

11/83

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

lex

PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet : .....

ETUDE DE L'EFFICACITE D'UN MELANGEUR-DECANTEUR

POUR L'EXTRACTION DU NITRATE D'URANYLE

PAR LE T.B.P 30% - KEROSENE.

Proposé par : M. O. BENALI BAITICH Etudié par : SAIM Saïd



A ma mère.

A mon defunt père.

A mes frères et soeurs.

Amon ami Lounés.

A tous ceux qui me sont chers.

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de l'ex-division Matériaux Nucleaires du Commissariat aux énergies nouvelles sous la direction de M<sup>r</sup>.Ouassini Benali-Baitich, professeur à l'USTHB.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M<sup>r</sup>.Benali-Baitich pour l'aide continue qu'il m'a prodigué.

Qu'il me soit permis de remercier MM.M.Achour et M.Meklati professeurs à l'USTHB, M<sup>r</sup>.Gallinari maitre-assistant à l'ENP et toute l'équipe de techniciens pour l'acceuil et l'aide qu'ils m'ont témoignés.

Que tous les professeurs et enseignants qui ont participé à ma formation en particulier, M<sup>r</sup>. R.Bellabes ( président du jury) M<sup>elle</sup>.Bensmaili et M<sup>r</sup>.Amanovicz (examineurs), trouvent en cet humble travail l'expresssion de ma profonde gratitude.

MEMBRES DU JURY

President: Monsieur R.BELLABES, professeur à l'U.S.T.H.B.

Examineurs: Mademoiselle A.BENSMAILI, Maitre-assistante

à l'ENP.

-Monsieur.J.AMANOVICZ,Maitre de conference à

l'ENP.

- Monsieur F.GALLINARI. Maitre assistant à

l'ENP.

Promoteur: Monsieur O.BENALI-BAITICH. Professeur à

l'U.S.T.H.B.

## TABLES DE MATIERES

I- Introduction. ....	1
II-Partie théorique:.....	3
1-Définitions.	
2-Etude des systèmes ternaires.	
3- Mise en oeuvre de l'extraction par solvant.	
4-Diffusion et transfert de matière.	
5-Performance d'un étage.Efficacité.	
6-Notions de réacteurs idéaux et réacteurs réels continus	
III-Appareillage d'extraction par solvant: .....	24
1-Colonnes agitées.	
2-Colonnes pulsées.	
3-Mélangeurs,décanteurs et leurs accessoires.	
IV-Partie expérimentale: .....	28
1-Plan de travail.	
2-Description de l'appareillage et tests d'étanchéité.	
3-Etude des performances du mélangeur.	
4-Essais hydrodynamiques.Etude des performances du décanteur.	
5-Préparation des solutions de solvant et charge.	
6-Mise en oeuvre de l'extraction par solvant.Résultats, calculs et interprétation.	
7-Récupération des produits.	
8-Conclûsion.	
V- Annexe: .....	40
1-Dosage gravimétrique de l'uranium dans les solutions pures de nitrate d'uranyle.	
2-Dosage spectrophotométrique de l'uranium.	
3-Dosage de l'acidité libre.	
4-Méthodes de calcul du temps de séjour moyen du traceur.	
VI- Bibliographie .....	44

## TABLE DES FIGURES

- 1) Elaboration de l'uranium metal .
- 2) Isothermes d'équilibre.
- 3) Représentation des systèmes.
- 4) Extration à contact multiple.
- 5) Extration à contre-courant.
- 6) Extration à contre-courant avec reflux.
- 7) Extration à contre-courant à contact continu.
- 8) Transfert de matière entre deux phases.
- 9) Courbes de réponse à une injection de traceur.
- 10) Colonnes d'extraction .
- 11) Mélangeurs et décanteurs.
- 12) Schéma du mélangeur-décanteur.
- 13) Schéma de l'agitateur à palette.
- 14) Schéma de l'hélice à 4 pales.
- 15) Courbe d'étalonnage de l'enregistreur.
- 17) Variation du taux de volume mort et de court-circuit avec le debit et l'agitation.
- 16) Variation du temps de séjour avec le debit et l'agitation.
- 18) Courbe de distribution de l'uranium entre le TBP 30%-Kérosène et l'acide nitrique 1N.
- 19) Influence de la vitesse de rotation de l'hélice sur l'efficacité de l'étage.
- 20) Pseudo-courbe d'équilibre.
- 21) Récupération du solvant par réextration.
- 22) Courbe de réponse de l'enregistreur à une injection impulsion.

## LEGENDE DE SYMBOLES ET ABBREVIATIONS UTILISES

### SYMBOLES

- A: Constituant actif-debit massique ou molaire de A.  
 B: Diluant, debit massique ou molaire de B.  
 Ci: Concentration massique ou molaire de i (g/l ou MOL/l).  
 Dij: Coefficient de diffusion de i dans j ( $m^2/s$ ).  
 E: Extrait-debit d'extrait (Kmol/h, L/h). Efficacite.  
 F: Charge -debit de charge (Kmol/h, l/h).  
 H: Hauteur (m).  
 K: Coefficient global de transfert de matiere (m/s).  
 M: Melange-debit de melange (Kmol/h, l/h).  
 $N_A$ : Flux molaire de A ( $mol/m^2.s$ ).  
 P: Point critique .  
 R: Raffinat-debit de raffinat (Kmol/h, l/h).  
 S: Solvant-debit de solvant (Kmol/h, l/h).  
 V: Volume ( $l, m^3$ ).  
 $X, X_A$ : Composition en A dans le raffinat (MOL/l, g/l).  
 $Y, Y_A$ : Composition en A dans l'extrait (mol/l, g/l).  
 i: Indice du ieme étage-constituant i.  
 k: Coefficient partiel de transfert de matiere (m/s).  
 m: Coefficient de distribution du soluté.  
 q: Debit volumique ( $m^3/h$ ).  
 t: Temps (h/mn).  
 $t_r$ : Temps de renouvellement de la phase lourde (mn).  
 $\bar{t}_s$ : Temps de séjour (mn).  
 $x, x_A$ : Fraction molaire ou massique du soluté dans le raffinat-  
     Sans solvant.  
 $y, y_A$ : Fraction molaire ou massique du soluté dans l'extrait-  
     Sans solvant.  
 $\beta$ : Coefficient de selectivité du solvant.  
 $\tau_p$ : Temps de passage (mn).  
 $\epsilon$ : Facteur d'extraction ( $\epsilon = \frac{mE}{R}$ ).

### ABBREVIATIONS

- C-C: Taux de court-circuit.  
 DTS : Determination des temps de séjour .  
 fig: Figure.  
 VA: Vitesse d'agitation (tours/mn).  
 VM: Taux de volume mort.

## RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS

La détermination de l'efficacité du mélangeur-décanteur type "boite" devant être utilisé pour l'extraction du nitrate d'uranyle par le TBP 30%-Kérosène a nécessité au préalable l'étude de l'influence des paramètres les plus importants, en l'occurrence l'agitation et le débit global des fluides, sur les performances de mélange du mélangeur. Nous avons d'abord pu montrer que les performances du mélangeur sont améliorées par l'utilisation d'un agitateur à hélice à la place d'un agitateur à palette en caractérisant le mélangeur pour un large domaine de débits et de vitesses d'agitation; ce qui nous a permis de déterminer les meilleures conditions d'utilisation du mélangeur-décanteur pour un débit ou une vitesse d'agitation donné.

L'efficacité du mélangeur-décanteur déterminée pour un débit global de 55 l/h est de l'ordre de 99% pour des vitesses d'agitation supérieures à 700 tours/mn.

## I - INTRODUCTION.

Une étape obligatoire dans le cycle de fabrication du combustible nucléaire consiste en la purification des concentrés uranifères. Celle-ci fait intervenir l'extraction sélective du nitrate d'uranyle en solution aqueuse par un solvant organique ; actuellement le plus utilisé est le tri-n-butyle phosphate  $(n \text{ BuO})_3 \text{P} = \text{O}$  ; c'est un bon extractant des Actinides tels que le thrium, l'uranium de neptunium, le plutonium etc... (8).

L'extraction liquide-liquide ou par solvant est une des opérations de génie-chimique les plus utilisées dans les procédés industriels de séparation. Elle est basée sur le transfert d'un soluté d'une phase liquide à une autre phase liquide partiellement ou non miscible avec la première. Cette opération, contrairement à la distillation, évaporation etc... appelées directes, fait intervenir une autre substance - le solvant - nécessaire pour la séparation et est donc appelée indirecte. L'extraction par solvant sera généralement utilisée là où les méthodes directes ne sont pas satisfaisantes. Les principaux cas où l'on peut être amené à la choisir comme méthode de séparation sont les suivants (12)

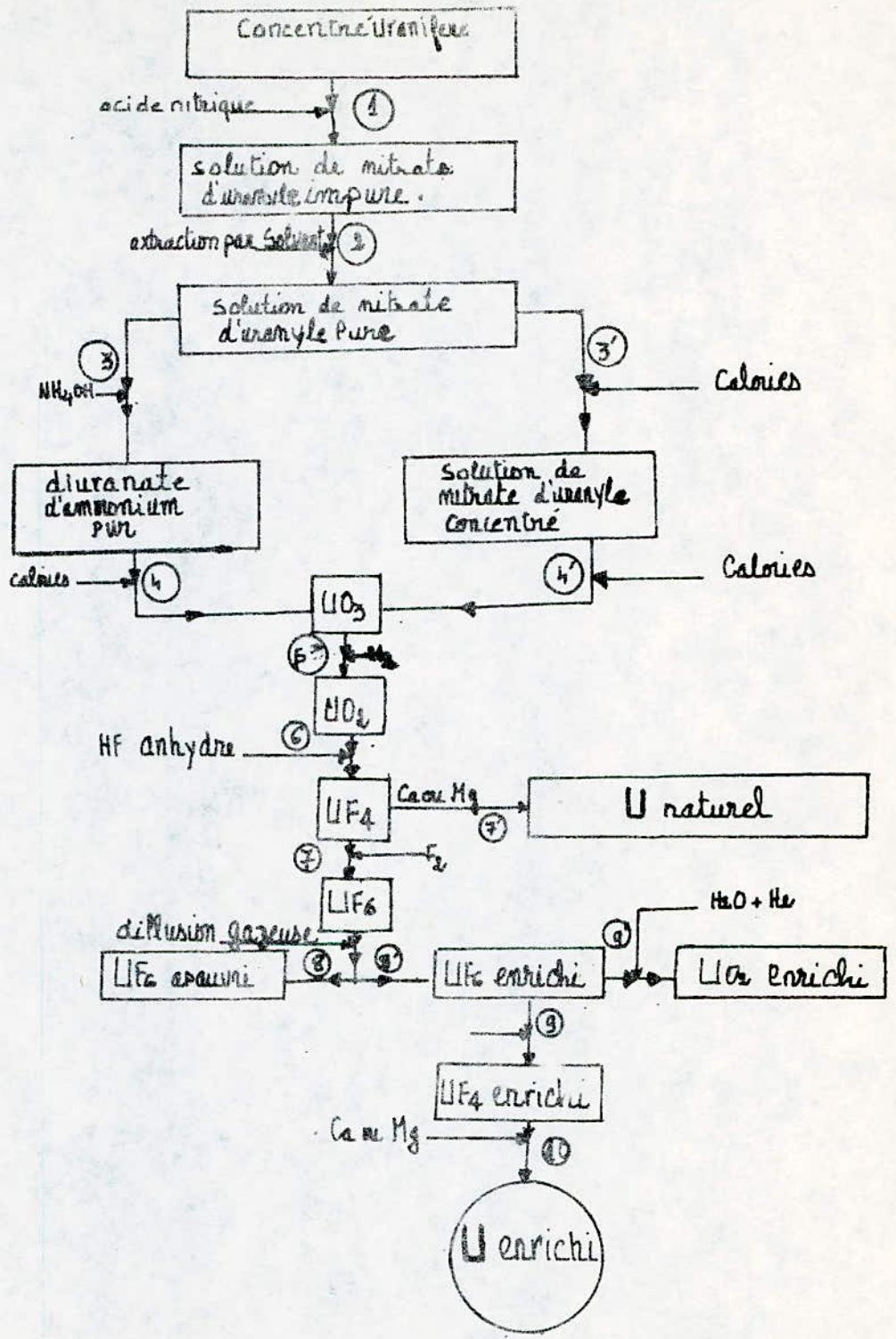
- 1) Quand les méthodes directes sont chères.
- 2) Dans la séparation de liquides de faibles volatilités.
- 3) Pour remplacer la distillation sous vide.
- 4) Pour remplacer les opérations coûteuses d'évaporation.
- 5) Dans la séparation de substances très sensibles à la chaleur.
- 6) Séparation des solutions à azéotropes.
- 7) substitution à une méthode de séparation par voie chimique.

Le schéma (1) montre les étapes de l'élaboration de l'uranium métal (10) notre travail consiste à mettre en oeuvre à une échelle semi-pilote une partie de l'étape (2) de ce processus.

Les impuretés des concentrés résultant du traitement du minerai sont variables aussi bien en quantité qu'en qualité ; les plus fréquentes sont la silice, les phosphates, les sulfates accompagnant les cations de : Al, Fe, Pb, Cu, Mn, Mo, V, etc... ; sans oublier les alcalins et les alcalins terreux - la somme de ces impuretés peut atteindre 10 % (8).

La technique la plus communément utilisée pour la purification des concentrés uranifères est l'extraction par solvant. Pour certains solvants, peu ou non miscibles à l'eau, cette propriété est assez spécifique pour que l'on puisse obtenir la pureté nucléaire exigée pour les matières uranifères.

La solubilité du nitrate d'uranyle dans les composés organiques (Acide, Aldehydes, Cétone) augmente lorsqu'on opère en présence d'eau.

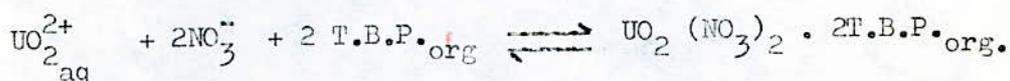


# 1 - ELABORATION DE L'URANIUM METAL

L'un des solvants les plus remarquables et les plus étudiés, est le tri-n-butyle phosphate (T.B.P.) C'est l'un des rares solvants dont l'efficacité soit peu modifiée par d'autres composés organiques. De plus en raison de sa viscosité élevée (3,33 cp) et de sa densité voisine de 1 (donc de celle de l'eau), on l'emploie toujours dilué dans un carbure paraffinique de faibles viscosité et densité ; pratiquement on utilise du kérosène, du whitespirit ou du dodécane(7)

Le T.B.P voit son efficacité augmenter en présence de nitrates jouant le rôle de relarguants ; sa sélectivité est excellente pour les métaux courants, les coefficients de partage ne dépassent pratiquement jamais  $10^{-4}$  pour le nickel et le chrome,  $10^{-3}$  pour le cuivre et  $10^{-2}$  pour le fer (5).

L'équilibre de la réaction d'extraction s'écrit :



Le but de l'extraction est de faire passer le maximum de nitrate d'uranyle dans la phase organique. Il faut donc déplacer l'équilibre vers la droite.

Dans la pratique on peut agir de deux façons :

1) Augmentation de la concentration en ions  $\text{NO}_3^-$  dans la phase aqueuse ; cependant au delà d'une certaine concentration, l'extraction de l'acide lui-même devient plus sensible et le coefficient de partage n'augmente plus ou diminue (1 ; 9).

2) Evacuation fréquente de la phase organique chargée de nitrate d'uranyle. - L'extraction en continu se fait exclusivement à contre-courant à l'aide de mélangeurs-décanteurs ou de colonnes. Notre travail a pour but l'étude de l'extraction du nitrate d'uranyle par le T.B.P dilué dans du kérosène à 30 % Dans un mélangeur-décanteur semi-pilote de géométrie fixée.

Pour cela, nous avons étudié :

- Les performances de mélange du mélangeur en fonction de la vitesse d'agitation et du débit liquide par détermination des temps de séjour.
- L'efficacité du mélangeur décanteur pour l'extraction du nitrate d'uranyle par <sup>le</sup> T.B.P 30 % - kérosène en fonction de la vitesse d'agitation et du débit liquide.

## II - PARTIE THEORIQUE.

### II.1 Définitions.

- Phase** : C'est une partie homogène d'un système, séparée d'une autre partie de ce système par une surface marquant la discontinuité des propriétés.
- Equilibre** : Deux phases sont dites en équilibre quand les activités de chaque constituant dans les deux phases sont égales, dans ces conditions, le système n'est plus siège d'aucune transformation apparente.
- Constituant**: On appelle constituant toute espèce chimique présente dans le système.
- Soluté** : On appelle soluté, l'espèce chimique la plus soluble dans le solvant et qu'on désire extraire.
- Solvant** : C'est un produit chimique constitué par une ou un mélange de substances, dissolvant le soluté et partiellement ou non miscible avec la charge.
- Charge** : On appelle charge le mélange initial duquel on veut extraire le soluté.
- Extrait** : C'est le produit obtenu, après extraction, riche en solvant.
- Raffinat** : C'est le produit obtenu, après extraction, pauvre en solvant.
- Variance** : Le degré de liberté d'un système est appelé sa variance; elle indique le nombre de paramètres d'intensité (température, pression, concentration des constituants) qui peuvent subir des variations indépendantes au cours des déplacements d'équilibre d'un système donné; la règle des phases s'écrit :  $V = n + 2 - \varphi$  où  $V$  : représente la variance du système;  $n$  : nombre de constituants indépendants,  $\varphi$  : nombre de phases.
- Etage théorique** : Un étage est un appareil où l'on met en contact la charge et le solvant. Cet étage est dit théorique si les courants qui sortent (extrait et raffinat) sont en équilibre.

### II.2 Etude des systèmes ternaires.

Les systèmes les plus simples qui intéressent l'extraction liquide-liquide sont ceux à 3 constituants qui ne forment pas une phase homogène en toutes proportions.

## 11.2.1 Représentation des mélanges ternaires.

Pour repérer la position de mélanges à une ou deux phases on utilise le plus souvent les diagrammes rectangulaire isocèle et triangulaire équilatéral.

### 11.2.1.1 Coordonnées rectangulaires.

On porte sur les deux côtés de l'angle droit les pourcentages molaires ou massiques de deux constituants situés aux deux extrémités de l'hypothénuse : (fig. 2.1). Ce mode de représentation présente l'avantage de pouvoir utiliser du papier graphique normal.

### 11.2.1.2 Coordonnées triangulaires.

C'est le mode de représentation classique des systèmes ternaires, on dispose de deux façons de représenter un mélange, basées sur deux propriétés du triangle équilatéral.

1 - La somme des segments découpés sur les côtés par des parallèles à ceux-ci mesurés à partir d'un point intérieur au triangle est égale à la longueur d'un côté : (voir fig. 2.2); si on attribue à la longueur d'un côté la valeur 1 on peut écrire pour le mélange M:

$$X_A + X_B + X_S = M_A + M_B + M_S = 1 \quad ; \quad \text{avec} : X_i = M_i \quad i = A, B, S.$$

2 - La somme des perpendiculaires aux côtés issues d'un point M intérieur au triangle est égale à sa hauteur (fig. 2.3); si on attribue à la hauteur la valeur 1 on peut écrire :  $X_A + X_B + X_S = 1$ .

## 11.2.2 Courbes d'équilibre des systèmes ternaires. (12);

On peut classer les systèmes non miscibles en toutes proportions dans les différents types suivants :

Type 1 : Formation d'une paire de liquides partiellement miscibles

Type 2 : Formation de deux paires de liquides partiellement miscibles.

Type 3 : Formation de trois paires de liquides partiellement miscibles.

### Type 1.

C'est le système le plus fréquent. Les systèmes A-B et A-S sont miscibles en toutes proportions tandis que B-S sont partiellement miscibles. Les compositions des phases en équilibre sont représentées par la courbe intérieure au triangle. Le point M représentant le mélange (R+E) à l'équilibre se trouve ainsi sur une corde d'équilibre. Cette courbe est appelée isotherme de miscibilité du ternaire A-B-S (fig. 2.4)

b - Type 2.

