



HAL
open science

Etude des effets du champ électrique sur les transferts interfaciaux et dans une colonne d'extraction liquide-liquide

Christine Fombarlet

► **To cite this version:**

Christine Fombarlet. Etude des effets du champ électrique sur les transferts interfaciaux et dans une colonne d'extraction liquide-liquide. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1984. Français. NNT: . tel-01070741

HAL Id: tel-01070741

<https://theses.hal.science/tel-01070741>

Submitted on 2 Oct 2014

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 à

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

par

Christine FOMBARLET

Ingénieur I. C. P. I.

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR-INGENIEUR

EN

GENIE CHIMIQUE - PHYSICO-CHIMIE ET ENERGETIQUE

DES TRANSFORMATIONS DES MATIERES PREMIERES

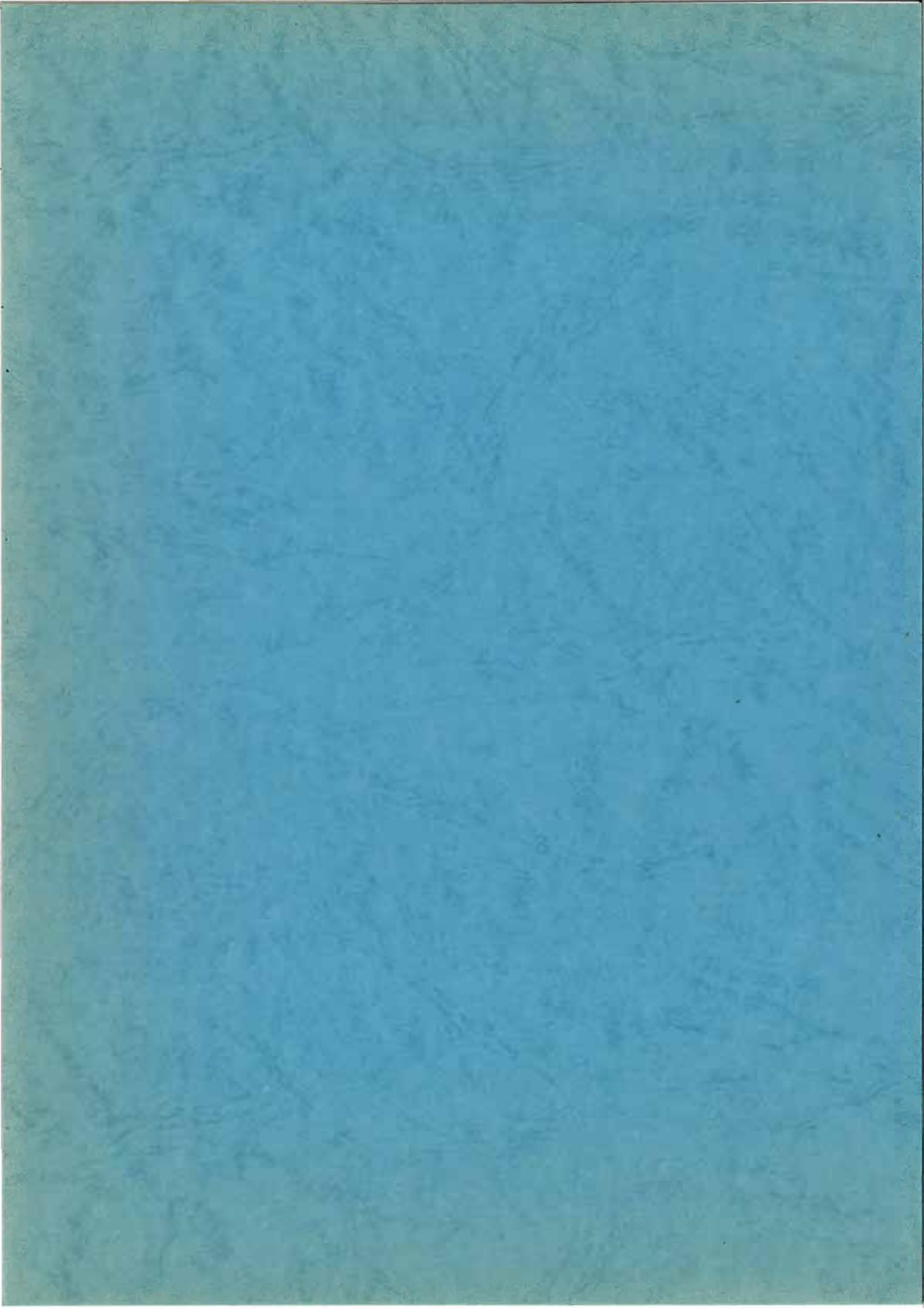
ETUDE DES EFFETS DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES

TRANSFERTS INTERFACIAUX ET DANS UNE COLONNE

D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Soutenue le 14 Décembre 1984, devant le Jury composé de :

MM.	M. CHEMLA	Président
	A. GAUNAND	Rapporteur
	F. LANCELOT	} Examineurs
	A. MAMOURIAN	
	H. RENON	



THESE

présentée à

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

par

Christine FOMBARLET

Ingénieur I. C. P. I.

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR-INGENIEUR

EN

GENIE CHIMIQUE - PHYSICO-CHIMIE ET ENERGETIQUE

DES TRANSFORMATIONS DES MATIERES PREMIERES

ETUDE DES EFFETS DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES

TRANSFERTS INTERFACIAUX ET DANS UNE COLONNE

D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Soutenu le 14 Décembre 1984, devant le Jury composé de :

MM.	M. CHEMLA	Président
	A. GAUNAND	Rapporteur
	F. LANCELOT	} Examineurs
	A. MAMOURIAN	
	H. RENON	

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

Je tiens à remercier tous les membres du jury et plus particulièrement Monsieur le professeur CHEMLA qui a bien voulu me faire l'honneur d'en accepter la présidence .

Je suis reconnaissante à Monsieur le professeur RENON pour l'attention qu'il a portée à mon étude et pour les conseils qu'il a su me donner .

Monsieur LANCELOT a dirigé cette thèse avec bienveillance et, à l'occasion de mes travaux , m'a donné des ouvertures sur le monde industriel ; je l'en remercie vivement .

Monsieur GALLNAND a bien voulu juger ce travail ; qu'il trouve ici , l'expression de mes remerciements .

Mes remerciements vont aussi à Monsieur MAMOURIAN de la société Rhône Poulenc qui s'est intéressé à mes recherches et m'a aidée à faire le lien entre les travaux de laboratoire et les problèmes industriels .

Que tous ceux qui m'ont apporté une aide matérielle , et tout spécialement l'Atelier sans lequel aucun "montage" n'aurait été possible , trouvent ici l'expression de ma gratitude .

Merci enfin à tous mes camarades de laboratoire qui, dans les moments difficiles , m'ont encouragée de leur amitié .

P L A N

- INTRODUCTION

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I - 1 Rappel des principaux mécanismes intervenant dans l'extraction liquide-liquide sous champ électrique.

I - 1-1 Dispersion électrostatique

I - 1-2 Electrocoalescence

I - 1-3 Phénomènes de transport

I - 1-4 Phénomènes électrohydrodynamiques

I - 1-5 Autres phénomènes

I - 1-6 Conclusions

I - 2 Action d'un champ électrique sur le transfert de matière

I - 2-1 Dispositifs expérimentaux

I - 2-2 Systèmes de phases étudiés

I - 2-3 Conclusions

I - 3 Les appareils d'extraction liquide-liquide sous champ électrique

I - 3-1 Les réacteurs sous champ électrostatique

I - 3-2 Conclusions

I - 4 Permittivité et conductivité - Permittivité complexe

I - 4-1 Rappels concernant les diélectriques

I - 4-2 Permittivité complexe des systèmes hétérogènes dispersés - Théorie de HANAI

I - 4-3 Technique de mesure de la permittivité complexe

I - 5 Perspectives de l'étude

CHAPITRE II : MISE AU POINT D'UNE METHODE DE MESURE DE LA PERMITTIVITE ET DE LA CONDUCTIVITE DES LIQUIDES - APPLICATION AUX MILIEUX MONOPHASIQUES ET DIPHASIQUES .

II - 1 Méthode de mesure de la conductivité et de la permittivité d'un liquide

II - 1-1 Principe de la méthode - appareillage utilisé

II - 1-1-1 Impédancemètre

II - 1-1-2 Calculateur

II - 1-1-3 Cellules

II - 1-2 Automatisation des mesures

II - 1-2-1 Réalisation des mesures - enregistrement et édition des données brutes

II - 1-2-2 Traitement des données pour avoir la conductivité et la permittivité

II - 1-2-3 Conclusion

II - 2 Application aux produits monophasiques

II - 2-1 Cellule de mesure

II - 2-2 Condition de mesure

II - 2-3 Mesure de ϵ et λ pour les liquides monophasiques connus - Etalonnage et applications aux phases d'extraction liquide-liquide.

II - 2-4 application à la mesure de la permittivité du mélange : TBP-dodécane

II - 3 Application aux mélanges diphasiques

II - 3-1 Conditions opératoires et cellule de mesure

II - 3-2 Résultats

II - 3-3 Modélisation des variations de ϵ et λ en fonction de β

II - 4 Détermination des taux de rétention à partir des mesures de conductivité et permittivité

II - 4-1 Capteur

II - 4-2 Précision

II - 4-3 Intérêt

II - 5 Conclusions

CHAPITRE III : LES EFFETS DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE

III - 1 Système LIX65N/Cuivre

III - 1-1 Description du système

III - 1-1-1 Les phases et leurs propriétés

III - 1-1-2 La réaction

III - 1-1-3 Le flux initial de transfert

III - 1-1-4 Le coefficient de transfert k_{RH}

III - 1-2 Matériel et méthodes

III - 1-2-1 Description de la cellule à interface plane

III - 1-2-2 Montage pour la mesure des flux d'ions Cu^{++} et du courant

III - 1-2-3 Montage pour la mesure du coefficient de transfert sous champ électrique

III - 1-3 Résultats

III - 1-3-1 Conditions expérimentales

III - 1-3-2 Evolution de la concentration CuR_2 et H^+ en fonction du temps et du champ

III - 1-3-3 Evolution du courant en fonction du champ

III - 1-3-4 Interprétation

III - 2 Autre système

III - 2-1 Caractéristiques du système

III - 2-2 Influence du champ sur le transfert

III - 3 Conclusions

CHAPITRE IV : AMELIORATION DES PROPRIETES DE TRANSFERT D'UN CONTACTEUR PAR APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE ALTERNATIF.

IV - 1 Principe de la colonne électri  e

IV - 2 Réalisation de la colonne

IV - 2-1 Electrodes

IV - 2-2 Alimentation   lectrique

IV - 2-3 Circulation des fluides

IV - 3 Méthodologie d'essai

IV - 3-1 Procédure

IV - 3-2 Description du fonctionnement

IV - 3-3 Expression des résultats des essais

- Efficacité de Murphree

- HET

IV - 3-4 Courbe de partage

IV - 4 Etudes réalisées. Résultats

IV - 4-1 Premier essai - électrode rectiligne

IV - 4-2 Deuxième essai - électrode zig-zag

IV - 4-3 Troisième essai - électrode en spirale

IV - 4-4 Récapitulatif

IV - 5 Conclusions

CHAPITRE V : REALISATION D'UN PILOTE

V - 1 Principe

V - 2 Réalisation du pilote

V - 2-1 Matériaux

V - 2-2 Electrodes

V - 2-3 Circulation des fluides

V - 2-4 Régulations

V - 3 Méthodologie d'essai

V - 4 Etudes - Résultats

V - 4-1 Allure des mélanges diphasiques

V - 4-2 Etude des rétentions

V - 5 Conclusions

- CONCLUSION GENERALE

- BIBLIOGRAPHIE

- ANNEXES

INTRODUCTION

Le transfert de masse entre deux phases liquides , est mis en jeu dans différents appareils d'extraction liquide-liquide (mélangeur-décanteur , colonnes diverses , extracteur centrifuge ...).

Ce procédé est , parmi les procédés physico-chimiques de séparation , celui qui a pris le plus d'extension au cours des quarante dernières années , avec le développement des industries nucléaires , pharmaceutiques , pétrochimiques et hydrométallurgiques .

L'apport des champs électriques dans le domaine du transfert de matière a déjà été envisagé , pour des systèmes simples binaires ou ternaires sans réaction chimique .

La superposition de la cinétique chimique à la cinétique physique complique ce type d'études .

Jusqu'ici ,il n'y a presque pas eu d'études faisant intervenir à la fois des champs électriques , et des systèmes avec réactions chimiques .

Ce travail concerne donc,l'action d'un champ électrique sur les transferts interfaciaux et dans une colonne d'extraction liquide-liquide, dans le cas de systèmes de l'hydrométallurgie .

Après une mise au point de méthode de mesure pour caractériser les phases utilisées et les mélanges diphasiques , l'étude du transfert sera menée dans une cellule à interface plane d'un nouveau type Elle portera principalement sur le système LIX 65N / Cuivre ; le système Acide organique / TR sera étudié à titre de comparaison pour l'influence de la polarité du champ .

La dernière partie décrira la réalisation d'une colonne à plateaux électrolytiques et son application à l'étude des effets du champ électrique sur l'hydrodynamique et le transfert .

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'extraction liquide-liquide sous champ électrique étant un procédé en développement, il n'existe pratiquement pas d'étude synthétique sur ce sujet, dans la littérature.

Par contre, les publications traitant de l'un ou l'autre des points essentiels de ce procédé sont abondantes.

Notre étude bibliographique les classe dans trois grands chapitres étudiant chacun, l'un des aspects de ce procédé.

- Action d'un champ sur une interface
- Action d'un champ sur le transfert de matière
- Appareils susceptibles d'utiliser ces phénomènes pour l'amélioration de l'extraction liquide-liquide.

Vu l'importance que revêtent les grandeurs électriques ϵ et λ , aussi bien dans les mécanismes que dans la réalisation d'un appareil d'extraction liquide-liquide, nous avons consacré un quatrième paragraphe à ce point.

I - 1 RAPPEL DES PRINCIPAUX MECANISMES INTERVENANT DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE SOUS CHAMP ELECTRIQUE

I - 1-1 Dispersion électrostatique

- L'application d'un champ électrique à une interface liquide-liquide permet (à condition que le champ soit assez élevé) de faire éclater des gouttelettes, si cette interface est sphérique, ou de la déstabiliser, si elle est plane.

- Ce phénomène s'explique par l'apparition, sous l'effet du champ électrique, d'une force supplémentaire qui tend à vaincre les forces superficielles (voir Fig. N° I-1). Ces forces électriques prennent naissance, soit à partir de charges nettes acquises par contact, soit à partir de charges de polarisation acquises par influence.

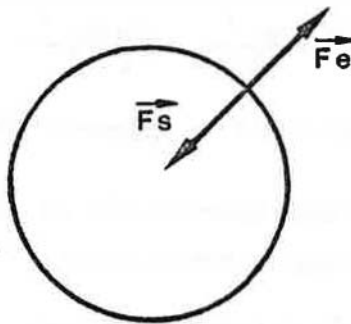


FIGURE I-1 .

Plusieurs cas sont possibles :

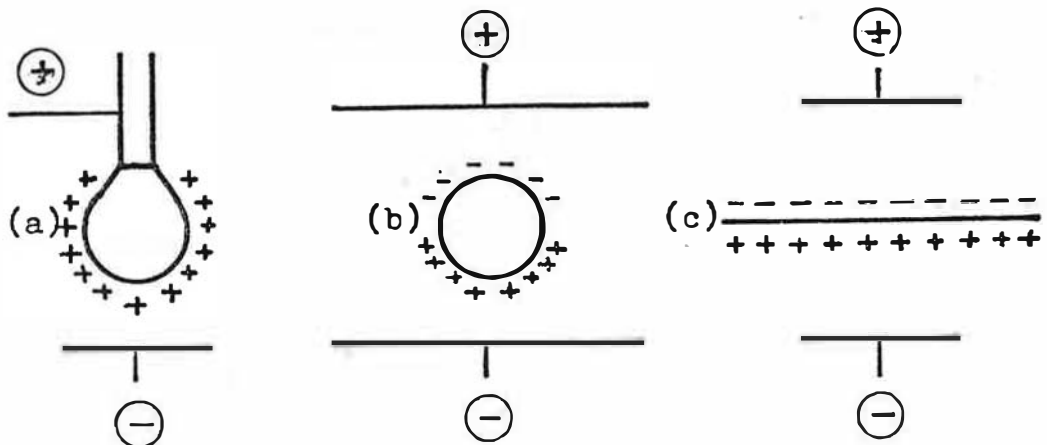


FIGURE I-2 : Schéma des diverses interfaces
{a} Goutte suspendue à un capillaire
{b} Goutte entre deux électrodes
{c} Interface plane entre deux électrodes

Divers auteurs ont essayé de prévoir le seuil d'instabilité dans chacun des cas.

Dans le cas de la dispersion électrostatique à l'extrémité d'un capillaire, RAYLEIGH (1) trouve l'expression du potentiel critique en écrivant que la dispersion intervient lorsque la pression électrostatique (P_e) est égale ou supérieure à la pression superficielle (P_s)

Pour un liquide dispersé dans l'air

$$P_s = \frac{2 \gamma}{r}$$

γ : tension superficielle

r : rayon de la gouttelette

$$P_e = \frac{\sigma^2}{2 \epsilon_0} = \frac{\epsilon_0 V_c^2}{2 r^2}$$

$$\text{puisque } \sigma = \frac{q}{4 \pi r^2} = \frac{\epsilon_0 V_c}{r}$$

σ : densité superficielle de charge.

ϵ_0 : constante diélectrique

d'où l'expression du potentiel critique.

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

Pour un liquide dispersé dans un autre liquide on aura évidemment :

$$V = \left(\frac{4 \gamma r}{\epsilon_0 \epsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

HENDRICK (2) trouve une expression différente de ce potentiel.

$$V_c = \frac{5 D e \gamma}{2 \epsilon_1 \epsilon_0}$$

Pour une goutte en suspension dans un milieu liquide, le calcul du potentiel de dispersion fait souvent l'hypothèse (6, 7, 8, 9) que la goutte initialement sphérique se déforme en ellipsoïde de révolution. Deux méthodes sont utilisées, soit la minimisation de l'énergie de la gouttelette, soit le bilan des forces s'exerçant à l'interface.

Le calcul de MARTIN (5) qui prend en compte la déformation et la minimisation de l'énergie de la goutte aboutit à l'expression du champ critique (E_c) .

$$E_c = 0.64 \sqrt{\frac{\gamma}{\epsilon_0 \epsilon_1 d}}$$

Dans le cas de deux gouttes voisines et d'un champ non perpendiculaire à l'axe joignant le centre des deux gouttes, le potentiel critique est abaissé à cause de l'effet de condensateur (3-4).

Le cas des interfaces planes a été traité par divers auteurs (10-11-12). Le critère d'instabilité pour une phase lourde conductrice (2) et une phase légère isolante (1) soumises à un champ orthogonal s'écrit:

$$\frac{\Delta V}{d_1} > \left[\frac{(\rho_2' - \rho_1') g d_1}{\epsilon_1' \epsilon_0} \right]^{\frac{1}{2}}$$

si d_1 hauteur du liquide est faible.

Sinon :

$$\frac{\Delta V}{d} > \left(\frac{2}{\epsilon_1' \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left[(\rho_2' - \rho_1') g \gamma \right]^{\frac{1}{4}}$$

Remarque :

La prévision du seuil d'instabilité fait donc appel, dans tous les cas, à la connaissance des grandeurs physiques (γ , ρ) et électriques (ϵ , λ).

On rappelle que ϵ est la permittivité et λ la conductivité .

τ le temps de relaxation d'un diélectrique homogène est donné par :

$$\tau = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\lambda}$$

mesure la vitesse de disparition d'une charge libre q_0 par conduction dans le milieu suivant la loi :

$$q = q_0 \exp(-t/\tau)$$

q étant la charge à l'instant t .

Pour qu'il puisse exister des charges nettes à la surface, il faut que :

1) la goutte ait le temps de se charger ($t_1 > \tau$ avec t_1 = temps de contact avec l'électrode).

- 2) Elle n'ait pas le temps de se décharger pendant sa chute.
(t_2) avec t_2 = temps d'existence de la goutte).

I - 1-2 Electrocoalescence

L'application d'un champ électrique à une émulsion, dont la phase continue a un temps de relaxation faible, provoque l'apparition de charges de polarisation (voir Fig. I-2) à la surface des gouttelettes. Les charges nettes acquises au contact de l'électrode sont, dans ce cas, dissipées avant que les gouttes n'aient pu se mouvoir sur une distance appréciable.

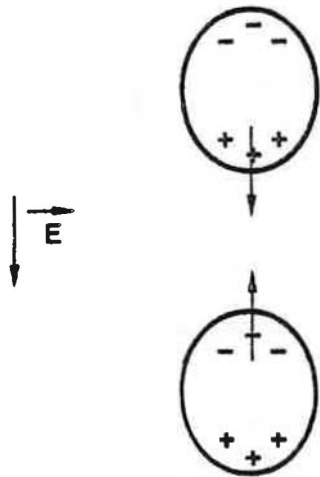


FIGURE I-3 .

Comme le montre la figure I-3, les faces en regard de deux gouttes voisines portent des charges de signe différent et s'attirent. La coalescence est donc facilitée. La force d'attraction qui existe entre deux gouttes de même taille a été calculée par WATERMAN (13).

$$F = k E^2 r^2 \left(\frac{r}{d} \right)^4$$

r étant le rayon de la goutte

d étant la distance entre deux gouttes

Pour une émulsion monodispersée (hypothèse faite pour le calcul de la force), le rapport r/d est proportionnel à la puissance $1/3$ de la concentration en phase dispersée W_0 .

$$F = k E^2 r^2 (W_0)^{4/3}$$

Le mécanisme exact de la coalescence sous champ et celui de la déformation des gouttes au cours de leur rapprochement ont été étudiés par plusieurs auteurs (18). Nous n'en parlerons pas dans le cadre de cette étude.

I - 1-3 Phénomènes de transport

I - 1-3-1 Electrophorèse

Une gouttelette portant une charge nette q (acquise par contact avec les électrodes et qui ne se dissipe pas à cause de la conductibilité faible de phase continue) soumise à un champ électrique \vec{E} se déplace sous l'effet de la force $\vec{F} = q \vec{E}$ que le champ exerce sur elle. C'est le phénomène d'électrophorèse.

Bien que ce phénomène soit essentiellement un phénomène de transport, il peut aussi faciliter la coalescence s'il s'exerce sur un ensemble de gouttes ayant des charges de signes différents donc des sens de déplacements différents. Si deux gouttes ont des signes identiques mais des charges différentes il peut aussi y avoir coalescence.

I - 1-3-2 Diélectrophorèse

Une goutte portant non plus une charge nette, mais une charge de polarisation, soumise à un champ électrique non uniforme se déplace dans ce champ car la résultante des forces électriques s'exerçant sur le dipole n'est pas nulle. Cette résultante est dirigée vers la région de gradient de champ le plus élevé.

POHL (14) a montré que cette force était proportionnelle au gradient de l'intensité du champ.

$$\vec{F}_d = M \text{ grad } \vec{E}$$

Le sens du mouvement ne dépend donc pas du sens du champ.

Ce phénomène de diélectrophorèse a été utilisé par POHL et Co (15-16-17) pour la séparation de particules solides en suspension dont les phases, continue et dispersée, étaient de même densité.

VEDEL (18), quant à lui, a réalisé une cellule cylindrique adaptée aux émulsions dans le cadre de l'étude d'un procédé de déshydratation des fuels.

I - 1-4 Phénomènes électrohydrodynamiques

Dans ce paragraphe , nous étudions, les modifications provoquées , par l'application d'un champ électrique , sur les circulations internes des gouttes , sur leurs vibrations et sur les turbulences dues à l'effet Marangoni .

I - 1-4-1 Circulation interne

TAYLOR (19) a décrit les circulations internes provoquées par l'action d'un champ électrique sur une goutte chargée ou polarisée (la distinction n'est pas faite). Ces circulations sont causées par l'apparition d'une force tangentielle due au champ électrique. La figure N° I-4 montre l'allure de ces circulations.

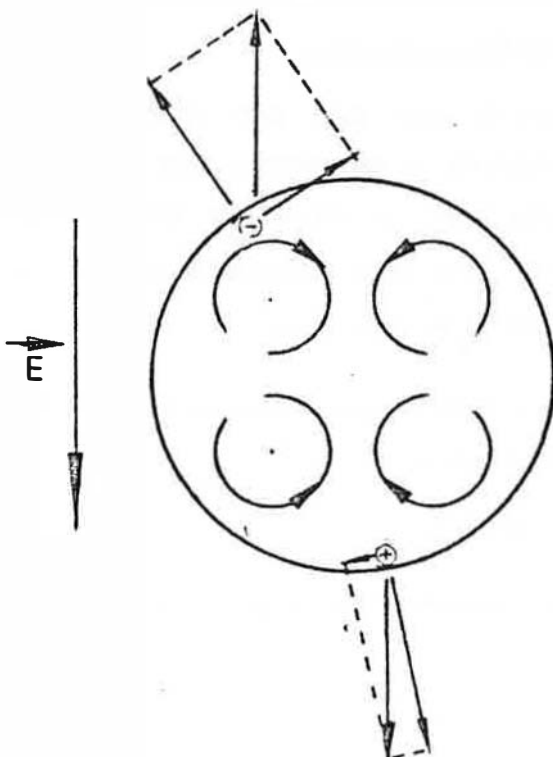


FIGURE I-4 : Circulations à l'intérieur d'une goutte soumise à un champ électrique

Dans le cas d'une goutte stationnaire portant une charge nette, la vitesse de circulation (20-21) est élevée et s'écrit :

$$U = - \frac{9 E^2 r \xi_2}{8 \pi \left(2 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^2} \left[\frac{\lambda_2 \epsilon_1 / \lambda_1 \epsilon_2 - 1}{5 (\mu_1 + \mu_2)} \right]$$

Dans le cas où la goutte n'est plus stationnaire mais se déplace par gravité, les auteurs (22-23-24) ont trouvé un paramètre adimensionnel W_1 qui caractérise l'importance relative des effets électriques et gravitationnels. Le critère d'existence des circulations internes est alors $W_1 > 1$.

$$W_1 = \frac{4 U (1 + X)}{|V_1|}$$

$$V = \frac{2 g r^2 (\rho_2 - \rho_1) (1 + X)}{3 \mu_1 (2 + 3 X)}$$

$$X = \mu_2 / \mu_1$$

I - 1-4-2 Vibrations - Oscillations

Une goutte liquide tombant dans un autre liquide ne se comporte pas comme une sphère rigide (22). Si son diamètre équivalent dépasse un certain diamètre équivalent critique (appelé diamètre équivalent de transition d_{trans}), la goutte prend une forme d'ellipsoïde de révolution aplati et devient le siège d'oscillations.

Les oscillations produisent des turbulences interfaciales qui entraînent une homogénéisation rapide et complète de la goutte. Cet effet peut être intéressant au niveau du transfert de matière.

Les diamètres de transition sont en général assez élevés. L'utilisation d'un champ électrique permet d'obtenir des gouttes oscillantes de plus faible diamètre, intéressantes pour l'extraction liquide-liquide car l'aire d'échange est plus importante.

Deux méthodes ont été proposées pour diminuer le diamètre de transition . La première est appliquée aux gouttes chargées, la seconde aux gouttes polarisées (25, 29) .

- Méthode utilisable pour les gouttes chargées :

On utilise la dispersion électrostatique pour obtenir des gouttes chargées, puis on les accélère dans un gradient de potentiel de façon à leur conférer des vitesses terminales de chute, élevées.

Le diamètre équivalent de transition (d_{trans}) est inversement proportionnel au carré de la vitesse terminale de chute (U_t).

$$d_{trans} = \frac{3,58 \gamma}{\rho_1 U_t^2}$$

Il suffit que la vitesse terminale de chute soit suffisamment élevée pour que le diamètre équivalent de transition devienne inférieur au diamètre des gouttes et que celles-ci entrent en oscillation (cette méthode n'est évidemment applicable que si la phase continue est suffisamment isolante pour minimiser la décharge des gouttes au cours de leur trajet).

A titre d'exemple, le calcul effectué sur un système huile - eau décrit par la littérature (23)

($\gamma = 0,0446 \text{ N./m}$, $\rho_1 = 872 \text{ Kg/m}^3$, $\rho_2 = 998 \text{ Kg/m}^3$, $E = 410^5 \text{ V/m}$,
volume des gouttes = $0.259 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$)

montre que l'augmentation de vitesse terminale de chute enregistrée (passage de 11 à 36 cm/sec) entraîne une baisse du diamètre équivalent de transition de 16 à 1.5 mm et la mise en oscillation des gouttes ($d = 1,7 \text{ mm} > d_{trans}$) .

Par ailleurs , la fréquence des gouttes oscillantes est donnée par la relation de LAMB (26) modifiée par SCHROEDER et KINTNER (27) :

$$w_0 = \left[\frac{192 B}{8 (3 \rho_2 + 2 \rho_1) r^3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$B = 0,805 (200 r)^{0,225}$$

Avec les données de l'exemple précédent , nous obtenons
 $f = w_0 / 2 \pi = 70 \text{ Hz}$.

-Méthode utilisable avec les gouttes polarisées :

Cette méthode pourrait également être applicable aux gouttes dispersées par un champ dans le cas où le temps de relaxation de la phase continue est suffisamment faible devant le temps de séjour des gouttes pour qu'elles perdent rapidement toute charge nette .

Le phénomène fondamental est la polarisation d'une goutte placée dans un champ continu uniforme.

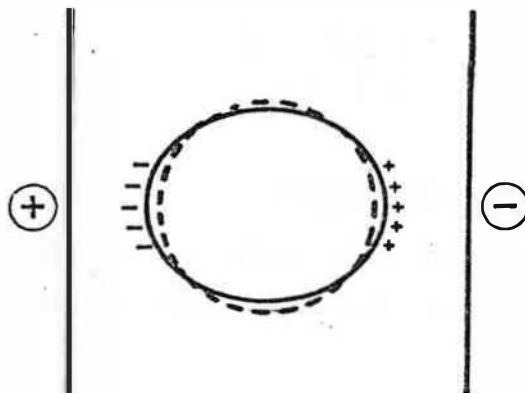


FIGURE I-5 .

Il apparaît à la surface de la goutte (Fig. N° I-5) une densité non uniforme de charges qui se traduit par une pression électrostatique $P_e = \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0}$ variable d'un point à l'autre de la goutte. Il en résulte une déformation de la goutte telle qu'en chaque point la pression superficielle $P_s = -\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ équilibre la pression électrostatique.

La nouvelle forme d'équilibre est avec une bonne approximation un ellipsoïde de révolution .

Pour faire osciller une goutte, il va donc suffire de la polariser dans un champ d'intensité variable dans le temps, mais toujours inférieur à l'intensité critique pour laquelle se produit la dispersion. Ce procédé a été décrit par MORI (29-30) et devrait servir à amplifier les transferts de chaleur ou de matière.

I - 1-4-3 Effet Marangoni

La tension interfaciale γ est une fonction de la concentration de soluté C , de la température θ et de la densité surfacique de charge σ à l'interface.

On appelle effet Marangoni, la variation de la tension interfaciale γ liée aux variations de C , θ et σ .

Compte tenu de l'importance de la tension interfaciale dans les problèmes d'extraction liquide-liquide, l'effet Marangoni y joue certainement un rôle. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas de formulation générale.

Par contre, l'influence sur γ de la charge de la goutte isolée a été étudiée(31).

$$\Delta \gamma = \frac{-5 \sigma^2 d}{4 \xi \xi_0}$$

I - 1-5 Autres phénomènes

Nous envisageons dans cette partie non plus les effets du champ électrique sur les interfaces mais directement sur chacune des phases.

Les liquides jouant le rôle de phase continue sont souvent isolants :

$$10^{-6} < k < 10^{-12} \quad (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}) \quad \text{et} \quad 1 < \xi < 30$$

Plusieurs phénomènes peuvent intervenir :

- création de charges d'espace et action du champ sur ces charges d'espace .

- action du champ sur les molécules : phénomène d'orientation.

I - 1-5-1 Création de charges d'espace

Ces charges d'espace, pour les liquides semi-conducteurs, sont dues soit à la présence d'impuretés dans le liquide, soit à la dissociation moléculaire par laquelle une molécule neutre est séparée en un cation positif et un anion négatif sous un effet extérieur (chaleur..)

La présence de ces charges d'espaces est mise en évidence par la non uniformité du champ régnant dans un diélectrique liquide qui est soumis à une tension à travers un espace l. (Voir Fig. N° I-6).

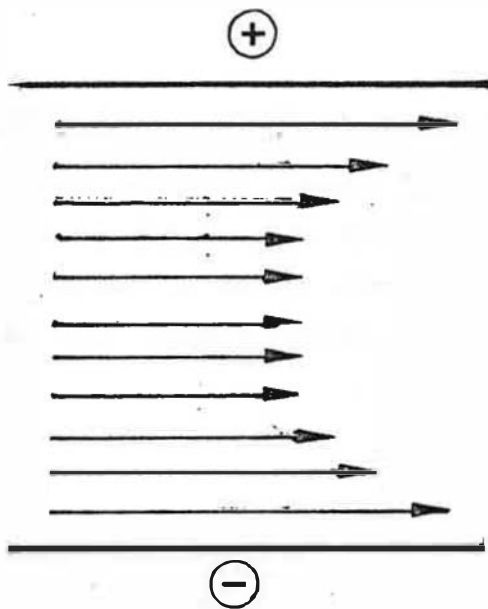
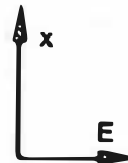


FIGURE I-6 : Distribution du champ dans un diélectrique liquide .



Une fois ces charges présentes dans un champ électrostatique, elles obéissent aux lois de mobilité des charges libres : les ions positifs se déplacent vers la cathode et vice versa. L'accumulation de charges d'espaces atteint éventuellement un point de saturation qui est indiqué par une valeur constante du courant de charge I (22-23).

$$I = n^+ u^+ eE + n^- u^- eE$$

$$\frac{d^2 E}{d \varphi^2} = \frac{\alpha e}{\epsilon \epsilon_0} (q - 2 n^+ n^-) \left(\frac{1}{u^+} + \frac{1}{u^-} \right)$$

φ : distance linéaire entre les deux électrodes.

α : recombinaison et coefficient de perte des ions

q : nombre d'ions produit par unité de temps / et unité de volume
e : charge électrostatique de chaque ion.

Pour la région près des électrodes :

$$E = E_0 \left[1 + \frac{eu^+}{\xi \xi_0 \alpha u^+} (u^+ + u^-) \right]^{\frac{1}{2}}$$

En réalité, la présence d'impuretés fait que le champ E ne peut pas toujours être connu de façon précise à partir du champ nominal E_0 .

I - 1-5-2 Action du champ sur les molécules

Les molécules ayant un moment dipolaire peuvent s'orienter dans un champ électrique. HOLLAND (34), espère pouvoir rendre les transferts aux interfaces plus sélectifs (ortho et paraxylène). BAILES, KALBASI (35) signalent cet effet respectivement pour les molécules de LIX64N et TBP, sans le quantifier.

