

23/89

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

150

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE (USTHB)

I N S T I T U T D E C H I M I E I N D U S T R I E L L E

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT
Option : GENIE CHIMIQUE

T H E M E

TRANSFERT DE MATIERE AVEC ECHANGE D'IONS

étudié par :
Mademoiselle Farida FERNANE

Proposé et dirigé par :
Madame Maria AMANOWICZ

Présenté le 28 juin 1989 devant le

Jury composé de :

Mr. Salah	BELAADI	Maître de Conférence	Président du jury
M ^{elle} . Nacira	BENANI	Maître assistante	Examinatrice
Mr. Djamel	TOUIL	Maître assistant	Examineur
Mme. Maria	AMANOWICZ	Maître de Conférence	Rapporteur

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENNE (USTHB)

I N S T I T U T D E C H I M I E I N D U S T R I E L L E

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION
D U D I P L O M E D ' I N G E N I E U R D ' E T A T
Option : GENIE CHIMIQUE

T H E M E

TRANSFERT DE MATIERE AVEC ECHANGE D'IONS

étudié par :

Mademoiselle Farida FERNANE

Proposé et dirigé par :

Madame Maria AMANOWICZ

Présenté le 28 juin 1989 devant le

Jury composé de :

Mr. Salah	BELAADI	Maître de Conférence	Président du jury
M ^{lle} . Nacira	BENANI	Maître assistante	Examinatrice
Mr. Djamel	TOUIL	Maître assistant	Examineur
Mme. Maria	AMANOWICZ	Maître de Conférence	Rapporteur



Dédicaces :

À tous les gens de principes
nobles.

Je dédie ce mémoire ... !!

Faïde
7

Remerciements

Je tiens à remercier, au premier lieu, le personnel des labos. de l'institut de chimie surtout ceux du labo: "polymères en solution" pour leur aide matériel et leur gentillesse.

En second lieu, je remercie tous les gens, de notre institut: Enseignants, travailleurs et étudiants et plus précisément je cite:

M^r Salah Belaadi pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon Jury.

M^{rs} Maria Ammanovicz pour sa gentillesse, ses conseils et son sérieux.

M^{lle} Naïra Bennani pour sa gentillesse aussi et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

M^r Djamel Touil pour tous ses conseils durant notre cursus dans cet institut: Institut de chimie industrielle.

Enfin je remercie tous ceux, qui de près ou de loin, m'ont aidé à réaliser ce travail.



- Sommaire -

	<u>Page</u>
- Nomenclature	
- Introduction	
I - <u>Généralités sur les échangeurs d'ions</u> - - - - -	- 1 -
1. Définition.	
2. Classification des échangeurs d'ions	
2.1. Classification chimique	
2.1.1. Echangeurs cationiques - - - - -	- 2 -
2.1.2. Echangeurs anioniques	
2.1.3. Echangeurs amphoterés	
2.2. Classification par nature	
2.2.1. Les échangeurs minéraux - - - - -	- 3 -
2.2.1.1. Echangeurs minéraux naturels	
2.2.1.2. Echangeurs minéraux synthétiques	
2.2.1.3. Zéolites moléculaires	
2.2.2. Les échangeurs organiques	
Synthèse des résines échangeuses d'ions - - - - -	- 4 -
3. Propriétés des résines échangeuses d'ions - - - - -	- 5 -
3.1. Eaux de réticulation et porosité du squelette	
3.1.1. Nécessité de la réticulation.	
3.1.2. Réticulation et affinité - - - - -	- 6 -
3.2. Capacité d'échange	
3.2.1. Capacité totale.	
3.2.2. Capacité utile.	

3.3. Stabilité et longévité	
3.3.1. Stabilité chimique du squelette	
3.3.2. Stabilité des groupes actifs	7-
3.3.3. Stabilité mécanique	
3.3.4. Stabilité osmotique	
3.3.5. Résistance et séchage	8-
3.4. Masse volumique	9-
3.5. Granulométrie	
3.6. Retention d'humidité	10-

II. Équilibre d'échange d'ions

1. Isotherme d'échange	12-
2. de coefficient de partage	13-
3. de coefficient de sélectivité	
4. de coefficient d'équilibre	
5. Constante d'équilibre	

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

1. Diffusion dans le grain de résine	16-
2. Diffusion dans la couche limite	17-
3. Coefficient d'interdiffusion	21-
4. Détermination du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions	23-
5. Détermination des résistances au transfert de matière avec échange d'ions dans les deux phases	25-
- Conclusion	27-

Partie expérimentale

Page

Introduction

I. Description de l'appareillage et essais préliminaires - - - - 28 -

1. Appareillage :

1.1. Réacteur et ses accessoires

1.2. Spectrophotomètre

2. Essais préliminaires - - - - - 29 -

2.1. Activation des résines

2.2. Détermination de la capacité d'échange de la
résine - - - - - 30 -

II. Détermination des propriétés physiques de la résine - - - - 31 -

1. Diamètre des grains de résine

2. Détermination de la masse volumique de la résine par
pycnomètre

III. Etude expérimentale - - - - - 32 -

1. Première partie : Etude de l'échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$

1.1. Mode opératoire

1.2. Résultats expérimentaux - Calculs et interprétations - - - 33 -

1.2.1. Influence de la concentration initiale de la
solution d'acide chlorhydrique sur le coefficient k - - - 34 -

1.2.2. Influence de la température sur k - - - - - 35 -

1.2.3. Influence du diamètre des grains de résine
sur k - - - - - 36 -

1.2.4. Influence de la vitesse d'agitation - - - - - 37 -

1.2.5. Influence de la diffusion interne - - - - - 38 -

1.2.6. Détermination de l'équation $R_s = f(d_p, T, \bar{J}_{\text{Na}^+})$ - - 39 -

2. Deuxième partie : Etude de l'échange $\bar{K}^+ \rightarrow H^+$	Page - 42 -
2.1. Mode opératoire .	
2.2. Résultats expérimentaux - Calculs et interprétations .	
2.2.1. Influence de la concentration initiale d'acide chlorhydrique sur le coefficient k	
2.2.2. Influence de la température sur le coefficient k	
2.2.3. Influence du diamètre des particules sur k	- 43 -
2.2.4. Influence de la diffusion interne	
2.2.5. Détermination de l'équation $R_s = f(d_p, T, \bar{D}_{K^+})$	- 44 -
3. Comparaison entre l'échange $\bar{Na}^+ \rightarrow H^+$ et $\bar{K}^+ \rightarrow H^+$	- 44 -
Conclusion	- 47 -
Annexe : Estimation des erreurs expérimentales	- 49 -
Référence Bibliographique.	

Nomenclature.

- \bar{C}_x : Concentration de l'ion X (A ou B) dans la résine ---- [meq/cm^3]
- C_x : Concentration de l'ion X (A ou B) dans la solution - - - - - [meq/cm^3]
- D_x : Coefficient de diffusion de l'ion X (A ou B) dans la solution -- [cm^2/s]
- \bar{D}_x : Coefficient de diffusion de l'ion X (A ou B) dans la résine -- [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{C} : Concentration totale des ions A et B dans la résine --- - - - [meq/cm^3]
- C : Concentration totale des ions A et B dans la solution --- [meq/cm^3]
- d_p : Diamètre des grains de résine - - - - - [cm]
- r_p : Rayon des grains de résine - - - - - [cm]
- ρ : Masse volumique de la résine - - - - - [g/cm^3]
- ρ_{eau} : Masse volumique de l'eau - - - - - [g/cm^3]
- N : Vitesse d'agitation - - - - - [t/mn]
- α_x : Coefficient de partage de l'ion X (A ou B)
- α_x^y : Coefficient de sélectivité (X et Y respectivement A ou B).
- T_B^A : Coefficient d'équilibre.
- K_B^A : Constante d'équilibre.
- U : Taux d'avancement de l'équilibre.
- k : Coefficient global de transfert de matière avec échange d'ions --- [$\frac{\text{cm}^3}{\text{meq} \cdot \text{s}}$]
- k_L : Coefficient de transfert de matière avec échange d'ions dans la phase liquide (couche limite) - - - - - [$\frac{\text{cm}^3}{\text{meq} \cdot \text{s}}$]
- k_s : Coefficient de transfert de matière avec échange d'ions dans la phase solide (grain de résine) - - - - - [$\frac{\text{cm}^3}{\text{meq} \cdot \text{s}}$]

- R_L : Résistance dans la phase liquide ----- $[\frac{\text{meq} \cdot \text{s}}{\text{cm}^3}]$
 R_S : Résistance dans la phase solide ----- $[\frac{\text{meq} \cdot \text{s}}{\text{cm}^3}]$
 R_0 : Résistance globale, au transfert de matière avec échange
 d'ions ----- $[\frac{\text{meq} \cdot \text{s}}{\text{cm}^3}]$
 b' : Capacité d'échange massique de la résine ----- $[\frac{\text{meq}}{\text{g}}]$
 t : temps ----- $[\text{s}]$
 T : Température ----- $[\text{°C} - \text{°K}]$
 R : Constante des gaz parfaits ----- $[\text{cal}/\text{mol} \cdot \text{°K}]$
 m : Masse des grains de résine ----- $[\text{g}]$
 V : Volume de solution ----- $[\text{cm}^3]$
 ϕ : flux de matière ----- $[\text{meq}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}]$

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Partie Theorique



Introduction

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide et sont remplacés par d'autres de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés.

Le phénomène d'échange d'ions fut observé pour la première fois en Grande-Bretagne par THOMSON, en 1845, et en 1850, WAY détermina les grandes lois qui le gouvernent.

Actuellement, la technique d'échange d'ions (utilisant notamment les résines échangeuses d'ion) a 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 les solutions d'attaque de minerais (par exemple l'uranium).

Ces échangeurs permettent des séparations extrêmement difficiles qui sont pratiquement impossibles par d'autres méthodes. Ils permettent aussi de catalyser des réactions en phase gazeuse ou liquide.

I. Généralités sur les échangeurs d'ions

1. Définition:

Les échangeurs d'ions sont des solides insolubles dans la plupart des solvants organiques ou minéraux ou des liquides immiscibles, possédant des ions mobiles (cations ou anions) susceptibles d'être échangés réversiblement et stoechiométriquement avec des ions de même signe des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact.

Les échangeurs d'ions doivent leurs propriétés à la nature particulière de leur squelette lequel 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 échangeables équivalent pour équivalent avec les ions de même signe présents dans la solution baignant l'échangeur.

Les échangeurs d'ions sont généralement utilisés sous forme de grains ou de billes d'une granulométrie appropriée à l'utilisation envisagée.

2. Classification des échangeurs d'ions

On classe les échangeurs d'ions soit suivant leur fonction chimique, soit suivant la constitution de leur squelette

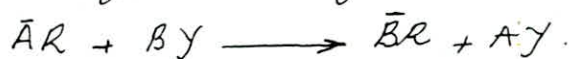
2.1 Classification chimique:

Suivant la charge de l'ion échangé, on distingue:

2.1.1 Les échangeurs cationiques

Pour lesquels les charges fixes du réseau sont négatives et la matrice est constituée par un polyanion cristallin ou macromoléculaire, les ions mobiles équivalents sont des cations.

La réaction type d'échange s'écrit :



Avec : $\left\{ \begin{array}{l} R : \text{échangeur proprement dit} \\ \bar{A} : \text{cation équilibrant initial} \\ BY : \text{sel ou électrolyte en solution de cation } B \text{ et d'anion } \gamma \end{array} \right.$

2.1.2 - Echangeurs anioniques

Les charges fixes du réseau sont 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 : $\left\{ \begin{array}{l} R' : \text{échangeur} \\ \bar{A}' : \text{Anion équilibrant initial} \\ B'\gamma' : \text{sel ou électrolyte en solution d'anion } \gamma' \text{ et de cation } B' \end{array} \right.$

2.1.3. Echangeurs amphotères

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

2.2 - Classification par nature

Suivant leur nature, minérale ou organique, on distingue :

2.2.1. Les échangeurs minéraux

Desquels, on distingue :

2.2.1.1. Echangeurs minéraux naturels

Ils sont des silico-aluminates cristallins (zéolites, argiles...). Leur système cristallin est tel qu'une des charges de l'aluminium est libre et retient des cations alcalins-terreux et alcalins échangeables. Les ions échangeables sont peu mobiles.

2.2.1.2. Echangeurs minéraux synthétiques

De même nature que les premiers mais préparés par précipitation sous forme de gel. Ils ont une structure semblable davantage à celle des résines et par conséquent des ions échangeables plus mobiles.

2.2.1.3. Tamis moléculaires

Fabriqués par cristallisation de silico-aluminates semblables aux produits naturels mais de porosité contrôlée. Ils sont surtout utilisés comme adsorbants pour la séparation dans l'industrie du pétrole.

2.2.2. Les échangeurs organiques

Desquels, on distingue :

- Les charbons sulfonés
- Les 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.

- Synthèse des résines échangeuses d'ions

Les résines sont des polyelectrolytes anioniques ou cationiques réticulés ayant la structure d'un gel et possédant ainsi un réseau tridimensionnel relativement régulier.

leur synthèse peut être effectuée soit :

- . En polymérisant des monomères ioniques
- . En introduisant des groupements fonctionnels après polymérisation des monomères non ioniques.
- . 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 : $(-SO_3)^-$; $(-COO)^-$; $(-PO_3)^{2-}$.
- . Pour les résines anioniques : $(-NH_3)^+$; $(>NH_2)^+$; $(>NH)^+$; $(>N^+)^+$

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

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

. Les résines anioniques résultent de l'introduction de groupes basiques sur des polystyrènes plus ou moins réticulés.

. Les résines cationiques sont généralement obtenus 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 divinyl-benzène appelée résine de type AMBEKLITE IR 720 et DOWEX 50W.X8.

On représente sur la figure n°1 la réaction type de sulfonation du polystyrène réticulé avec du divinyl-benzène.

3. Propriétés des résines échangeuses d'ions

3.1. Eaux de réticulation et porosité du squelette

3.1.1. Nécessité de la réticulation

En augmentant le taux de réticulation ou le taux de pontage, qui est le pourcentage en masse de divinyl-benzène dans le monomère, on obtient une résine de plus en plus dure donc de moins en moins élastique.

Les résines plus réticulées résistent mieux aux milieux oxydants qui ont tendance à déréticuler le polymère.

Toutefois, au delà de 10 à 12% de D.V.B, la structure devient trop rigide et compacte, l'activation devient difficile car l'excès au cœur de la bille est entravé par la densité du squelette. Par ailleurs, les tensions osmotiques dues à des forces de gonflement très élevées ne peuvent plus être absorbées par l'élasticité du squelette et font éclater la bille.

Enfin, la vitesse d'échange est d'autant plus grande que les ions peuvent circuler à l'intérieur de la bille d'échangeur.

Une structure trop dense ralentit le mouvement des ions et diminue donc la capacité utile de la résine.

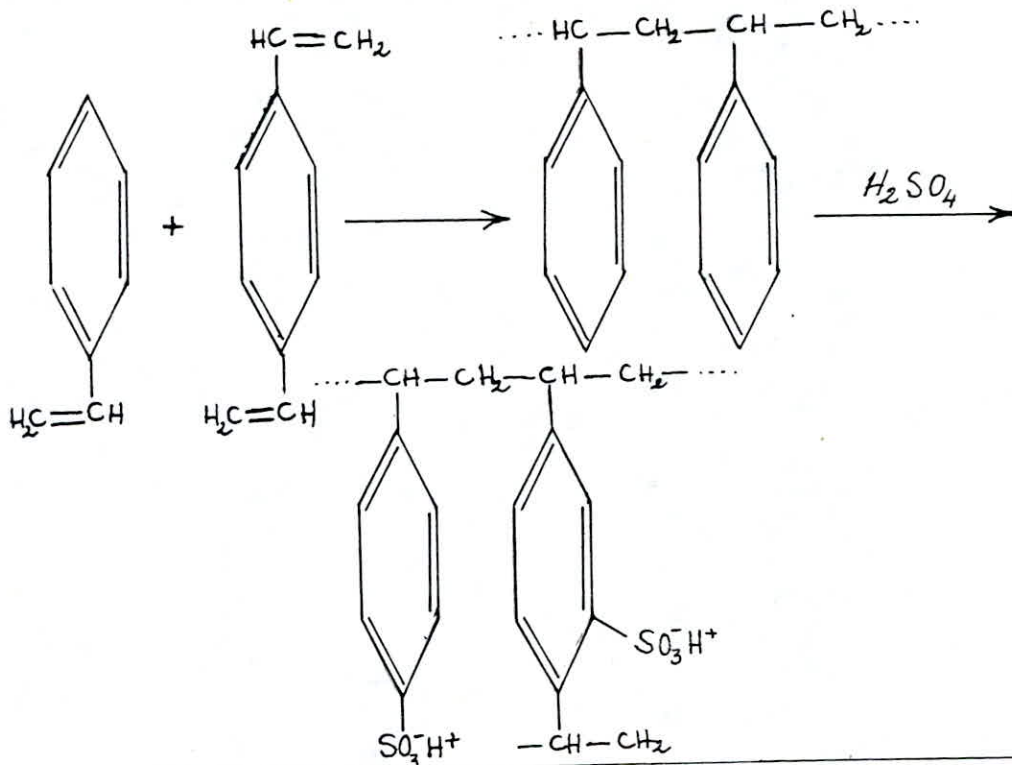
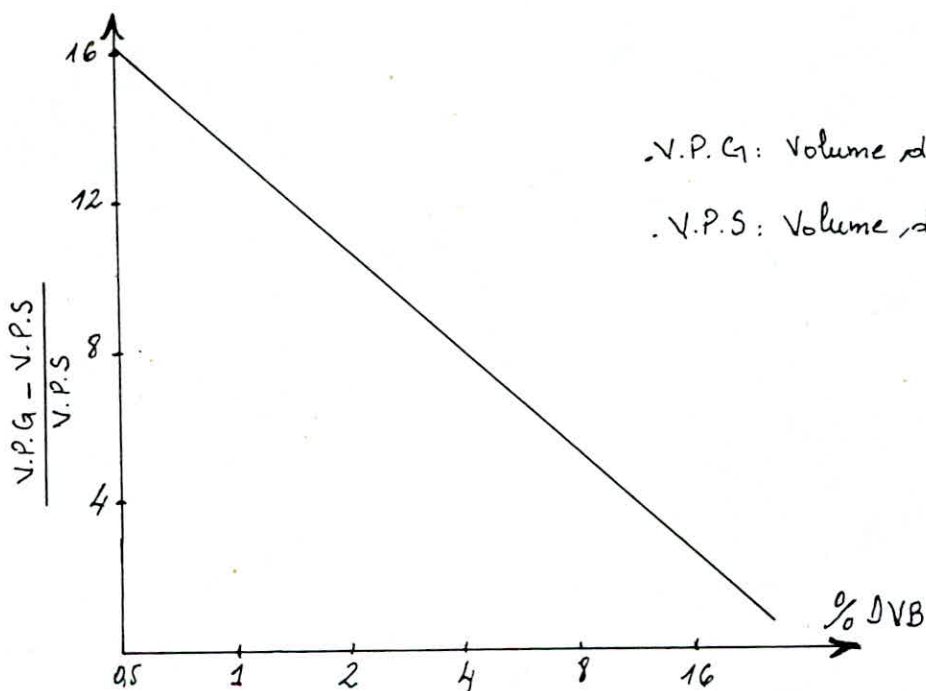


Figure n°1: Schéma type de la réaction de sulfonation du polystyrène réticulé avec du divinyl-benzène.



.V.P.G: Volume de la particule gonflée
 .V.P.S: Volume de la particule séchée

Figure n°2: Variation de l'indice de gonflement des résines en fonction du pourcentage de DVB.

3.1.2. Réticulation et affinité

Plus la mobilité des ions dans sa structure est grande plus la résine aura tendance à privilégier une espèce ionique par rapport à une autre de même charge. De ce fait, il est donc nécessaire d'augmenter la réticulation de la résine quand on veut accroître la différence d'affinité entre plusieurs ions.

3.2. Capacité d'échange

C'est la mesure indirecte du nombre de groupements fonctionnels en meq/g de résine sèche. On distingue deux types :

3.2.1. Capacité totale

Elle représente le nombre de sites actifs disponibles dans la résine. Elle est exprimée en eq/unité de masse de résine sèche (appelée capacité massique) ou en eq/unité de volume de résine humide (appelée capacité volumétrique).

3.2.2. Capacité utile

C'est la partie de la capacité totale réellement utilisée au cours de l'échange d'ions. Elle est déterminée par un grand nombre de paramètres (concentration et type d'ions à fixer, type et concentration de la solution de dosage de l'effluent, température etc ...).

3.3. Stabilité et Longévité

Les résines échangeuses d'ions doivent assurer plusieurs années de service. Leur stabilité dans le temps est primordiale.

3.3.1. Stabilité chimique du squelette

Les résines disponibles industriellement ont un taux de réticulation suffisant pour assurer leur parfaite insolubilité.

Lorsqu'une résine est neuve, elle peut retenir dans la solution traitée d'infimes quantités de bas polymères ou d'autres substances solubles. Mais ce phénomène disparaît rapidement.

En présence d'oxydants, on a intérêt à utiliser des résines très réticulées telles que les résines macroporeuses.

3.3.2. Stabilité des groupes actifs

Le groupe sulfonique dans les résines cationiques est extrêmement stable. Des résines anioniques sont sensibles à la température.

3.3.3. Stabilité mécanique

Les résines anioniques de type gel sont généralement moins résistantes que les résines cationiques et en particulier résistent aux forces de compression. En conséquence, il est important de conserver le lit de résine propre car la pression exercée par l'eau sur une couche de fins débris peut être de plusieurs dixièmes de bar.

3.3.4. Stabilité osmotique

Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque groupe actif de la résine se modifie (l'ion fixé n'a en général ni la même taille ni surtout la même couche d'hydratation que l'ion déplacé), la bille de résine peut donc gonfler ou se contracter considérablement au cours de la réaction. Les tensions que subit la résine au moment de ces

changements de volume sont appelés forces osmotiques.

Pour être utilisables industriellement, les résines doivent pouvoir résister à des centaines de cycles de saturation et de régénération. La nature et donc la force des chocs osmotiques varient selon les espèces ioniques en solution et leur concentration.

Par exemple, l'échangeur carboxylique de type gel ne sera jamais utilisé en échange H-Na car les billes se casseraient en morceaux après deux ou trois cycles. Par contre, en échange H-Ca, le gonflement est bien moindre et la résine peut effectuer des centaines de cycles sans dommage.

D'ailleurs l'indice de gonflement qui est défini comme étant le rapport entre l'excès de volume ajouté à la résine après gonflement sur le volume de la résine sèche est :

1/ D'autant plus grand que le réseau moléculaire est moins serré donc un taux de pontage faible. C'est ce qu'illustre la figure n° 2.

2/ D'autant plus important que la capacité de la résine est élevée

3/ 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 des solutions qui entourent les grains de résine. C'est ce que montre le graphique représenté par la figure 3

3.3.5. Résistance et séchage

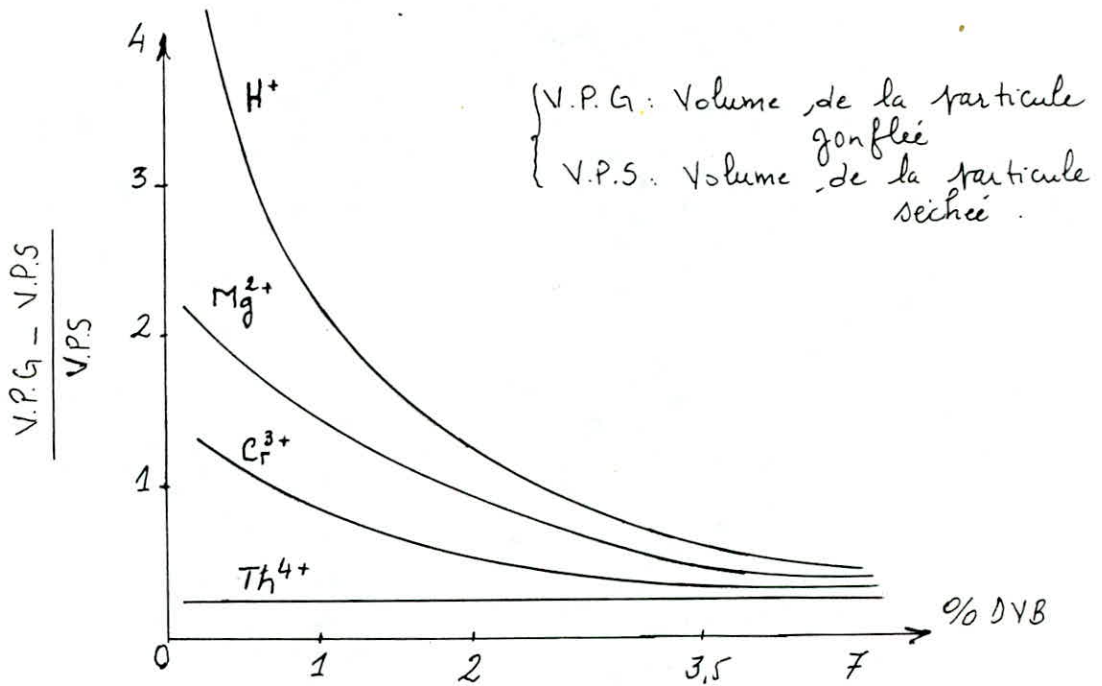


Figure n°3 : Influence de la nature du diamètre et de la charge des ions mobiles des résines sur l'indice de gonflement.

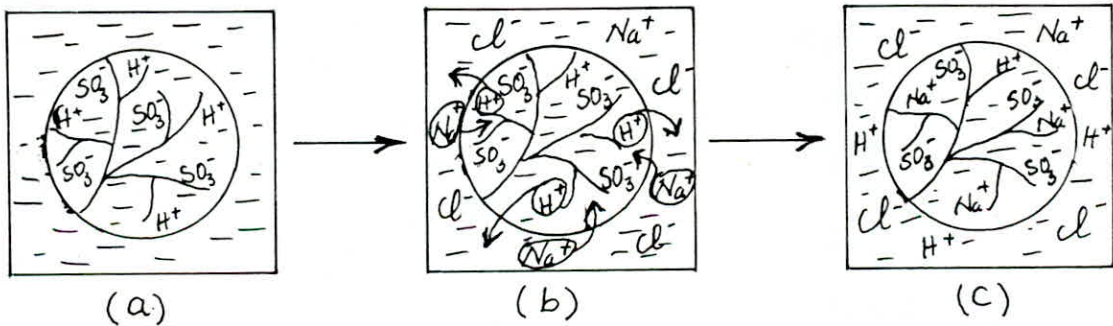


Figure n°4 : Compartement d'une résine sulfonique au contact d'une solution de NaCl.

- (a): Gonflement de la résine par l'eau.
- (b): Echange de cations.
- (c): Etat d'équilibre.

Le séchage et la réhydratation répétés conduisent à des tensions analogues à celles dues aux chocs osmotiques et à la rupture de la plupart des résines de type gel. Il y a donc lieu de conserver toujours les résines à l'état humide.

3-4. Masse Volumique

La densité des résines est une caractéristique importante car elle conditionne leur comportement hydraulique.

La densité de chaque résine s'inscrit habituellement dans les fourchettes suivantes :

- . Échangeurs de cations fortement acides : 1.18 à 1.38
- . Échangeurs de cations faiblement acides : 1.13 à 1.20
- . Échangeurs d'anions fortement basiques : 1.07 à 1.12
- . Échangeurs d'anions faiblement basiques : 1.02 à 1.10

3-5. Granulométrie :

En utilisation industrielle, la taille des particules résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines et leurs débits élevés, nécessitant ainsi de grosses particules pour limiter la perte de charge.

Les résines courantes ont des particules de 0,3 à 1,2 mm de diamètre.

Lors de la polymérisation, la nature du milieu de suspension, la concentration des monomères et la vitesse d'agitation conditionnent la taille des gouttelettes de polymère et donc, celle des billes de

résine.

En pratique, on obtient toujours un certain étallement granulométrique et non pas des billes d'une taille unique.

3.6. Rétention d'humidité ou taux d'humidité:

Une fois activées, les résines portent des ions fixes et des ions mobiles. Les ions mobiles sont toujours environnés de molécules d'eau au sein même des billes de résine.

Cette capacité de rétention d'humidité des résines est une grandeur essentielle pour la compréhension des propriétés d'une résine échangeuse d'ions; cinétique, capacité d'échange et solidité de la résine en dépendent étroitement.

On définit la rétention d'humidité h par:

$$h = \frac{\text{Masse de résine hydratée} - \text{Masse de résine séchée}}{\text{Masse de résine hydratée}}$$

La teneur en eau d'une résine est une fonction inverse du taux de réticulation à moins que l'on augmente artificiellement la porosité ou la réticulation du polymère.

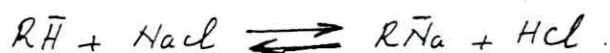
II. Équilibre d'échange d'ions:

Lorsqu'on met en contact une résine avec une solution d'électrolyte, les ions de ce dernier traversent les mailles du réseau tridimensionnel et diffusent jusqu'aux centres actifs. Par la suite, une quantité équivalente d'ions fixés initialement sur la résine passe dans la solution. Il s'établit ainsi un phénomène

réversible qui obéit en tout point - aux règles thermodynamiques d'un équilibre.

Dans la pratique, l'échange d'ions est un phénomène dynamique et son efficacité dépend du temps de contact entre la solution et la résine : Un ion organique très encombrant tel que l'ammonium quaternaire $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ n'est à moitié échangé qu'au bout d'une semaine de contact entre une résine sulfonique, alors que Na^+ l'est en une minute.

Considérons par exemple une résine sulfonée placée dans une solution de NaCl. Les ions H^+ qui étaient maintenus dans la résine peuvent alors la quitter et passer dans la solution ; des ions Na^+ portant un nombre de charge égal, viennent 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 :



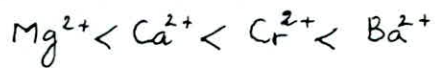
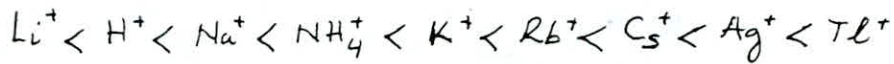
La figure n° 4 illustre le comportement d'une résine sulfonée au contact d'une solution de NaCl.

Affinités relatives d'une résine cationique pour différents cations :

Pour des solutions aqueuses à température ordinaire :

• L'affinité de la résine pour un cation augmente avec la charge de celui-ci : $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$

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



Cependant, on caractérise l'équilibre d'échange d'ions par les paramètres suivants :

1. Isotherme d'échange :

C'est une courbe donnant la fraction d'équivalent d'ions A dans la résine, notée \bar{v}_A , en fonction de la fraction d'équivalents d'ions A dans la solution, notée v_A , 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
$$\bar{v}_A = \frac{Z_A \cdot \bar{C}_A}{Z_A \cdot \bar{C}_A + Z_B \cdot \bar{C}_B} \quad \text{et} \quad v_A = \frac{Z_A \cdot C_A}{Z_A \cdot C_A + Z_B \cdot C_B} \quad (1)$$

\bar{C}_A et \bar{C}_B sont les concentrations respectives des ions A et B, dans la résine.

C_A et C_B les concentrations respectives des ions A et B dans la solution.

Z_A et Z_B les charges des ions respectifs A et B

Si $Z_A = Z_B$, on aura $\bar{v}_A = \frac{\bar{C}_A}{\bar{C}}$ et $v_A = \frac{C_A}{C}$

2. Le coefficient de partage:

Il est défini comme étant le rapport entre la concentration de l'ion A dans la résine et celle de ce même ion dans la solution, on le note par α_A

$$\alpha_A = \frac{\bar{C}_A}{C_A} = \frac{\bar{V}_A \bar{C}}{V_A \cdot C} \quad (2)$$

3. Le coefficient de sélectivité:

Il indique la possibilité théorique de séparer deux ions A et B. Il est défini par:

$$\alpha_B^A = \frac{\bar{C}_A \cdot C_B}{\bar{C}_B \cdot C_A} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} = \frac{\bar{V}_A \cdot V_B}{V_A \cdot \bar{V}_B} \quad (3)$$

4. Le coefficient d'équilibre:

Il fait intervenir les charges des ions échangés

On définit le coefficient d'équilibre par:

$$T_B^A = \frac{\bar{C}_A^{(Z_B)} \cdot C_B^{(Z_A)}}{\bar{C}_B^{(Z_A)} \cdot C_A^{(Z_B)}} \quad (4)$$

Si $Z_A = Z_B$, on aboutit à une relation entre le coefficient d'équilibre et le coefficient de partage: $T_B^A = \alpha_B^A (Z_A)$ (5)

5. Constante d'équilibre:

La réaction $\bar{A}R + BY \rightleftharpoons AY + \bar{B}R$ est caractérisée par une variation d'énergie libre $\Delta G = -RT \log K_B^A$ (6)

où K_B^A : constante d'équilibre définie par:

$$K_B^A = \frac{\bar{a}_A^{(Z_B)} \cdot a_B^{(Z_A)}}{\bar{a}_B^{(Z_A)} \cdot a_A^{(Z_B)}} \quad (7)$$

avec $a_i = C_i \gamma_i$ activités.

et γ_i représente les coefficients d'activité.

Si $Z_A = Z_B$ on a une relation entre le coefficient d'équilibre et la constante d'équilibre :

$$\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \cdot T_B^A = K_B^A \cdot \frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A} \quad (8)$$

III. Mécanisme cinétique de transfert de matière avec échange d'ions :

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.

Considérons l'échange entre une résine contenant des ions mobiles A et une solution agitée BY qui la baigne.

Un ion A ne peut quitter la résine qu'en s'assurant de son remplacement par un ion B de la solution (car la résine est maintenue électriquement neutre au cours de l'échange).

Cependant, le procédé d'échange d'ions fait intervenir les étapes suivantes :

1. Diffusion de l'ion B de la solution vers la résine.
2. Diffusion de l'ion B à travers la couche limite.
3. Diffusion de l'ion B dans le grain de résine.
4. Échange de l'ion B par l'ion A, à l'intérieur du grain de résine.

- 5). Diffusion de l'ion A vers l'extérieur du grain de résine
- 6). Diffusion de l'ion A dans la couche limite.
- 7). Diffusion de l'ion A dans la solution loin du grain de résine.

Si la solution est 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 liquide entourant les grains de résine où l'agitation ne se produit pas et où les espèces A et B ne se déplacent que par diffusion. Alors dans ce cas-là, les étapes (4) et (7) du processus d'échange peuvent être négligées et le procédé d'échange est donc ramené à la diffusion des ions dans la couche limite et à l'intérieur du grain de résine.

La vitesse du procédé est déterminée par l'étape la plus lente. Le problème qui se pose maintenant est: quelle est l'étape déterminante de cette vitesse du procédé ?

. Est-ce c'est la diffusion dans la couche limite (phase liquide)

. Ou c'est la diffusion dans le grain de résine (phase solide).

La résolution de ce problème peut être faite théoriquement ou pratiquement.

- 1). Théoriquement, en utilisant la relation donnée par SUGAI, S FURUICHI [1]

$$\frac{\bar{C}_D \delta}{C_D \pi r_p} (5 + 2 \alpha_B^A) = F$$

C : concentration de la solution .

D : coefficient de diffusion dans le liquide .

\bar{D} : coefficient de diffusion dans le grain de résine .

\bar{C} : concentration de l'ion fixe dans le grain de résine .

δ : épaisseur de la couche limite .

α_s^A : coefficient de sélectivité .

. Si $F \ll 1$ ceci implique que la diffusion dans le grain de résine est l'étape déterminante du procédé d'échange d'ions .

. Si $F \gg 1$; la diffusion dans la couche limite est l'étape déterminante .

4- Expérimentalement, en utilisant la méthode appelée "test d'interruption" qui consiste à retirer les grains de résine de la solution puis les reimmerger -- un changement dans la vitesse d'échange s'établirait qu'on a diffusion dans le grain de résine. Dans le cas contraire, c'est à dire diffusion dans le film, la vitesse restera la même .

On illustre sur la figure 5 cette méthode de détermination expérimentale de la cinétique du procédé d'échange d'ion .