Dans ce système, S est partiellement miscible avec A et B tandis que A et B sont miscibles en toutes proportions. On remarque que ce système peut être considéré de type 1 à plus haute température (voir fig. 2.5).

c - Type 3.

Ces systèmes sont relativement rares et les relations les décrivant sont très complexes quand on change de température (fig. 2.6).

Il ne sont pratiquement pas utilisés dans la technologie de l'extraction.

### 11.2.3 Règle d'addition des mélanges.

On montre que tout mélange M fait à partir des mélanges E et R a son point représentatif sur la droite ER. La position du point M est déterminée par la règle du levier :  $E \cdot \overline{ME} = R \cdot \overline{RM}$  qui peut aussi s'écrire :  $\overline{ME} = \frac{R}{E} \cdot \overline{RE}$

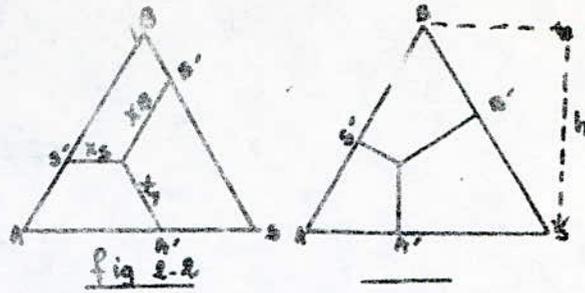
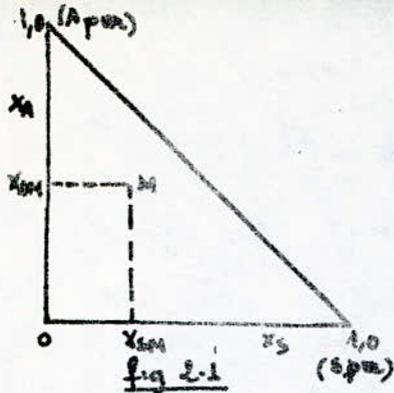
### 11.2.4 Détermination expérimentale de la courbe de miscibilité isotherme et des cordes d'équilibres.

Dans le cas où l'analyse complète des phases est facile, il suffit de prendre des quantités connues de charge et solvant, de bien les mélanger jusqu'à atteindre l'équilibre dans un bain thermostaté et de doser les deux phases obtenues; leurs points représentatifs appartiennent donc à une même corde d'équilibre et à la courbe de miscibilité isotherme; on reprend la même expérience pour d'autres mélanges jusqu'à obtenir assez de points pour tracer la courbe de miscibilité.

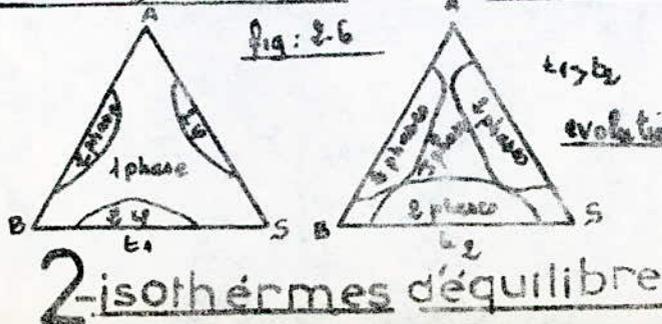
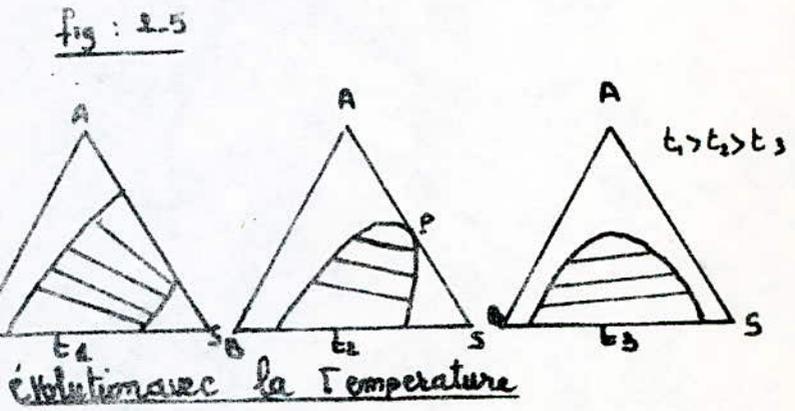
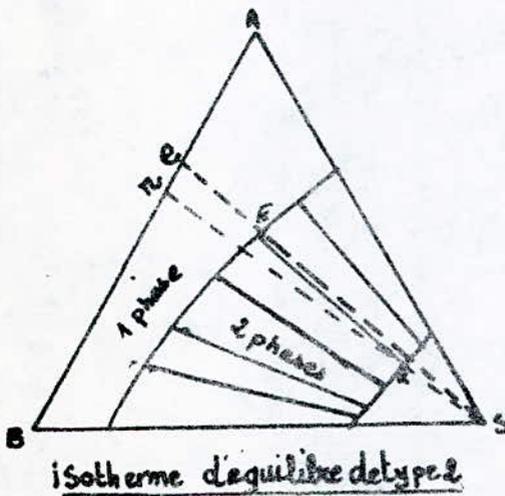
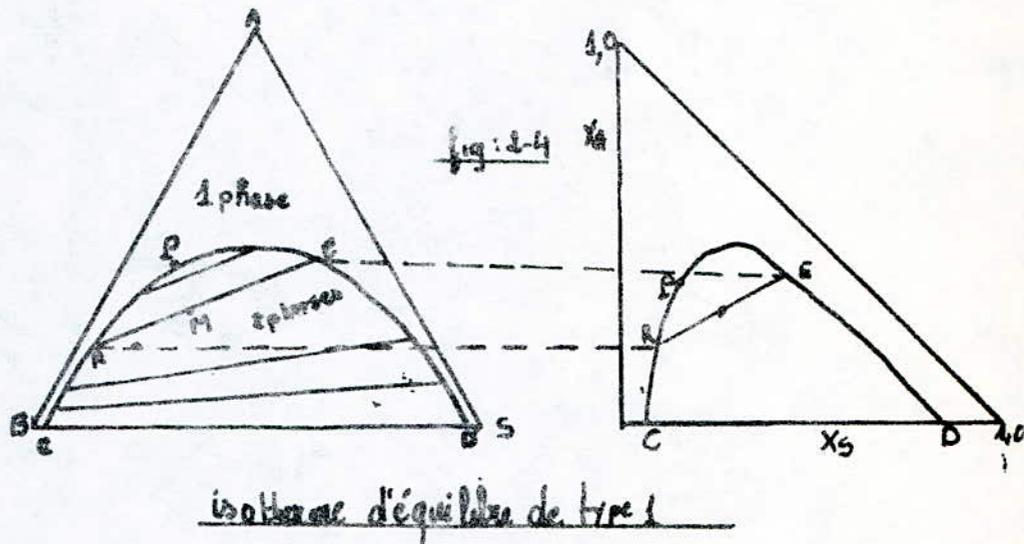
Généralement on peut déterminer la composition complète d'une phase (c'est à dire en deux constituants) alors dans ce cas on commence d'abord par déterminer la courbe de miscibilité; pour cela on prépare un mélange de composition K et de poids connus et on le titre avec le solvant pur, dans un bain thermostaté, jusqu'à apparition d'un trouble: point L (fig. 2.7). La composition du point L peut être connue en connaissant les quantités ajoutées.

Pour trouver les cordes d'équilibre, il faut préparer des mélanges ternaires de compositions connues M et de doser un constituant d'une phase. On obtient les points R et E.

Si la corde d'équilibre est horizontale on dit qu'on a solutropie si elle passe par S on dit qu'on a azeotropie.



REPRESENTATION DES MELANGES TERNAIRES



Généralement, les courbes de miscibilité du premier type possèdent un point critique P pour lequel les compositions de l'extrait et du raffinat sont confondues.

### 11.2.5 Interpolation des cordes d'équilibre.

Généralement, le calcul de l'efficacité d'un extracteur peut nous amener à utiliser des cordes d'équilibre dont on ne dispose pas ; pour les déterminer on utilise la méthode d'interpolation des cordes d'équilibre : à partir de chaque extrémité d'une corde déjà existante on trace des parallèles aux côtés en regard. Ces parallèles se coupent deux à deux en des points distincts ; en joignant ces derniers, on obtient la courbe d'interpolation. Ainsi, si on veut déterminer la composition du raffinat en équilibre avec la phase E, il suffit de mener la parallèle correspondante à partir de ce point E jusqu'à la courbe d'interpolation puis la deuxième parallèle qui coupe la courbe de miscibilité au point R (fig. 2.8).

### 11.2.6 Courbes de distribution et de sélectivité (14).

#### 11.2.6.1 Courbe de distribution.

Elle est obtenue en traçant en coordonnées rectangulaires,  $Y_A$  en fonction de  $X_A$  - compositions en A - pour les deux phases en équilibre (fig. 2.9) on constate qu'il y'a divers cas possibles de courbes de distribution, il arrive dans certains cas (solutions diluées par exemple) que la courbe de distribution soit une droite c'est à dire que  $Y_A = mX_A$  avec  $m = \text{constante}$ , -la variation de  $m$  peut être attribuée au changement de la solubilité entre B et S avec l'augmentation de la concentration en A. Cette représentation est particulièrement préférée pour les systèmes dont la courbe d'équilibre est difficile à trouver ou pas commode à utiliser ; c'est pratiquement la seule utilisée pour les systèmes multicomposants.

#### 11.2.6.2 Courbe de sélectivité.

C'est une courbe analogue à celle de distribution mais les concentrations considérées sont celles des phases sans solvant. En abscisse on porte  $\dots \frac{X_A}{X_A + X_B}$  et en ordonnée  $\dots \frac{Y_A}{Y_A + Y_B}$  (fig. 2.10)

On relie donc les teneurs en A des phases e et r (fig. 2.5)

### 11.2.7 Remarques sur les systemes multicomposants. (12).

pour ces systemes, la charge est un melange de plus de deux (2) substances et/ou le solvant est formé d'au moins deux (2) constituants. Le solvant doit être dans ce cas selectif pour le soluté à extraire. Dans la pratique il est très difficile de representersur un graphique les courbes d'équilibre des systemes à plus de 4 constituants.

#### 11.2.7.1 Systemes quaternaires.

L'isotherme d'équilibre est generalement representée dans un tetraédre regulier à triangles equilateraux ; la loi geometrique d'addition des melanges demeure applicable ( . 12). Les calculs graphiques ne peuvent pas être faits: la fig. 2-11 represente le cas le plus simple puisque seuls C et D sont partiellement miscibles. Cependant on peut travailler avec les projections des points sur l'une des faces du tetredre. Ainsi si  $X_{MA}$ ,  $X_{MB}$ ,  $X_{MC}$ ,  $X_{MD}$  representent respectivement les teneurs massiques de M en A, B, C, D, les coordonnées de la projection de M sur la face ACD seront telles que :  $X_{m_i} = X_{M_i} + \frac{X_{MB}}{3}$  ; avec  $i \in A, B, C$ .

Dans la pratique ces diagrammes sont peu maniables, alors on essaye d'utiliser les differentes methodes decrites pour les systemes ternaires en faisant des hypotheses simplificatrices qui permettent de découper fictivement l'extracteur en regions où l'on peut admettre que l'extraction porte sur un systeme à 3 constituants (11).

Exemple.

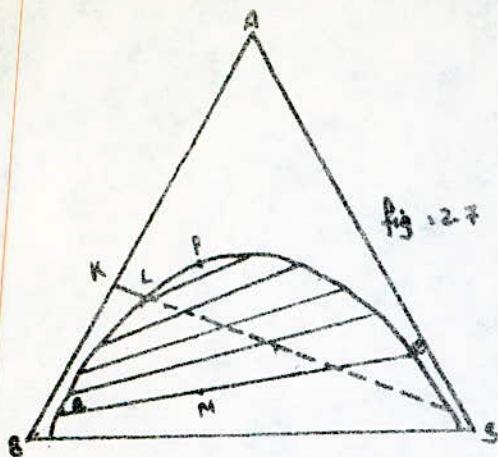
Supposons que l'on veuille extraire en continu, à contre-courant (voir 11.3.2) du nitrate d'uranyle par <sup>le</sup> T.B.F dans du dodecane.

Il y'a donc 5 constituants :

1 diluant (l'eau) - 2 solutés (l'acide nitrique et le nitrate d'uranyle) - 2 solvants (le T.B.F et le dodecane).

on est conduit à faire les simplifications suivantes :

- On admet que l'ensemble T.B.F dodecane se comporte comme un seul constituant ; si on connaît la variation du coefficient de partage du nitrate d'uranyle entre la phase aqueuse et la phase organique en fonction de l'acidité de la phase aqueuse à l'équilibre, on divise l'extracteur en zones où l'acidité nitrique est sensiblement constante, à chaque zone correspond une courbe de distribution pour le nitrate d'uranyle et on procede dans



Détermination de la Courbe de miscibilité et des Cordes d'équilibre

fig. 2-8  
interpolation des Cordes d'équilibre

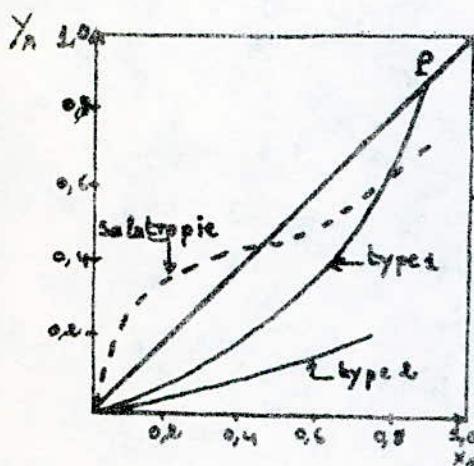
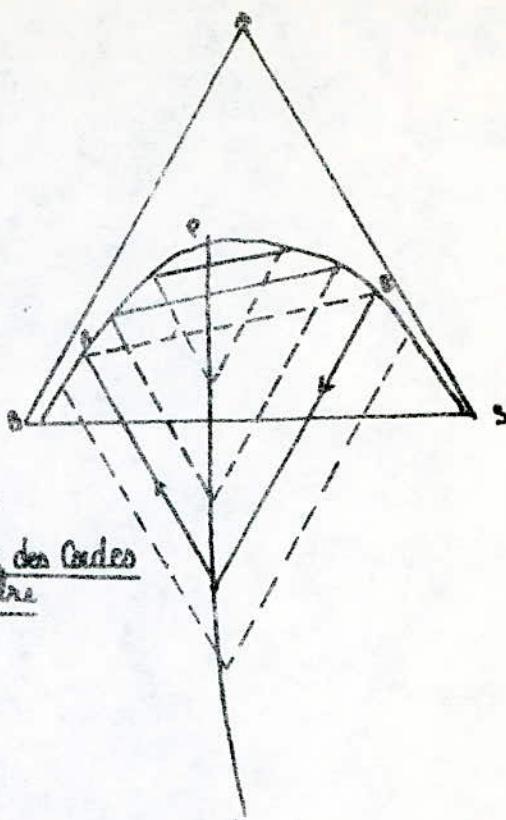


fig. 2-9

Courbes de distribution

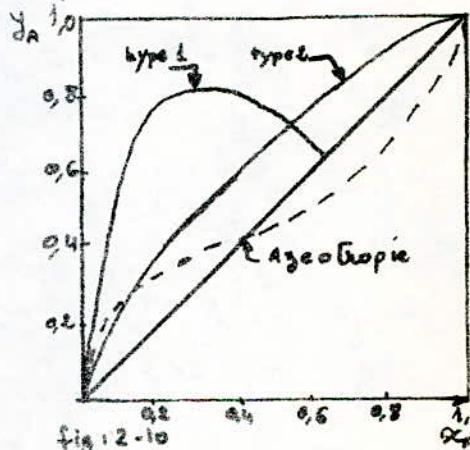


fig. 2-10

fig. 2-10 Courbes de Selectivité

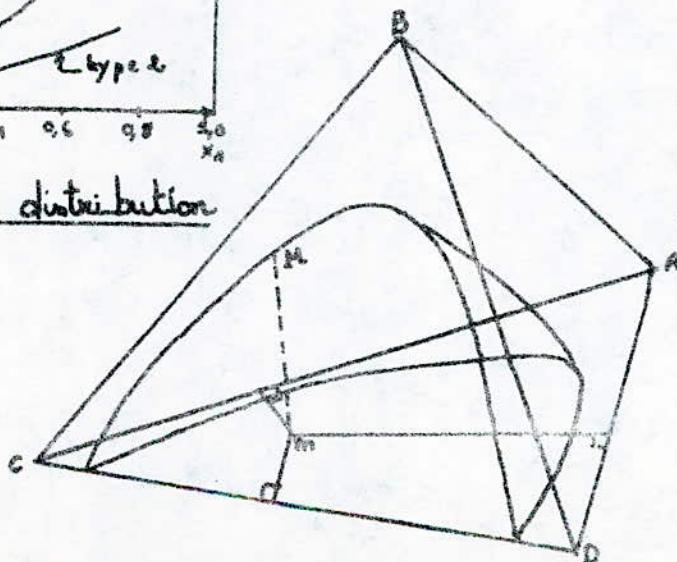


fig. 2-11 Système quaternaire à 2 binaires de type 2

### 3 représentation des systèmes

chacune de ces zones comme dans le cas des systèmes à 3 constituants.

On peut logiquement supposer que le dodecane peut être remplacé par un mélange d'hydrocarbures, par exemple le kérosène vu sa faible solubilité dans l'eau (inférieure à 0.3 g/l). On notera enfin que cette méthode n'est pas générale.

### 11.2.8 Caractéristiques d'un solvant.

Le solvant doit répondre à un certain nombre de spécifications parfois difficilement compatibles (13).

#### 11.2.8.1 Facteurs caractérisant la séparation.

##### 11.2.8.1.1 Sélectivité du solvant.

Elle traduit la facilité que possède le solvant à dissoudre un constituant de la charge préférentiellement à un autre :

$$\beta = \frac{Y_A}{X_A} \cdot \frac{X_B}{Y_B} = \frac{y_A}{x_A} \cdot \frac{x_B}{y_B}$$

La séparation est d'autant plus facile que  $\beta$  est grand.

$\beta$  égale 1 au point critique ( $Y_A = X_A$  ;  $Y_B = X_B$ ) et à l'azeotrope ( $y_A = x_A$ ,  $y_B = x_B$ ).

##### 11.2.8.1.2 Pouvoir solvant

Il exprime la quantité de produit que peut dissoudre une quantité donnée de solvant.

#### 11.2.8.2 Facteurs importants pour le fonctionnement des appareils

- a - Une grande différence de densité entre les phases en contact favorise la décantation des solutions et par suite augmente la capacité des décanteurs.
- b - La viscosité du solvant doit être assez faible pour éviter l'entraînement de gouttelettes, et augmenter la surface de contact.
- c - Une faible tension interfaciale augmente la surface de contact entre phases mais gêne la décantation de l'émulsion.

#### 11.2.8.3 Facteurs économiques.

Le solvant ne doit pas être : coûteux, toxique, corrosif, instable, à bas point d'inflammabilité et haut point de congélation ; il est aussi très important économiquement de pouvoir récupérer aisément le solvant contenu dans les solutions traitées. On peut cependant faire une entorse à l'une ou l'autre de ces conditions selon la nature du soluté.

### 11.3 Mise en oeuvre de l'extraction par solvant.

Dans la pratique deux (2) procedes d'extraction sont utilisés : l'extraction à co-courant et l'extraction à contre-courant.

#### 11.3.1 Extraction à cocourant.

##### 11.3.1.1 Extraction en un etage.

Ordinairement, la solution à extraire consiste en deux substances A et B, et le solvant S est pur ; cependant, dans le cas general, les trois composants peuvent exister dans la charge et dans le solvant.