I - 1-6 Conclusions

Parmi les effets cités, certains peuvent être intéressants en extraction liquide-liquide car ils permettent de jouer sur l'aire de contact entre les deux phases : dispersion - coalescence.

Tous les autres effets sont intéressants parce qu'ils permettent d'augmenter les turbulences et le mélange dans chacune des phases ou même d'améliorer le contact à l'interface entre le soluté et le solvant, et par la même d'augmenter les coefficients de transfert.

C'est la relation entre ces derniers effets et les coefficients de transfert que nous envisageons au paragraphe suivant.

I - 2 ACTION D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LE COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE

I - 2-1 Dispositifs expérimentaux

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de l'action d'un champ électrique sur le transfert de matière sont très comparables à ceux utilisés pour les études sans champ.

Les dispositifs principaux sont :

- La cellule à interface plane à laquelle on rajoute de part et d'autre de l'interface des électrodes planes.
- Le montage de goutte unique avec un capillaire conducteur servant d'électrode et une contre électrode dans la partie inférieure.

Le montage de cellule à interface plane réalisé par BANCZYK et SAWITOSKY (31) est une cellule à contre courant (voir figure n°I-7) dont les caractéristiques principales sont :

- débits faibles et égaux pour les deux phases en circulation.
- aire interfaciale importante ($49 \times 90 \text{ mm}^2$).
- régime laminaire au niveau de l'interface.
- temps de contact limité (de quelques minutes à quelques dizaines de minutes).

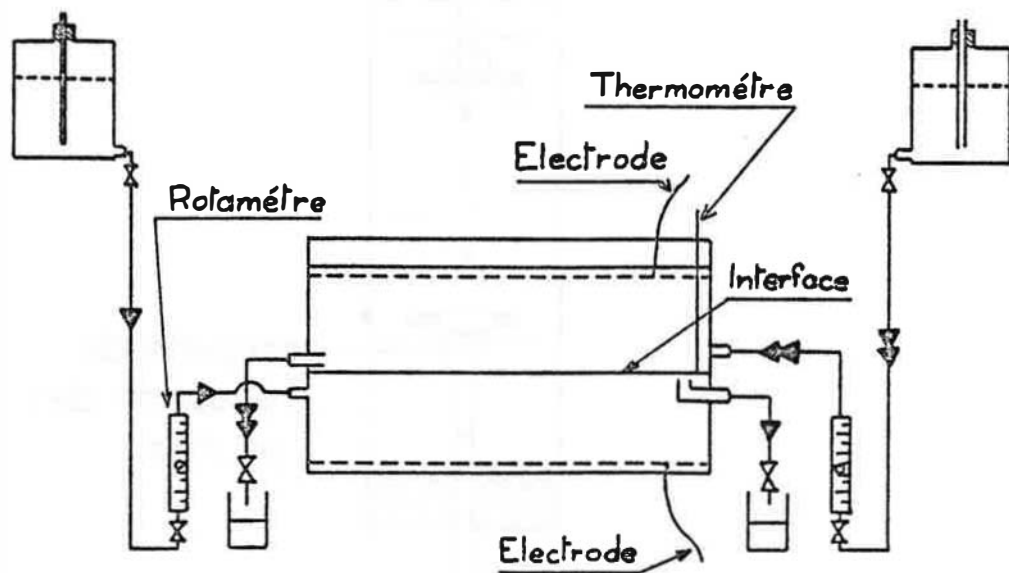


FIGURE I-7 : CELLULE A CONTRE COURANT

Les possibilités de ce type de cellule se limitent à des mesures de coefficient de transfert initial pour des systèmes à cinétique relativement rapide (voir systèmes étudiés paragraphe 1-2-2). Il ne permet pas l'étude de la cinétique elle-même sur des intervalles de temps relativement longs.

Enfin, l'absence d'agitation des phases provoque une certaine hétérogénéité de leur concentration en soluté, qui limite leurs possibilités à la mesure d'un coefficient de transfert moyen.

Le montage de goutte unique dont le schéma est donné par la figure n° I-8 permet la mesure du coefficient de transfert à condition de pouvoir mesurer la taille des gouttes, donc définir la surface d'échange.

Diverses variantes de ce système sont utilisées en fonction de l'étape de vie de la goutte à laquelle on s'intéresse (en particulier des systèmes avec coupelles de réception des gouttes permettent d'éliminer la phase de coalescence).

D'une façon générale, ce type de montage se prête mal à des études de cinétique sur des intervalles de temps importants (en particulier il n'est pas possible d'y effectuer des régulations de concentrations).

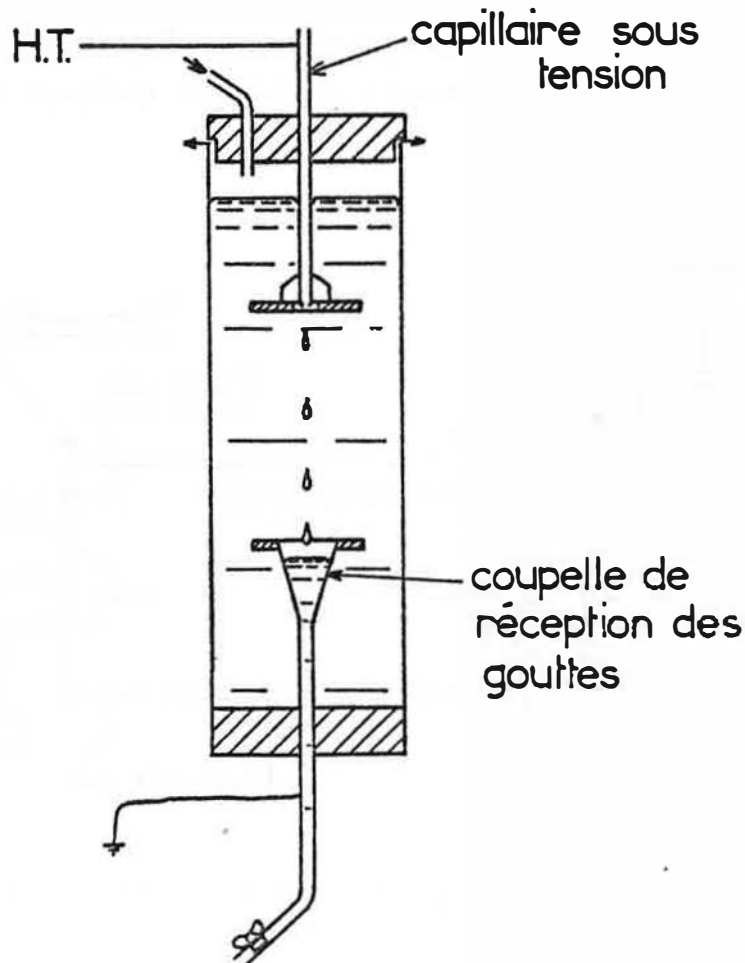


FIGURE I-8 : MONTAGE DE LA GOUTTE UNIQUE AVEC CHAMP

I - 2-2 Systèmes de phases étudiés

Plusieurs types de systèmes ont été étudiés par l'une ou l'autre de ces méthodes. Nous les classerons en trois types :

- les systèmes binaires
- les systèmes ternaires sans réaction chimique (systèmes rencontrés dans l'extraction liquide-liquide en chimie organique).
- les systèmes ternaires avec réaction chimique (système de l'hydrométallurgie).

Systèmes binaires

THORNTON et BAILES (36-37) ont étudié le système n-heptane furfuraldehide. Ils se sont attachés à déterminer les variations du coefficient de transfert pendant la seule étape de chute de la goutte: un artifice expérimental (variation de la hauteur de chute) leur a permis d'éliminer le transfert pendant la période de formation de la goutte et la coalescence. Ces mesures ont montré que le coefficient de transfert est amélioré pour une diminution de la taille des gouttes donc une augmentation du champ (voir Fig. N° I-7).

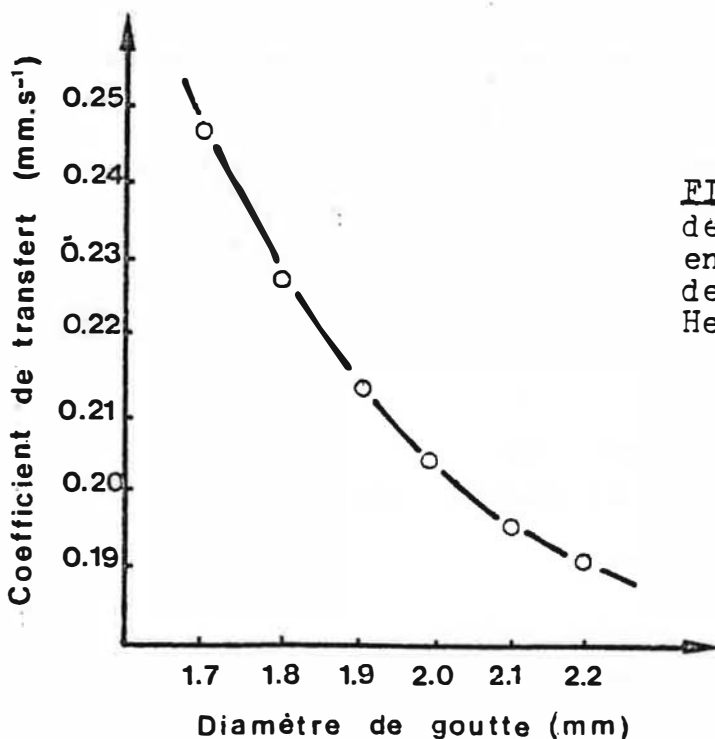


FIGURE I-9 : Coefficient de transfert sous champ en fonction de la taille des gouttes (Furfuraldehide Heptane) .

Une étude cinématographique à grande vitesse leur a permis de montrer que l'augmentation de champ et la diminution de taille s'accompagnaient d'une augmentation de la fréquence d'oscillation de la gouttelette. Ils considèrent comme un effet probablement secondaire l'influence de la charge à l'interface sur la tension interfaciale (effet Marangoni).

En résumé, pour les systèmes physiques, l'action du champ sur le coefficient de transfert est liée principalement à des effets hydrodynamiques.

G. POISSON (38) a aussi étudié l'influence de la tension sur le coefficient de transfert pour le système eau-benzène. Son étude couvre un domaine de tension de 0 à 15 Kv donc les régimes de "goutte à goutte" et de dispersion électrostatique. Elle note une amélioration maximale du coefficient de transfert global (formation plus chute) pour une tension correspondant au début du régime de pulvérisation. La détermination expérimentale ou théorique des vitesses de chute des gouttes lui a permis de calculer les nombres de Reynolds et de montrer que le champ électrique, grâce à l'accélération des gouttelettes qu'il provoque, améliore les coefficients de transfert.

Le type d'explications avancées pour ce système est encore de nature hydrodynamique.

EGBUNA (32) a travaillé sur les systèmes eau-acétate d'éthyle et eau-acétate d'amyle. Les mesures de coefficient de transfert réalisées séparément pendant la période de formation et la période de chute de la goutte sont assez semblables à celles de G. POISSON. Les conclusions sont sensiblement les mêmes.

AUSTIN, BANCYK, SAWITOSKI, (40 - 41) ont travaillé en cellule à interface plane avec divers systèmes du type organique/eau :

- aniline / eau
- acétate d'éthyle / eau

et trois autres systèmes :

- hexane / aniline
- toluène / acide formique
- benzène / acide formique.

Ils ont mesuré les coefficients de transfert pour diverses tensions, les deux polarités et parfois pour les deux sens de transfert, et ont observé l'apparition ou l'amplification des turbulences.

Les seuils d'apparition et l'intensité des turbulences sont parfois différents selon la polarité. Les variations de turbulence ne pouvant pas expliquer à elles seules les modifications de coefficient de transfert, les auteurs prévoient l'existence de phénomènes de création de charges. Mais la contribution relative à l'effet total est cependant encore obscure.

Deux exemples donnés figures n° I-10 (a) et I-10(b) illustrent ces résultats.

Dans le cas du système eau-isobutanol, le coefficient de transfert est fortement influencé par la polarité du champ. Dans celui du système eau-acétate d'éthyle, la polarité n'a pas d'effet sur le coefficient de transfert.

Dans les deux cas, on notera l'augmentation (plus ou moins importante) du coefficient de transfert avec celle de la valeur absolue du potentiel appliqué.

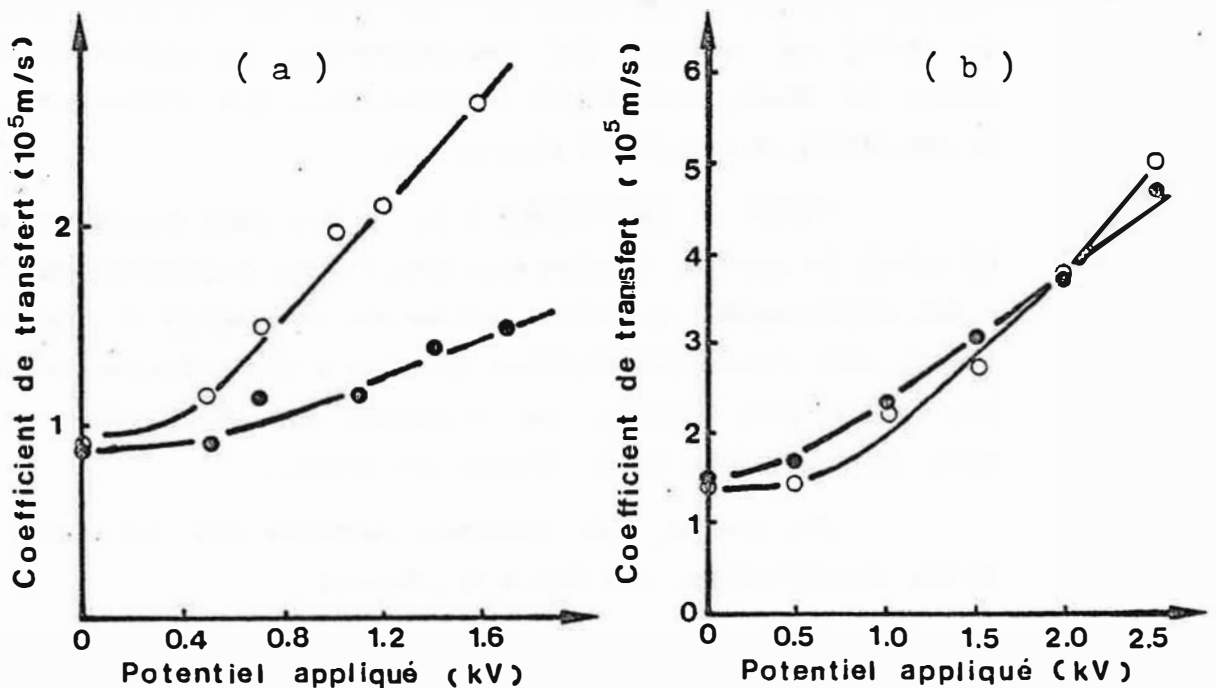


FIGURE I-10 : Coefficient de transfert en fonction de la polarité et de la tension .

O Tension positive ; ● Tension négative

(a) Eau-Isobutanol

(b) Eau-Acétate d'éthyl

Cette dernière étude sur les systèmes binaires montre donc l'apparition d'un phénomène nouveau qui n'est plus d'ordre hydrodynamique mais électrostatique.

Systèmes ternaires

THORNTON (41) a étudié le système acide benzoïque - eau - toluène. Le transfert est amélioré par la présence du champ. Mais le coefficient de transfert n'a pas été calculé sans doute par manque d'informations sur la taille et la vitesse des gouttes.

MARTIN (5) a travaillé sur le système TBP-eau- Dodécane. Il a réalisé ses mesures dans un contacteur à champ électrique et non dans un appareil de goutte unique. Le coefficient déterminé croît avec la tension appliquée aux bornes des électrodes. Cette détermination a nécessité une évaluation de la taille de gouttes, ce qui a été fait par méthode photographique. Les variations de coefficients trouvées ont été attribuées à des phénomènes hydrodynamiques (existence de circulation interne, oscillations).

Nous mentionnons également l'étude de HARKER... (42) qui s'est intéressé à un système liquide gaz : acétone/eau dans un courant d'azote. L'accroissement du taux de transfert sous l'effet du champ est expliqué par l'accroissement du nombre de Reynolds durant la chute, une légère augmentation des circulations internes et des effets de turbulence interfaciale.

LYER et SAWITOSKI (31) ont aussi étudié les systèmes ternaires. Le système toluène eau avec l'acide propionique ou l'acétone a été expérimenté. La cellule utilisée est une cellule à interface plane comme dans l'étude des systèmes binaires. L'interprétation des résultats est rendue plus difficile par l'addition aux effets Marangoni, d'un effet lié à la différence de densité des phases.

En résumé, ces systèmes ternaires ont été moins étudiés et les interprétations sont moins nombreuses.

Systèmes ternaires avec réaction chimique.

KALBASI (35) a étudié le système uranium - TBP - HNO_3 . L'absence de mesure sur la taille des gouttes aussi bien en régime de "goutte à goutte" qu'en régime de pulvérisation ne permet pas de calculer des coefficients de transfert. L'augmentation du transfert de matière a été interprétée en terme hydrodynamique d'une part

et d'effet électrostatique d'autre part. Cet effet consistant en une orientation des molécules dans la région du champ pourrait favoriser les interactions chimiques. Dans le cas du TBP, l'électronégativité de l'oxygène dans le groupement P = O fait du TBP un dipôle qui peut vraisemblablement s'orienter dans la direction du champ. On peut donc utiliser le champ pour aligner les molécules de TBP en direction de l'interface (voir Fig. N° I-11)

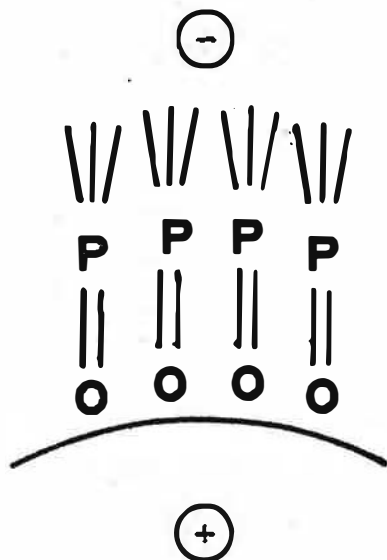


FIGURE I - 11
Orientation des molécules
de TBP dans un champ .

Cette dernière hypothèse devrait être vérifiée d'autant mieux que le champ est intense.

L'expérience a montré que pour des gouttes de même taille, formées à des capillaires de taille différente avec des champs différents, le transfert de matière n'était pas identique. Le transfert est plus important pour la goutte formée à un capillaire plus gros avec un champ plus élevé. Par contre, on n'a pas constaté de différence de transfert ~~entre~~ entre les deux polarités du champ.

BAILES et WADE (34-43) ont travaillé sur le système LIX64N /cuivre, contrairement à KALBASI, ils mentionnent un effet de polarité du champ. Le champ positif appliqué à la goutte permet une amélioration de 50 % du transfert pour une tension de 3,5 Kv, pour le champ négatif l'efficacité est diminuée. Le mécanisme évoqué est celui d'orientation des molécules qui favoriserait la réaction de complexation du cuivre d'une part, et les effets d'instabilité (type Marangoni), d'autre part. Aucune quantification n'est faite.

Remarque :

Pour les systèmes ternaires avec réaction chimique les divers auteurs n'ont pas parlé de coefficient de transfert, sans doute par manque d'informations sur les surfaces d'échange, mais surtout par manque d'informations sur la partie physique et la partie chimique du coefficient de transfert.

Cependant, dans le cas de systèmes même assez complexes, il existe quelques travaux (44-45-46) de modélisation du flux de transfert en fonction des résistances physiques au transfert et des constantes cinétiques (voir paragraphe II - 1-1-3).

I - 2-4 Conclusions

Les méthodes d'étude utilisées jusqu'ici pour la mesure du coefficient de transfert sous champ électrique ont permis de prendre en compte les différents paramètres ou phénomènes mais présentent néanmoins divers inconvénients :

- la méthode de la goutte comporte certaines difficultés d'application au niveau de l'évaluation de la surface des gouttes et de la séparation des différentes étapes (formation, chute, coalescence).

- la méthode de la cellule à interface plane à contre courant est intéressante car elle améliore la précision de mesure du coefficient de transfert par une connaissance précise de la surface de contact. Par contre elle ne permet pas les mesures de longue durée.

C'est pourquoi nous envisagerons au chapitre III une cellule à interface plane d'un nouveau type, avec les phases fixes situées dans deux compartiments agités dans les mêmes conditions.

Des corrélations précises entre la variation des coefficients de transfert et chacun des effets du champ électrique sur les interfaces n'ont pas toujours été dégagées. Souvent plusieurs effets se superposent à un moment donné de la vie de la goutte (exemple vibration plus circulation dans l'étape de formation...)

Mais globalement, on peut dire que les variations du coefficient de transfert sont dues à deux types d'effets principaux.

1) Les phénomènes hydrodynamiques (oscillation - effet Marangoni - circulations internes)

2) Les effets électrostatiques : orientation des molécules qui favorise les réactions aux interfaces. Cet effet est donc évoqué seulement pour les systèmes comprenant une réaction chimique.

I - 3 LES APPAREILS D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE SOUS CHAMP ELECTRIQUE

Dans ce type d'appareils, l'ensemble ou une partie des phénomènes présentés précédemment sont mis en jeu pour améliorer l'efficacité de transfert. Les phénomènes de dispersion et de coalescence permettent de jouer sur l'aire interfaciale ; les effets du champ sur les interfaces permettent d'augmenter le coefficient de transfert dans certains cas.

Nous présenterons les divers appareils existants. Puis nous préciserons aussi les critères de choix des réacteurs quand on dispose d'un système avec réaction chimique.

I - 3-1 Les réacteurs sous champ électrostatique

Les réacteurs sous champ électrostatique (47-48-49-50-51-52), sont des appareils qui sont, pour l'instant, à l'échelle du laboratoire. Nous présentons ces divers réacteurs dans le tableau N° I-1.

N° 1 : réacteur de HOLLAND

N° 2 : réacteur de THORNTON - BROWN

N° 3 : réacteur de BAILES

N° 4 : réacteur de AGAIEV

N° 5 : réacteur de KOWALSKI

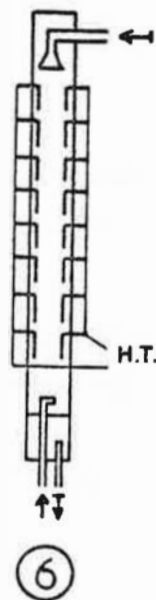
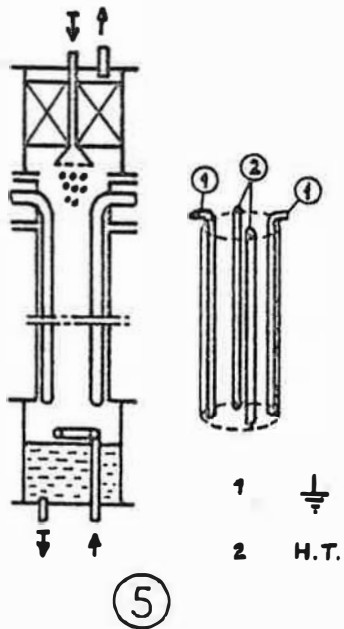
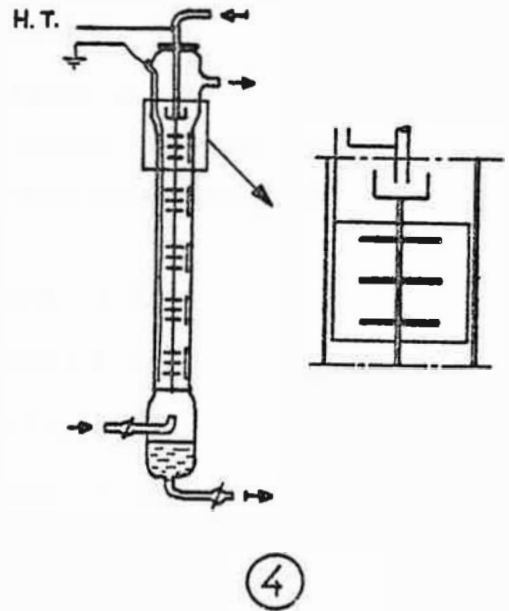
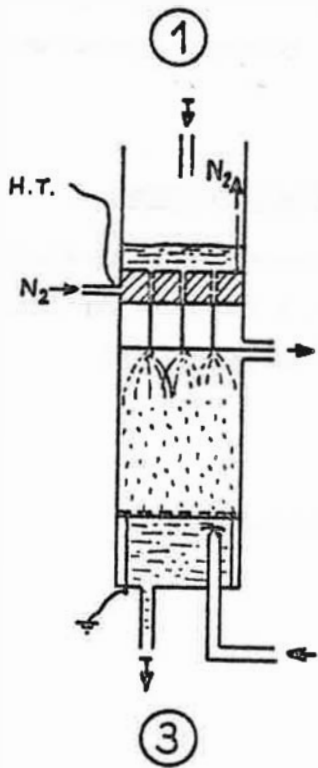
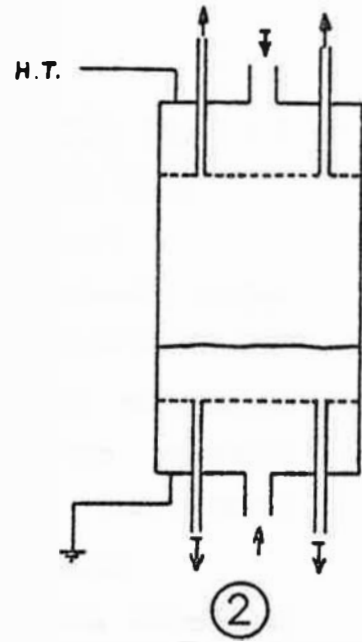
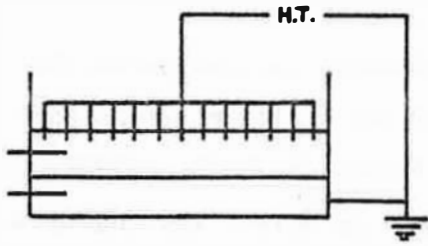
N° 6 : réacteur de MARTIN

Ils se classent en deux catégories :

- Les réacteurs monoétage à plateaux horizontaux, utilisés avec une tension continue et des débits faibles afin d'éviter les courts-circuits.

- Les réacteurs mono ou multiétages à champ horizontal, travaillant avec des débits élevés sous tension alternative avec des électrodes isolées pour éviter les courts circuits.

On notera qu'il n'existe aucun réacteur à champ vertical, électrodes horizontales et tension alternative .



⑥	⑤	④	③	②	①		
						planes	Electrodes
						cylindriques	
						horizontal	Sens du champ
						vertical	
						non	Couverture des électrodes
						oui	
						continu	Champ
						alternatif	
						c → d	Sens du transfert
						d → c	
						sans réaction	Transfert
						avec réaction	
						$10^{-12} > \lambda > 10^{-16}$	Conductivité $\lambda (\Omega \cdot m)$
						$10^{-9} > \lambda > 10^{-12}$	
						$\lambda \approx 10^{-8}$	
						x 2	Efficacité
						x 3	
						x 5	
						oui	Mesure des coefficients de transfert
						non	

Remarque générale :

Il ne faut pas oublier que le choix d'un type de réacteur est conditionné par le système de phase à traiter.

Comme nous l'avons noté au paragraphe I-2-3, le transfert peut être contrôlé soit par la cinétique de diffusion, soit par une cinétique chimique soit par les deux ensemble.

Un critère permet de chiffrer l'importance des deux cinétiques l'une par rapport à l'autre et de définir le type de réacteur le mieux adapté dans chaque cas (les deux paramètres caractérisant le réacteur étant l'aire interfaciale et le taux de rétention).

Ce critère est le nombre de Hatta noté Ha qui s'applique en général au système gaz-liquide mais qui peut s'appliquer au liquide-liquide. Il est défini comme suit (55-56) :

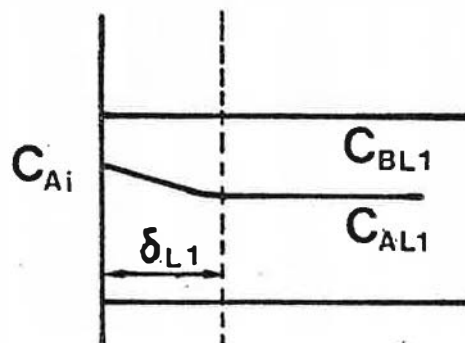
$$Ha = \frac{NF}{ND} = \frac{\text{Flux maximal de réaction/diffusion}}{\text{Flux maximal transférable dans le film}}$$

Dans le cas de réaction $A + B \rightarrow C$ où A réagit en phase liquide 1 où la vitesse est $r = k C_A C_B^n$

$$NF = k L_1 C_{Ai}$$

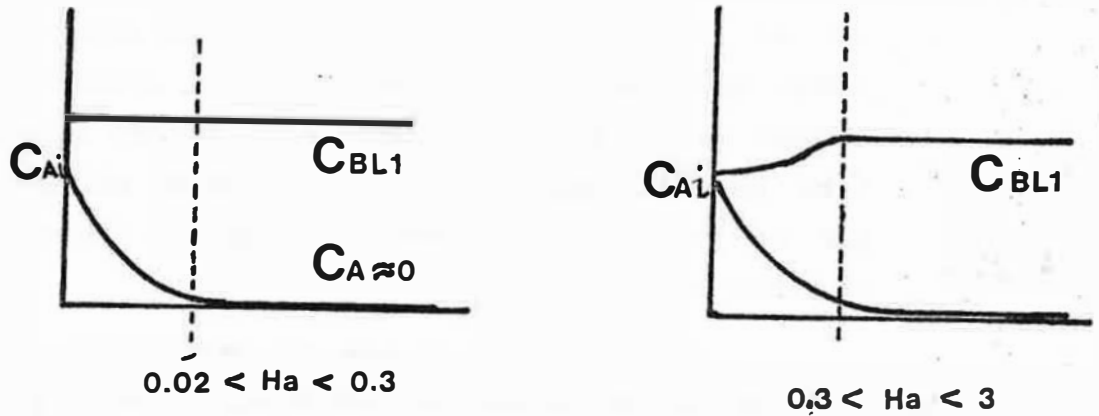
$$ND = DA \frac{\partial C_A}{\partial Z} = C_{Ai} (k C_{BL1}^n DA)^{\frac{1}{2}}$$

Pour une réaction très lente ($Ha < 0.02$) il est inutile d'avoir beaucoup d'aire interfaciale. Par contre, la rétention en liquide 1 doit être importante. La colonne à spray avec le liquide 2 dispersé remplit cette condition.

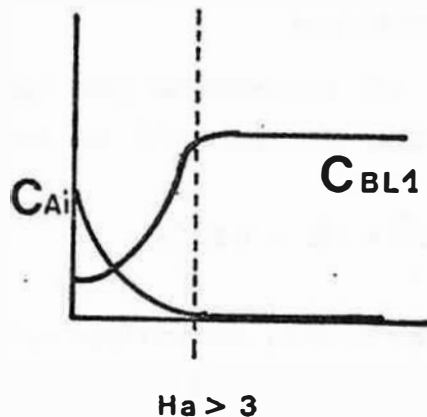


$$Ha < 0.02$$

Pour une réaction lente à modérément rapide ($0.02 < Ha < 3$) il faut à la fois de l'aire interfaciale et de la rétention liquide. On utilisera une cuve agitée mécaniquement - (mélangeur décanteur)



Pour une réaction rapide dans le film ($Ha > 3$), la rétention liquide ne sert à rien. Par contre, il faut une aire interfaciale élevée. C'est le domaine d'emploi des colonnes à garnissage, à ruissellement ou des colonnes à plateaux perforés.



I - 3-3 Conclusion

Cette étude a permis de classer les différents types de contacteurs, en fonction de leur géométrie et des caractéristiques des phases traitées.

L'utilisation de ces éléments et du critère de Hatta permettra de définir un contacteur adapté aux phases de l'hydrométallurgie auxquelles nous nous intéressons.

I - 4 PERMITTIVITE ET CONDUCTIVITE - PERMITTIVITE COMPLEXE

Comme nous l'avons vu tout au long de cette étude, la connaissance des propriétés électriques des liquides (permittivité-conductivité) est importante dans un procédé d'extraction liquide-liquide. Les temps de relaxation conditionnent, en effet, directement, les mécanismes entrant en jeu dans les transferts de matière sous champ électrique. C'est pourquoi, nous avons complété l'étude bibliographique précédente par une recherche consacrée aux propriétés électriques des émulsions et à leur mesure.

Après quelques rappels des connaissances de base concernant les propriétés électriques des diélectriques liquides parfaitement isolants ou légèrement conducteurs, nous traiterons le cas des systèmes hétérogènes et nous exposerons la théorie de HANAI à laquelle nous nous référons dans nos études.

I - 4-1 Rappels concernant les diélectriques (57-58-59)

Le comportement d'un diélectrique pur (isolant parfait) sous un champ alternatif est entièrement défini par sa permittivité (ou constante diélectrique) .

Un condensateur plan utilisant un tel diélectrique est soumis à une tension alternative (V) qui prend une charge (q).

$$q = V \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{l} = VC = V \epsilon C_0$$

ϵ : Permittivité du diélectrique utilisé

ϵ_0 : permittivité du vide

S : surface des électrodes

l : distance des électrodes

c : capacité du condensateur

c₀ : capacité condensateur vide

Si le diélectrique n'est pas pur mais possède une conductivité λ , son comportement dépend non seulement de sa permittivité (telle qu'elle est définie ci-dessus), mais également de sa conductivité λ .

L'expression de la charge devient alors :

$$q = \underbrace{V \epsilon' \epsilon_0 \frac{S}{l}}_{\text{charge}} + V \underbrace{\frac{\lambda \frac{S}{l}}{j \omega}}_{\text{perte diélectrique}} \text{ avec } (j^2 = -1)$$

Ce qui permet de définir par analogie avec le cas précédent une capacité complexe.

$$C^* = \epsilon_0 \left(\epsilon' + \frac{\lambda}{j \omega \epsilon_0} \right) \frac{S}{l}$$

et une permittivité complexe

$$\epsilon^* = \left(\epsilon' + \frac{\lambda}{j \omega \epsilon_0} \right)$$

telles que

$$q = VC^* = V \epsilon^* C_0$$

on pose généralement :

$$\frac{\lambda}{\omega \epsilon_0} = \frac{\lambda \times S/l}{\omega \epsilon_0 \times S/l} = \frac{G}{\omega C_0} = \epsilon''$$

(G conductance du condensateur), ce qui entraîne :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$$

On sait, par ailleurs, que la polarisation diélectrique peut avoir une relaxation exponentielle avec le temps. Si nous caractérisons la relaxation par le temps nécessaire après disparition du champ pour que la polarisation soit réduite de 1/e fois sa valeur originale (e = base des logarithmes naturels) on peut montrer que :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\begin{aligned} \epsilon^* &= \epsilon' - i \epsilon'' \\ &= \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + i \omega \tau} \end{aligned}$$

si $\epsilon_\infty \neq \epsilon_\infty$

$$\text{ou } \omega \tau = 0 \quad \epsilon' = \epsilon_s \quad \epsilon'' = 0$$

(cas du diélectrique pur)

$$\omega \tau = 1 \quad \left| \quad \begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon'_{\text{max}} = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \\ \epsilon'' &= \epsilon''_{\text{max}} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \end{aligned} \right.$$

$$\omega \tau \rightarrow \infty \quad \epsilon'' \rightarrow 0$$

Ce dernier cas est celui des liquides pour lequel les fréquences de relaxation sont en général assez élevées. La constante diélectrique mesurée est alors peu différente de la constante diélectrique statique.