Dans ce qui suit, on assimilera l'échange d'ions à l'échange d'isotopes dont l'étude est plus simple et connue. Cette assimilation a été jugée possible d'après les travaux et les résultats expérimentaux déjà élaborés (HELPERICH [2])

1. Diffusion dans le grain de résine :

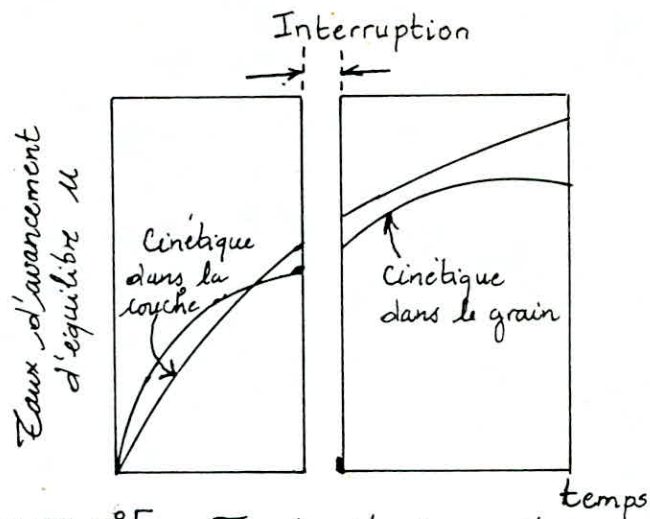


Figure n°5: Test d'interruption

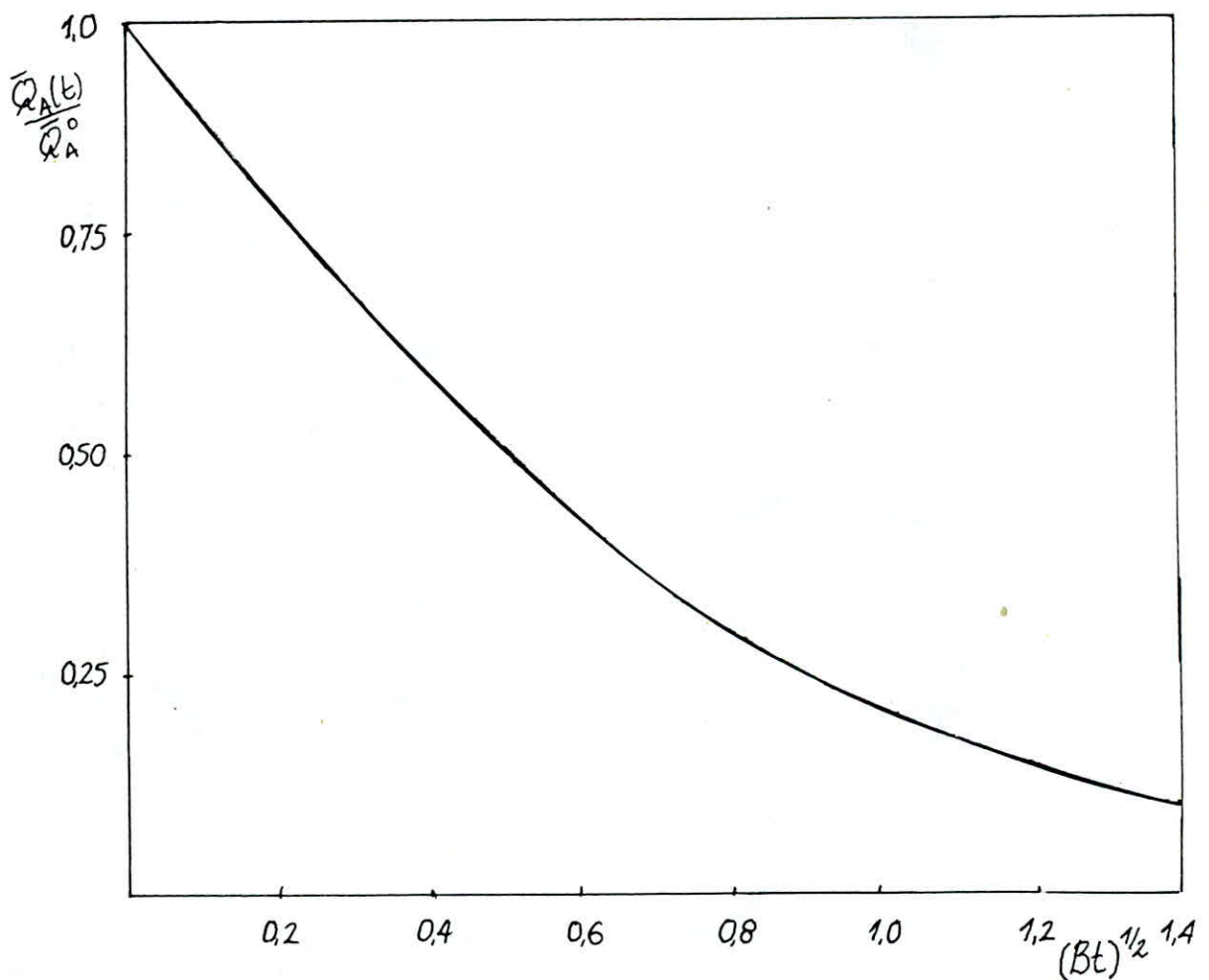


Figure n°6: Course théorique de diffusion dans une particule sphérique

Supposons qu'on part d'une solution qui ne contient pas initialement l'isotope A et que les grains de résine de rayon r_p contiennent une concentration \bar{C}_A^0 constante en isotopes A.

La seconde loi de Fick exprimant la variation de concentration d'isotope A dans le grain de résine est:

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = \bar{D}_A \left(\frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial r} \right) \quad (9)$$

Dont l'intégration conduit à la solution proposée par BARRER [3]

en appliquant les conditions aux limites suivantes:

$$1. r = r_p ; t > 0 ; \bar{C}_A(t) = 0$$

$$2. r \leq r_p ; t = 0 ; \bar{C}_A(r) = \bar{C}_A^0 = \text{constante}$$

$$3. r \geq r_p ; t = 0 ; C_A(r) = 0$$

$$\bar{Q}_A(t) = \frac{4\pi r_p^3}{3} \bar{C}_A \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\bar{D}_A n^2 \pi^2 t}{r_p^2}\right) \right] \quad (10)$$

$\bar{Q}_A(t)$ est la quantité d'ions A contenue dans la résine à l'instant t.

À l'équilibre, c'est à dire quand $t \rightarrow \infty$, l'équation (10) devient:

$$\bar{Q}_A^\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{Q}_A(t) = \frac{4\pi r_p^3 \bar{C}_A}{3} \quad (11)$$

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

On définit un autre paramètre qui est le taux d'avancement de l'équilibre $u(t)$ par:

$$u(t) = \frac{\bar{Q}_A(t)}{\bar{Q}_A^\infty} = 1 - \frac{\bar{Q}_A(t)}{\bar{Q}_A^0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\bar{D}_A n^2 \pi^2 t}{r_p^2}\right) \quad (12)$$

Soit $\frac{\bar{D}_A t}{r_p^2} = \tau_0$ le nombre de Fourier.

\bar{Q}_A^0 : représente la quantité d'ions A dans la résine à $t=0$

Pour un temps de diffusion court, un coefficient de diffusion petit (c'est à dire rayon r_p grand) et pour une faible valeur du taux d'avancement soit $u < 0,05$; l'équation (12) devient :

$$u(t) \approx \frac{6}{\pi^2} \left(\frac{\bar{D}_A t}{r_p^2} \right)^{1/2} \quad (13)$$

L'équation (13) établie par BOYD permet d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion \bar{D}_A grâce à un graphique théorique donnant $\frac{\bar{Q}_A(t)}{\bar{Q}_A^\infty}$ en fonction de $(Bt)^{1/2}$ présenté sur la figure n° 6. Pour trouver la valeur de B qui permet de déterminer celle du coefficient de diffusion \bar{D}_A , il faut déterminer expérimentalement $\frac{\bar{Q}_A(t)}{\bar{Q}_A^\infty}$ à différents temps et à partir du graphique de la figure 6 on obtient la valeur correspondante de $(Bt)^{1/2}$, et par conséquent celle de \bar{D}_A .

Pour $u > 0,8$, l'équation (12) prend la forme suivante :

$$(14) \quad u(t) \approx 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\bar{D}_A t \pi^2}{r_p^2}\right) \text{ c'est le premier terme de la série (12).}$$

Cependant, à l'aide de l'équation (12) on peut déterminer le temps de demi-échange pendant lequel la moitié d'ions A est échangée donc pour $u = 0,5$ soit :

$$t_{1/2} = 0,03 \cdot \frac{r_p^2}{\bar{D}_A} \quad (15)$$

Donc la vitesse relative d'échange, d'après l'équation (15), est proportionnelle au coefficient de diffusion \bar{D}_A et inversement proportionnelle au carré du rayon de la particule (grain de résine) r_p^2 .

La vitesse absolue d'échange est proportionnelle à la quantité d'ions A (ou équivalent) dans la résine et donc à la capacité et à la quantité de résine.

• Si les conditions opératoires sont telles que (avec présence des ions A dans la solution)

$$\bar{C} \cdot \bar{V} \ll C \cdot V \quad (16)$$

Avec $\left\{ \begin{array}{l} C : \text{concentration totale des ions A et B dans la solution.} \\ V : \text{Volume de la solution.} \\ \bar{V} : \text{Volume de la résine.} \\ \bar{C} : \text{concentration totale des ions A et B dans la résine.} \end{array} \right.$

Les conditions aux limites qui ont été supposées pour accéder à l'équation (10) ne sont plus valables et sont remplacées par :

$$r = r_p ; t = 0 ; \bar{C}_A(t) = \frac{3 \bar{V} \bar{C}}{r_p V C} \int_0^t \bar{Q}_A(t) \cdot dt \quad (17)$$

et l'équation (12) devient :

$$u(t) = \frac{\bar{Q}_A^\circ - \bar{Q}_A(t)}{\bar{Q}_A^\circ - \bar{Q}_A^\infty} = 1 - \frac{2}{3W} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-S_n^2 \cdot \epsilon)}{1 + S_n^2 / 9W(1+W)} \quad (18)$$

la solution (18) a été proposée par S. PATTERSON [4]

$$\text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} W = \frac{\bar{C} \bar{V}}{C V} \\ \bar{Q}_A^\infty = \frac{\bar{Q}_A^\circ \cdot W}{1+W} \quad \text{quantité d'ions A à l'équilibre.} \\ \epsilon = \frac{\bar{D}_A \cdot t}{r_p^2} \\ S_n : \text{racine de l'équation } S_n \operatorname{ctg} S_n = 1 + \frac{S_n^2}{3W} \end{array} \right.$$

2. Diffusion dans la couche limite :

On suppose que la solution où baigne la résine, est suffisamment agitée et est homogène sauf dans un film liquide d'épaisseur δ entourant le grain de résine.

NERNST suppose que :

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

Cette hypothèse est illustrée par la figure n° 7 qui décrit la variation linéaire dans le film.

La supposition (1) a été formulée par BOYD de la façon suivante :

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

Ainsi NERNST et BOYD développent la théorie du film en exploitant la première loi de Fick avec un coefficient de diffusion constant :

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{3D_A}{\delta \cdot r_p} (C_A - C'_A) \quad (19)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$r = r_p ; t = 0 ; C'_A = \bar{C}_A \cdot \frac{C}{\bar{C}}$$

C : concentration totale des ions A et B dans la solution.

\bar{C} : Concentration totale des ions A et B dans la résine.

A l'instant initial, la solution ne contient pas d'ions A, tandis que dans la résine on a une concentration \bar{C}_A^0 en ions A.

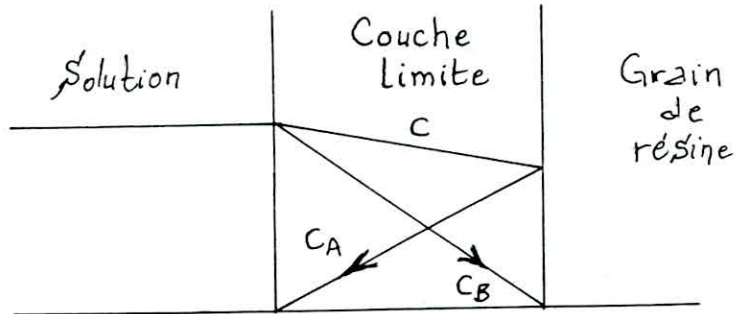


Figure n°7 Diffusion dans la couche limite d'après l'hypothèse de NERNST

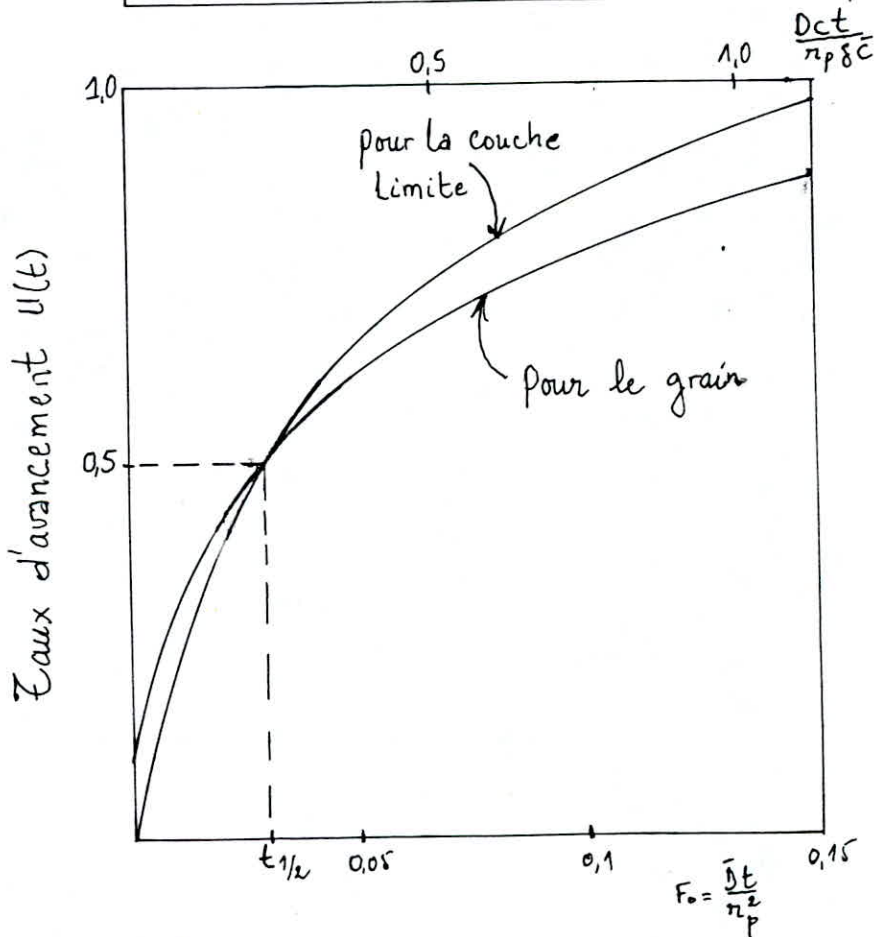


Figure n°8 : Comparaison de $U(t)$: fraction échangée pour une cinétique en couche et cinétique en gel (grain)

$$r \gg r_p + \delta ; t = 0 ; C_A(r) = 0$$

et pour la condition $\bar{C}\bar{V} \ll CV$ (grand volume de solution et résine saturée en ions A).

$$r \gg r_p + \delta ; t \gg 0 ; C_A(r, t) = 0$$

La solution de l'équation (19) est donc :

$$u(t) = 1 - \frac{\bar{Q}_A}{\bar{Q}_A^\infty} = 1 - \exp\left(\frac{-3D_{AC}t}{r_p \delta \bar{C}}\right) \quad (20)$$

L'équation (20) est représentée sur la figure n° 8.

Avec l'équation (20) on obtient la relation suivante pour le temps de demi-échange

$$t_{1/2} = 0,23 \frac{r_p \cdot \delta \cdot \bar{C}}{D \cdot C} \quad (21)$$

Dans le cas où la condition $\bar{C}\bar{V} \ll CV$ n'est plus valable (c'est à dire on a un faible volume de solution et la résine est saturée en ions A) et en rajoutant la condition aux limites suivante:

$$r \gg r_p + \delta ; t > 0 ; C_A(r, t) = \frac{\bar{V}}{V} (\bar{C}_A^\circ - \bar{C}_A(t))$$

La solution de l'équation (19) deviendra alors:

$$u(t) = \frac{\bar{Q}_A^\circ - \bar{Q}_A(t)}{\bar{Q}_A^\circ - \bar{Q}_A^\infty} = 1 - \exp\left(3D \frac{(\bar{V}\bar{C} + VC)}{r_p \delta \bar{C}\bar{V}} t\right) \quad (22)$$

3- La première loi de Fick $\phi_A = -D_A \overrightarrow{\text{grad}} C_A$ appliquée pour l'échange d'ion dans la résine nous permet d'écrire:

$$\phi_A = - \left[\frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_A^2 \bar{C}_A + z_B^2 \bar{C}_B)}{z_A^2 \bar{C}_A \bar{D}_A + z_B^2 \bar{C}_B \bar{D}_B} \right] \overrightarrow{\text{grad}} \bar{C}_A \quad (23)$$

Dans laquelle le coefficient de diffusion \bar{D}_A est remplacé par l'expression :

$$\bar{D}_{AB} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (Z_A^2 \bar{C}_A + Z_B^2 \bar{C}_B)}{Z_A^2 \bar{C}_A \bar{D}_A + Z_B^2 \bar{C}_B \bar{D}_B} \quad (24)$$

où \bar{D}_{AB} est appelé coefficient d'inter-diffusion qui est fonction des coefficients d'auto-diffusion \bar{D}_A et \bar{D}_B et des concentrations \bar{C}_A et \bar{C}_B

Cependant, le coefficient d'interdiffusion n'est pas constant, il varie au cours du temps.

• Quand, $t=0$; $Z_A \bar{C}_A = \text{capacité de la résine}$; $Z_B \bar{C}_B = 0$

$$\bar{D}_{AB} = \bar{D}_B$$

• Quand, $t=\infty$; $Z_A \bar{C}_A = 0$; $Z_B \bar{C}_B = \text{capacité de la résine}$;

$$\bar{D}_{AB} = \bar{D}_A$$

Le coefficient d'interdiffusion dépend des concentrations des ions A et B ; il est égal au coefficient de diffusion de l'ion qui est en faible concentration :

• Dans le cas où tous les ions A sont échangés par les ions B, le coefficient d'interdiffusion prend la forme suivante :

$$\bar{D}_{AB} \approx \frac{2 \bar{D}_A \bar{D}_B}{\bar{D}_A + \bar{D}_B} \quad (25)$$

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

$$\text{Si } \bar{C}_A \ll \bar{C}_B \quad ; \quad \bar{D}_{AB} = \bar{D}_A$$

$$\text{Si } \bar{C}_B \ll \bar{C}_A \quad ; \quad \bar{D}_{AB} = \bar{D}_B$$

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

Supposons l'échange $\bar{Na}^+ \rightarrow H^+$ représenté par l'équation, à l'équilibre suivante:



DUNCAN et LISIER ont déterminé la constante d'équilibre

$$K : \quad K = \frac{\bar{C}(C_0 - C)}{C(1 - \bar{C})} \quad (27)$$

C_0 : concentration initiale de la solution en ions H^+ .

\bar{C} : concentration de l'ion H^+ dans la résine.

C : concentration de l'ion H^+ dans la solution.

Pour cette constante d'équilibre, GILLILAND et BADDOUR [5] proposent une équation pour la vitesse d'échange qui est:

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = k \left[C(1 - \bar{C}) - \frac{C}{K}(C_0 - C) \right] \quad (28)$$

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

$$k = \frac{1}{\frac{e}{k_L} + \frac{C_0}{K k_s}} \quad (29)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{e}{k_L} = R_L : \text{résistance dans la phase liquide.} \\ e : \text{capacité volumétrique.} \\ k_L : \text{coefficient de transfert de matière avec échange d'ions dans la phase liquide.} \end{array} \right.$$

$\frac{C_0}{K \cdot k_s} = R_s$: résistance dans la phase solide.

k_s : coefficient de transfert de matière avec échange d'ions dans la phase solide.

La résistance globale R_0 est définie comme étant la somme des résistances dans les phases liquide et solide.

$$R_0 = R_L + R_s \quad (30)$$

L'intégration de l'équation différentielle (28) donne :

$$\log \left(\frac{1 - E \cdot \frac{x}{x_e}}{1 - \frac{x}{x_e}} \right) = k c t \quad (31)$$

$$\text{Avec } c = \frac{2ab - x_e(a+b)}{x_e} ; E = \left(\frac{a+b}{ab} \right) x_e - 1 ; b = \frac{b' \cdot m}{V}$$

V : Volume réactionnel (cm^3).

x : Concentration des ions déplacés (contenus initialement dans la résine) dans la solution (meq/cm^3).

x_e : Concentration des ions déplacés dans la solution, à l'équilibre ($\frac{\text{meq}}{\text{cm}^3}$).

a : concentration initiale en ions, fixés sur la résine, (contenus initialement dans la solution) dans la solution. (meq/cm^3).

b : capacité d'échange de la résine (meq/g)

k : coefficient de transfert de matière avec échange d'ions

m : Masse de résine (g).

t : temps d'échange (s).

L'équation (31) a été proposée par Gilliland et Baddour [5], comme solution de l'équation (28). Pour la vérifier, il faut tracer

$\frac{1}{c} \log \left(\frac{1 - E x/x_e}{1 - x/x_e} \right)$ en fonction du temps qui doit être une droite linéaire dont la pente donne le coefficient global de transfert

avec échange d'ions k.

5. Détermination des résistances au transfert de matière avec échange d'ions dans les deux phases

La résistance dans la phase solide dépend du diamètre des grains de résine (d_p) et du coefficient de diffusion (\bar{D}_A) qui varie avec la température.

$$R_S = f(d_p, T, \bar{D}_A). \quad (32)$$

La résistance dans la phase liquide ou plus précisément dans la couche limite dépend de plusieurs facteurs :

* De la vitesse d'agitation N et du diamètre des grains de résine d_p .

* Des propriétés physiques de la solution (masse volumique ρ ; viscosité η ; diffusivité D_A).

$$\text{Donc } R_L = f(N, \rho, \eta, d_p, D_A). \quad (33)$$

A une température constante, cet ensemble de paramètres sont liés entre eux et la résistance dans la phase liquide peut alors s'écrire : $R_L = f(Re)$

où Re est le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{u \cdot d_p \cdot \rho}{\eta} \quad (34)$$

où $u = \pi \cdot d_a \cdot N$ vitesse d'agitation

d_a : diamètre délimité par les pales de l'agitateur.

ENGEL et HOUGEN [6] proposent la relation suivante pour la résistance dans la couche limite :

$$R_L = A \cdot Re^{-0.5}. \quad (35)$$

où A est une fonction de la température et du diamètre des grains de résine.

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

$$Sh = c Re^a \cdot Sc^b \quad (36) \quad \text{S. BONS [7]}$$

où Sh : le nombre de Sherwood

$$Sh = \frac{k_L \cdot S}{D_A} = \frac{e \cdot S}{R_L \cdot D_A} \quad (37)$$

e : capacité volumétrique de la résine.

S : surface totale des grains de résine (surface d'échange)

Sc : nombre de Schmidt

$$Sc = \frac{\eta}{D_A \cdot \rho} \quad (38)$$

c, a, b : constantes pour un système donné.



- Conclusion -

En ce qui est de notre part d'étude expérimentale, on essaiera, et tout en se basant sur le modèle de Gilliland et Baddour (équation (31)), de calculer le coefficient global de transfert de matière avec échange d'ions et de trouver où se situe la résistance globale du procédé : dans la phase solide, dans la phase liquide ou dans les deux à la fois, et ce en se limitant à nos conditions expérimentales (mélange de deux résines cationiques : AMBERLITE IR 120 et DOWEX 50W-X8).
Toutefois, on essaiera de formuler une corrélation adéquate en étudiant l'influence de différents paramètres sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions. Puis d'essayer de voir l'influence du type d'ion fixe (Na^+ et K^+) sur le phénomène de transfert de matière avec échange d'ions et plus précisément sur la vitesse d'échange ---

Partie
Experimentale



Introduction

Notre travail expérimental consiste à étudier l'influence de certains paramètres (température, diamètre des grains de résine, concentration initiale de la solution ... etc) sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions ou sur la résistance globale afin de déterminer les résistances (si elles existent en même temps pour notre gamme de diamètres utilisée) au transfert de matière avec échange d'ions dans chacune des deux phases :

- . la phase liquide (couche limite).
- . La phase solide (grain de résine)

On fera cette étude pour deux cas :

Premier cas : Etude de l'échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$

Dans ce cas notre résine sera activée sous forme Na^+

Deuxième cas : Etude de l'échange $\text{K}^+ \rightarrow \text{H}^+$

Dans ce second cas, notre résine sera activée sous forme K^+ .

I. Description de l'appareillage et essais

préliminaires :

1. Appareillage :

a. Réacteur et ses accessoires :

Le réacteur utilisé est en verre de forme cylindrique de volume 2500 cm^3 de diamètre $12,2 \text{ cm}$ et de hauteur $21,3 \text{ cm}$, muni d'un couvercle en flexi-glasse comportant trois orifices de diamètres différents ; l'un désigné pour l'introduction du thermomètre, l'autre pour placer la pipette et le troisième se trouvant au centre du couvercle destiné pour l'agitateur.

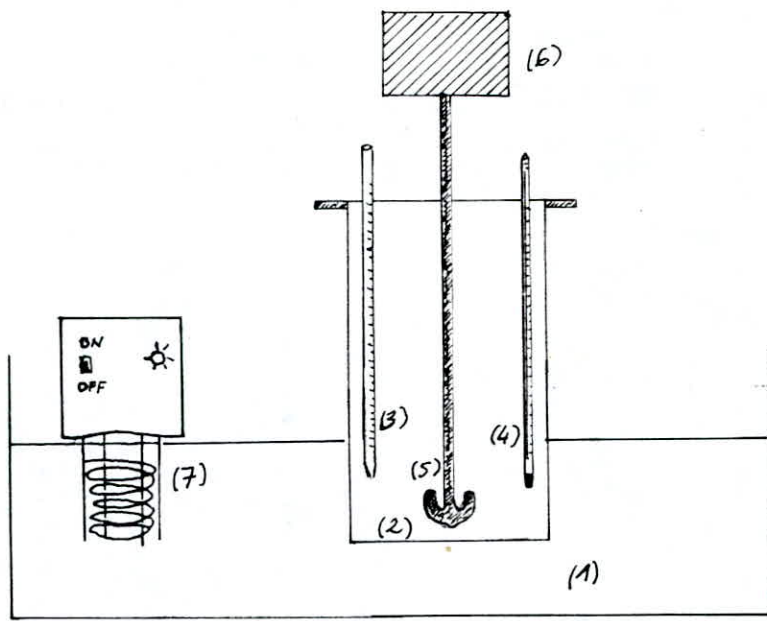
Le réacteur est plongé dans un bac thermostaté.

Le schéma complet de l'installation est représenté sur la figure n° 9 et celui de l'agitateur et du réacteur sur la figure n° 10

b. Spectrophotomètre :

La photométrie de flammes 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 sous certaines conditions en émettant des radiations. Ces radiations sont spécifiques aux particules qui les absorbent et de la concentration de l'élément considéré.

Le spectrophotomètre qu'on a utilisé est d'une marque Japonaise ANA-10 BL qui se compose d'un corps principal de type 10 BL construit autour de l'unité de mesure de lumière, et d'une pompe utilisée pour comprimer l'air nécessaire à la vaporisation de



- (1) Bain thermostaté
- (2) Réacteur.
- (3) Pipette
- (4) Thermomètre
- (5) Agitateur
- (6) Moteur d'agitateur
- (7) Thermostat.

Figure n° 9 : Schéma de l'installation

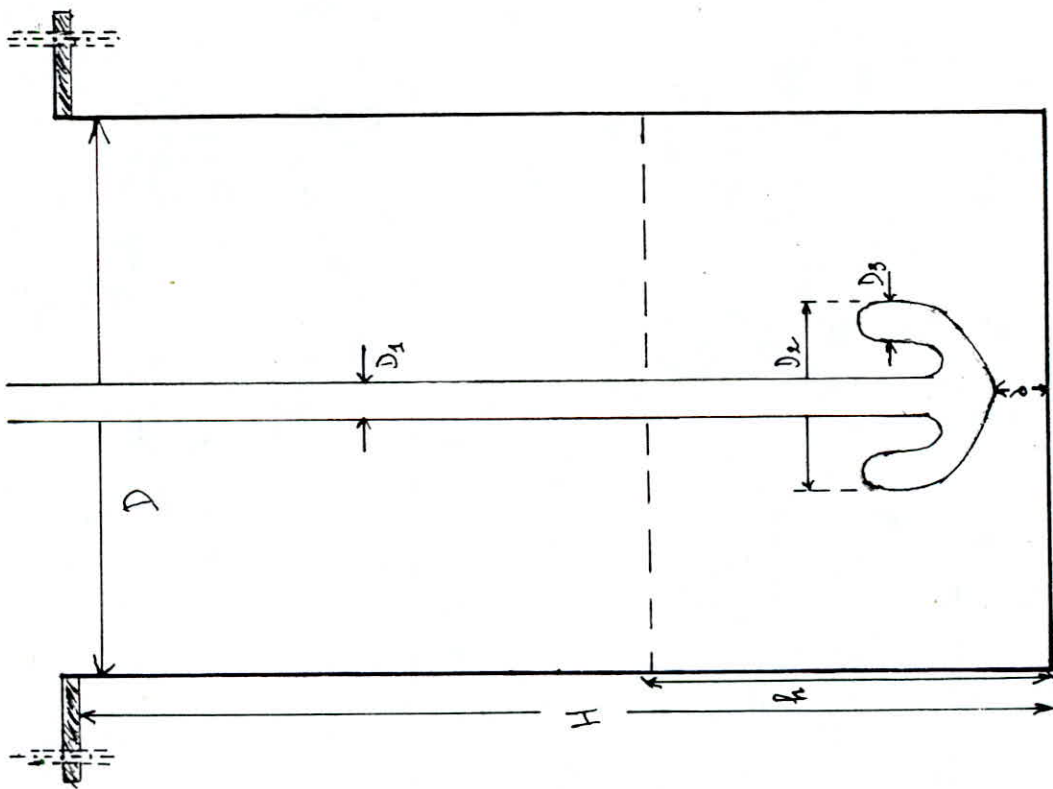


Figure n° 10: Schéma du réacteur et de l'agitateur
 $H = 21,3 \text{ cm}$; $h = 8,6 \text{ cm}$ (niveau de la solution) ;
 $D = 22,2 \text{ cm}$; $D_1 = 0,8 \text{ cm}$; $D_2 = 4 \text{ cm}$; $D_3 = 0,9 \text{ cm}$
 $d = 1 \text{ cm}$.

L'échantillon et de l'air pour la combustion.

Le corps principal du photomètre à flammes renferme le nébuliseur la flamme, le sélecteur, les unités de détection et d'amplification, ... etc

de panneau avant, comporte l'indicateur à lecture directe, le levier du sélecteur, la fenêtre de contrôle et tous les autres organes de commande nécessaires.

Remarque: Vu la grande sensibilité à la mesure de cet appareil, on a été obligé de le réétalonner avant toute analyse.

Cependant, on représente sur le graphe n° 1 l'une des courbes d'étalonnage pour l'élément Sodium et sur le graphe n° 24 l'une des courbes d'étalonnage pour l'élément Potassium.

2. Essais préliminaires:

a- L'activation se fait dans des colonnes en verre de diamètre 3,5 cm et de 50 cm de longueur. Au fond est placée une couche de billes de verre de 2 mm de diamètre pour maintenir les grains de résine.

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

L'activation se fait pendant vingt et quatre heures (24 heures).

On procède ensuite au lavage de la résine par de l'eau bidis-

- tillée (de conductance comprise entre 4 et 9 μs) afin d'éliminer l'excès de NaCl ou de KCl.

Le lavage se fait avec un débit très faible (soit 1 ml/s) d'eau bidistillée qui coule continuellement jusqu'à avoir la conductance de l'eau effluente égale à celle influente.

On représente sur la figure n° 11 le schéma d'une colonne de régénération

b. Détermination de la capacité d'échange de la résine:

La capacité d'échange est définie comme étant le nombre d'ions fixés par unité de masse (capacité massique) ou par unité de volume (capacité volumétrique)

Cependant, il existe plusieurs méthodes de détermination de cette capacité, desquelles on cite :

1- La méthode dite dynamique : Qui consiste à faire chasser les ions (Na^+ ou K^+) d'une résine se trouvant dans une colonne par écoulement d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée jusqu'à neutralité de la solution effluente. On dose par spectrophotomètre tous les ions K^+ ou Na^+ contenus dans l'effluent recueilli qui correspondent à la capacité d'échange de la résine utilisée.

2- La méthode dite statique : Qui consiste à placer 1g de résine (sous forme H^+ ou Na^+ ou K^+) dans 50 ml de (respectivement NaCl ou KCl et HCl) de concentration 0,1N. On agite le mélange pendant deux ou trois heures. Puis on dose (soit par titrage ou par photo-

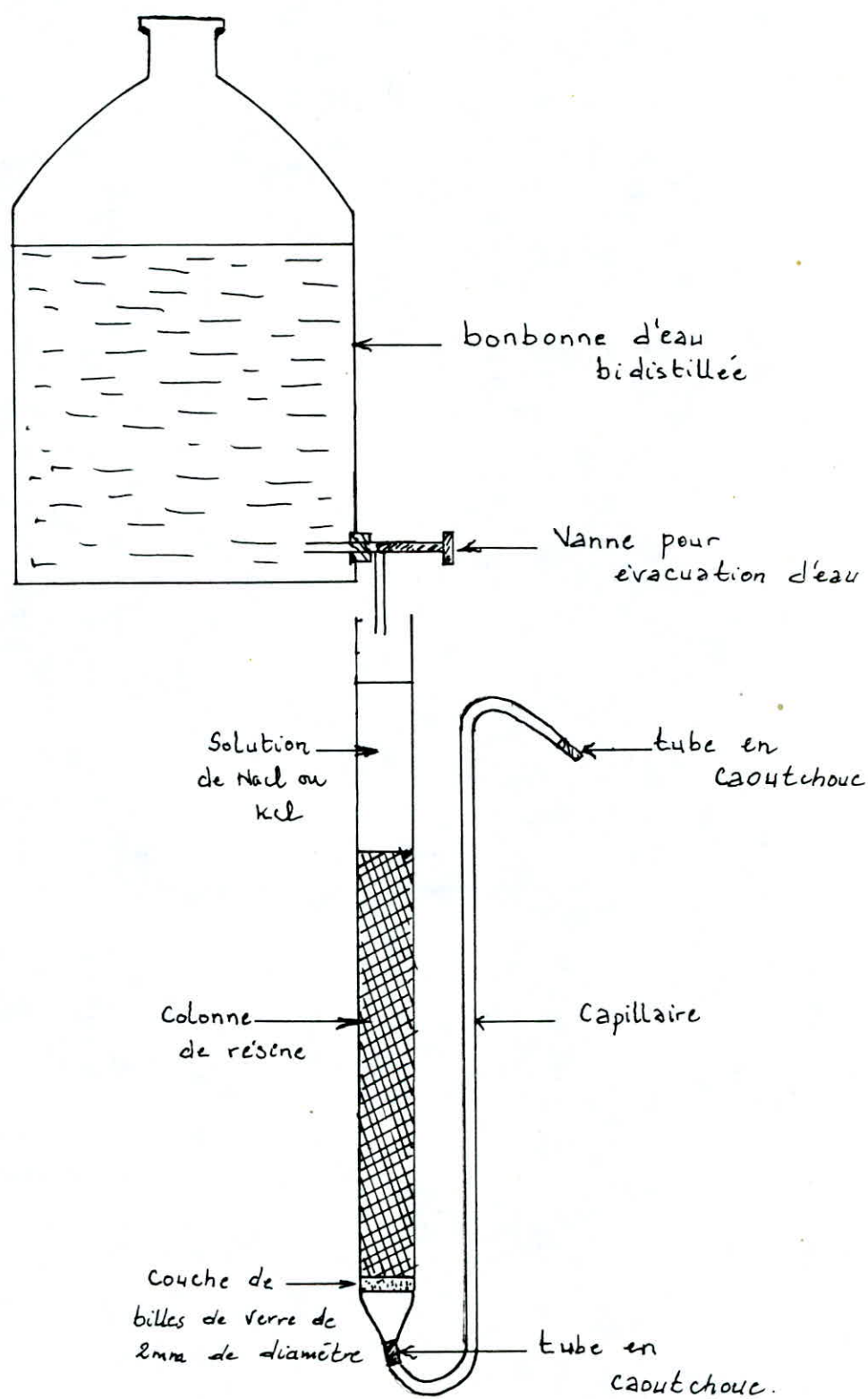


figure n°: 11 : Activation et Lavage des résines .

-métrique) 10 ml de liqueur surnageante.

Pour notre part, on a utilisé cette seconde méthode en prenant 1g de résine (sous forme H^+) dans une solution de NaCl 0,1N (50 ml). Après agitation, on a titré 10 ml de la liqueur surnageante avec de NaOH 0,1N.

On trouve la capacité d'échange de notre résine $b' = 3,05 \text{ meq/g}$

II. Détermination des propriétés physiques de la résine :

1. Diamètre des grains de résine :

Au premier lieu, nous avons tamisés les grains de résine pendant une demi-heure à l'aide des tamis allant de 0,8 mm à 0,4 mm. Nous avons pu obtenir quatre différents intervalles de diamètre.

À l'aide d'un microscope à échelle micrométrique on a fait la mesure du diamètre pour un échantillon de vingt (20) particules et la valeur moyenne est calculée par l'équation :

$$d_p = \left(\frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i} \right)^{1/2}$$

n_i : nombre de particules i ayant le diamètre d_i .

On trouve les résultats suivants :

0,06 cm ; 0,041 cm ; 0,038 cm ; 0,034 cm

2. Détermination de la masse volumique de la résine par pycnomètre

Au préalable, on pèse la masse du pycnomètre (m_0), à vide (sec et propre). Puis, on le remplit avec de l'eau bidistillée (laquelle on prélève sa température soit $17,5^\circ\text{C}$) et on pèse (m_1).