Melangeons une quantité F de la charge de composition  $X_A$  et  $X_B$  avec un solvant : on obtient un melange M de composition  $X_{MA}$ ,  $X_{MB}$  et  $X_{MS}$  : on sait que M se trouve sur la droite FS avec  $\frac{S}{F} = \frac{MF}{SM}$  ; si M se trouve à l'exterieur de la courbe de mixabilite, on a un melange homogene, le taux de solvant employé est alors soit inferieur au taux de solvant minimum qui est defini par  $(\frac{S}{F})_{min} = \frac{CF}{SC}$  ; (fig. 2.12), soit superieur au taux de solvant maximum defini par  $\frac{S}{F} = \frac{DF}{SD}$

Le seul cas interessant est celui où  $\frac{CF}{SC} < (\frac{S}{F}) < \frac{DF}{SD}$  dans le cas où le contact est parfait, le melange sortant de cet etage est constitué de deux phases E et R en equilibre.

##### 11.3.1.2 Extraction à contact multiple.

C'est une répétition d'extractions à simple contact à 1 étage ; le raffinat sortant d'un étage est extrait avec un solvant frais et l'extrait de cet etage est recueilli (fig. 2.13).

- a) pour l'etage 1 :  $F + S_1 = E_1 + R_1$
- b) pour un etage i :  $R_{i-1} + S_i = E_i + R_i ; i = 1 - n$

La construction graphique, pour la determination du nombre d'etages theoriques, est representée sur la Fig. 2.14.

##### 11.3.1.2.1 Cas particuliers.

a) Le diluant B et le solvant S sont completement immiscibles. Dans ce cas on suppose donc que les raffinats sont sans solvant et les extraits sans diluant ; ce qui peut s'exprimer par les equations suivantes :

(a)  $R_i X_{B_i} = F X_{BF} = B \quad \forall i = 1, - n.$   
 (b)  $E_i Y_{S_i} = S_i$  où X represente la concentration dans le raffinat et Y dans l'extrait.

Si on appelle  $Y_{AS}$  la concentration du solvant en A ; on peut écrire le bilan matière du constituant A à l'étage i :

$$R_{L,i} X_{A,L,i} + S_{i} Y_{AS} = E_{i} Y_{A,i} + R_{i} X_{A,i} ; (c)$$

Posons : (d)  $y_i = \frac{Y_{A,i}}{Y_{S,i}}$  ; (e)  $x_i = \frac{X_{A,i}}{X_{B,i}}$  ; (f)  $y_s = \frac{Y_{AS}}{Y_{S,i}}$

Divisons l'expression (c) par (b) ; on obtient, en transposant deux membres de cette nouvelle expression :  $y_i - y_s = \frac{R_i}{E_i} \frac{X_{A,L,i}}{Y_{S,i}} - \frac{R_i}{E_i} \frac{X_{A,i}}{Y_{S,i}}$  ; (g)

et en utilisant l'expression (a) on trouve finalement :

$$(h) : y_i - y_s = -\frac{B}{S_i} (x_i - x_{i-1})$$

Cette expression permet, par construction graphique, de déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaires (fig. 2.15)

b) Dans les mêmes conditions que a) et si  $y_i = m x_i$

Dans ce cas, la courbe de distribution est une droite ; l'expression (h) devient :

$$(i) : S_i = B \left( \frac{x_{i-1} - x_i}{m x_i - y_s} \right)$$

On établit facilement que, pour une quantité totale de solvant fixée, l'emploi de quantités égales de solvant à chaque étage permet d'extraire le maximum de soluté ;

On écrit que  $S = S_1 + S_2 + \dots + S_n = B \left( \frac{x_F - x_1}{m x_1 - y_s} + \frac{x_1 - x_2}{m x_2 - y_s} + \dots + \frac{x_{n-1} - x_n}{m x_n - y_s} \right)$

Pour obtenir  $x_n$  minimum il faut que  $\frac{\partial S}{\partial x_1} = \frac{\partial S}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial S}{\partial x_n} = 0$

Soit  $\frac{\partial S}{\partial x_1} = \frac{(m x_1 - y_s) - m(x_F - x_1)}{(m x_1 - y_s)^2} + \frac{1}{m x_2 - y_s} = 0 ; (j)$

En modifiant cette équation on arrive à :  $\frac{x_F - x_1}{m x_1 - y_s} = \frac{x_1 - x_2}{m x_2 - y_s}$

Ce qui équivaut à écrire :  $S_1 = S_2$

Ainsi, de l'expression de  $\frac{\partial S}{\partial x_i} = 0$ , on montre que  $S_2 = S_3$  et on arrive ainsi à montrer que :  $S_1 = S_2 = S_3 = \dots = S_n = \frac{S}{n} ; (k)$

Posons  $E = \frac{m S_i}{B} =$  facteur d'extraction ou rapport de la quantité de soluté dans l'extrait sur celle dans le raffinat.

L'expression (i) devient :  $x_i = \frac{x_{i-1}}{E+1} + \frac{E}{m(E+1)} y_s ; (l)$

qui peut être arrangée sous la forme suivante :  $x_i = \frac{1}{1+E} \left( x_{i-1} - \frac{y_s}{m} \right) + \frac{y_s}{m}$

la résolution de cette équation donne :

$$x_n = \left( \frac{1}{1+E} \right)^n \left( x_F - \frac{y_s}{m} \right) + \frac{y_s}{m} ; (m)$$

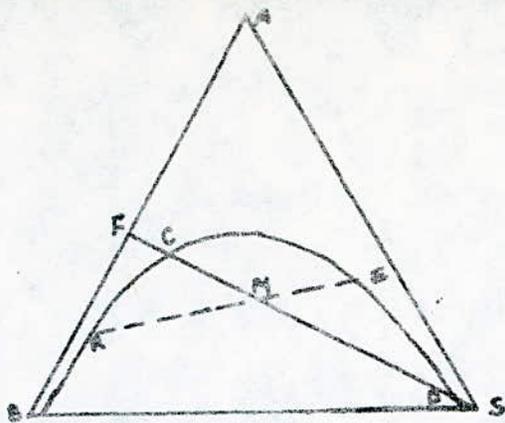


Fig 2-12 EXTRACTION EN 4 ETAGE. CAS DE SOLVANT MINIMUM ET MAXIMUM

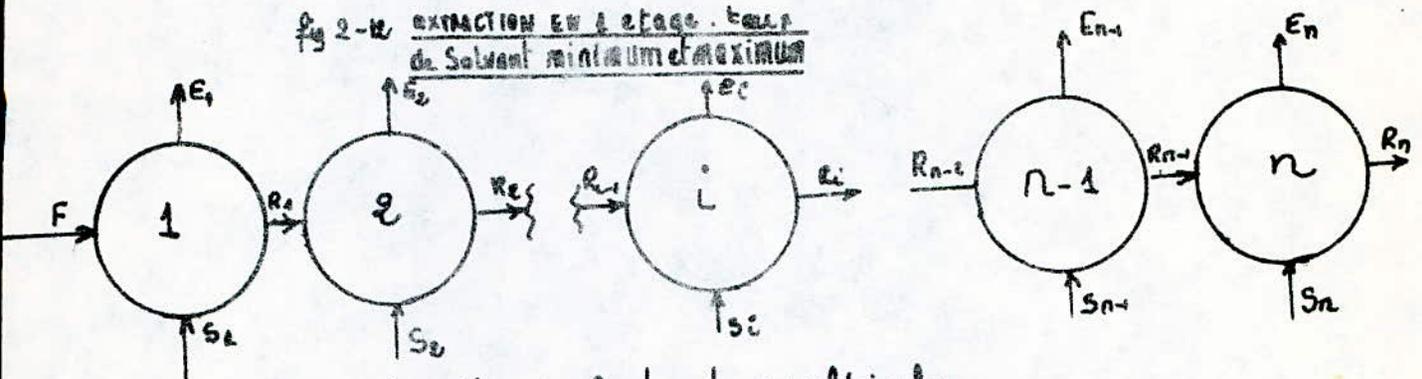


Fig 2-13 EXTRACTION A CONTACTS MULTIPLES

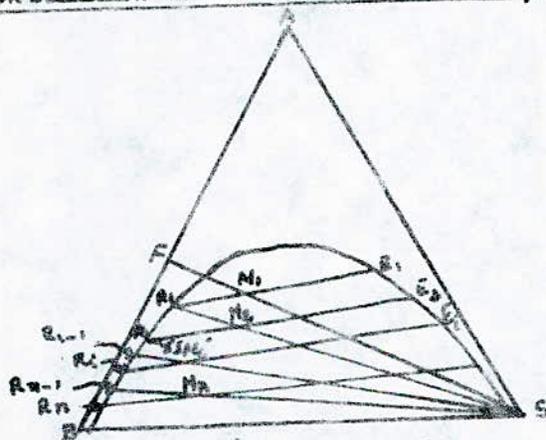


Fig 2-14 REPRESENTATION GRAPHIQUE DE L'EXTRACTION A CONTACTS MULTIPLES

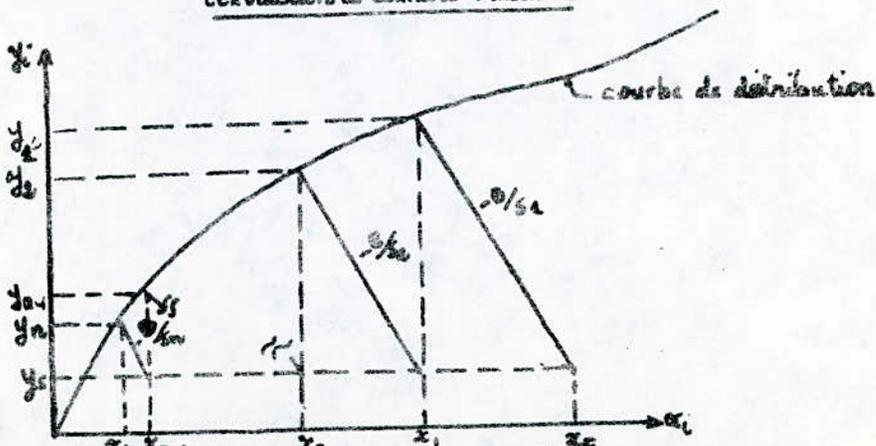


Fig 2-15 DETERMINATION DU NOMBRE D'ETAGES THEORIQUES DANS L'EXTRACTION A CONTACTS MULTIPLES POUR LE CAS DES SOLVANTS IMMISCIBLES.

4- EXTRACTION A CONTACT MULTIPLE

L'expression (m) montre que  $x_n$  ne peut descendre à zéro quelque soit le nombre d'étages utilisés ; de cette dernière on obtient :

$$n = \frac{\text{Log}\left(\frac{x_F - y_S/m}{x_n - y_S/m}\right)}{\text{Log}(\varepsilon + 1)} ; \quad \varepsilon = \left(\frac{x_F - y_S/m}{x_n - y_S/m}\right)^{1/n} - 1$$

### 11.3.2 Extraction à contre-courant.

C'est généralement le procédé d'extraction le plus rentable économiquement (13); on l'utilise dans le but d'obtenir un extrait plus riche que celui obtenu par extraction à contact multiple ; dans les mélangeurs-decanteurs le contact entre phases est discontinu, tandis que dans les colonnes il est continu; dans les deux cas, les 2 phases circulent en sens inverses.

#### 11.3.2.1 Extraction à contre-courant à contact discontinu.

La fig 2.16 schématisé le fonctionnement d'une cascade de mélangeurs-decanteurs.

Bilans et pôle :

$$\text{étage (1)} : F + E_2 = E_1 + R_1 \Rightarrow F - E_1 = R_1 - E_2$$

$$\text{étage (1) et (2)} : F + E_3 = E_1 + R_2 \Rightarrow F - E_1 = R_2 - E_3$$

$$\text{les } i \text{ premiers étages} : F + E_{i+1} = E_1 + R_i \Rightarrow F - E_1 = R_i - E_{i+1}$$

$$\text{pour toute la cascade} : F + S = E_1 + R_N \Rightarrow F - E_1 = R_N - S$$

$$\text{on peut donc écrire} : P = F - E_1 = R_1 - E_2 = \dots = R_i - E_{i+1} = \dots = R_N - S$$

$P$  est appelé pôle opératoire ; c'est un mélange fictif tel que, mélangé à  $E_1$ , on obtient  $F$  ; il est situé à l'intersection des droites  $E_1F$  et  $R_N S$ ; de même, toute droite obtenue en joignant le point figuratif d'un raffinat  $R_i$  au point figuratif  $E_{i+1}$  de l'extrait qui le croise passe par le pôle. ; Cette propriété du pôle est la base de construction graphique pour la détermination du nombre d'étages théoriques nécessaires (fig. 2.17).

Cette construction se fait en localisant d'abord  $P$ , puis on trace une droite passant par  $R_1$  en équilibre avec  $E_1$ , on obtient  $E_2$  et donc  $R_2$  et on continue ainsi jusqu'à arriver à  $R_N$ .

#### 11.3.2.1.1 Limitation du taux de solvant.

a) Taux de solvant minimum.

La construction précédente (fig. 2.17) montre que si une corde d'équilibre, prolongée jusqu'à couper  $R_N S$  passe par le pôle, la construction ne peut descendre en dessous de cette corde et le nombre d'étages théoriques devient infini ; le taux minimum de solvant est donc déterminé par la position du pôle  $P$  ;

s'il existe une corde d'équilibre telle que, en la prolongeant, elle coupe  $R_n S$  à un point plus à gauche que  $P$  on dira qu'on travaille en dessous du taux minimum de solvant : dans ce cas il faut utiliser un pôle à gauche de  $P$ .

Le plus souvent, quand il n'y a pas salutropie, la ligne d'équilibre passant par la charge situe l'extrait le plus riche  $E_1 L$  que l'on peut obtenir.  $E_{1L}$  et  $R_{1L}$  étant connus on peut situer  $P_L$ , pôle limite; le taux de solvant minimum est donc  $(\frac{S}{F})_{min} = \frac{M_1 F}{S M_L}$  (fig 2.18)

b) Taux de solvant maximum.

Supposons qu'on veut obtenir un même raffinat  $R_n$  en traitant la charge avec des taux de solvant croissants : le mélange  $M$  de  $F+S$  se rapproche ainsi de  $S$ , tandis que le pôle  $P$  s'éloigne d'abord de  $B$  vers la gauche puis se rapproche de  $S$  par la droite;

Quand  $M$  tend vers  $J$ ,  $P$  tend vers  $S$  : position limite correspondant au taux de solvant maximal au delà duquel il y a apparition d'une seule phase liquide

$$\frac{JF}{SJ} = (\frac{S}{F})_{max}$$

(fig. 2.19)

11.2.2.1.2 Construction en coordonnées rectangulaires

Quand le nombre d'étages théoriques est élevé, la construction en coordonnées triangulaires devient très confuse ; il est alors recommandé de travailler en coordonnées rectangulaires.

Cette construction fait appel aux courbes de distribution et opératoires ; la courbe opératoire relie les concentrations en  $A$  des raffinats  $R_i$  avec celles des extraits  $E_{i+1}$  les croisant.

On obtient l'équation de la courbe opératoire en écrivant le bilan matière en soluté  $A$  entre les étages (1) et (i) :

$$FX_F + E_{L+1} Y_{L+1} = E_1 Y_1 + R_L X_L$$

$$\text{soit : } Y_{L+1} = \frac{R_L}{E_{L+1}} X_L + \frac{E_1 Y_1 - FX_F}{E_{L+1}}$$

Cette courbe n'est pas une droite car  $R_i$  et  $E_{i+1}$  varient et sont inconnus, pour construire cette courbe on suppose qu'on connaît la position du pôle  $P$ , c'est à dire  $Y_i$ ; les droites passant par  $P$  coupent l'isotherme d'équilibre en deux (2) points  $R_i$  et  $E_{i+1}$  représentant un point sur la courbe opératoire ; la détermination du nombre d'étages théoriques se fait <sup>ou moyen</sup> des deux courbes opératoire et de distribution par une construction en escalier. Le nombre d'étages est donné par le nombre de points de construction

situés sur la courbe d'équilibre (fig. 2.20).

Dans le cas où on a utilisé un taux de solvant inférieur au taux de solvant minimum, une ligne d'équilibre passe par le pôle, ce qui correspond au cas où la courbe opératoire et de distribution ont un point commun, le nombre d'étages est alors infini (fig. 2.21).

### 11.3.2.1.3 Extraction à contre-courant avec reflux.

Pour obtenir des extraits plus riches en soluté il faut faire appel au reflux qui peut être obtenu soit en recyclant dans l'appareil une fraction d'extrait débarrassée de solvant (fig. 2.22), soit en abaissant localement la température (fig. 2.23), soit en injectant un anti-solvant dans l'appareil (fig. 2.24). L'emploi de reflux est partiellement intéressant dans le cas des systèmes de type 2 ; on peut obtenir un extrait qui, débarrassé de solvant, donne le soluté presque pur.

A partir de la (fig. 2.22) on peut écrire les bilans matière suivants pour la section d'enrichissement de l'extrait :

$$E_1 = S_E + E' = S_E + E + R_0$$

soit  $S_E + E = \varphi$  ;  $E_1 = \varphi + R_0$

de même :  $E_{L+1} = \varphi + R_L \quad \forall L = 1, \dots, (P-1)$

ainsi  $\varphi$  est un pôle opératoire situé sur la droite  $E_1 R_0$ , il détermine le nombre d'étages correspondant à la section d'enrichissement ; on montre d'après la règle du levier que :

$$\left(\frac{R_0}{E}\right) = \left(\frac{E_1 \varphi}{E E_1}\right) / \left(\frac{E S_E}{\varphi S_E}\right)$$

Cette équation permet, si le taux de reflux  $\frac{R_0}{E}$  et  $E_1$  sont connus de situer le point  $\varphi$  sur le diagramme et d'effectuer la construction graphique dans la section d'enrichissement de l'extrait (fig. 2.25).

Bilan matière pour la section d'appauvrissement du raffinat : entre les étages  $J$  et  $N$  on peut écrire :

$$S - R_N = E_J - R_{J-1} = W$$

$W$  est donc un pôle opératoire.

pour l'étage d'alimentation  $\beta$  on peut écrire :

$$E_\beta - R_{\beta-1} = E_{\beta+1} - R_\beta + F ;$$

soit  $\varphi = W + F$

Cette relation montre que les deux pôles  $\varphi$  et  $W$  sont alignés et permet de situer  $W$  sur  $R_N S$  après que la position de  $\varphi$  ait déjà été localisée (fig. 2.26).