1 - 4-2 Permittivité complexe des systèmes hétérogènes dispersés - Théorie de HANAI

Depuis la fin du siècle dernier (RAYLEIGH 1892), différents chercheurs ont proposé des formules théoriques pour la détermination de la permittivité complexe des systèmes hétérogènes composés de deux constituants. (60-61-62)

Le point de départ de toutes ces théories est un calcul basé sur l'assimilation d'un système binaire à deux systèmes RC parallèles montés en série.

Ce calcul permet de déterminer la capacité (C^*) et la conductance (G^*) complexe de l'ensemble à partir des capacités (C_a , C_b) et des conductances (G_a , G_b) des deux composants.

En utilisant ce calcul de base et très souvent une partie des calculs de leurs prédécesseurs, MAXWELL, WAGNER et enfin HANAI ont bâti différentes théories donnant les permittivités et conductivités des systèmes en fonction de la proportion de phase dispersée.

Les bases et les résultats de la dernière théorie (HANAI) sont exposés ci-dessous.

HANAI (62) suppose que le système considéré (concentration de phase dispersée β - permittivité complexe = ϵ^*) a été obtenu à partir de la phase continue par additions successives de quantités infinitésimales de phase dispersée.

Il calcule la variation de concentration et de permittivité complexe liée à une de ces additions.

$$\frac{-d\beta}{1-\beta} = \frac{2\epsilon^* - \epsilon_p^*}{3\epsilon^*(\epsilon^* - \epsilon_p^*)} d\epsilon^*$$

ϵ^* : permittivité complexe du système

ϵ_p^* : permittivité complexe de la phase dispersée

L'intégration de cette équation différentielle de 0 à β pour le 1er membre et de ϵ_m^* à ϵ^* pour le deuxième (ϵ_m^* = permittivité complexe du milieu continu) permet de calculer la permittivité ϵ et la conductivité λ .

Nous ne donnerons ici, à titre d'exemple, que les formules relatives au cas où la phase dispersée a une conductivité très inférieure à celle du milieu continu. (cas des dispersions huile dans l'eau).

Dans ce cas on a :

$$\frac{\epsilon_h - \epsilon_p}{\epsilon_m - \epsilon_p} \left(\frac{\epsilon_m}{\epsilon_h} \right)^{1/3} = 1 - \beta$$

$$\frac{\lambda_h}{\lambda_m} = \frac{\epsilon_h (\epsilon_h - \epsilon_p) (2\epsilon_m + \epsilon_p)}{m(\epsilon_m - \epsilon_p) (2\epsilon_h + \epsilon_p)}$$

$$\epsilon_i = \frac{\lambda_i (3\epsilon_p \lambda_m + (2\epsilon_m - 3\epsilon_p) \lambda_i)}{k_m (2\lambda_i + \lambda_p)}$$

$$\frac{\lambda_i - \lambda_p}{\lambda_m} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_i} \right)^{1/3} = 1 - \beta$$

ϵ_h : Permittivité du système à haute fréquence

ϵ : Permittivité du système à basse fréquence

ϵ_m : Permittivité de la phase continue

ϵ_p : permittivité de la phase dispersée

λ_h : conductivité du système à haute fréquence

λ_m : conductivité du système de la phase continue

λ_p : conductivité du système de la phase dispersée.

λ_l : conductivité du système à basse fréquence

I - 4-3 Technique de mesure de la permittivité complexe

Si on considère un condensateur rempli d'air que l'on soumet à une différence de potentiel $V \cos \omega t$, celui-ci se comporte comme une impédance $\frac{1}{i \omega C}$ et la permittivité mesurée est $\epsilon = C/C_0$ avec ϵ réel.

Si on remplit ce condensateur avec un diélectrique dissipant de l'énergie, le circuit équivalent à la cellule est une résistance R en parallèle avec la capacité C . c'est à dire une impédance $\frac{1}{i\omega C + 1/R}$

où C et R sont fonction de ω comme on l'a vu. On écrit cette impédance $\frac{1}{i\omega \cdot C_0 \epsilon^*}$

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0}$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega R C_0}$$

La détermination des constantes diélectriques se réduit alors à la détermination de l'impédance du circuit équivalent.

1 - 5 PERSPECTIVES DE L'ETUDE

Sur le plan théorique , cette bibliographie a mis en évidence les deux principaux effets possibles du champ :

1) La modification de l'aire interfaciale par dispersion et coalescence .

2) L'amélioration des coefficients de transfert , provoquée par des effets hydrodynamiques d'une part, et des effets électrostatiques d'autre part . Effets électrostatiques que l'on constate principalement pour les systèmes avec réaction chimique .

Cette étude a , en particulier , permis de souligner le travail qu'il reste à faire , dans le domaine des systèmes avec réaction chimique , pour mieux comprendre l'action des effets électrostatiques sur les coefficients de transfert .

Sur un plan plus appliqué , ce travail a contribué à préciser les possibilités d'utilisation des champs électriques pour l'amélioration des performances des différents types de contacteurs existants .

Il a aussi souligné l'importance de la connaissance des propriétés électriques des milieux monophasiques et diphasiques .

Ces constatations nous ont amenés à choisir trois axes complémentaires pour la poursuite de ce travail :

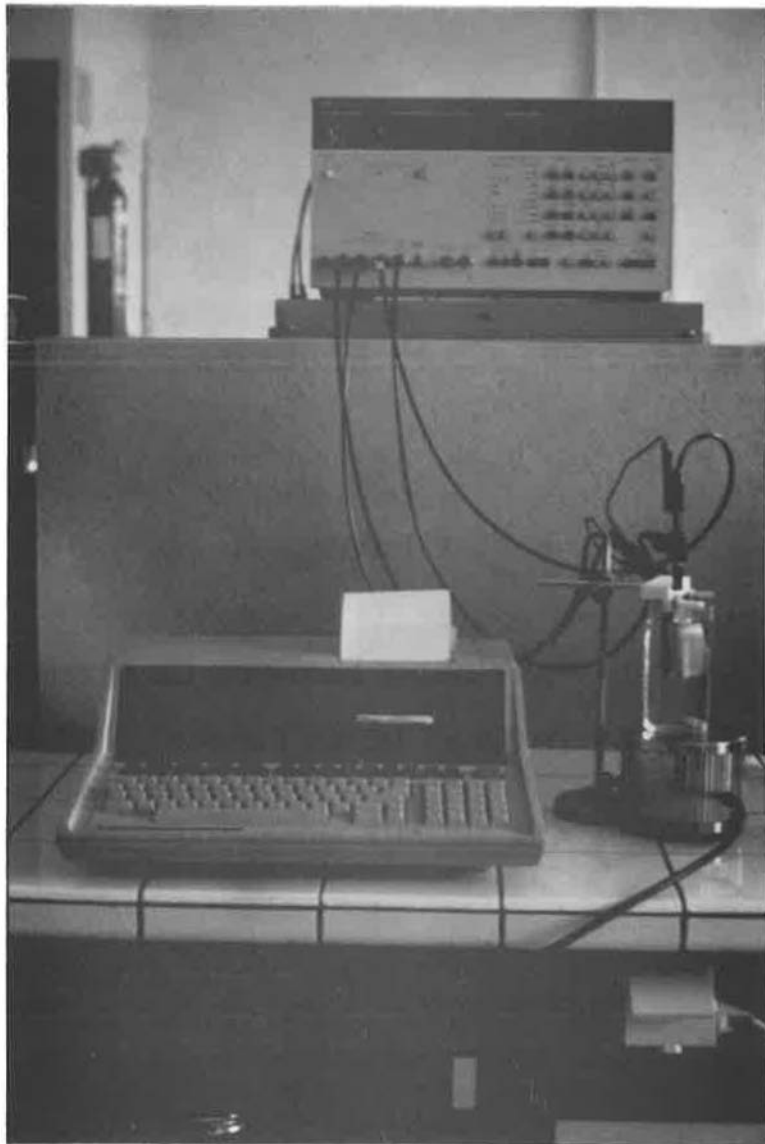
1) Le premier consiste à étudier les propriétés des milieux monophasiques et diphasiques , après avoir mis au point la méthode de mesure .

2) Le deuxième a pour objet le transfert de matière pour des systèmes avec réactions chimiques , dans une cellule à interface plane d'un nouveau type permettant les études cinétiques de longue durée sous champ électrique .

3) Le troisième consiste à définir et à réaliser un nouveau contacteur à champ électrique pour le traitement des phases de l'hydro-métallurgie . La colonne adoptée est une colonne à plateaux électrifiés et champ alternatif .

CHAPITRE II

MISE AU POINT D'UNE METHODE DE MESURE
DE LA PERMITTIVITE ET DE LA CONDUCTIVITE DES LIQUIDES
APPLICATION AUX MILIEUX MONOPHASIQUES ET DIPHASIQUES



La connaissance des propriétés électriques (ϵ et λ) des phases monophasiques et des mélanges diphasiques est nécessaire en extraction liquide-liquide sous champ électrique car elle permet :

- De prévoir les limites d'application du procédé sous champ électrique (courant maximal tolérable).
- De fixer certains paramètres (distances des électrodes, épaisseur du plastrage en champ alternatif).
- De prévoir par l'intermédiaire du temps de relaxation ($\tau = \epsilon \epsilon_0 / \lambda$) l'existence de charges nettes ou de polarisation aux interfaces et donc de préciser les mécanismes possibles.
- De déterminer le taux de rétention maximal acceptable dans la colonne du point de vue électrique.

Nous présentons donc successivement, la méthode de mesure mise au point, son utilisation pour la mesure de la permittivité et de la conductivité des phases monophasiques, son extension à des mélanges diphasiques du type de ceux existant dans une colonne d'extraction liquide-liquide, et enfin, la possibilité d'utilisation de ces mesures pour réaliser un capteur de taux de rétention local, à partir de la mesure de permittivité .

II - 1 METHODE DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE ET DE LA PERMIVITE D'UN LIQUIDE

Les mesures classiques de permittivité et de conductivité des liquides sont généralement faites de façon séparée par des méthodes de pont de mesure assez complexes.

L'objectif de notre travail a été de mettre au point une méthode simple et globale de mesure de ces deux grandeurs.

Nous nous sommes de plus attachés à automatiser l'acquisition et le traitement des données au moyen d'un micro-ordinateur.

II - 1-1 Principe de la méthode - Appareillage utilisé

Cette méthode consiste à mesurer simultanément (à plusieurs fréquences), la résistance et la capacité d'une cellule de type condensateur plan ou cylindrique dont le diélectrique est constitué du liquide à caractériser.

Nous présentons successivement les divers éléments du montage, et expliquons leur fonctionnement :

- Impédancemètre
- Micro-ordinateur
- Cellules

II - 1-1-1 L'impédancemètre

L'impédancemètre HP 4192 A permet de réaliser des mesures d'impédance, par application d'une tension alternative et mesure du courant recueilli (partie réelle, partie imaginaire).

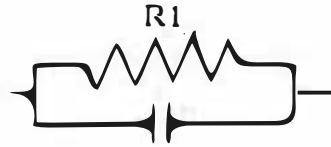
Ces mesures peuvent être faites à plusieurs fréquences, en faisant varier celle du signal alternatif appliqué. La gamme utilisable s'étend de 5 Hz à 13 MHz.

Les grandeurs de base mesurées sont, les parties réelles et imaginaires de l'impédance (ou de l'admittance) mais l'appareil peut aussi donner directement la capacité, la résistance, et l'angle de déphasage.

Deux modes de mesure sont possibles, selon la valeur du module de l'impédance.

Mode n° 1

Ce mode dit "parallèle" assimile le circuit inconnu à un résistance capacité en parallèle .



G1 : Partie réelle
B1 : Partie imaginaire

L'appareil mesure directement :

L'admittance : $|Y| = \sqrt{G1^2 + B1^2}$

L'angle de déphasage : $\varphi = \text{Arc tg} \left(\frac{B1}{G1} \right)$

La conductance : G1

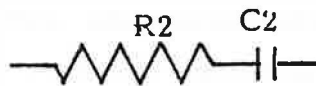
La capacité : $C1 = \frac{B1}{\omega}$

Ce mode de mesure est utilisable avec une précision acceptable pour les admittances entre 10 nS et 130 mS .

$10 \text{ nS} + 1 \text{ nS} < |Y| < 130 \text{ mS} + 0,01 \text{ mS}$

Mode n°2

Ce mode dit "série" assimile le circuit inconnu à un circuit résistance capacité en série .



R2 : Partie réelle
X2 : Partie imaginaire

L'appareil mesure directement :

L'impédance : $|Z| = \sqrt{R2^2 + X2^2}$

L'angle de déphasage : $\varphi = \text{Arc tg} \left(\frac{X2}{R2} \right)$

La résistance : R2

La capacité : $C2 = \frac{1}{X2 \omega}$

Ce mode de mesure est applicable pour les impédances comprises entre $0,001 \Omega$ et $13 \text{ k}\Omega$, avec une précision acceptable

$$0,001 \Omega + 0,0001 \Omega < |Z| < 13 \text{ k}\Omega + 0,001 \text{ k}\Omega$$

Dans le cadre de nos travaux , nous avons réalisé les mesures sur chacun des deux modes de l'appareil pour une plage de fréquence 5 Hz à 10 MHz .

II - 1-1-2 Micro-ordinateur

Un micro-ordinateur HP 85 a été connecté avec l'impédancemètre au moyen d'une interface IEEE, afin de :

- Commander l'impédancemètre de l'extérieur
- Faire de l'acquisition et du stockage de données
- Traiter ces données
- Editer les résultats

II - 1-1-3 Cellules

Elles sont du type condensateur plan ou cylindrique et seront décrites pour chacune des applications.

II - 1-2 Automatisation des mesures

Les travaux d'automatisation ont porté , pour l'un et l'autre mode de mesure, sur les deux domaines suivants :

- Réalisation séquentielle des mesures, fréquence par fréquence :
Enregistrement et édition des données brutes.
- Traitement de ces données - Calcul des grandeurs électriques recherchées (ϵ, λ) - Edition sous forme directement utilisable.

Ils permettront ainsi d'avoir très rapidement les grandeurs recherchées à diverses fréquences et de choisir de façon optimale le mode et la fréquence de mesure.

II - 1-2-1 Réalisation des mesures - Enregistrement et édition des données brutes

En l'absence de calculateur, le fonctionnement de l'impédancemètre HP 4192 A est semi-automatique.

Après affichage de la plage de fréquence à balayer et du pas de balayage, il exécute séquentiellement les mesures.

Ce processus présente l'inconvénient d'imposer un pas constant, de nécessiter la présence permanente d'un opérateur pour l'enregistrement des résultats et de conduire à un dépouillement manuel.

Le couplage de l'impédancemètre et du micro-ordinateur permet de commander le balayage de fréquence de l'extérieur et d'en faire varier le pas. Pratiquement on a adopté un balayage logarithmique qui conduit à 350 mesures sur la plage disponible.

Dans le mode 1, les données brutes mesurées et enregistrées sont :

- La conductance $G1 = \frac{1}{R1}$

- La susceptance $B1 = C1 \omega$

Dans le mode 2, les données brutes sont :

- La résistance $R2$

- La réactance $X2 = \frac{1}{C2 \omega}$

Ces données brutes sont éditées sous forme de courbes donnant :

$$\left. \begin{array}{l} G1 \text{ et } B1 = f(f) \\ G1 = f(B1) \end{array} \right\} \text{ dans le cas du mode 1}$$

$$\left. \begin{array}{l} R2 \text{ et } X2 = f(f) \\ R2 = f(X2) \end{array} \right\} \text{ dans le cas du mode 2}$$

(Voir figure N° II-1)

Par ailleurs, elles peuvent être stockées sur disquette en vue d'une utilisation ultérieure.

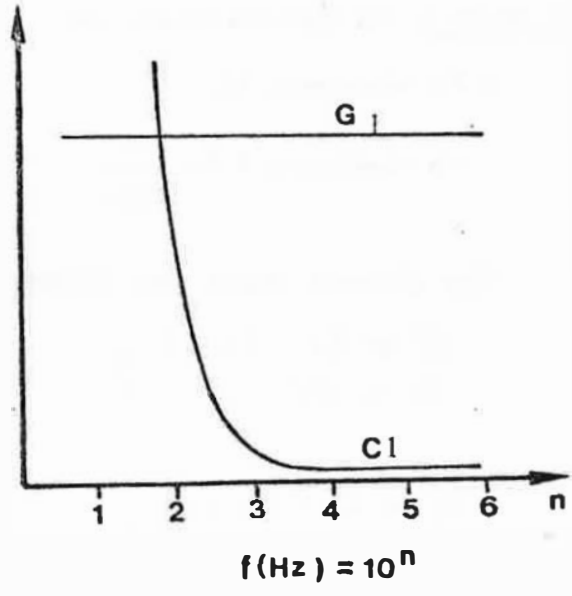
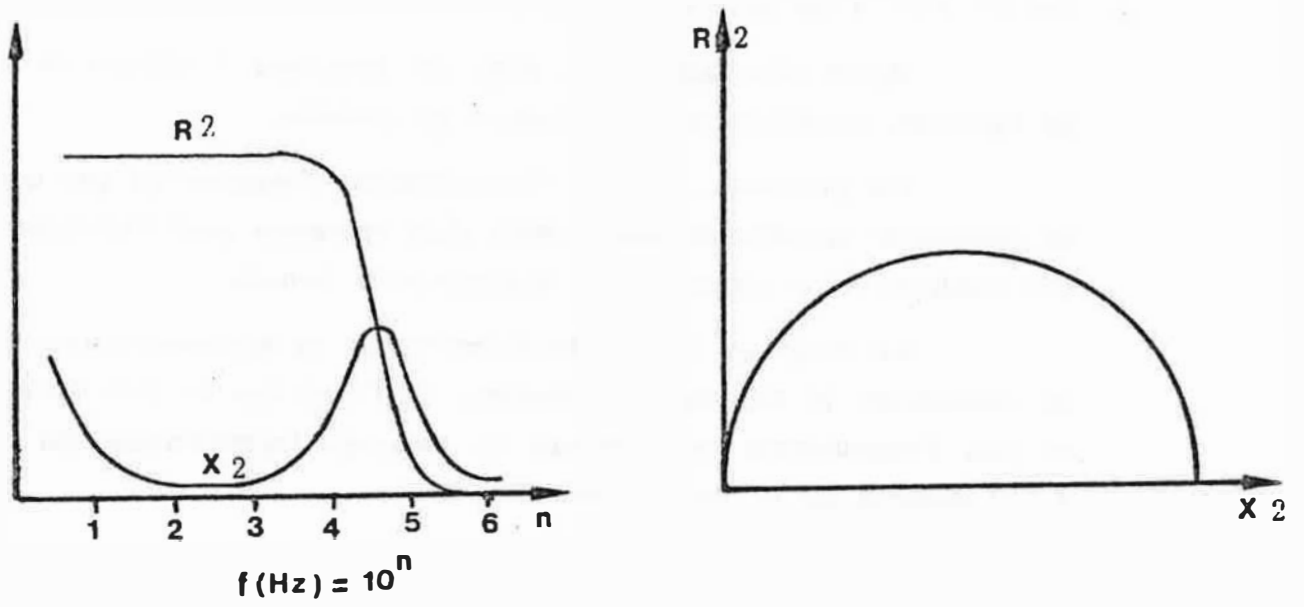


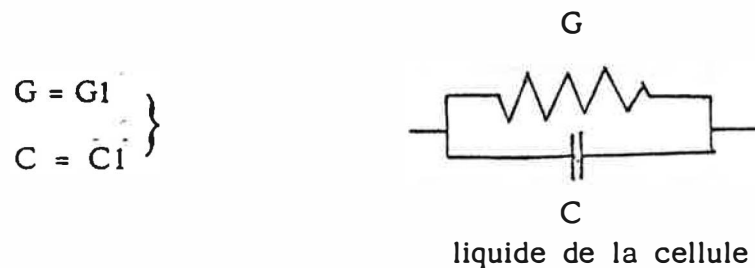
FIGURE II - 1 : Diagrammes d'impédance en mode 2 (R_2 , X_2) et en mode parallèle 1 (G_1 , C_1) pour les liquides .

II - 1-2-2 Traitement des données pour avoir la conductivité et la permittivité

Nous distinguons ici les deux modes de mesures.

Dans le cas simple du mode 1 (parallèle), le circuit constitué du liquide dans la cellule, et le circuit équivalent sont tous les deux des circuits RC parallèles.

On a donc directement :



On déduit directement de G et C les valeurs de ϵ et λ par les formules :

$$\lambda = \frac{GL}{S} = \frac{G_1 L}{S}$$

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{C_1}{C_0}$$

Dans le cas du mode 2 (Série), le circuit constitué du liquide dans la cellule est toujours un circuit RC parallèle, tandis que le circuit équivalent de mesure est un circuit RC série.

On déduit G et C conductance et capacité du liquide à partir de la conductance G2 et de la capacité C2 mesurées par les formules :

$$G = \frac{R_2 C_2^2 \omega^2}{1 + R_2^2 C_2^2 \omega^2}$$

et :

$$C = \frac{C_2}{1 + R_2^2 C_2^2 \omega^2}$$

On déduit ensuite directement de G et C les valeurs de ϵ et λ par les formules :

$$\lambda = \frac{GL}{S} = \frac{R^2 C^2 \omega^2}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \times \frac{L}{S}$$

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{C}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)} \times \frac{1}{C_0}$$

Par ailleurs, dans chacun des deux cas :

$$\epsilon'' = \frac{G}{2 \pi f C_0} = \frac{G}{\omega C_0}$$

Ces données brutes sont éditées sous forme des courbes

ϵ et $\lambda = f(f)$ dans le cas du mode 1

et G et $C = f(f)$ } dans le cas du mode 2
 ϵ et $\lambda = f(f)$ }

Remarque :

Dans la plage d'impédance pour laquelle les deux méthodes donnent les mêmes résultats, on choisit évidemment la méthode de mode 1 qui donne sans calcul les valeurs de C et G cherchées.

II - 1-2-3 Conclusions

Pour un liquide donné, ces mesures conduisent donc à disposer des valeurs de ϵ et λ mesurées par mode 1 et mode 2 sur une plage de fréquence allant de 5Hz à 10 MHz.

Le choix du mode et de la fréquence de mesure sera réalisé dans chaque cas (liquide monophasique - liquide diphasique) de façon à obtenir la meilleure précision possible sur ϵ et λ et la meilleure exactitude sur ϵ en s'affranchissant des phénomènes de polarisation existant à faible fréquence et de ceux de relaxation présents à haute fréquence.

II - 2 APPLICATION AUX PRODUITS MONOPHASIQUES

La méthode exposée précédemment a été utilisée pour mesurer les propriétés électriques (ϵ et λ) de divers liquides organiques non purifiés, appelés produits monophasiques.

Nous précisons les conditions de mesure, le choix de la cellule, de la fréquence de mesure et du mode ; puis nous décrivons les résultats.

II - 2-1 Cellule de mesure

Cette cellule est du type condensateur cylindrique (voir figure N° II- 2) FERISOL dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Espace interélectrode 1 mm
- Diamètre de l'électrode interne 26,5 mm
- Diamètre de l'électrode externe 28,5 mm
- Hauteur de l'électrode centrale L : 50 mm
- Capacité de la cellule à vide C_0 :

$$C_0 = \frac{2 \pi \epsilon_0 L}{\ln \frac{R_2}{R_1}}$$

- Le liquide remplit la cellule jusqu'au niveau du trop plein
- La partie active de la cellule est formée de l'électrode centrale de diamètre 26,5 mm, hauteur L : 50 mm et de la partie de l'électrode extérieure correspondante.

Ces deux éléments et le liquide qui les sépare constituent le condensateur cylindrique de mesure.

- On remarque qu'il existe une bonne concordance de la capacité à vide C_0 mesurée et calculée en fonction des caractéristiques géométriques de la cellule.

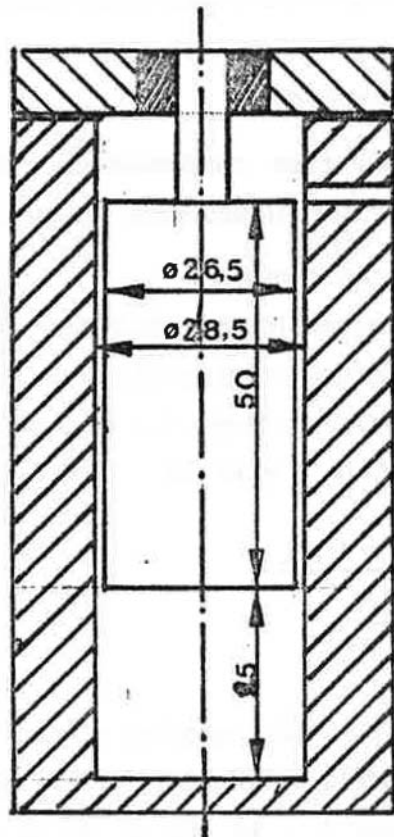


FIGURE II-2 :
Schéma de la cellule FERISOL

II - 2-2 Conditions de mesure

L'ensemble des mesures effectuées sur les quelques liquides concernés, par les deux modes série et parallèle, dans une gamme de fréquence de 5 Hz à 10 MHz, a permis de tirer des conclusions et de faire les choix suivants :

1) La réalisation des mesures d'impédance est toujours faite en mode 1 (parallèle).

2) Les courbes montrent (figure N° II-3.) que la mesure de la capacité est perturbée à basse fréquence par les effets de polarisation aux électrodes et devient constante au-delà de 1 KHz.

La mesure de la conductivité, quand à elle, varie avec la fréquence à partir de quelques MHz.

La zone comprise entre 1 KHz et 1 MHz est donc la zone où C et G sont constants et où, le schéma RC parallèle du liquide est le mieux respecté, et où l'on peut mesurer ces deux grandeurs à la fois.

Compte tenu de ces observations, nous avons choisi la fréquence de 100 KHz et le mode 1.

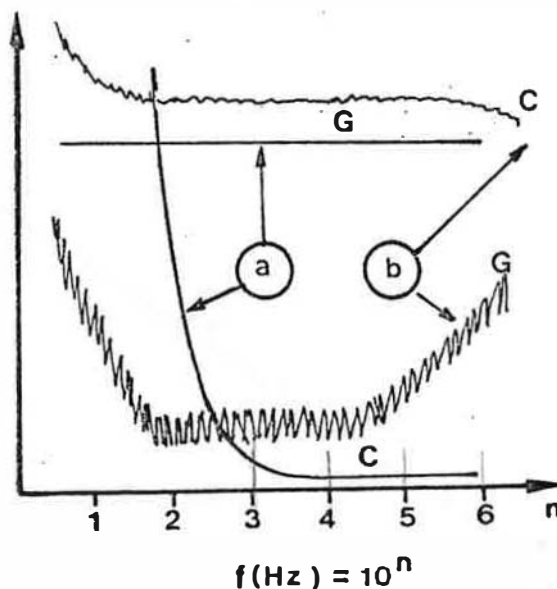


FIGURE II - 3 : Diagramme des impédances en mode parallèle ; (a) Cas des produits monphasiques
(b) Cas des mélanges diphasiques

II - 2-3 Mesure de ϵ et λ pour les liquides monophasiques - Eta-
lonnage - Application aux phases utilisées dans le contacteur

Avec ces conditions, on a mesuré une série de liquides monophasiques.

Les tableaux II - 1 et 2, rassemblent les mesures de ϵ et λ et donnent les valeurs correspondantes de la littérature .

Les écarts constatés, entre nos valeurs et celles de la littérature, traduisent les différences du degré de pureté des liquides considérés.

On constate cependant que la constante diélectrique ϵ est moins sensible que λ au degré de pureté.

On trouve également dans ce tableau II - 1 les valeurs de ϵ des produits que nous utiliserons dans la suite de cette étude.

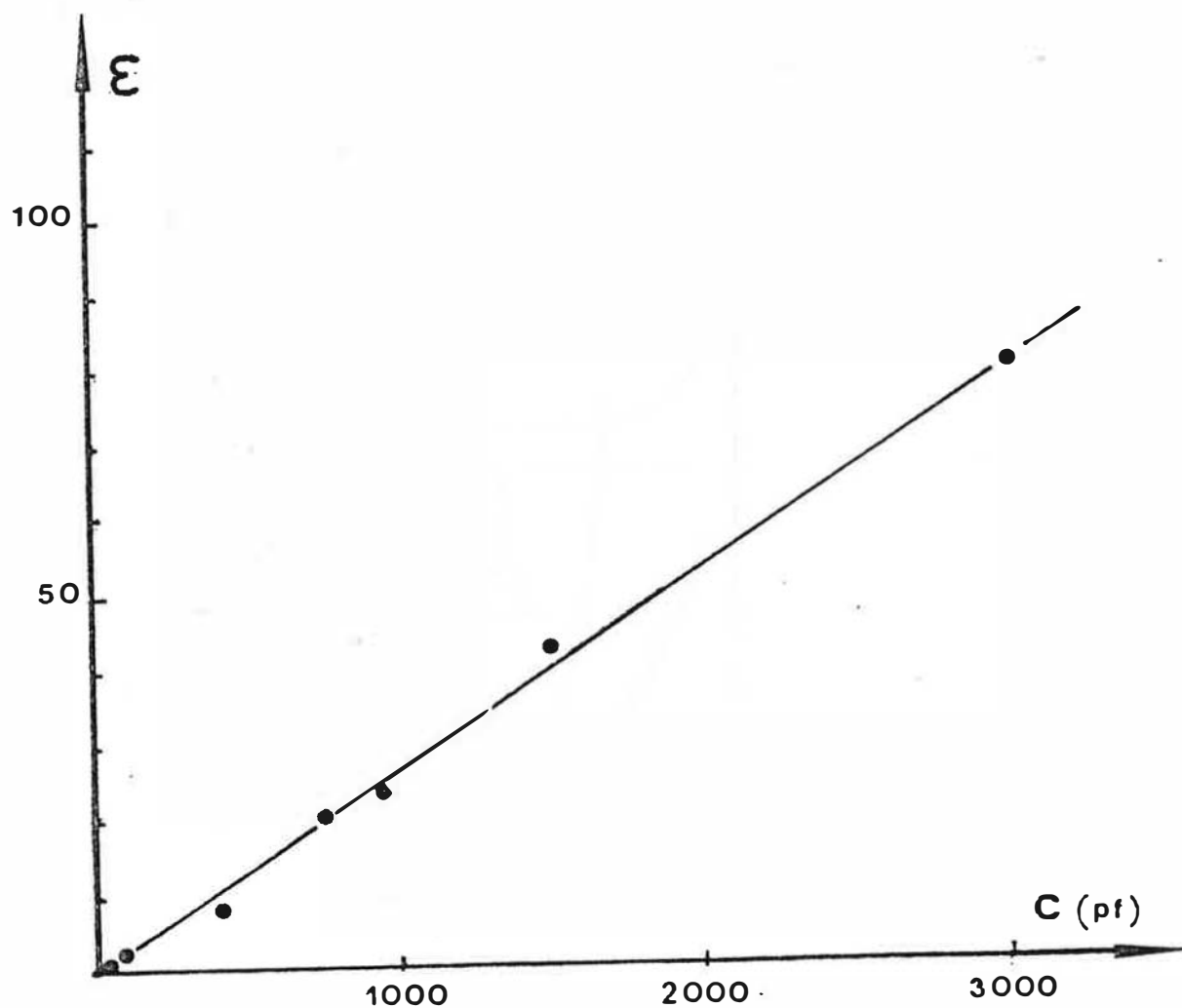


Tableau n° II-1

Produits	C (pF)	ϵ Mesuré	ϵ Littérature
Air	40	1.05	1
Dodécane	80	2.0	2.014
T B P	320	8	7.9
Méthyl Ethyl	700	17.5	
Acétone	800	20	20.7
Ethanol	950	25	24.3
Glycérol	1 500	39.5	42.5
Eau	3 000	79	80
RP	98	2.45	

Produit	G (Siemens)	λ mesuré ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ littérature ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Ethanol	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$
T B P	$4.21 \cdot 10^{-6}$	$8.5 \cdot 10^{-9}$	
Acétone	$4.96 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$
MEC	$5.96 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$1. \cdot 10^{-7}$
Glycérol	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-8}$	$6.4 \cdot 10^{-8}$
Dodécane	-	pas mesurable	$1.4 \cdot 10^{-14}$
Eau	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$8.8 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-8}$

Tableau n° II-2

II - 2-4 Application à la mesure de la permittivité du mélange,
TBP - dodécane

Cette méthode a été testée sur des mélanges TBP-Dodécane.

Le tableau II - 3 donne les résultats qui sont en bon accord avec des mesures effectuées dans un autre laboratoire.

Tableau n° II-3

% TBP	ϵ Mes
0	1.99
5	2.34
10	2.78
15	3.26
20	3.95
25	-
30	6.27
40	12.92

II - 3 APPLICATION AUX MELANGES DIPHASIQUES

Le but de cette partie est de mesurer des constantes diélectriques de mélanges diphasiques semblables à ceux rencontrés dans une colonne d'extraction liquide-liquide.

Nous décrirons successivement les conditions opératoires, et les résultats obtenus.

II - 3-1 Conditions opératoires

La cellule

Pour produire des mélanges diphasiques semblables à ceux rencontrés dans les colonnes d'extraction liquide-liquide, nous avons dû agiter les deux phases immiscibles dans la cellule de mesure.

Cette technique ne peut pas être mise en oeuvre dans la cellule cylindrique utilisée précédemment.

Nous avons donc conçu une cellule de mesure adaptée à ce problème (voir Figure n° II -4). Cette cellule est du type condensateur plan avec deux électrodes en zircaloyd espacées de 0.8 cm et de surface (7 x 5) cm².

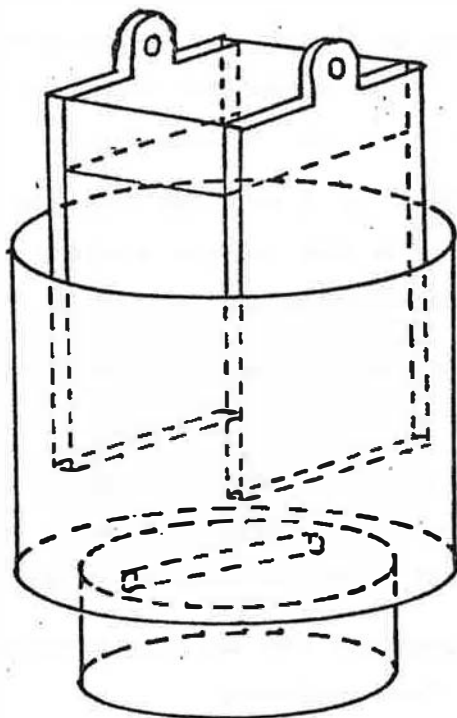


FIGURE II-4 :
Cellule de mesure
de ϵ et λ pour les
milieux diphasiques

Ces dimensions ont été adoptées, afin de permettre une bonne circulation de l'émulsion entre les plaques d'une part et d'avoir un espacement nettement supérieur à la dimension des gouttes, (de l'ordre du mm), d'autre part. De plus, on a une constante de cellule plus grande.