On pèse une masse de résine (m_2) qu'on plonge dans le pycnomètre, et on le complète à l'eau bidistillée jusqu'au ras du bord du pycnomètre et on pèse (m_3)

La masse volumique de l'eau, à $17,5^\circ\text{C}$ est donnée par le Perry [8] à la page 3.71 soit:

$$\rho_{\text{eau}} = 998,686 \text{ Kg/m}^3.$$

$$f = \frac{\text{masse de résine}}{\text{Volume occupé par la résine}} = \frac{m_2}{V_{\text{total}} - V_{\text{eau surnageant}}}$$

$$V_{\text{total}} = \text{Volume du pycnomètre} = \frac{(m_1 - m_0)}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$V_{\text{eau surnageant}} = \frac{(m_3 - m_0 - m_2)}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\text{Donc } f = \frac{m_2 \cdot \rho_{\text{eau}}}{(m_1 - m_3 + m_2)}$$

On trouve $f = 1,418 \text{ g/cm}^3$.

III. Etude expérimentale:

1. Première partie: Etude de l'échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$

1-1. Mode opératoire:

Au préalable, on prépare la solution d'acide chlorhydrique à concentration désirée. On la verse dans le réacteur et on

déclenche l'agitation. Après stabilisation de la température on verse la quantité et on déclenche en même temps le chrono-mètre.

Des prélèvements se font, au début, pour chaque 30 secondes puis pour chaque 60 secondes et enfin pour chaque 120 secondes.

1-2. Résultats expérimentaux, calculs et interprétations

Pour le calcul du coefficient de transfert de matière avec échange d'ions exprimé par unité de masse ($\text{cm}^3/\text{meq.g.s}$), on se sert (comme cela a été déjà dit) de l'équation de Gilliland et Baddour (équation 31) :

$$\frac{1}{c} \log \left(\frac{1 - E \cdot X/x_e}{1 - X/x_e} \right) = k t$$

$$c = \frac{2ab - x_e(a+b)}{x_e} ; \quad E = \frac{(a+b)}{(ab)} x_e - 1 ; \quad b = \frac{b \cdot m}{V}$$

V: Volume réactionnel constant et égale à 1000 cm^3

X: concentration des ions Na^+ (ou éventuellement celle de K^+) dans la solution déterminée expérimentalement par dosage sur le spectrophotomètre. (meq/cm^3)

x_e : Concentration des ions Na^+ (ou K^+) dans la solution à l'équilibre (meq/cm^3).

a: concentration initiale en ions H^+ dans la solution (meq/cm^3)

t: temps d'échange. (s).

k: coefficient de transfert de matière avec échange d'ions ($\frac{\text{cm}^3}{\text{meq.g.s}}$)

b: capacité d'échange de la résine (meq/g)

m: Masse de résine (g).

On assimile le coefficient global de transfert de matière k à la constante de vitesse du procédé qui est déterminée par la pente du graphique $\frac{1}{c} \log\left(\frac{1-E \cdot x/x_e}{1-x/x_e}\right)$ en fonction du temps.

1-2-1. Influence de la concentration initiale de la solution d'acide chlorhydrique sur le coefficient k

On prépare quatre solutions d'acide chlorhydrique de concentrations respectives : $0,01 \left(\frac{\text{meq}}{\text{cm}^3}\right)$; $0,04 \left(\frac{\text{meq}}{\text{cm}^3}\right)$; $0,08 \left(\frac{\text{meq}}{\text{cm}^3}\right)$ et $0,10 \left(\frac{\text{meq}}{\text{cm}^3}\right)$. Pour les quatre concentrations, on maintient la température de la solution à 30°C ; la quantité de résine à 2g ; la vitesse d'agitation à 840t/mn et le diamètre des grains de résine à $0,06\text{cm}$.

Les résultats donnant la variation de la concentration en ion sodium dans la solution (les ions sodium proviennent des grains de résine) en fonction du temps sont regroupés dans le Tableau n°2 et sont représentés sur le graphique n°2

Les résultats de calcul de $\frac{1}{c} \log\left(\frac{1-E \cdot x/x_e}{1-x/x_e}\right)$ en fonction du temps sont regroupés dans le Tableau n°3 et représentés sur le graphique n°3

On donne éventuellement sur le Tableau n°4 les valeurs de k respectives pour chaque concentration initiale d'acide chlorhydrique

Remarques et interprétations :

On remarque que plus la concentration initiale de la solution d'acide chlorhydrique est grande plus le coefficient de trans-

- fait de matière avec échange d'ions devient faible. Alors qu'on s'attendait au contraire en observant les courbes représentées par le graphe n°: 2.

Ceci nous laisse supposer que le modèle de Gilliland et Baddour ne s'applique que pour des concentrations initiales d'acide chlorhydrique très faibles. Il s'applique certainement pour des concentrations d'acide chlorhydrique inférieures ou égales à $0,01 \text{ (meq/cm}^3\text{)}$.

1-2-2. Influence de La température sur Le coefficient globale de transfert de matière avec échange d'ions

Pour ce cas, on maintient constantes: la concentration initiale d'acide chlorhydrique (soit $0,01 \text{ meq/cm}^3$); la vitesse d'agitation (soit 140 t/mn); la quantité de résine (soit 2 g). On considèrera l'étude pour les quatre diamètres des grains de résine.

On travaille avec quatre températures différentes soient:

30°C ; 40°C , 50°C et 60°C

On donne sur le Tableau n°: 5 les résultats expérimentaux de la variation de la concentration en ion Sodium dans la solution en fonction du temps et à différentes températures (et ce pour chaque diamètre des grains de résine).

En outre, on représente cette variation sur les graphes n°: 4-5-6 et 7

On représente sur les graphes n°: 8-9-10 et 11 les variations de $\frac{1}{C} \log\left(\frac{1-E \cdot X/X_e}{1-X/X_e}\right)$ en fonction du temps et pour différentes tempéra-

- tures et on les regroupe dans le Tableau n° 6

On regroupe, éventuellement les valeurs de k en fonction de la température dans le Tableau n° 7 et pour les quatre diamètres.

Remarques et interprétations:

Apparemment, on remarque que, pour un diamètre des grains de résine, le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions augmente avec la température (Arrhenius donne $k = A e^{-E/RT}$)

1-2-3. Influence du diamètre des grains de résine Sur Le coefficient globale de transfert de matière k

Pour, ce cas, on procède, comme dans (b) sauf qu'ici, on étudie l'influence du diamètre des grains de résine en maintenant la température, constante. Donc pour les quatre températures, on fait varier pour chacune le diamètre.

On regroupe les résultats expérimentaux de la variation, de la concentration, en ions sodium, dans la solution, en fonction du temps et pour différents diamètres dans le Tableau n° 8 et sont représentés par les graphes n° 12 - 13 - 14 et 15

Les valeurs calculées de $\frac{1}{c} \log\left(\frac{1 - E \cdot X/X_e}{1 - X/X_e}\right)$ en fonction du temps sont regroupées dans le Tableau n° 9 et représentées sur les graphes n° 16 - 17 - 18 et 19

Les valeurs de k sont données dans le Tableau n° 10

Remarques et interprétations

Apparemment, on remarque, que pour une température donnée, le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions est inver-

- sement proportionnel au diamètre des particules

1-2-4- Influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient globale de transfert de matière avec échange d'ions:

Afin de pouvoir vérifier si la couche limite possède une résistance au transfert de matière comparable à celle, dans le grain de résine, on fait varier la vitesse d'agitation de la solution pour un nombre de paramètres constants (la concentration initiale de la solution d'acide chlorhydrique est maintenue à $0,01 \text{ meq/cm}^3$; la masse de résine à 2 g , la température à 30°C et on a travaillé avec les grains de résine de diamètre le plus faible soit $d_p = 0,034 \text{ cm}$).

Les deux vitesses d'agitation choisies sont: 740 t/mn et 1040 t/mn . On regroupe les résultats de la variation de la concentration en ion Sodium dans la solution en fonction du temps et pour les deux vitesses d'agitation dans le Tableau n°: 11 et on les représente par le graphe n°: 20.

Remarques et interprétations:

On constate que l'écart de la variation de la concentration, en ion Sodium dans la solution entre le cas à vitesse d'agitation 740 t/mn et le cas à 1040 t/mn , est négligeable. Ceci nous permet de conclure que la vitesse d'agitation n'a pas d'influence sur la vitesse du procédé pour le plus faible diamètre des grains de résine de laquelle on dispose. Alors on peut dire que la résistance

globale au transfert de matière avec échange d'ions, est localisée dans le grain de résine (phase solide).

1-2-5. Influence de la diffusion interne sur le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions:

Pour bien localiser la diffusion dans le grain, on procède au test suivant:

On choisit une même surface d'échange de résine S pour trois différents diamètres soient: 0,06 cm; 0,041 cm et 0,038 cm.

Pour cela on a choisi de prendre 3g de résine de diamètre 0,06 cm comme référence et la masse des deux autres diamètres ayant la même surface d'échange S , est déterminée par le calcul suivant:

$$S_p = \pi \cdot \frac{d_p^2}{4} \text{ surface d'un grain de résine}$$

$$\text{la masse correspondante est } m_p = \rho V_p = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3$$

$$\text{Pour } n \text{ particules } S = n S_p$$

$$n = \frac{\text{Volume totale des } n \text{ particules}}{\text{Volume d'une particule}} = \frac{V_t}{V_p} = \frac{m}{\rho V_p}$$

$$\text{Donc } S = \frac{m}{\rho V_p} \cdot S_p = \frac{m \pi d_p^2 / 4}{\rho \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3} = \frac{3m}{2 \cdot d_p}$$

Pour deux diamètres différents d_{p1} et d_{p2} ayant une même surface

S on aura:

$$\frac{3m_1}{2 \cdot d_{p1}} = \frac{3m_2}{2 \cdot d_{p2}} \longrightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{d_{p1}}{d_{p2}}$$

Comme on a choisi $m_1 = 3g$ pour $d_{p1} = 0,06 \text{ cm}$ on aura:

$$\text{Pour } d_p = 0,038 \text{ cm } m = 1,90 g$$

$$\text{Pour } d_p = 0,041 \text{ cm } m = 2,05 g.$$

La solution initiale d'acide chlorhydrique est de $0,01N$ (ou $\frac{mg}{cm^3}$)
la température est maintenue constante à $30^\circ C$ et la vitesse
d'agitation à $840t/mn$.

des résultats de la variation de la concentration en ion sodium
dans la solution en fonction du temps sont regroupés dans le tabl.
-eau n°: 12 et représentés par le graphe n°: 21

Remarques et interprétations

On remarque que pour une même surface d'échange S plus le
diamètre augmente plus la variation de la concentration en ions
sodium dans la solution est importante. Ceci nous permet de
conclure que la diffusion des ions Na^+ vers la solution et les
ions H^+ vers le grain ne se fait pas qu'à la surface du
grain mais aussi à l'intérieur.

1-2-6. Détermination de l'équation montrant la variation de la résistance dans la phase solide en fonction de la température et du diamètre:

Comme la résistance globale au transfert de matière avec échange
d'ions s'avère être localisée dans la phase solide (grain de résine)

$$\text{On a } R_0 \approx R_s$$

Dans la partie théorique, on avait dit que la résistance dans la
phase solide était fonction du diamètre des particules (d_p) et de
la température (T) et éventuellement du coefficient de diffusion
des ions Na^+ de la résine (qui est lui-même fonction de la
température): On a donc:

$$R_s = f(d_p, T, \bar{D}_{12})$$

Les résultats expérimentaux dépeuillés dans les points (b) et (c) nous permettent d'écrire que :

$$k = A e^{-E/RT} \text{ (d'après Arrhenius) et donc } R_s = A' e^{E/RT} \quad (39)$$

$$\text{et } k = B d_p^{-n} \text{ et donc } R_s = B' d_p^n \quad (40)$$

Ce qu'on se propose de déterminer dans ce point est une équation englobant (39) et (40) soit :

$$R_s = C d_p^n e^{E/RT} \quad (41)$$

C : Constante englobant A' et B'

n : constante pour notre système étudié

E : Energie d'activation

Pour déterminer l'équation (41) on procède de la façon suivante :

1/ En se basant sur les résultats du coefficient de transfert de matière trouvés dans le point (c), on essaye de tracer

$$\log R_s = -\log k = \log B' + n(-\log d_p)$$

$$\log R_s = f(-\log d_p) \text{ pour différentes températures}$$

On regroupe les résultats de calcul dans le Tableau n° 13 et on les représente par le graphe n° 22

Par les moindres carrés, on calcule les pentes (n) et les valeurs à l'origine ($\log B'$). On regroupe les résultats de calcul dans le Tableau n° 14

La moyenne des pentes (n) donne $n_{\text{moy}} = 1,49$

Remarques Cette valeur de n moyenne est très compatible avec la théorie.

HELPERICH [9] donne :

$$\frac{1}{k_s \cdot a} = \frac{d_p^2}{60 \cdot \bar{D}} \quad (42)$$

a : surface spécifique des grains de résine.

On remarque que les valeurs de B' varient notamment avec la température.

21. En seconde étape, on trace $\log B'$ en fonction de $(1/T)$

On regroupe dans le tableau n° 15 les valeurs de $\log B'$, correspondantes pour chaque valeur de $(1/T)$

On représente sur le graphe n° 23 la variation de $(\log B')$ en fonction de $1/T$ ($^{\circ}K^{-1}$)

Par les moindres carrés on trouve :

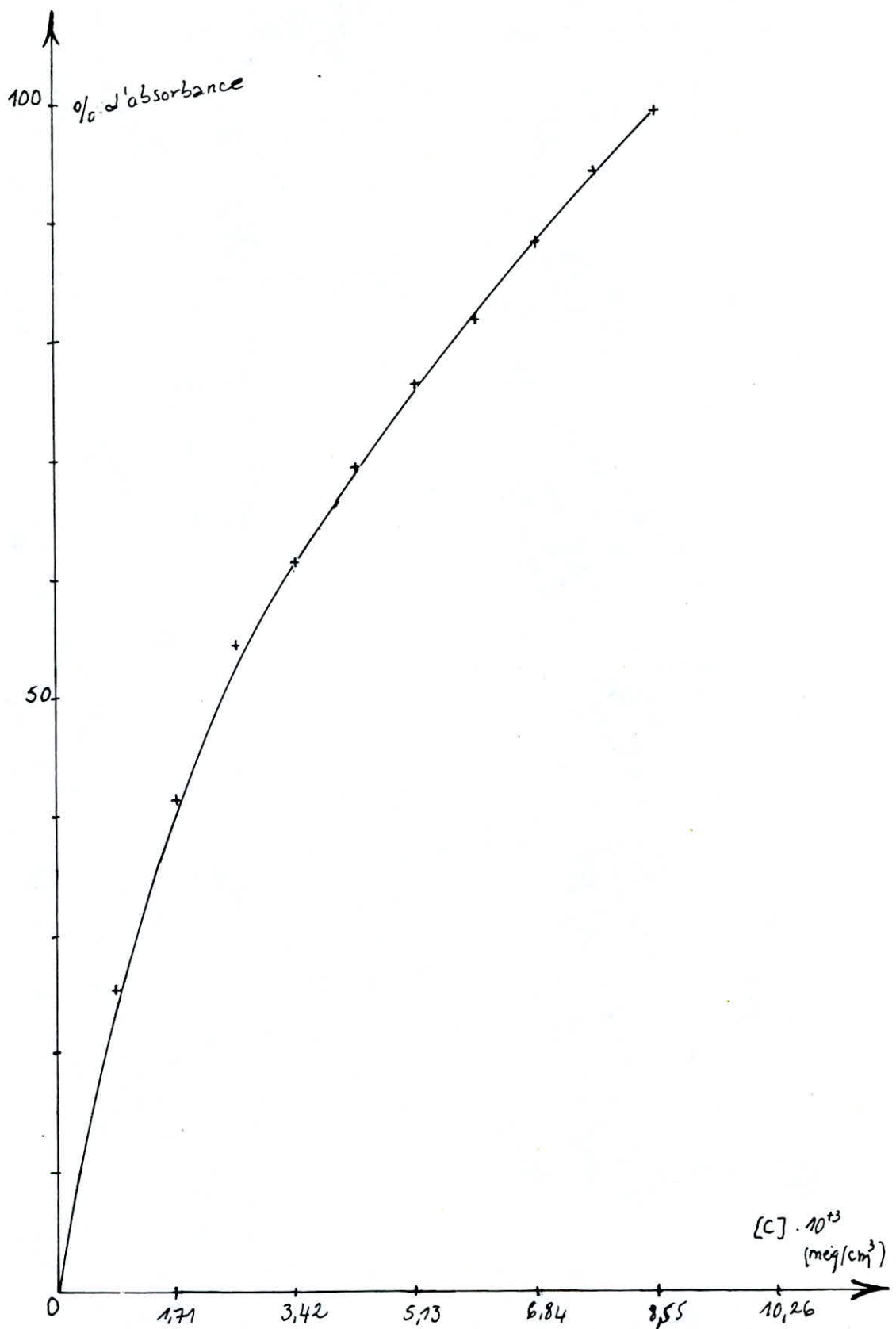
d'ordonnée à l'origine C égale à $4,87 \cdot 10^{-10}$

la pente du graphe donne $E/R = 8331,5$ ($^{\circ}K$) donc $E = 16663$ cal/mole. $^{\circ}K$

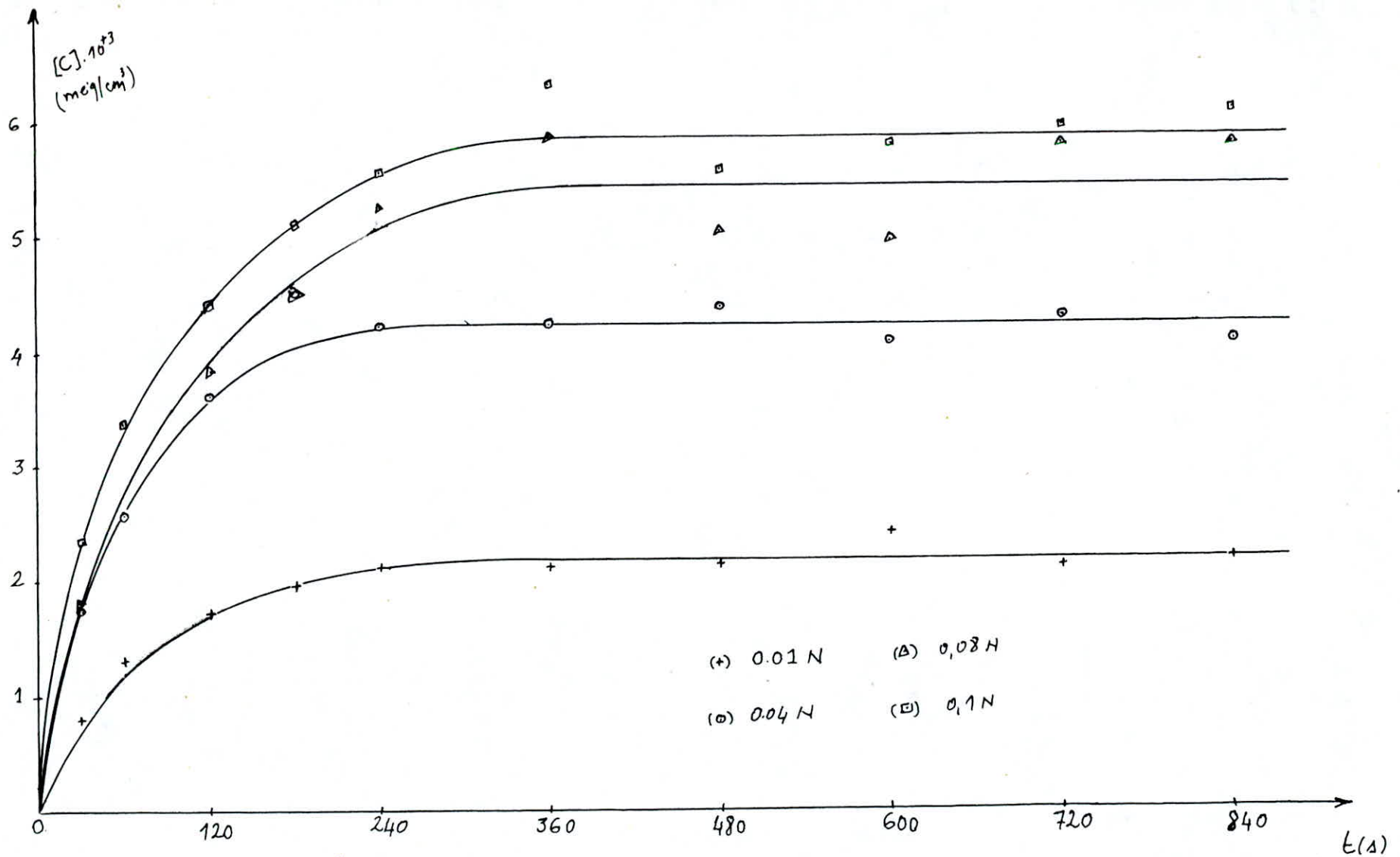
Soit le résultat final :

$$R_s = 4,87 \cdot 10^{-10} d_p^{1,49} e^{+16663/RT} \quad (\text{S-meq/cm}^3) \quad (43)$$

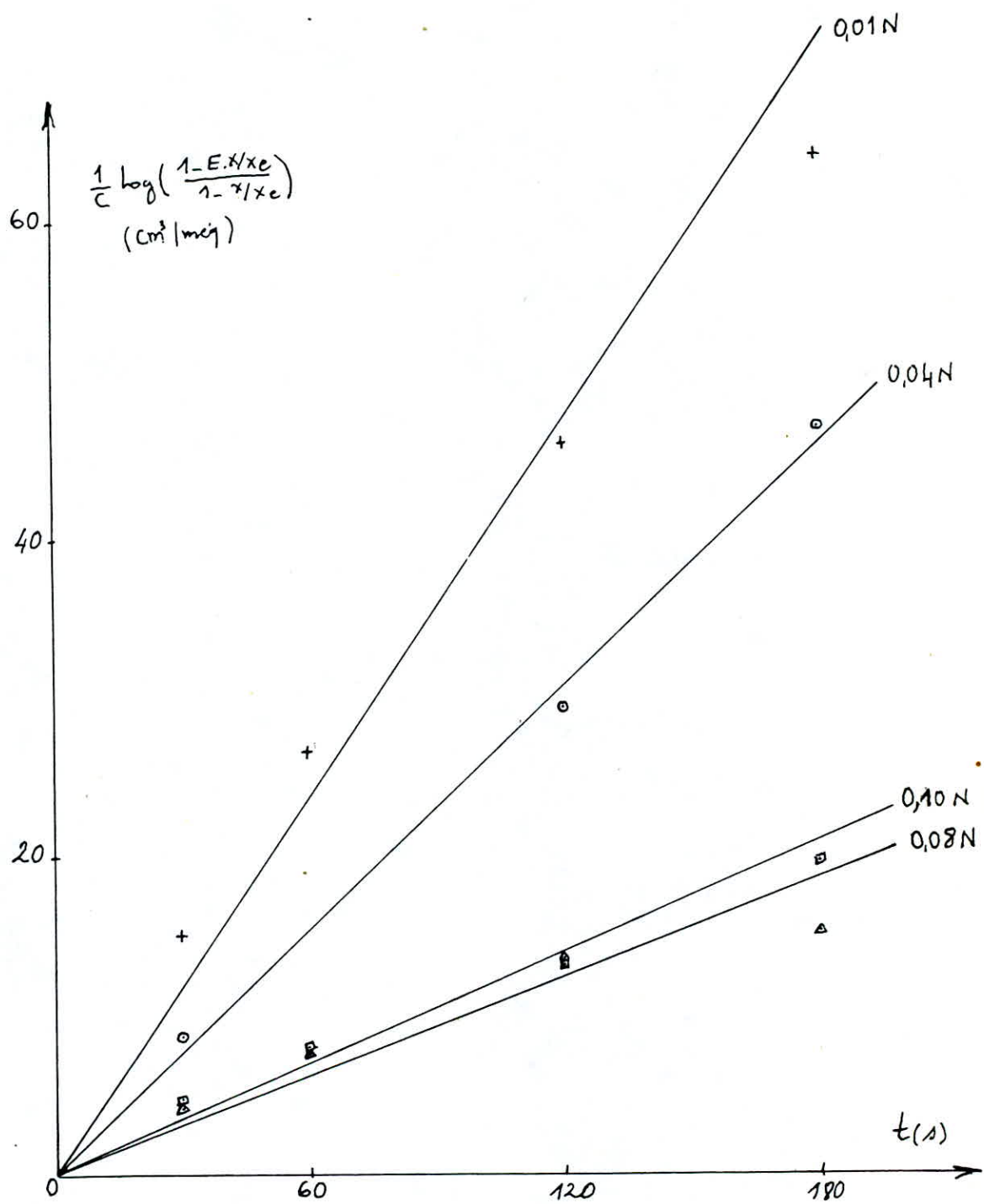
. N.B : Au passage, on a oublié de signaler que toutes les valeurs données dans les tableaux n° 2, n° 5 et n° 8, représentant des valeurs de concentration de ions Na^+ détectés dans la solution (et se trouvant initialement dans les grains de résine), sont multipliées par 10^{-3} et leur unité est des (meq/cm^3).



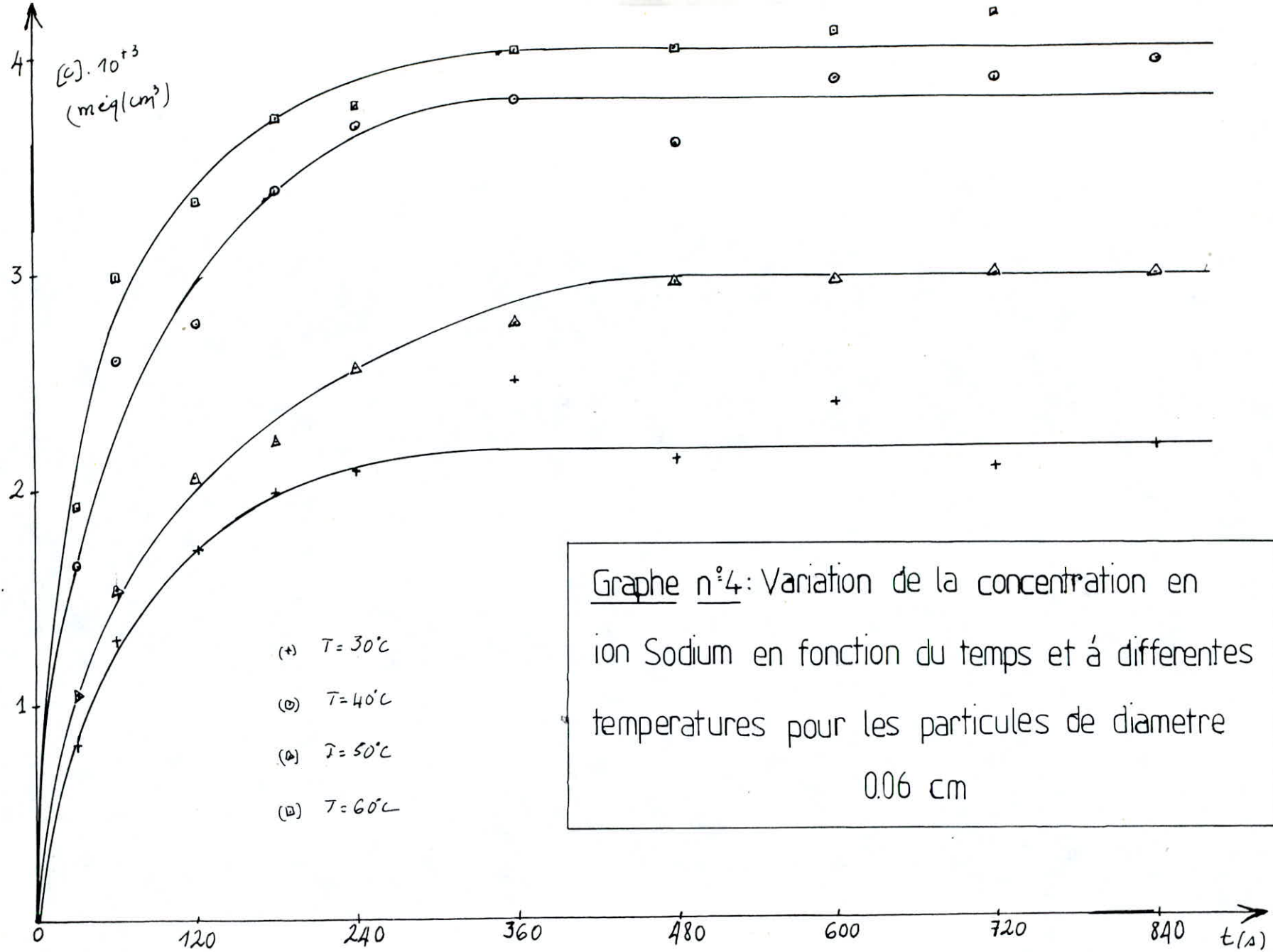
Graphique n°1: Courbe d'étalonnage du photomètre à flammes:
 % de la graduation du quadrans en fonction de la
 concentration en ion sodium (% d'absorbance)



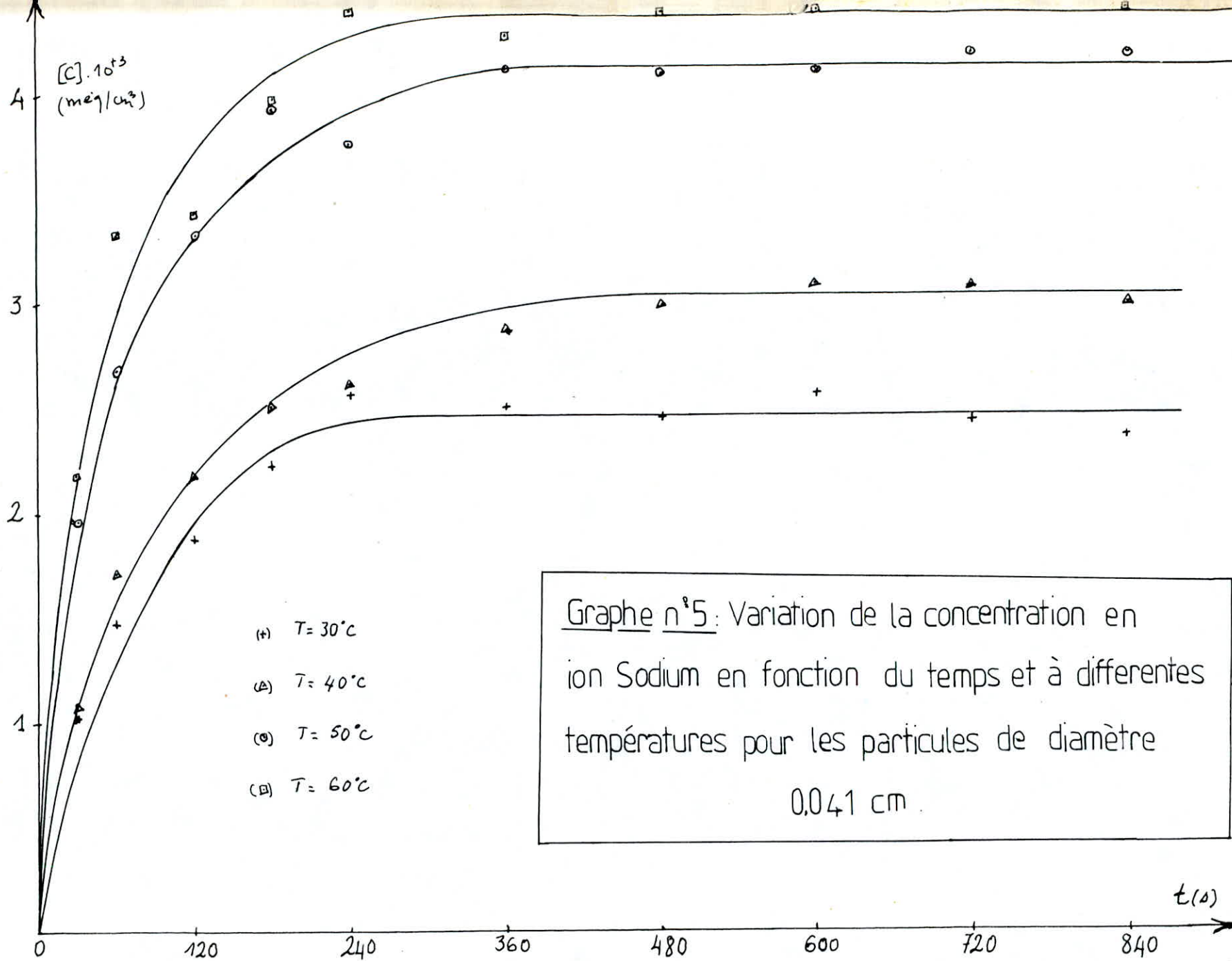
Graph n°2 : Variation de la concentration en ions sodium en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de la solution d'acide chlorhydrique



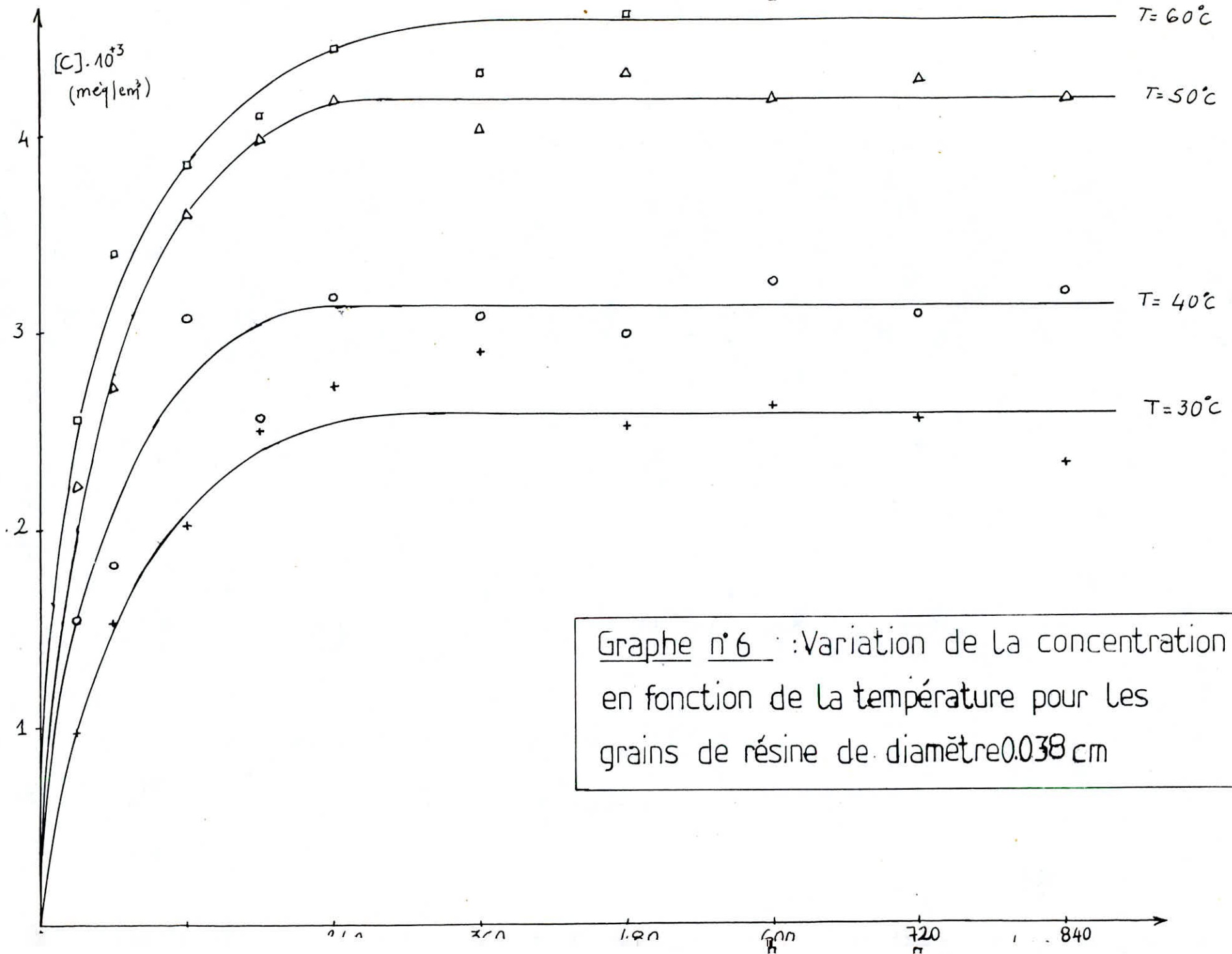
Graph n°3 : Variation de $\frac{1}{c} \log\left(\frac{1 - EX/X_e}{1 - X/X_e}\right)$ en fonction du temps et pour différentes concentrations initiales de la solution d'acide chlorhydrique



