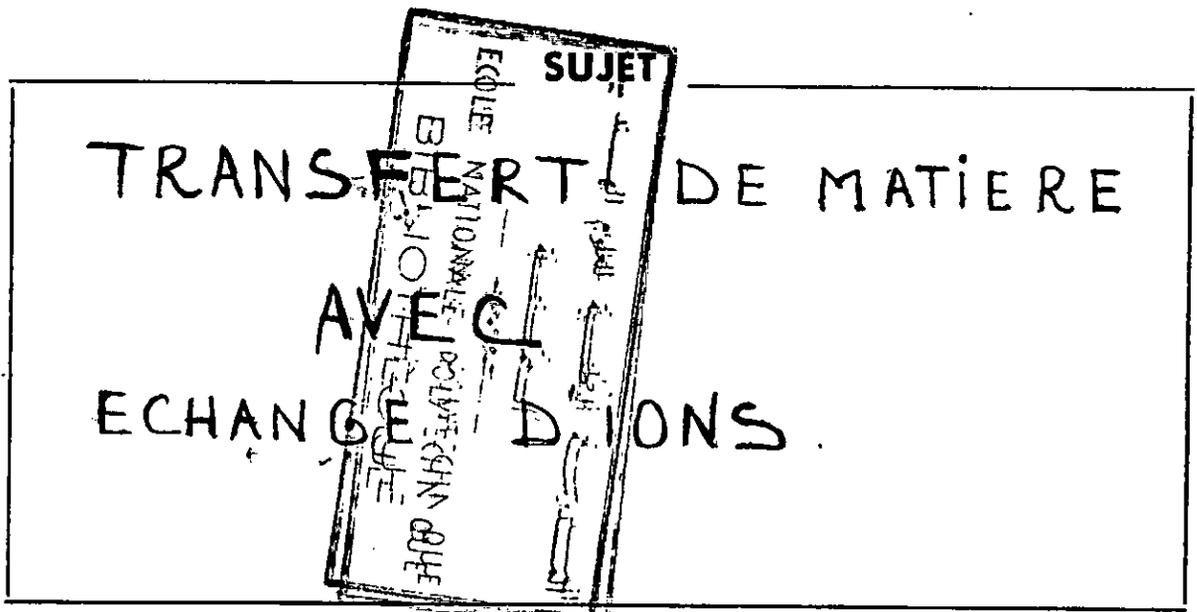


1 EX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Genie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES



Proposé par : M. AMANOWICZ
R. DERRICHE

Etudié par : BENATALLAH
Ceimch. Sabah

Dirigé par :
M. AMANOWICZ
R. DERRICHE



PROMOTION : Janvier 84.

10

- A MES TRES CHERS PARENTS

C'est à eux que je dois tout.
Ma reconnaissance est infinie.

- A MA SOEUR FATIHA,

- A TOUS LES MIENS,

en témoignage de ma profonde
affection.

- A TOUS MES AMIS.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mme M. AMANOWICZ et à Mme R. DERRICHE, qui m'ont inspiré ce travail, toute ma reconnaissance pour leur patience, leur conseils judicieux et leur gentillesse.

Je tiens également à exprimer ma respectueuse gratitude à Mme R. NEZZAL, et à Mr R. BELABEES à Mr LYAKOV pour l'enseignement qu'ils m'ont dispensé au cours de mes études.

Je m'en mesure que mieux l'honneur qu'ils me font en acceptant de siéger dans ce jury.

Enfin, durant tous mes travaux, nombreux ont été ceux qui m'ont témoigné une estime et une sympathie fort cordiales auxquelles je demeure très sensible.

TABLE DES MATIERES

1) NOMENCLATURE

2) INTRODUCTION

A -- ETUDE THEORIQUE :

I -- Généralités sur les échangeurs d'ions :

- 1 - Définition
- 2 - Classification

II -- Les équilibres entre une résine échangeuse d'ions et des solutions aqueuses :

- 1 - Propriétés des résines en présence d'eau : GONFLEMENT
- 2 - Propriétés des résines en présence des solutions ioniques : LE TRANSFERT DE MATIERE AVEC ECHANGES D'IONS.
 - a - Affinités relatives d'une résine pour les ions variés.
 - b - Équilibre d'échange d'ions.

III -- Mécanisme cinétique de transfert de matière avec échange d'ions

- 1 - Diffusion dans le solide
- 2 - Diffusion dans le film liquide entourant le grain de résine.
- 3 - Coefficient de transfert de matière avec échange d'ions
- 4 - Les résistances au transfert de matière avec échange d'ions dans chacune des deux phases : SOLIDE ET LIQUIDE.

B -- PARTIE EXPERIMENTALE :

1) INTRODUCTION

I -- Description de l'appareillage et essais préliminaires

II -- Détermination des propriétés physiques de la résine et celle de la solution

III (I) Etude expérimentale pour la détermination du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions : k_0 .

- 1 Influence de la masse de résine sur ce coefficient
- 2 - Influence de la concentration initiale en H_2O sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions
- 3 - Influence de la température sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions.

- 4 - Influence des diamètres des grains de résine sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions
- 5 - Influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions: Détermination des résistances dans chacune des deux phases : LIQUIDE ET SOLIDE.
 - a - détermination de la résistance au transfert de matière avec échange d'ions dans la phase solide
 - b - Détermination d'une corrélation donnant la résistance au transfert de matière dans le liquide en fonction des nombres de REYNOLDS et de SCHMIDT.

CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE

NOMENCLATURE :

\bar{U}_A	: concentration de l'ion A dans la résine	(meq/cm ³)
\bar{C}_A	: concentration de l'ion A dans la solution	(meq/cm ³)
\bar{C}_B	: concentration de l'ion B dans la résine	(meq/cm ³)
C_B	: concentration de l'ion B dans la solution	(meq/cm ³)
D_A	: coefficient de diffusion de l'ion A dans la solution	(cm ² /s)
\bar{D}_A	: coefficient de diffusion de l'ion A dans la résine	(cm ² /s)
\bar{D}_B	: coefficient de diffusion de l'ion B dans la résine	(cm ² /s)
D_B	: " " " " B dans la solution	(cm ² /s)
\bar{D}	: coefficient de diffusion moyen de l'ion A ou B dans la résine	(cm ² /s)
D	: coefficient de diffusion moyen de l'ion A ou B dans la solution	(cm ² /s)
\bar{O}	: concentration total des ions A et B dans la résine	(meq/cm ³)
C	: " " " " " dans la solution	(meq/cm ³)
d_p	: diamètre des grains de résine	(cm)
r_p	: rayon des grains de résine	(cm)
δ	: épaisseur de la couche limite	(cm)
F_o	: nombre de fourrier	-
	: coefficient de partage des ions A par rapport aux ions B	-
	: coefficient d'équilibre des ions A par rapport aux ions B	-
P	: masse volumique de la solution	(g/cm ³)
η	: viscosité de la solution	(g/cm s)
S	: surface des grains de résine	(cm ²)
t	: temps	(s)
N	: vitesse d'agitation	(t/min)
u	: vitesse d'agitation	(cm/s)
U	: taux d'avancement d'équilibre	-
	: constante d'équilibre	-
k_L	: coefficient de transfert de matière avec échange d'ions dans la phase liquide	(s ⁻¹)
k_s	: coefficient de transfert de matière avec échange d'ions dans la phase solide	(s ⁻¹)
K	: coefficient global de transfert de matière avec échange d'ions	(cm ³ /mg.s)
Ro	: résistance globale de transfert de matière avec échange d'ions	(meq.s/cm ³)

- R_L : résistance au transfert de matière avec échange d'ions, dans la phase liquide (moq.s/cm³)
- R_S : résistance au transfert de matière avec échange d'ions, dans la phase solide (moq.s/cm³)
- V : capacité volumétrique, (moq/cm³)

Résumé

Pour caractériser l'étude de transfert de matière avec échange d'ions, on a cherché à déterminer un coefficient : le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions .

Pour calculer ce coefficient on a utilisé le modèle proposé par : GILLILAND et BADDOUR (6)

L'échange d'ions considéré est celui des ions Na⁺ (présents dans la résine Amberlite IR 120 ou Dowex 50 W-X 8) et H⁺ (présents dans une solution de concentration 0,018 moles / litre) L'influence de divers paramètres ((masse de résine, température , diamètre, vitesse d'agitation) sur ce coefficient permet d'aboutir aux résistances au transfert de matière dans les phases: solide et liquide. Les correlations finales obtenues sont :

$$R_s = 0,0132 e^{9528 / RT} \cdot dp^{1,57}$$

$$Sh = 1,6 \cdot 10^5 \cdot Re^{0,51} \cdot Sc^{0,28}$$

Abstract

the mass transfer with ion exchange study is marked by a mass transfer coefficient which can be calculated by the GILLILAND and BADDOUR (6) model for the Na⁺ (ion present in the resin Amberlite IR 120 or Dowex 50-X) and H⁺ (ion present in a solution 0,018 mole / l of Hcl ion exchange) The effect of many parameters (mass of resin , particles diameter's of resin , temperature , rate of agitation) on this coefficient permit the obtention of the resistances on the mass transfer in the solid and the liquid phases.

Experimentaly the following correlations have been obtained :

$$R_s = 0,0132 e^{9528 / RT} \cdot dp^{1,57}$$

$$Sh = 1,6 \cdot 10^5 \cdot Re^{0,51} \cdot Sc^{0,28}$$

ملخص

لتميز دراسة النقل العادي بتبادل ايوني بعينها مع ا.ا. النقل العادي

بتبادل ايوني اما التقديره فاننا اعتمدنا على نموذج اقترحه جيلاند و بادور .

ان التبادل الايوني الذي اخذناه بعين الاعتبار خلال دراستنا هو

بين (الموجود في رتنج) و شاردة (الموجودة في محلول حمض الكبريتي النعامة 018)

كما حددنا ايضا تأثير بعض العوامل (كتلة الرتنج قطر حبات الرتنج الحرارة

والسرعة والخلط)

ان ان تاثير بعض من هذه العوامل قادنا الى تعيين مقاومة النقل في الوسطين السائل

$$R_s = 0,0132 e^{9528 / RT} \cdot dp^{1,57}$$

$$Sh = 1,6 \cdot 10^5 \cdot Re^{0,51} \cdot Sc^{0,28}$$

فهيكذا وجدنا :

والصلبي

-o- // INTRODUCTION -o-

L'échange d'ions est un procédé dans lequel des ions associés à un solide sont échangés réversiblement et stœchiométriquement contre des ions présents en solution aqueuse.

Ce phénomène fut observé pour la première fois en Grande - Bretagne par THOMSON en 1845 et en 1850 WAY détermina les grandes lois qui le gouvernent.

En 1905, en Allemagne, GANS réussit à adoucir l'eau industriellement en utilisant des zéolites naturels et synthétiques. Ce procédé utilisé dans le monde entier demeura la seule application de l'échange d'ions jusqu'en 1934. Cette année là deux inventions marquèrent le point de départ d'une industrie nouvelle :

- la première fut celle du charbon sulfoné : ce matériau physiquement stable et chimiquement résistant, non seulement adoucissait l'eau mais à la différence des zéolites restait stable au contact des acides.
- la seconde fut la découverte des résines échangeuses d'ions : ces dernières permettaient une purification de l'eau à un degré plus poussé que n'importe quel autre moyen; la production moderne d'électricité et l'industrie électronique sont deux exemples de technologie qui seraient complètement impossibles sans l'eau ultra-pure déionisée.

A l'heure actuelle ces échangeurs (notamment la résine) ont des domaines d'applications très variés que ce soit dans l'industrie, en analyse ou dans le domaine de la recherche.

Les plus importantes de ces applications du point de vue économique sont l'adoucissement et l'épuration de l'eau ainsi que la récupération de certains composés ioniques dans des milieux complexes tels que solutions d'attaque de minerais (par exemple l'uranium). Ces échangeurs permettent des séparations extrêmement difficiles qui sont pratiquement impossibles par d'autres méthodes (c'est le cas des aminocides et isotopes). Ils permettent aussi de catalyser des réactions en phase gazeuse ou liquide.

PARTIE

THEORIQUE

I - GENERALITES SUR LES ECHANGEURS D'IONS :

1 - Définition ; Les échangeurs d'ions sont des solides insolubles ou des liquides non miscibles qui possèdent des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être échangés réversiblement et stochiométriquement avec les ions de même signe des solutions d'électrolytes avec lesquelles il sont mis en contact.

- Les échangeurs d'ions doivent leurs propriétés à la nature particulière de leur squelette, celui-ci se présente sous la forme d'un réseau tridimensionnel portant des charges électriques fixes qui sont équilibrées par des ions de charge opposée. Ce sont ces ions relativement mobiles dans le réseau qui sont échangeable, équivalent pour équivalent avec les ions de même signe présents dans la phase liquide.

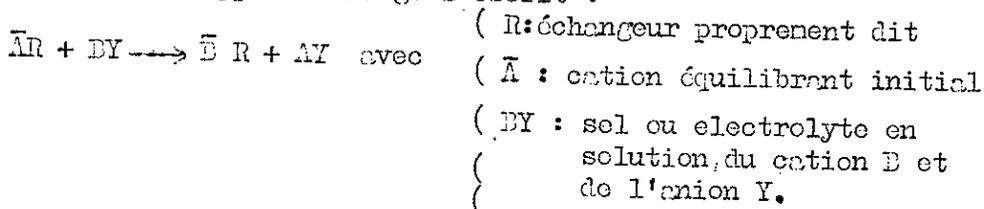
- Dans le cas d'un minéral le réseau est rigide et généralement régulier, il est irrégulier et plus souple si la matrice est un gel macromoléculaire à base de chaînes hydrocarbonées. Les échangeurs d'ions sont généralement utilisés sous forme de grains ou de billes d'une granulation appropriée à l'utilisation envisagée.

2 - Classification : Les échangeurs d'ions peuvent être classés soit suivant leur fonction chimique, soit suivant la constitution de leur squelette :

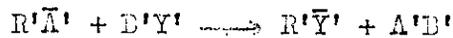
2.2. Classification chimique : Suivant la charge de l'ion échangé on distingue des échangeurs anioniques, cationiques et amphotères.

2.11. Echangeurs Cationiques : Les charges fixes du réseau sont négatives et la matrice est constituée par un polyanion, cristallin ou macromoléculaire; les ions mobiles équilibrants sont des cations.

La réaction type d'échange s'écrit :



2.12. Echangeurs anioniques : Les charges fixes du réseau sont cette fois positives et la matrice est constituée par un polycation, les ions mobiles équilibrants sont des anions et la réaction d'échange type s'écrit :



avec R' échangeur

\bar{A} anion équilibrant initial

B'Y' : sel ou électrolyte en solution de l'anion Y' et du cation B'.

2.13. Echangeurs Amphotères : La matrice porte simultanément et en quantités égales des charges négatives et positives, ces charges étant équilibrées par des cations et des anions mobiles capables de s'allier respectivement aux anions et aux cations d'un sel, d'une base ou d'un acide en solution.

Dans certaines conditions ces échangeurs peuvent retenir ou retarder certains sels et permettre ainsi d'effectuer des séparations entre électrolytes ou entre électrolytes et non électrolytes.

2.2. Classification par nature ; Les échangeurs d'ions sont aussi classés suivant leur nature : non organique (minéralo) ou organique.

2.21. Echangeurs minéraux : on distingue :

- des échangeurs minéraux naturels : qui sont des silico-aluminates cristallins (zéolites, argiles, ou micelles) leur système cristallin est tel qu'une des charges de l'aluminium est libre et retient des cations alcalino-terreux et alcalins échangeables; ceux-ci sont peu mobiles étant donné la faible dimension des pores (10 \AA).
- Echangeurs minéraux synthétiques : de même nature que les premiers, mais préparés par précipitation sous forme de gel, ils ont une structure ressemblant davantage à celle des résines et par conséquent, des ions échangeables plus mobiles.
- tanis moléculaires : fabriqués par cristallisation de silico-aluminates semblables aux produits naturels mais de porosité contrôlée, qui sont surtout utilisés comme adsorbants pour la séparation dans l'industrie du pétrole.

2.22. Echangeurs organiques : on distingue trois types :

- Les charbons sulfonés
- Des échangeurs d'ions liquides
- Les résines échangeuses d'ions.

C'est surtout ce dernier type d'échangeur qui est utilisé car il présente une capacité et une rapidité d'échange plus grandes.

2.221. synthèse des résines échangeuses d'ions :

Les résines sont des polyelectrolytes anioniques ou cationiques croisés (réticulés) ayant la structure d'une gel et possédant ainsi un réseau tridimensionnel relativement irrégulier.

Leur synthèse peut être effectuée :

- soit en polymérisant des monomères polaires
- soit en introduisant des groupements fonctionnels après polymérisation des monomères non ioniques
- soit en introduisant ces mêmes groupes au cours de la polymérisation.

Les groupements fonctionnels les plus généralement fixés sur la matrice sont :

- pour les résines cationiques : $(-\text{SO}_3)^-$; $(-\text{COO})^-$; $(-\text{PO}_3)^{2-}$;
- pour les résines anioniques : $(-\text{NH}_3)^+$; $(>\text{NH}_2)^+$; $(\text{---NH})^+$;
 $(>\text{N} <)^+$.

Les résines synthétiques de polymérisation ont leur matrice constituée par des polystyrènes plus ou moins croisés.

Les monomères sont des styrènes et le croisement est réalisé le plus souvent avec du divinyl-benzène (D.V.B.).

- Les résines échangeuses d'anions résultent de l'introduction de groupes basiques sur des polystyrènes plus ou moins croisés.
- Les résines cationiques sont généralement obtenues par sulfonation de billes de polystyrène réticulé.

C'est ce type de résine qu'on a utilisé au cours de nos expériences c'est à dire des résines cationiques fortement acides obtenues par sulfonation de polystyrène réticulé avec du D.V.B. appelées résine de type AMBERLITE IR 120 et DOWEX 50 W. X8.

On donne le schéma de la réaction de sulfonation en figure 1.

Le taux de réticulation (ou taux de croisement appelé aussi degré de pontage) s'exprime en pourcentage de D.V.B, il dépend de la proportion de D.V.B introduite, proportion qui varie entre 4% à 12%

L'augmentation de ce taux de croisement renforce la résistance mécanique de la résine et la mobilité des ions équilibrants est réduite. Le taux de croisement influe sur la porosité moléculaire donc sur la taille limite des molécules ioniques ou organiques susceptibles d'y pénétrer.

II - LES EQUILIBRES ENTRE UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS ET DES SOLUTIONS AQUEUSES :

1 - Propriétés des résines en présence d'eau : GONFLEMENT :

Les résines sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais le réseau macromoléculaire étant poreux, l'eau peut cependant pénétrer à l'intérieur, ce qui produit un gonflement notable des grains.

Dans le cas d'une résine sulfonée, les molécules d'eau viennent solvater les groupements sulfoniques qui sont acides forts et sont ainsi complètement ionisés en $-\text{SO}_3^-$ et H^+ .

Les anions $-\text{SO}_3^-$ restent fixes, liés à la résine tandis que les protons sont libres de se déplacer à l'intérieur du grain mais les forces électrostatiques entre ions de signes contraires les y maintiennent, l'intérieur de grain devant rester globalement électriquement neutre.

La quantité d'eau absorbé par la résine et par suite la variation de volume qu'elle subit entre l'état sec et l'état humide dépend de plusieurs facteurs :

a - Influence du taux de pontage sur le gonflement :

Le gonflement dépend en premier lieu très fortement de la porosité de la résine c'est à dire de son degré de pontage (c'est à dire du pourcentage en D.V.B). L'eau pénètre d'autant plus facilement que le réseau macromoléculaire est moins serré donc moins rigide.

La figure n° 2 présente ainsi les variations du gonflement des grains de résine en fonction du taux de pontage.

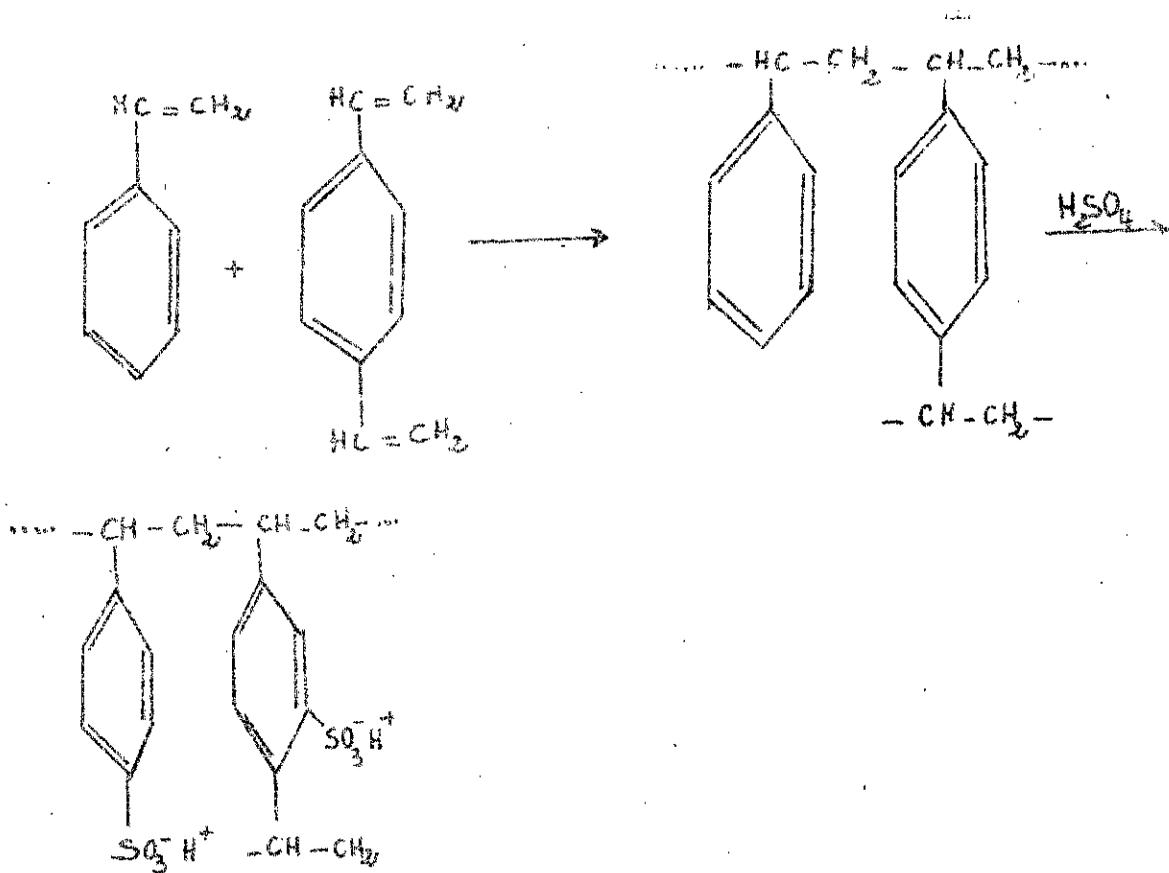


FIGURE N° 1 : Sulfonation du Polystyrène réticulé avec du DVB.

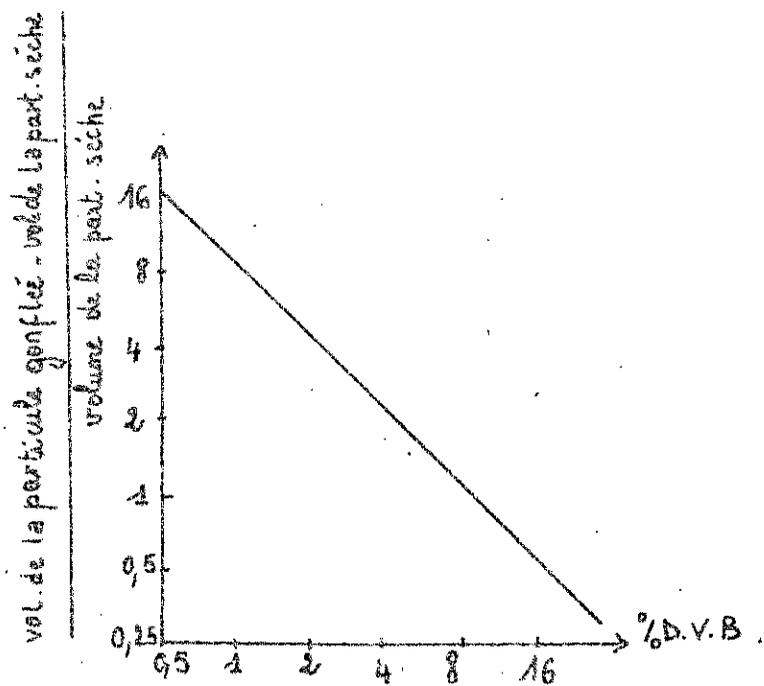


Figure n° 2 : Variation du gonflement des résines en fonction de la quantité de D.V.B.

b - Le gonflement dépend aussi de la nature des groupements fonctionnels de la résine et surtout de celle des ions fixés sur ceux-ci, suivant qu'ils aient une petite ou grande affinité pour les molécules d'eau.

Leur charge entre également en jeu puisque pour un même nombre de groupements fonctionnels, le nombre des ions de charge n est $\frac{1}{n}$ fois seulement celui des ions de charge 1.

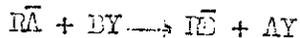
c - enfin le gonflement étant essentiellement dû à la présence des groupements fonctionnels, il est donc d'autant plus important que la capacité de la résine est plus élevée.
(la capacité de la résine peut être définie comme étant le nombre de groupements fonctionnels présents dans une quantité de résine donnée).

2 - Propriétés des résines en présence de solutions ioniques:

1. Le transfert de matière avec échange d'ion :

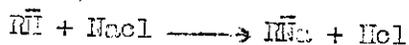
Lorsque l'on met une résine échangeuse d'ion au contact d'une solution d'un électrolyte il se produit le phénomène suivant :

Si l'ion mobile à l'intérieur de la résine est différent de l'ion en solution qui possède la charge de même signe, des échanges ont lieu entre ces deux ions ("ions échangeables") c'est ce qu'on appelle phénomène d'échange d'ion. Cet échange entre les deux ions se poursuit jusqu'à établissement d'un état d'équilibre :



Considérons par exemple une résine sulfonée, placée dans une solution de chlorure de sodium (NaCl , Cl^-). Les ions H^+ qui étaient maintenus dans la résine peuvent alors la quitter et passer dans la solution extérieure, des ions Na^+ apportant un nombre de charges égal, venant les remplacer dans la résine. Il s'effectue ainsi un échange entre les cations H^+ de la résine et les cations Na^+ de la solution.

La réaction à l'équilibre aura comme équation :



Le schéma illustrant cet exemple du phénomène d'échange d'ion est donné en figure N° 4.

.../...

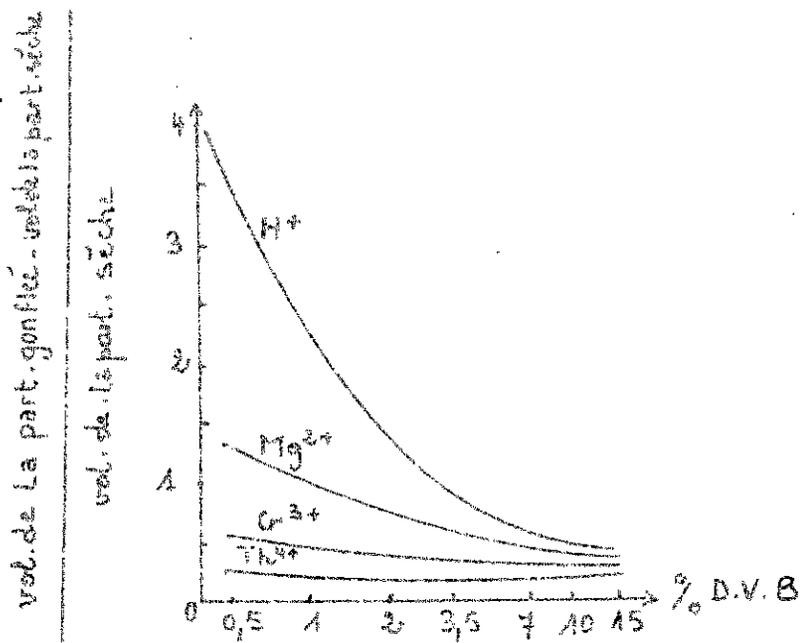


Figure n° 3 : Influence de la nature, du diamètre et de la charge des ions mobiles des résines sur le gonflement.