Les phases utilisées sont :

- Dodécane TBP 30 % saturé en eau pour la phase organique.
- Eau bidistillée pour la phase aqueuse.

Le rapport des volumes de la phase dispersée sur le volume total est appelé β .

Ces phases sont représentatives de celles que nous aurons dans nos colonnes au niveau de la conductivité.

Les conditions de mesures

Elles ont été déterminées après tracé des diagrammes R et X en mode 1 et G et B en mode 2 (présentés figure n° II - 3), sur la plage de fréquence 5 Hz à 10 MHz.

Ces conditions sont les suivantes :

- Mode 1 -parallèle-
- Fréquence 100 KHz pour la constante diélectrique
1 KHz pour la conductivité.

II - 3-2 Résultats

Les mesures de ϵ et λ sont moins précises que celles obtenues sur des liquides purs. Cette erreur est maximale pour $\beta = 35\%$, et peut s'élever alors jusqu'à 2 % (voir Tableau II-4)

Les variations de ϵ et λ en fonction de β sont représentées figure n° II - 5 et II - 6. Ces courbes mettent en évidence, surtout pour la conductivité, une discontinuité pour $\beta = 35\%$.

Cette discontinuité a aussi été enregistrée au niveau des observations visuelles.

Au-dessous de 35 % de phase aqueuse dispersée, la phase aqueuse se clarifie rapidement et la phase organique est plus longue à devenir limpide. Au-dessus de 35 %, le phénomène est inverse.

Il semble donc que l'on ait, une émulsion eau dans huile jusqu'à 35 %, puis huile dans l'eau au-dessus.

II - 3-3 Modélisation des variations de ϵ et λ en fonction de β .

Nos résultats $\epsilon = f(\beta)$ et $\lambda = f(\beta)$ sont très bien modélisés par les relations trouvées par HANAI pour des émulsions huile dans l'eau jusqu'à 35 % et eau dans l'huile au-delà (émulsion avec tensio-actifs). (voir figure n° II - 5 et n° II - 6)

Les relations de HANAI sont les relations simplifiées données dans la bibliographie.

Pour l'émulsion eau dans l'huile :

$$\epsilon = \epsilon_m \frac{1}{(1-\beta)^3}$$

$$\lambda = \frac{\lambda_m}{(1-\beta)^3}$$

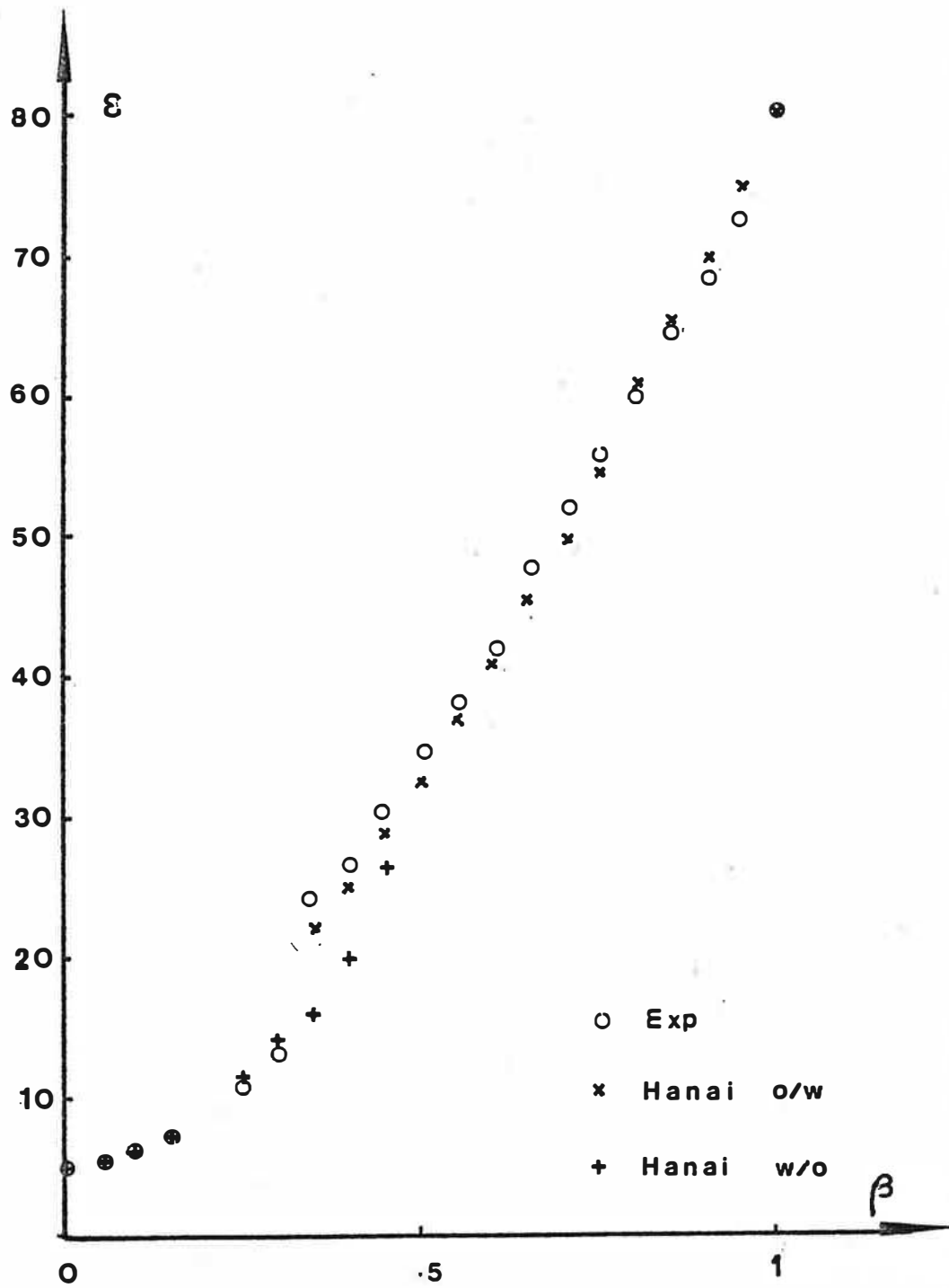


FIGURE II-5: Variation de la permittivité en fonction du taux de rétention pour un mélange diphasique Eau - TBP 30% + Dodécane 70 % .

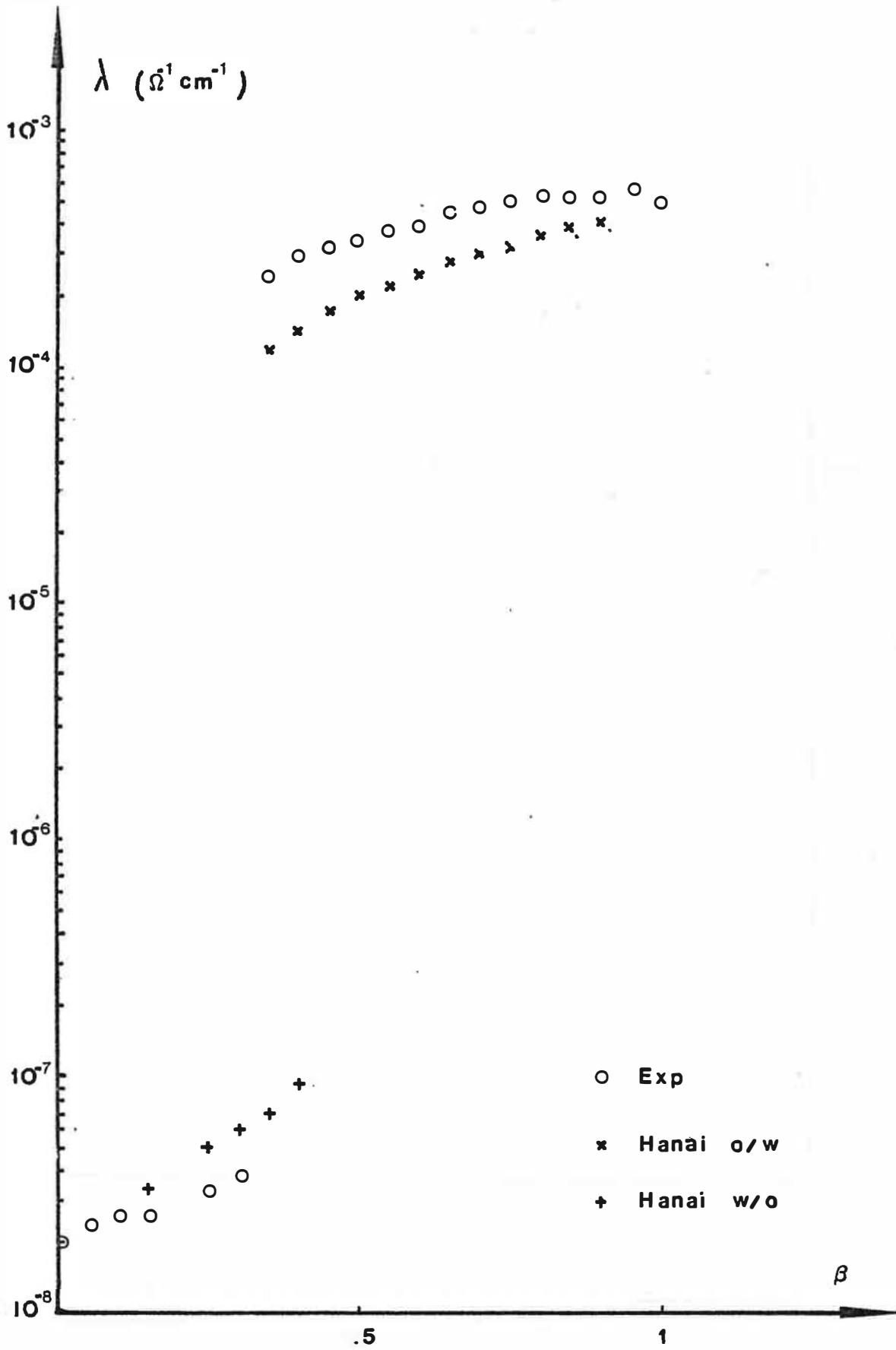


FIGURE II-6 : Variation de la conductivité en fonction du taux de rétention en eau du mélange diphasique Eau - TBP 30% + Dodécane 70% .

Pour les émulsions huile dans l'eau :

$$\epsilon = \frac{3}{2} \epsilon_p + (\epsilon_m - \frac{3}{2} \epsilon_p) (1 - \beta)^{3/2}$$

$$\lambda = \frac{\lambda_m}{(1 - \beta)^{3/2}}$$

m : indice de la phase continue

p : indice de la phase dispersée.

En conclusion : Les mélanges diphasiques envisagés se comportent donc comme des émulsions eau dans l'huile jusqu'à 35 % et huile dans l'eau au-delà de 35 %.

II - 4 DETERMINATION DES TAUX DE RETENTION A PARTIR DES MESURES DE CONDUCTIVITE ET DE PERMITTIVITE

II - 4-1 Capteur

La mesure de ϵ ou λ donne accès à la mesure de β . Pour envisager de réaliser un capteur, il faut pouvoir chiffrer les erreurs réalisées sur les mesures et la répercussion sur la mesure de β .

II - 4-2 Précision

On considère que, quel que soit β , l'erreur relative sur la mesure de ϵ ou λ est la même et est égale à l'erreur maximale faite sur l'ensemble des mesures. Cette erreur a été chiffrée à partir de l'écart $\Delta\epsilon$ ou ΔG par rapport à la moyenne de 15 mesures consécutives. Cette erreur est égale à $2s / \sqrt{n} = (s \text{ étant l'écart type et } n \text{ le nombre de mesure } n = 15)$. (voir tableau n° II - 4)

Les figures ci-après représentent l'erreur relative sur la mesure de β , en fonction de β . Cette erreur a été déduite graphiquement à partir des courbes de la figure n° II - 5 et II - 6.

II - 4-3 Intérêt

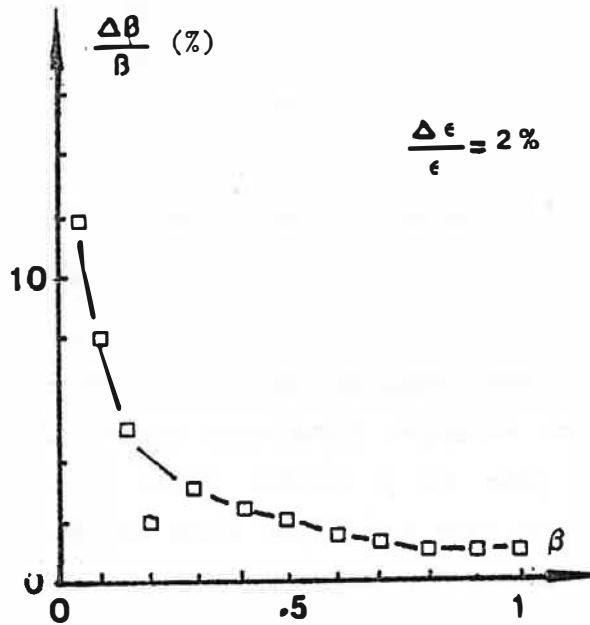
La comparaison des deux courbes $\frac{\Delta\beta}{\beta} = f(\beta)$ (Fig. n° II-7

Tableau II - 4

$\beta\%$	$\Delta C = \frac{2s}{\sqrt{n}}$	$\frac{\Delta C}{C} \%$	$\Delta G = \frac{2s}{\sqrt{n}}$	$\frac{\Delta G}{G} \%$
0				
5	0.07	0.3		
10	0.06	0.2	0.26	2.05
15	0.055	0.16	0.26	1.92
25	0.09	0.21	0.19	1.1
30	0.1	0.18	0.26	1.3
35	0.34	1.6	0.1	0.7
40			0.044	0.32
45			0.039	0.
50	0.2	0.87	0.094	0.51
55			0.052	0.26
60			0.086	0.41
65	0.15		0.042	0.18
70		0.62	0.041	0.17
75	0.08	0.29	0.079	0.31
80	0.17	0.61	0.061	0.23
85	0.07	0.25	0.058	0.21
90	0.077	0.24	0.052	0.19
95			0.057	0.21
100				

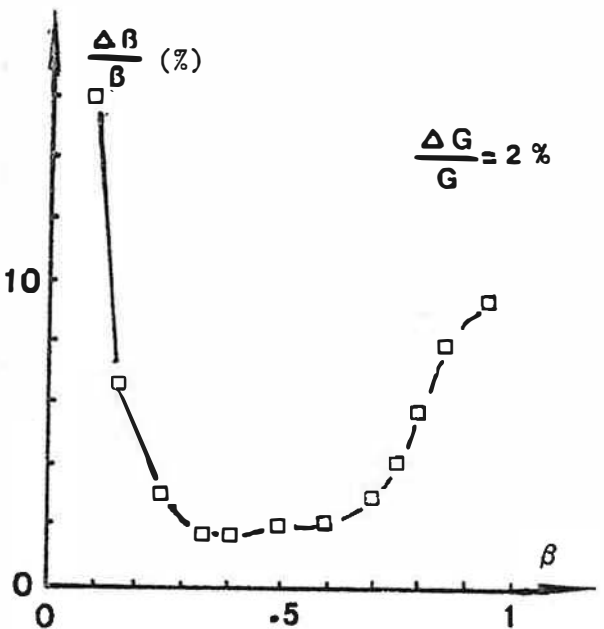
et II - 8) montre que $\frac{\Delta \beta}{\beta}$ est minimum sur une plus grande zone lorsqu'il est déduit de \mathcal{E} (au lieu de λ).

La mesure de β pour des émulsions du type huile dans l'eau pourra être réalisée avec une bonne précision (2 %) à partir de la mesure de \mathcal{E} , ce qui n'est pas possible avec les mesures de conductivité.



← FIGURE II-7: Erreur sur les mesures de rétention, obtenues à partir de la permittivité, en fonction de la valeur du taux de rétention .

FIGURE II-8 : Erreur sur les mesures de rétention, obtenues à partir de la conductivité, en fonction de la valeur du taux de rétention .



II - 5 CONCLUSIONS

La mesure de ξ et λ est facilitée par l'acquisition automatique des données qui permet de choisir, de façon optimale, la fréquence de mesure de façon à avoir la meilleure précision sur ξ et λ et de s'affranchir des phénomènes de polarisation existant à faible fréquence et de ceux de relaxation à haute fréquence.

L'application de cette méthode à des produits monophasiques connus mais non purifiés a donné des résultats satisfaisants pour la constante diélectrique. L'écart enregistré au niveau des conductivités traduit la différence de degré de pureté.

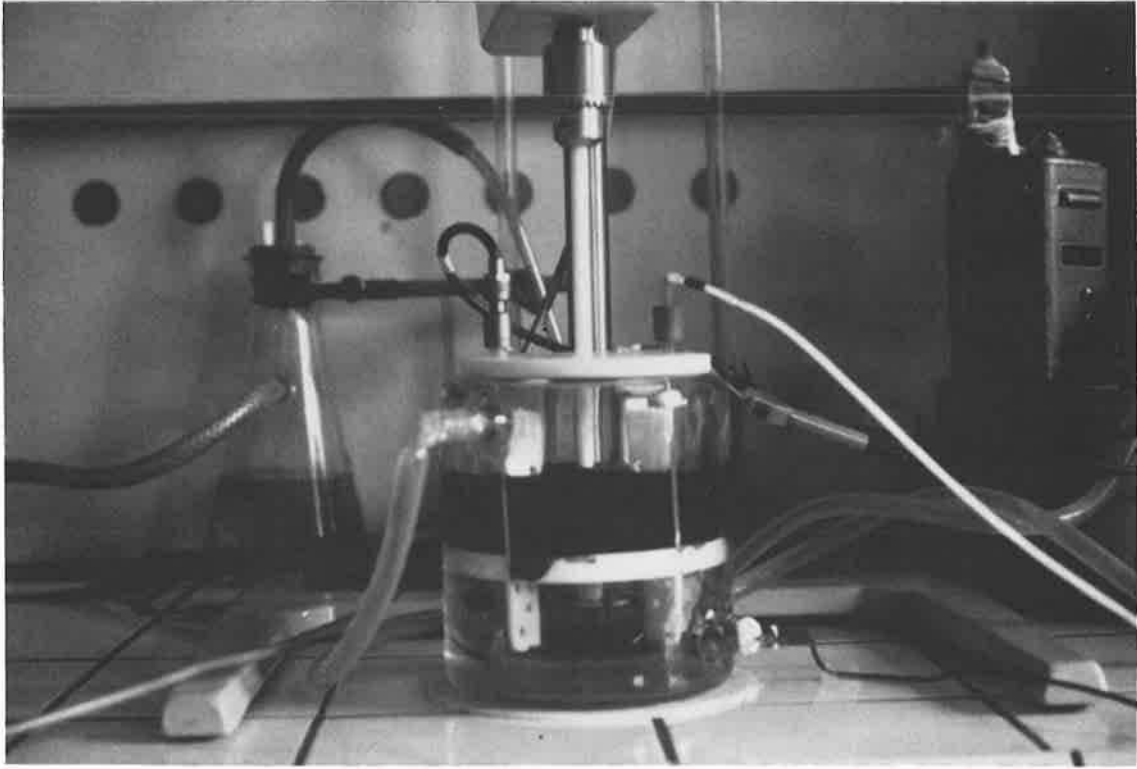
Pour les mélanges diphasiques, les variations de ξ et λ peuvent être très bien modélisées par les relations de HANAI valables habituellement pour des émulsions en présence de tensio-actifs.

Enfin, l'application des mesures de ξ à la détermination du taux de rétention β dans nos mélanges diphasiques permet d'obtenir une bonne précision notamment pour les β élevées (forte proportion d'eau dans l'huile). Elle pourrait donc être à l'origine d'une application intéressante dans les colonnes d'extraction liquide.-liquide

CHAPITRE III

LES EFFETS DU CHAMP ELECTRIQUE

SUR LES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE



L'étude de l'influence du champ électrique sur les coefficients de transfert fait l'objet de ce chapitre.

Les systèmes de phases étudiés sont des systèmes de l'hydrométallurgie comprenant un ion métallique à transférer entre une phase aqueuse acide et une phase organique contenant un complexant.

Deux systèmes sont envisagés :

- le système LIX 65 N/Cu où ce transfert se fait avec une réaction de complexation.

- le système acide organique /TR où le transfert se fait par échange d'ions.

Pour le premier, la méthode de travail adoptée fait appel, à une cellule à interface plane, différente de celle décrite par BANCZYK et SAWITOSKI. Il s'agit d'une cellule avec des phases stationnaires qui permet :

- une bonne homogénéité des phases
- un bon contrôle de l'hydrodynamique
- une étude cinétique de longue durée
- la régulation de certains paramètres importants dans notre cas.

Les mesures de coefficient de transfert physique ou chimique sont réalisées à partir de la mesure des flux avec diverses intensités et polarités du champ .

Des mesures de courant sont envisagées car elles peuvent donner des indications intéressantes sur le mécanisme entrant en jeu, en présence de champ.

Pour le second système mettant en jeu une réaction d'un type différent, (échange d'ions au lieu de réaction de complexation) l'influence du signe du champ a été étudiée à titre de comparaison, par la méthode de la goutte unique.

III - I SYSTEME LIX 65N / CUIVRE

Ce système a été choisi car il est l'un des rares à avoir fait l'objet d'études de modélisation du flux de transfert en fonction des coefficients physiques et cinétiques .

III - 1-1 Description du système

III - 1-1-1 Les phases et leurs propriétés

Le système noté "LIX 65 N/CUIVRE" est un système d'extraction liquide-liquide utilisé en hydrométallurgie du cuivre. Il comporte:

- une phase aqueuse comprenant le cuivre à extraire. Le cuivre est sous forme Cu^{++} (CuCl_2 0.1 N) dans un milieu chlorure de sodium (NaCl 2M) à un PH acide (PH = 1,5)

- une phase organique constituée de l'agent complexant LIX 65 N (LIX 65 N est le nom commercial ; on notera RH dans les équations) dissout à 30 % dans un diluant ESCAID 110 (type kérosène).

Nous avons mesuré les propriétés physiques et électriques du lot de phases utilisé . Les mesures réalisées ainsi que les méthodes utilisées sont regroupées dans le tableau III-1 .

TABLEAU N° III-1

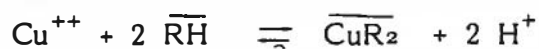
PROPRIETE	PHASE AQUEUSE	PHASE ORGANIQUE	METHODE
DENSITE	1,054	0,829	Pycnométrie
VISCOSITE (cp)	1,016	4,139	Tube capillaire
TENSION (dyn/cm) INTERFACIALE		13 *1	Denion et Abriba =
TENSION (dyn/cm) SUPERFICIELLE		68,7 *1	Tensiométrie à lame .
RESISTIVITE (Ω . m)		5,2 10^{10} *1 4,4 10^{10} *2	Haute Tension Continue .

*1 : Phase saturée en Cuivre ; *2 : Phase chargée à 0,05moles/l .

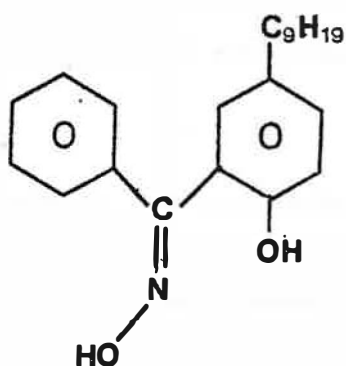
Ce système de phases a des propriétés bien adaptées du point de vue électrique à l'extraction liquide liquide sous champ électrique (phase organique isolante) .

III - 1-1-2 La réaction

La réaction d'extraction du Cuivre par le complexant se fait selon le schéma :



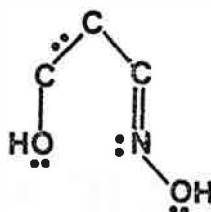
La formule de l'agent complexant RH est donnée ci-dessous:



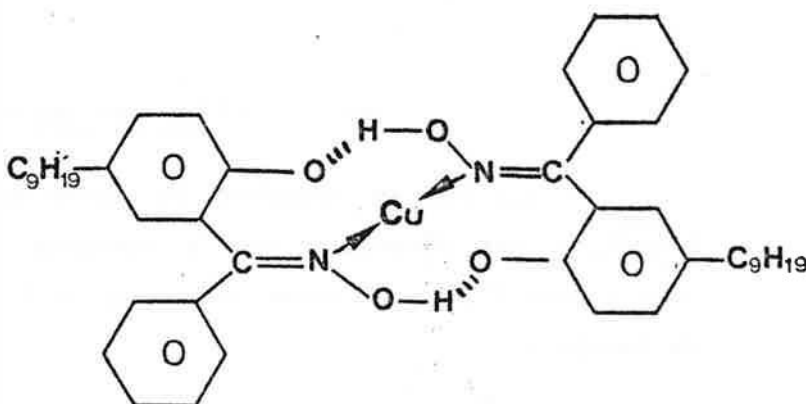
LIX 65N ou

2-hydroxy-5-nonylbenzophénone oxime .

La fonction active de la LIX 65N correspond au groupement:



Le proton échangé provient du groupement alcool tandis que l'azote engage son doublet libre pour une liaison avec le métal .



De nombreux auteurs ont montré l'existence d'un complexe 1-1 à l'interface (64-65).

Kamen vérifie que les résultats expérimentaux qu'il a obtenu se fondent sur le mécanisme probable suivant :

- 1) Absorption de l'extractant $\overline{\text{RH}}_i \xrightleftharpoons{K_{ad1}} \text{RH}_{ad}$
- 2) Dissociation acide instantanée $\text{RH}_{ad} \xrightleftharpoons{K_{ad2}} \text{R}_{ad}^- + \text{H}^+_i$
- 3) Réaction chimique limitante $\overline{\text{R}}_{ad}^- + \text{Cu (II)} \xrightleftharpoons{k_{ad3}} \text{Cu R}^+_{ad}$
- 4) Réaction chimique instantanée $\text{Cu R}^+_{ad} + \text{RH}_i \xrightleftharpoons{K_{ad4}} \text{Cu R}_2_{ad} + \text{H}^+_i$
- 5) Désorption du complexe $\text{Cu R}_2_{ad} \xrightleftharpoons{K_{ad5}} \text{Cu R}_2_i$

On représentera ces diverses étapes de réaction par le schéma suivant (Fig. N° III-1). L'indice i précise que la concentration près de l'interface est différente de celle de la zone de mélange ; l'indice ad, que l'espèce est absorbée.

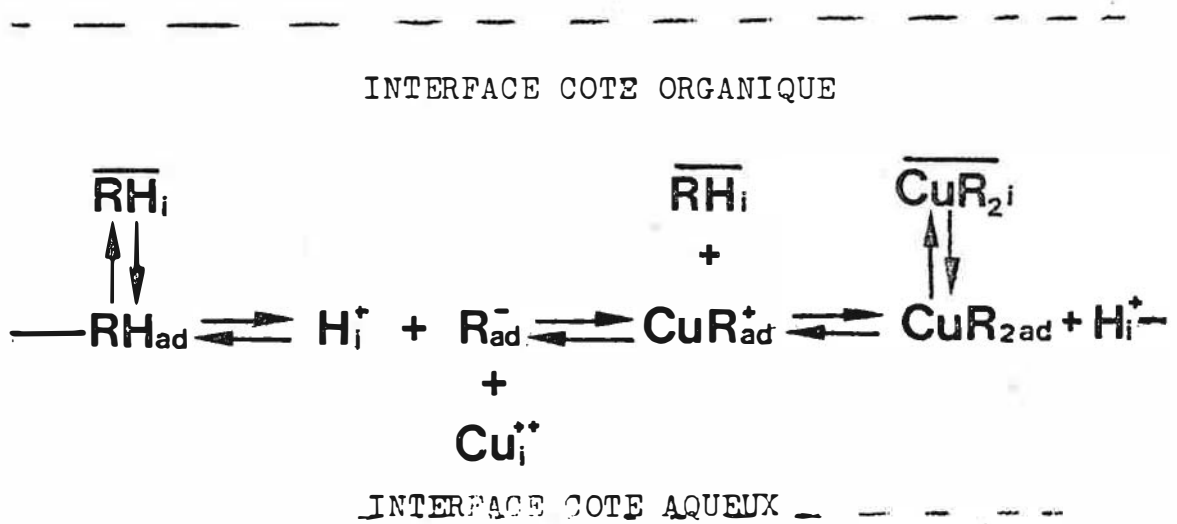


FIGURE III-1.

III - 1-1-3 Le flux initial de transfert

Le flux de transfert du cuivre en phase organique est noté : N'_{CuR_2} . Il est déterminé par la variation de concentration du cuivre sous forme CuR_2 en phase organique $\Delta (\text{Cu R}_2)$ pendant un intervalle de temps Δt .

$$N'_{\text{CuR}_2} = \frac{V}{z} \frac{\Delta (\text{Cu R}_2)}{\Delta t}$$

V : volume de la phase

Z : Aire interfaciale d'échange

Δt : 120 mn pour le flux initial de transfert.

Ce flux initial de transfert N'_{CuR_2} a été modélisé par KAMEN (44) en considérant le mécanisme (décrit paragraphe III -1-1-2) où $R_{ad}^- + Cu^{++} \rightleftharpoons R_{ad}^- + H_1^+$ est l'étape limitante .

Il dépend des 6 paramètres suivants :

- k_{RH} : coefficient de transfert de RH du côté organique
- α_1 : constante d'absorption relative à l'espèce R^-
- k_C : constante cinétique globale. $k_C = k_{ad_3} K_{ad_2}$
- $[Cu(II)]_{b,0}$: concentration du cuivre Cu (II) dans la phase aqueuse à l'instant $t = 0$.

- $A = \frac{[RH]_b}{[Cu(II)]_{b,0}}$: rapport des concentrations du complexant RH en phase organique et du cuivre en phase aqueuse à l'instant initial.

Ce rapport A est constant si on règle la concentration de RH en phase organique.

- $B = \frac{[H^+]_b}{[Cu(II)]_{b,0}}$: rapport des concentrations des ions H^+ en phase aqueuse et du cuivre en phase aqueuse à l'instant initial. Ce rapport B est constant si on règle le PH en phase aqueuse.

Ce rapport B est constant si on règle le PH en phase aqueuse.

Son expression est :

$$N'_{CuR_2} = \frac{k_{RH} [Cu(II)]_{b,0}}{4} \left\{ \left(\alpha_1 A + B + 2 \frac{k_C}{k_{RH}} \right) - \sqrt{\Delta} \right\}$$

avec $\Delta = \left(\alpha_1 A + B + 2 \frac{k_C}{k_{RH}} \right)^2 - 8 \frac{k_C}{k_{RH}} \alpha_1 A$

III - 1-1-4 Le coefficient de transfert k_{RH}

La détermination de k_{RH} se fait de façon expérimentale en suivant la variation de RH dissout en phase aqueuse en fonction du temps, en l'absence de cuivre.

1) on admet que la cellule à aire interfaciale constante vérifie le modèle du double film, la résistance au transfert est donc localisée dans deux fluides stagnants situés de part et d'autre de l'interface.

2) d'autre part, on admet un régime permanent

3) on néglige les flux de convection.

Dans ces conditions le flux de RH (N_{RH}) s'exprime en fonction du coefficient de diffusion D_{RH} , des concentrations de RH à l'interface (r_i) et dans la phase aqueuse (r_b) et de l'épaisseur de la couche limite (L) par :

$$N_{RH} = \frac{D_{RH}}{L} (r_i - r_b) = k_{RH} (r_i - r_b)$$

Par ailleurs, si on néglige l'accumulation dans la couche limite on a également :

$$N_{RH} = \frac{V}{Z} \cdot \frac{dr_b}{dt}$$

V : volume de phase aqueuse

Z : aire d'échange

$$\text{d'où } \frac{V}{Z} \frac{dr_b}{dt} = k_{RH} (r_i - r_b) \quad (a)$$

Avec les hypothèses et les notations suivantes :

- Equilibre thermodynamique réalisé à l'interface. - Variation de

Concentration en RH dans le film organique négligeable à tout instant.

- Quantité totale de RH passant en phase aqueuse négligeable devant celle de la phase organique.

$$r_i = r_b \text{ pour } (t \rightarrow \infty) = r^*$$

$$r_b = 0 \text{ pour } t = 0$$

On a par intégration :

$$\text{Ln} \left[\frac{r^* - rb}{r^* - rbo} \right] = - \frac{Z}{V} \times k_{RH} \times t$$

C'est à dire puisque $rbo = 0$

$$\text{Ln} \left[1 - \frac{rb}{rb^*} \right] = - \frac{Z}{V} \times k_{RH} \times t$$

La pente de la droite donnant :

$$\text{Ln} \left[1 - \frac{rb}{rb^*} \right] \text{ en fonction du temps est égale à } - \frac{Z}{V} k_{RH} \text{ d'où}$$

k_{RH} .

k_{RH} peut aussi être prédit par le calcul en fonction des conditions hydrodynamiques dans la cellule . On se reportera à l'étude de KIKINDAI et MOREL (66) où :

$$k_{RH} = f (n_A, \omega_A, \eta)$$

$n_A = \frac{RA}{R_T}$ rapport du rayon de l'agitateur RA et du rayon intérieur de la cellule (RT).

ω_A : vitesse angulaire de rotation de l'agitateur

η : viscosité cinématique

L'étude expérimentale des flux initiaux, des coefficients de transfert ainsi que des courants sous champ électrique ont nécessité certaines adaptations des dispositifs classiques. Nous décrirons dans le paragraphe suivant les montages utilisés et leurs particularités ainsi que les méthodes utilisées.

III - 1-2 Matériel et Méthodes

III - 1-2-1 Description de la cellule à interface plane adaptée aux champs électriques

Les études de transfert sous champ électrique ont nécessité une adaptation de la cellule à interface plane dite de "Lewis" (67) reprise par d'autres auteurs.