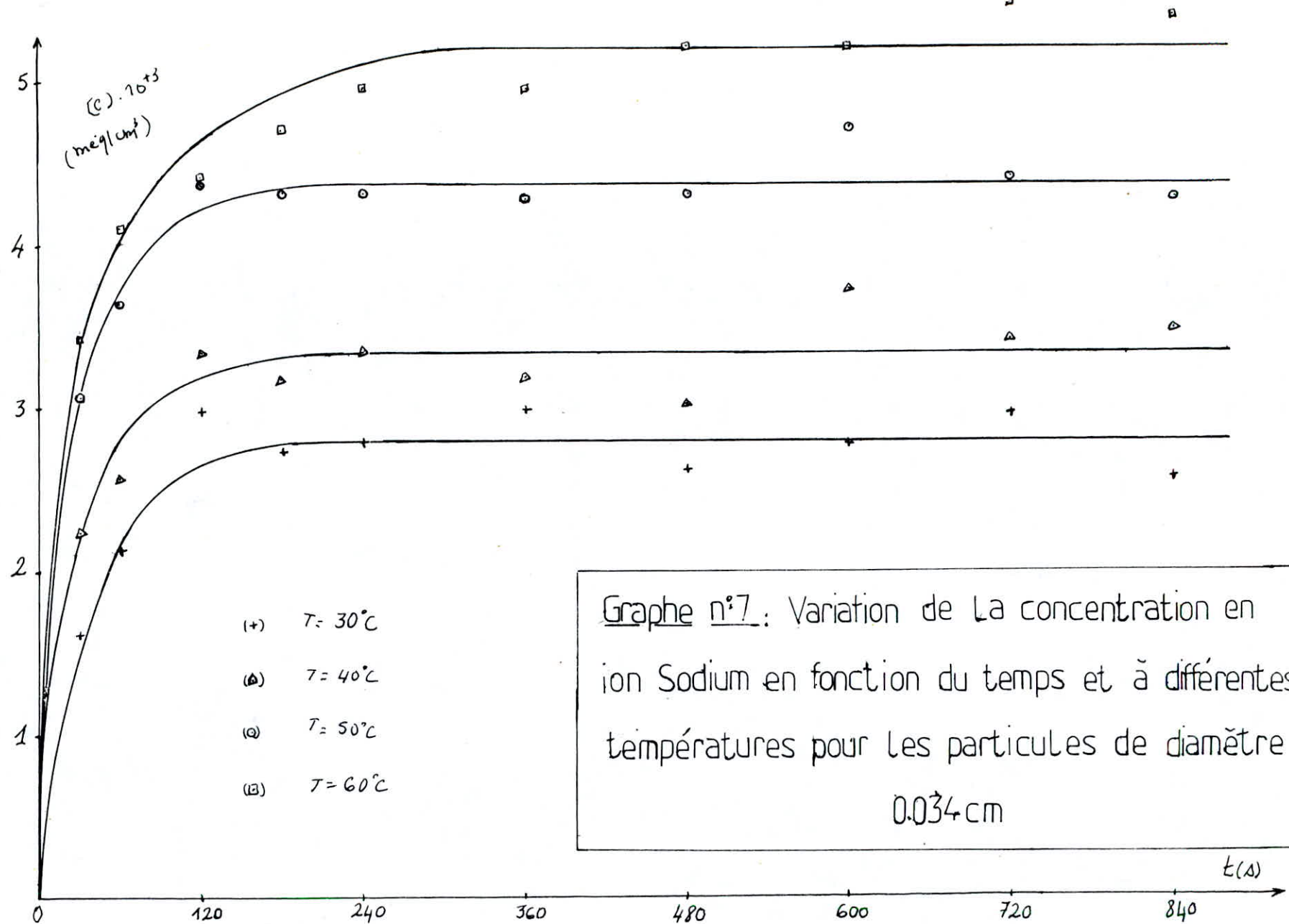
Graph n°4: Variation de la concentration en ion Sodium en fonction du temps et à différentes températures pour les particules de diamètre 0.06 cm



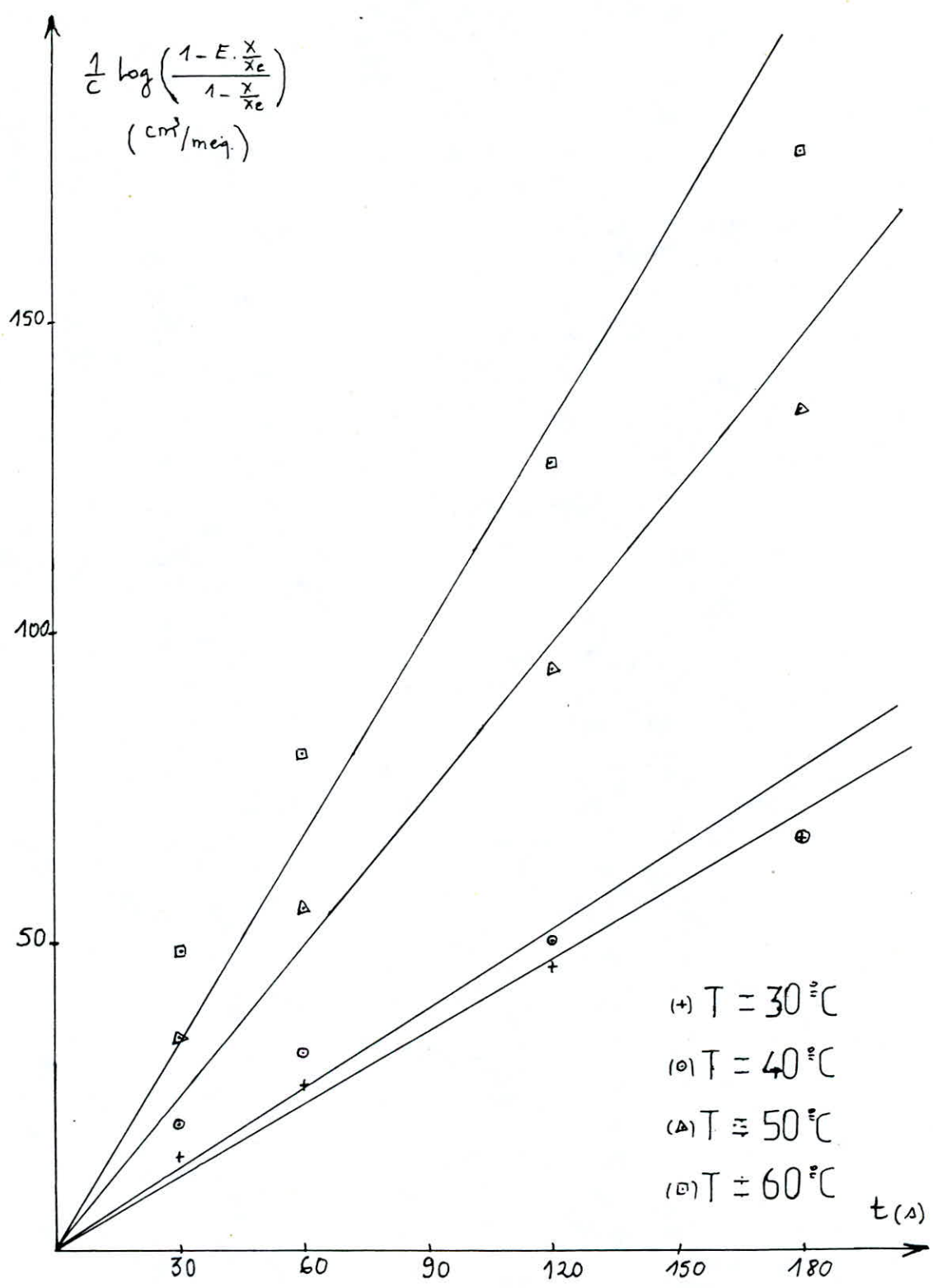
Graph n°5: Variation de la concentration en ion Sodium en fonction du temps et à différentes températures pour les particules de diamètre 0,041 cm.



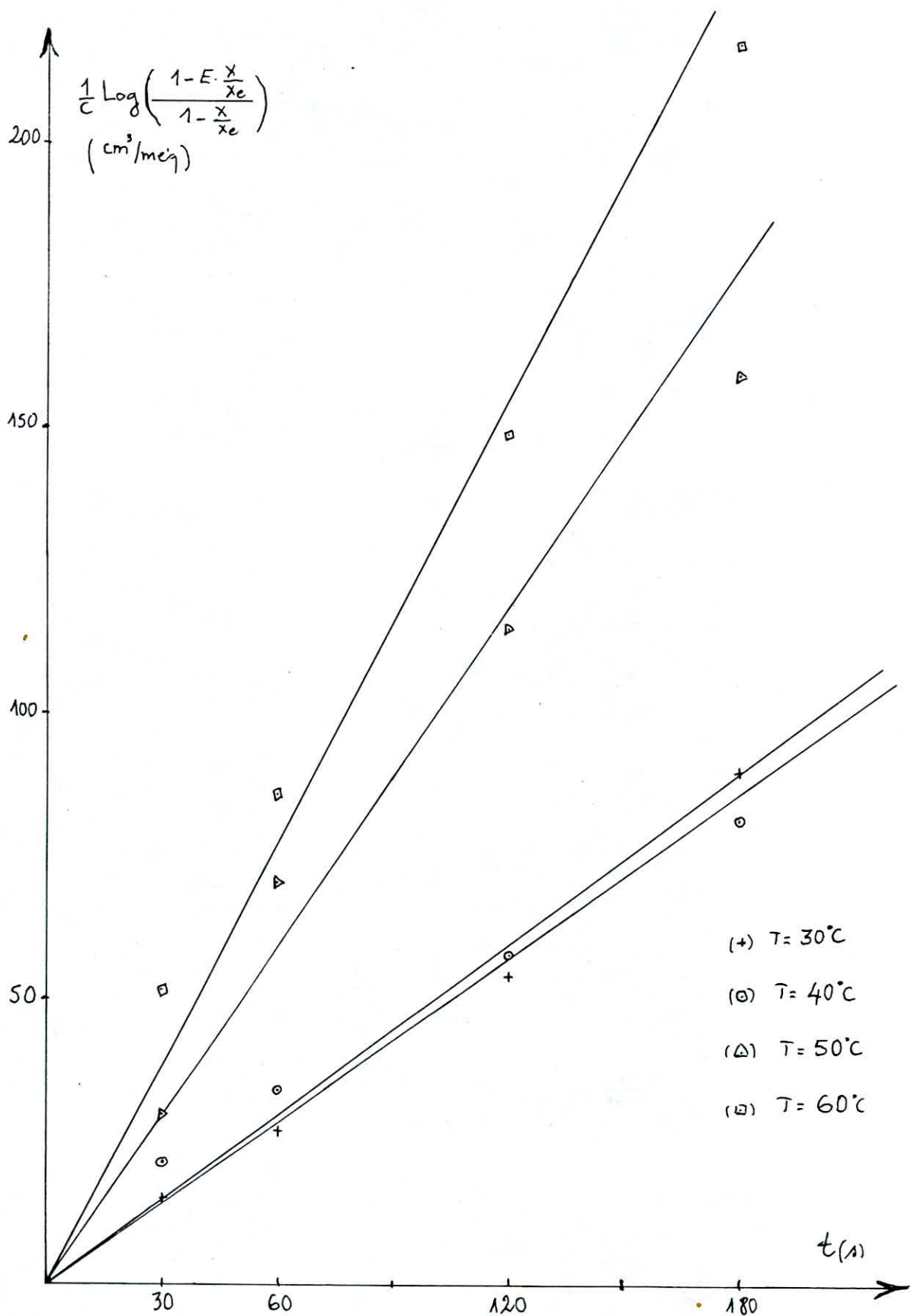
Graphe n°6 : Variation de la concentration en fonction de la température pour les grains de résine de diamètre 0.038 cm



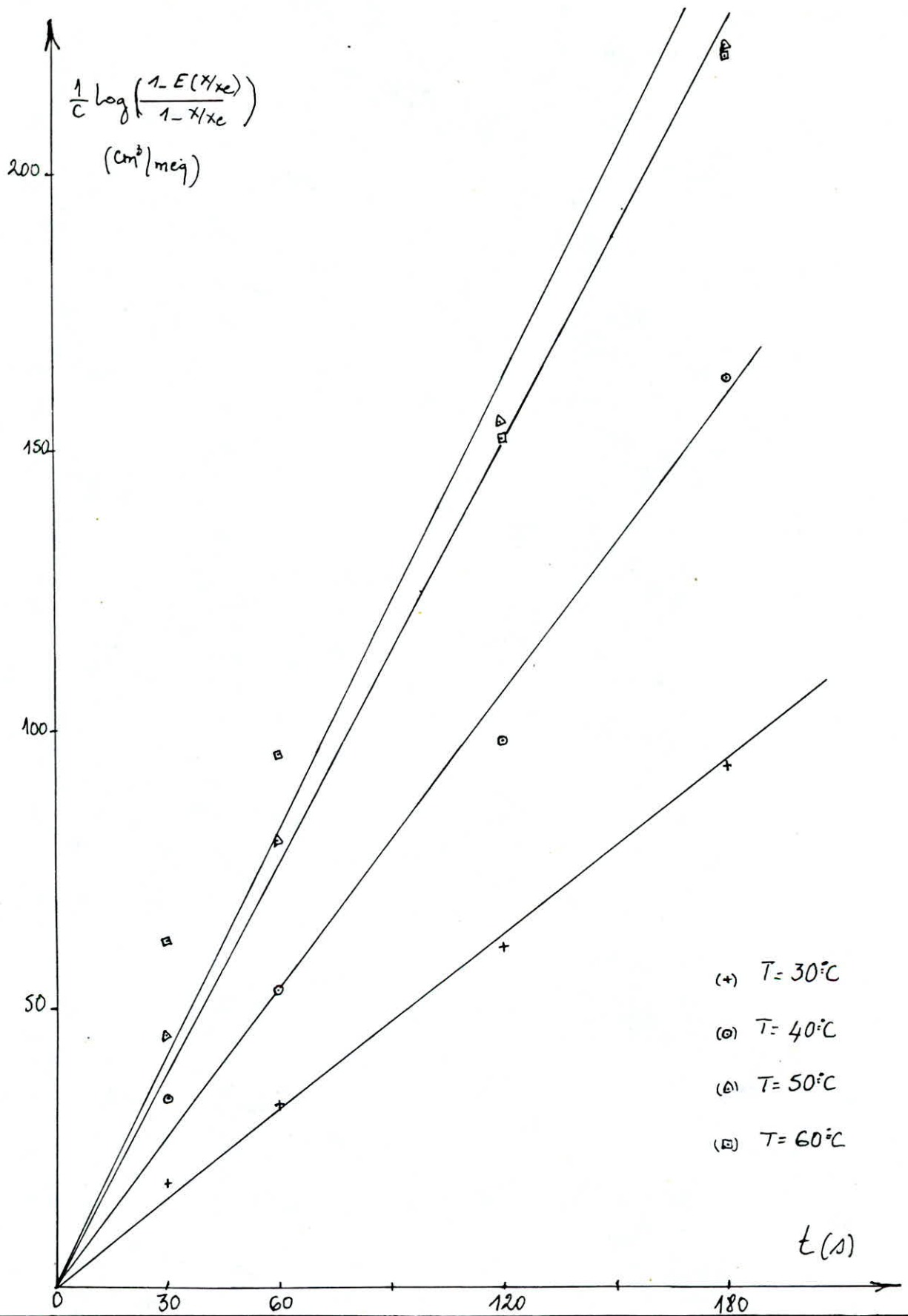
Graph n°7: Variation de la concentration en ion Sodium en fonction du temps et à différentes températures pour les particules de diamètre 0.034 cm



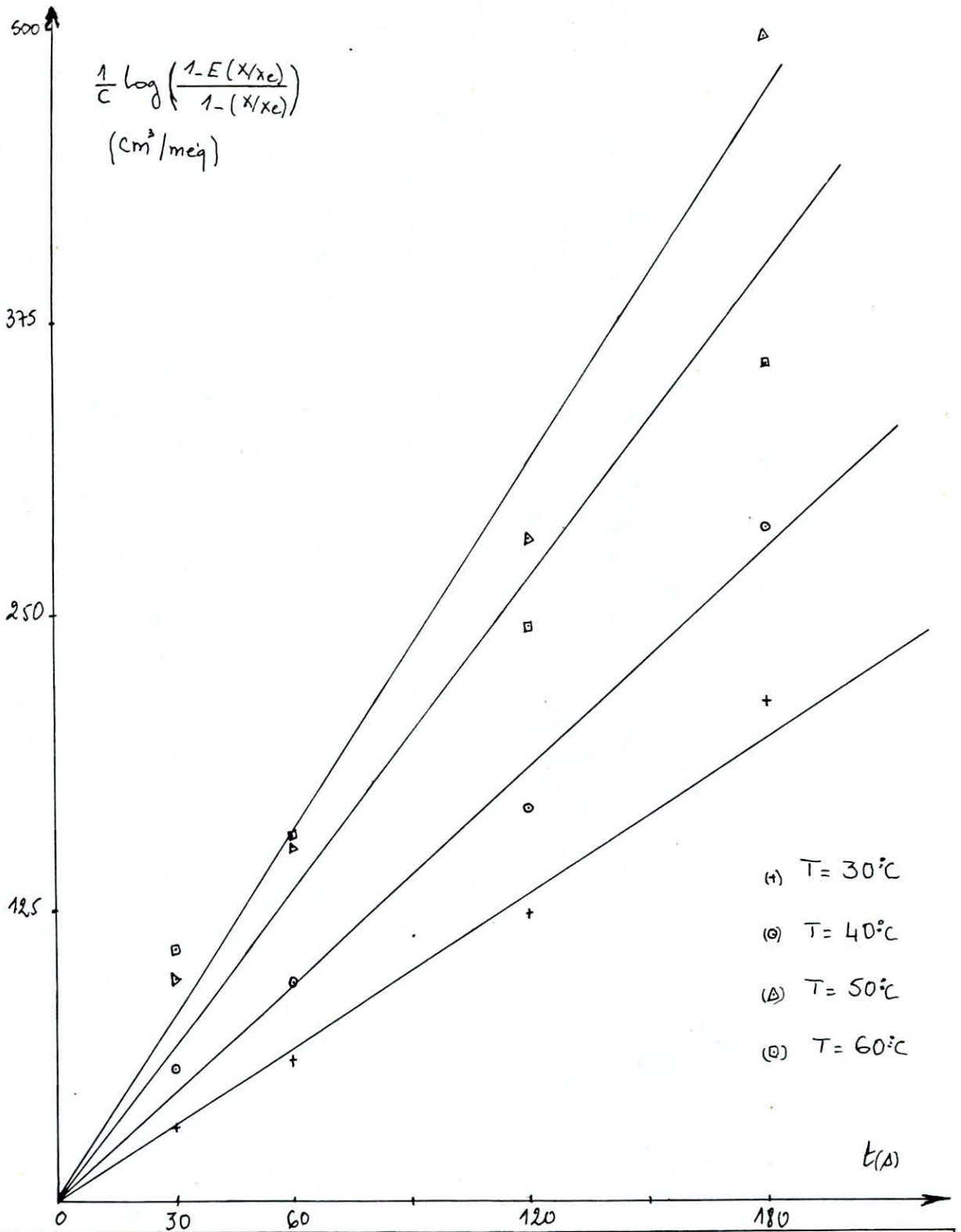
Graphe n° 8 : Variation de $\frac{1}{c} \log \left(\frac{1 - E \cdot \frac{X}{X_e}}{1 - \frac{X}{X_e}} \right)$ en fonction du temps pour les particules de diamètre 0.06 cm à différentes températures



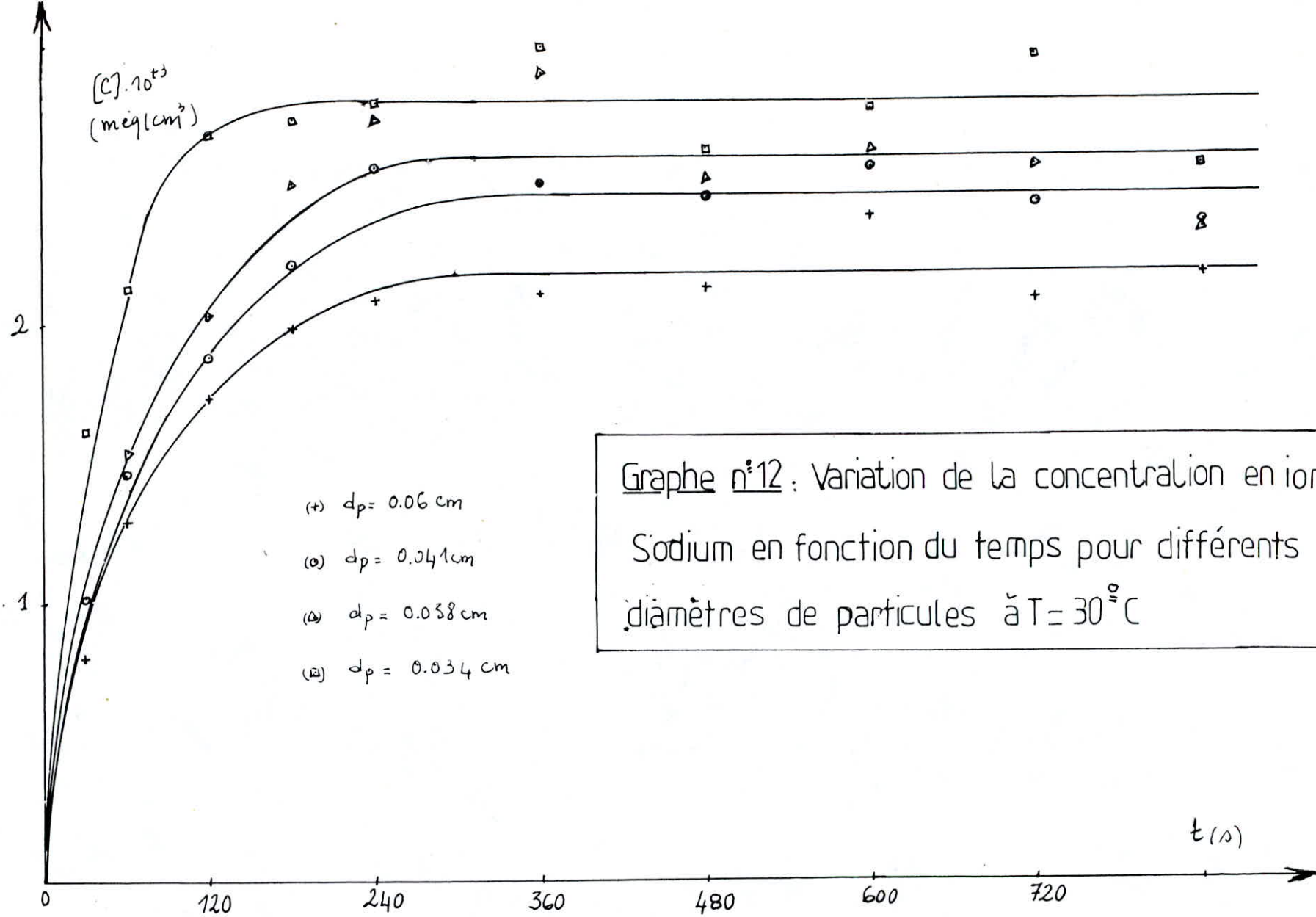
Graphe n°9: Variation de $\frac{1}{C} \text{Log} \left(\frac{1 - E \cdot X / X_e}{1 - X / X_e} \right)$ en fonction du temps et à différentes températures pour les particules de $\varnothing 0.041 \text{ cm}$

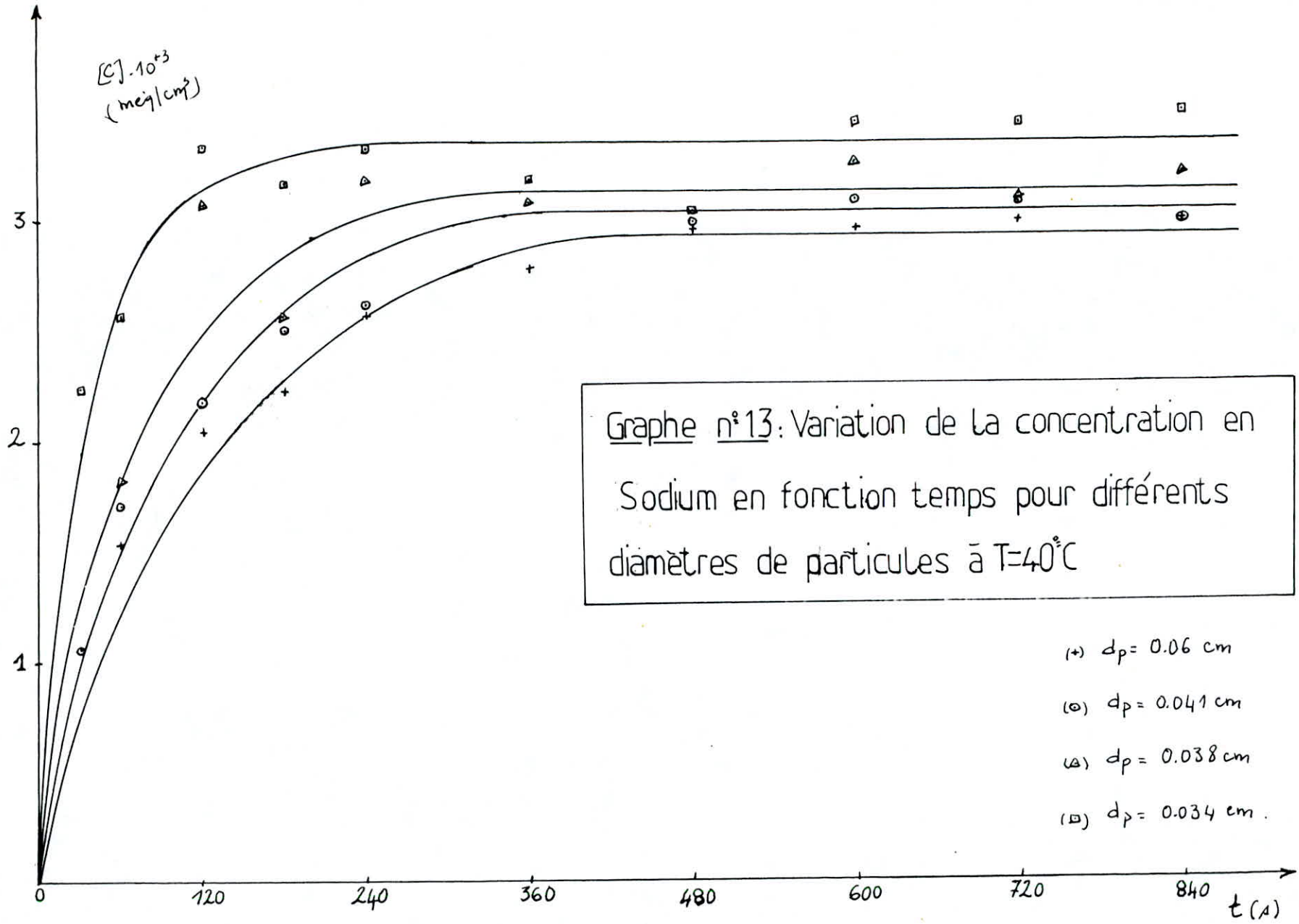


Graph n°10: Variation de $\frac{1}{C} \log \left(\frac{1-E \cdot X/X_e}{1-X/X_e} \right)$ en fonction du temps et à différentes températures pour les particules de $\phi 0.038$ cm

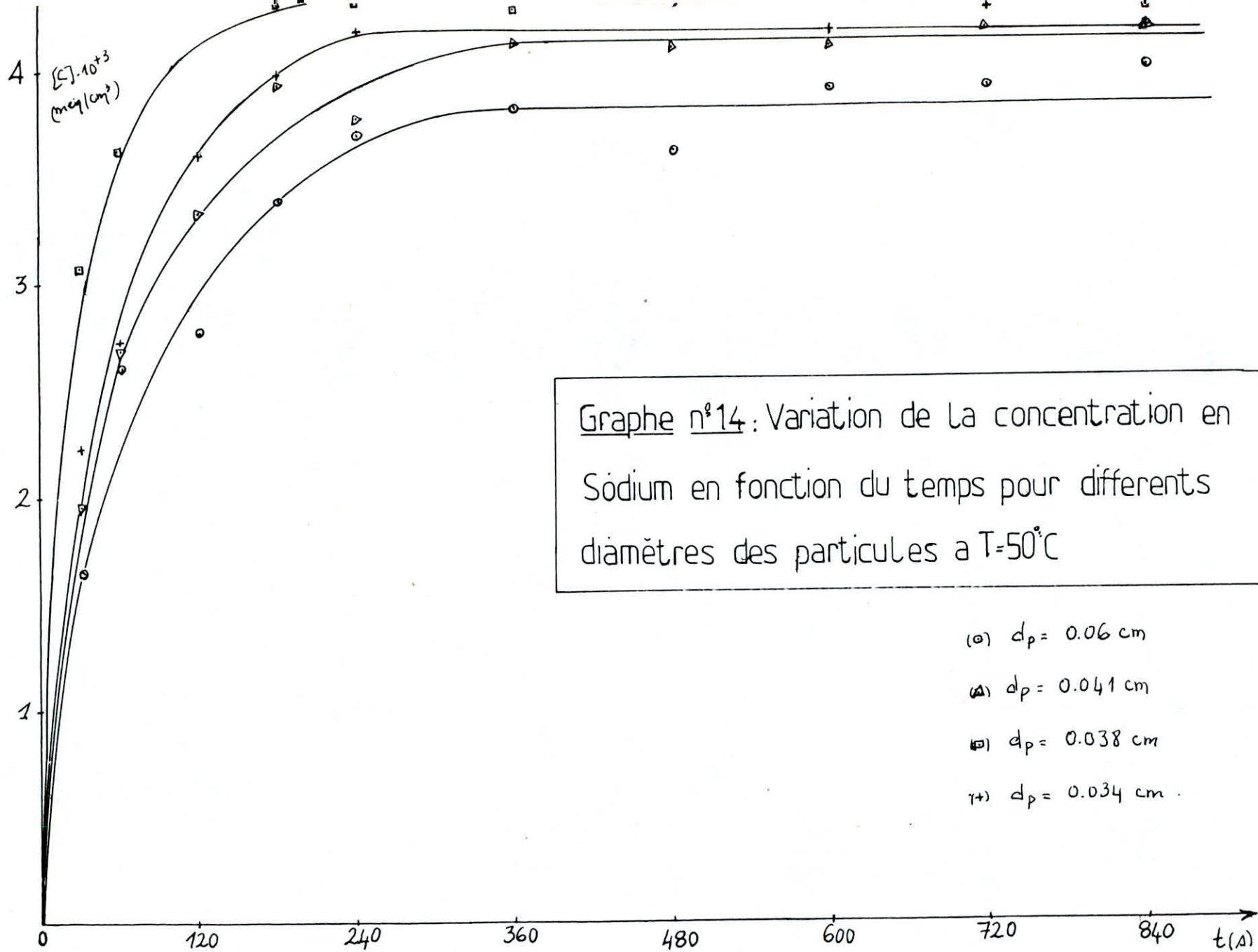


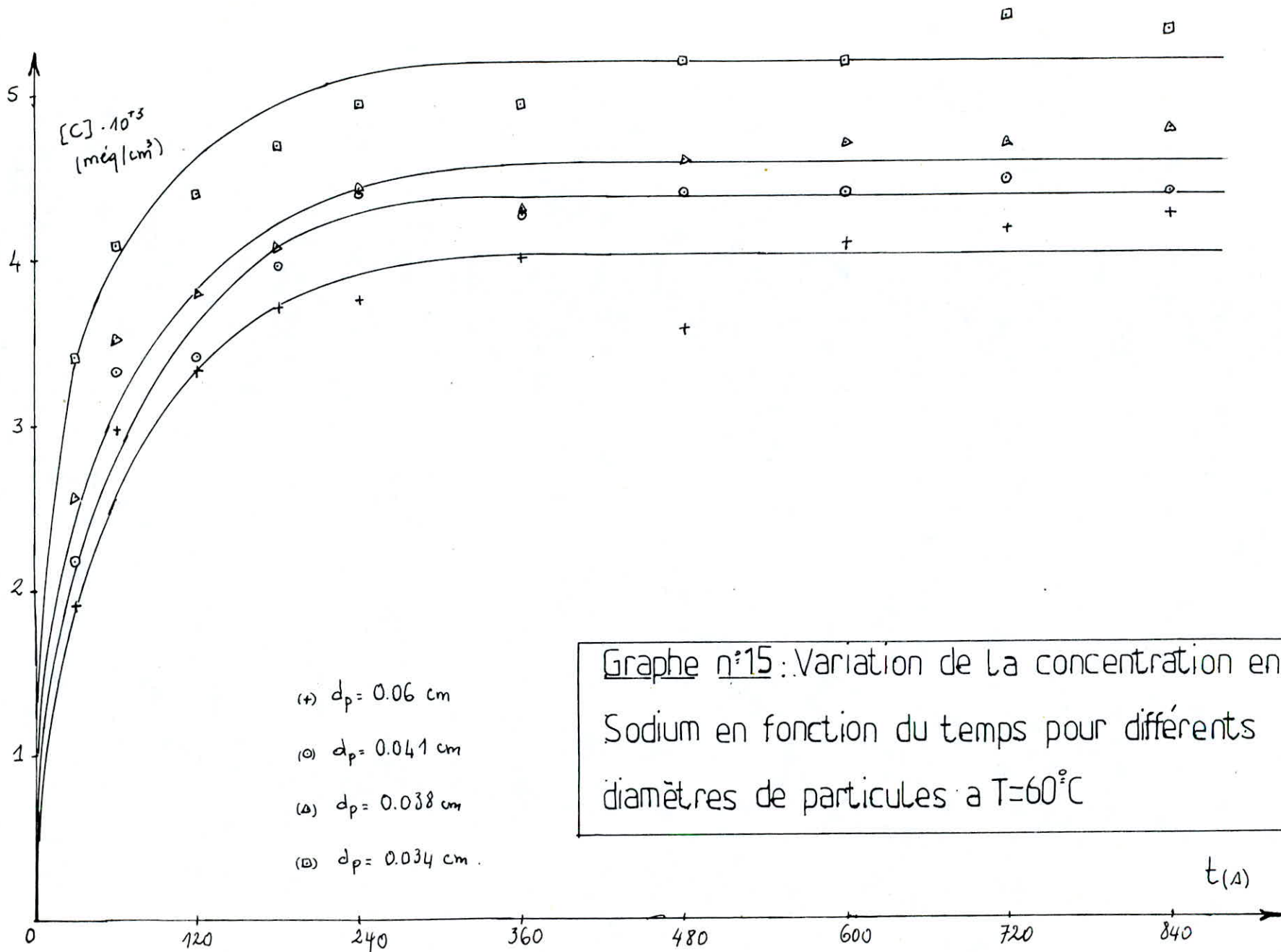
Graphe n°11 : Variation de $\frac{1}{C} \log \left(\frac{1-E(X/X_e)}{1-(X/X_e)} \right)$ en fonction du temps et à différentes températures pour les particules de diamètre 0.034 cm



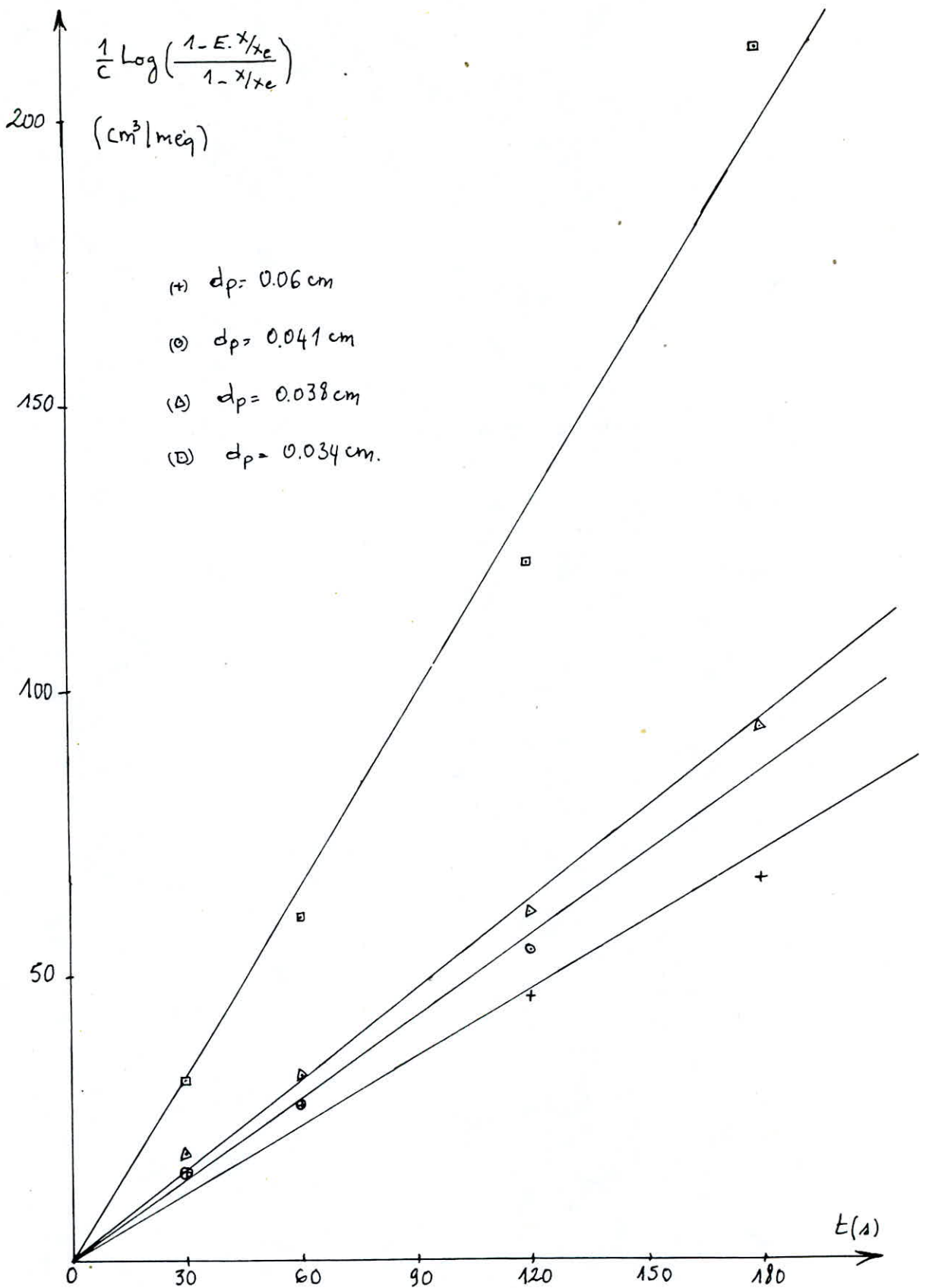


Graphe n°13: Variation de la concentration en Sodium en fonction temps pour différents diamètres de particules à $T=40^{\circ}\text{C}$