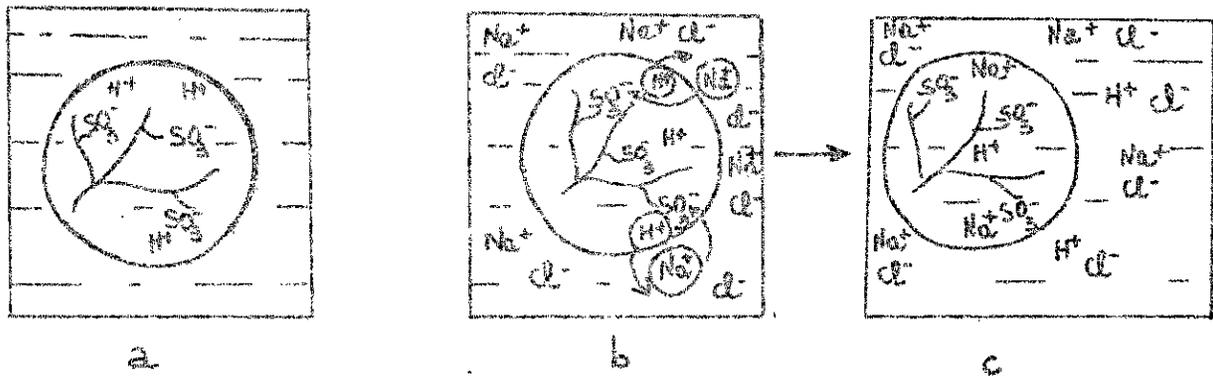


FIGURE N° 4 : Comportement d'une résine échangeuse d'ions au contact d'une solution de NaCl :

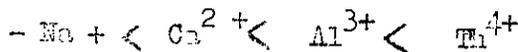
PHENOMENE D'ECHANGE D'IONS.

- a. Gonflement de la résine par l'eau.
- b. Echange de cation.
- c. Etat d'équilibre.

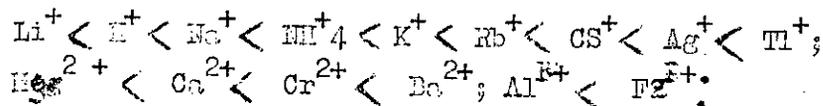
a- Affinités relatives d'une résine pour des ions variés :

Pour des solutions aqueuses à température ordinaire :

- L'affinité de la résine pour un cation augmente avec la charge de celui-ci :



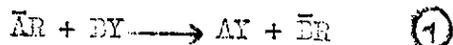
- Pour différents cations de même charge, l'affinité augmente généralement avec le numéro atomique de l'élément on a par exemple :



b - Equilibre d'échange d'ions :

soit une résine contenant des ions A mobiles, plongée dans une solution BY. Au cours de l'échange une partie d'ion A de la résine est échangée par une partie des ions B de la solution.

L'équation de la réaction à l'équilibre est :



L'équilibre d'échange peut être caractérisé par les paramètres suivants :

- L'isotherme d'échange
- Les coefficients de partage
- Les coefficients d'équilibre
- La constante d'équilibre

- L'isotherme d'échange : est une courbe donnant la fraction d'équivalent d'ion A dans la résine notée par \bar{v}_A en fonction de la fraction d'équivalent d'ion A dans la solution en équilibre avec la résine, à une température donnée constante.

L'isotherme d'échange peut donc être représentée par :

$$\bar{v}_A = f(v_A)$$

où
$$\bar{v}_A = \frac{Z_A \bar{C}_A}{Z_A \bar{C}_A + Z_D \bar{C}_D}$$

et
$$v_A = \frac{Z_A C_A}{Z_A C_A + Z_D C_D}$$

.../...

Où Z_A et Z_B sont les charges des ions respectifs A et B

dans le cas où $Z_A = Z_B$ on a :
$$\bar{v}_A = \frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_A + \bar{c}_B} = \frac{\bar{c}_A}{\bar{c}}$$

et :
$$v_A = \frac{c_A}{c}$$

- Le coefficient de partage : est défini comme étant la concentration de l'ion A dans la résine par rapport à la concentration de ce même ion dans la solution : il est noté : λ_A .

$$\lambda_A = \frac{\bar{c}_A}{c_A} = \frac{\bar{v}_A \bar{c}}{v_A c}$$

On peut aussi définir un autre coefficient de partage qui détermine la selectivité c'est λ_B^A d'où :

$$\lambda_B^A = \frac{\bar{c}_A \cdot c_B}{\bar{c}_B \cdot c_A} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B} = \frac{\bar{v}_A v_B}{v_A \bar{v}_B}$$

- Quand au coefficient d'équilibre il fait intervenir les charges des ions échangés on a :

$$K_B^A = \frac{\bar{c}_A^{(Z_B)} \cdot c_B^{(Z_A)}}{\bar{c}_B^{(Z_A)} \cdot c_A^{(Z_B)}}$$

si $Z_A = Z_B$ on a une relation entre le coefficient d'équilibre et le coefficient de partage : $K_B^A = \lambda_B^A \frac{f_B^{(Z_A)}}{f_A^{(Z_B)}}$

- La constante d'équilibre : la réaction (1) est caractérisée par une variation d'énergie libre :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_B^A$$

où K_B^A est la constante d'équilibre :
$$K_B^A = \frac{\bar{a}_A^{(Z_B)} \cdot a_B^{(Z_A)}}{\bar{a}_B^{(Z_A)} \cdot a_A^{(Z_B)}}$$

avec $a_i = c_i f_i$

a_i étant les activités et f_i les coefficients d'activité.

si $Z_A = Z_B$ on a une relation entre le coefficient d'équilibre et la constante d'équilibre : $\frac{f_B}{f_A} \times K_B^A = K_B^A \frac{\bar{f}_B}{\bar{f}_A}$

III - MECANISME CINETIQUE DE TRANSFERT DE MATIERE AVEC
ECHANGÉ D'ION :

Comme tous les phénomènes de transfert de matière entre deux phases qui se produisent à travers l'interface, les échanges entre la résine et la solution qui la baigne font intervenir une série de résistances au transfert de matière.

Lors de l'échange considéré la résine qui contient les ions mobiles A est en contact avec la solution agitée BY. Un ion A ne peut quitter la résine qu'en étant assuré de son remplacement par un ion B de la solution (car la résine est maintenue électriquement neutre même au cours de l'échange).

Le procédé d'échange d'ion fait intervenir les étapes suivantes:

- Diffusion de l'ion B à travers la solution vers la résine
- Diffusion de l'ion B à travers la couche limite (film)
- Diffusion de l'ion B à travers le grain de résine
- Echange de l'ion B par l'ion A à l'intérieur du grain de résine.
- Diffusion de l'ion A vers l'extérieur du grain de résine
- Diffusion de l'ion A dans la couche limite
- Diffusion de l'ion A dans la solution loin du grain de résine.

La solution étant constamment et suffisamment agitée au cours de l'échange, elle est à tout instant homogène on suppose donc qu'il n'existe pas de gradient de concentration dans la solution sauf dans un film de liquide entourant les grains de résine. (d'autre part la fraction d'ions échangés étant très petite l'hypothèse de la solution homogène à tout instant au cours de l'échange reste valable). Dans ces cas là la première et dernière étapes du processus d'échange peuvent être négligées et le procédé d'échange est donc ramené à la diffusion des ions dans le film et à l'intérieur de la phase solide (figure N° 5). La vitesse du procédé étant déterminée par l'étape la plus lente.

Le problème est donc de savoir quelle est l'étape déterminante du procédé :

Elle peut être prévue soit :

- théoriquement par la relation donnée par HELFERICH (1) :

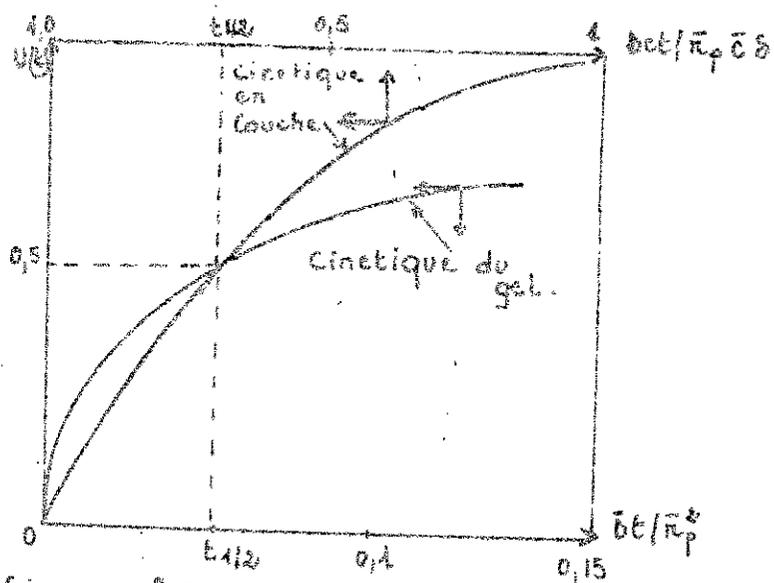


Figure n° 5: Comparaison de $u(t)$: fraction échangée pour une cinétique en couche et cinétique en gel.

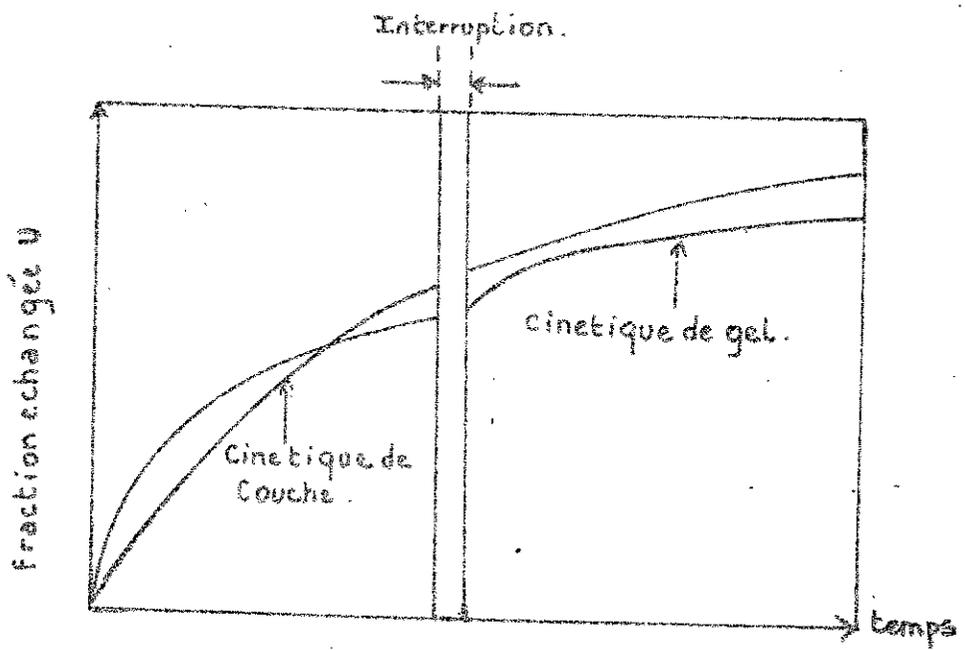


Figure n° 6: Test d'interruption.

$$\frac{\bar{c}_D \bar{D} \bar{E} (5 + 2 \frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_B})}{c_D \bar{n}_F} = \phi$$

avec $\frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_B} = \frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_B} \frac{c_D}{c_A}$

si $\phi < 1$ on a la diffusion dans le grain de résine qui est l'étape déterminante du procédé.

si $\phi > 1$ alors l'étape déterminante du procédé est la diffusion dans le film.

- Expérimentalement par la méthode appelée test d'interruption qui consiste à enlever les grains de résine de la solution puis les reimmerger; un changement dans la vitesse établirait qu'on a diffusion interne (dans les grains de résine). Dans le cas contraire c'est à dire de diffusion dans le film la vitesse restera la même.

La figure N° 6 illustre ce phénomène de détermination expérimentale de la cinétique du procédé.

Dans notre étude de la cinétique du mécanisme d'échange d'ion on considèrera les deux cas limites : cinétique de gel (c'est à dire diffusion dans les grains de resine) et cinétique de couche limite.

Dans ce qui va suivre on assimilera l'échange d'ions à l'échange d'isotopes dont l'étude est plus connue. Cette assimilation a été jugée possible d'après les travaux et les résultats expérimentaux déjà élaborés (1).

1 - Diffusion dans le solide :

Considérons le cas le plus simple d'un soluté qui diffuse seul à l'intérieur d'un grain de résine, de rayon \bar{r}_p .

La deuxième loi de FICK exprimant la diffusion dans le grain de résine s'écrit :

$$\frac{\partial \bar{c}_A}{\partial t} = \bar{D}_A \left(\frac{\partial^2 \bar{c}_A}{\partial \bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial \bar{r}} \right) \quad (1)$$

dont l'intégration conduit à la solution suivante présentée par BERNER (2) ;

$$\bar{c}_A(t) = \frac{4\pi}{3} \bar{r}_p^3 \bar{c}_A \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-D_A \frac{n^2 \pi^2 t}{\bar{r}_p^2}\right) \right] \quad (4)$$

.../...

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \bar{r} = \bar{r}_p & , \quad t > 0 & \bar{Q}_A(t) = 0 \\ \bar{r} \leq \bar{r}_p & ; \quad t = 0 & \bar{C}_A(\bar{r}) = \bar{C}_A^0 = \text{constante} \\ \bar{r} \geq \bar{r}_p & , \quad t = 0 & C_A(\bar{r}) = 0 \end{array} \right.$$

à l'équilibre c'est à dire quand $t \rightarrow \infty$ l'équation (1) devient :

$$Q_A^{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{Q}_A(t) = \frac{4 \pi \bar{r}_p^3 \bar{C}_A}{3}$$

On définit le taux d'avancement de l'équilibre par $u(t)$ avec :

$$u(t) = \frac{\bar{Q}_A^t}{Q_A^{\infty}} = 1 - \frac{\bar{Q}_A^t}{Q_A^{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_A n^2 \pi^2 t}{\bar{r}_p^2}\right) \quad (2)$$

où : \bar{Q}_A^t : quantité d'ion A dans la résine à l'instant t

\bar{Q}_A^{∞} : quantité d'ion A dans la résine à l'équilibre

\bar{Q}_A^0 : quantité d'ion A dans la résine à l'instant initial.

soit : $\frac{\bar{D}_A t}{\bar{r}_p^2} = B$ Fo nombre de FOURRIER.

Pour des temps de diffusion courts, un coefficient de diffusion petit (c'est à dire un rayon r_p grand) et pour un taux d'avancement $U < 0,05$ l'équation (2) prend la forme :

$$\frac{\bar{Q}_A(t)}{\bar{Q}_A^{\infty}} = U(t) = \frac{6}{\pi^2} \left(\frac{\bar{D}_A t}{\bar{r}_p^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

ou encore : $\frac{\bar{Q}_A^t}{\bar{Q}_A^0} = 1 - 1 - 1,08 \sqrt{B} \quad (3')$

où $B = \frac{\bar{D}_A \pi^2 t}{\bar{r}_p^2}$

Cette loi établie par BOYD (3) permet d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion \bar{D}_A grâce à un graphe théorique donnant $\frac{\bar{Q}_A}{Q_A^0}$ en fonction de

\sqrt{Dt} , pour obtenir la valeur de B qui permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion \bar{D}_A il faut déterminer expérimentalement $\frac{\bar{Q}_A(t)}{Q_A^0}$ à différents temps t et à partir du graphe n° 7 on obtient la valeur correspondante de $(Dt)^{\frac{1}{2}}$ d'où l'on déduit la valeur de \bar{D}_A .

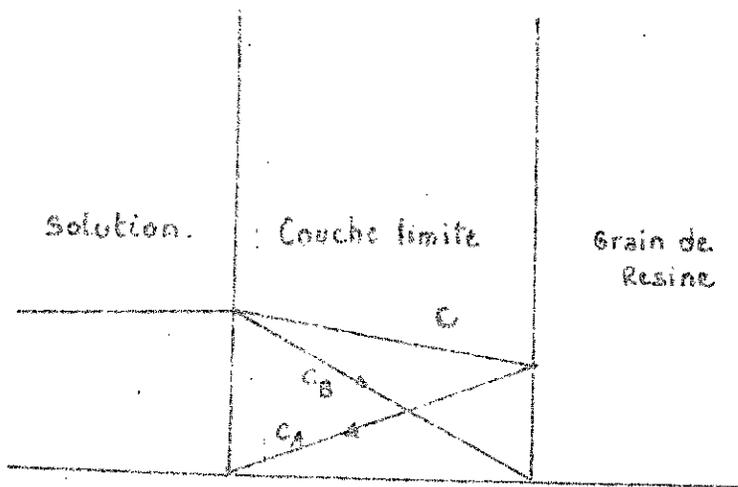


FIG 6' : Diffusion dans le film : d'après l'hypothèse de NERNST ;
 PROFIL DE CONCENTRATION POUR $D_A/D_B = 9$.

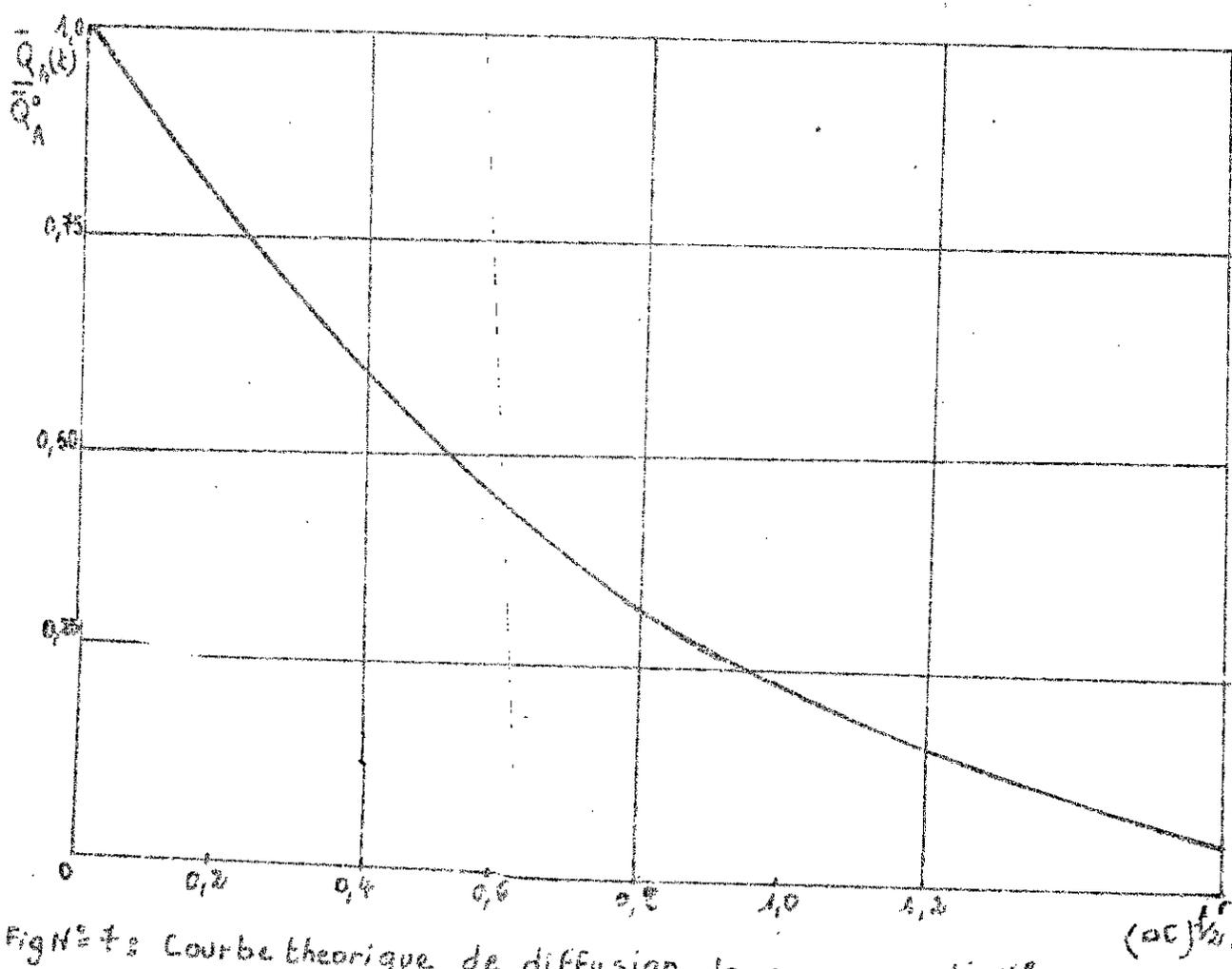


Fig N° 7 : Courbe théorique de diffusion dans une particule sphérique.

pour $U > 0,7$ on a :

$U(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \bar{D}_A t}{\delta^2}\right)$ c'est le premier terme de l'équation (9)

La détermination du coefficient de diffusion est faite à partir du graphe N° 8 qui donne $1 - U(t)$ en fonction de P_0 . Ce graphe est représenté avec des échelles semi-logarithmiques.

On détermine alors \bar{D}_A de la même manière que dans le cas précédent.

2 - Diffusion dans la couche limite :

La solution est la même si le résine est suffisamment agitée on considère qu'elle est homogène sauf dans un film liquide d'épaisseur δ autour des grains de résine.

NEWST (9) considère que :

- 1 - Le film possède une épaisseur δ constante
- 2 - Le gradient de concentration dans le film est constant et proportionnel à la différence $C_A - C'_A$ avec C'_A concentration des ions A à l'interface résine-solution.

L'hypothèse (2) est illustrée en figure 6 : c'est à dire variation linéaire de concentration dans le film.

La condition (1) est formulée par BOYD (3) de la façon suivante :

- L'épaisseur de la couche limite est faible relativement au rayon des grains, on peut supposer qu'on a diffusion dans un film plat.

Ainsi NEWST et BOYD développent la théorie du film en appliquant la première loi de FICK :

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{3D_A}{r} (C_A - C'_A) \quad (5)$$

avec les conditions aux limites qui sont :

$$r \begin{cases} x = \frac{r}{2}, t = 0, C'_A = C'_A - \frac{C_A - C'_A}{\delta} & \text{à } t = 0 \text{ la solution ne contient pas les ions A, et la résine à une concentration totale } C = C'_A \\ x > \frac{r}{2} + \delta, t = 0, C_A(x) = 0 \\ x > \frac{r}{2} + \delta, t > 0, C_A(x, t) = \frac{r}{\delta} (C'_A - C_A(t)) \\ \text{avec } C'_A = C'_A(t = 0) \end{cases}$$

10/10

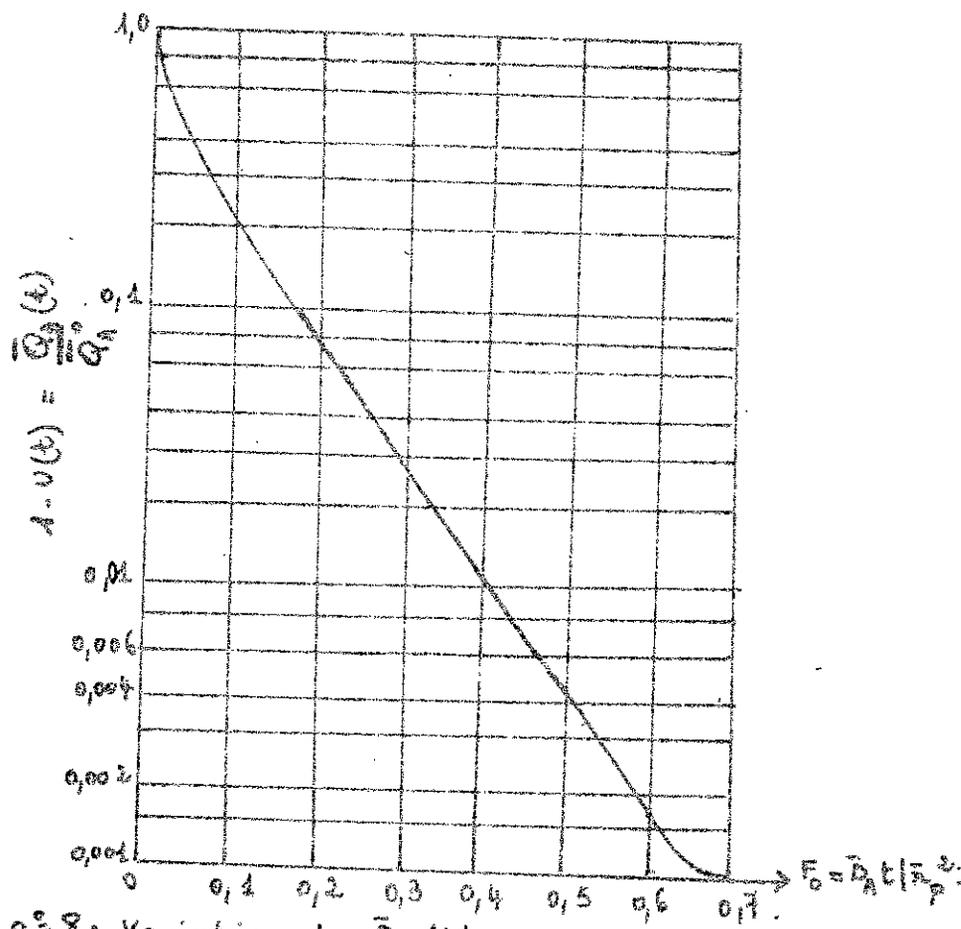


Fig. 8: Variation de $\frac{Q_A(t)}{Q_A^0}$ en fonction de T_0

où \bar{V} étant le volume de résine

V volume de la solution

La solution de l'équation (5) est donné par BOYD (3) et s'écrit

$$U = \frac{\bar{Q}_A - Q_A(t)}{\bar{Q}_A^0 - \bar{Q}_A(\infty)} = 1 - \exp\left(-3 \frac{D_A (\bar{V}C + VC) t}{r_p^2 \cdot \bar{C}V}\right)$$

où \bar{C} est la concentration totale des ions A et B dans la résine

C " " " " " dans la solution

Coefficient d'inter diffusion

Le coefficient d'interdiffusion est un coefficient qui est en fonction des coefficients de diffusion \bar{D}_A et \bar{D}_B , il est aussi fonction des concentration A et B : il est noté : \bar{D}_{AB}

$$\bar{D}_{AB} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (Z_A^2 \bar{C}_A + Z_B^2 \bar{C}_B)}{Z_A^2 \bar{C}_A \bar{D}_A + Z_B^2 \bar{C}_B \bar{D}_B}$$

quand $t = 0$, $Z_A \bar{C}_A = \text{capacité}$, $Z_B \bar{C}_B = 0$ $\bar{D}_{AB} = \bar{D}_B$

quand $t = \infty$; $Z_A \bar{C}_A = 0$, $Z_B \bar{C}_B = \text{capacité}$ $\bar{D}_{AB} = \bar{D}_A$

Le coefficient \bar{D}_{AB} est égal au coefficient de diffusion de l'ion qui est en faible concentration dans la solution.

Dans le cas où tous les ions A sont échangés par les ions B de même

valence on a : $\bar{D}_{AB} = \frac{2\bar{D}_A \bar{D}_B}{\bar{D}_A + \bar{D}_B}$

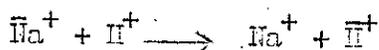
Dans le cas où une partie d'ions A est échangée par les ions B on a :

si $\bar{C}_A \ll \bar{C}_B \implies \bar{D}_{AB} \approx \bar{D}_A$

si $\bar{C}_B \ll \bar{C}_A \implies \bar{D}_{AB} \approx \bar{D}_B$

39 - Détermination du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions :

Pour l'échange considéré H^+ , Na^+ représenté par l'équation à l'équilibre suivante :



DUNCAN et LISIER (5) ont déterminé la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{\bar{C} (C_0 - C)}{C (1 - \bar{C})}$$

où C_0 : concentration initiale de la solution en ions H^+ (meq/cm³)
 \bar{C} : " " de l'ion H^+ dans la résine (meq/cm³)
 C : " " " " dans la solution (meq/cm³)

Pour cette constante d'équilibre GILLILAND et BADDOUR (6) proposent une équation pour la vitesse qui est :

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = k \left[C (1 - \bar{C}) - \frac{\bar{C}}{K} (C_0 - C) \right] \quad (6)$$

avec k coefficient de transfert de matière avec échange d'ions qui peut être écrit sous la forme :

$$k = \frac{1}{\frac{e}{k_L} + \frac{C_0}{K k_S}}$$

où $\frac{e}{k_L} = R_L$ représente la résistance dans la phase liquide, e : étant la capacité volumétrique et k_L : le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions dans la phase liquide.
 et $\frac{C_0}{K k_S} = R_S$ est la résistance dans la phase solide, k_S étant le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions dans la phase solide.