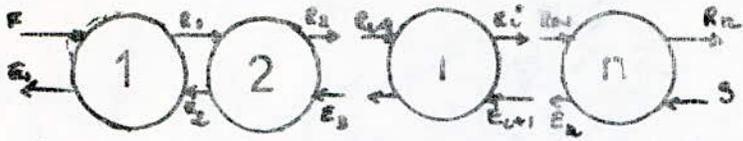


fig 2:16 extraction à contre courant

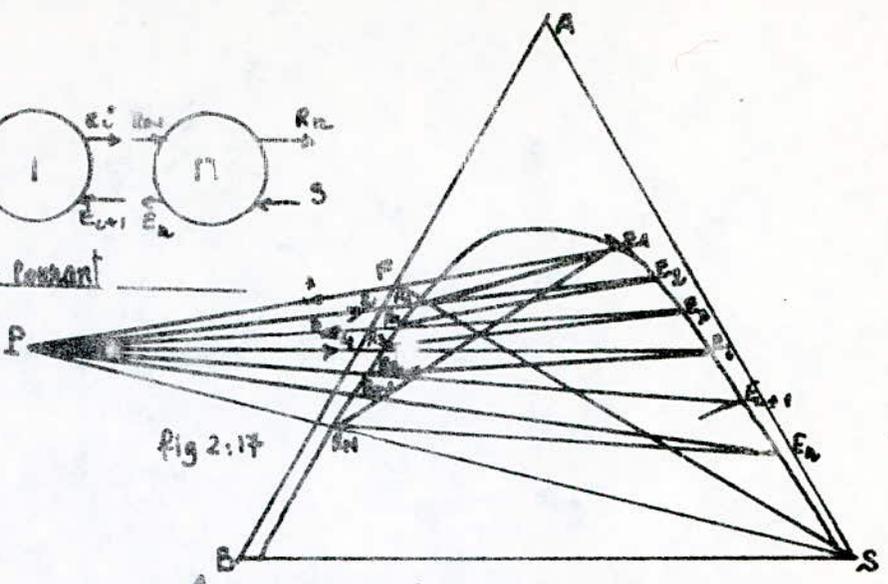


fig 2:17

représentation graphique de l'extraction à contre courant

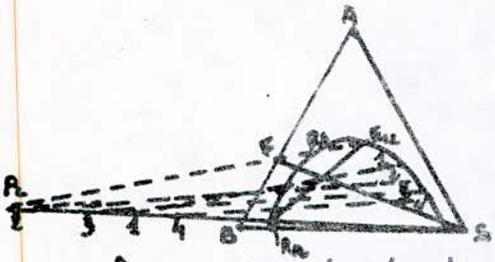


fig 2:18 taux de solvant minimal

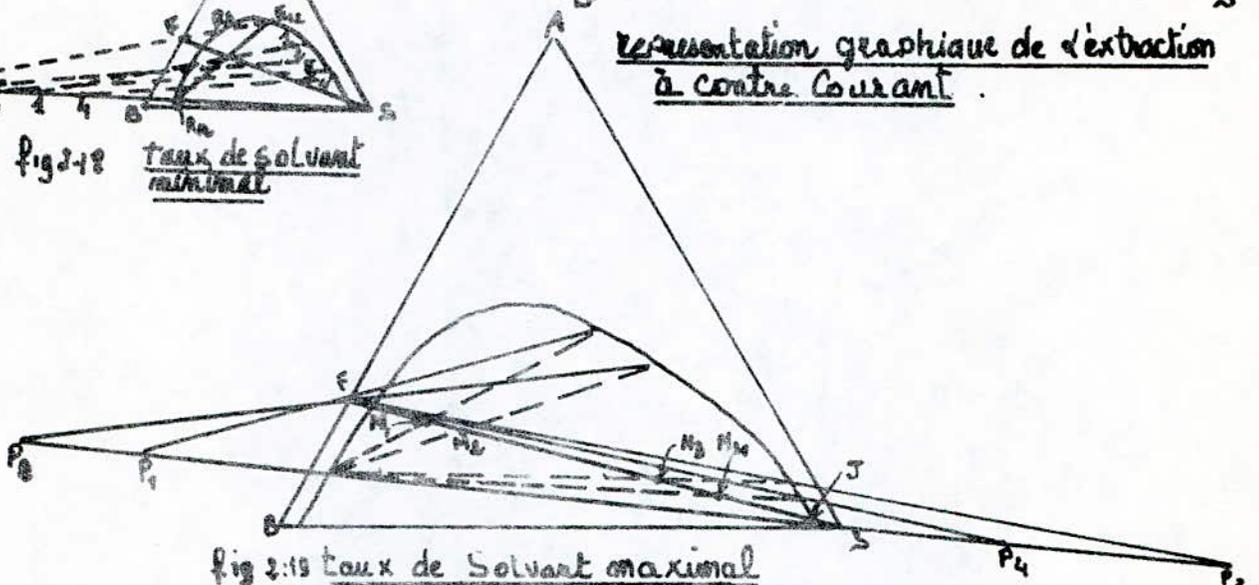


fig 2:19 taux de Solvant maximal

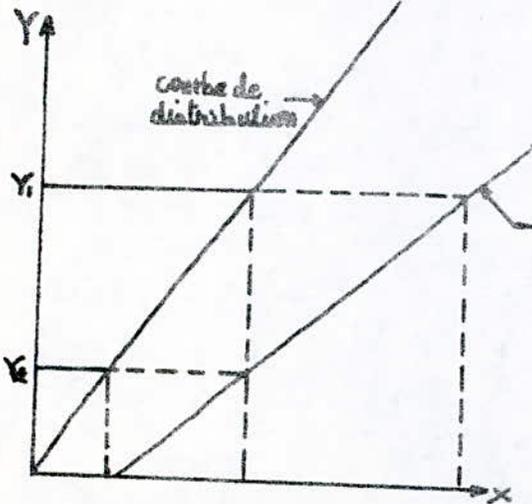


fig 2:20 détermination du nombre d'étages théoriques

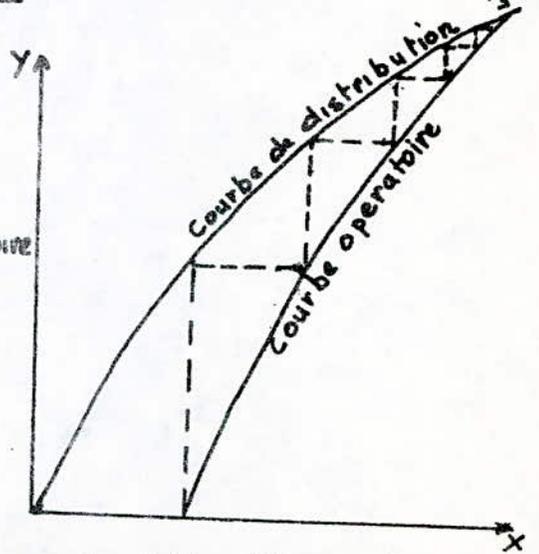


fig 2:21 nombre infini d'étages théoriques

# 5-extraction à contre courants

Section d'enrichissement de l'extrait

Section d'appauvrissement du raffinat

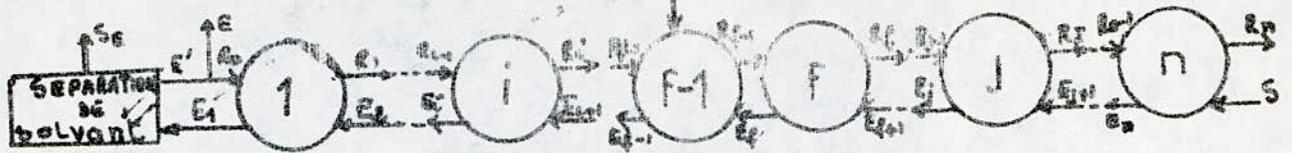


fig 2-22 Extraction à contre-courant avec reflux d'extrait

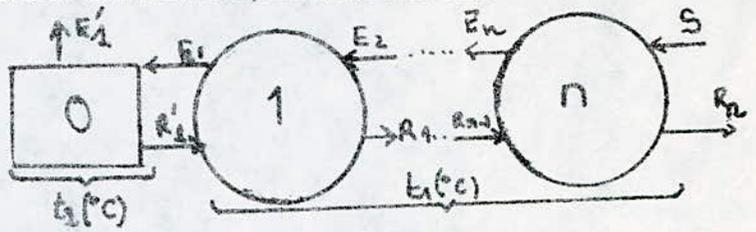
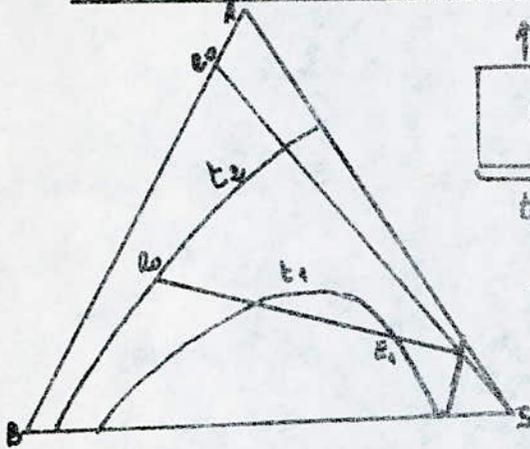


fig 2-23 Reflux induit par abaissement de la température ( $t_2 < t_1$ )

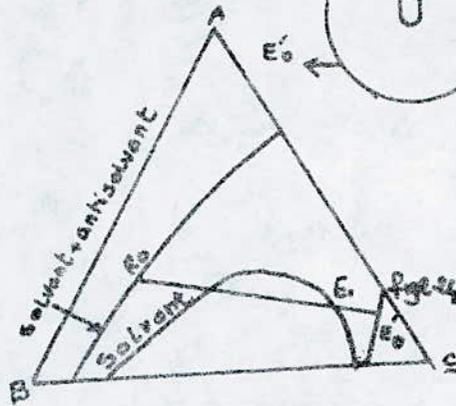
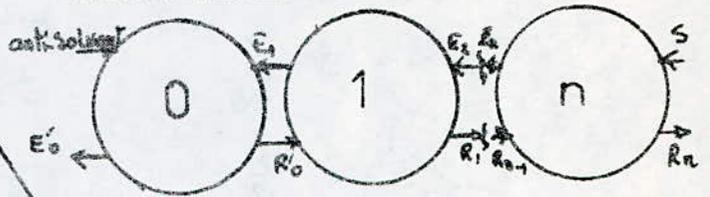


fig 2-24 Reflux induit par addition d'un anti-solvant.

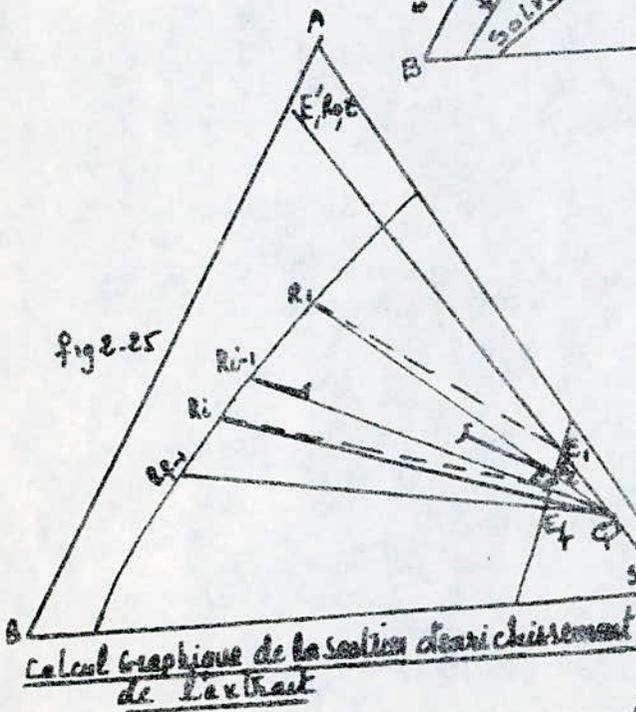


fig 2-25 Calcul graphique de la section d'enrichissement de l'extrait

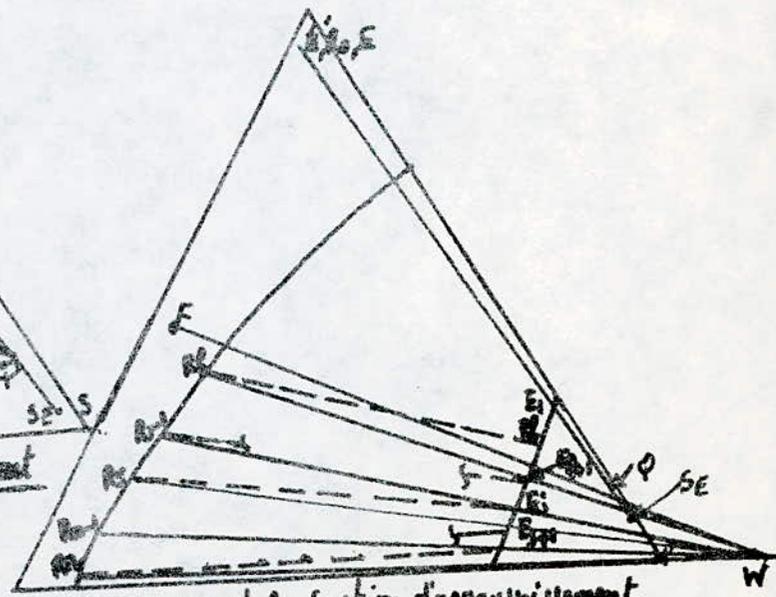


fig 2-26 Calcul graphique de la section d'appauvrissement du raffinat

Extraction à contre courants avec reflux

### 11.3.2.2 Extraction à contre courant à contact continu.

Dans certains appareils, une phase est dispersée dans une autre. Les deux liquides s'écoulent à contre-courant sous l'effet de la gravité ; ce fonctionnement est obtenu dans les colonnes à pulvérisation ou à remplissage ; dans ce cas, les courants sortant d'une section de la colonne ne sont jamais en équilibre. On évalue l'efficacité de la colonne par la notion d'unité de transfert ou celle de hauteur équivalente à un étage théorique.

#### a) Hauteur équivalente à un étage théorique (H.E.T.S)

Si on découpe la colonne en sections telles que les phases les quittant soient en équilibre ; on dira que chacune des sections est équivalente à un étage théorique (fig. 2.27).

$$H = N \cdot HETS$$

H : hauteur de la colonne      N : nombre d'étages théoriques

#### b) Hauteur équivalente à une unité de transfert (H.L.T)

La courbe opératoire est obtenue par le bilan matière pour la zone encadrée de la figure 2.28 :  $EY + R_n X_n = S Y_s + R X$

soit 
$$Y = \frac{R}{E} X + \frac{S Y_s - R_n X_n}{E}$$

Pour le segment différentiel de la colonne représentée sur la figure 2.29 on peut écrire que la quantité de soluté qui passe dans l'extrait est perdue par le raffinat :

$$d(RX) = d(EY) = N_A dA = N_A \cdot a \cdot S dz$$

A : surface de contact entre phases (m<sup>2</sup>)

a : surface spécifique d'interface (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)

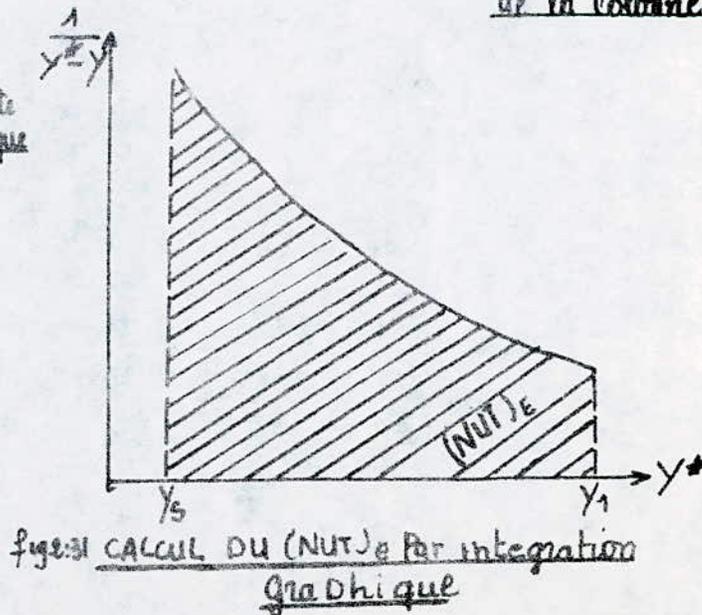
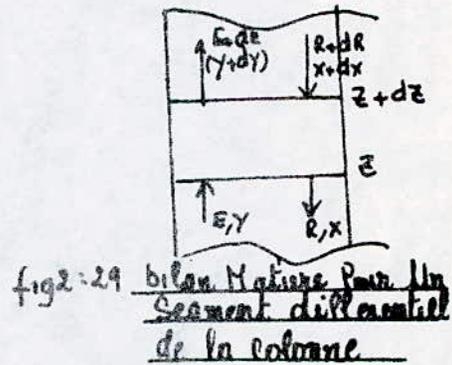
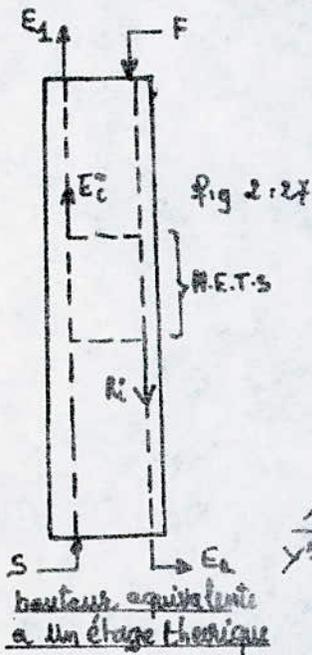
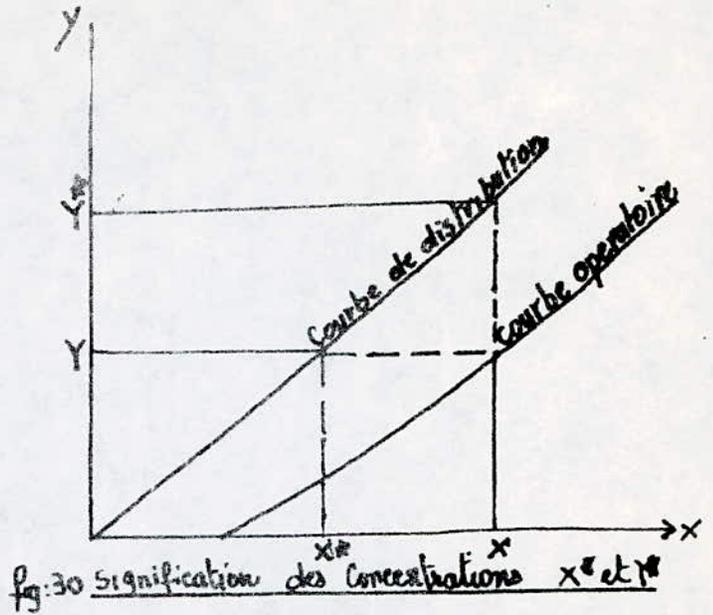
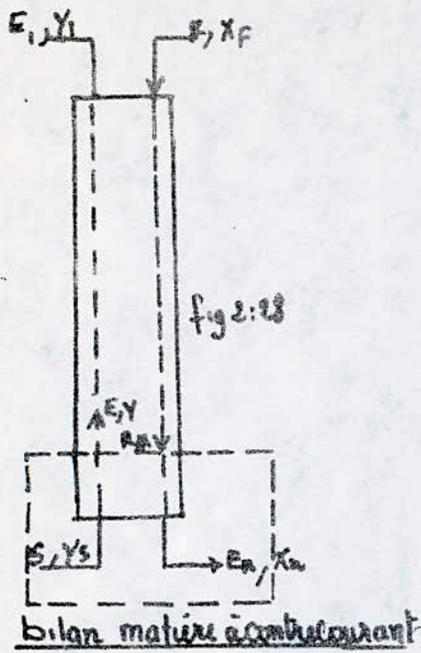
N<sub>A</sub> : densité de flux de A. (kg mol/m<sup>2</sup> S)

$$N_A = K_y (y^* - y) = K_x (x - x^*) \quad (\text{voir fig 2.30 et parag: 11.4.2})$$

Si on suppose les débits E et R constants (c'est à dire qu'on a transfert de matière équimoléculaire entre deux phases (ce qui n'est pas rigoureux dans le cas de l'extraction par solvant), et si on suppose les coefficients de transfert de matière constants tout le long de la colonne ; on peut écrire :

$$H = \frac{E}{K_y a S} \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y} = \frac{R}{K_x a S} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x - x^*}$$

(NUT)<sub>E</sub> (ou (NUT)<sub>R</sub>) est défini comme le nombre d'unités de transfert nécessaires pour faire passer la concentration du fluide.



