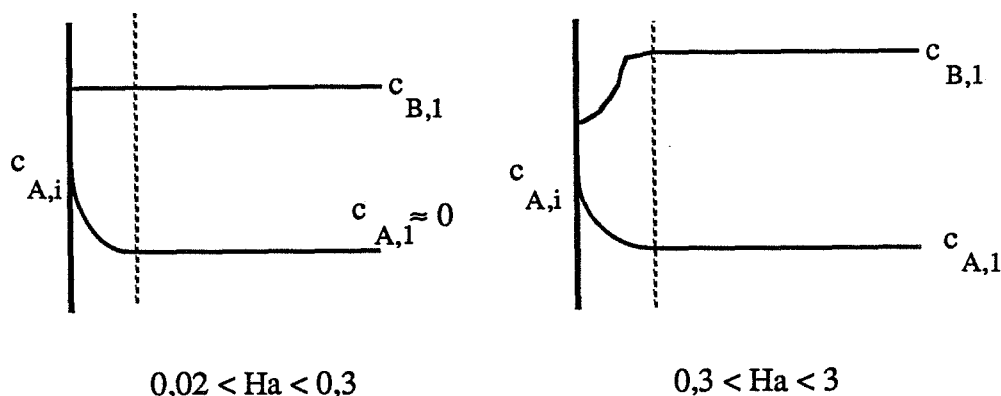


Figure 2 : Profil de concentration pour une réaction lente à modérément rapide

Dans le cas d'une réaction rapide dans le film ($Ha > 3$), la rétention liquide est inutile, mais une aire interfaciale élevée est nécessaire (Figure 3). Ce sont les conditions d'utilisation des colonnes à garnissage, à ruissellement ou à plateaux perforés.

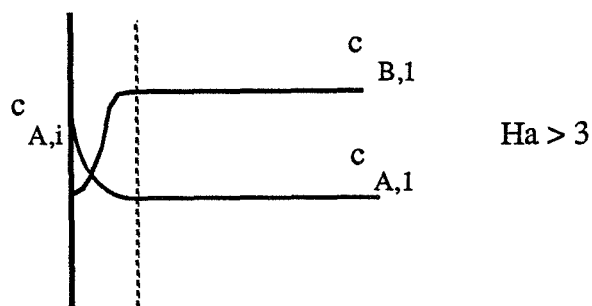


Figure 3 : Profil de concentration pour une réaction rapide

Tous ces résultats sont récapitulés au tableau 1.

nombre de Hatta	lieu de réaction	autres paramètres	vitesse de la réaction	type de contacteur
$Ha < 0,3$	zone de mélange	$Rc \ll 1$ $Rc \gg 1$	régime très lent régime lent	colonne à spray
$0,3 < Ha < 3$	film et zone de mélange		régime lent à modérément rapide	mélangeur - décanteur
$Ha > 3$	film	$3 < Ha < 1+Z_b/2$ $1+Z_b/2 < Ha < 10(1+Z_b)$ $Ha > 10(1+Z_b)$	réaction rapide régime de Van Krevelen réaction instantanée	colonne à garnissage

Tableau 1 : Récapitulatif du choix d'un type de réacteur

ANNEXE 5

Transfert de cuivre en phase organique en cellule à interface plane

Phase aqueuse : CuCl₂ 0,1N dans NaCl 2M au pH de 1,5

Phase organique : LIX 65N à 30% dans de l'ESCAID 110

Tension continue - Agitation de 190 tr/mn

0 kV

T=28°C pH=1,505

-7 kV

T=27°C pH=1,498

-10 kV

T=30°C pH=1,503

t (mn)	c (E-3.M/l)
0	0
32	2,83
46	3,86
90	7,68
120	10,04
151	11,61
180	13,58
217	15,45
270	19,69
306	21,85
330	23,23
345	24,21

t (mn)	c (E-3.M/l)
0	0
8	1,42
15	2,28
30	3,74
46	5,12
64	6,4
90	8,17
120	10,53
153	13,09
182	14,86
210	16,93
240	20
270	21,57
300	23,62

t (mn)	c (E-3.M/l)
0	0
8	0,94
15	1,97
30	3,54
60	6,89
90	9,94
150	14,96
180	16,83
210	19,09

+3 kV

T=28°C pH=1,501

+7 kV

T=27°C pH=1,504

+10 kV

T=26°C pH=1,506

t (mn)	c (E-3.M/l)
0	0
7	0,47
16	1,34
30	2,56
45	3,74
60	4,92
90	7,08
120	8,86
150	10,13
185	11,81
213	12,6

t (mn)	c (E-3.M/l)
0	0
7	0,71
15	1,18
30	2,06
48	2,95
61	3,54
90	4,14
180	6,69
210	8,17
240	10,39
270	11,96
302	13,7

t (mn)	c (E-3.M/l)
0	0
15	0,94
30	1,41
45	1,82
60	2,26
90	2,66
150	4,82
180	5,81
210	6,69
245	8,66
270	9,45
300	11,34

Flux de cuivre en phase organique

tension (kV)	flux initial (E-9.M/cm2.s)					flux à 120mn (E-9.M/cm2.s)
	valeur 1	valeur 2	moyenne	flux normé	% gain	
0	18,38	18,38	18,38	1	...	14,85
3	16,62	16,62	16,62	0,9	-10	10,61
-7	27,93	21,92	24,93	1,36	36	15,56
7	16,62	11,67	14,15	0,77	-23	8,48
-10	29,34	25,1	27,22	1,48	48	16,26
10	10,96	7,78	9,37	0,51	-49	5,30

Coefficient de transfert de cuivre en phase organique

tension (kV)	pente (/mn)	k(Cu) (E-5.cm/s)	gain
0	9,0 E-4	19,09	...
3	8,0 E-4	16,97	x 0,9
-7	1,5 E-3	31,82	x 1,7
7	6,0 E-4	12,73	x 0,7
-10	1,3 E-3	27,58	x 1,4
10	3,0 E-4	6,36	x 0,3

ANNEXE 6

Transfert de terre rare en phase aqueuse en cellule à interface plane

Phase aqueuse : HNO₃ 6N

Phase organique : Kérosène + acide versatique + Terre rare

Sans champ - Agitation de 190 tr/mn - T variable

20°C

Temps (mn)	Conc. (M/l)
0	0,000
5	0,003
16	0,007
32	0,010
45	0,016
60	0,020
87	0,025
121	0,032
151	0,041
184	0,048
210	0,054
240	0,057
270	0,061
303	0,064
332	0,068
369	0,070
402	0,074