La résistance globale R_0 est définie comme la somme des résistances dans le liquide et le solide : $R_0 = R_L + R_S$

L'intégration de l'équation (6) donne :

$$\ln \frac{1 - Ex/x_e}{1 - x/x_e} = kCt \quad (7)$$

$$\text{où } \begin{cases} E = \frac{a+b}{ab} x_e - 1 \\ C = \frac{2ab - x_e (a+b)}{x_e} \end{cases}$$

x étant la concentration des ions H^+ dans la solution (meq/cm³)

x_e cette concentration à l'équilibre

a : concentration initiale en ions H^+ dans la solution (meq/cm³)

b : nombre d'équivalent en H^+ dans la résine initiale par unité de volume de solution : (meq/cm³)

t : le temps (s).

Si le modèle proposé par GILLILAND et BADDOUR (6) est vérifié nous devons en portant $\ln \frac{1 - x/x_e}{1 - x_0/x_e}$ en fonction du temps avoir comme courbes des droites passant par l'origine. Ce qui nous permettra de déterminer le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions, qui sera la pente de ces droites.

C'est ce qu'on s'est proposé de réaliser dans la partie expérimentale.

Détermination des résistances dans chacune des deux phases :

- La résistance dans la phase solide dépend du diamètre des grains de résine et du coefficient de diffusion qui varie avec la température

$$R_S = f(d_p, \bar{D}_A, T)$$

- La résistance dans la phase liquide ou plus précisément dans le film dépend de plusieurs facteurs : elle dépend de la vitesse d'agitation de la résine (qui dépend de la vitesse d'agitation et du diamètre des grains de résine) et des propriétés physiques de la solution (masse volumique, viscosité, diffusivité)

$$\text{donc } R_L = f(N, p, n, d_p, D_A)$$

à une température constante cet ensemble de paramètres sont liés entre eux et la résistance dans la phase liquide peut alors s'écrire :

$$R_L = f(Re) \text{ où } Re \text{ est le nombre de REYNOLDS avec}$$

$$Re = \frac{u d_p \rho}{\mu}$$

où $u = \pi d_a N$: vitesse d'agitation (cm/s)

d_a : diamètre délimité par les cubes de l'agitateur (cm)

ρ : masse volumique de la solution (g/cm³)

μ : viscosité de la solution (g/cm.s)

ENGEL et HOUGHEV (7) proposent la relation suivante pour la résistance dans le liquide :

$$R_L = A Re^{-0,5} \text{ où } A \text{ est fonction de la température et du diamètre des grains.}$$

L'influence de l'ensemble des paramètres intervenant dans la résistance de la phase liquide peut être représenté sous la forme :

$$Sh = C Re^a \cdot Sc^b \quad (16)$$

Où Sh : nombre de sherwood: $Sh = \frac{k_1 S}{D_A} = \frac{e S}{R_1 \cdot D_A}$

Sc : nombre de Schmidt: $Sc = \frac{\mu}{D_A \cdot \rho}$

C, a, b, constantes pour un système donné.

Dans le travail expérimental on se propose de déterminer C, a, b, de notre système.

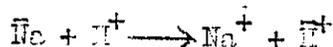
PARTIE

EXPERIMENTALE

INTRODUCTION :

L'échange considéré dans notre étude est celui de l'ion H^+ (présent dans une solution d'acide chlorhydrique) avec l'ion Na^+ de la résine AMBERLITE - MB - 120 ou la DOWEX 50 W - X3.

La réaction d'échange s'écrit donc :



Le travail expérimental consiste à étudier l'influence de certains paramètres (masse de résine, concentration initial en acide chlorhydrique, température, diamètre des grains de résine et vitesse d'agitation) sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions, ou sur la résistance globale afin de déterminer les résistances au transfert de matière avec échange d'ions dans chacune des deux phases : liquide (film) et le solide (grains de résine).

Pour toutes les séries d'expériences effectuées nous avons travaillé avec une concentration d'acide chlorhydrique constante elle est de $0,018 \text{ mol/cm}^3$. (sauf pour la série d'expérience où nous avons étudié l'influence de la concentration ~~initiale en H^+~~ sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions).

Pour les grains de résine utilisés ils ont des diamètres compris entre $0,0056 \text{ cm}$ et $0,0073 \text{ cm}$.

Quant à la vitesse d'agitation nos expériences sont effectuées à des vitesses comprises entre 300 et 1700 t/min .

I - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET ESSAIS PRELIMINAIRES :

1 - Appareillage

a - Réacteur et ses accessoires :

Le réacteur est un bécot en pyrex de 5 litres qui est maintenu dans une bride en acier. Le couvercle qui lui est adapté est en plexiglas, il est muni de 5 trous :

- Un trou central permettant l'introduction de l'agitateur.
- 2 trous latéraux pour les tiges du serpentin en verre.
- 1 trou pour placer une pipette de 5 ml afin de prélever des échantillons au cours d'une expérience.
- 1 trou pour placer le thermomètre.

L'agitateur utilisé comporte 6 aubes plates dont les dimensions et la position dans le réacteur dépendent de celles du réacteur et notamment du diamètre de celui-ci.

Le diamètre du réacteur est $D = 16,5$ cm.

On place l'agitateur à une hauteur h du fond du réacteur avec $h = \frac{H}{3}$, H étant la hauteur du liquide le schéma du réacteur et de l'agitateur ainsi que les dimensions sont données dans la figure 9.

La réaction d'échange au cours d'une expérience donnée doit être réalisée à une température constante tout au long de cette expérience, pour cela on place le réacteur dans un bain thermostaté et pour bien homogénéiser la température dans le réacteur on utilise un serpentin en verre de 10 cm de diamètre dans lequel on fait circuler l'eau du bain thermostaté.

La figure n° 10 donne le schéma global de l'installation.

b - Spectrophotomètre :

La photométrie de flamme est une méthode analytique très précise qui repose sur la propriété fondamentale que possède la matière de pouvoir absorber de la chaleur et de la restituer dans certaines conditions en émettant des radiations. Ces radiations étant spécifiques des particules, on peut considérer que l'intensité de ces radiations est proportionnelle de la concentration de l'élément considéré.

Cet appareil de marque "FLAMEO - 4", de la série CARLZEISS - JENA nous permet l'analyse de nos échantillons et ceci en mesurant la concentration en ions Na^+ en fonction du temps ce qui nous permet de suivre l'évolution de l'échange.

La courbe d'étalonnage donnant la concentration de sodium en fonction des graduations de bloc de mesure du photomètre est donnée par la figure n° 12, les valeurs étant regroupées dans le tableau n° 1.

2 - Essais préliminaires :

a - Activation des résines :

L'activation se fait dans des colonnes de 3,5 cm de diamètre et de 50 cm de longueur. Au fond de la colonne est placée une plaque frittée pour maintenir les grains de résine.

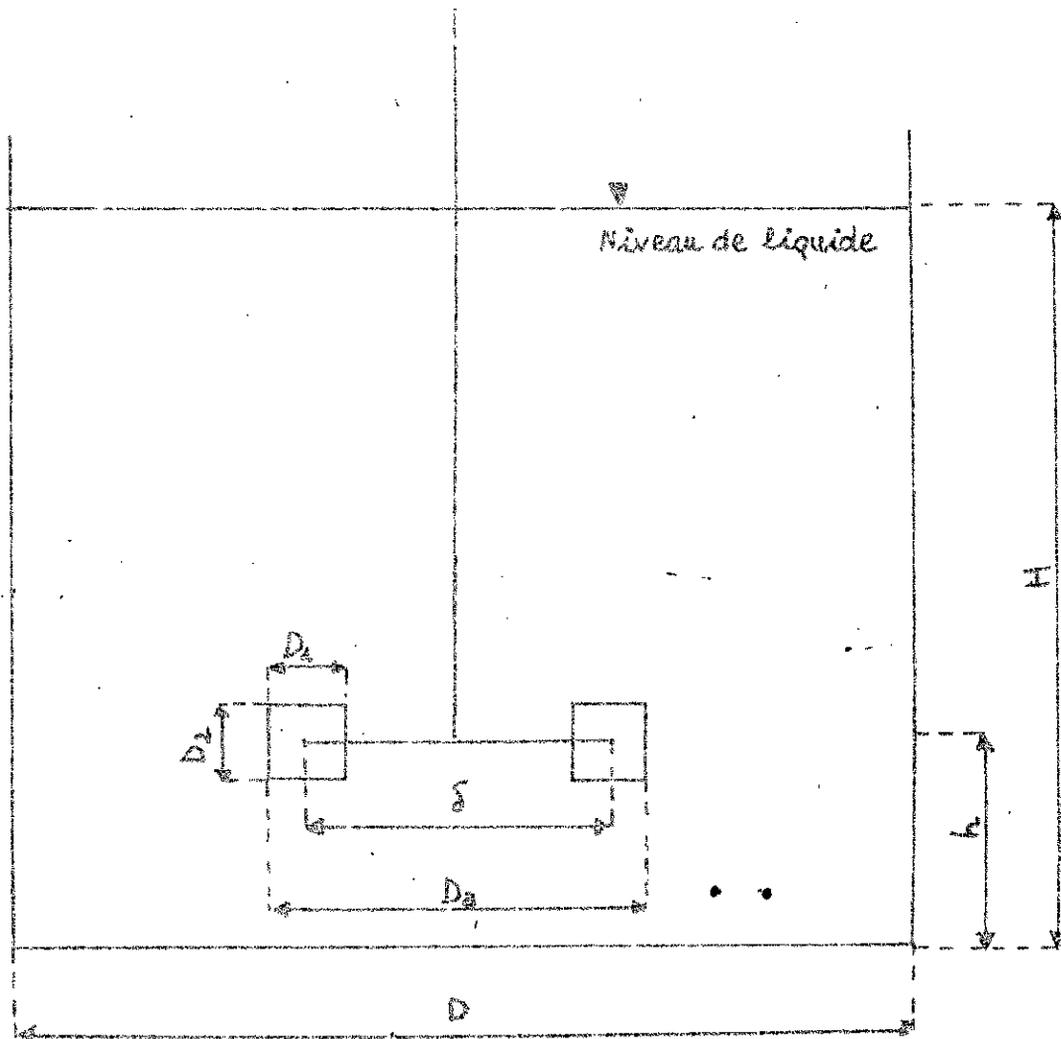


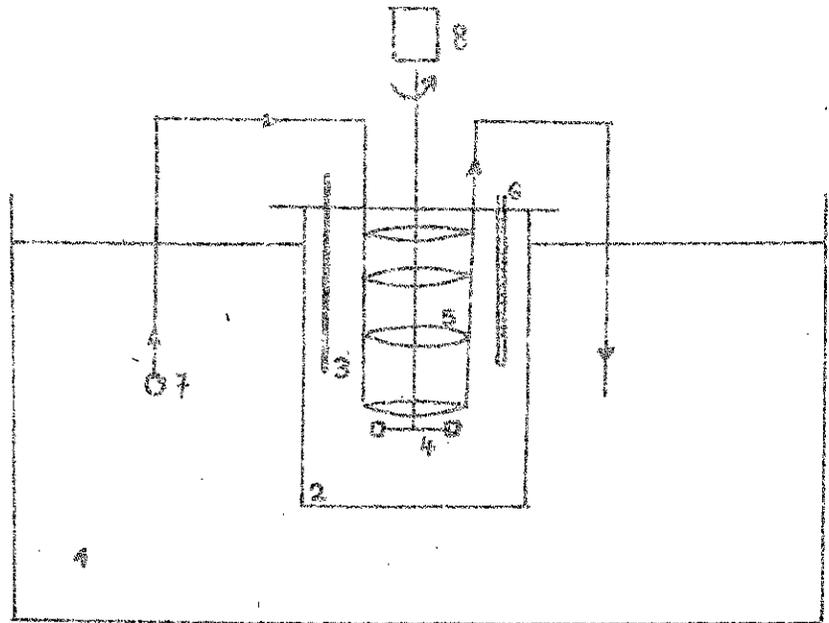
FIG 9 - Schéma de l'agitateur et du réacteur.

D : diamètre du réacteur = 16,5 cm.

H : hauteur de liquide.

$D_a = \frac{D}{3} = 5,5$ cm : diamètre de l'agitateur.

$S = 0,7 D_a$, $h = \frac{H}{5}$, $D_1 = \frac{D_a}{4}$, $D_2 = \frac{D_a}{5}$.



- FIG 10 - Schéma de l'installation

1: bain thermostaté

2: réacteur

3: thermomètre

4 agitateur

5 serpentin

6 pipette (5ml)

7 pompe

8 moteur d'agitation

Pour l'activation, on introduisant par un petit tube latéral une solution de chlorure de sodium (500 ml de NaCl 1 N) et la quantité de résine à régénérer est introduite par le haut de la colonne ce qui permet un bon contact entre les grains de résine et la solution de NaCl.

L'activation se fait pendant 24 heures. On lave ensuite la résine à l'eau distillée de manière à éliminer l'excès de NaCl. L'eau distillée est introduite dans la colonne d'activation avec un très faible débit. On arrêtera le rinçage quand les résines sont bien lavées c'est à dire quand la conductance de l'eau à la sortie est la même que celle à l'entrée.

On donne en figure 11 le schéma des colonnes de régénération .

b - Détermination de la capacité d'échange :

La capacité d'échange est déterminée comme étant le nombre d'ions fixés par unité de masse ou pour unité de volume.

Pour sa détermination il y'a plusieurs méthodes nous allons décrire celle utilisée :

On place 1 g de résine activée dans 50 ml de NaCl (0,5 N) on agite le mélange à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 4 heures. On analyse ensuite la solution surnageante par photométrie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N° 2

Dans nos calculs on a utilisé la moyenne des deux capacités c'est à dire 2,725 meq/g pour la capacité massique et 3,543 pour ce qui est de la capacité volumétrique.

III - DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DE LA RESINE ET DE LA SOLUTION :

1 - RESINE :

• diamètre des grains de résine :

Les diamètres utilisés ont été déterminé par S. ZEDOUJ (11) ce sont en cm :

0,0856; 0,0434; 0,0343; 0,0205; (pour la résine AMBERLITE MB3 120)
et 0,0190; 0,0121; 0,0078; (pour la résine DOWEX 50 W -X8)

• Masse volumique : Déterminée par Mme DEFRICHES (8)

on a : $\rho = 1,30 \text{ g/cm}^3$.

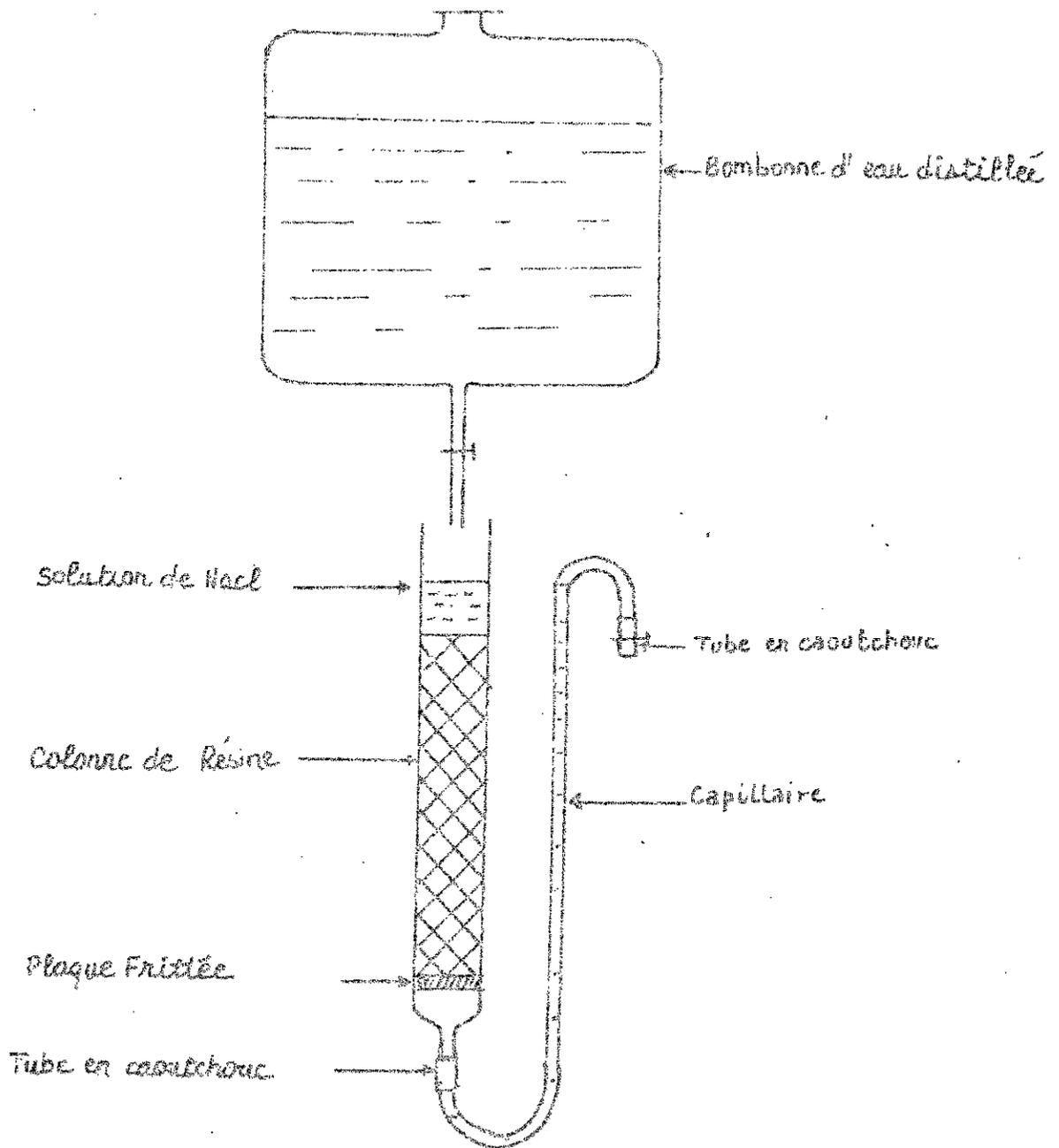


FIG 14. Activation et rinçage des Résines.

2 - EAU :

- viscosité de l'eau en fonction de la température :
PERRY (12) page 3. 212 et 3.213
voir tableau n° 3
- masse volumique en fonction de la température :
PERRY (12) page 3. 71
voir tableau n° 4

3 - ACIDE CHLORHYDRIQUE :

- viscosité de l'acide chlorhydrique en fonction de la température.
PERRY (12) page 3.212
voir tableau n° 5
- masse volumique de l'acide chlorhydrique en fonction de la température.
PERRY (12) page 3 - 75
voir tableau n° 6

4 - MELANGE : EAU - ACIDE CHLORHYDRIQUE : solution 0,018 N en Hcl

- masse volumique du mélange en fonction de la température :
la densité étant une grandeur additive on a :
$$\rho_{\text{mel}} = \rho_{\text{acide}} \cdot \frac{V_{\text{acide}}}{V_{\text{total}}} + \rho_{\text{eau}} \cdot \frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{total}}}$$

$$V_{\text{acide}} = 4,5 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{eau}} = 3.000 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{\text{mel}} = 0,0015 \rho_{\text{acide}} + 0,9985 \rho_{\text{eau}}$$

Le calcul de la masse volumique du mélange par cette formule donne des valeurs pas très différentes de celles de la masse volumique de l'eau. En fait on a une différence au 4ème chiffre après la virgule donc on considère :

$$\rho_{\text{mel}} = 0,0015 \rho_{\text{acide}} + 0,9985 \rho_{\text{eau}} \approx \rho_{\text{eau}}$$

d'où le tableau n° 7 donnant la masse volumique du mélange en fonction de la température.

Tableau n°1 : Etalonnage du spectrophotomètre en flamme :

$C \times 10^3$ (meq/cm ³)	0	0,015	0,045	0,085	0,210	0,650	1,050	1,300
graduation	0	1	4	7	17	53	85	105

Tableau n°2 : Capacité d'échange de la résine

d_p (cm)	capacité massique meq/g	capacité volumétrique meq/cm ³
0,0856	2,73	3,549
0,0121	2,72	3,536

Tableau n°3 : Viscosité de l'eau en fonction de la température

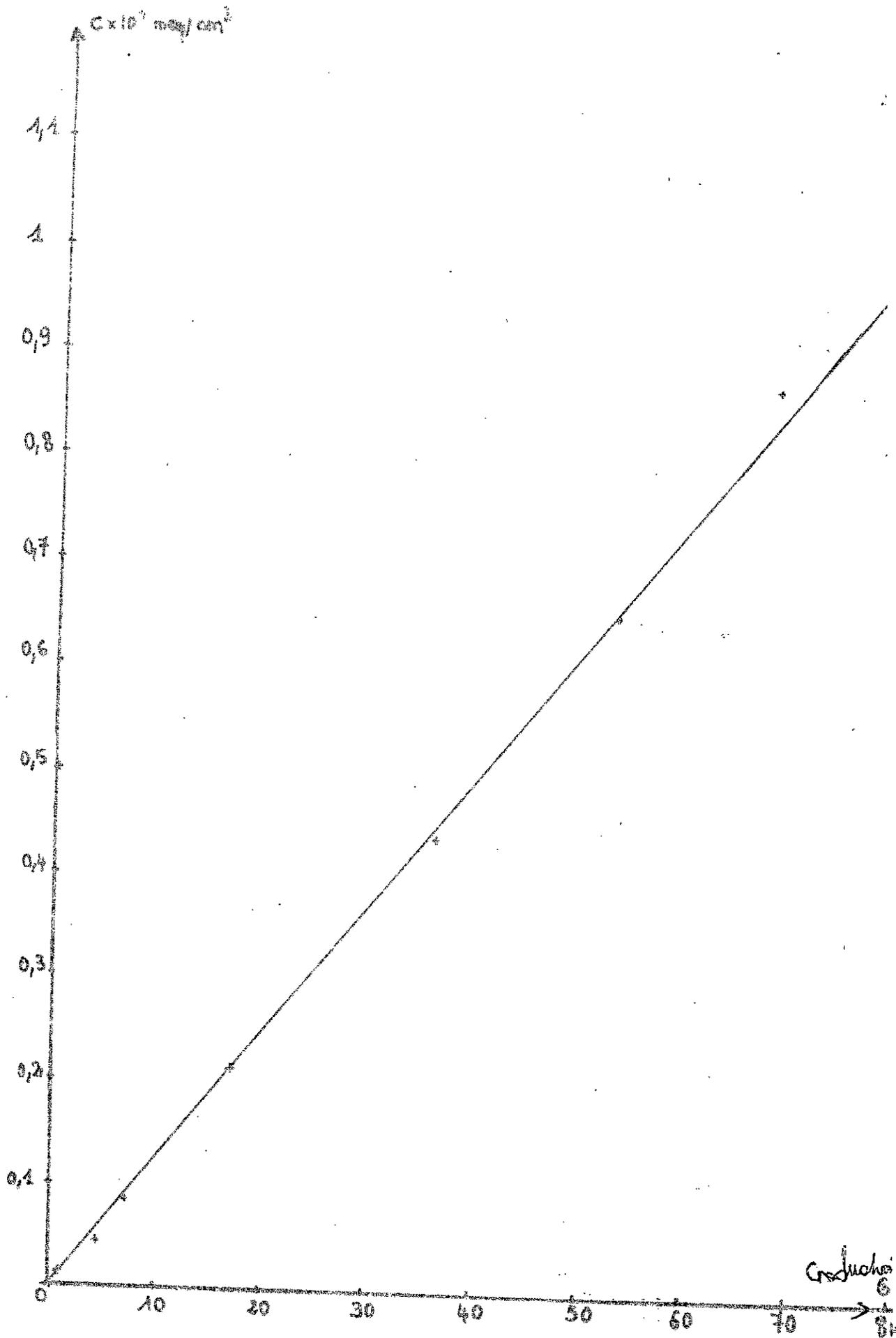
T° C	30	40	50	60
$\eta \times 10^2$ (p)	0,85	0,72	0,60	0,50

Tableau n°4 : Masse volumique de l'eau en fonction de la température

T° C	30	40	50	60
ρ (g/cm ³)	0,996	0,992	0,988	0,983

Tableau n°5 : Viscosité de l'acide chlorhydrique en fonction de la température

T° C	30	40	50	60
$\eta \times 10^2$ (p)	1,70	1,50	1,36	1,20



Graph n° 42 : Courbe d'étalonnage du Photomètre

- viscosité du mélange en fonction de la température :
la viscosité du mélange est déterminée par (13) on a :

$$\eta_{\text{mel}} = \frac{f_{\text{acide}} V_{\text{acide}} + f_{\text{eau}} V_{\text{eau}}}{\frac{f_{\text{acide}} \eta_{\text{acide}}}{V_{\text{acide}}} + \frac{f_{\text{eau}} \eta_{\text{eau}}}{V_{\text{eau}}}} = \frac{f_{\text{acide}} \frac{V_{\text{acide}}}{V_{\text{eau}}} + f_{\text{eau}}}{\frac{f_{\text{acide}} \eta_{\text{acide}}}{V_{\text{eau}}} + \frac{f_{\text{eau}} \eta_{\text{eau}}}{V_{\text{eau}}}}$$

$$\frac{V_{\text{acide}}}{V_{\text{eau}}} = \frac{4,5}{3000} = 0,0015 \implies \eta_{\text{mel}} \approx \frac{f_{\text{eau}}}{f_{\text{eau}}} = \eta_{\text{eau}}$$

donc de la même manière que pour la masse volumique, la viscosité du mélange peut être assimilée à celle de l'eau vu la faible concentration de l'acide dans l'eau.

On a le tableau n° 8 donnant la viscosité du mélange en fonction de la température.

- Détermination du coefficient de diffusion dans la résine et dans la phase liquide :

Les coefficients de diffusion sont reliés par :

$$\frac{\bar{D}_{H^+}}{\bar{D}_{Na^+}} = 7 \text{ donnée par MARINSEK (14) (page 78)}$$

et $\bar{D} = \frac{D}{5}$ donnée par TAKEHIDO (15).

X

Les valeurs de coefficients de diffusion dans chacune des deux phases solide et liquide concernant les ions Na^+ et H^+ ont été regroupés par S. Zeboudj (11) page 24, on a alors le tableau n° 9 donnant les coefficients de diffusion en fonction de la température.

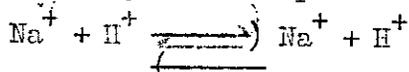
III ETUDE EXPERIMENTALE :

Dans une première partie on travaillera avec les gros diamètres de résine (Type AMBERLITE IR 120); on maintient la vitesse d'agitation constante pour toute une série d'expériences on déterminera alors l'influence de la masse de résine, l'influence de la concentration initiale de HCl, l'influence de température et l'influence du diamètre des grains de résine sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions.

Pour toutes les expériences le volume réactionnel est maintenu constant : $V = 3.000 \text{ cm}^3$

Détermination du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions :

L'échange étant représenté par :



La mesure de la concentration en ions Na^+ dans la solution nous permet de suivre la cinétique du phénomène d'échange. Le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions est donné par l'équation :

$$\ln \frac{1 - E \frac{n}{x_0}}{1 - \frac{n}{x_0}} = kt \quad (7) \text{ proposé par GILLILAND et BADIOUR (6)}$$

où k est le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions avec x : la concentration de Na^+ à un instant donné au cours de l'échange en meq/cm^3 .

x_0 : cette concentration à l'équilibre en meq/cm^3 .

$$\text{et} \left\{ \begin{array}{l} E = \frac{a + b}{ab} x_0 - 1 \\ C = \frac{2ab - x_0(a+b)}{x_0} \end{array} \right. \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} a : \text{la concentration initiale de HCl en } \text{meq/cm}^3 \\ B = \frac{b' m}{V} \end{array}$$

b' : la capacité d'échange en meq/g

m : masse de résine utilisée en g

V : volume réactionnel = 3000 cm^3

L'équation (7) permet en traçant $\frac{1}{C} \ln \frac{1 - E \frac{n}{x_0}}{1 - \frac{n}{x_0}}$ en fonction

du temps de déterminer k qui correspondrait aux pentes des droites obtenues.