## 7-extraction à contre-courants à contact continu

E de  $y_s \bar{a} y_i$  (ou de  $X_F$  à  $X_n$ ) (fig. 2.31)  
 -  $(HUT)_E$  (ou  $(HUT)_R$ ) est définie comme la hauteur équivalente à une unité de transfert par la phase E (ou R)

## 11.4 Diffusion et transfert de matière.

### 11.4.1 Diffusion moléculaire.

La diffusion est le phénomène de migration spontanée des différentes substances dans cette solution ; lorsqu'on a affaire à un fluide immobile, la seule agitation à considérer est l'agitation moléculaire qui tend à égaliser les concentrations dans un milieu non uniforme par transport de molécules statistiquement plus grand des régions de forte concentration vers les régions de faible concentration ; on dit dans ce cas que le transport s'effectue par diffusion moléculaire et on définit le flux de diffusion moléculaire d'un constituant A dans un mélange de deux constituants de concentration totale C constante comme :

$$N_A = (N_A + N_B) \frac{C_A}{C} - D_A \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

ou :  $D_A$  : coefficient de diffusion de A ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $z$  : direction de la diffusion (cm)  
 $C_A$  : concentration en A (mol/l)  
 $N_A$  : flux de diffusion de A ( $\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )

Dans le cas où la diffusion se fait à travers un film d'épaisseur  $\delta$ , en régime permanent, l'un des constituants (B) étant immobile on aura :  $N_B = 0$  ;  $N_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{C_A}{C} z$

En intégrant d'une frontière à l'autre du film on arrive à :

$$N_A = \frac{1}{\delta} C \cdot D \cdot \ln \frac{C - C_A^1}{C - C_A^2}$$

où  $C_A^1$  est la concentration en A à  $z=0$  et  $C_A^2$  sa concentration à  $z=\delta$

### 11.4.2 Transfert de matière entre phases.

Quand on met en contact un liquide contenant un soluté avec un solvant dans le but d'extraire ce soluté, le transfert de masse s'effectue après passage du soluté à travers l'interface ; le phénomène s'arrêtera quand les activités du soluté dans les deux phases sont égales : les phases sont dites alors en équilibre ; durant ce processus, le soluté passe de l'intérieur du raffinat vers l'interface puis de cette dernière vers l'intérieur de l'extract.

Ce phénomène conduit à une discontinuité de la concentration au niveau de l'interface ; la figure (2.32) montre que l'interface est considérée comme une surface plane de très faible épaisseur : l'écoulement des liquides est considéré assez turbulent pour que l'on puisse supposer qu'à l'intérieur de chaque phase les concentrations  $X$  et  $Y$  sont uniformes.

La méthode de calcul utilisée fait intervenir le coefficient de transfert de matière défini par :

$$N_A = (\text{coefficient de transfert de matière}) \times (\text{facteur de potentialité})$$

ou 
$$N_A = \bar{K} \cdot \Delta C_A$$

$\bar{K}$  est donc le coefficient de transfert de matière et  $\Delta C_A$  une différence de concentration.

#### 11.4.2.1 Théorie des deux résistances.

Dans la pratique il est impossible de mesurer les concentrations

$X_i$  et  $Y_i$  à l'interface (12) ; (fig. 2.32) ; WHITMAN suggère que les concentrations  $X_L$  et  $Y_L$  sont à l'équilibre et la résistance au transfert de matière est due à la traversée par le soluté des deux phases ; cet équilibre fait que les activités du soluté à l'interface sont égales et qu'il n'y a donc pas de résistance au transfert à ce niveau : 
$$N_A = \bar{K}_R (X - X_L) = \bar{K}_E (Y_L - Y)$$

avec  $\bar{K}_R, \bar{K}_E$  : coefficients de transfert de matière dans les phases  $E, R$ . On exprime aussi le flux en utilisant les coefficients de transfert de matière globaux  $K_E$  et  $K_R$  :

$$N_A = K_E (Y^* - Y) = K_E \cdot \Delta Y_0 ; \quad N_A = K_R (X - X^*) = K_R \Delta X_0$$

avec  $Y^*$  (respectivement  $X^*$ ) la concentration de la phase  $E$  (resp. phase  $R$ ) qui serait en équilibre avec la phase  $R$  (resp. phase  $E$ ) de concentration  $X$  (resp.  $Y$ ).

Sur la figure 2.33, si  $m'$  et  $m''$  sont les pentes des droites **ST** et **TU** (on confond les deux portions de la courbe de distribution à des droites) on a : 
$$\Delta Y_0 = \Delta Y + m'' \Delta X$$

soit : 
$$\frac{N_A}{K_E} = \frac{N_A}{\bar{K}_E} + m'' \frac{N_A}{\bar{K}_R}$$

soit 
$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{K_E} &= \frac{1}{\bar{K}_E} + \frac{m''}{\bar{K}_R} \\ \frac{1}{K_R} &= \frac{1}{\bar{K}_R} + \frac{1}{m' \bar{K}_E} \end{aligned} \right.$$

de même

Ces deux equations mettent en evidence le principe d'additivité des resistances dans les deux phases de WHITMAN.

On observe deux cas limites :

$$1 - X - X_i \ll Y_i - Y \Rightarrow R_R \gg R_E \Rightarrow \frac{1}{R_R} \ll \frac{1}{R_E} \Rightarrow \frac{1}{K_R} \sim \frac{1}{R_E}$$

La resistance est donc principalement située dans la phase E ;

$$2 - X - X_i \gg Y_i - Y \Rightarrow R_R \ll R_E \Rightarrow \frac{1}{R_R} \gg \frac{1}{R_E} \Rightarrow \frac{1}{K_R} \sim \frac{1}{R_R}$$

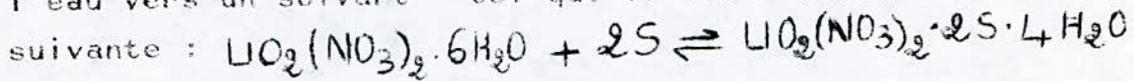
La resistance est donc principalement située dans la phase R.

#### 11.4.2.2 Transfert de matiere avec reaction chimique.

Quand le soluté passe dans le solvant après reaction chimique au niveau de l'interface, ce phenomene augmente, et la turbulence au niveau de cette derniere et la difference de potentiel entre les deux phases dans le sens de l'augmentation de la vitesse d'extraction (12).

Les equations precedentes ne sont pas rigoureuses dans ce cas.

Un exemple est le transfert du nitrate d'uranyle contenu dans l'eau vers un solvant tel que le T.B.F suivant la reaction



On considere que la reaction est heterogene, se déroulant à l'interface, et l'eau, le solvant, sont presents en assez grande quantité dans leurs phases respectives pour que l'on puisse considerer la reaction de pseudo-ordre 1.

Si  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de vitesse de cette reaction reversible, on peut ecrire :  $N_A = k_1 X_i - k_2 Y_i = k_1 (X_i - \frac{k_2}{k_1} Y_i)$

Supposons la courbe de distribution droite ; c'est à dire que :

$$Y_i = m X_i^*$$

$$K = \frac{Y_i}{X_i^*} = \frac{Y_i^*}{X_i} = m = \frac{k_1}{k_2}$$

Dans ces conditions on obtient :  $N_A = k_1 (X_i - X_i^*)$

Les coefficients de transfert de matiere usuels sont :

$$N_A = R_R (X - X_i) = R_E (Y_i - Y) = m R_E (Y_i^* - Y^*) = K_R (X - X^*)$$

On peut aussi ecrire :

$$X - X^* = (X - X_i) + (X_i - X_i^*) + (X_i^* - X^*)$$

En combinant les deux equations precedentes on obtient :

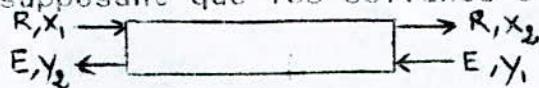
$$\frac{1}{K_R} = \frac{1}{R_R} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{m R_E}$$

Ainsi si la réaction est lente, la résistance interfaciale ne sera pas négligeable et sera égale à  $1/R_1$ .

### 11.5 Performance d'un étage-efficacité.

Les phases sortant d'un étage ne sont généralement pas en équilibre ; leur degré d'approche de cet équilibre est mesuré par la notion d'efficacité. (12).

Le bilan matière pour le constituant A dans l'étage représenté ci-dessous en supposant que les solvants sont immiscibles est :



$$R X_1 + E Y_1 = R X_2 + E Y_2$$

Soit  $\Phi$  la quantité de soluté extraite, alors :

$$\Phi = R(X_1 - X_2) = E(Y_2 - Y_1)$$

soit  $\Phi_e$  la quantité de soluté extraite si les phases étaient à l'équilibre :  $\Phi_e = R(X_1 - X_e) = E(Y_e - Y_1)$

L'efficacité de l'étage - E - est mesurée par rapport à l'état d'équilibre dans l'étage (fig. 2.34).

$$E = \frac{\Phi}{\Phi_e} = \frac{X_1 - X_2}{X_1 - X_e} = \frac{Y_2 - Y_1}{Y_e - Y_1} \quad (1)$$

L'efficacité de MURPHREE quant à elle mesure l'approche à l'équilibre de l'une des phases avec l'autre phase à sa concentration réelle.

$$E_{ME} = \frac{Y_2 - Y_1}{Y_2^* - Y_1} = \frac{BF}{DF} \quad (2)$$

$$E_{MR} = \frac{X_1 - X_2}{X_1 - X_2^*} = \frac{FA}{GA} \quad (3)$$

Où  $E_{ME}$  (ou  $E_{MR}$ ) est l'efficacité de MURPHREE pour l'extrait (ou le raffinat) .

En combinant les équations (1), (2) et (3) et on supposant que la courbe de distribution est une droite, on arrive à :

$$E = \frac{E_{ME}(1+E)}{1+E E_{ME}} = \frac{E_{MR}(1+E)}{E+E_{MR}} \quad \text{avec} \quad E = m \frac{E}{R}$$

E étant le facteur d'extraction.

L'efficacité d'une cascade est :  $E_0 = \frac{n}{n_r}$

$$E_0 = \frac{\text{nombre d'étages théoriques}}{\text{nombre d'étages réels}}$$

Pour un étage donné les efficacités E,  $E_{MR}$ ,  $E_{ME}$ , ne sont pas égales entre elles, ni à  $E_0$  si on a une cascade.



De même si la courbe de distribution est une droite, l'efficacité d'une cascade à contre courant s'écrit (12) :

$$E_0 = \frac{\text{Log}[1 + E_{ME}(\epsilon - 1)]}{\text{Log } \epsilon} = \frac{\text{Log}[1 + E_{MR}(\frac{1}{\epsilon} - 1)]}{\text{Log } \frac{1}{\epsilon}}$$

$$E_0 = \frac{\text{Log}[\frac{1 + \epsilon - E}{1 + \epsilon(1 - E)}]}{\text{Log } \epsilon}$$

11.6 Notions de reacteurs ideaux et reacteurs reels continus.

Un reacteur est un appareil dans lequel on effectue une reaction chimique soit pour etudier ses performances soit pour avoir les produits qu'on desire.(4).

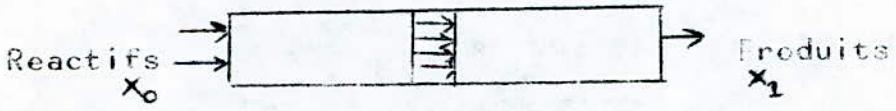
11.6.1 Reacteurs ideaux.

Dans la theorie, on distingue deux types de reacteurs ideaux : reacteurs piston et reacteurs parfaitement agites.

11.6.1.1 Reacteurs piston.

Dans ce type de reacteurs, le melange reactionnel progresse par tranches paralleles (comme un piston) qui n'echange pas de matiere entre elles.

La composition est constante dans une section donnee et le temps de sejour de toutes les substances dans le reacteur est le même.

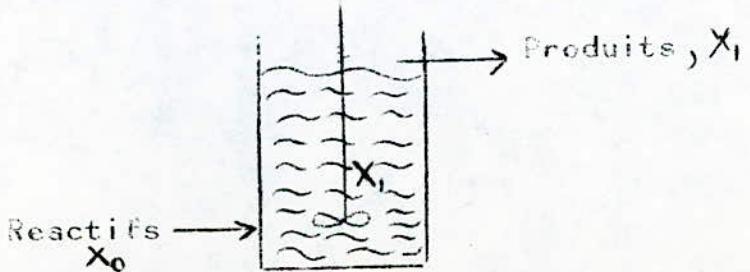


Schematisation d'un reacteur piston.

11.6.1.2 Reacteurs parfaitement agites ouverts.

Dans ce type de reacteurs, la composition en tout les constituants est uniforme dans toutes les parties du reacteur.

La concentration de toute substance dans le courant de sortie est la même que celle du melange reactionnel.



Schematisation d'un reacteur parfaitement agité.

### 11.6.2 Reacteurs réels.

Dans les reacteurs ideaux, les temps de passage  $\left(\frac{\text{Volume}}{\text{Debit}}\right)$  sont egaux aux temps de sejour et les performances chimiques peuvent être prevues par simples bilans de matière et de chaleur.

Dans les cas de reacteurs réels, les temps de sejour et de passage ne sont pas egaux et les molecules sejournent pendant des temps differents et se trouvent dans des zones du reacteur ou les compositions ne sont pas uniformes. Ainsi dans les reacteurs pratiques il existe une distribution des temps de sejour et à des degres d'agitation variables on obtient des temps de sejour compris entre 0 et l'infini.

### 11.6.3 Fonctions de distribution.

Les principales fonctions ont été introduites par DANKWERTS (4)

On peut exprimer la distribution des temps de sejour soit par des courbes differentielles donnant les valeurs instantanées du parametre mesuré (Diagramme E) soit par des courbes de distribution integrales ou cumulatives (Diagramme F).

On notera que DANKWERTS a defini deux autres fonctions de distribution : celle des âges internes des molecules dans le reacteur et celle de leur esperance de vie, c'est à dire le temps qu'il leur reste à passer dans le reacteur.

#### 11.6.3.1 Distribution des temps de sejour (D.T.S).

On definit la fonction de distribution  $E(t_s) dt_s$  comme la fraction de fluide ayant sejourné dans le reacteur un temps compris entre  $t$  et  $t+dt$ ; la fraction ayant sejourné entre 0 et  $t$  s'écrit donc

$$F(t) = \int_0^t E(t_s) dt_s$$

La fraction ayant sejourné plus de  $t_1$  est donc :

$$\int_{t_1}^{\infty} E(t_s) dt_s$$

Les conditions de normalisations impliquent :

$$\int_0^{\infty} E(t_s) dt_s = 1$$

Soit

$$F(t) = 1 \text{ à } t = \infty$$

#### 11.6.3.2 Determination experimentale des fonctions de distribution : methode des simulations ou des traceurs.

Les temps de sejour sont determinés grâce à des simulations qu'on opère : on simule généralement un changement de concentration du traceur et on suit son évolution à la sortie du reacteur ; ces traceurs peuvent être soit radioactifs, soit des colorants, soit une substance ayant les mêmes propriétés hydro-

dynamique que le fluide principal mais decelable par des propriétés physiques caractéristiques ( tel que conductibilité thermique ou électrique,  $\mu$ , indice de réfraction, ... ) (4).

Ce traceur peut être injecté soit sous forme d'échelon, soit sous forme d'impulsion.

#### 11.6.3.2.1 Injection échelon ou purge échelon.

On opère une injection échelon en augmentant brusquement la concentration de l'alimentation en traceur de 0 à  $C_0$  à  $t=0$ ; la courbe obtenue (fig. 2.35) montre qu'après un certain temps la concentration en traceur dans le réacteur devient pratiquement constante et égale à  $C_0$ .

Une purge échelon est établie par annulation brusque du débit du traceur tout en gardant un même débit total; après un certain temps la concentration devient pratiquement nulle (fig. 2.35).

#### 11.6.3.2.2 Injection impulsion.

Elle consiste en l'injection d'une petite quantité de traceur pendant un temps très court, à l'intérieur du réacteur.

Si  $C_0$  est la concentration qu'on obtiendrait en diluant uniformément la quantité de traceur injectée dans le réacteur, on mesure la concentration à la sortie  $C(t)$ ; on peut alors tracer la courbe

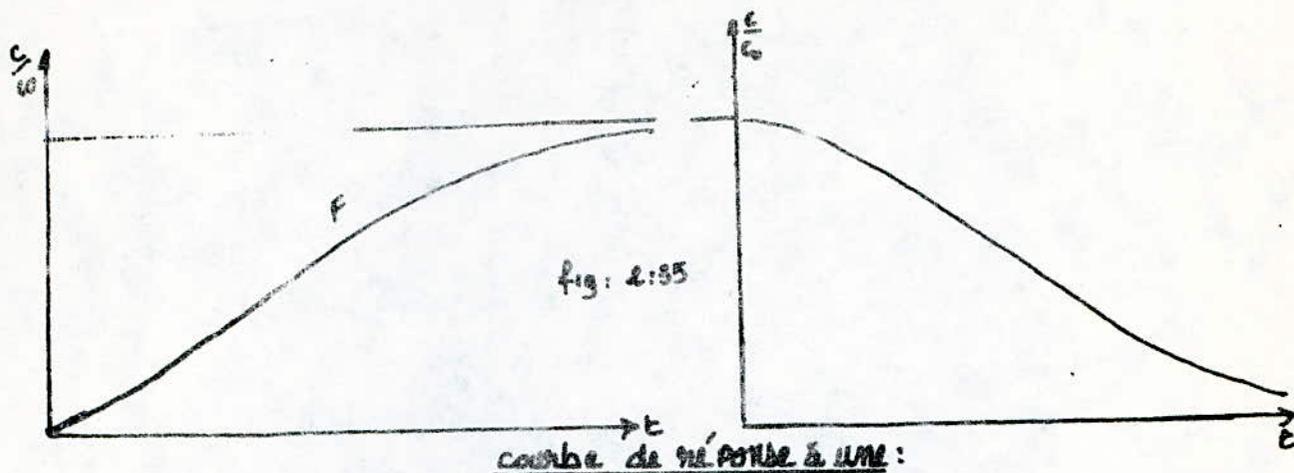
$$\frac{C}{C_0} = f(t); \text{ (fig. 2.36).}$$

Dans la pratique, les injections échelon sont les plus utilisées; cependant, l'impulsion est toujours recherchée quand la réponse dure assez de temps pour être analysable, ceci parce que la quantité de traceur utilisée est relativement faible, ce qui est plus économique.

#### 11.6.3.2.3 Interprétation des mesures de DTS.

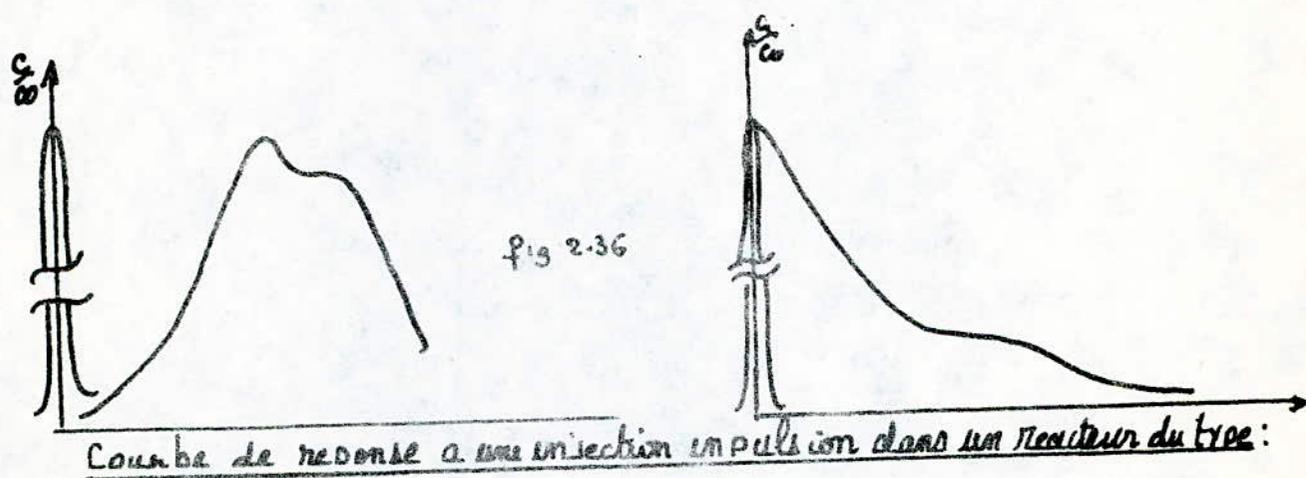
Dans les réacteurs réels, la différence entre les temps de séjour et les temps de passage nous permettra de déduire si le réacteur présente des volumes morts, c'est à dire des zones stagnantes du fait du mélangeage imparfait ou des court-circuits dus à l'emprunt de chemins préférentiels par les fluides.

Considérons une injection impulsion dans un réacteur ouvert; Soit  $m$  la quantité injectée,  $V_R$  le volume du réacteur,  $C_0 = \frac{m}{V_R}$ ,  $q$  le débit volumique et  $\tau = \frac{V_R}{q}$  le temps de passage des molécules dans le réacteur.