30°C

Temps (mn)	Conc. (M/l)
0	0,000
6	0,004
15	0,008
30	0,011
46	0,016
62	0,020
90	0,028
120	0,039
150	0,045
186	0,053
208	0,061
243	0,068
258	0,071
288	0,077
320	0,084
360	0,089
410	0,098

50°C

Temps (mn)	Conc. (M/l)
0	0,000
7	0,003
14	0,006
23	0,010
130	0,058
199	0,078
245	0,088
272	0,096
312	0,106
347	0,114
380	0,123
420	0,132

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn⁻¹ - T = 20°C

+3 kV (1)

Corg = 0,203 M/l

t (mn)	c (E-2.M/l)
0	0
5	0,8
15	0,8
31	1,6
46	2,4
60	3,4
86	4,6
120	6,5
152	8,3
195	9,9
275	14,1
297	15,3
331	16,4
363	17,2
391	17,8

+6 kV (1)

Corg = 0,199 M/l

t (mn)	c (E-2.M/l)
0	0
5	0,8
14	1,2
29	2,2
46	3,8
61	4,4
88	6,3
121	8,1
148	9,5
165	10,3
220	13,5
258	15,1
315	16,2
345	17,2
376	17,8

+9 kV(1)

Corg = 0,201 M/l

t (mn)	c (E-2.M/l)
0	0
5	1,2
14	2,4
30	3
45	4,6
58	5,3
92	7,5
119	9,5
151	10,7
255	14,5
360	19,2

+12 kV (1)

Corg = 0,202 M/l

t (mn)	c (E-2.M/l)
0	0
6	0,8
15	2
32	4,2
45	5,9
60	7,1
90	8,7
121	10,9
150	12,7
181	14,1
266	17,2
291	18,2
324	19,8
360	20,2

-3 kV (1)
Corg = 0,200 M/l

t (mn)	c (E-2.M/l)
0	0
6	0,3
15	0,8
38	1,4
60	2,8
90	3,6
120	4,9
152	6,1
277	11,1
305	11,5
335	12,5
365	12,7

-6 kV (1)
Corg = 0,200 M/l

t (mn)	c (E-2.M/l)
0	0
5	0,4
15	1
30	1,8
64	3,2
86	4,9
122	6,1
180	8,7
220	9,5
300	11,9
362	13,9

-9 kV (1)
Corg = 0,197 M/l

t (mn)	c (E-2.M/l)
0	0
5	0,6
14	0,8
30	1,8
45	2,8
60	3,4
92	4,9
119	5,9
172	7,5
197	8,5
261	10,9
330	13,7
369	14,7

-12 kV (1)
Corg = 0,201 M/l

t (mn)	c (E-2.M/l)
0	0
6	0,4
15	1,2
30	2,4
45	3,2
62	3,8
92	5,3
123	6,7
151	8,7
185	9,5
271	12,9
306	14,3
401	18

Tension alternative de 50 Hz - Agitation de 190 tr.mn⁻¹ - T = 20 °C

3,2 kV (2)

Temps (mn)	Conc. (M/l)
0	0,000
5	0,001
15	0,006
31	0,010
45	0,015
61	0,021
90	0,024
122	0,031
154	0,037
181	0,042
205	0,043

6,3 kV (2)

Temps (mn)	Conc. (M/l)
0	0,000
5	0,002
18	0,006
30	0,009
43	0,011
63	0,015
88	0,026
119	0,030
160	0,038
190	0,039

9,4 kV (2)

Temps (mn)	Conc. (M/l)
0	0,000
4	0,003
14	0,006
34	0,014
50	0,019
69	0,022
101	0,029
134	0,034
163	0,038
199	0,041

Tension alternative de 25Hz - Agitation de 240tr.mn⁻¹ - T = 20 °C

6020 v

t (mn)	c (M/l)
0	0
4	0,0017
15	0,0051
30	0,0103
45	0,0137
61	0,0171
91	0,024
120	0,0247

7120 v

t (mn)	c (M/l)
0	0
6	0,004
16	0,0086
31	0,0143
46	0,0188
62	0,0268
91	0,0371
120	0,0402

9000 v

t (mn)	c (M/l)
0	0
5	0,0054
15	0,018
30	0,0385
45	0,0488
60	0,0568
93	0,0711

Tension alternative de 150Hz - Agitation de 240tr.mn⁻¹ - T = 20 °C

6000 v

7480 v

8970 v

t (mn)	c (M/l)
0	0
4	0,0031
15	0,0077
30	0,0111
45	0,0134
60	0,0184
91	0,0233

t (mn)	c (M/l)
0	0
5	0,0057
16	0,0103
31	0,0149
46	0,0194
65	0,024
89	0,0297
105	0,0322

t (mn)	c (M/l)
0	0
5	0,0069
15	0,0126
29	0,0206
44	0,0286
60	0,0388
92	0,0528

Flux de terre rare en phase aqueuse

Sans champ - T variable

température (°C)	flux initial (E-7.M/cm2.s)				flux à 60mn (E-7.M/cm2.s)
	valeur 1	valeur 2	moyenne	flux normé	
20	0,85	0,93	0,89	1	0,74
30	0,95	0,88	0,92	1	0,72
50	0,95	1,03	0,99	1,1	0,94

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn⁻¹

tension (kV)	flux initial (E-7.M/cm2.s)				flux à 60mn (E-7.M/cm2.s)
	valeur 1	valeur 2	moyenne	flux normé	
0	0,85	0,93	0,89	1,0	0,74
-3	1,16	1,1	1,13	1,3	0,83
3	1,2	1,14	1,17	1,3	0,98
-6	1,28	1,2	1,24	1,4	0,95
6	1,7	1,64	1,67	1,9	1,53
-9	1,47	1,37	1,42	1,6	1,13
9	2,17	1,97	2,07	2,3	1,57
-12	2,08	1,9	1,99	2,2	1,2
12	2,98	2,62	2,80	3,2	1,82