X

Tableau n°6 : Masse volumique de l'acide chlorhydrique en fonction de la température

T° C	30	40	50	60
ρ (g/cm ³)	1,1434	1,1376	1,1318	1,1260

Tableau n°7 : Masse volumique de la solution (0,018N en HCl) en fonction de la température

T° C	30	40	50	60
ρ (g/cm ³)	0,996	0,992	0,988	0,983

Tableau n° 8 : Viscosité de la solution (0,018 N en HCl) en fonction de la température

T° C	30	40	50	60
$\eta \times 10^2$ (p)	0,85	0,72	0,60	0,50

Tableau n° 9 : Coefficients de diffusion pour différentes températures

T° C	30	40	50	60
$D_{Na^+} \times 10^7$	9,5	12,5	17,0	20,0
$\bar{D}_{Na^+} \times 10^7$	1,9	2,5	3,4	4,0
$D_{H^+} \times 10^7$	66,5	87,5	119,0	140,0
$\bar{D}_{H^+} \times 10^7$	13,3	17,5	23,8	28,0

1 - INFLUENCE DE LA MASSE DE RESINE SUR LE COEFFICIENT
LE TRANSFERT DE MATIERE AVEC ECHANGE D'IONS :

Les essais sont effectués pour 4 masses différentes pour des particules de résine de diamètre $d_p = 0,0434$ cm dans les conditions suivantes :

$T = 30^{\circ}C$; $K = 300$ t:mn et concentration initiale de HCl = $0,018$ meq/cm³

Les résultats donnant les variations de la concentration de sodium en fonction du temps pour ces différentes masses de résine sont regroupés dans le tableau n° 10, illustrés dans le graphique n° 13. L'équation (7) permet d'avoir le coefficient k pour chacune de ces masses; On donne en tableau n° 11 les valeurs de $\frac{1}{c} \ln \frac{1 - E_x/x_e}{1 - x/x_0}$ en fonction du temps.

la dernière colonne de ce tableau donne le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions exprimé par unité de masse (cm³/meq.g.s) déterminé par les pentes des droites du graphique n° 14.

INTERPRETATION : Le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions exprimé par unité de masse ne dépend pas de la masse de résine utilisée.

On peut supposer que le coefficient moyen est :

* $k = \frac{\sum k_i}{n} = 0,00545 = 5,45 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{meq.g.s.}$

Les valeurs de coefficient de transfert de matière avec échange d'ions exprimé par unité de masse de résine, ainsi déterminées présentent un écart maximal de 7%

2- Influence de la concentration initiale en acide chlorhydrique
sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions

pour $m = 4g$, $N = 3000$ t/mn ; la température maintenue à $T = 30^{\circ}C$ nous faisons 4 essais.

Les résultats donnant les variations de concentration de sodium en fonction du temps sont donnés dans le tableau n° 12 illustrés par le graphique n° 15 ,

les coefficients de transfert de matière avec échange d'ions déterminés par les pentes du graphique n° = 16 construit à l'aide des valeurs du tableau n° = 13 dont les valeurs sont déterminées par l'équation (7)

La dernière colonne donne la valeur du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions exprimé en cm³/meq.g.s on constate que la valeur de ce dernier augmente avec les concentrations en HCl élevées, néanmoins on remarque que pour la concentration initiale en HCl égale à $0,1$ meq/cm³ la droite de l'équation (7) ne passe pas par l'origine.

INTERPRETATION : Le modèle de GILLILAND et BADDOUR (6) ne s'applique que pour des concentrations initiales d'acide chlorhydrique très faibles.

il s'applique certainement pour des concentrations initiales en HCl inférieures ou égale à $0,06$ meq/cm³.

.../...



Tableau n° 10 : Variation de la concentration de sodium en fonction du temps pour différentes masses de résine.

m (g)	t(s)	0	20	40	60	120	180	300	360	480	540
4	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,03	0,05	0,09	0,13	0,25	0,37	0,41	0,47	0,48
6	$C \times 10^3$ mes/cm ³	0	0,05	0,11	0,16	0,25	0,36	0,49	0,50	0,54	0,54
7	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,07	0,15	0,22	0,40	0,43	0,50	0,55	0,57	0,57
8	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,11	0,21	0,32	0,47	0,52	0,57	0,58	0,60	0,60

Tableau n° 11 : Détermination du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions pour différentes masses de résine.
k (cm³ / meq.g.s).

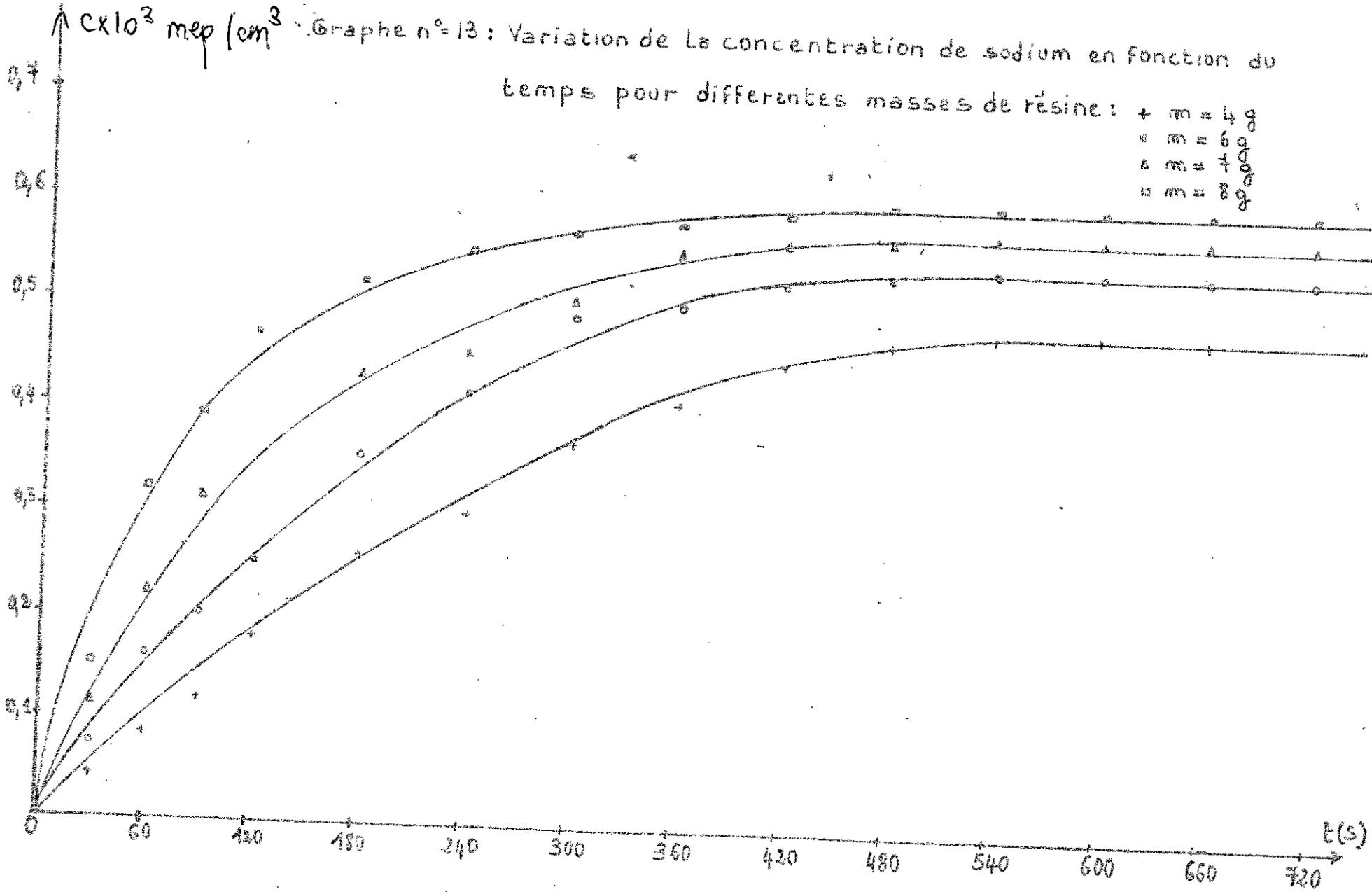
t(s)	0	10	20	30	40	60	90	120	k (cm ³ /meq.g.s)
m = 4g	0	0,22	0,44	0,67	0,94	1,36	1,93	3,00	0,0055
m = 6g	0	0,25	0,52	0,78	1,15	1,71	2,78	2,83	0,0050
m = 7g	0	0,31	0,62	0,98	1,35	2,05	3,09	4,45	0,0050
m = 8g	0	0,38	0,85	1,18	1,69	2,76	3,64	4,97	0,0051

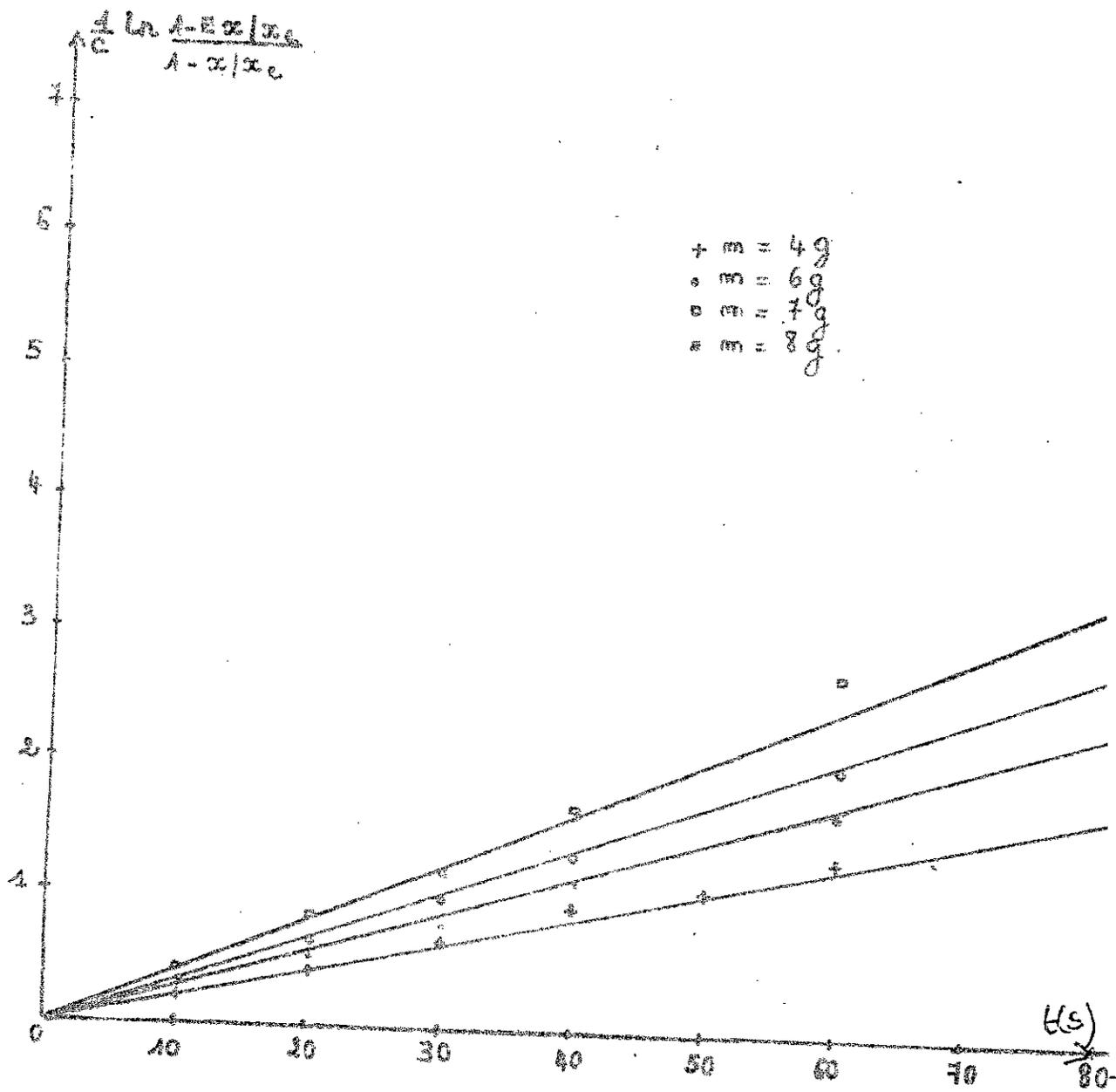
Remarque : Les valeurs des cases représentent $\frac{1}{C} \ln \frac{1 - E x / x_e}{1 - x / x_e}$

correspondantes.

X

Graph n° 13: Variation de la concentration de sodium en fonction du temps pour différentes masses de résine:





Graphe n° 14 : Détermination du coefficient de
 transfert de matière avec échange
 d'ions pour différentes masses de
 résine.

Tableau n°12 : Variation de la concentration de sodium en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en H Cl.

a (meq/cm ³)	t (s)	0	20	40	60	120	180	300	360	480	540
0,018	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,03	0,06	0,09	0,18	0,26	0,37	0,41	0,47	0,48
0,04	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,09	0,18	0,27	0,48	0,52	0,58	0,60	0,62	0,63
0,06	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,15	0,31	0,45	0,55	0,59	0,66	0,68	0,72	0,74
0,1	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,58	0,64	0,66	0,70	0,72	0,74	0,75	0,77	0,77

Tableau n° 13 : Détermination du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions pour différentes concentrations initiales en H Cl.

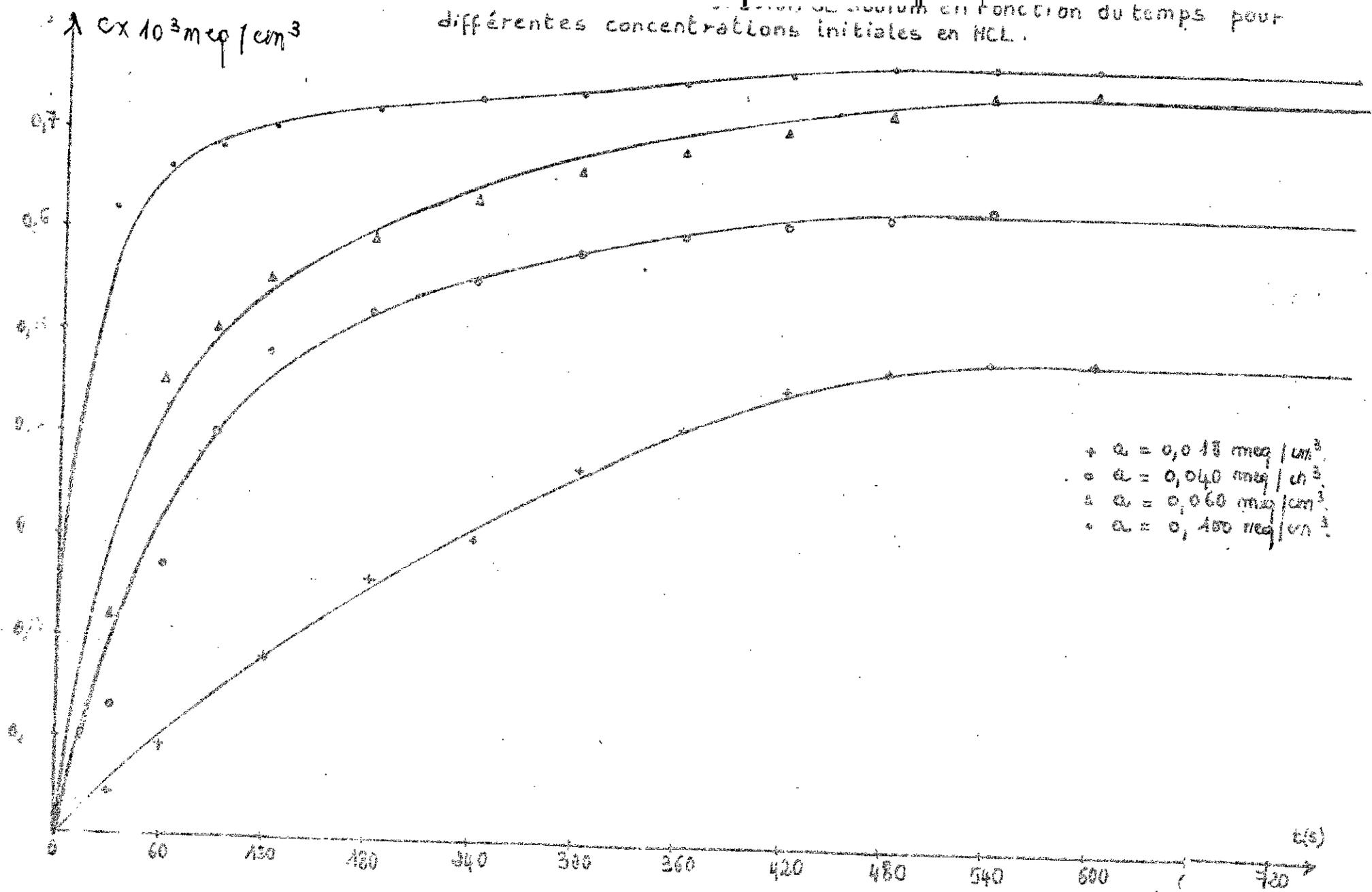
t (s)	0	10	20	30	40	60	k (cm ³ / meq.g.s)
$a = 0,018$ (meq/cm ³)	0	0,22	0,44	0,67	0,94	1,36	0,0055
$a = 0,04$ (meq/cm ³)	0	0,31	0,62	0,95	1,30	2,08	0,0080
$a = 0,06$ (meq/cm ³)	0	0,35	0,71	1,10	1,59	2,56	0,0100
$a = 0,1$ (meq/cm ³)	0	1,38	2,22	2,53	2,73	2,90	0,0045

Remarque : Les valeurs dans les cases du tableau n°13 représentent

$$\frac{1}{C} \ln \frac{1 - E x / x_0}{1 - x / x_c} \quad \text{correspondants.}$$

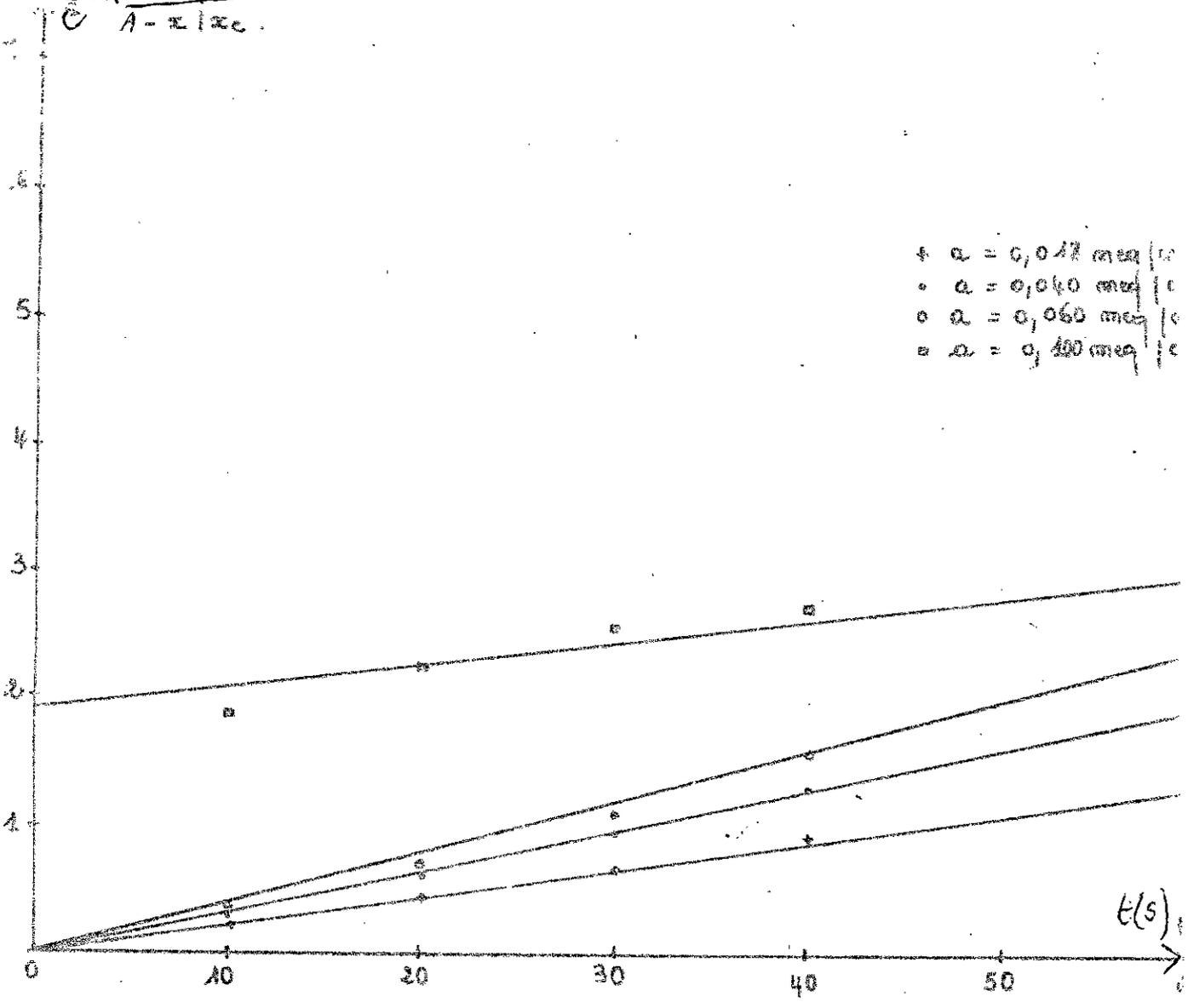
X

différentes concentrations initiales en HCL.



- + $a = 0,13 \text{ meq / cm}^3$
- o $a = 0,040 \text{ meq / cm}^3$
- △ $a = 0,060 \text{ meq / cm}^3$
- $a = 0,180 \text{ meq / cm}^3$

$$\frac{1}{C} \ln \frac{A - E x_c}{A - x_c}$$



Graphique n°=16 : Détermination des coefficients de transfert de matière avec échange d'ions pour différentes concentrations initiales de HCL.

Dans toute la suite de ce travail la concentration initiale en HCl est maintenue constante et égale à 0,018 moq/cm³.

3- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE AVEC ECHANGE D'IONS :

Pour d_p = 0,0434 cm, la masse de résine maintenue à m = 4g nous opérons à 4 températures différentes : T = 30°C, T = 40°C, T = 50°C et T = 60°C; la vitesse d'agitation est maintenue à N = 300 t/mn.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 14 illustrés par le graphe n° 17 donnant la variation de la concentration en sodium en fonction du temps pour différentes températures.

Le calcul des différents coefficients de transfert de matière avec échange d'ions est donné dans le tableau n° 15 (d'après l'équation (7) graphe n° 18).

Interprétation :

La relation d'ARRHENIUS permet d'écrire : $k = A' e^{-E/RT}$.

$$k = A' e^{-E/RT} \quad \text{avec } A' = f(d_p)$$

E étant l'énergie d'activation.

si T varie, k varie aussi : $k = f(T)$

$$k = A' e^{-E/RT} \quad \ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A' \quad (8)$$

Les variations de (ln k) en fonction de $\frac{1}{T}$ sont données dans le tableau n° 16 illustré par le graphe n° 19. Ce dernier graphe donne une droite dont la pente est égale à 4800 et d'après l'équation 8 cette pente représente $\frac{E}{R}$, sachant que R = 1,985 cal/ok. mole on a alors $\frac{E}{R} = 29528$ cal/mole.

L'énergie d'activation d'échange est donc de l'ordre de 9528 cal/mole et k s'écrit :

$$k = A' e^{-9528/RT} \quad \text{avec } A' = f(d_p)$$

4 - Influence des diamètres des particules sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions :

Pour une même masse de résine m = 4 g à la température T = 30°C

Pour une vitesse d'agitation maintenue constante et égale à N = 300 t/mn, nous faisons varier le diamètre de la résine.

.../...

X

Tableau n° 14 : Variation de la concentration de sodium en fonction du temps à différentes températures.