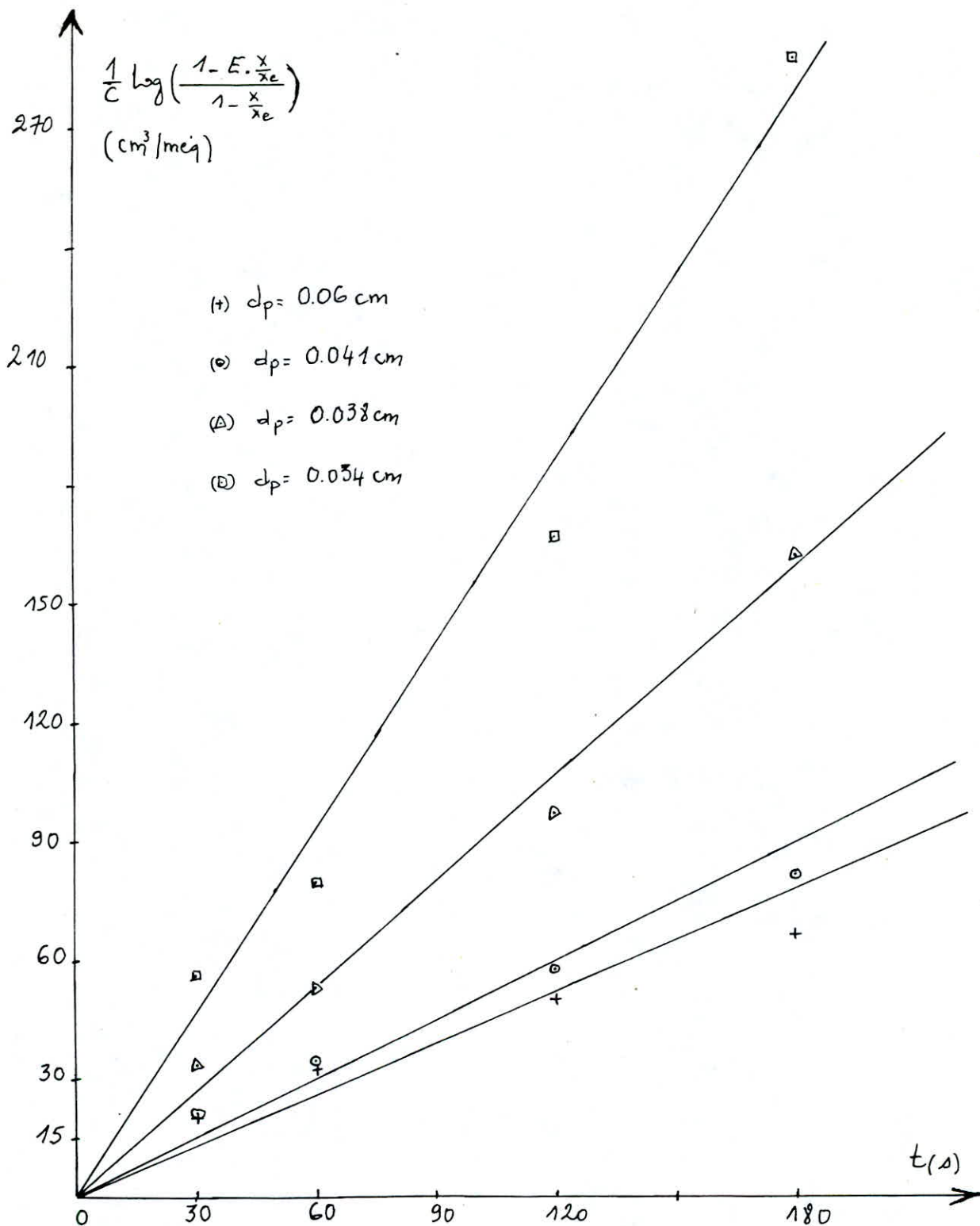




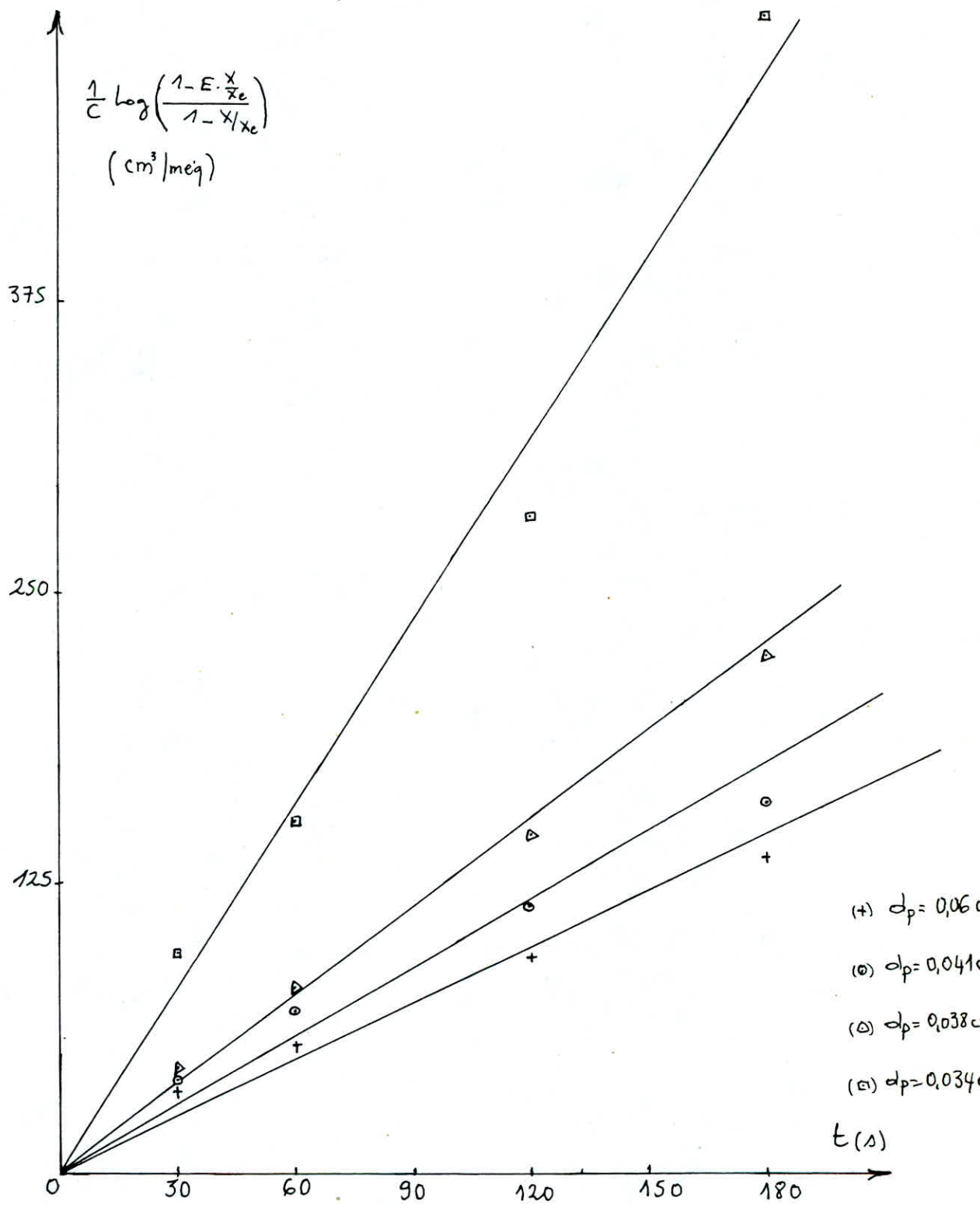
Graph n°15: Variation de la concentration en ion Sodium en fonction du temps pour différents diamètres de particules à $T=60^{\circ}\text{C}$



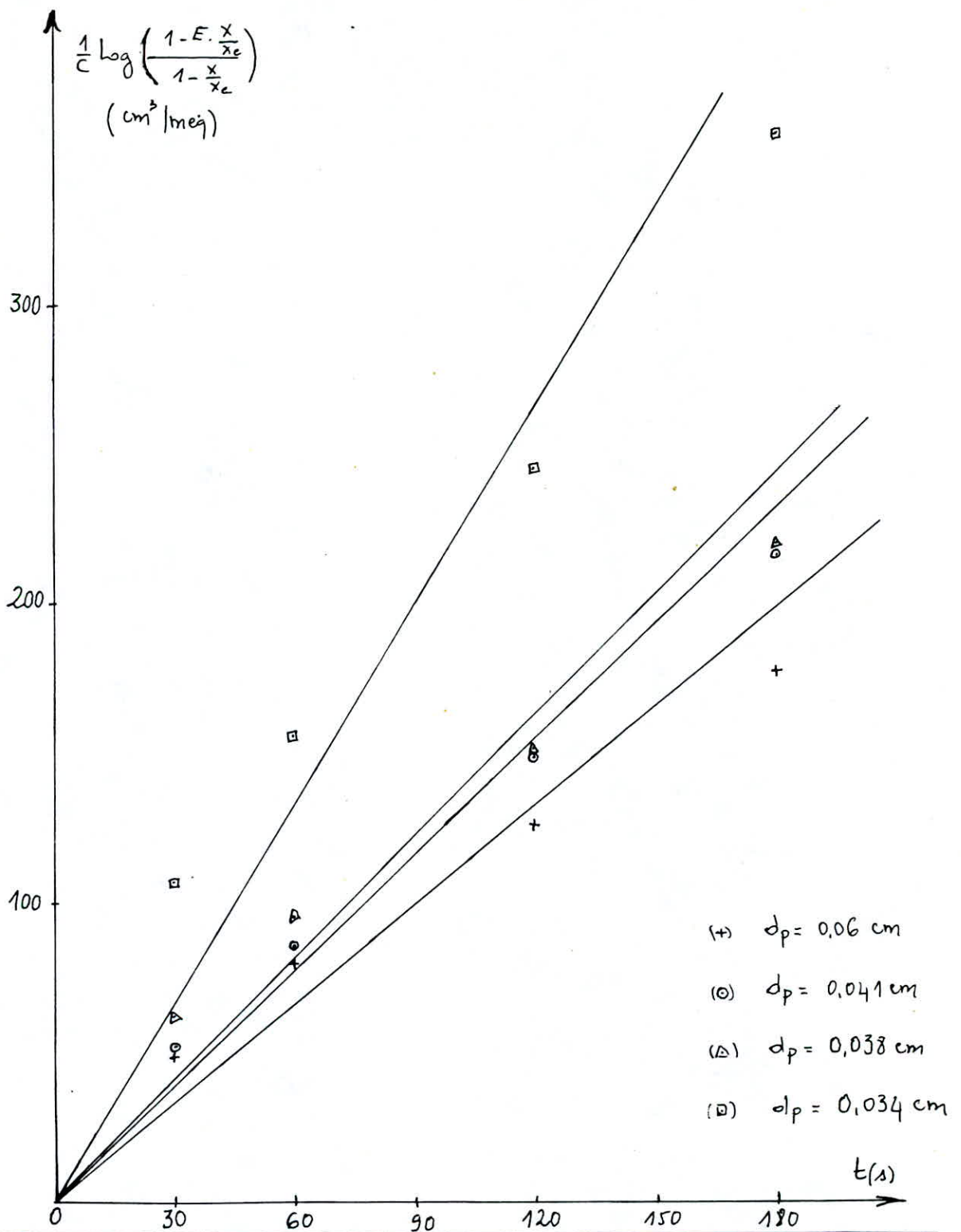
Graphe n°16: Variation de $\frac{1}{C} \text{Log} \left(\frac{1 - E X / X_e}{1 - X / X_e} \right)$ en fonction du temps et pour différents diamètres des particules à $T = 30^\circ \text{C}$



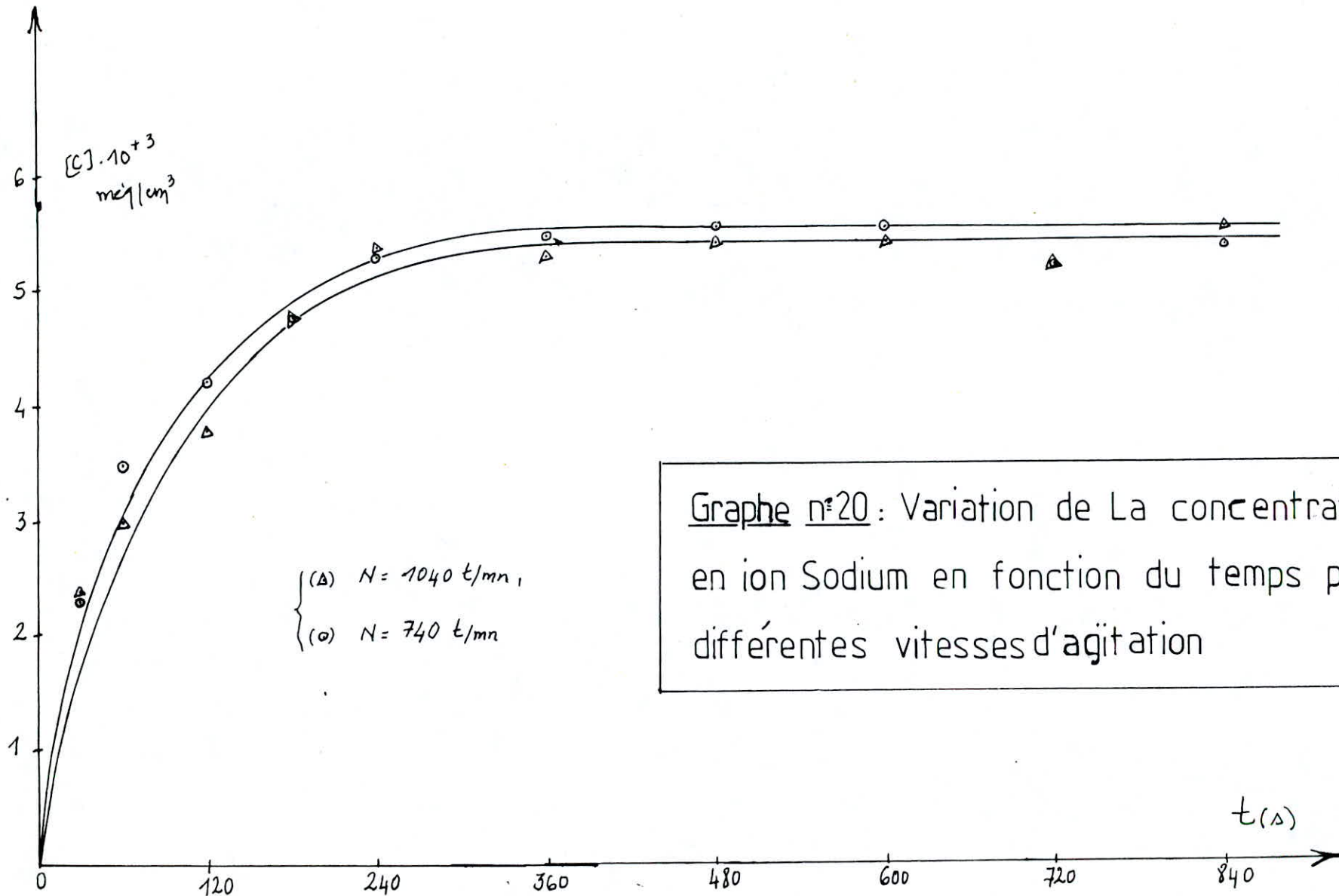
Graphe n°17: Variation de $\frac{1}{C} \log\left(\frac{1-E \cdot X/X_e}{1-X/X_e}\right)$ en fonction du temps pour différents diamètres des particules à $T=40^\circ\text{C}$



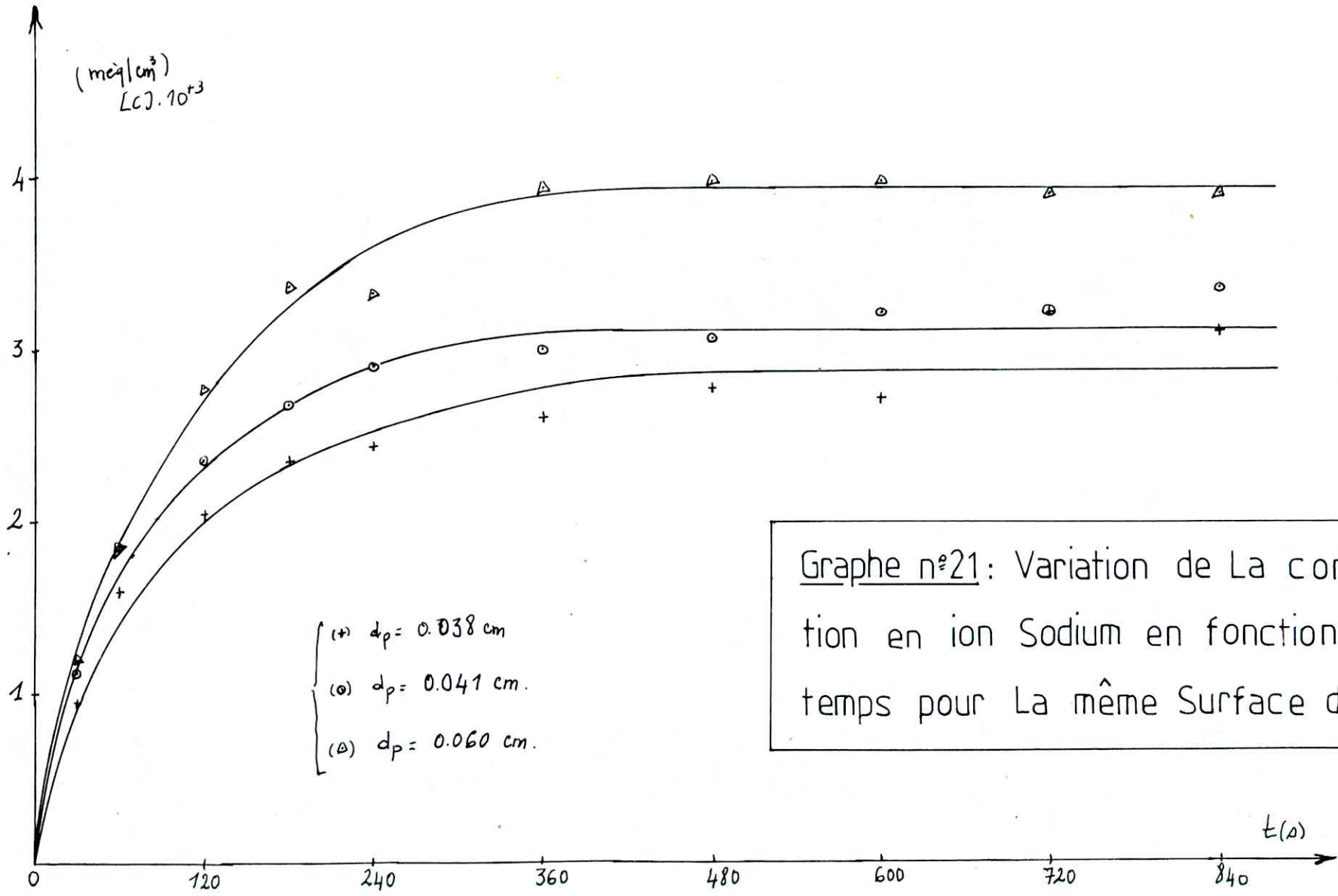
Graphe n°18: Variation de $\frac{1}{C} \log \left(\frac{1-E \cdot X/X_e}{1-X/X_e} \right)$ en fonction du temps et pour différents diamètres des particules à $T=50^\circ\text{C}$



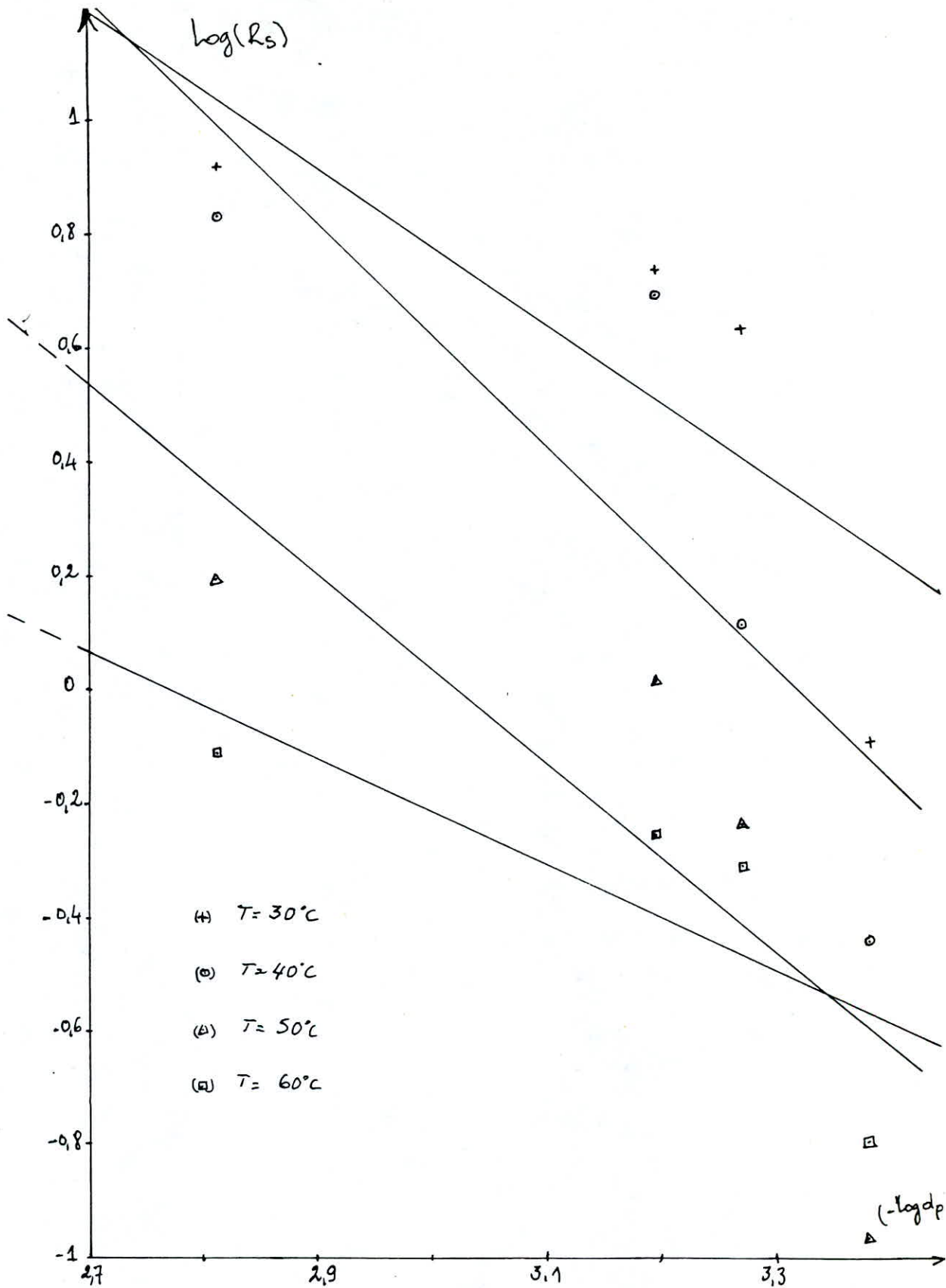
Graphe n°19 : Variation de $\frac{1}{C} \log \left(\frac{1 - E \cdot X / X_e}{1 - X / X_e} \right)$ en fonction du temps et pour différents diamètres des particules à $T = 60^\circ \text{C}$



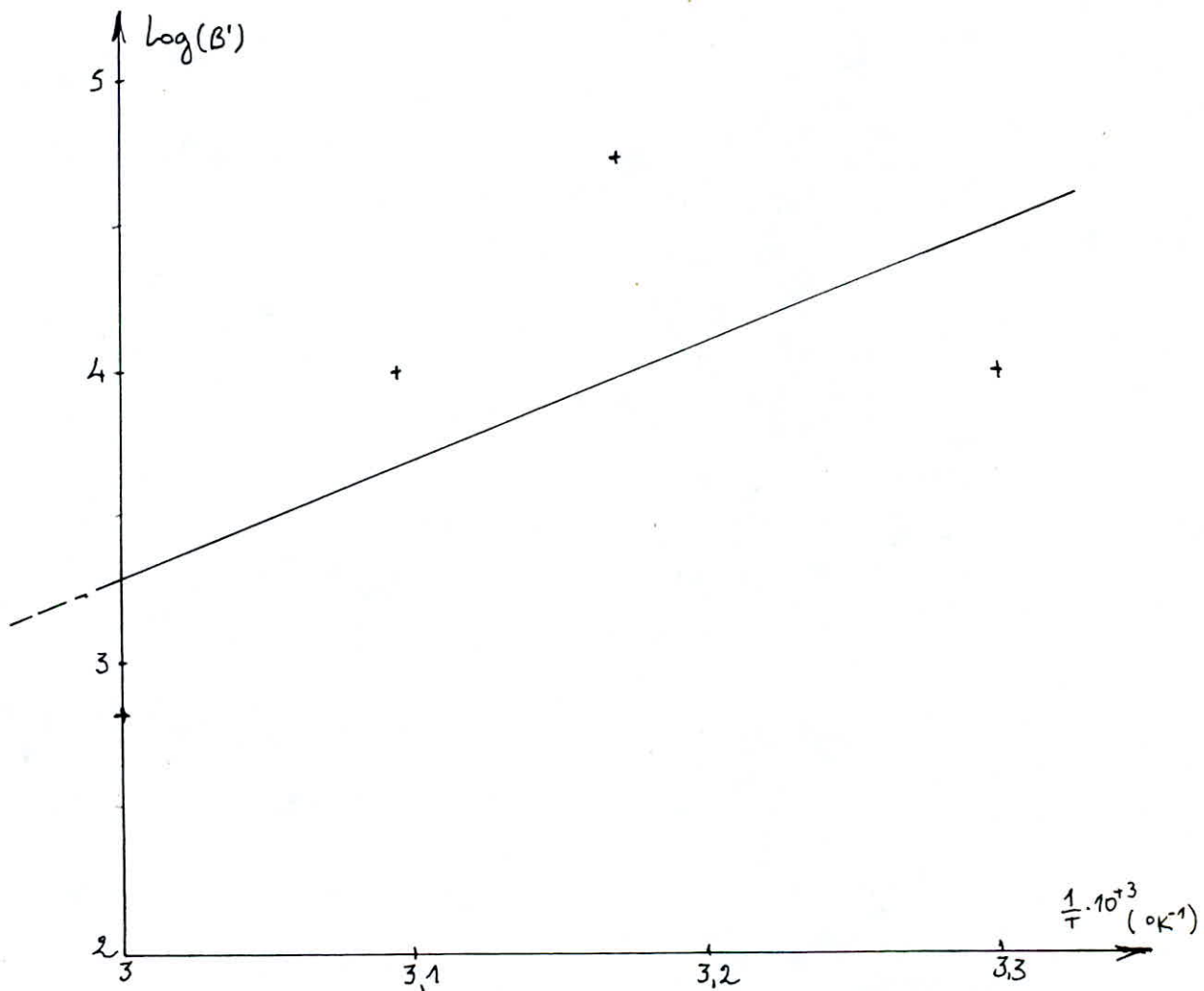
Graphe n°20: Variation de La concentration en ion Sodium en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation



Graphe n°21: Variation de La concentra-
tion en ion Sodium en fonction du
temps pour La même Surface d'échange



Graphe n°22: Variation de la résistance dans la phase solide en fonction du diamètre des particules



Graphe n°23, Variation de $\log B'$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$

2. Deuxième partie : Etude de l'échange $\bar{K}^+ \rightarrow H^+$

2-1. Mode opératoire :

On procède de la même façon que pour le cas de l'échange $\bar{Na}^+ \rightarrow H^+$. Sauf que la résine dans ce cas est activée sous forme K^+ .

2-2. Résultats expérimentaux, calculs et interprétations

On se sert toujours du même modèle, modèle de Gilliland et Baddour, pour le calcul du coefficient global de transfert de matière avec échange d'ions.

2-2-1. Influence de la concentration initiale de la solution d'acide chlorhydrique sur le coefficient k :

On travaille avec les mêmes conditions opératoires que pour le cas du sodium.

On regroupe dans le tableau n° 17, les valeurs (qui sont à multiplier par 10^{-3}) de la variation de la concentration en ion Potassium, dans la solution d'acide en fonction du temps et on les représente sur le graphe n° 25

Les valeurs calculées de $\frac{1}{2} \log \left(\frac{1-E \cdot X(x_e)}{1-X(x_e)} \right)$ sont regroupées dans le Tableau n° 18 et représentées par le graphe n° 26

On regroupe les valeurs de k dans le Tableau n° 19

Les mêmes remarques et constatations données pour le cas du sodium restent valables pour ce cas.

2-2-2. Influence de la température sur le coefficient global de transfert de matière avec échange d'ions

On procède toujours de la même façon que pour le cas du Sodium.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau n° 20 et représentés sur les graphes n° 27, 28-29 et 30 (les valeurs représentées dans le Tableau n° 20 sont à multiplier par 10^{-3}).

Les valeurs calculées de $\frac{1}{c} \log \left(\frac{1-E \cdot X/x_e}{1-X/x_e} \right)$ sont regroupés dans le Tableau n° 21 et représentés sur les graphes n° 31-32-33 et 34

Les valeurs de k sont regroupés dans le Tableau n° 22

2-2-3. Influence du diamètre des grains de résine sur k :

Le Tableau n° 23 regroupe les valeurs expérimentales de la variation de la concentration en ion Potassium dans la solution en fonction du temps (les valeurs données sont à multiplier par 10^{-3})

Les graphes n° 35-36-37 et 38 représentent ces valeurs expérimentales.

Les valeurs calculées de $\frac{1}{c} \log \left(\frac{1-E \cdot X/x_e}{1-X/x_e} \right)$ en fonction du temps sont données dans le Tableau n° 24 et représentés sur les graphes n°

39-40-41 et 42

Les valeurs de k sont regroupés dans le Tableau n° 25

2-2-4 Influence de la diffusion interne sur k :

On procède toujours de la même façon que pour le cas du Sodium. Les résultats expérimentaux de la variation de la concentration en ion Potassium dans la solution (meq/cm^3) sont regroupés dans le Tableau n° 26 (elles sont à multiplier comme toujours par 10^{-3}) et sont représentés sur le graphe n° 43

On remarque la même chose que pour le cas du Sodium.

2-2-5. Détermination de l'équation gouvernant la variation de la résistance dans la phase solide en fonction de la température et du diamètre:

On procède exactement de la même façon que pour le cas du Sodium.

$$1. \log R_s = \log B' + n(-\log d_p)$$

Les valeurs sont représentées sur le Tableau n°: 27 et le graphe n°: 44

Les valeurs de n et de $(\log B')$ sont regroupées dans le Tableau n°: 28
La valeur moyenne de n est 2,17

$$n_{\text{moy}} = 2,17$$

On constate que cette valeur est un peu moins compatible comparée à celle donnée dans l'équation (42).

2. Pour ce cas, on a essayé une autre forme de calcul, qui est pratiquement la même que celle suivie pour le cas du Sodium

$$\text{On a } R_s = C \cdot d_p^n e^{E/RT} \rightarrow R_s \cdot d_p^{-n} = C e^{E/RT}$$

On choisit $d_p = 0,034 \text{ cm}$ (c'est le diamètre des particules pour lequel on a plus de confiance à ses résultats expérimentaux).

Le Tableau n°: 29 regroupe les valeurs $R_s \cdot d_p^{-n}$ en fonction de $(1/T)$

Qu'on représente par le graphe n°: 45

Le résultat final de calcul donne:

$$R_s = 7,20 \cdot 10^{-7} e^{4369/RT} \cdot d_p^{2,17} \text{ (en } \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{cm}^3) \quad (44)$$

3. Comparaison entre les résistances du cas de Sodium et du cas de Potassium:

Echange $\bar{Na}^+ \rightarrow H^+$ $R_S = 4,87 \cdot 10^{-10} d_p^{1,49} e^{16663/RT}$ (43)

Echange $\bar{K}^+ \rightarrow H^+$ $R_S = 7,20 \cdot 10^{-7} d_p^{2,77} e^{-4367/RT}$ (44)

Pour bien pouvoir comparer entre ces deux résistances, essayons de calculer la valeur de chacune à $T = 293^\circ K$ et pour les grains de résine de diamètre $0,034 \text{ cm}$.

d'équation (43) donne $R_S = 7,05 \text{ (s.meq/cm}^3\text{)}$

d'équation (44) donne $R_S = 2,71 \cdot 10^{-13} \text{ (s.meq/cm}^3\text{)}$.