Tension alternative à 50 Hz - Agitation de 240 tr.mn-1

<i>tension (kV)</i>	<i>flux initial (E-7.M/cm2.s)</i>				<i>flux à 60mn (E-7.M/cm2.s)</i>
	<i>valeur 1</i>	<i>valeur 2</i>	<i>moyenne</i>	<i>flux normé</i>	
0	0,85	0,93	0,89	1	0,74
3,1	1,83	1,39	1,61	1,8	0,74
6,1	3,26	3,03	3,15	3,5	0,81
7,6	5,24	4,28	4,76	5,3	1,19
9,4	12,82	11,64	12,23	13,7	2,25

Tension alternative à 25Hz - Agitation de 240 tr.mn-1

<i>tension (kV)</i>	<i>flux initial (E-7.M/cm2.s)</i>			
	<i>valeur 1</i>	<i>valeur 2</i>	<i>moyenne</i>	<i>flux normé</i>
0	0,85	0,93	0,89	1
6	1,41	0,93	1,17	1,32
7,1	2,2	1,46	1,83	2,06
9	4,48	2,42	3,85	4,33

Tension alternative à 150Hz - Agitation de 240 tr.mn-1

<i>tension (kV)</i>	<i>flux initial (E-7.M/cm2.s)</i>			
	<i>valeur 1</i>	<i>valeur 2</i>	<i>moyenne</i>	<i>flux normé</i>
0	0,85	0,93	0,89	1
6	1,36	1,13	1,24	1,4
7,5	2,02	1,45	1,67	1,9
9	4,04	3,03	3,53	4

Coefficient de transfert de terre rare en phase aqueuse

Sans champ - T variable

<i>température</i> (°C)	<i>pente</i> (/mn)	<i>k</i> (E-3 cm/s)	<i>gain</i>
20	1,72E-03	0,383	1
30	1,71E-03	0,38	1
50	2,37E-03	0,52	1,4

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn-1

<i>tension</i> (kV)	<i>pente</i> (/mn)	<i>k</i> (E-4 cm/s)	<i>Gain</i>
0	1,7 E-3	3,83	...
-3	2,3 E-3	5,27	x 1,4
3	2,9 E-3	6,44	x 1,7
-6	2,8 E-3	6,36	x 1,7
6	3,7 E-3	8,44	x 2,2
-9	3,1 E-3	7,05	x 1,8
9	4,7 E-3	10,59	x 2,8
-12	4,1 E-3	8,98	x 2,3
12	6,2 E-3	14,03	x 3,7

Tension alternative à 50 Hz - Agitation de 240 tr.mn-1

<i>tension</i> (kV)	<i>pente</i> (/mn)	<i>k</i> (E-3 cm/s)	<i>gain</i>
0	1,7 E-3	0,383	1,0
3,1	2,4 E-3	0,54	1,4
6,1	4,6 E-3	1,10	2,9
7,6	9,7 E-3	2,13	5,6
9,4	3,6 E-2	7,80	20,4

Tension alternative à 25Hz - Agitation de 240 tr.mn-1

<i>tension</i> (kV)	<i>pente</i> (/mn)	<i>k</i> (E-3 cm/s)	<i>gain</i>
0	1,7 E-3	0,38	1,0
6	2,1 E-3	0,49	1,3
7,1	2,6 E-3	0,59	1,3
9	7,6 E-3	1,71	4,5

Tension alternative à 150Hz - Agitation de 240 tr.mn-1

<i>tension</i> (kV)	<i>pente</i> (/mn)	<i>k</i> (E-3 cm/s)	<i>gain</i>
0	1,7 E-3	0,38	1,0
6	1,8 E-3	0,41	1,1
7,5	2,3 E-3	0,51	1,3
9	4,0 E-3	0,89	2,3

ANNEXE 7

Transfert d'acide acétique en phase organique en cellule à interface plane

Phase aqueuse : CH_3COOH 0,5N

Phase organique : 20% de TBP dans du dodécane

Sans champ - Agitation de 190 tr.mn^{-1} - T variable

20°C

30°C

50°C

t (mn)	c (M/l)	t (mn)	c (M/l)	t (mn)	c (M/l)
0	0	0	0	0	0
5	0,012	10	0,012	5	0,008
15	0,025	23	0,021	13	0,017
30	0,029	46	0,041	30	0,033
45	0,041	50	0,046	45	0,041
60	0,050	59	0,050	61	0,050
85	0,062	89	0,066	91	0,066
120	0,078	119	0,074	120	0,074
151	0,087	148	0,083	151	0,083
181	0,095	203	0,099	175	0,091
212	0,103	221	0,112	206	0,103
212	0,107			263	0,116
				288	0,124
				288	0,120

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn^{-1} - T = 20°C

+3 kV

+6 kV

+9 kV

+12 kV

t (mn)	c (M/l)	t (mn)	c (M/l)	t (mn)	c (M/l)	t (mn)	c (M/l)
0	0	0	0	0	0	0	0
7	0,016	7	0,013	10	0,032	5	0,03
18	0,032	18	0,03	19	0,061	10	0,039
43	0,048	29	0,046	31	0,078	16	0,066
58	0,052	47	0,05	43	0,085	36	0,092
71	0,064	87	0,076	96	0,117	63	0,109
88	0,067	104	0,079	110	0,124	94	0,119
110	0,084	113	0,092	134	0,129	118	0,125
127	0,084	135	0,092	186	0,129	151	0,122
146	0,087	185	0,098	283	0,136	206	0,125
175	0,094	211	0,102				
230	0,104	257	0,111				
263	0,107	317	0,111				
323	0,112	357	0,115				
366	0,119	387	0,119				
		432	0,124				

-3 kV

t (mn)	c (M/l)
0	0
10	0,019
29	0,033
47	0,053
77	0,066
103	0,073
131	0,083
206	0,1
221	0,1

-6 kV

t (mn)	c (M/l)
0	0
10	0,02
43	0,042
65	0,053
84	0,063
101	0,073
133	0,088
156	0,095
288	0,119
330	0,127
357	0,127

-9 kV

t (mn)	c (M/l)
0	0
11	0,026
29	0,05
60	0,08
105	0,1
136	0,1
185	0,11
210	0,113
270	0,123
298	0,126

-12 kV

t (mn)	c (M/l)
0	0
12	0,038
24	0,057
38	0,078
60	0,096
74	0,103
110	0,116
161	0,116
180	0,118
205	0,121

Tension alternative à 50Hz - Agitation de 190 tr.mn⁻¹ - T = 20°C

3 kV

t(mn)	C(M/l)
0	0,000
5	0,010
15	0,017
27	0,026
43	0,036
60	0,043
88	0,056
120	0,063
145	0,066
165	0,069