T° C	t (s)	0	20	40	60	120	180	300	360	480	540
30	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,03	0,06	0,09	0,18	0,26	0,37	0,41	0,47	0,48
40	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,07	0,13	0,19	0,30	0,38	0,48	0,51	0,55	0,56
50	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,09	0,18	0,27	0,38	0,46	0,55	0,58	0,62	0,62
60	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,13	0,25	0,35	0,51	0,58	0,69	0,71	0,73	0,73

Tableau n° 15 : Détermination du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions à différentes températures.

t (s)	0	10	20	30	40	60	90	120	k (cm ³ /meq.g.s)
T =30°C	0	0,22	0,45	0,67	0,94	1,36	1,93	2,00	0,0055
T =40°C	0	0,44	1,05	1,50	2,06	3,14	4,33	5,43	0,0130
T =50°C	0	0,67	1,42	2,18	2,93	4,62	6,19	7,29	0,0180
T =60°C	0	0,91	2,09	3,09	4,14	6,19	8,68	0,46	0,0250

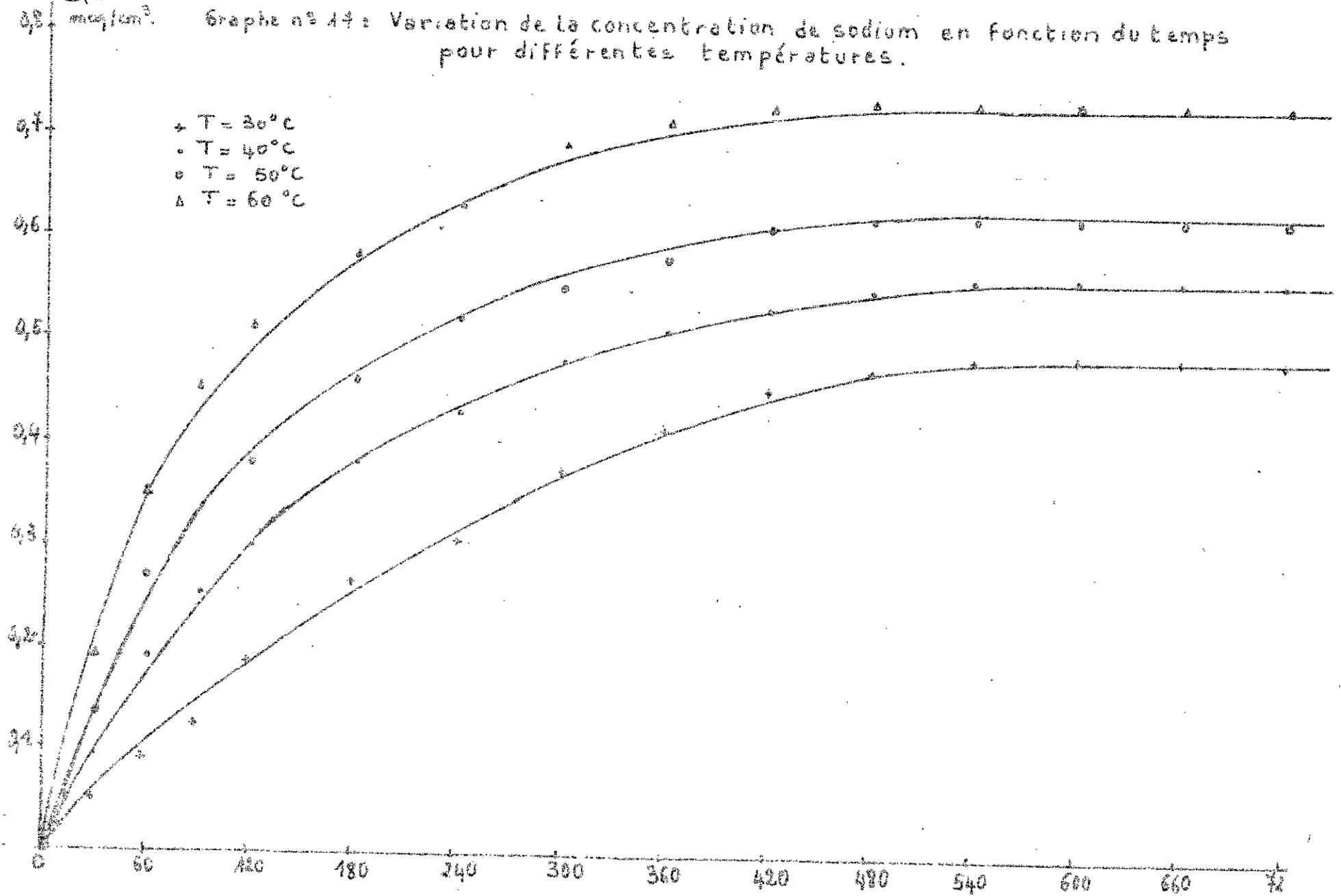
Remarque : Dans le tableau n°15 les cases correspondent aux valeurs de $\frac{1}{C} \ln \frac{1 - E x / x_0}{1 - x / x_0}$

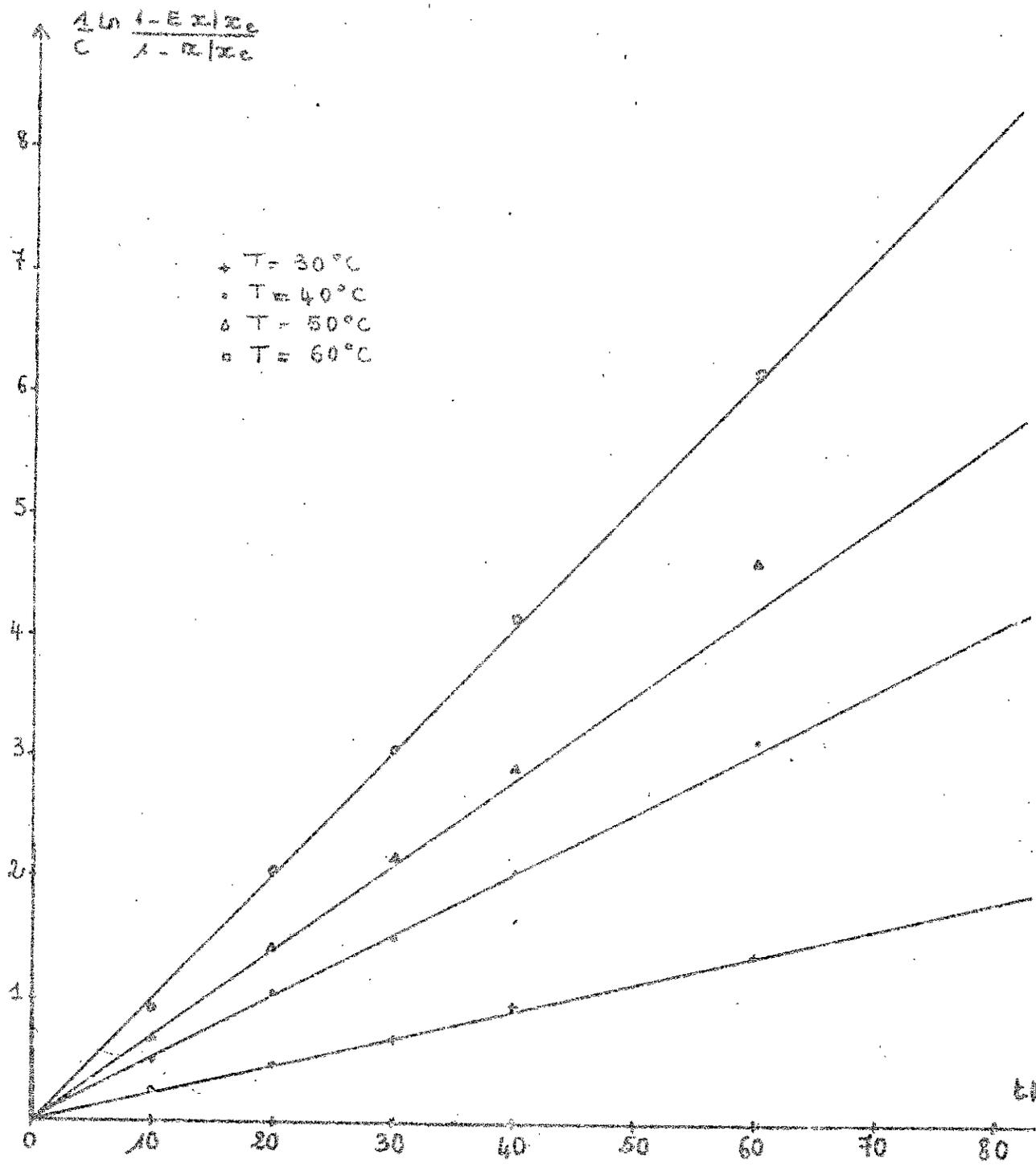
Tableau n°16 : Variation du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions en fonction de la température.

T (k)	303	313	323	333
$\frac{1}{T}$ (k ⁻¹)	0,0033	0,0032	0,0031	0,0030
k (cm ³ /meq.g.s)	0,0055	0,0130	0,0180	0,0250
- ln k	5,20	4,34	4,02	3,69

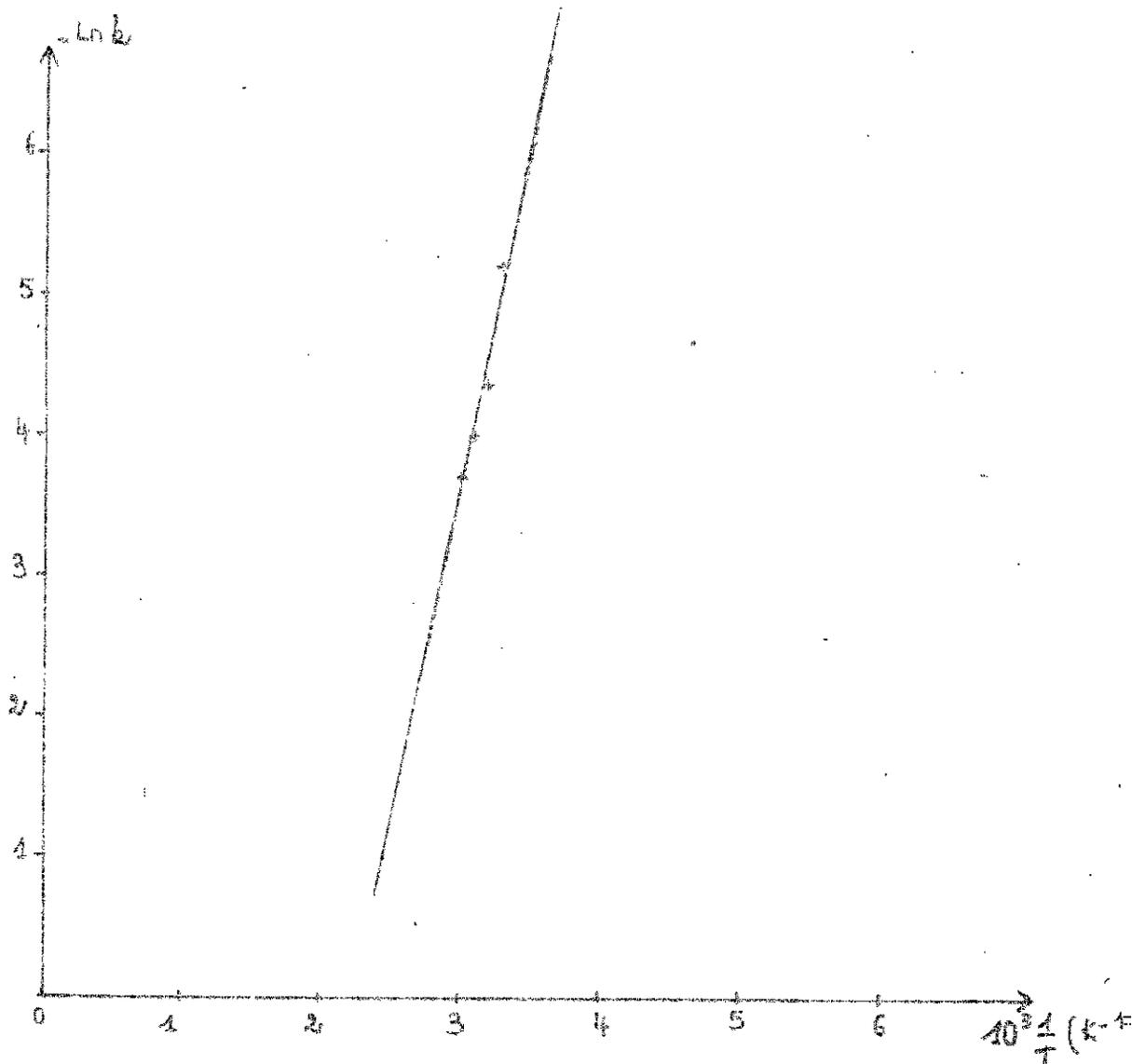
Cx 10.3

Graphique n° 17 : Variation de la concentration de sodium en fonction du temps pour différentes températures.





Graphique n° 13 : DETERMINATION des coefficients de Transfert de matière avec échange d'ions à différentes températures.



Graph n° 19 : Détermination de l'énergie d'activation.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau n° 17, le coefficient k donné par les pentes des droites de l'équation (7) sont donnés dans le tableau N° 18, les graphes n° 20 et 21 donnent les courbes correspondantes.

L'influence du diamètre sur le coefficient de transfert matière avec échange d'ions va être expliqué dans la suite de notre travail en faisant varier la vitesse d'agitation.

5 - Influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions :
Détermination des résistances au transfert de matière dans chacune des deux phases solide et liquide.

L'influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions est déterminée sur les particules de gros diamètres ($0,0285 \leq d_p \text{ (cm)} \leq 0,0856$) et sur les particules de faibles diamètres ($0,0078 \leq d_p \text{ (cm)} \leq 0,0190$).

Ce qui nous permet de déterminer les résistances au transfert de matière dans le solide et la résistance au transfert dans le liquide.

- Une première série d'expériences est effectuée avec les particules de gros diamètres, pour chacun de ces gros diamètres on fait varier la vitesse d'agitation (entre 300 et 1780 t/mn). On constate alors que cette dernière n'a aucune influence sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions. Ce résultat a été également obtenu par S.Zeboudj (11).

- Dans une deuxième série d'expérience on fait varier la vitesse d'agitation (entre 300 et 1780 t/mn) pour chacun des trois faibles diamètres (0,0190 cm, 0,0121 cm, 0,0078 cm).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 19, les courbes correspondantes sont données sur les graphes n° 22, 23 et 24.

Les coefficients de transfert de matière avec échange d'ions déterminés par l'équation (7) sont donnés dans le tableau n° 20, les graphes correspondants sont les numéros : 25, 26, 27.

X

Tableau n° 17 : Variation de la concentration de sodium en fonction du temps pour différents diamètres des grains de résine.

d_p (cm)	t (s)	0	20	40	60	120	180	300	360	480	720
0,0856	$C \times 10^3$ (meq/cm ³)	0	0,02	0,04	0,06	0,12	0,19	0,29	0,35	0,43	0,44
0,0434	$C \times 10^3$ (meq/cm ³)	0	0,03	0,06	0,09	0,18	0,26	0,37	0,41	0,47	0,48
0,0343	$C \times 10^3$ (meq/cm ³)	0	0,04	0,09	0,12	0,23	0,30	0,40	0,45	0,49	0,50
0,0285	$C \times 10^3$ (meq/cm ³)	0	0,05	0,10	0,15	0,29	0,34	0,43	0,47	0,51	0,52
0,0190	$C \times 10^3$ (meq/cm ³)	0	0,06	0,12	0,17	0,33	0,38	0,47	0,50	0,53	0,54
0,0121	$C \times 10^3$ (meq/cm ³)	0	0,07	0,13	0,19	0,35	0,40	0,48	0,51	0,55	0,55
0,0078	$C \times 10^3$ (meq/cm ³)	0	0,08	0,17	0,24	0,39	0,44	0,51	0,54	0,56	0,57

Tableau n°18 : Détermination du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions pour différents diamètres des grains de résine

t (s)	0	10	20	30	40	60	90	k (cm ³ /meq.g.s)
$d_p=0,0856$ cm	0	0,16	0,31	0,47	0,63	0,93	1,32	0,00375
$d_p=0,0434$ cm	0	0,22	0,44	0,67	0,94	1,36	1,91	0,00550
$d_p=0,0434$ cm	0	0,31	0,62	0,93	1,33	1,91	3,13	0,00850
$d_p=0,0285$ cm	0	0,39	0,78	1,18	1,58	2,43	3,72	0,01000
$d_p=0,0190$ cm	0	0,46	0,92	1,35	1,89	2,81	4,48	0,01200
$d_p=0,0121$ cm	0	0,52	1,04	1,48	2,13	3,12	4,96	0,01300
$d_p=0,0078$ cm	0	0,52	1,25	1,90	2,65	4,55	6,06	0,01600

Remarque : Les valeurs des cases de ce tableau correspondent à

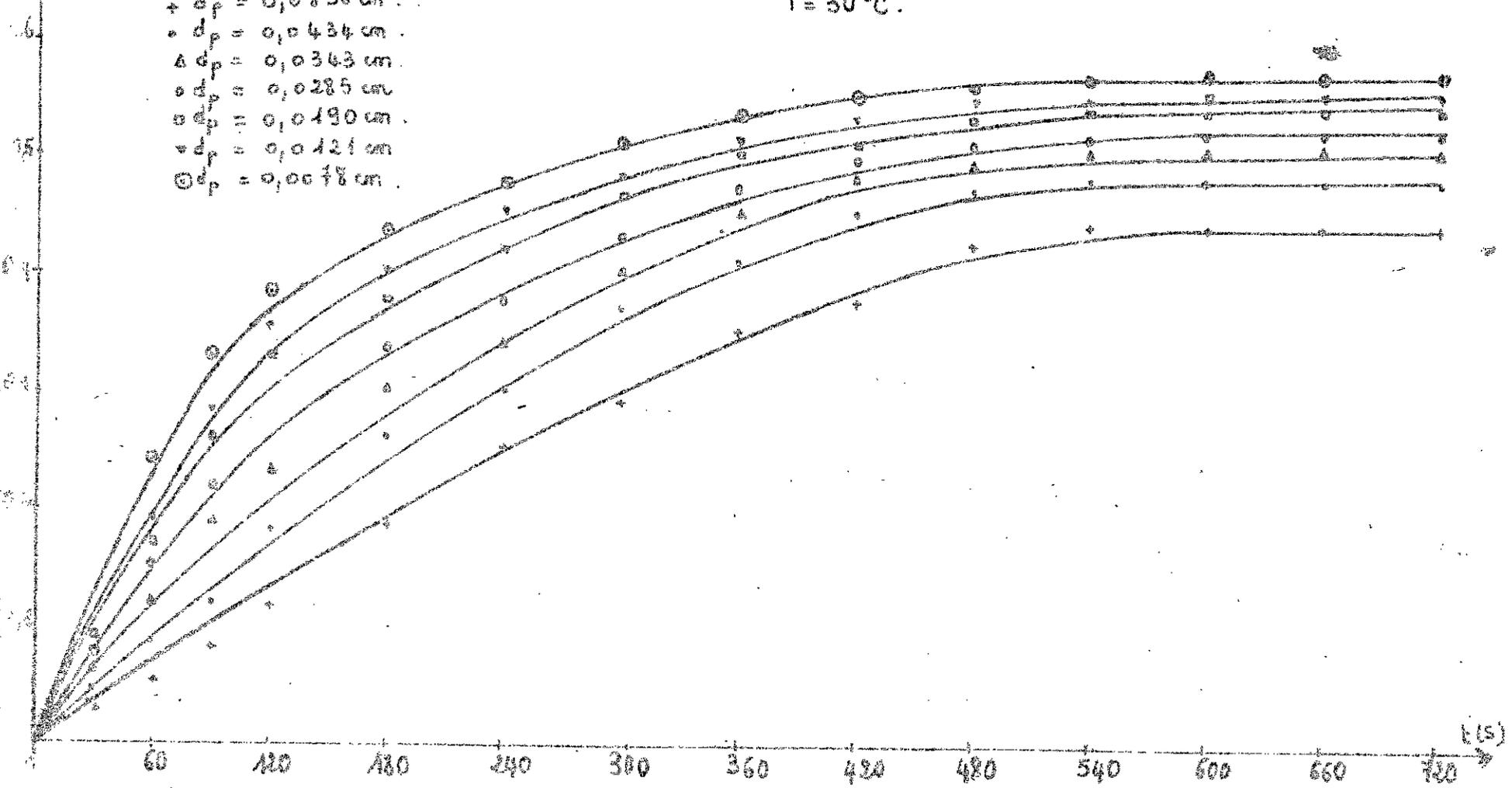
$$\frac{1}{c} \ln \frac{1 - R \frac{x}{x_0}}{1 - x/x_0}$$

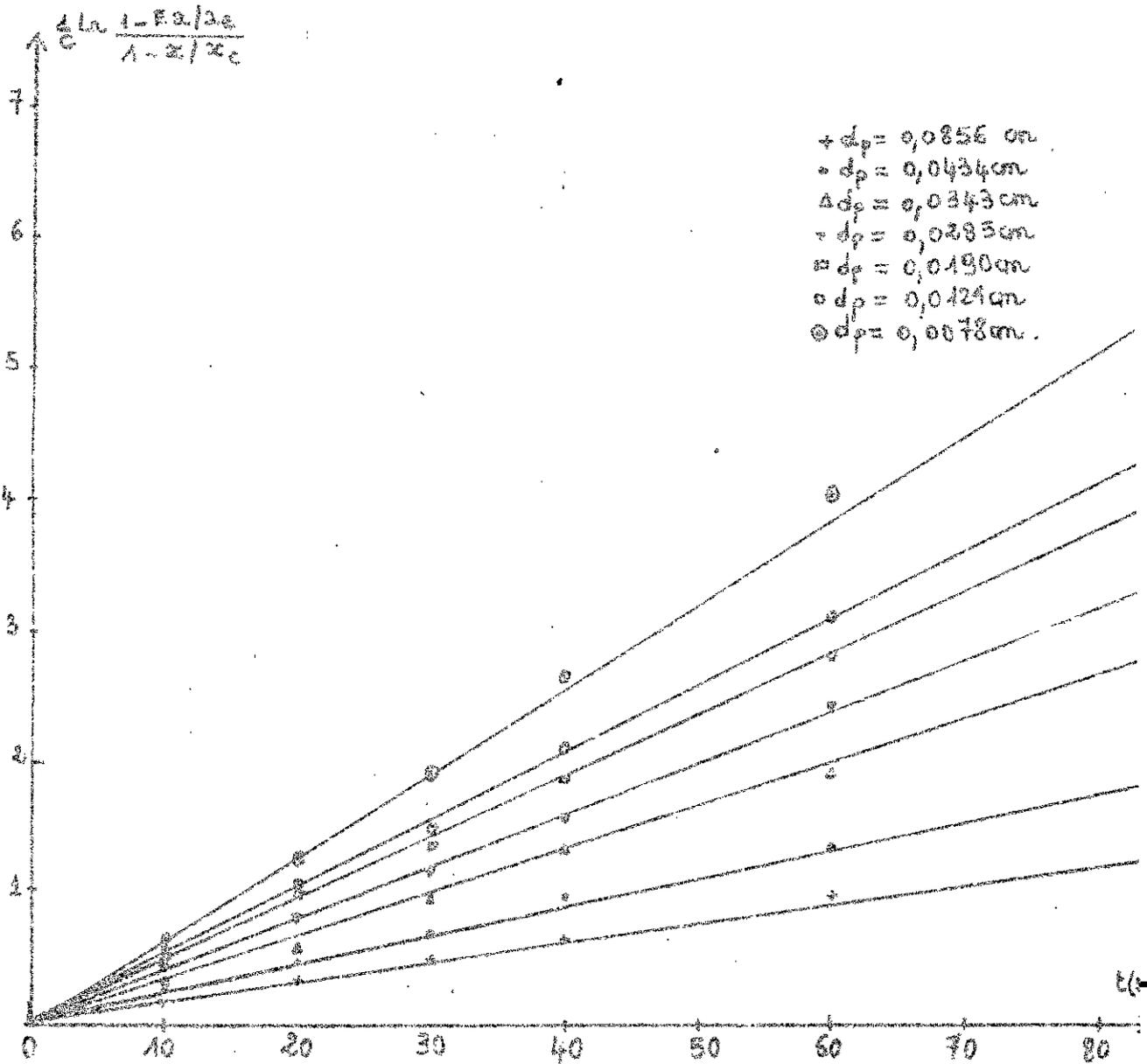
X

Graphique n° 20: Variation de la concentration de sodium en fonction du temps

Pour différents diamètres.
 $T = 30^\circ\text{C}$.

- + $d_p = 0,0856 \text{ cm}$.
- $d_p = 0,0434 \text{ cm}$.
- Δ $d_p = 0,0363 \text{ cm}$.
- $d_p = 0,0285 \text{ cm}$.
- ◑ $d_p = 0,0190 \text{ cm}$.
- ◒ $d_p = 0,0121 \text{ cm}$.
- ⊙ $d_p = 0,0048 \text{ cm}$.





Graphe n°-21: Détermination du coefficient de
 transfert de matière avec c
 échange d'ions pour différents
 diamètres.
 $T = 30^\circ \text{C}$.

Tableau n° 19 : Variation de la concentration en sodium en fonction du temps pour les faibles diamètres :
Pour différentes vitesses d'agitations.

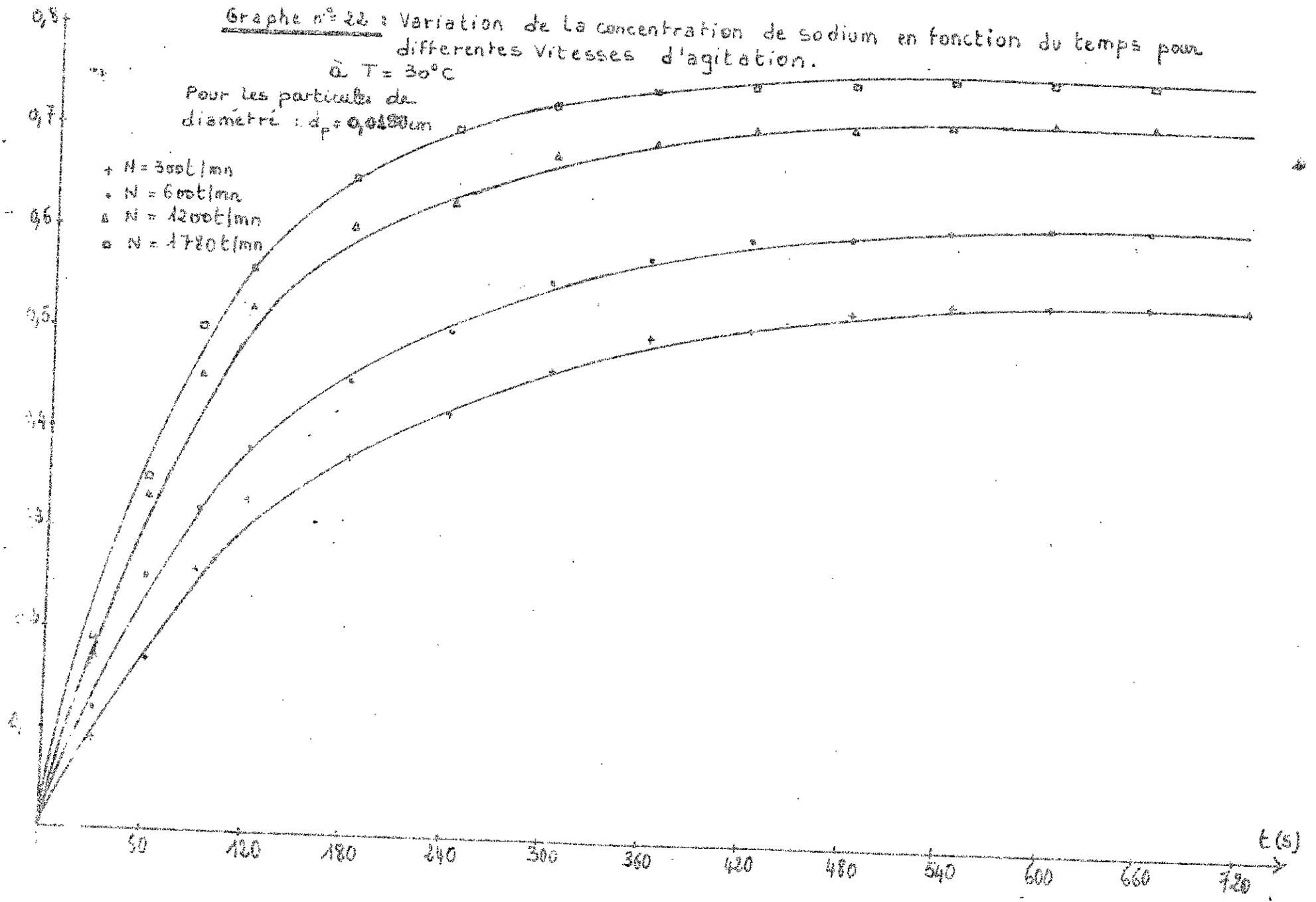
d_p (cm)	N (t/mn)	C (s)	0	20	40	60	120	180	300	360	480	720
0,0190	300	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,06	0,12	0,17	0,33	0,38	0,47	0,50	0,53	0,5
	600	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,08	0,17	0,25	0,38	0,45	0,55	0,58	0,61	0,6
	1200	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,10	0,22	0,33	0,52	0,60	0,68	0,69	0,71	0,7
	1780	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,12	0,24	0,35	0,56	0,65	0,73	0,74	0,76	0,7
0,0121	300	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,07	0,13	0,19	0,35	0,40	0,48	0,51	0,53	0,5
	600	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,09	0,18	0,27	0,40	0,48	0,56	0,59	0,62	0,62
	1200	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,12	0,24	0,36	0,56	0,63	0,70	0,72	0,73	0,72
	1780	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,13	0,26	0,38	0,60	0,65	0,71	0,72	0,73	0,74
0,0078	300	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,08	0,17	0,24	0,39	0,44	0,51	0,54	0,56	0,5
	600	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,10	0,21	0,30	0,50	0,55	0,61	0,64	0,65	0,6
	1200	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,12	0,26	0,39	0,60	0,65	0,71	0,73	0,75	0,7
	1780	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,15	0,28	0,41	0,65	0,73	0,77	0,79	0,80	0,8

X

Graph n° 22 : Variation de la concentration de sodium en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation.
à $T = 30^{\circ}\text{C}$

Pour les particules de diamètre : $d_p = 0,0150\text{mm}$

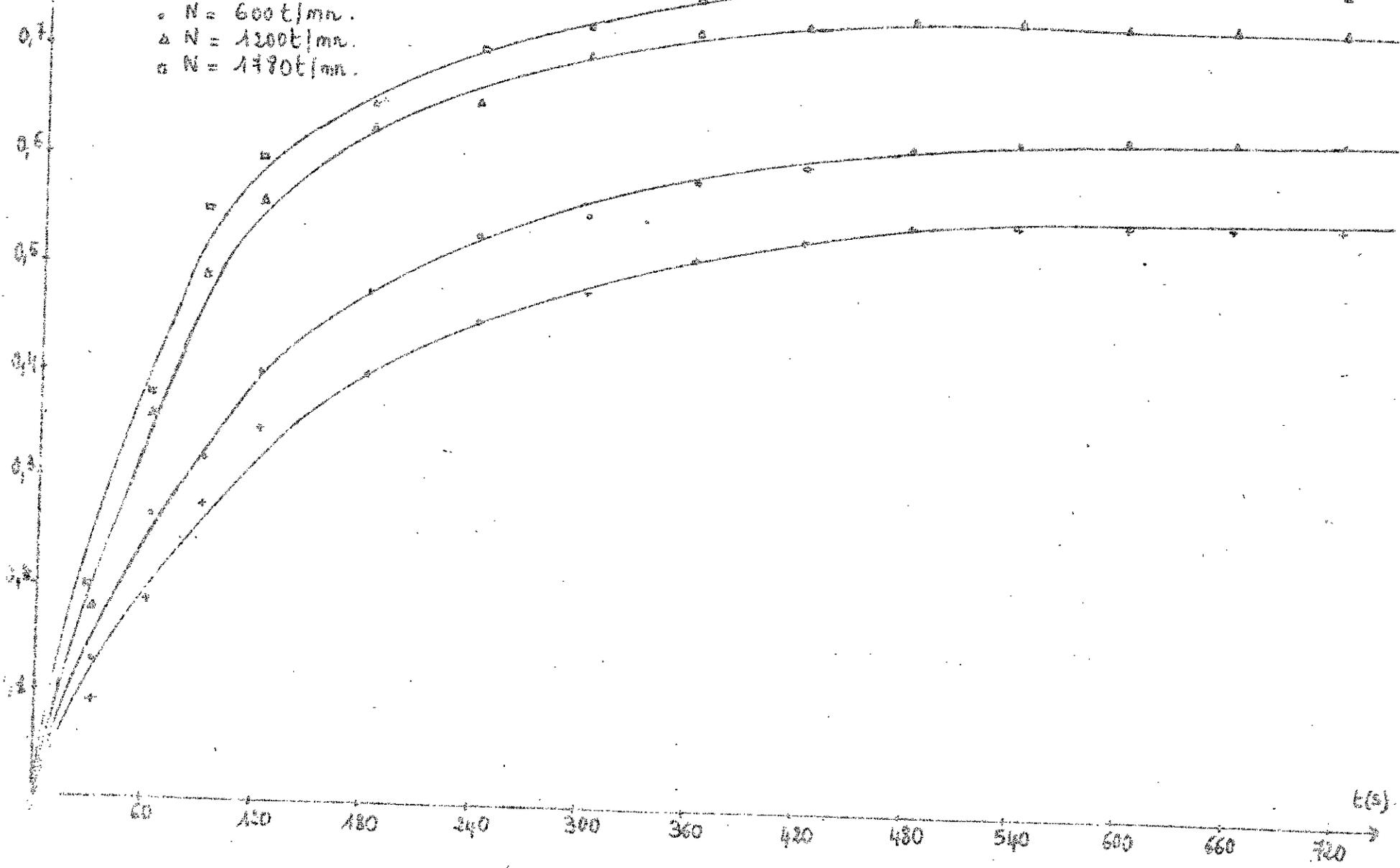
- + $N = 300\text{t/mn}$
- $N = 600\text{t/mn}$
- △ $N = 1200\text{t/mn}$
- $N = 1720\text{t/mn}$



$0,8 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$

Graph n° 23 : Variation de Concentration de sodium en fonction du temps
Pour différentes vitesses d'agitations: $d_f = 0,0434 \text{ m}$.
à $T = 30^\circ\text{C}$.