Injection échelon

Purge échelon



Piston

VALVE Ouvert

3 courbes de réponse à une injection de traceur

La quantité de traceur ayant séjourné moins de  $t$  à l'intérieur du réacteur est égale à la quantité de traceur sortie entre 0 et  $t$  ;  
 soit :  $m \int_0^t E(t) dt = \int_0^t q \cdot c dt$

soit :  $\int_0^t E(t) dt = \int_0^t \frac{c}{c_0} dt$  ;  $E(t) = \frac{1}{\tau} \frac{c(t)}{c_0}$  ;  $\tau = \int_0^\infty \frac{c}{c_0} dt$

Le temps de séjour moyen est défini comme le moment d'ordre 1 de la fonction  $E(t)$  soit :  $\bar{t}_s = \int_0^\infty t E(t) dt$

ou encore :  $\bar{t}_s = \frac{\int_0^\infty t \frac{c(t)}{c_0} dt}{\int_0^\infty \frac{c(t)}{c_0} dt}$

$\bar{t}_s$  sera donc déterminé par mesure des aires des deux courbes  $\frac{c(t)}{c_0}$  et  $\frac{c(t)}{c_0} = h(t)$  délimitées par  $\frac{c(t)}{c_0}$ .

Si  $c_0$  n'est pas bien connue, on peut remplacer  $\frac{c(t)}{c_0}$  par  $C(t)$  dans l'équation donnant  $\bar{t}_s$ .

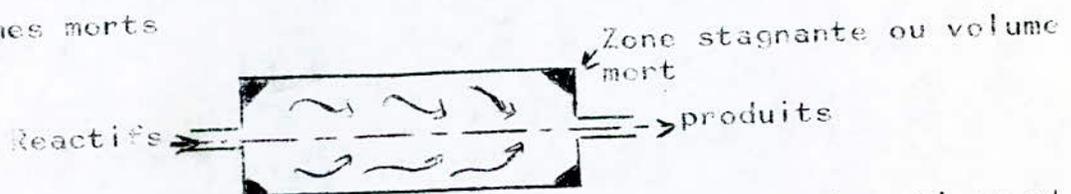
Pour des valeurs discrètes de  $C(t)$  on peut écrire pour des petits intervalles de temps  $\Delta t_i$  :  $\bar{t}_s = \frac{\sum C_i t_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i}$  ;  $i$  représente le  $i$ ème intervalle de temps considéré,  $i = 1, \dots, n$ .

On notera que dans le cas où on ne dispose que du relevé expérimental  $y(t)$  (en unités de longueur) et si la valeur de  $y(t)$  est proportionnelle à  $C(t)$  c'est à dire que  $y(t) = \alpha C(t)$  on peut directement écrire :

$$\bar{t}_s = \frac{\int_0^\infty t y(t) dt}{\int_0^\infty y(t) dt}$$

Selon que le temps de séjour moyen est trouvé inférieur ou supérieur au temps de passage on dira qu'on a prédominance de volumes morts ou des courts circuits.

### 1- Volumes morts



Les volumes morts sont des zones où le transfert de matière et de chaleur se fait plus lentement que dans le reste du fluide.

Si  $V_a$  est le volume accessible au fluide où le mélange est parfait alors :  $V_a = q \bar{t}_s$

Si  $V_m$  est le volume mort et  $V_R$  le volume total du réacteur, on peut écrire :  $V_R = V_a + V_m = q \bar{t}_s + V_m$

$$\text{Soit } \frac{V_m}{V_R} = 1 - \frac{V_a}{V_R} = 1 - \frac{q_c \bar{t}_s}{q_0 \tau} = 1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau}$$

Le pourcentage de volume mort est donc :  $100 \cdot \left(1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau}\right)$

### 2- Courts-circuits :

Les molécules de traceur sejourneront donc un temps moyen supérieur au temps de passage ; ainsi une partie du fluide traverse rapidement le réacteur.

Si  $q_c$  est le débit de court-circuit et  $q_0$  le débit total, le taux de court-circuit sera :  $100 \frac{q_c}{q_0} = \left(1 - \frac{\tau}{\bar{t}_s}\right) \cdot 100$  ;

NB.

On notera enfin que la différence entre  $\bar{t}_s$  et  $\tau$  ne donne pas la contribution des volumes morts et des courts-circuits à la non-idéalité du réacteur ; un volume mort associé à un court-circuit du même ordre de grandeur peut donner un temps de séjour très proche du temps de passage . des molécules de l'alimentation , alors que le réacteur est loin d'être idéal ; l'interprétation de cette différence doit se faire donc de façon prudente.

### III - APPAREILLAGE D'EXTRACTION PAR SOLVANT

L'extraction du nitrate d'uranyle par le TBP-Ker s'effectue de fait principalement à l'aide de colonnes agitées ou pulsées et de mélangeurs-décanteurs.

#### III 1) Colonnes agitées

Ce sont des colonnes dont l'apport d'énergie se fait perpendiculairement à leur axe (14), on distingue :

##### III1 -1) Le contacteur à disques rotatifs

C'est une colonne verticale dans laquelle tourne un axe vertical portant des disques horizontaux, entre les disques tournants sont placés des anneaux fixes. (fig.3-1)

##### III1 -2) La colonne de SCHEIBEL

C'est une colonne dans laquelle les zones agitées sont alternées à des zones garnies (fig.3-2) ; une grande porosité favorise la coalescence de la phase dispersée.

#### III2) Colonnes pulsées.

Ce sont des colonnes pour lesquelles l'apport d'énergie se fait parallèlement à l'axe de la colonne. Pour ne pas modifier le débit des liquides, le mouvement imposé à ces derniers est cyclique de même amplitude vers le haut et vers le bas.

On distingue :

##### III2 -1) Les colonnes pulsées à pulvérisation

L'adjonction d'un pulseur permet d'augmenter l'efficacité de la colonne (fig.3-3)

##### III2 -2) Les colonnes pulsées à garnissage.

Ces colonnes, comme les précédentes, sont munies de garnissage pour augmenter leur efficacité (fig.3-4).

III2 -3) Les colonnes pulsées à plateaux perforés.

Ce sont les plus répandues. En général, les diamètres sont trop petits pour qu'ils fonctionnent sans pulsion (fig.3-5). On peut donc avoir engorgement soit, par défaut soit par excès de pulsion.

III3 -1) Les mélangeurs.

Ce sont généralement des cylindres verticaux parfois munis de chicanes, pour des économies de construction, ces réservoirs sont de forme rectangulaire bien que ces derniers présentent des volumes morts et sont beaucoup moins efficaces. Pour avoir de bons résultats il faut que la hauteur du liquide dans le mélangeur soit au moins égale à son diamètre.

On distingue les mélangeurs à agitation : mécanique, pneumatique, par ultra-sons ou en serie.

III3 -1-1) Mécanique :

L'agitation se fait dans ce cas à l'aide d'une tige rotative. Le réservoir peut être lisse ou muni de déflecteurs verticaux ou horizontaux (fig.3-6).

III3 -1-2) Pneumatique :

L'agitation est produite par introduction d'air comprimé dans le milieu liquide (fig.3-7).

III3 -1-3) A ultra-sons

On produit par des vibrations de basses fréquences au moyen de métaux une emulsion que l'on fera décanter.

III3 - 1-4) En serie

Les liquides sont aspirés et re<sup>g</sup>oulés simultanément dans le même sens à travers un dispositif généralement de petit volume et sans partie mobile ; ce dispositif se place en serie sur la tuyauterie d'amenée des liquides, il peut être à éjecteurs, injecteurs, buses, orifices, vannes ou à pompes centrifuges (fig.3-8).

III3 - 2) Les décanteurs

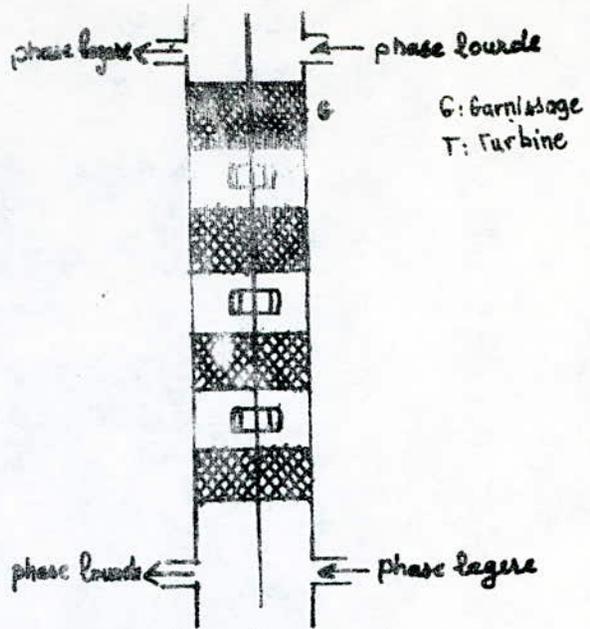
La décantation se fait généralement par gravité dans un



Fig: 3-1

A: Anneau fixe  
D: Disque tournant

Contacteur à disques rotatifs



G: Garnissage  
T: Turbine

Fig: 2 Colonne de SCHIBEL

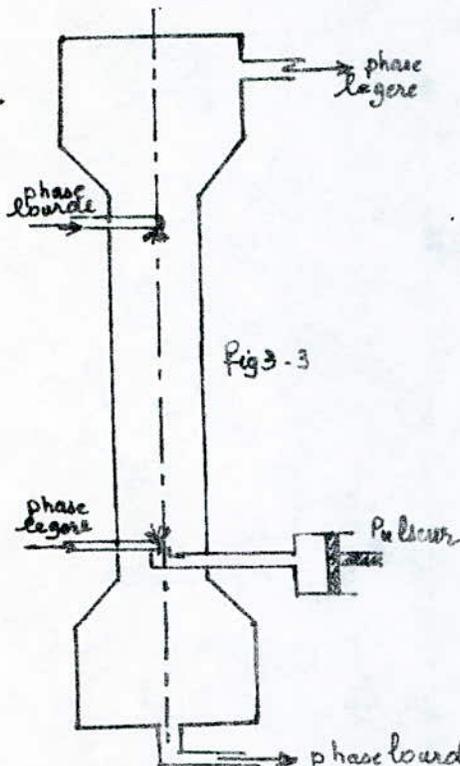


Fig: 3-3

Colonne Pulsée à pulvérisation

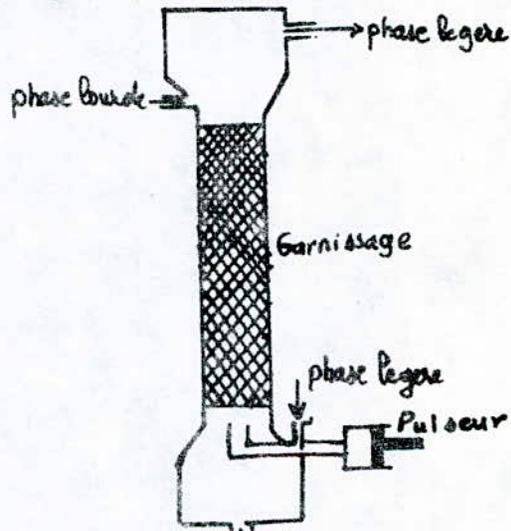


Fig: 4 Colonne Pulsée à Garnissage

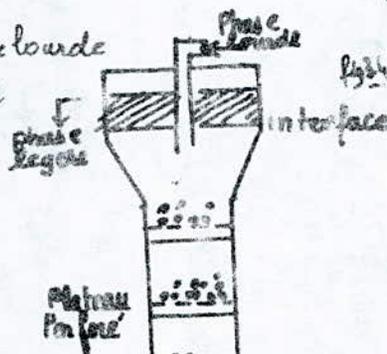
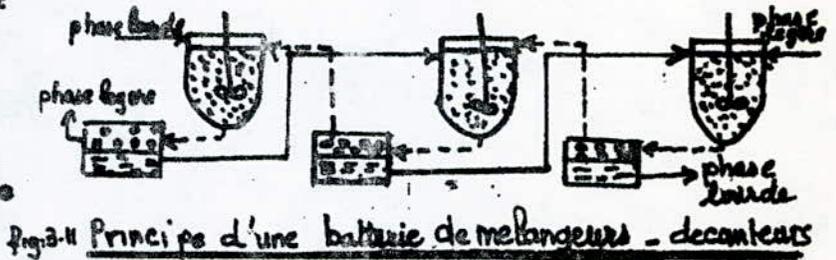
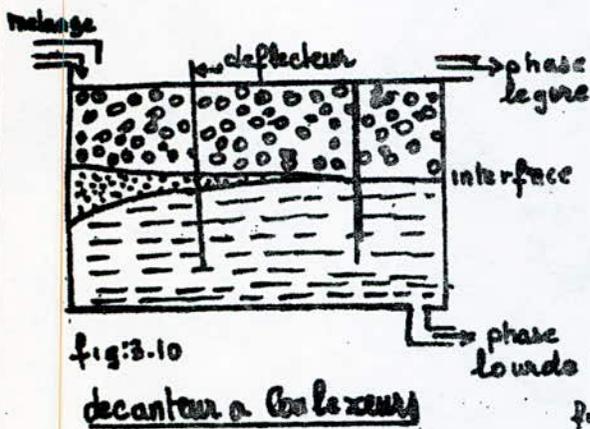
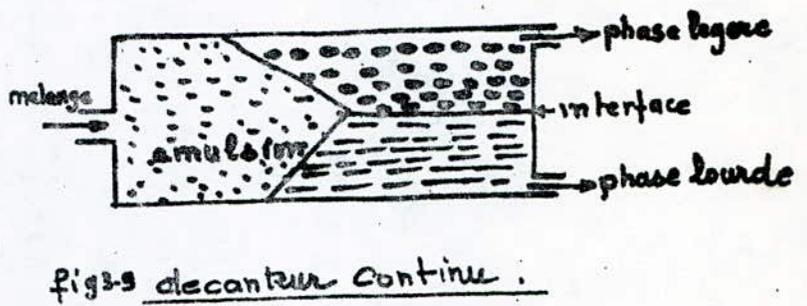
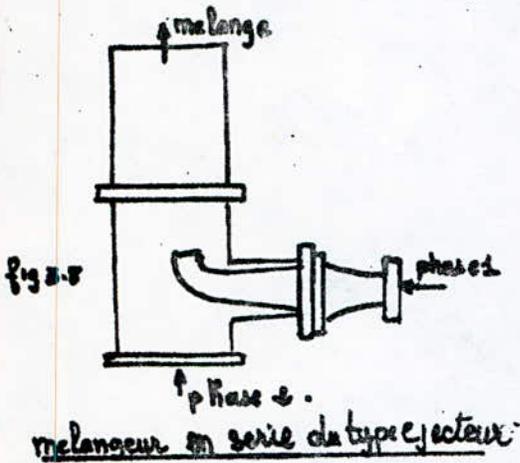
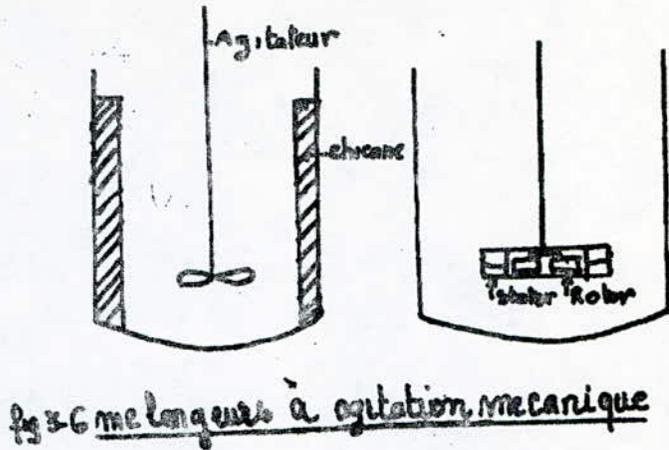
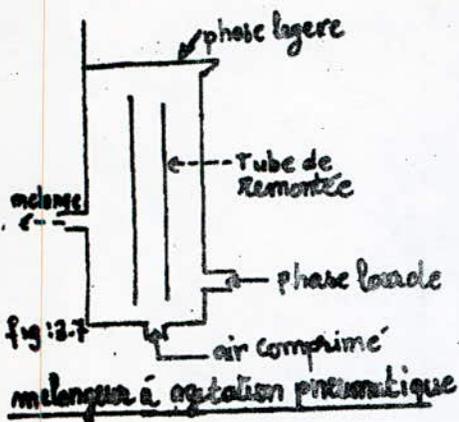


Fig: 5 Colonne Pulsée à plateaux Perforés

10)-

colonnes d'extraction



# 11- mélangeurs et decanteurs

réceptient de forte section, muni ou non de deflecteur ou coalesceurs. Deux types de décanteurs sont représentés sur les figures 3 - 9 et 3 - 10.

### III3 -3) Les mélangeurs-décanteurs

Ces extracteurs sont constitués par une batterie d'éléments comprenant chacun un bac agité et un réceptient pour la séparation (décanteur) (fig.3-11) ils sont généralement disposés horizontalement, la circulation des liquides étant assurée par des pompes ou par l'agitation elle-même, ces appareils sont les images exactes de l'extraction à contre-courant à étages séparés ; chaque élément présente d'ailleurs une efficacité voisine de celle d'un étage théorique. Ces appareils sont sans cesse améliorés et simplifiés et l'on a décrit des ensembles de "pompes-décanteurs" dans lesquels le mélangeur est remplacé par une pompe, ainsi que des mélangeurs "internes" constitués d'un seul réceptient jouant à la fois le rôle de mélangeur (grâce à un agitateur assurant le mélange dans la partie centrale) et de décanteur, ce mode d'extraction est très souple permettant lavages et recyclages (12).

### III3 -4) Accessoires

#### III3 -4-1) Agitateurs

L'agitation se fait par des hélices, turbines ou palettes, d'autres variantes sont aussi utilisées. Les hélices, produisant un écoulement axial, sont utilisés par les faibles viscosités des liquides, les turbines et palettes produisent un écoulement radial si des chicaneaux verticaux sont utilisés. Les turbines sont universellement utilisées dans l'extraction liquide-liquide.

#### III3 -4-2) Utilisation des chicaneaux dans les mélangeurs ( )

Les chicaneaux sont généralement placés verticalement le long des faces du réservoir, elles ont tendance à changer le modèle d'écoulement des liquides ; dans le cas des turbines

et palettes, d'un écoulement rotationnel à un écoulement radial; à proximité des faces, le liquide circulera donc verticalement (vers le haut et vers le bas) et il résulte qu'on aura une plus grande uniformité qu'en l'absence de chicanes, un autre rôle de ces dernières est d'éviter le vortex créé au niveau de l'interface gaz-liquide qui diminue le volume utile du mélangeur et permet à l'air de pénétrer dans le liquide, ce qui est indésirable dans l'extraction liquide-liquide.

III3 -4-3) Utilisation des deflecteurs dans les décanteurs  
Les deflecteurs servent à calmer l'émulsion sortant du mélangeur en augmentant la coalescence entre les gouttelettes de phase dispersée au niveau de l'interface liquide-liquide et facilitent donc la séparation des deux phases.

IVPARTIE EXPERIMENTALE.

IV Plan de travail.

Le plan de travail adopté est le suivant :

- 1) Description de l'appareillage et tests d'étanchéité.
- é) Etude des performances du mélangeur en fonction des débits, vitesses de rotation de l'agitateur et type d'agitateur par D.T.S d'un traceur ( $\text{HNO}_3$ )
- 3) Etude des performances du decanteur par des essais hydrodynamiques en utilisant le système kerosene-eau.
- 4) Préparation des solutions de solvant et de charge.
- 5) Mise en oeuvre de l'extraction par solvant.
- 6) Dosage des extraits et raffinats obtenus.
- 7) Exploitation des résultats.
- 8) Conclusion.

IV.2 Description de l'appareillage et tests d'étanchéité.

IV.2.1 Mélangeur-decanteur.

Le mélangeur-decanteur objet de cette étude est de type "boite". Son schéma est représenté sur la figure 12.