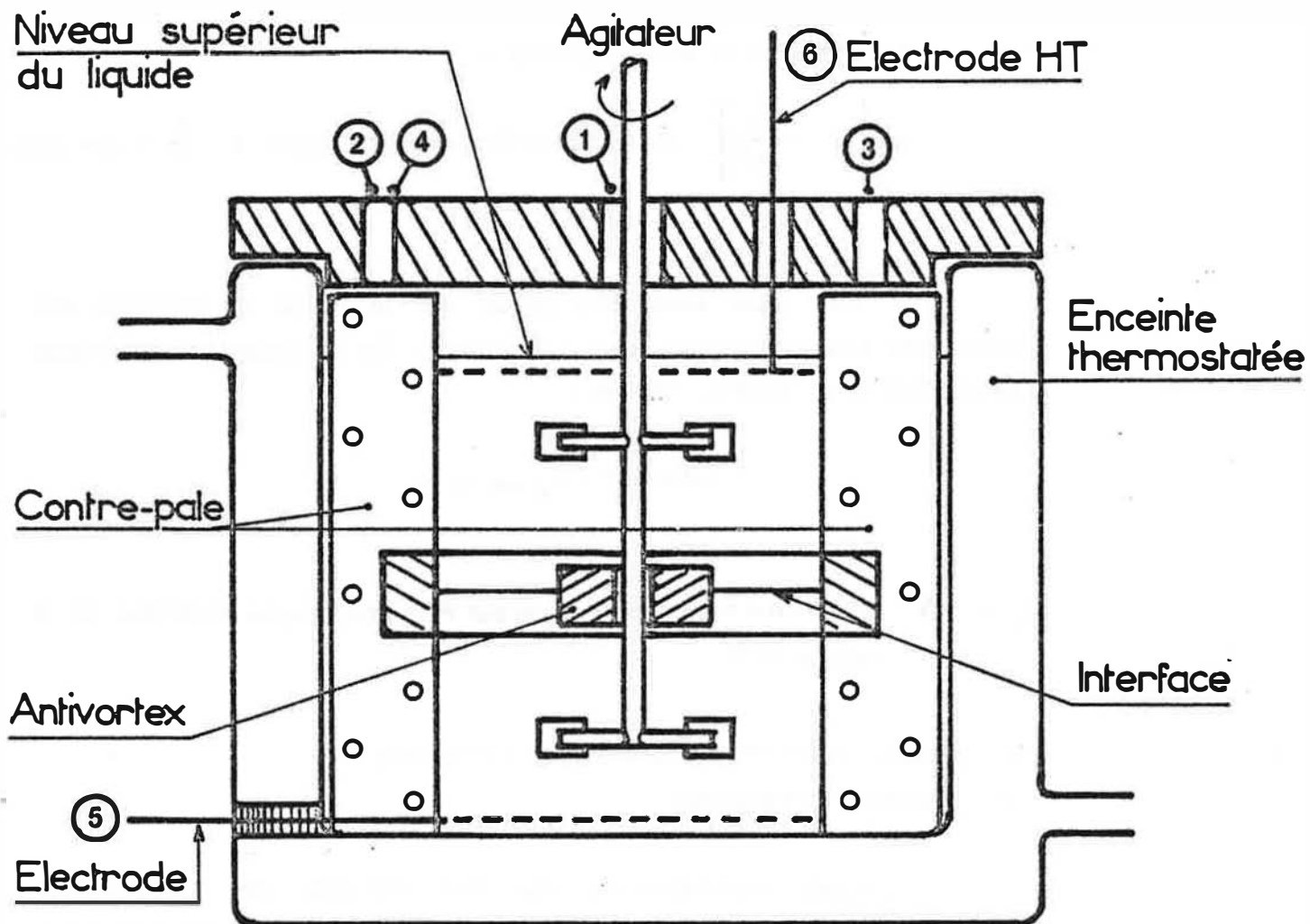


FIGURE III-2: Cellule de LEWIS
modifiée .

On rappelle les principales caractéristiques de la cellule sans champ électrique appliquée à l'étude du système LIX 65 N/Cu décrite par KAMEN.

- La cellule est cylindrique avec une double paroi pour maintenir la température constante par circulation d'eau.

- Des chicanes sont placées dans la cellule pour assurer une bonne circulation hydrodynamique.

- Un disque central placé à l'interface évite les phénomènes de vortex .

- Les agitateurs sont indépendants et tournent en sens inverse dans la phase aqueuse et organique.

- La partie supérieure de la cellule est munie de quatre ouvertures.

. Une ouverture centrale (1) pour la tige d'agitation.

. Une ouverture (2) pour l'électrode PH. Cette électrode est reliée au PH stat qui permet de maintenir le PH constant en phase aqueuse par ajout de soude.

. L'ouverture (3) est réservée au capillaire servant à l'ajout de soude.

. Les prélèvements et le remplissage de la cellule sont fait en (4).

La cellule avec champ électrique présente les différences suivantes avec l'autre cellule :

- Deux électrodes (5) et (6) permettent d'appliquer un champ uniforme dans la cellule. Ces électrodes sont en métal déployé pour assurer une bonne circulation du liquide et ne pas perturber l'hydrodynamique. Le métal est du Titane à cause de la présence d'ions chlorures dans le milieu.

- L'électrode de PH est isolée pour la partie qui traverse la phase sous tension. Elle est enfilée dans un manchon téflon.

- L'agitation est faite à partir d'une seule tige en téflon (isolant) sur laquelle les deux agitateurs sont fixés. Les pales sont en titane ce qui leur confère une bonne rigidité.

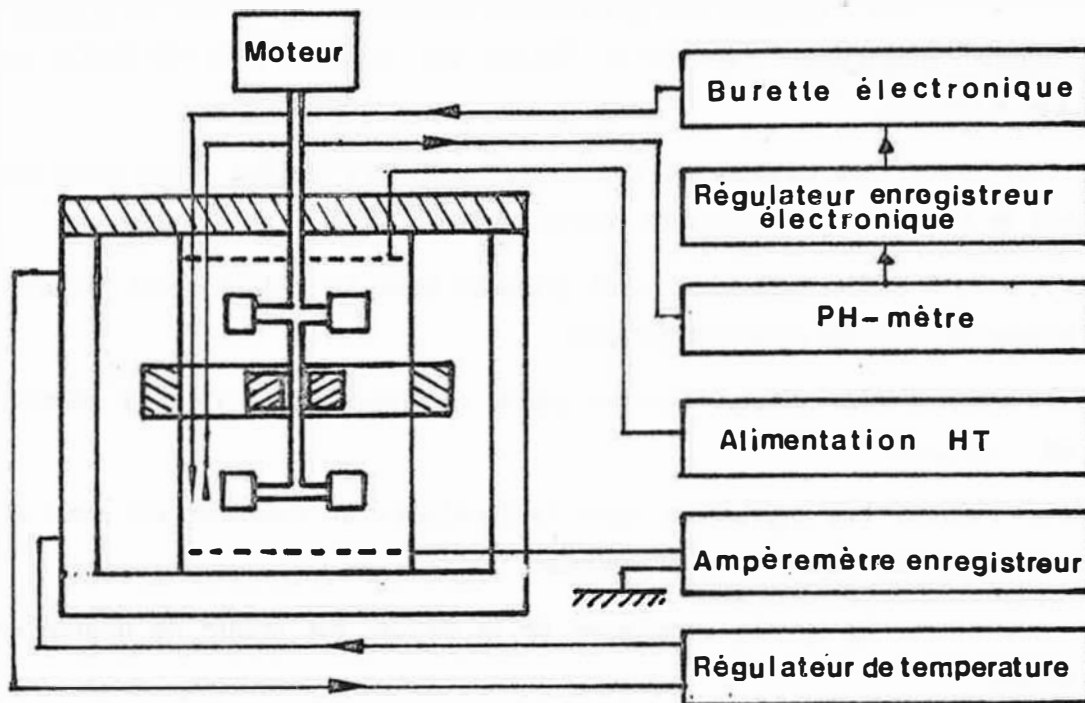
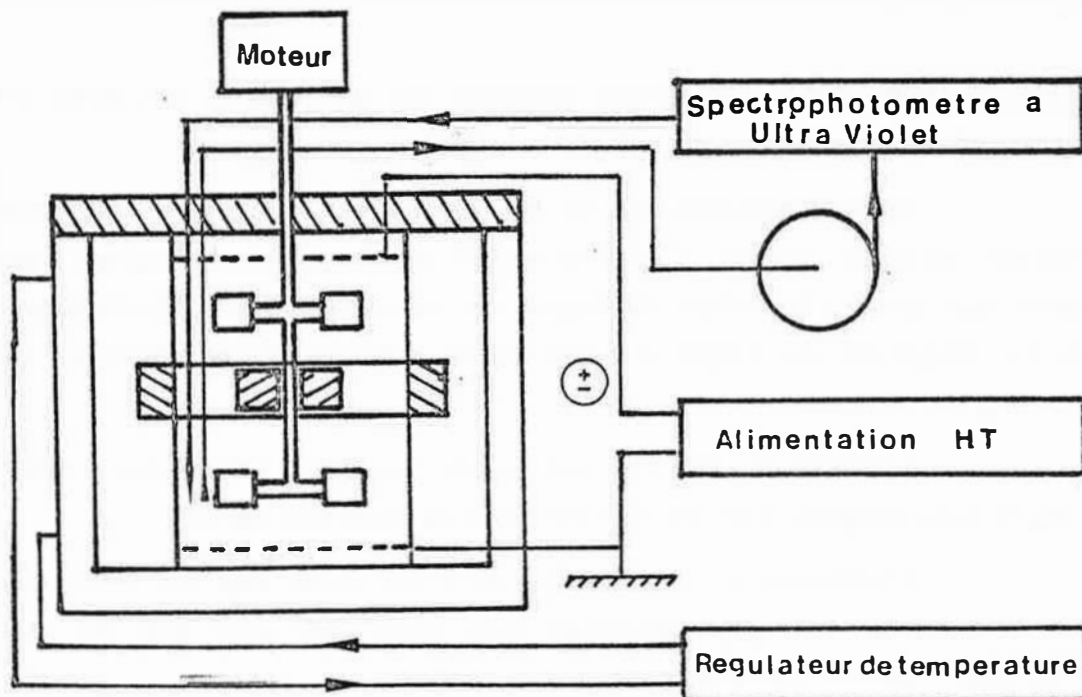


FIGURE III-3 : Montage pour la mesure des flux et des courants .

FIGURE III-4 : Montage pour la mesure du coefficient k_{RH}



III - 1-2-2 Montage pour la mesure des flux d'ions Cu^{++} et du courant

On donne le schéma à la figure n° III-3.

Description :

Les électrodes sont reliées à l'alimentation haute tension continue BRANDEBURG 2807 R (0 - 30 KV, 1 mA). L'électrode inférieure est mise à la terre, l'autre électrode est portée à une tension positive ou négative.

La régulation de PH en phase aqueuse se fait au moyen d'une électrode PH en verre reliée au PH stat qui commande une autoburette remplie de soude 1N.

L'enregistrement du courant est réalisé à l'aide d'un voltmètre Keithley 717 connecté à un enregistreur.

Fonctionnement :

Les deux phases sont agitées et mises sous tension à l'instant $t=0$

L'évolution de la concentration en cuivre sous forme CuR_2 en phase organique est suivie à intervalles de temps constants par des prélèvements. Ces prélèvements de l'ordre de 100 à 200 μl sont dilués dans l'éthanol et dosés en absorption atomique.

De même la concentration H^+ est maintenue constante en phase aqueuse par ajout de soude 1N, ce qui permet de connaître à chaque instant la concentration de H^+ apparue en phase aqueuse.

L'enregistrement du courant est effectué en continu tout au long de l'essai qui peut durer de trois à cinq heures.

III - 1-2-3 Montage pour la mesure de k_{RH}

Cette mesure se fait en l'absence de cuivre en phase aqueuse ; la concentration du RH passant en phase aqueuse est suivie à chaque instant.

Le montage est du même type que le précédent, mais on travaille sans régulation de PH (inutile car aucune libération de H^+ en l'absence de la réaction $\text{Cu}^{++} + 2 \overline{\text{RH}} \rightarrow \overline{\text{CuR}_2} + 2\text{H}^+$).

La concentration de RH en phase aqueuse est suivie à chaque instant par dosage spectroscopique UV (appareil BECKMANN).

Des cuves à circulation ont été utilisées ; une pompe péristaltique permet de mettre la phase aqueuse en circulation et de ne pas provoquer de variation de volume dans la cellule à interface plane (voir figure n° III-4).

III - 1-3 Résultats

Les essais réalisés dans cette cellule ont consisté à suivre en fonction du temps, les concentrations des différentes espèces mises en jeu dans la réaction globale $\text{Cu}^{++} + 2 \overline{\text{RH}} \rightleftharpoons \overline{\text{CuR}_2} + 2\text{H}^+$.

Des mesures ont été faites en appliquant des tensions de 0, ± 3 KV ; ± 7 KV ; ± 10 KV.

Dans tous les cas le PH de la phase aqueuse a été régulé comme indiqué au paragraphe II -1-2-2. De plus l'intensité du courant circulant entre les électrodes a été enregistrée.

L'ensemble de ces mesures sera traduit sous forme de flux puis de coefficient de transfert global.

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

III - 1-3-1 Conditions expérimentales

- Distance inter électrodes = 10 cm
- Distance électrode - interface = 5 cm
- Volume de chaque phase 280 ml
- Aire interfaciale 22 cm²
- Agitation 200 t/mn
- PH = 1,5

III - 1-3-2 Evolution de la concentration CuR_2 et en H^+ en fonction du temps et du champ électrique

L'évolution de la concentration du cuivre en phase organique sous forme CuR_2 et celle du H^+ en phase aqueuse en fonction de la tension appliquée aux électrodes sont données par les courbes figure n° III-5 et III-6.

Les courbes relatives à la concentration en cuivre présente des allures très différentes selon la polarité du champ appliqué.

Pour les champs positifs, l'évolution de la concentration en cuivre est plus lente et moins régulière que pour les champs nuls ou négatifs où l'accroissement est quasi linéaire.

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

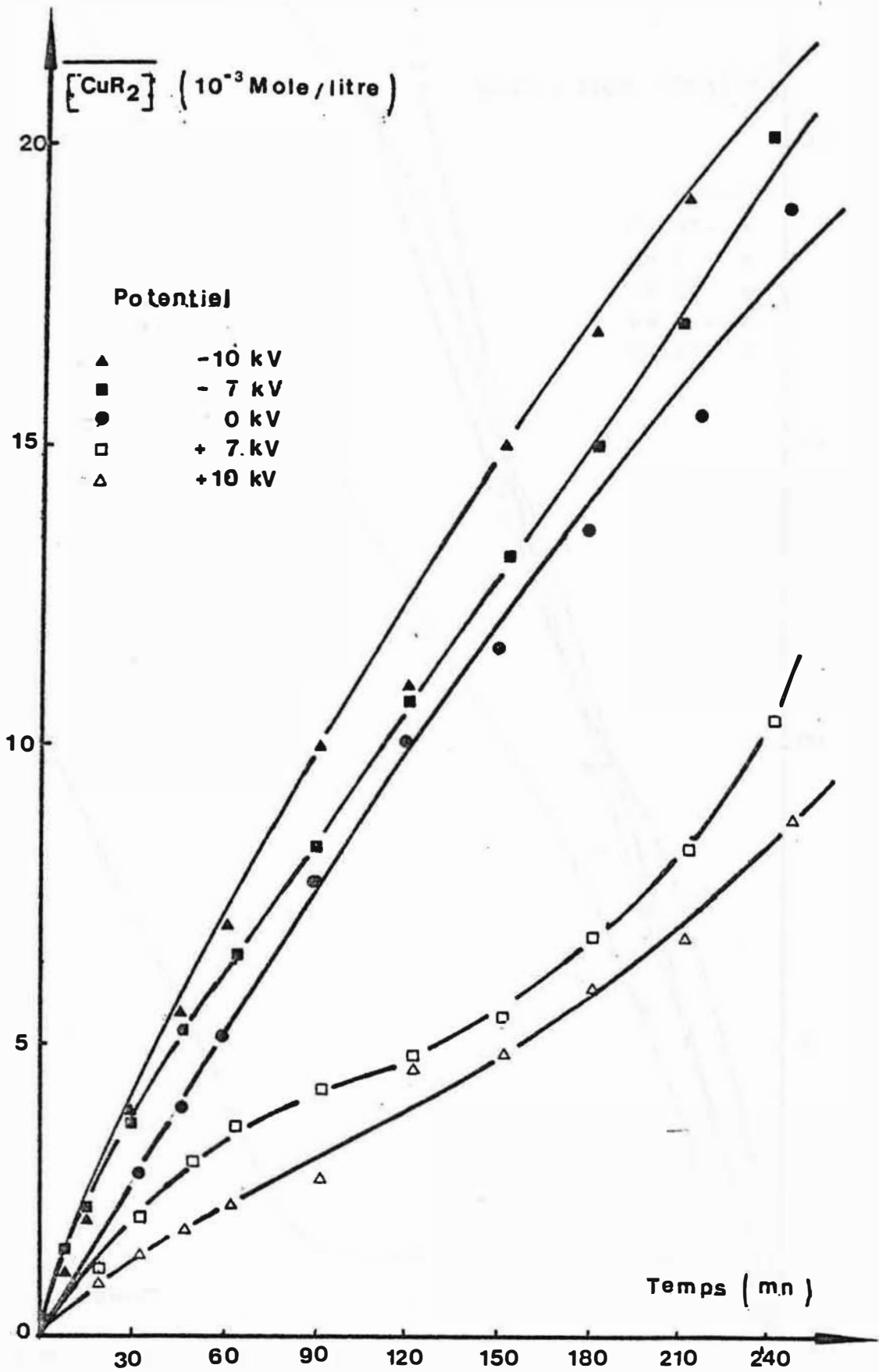


FIGURE III-5 .

Evolution de la concentration en CuR_2 en phase organique en fonction du temps, pour diverses tensions .

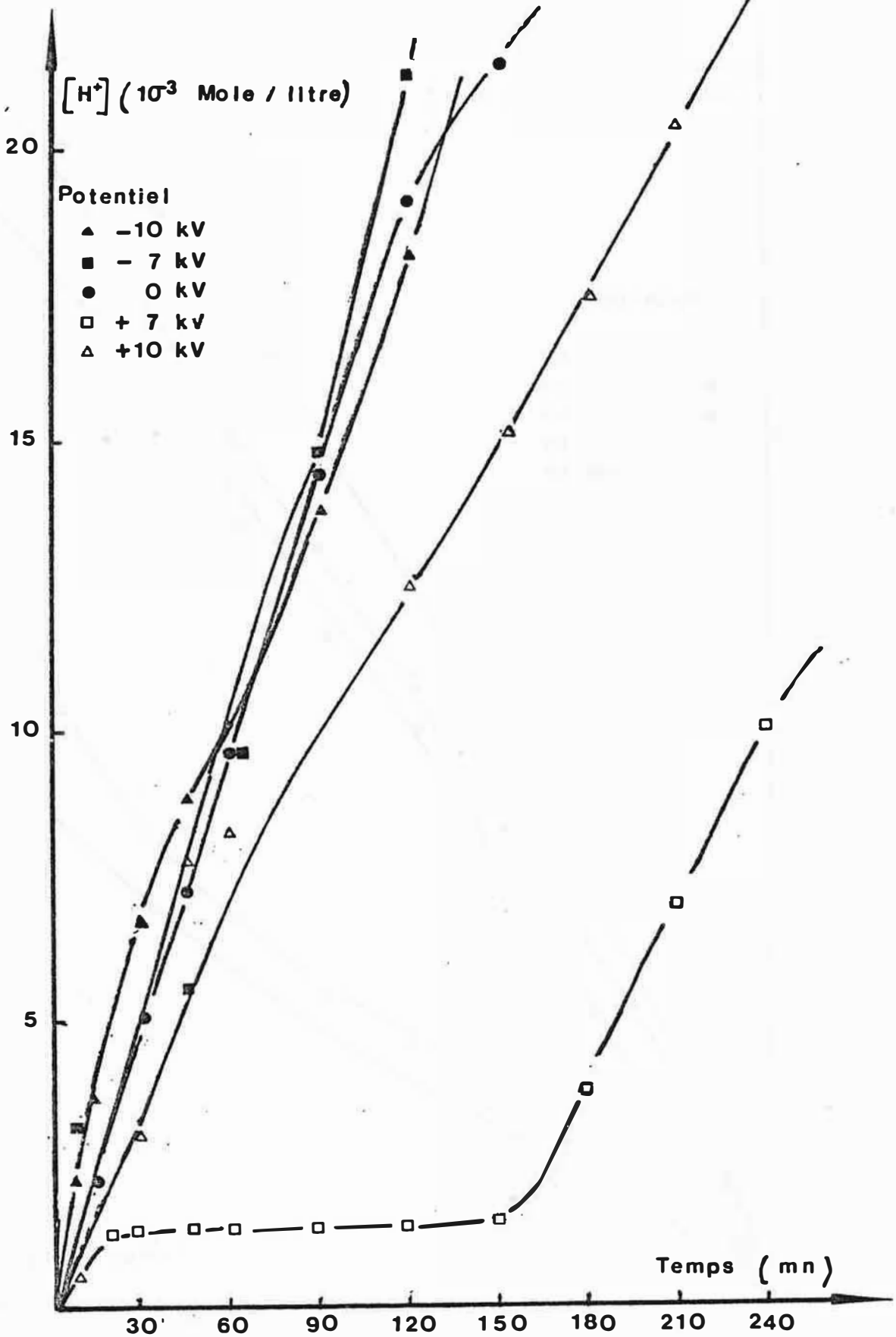


FIGURE III-6

Evolution de la concentration en H^+ libérée en phase aqueuse en fonction du temps , pour diverses tensions .

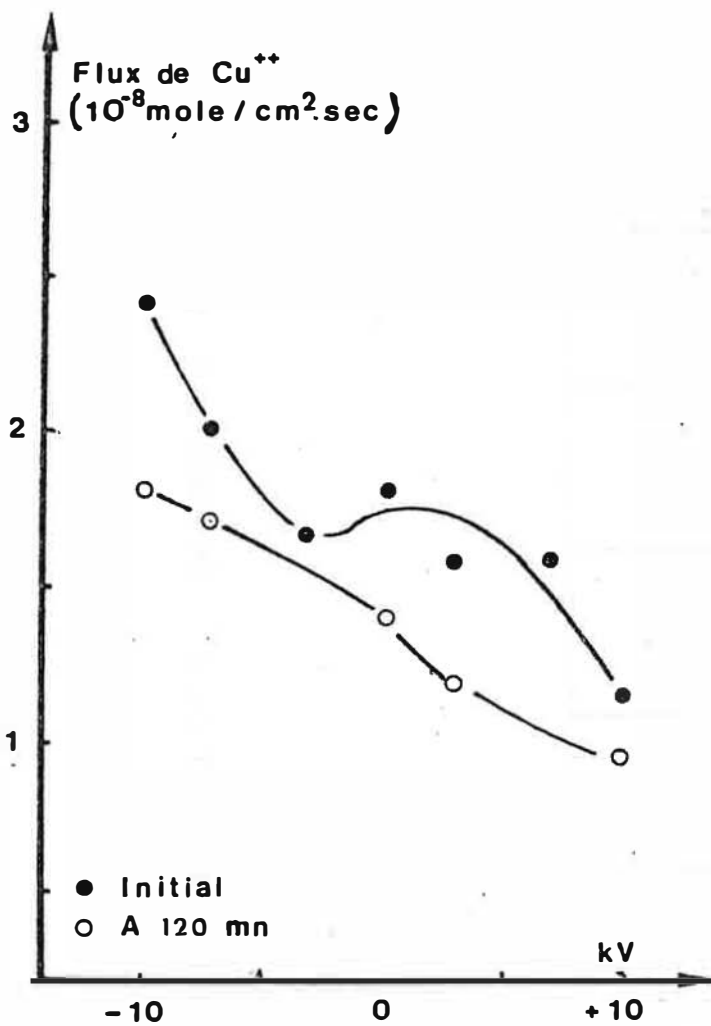


FIGURE III-7

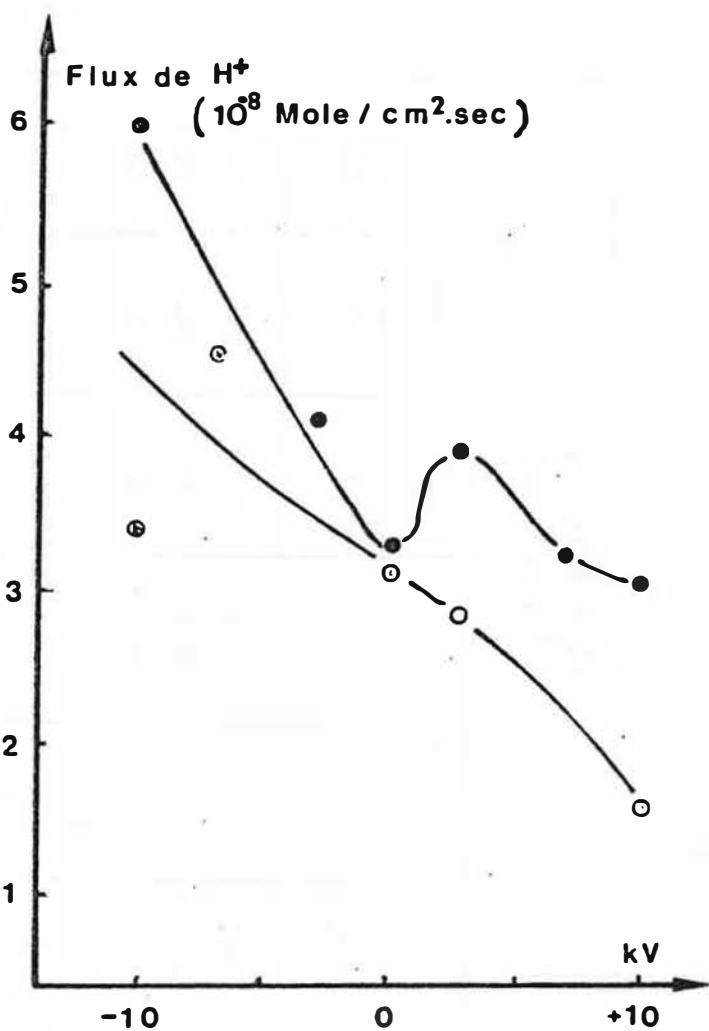


FIGURE III-8

TENSION KV	FLUX INITIAUX (10^{-9} x mole/cm ² s)						FLUX A 120 mn (10^{-9} mole/cm ² s)	
	Cu ⁺⁺ (N'CuR ₂) _i			H ⁺ (N'H ⁺) _i			Cu ⁺⁺	H ⁺
	1	2	Moy	1	2	Moy		
+ 10	9.4	13.3	11.4	31.8	29.1	30.5	9.6	15.9
+7	13.1	18.8	16.0	35.0	29.4	32.2	3.9	-
+ 3	17.7	14.2	16.0	38.2	39.1	38.7	11.7	28.3
0	17.7	18.8	18.3	35.0	31.5	33.3	13.8	31.4
- 3	16.0	16.7	16.4	39.6	42.1	40.9	5.0	10.5
- 7	20.4	-	20.4	-	-	+	17.0	45.3
- 10	24.0	24.9	24.5	58.7	61.0	59.9	18	34.3

TABEAU III-2 : FLUX DE CU⁺⁺ ET DE H⁺ EN FONCTION DE LA TENSION

A noter dans le cas de la tension + 7 KV une perturbation des mesures de H^+ que nous avons attribué à un mauvais fonctionnement de l'électrode du PH-mètre.

Pour chaque tension appliquée, nous avons caractérisé l'évolution des concentrations en Cu^{++} et H^+ par le calcul des flux initiaux et des flux à 120 mn.

Le flux initial a été déterminé par deux méthodes :

- Détermination graphique de la pente de la tangente à l'origine
- Calcul du flux initial moyen entre le début de l'essai et le premier point de mesure.

Le flux à 120 mn a été pris égal au flux moyen entre 90 et 150 mn, compte tenu de la linéarité des courbes entre 90 et 150 mn.

Les résultats sont regroupés dans le tableau III-2.

On constate que les flux de cuivre et d'hydrogène varient dans le même sens et sont bien corrélés (flux initial : coefficient de corrélation 0,87 (6valeurs) ; flux à 120 mn : coefficient de corrélation 0,948 (7 valeurs)).

L'ensemble de ces résultats montre que le transfert du cuivre en phase organique est facilité par la présence d'un champ négatif et défavorisé par la présence d'un champ positif.

Pour le flux initial et pour le flux à 120 mn, il existe une excellente corrélation entre la tension appliquée et le flux de transfert. Le calcul des droites de régression donne :

$$\left[N'_{CuR_2} \right]_{initial} = 10^{-9} \left[-0,52 V + 17,5 \right]$$

$$\text{avec } \bar{r} = 1,6$$

$$\left[N'_{CuR_2} \right]_{120mn} = 10^{-9} \left[-0,44V + 13,7 \right]$$

$$\text{avec } \bar{r} = 0,35$$

V = valeur algébrique de la tension appliquée (KV).

Ces deux formules permettent de quantifier la varia-

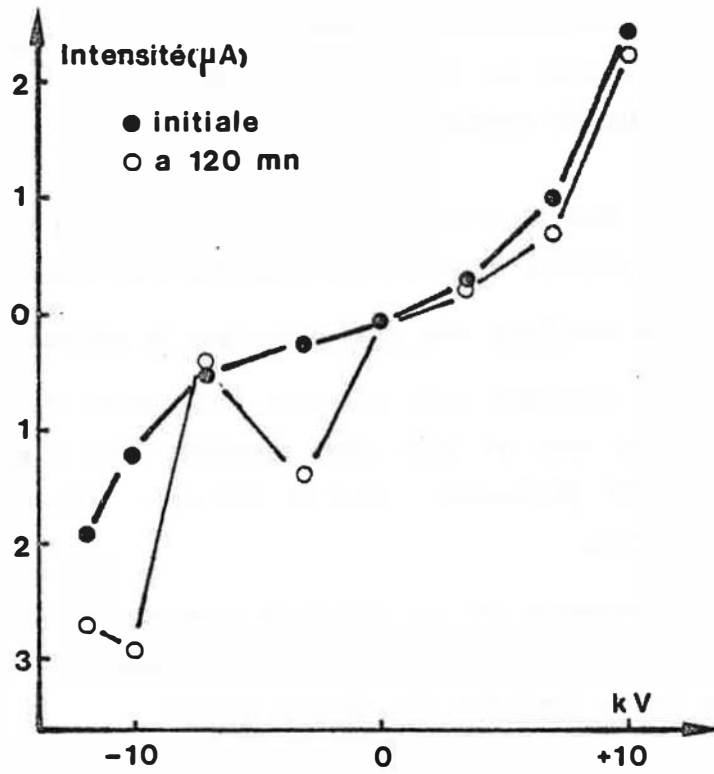


FIGURE III-9

tion du flux de transfert provoquée par l'application d'un champ.

A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les valeurs de flux relatives à des tensions de + ou de - 10 KV et les pourcentages de variation par rapport au champ nul.

TENSION (KV)	FLUX de TRANSFERT $N'CuR_2$			
	INITIAL		à 120 mn	
	$N'CuR_2 \times 10^9$ mole/cm ² s	%	$N'CuR_2 \times 10^9$ mole/cm ² s	%
0	17,6	-	13,7	-
- 10	22,7	29	18,1	32
+ 10	12,4	- 42	9,3	- 47

III - 1-3-3 Evolution du courant en fonction du champ .

La figure N° III-9 présente les mesures de courant aux diverses tensions (intensités relevées à 15 et 120 minutes) .

La résistivité calculée à partir des tensions et des intensités est du même ordre de grandeur que la résistivité du milieu organique .

L'intensité mesurée devrait être reliée aux flux d'ions qui traversent l'interface .

En fait , nous n'avons pas réussi à relier les intensités et les valeurs des flux de Cu^{++} et de H^+ mesurés . Ce résultat montre donc , que :

- Soit le courant est porté par d'autres ions que Cu^{++} et H^+
- Soit la précision avec laquelle nous connaissons ces flux est trop faible pour que le calcul donne des valeurs significatives .

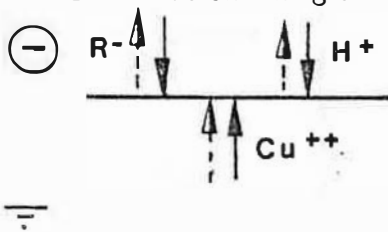
III - 1-3-4 Interprétation

Deux hypothèses possibles ont été envisagées pour expliquer les phénomènes constatés :

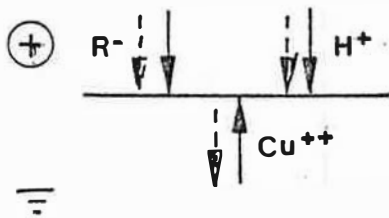
- 1) Existence de phénomènes d'électromigration des ions au voisinage de l'interface .
- 2) Orientation des molécules polarisées par action du champ

Première hypothèse : Phénomènes d'électromigration

Si l'application d'un champ entraînait un phénomène d'électromigration à l'interface , prépondérant par rapport aux phénomènes de diffusion enregistrés sans champ , on devrait constater :



Avec un champ négatif : une augmentation du flux de Cuivre et une diminution du flux d'Hydrogène .



Avec un champ positif : une diminution du flux de Cuivre et une augmentation du flux d'Hydrogène .

Ceci ne correspond pas aux phénomènes observés : le flux de cuivre et d'hydrogène variant toujours parallèlement quel que soit le signe du champ appliqué (voir au paragraphe III - 1-3-2 la corrélation des flux de Cu^{++} et de H^+) .

L'électromigration n'est donc vraisemblablement pas le phénomène prépondérant .

Deuxième hypothèse : Orientation des molécules

Cette hypothèse semble, par contre, permettre d'interpréter de façon satisfaisante toutes les observations réalisées.

L'ion R^- entrant en jeu dans la réaction limitante $\text{Cu}^{++} + \text{R}^- \rightarrow \text{CuR}^+$ constitue un dipole. La partie négative du dipole constitue le site réactionnel. Le champ agit sur l'orientation des molécules (voir figure N° III-10)

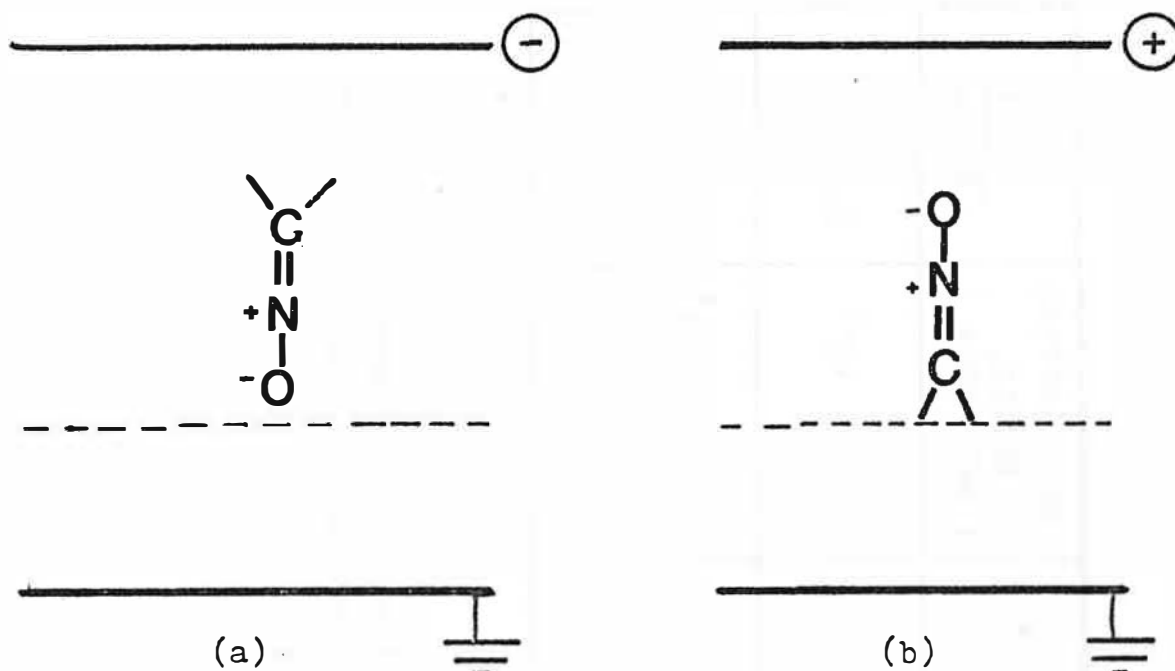


FIGURE III-1C: Orientation des molécules de LIX 65N selon la polarité du champ .