- + N = 300 t/mn.
- o N = 600 t/mn.
- Δ N = 1200 t/mn.
- N = 1790 t/mn.



Graph n° 24 : Variation de la concentration de sodium en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation.

$T = 30^\circ\text{C}$ et $d_p = 0,0078\text{ cm}$.

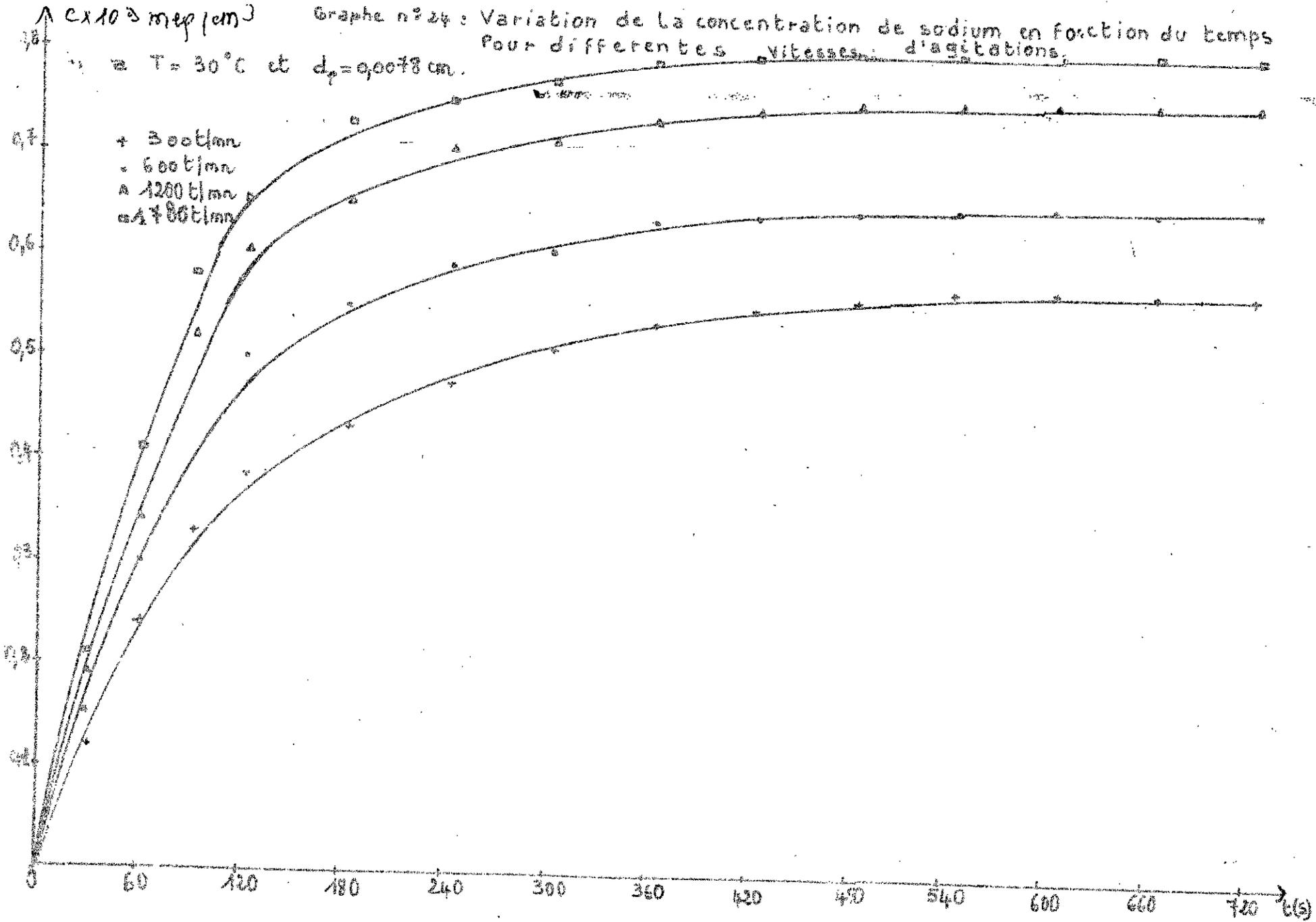
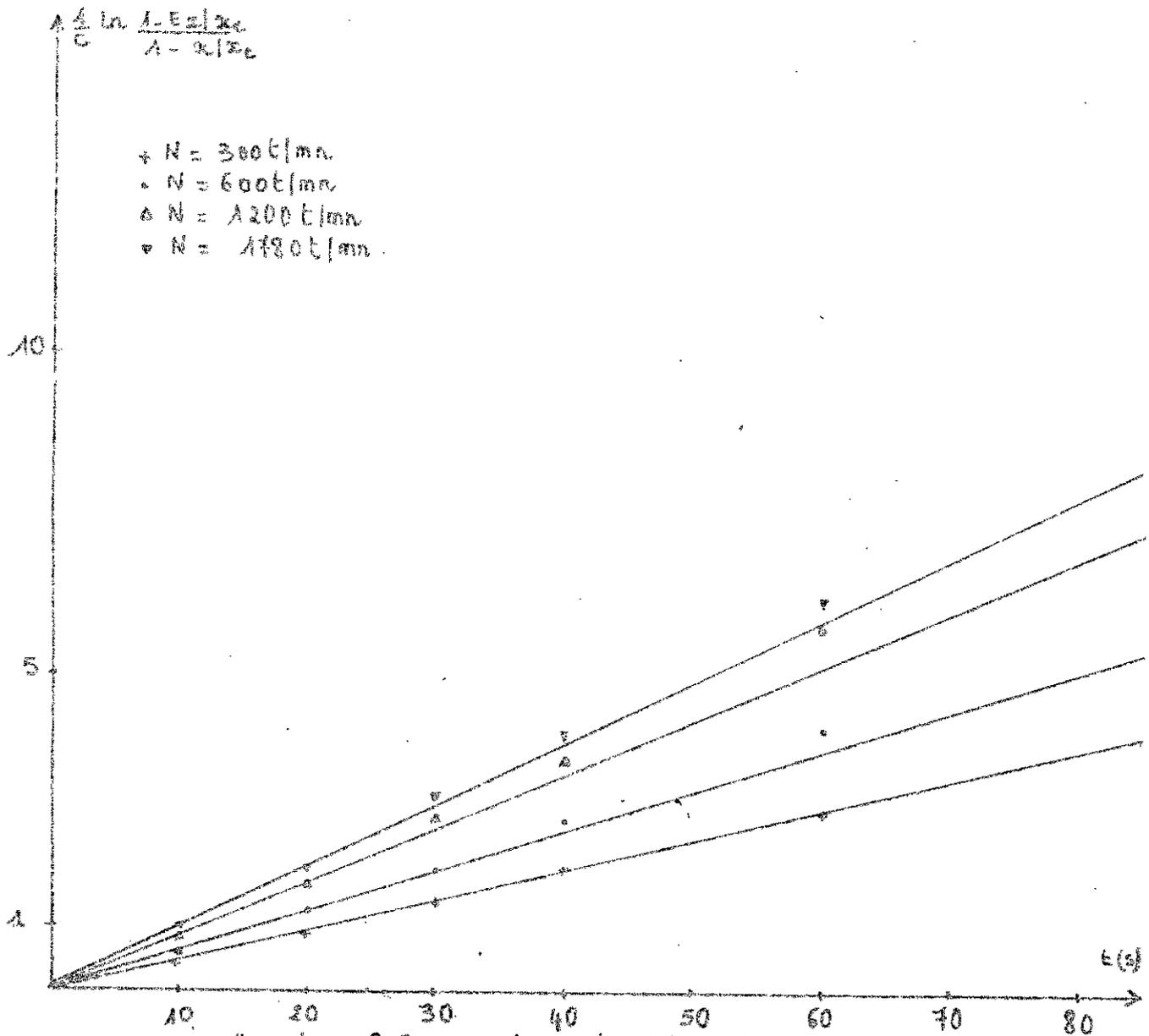


Tableau n° 20: Détermination du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions pour les faibles diamètres pour différentes vitesses d'agitations.

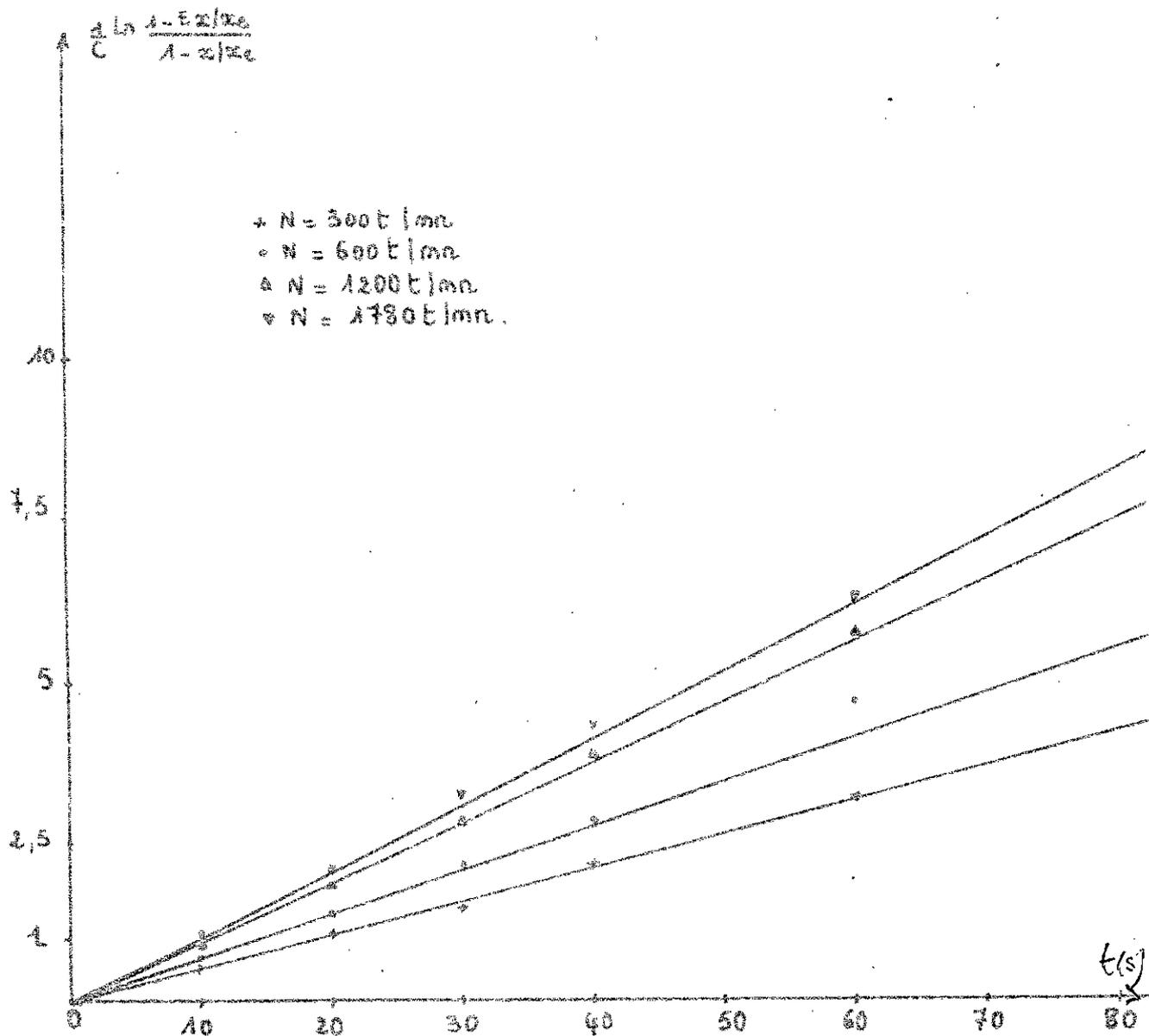
d_p (cm)	N (t/min)	t (s)	0	10	20	30	40	60	90	k ($\text{cm}^2/\text{mg}\cdot\text{s}$)
0,0190	300	$\frac{1}{c} \ln M$	0	0,46	0,92	1,35	1,83	2,82	4,48	0,012
	600	$\frac{1}{c} \ln M$	0	0,62	1,25	1,89	2,69	4,19	5,73	0,016
	1200	$\frac{1}{c} \ln M$	0	0,86	1,62	2,77	3,69	5,76	8,72	0,021
	1780	$\frac{1}{c} \ln M$	0	0,95	1,92	3,08	4,02	6,13	9,93	0,024
0,0121	300	$\frac{1}{c} \ln M$	0	0,52	1,04	1,48	2,13	3,12	4,96	0,013
	600	$\frac{1}{c} \ln M$	0	0,68	1,38	2,12	2,85	4,62	5,68	0,017
	1200	$\frac{1}{c} \ln M$	0	0,91	1,84	2,82	3,99	6,32	9,73	0,023
	1780	$\frac{1}{c} \ln M$	0	1,00	2,03	3,22	4,33	6,84	11,30	0,025
0,0078	300	$\frac{1}{c} \ln M$	0	0,62	1,23	1,90	2,65	4,05	6,06	0,016
	600	$\frac{1}{c} \ln M$	0	0,77	1,54	2,40	3,42	5,18	7,63	0,020
	1200	$\frac{1}{c} \ln M$	0	1,00	2,03	3,00	4,37	7,06	10,50	0,027
	1780	$\frac{1}{c} \ln M$	0	1,07	2,36	3,37	4,64	7,30	12,31	0,034

dans ce tableau M représente l'expression $\frac{1 - E x / x_e}{1 - x / x_e}$.

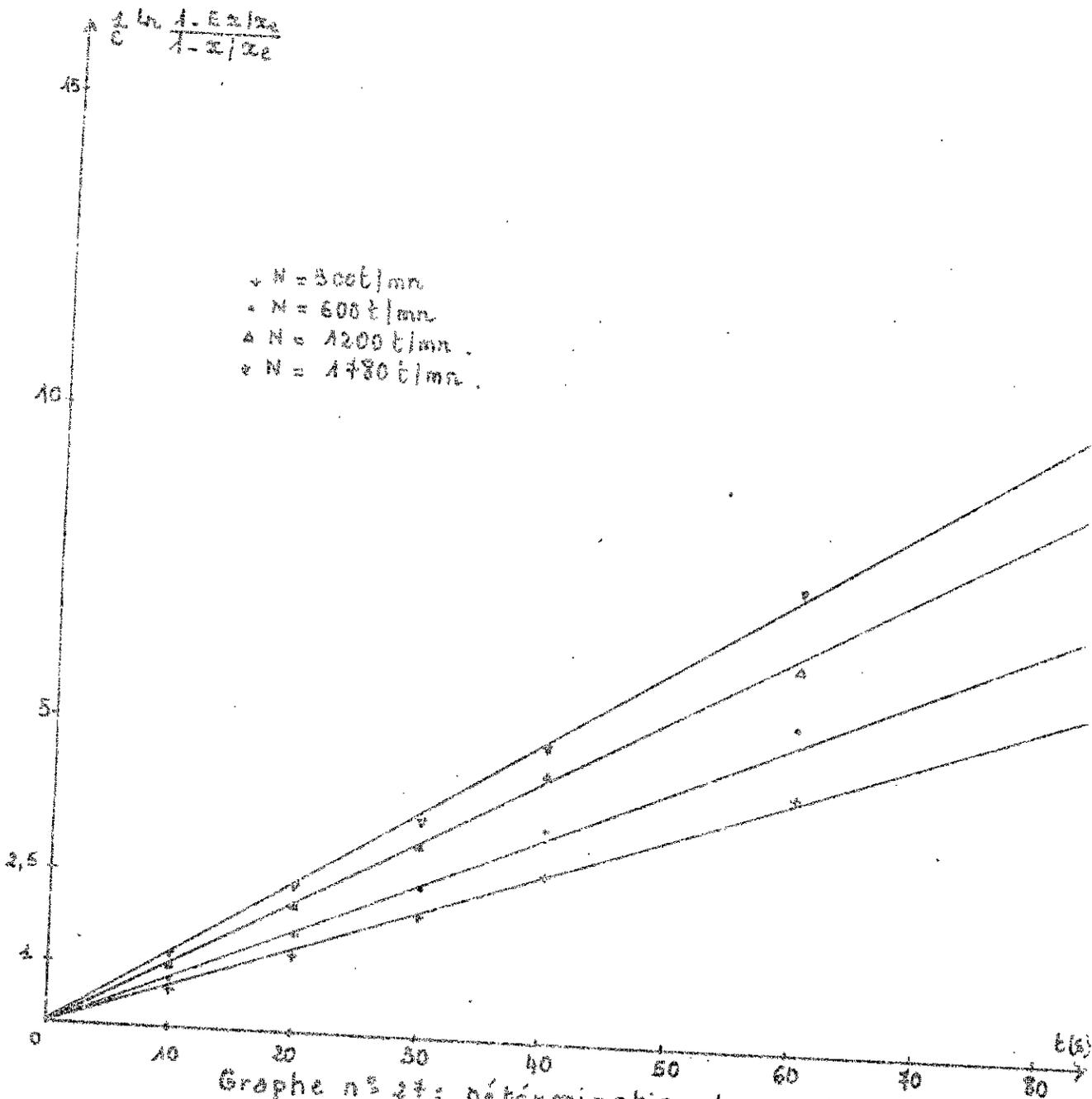
X



Graphe n° 25 : Détermination de coefficients de
 Transfert de matière avec échange
 d'ions pour différentes vitesses d'agitation
 $d = 0,0190 \text{ m}$
 $T = 30^\circ \text{C}$



Graph n° 26 : Détermination des coefficients de transfert de matière avec échange d'ions pour différentes vitesses d'agitations.
 $d_p = 0,0121 \text{ cm}$
 $T = 50^\circ \text{C}$



Graphe n° 27: Détermination des coefficients de transferts de matière avec échange d'ions pour différentes vitesses d'agitations.
 $d_p = 0,0078 \text{ m}$.
 $T = 30^\circ \text{C}$.

EXPLOITATION DES RESULTATS : Détermination des résistances au transfert de matière avec échange d'ions dans chacune des deux phases.

La résistance globale au transfert de matière avec échange d'ions R_o , est la somme de deux résistances : l'une dans la phase R_s et l'autre dans la phase liquide R_l :

↓
Solide

$$R_o = R_s + R_l$$

La résistance dans la phase liquide est :

$$R_l = A Re^{-0,5}$$

avec Re nombre de Reynolds.

$$\text{donc } R_o = A Re^{-0,5} + R_s$$

En portant sur un graphe R_o en fonction de $Re^{-0,5}$, on détermine R_s qui est l'ordonnée à l'origine des droites obtenues ; c'est à dire quand le nombre de Reynolds tend vers l'infini (dans ce cas $Re^{-0,5}$ tend vers zéro), R_s devient égale à R_o .

R_s est donc déterminée par extrapolation des graphes $R_o = f(Re^{-0,5})$.

- Le nombre de Reynolds est calculé d'après la relation :

$$Re = \frac{u^d p \rho}{\eta}$$

avec: u : vitesse d'agitation en cm/s

N : étant le nombre de tours par seconde

d_a : le diamètre de l'agitateur : $d_a = 5,5\text{cm}$

d_p : diamètre des grains de résine

ρ et η : masse volumique et viscosité du mélange données par les tableaux n° 7 et 8.

R_o étant l'inverse du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions, R_o est exprimée en (meq.s/cm^3) .

Le calcul de R_o et de $Re^{-0,5}$ en fonction de la vitesse d'agitation pour chacun des trois faibles diamètres, conduit aux valeurs données, dans le tableau n°21, les droites $R_o = f(Re^{-0,5})$ sont données dans le graphe n°28.

Les deux dernières colonnes du tableau n°21 donnent les valeurs de R_s et de A (A étant la constante intervenant dans la résistance au transfert de matière avec échange d'ions dans la phase liquide :

$$R_l = A Re^{-0,5}) \text{ qui sont déterminées par le graphe n°28.}$$

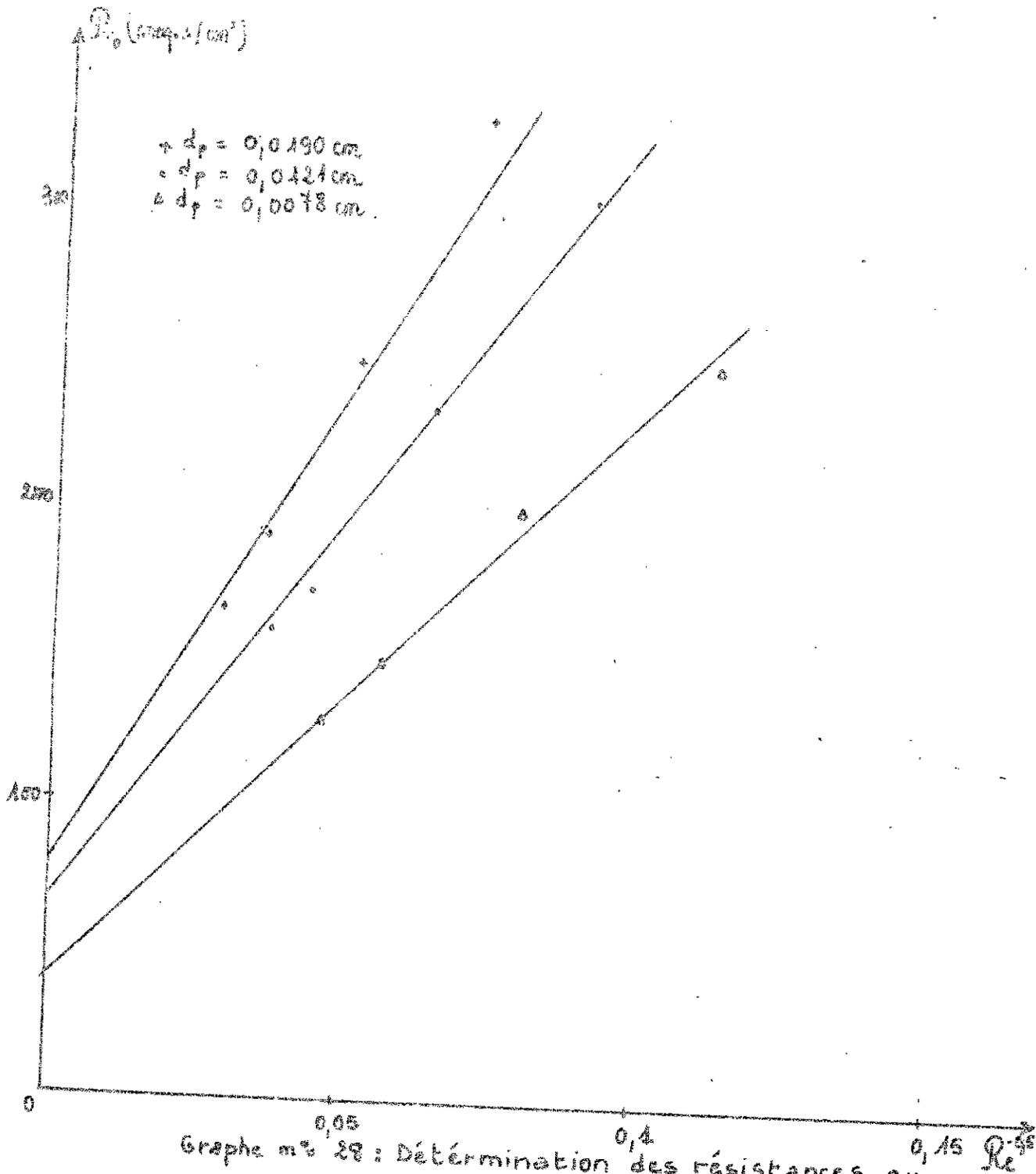
Tableau n° 21: Détermination des résistances au transfert de matière avec échange d'ions, dans chacune des deux phases: solide et liquide. Pour les faibles diamètres. $T = 30^\circ\text{C}$.

d_p (cm)	N (x 1 mm)	300	600	1200	1780	R_s (meq.s/cm ²)	A (meq.s/cm ³)
0,0190	b (cm ³ /meq.g.s)	0,012	0,016	0,022	0,024	78	3240
	R_o (meq.s/cm ²)	333,33	250,00	190,48	166,67		
	Re	194,02	388,02	776,04	1151,13		
	$Re^{-0,5}$	0,072	0,051	0,036	0,029		
0,0121	b (cm ³ /meq.g.s)	0,013	0,017	0,023	0,025	66	2600
	R_o (meq.s/cm ²)	307,70	235,30	173,92	160,00		
	Re	123,54	247,08	494,16	733,00		
	$Re^{-0,5}$	0,090	0,064	0,044	0,037		
0,0078	b (cm ³ /meq.g.s)	0,016	0,020	0,027	0,031	40	1960
	R_o (meq.s/cm ²)	250,00	200,00	148,15	129,03		
	Re	79,52	159,05	318,07	471,81		
	$Re^{-0,5}$	0,112	0,079	0,056	0,046		

Tableau n° 22: Influence du diamètre sur la résistance dans le solide à $T = 30^\circ\text{C}$.

d_p (cm)	0,0856	0,0434	0,0343	0,0285	0,0190	0,0121	0,0078
R_s (meq.s/cm ²)	1066,70	427,30	470,60	400,00	78,00	66,00	40,00
$\ln d_p$ (cm)	-2,46	-3,14	-3,37	-3,56	-3,96	-4,41	-4,85
$\ln R_s$ (meq.s/cm ²)	6,97	6,59	6,15	5,99	4,36	4,19	3,69

+



Graphe n° 28 : Détermination des résistances au
 transfert de matière dans chacune des
 deux phases : solide et liquide, pour
 différents diamètres.
 $T = 30^\circ C$.