6,1 kV

t(mn)	C(M/l)
0	0,000
5	0,007
14	0,020
30	0,030
47	0,040
59	0,046
90	0,059
121	0,073
147	0,079
180	0,086
201	0,089

7,6 kV

t(mn)	C(M/l)
0	0,000
5	0,013
15	0,026
29	0,039
43	0,046
60	0,052
90	0,069
121	0,075
150	0,088
180	0,095

9,1 kV

t(mn)	C(M/l)
0	0,000
5	0,016
12	0,023
27	0,039
44	0,056
70	0,075
90	0,085
120	0,091
142	0,101
166	0,108
189	0,111

Phase aqueuse : CH₃COOH 0,5N

Phase organique : 15% de TBP dans du dodécane

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn⁻¹ - T = 20°C

0 kV

t (mn)	c (M/l)
0	0
10	0,017
30	0,031
50	0,044
60	0,046
100	0,061
120	0,067
147	0,074
171	0,077
270	0,086
365	0,095

+6 kV

t (mn)	c (M/l)
0	0
3	0,006
16	0,025
36	0,048
85	0,067
120	0,08
182	0,083
215	0,085
340	0,092

+12 kV

t (mn)	c (M/l)
0	0
5	0,015
10	0,022
25	0,038
81	0,063
120	0,085
160	0,087
180	0,088
224	0,091

Phase aqueuse : CH_3COOH 0,5N

Phase organique : 25% de TBP dans du dodécane

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn^{-1} - $T = 20^\circ\text{C}$

0 kV

+6 kV

+12 kV

t (mn)	c (M/l)
0	0
10	0,021
30	0,051
50	0,063
70	0,074
86	0,083
130	0,101
155	0,11
270	0,128
313	0,131

t (mn)	c (M/l)
0	0
17	0,056
37	0,079
47	0,088
62	0,101
77	0,107
92	0,113
202	0,128
242	0,132

t (mn)	c (M/l)
0	0
5	0,022
25	0,085
60	0,114
75	0,12
120	0,13
165	0,132
203	0,136

Flux d'acide acétique en phase organique

Phase organique : 20% de TBP dans du dodécane

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn^{-1} - $T = 20^\circ\text{C}$

Tension (kV)	Flux initial ($\text{E-7.M/cm}^2.\text{s}$)			
	valeur 1	valeur 2	moyenne	flux normé
0	2,73	2,19	2,46	1
-3	3,64	3,52	3,58	1,5
3	4,32	3,36	3,84	1,6
-6	4,2	3,28	3,64	1,5
6	4,89	3,64	4,27	1,7
-9	6,11	4,53	5,32	2,2
9	7,61	7,21	7,41	3,0
-12	7,61	6,23	6,92	2,8
12	9,89	10,03	9,96	4,1

Tension alternative à 50Hz - Agitation de 190 tr.mn⁻¹ - T = 20°C

Tension (kV)	Flux initial (E-7 M/cm2.s)			
	valeur 1	valeur 2	moyenne	flux normé
0	2,25	2,67	2,46	1,0
3	2,7	2,56	2,63	1,1
6,1	4,01	3,13	3,57	1,5
7,6	4,23	3,88	4,06	1,7
9,1	6,59	4,35	5,47	2,2

Phase organique : 15% de TBP dans du dodécane

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn⁻¹ - T = 20°C

Tension (kV)	Flux initial (E-7.M/cm2.s)			
	valeur 1	valeur 2	moyenne	flux normé
0	4,67	3,61	4,14	1
6	5,51	4,24	4,88	1,18
12	8,91	5,3	7,1	1,71

Phase organique : 25% de TBP dans du dodécane

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn⁻¹ - T = 20°C

Tension (kV)	Flux initial (E-7.M/cm2.s)			
	valeur 1	valeur 2	moyenne	flux normé
0	5	4,09	4,54	1
6	8,86	6,93	7,89	1,74
12	12,27	8,75	10,51	2,31

Coefficient de transfert d'acide acétique en phase organique

Phase organique : 20% de TBP dans du dodécane

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn⁻¹ - T = 20°C

<i>tension</i> (kV)	<i>pente</i> (/mn)	<i>k</i> (E-3.cm/s)	<i>gain</i>
0	6,2 E-3	1,42	...
-3	9,4 E-3	2,15	x 1,5
3	1,4 E-2	3,12	x 2,2
-6	1,3 E-3	2,89	x 2,0
6	1,9 E-2	4,43	x 3,1
-9	1,9 E-2	4,24	x 3,0
9	3,4 E-2	7,81	x 5,5
-12	2,3 E-2	5,16	x 3,6
12	4,6 E-2	10,42	x 7,3

Tension alternative à 50Hz - Agitation de 190 tr.mn⁻¹ - T = 20°C

<i>Tension</i> (kV)	<i>pente</i> (/mn)	<i>k</i> (E-3 cm/s)	<i>gain</i>
0	6,2 E-3	1,42	...
3	6,9 E-3	1,58	x 1,1
6,1	1,3 E-2	2,86	x 2,2
7,6	1,6 E-2	3,43	x 2,6
9,1	1,7 E-2	3,73	x 2,9

Tension continue - Agitation de 190 tr.mn⁻¹ - T = 20°C

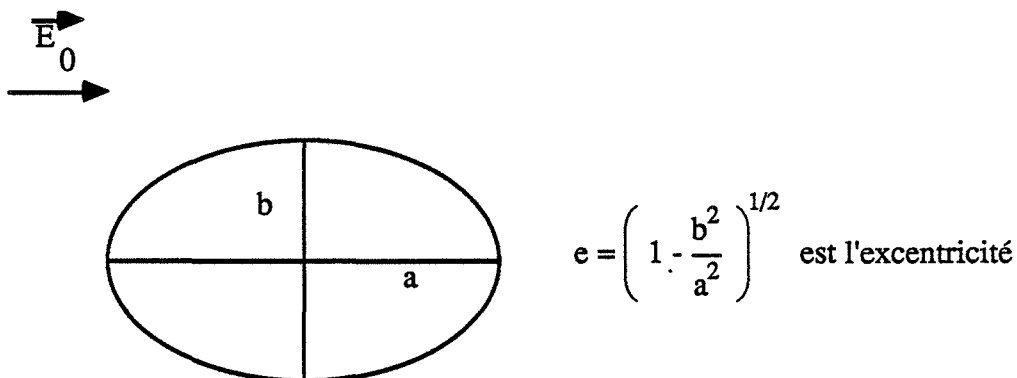
<i>tension</i> (kV)	<i>15% TBP</i>		<i>25% TBP</i>	
	<i>pente</i> (/mn)	<i>k</i> (E-3.cm/s)	<i>pente</i> (/mn)	<i>k</i> (E-3.cm/s)
0	0,0095	2,01	0,0156	3,31
6	0,0193	4,09	0,0214	4,54
12	0,0194	4,11	0,0399	8,46