En présence de champ négatif, le dipole s'oriente de façon à présenter sa partie négative, donc le site réactionnel, vers l'interface (a). Un meilleur contact entre l'extractant R^- et le Cu^{++} facilite la réaction $Cu^{++} + R^- \rightarrow CuR^+$. Conformément à la loi d'action de masse, la réaction $RH \xrightleftharpoons[2]{1} R^- + H^+$ est déplacée dans le sens 1. Le flux de H^+ produit et transféré en phase aqueuse augmente donc en même temps que celui du cuivre (sous forme CuR_2) en phase organique, d'autant plus que le champ appliqué est intense en valeur absolue.

Dans le cas du champ positif, le dipole R^- oriente son site réactionnel du côté opposé à l'interface (b), la réaction $Cu^{++} + R^- \rightarrow CuR^+$ est freinée, la réaction $RH \xrightleftharpoons[2]{1} R^- + H^+$ déplacée dans le sens 2 et les flux de H^+ et de CuR_2 diminuent avec l'augmentation de l'intensité du champ.

TENSION (KV)	FLUX INITIAL MESURE (mole/cm ² s)	k _{RH} cm/s	k _c *	FLUX INITIAL CALCULE ₂ (mole/cm ² s)	$\frac{N_{CuR_2}}{N_{CuR_2}}$
0	17,7 10 ⁻⁹	13,1 10 ⁻⁴	1,48 10 ⁻⁵	15,2 10 ⁻⁹	6,5 %
-10	24,0 10 ⁻⁹	21,2 10 ⁻⁴	"	15,4 10 ⁻⁹	36 %
		"	2,5 10 ⁻⁵	22,9 10 ⁻⁹	4 %

TABLEAU III-4 : Exemple d'ajustement de k_c à partir des mesures de k_{F,H} et du flux N_{CuR₂} . * signifie coefficient d'adsorption de R⁻
 $\lambda_1 = 0,0539$

L'étude ci-dessous réalisée à partir du modèle de KAMEN (44) conforte également cette interprétation.

- La mesure de k_{RH} effectuée dans notre cellule utilisée sans champ électrique, a permis l'application du modèle de calcul du flux de transfert de Cu^{++}

- La valeur de ce flux ainsi calculée est en très bon accord avec notre mesure.

$$\text{Flux calculé } N'CuR_2 = 15,2 \cdot 10^{-9} \text{ mole/cm}^2\text{s}$$

$$\text{Flux mesuré } N'CuR_2 = 17,7 \cdot 10^{-9} \text{ mole/cm}^2\text{s}$$

- La même expérience menée avec une tension de - 10 KV montre une divergence importante des flux calculés et mesurés

$$\text{Flux calculé} = 15,4 \cdot 10^{-9} \text{ mole/cm}^2\text{s}$$

$$\text{Flux mesuré} = 24,0 \cdot 10^{-9} \text{ mole/cm}^2\text{s}$$

- Un ajustement réalisé par calcul montre que le système sans champ qui donnerait le même flux initial de Cu^{++} que celui que nous avons mesuré en présence du champ de - 10 KV, devrait avoir un coefficient cinétique k_c très fortement augmenté. (de $1,5$ à $2,5 \cdot 10^{-5}$ cm/s)

- L'effet du champ électrique est donc équivalent à une augmentation du coefficient cinétique conformément à notre hypothèse d'orientation des molécules.

Le tableau n° III-4- donne l'ensemble des éléments relatifs à cette étude.

III - 2 AUTRE SYSTEME

L'influence du signe du champ électrique sur le transfert de matière a été étudiée sur un autre système de l'hydrométallurgie.

Nous présentons d'abord ce système, puis l'étude de l'influence du champ.

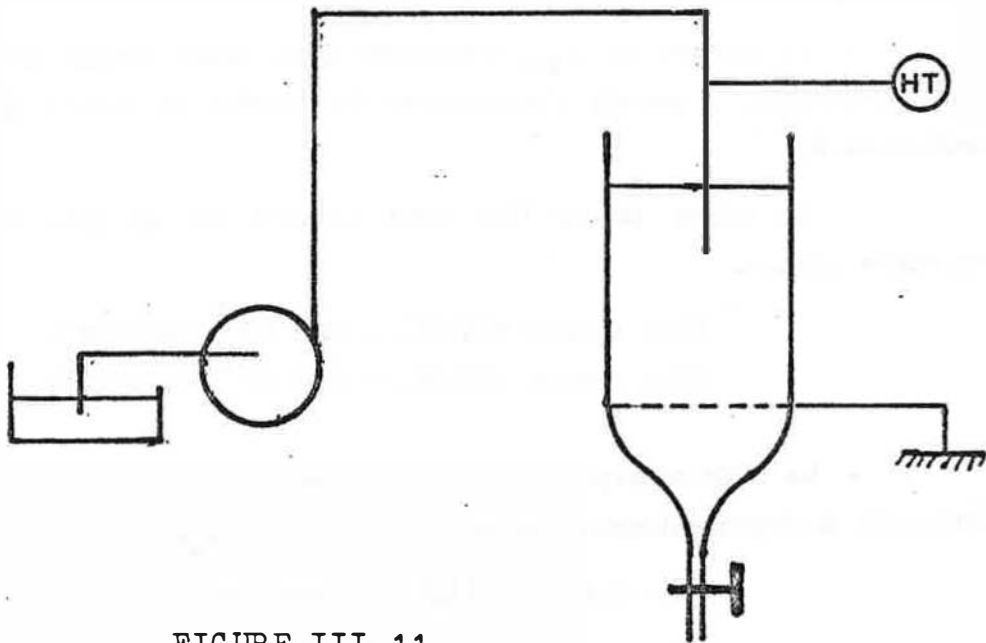


FIGURE III-11

Montage pour les mesures d'efficacité de transfert sous champ .

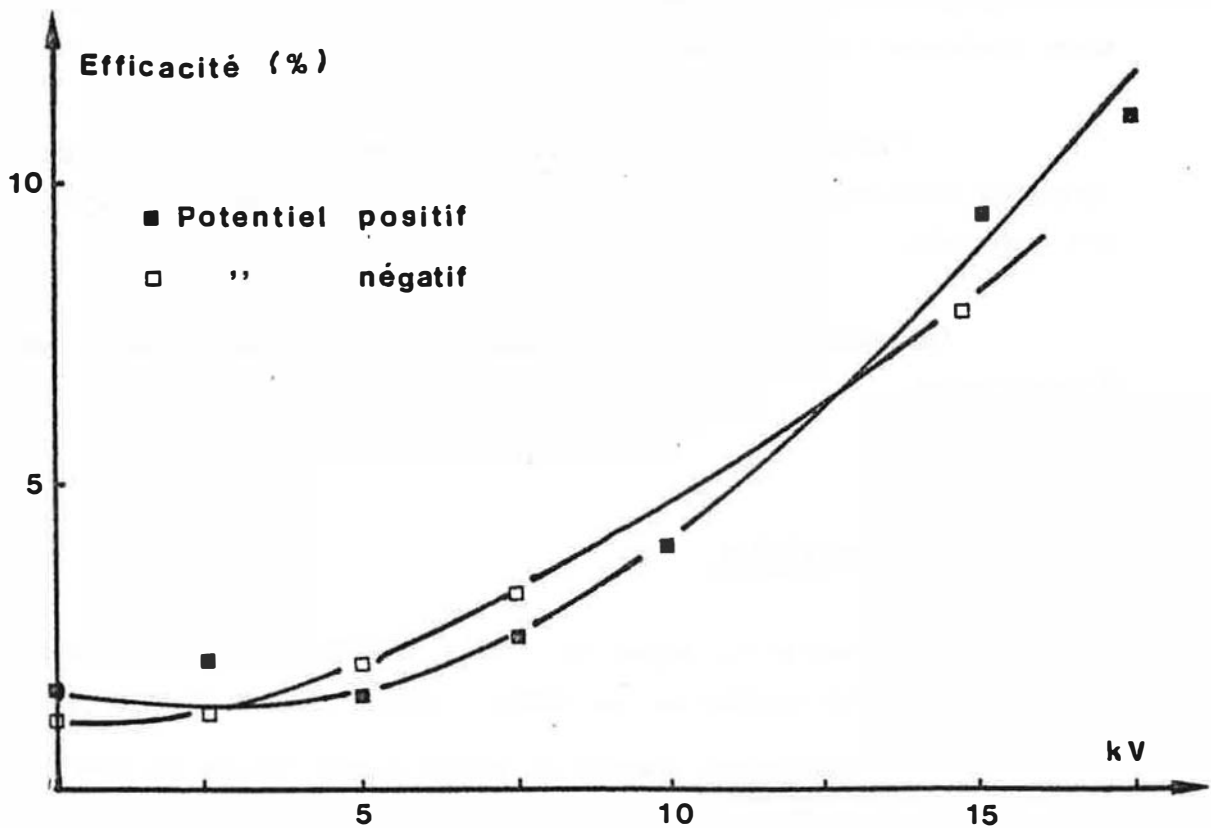
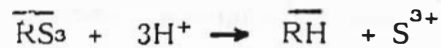


FIGURE III-12: Efficacité de transfert selon la tension et la polarité .

III - 2-1 Caractéristiques du système

Il s'agit d'un système ternaire avec échange d'ions. Le transfert s'effectue de la phase organique à la phase aqueuse. La phase organique est constituée d'un kérosène + l'échangeur d'ions ainsi que du soluté noté S (Terre Rare).

La phase aqueuse est acide.



\overline{RX} signifie qu'il s'agit d'une espèce \overline{RX} présente en phase organique

Les caractéristiques de la phase organique sont les suivantes :

La conductivité est comprise entre 10^8 et $5,85 \cdot 10^{10} \Omega.m$

La viscosité : = 6,55 cP (25°)

La tension interfaciale est faible : = 18,44 dyn/cm.

La densité $d_{25^\circ C} = 0,8861$

III - 2-2 Influence du champ sur le transfert.

Pour réaliser cette étude, nous avons travaillé en goutte unique de façon à déterminer rapidement l'influence du champ.

Le montage est présenté ci-après. (voir figure N° III- 11)

Les courbes de la figure N° III-12 ne montrent pas d'effets notoires du signe du champ sur le transfert .

On constate par contre une augmentation importante de l'efficacité en fonction de la tension appliquée .

Cette augmentation peut être attribuée principalement à l'augmentation d'aire interfaciale due à la dispersion électrostatique (pour les potentiels supérieurs à 5 kV : potentiel critique) .

Le coefficient de transfert peut aussi avoir augmenté . On ne pourra pas chiffrer l'augmentation respective de ces deux facteurs , à cause du manque d'information concernant la taille des gouttes dispersées .

III - 3 CONCLUSIONS

Cette étude avait pour but d'aborder les problèmes de transfert de matière sous champ électrique pour des systèmes avec réaction chimique .

Les deux systèmes de l'hydrométallurgie étudiés ont montré des comportements très différents . Pour le premier , le transfert est influencé par le signe du champ , pour l'autre non .

Cette influence semble liée à l'existence d'une espèce réactionnelle intermédiaire , polarisée : R^- (cas du système LIX 65N Cuivre) dont l'orientation accélère ou freine le transfert .

Dans le cas du système échangeur d'ions , on peut supposer que l'étape d'échange est très rapide et que le champ n'a pas le temps d'agir sur les dipôles .

Cette étude demanderait à être poursuivie sur des systèmes ayant des extractants de moment dipolaire et de cinétique connus .

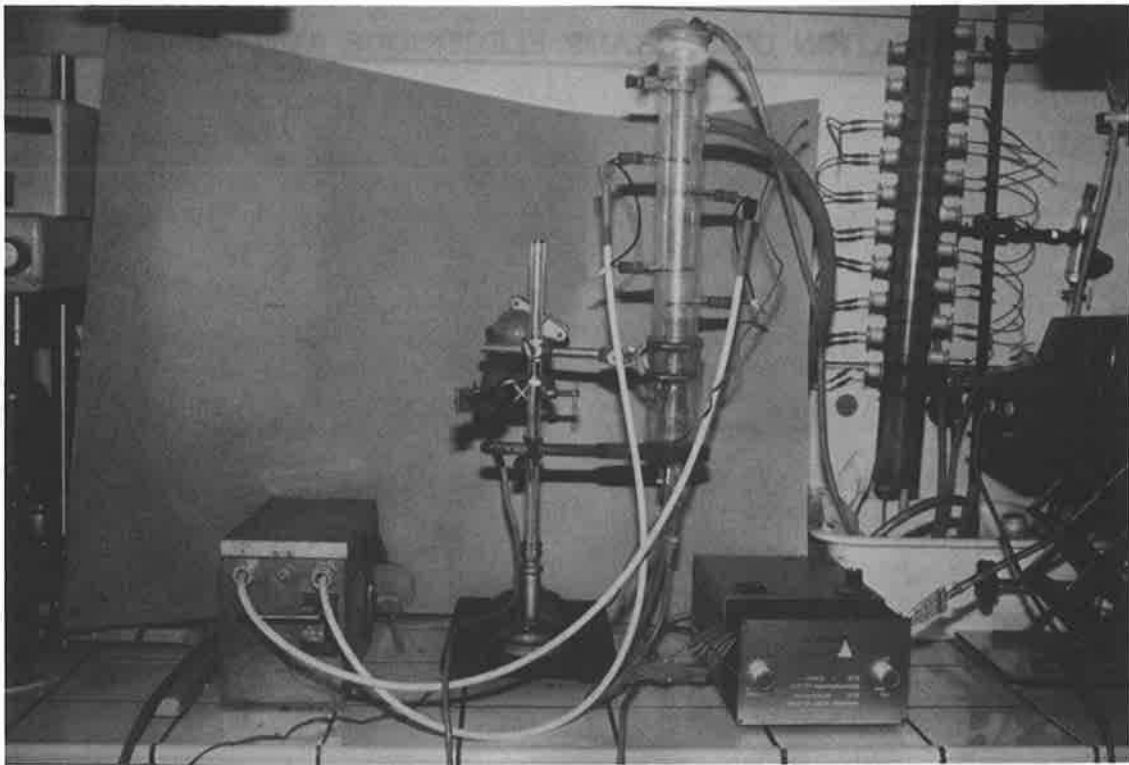
On notera d'autre part que le phénomène d'orientation des molécules ne pourra intervenir que dans les réacteurs à champ continu. Ce qui explique le choix du système non polaire , acide organique/Terre rare , pour le contacteur à champ alternatif du chapitre suivant .

CHAPITRE IV

AMELIORATION DES PROPRIETES DE TRANSFERT D'UN CONTACTEUR .

PAR APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE ALTERNATIF





L'étude précédente a montré que le champ électrique pouvait agir sur le transfert de matière en extraction liquide-liquide en jouant sur :

- Le coefficient de transfert
- Le coefficient cinétique dans le cas de certains systèmes avec réaction chimique .

Dans une colonne d'extraction liquide - liquide , on peut mettre en jeu d'autres effets du champ électrique : la dispersion et la coalescence . Ces deux phénomènes permettant de modifier l'aire d'échange .

Dans ce chapitre nous étudions un nouveau type de colonne Il s'agit d'une colonne à plateaux électrifiés , en champ alternatif , dans laquelle nous espérons mettre en jeu les effets précédemment cités .

Nous présentons :

- La conception et la réalisation d'une colonne de faibles dimensions , pour le système échangeur d'ions du chapitre précédent
- Les mesures d'efficacités menées pour montrer l'intérêt du procédé et optimiser la géométrie des électrodes .

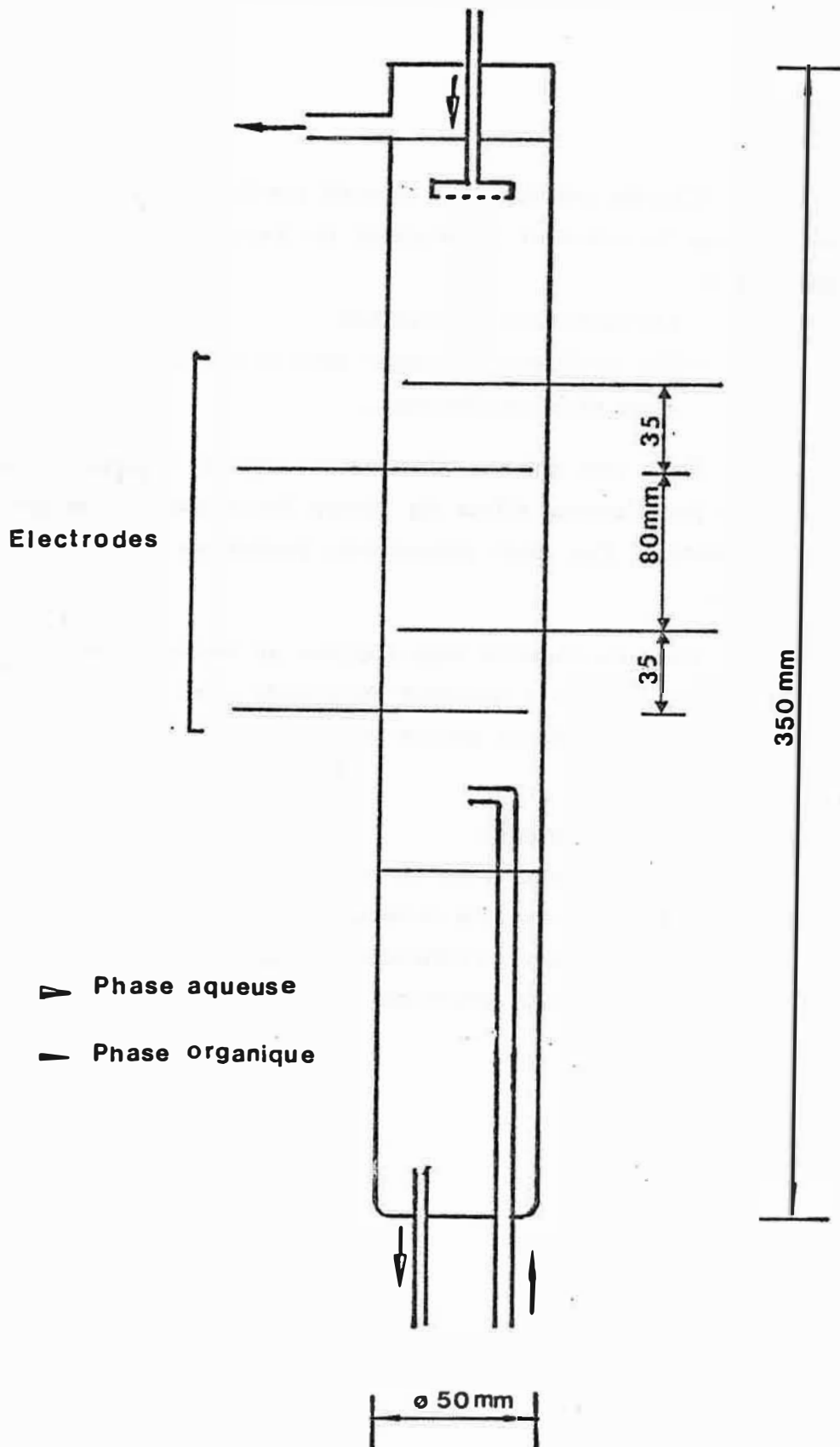


FIGURE IV-1 :Schéma de la colonne de faible dimension .

IV - 1 PRINCIPE DE LA COLONNE ELECTRIFIEE

Il s'agit d'une colonne à spray à contre courant équipée de plateaux électrofiés.

Une géométrie plane a été retenue pour les électrodes car elle permet d'avoir le champ le plus uniforme possible.

Les plateaux seront recouverts d'isolant pour éviter les courts-circuits avec la phase conductrice ; un champ alternatif est donc appliqué.

L'ajout de plusieurs électrodes permet de diviser la colonne en plusieurs zones dans lesquelles pourront être appliqués des champs électriques d'intensité contrôlée.

Suivant l'intensité du champ, il sera donc possible de jouer sur les phénomènes de dispersion et de coalescence à plusieurs niveaux.

Le système de phases utilisé est le système échangeur d'ions défini au chapitre précédent.

Il comprend :

- Une phase aqueuse acide circulant de haut en bas de la colonne
- Une phase organique (acide organique + kérosène + terre rare), circulant de bas en haut.

IV - 2 REALISATION DE LA COLONNE

Le schéma général de la colonne est présenté à la figure IV-1.

Cette colonne en verre comprend deux étages d'électrodes. Le but de cette disposition est de créer un étage de recalescence entre les deux étages de dispersion.

Les caractéristiques des électrodes dépendent des phases utilisées (au niveau de l'épaisseur de l'isolant et de leur espacement).

Les conditions de mise en circulation des fluides sont aussi influencées par le type de phase en présence.

Nous présentons, ci-après, les mises au point au niveau des :

- Electrodes
- Alimentation électrique
- Circulation des fluides

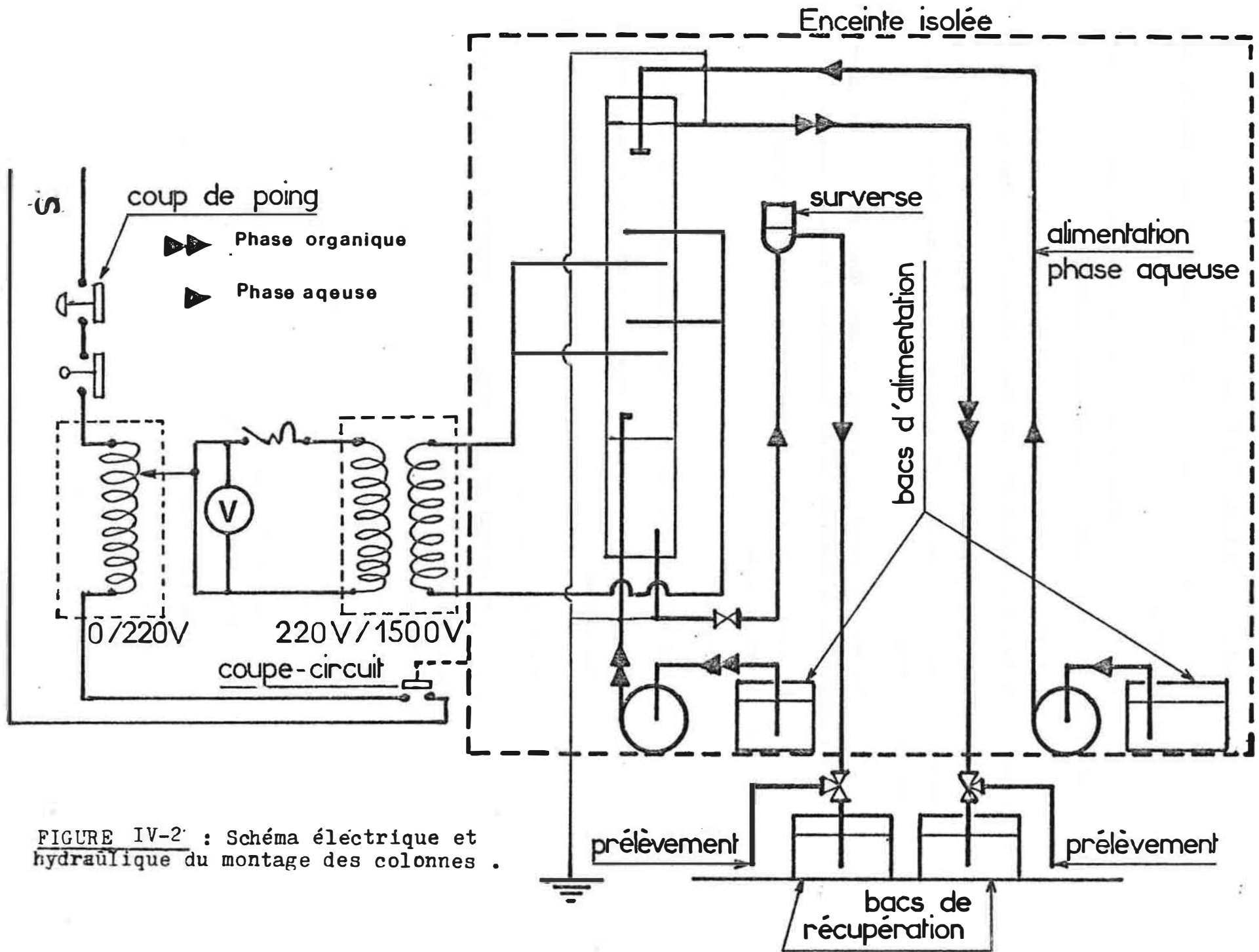


FIGURE IV-2 : Schéma électrique et hydraulique du montage des colonnes .

IV - 2-1 Electrodes

Initialement, la réalisation des électrodes a été prévue en métal plan perforé et revêtu d'un isolant.

Les essais de réalisation du revêtement suivant diverses techniques (film ou poudre de polyéthylène refondus - résines isolantes-spray de teflon) n'ont pas permis de trouver une solution donnant un revêtement continu, mince, d'épaisseur uniforme et non poreux.

La solution métal plan a donc été abandonnée au profit d'une solution fil métallique revêtu PVDF mis en forme suivant diverses géométries planes avec des entretoises en PVC assurant la rigidité.

La souplesse de ce fil revêtu permet, en outre, une mise en place facile des électrodes dans la colonne.

L'épaisseur du revêtement isolant a été déterminée par la méthode de calcul définie par L. MARTIN (5). Compte tenu des phases en présence, l'épaisseur maximale tolérable est de 1 mm pour une perte de tension de 1 % (voir annexe n° 2).

L'écartement des électrodes a été déterminé à partir du potentiel critique, soit 4,1 KV/cm pour des gouttes de 2 mm. Avec une tension maximum disponible de 15 KV on adoptera donc un écartement de 35 mm.

IV - 2-2 Alimentation électrique

La colonne est mise sous tension à l'aide d'un transformateur 220/15000 volts alimenté lui-même par un autotransformateur à tension de sortie variable de 0 à 220 V.

L'utilisation de hautes tensions dans les liquides nécessite quelques précautions classiques :

- Mise à la terre de toutes les entrées ou sorties de phase.
- Installation de l'ensemble colonne et matériels annexes sous une hotte avec coupe circuit interdisant l'accès des éléments sous tension.

L'ensemble de ce montage est détaillé sur le schéma de la figure n° IV-2.

IV - 2-3 Circulation des fluides

L'alimentation en phase organique se fait en bas de colonne par l'intermédiaire d'un tuyau coudé perforé. La mise en circu-

lation du liquide est réalisée au moyen d'une pompe péristaltique DESAGA pouvant délivrer de 0 à 2 l/h.

Il est à noter que les problèmes d'émulsification en présence d'eau ou d'acide ont conduit à éliminer les pompes à membranes pour la phase organique.

L'alimentation de la colonne en phase aqueuse se fait à son sommet par l'intermédiaire d'une poire d'arrosage munie de trous de 1mm de diamètre. La pompe utilisée est une pompe électromagnétique à membrane qui peut délivrer de 0 à 7 l/h. Ce type de pompe provoque une certaine pulsation (tolérable) des débits.

Le niveau de l'interface en bas de colonne est maintenu constant par réglage de la hauteur de la surverse .

IV-- METHODOLOGIE D'ESSAI

IV - 3-1 La procédure

La procédure adoptée pour chaque essai est la suivante :

- Mise en route de la pompe d'alimentation en phase organique.
- Après remplissage de la colonne mise en route de l'alimentation en phase aqueuse.
- Ajustement de la hauteur de l'interface.
- Prélèvement sur chaque essai au temps 0 et mise simultanée sous tension.
- Prélèvements successifs sur les sorties de chaque phase à intervalles de temps réguliers.
- La durée totale d'un essai est d'environ 20 mn (temps suffisant pour atteindre le régime permanent).
- Le dosage du soluté S dans les phases aqueuses et organiques est réalisé par spectrophotométrie U.V.

IV - 3-2 Description du fonctionnement

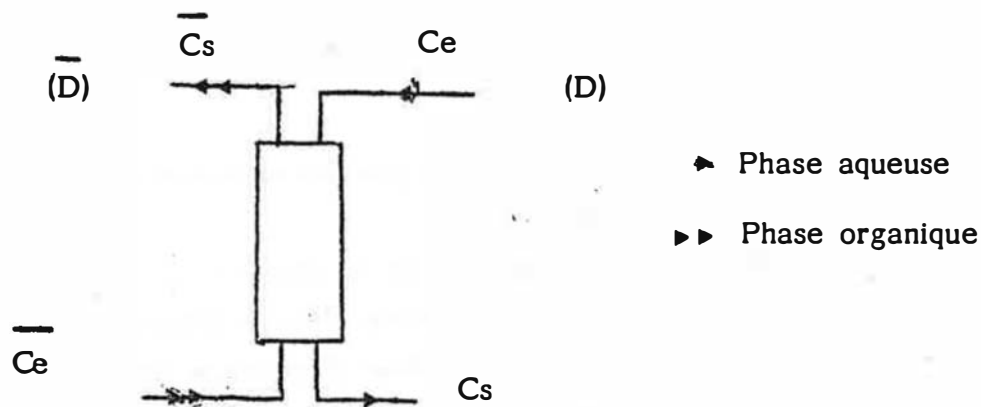
La phase aqueuse incolore est alimentée en haut de colonne sous forme de gouttelettes de 2 à 3 mm. Ces gouttelettes sont dispersées entre le premier groupe d'électrodes (si le champ est appliqué), recalescent, puis sont redispersées au niveau du deuxième couple d'électrodes.

Une fois arrivées en bas de colonne, elles se regroupent dans le décanteur bas, elles ont pris une coloration rose due au transfert de la terre rare.

La phase organique entre au bas de la colonne, elle est alors rose foncé. Elle ressort, en haut de colonne, plus claire. On note souvent un trouble dû à la formation de microémulsions.

Ces phases présentent un avantage au niveau du dosage, elles peuvent être dosées par spectrophotométrie visible ($\lambda = 578 \text{ nm}$ pour phase aqueuse, $\lambda = 582, 526, 512 \text{ nm}$ pour la phase organique).

IV - 3-3 Expression des résultats des essais



Le résultat d'un essai est exprimé en terme d'efficacité de transfert. L'efficacité de MURPHREE E_m est calculée par la formule

$$E_m = \frac{C_e - C_s}{C_e - C_s^*}$$

On note : C_e = Concentration de soluté dans la phase aqueuse à l'entrée (ici $C_e = 0$) .

C_s = Concentration de soluté dans la phase aqueuse à la sortie

C_s^* = Concentration de soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre

Le calcul de C_s^* se fait en écrivant que les flux de solutés à l'entrée et à la sortie de la colonne sont égaux et que l'efficacité est égale à 100 % .

$$C_e D + \bar{C}_e \bar{D} = C_{s^*} D + \bar{C}_{s^*} \bar{D}$$

avec : D débit de phase aqueuse

\bar{D} : débit de phase organique

\bar{C}_{s^*} : Concentration du soluté dans la phase organique à l'équilibre

C_{s^*} : Concentration du soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre

Le rapport des concentrations de sortie est égal au coefficient de partage p .

d'où :

$$C_{s^*} = \frac{C_e D + \bar{C}_e \bar{D}}{D + \bar{D} p}$$

Les résultats d'un essai peuvent aussi être exprimés en terme de Hauteur d'Etage Théorique :

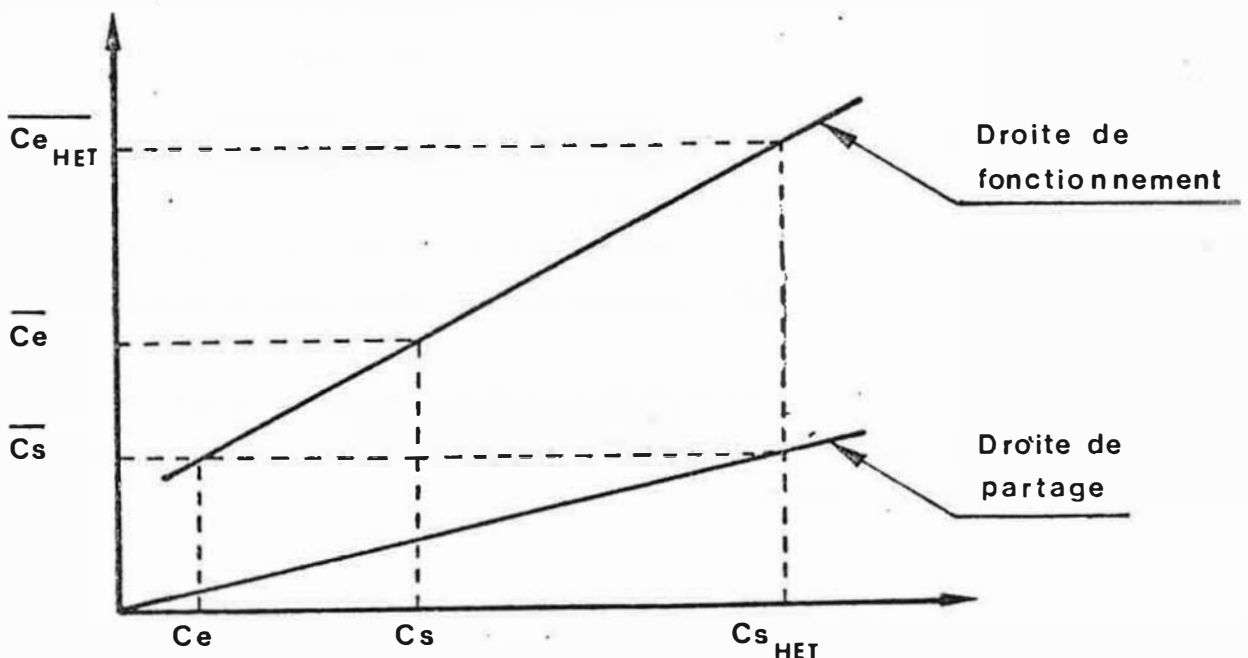
On note : H : hauteur de la colonne

NET : nombre d'étage théorique

HET : hauteur d'un étage théorique

D'après le graphique ci-dessous ,on a :

$$NET = \frac{C_s - C_e}{C_{s_{HET}} - C_e} \quad \text{HET} = \frac{H}{NET} = \frac{\bar{C}_s / p - C_e}{C_s - C_e} \times H$$



IV - 3-4 Courbe de partage

La courbe de partage du soluté S entre phase aqueuse et phase organique, nécessaire à la détermination des efficacités, a été déterminée en réalisant des mélanges d'un volume constant de phase organique de concentration C_0 en soluté S avec des volumes variables de phase aqueuse (voir figure n° IV-3).