L'effet observé pour les gros diamètres (pas de variation avec la vitesse d'agitation) s'explique par le fait que la résistance dans le liquide serait négligeable et la résistance globale est entièrement localisée dans le solide. Alors que pour les grains de faibles diamètres, l'épaisseur de la couche limite ne peut plus être négligé relativement au diamètre du grain.

a. Détermination de la résistance dans le solide.

- Pour les gros diamètres la résistance au transfert de matière avec échange d'ions dans la phase liquide est négligeable, on a alors ,

$R_o = R_s$ pour les gros diamètres : dans notre cas pour :

$$0,0285 \leq d_p \text{ (cm)} \leq 0,0856$$

- Pour les grains de faibles diamètres ($0,0078 \leq d_p \text{ (cm)} \leq 0,0190$) la résistance globale varie avec la vitesse d'agitation car la résistance dans le liquide ne peut plus être négligé étant donné que l'épaisseur de la couche limite devient significative devant le diamètre des grains de résine.

dans ce cas,

$$R_o = R_s + R_l = R_s + A Re^{-0,5}$$

A température constante et égale à 30°C, les variations de R_s en fonction des différents diamètres sont regroupés dans le tableau n°22.

- Pour connaître l'influence du diamètre sur la résistance au transfert de matière avec échange d'ions, dans le solide , on trace $\ln R_s = f(\ln d_p)$ pour d_p compris entre : 0,0856 et 0,0078 cm . Voir graphe n°29.

On trouve une relation ayant la forme :

$$R_s = B d_p^n \quad B. \text{ étant fonction de la température.}$$

B et n sont déterminés par la méthode des moindres carrés par les points du graphe n°29.

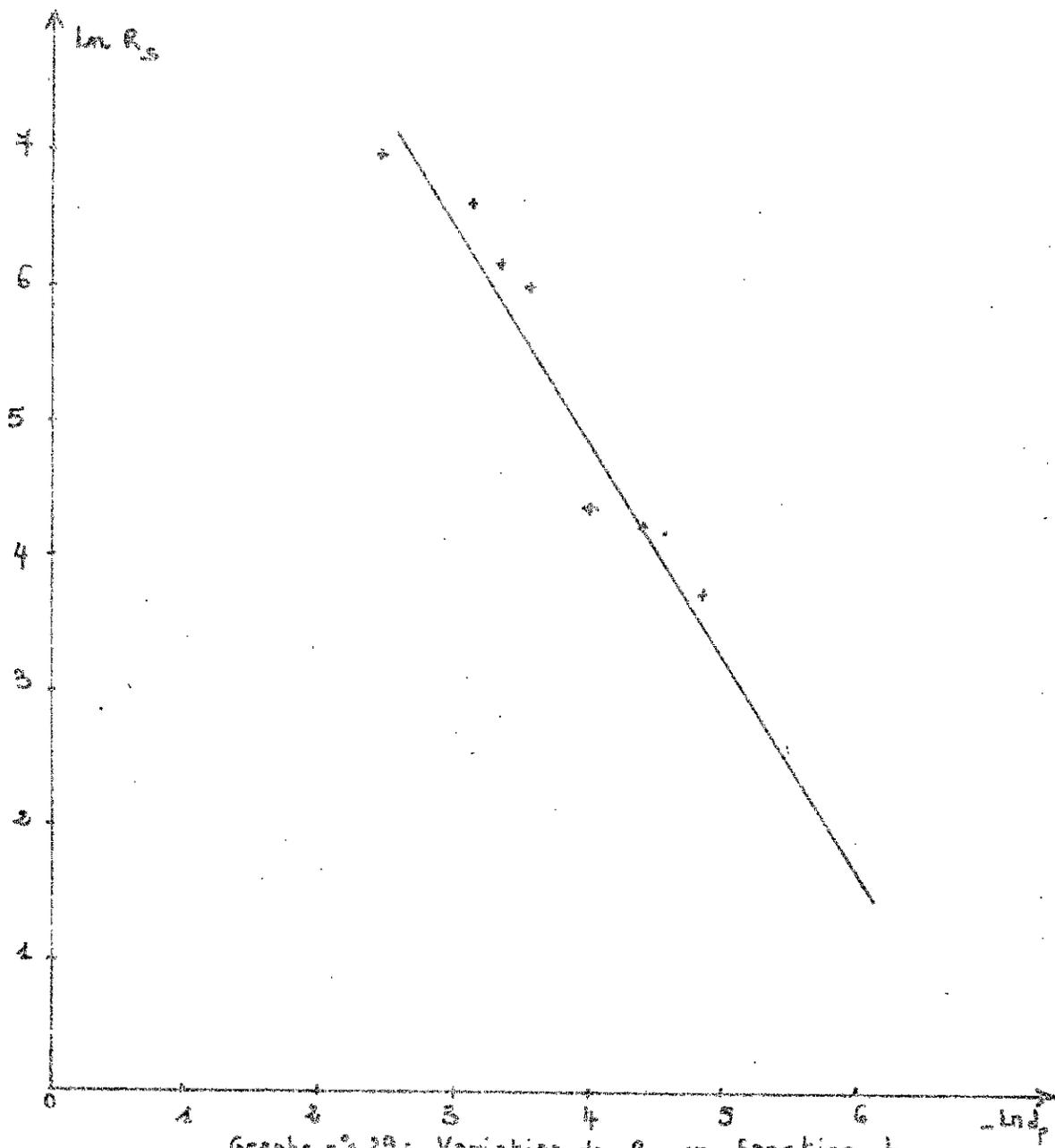
On trouve :

$$n = 1,57$$

$$B = 7,3 \times 10^4 \text{ à } T = 30^\circ\text{C}$$

$$\text{donc } R_s = 7,3 \times 10^4 d_p^{1,57} \text{ à } T = 30^\circ\text{C}$$

X



Graphique n° 29: Variation de R_s en fonction du diamètre à $T = 30^\circ\text{C}$.

Or pour l'un des gros diamètres ($d_p = 0,0434$ cm) en faisant varier la température, on a déterminé la relation (Voir III - 3).

$$k = A'e^{-9528/RT} \quad \text{ou} \quad A' = f(d_p)$$

pour les gros diamètres, on a $R_s = R_o$

$$\text{donc} \quad R_s = A''e^{9528/RT}$$

on peut donc écrire que :

$$R_s = B'' e^{9528/RT} \cdot d_p^{1,57}$$

Déterminons B'' : à $T = 30^\circ\text{C}$ on a

$$R_s = 727,30 \text{ meq}\cdot\text{s}/\text{cm}^3 \text{ pour les particules de diamètre}$$

$$d_p = 0,0434 \text{ cm}$$

$$\text{d'où} \quad B'' = 0,0132 \Rightarrow R_s = 0,0132 e^{9528/RT} d_p^{1,57}$$

La résistance au transfert de matière avec échange d'ions dans la phase solide est exprimée en fonction de la température et du diamètre, on a ainsi déterminé :

$$R_s = 0,0132 e^{9528/RT} \cdot d_p^{1,57}$$

b. Détermination d'une corrélation donnant la résistance au transfert de matière dans le liquide en fonction du nombre de Reynolds et de Schmidt par l'intermédiaire du nombre de Scherwood :

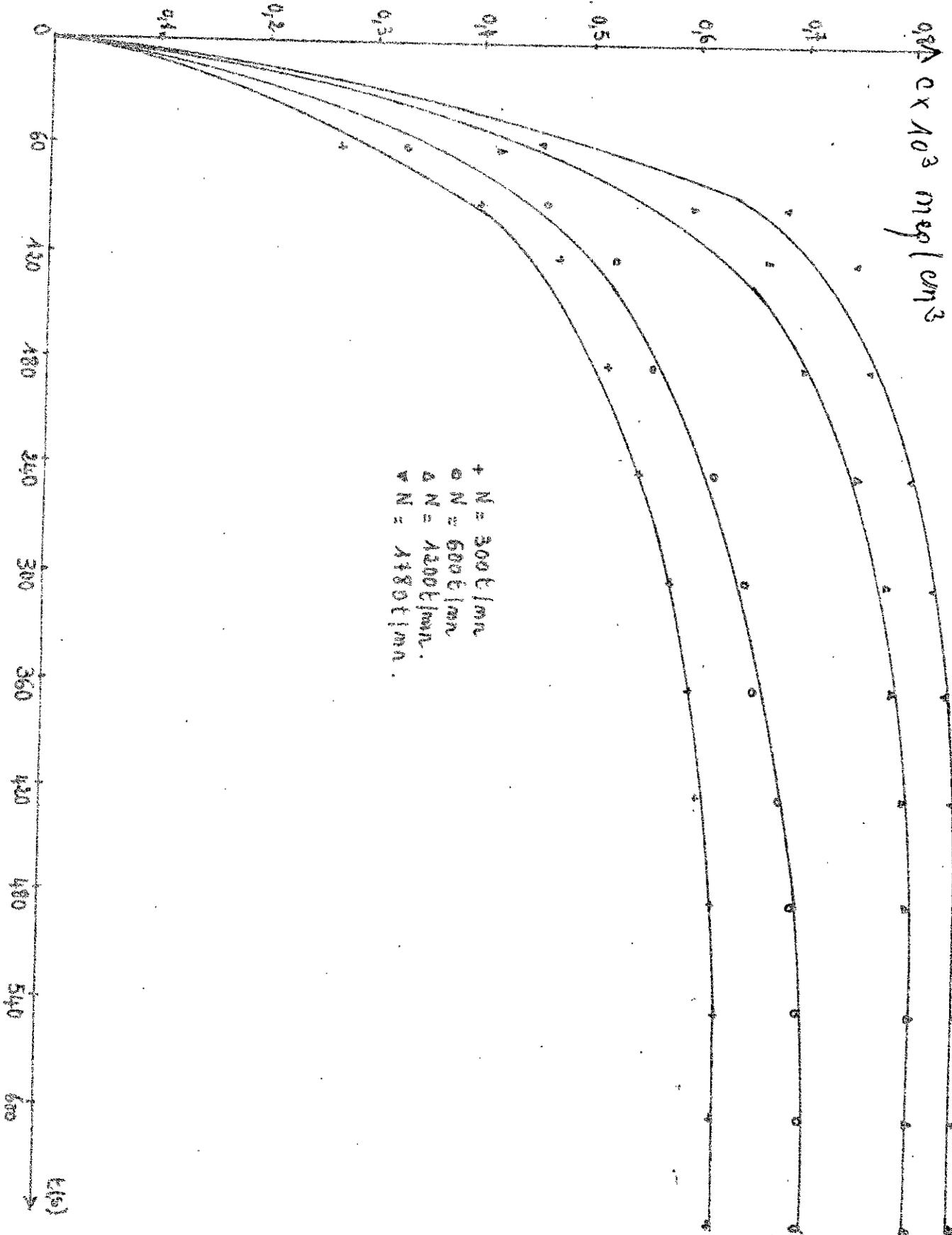
La variation de la concentration de sodium en fonction du temps pour différentes températures ($30^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 60^\circ\text{C}$) à différentes vitesses d'agitations ($300, 600, 1200, 1780$ t/mn) pour l'un des faibles diamètres ($d_p = 0,0121$ cm) (tableau n°23, graphe n° 23 ; 30, 31, 32) permet la détermination des coefficients de transfert de matière à partir de l'équation n° (7) (Tableau n° 24, Graphes n° 26, 33, 34, 35). Ce qui conduit aux valeurs des résistances globales au transfert de matière avec échange d'ions, donnés dans le tableau n°25 (graphe n° 36).

C'est l'exploitation de ces derniers résultats qui vont nous permettre la détermination de cette corrélation qui donne la résistance au transfert de matière avec échange d'ions dans le liquide en fonction du nombre de Reynolds et de Schmidt par l'intermédiaire du nombre de Scherwood :

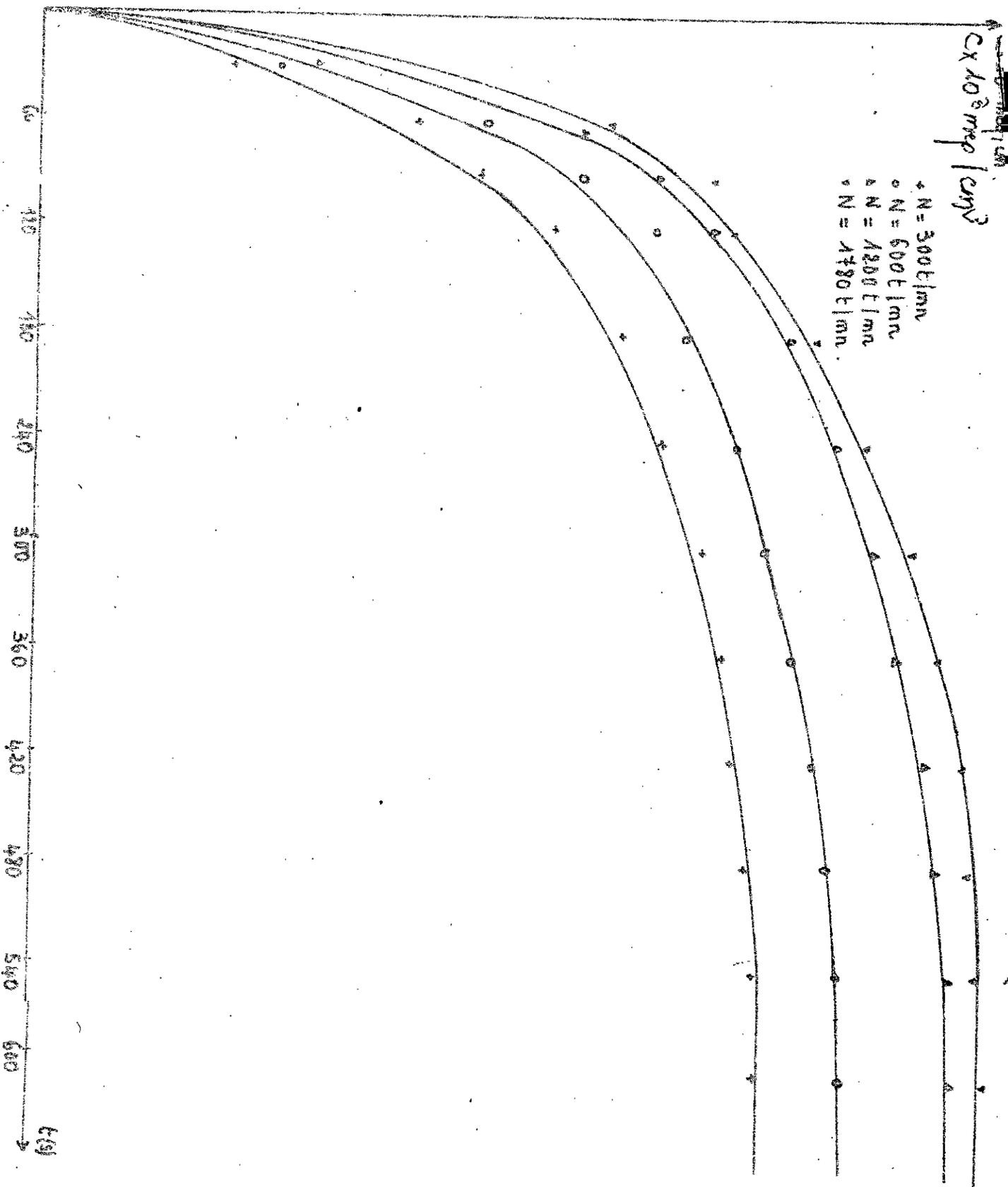
Tableau n° 23 : Variation de la concentration de sodium en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation à différentes températures :
 $d_p = 0,0121 \text{ cm}$.

T °C	N (t/mn)	t (s)	0	30	40	60	120	180	300	360	480	720
30	300	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,07	0,13	0,19	0,35	0,40	0,47	0,51	0,54	0,55
	600	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,09	0,18	0,27	0,40	0,48	0,55	0,59	0,62	0,63
	1200	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,12	0,24	0,36	0,56	0,63	0,70	0,72	0,73	0,73
	1780	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,13	0,26	0,38	0,60	0,65	0,73	0,75	0,77	0,77
40	300	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,09	0,18	0,27	0,48	0,52	0,58	0,60	0,63	0,63
	600	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,11	0,22	0,33	0,53	0,56	0,65	0,66	0,70	0,71
	1200	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,14	0,28	0,41	0,67	0,70	0,77	0,79	0,81	0,81
	1780	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,15	0,30	0,45	0,75	0,78	0,82	0,84	0,85	0,85
50	300	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,12	0,25	0,36	0,49	0,55	0,63	0,65	0,68	0,69
	600	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,14	0,28	0,42	0,58	0,61	0,69	0,72	0,75	0,77
	1200	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,17	0,34	0,51	0,63	0,71	0,79	0,82	0,85	0,87
	1780	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,18	0,35	0,54	0,65	0,73	0,83	0,85	0,89	0,90
60	300	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,15	0,31	0,45	0,55	0,59	0,66	0,68	0,72	0,74
	600	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,17	0,35	0,52	0,65	0,70	0,76	0,79	0,82	0,82
	1200	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,19	0,38	0,57	0,70	0,76	0,84	0,86	0,90	0,92
	1780	$C \times 10^3$ meq/cm ³	0	0,23	0,44	0,66	0,80	0,83	0,89	0,91	0,94	0,95

Graphique n° 59 : variation de la concentration en sodium en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitations: $\Delta T = 40^\circ\text{C}$ et $d_p = 0,0124\text{cm}$.



Graphe n° 34 : Variation de la concentration en sodium
 en fonction du temps pour différentes
 vitesses d'agitations à $T = 50^{\circ}\text{C}$ pour
 $d_p = 0,0124 \text{ cm}$.



Graphique n°32: Variation de la concentration en sodium en fonction du temps, pour différentes vitesses d'agitations:
 a) $T = 60^{\circ}\text{C}$ pour $d_p = 0,0121\text{ cm}$.

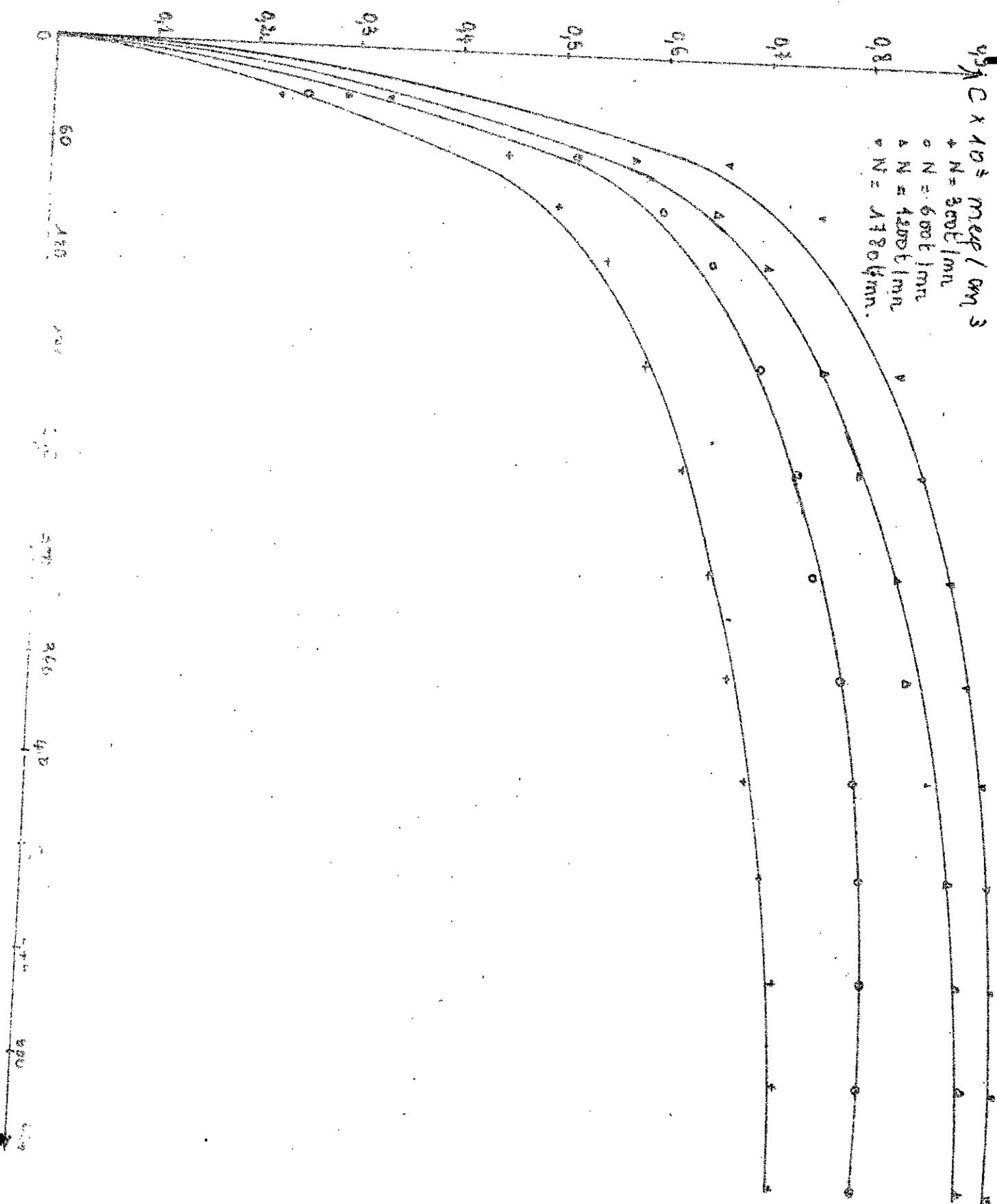
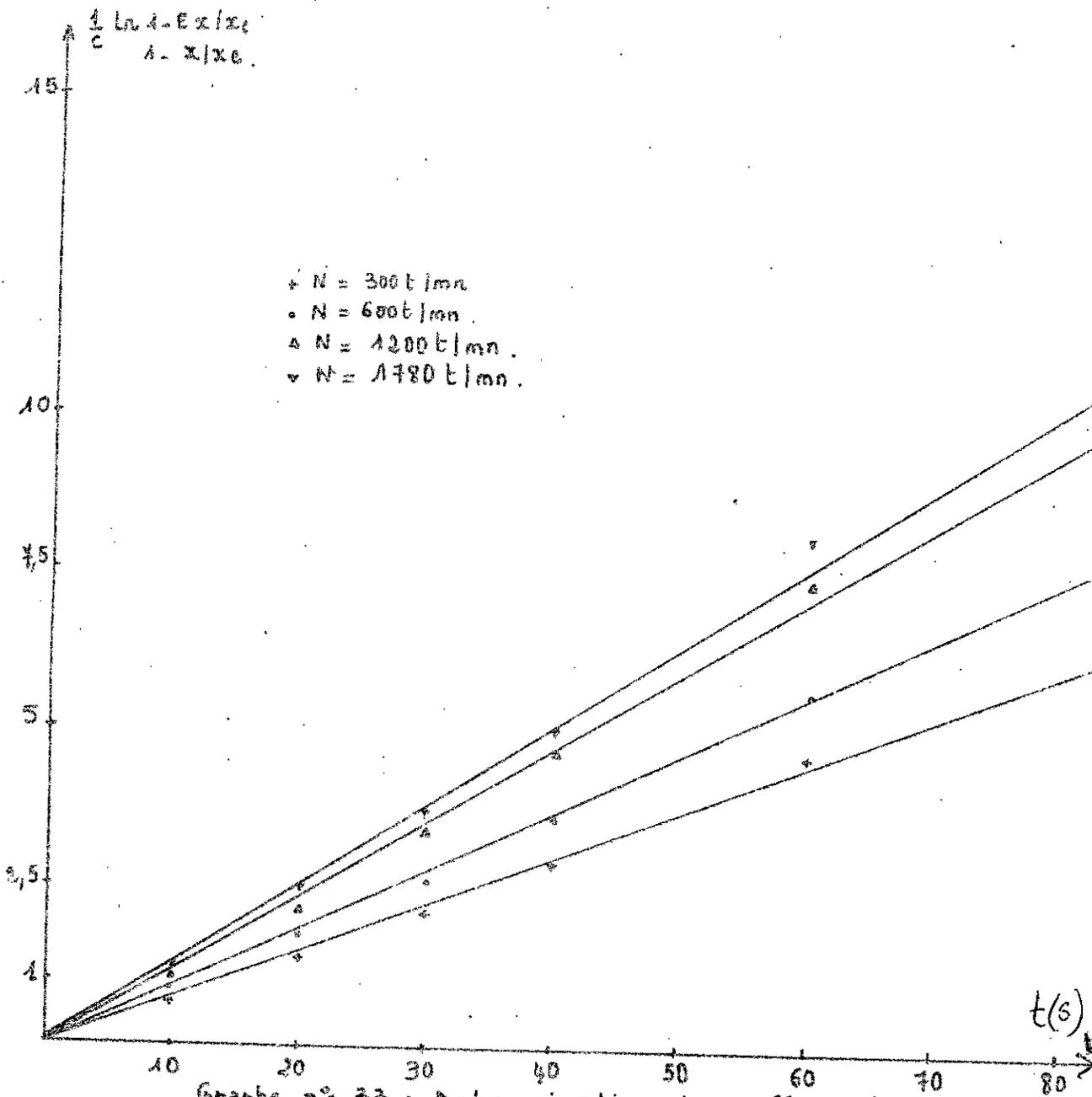


Tableau n° 24: Détermination des coefficients de transfert de matière avec échange d'ions à différentes températures pour différentes vitesses d'agitations
 $d_p = 0,0121 \text{ cm}$.