ANNEXE 8

Déformation d'une goutte en ellipsoïde

Nombre de Weber limite

Une goutte de diamètre d d'un liquide 1 placée dans un liquide 2 se déforme sous l'action d'un champ électrique. Nous supposons qu'elle prend la forme d'un ellipsoïde de révolution, comme le montre le schéma suivant:



Cette goutte est soumise à une force superficielle et une force électrostatique dont l'énergie a pour expression:

$$E_s = 2 \pi r^2 \gamma (1 - e^2)^{1/3} \left[1 + \frac{\text{Arcsin } e}{e (1 - e^2)^{1/2}} \right]$$

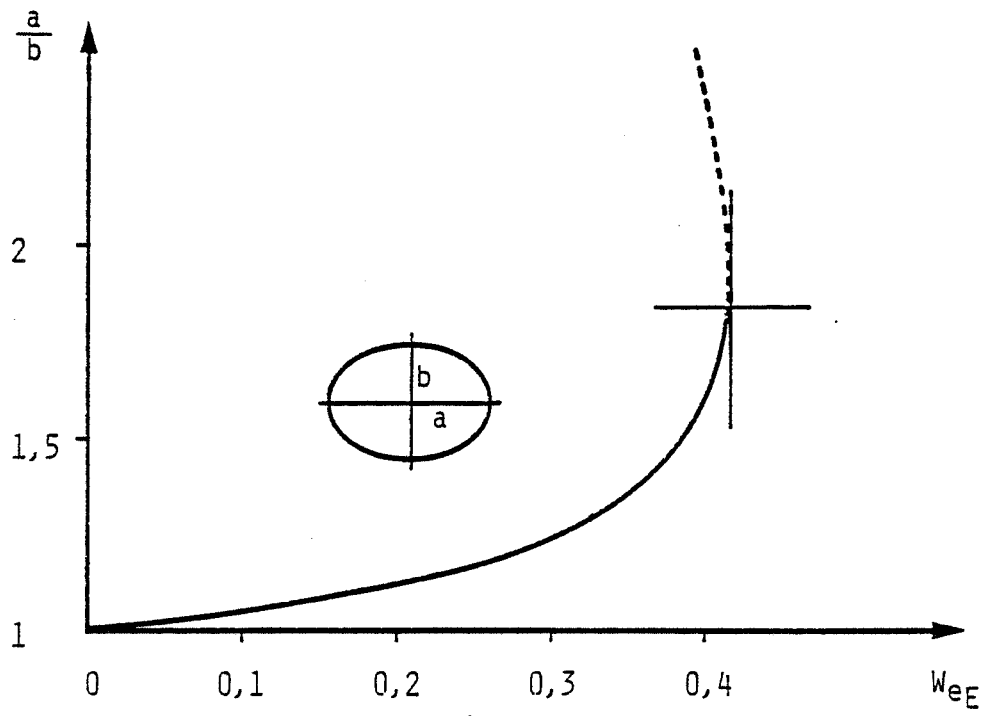
$$E_e = \frac{4 \pi \epsilon \epsilon_0 r^3 E_0^2 e^3}{(1 - e^2) \left[\text{Log} \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 2e \right]}$$

La minimisation de l'énergie totale $E = E_e + E_s$ définit la position d'équilibre de la goutte déformée :

$$\frac{\partial E}{\partial e} = 0 \text{ ce qui s'écrit :}$$

$$\frac{\epsilon \epsilon_0 E_0^2 d}{\gamma} - 4 B^2 C = 0$$

Dans notre cas (goutte conductrice dans une phase isolante), la courbe, donnant a/b en fonction de We_E , présente un point à tangente verticale pour lequel We_E vaut 0,409, et au delà duquel l'équilibre est instable.



ANNEXE 9

Transfert d'acide acétique en phase aqueuse en goutte unique

Goutte de diamètre : 3,63 mm

capillaire : 0,32 mm de diamètre interne

débit : 0,39 ml.mn⁻¹

Fréquence de détachement : 1 goutte toutes les 3,7 s environ

f (Hz)	We _E	T (°C)	Δt (s)	uA (cm.s-1)	ci (M.l-1)	cf (M.l-1)	E%	KA .10-3 (cm.s-1)	effet de bord %	K .10-3 (cm.s-1)
hors tension		19,5	3,35	13,44	0,514	0,422	18,0	3,01	14,0	2,59
8,0	0,025	19,0	3,40	13,24	0,514	0,411	20,0	3,32	16,5	2,77
	0,046	19,0	3,44	13,08	0,514	0,406	21,2	3,56	17,0	2,95
	0,093	20,5	3,57	12,60	0,508	0,394	22,5	3,73	19,0	3,02
11,8 (= fr)	0,025	19,0	3,36	13,40	0,514	0,408	20,6	3,60	9,7	3,25
	0,049	19,0	3,44	13,07	0,514	0,403	21,7	3,73	9,1	3,42
	0,101	20,0	3,69	12,18	0,508	0,387	23,8	3,88	9,3	3,52
	0,131	20,5	3,82	11,79	0,508	0,381	25,0	3,95	5,3	3,74
16,7	0,026	19,0	3,37	13,37	0,514	0,415	19,2	3,32	10,0	2,99
	0,051	19,0	3,46	13,00	0,514	0,408	20,8	3,63	11,5	3,21
	0,104	20,0	3,50	12,86	0,508	0,398	21,7	3,71	11,5	3,28
	0,126	20,5	3,53	12,75	0,508	0,396	22,1	3,78	11,5	3,35
25,0	0,025	19,0	3,36	13,40	0,508	0,413	18,7	3,18	10,5	2,85
	0,050	19,0	3,41	13,20	0,508	0,409	19,5	3,46	11,5	3,06
	0,100	19,0	3,60	12,95	0,508	0,405	20,2	3,53	11,3	3,13
	0,126	20,5	3,51	12,83	0,508	0,403	20,8	3,74	13,6	3,23