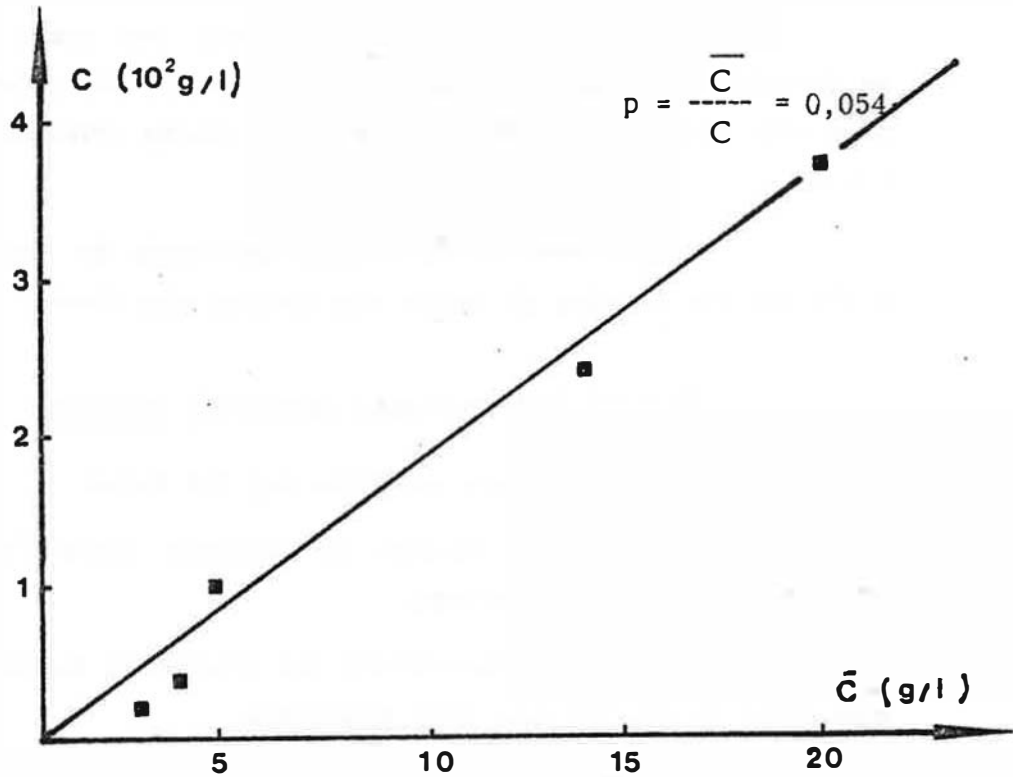


FIGURE IV-3 : Courbe de partage .

IV - 4 ETUDES REALISEES - RESULTATS

L'étude proprement dite a consisté à comparer les efficacités de la colonne équipée des trois types d'électrodes ci-dessous (figure IV-4) en fils de 1mm de diamètre recouvert de 1 mm de PVDF .

Ces trois types d'électrodes différent par leur surface , et par leur transparence . La transparence diminue de (a) à (c) .

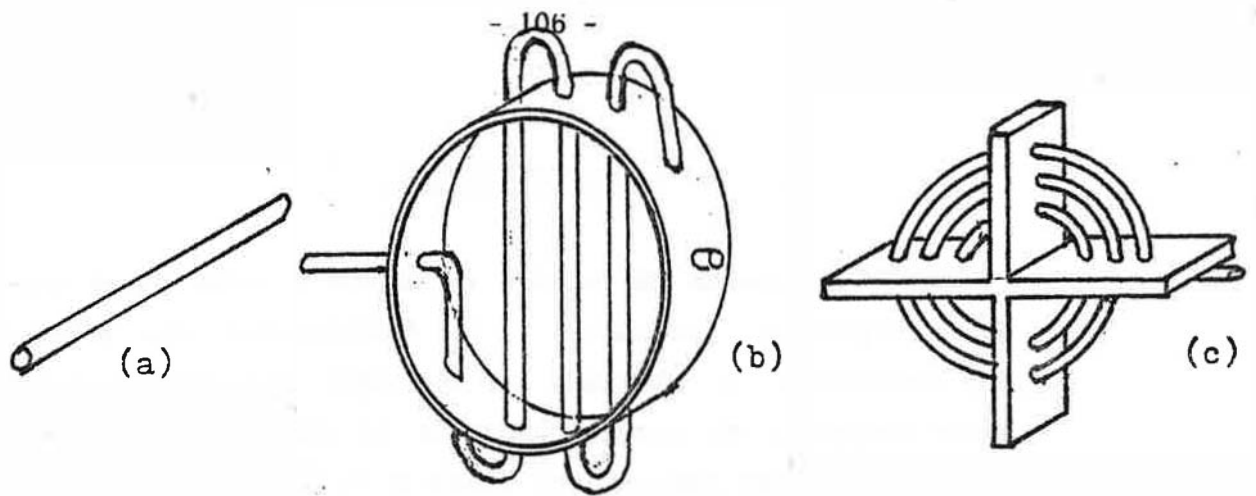


FIGURE IV-4 : Type d'électrodes , (a) rectiligne , (b) zig zag ,
(c) spiral .

La tension 15 KV adoptée pour ces essais a été choisie en fonction du champ critique de dispersion de ces phases, (5,7 KV/cm pour une goutte de 1 mm - formule du champ critique du paragraphe I-1-1).

Compte tenu de la tension maximale de notre appareillage, il n'a pas été possible de tester une tension plus élevée.

IV - 4-1 Premier essai - électrode rectiligne

Les constatations suivantes ont été faites :

- les gouttes passent en majorité entre l'électrode et la paroi et ne sont pas dispersées.
- celles qui rencontrent les électrodes , surtout du côté alimentation de courant , sont bien dispersées.
- cet essai qui a mis en évidence une très faible dispersion des gouttes a été arrêté assez rapidement.
- les dosages effectués en phase aqueuse en sortie a 0kv et 15 kv au bout de quelques minutes ont montré un rapport de densité optique = 1,17 que nous assimilons au rapport d'efficacité.

IV - 4-2 Deuxième essai - électrode "Zig zag"

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- débit aqueux 0,92 l/h
- débit organique 1,8 l/h
- tensions 0 et 15 KV

Un certain nombre de gouttes est retenu au niveau des

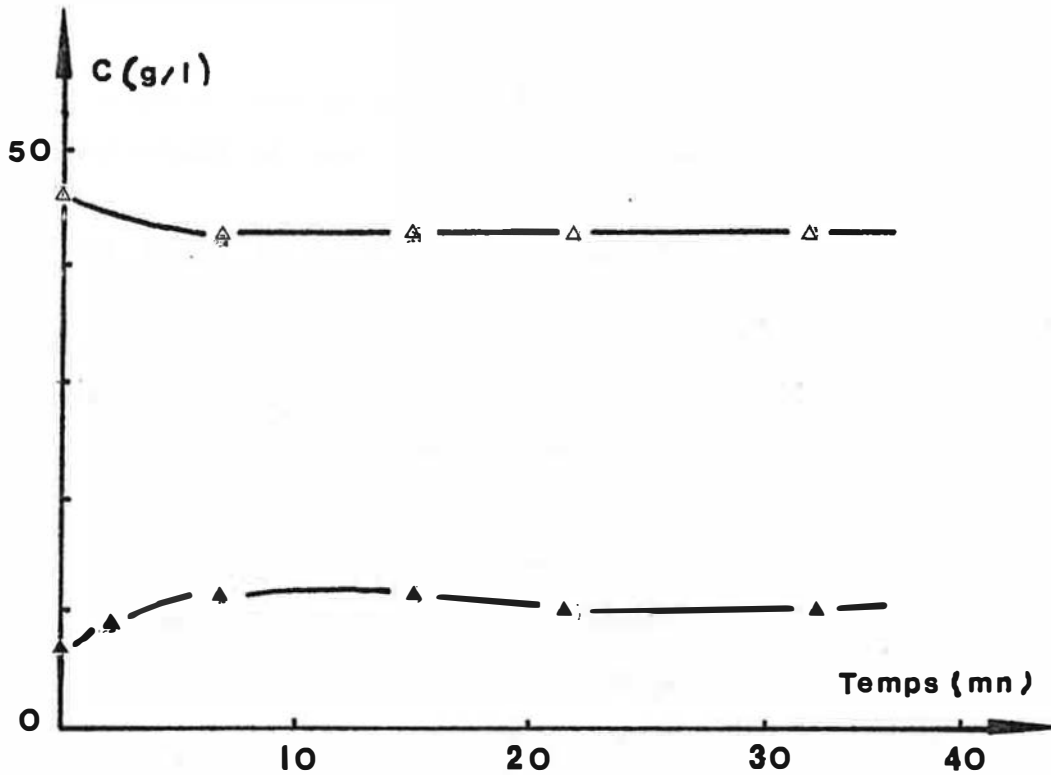


FIGURE IV-5 : Evolution des concentrations de S en phase aqueuse et organique en fonction du temps pour les électrodes "zig zag" .

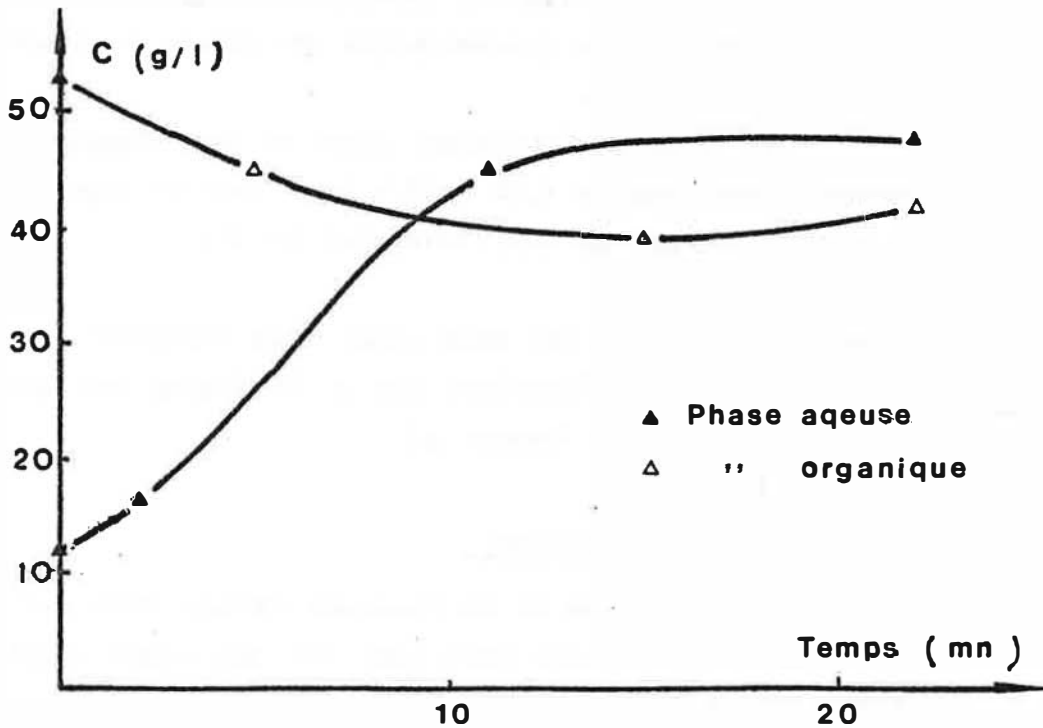


FIGURE IV-6 : Evolution des concentrations de S en phase aqueuse et organique en fonction du temps (électrodes spirales)

électrodes , que le champ soit appliqué ou non . Avec le champ , une partie de ces gouttes entre en contact avec les électrodes et est dispersée violemment .

L'évolution de la concentration en soluté est donnée par figure N° IV-5.

Les valeurs d'efficacité trouvées , avec et sans champ , sont augmentées de 6,7 à 13,1 % . L'application du champ électrique multiplie donc l'efficacité environ par 2 .

IV - 4-3 Troisième essai - Electrodes spirales

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- débit aqueux 0,72 l/h
- débit organique 3,0 l/h
- tensions 0 et 15 KV

Sur ce type d'électrodes , une partie plus importante des gouttes est retenue sur les plateaux . Elles sont le siège de violentes agitations , certaines sont redispersées et rebondissent sur l'électrode supérieure .

Les gouttes non retenues sur les électrodes , peuvent être dispersées entre les électrodes ou passent directement .

L'évolution des concentrations des phases en soluté est donnée par la figure N° IV-6.

Les mesures d'efficacité , avec et sans champ , ont donné des valeurs respectives de 6,45 à 25,5 % . Avec ce type d'électrodes l'application du champ multiplie l'efficacité par 4 .

Remarque : Au cours de cet essai , nous avons enregistré une variation de niveau d'interface due à l'évolution des densités des phases (voir Annexe 3).

IV -4-4 Récapitulatif

Les efficacités et les Hauteurs d'Etage Théorique , de la colonne équipé de diverses électrodes sont regroupées , pour 0 et 15 KiloVolts , dans le tableau N° IV-1 .

Type d'électrode	Zig-Zag		Spirale	
	Em %	HET	Em %	HET
0 kV	6,7	42	6,45	28
15 kV	13,1	25	25,5	5,4
0 kV/ 15 kV	1,95		3,95	

Ces résultats sont nettement en faveur des électrodes spirales . En effet , ce sont les électrodes les moins transparentes : le champ est donc appliqué de façon plus uniforme sur un plus grand volume et les gouttes sont davantage dispersées .

On constate cependant ,que certaines gouttes passent dans la colonne sans être dispersées ; on pourra sans doute y remédier en rapprochant les électrodes de façon à se trouver bien au dessus du champ critique , ce qui devrait conduire à une efficacité plus grande pour cette même géométrie .

IV - 5 CONCLUSIONS

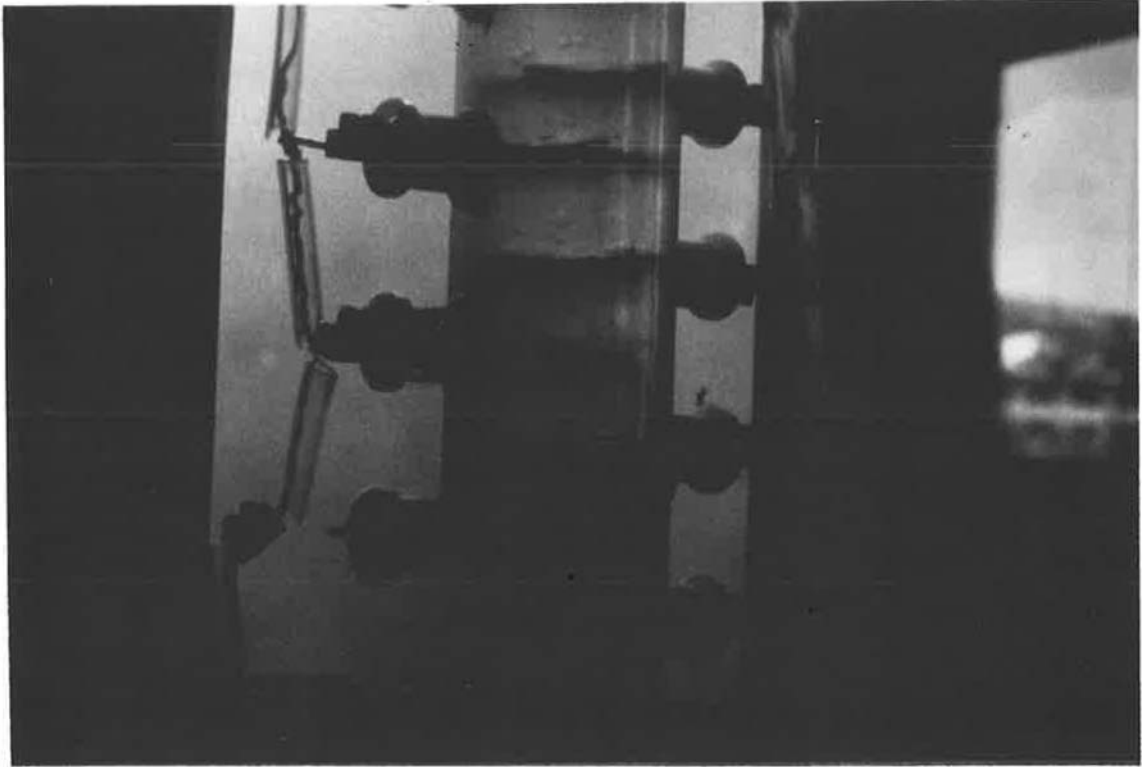
Cette étude a montré la faisabilité d'une colonne à plateaux électrifiés avec des champs alternatifs et son application possible pour les phases de l'hydrométallurgie qui sont assez conductrices .

Ces résultats ont montré un facteur d'efficacité multiplié par quatre pour les électrodes les mieux adaptées ,soit les électrodes spirales .

La réalisation du pilote envisagée dans le chapitre suivant prendra en compte certains défauts constatés au niveau de l'écartement des électrodes ,des matériaux et de la régulation .

CHAPITRE V

REALISATION D'UN PILOTE .



L'étude menée sur la petite colonne de laboratoire a mis en évidence la nécessité de poursuivre l'étude de ce procédé à plus grande échelle pour en préciser tout l'intérêt .

Ce chapitre sera consacré à la réalisation d'une installation pilote et à l'étude de son fonctionnement hydrodynamique .

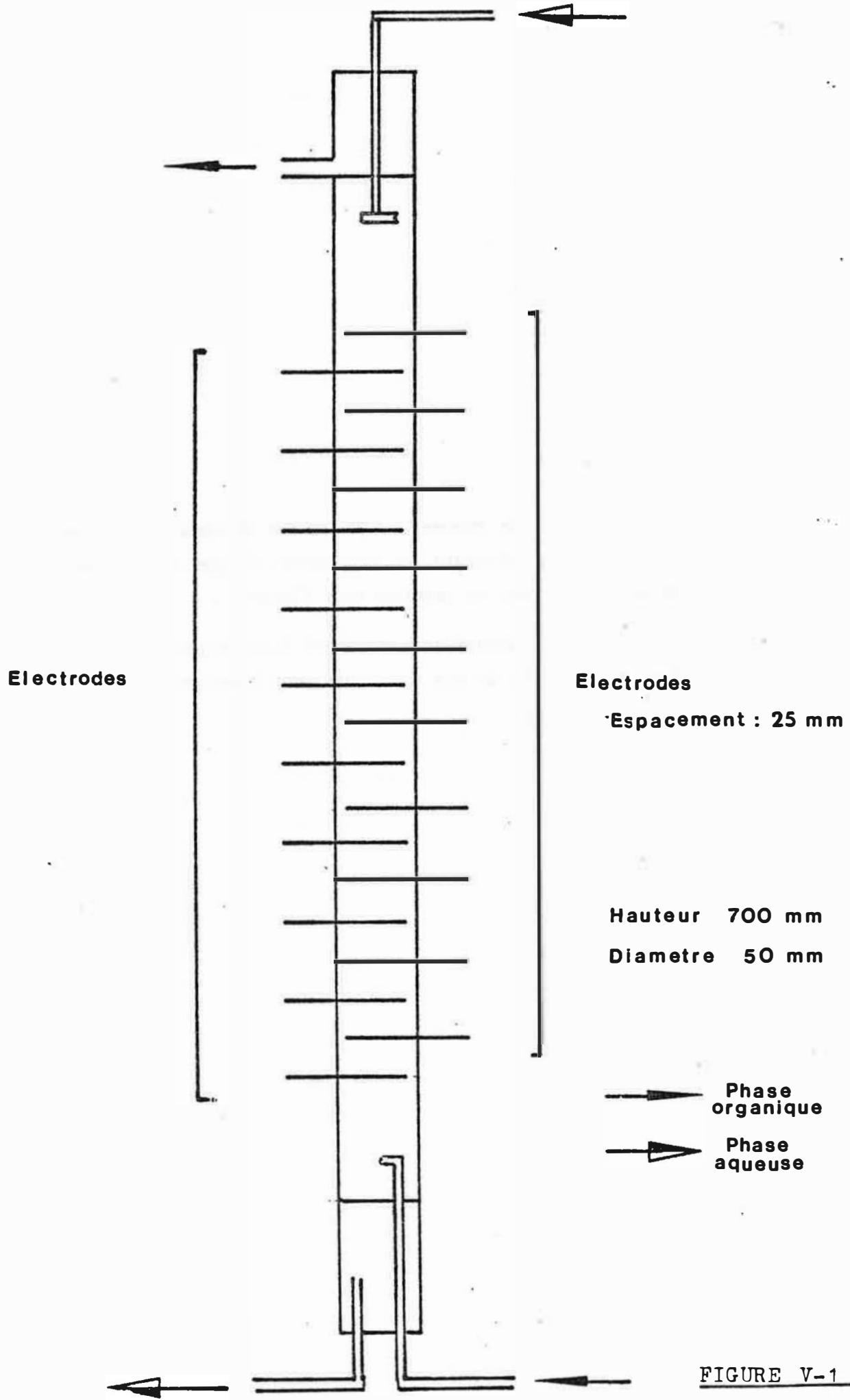


FIGURE V-1

V-1 PRINCIPE

Le même principe que celui utilisé pour les colonnes de faibles dimensions a été conservé (plateaux électrifiés et champ alternatif) .

Bien que les couples d'électrodes soient équidistants , on conserve la possibilité d'avoir des étages de dispersion alternés avec des étages de coalescence en alimentant seulement certains plateaux .

Dans le même but , on peut également jouer sur les tensions d'alimentation .

V-2 REALISATION DU PILOTE

Cette réalisation a plus grande échelle a posé certains problèmes dûs :

- au changement de matériaux ,nécessité par les problèmes de mouillabilité rencontrés précédemment avec le verre
- au nombre d'électrodes et à leur faible espacement .
- au volume de phase circulant à des débits élevés (jusqu'à 3 l/hcm^2).
- à la régulation , nécessaire en bas de colonne à cause du changement de densité des phases au cours du transfert .

V -2-1 Matériaux

Le verre a été abandonné à cause des problèmes de mouillabilité.

Les phases pour lesquelles cette colonne a été conçue étant agressives (kérosène + acide organique d'une part, acide nitrique d'autre part), une petite étude de tenue des matériaux a été réalisée pour définir les solutions possibles.

Une contrainte très importante est la nécessité d'avoir des matériaux transparents.

Les plastiques suivants ont été testés par immersion d'une semaine dans chacune des deux phases : plexiglass - plexidur - PVC transparent.

La solution PVC transparent a été retenue malgré sa teinte légèrement bleutée, car il possède une bonne aptitude au soudage à chaud (réalisation des sorties d'électrodes et de fluides).

V - 2-2 Electrodes

Les électrodes spirales ont été conservées , mais elles ont été rapprochées . Leur espacement est de 2,5 cm , ce qui permet d'être nettement au dessus du seuil de dispersion pour la tension maximale (15 KV) . Le champ critique est de 5, 7 KV/cm pour des gouttes de 1 mm et de 4,1 KV/cm pour celles de 2 mm .

V - 2-3 Circulation des fluides

- Les alimentations en phase organique et aqueuse se feront à plus fort débit , d'où l'utilisation de pompes différentes de celles utilisées sur le contacteur de faible dimension.

- De plus, il faut envisager une pompe pour la sortie de la phase aqueuse en bas de colonne. Cette pompe sera asservie au niveau de l'interface par l'intermédiaire du dispositif décrit au paragraphe suivant .

Fonction	Débit	Type de pompe
Phase aqueuse entrée	0 à 7 l/h	Pompe électromagnétique à membrane
	10 l/h à 130 l /h	Pompe à piston corps de pompe PVC
Phase organique entrée	10 l/h à 130 l /h	Pompe à piston corps de pompe PVC
Pompe phase aqueuse sortie	0 à 7 l/h	Pompe péristaltique

V - 2-4 Régulation

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent (voir aussi Annexe 3) , le transfert de matière du soluté S de la phase organique vers la phase aqueuse se fait avec changement de densité des deux phases . Le système de surverse adopté en sortie de phase aqueuse n'est donc plus valable dès qu'il y a transfert .

Nous adopterons le dispositif représenté sur la figure V-2 qui permet de réguler le niveau de l'interface en commandant une pompe quand ce niveau augmente dans la colonne .

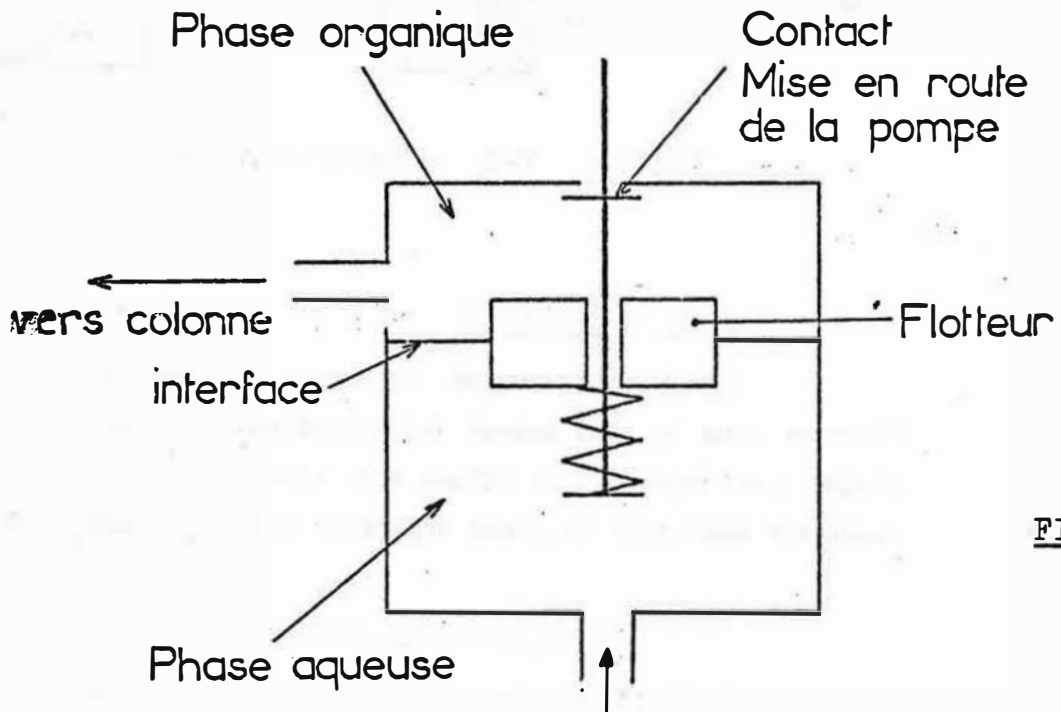


FIGURE V-2

V-3 METHODOLOGIE D'ESSAI

Dans l'ensemble, la méthodologie est identique à celle adoptée pour la petite colonne. Mais le passage à un réacteur plus grand et des débits allant jusqu'à 50 l/h nécessite l'aménagement d'installations plus lourdes au niveau des bacs de solvant et de phase aqueuse..

Au niveau hydrodynamique, nous avons envisagé des mesures de rétention (rapport du volume de phase dispersée dans la phase continue). La mesure de rétention se ramène à une mesure de variation de niveau Δh après arrêt des circulations de liquide $\beta = \frac{\Delta h}{h}$ (voir figure N° V-3).

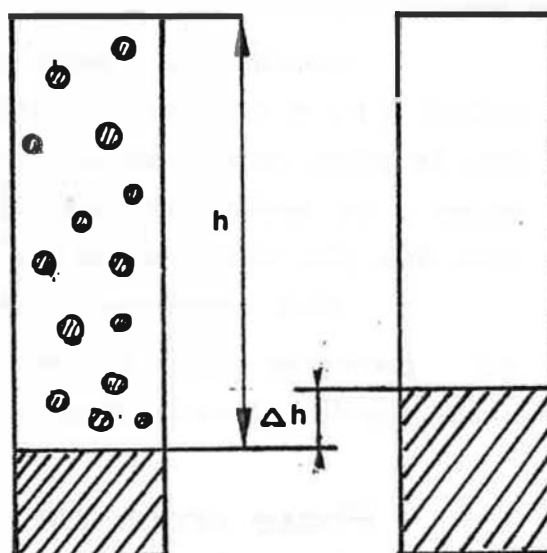


FIGURE V-3 : Mesures de rétention .

V - 4 ETUDES -RESULTATS

Le fonctionnement de cette colonne a été envisagé pour l'instant sous le seul aspect hydrodynamique, et avec toutes les électrodes sous tension. Les phases sont identiques à celles utilisées précédemment sauf pour la phase organique qui ne comprend pas de soluté.

V - 4-1 Allure des mélanges diphasiques

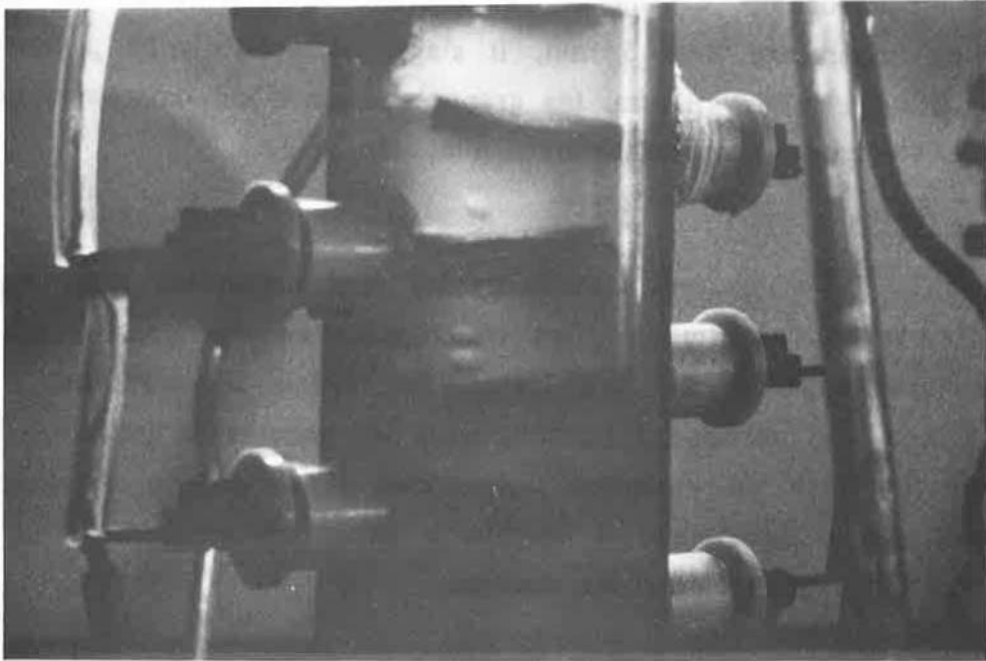
L'allure de ces dispersions a été observée pour plusieurs tensions et divers débits.

Cas des faibles débits

V = 0kV

La majeure partie des gouttes traverse, la colonne sans être influencée par la présence des plateaux. Quelques unes cependant, sont retenues au niveau des plateaux, principalement sur les entretoises en PVC. (Vraisemblablement pour un problème de mouillabilité). Les gouttes qui tombent ont une taille de l'ordre de 2 à 3 mm. Au niveau des électrodes, il existe d'une part des gouttes de tailles plus importantes plus ou moins rassemblées en grappes, d'autre part de véritables amas.

(a)



(b)

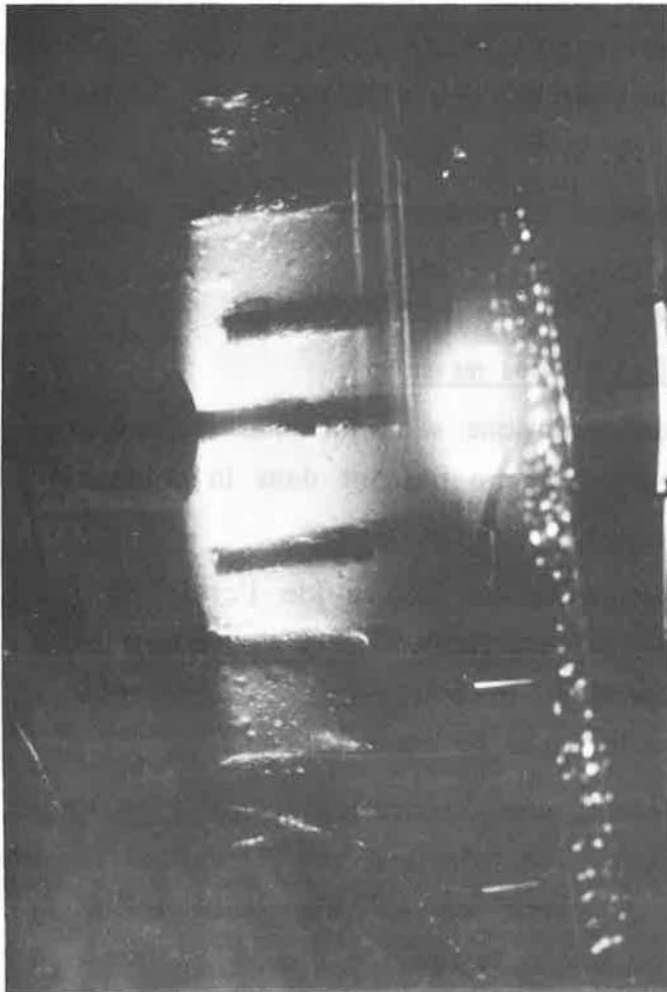


FIGURE V-4

Allure des mélanges diphasiques

(a) Régime de coalescence

(b) Régime de dispersion

V = 4,77 kV

Les phénomènes observés sont sensiblement les mêmes que sans champ. Cependant, les gouttes interélectrodes ont une taille plus importante 4 à 5 mm, il s'agit nettement d'un phénomène de coalescence. Par ailleurs, les grappes et amas qui existaient au niveau des électrodes ont sensiblement diminué.

V = 15 kV

Les gouttes interélectrodes sont nettement plus dispersées. Leur taille est diminuée, on voit apparaître des gouttes très fines absentes dans les cas précédents. Au niveau des plateaux, il existe toujours une certaine rétention, mais les gouttes et les amas retenus sont le siège de violentes turbulences et tendent à se disperser à leur partie supérieure. Il semble y avoir un mouvement de va et vient entre deux électrodes voisines.

Cas des forts débits

D'une façon générale, l'allure des gouttes reste peu différente de celle enregistrée à faible débit. Cependant à la tension de dispersion 15 kV on constate que la taille moyenne des gouttes tombantes est plus élevée qu'à faible débit. A noter également quelques problèmes de court-circuit liés à la tenue de l'isolant des électrodes.

Quelques photos illustrent ces exemples figure N° V-4.

V - 4-2 Etude des rétentions

Les taux de rétentions sont influencés d'une part par les débits, d'autre part par le champ régnant dans la colonne (voir Figure N° V- 5.)

Pour des débits totaux faibles (de l'ordre de $1,3 \text{ l/hcm}^2$), le taux de rétention mesuré est faible 1 % et indépendant du champ appliqué. A noter cependant le point à 4,77 kV, de l'essai n° 2, plus faible, qui correspond à la phase de coalescence.