T °C	N (t/min)	$\frac{1}{c}$	0	10	20	30	40	60	90	k (cm ³ /msq.g.s)
30	300	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	0,52	1,04	1,48	2,13	3,12	4,96	0,013
	600	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	0,68	1,38	2,12	2,85	4,62	5,68	0,017
	1200	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	0,92	1,84	2,82	3,99	6,32	9,73	0,023
	1780	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	1,00	2,03	3,22	4,33	6,84	11,30	0,025
40	300	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	0,68	1,33	2,11	2,91	4,62	7,57	0,019
	600	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	0,87	1,74	2,60	3,61	5,67	9,01	0,023
	1200	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	1,10	2,16	3,42	4,73	7,40	12,50	0,030
	1780	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	1,14	2,40	3,61	4,98	8,19	15,73	0,032
50	300	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	0,94	1,90	2,90	4,15	6,28	7,78	0,024
	600	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	1,09	2,18	3,40	4,70	7,71	10,63	0,029
	1200	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	1,34	2,72	4,17	5,80	9,71	11,70	0,034
	1780	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	1,41	2,88	4,45	6,03	10,30	13,05	0,037
60	300	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	1,16	2,36	3,66	5,29	8,57	10,07	0,029
	600	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	1	1,30	2,65	4,05	5,95	10,02	12,66	0,035
	1200	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	1,44	3,06	4,76	6,50	11,07	19,66	0,041
	1780	$\frac{1}{c} \text{ Ln M}$	0	1,78	3,67	5,60	7,68	13,5	17,3	0,048

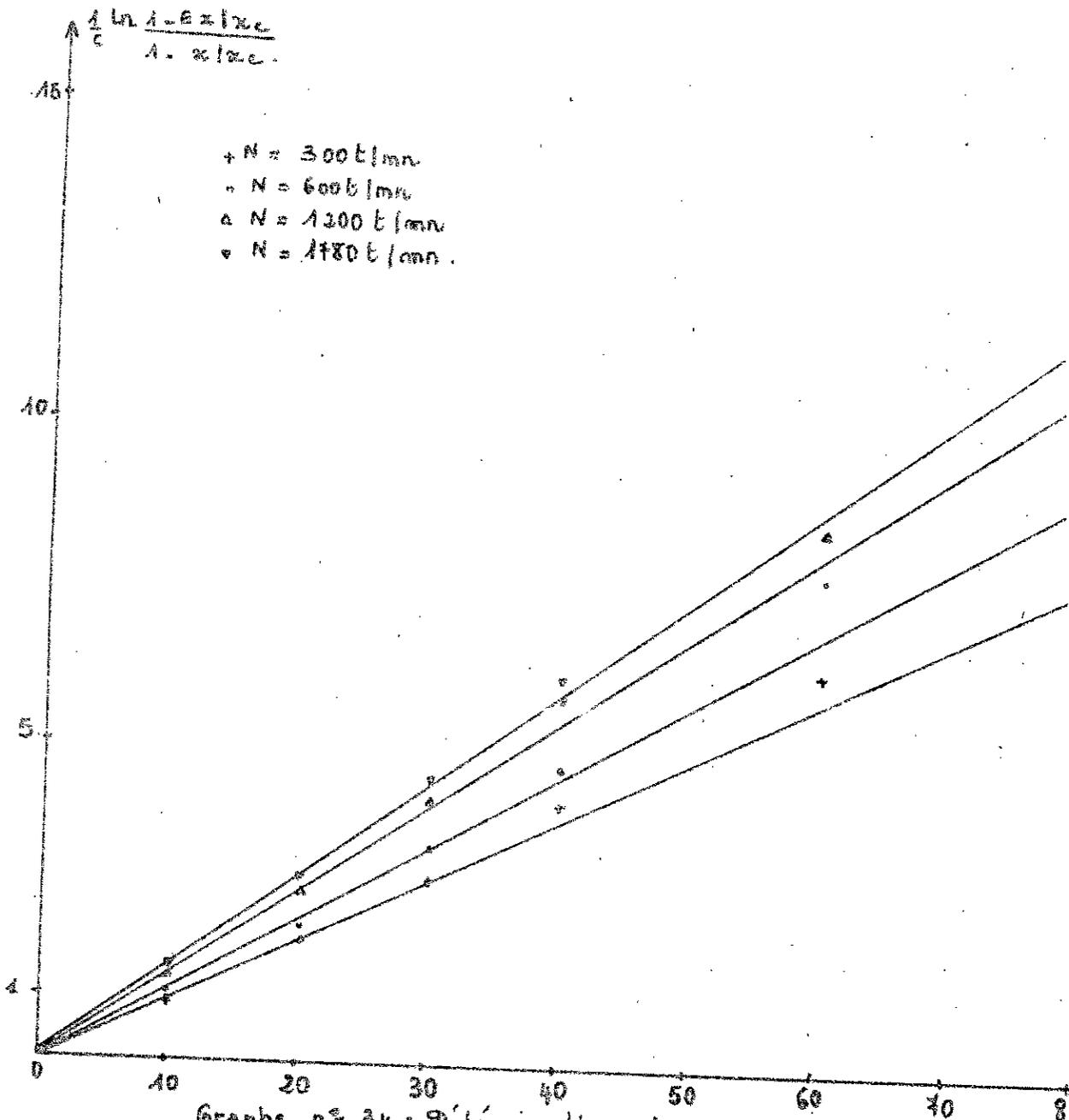
Dans ce tableau M représente l'expression: $\frac{1 - E x / x_e}{1 - x / x_e}$.



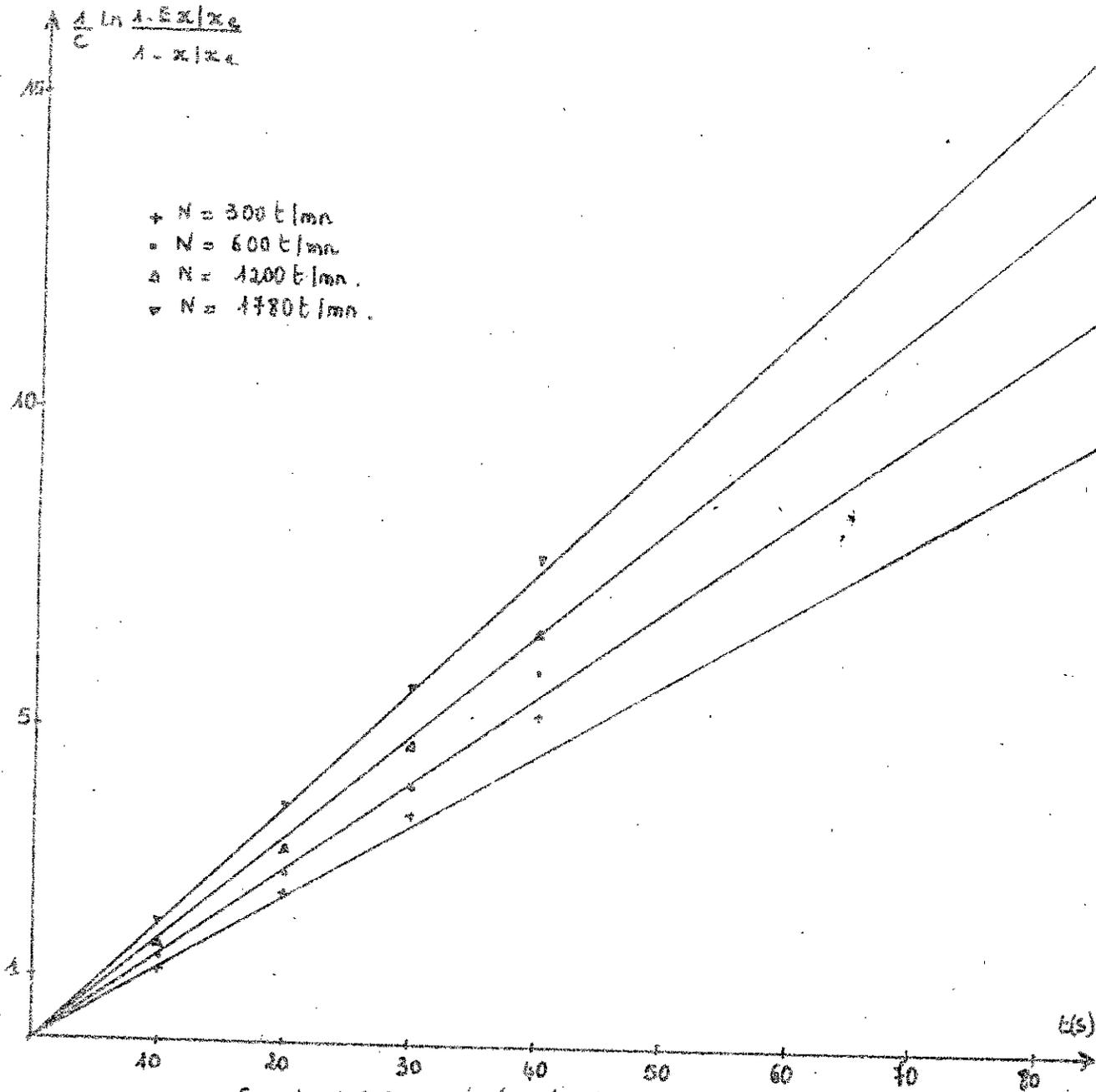
Graphe n° 33 : Détermination de coefficients de
 Transfert de matière avec échange
 d'ions pour différentes vitesses
 d'agitations.

$\alpha = T = 40^\circ\text{C}$

$d_p = 0,0121 \text{ cm}$



Graphe n° 34 : Détermination des coefficients de
 Transfert de matière avec échange
 d'ions à différentes vitesses
 d'agitations.
 à $T = 50^{\circ}\text{C}$.
 pour $d_p = 0,0121\text{ cm}$.

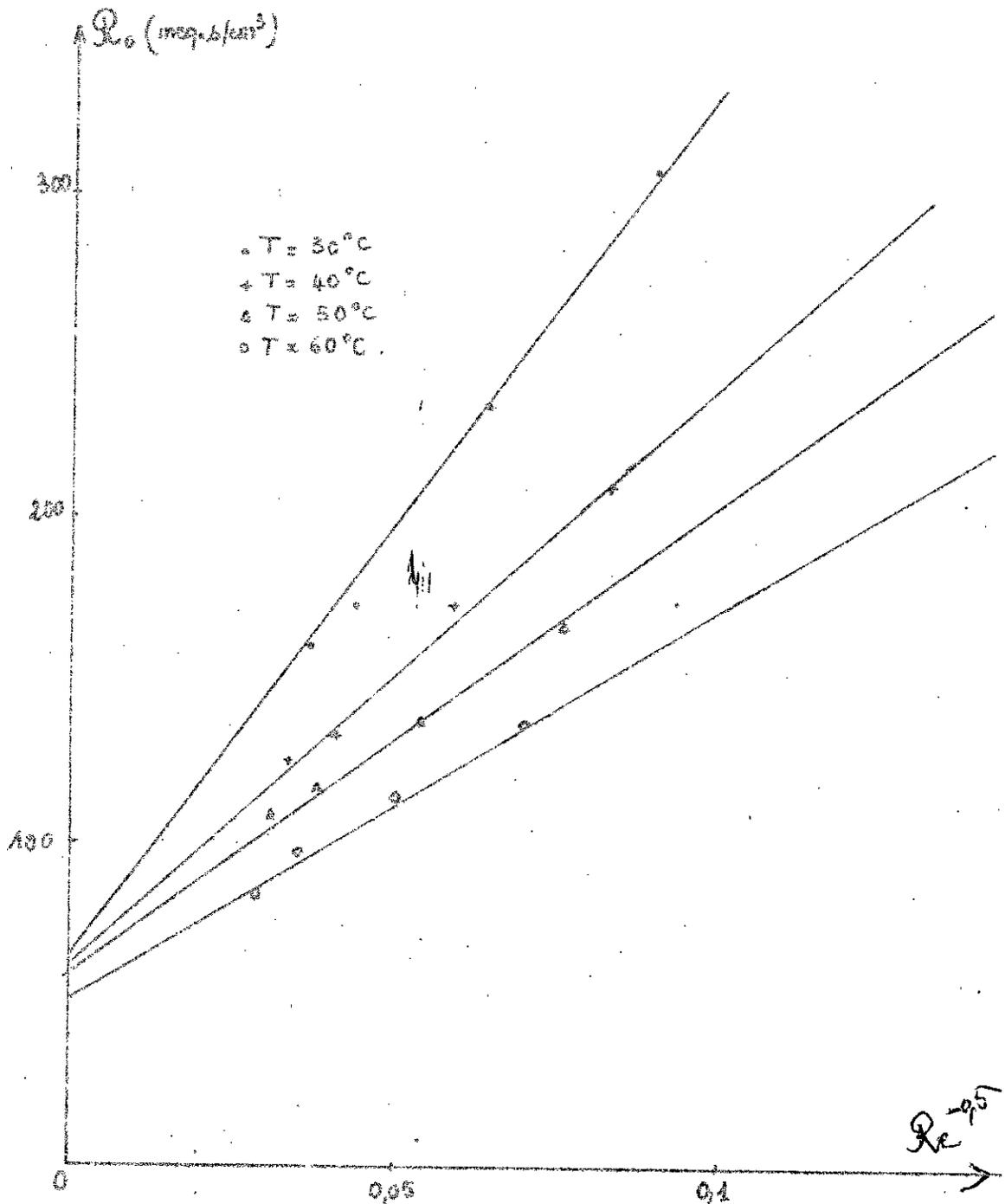


Graphe n° 35 : Détermination des coefficients de
 Transfert de matière avec échange
 d'ions à différentes vitesses
 d'agitations.
 à $T = 60^\circ\text{C}$.
 pour $d_p = 0,0121 \text{ cm}$.

Tableau n° 25 : Détermination des résistances au transfert de matière avec échange d'ions dans chacune des deux phases : Solide et Liquide à différentes températures.

$$d_p = 0,0121 \text{ cm.}$$

T °C	N (l/mn)	300	600	1200	1780	R_s (meq.s/cm ²)	A (meq.s/cm ²)
30	k (cm ² /meq.g.s)	0,015	0,017	0,023	0,025	66	2600
	R_o (meq.s/cm ²)	307,70	235,30	173,91	160,00		
	R_c	123,54	247,08	494,16	733,00		
	$R_c^{-0,5}$	0,090	0,064	0,044	0,037		
40	k (cm ² /meq.g.s)	0,019	0,023	0,030	0,032	62	1800
	R_o (meq.s/cm ²)	210,53	173,91	133,33	125,00		
	R_c	145,04	290,08	580,16	860,58		
	$R_c^{-0,5}$	0,083	0,059	0,041	0,034		
50	k (cm ² /meq.g.s)	0,024	0,029	0,034	0,037	58	1400
	R_o (meq.s/cm ²)	166,67	137,93	117,65	107,11		
	R_c	173,35	346,70	693,39	1028,55		
	$R_c^{-0,5}$	0,076	0,054	0,038	0,031		
60	k (cm ² /meq.g.s)	0,029	0,025	0,041	0,048	50	1200
	R_o (meq.s/cm ²)	137,93	114,28	97,56	83,33		
	R_c	206,96	413,92	827,84	1227,97		
	$R_c^{-0,5}$	0,070	0,050	0,035	0,029		



Graphe n° 36: Détermination des résistances à
 Transfert dans chacune des deux
 phases : solide et liquide ; à
 différentes températures pour :
 $d_f = 0,0124$ cm.

La résistance au transfert de matière avec échange d'ions dans la phase liquide dépend du diamètre des grains de résine de la vitesse d'agitation et des propriétés physiques du liquide, l'influence de ces paramètres peut être représenté sous la forme :

$$Sh = C Re^a \cdot Sc^b$$

avec: Sh

$$Sh = \frac{k_1 S}{D_A} = \frac{e S}{R_L D_A} \quad : Sh : \text{nombre de Sherwood}$$

et $Sc = \frac{h}{D_A e} \quad : Sc : \text{nombre de Schmidt}$

. Calcul de S : surface des grains de résine

Soit S_p la surface d'un grain de résine : $S_p = 4\pi \bar{r}_p^2$

le volume de ce grain est : $V_p = \frac{4}{3}\pi \bar{r}_p^3$

La surface totale des grains de résine contenus dans la masse

m est : $S = n S_p$

n' étant le nombre de grains de résine contenu dans la masse m .

$$n = \frac{\bar{V}}{V_p} = \frac{m}{\rho \cdot V_p} \implies S = n S_p = \frac{m}{\rho V_p} S_p = \frac{m}{\rho} \frac{4\pi \bar{r}_p^2}{\frac{4}{3}\pi \bar{r}_p^3}$$

$$S = \frac{3}{\rho} \frac{m}{\bar{r}_p}$$

$m = 4g ; \quad \bar{r}_p = \frac{0,0121}{2} = 0,00605 \text{ cm} ; \quad \rho = 1,30g/cm^3$

d'où : $S = 1525,75 \text{ cm}^2$

La surface étant calculée, le Sherwood est donné dans le tableau n°26 en fonction du Reynolds pour chaque vitesse d'agitation à chaque température.

On trace alors pour chaque température $\ln Sh$ en fonction de $\ln Re$. (graphe n°37). On trouve une pente pour chaque température; ces pentes sont déterminées par la méthode des moindres carrés, ce sont :

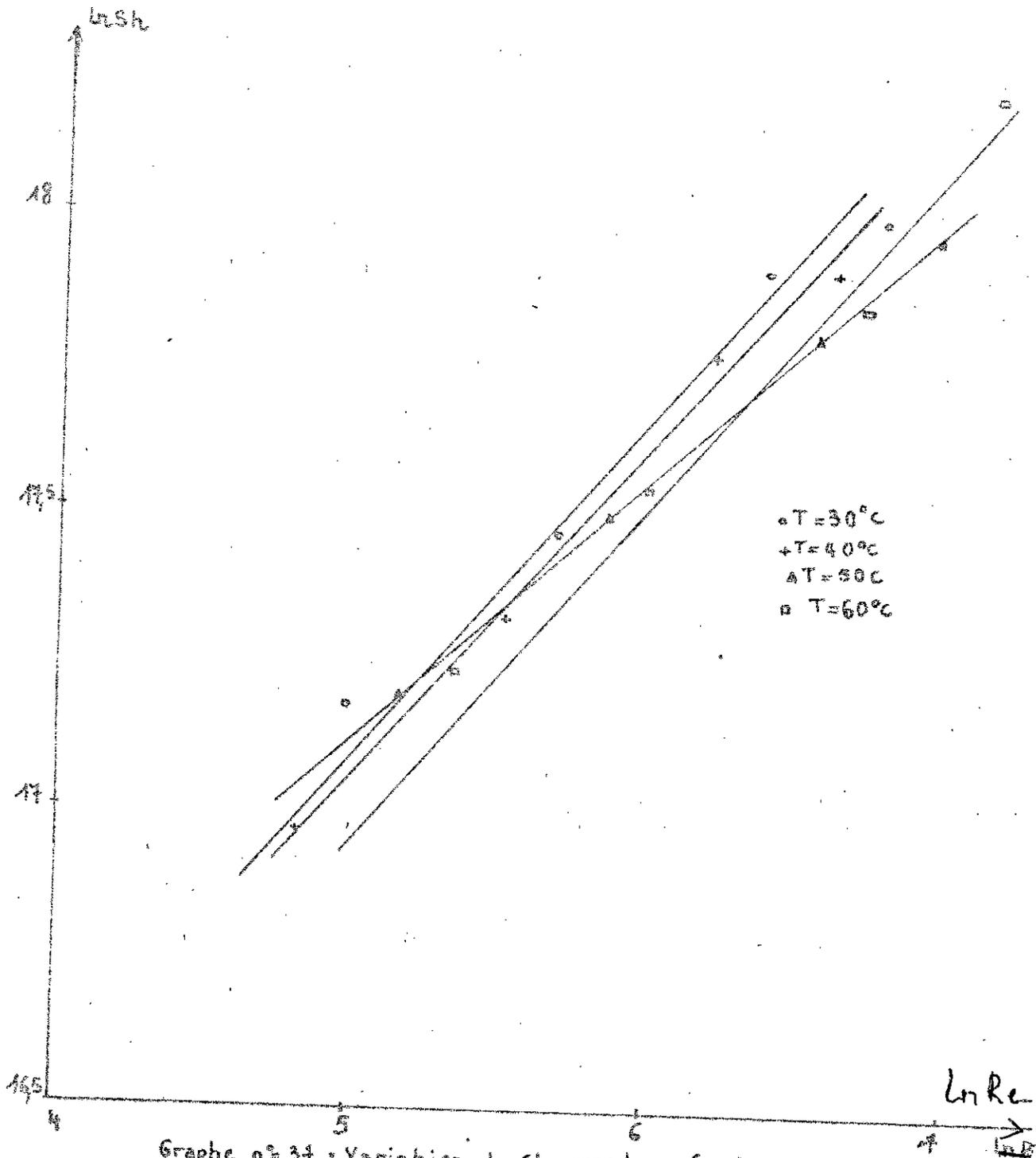
- $T = 30^\circ c \implies a = 0,55$
- $T = 40^\circ c \implies a = 0,51$
- $T = 50^\circ c \implies a = 0,44$
- $T = 60^\circ c \implies a = 0,52$

Tableau n° 26 : Variation du sherwood en fonction du Reynolds à différentes températures.

N(Alm)	300		600		1200		1780	
	Re	Shx10 ⁻⁷	Re	Shx10 ⁻⁷	Re	Shx10 ⁻⁷	Re	Shx10 ⁻⁷
30	123,54	16,97	247,08	17,33	494,16	17,78	733,00	17,92
40	145,04	17,18	290,08	17,47	580,16	17,92	860,58	18,04
50	173,35	17,19	346,70	17,50	693,40	17,80	1028,50	17,97
60	206,96	17,24	413,90	17,55	827,84	17,86	1227,97	18,21

Tableau n° 27 : Variation du nombre de schmidt en fonction d

T°C	30	40	50	60
Sc	8985,03	5806,36	3572,21	2543,24
LnSc	9,10	8,66	8,18	7,84
lnSc	14,58	14,33	14,52	14,39



Graphe n° 37 : Variation du Sherwood en fonction du Reynolds
 à différentes températures.

On prend la moyenne arithmétique de ces pentes comme valeur de a :

$$a = \frac{0,55 + 0,51 + 0,44 + 0,52}{4} = 0,505 \approx 0,51$$

$$a = 0,51 \text{ alors } Sh = C Re^{0,5}$$

avec C fonction de Schmidt.

Ln C étant les ordonnées à l'origine des droites $\ln Sh = f(\ln Re)$, on donne dans le tableau n° 27 Ln C en fonction de $\ln Sc$ à chaque température ; le graphe n°38 illustre cette représentation.

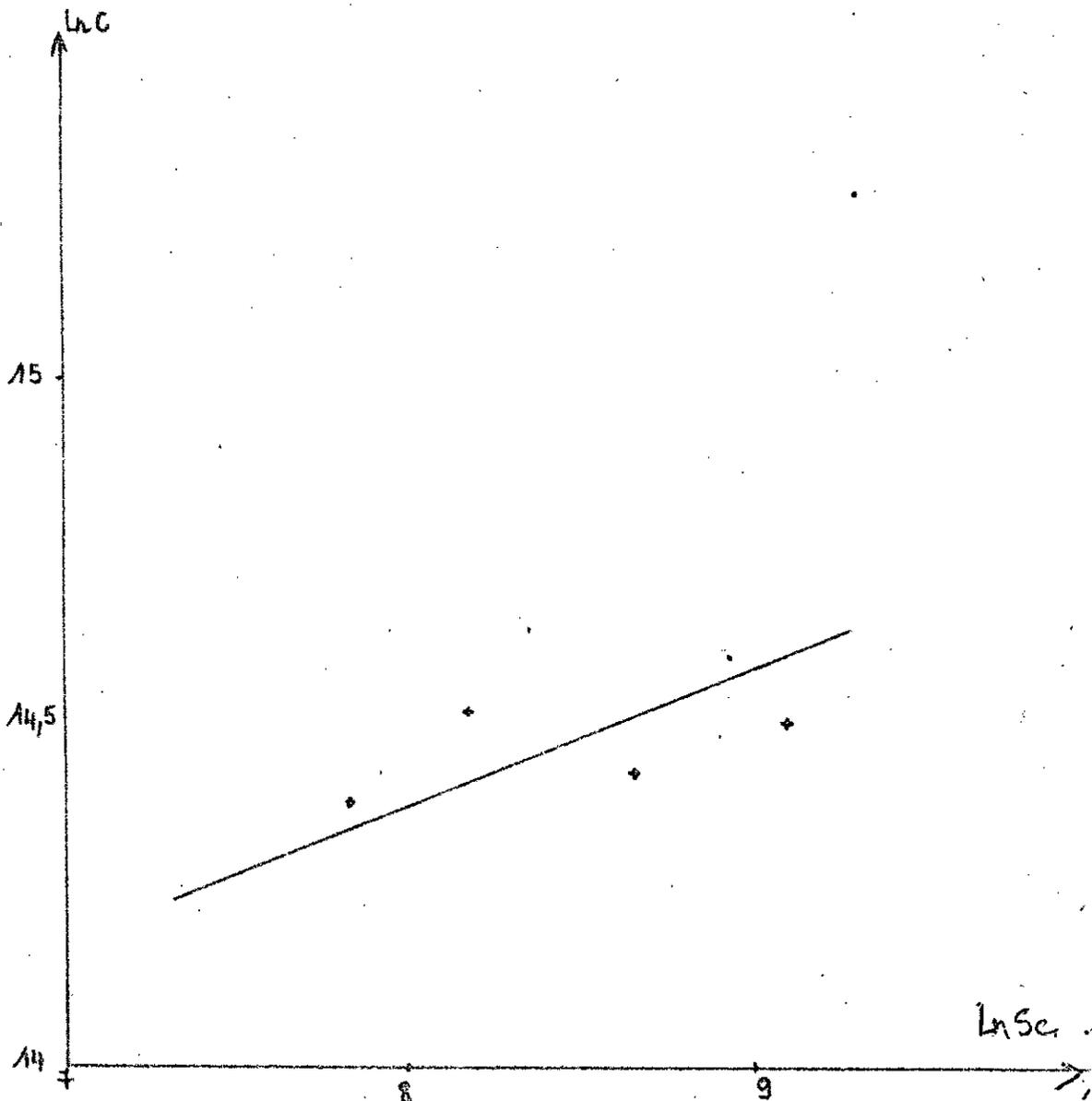
On obtient une droite de pente b (déterminée par la méthode des moindres carrés) , on a

$$b = 0,28 \text{ et l'ordonnée à l'origine } 1,6 \times 10^5$$
$$\text{donc } C = 1,6 \times 10^5 Sc^{0,28}$$

On a alors la relation :

$$Sh = 1,6 \times 10^5 Re^{0,51} Sc^{0,28}$$

qui donne la résistance dans la phase liquide en fonction du nombre de Reynolds et de Schmidt par l'intermédiaire du nombre de Sherwood.



Graph n° 38 : Variation de C en fonction du nombre de Schmidt.

CONCLUSION

Pour étudier le phénomène de transfert de matière avec échange d'ions, on a cherché à déterminer un coefficient pour le caractériser. C'est le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions.

On a considéré pour le calculer le modèle de GILLILAND et BADDOUR (6). On a constaté que :

- le coefficient de transfert de matière exprimé par unité de masse est constant.
- Le modèle de GILLILAND et BADDOUR n'est valable que pour des faibles concentrations initiales en acide chlorhydrique (il est valable pour des concentrations inférieures ou égales à 0,06 moles / litres).

Par ailleurs, l'influence de la vitesse d'agitation sur ce coefficient nous a permis de distinguer deux cas :

- pour les grains de gros diamètres, la vitesse d'agitation n'a aucune influence sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions et donc la **résistance** globale est localisée dans le solide :

$$R_o = R_s \text{ pour } d_p \text{ compris entre } 0,0856 \text{ cm et } 0,0285 \text{ cm.}$$

- pour les grains de faibles diamètres la vitesse d'agitation influence sur le coefficient de transfert de matière, la résistance globale est exprimée par la relation suivante :

$$R_o = R_s + R_l \text{ pour } d_p \text{ compris entre } 0,0190 \text{ cm et } 0,0078 \text{ cm}$$

- . La résistance au transfert de matière avec échange d'ions dans le solide est exprimée en fonction de la température et du diamètre, on a ainsi déterminé :

$$R_s = 0,0132 e^{9528/RT} \cdot d_p^{1,57}$$

Elle augmente avec les diamètres croissants et diminue avec l'élévation de la température.

La résistance au transfert de matière dans le film liquide entourant le grain de résine peut être exprimée par le nombre de Sherwood :

$$Sh = C \cdot Re^{0,51} \cdot Sc^{0,28}$$

0% où C est fonction du diamètre,

Re est compris entre 120 et 1230

Sc est compris entre 2500 et 9000

Pour les grains de résine de diamètre $d_p = 0,0121$ cm, on a ainsi déterminé :

$$Sh = 1,6 \cdot 10^5 \cdot Re^{0,50} \cdot Sc^{0,28}.$$

B I B L I O G R A P H I E

- =====
- (1). : HELFERICH. F.J. : Ioneraust - ausher : Verlag. Chemie (1959).
 - (2). : BARRER P.M : Diffusion in and through. the macmillan Company
New-York (1941). p. 29.
 - (3). : BOYD - G.E.ADAMSON - AW . MYERS . LRS . Jb. J. Am. Chem. Soc. 69.2836
-1947 -
 - (4). : Ion Exchange technology (1956). NACHOD - SHUBERT
 - (5). : DUNCAN, J.F LISIER BA Chem Soc (1949), P.3285.
 - (6). : CILLILAND and BADDOUR : Ind. Eng. Chem. 45 . 148 (1952).
 - (7). : ENGEL HOUGEN , AICHE Journal 9,724 (1963)
 - (8). : Thèse de magister de Madame DERRICHE : Etude de transfert de matière
avec réaction chimique en présence de Catalyseur (1981).
 - (9). : B.TREMILLON : Les séparations par les résines échangeuses d'ions (1965)
 - (10). : TREYBAL : Mass-transfer opérations . Mc GRAW - HILL
 - (11). : S.ZEBOUDJ : Transfert de matière avec échange d'ions : 1983
 - (12). : PERRY: Chemical - Handbook.
 - (13). : DANOVSKI
 - (14). : MARINSKY : Ion exchange (1966)
 - (15). : TAKEHIKO URUSAWA J.M. SMITH AICHE Journal (1974)
 - (16). : S.BONS. LON. C. LAGUERIE and J.P. COUDERC : Mass-transfer suspended
solids to a liquid in agitated vessels (1977).