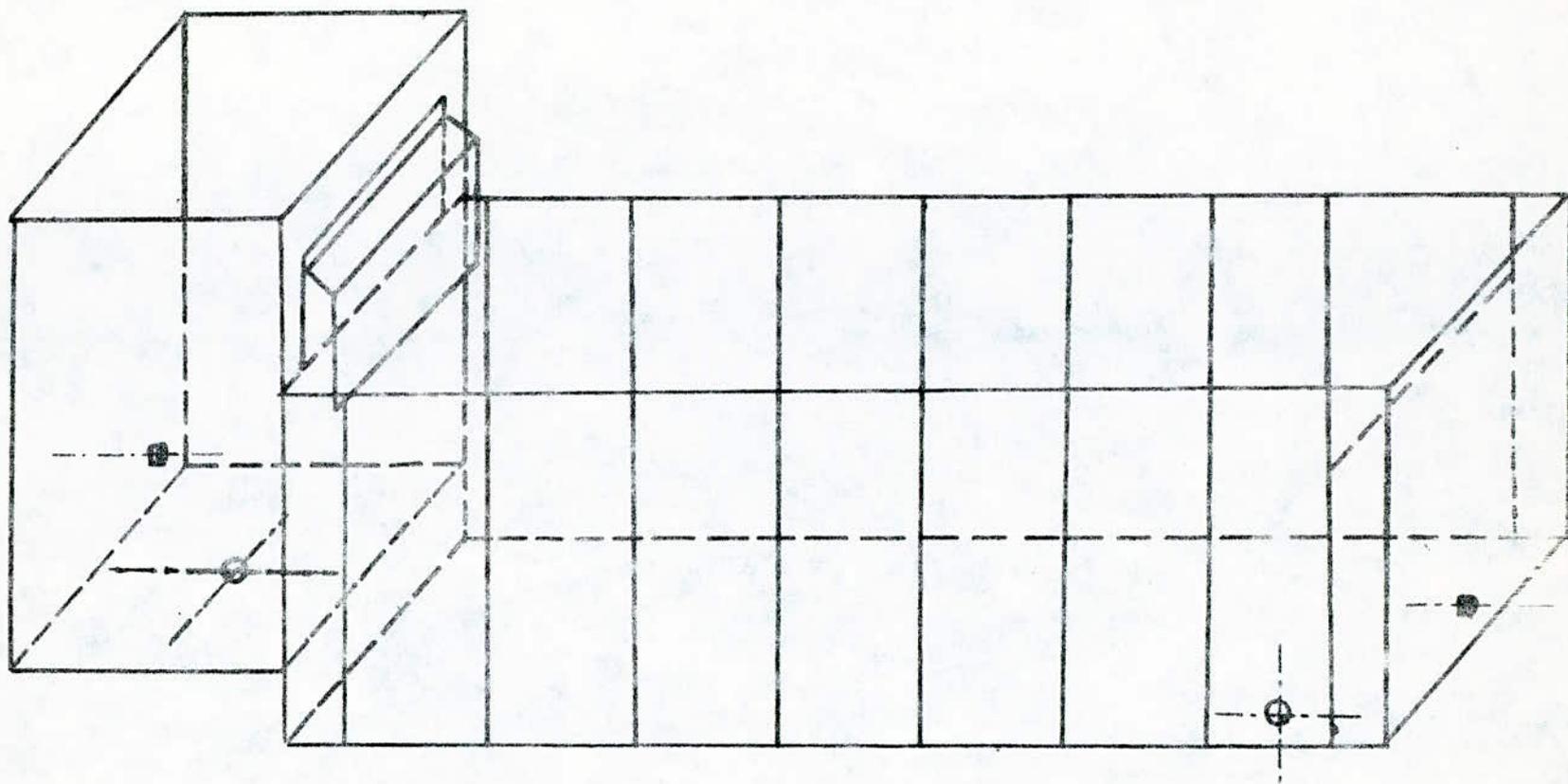
Le mélangeur de volume utile 4,2 l (  $15,3 \times 15,3 \times 17,8 \text{ cm}^3$  ) comporte deux (2) orifices permettant l'entrée des 2 phases : l'une située au centre de la face inférieure et l'autre au bas gauche d'une face latérale ; une fente de section rectangulaire, dans sa partie supérieure permet l'écoulement de l'émulsion vers le decanteur. Le mélangeur est surelevé par rapport au decanteur pour que l'écoulement se fasse par simple gravité.

Le decanteur de volume utile 13,3 l (  $57,7 \times 15,3 \times 15,1 \text{ cm}^3$  ) est muni de deux orifices permettant la sortie des deux (2) phases. Des rainures internes régulièrement disposées permettent l'introduction de deflecteurs.

Nous avons vérifié l'étanchéité du mélangeur decanteur à l'eau, au kerosene et au T.B.P technique.

IV.2 Pompe.

La pompe utilisée comporte deux soufflets ; c'est une pompe volumétrique alternative ; trois (3) tailles de soufflets lui sont adaptables suivant le débit désiré ; le plus grand délivrant jusqu'à près de 56 l/h ; elle fonctionne selon le même principe qu'une pompe à piston ; l'admission se fait quand le volume du soufflet augmente par ouverture de la valve d'admission du liquide et le refoulement par compression et donc ouverture du clapet de refoulement.



**12-melangeur-decanteur**

echelle 1/4

Le debit se regle par une vis qui deplace verticalement la position excentrique de la biele du soufflet sur le rotor.

Cette pompe est etanche à l'eau, le kerosene mais pas au T.B.P : ce dernier même dilué dans du kerosene attaque le caoutchouc des clapets et les rend après quelques heures mous et inutilisables.

On notera aussi que les tuyaux utilisés, en polyethylene, sont attaqués par le T.B.P qui les rend mous.

#### IV.2.3 Agitateur.

L'agitateur utilisé fabriqué par I.K.A comporte une gamme de vitesses (dans l'air) comprise entre 25 et 1500 tours/mn. Sa puissance est de 60 W - différents types de tiges d'agitateurs lui sont adaptables.

#### IV.2.4 Bacs de stockage.

Pour l'alimentation du melangeur-decanteur, nous avons utilisé deux (2) bacs de 100 et 150 l et pour la recette une dizaine de jericans de 30 l.

#### IV.3 Etude des performances du melangeur.

La D.T.S a ete effectuée à l'issue d'un enregistrement du PH après injection rapide de 10cc d' $\text{HNO}_3$  65% dans le melangeur où passe de l'eau à un debit déterminé.

La methode experimentale est la suivante :

##### IV.3.1 Obtention de la courbe $c = f(y)$ .

ou :  $c$  est la concentration molaire de l'acide (mol/l)

$y$  est la deviation du stilet de l'enregistreur (SERVOTRACE) (cm)

Pour cela on commence par étalonner le PH-metre numerique (BECKMAN) à l'aide de deux (2) solutions tampon de PH 4 et 7 puis on le relie à l'enregistreur. Après, on prepare des solutions d'acide nitrique de concentrations connues, puis on y plonge l'electrode du PH-metre et on note la deviation  $y$  (cm) du stilet.

Les resultats experimentaux sont resumés sur le tableau suivant :

C (mol/l)	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,001	Eau cournte
y (cm)	8,2	8,0	7,6	6,7	2,7	1,1	0,0

La figure 15 donne la courbe  $C = f(y)$ .

### IV.3.2 Mise en oeuvre de la DTS.

Après avoir choisi le type d'agitateur, le débit d'eau et la vitesse d'agitation, on place l'électrode du PH-mètre près de la sortie de l'émulsion et à une faible profondeur dans le mélangeur ; puis, après avoir choisi la sensibilité de l'enregistreur et la vitesse de déroulement du papier on injecte 10 cc d'acide nitrique 14,4 M (65% en poids) et en même temps on déclenche le déroulement du papier.

### IV.3.3 Resultats et calculs.

Les expériences ont été menées pour deux types de tiges d'agitation : une palette de forme ancre (fig. 13) et une hélice à 4 pales (fig. 14), et pour différents débits (D) et vitesses d'agitation (V.A).

Les méthodes de calcul des temps de passage ( $\bar{t}_p$ ), de séjour ( $t_s$ ), des volumes morts (V.M) et des court-circuits (C.C) ont déjà été exposées au II.3.2.3. Un exemple de calcul est donné en annexe. Les résultats expérimentaux sont résumés sur les tableaux suivants pour les deux types d'agitateur :

#### IV.3.3.1 Agitateur à palette.

D (l/h)	53,5					
$\bar{t}_p$ (mn)	4,7					
V.A (tours/mn)	0	190	495	665	865	1020
$t_s$ (mn)	5,9	6,0	5,8	4,8	4,8	3,8
taux de C.C	21	22	19	3	3	
taux de VM						19

D (l/h)	69,8					
$\bar{t}_p$ (mn)	3,6					
V.A (tours /mn)	0	190	495	665	865	1020
$t_s$ (mn)	5,2	4,3	4,0	4,0	3,4	3,3
taux de C.C	31	16	11	11		
taux de VM					5	8

D (l/h)	95,0					
$\bar{t}_p$ (mn)	2,6					
V.A (tours/mn)	0	190	495	665	865	1020
$t_s$ (mn)	3,6	3,5	3,0	2,8	2,8	2,7
taux de C.C	27	25	12	6	6	3
taux de VM						

On notera que les debits utilisés sont ceux pour lesquels un temps de passage supérieur à 2,5 mn est assuré; en effet, un temps de contact entre phases de l'ordre de deux minutes (2 mn) est nécessaire pour l'établissement de l'équilibre durant l'extraction du nitrate d'uranyle par le T.B.P.-kerosene; le debit global correspondant à ce temps est de 125 l/h, ce qui limite la capacité horaire de cet extracteur à cette valeur.

De même, les vitesses d'agitation sont les vitesses effectives (dans le milieu étudié) mesurées à l'aide d'un stroboscope.

Les principales conclusions qu'on peut tirer de ce tableau sont :

- a) Pour une vitesse d'agitation donnée, les temps de séjour diminuent évidemment lorsque le debit augmente.
- b) Pour un debit donné, le temps de séjour du traceur diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente.
- c) Quel que soit le debit, les court-circuits sont predominants aux faibles vitesses (au dessous de 500 tours/mn).
- d) L'apparition de volumes morts n'est notable qu'aux vitesses d'agitation très élevées (1020 tours/mn).

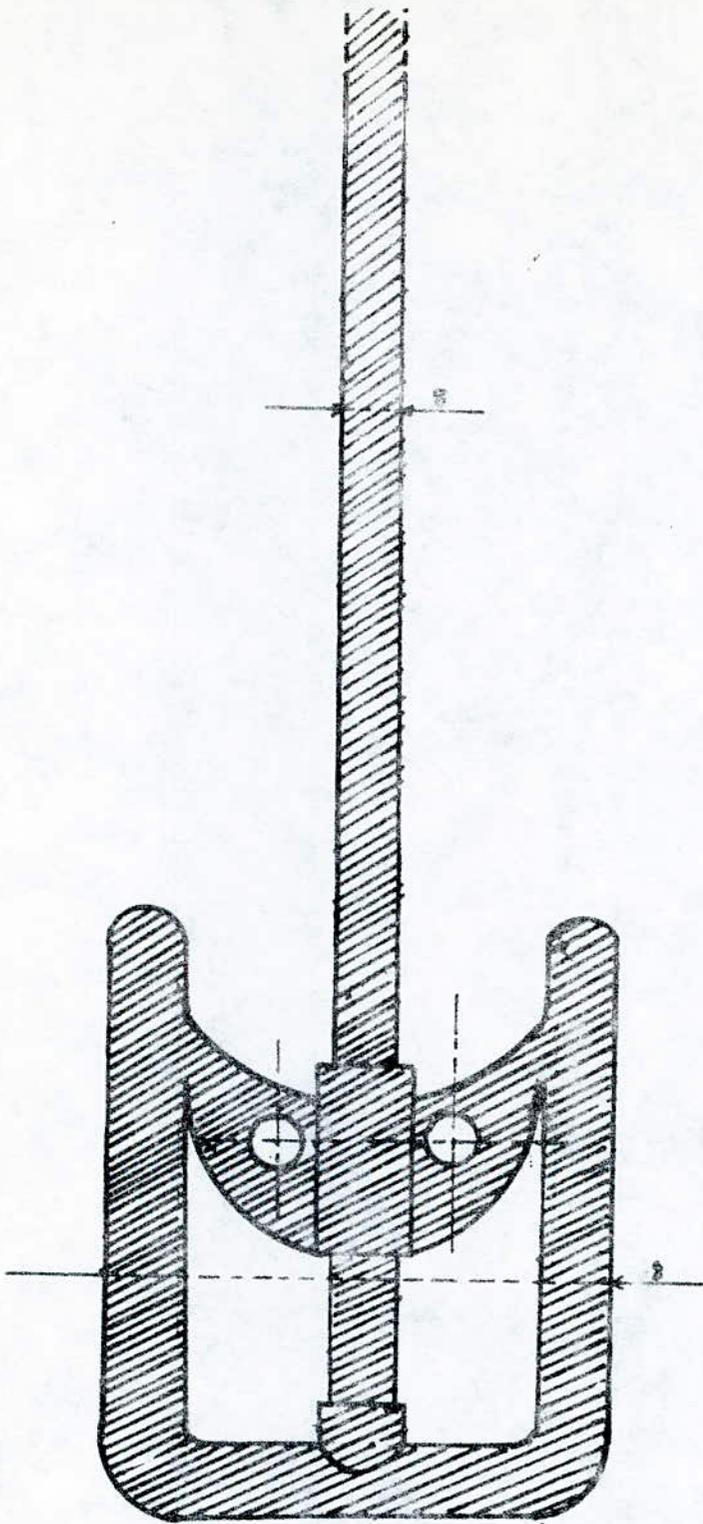
NB. La litterature (cf. 14) prévoit pour ce type de reacteur essentiellement des volumes morts; la presence de court-circuits est due au fait qu'aux faibles vitesses, l'eau n'est pas bien melangée à l'acide mais aussi au fait que, les tubulures d'entrée dans le melangeur n'étant pas symetriques par rapport à sa sortie, et la rotation de la palette (qui induit un ecoulement essentiellement radial) se faisant dans le sens des aiguilles d'une montre, une partie du liquide entrant est chassée plus rapidement que le reste du fluide et donc ne contribue pas pleinement à la dilution de l'acide et il en résulte une augmentation du temps de séjour de ce dernier.

Dans la pratique les volumes morts sont beaucoup plus tolerés que les court-circuits car, durant l'extraction, ces derniers feront qu'une partie des liquides entrants se retrouvera dans le decanteur sans avoir pleinement participé au transfert de matiere; ce qui diminue le rendement du procedé.

#### IV.3.3.2 Helice à 4 pales.

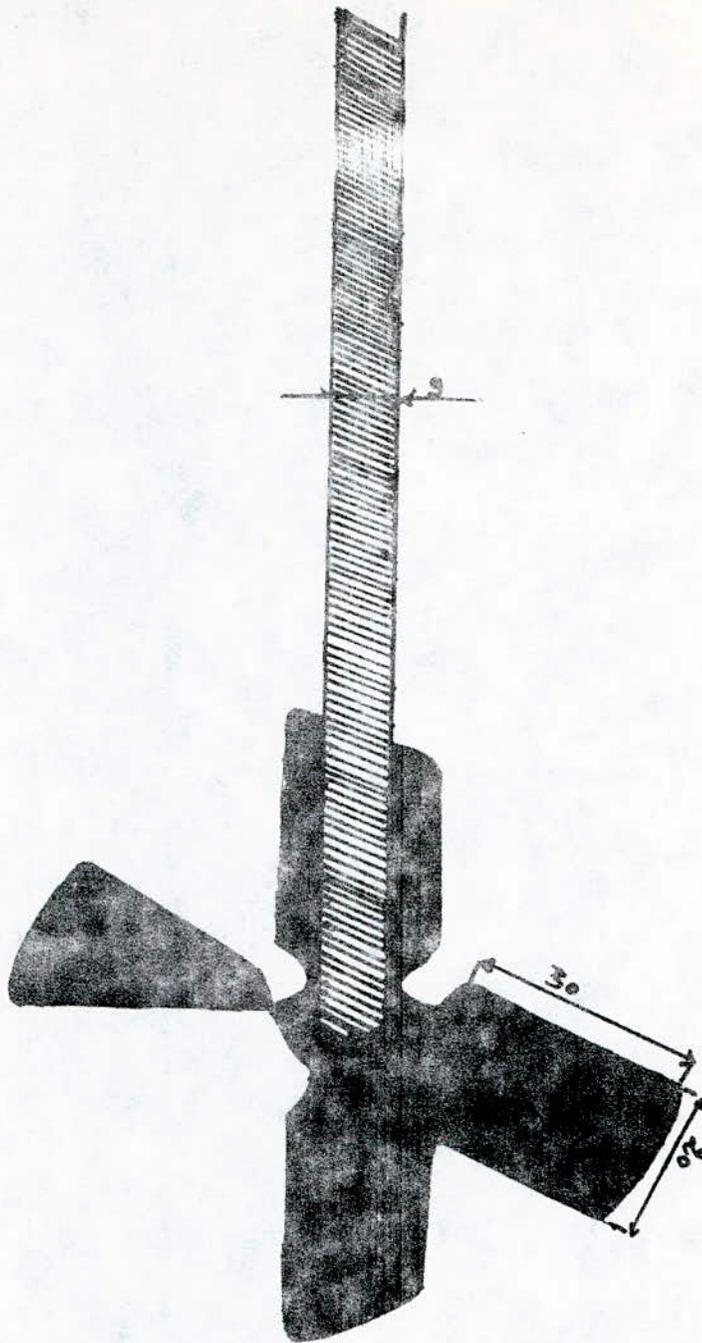
Pour les raisons citées ci-dessus, on a étudié un autre type de tige d'agitation: une helice à 4 pales dont le schema est donné sur la figure 14, tournant dans le sens trigonometrique pour augmenter le temps de contact du fluide entrant du coté lateral du melangeur en le deviant de son trajet initial;

On notera que l'hélice a été positionnée au centre du melangeur, à trois (3) centimetres (cm) de son fond.