Donc on remarque que la résistance globale au transfert de matière avec échange d'ions est beaucoup plus faible pour le cas du potassium que pour le cas du sodium. Donc que le coefficient global de transfert de matière avec échange d'ions pour le cas d'échange $\bar{K}^+ \rightarrow H^+$ est beaucoup plus important que pour le cas $\bar{Na}^+ \rightarrow H^+$. Ce qui s'avère très concordant avec la théorie, d'un côté, en observant les coefficients de diffusion dans les grains de résine (résine cationique) à $T = 20^\circ C$ donnés par H.P. GREGOR [22] pour chacun des ions Na^+ et K^+ :

$$\bar{D}_{Na^+} = 8,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

$$\bar{D}_{K^+} = 12,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

D'un autre côté, en observant bien l'équation (44) on remarque qu'elle contredit la théorie et même les résultats expérimentaux trouvés ; c'est à dire :

- Elle contredit, théoriquement, la relation d'Arrhenius

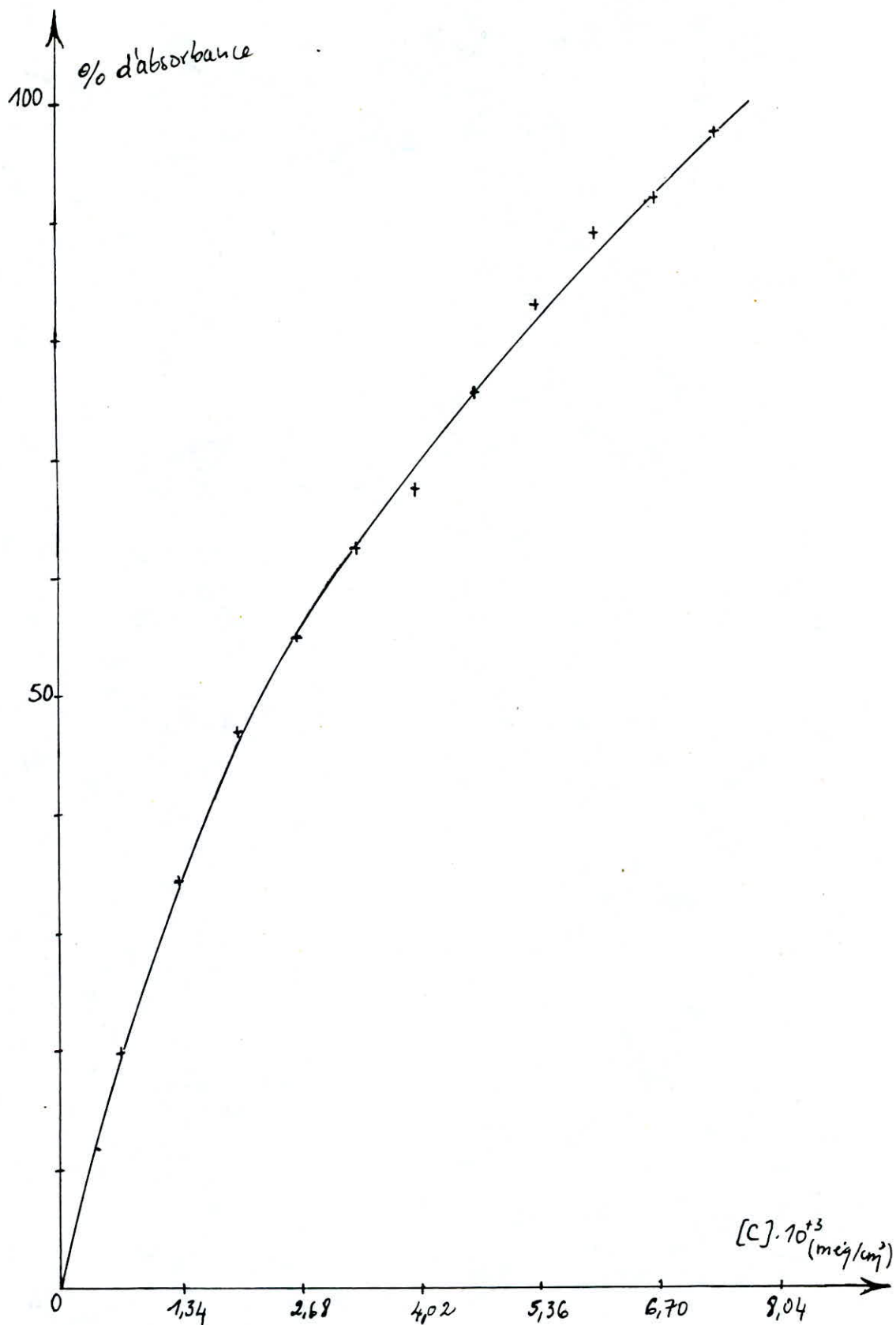
$$k = A e^{-E/RT} \text{ (qui découle de } D = D_0 e^{-E/RT} \text{ donné dans plusieurs$$

ouvrages)

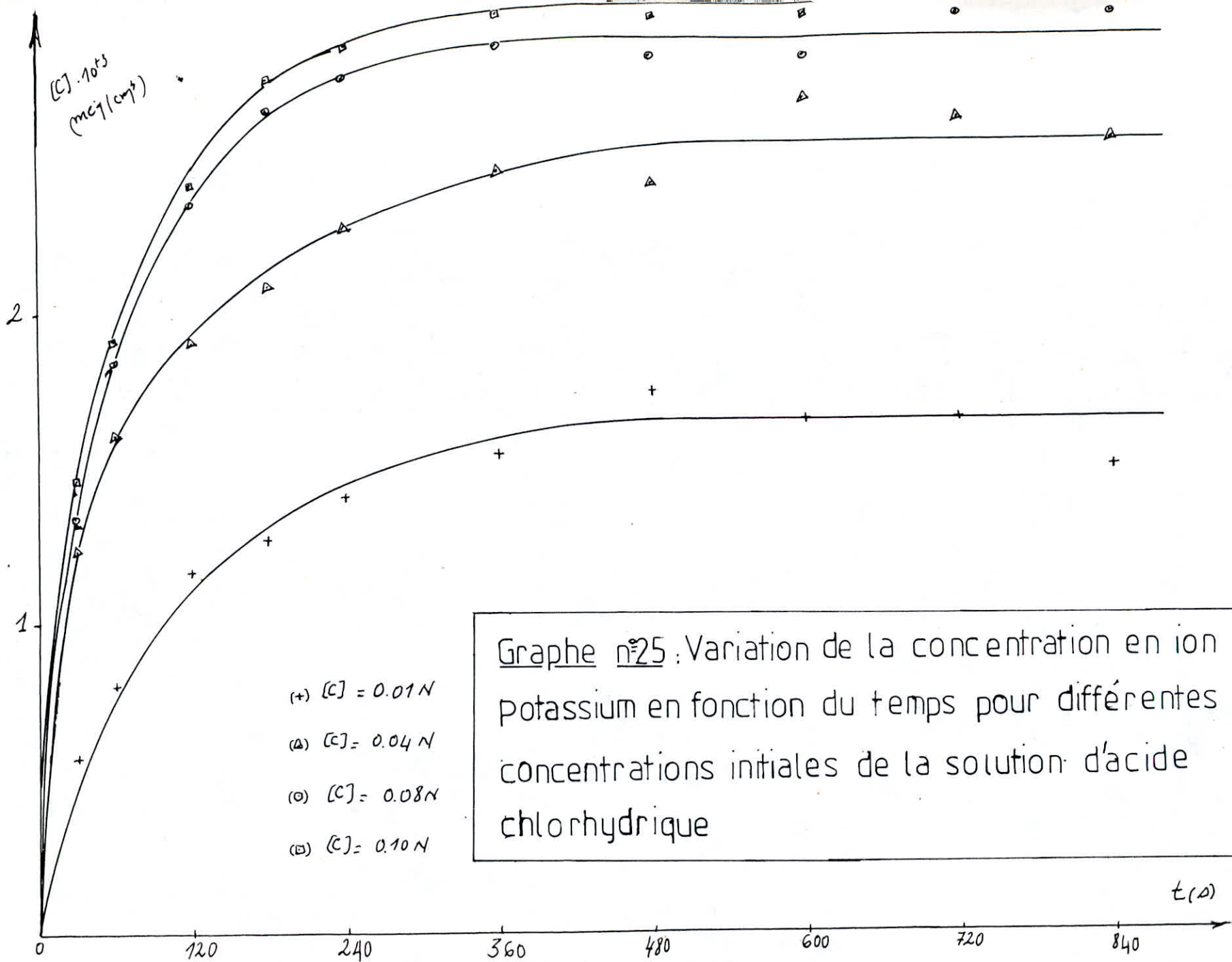
la relation d'Arrhenius exprime que le coefficient global de transfert de matière est proportionnel à la température.

. Elle contredit les résultats expérimentaux trouvés pour le cas de l'échange $\bar{Na}^+ \rightarrow H^+$, ainsi que les coefficients globaux de transfert de matière k_c donnés dans le tableau n° 22 pour le cas de l'échange $\bar{K}^+ \rightarrow H^+$

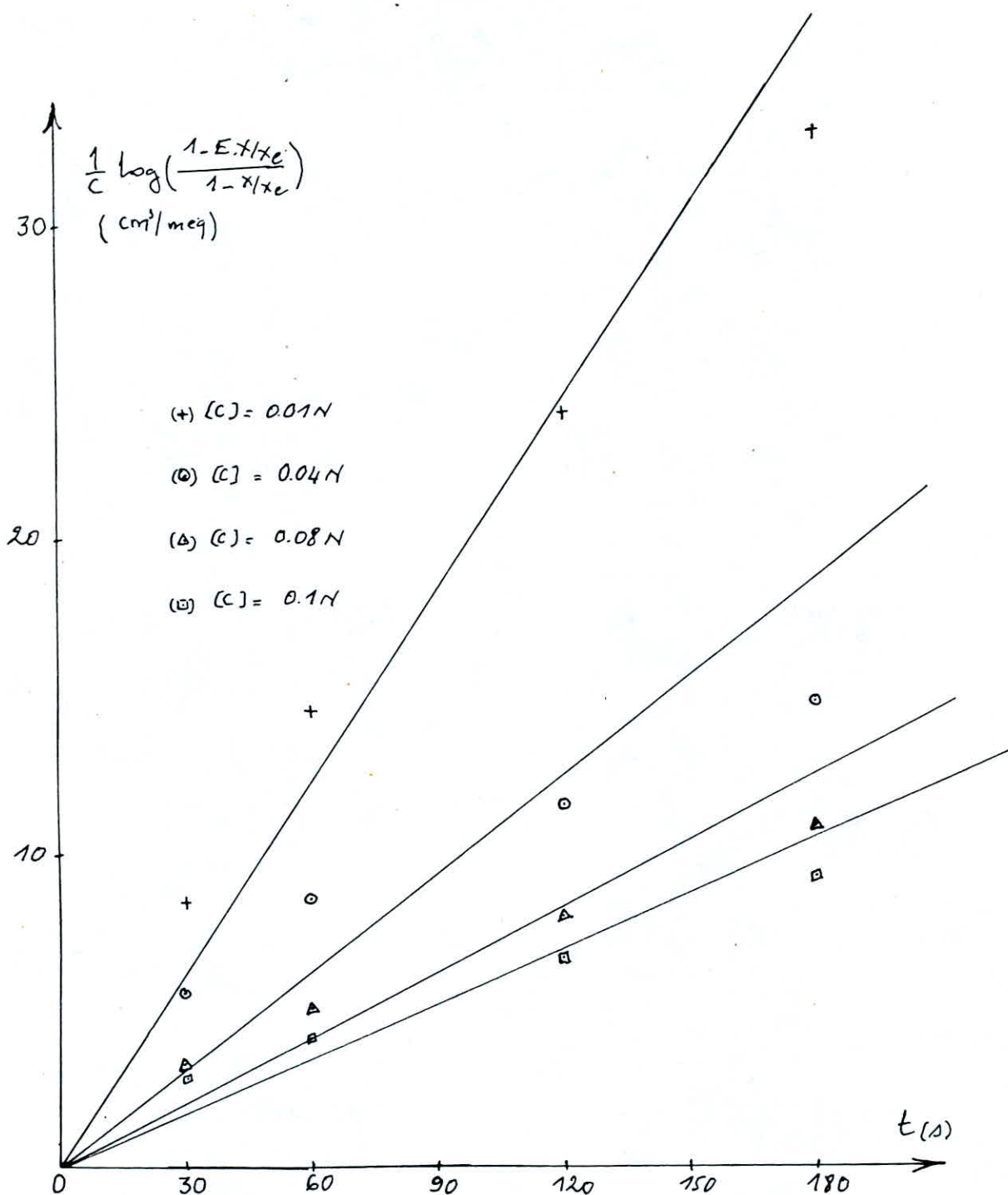




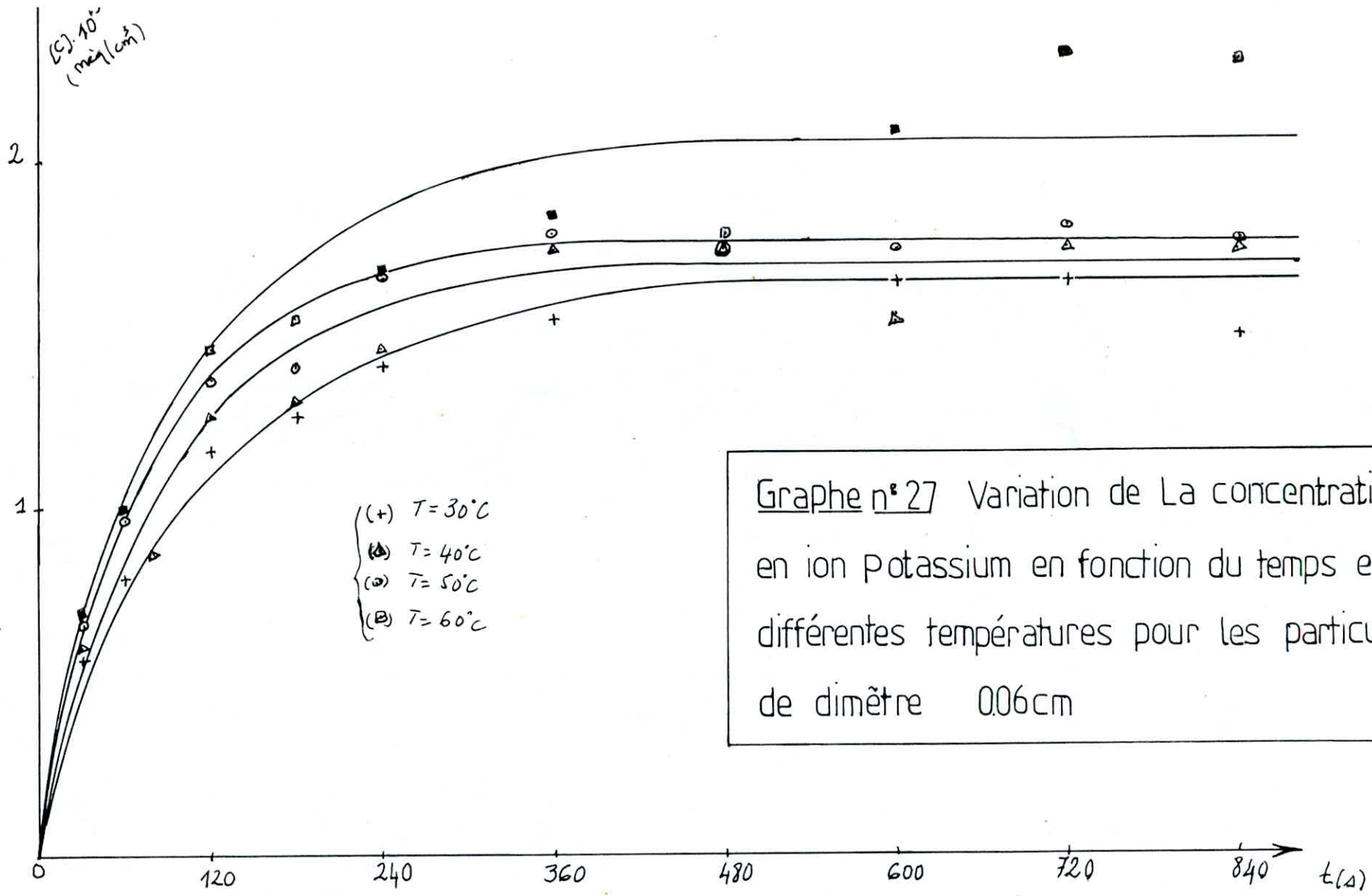
Graph n° 24 : Courbe d'etalonnage du photomètre :
 % d'absorbance en fonction de la concentration en
 ion potassium



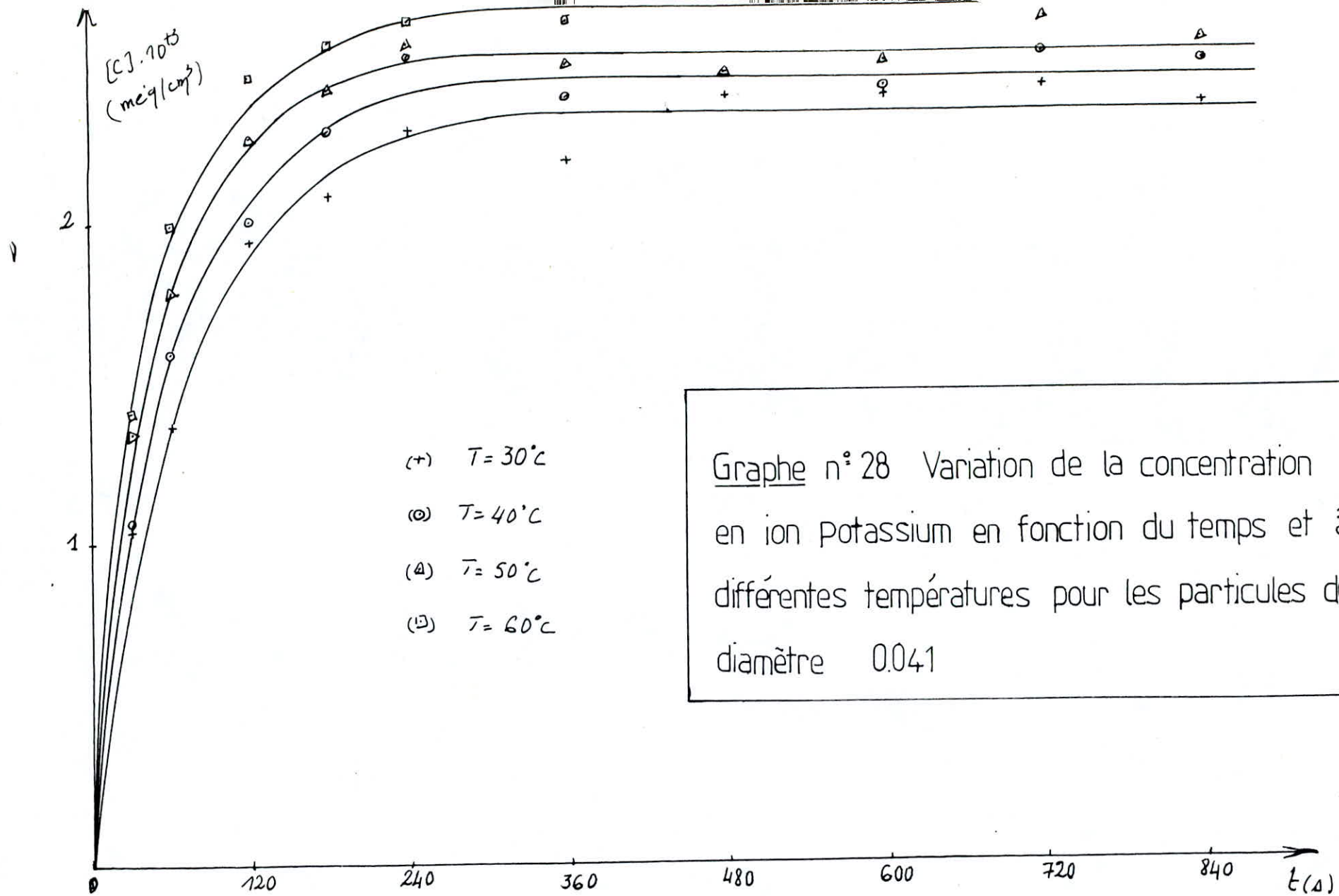
Graphe n°25 : Variation de la concentration en ion potassium en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de la solution d'acide chlorhydrique

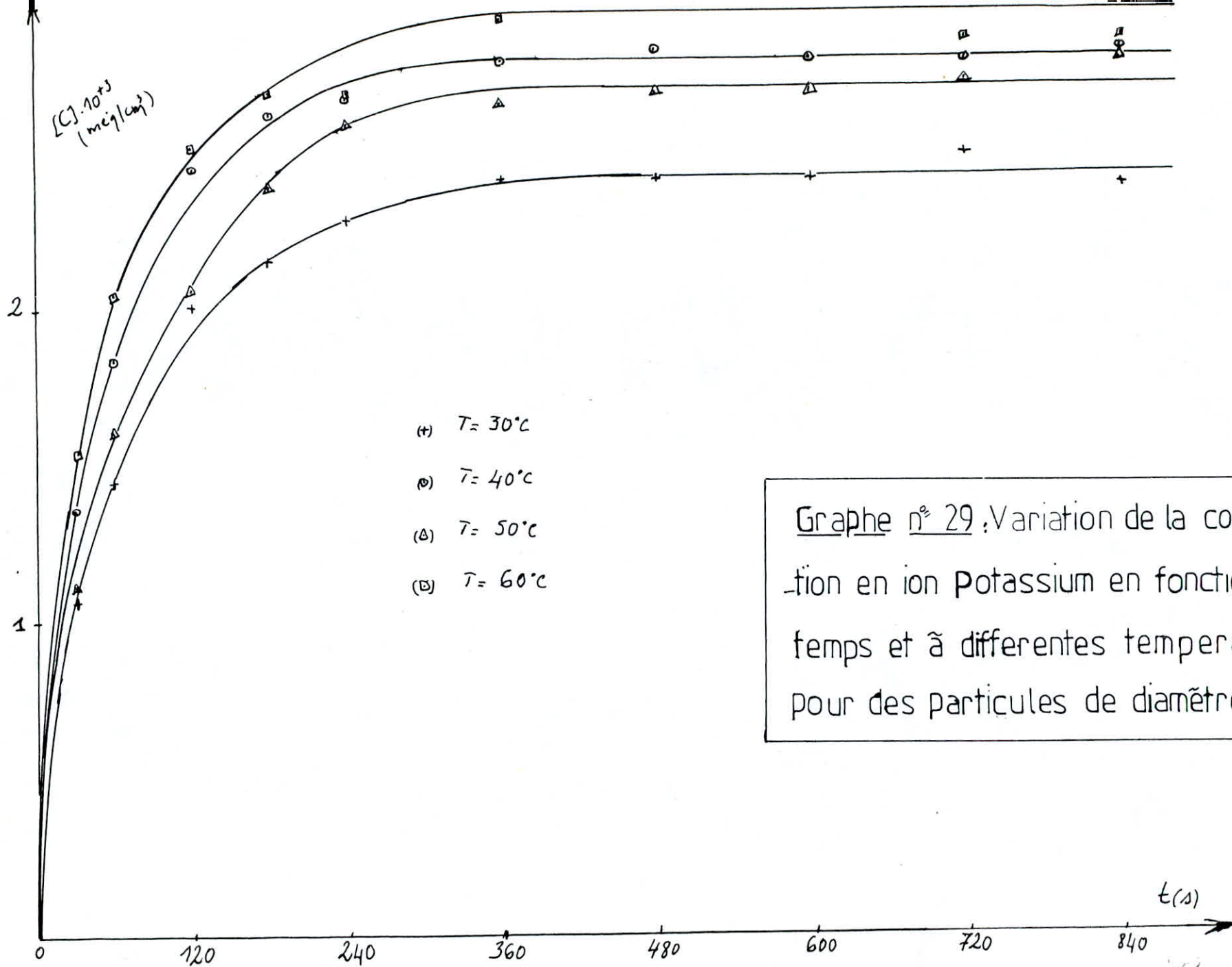


Graphe n° 26: Variation de $\frac{1}{C} \log\left(\frac{1-E.X/X_e}{1-X/X_e}\right)$ en fonction du temps et pour différentes concentrations initiales de la solution d'acide chlorhydrique

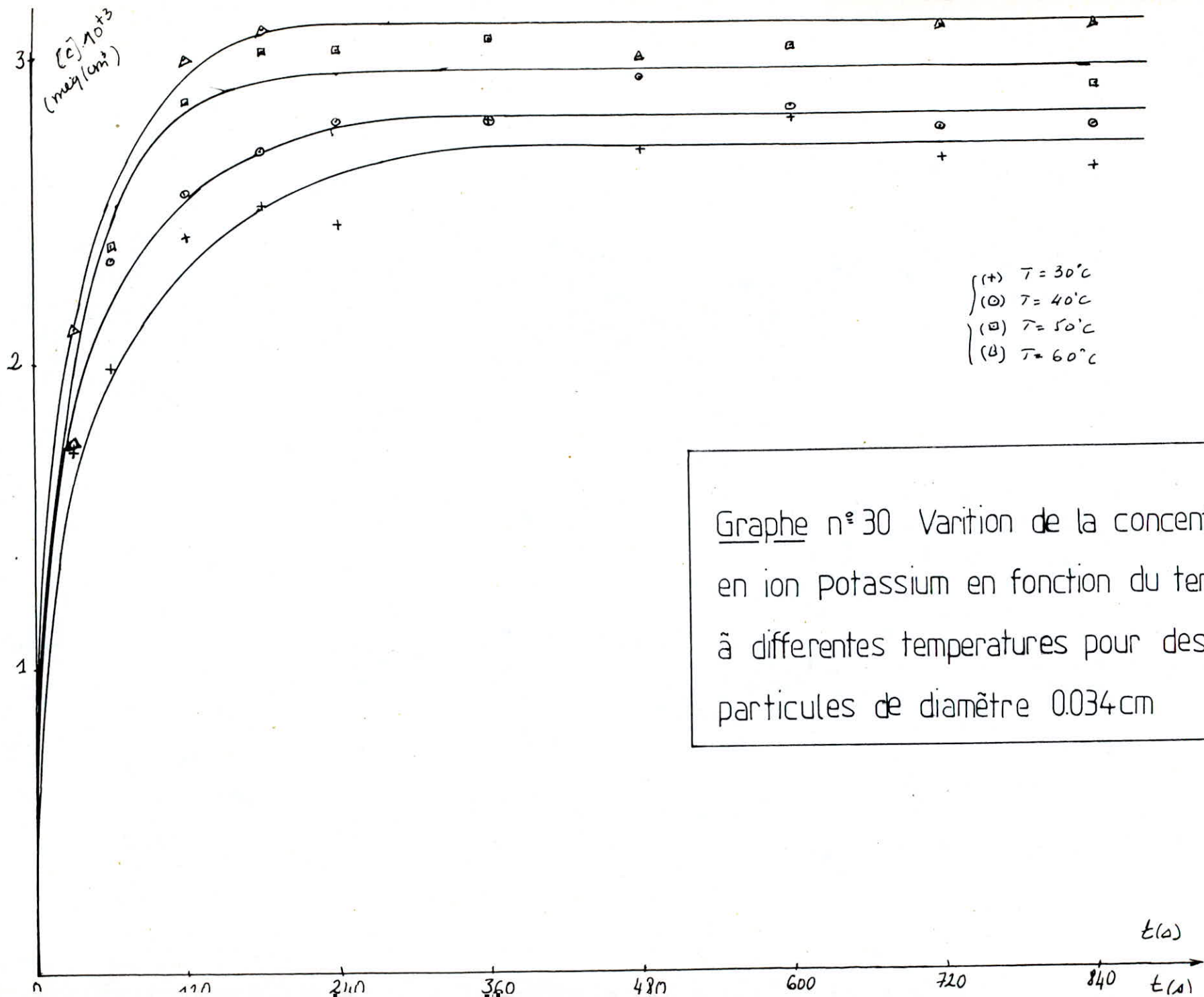


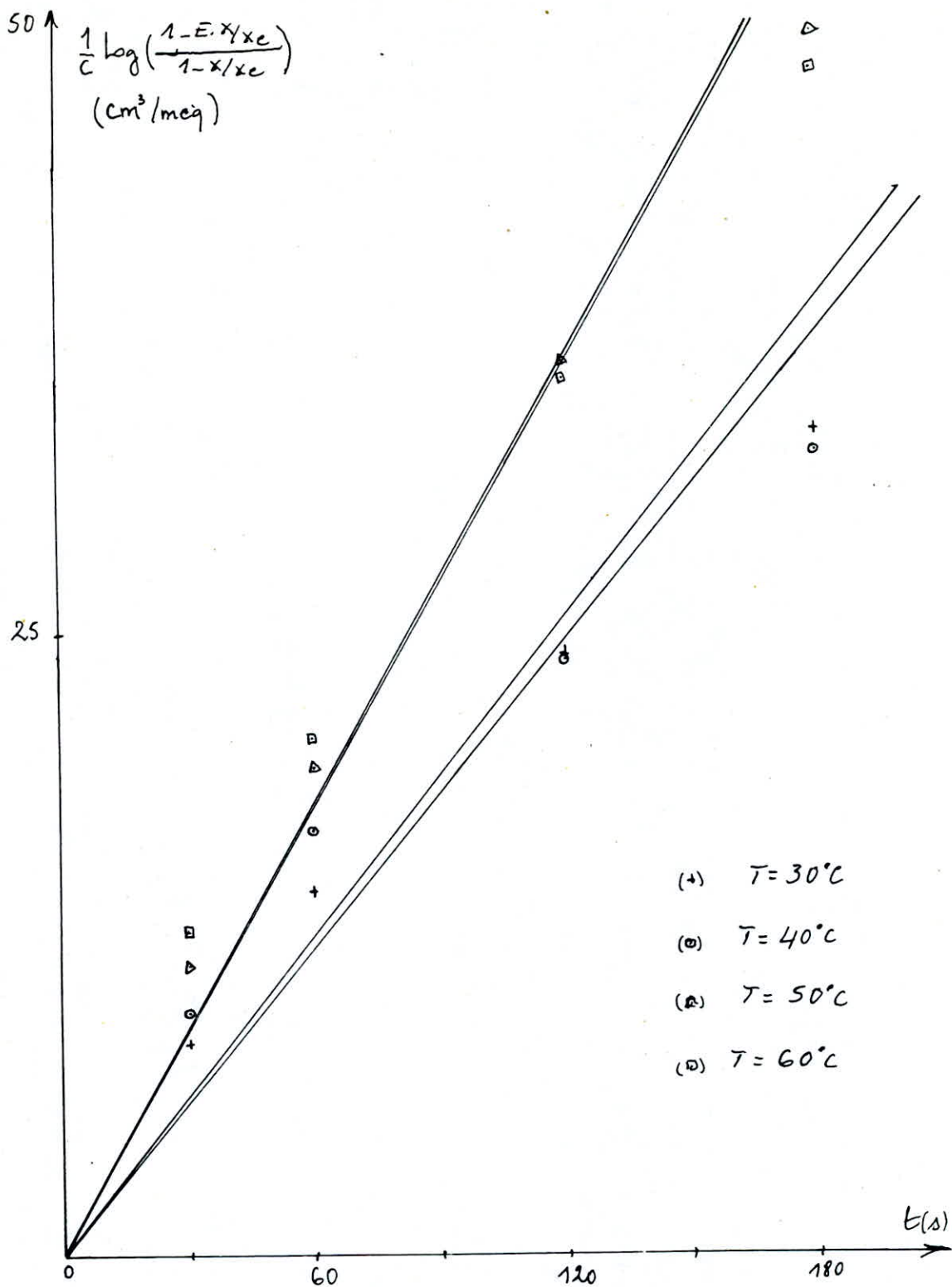
Graphe n°27 Variation de La concentration en ion potassium en fonction du temps et à différentes températures pour les particules de diamètre 006cm



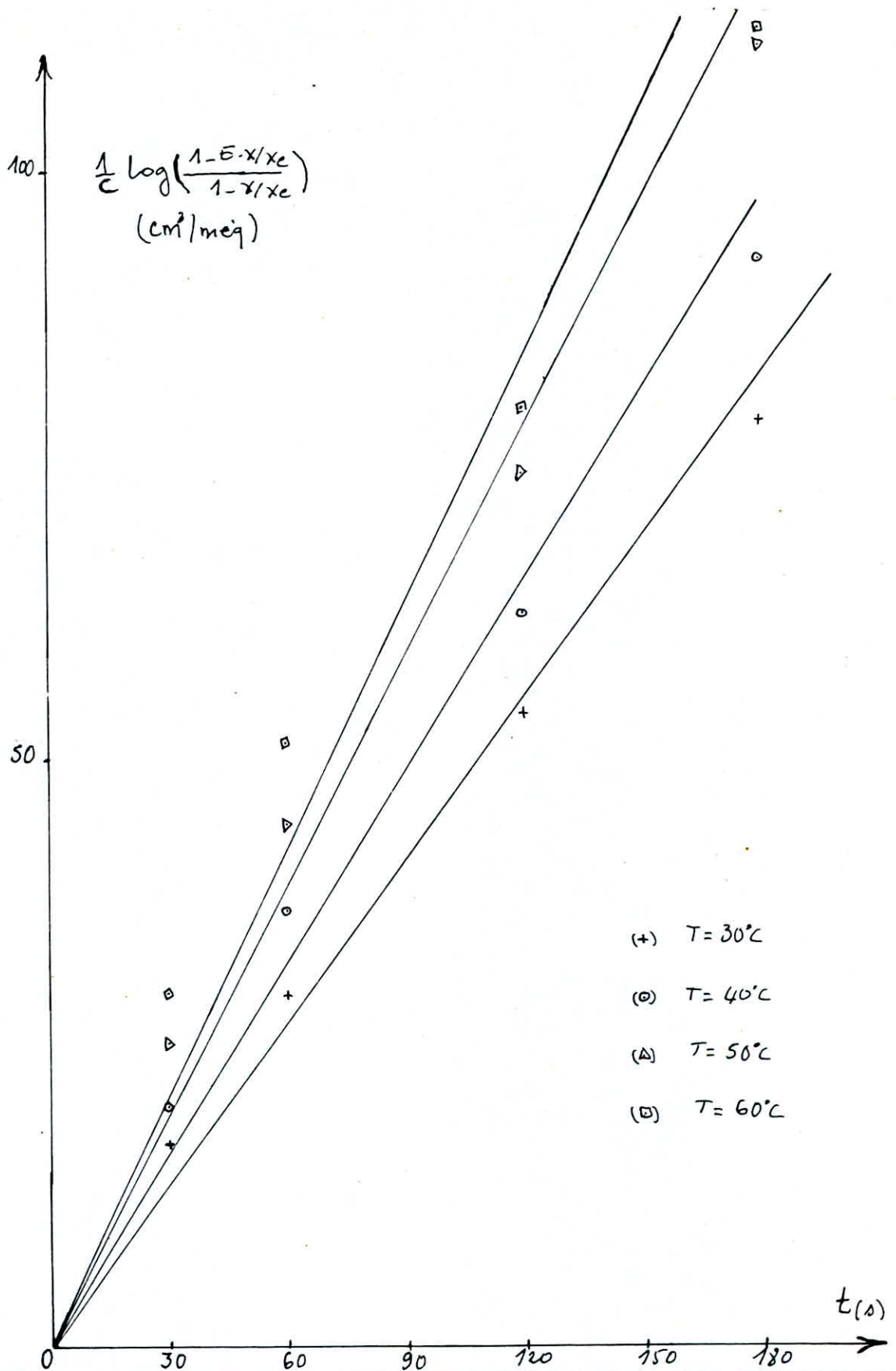


Graph n° 29: Variation de la concentration en ion Potassium en fonction du temps et à différentes températures pour des particules de diamètre 0.038cm

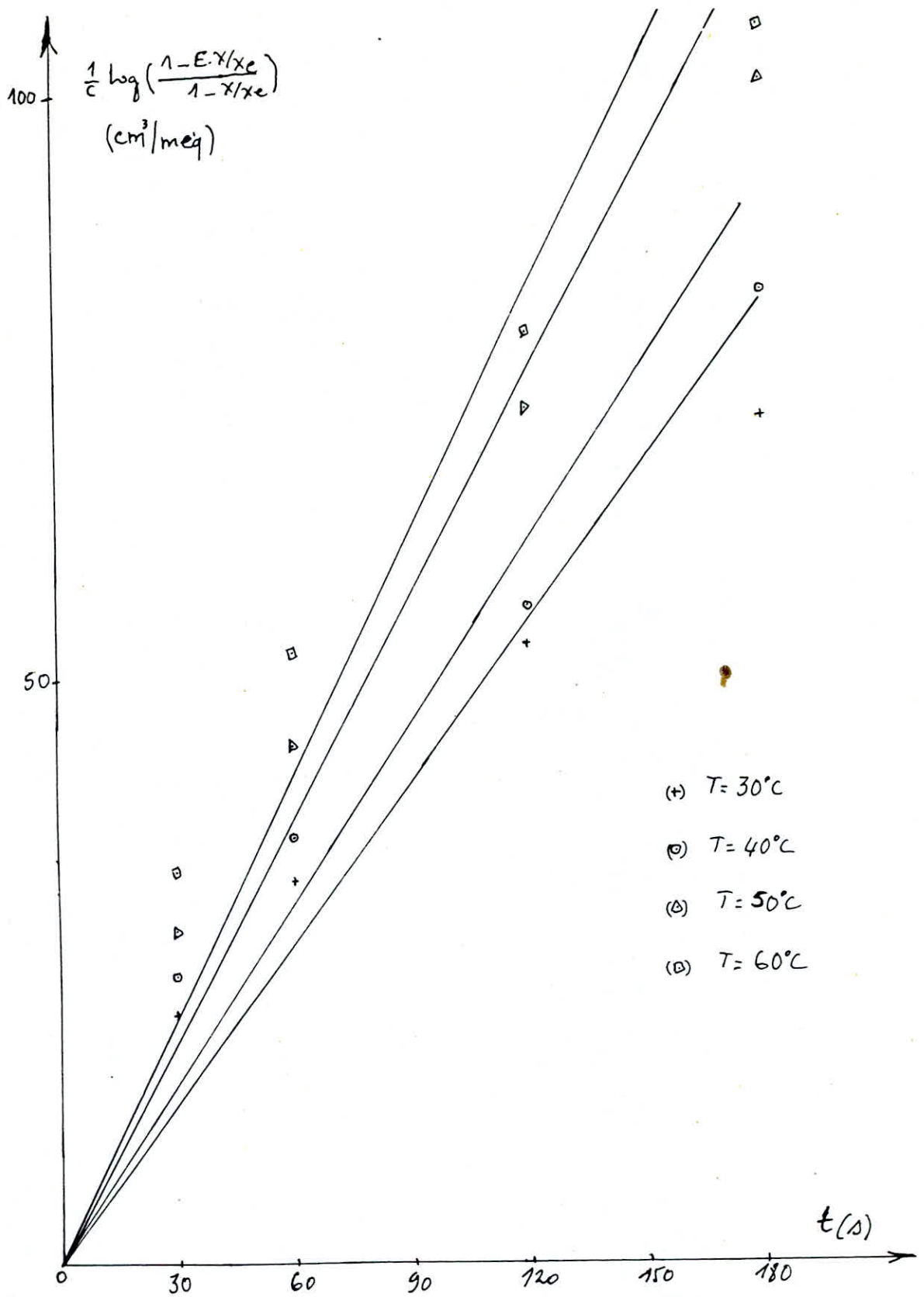




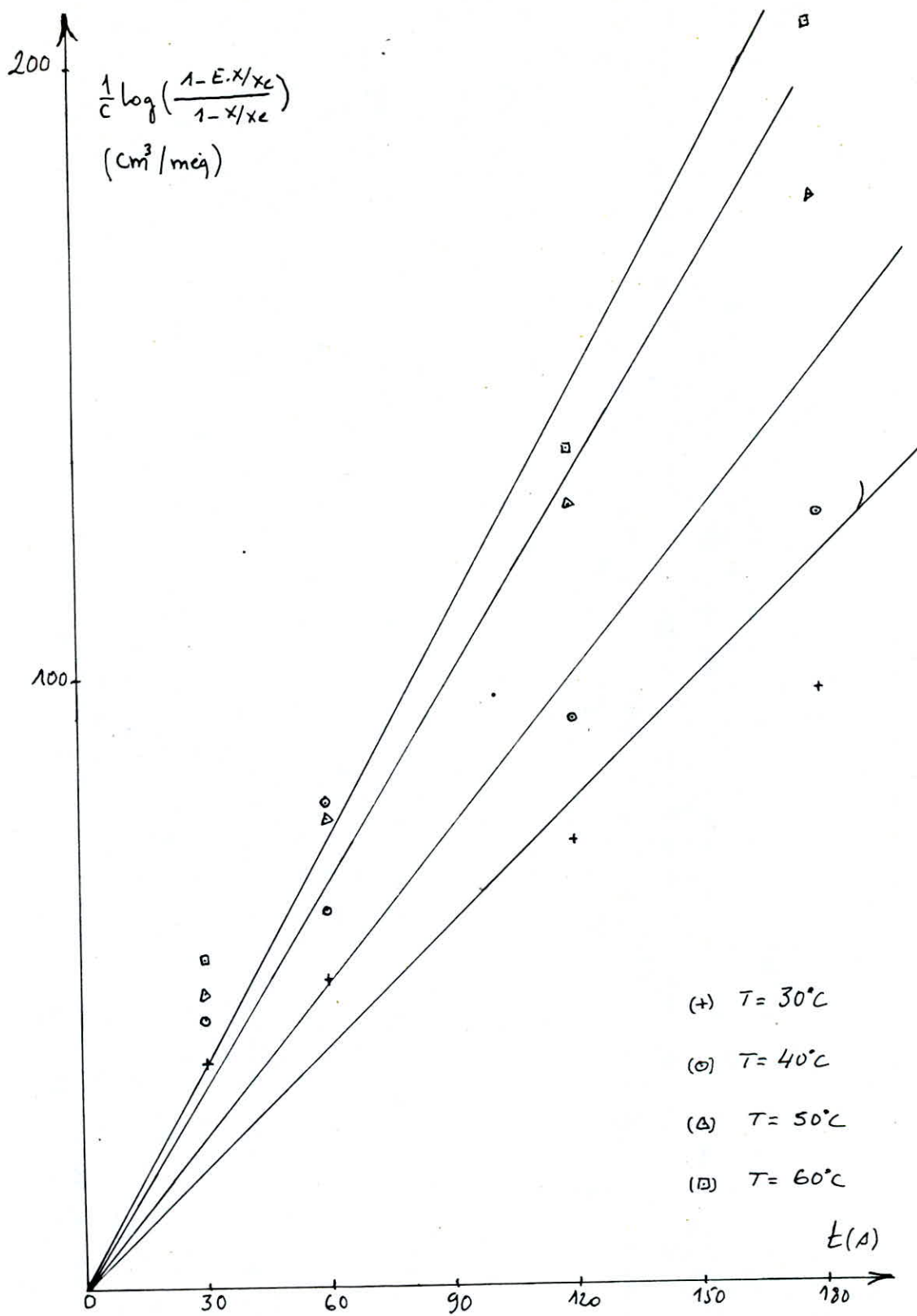
Graphe n°31: Variation de $\frac{1}{C} \log\left(\frac{1-E X/X_e}{1-X/X_e}\right)$ en fonction du temps et à différentes températures pour les particules de diamètre 0.06cm