Goutte de diamètre : 3,16 mm

capillaire : 0,32 mm de diamètre interne

débit : 0,28 ml.mn⁻¹

Fréquence de détachement : 1 goutte toutes les 3,4 s environ

f (Hz)	We _E	T (°C)	Δt (s)	uA (cm.s-1)	ci (M.l-1)	cf (M.l-1)	E%	KA .10-3 (cm.s-1)	effet de bord %	K .10-3 (cm.s-1)
hors tension		20,5	3,42	13,15	0,513	0,407	20,6	2,75	25,1	2,06
10,0	0,026	20,5	3,51	12,81	0,513	0,400	22,0	3,23	27,0	2,36
	0,050	20,5	3,62	12,43	0,513	0,394	23,2	3,33	24,5	2,51
	0,103	21,0	3,66	12,31	0,517	0,381	26,3	3,94	31,5	2,70
14,3 (= fr)	0,026	20,5	3,48	12,93	0,513	0,393	23,4	3,50	18,9	2,76
	0,050	20,5	3,55	12,68	0,513	0,383	25,4	3,76	18,9	3,05
	0,103	20,5	3,82	11,78	0,517	0,368	28,8	4,32	21,1	3,21
	0,124	20,0	4,12	10,92	0,517	0,344	33,4	4,61	19,9	3,64
20,0	0,025	20,5	3,44	13,10	0,513	0,401	21,8	3,18	21,0	2,51
	0,051	20,5	3,53	12,74	0,513	0,391	23,8	3,45	21,0	2,73
	0,101	20,5	3,61	12,45	0,517	0,382	26,1	3,99	24,5	3,01
	0,126	20,5	3,67	12,27	0,517	0,367	29,1	4,52	27,0	3,30
28,6	0,025	20,5	3,44	13,10	0,513	0,405	21,1	3,19	27,0	2,33
	0,050	20,5	3,46	13,00	0,513	0,392	23,7	3,56	24,4	2,69
	0,100	21,0	3,54	12,70	0,517	0,386	25,3	3,85	28,1	2,77
	0,125	20,5	3,57	12,60	0,517	0,371	28,1	4,32	31,7	2,95

Goutte de diamètre : 2,87 mm

capillaire : 0,32 mm de diamètre interne

débit : 0,20 ml.mn⁻¹

Fréquence de détachement : 1 goutte toutes les 3,5 s environ

f (Hz)	We _E	T (°C)	Δt (s)	uA (cm.s-1)	ci (M.l-1)	cf (M.l-1)	E%	KA .10-3 (cm.s-1)	effet de bord %	K .10-3 (cm.s-1)
hors tension		20,5	3,51	12,80	0,506	0,398	21,3	2,87	35,2	1,86
10,0	0,025	20,5	3,55	12,66	0,506	0,372	26,5	3,60	41,5	2,11
	0,049	19,5	3,71	12,14	0,514	0,370	28,1	3,67	38,0	2,28
	0,101	20,0	3,83	11,76	0,514	0,358	30,3	3,87	36,5	2,53
15,4 (= fr)	0,025	20,5	3,57	12,60	0,506	0,364	28,1	3,90	37,9	2,57
	0,051	19,5	3,66	12,29	0,514	0,362	29,6	3,97	31,0	2,74
	0,102	20,0	3,98	11,30	0,514	0,333	35,3	4,26	24,9	3,03
	0,127	20,0	4,35	10,34	0,514	0,322	37,4	4,47	17,4	3,50
25,0	0,025	20,5	3,92	11,48	0,506	0,375	25,9	3,49	36,5	2,22
	0,052	19,5	3,95	11,40	0,514	0,365	29,0	3,78	36,5	2,40
	0,099	20,0	3,75	12,01	0,514	0,355	31,0	4,20	36,5	2,67
	0,126	20,0	4,29	10,48	0,514	0,344	33,1	4,44	33,5	2,95
33,3	0,025	21,0	3,52	12,78	0,506	0,377	25,5	3,58	41,6	2,09
	0,050	19,5	3,55	12,68	0,514	0,370	28,1	3,85	41,6	2,25
	0,100	20,0	3,70	12,15	0,514	0,355	31,0	4,13	36,6	2,62
	0,125	20,0	3,76	11,96	0,514	0,352	31,5	4,71	33,6	2,86

Goutte de diamètre : 2,43 mm

capillaire : 0,32 mm de diamètre interne

débit : 0,16 ml.mn⁻¹

Fréquence de détachement : 1 goutte toutes les 3,0 s environ

f (Hz)	We E	T (°C)	Δt (s)	uA (cm.s-1)	ci (M.l-1)	cf (M.l-1)	E%	KA .10-3 (cm.s-1)	effet de bord %	K .10-3 (cm.s-1)
hors tension		20,0	3,90	11,55	0,510	0,357	30,0	2,83	51,6	1,37
11,8	0,024	20,0	3,93	11,45	0,515	0,343	33,4	3,67	54,0	1,69
	0,046	20,0	3,95	11,38	0,515	0,327	36,5	4,01	54,0	1,84
	0,101	20,0	4,20	10,72	0,515	0,298	40,6	4,41	49,5	2,22
22,2 (= fr)	0,024	20,5	3,92	11,48	0,515	0,316	38,6	4,41	55,1	1,98
	0,049	20,5	3,98	11,30	0,515	0,307	40,4	4,61	51,4	2,24
	0,098	20,5	4,43	10,16	0,515	0,285	44,7	4,79	44,5	2,52
	0,118	20,5	4,86	9,25	0,515	0,262	49,2	5,23	44,5	2,90
28,6	0,025	20,0	3,92	11,48	0,512	0,324	36,7	4,28	59,0	1,75
	0,051	20,5	3,91	11,50	0,512	0,306	40,1	4,40	54,0	2,02
	0,097	20,5	4,15	10,85	0,512	0,301	41,2	4,73	49,5	2,39
	0,119	20,0	4,29	10,48	0,510	0,228	44,7	4,81	45,0	2,65
40,0	0,024	20,0	3,91	11,50	0,512	0,330	35,5	4,04	59,2	1,65
	0,051	20,5	3,95	11,40	0,512	0,324	36,8	4,20	54,0	1,93
	0,097	20,5	4,06	11,08	0,512	0,316	38,4	4,46	49,3	2,26
	0,119	20,0	4,25	10,60	0,510	0,222	43,5	4,54	45,2	2,49