Pour des débits plus importants (essai n° 4 - débit total spécifique = $3,4 \text{ l/hcm}^2$), on constate une rétention importante en l'absence de champ. A partir de 4,7 kV, cette rétention diminue fortement et reste constante lorsque le champ augmente à 12 puis à 15 kV.

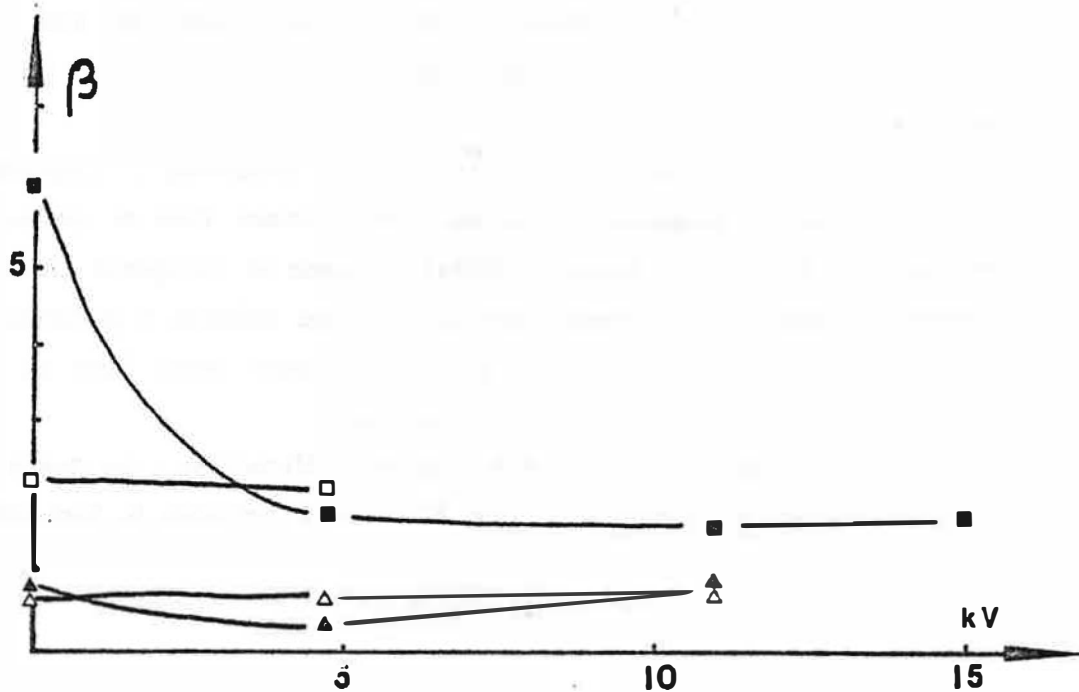


FIGURE V-5 : Taux de rétention en fonction de la tension , pour divers débits .

▲	- Débit aqueux	7,2 l /h	; organique	12 l/h
△	- "	4 l /h	; "	22,5l/h
□	- "	7,2 l /h	; "	42,5l/h
■	- "	12,3 l/h	; "	55,5l/h

En résumé :

De l'ensemble de ces observations, trois points peuvent être retenus :

1) la taille des gouttes obtenues n'est pas extrêmement fine et on note une rétention au niveau des plateaux. Cette colonne se comporte plus comme une colonne à plateau que comme une colonne à spray.

2) la turbulence est très importante aussi bien au niveau des plateaux que pour les gouttes tombantes.

3) certains problèmes subsistent au niveau du comportement des électrodes à forts débits et hautes tensions.

V - 5 CONCLUSIONS

Les objectifs poursuivis pour cette étude ont été atteints

- Cette colonne fonctionne correctement avec les débits prévus .

- La dispersion est nettement améliorée . Cependant la taille des gouttes obtenues n'est pas extrêmement fine et on note une rétention au niveau des plateaux. Cette colonne se comporte davantage comme une colonne à plateaux que comme une colonne à pulvérisation .

- La turbulence est très importante aussi bien au niveau des plateaux que pour les gouttes tombantes .

- Avant de passer aux études d'efficacités , on devra résoudre certains problèmes d'isolement des électrodes apparus à fort débit et haute tension .

CONCLUSION GENERALE

Cette étude de l'influence du champ électrique sur le transfert de matière dans l'extraction liquide-liquide a permis de dégager quelques éléments relatifs aux mécanismes de transfert de matière en présence d'un champ électrostatique, soit en cellule à interface plane, soit dans une colonne d'extraction à plateaux électrofilés.

Dans le cas de la cellule à interface plane, l'influence primordiale est celle du sens du champ, sans doute liée au type de système considéré. Pour le système à molécules polaires qui a été étudié, le champ négatif a une influence favorable importante sur le coefficient de transfert, influence qui a pu être expliquée par un phénomène d'orientation du site réactionnel des molécules.

Dans le cas des colonnes à plateaux électrofilés, le transfert de masse, évalué par l'efficacité de la colonne, est amélioré, dans une proportion pouvant aller jusqu'à un facteur quatre, par un champ intense. Ce champ joue plus par la turbulence qu'il apporte aux gouttes, que par la réduction de leur taille.

Par ailleurs, la méthode de mesure de la constante diélectrique, qui a dû être mise au point pour la caractérisation des phases utilisées, s'est avérée intéressante pour les mesures relatives à certains mélanges diphasiques. De plus, cette méthode semble susceptible d'une application au niveau des mesures de rétention locale, dans les appareils d'extraction liquide-liquide.

Il serait intéressant de pouvoir poursuivre ces travaux dans les différents axes dégagés :

- Extension des études, en cellule à interface plane, à des systèmes comparables, ou nettement différents, par les cinétiques d'extraction, et/ou par la polarité des extractants.

- Approfondissement de la technique de mesure simultanée de la permittivité et de la conductivité, des liquides et des mélanges diphasiques, au moyen d'un impédancemètre. Application de cette méthode pour la mesure du taux de rétention dans les installations d'extraction liquide-liquide.

NOTATIONS

- γ : tension superficielle (dyn/cm = 10^{-3} N/m)
r : rayon de la gouttelette (m)
F_s : force superficielle (N)
F_e : force électrique (N)
V_c : potentiel critique de dispersion électrostatique (V)
q : charge d'une gouttelette (C)
 σ : densité surfacique de charge (C/m²)
 ϵ_0 : permittivité du vide 0,885 10^{-12} F/m
1 : indice de la phase continue
2 : indice de la phase dispersée
D_e : diamètre équivalent (m)
E_c : champ critique (V/cm)
1' : indice de la phase légère
2' : indice de la phase lourde
d : distance intergoutte (m)
W₀ : concentration en phase dispersée
F : force d'attraction entre deux gouttes polarisées (N)
F_d : force de diélectrophorèse (N)
 \mathcal{M} : moment dipolaire (C.m)
 λ, λ_i : conductivité électrique ($\Omega.m$)
 μ_i : viscosité (Pa.s = P1)
 ϵ_i : permittivité
 ρ_i : masse volumique (kg/m³)
U : vitesse de circulation (m/s)
V : vitesse de chute (m/s)
W₁ : critère d'oscillation
d_{trans} : diamètre de transition (m)
U_t : vitesse terminale de chute (m/s)
w₀ : fréquence d'oscillation (Hz)
P_E : pression électrostatique (N/m²)
R₁, R₂ : rayons de courbure (m)
n⁺ : nombre d'ions positifs
U⁺ : mobilité des ions positifs et négatifs
e : charge électrostatique de chaque ion (C)
E : champ électrique (V/m)
 α : recombinaison et coefficient de perte des ions
Ha : nombre de Hatta

- ϵ : permittivité
 ϵ_0 : " du vide (F/m)
 S : surface des électrodes (m^2)
 l : distance des électrodes (m)
 C : capacité du condensateur (F)
 C_0 : capacité du condensateur vide (F)
 ϵ' : constante diélectrique réelle
 ϵ'' : constante diélectrique complexe
 G : conductance (S)
 S : surface du condensateur (m^2)
 l : épaisseur du condensateur (m)
 ϵ_s : constante diélectrique statique
 ϵ : constante
 τ : temps de relaxation
 C^* : capacité complexe
 G^* : conductance
 β : taux de rétention
 ϵ^* : permittivité complexe
 ϵ^*_p : " complexe de la particule
 ϵ^*_m : " complexe du milieu continu
 ϵ_h : " à haute fréquence
 ϵ_m : " du milieu
 ϵ_l : " basse fréquence
 λ_m : conductivité de la phase continue ($\Omega.m$)
 λ_p : conductivité de la phase dispersée ($\Omega.m$)
 $N'CuR_2$: flux de CuR_2 en phase organique ($mole/cm^2s$)
 V : volume de la phase aqueuse (cm^3)
 Z : surface de la cellule de Lewis (cm^2)
 k_{RH} : coefficient de transfert en phase organique (cm/s)
 α_1 : constante d'absorption relative à R^-
 k_c : constante cinétique globale (cm/s)
 $Cu(II)_{b,0}$: concentration du cuivre Cu (II) dans la phase aqueuse à l'instant $t = 0$ ($mole/cm^3$)
 D_{RH} : coefficient de diffusion de RH (cm^2/s)
 r_i : concentration de RH à l'interface ($mole/cm^3$)
 r_b : concentration de RH dans la phase organique ($mole/cm^3$)
 L : épaisseur de la double couche (m)
 r^* : concentration RH à l'équilibre ($mole/cm^3$)
 E_m : efficacité de Murphree
 C_e : concentration du soluté dans la phase aqueuse à l'entrée (g/l)

- Cs : concentration du soluté dans la phase aqueuse à la sortie (g/l)
Cs* : concentration du soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre (g/l)
D : débit phase aqueuse (l/h)
 \bar{D} : débit phase organique (l/h)
p : coefficient de partage
|Y| : admittance du circuit (S)
+ G1 : partie réelle du circuit assimilé à circuit parallèle (S)
B1 : partie imaginaire du circuit assimilé à circuit parallèle
 φ : angle de déphasage
R2 : résistance circuit (Ω)
X2 : partie imaginaire de l'impédance
|Z| : impédance (Ω)
Co : capacité de la cellule cylindrique à vide (F)
l : écartement des électrodes (m)
R₂' : diamètre de l'électrode externe (m)
R₁' : diamètre de l'électrode centrale (m)

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Lord RAYLEIGH, Phil. Mag., 14, 184, (1882).
- (2) C.D. HENDRICKS, R.S. CARSON, J.H. HOGAN, J.M. SCHNEIDER, AIAA J., 2 (4), 733, (1964)
- (3) J. LATHAM, T.W. ROXBURGH, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 295, 84, (1966)
- (4) P.R. BRAZIER SMITH, Phys. Fluids, 14 (1), 1, (1971)
- (5) L. MARTIN, thèse ENSMSE, (1984) à paraître
- (6) C.T. O'KONSKI, R.L. GUNTHER, J. Colloid Sci., 10, 563, (1955).
- (7) C.T. O'KONSKI, F.E. HARRIS, J. Phys. Chem., 61, 1172, (1957).
- (8) Sir G. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A., 280, 383, (1964)
- (9) G.M. PANCHENKOV, L.K. TSABEK, Russ. J. Phys. Chem., 42 (9), 1215, (1968)
- (10) J.R. MELCHER, C.V. SMITH, Phys. Fluids, 12 (4), 778, (1969).
- (11) G.I. TAYLOR, A.D. Mc EWAN, J. Fluid Mech. 22 (1), 1, (1965).
- (12) H. TERASAWA, Y.H. MORI, K. KOMOTORI, chem. Eng. Sciences 38 (4), 567, (1983)
- (13) L.C. WATERMAN, Chem. Eng. Progr., 61 (10), 51, (1965)
- (14) H.A. POHL, J of appl. Phys., 29 (8), 1182, (1958)
- (15) H.A. POHL, J of appl. Phys., 22 (1), 869 (1951)
- (16) H.A. POHL, J.P. SCHWAR, J of Appl. Phys., 30 (1), 73, (1959)
- (17) H.A. POHL, J.P. SCHWAR, J of Electroth. Soc., 107 (5), 383, (1960)
- (18) VEDEL, thèse ENSMSE, 1977
- (19) Sir G. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 291, 159, (1966)
- (20) F.A. MORRISON, J. Heat Transfer, 99, 269, (1977).
- (21) S.K. GRIFFITHS, F.A. MORRISON, Tran. ASME, 101, 484, (1979)
- (22) R.E. TREYBAL, Mass transfer Opérations, 3 rd Edition, 533 n° 26-29-37 (1967)
- (23) T.TAKAMATSU , M. YAMAGUCHI , T.KATAYAMA. J. Chem.Eng.of Japan,16,(4),324(1983)
- (24) S.H.U.R.C. KINTNER, A.I. ch. E.J., 1 (1), 42, (1955)
- (25) A. CHANCE, D.E.A., ENSM Paris, (1982).
- (26) H. LAMB, Hydrodynamics, Cambridge, Univ. Press 6 th ed 1945
- (27) R.R. SCHROEDER, R.C. KINTNER, A.I. ch.E. J., 11, 5, (1965)
- (28) J. ZELENY - Proc. Cambridge, Phil. Soc., 18, 71, (1915)
- (29) N. KAJI, Y.H. MORI, Y. KUTANI, Brevet Japonnais n° 33656, (1980).
- (30) N. KAJI, Y.H. MORI, Y. TOCHITANI, K. KOMOTORI, J. Heat Transfer, 102, 32, (1980)
- (31) P.V.R. IYER, H. SAWISTOWSKI, Proc. Intern. Solvent Ext. Conf., 2, 1029, (1974)
- (32) D.O. EGBUNA, Ph. D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, (1980)
- (33) I. ADAM CZEWSKI, "Les phénomènes d'ionisation et de conduction dans les diélectriques liquides" Masson et Cie
- (34) B.O. HOLLAND, ISEC Fundamentals, 5 (2), 204, (1966).
- (35) M. KABALSI, Ph. D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, (1980)

- (36) P.J. BAILES, ISEC 1977, CIM SPECIAL, 21, 234, (1977)
- (37) P.J. BAILES, J.D. THORNTON, Proc. Intern. Solvent Ext. Conf., I : 1431, (1971) ; II : 1011, (1974) ; III : 233, (1977).
- (38) J.P. BAILES, M. KALBASI, J. Electrostatics, 10, 81, (1981)
- (39) G. POISSON AUFFRERE, Thèse n° 20 C.I., E.N.S.M. Saint Etienne (1980)
- (40) L.J. AUSTIN, L. BANCZYK, H. SAWITOOKI, Chem. Eng. Scio, 26, 2120, (1977)
- (41) J.D. THORNTON, Rev. Pure Appl. Chem., 18, 197, (1968)
- (42) J.H. HARKER, J. AHMADZADEH, Intern. J. Heat Mass Transfer, 17, 1219, (1974)
- (43) P.J. BAILES, I. WADE, Proc. Intern. Solvent Ext. Conf., 1 (2B), 196, (1980)
- (44) A. KAMEN, Thèse E.N.S.M.P., (1983)
- (45) C. MANSON, Récent advances in liquid-liquid Extraction Pergamon Press (1971)
- (46) C. LORRAIN, Techniques de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide
- (47) W.P. CROPPER, H.S. SEELIG, ISEC Fundamentals, 1 (1), 48, (1962).
- (48) J.D. THORNTON, Rev. Pure Appl. Chem., 18, 197, (1968).
- (49) J.D. THORNTON, B.A. BROWN, G.B. Patent Spécification 1 205 562, (1970)
- (50) A.A. AGAIEV, P. Ch. ABDULLAEV, Izv. V.U.Z. Neft i gaz, 3, 53, (1969)
- (51) W. KOWALSKI Z. ZIOLKOWSKI, W. Inzh. Chem., 9 (1), 119 (1979)
- (52) K.W. WARREN, F.L. PRESTRIDGE, U.S. Patent 4 141 439, (1979)
- (53) C. FOMBARLET, F. LANCELOT, L. MARTIN, P. VIGNET, Symp. Sep. Sci. Tech. for Energy Applic., Gatlinburg (1983)
- (54) L. MARTIN, P. VIGNET, C. FOMBARLET, F. LANCELOT Brevet , (1984) n° 84 12243.
- (55) J. VILLERMAUX - Génie de la réaction chimique, Technique et documentation (Lavoisier), (1982)
- (56) LIEVENSPIEL, the chemical reactor omnibook, (1979)
- (57) Physical methods of organic chemistry, Third Ed, Editor Arnold WEISSBERGER, Vol I, Part III
- (58) K.S. COLE, R.H. COLE, J. Chem. Phys., 9, 341 (1941)
- (59) K.S. COLE, R.H. COLE, J. Chem. Phys., 10, 98, (1942)
- (60) Emulsion Science Edited by P. SHERMAN. Academic press (London et New York)
- (61) C. GROSSE, J.L. GREFFE, J. de chimie Phys., 76, 4, (1979)
- (62) T. HANAI, N. KOIZUMI, T. SUGANO, R. GOTOM, Kolloid - Zeitschrift II, Bond 1711, 20, (1959) - III →(1960)
- (63) C. BONED, J. PEYRELASSE, M. CLAUSSE, B. LAGOURETTE, J. ALLIEZ, L.BABIN, Colloid Polymer Sci. 257, 1073, (1979)
- (64) R.L. ATWOOD, D.N. TMATCHER, J.D. MILLER Met. Trans. B. 6B, 465, (1975)
- (65) T. KOJIMA, T. MIYAUXCHI - Ind. Eng. Chem. Fundom., 20, 14, (1981)
- (66) T. KIKINDAI, J. MOREL, Rapport C.E. A.R. 3718 (1969)
- (67) J.B LEWIS Chem. Eng. Sci. I- 3, 218, (1954) ; II- 3, 260 , (1954) ; III- 8 ,295,(1954)

ANNEXE 1

PROGRAMMES DE CALCUL POUR LES MESURES
DE CONDUCTIVITE ET DE PERMITTIVITE

Le programme présenté ci-après permet de traiter les mesures du mode série pour obtenir les valeurs de la résistance , de la capacité , de la permittivité et de la permittivité complexe du liquide considéré .

Nous précisons les notations adoptées :

F : Fréquence de mesure.

$F = IP(10^6 * 10^{(0,02*I)/1000})/10^6$

R(I) : Partie réelle de l'impédance mesurée en mode série à la fréquence F correspondant à la valeur de I .

x(I) : Partie imaginaire de l'impédance mesurée en mode série à la fréquence F correspondant à la valeur de I .

G2(I) : Conductance du liquide à mesurer à fréquence F correspondant à la valeur I .

C2(I) : Capacité du liquide à la fréquence F correspondant à la valeur de I .

E1(I) : Permittivité du liquide à la fréquence F correspondant à la valeur de I .

E2(I) : Permittivité imaginaire du liquide à la fréquence F correspondant à la valeur de I .

Ce programme permet aussi de stocker les données obtenues R(I) et X(I) , pour une utilisation ultérieure . Il a été enregistré sur cassette sous le nom de "DIELEC" .

2139

```

10 SHORT R(350),R1(350),X(350),X
1(350),E1(350),G2(350),E2(350)
15 SHORT C2(350),C(350)
20 ON KEY# 1,"R&X=f(F)" GOSUB 63
0)
30 ON KEY# 2,"COLE" GOSUB 800
40 ON KEY# 3,"C=f(F)" GOSUB 930
50 ON KEY# 4,"G2=f(F)" GOSUB 104
0
60 ON KEY# 5,"E2=f(F)" GOSUB 135
0
70 ON KEY# 6,"E2=f(E1)" GOSUB 1
550
80 ON KEY# 8,"stockage de donnee
s" GOSUB 1950
100 CLEAR @ DISP "DATE" @ INPUT
A$ @ PRINT A$
110 DISP "NATURE DE L'ECHANTILLO
N" @ INPUT A$ @ PRINT A$
120 DISP "MESURE OU TRAITEMENT D
E FICHER:M-F?" @ INPUT A$
130 IF A$="F" THEN 2120
140 DISP "AMPLITUDE DU SIGNAL, e
n mU" @ INPUT A
150 A$="DL"&VAL$(A/1000)&"EM"
160 OUTPUT 717 ;A$
170 PRINT USING 180 ; A
180 IMAGE "Amplitude du Signal:"
,40,"mU"
190 OUTPUT 717 ;"A2B3U1C2R8T3Z00
"
200 !
210 ! --Correction Zero--
220 !
230 CLEAR @ DISP @ DISP @ DISP
240 DISP "CORRECTION DU ZERO, CO
URT-CIRCUITER LA MANIP ET APPUYE
R SUR cont" @ BEEP @ PAUSE
250 R(0)=0 @ X(0)=0
260 FOR J=0 TO 2
270 IF J=0 THEN A$="FR.SENEX" @
GOTO 290
280 A$="FR"&VAL$(10^(J+1))&"ENEX
"
290 OUTPUT 717 A$
300 ENTER 717 ; R(J),X(J)
310 NEXT J
320 CLEAR @ DISP @ DISP @ DISP
330 DISP "REBRANCHER LA MANIP ET
APPUYER SUR cont" @ BEEP @ PAUS
E @ DISP @ DISP
340 OUTPUT 717 ;"FR.OBSENEX"
350 ENTER 717 ; R,X
360 DISP "VALEUR MAX DE LA RESIS
TANCE" @ DISP R-R(0) @ BEEP
370 DISP "DONNER L'EXTREMITE DE

```

```

L'ECHELLE" @ BEEP @ INPUT Z
380 GCLEAR
390 SCALE 0,7,0,Z
400 XAXIS 0,1
410 YAXIS 0,10^FLOOR(LGT(Z/3))
420 !
430 ! --Mesures--
440 !
450 FOR I=35 TO 340
460 F=IP(10^6*10^(.02*I)/1000)/1
0^6
470 A$="FR"&VAL$(F)&"ENEX"
480 OUTPUT 717 A$
490 ENTER 717 ; R,X
500 IF I<135 THEN R(I)=R-R(0) @
X(I)=X @ GOTO 570
510 IF I>134 AND I<251 THEN J=1
520 IF I>250 THEN J=2
530 R(I)=R-R(J)*SQRT(10^(.02*I-J-
4))
540 R1(I)=R(I)
550 X(I)=X-X(J)*10^(.02*I-J-4)
560 X1(I)=X(I)
570 R(34)=R(35) @ X(34)=X(35)
580 MOVE .02*(I-1),R(I-1) @ DRAW
.02*I,R(I)
590 MOVE .02*(I-1),-X(I-1) @ DRA
W .02*I,-X(I)
600 NEXT I
610 BEEP 100,50 @ GOTO 610
620 !
630 ! 1--R&X=f(F)--
640 !
650 GCLEAR @ CLEAR
660 DISP "EXTREMITE DE L'ECHELLE
DES IMPEDANCES" @ INPUT Z
670 SCALE 0,7,0,Z
680 MOVE 4,8*Z/10 @ LABEL "R&X=f
(F)"
690 XAXIS 0,1
700 YAXIS 0,10^FLOOR(LGT(Z/3))
710 FOR I=35 TO 340
720 PLOT .02*I,R(I)
730 NEXT I
740 PENUP
750 FOR I=35 TO 340
760 PLOT .02*I,-X(I)
770 NEXT I
780 RETURN
790 !
800 ! 2-- Cole --
810 !
820 GCLEAR @ CLEAR
830 DISP "EXTREMITE DE L'ECHELLE
DES IMPEDANCES" @ INPUT Z
840 SCALE 0,2,0,Z*192/256
850 MOVE Z*6/10,Z*8/10 @ LABEL "
Niquist"
860 XAXIS 0,10^FLOOR(LGT(Z/3))
870 YAXIS 0,10^FLOOR(LGT(Z/3))

```

```

880 FOR I=35 TO 350
890 PLOT R(I),-X(I)
900 NEXT I
910 RETURN
920 !
930 !           3-C=f(F)
940 !
950 GCLEAR @ CLEAR
960 DISP "EXTREMITE DE L'ECHELLE
DES CAPACITES EN nF" @ INPUT D
970 SCALE 0,7,0*10^-10,0*10^-9
980 MOVE 4,0*10^-10*2 @ LABEL "C
=f(F)"
990 XAXIS D*10^-10,1
1000 YAXIS 0,0*10^-10
1005 FOR I=35 TO 340
1010 C(I)=1/(2*PI*10^(.02*I)*X(I)
))
1015 PLOT .02*I,-C(I)
1020 NEXT I
1030 RETURN
1040 !           4-G2=f(F)
1050 !
1060 GCLEAR @ CLEAR
1070 FOR I=35 TO 340
1075 IF R(I)>0 THEN GOTO 1080 EL
SE 1120
1078 G2(34)=10^-5
1080 G2(I)=R(I)/(X(I)^2+R(I)^2)
1100 IF G2(I)>G2(I-1) THEN M=G2(
I) ELSE 1120
1120 NEXT I
1125 N=2
1130 FOR I=35 TO 340
1140 C2(I)=C(I)*X(I)^2/(R(I)^2+X
(I)^2)
1150 IF C2(I)<N THEN N=C2(I) ELS
E 1170
1170 NEXT I
1180 DISP "EXTREMITE DE L'ECHELL
E DES IMPEDANCES" @ INPUT M
1190 SCALE 0,7,0,M
1210 MOVE 4,M*8/10 @ LABEL "G2 @
C2=f(F)"
1220 XAXIS 0,1
1230 YAXIS 0,10^FLOOR(LGT(M/3))
1240 FOR I=35 TO 340
1250 PLOT .02*I,G2(I)
1260 NEXT I
1265 L=-N
1270 DISP "EXTREMITE DE L'ECHELL
E DES CAPACITES EN nF" @ INPUT L

1280 SCALE 0,7,0,L
1281 XAXIS 0,1
1282 YAXIS 0,10^FLOOR(LGT(L/3))
1300 FOR I=35 TO 340
1310 PLOT .02*I,-C2(I)
1320 NEXT I
1330 RETURN

```

```

1340 !
1350 !           5-E2=f(F)
1360 !
1370 GCLEAR @ CLEAR
1372 K=L/(4*10^-11)
1375 P=M/(20*PI*4*10^-11)
1380 DISP "EXTREMITE DES ECHELLE
S " @ INPUT P@ BEEP
1390 SCALE 0,7,0,P
1400 XAXIS 0,1
1410 YAXIS 0,10^FLOOR(LGT(P/3))
1415 MOVE 3,P*8/10 @ LABEL "E2&E
1=f(F)"
1420 FOR I=35 TO 340
1425 F=IP(10^6*10^(.02*I))/10^6
1430 E2(I)=G2(I)/(2*PI*F*4*10^-1
1)
1440 PLOT .02*I,E2(I)
1450 NEXT I
1455 DISP "EXTREMITE DES ECHELLE
S " @ INPUT K@ BEEP
1460 SCALE 0,7,0,K
1470 XAXIS 0,1
1480 YAXIS 0,10^FLOOR(LGT(K/3))
1490 FOR I=35 TO 340
1500 E1(I)=-C2(I)/(4*10^-11))
1510 PLOT .02*I,E1(I)
1520 NEXT I
1530 RETURN
1540 !
1550 !           6-E2=f(E1)
1560 !
1565 GCLEAR @ CLEAR
1570 SCALE 0,K,0,P
1580 XAXIS 0,10^FLOOR(LGT(K/3))
1590 YAXIS 0,10^FLOOR(LGT(P/3))
1595 MOVE K*8/10,P*8/10 @ LABEL
"E2=f(E1)"
1600 FOR I=35 TO 340
1610 PLOT E1(I),E2(I)
1620 NEXT I
1630 RETURN
1940 !
1950 ! 8-Stockage de donnees
1960 !
1970 CLEAR
1980 DISP "NUMERO DU FICHER " @
INPUT N@ F$="S(f)"&VAL$(N)
1990 ASSIGN# 1 TO F$
2000 FOR I=1 TO 340
2010 PRINT# 1 ; R(I),X(I)
2020 NEXT I
2090 ASSIGN# 1 TO *
2100 RETURN
2110 BEEP @ GOTO 2110
2120 !
2130 ! --Recherche sur Bande--
2140 !
2150 CLEAR
2160 DISP "NUMERO DU FICHER" @

```

```
INPUT N@ F$="S<f>"@UAL$(N)
2170 ASSIGN# 1 TO F$
2180 FOR I=1 TO 340
2190 READ# 1 : R<I>,X<I>
2200 R1<I>=R<I>
2205 X1<I>=X<I>
2210 NEXT I
2215 ASSIGN# 1 TO *
2300 GOTO 610
2400 END
```

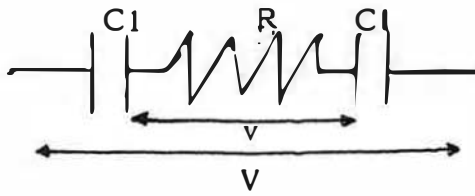
ANNEXE 2

CALCUL DES EPAISSEURS D'ISOLANT
DES ELECTRODES

Nous avons effectué ce calcul suivant la méthode décrite par L.MARTIN (5) .

L'isolant recouvrant les électrodes provoque une chute de tension . Pour minimiser celle-ci ,il est important de pouvoir la calculer en fonction des caractéristiques électriques de l'isolant et de son épaisseur .

L'ensemble des électrodes et du liquide est assimilé au circuit électrique ci-dessous .



C1 est la capacité de l'isolant d'épaisseur d1 et de permittivité 1.

R est la résistance du liquide compris entre les deux électrodes distantes de d .

V est la tension appliquée au borne des électrodes .

v est la tension recueillie dans le liquide .

Nous avons :

$$V = \sqrt{R^2 + \left(\frac{2}{C_1 w}\right)^2} I$$

$$\frac{v}{V} = \frac{R}{\sqrt{R^2 + \left(\frac{2}{C_1 w}\right)^2}}$$

$$\frac{v}{V} = \frac{RC_1 w}{\sqrt{4 + R^2 C_1^2 w^2}}$$

Comme $R = \frac{\rho d}{S}$

ρ = résistivité du liquide .

S = surface des électrodes .

d = distance des électrodes .

et $C_1 = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d_1}$

ϵ = permittivité de l'isolant

d_1 = épaisseur de l'isolant

Il vient :

$$\frac{v}{V} = \frac{\rho \frac{d}{S} \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{d_1} w}{\sqrt{4 + \rho^2 \frac{d^2}{S^2} \times \epsilon^2 \epsilon_0^2 \frac{S^2}{d_1^2} w^2}}$$

$$\frac{v}{V} = \frac{\rho \epsilon \epsilon_0 \frac{d}{d_1} w}{\sqrt{4 + \rho^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2 w^2 \frac{d^2}{d_1^2}}}$$

Avec $\alpha = \frac{v}{V}$

$$\alpha = \frac{\rho \epsilon \epsilon_0 \frac{d}{d_1} w}{\sqrt{4 + \left(\rho \epsilon \epsilon_0 \frac{d}{d_1} \right)^2 w^2}}$$

$$\rho \epsilon \epsilon_0 \frac{d}{d_1} w = \frac{2 \alpha}{\sqrt{1 - \alpha^2}}$$

$$d_1 = \rho \epsilon \epsilon_0 d \frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{2\alpha} \times w$$

Pour les phases utilisées dans la colonne de faibles dimensions et le pilote (chapitre IV et V) , nous aurons :

$$\rho_{\text{maximum}} = 10 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$$

$$\epsilon_{\text{PVDF}} = 2$$

$$w = 2 \pi f = 100 \pi$$

$$\epsilon_0 = 0,885 \cdot 10^{-11} \text{ F/m}$$

d_1 (m)	d= 4 cm	d=2,5 cm
α	*	**
0,9	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
0,99	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

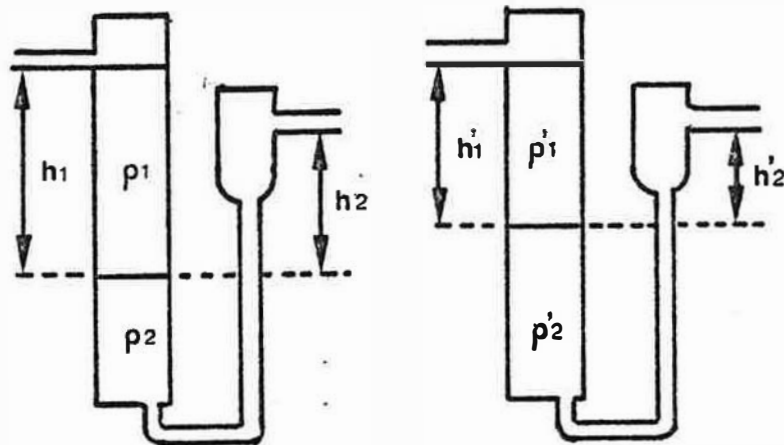
* Cas de la colonne de faibles dimensions .

** Cas du pilote .

ANNEXE 3

VARIATION DE DENSITE ET REGULATION DU NIVEAU D'INTERFACE

Au cours de l'essai 3 du chapitre IV , nous avons constaté une remontée du niveau de l'interface phase aqueuse -phase organique d'environ 4 cm .



Nous avons attribué cette modification à l'évolution de densité des phases avec les transferts du soluté S. La mesure de ces densités a montré que celle de la phase aqueuse avait effectivement augmenté (passage de $P_2 = 1,203$ et $P_2' = 1,235$) tandis que celle de la phase organique baissait (passage de $P_1 = 0,895$ et $P_1' = 0,880$). Voir figure N° III-7.

Ces variations rendent parfaitement compte des phénomènes observés.

En début comme en fin d'essai, on a des rapports de hauteur et de densité égaux.

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{35}{26} = 1,346$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{7,203}{0,895} = 1,344$$

$$\frac{h'_1}{h'_2} = \frac{31}{22} = 1,409$$

$$\frac{\rho'_2}{\rho'_1} = \frac{1,235}{0,880} = 1,403$$

Au vu de ces résultats, il s'avère nécessaire de mettre au point une nouvelle méthode de régulation du niveau d'interface. Il est prévu d'utiliser une pompe auxiliaire sur la sortie de la phase aqueuse asservie au niveau de l'interface par l'intermédiaire d'un flotteur immergé de densité intermédiaire entre 1 et 2

RESUME

L'application d'un champ électrique en extraction liquide-liquide, permet d'améliorer les coefficients de transfert et de jouer sur les aires interfaciales par des effets de dispersion et de coalescence.

La possibilité d'appliquer un champ à un milieu liquide-liquide, dépend des propriétés de ce milieu. Une méthode de mesure de la permittivité et de la conductivité est mise au point et appliquée aux milieux diphasiques semblables à ceux traités dans les colonnes d'extraction liquide-liquide.

Un nouveau type de cellule à interface plane permet l'étude du transfert sous champ électrique pour les systèmes de l'hydrométallurgie.

L'influence favorable du champ est attribuée à un phénomène d'orientation des molécules.

Une colonne à plateaux électrofiés, mettant en jeu des phénomènes de coalescence et de dispersion est réalisée et testée. Avec la meilleure géométrie d'électrodes, elle permet de multiplier l'efficacité par quatre.

Une petite installation pilote capable de traiter des débits beaucoup plus importants, est réalisée et permet d'approfondir l'étude hydrodynamique sous champ électrique.

MOTS-CLES

Extraction liquide-liquide - Champ électrique - Transfert de matière - Permittivité - Mélanges diphasiques - Impédancemétrie.