Graphe n°32: Variation de $\frac{1}{c} \log\left(\frac{1-E X/X_e}{1-X/X_e}\right)$ en fonction du temps et à différentes températures pour les particules de diamètre 0,041 cm

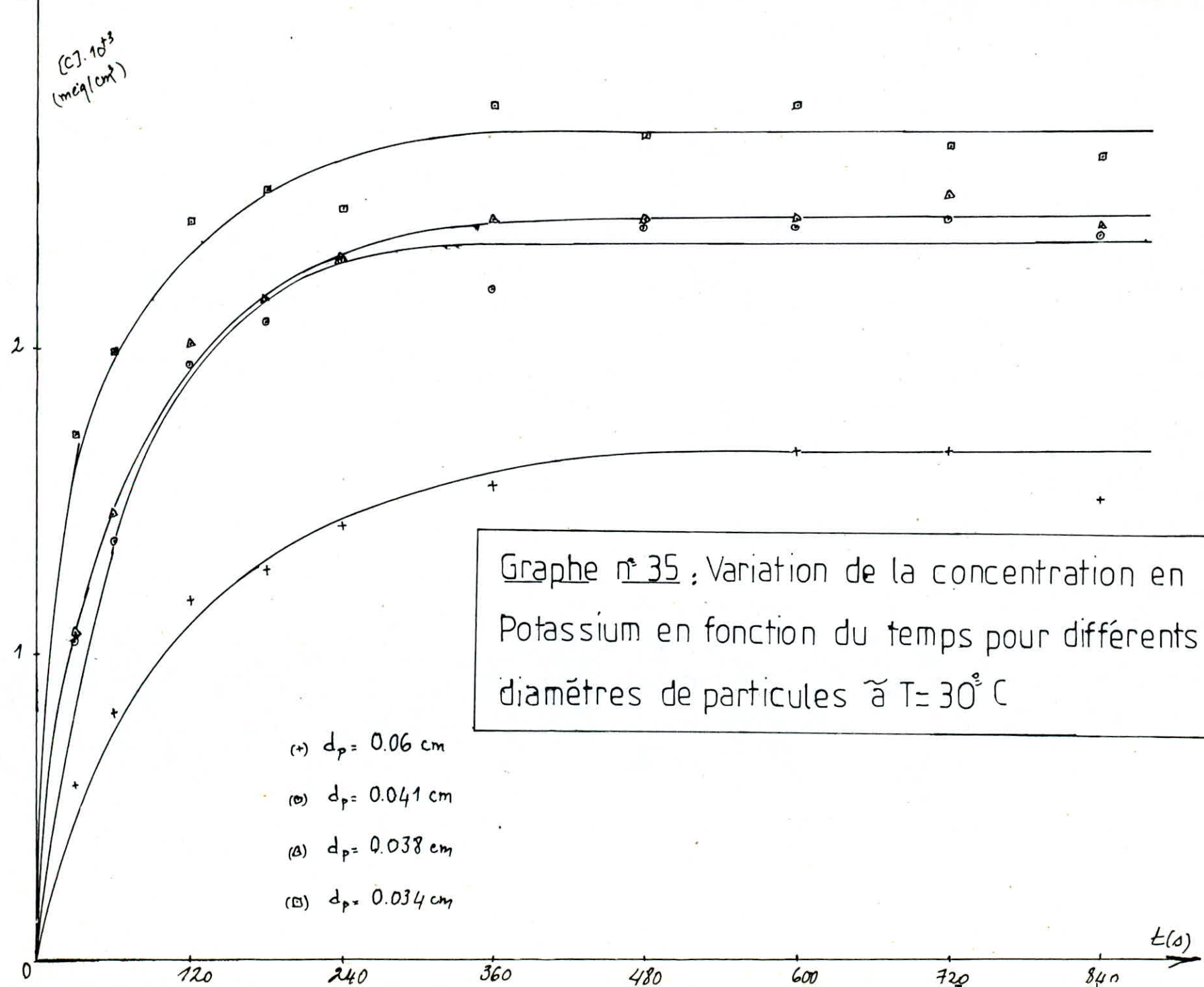


Graph n° 33: Variation de $\frac{1}{c} \log \left(\frac{1-EX/X_e}{1-X/X_e} \right)$ en fonction du temps et à différentes températures pour les particules de diamètre 0.038 cm

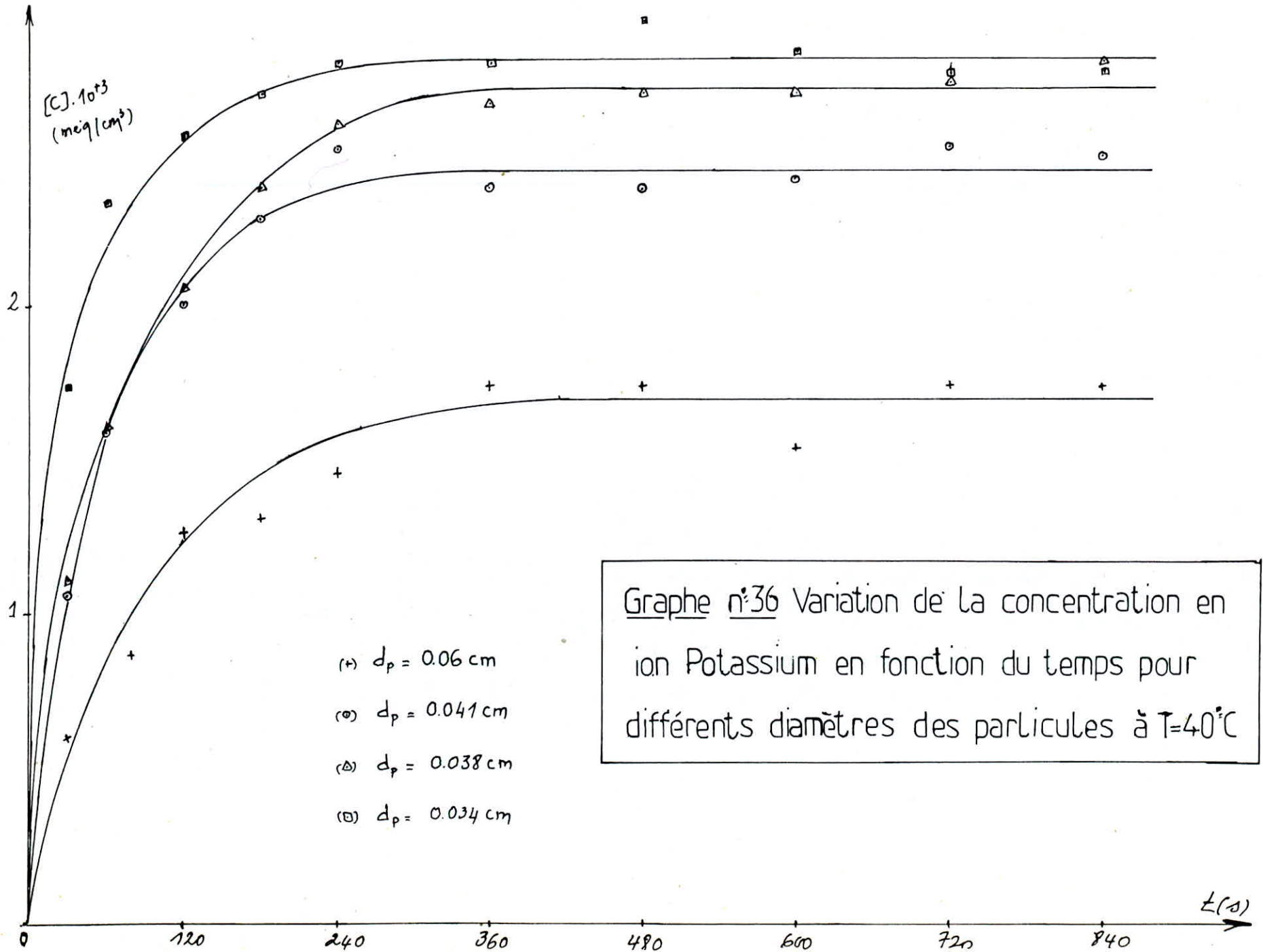


Graphe n° 34: Variation de $\frac{1}{c} \log \left(\frac{1 - EX/X_e}{1 - X/X_e} \right)$ en fonction du temps et à différents températures pour les particules de diamètre 0.034 cm

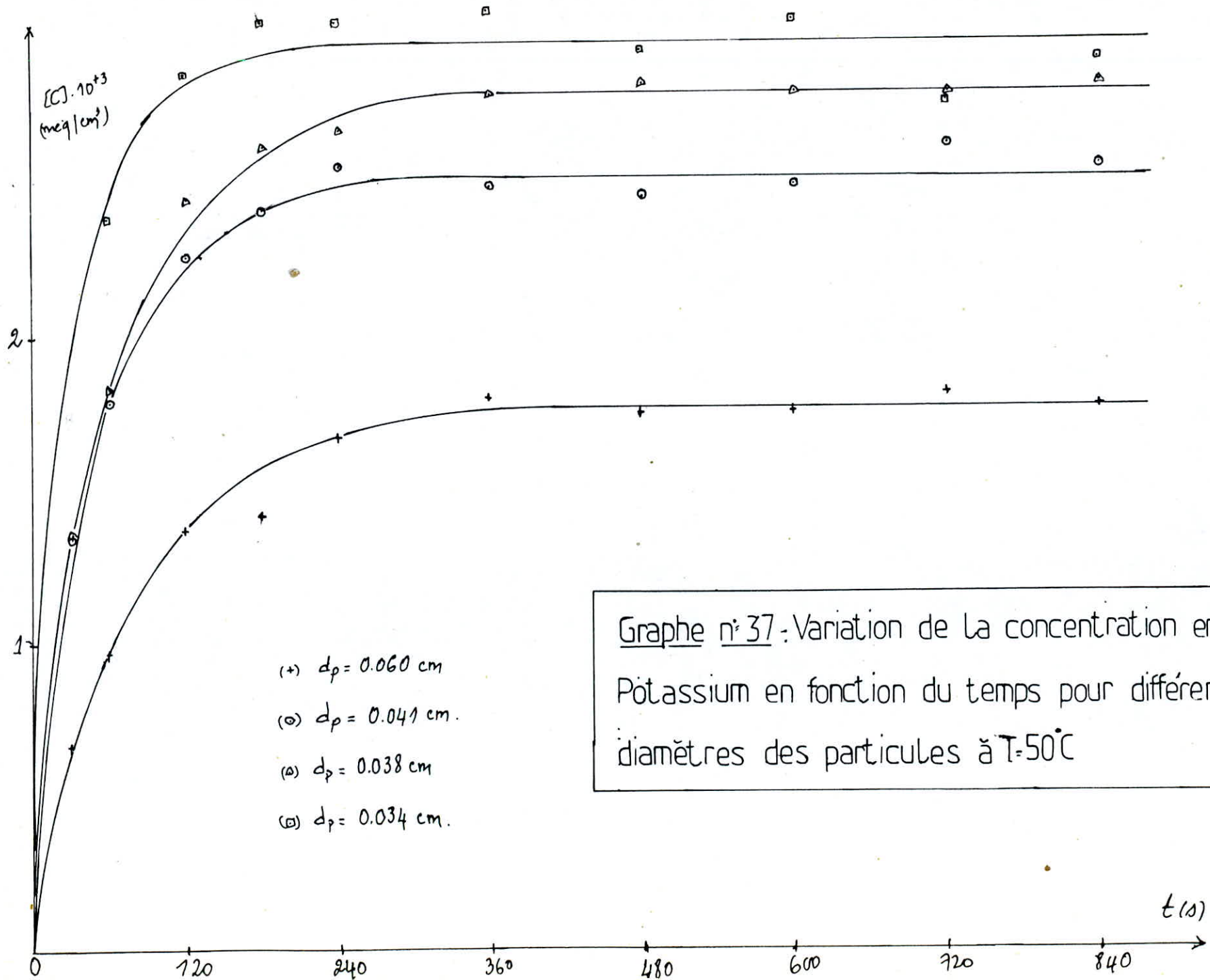
$[C] \cdot 10^3$
(meq/cm³)



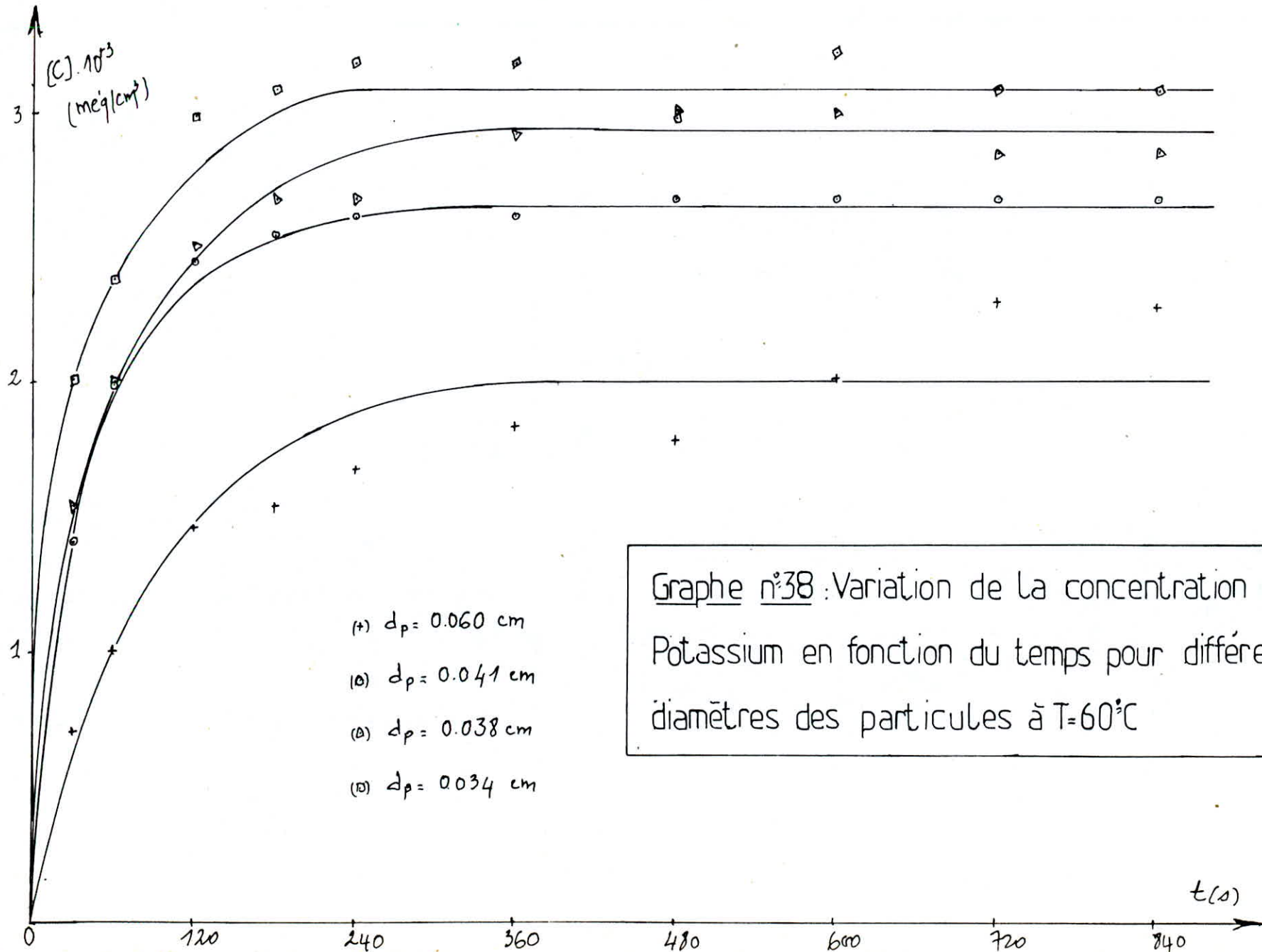
Graphe n° 35 ; Variation de la concentration en Potassium en fonction du temps pour différents diamètres de particules à $T = 30^\circ \text{C}$



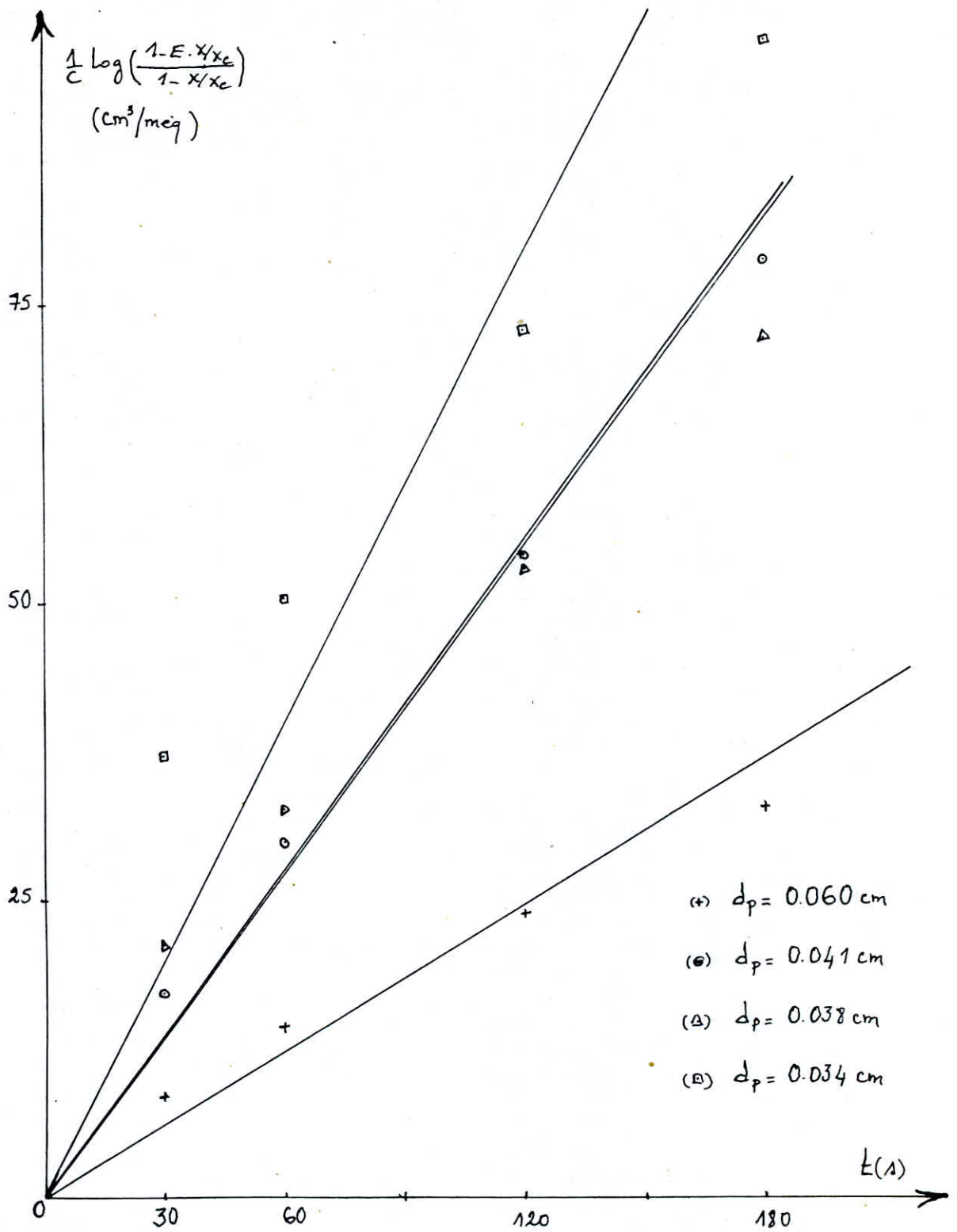
Graph n°36 Variation de la concentration en ion Potassium en fonction du temps pour différents diamètres des particules à $T=40^{\circ}\text{C}$



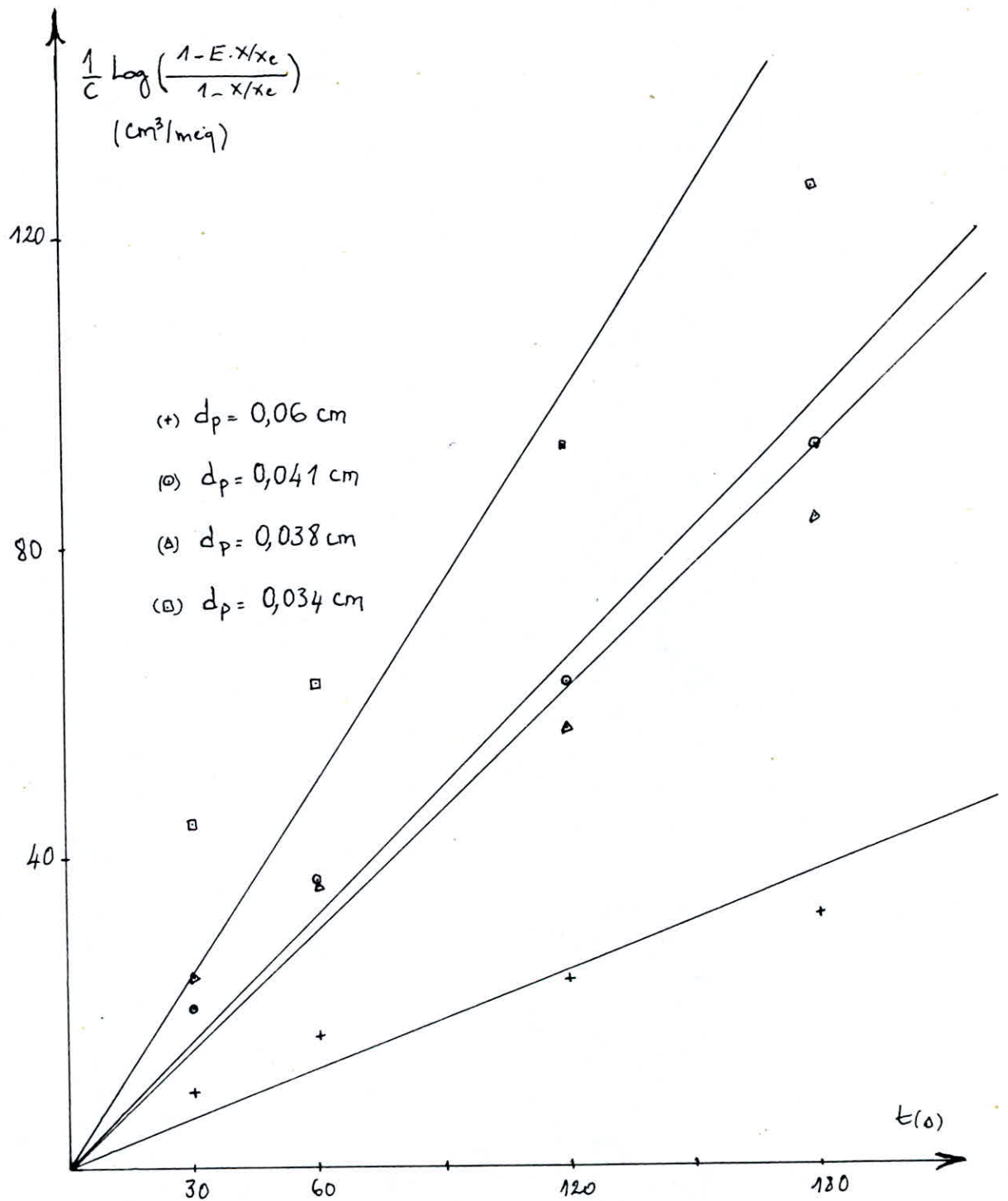
Graph n° 37: Variation de la concentration en ion Potassium en fonction du temps pour différents diamètres des particules à $T=50^{\circ}\text{C}$



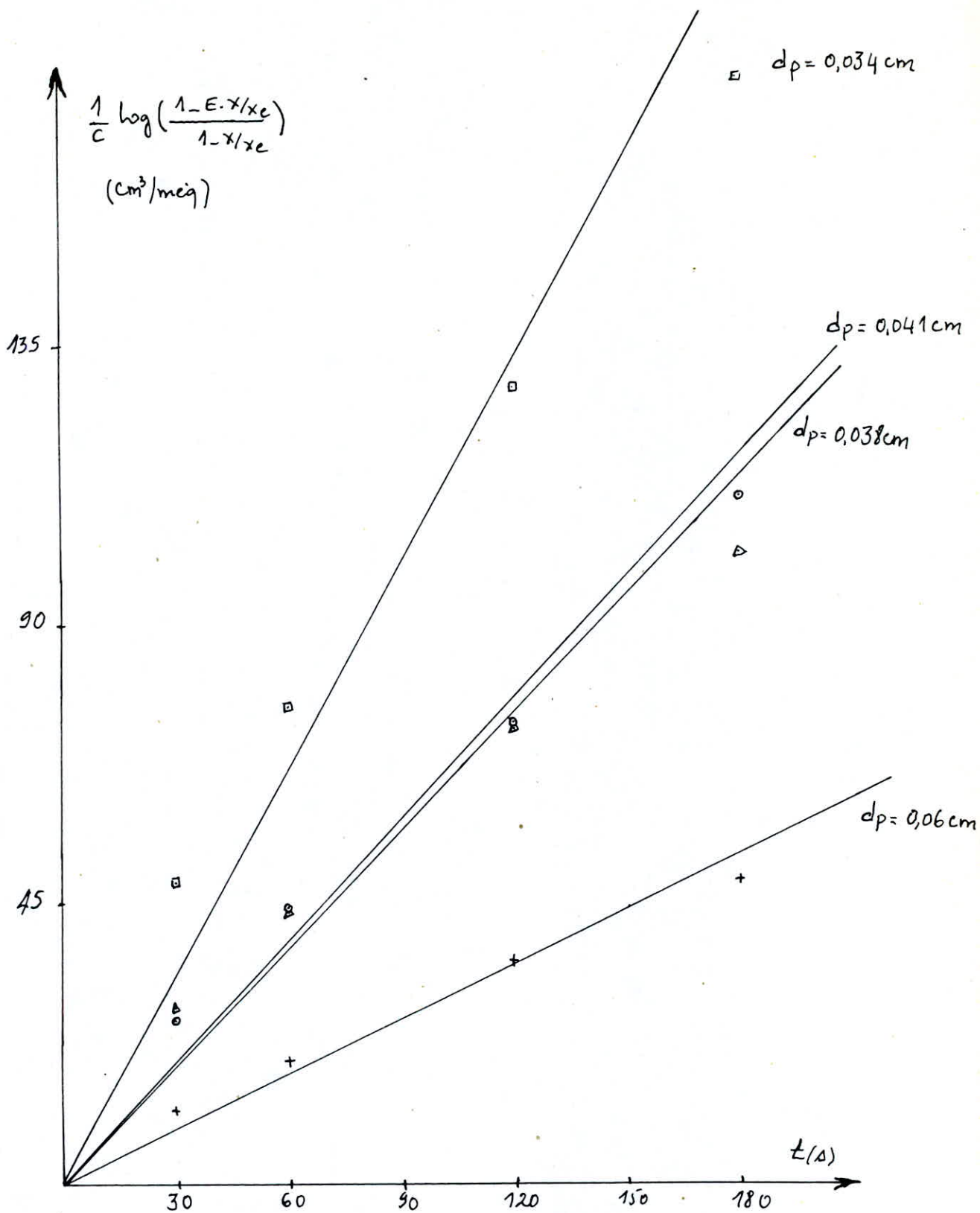
Graph n°38 : Variation de la concentration en ion Potassium en fonction du temps pour différents diamètres des particules à $T=60^{\circ}\text{C}$



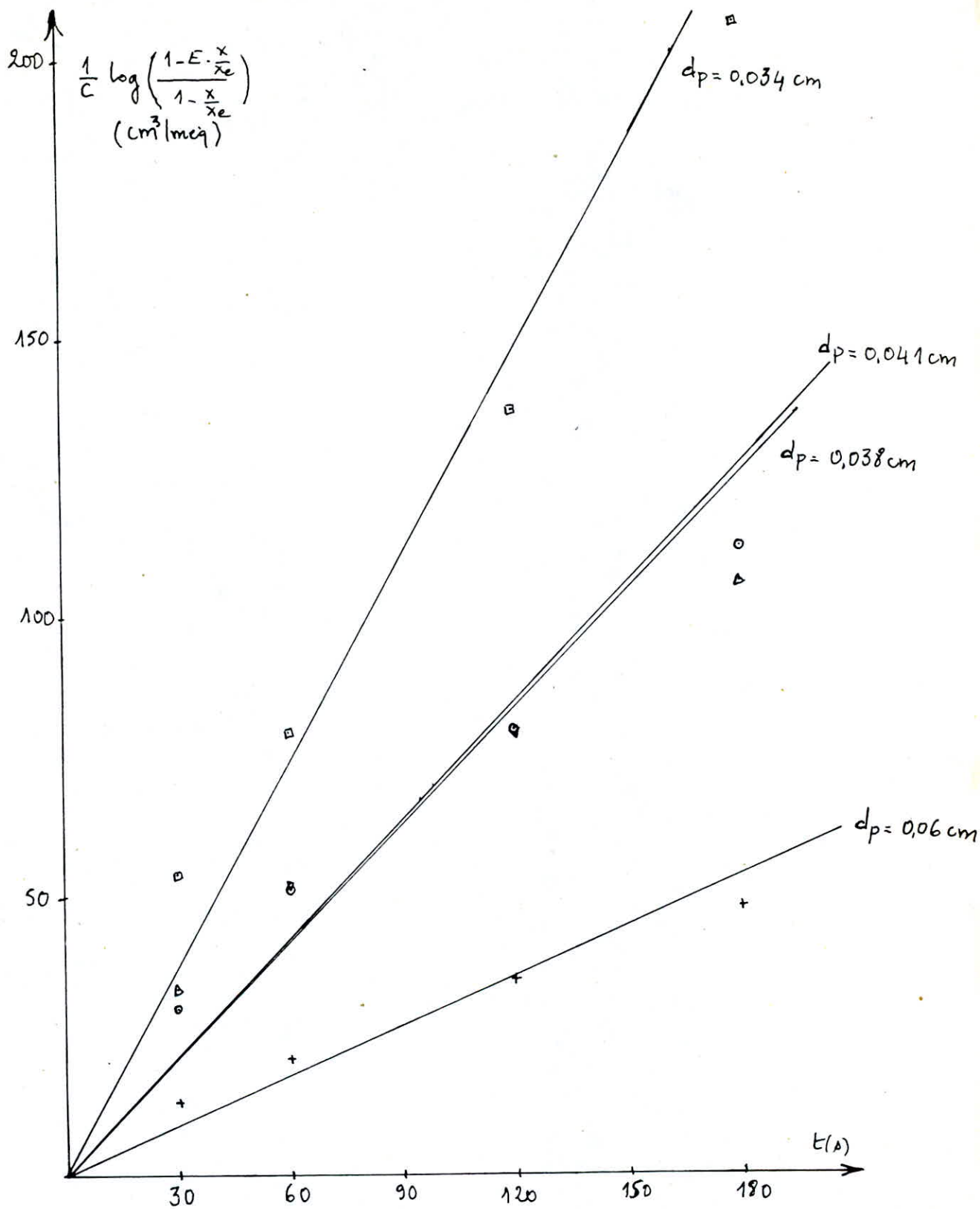
Graphe n° 39: Variation de $\frac{1}{C} \log \left(\frac{1-E \cdot X}{1-X/X_e} \right)$ en fonction du temps et pour différents diamètres des particules à $T = 30^\circ \text{C}$



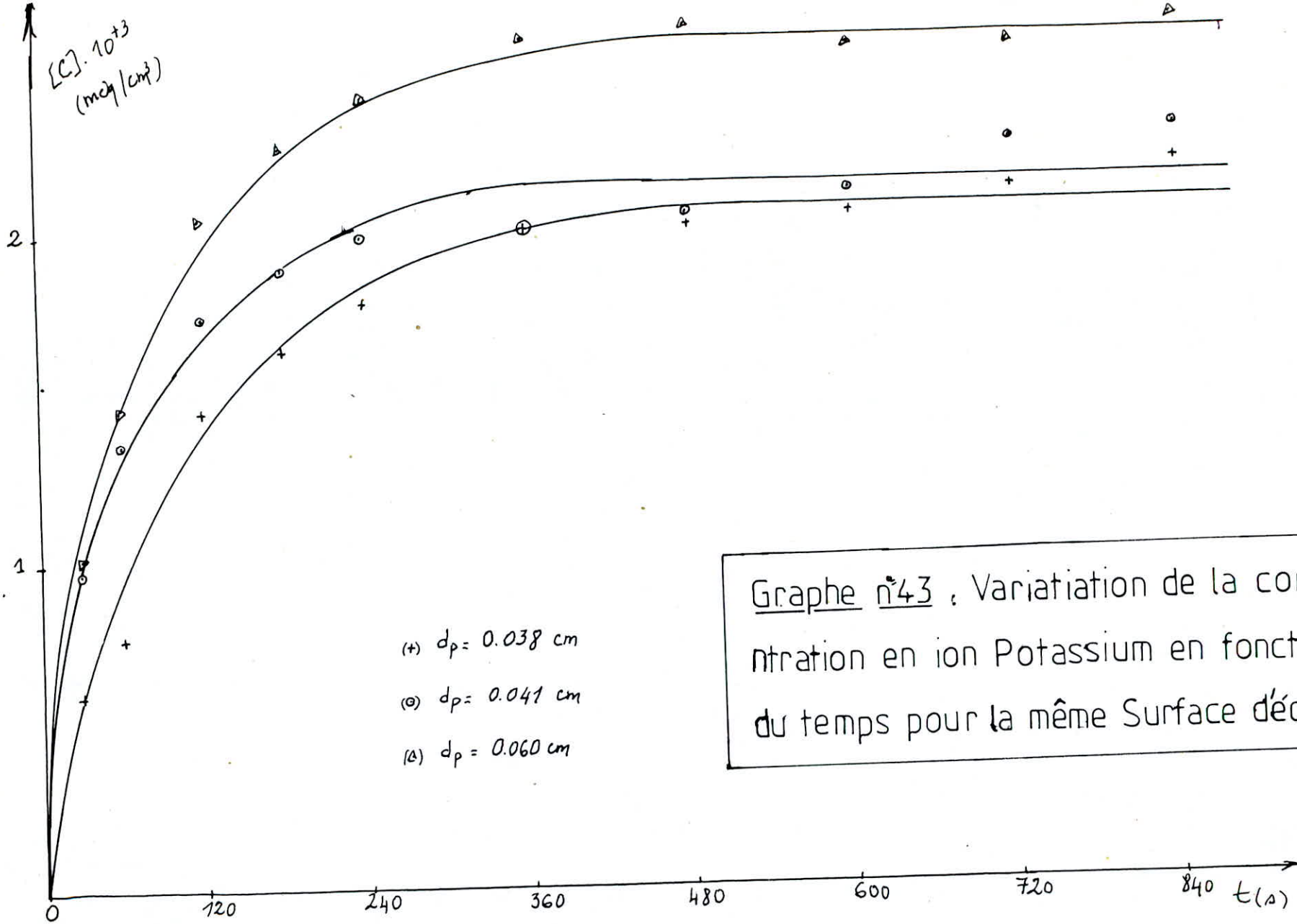
Graphe n°40 : Variation de $\frac{1}{C} \text{Log} \left(\frac{1-E \cdot X/X_e}{1-X/X_e} \right)$ en fonction du temps et pour différents diamètres des particules à $T=40^\circ\text{C}$