Goutte de diamètre : 2,06 mm

capillaire : 0,16 mm de diamètre interne

débit : 0,07 ml.mn⁻¹

Fréquence de détachement : 1 goutte toutes les 3,4 s environ

f (Hz)	We _E	T (°C)	Δt (s)	uA (cm.s-1)	ci (M.l-1)	cf (M.l-1)	E%	KA .10-3 (cm.s-1)	effet de bord %	K .10-3 (cm.s-1)
hors tension		20,5	4,59	9,80	0,503	0,350	30,4	2,72	55,2	1,13
18,2	0,025	19,5	4,62	9,75	0,506	0,265	47,6	3,92	66,0	1,33
	0,049	20,0	4,68	9,61	0,506	0,253	50,0	4,14	63,0	1,53
	0,074	20,5	5,08	8,85	0,506	0,248	51,0	4,34	61,5	1,97
25,0	0,026	21,0	4,63	9,72	0,505	0,270	46,4	4,11	59,9	1,65
(= fr)	0,051	20,5	4,70	9,58	0,505	0,256	49,3	4,30	57,4	1,85
	0,077	20,5	4,87	9,24	0,505	0,237	53,0	4,61	58,1	1,99
	0,102	21,0	5,25	8,57	0,505	0,216	57,2	4,75	55,8	2,16
40,0	0,050	21,0	4,65	9,68	0,506	0,255	49,5	4,11	64,0	1,48
	0,076	21,0	4,81	9,35	0,506	0,238	53,0	4,44	61,5	1,71
	0,100	21,0	5,01	8,98	0,506	0,227	55,1	4,66	57,0	2,00
50,0	0,025	20,0		9,78	0,505	0,262	48,2	4,09	66,0	1,39
	0,051	20,5	4,63	9,72	0,505	0,251	50,2	4,06	63,8	1,42
	0,077	20,8	4,70	9,57	0,505	0,244	51,7	4,31	61,7	1,65
	0,103	21,0	4,79	9,38	0,505	0,242	52,1	4,56	56,2	1,91

Goutte de diamètre : 1,78 mm

capillaire : 0,16 mm de diamètre interne

débit : 0,06 ml.mn⁻¹

Fréquence de détachement : 1 goutte toutes les 2,7 s environ

f (Hz)	We _E	T (°C)	Δt (s)	uA (cm.s-1)	ci (M.l-1)	cf (M.l-1)	E%	KA .10-3 (cm.s-1)	effet de bord %	K .10-3 (cm.s-1)
hors tension		20,0	5,57	7,80	0,509	0,294	42,2	2,42	62,4	0,91
22,2	0,050	20,8	5,85	7,69	0,509	0,254	50,1	2,82	54,5	1,28
	0,070	20,5	5,99	7,51	0,509	0,245	51,8	3,02	54,5	1,37
	0,089	20,5	6,12	7,35	0,509	0,224	56,1	3,50	49,5	1,77
33,3 (= fr)	0,051	20,5	5,97	7,54	0,514	0,257	50,0	2,96	50,0	1,51
	0,070	20,5	6,46	7,31	0,514	0,237	53,9	3,21	49,8	1,61
	0,092	20,0	6,52	6,90	0,514	0,216	58,0	3,70	47,3	1,95
40,0	0,050	20,5	5,86	7,68	0,509	0,260	49,0	2,87	54,5	1,31
	0,070	20,5	5,98	7,52	0,509	0,237	53,4	3,15	54,5	1,43
	0,090	20,5	6,08	7,40	0,509	0,209	58,9	3,67	49,5	1,85
50,0	0,052	20,5	5,84	7,70	0,509	0,271	46,8	2,79	54,5	1,27
	0,071	20,0	5,92	7,60	0,514	0,254	50,6	3,08	54,5	1,40
	0,090	20,0	6,00	7,50	0,514	0,226	56,0	3,41	49,3	1,73

Coefficients de traînée

d (mm)		3,63	3,16	2,87	2,43	2,06	1,78
f/fr	We _E	CD	CD	CD	CD	CD	CD
hors tension		7,25	6,59	6,32	6,57	7,74	10,55
1,0	0,025	7,29	6,82	6,52	6,65	7,86	...
	0,050	7,66	7,09	6,85	6,86	8,1	11,29
	0,100	8,82	8,22	8,11	8,49	10,12	12,05
	0,125	9,42	9,56	9,68	10,24	...	...
2,0	0,050	7,51	6,74	6,44	6,74	7,86	10,83
	0,100	7,81	7,07	7,01	7,14	8,44	11,41

Taux d'extraction

d (mm)	3,63		3,16		2,87		2,43		2,06		1,78	
We _E	τ%	τ/τ ₀	τ%	τ/τ ₀	τ%	τ/τ ₀	τ%	τ/τ ₀	τ%	τ/τ ₀	τ%	τ/τ ₀
0	12,3	1,00	12,4	1,00	11,8	1,00	11,8	1,00	12,4	1,00	12,0	1,00
A la fréquence de résonance												
0,025	17,9	1,45	19,6	1,58	21,2	1,8	23,2	1,97	24,6	1,98	...	...
0,050	19,1	1,55	20,6	1,66	22,3	1,89	24,6	2,08	25,9	2,09	27,5	2,29
0,100	20,7	1,68	23,5	1,90	25,5	2,16	29,1	2,47	30,3	2,44	32,6	2,72
0,125	22,7	1,85	25,7	2,07	28,5	2,42	30,9	2,62	...	...	...	...
A la fréquence double de celle de la résonance												
0,500	15,3	1,24	16,1	1,30	16,2	1,37	17,3	1,47	18,6	1,50	18,9	1,58
0,100	15,9	1,29	19,4	1,56	19,3	1,64	20,5	1,74	22,3	1,80	22,5	1,88

f/fr	We E	τ	Δc M.l-1	10-3 K cm.s-1	10-7 N M.cm-2.s-1	10-6 Nv M.cm-3.s-1	N/NO	τ	Δc M.l-1	10-3 K cm.s-1	10-7 N M.cm-2.s-1	10-6 Nv M.cm-3.s-1	N/NO	τ	Δc M.l-1	10-3 K cm.s-1	10-7 N M.cm-2.s-1	10-6 Nv M.cm-3.s-1	N/NO
d (mm)		3,63						3,16						2,87					
hors tension		0,123	0,062	2,59	1,61	2,66	1,00	0,124	0,062	2,06	1,28	2,43	1,00	0,118	0,059	1,86	1,10	2,30	1,00
1,00	0,025	0,179	0,090	3,25	2,93	4,84	1,82	0,196	0,098	2,76	2,70	5,13	2,11	0,212	0,106	2,57	2,72	5,69	2,47
	0,050	0,191	0,096	3,42	3,28	5,42	2,04	0,206	0,103	3,05	3,14	5,97	2,45	0,223	0,112	2,74	3,07	6,42	2,79
	0,100	0,207	0,104	3,52	3,66	6,05	2,27	0,235	0,118	3,21	3,79	7,20	2,96	0,255	0,128	3,03	3,88	8,12	3,53
	0,125	0,227	0,114	3,74	4,26	7,04	2,65	0,257	0,129	3,64	4,70	8,93	3,67	0,285	0,143	3,50	5,01	10,48	4,55
2,00	0,050	0,153	0,077	3,06	2,36	3,90	1,47	0,161	0,081	2,69	2,18	4,14	1,70	0,162	0,081	2,25	1,82	3,81	2,00
	0,100	0,159	0,080	3,13	2,50	4,13	1,55	0,194	0,097	2,77	2,69	5,11	2,10	0,193	0,097	2,62	2,54	5,31	2,31
d (mm)		2,43						2,06						1,78					
hors tension		0,118	0,059	1,37	0,81	2,01	1,00	0,124	0,062	1,13	0,70	2,03	1,00	0,120	0,060	0,91	0,55	1,85	1,00
1,00	0,025	0,232	0,116	1,98	2,30	5,70	2,84	0,246	0,123	1,65	2,03	5,90	2,90	...	...	...	...	...	...
	0,050	0,246	0,123	2,24	2,76	6,84	3,41	0,259	0,130	1,85	2,41	7,00	3,44	0,275	0,138	1,51	2,08	7,00	3,78
	0,100	0,291	0,146	2,52	3,68	9,12	4,54	0,303	0,152	2,16	3,28	9,53	4,69	0,326	0,163	1,95	3,18	10,71	5,78
	0,125	0,309	0,155	2,90	4,50	11,15	5,56	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2,00	0,050	0,173	0,087	1,93	1,68	4,16	2,07	0,186	0,093	1,42	1,32	3,93	1,89	0,189	0,095	1,27	1,21	4,07	2,20
	0,100	0,205	0,103	2,26	2,33	5,77	2,88	0,223	0,112	1,91	2,14	6,21	3,06	0,225	0,113	1,73	1,95	3,55	6,57

ANNEXE 10

Différentes corrélations en goutte rigide ou vibrante [122]

Les modèles de transfert sont élaborés à partir de l'équation de Fick, en prenant en compte l'aspect hydrodynamique de la phase où se fait le transfert. Pour le transfert de la goutte vers la phase continue, cette démarche a conduit à l'établissement de corrélations reliant les différents nombres sans dimension caractérisant le transfert, l'hydrodynamique des phases et leurs propriétés. Ces corrélations distinguent le cas des sphères rigides ou non, d'une part, et les écoulements à nombre de Reynolds faible ou élevé, d'autre part. Les résultats, regroupés par BINH DINH, sont représentés dans le tableau suivant en fonction des données de la littérature.

$Sh = 0,99 Pe^{1/3}$	Re < 1, goutte rigide [A]
$Sh = 0,65 \left(1 + \frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^{1/2} Pe^{1/2}$	Re < 1, goutte circulante [A]
$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2}$	Re >> 1, goutte circulante [B]
$Sh = 0,84 Re^{1/2} Sc^{1/3}$	Re > 1, goutte rigide [A]
$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{2 + 3x}{1 + \sqrt{xy}} \frac{1,45}{Re^{1/2}} \right) Pe^{1/2}$	Re > 1, goutte circulante [A]
$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{1}{Re^{1/2}} (2,89 + 2,15 x^{0,64}) \right]^{1/2} Pe^{1/2}$	Re > 1, goutte circulante [C]
$Sh = 2 + 0,79 Re^{1/2} Sc^{1/3}$	Goutte rigide [D]
$Sh = 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/2}$	Goutte circulante [D]
$Sh = - 178 + Re^{1/2} Sc^{1/3}$	Goutte circulante [D]

- [A] LOCHIEL A.C., CALDERBANK P.H., Chem. Eng. Sci., 19, 471, 1964
 [B] LEVICH V.G., Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, New York, 1962
 [C] WEBER M.A., Ind. Eng. Chem. Fundam., 14, 365, 1975
 [D] HANSON C., Recent advances in liquid-liquid extraction, Pergamon Press, 1971

Nom : Muriel HUND-HUART

Titre de la thèse : Etude des transferts interfaciaux en extraction liquide-liquide sous champ électrique.

Spécialité : Energétique

Mots clés : extraction liquide-liquide
transfert de matière
gouttes oscillantes

champ pulsé tension interfaciale
champ électrique
interface plane

RESUME :

L'application d'un champ électrique en extraction liquide-liquide permet de modifier les transferts interfaciaux.

Une cellule à interface plane est utilisée pour l'étude des transferts sous champ électrique pour trois systèmes ternaires. Deux phénomènes sont mis en évidence :

- un effet électrostatique (orientation de molécules) qui augmente ou diminue le transfert selon la polarité de la tension,
- un effet électrohydrodynamique (modification de la tension interfaciale) qui améliore toujours le transfert.

Pour les systèmes étudiés, les espèces transférées sont principalement des molécules, et non des ions. Les variations de tension interfaciale observées sont proportionnelles au carré de la tension appliquée.

Un contacteur à électrodes externes est utilisé pour l'étude de gouttes soumises à des oscillations forcées, dans le cas de l'extraction de l'acide acétique. Un champ pulsé, de fréquence égale à la fréquence naturelle de résonance des gouttes, provoque une diminution de la vitesse de chute et une augmentation du coefficient de transfert. ces modifications sont d'autant plus importantes que les gouttes sont petites. Une des interprétations avancées s'appuie sur l'augmentation des turbulences interfaciales.