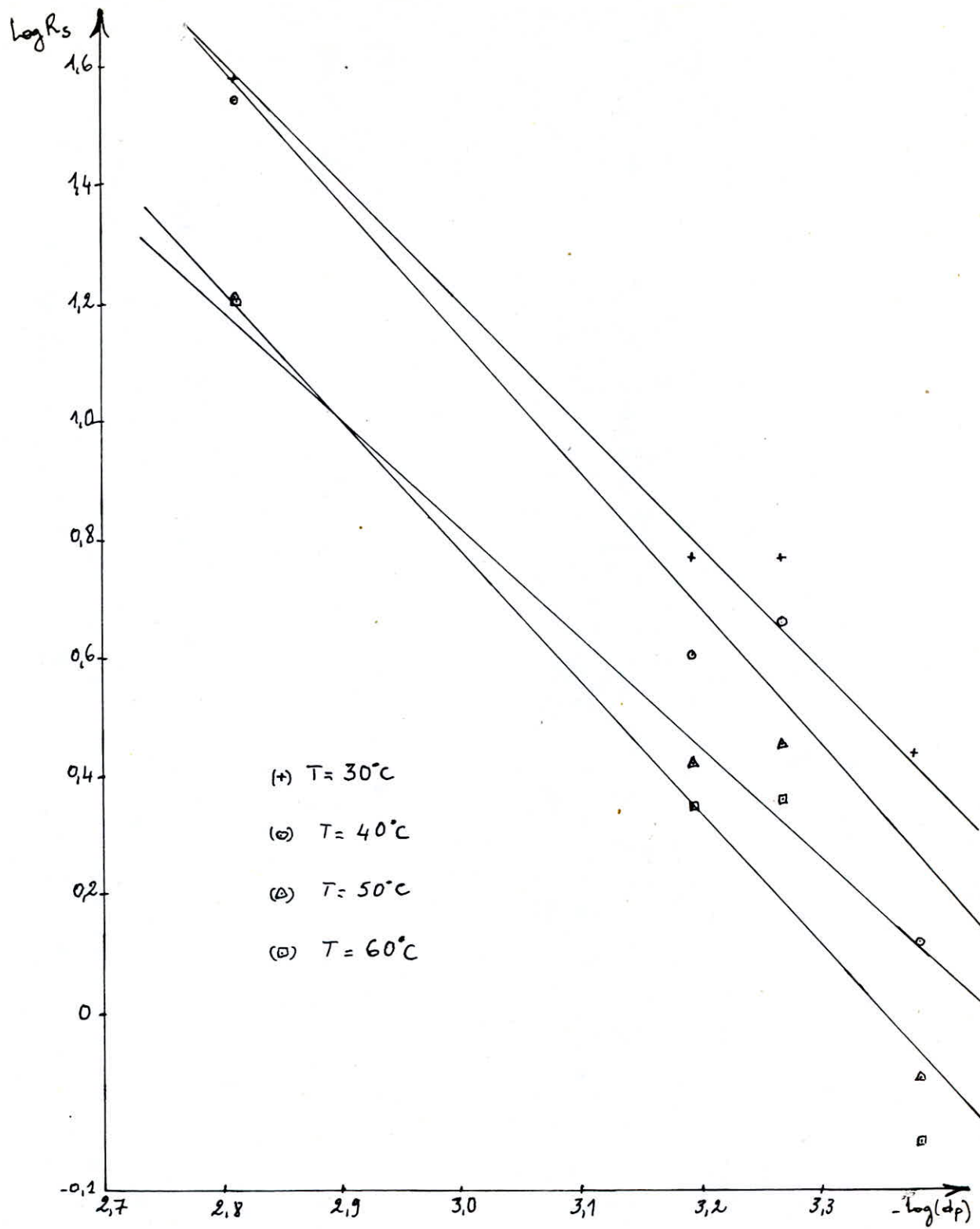
Graphe n°41: Variation de $\frac{1}{C} \log\left(\frac{1-E \cdot X/X_e}{1-X/X_e}\right)$ en fonction du temps et pour différents diamètres des particules à $T = 50^\circ\text{C}$



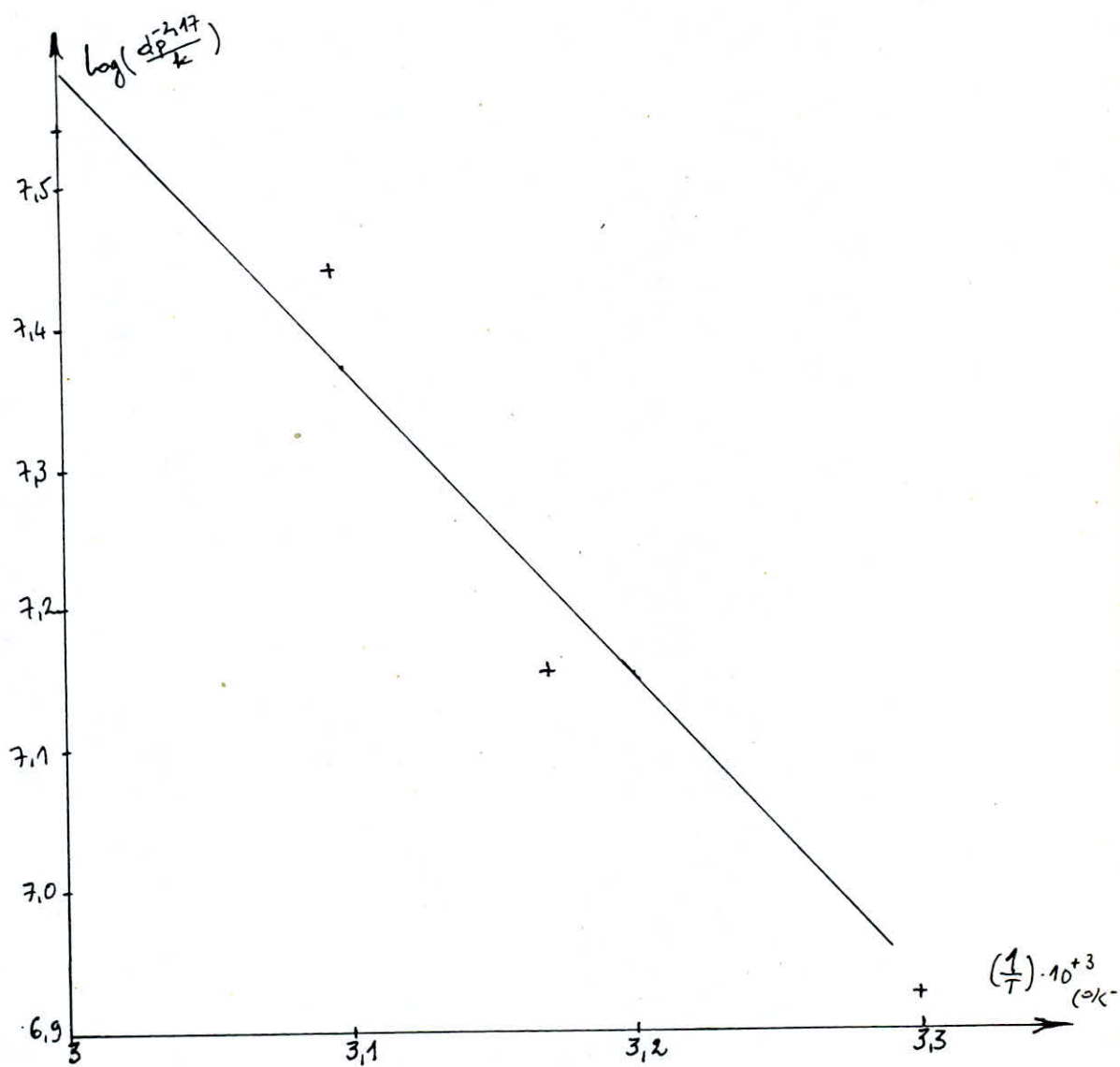
Graphe n°42 : Variation de $\frac{1}{C} \log \left(\frac{1-E X / X_e}{1-X / X_e} \right)$ en fonction
 du temps et pour différents diamètres des particules
 à $T = 60^\circ\text{C}$



Graphe n°43, Variation de la concentration en ion Potassium en fonction du temps pour la même Surface d'échange



Graph n° 4.4 : Variation de la resistance dans la phase solide en fonction du diamètre des particules



Graph n°45 : Variation de $\log\left(\frac{d_p^{2.17}}{k}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$

. Conclusion -

Pour étudier le phénomène de transfert de matière avec échange d'ions, on a déterminé un coefficient le caractérisant ; c'est le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions.

Pour le calculer, on s'est basé sur le modèle de Gilliland et Baddour et on a constaté que :

- Le modèle de Gilliland, et Baddour n'est valable que pour des faibles concentrations initiales des solutions, d'acide chlorhydrique (pour des concentrations inférieures ou égales à 0,01N (ou meq/cm³))

- Pour les grains de résine compris entre 0,034 cm et 0,06 cm, la vitesse d'agitation n'a pas d'influence sur le coefficient global de transfert de matière avec échange d'ions. Alors la résistance globale au transfert est localisée dans le grain de résine.

- Le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions varie considérablement avec la température de la solution, et le diamètre des grains de résine. On trouve pour l'échange :

- $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ $k = 2,05 \cdot 10^8 d_p^{-1,49} e^{-16663/RT}$ (cm³/meq.s)

- $\text{K}^+ \rightarrow \text{H}^+$ $k = 1,38 \cdot 10^6 d_p^{-2,17} e^{+4367/RT}$ (cm³/meq.s).

- Le coefficient global de transfert de matière avec échange d'ions varie notamment avec le type d'ion à échanger (affinité et mobilité de l'ion jouent un grand rôle). On a constaté que le coefficient de transfert de matière avec échange d'ions est beaucoup plus important dans le cas de l'échange $\text{K}^+ \rightarrow \text{H}^+$, que

dans le cas $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$.

Donc avant tout lancement d'un projet industriel de séparation ou de traitement par la méthode d'échange d'ions (notamment en traitements des eaux) à l'aide de lits fixes de résine ou dans des réacteurs agités, il faut au préalable faire une étude semblable à celle qu'on a fait sur des colonnes afin de déterminer et d'optimiser tous les paramètres lesquels on cite : la concentration de la solution à traiter ; la température d'étude ; la granulométrie des grains de résine ... etc.



Annexe

Estimation des erreurs expérimentales

Les sortes d'erreurs qui peuvent être commises lors d'une étude expérimentale peuvent être de deux types:

- . Des erreurs de lecture qui sont liées à l'expérimentateur
- . Erreurs provenant du matériel utilisé (précision des appareils de mesure ; des éprouvettes... etc)

Pour notre cas, on ne peut exclure aucune de ces deux sources d'erreur mais on ne tiendra compte que de la seconde qui s'avère être plus prépondérante.

Cependant, on estime les erreurs suivantes:

- . Pour les pesées $\Delta m = 10^{-3} \text{ g}$ (c'est la précision de la balance)
- . Pour la lecture des volumes $\Delta V = (0,05 \text{ à } 0,1) \text{ cm}^3$ (on a travaillé avec différentes marques d'éprouvettes).
- . la graduation du quadrant du spectrophotomètre (0,5 %).
- . la synchronisation $\Delta t = 1 \text{ s}$.

Proposition: Vue l'infiltration des particules de résine dans les échantillons observée lors des prélèvements (qui présente ainsi une troisième source d'erreur), on propose pour les projets de fin d'étude ultérieurs étudiant le même thème que le notre de ne plus utiliser les spectrophotomètres pour les dosages mais un conductimètre à enregistrement automatique qui ne demande plus de faire des prélèvements à chaque intervalle de temps.

$(C) (N) \backslash t (s)$	0	30	60	120	180	240	360	480	600	720	840
0,01	0,00	0,81	1,30	1,72	1,99	2,09	2,11	2,13	2,39	2,09	2,18
0,04	0,00	1,75	2,55	3,59	4,49	4,19	4,23	4,35	4,05	4,27	4,05
0,08	0,00	1,80	2,55	3,59	4,49	5,25	5,85	5,02	4,95	5,77	5,77
0,10	0,00	2,35	3,37	4,40	5,10	5,55	6,29	5,55	5,77	5,92	6,07

Tableau n°2: Variation de la concentration en ion sodium dans la solution en fonction du temps et pour différentes concentrations initiales d'acide chlorhydrique (les valeurs données sont multipliées par 10^3)

$(C) (N) \backslash t (s)$	0	30	60	120	180
0,01	0,00	15,32	26,83	46,28	66,84
0,04	0,00	8,86	15,46	29,63	47,13
0,08	0,00	4,45	7,85	13,86	15,37
0,10	0,00	4,94	8,01	13,48	19,90

Tableau n°3: Valeurs de $\frac{1}{C} \log \left(\frac{1 - E \cdot x / x_e}{1 - x / x_e} \right)$ en fonction du temps et pour différentes concentrations de la solution d'acide chlorhydrique.

$(C) (N)$	0,01	0,04	0,08	0,10
$k \left(\frac{cm^2}{sec} \right)$	0,398	0,259	0,106	0,118

Tableau n°4: Valeurs du coefficient global de transfert de matière en fonction de la concentration de la solution initiale d'acide chlorhydrique.

d_p (cm)	T (°C)	0	30	60	120	180	240	360	480	600	720	840
0,060	30	0.00	0.81	1.30	1.72	1.99	2.09	2.11	2.13	2.39	2.09	2.18
	40	0.00	1.05	1.54	2.05	2.22	2.56	2.77	2.95	2.95	2.99	2.99
	50	0.00	1.62	2.60	2.77	3.37	3.67	3.80	3.59	3.88	3.88	3.97
	60	0.00	1.92	2.99	3.33	3.72	3.76	4.02	4.02	4.10	4.18	4.27
0,041	30	0.00	1.02	1.47	1.88	2.22	2.56	2.50	2.45	2.56	2.43	2.36
	40	0.00	1.07	1.71	2.18	2.50	2.61	2.87	2.99	3.09	3.07	2.99
	50	0.00	1.96	2.69	3.33	3.93	3.76	4.12	4.10	4.10	4.18	4.18
	60	0.00	2.13	3.33	3.42	3.97	4.40	4.27	4.40	4.40	4.48	4.40
0,0383	30	0.00	0.97	1.54	2.03	2.50	2.73	2.90	2.52	2.62	2.56	2.33
	40	0.00	1.55	1.82	3.07	2.56	3.18	3.07	2.99	3.25	3.09	3.20
	50	0.00	2.22	2.73	3.60	3.97	4.18	4.02	4.31	4.18	4.27	4.18
	60	0.00	2.56	3.53	3.82	4.10	4.44	4.31	4.61	4.70	4.70	4.78
0,034	30	0.00	1.62	2.13	2.70	2.73	2.79	2.99	2.62	2.77	2.96	2.56
	40	0.00	2.24	2.56	3.33	3.16	3.33	3.18	3.02	3.42	3.42	3.47
	50	0.00	3.07	3.63	4.36	4.31	4.31	4.27	4.31	4.70	4.40	4.27
	60	0.00	3.42	4.10	4.40	4.70	4.95	4.95	5.21	5.21	5.47	5.36

Tableau n°5: Variation de la concentration en ion potassium pour le cas de l'influence de la température (en $\text{meq/cm}^3 \cdot 10^{+3}$)

d_p (cm)	0.06				0.041				0.038				0.034			
T (°C)	30	40	50	60	30	40	50	60	30	40	50	60	30	40	50	60
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	15.32	20.41	34.64	48.50	14.97	20.85	39.62	51.70	18.75	33.47	44.90	62.21	31.47	56.37	94.93	107.4
60	26.83	32.30	55.51	80.60	26.94	34.28	70.54	86.35	32.72	53.33	80.36	95.75	60.40	94.21	151.19	156.3
120	46.28	50.24	94.16	127.4	54.30	58.05	114.95	148.9	61.33	97.81	145.6	152.2	122.7	167.19	282.3	245.5
180	66.84	67.07	135.9	178.0	90.05	81.47	159.5	217.5	93.71	162.8	223.2	291.0	213.5	288.3	497.7	358.1

Tableau n°6: Valeurs de $\frac{1}{T} \log\left(\frac{1-E \cdot X(T_c)}{1-X(T_c)}\right)$ pour le cas influence de la température.

d_p (cm)	0.06				0.041				0.0383				0.034			
T (°C)	30	40	50	60	30	40	50	60	30	40	50	60	30	40	50	60
k ($\frac{\text{cm}^3}{\text{meq} \cdot \text{s}}$)	0.398	0.436	0.821	1.114	0.477	0.499	0.936	1.293	0.529	0.691	1.267	1.362	1.098	1.554	2.631	2.224

Tableau n°7: Valeurs de k pour différentes températures.

% d'absorbance	0.0	25.5	41.5	54.5	61.5	69.5	76.5	82.0	88.5	94.5	99.5
$(\epsilon) \cdot 10^3$ (mg/l)	0.0	0.85	1.71	2.56	3.42	4.26	5.13	5.97	8.55	9.40	10.62

Tableau n°1. Résultats d'étalonnage du photomètre à flammes pour l'élément sodium

T(°C)	$\frac{t}{d_p}$ (s/cm)	0	30	60	120	180	240	360	480	600	720	840
		30	0,06	0,00	0,81	1,30	1,72	1,99	2,09	2,11	2,13	2,39
0,041	0,00		1,02	1,47	1,88	2,22	2,56	2,50	2,45	2,56	2,43	2,36
0,038	0,00		0,97	1,54	2,03	2,50	2,73	2,90	2,52	2,62	2,56	2,33
0,034	0,00		1,62	2,13	2,70	2,73	2,79	2,99	2,62	2,77	2,96	2,56
40	0,06	0,00	1,05	1,54	2,05	2,22	2,56	2,77	2,95	2,95	2,99	2,99
	0,041	0,00	1,07	1,71	2,18	2,50	2,61	2,87	2,99	3,09	3,07	2,99
	0,038	0,00	1,55	1,82	3,07	2,56	3,18	3,07	2,99	3,25	3,09	3,20
	0,034	0,00	2,24	2,56	3,33	3,16	3,33	3,18	3,02	3,42	3,42	3,47
50	0,06	0,00	1,62	2,60	2,77	3,37	3,67	3,80	3,59	3,88	3,88	3,97
	0,041	0,00	1,96	2,69	3,33	3,93	3,76	4,12	4,10	4,10	4,18	4,18
	0,038	0,00	2,22	2,73	3,60	3,97	4,18	4,02	4,31	4,18	4,27	4,18
	0,034	0,00	3,07	3,63	4,36	4,31	4,31	4,27	4,31	4,70	4,40	4,27
60	0,06	0,00	1,92	2,99	3,33	3,72	3,76	4,02	4,02	4,10	4,18	4,27
	0,041	0,00	2,18	3,33	3,42	3,97	4,40	4,27	4,40	4,40	4,48	4,40
	0,038	0,00	2,56	3,53	3,82	4,10	4,44	4,31	4,61	4,70	4,70	4,78
	0,034	0,00	3,42	4,10	4,40	4,70	4,95	4,95	5,21	5,21	5,47	5,38

Tableau n°8: Valeurs expérimentales de la variation de la concentration en ion Sodium en fonction du temps pour différents diamètres des particules

T(°C)	30				40				50				60			
$\frac{t}{d_p}$ (s/cm)	0,06	0,041	0,038	0,034	0,06	0,041	0,038	0,034	0,06	0,041	0,038	0,034	0,06	0,041	0,038	0,034
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	15,32	14,97	18,75	31,47	20,41	20,85	33,47	56,37	34,64	39,52	44,9	94,23	48,5	51,70	62,21	107,4
60	26,83	26,94	32,72	60,4	32,30	34,28	53,33	94,21	55,51	70,54	80,36	151,19	80,6	86,35	95,75	156,3
120	46,28	54,30	61,33	122,7	50,24	58,05	97,8	116,7	119,9	145,16	114,99	145,6	282,3	127,4	148,9	152,2
180	66,84	90,05	93,71	213,5	67,07	81,47	162,8	288,3	135,9	159,5	223,2	497,7	178,0	217,5	221,0	358,1

Tableau n°9: Valeurs de la fonction $\frac{1}{c} \log \left(\frac{1 - EX_{Xe}}{1 - X_{Xe}} \right)$ en fonction du temps pour différents diamètres et pour les quatre températures

T (°C)	30				40				50				60			
d_p (cm)	0.06	0.041	0.038	0.034	0.06	0.041	0.038	0.034	0.06	0.041	0.038	0.034	0.06	0.041	0.038	0.034
k ($\frac{cm^2}{moy.s}$)	0.398	0.477	0.529	1.098	0.436	0.499	0.891	1.554	0.821	0.986	1.267	2.631	1.114	1.293	1.362	2.224

Tableau n° 10: Valeurs du coefficients de transfert de matière avec échange d'ions calculés pour le cas de l'influence du diamètre des particules.

$\frac{t}{N}$ (s/min)	0	30	60	120	180	240	360	480	600	720	840
740	0	2,30	3,50	4,23	4,78	5,29	5,47	5,55	5,55	5,21	5,38
1040	0	2,39	2,99	3,80	4,78	5,38	5,30	5,27	5,27	5,21	5,55

Tableau n° 11: Valeurs expérimentales de la variation de la concentration en ion Sodium en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation ($[C]_{solut} = 0.01N$; $T = 30^\circ C$; $d_p = 0.034cm$)

$\frac{t}{d_p}$ (s/cm)	0	30	60	120	180	240	360	480	600	720	840
0.06	0	1,19	1,84	2,77	3,37	3,65	3,93	3,97	3,97	3,88	3,88
0.041	0	1,11	1,84	2,35	2,67	2,90	2,99	3,05	3,20	3,20	3,33
0.038	0	0,94	1,58	2,03	2,35	2,43	2,60	2,77	2,71	3,20	3,09

Tableau n° 12: Valeurs expérimentales de la variation de la concentration en ion Sodium pour la même surface d'échange ($N = 840$ t/min ; $[C]_{solution} = 0.01N$; $T = 30^\circ C$)

T(°C)	d_p (cm)	0,060	0,041	0,033	0,034
	$-\log(d_p)$	2,313	3,194	3,270	3,331
30	k (cm ² /mg.s)	0,393	0,477	0,529	1,093
	$-\log k$	0,921	0,740	0,636	-0,093
40	k (cm ² /mg.s)	0,436	0,499	0,391	1,554
	$-\log k$	0,330	0,695	0,115	-0,441
50	k (cm ² /mg.s)	0,321	0,936	1,267	2,631
	$-\log k$	0,197	0,014	-0,236	-0,967
60	k (cm ² /mg.s)	1,114	1,293	1,362	2,224
	$-\log k$	-0,103	-0,257	-0,309	-0,799

Tableau n° 13 : Valeurs de la résistance en fonction du diamètre.

T(°C)	30	40	50	60
n	1,40	1,95	1,66	0,96
$\log B'$	5,00	6,43	5,02	2,67
B'	143,4	651,9	151,4	14,4

Tableau n° 14 : Valeurs de n et $\log B'$ pour différentes températures.

T(°K)	303	313	323	333
$10^3 \cdot (1/T)$ (°K ⁻¹)	3,300	3,195	3,096	3,003
$\log B'$	5,00	6,43	5,02	2,67

Tableau n° 15 : Valeurs de $\log B'$ en fonction de $(1/T)$.

$\begin{matrix} t(s) \\ (C) (N) \end{matrix}$	0	30	60	120	180	240	360	480	600	720	840
0,01	0,00	0,57	0,80	1,17	1,27	1,41	1,54	1,74	1,65	1,65	1,49
0,04	0,00	1,24	1,61	1,91	2,08	2,27	2,45	2,41	2,68	2,62	2,55
0,08	0,00	1,34	1,84	2,35	2,65	2,75	2,85	2,82	2,82	2,95	2,95
0,10	0,00	1,46	1,91	2,41	2,75	2,85	2,95	2,95	2,95	3,05	3,05

Tableau n° 17 : Valeurs de la variation de concentration des ions K^+ dans la solution en fonction du temps (en $meq/cm^3 \cdot 10^3$)

$\begin{matrix} t(s) \\ (C) (N) \end{matrix}$	0	30	60	120	180
0,01	0,00	8,57	14,67	24,16	33,17
0,04	0,00	5,82	8,58	11,81	14,97
0,08	0,00	3,29	5,11	8,03	10,97
0,10	0,00	2,91	4,26	6,70	9,29

Tableau n° 18 : Valeurs de $\frac{1}{c} \log \left(\frac{1-E \cdot x/x_e}{1-x/x_e} \right)$ pour le cas de l'influence de la concentration initiale de la solution d'acide chlorhydrique

$(C) (N)$	0,01	0,04	0,08	0,10
$k (cm^2/mgs)$	0,206	0,105	0,070	0,059

Tableau n° 19 : Valeurs de k pour différentes concentrations de la solution d'acide.

% d'absorbance	0.0	20.0	34.5	47.0	55.0	62.5	67.5	75.5	83.0	89.0	92.0	97.5
$[C] \cdot 10^3$ (mg/l)	0.00	0.67	1.34	2.01	2.68	3.35	4.02	4.69	5.36	6.03	6.70	7.37

Tableau n° 16 : Valeurs de la courbe d'étalonnage du photomètre pour K^+

d_p (cm)	T (°C)	t (s)	0	30	60	120	180	240	360	480	600	720	840
0.06	30	0.00	0.57	0.830	1.17	1.27	1.41	1.54	1.74	1.65	1.65	1.49	
	40	0.00	0.60	0.837	1.27	1.31	1.46	1.74	1.74	1.54	1.74	1.74	
	50	0.00	0.67	0.97	1.37	1.41	1.67	1.79	1.74	1.74	1.831	1.76	
	60	0.00	0.70	1.00	1.46	1.54	1.68	1.84	1.79	2.08	2.31	2.28	
0.047	30	0.00	1.04	1.37	1.94	2.08	2.28	2.18	2.38	2.38	2.41	2.35	
	40	0.00	1.07	1.59	2.01	2.28	2.51	2.38	2.38	2.41	2.51	2.48	
	50	0.00	1.34	1.78	2.26	2.41	2.55	2.48	2.45	2.48	2.62	2.55	
	60	0.00	1.41	1.99	2.45	2.55	2.62	2.62	2.68	2.68	2.68	2.68	
0.038	30	0.00	1.07	1.46	2.01	2.15	2.28	2.41	2.41	2.41	2.48	2.38	
	40	0.00	1.11	1.61	2.06	2.38	2.58	2.65	2.68	2.68	2.72	2.78	
	50	0.00	1.36	1.83	2.45	2.62	2.67	2.78	2.82	2.78	2.78	2.83	
	60	0.00	1.54	2.04	2.51	2.68	2.68	2.92	3.08	3.02	2.85	2.85	
0.034	30	0.00	1.71	1.98	2.41	2.51	2.45	2.78	2.68	2.78	2.65	2.62	
	40	0.00	1.73	2.33	2.55	2.68	2.78	2.78	2.92	2.82	2.75	2.75	
	50	0.00	1.74	2.38	2.85	3.02	3.02	3.05	2.92	3.02	2.75	2.88	
	60	0.00	2.11	2.38	2.98	3.08	3.18	3.18	2.98	3.22	3.08	3.08	

Tableau n° 20 : Valeurs de la variation de la concentration en ion K^+ dans la solution en fonction du temps (toutes les valeurs sont multipliées par 10^3).

d_p (cm)	0.06				0.041				0.038				0.034			
T (°C)	30	40	50	60	30	40	50	60	30	40	50	60	30	40	50	60
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	83.57	9.76	11.62	12.97	17.28	20.55	25.98	30.29	21.34	24.60	28.57	33.58	37.32	44.32	48.68	54.10
60	14.67	17.08	19.63	20.84	30.08	37.26	44.59	51.52	32.73	36.62	44.39	52.30	50.52	62.23	76.96	79.55
120	24.16	23.85	35.93	35.10	54.13	62.60	74.43	80.06	52.89	56.31	73.27	79.85	73.18	92.85	128.2	137.0
180	33.17	32.31	49.16	47.86	79.00	92.84	111.05	112.5	72.64	83.36	101.5	106.0	97.59	125.9	178.1	206.5

Tableau n° 21 : Valeurs de $\frac{1}{c} \log \left(\frac{1-E \cdot x / x_e}{1-x / x_e} \right)$ en fonction du temps pour le cas influence de la température.

$d_p(\text{cm})$	0,060				0,041				0,038				0,034			
$T(^{\circ}\text{C})$	30	40	50	60	30	40	50	60	30	40	50	60	30	40	50	60
$k(\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{s}})$	0,208	0,213	0,298	0,299	0,463	0,547	0,656	0,703	0,460	0,515	0,635	0,696	0,563	0,834	1,107	1,224

Tableau n° 22 : Valeurs du coefficient k pour le cas influence de la température

$T(^{\circ}\text{C})$	$\frac{E(d_p)}{d_p(\text{cm})}$	0	30	60	120	180	240	360	480	600	720	840
30	0,06	0,00	0,57	0,830	1,17	1,27	1,41	1,54	1,74	1,65	1,65	1,49
	0,041	0,00	1,04	1,37	1,94	2,083	2,283	2,183	2,383	2,383	2,41	2,35
	0,038	0,00	1,07	1,46	2,01	2,15	2,283	2,41	2,41	2,41	2,483	2,383
	0,034	0,00	1,71	1,983	2,41	2,51	2,45	2,783	2,683	2,783	2,65	2,62
40	0,06	0,00	0,60	0,837	1,27	1,31	1,46	1,74	1,74	1,54	1,74	1,74
	0,041	0,00	1,07	1,59	2,01	2,283	2,51	2,383	2,383	2,41	2,51	2,483
	0,038	0,00	1,11	1,61	2,06	2,383	2,583	2,65	2,683	2,683	2,72	2,783
	0,034	0,00	1,73	2,33	2,55	2,683	2,783	2,783	2,92	2,82	2,75	2,75
50	0,06	0,00	0,67	0,97	1,37	1,41	1,67	1,79	1,74	1,74	1,831	1,76
	0,041	0,00	1,34	1,783	2,26	2,41	2,55	2,483	2,45	2,483	2,62	2,55
	0,038	0,00	1,36	1,883	2,45	2,62	2,67	2,783	2,82	2,783	2,783	2,82
	0,034	0,00	1,74	2,383	2,835	3,02	3,02	3,05	2,92	3,02	2,75	2,883
60	0,06	0,00	0,70	1,00	1,46	1,54	1,683	1,834	1,79	2,083	2,31	2,283
	0,041	0,00	1,41	1,99	2,45	2,55	2,62	2,62	2,683	2,683	2,683	2,683
	0,038	0,00	1,54	2,04	2,51	2,683	2,683	2,92	3,083	3,02	2,85	2,85
	0,034	0,00	2,11	2,383	2,983	3,083	3,183	3,183	2,983	3,22	3,083	3,083

Tableau n° 23 : Variation de la concentration (en $\text{meq/l} \cdot 10^{23}$) en ion potassium dans la solution pour le cas influence du diamètre.

$T(^{\circ}\text{C})$	30				40				50				60			
$\frac{E(d_p)}{d_p(\text{cm})}$	0,060	0,041	0,038	0,034	0,060	0,041	0,038	0,034	0,060	0,041	0,038	0,034	0,060	0,041	0,038	0,034
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	8,57	17,283	21,34	37,32	9,76	20,55	24,60	44,32	11,62	25,983	28,57	48,66	12,97	30,29	33,58	54,10
60	14,67	30,083	32,73	50,52	17,083	37,26	36,62	62,23	19,63	44,59	44,39	76,96	20,84	51,52	52,30	79,55
120	24,16	54,13	52,837	73,183	23,85	62,60	55,31	92,85	35,93	74,43	73,27	128,2	35,10	80,06	79,85	137,0
180	33,17	79,00	72,64	97,59	32,31	92,84	83,36	125,9	49,16	111,05	101,5	178,1	47,88	112,5	106,0	206,5

Tableau n° 24 : Variation de $\frac{1}{2} \log \left(\frac{1 - E \cdot X / X_e}{1 - X / X_e} \right)$ pour le cas influence du diamètre.

$T(^{\circ}\text{C})$	30				40				50				60			
$d_p(\text{cm})$	0,060	0,041	0,033	0,034	0,060	0,041	0,033	0,034	0,060	0,041	0,033	0,034	0,060	0,041	0,033	0,034
$k_c(\text{cm}^2/\text{mg}\cdot\text{s})$	0,206	0,463	0,460	0,663	0,213	0,547	0,515	0,8334	0,2983	0,656	0,635	1,107	0,299	0,703	0,696	1,224

Tableau n° 25: Valeurs du coefficient global de transfert de matière avec échange d'ions pour le cas influence du diamètre des particules.

$d_p(\text{cm}) \backslash t(\text{s})$	0	30	60	120	180	240	360	480	600	720	840
0,060	0,00	0,60	0,77	1,46	1,64	1,78	2,01	2,01	2,04	2,11	2,18
0,041	0,00	0,97	1,36	1,74	1,88	1,98	2,01	2,05	2,11	2,25	2,28
0,033	0,00	1,02	1,47	2,04	2,26	2,41	2,58	2,62	2,55	2,55	2,62

Tableau n° 26: Valeurs de variation de la concentration en fonction du temps pour le cas de l'influence de la diffusion interne.

	d_p (cm)	0,060	0,041	0,0383	0,034
	$-\log(d_p)$	2,813	3,194	3,270	3,3831
30	k (cm ² /még.s)	0,206	0,463	0,460	0,663
	$-\log k$	1,579	0,770	0,776	0,411
40	k (cm ² /még.s)	0,213	0,547	0,515	0,8334
	$-\log k$	1,546	0,603	0,663	0,1831
50	k (cm ² /még.s)	0,2983	0,656	0,635	1,107
	$-\log k$	1,210	0,421	0,454	0,101
60	k (cm ² /még.s)	0,299	0,703	0,696	1,224
	$-\log k$	1,207	0,352	0,362	-0,202

Tableau n° 27: Valeurs de la résistance en fonction du diamètre.

T (°C)	30	40	50	60
n	1,99	2,283	2,13	2,31
$\log b'$	7,183	7,99	7,24	7,74
b'	1312,9	2951,3	1394,1	22983,4

Tableau n° 28 Valeurs de n et $\log b'$ pour les différentes températures.

T (°K)	303	313	323	333
$d_p^{-2,17}/k$	1019,0	12831,9	1701,5	18831,3
$\log(d_p^{-2,17}/k)$	6,926	7,156	7,439	7,539
$1/T \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	3,300	3,195	3,096	3,003

Tableau n° 29: Valeurs de $(d_p^{-2,17}/k)$ en fonction de $(1/T)$

- Réference bibliographique -

- [1]. SUGAI, S, FURUICHI . J, chemi. phys.: page 33 (1965).
- [2]. HELFERICH . F.J : Ioneraust - ausher Verlag - Chem. (1959)
- [3]. BARRER P.M : Diffusion in, and through the ^{solids} Macmillan Company - New-York (1941).
- [4]. S. PATTERSON PROC. PYSEC. SOCIETY (LONDON) pages 59, 80 (1947)
- [5]. GILLILAND and BADOOR : Ind. Eng. chem. page 45, 148 (1952)
- [6]. ENGEL HOUGEN , Aiche Journal 9, 724 (1963).
- [7]. S. BONSLON . C. LAGUERIE and J.P COUDERC : Mass transfer
Auspended Solids to a liquid in agitated vessels (1977).
- [9]. HELFERICH . J. Phys. chem. 69. 1178 (1965).
- [8]. Perry page 3.71.
- [10]. S. BENTALLAH " Transfert de matière avec échange d'ions"
E.N.P (1984)
- [11]. Djamel. Eddine AKRETCHÉ " Milieux acides et résines échangeuses
d'ions - Essais de séparation URANIUM - MOLYBDÈNE." (1983)
- [12]. R.E. Wilson . J.R. Welty. C.E. Wicks " Fundamentals of
momentum heat and mass transfer" pages 468, 649 (1976).
- [13]. J. HERMIA. " Traitement des eaux industrielles" (1977)
- [14]. R. Desjardins " de traitement des eaux" (1988).
- [15]. Z. SADI " Contribution à l'étude de la séparation du
cuivre et de l'argent en milieu acido-thiosulfuré sur résine
échangeuse d'ions (1988).

- [16]. L. SAVIOAN "Les résines échangeuses d'ions" (1965)
- [17]. B. TREMILLON "Les séparations par les résines échangeuses d'ions" (1965)
- [18]. BOYD-SOLDANO . J. Am. chem. Sc. pages 75-6091 (1953)
- [19]. Maurice PINTA . "Spectrométrie d'absorption atomique"
- Tome 2. (1971) .
- [20]. R.C. REID - J.M. PRAUSNITZ - T.K. SHERWOOD
"The properties of gases and liquids" page 591 (1977)
- [21]. A.J. BARD. L.R. FAULKNER "Electrochimie - principes -
methodes et applications" page 29 (1983) .
- [22]. H.P. GREGOR coll. J. Sci (1951) .