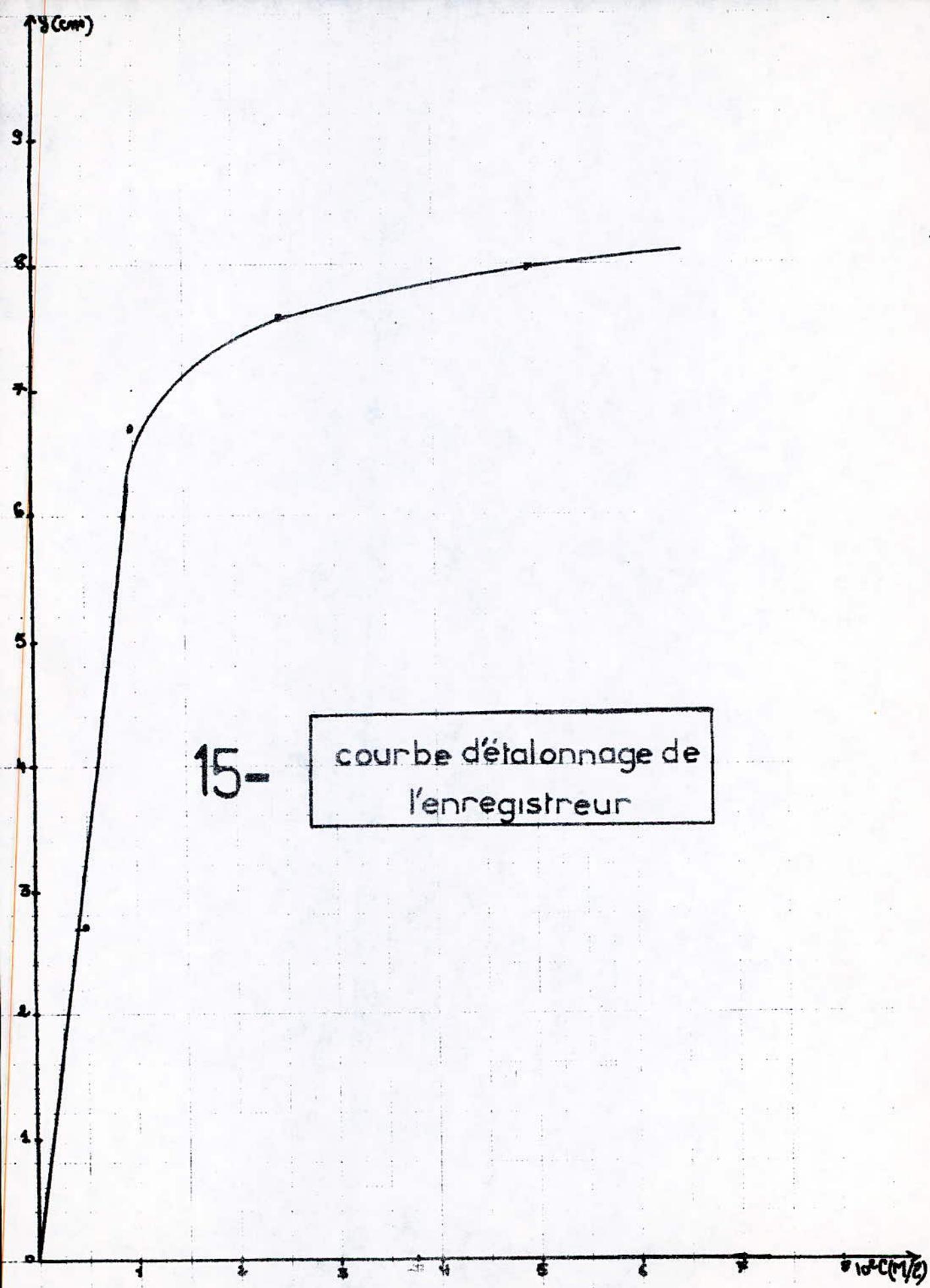
# 13-palette d'agitation

echelle1



14- helice à 4 pales

echelle 1



Les resultats experimentaux sont resumés sur les tableaux suivants :

D (l/h)	53,5				
$\zeta_p$ (mm)	4,6				
VA (tours/mn)	190	495	665	865	1020
$t_s$ (mn)	4,6	4,4	3,9	3,5	3,4
taux de C.C					
taux de V.M	2	6	16	26	28

D (l/h)	69,8				
$\zeta_p$ (mm)	3,6				
VA (tours/mn)	495	665	865	1020	
$t_s$ (mn)	4,2	3,8	3,2	3,0	
taux de C.C	14	16			
taux de V.M			10	16	

D (l/h)	95,0				
$\zeta_p$ (mm)	2,6				
VA (tours/mn)	190	495	665	865	1020
$t_s$ (mn)	3,1	3,0	2,6	2,4	2,3
taux de C.C	16	12			
taux de V.M			2	10	11

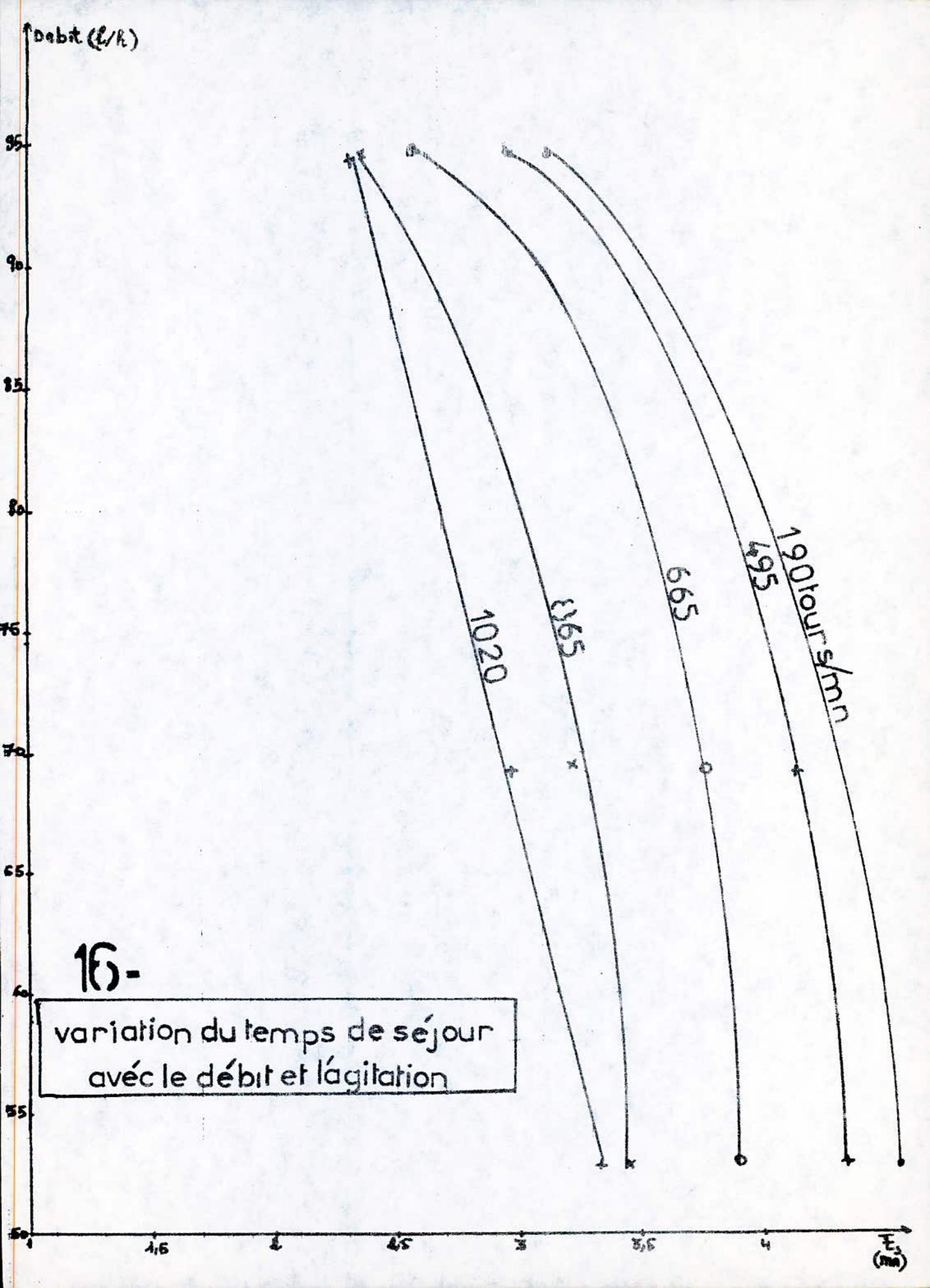
Les principales conclusions qu'on peut tirer de ce tableau sont :

- Les court-circuits n'apparaissent que pour les forts debits et faibles vitesses d'agitation et diminuent avec l'augmentation de ces dernieres.
- Les volumes morts augmentent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et diminuent avec l'accroissement du debit.

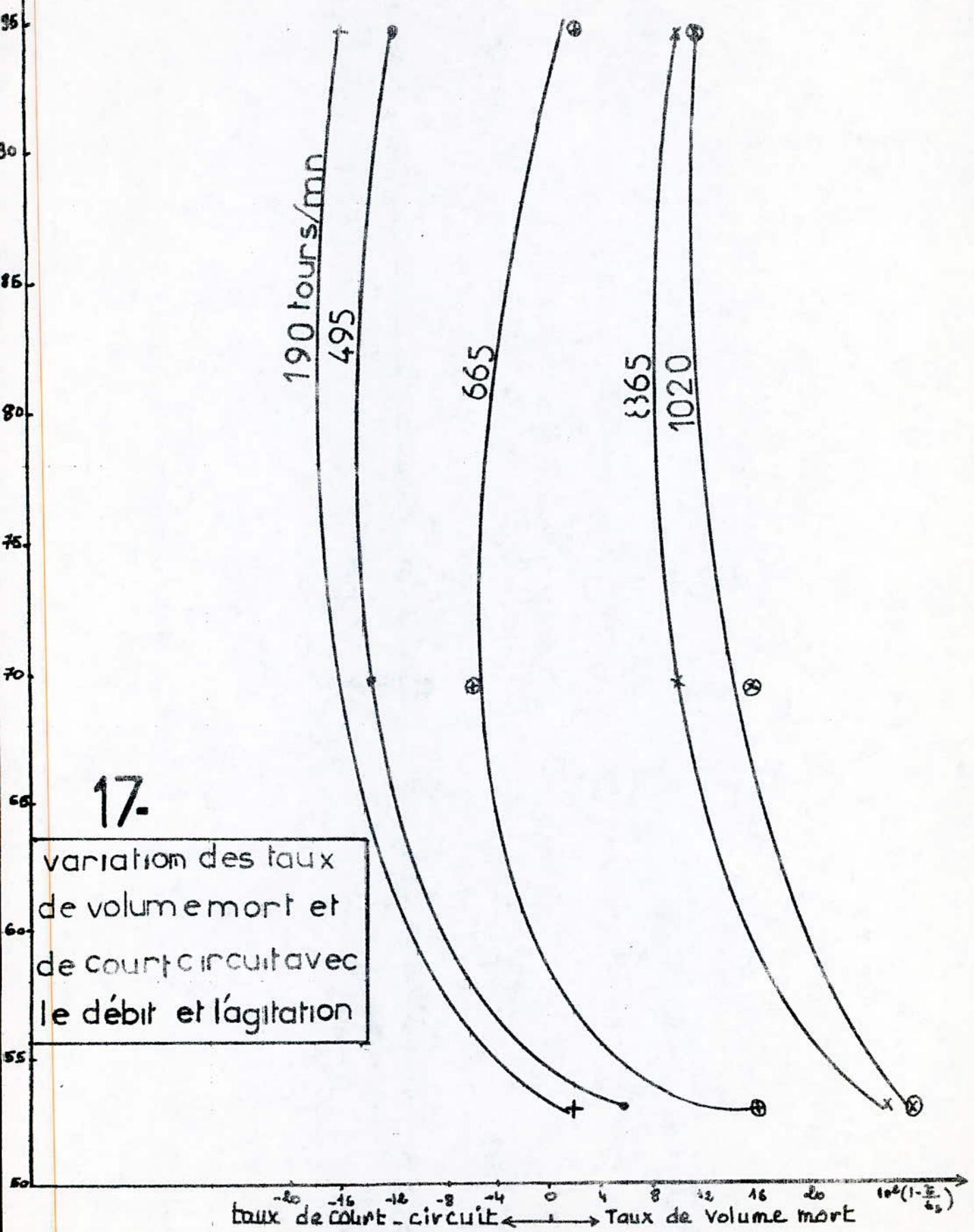
Ces resultats, comparés à ceux obtenus pour la palette, montrent l'interêt d'utiliser l'helice comme agitateur;

- Le reseau de courbes debit =  $f(t_s)$  (voir fig. 17) indique qu'aux forts debits (voisin de 100 l/h), l'influence de l'agitation sur le temps de sejour du traceur est moins sensible, ce qui peut s'expliquer par le fait que la turbulence des liquides entrants contribue beaucoup à leur melangeage.

Le reseau de courbes debit =  $f(V.M)$  (voir fig. 17) révèle qu'aux faibles debits et vitesses d'agitation les volumes morts augmentent tres fortement avec la diminution du debit.



Debit (l/h)



- L'analyse de ces reseaux de courbes montre que l'utilisation d'un debit de l'ordre de 70 l/h et une agitation proche de 750 tours/mn devrait permettre de minimiser les volumes morts et les court-circuits ; de plus c'est pour ce debit que le temps de sejour est le plus influencé par la vitesse d'agitation c'est ce qui justifie le choix de ce debit dans l'étude de l'influence de l'agitation sur l'efficacité du melangeur-decanteur.

--On notera cependant que ce couple (70 l/h, 750 tours/mn) choisi, qui est très performant quand le but est d'utiliser pleinement les capacités volumique et de melange du reacteur l'est aussi dans l'extraction sans qu'il soit le meilleur ; car, dans ce dernier cas, d'autres paramètres de transfert de matière entrent en consideration (diametre des gouttes de phase dispersée, surface de base du decanteur, etc...).

#### IV.4 Essais hydrodynamiques - etude des performances du decanteur.

Le systeme solvant-charge utilise pour ces essais est, pour des raisons economiques, le systeme kerosene-eau.

- L'expérience a ete conduite dans ces contitions :

Debit de kerosene : 46 l/h

Debit d'eau : 15,6 l/h

Les vitesses d'agitation sont comprises entre 200 et 1020 tours/mn

On a ainsi constaté que :

- A des vitesses inferieures à 850 tours/mn, malgré l'apparition d'un fuseau d'emulsion dans le decanteur, ce dernier reste neanmoins assez mince pour que l'on puisse considerer que la decantation est bonne.
- A des vitesses superieures à 860 tours/mn, l'utilisation d'un deflecteur à l'entrée du decanteur est necessaire ; cependant vers 1000 tours/mn l'emulsion gagne tout le decanteur occupant une grande epaisseur de la phase dispersée - ce phenomène est probablement dû à la faible tension interfaciale du systeme eau-kerosene qui gêne la decantation de l'emulsion (13) ; on notera que ce phenomene n'a pas ete observé durant l'extraction du nitrate d'uranyle par le T.B.P-Kerosene.
- On remarquera enfin que le reglage de l'interface se fait à l'aide d'un robinet à pointeau placé à la sortie de la phase aqueuse.

#### IV.5 Preparation des solutions de solvant et charge.

##### IV.5.1 Preparation du solvant.

Le solvant est un melange de T.B.P-kerosene à 30% volumique de T.B.P.

- Le T.B.P technique utilise est fabriqué par MERCK.

- Le kerosene J.E.T A<sub>1</sub> nous a été offert par la raffinerie d'Alger.

Leurs caracteristiques physico-chimiques sont (7) :

T.B.P:            densité                    0,973  
                      viscosité                    3,33 cp  
                      solubilité dans l'eau 0,39 mg/l  
                      solubilité de l'eau 64 mg/l

Kerosene :        densité                    0,801

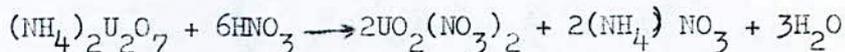
La preparation s'est faite à l'aide d'un fût en verre de 10 l où on ajoute à 3 l de T.B.P technique du kerosene jusqu'à obtenir 10 l de melange.

#### IV.5.2 Preparation de la charge.

La charge, constituée d'une solution aqueuse nitrique de nitrate d'uranyle a ete preparée, pour des raisons economiques, à partir d'un lot de diuranate d'ammonium disponible au laboratoire par attaque nitrique ; pour ces mêmes raisons, la concentration en uranium de la charge a ete choisie assez faible (de l'ordre de 15 g/l) et son acidité voisine de 1N.

La mise en oeuvre de l'extraction necessitant, selon le plan d'experience qu'on s'est fixé, environ 70 l de charge, on a alors calculé qu'il nous faut environ l'equivalent de 1 kg d'uranium.

L'equation de dissolution s'ecrit :



On etablit facilement que le volume d'acide de normalité  $N_1$  à ajouter à m grammes de diuranate pour avoir une solution finale de normalité voisine de 1 est :

$$V = 9,61 \frac{m}{N_1} \left(1 - \frac{1}{N_1 - 1}\right)$$

On a pris  $m = 1140$  g, soit une masse equivalente d'uranium :

$$m_u = 1140 \cdot \frac{238 \cdot 2}{624} = 870 \text{ g}$$

On prepare d'abord une solution stock de concentration voisine de 300 g/l :

Soit :

$$V = \frac{870}{300} = 2,9 \text{ l.}$$

Donc  $N_1 = 4,78$  N.

En fait le volume obtenu est légèrement supérieur à 3 l vu que la contribution du diuranate n'est pas negligeeable.

- Cette solution doit etre dosée en uranium et en acidité libre ; l'uranium est dosé par gravimetrie et l'acidité libre par PH-metrie (voir principes en annexe).

Ainsi, quand la concentration en uranium et l'acidité libre sont connues, il est aisé de diluer la solution stock jusqu'à obtenir 70 l de solution de nitrate d'uranyle d'environ 15 g/l en  $N$  et d'acidité libre 1N.

- On a ainsi préparé une solution à 14,504 g/l d'uranium et d'acidité libre 1,00 N.

#### IV.6 Mise en oeuvre de l'extraction par solvant.

Le plan d'expérience adopté est le suivant :

- A un débit constant, étudier l'influence de la vitesse de rotation de l'hélice sur l'efficacité de l'étage - les paramètres choisis sont (pour les raisons citées en IV.3.3.2) :

Débit 70 l/h -VA : 300 - 755 - 1020 tours/mn

- Pour économiser aussi bien le solvant que la charge, les manipulations seront effectuées sans vidanger l'extracteur après chaque vitesse d'agitation - ce qui nous a conduit à déterminer d'abord le temps au bout duquel le régime permanent est atteint (concentration des phases dans le mélangeur constantes).

On définit le temps de renouvellement de la phase lourde comme :

$$t_r = \frac{\text{volume de phase lourde dans le decanteur}}{\text{debit de la phase lourde}}$$

Ce temps est celui au bout duquel la phase lourde dans le decanteur est complètement renouvelée ; on suppose que la progression de la phase lourde dans le decanteur vers sa sortie se fait par couches moléculaires ; ceci étant dû à la faible turbulence qui règne dans le decanteur ; un temps double de  $t_r$  est donc pratiquement suffisant pour atteindre le régime permanent des concentrations.

- L'interface est choisie à la mi-hauteur du decanteur pour des raisons évidentes de bon fonctionnement ;

Dans ces conditions :  $V = \frac{13,33}{2} = 6,66 \text{ l}$

$$R = \frac{70}{4} = 17,5 \text{ l/h}$$

$$t_r = \frac{6,66 \cdot 60}{17,5} = 23 \text{ mn}$$

Le temps pour l'établissement du régime permanent est donc de 45mn.

Après avoir étalonné les deux corps de pompes à leurs débits respectifs :

52,5 l/h de phase continue (T.B.P 30% - kerosene)

17,5 l/h de phase dispersée (solution aqueuse de nitrate d'uranyle)

On démarre en débitant la phase continue seule puis quand le decanteur commence à se remplir, on fixe l'agitation et on envoie la charge ; on attend que l'interface atteigne la mi-hauteur du decanteur (environ ½ heure) puis, à l'aide du robinet à pointeau, on recueille la phase lourde à un débit tel que la position de l'interface reste constante ; après 45 mn, on recueille des échantillons de phase lourde et légère.

Cependant, la mesure des débits de sortie a révélé qu'ils étaient inférieurs à ceux fixés à l'entrée lorsque le niveau de l'interface est resté rigoureusement constant ; ceci s'explique par le fait que la pompe utilisée, bien qu'elle soit volumétrique alternative n'est pas compatible avec les produits utilisés ; en effet, comme il a été déjà signalé en IV.2.2, le T.B.P attaque les valves d'admission et de refoulement et les rend molles et non étanches au niveau des tubulures d'entrée et de sortie de la pompe ; ce qui rend cette dernière très sensible à toute contrainte extérieure ; la phase dispersée entrant par le cotélateral du mélangeur, son débit a été plus sensiblement modifié que celui de la phase légère vu que l'hélice d'agitation était placée au même niveau de la tubulure latérale ( $h = 3$  cm) et tournait dans le sens trigonométrique qui s'oppose au trajet initial de la phase dispersée ; cependant, le débit global moyen est resté stable et égal à 55 l/h ; ce qui nous permet de comparer les efficacités de l'étage en fonction des vitesses de rotation de l'hélice.

Les raffinats et extraits ayant des concentrations assez faibles en uranium les dosages ont été faits par spectrophotométrie (voir méthode en annexe).

On rappelle que l'efficacité de l'étage peut être définie par :

$$E = \frac{x_F - x}{x_F - x_e} \quad \text{ou} : x(x_e) : \text{est la concentration du raffinat (à l'équilibre) en uranium (g/l)}$$

Avec  $x_F = 14,504$  g/l  $x_F$  : concentration de la charge en uranium (g/l)

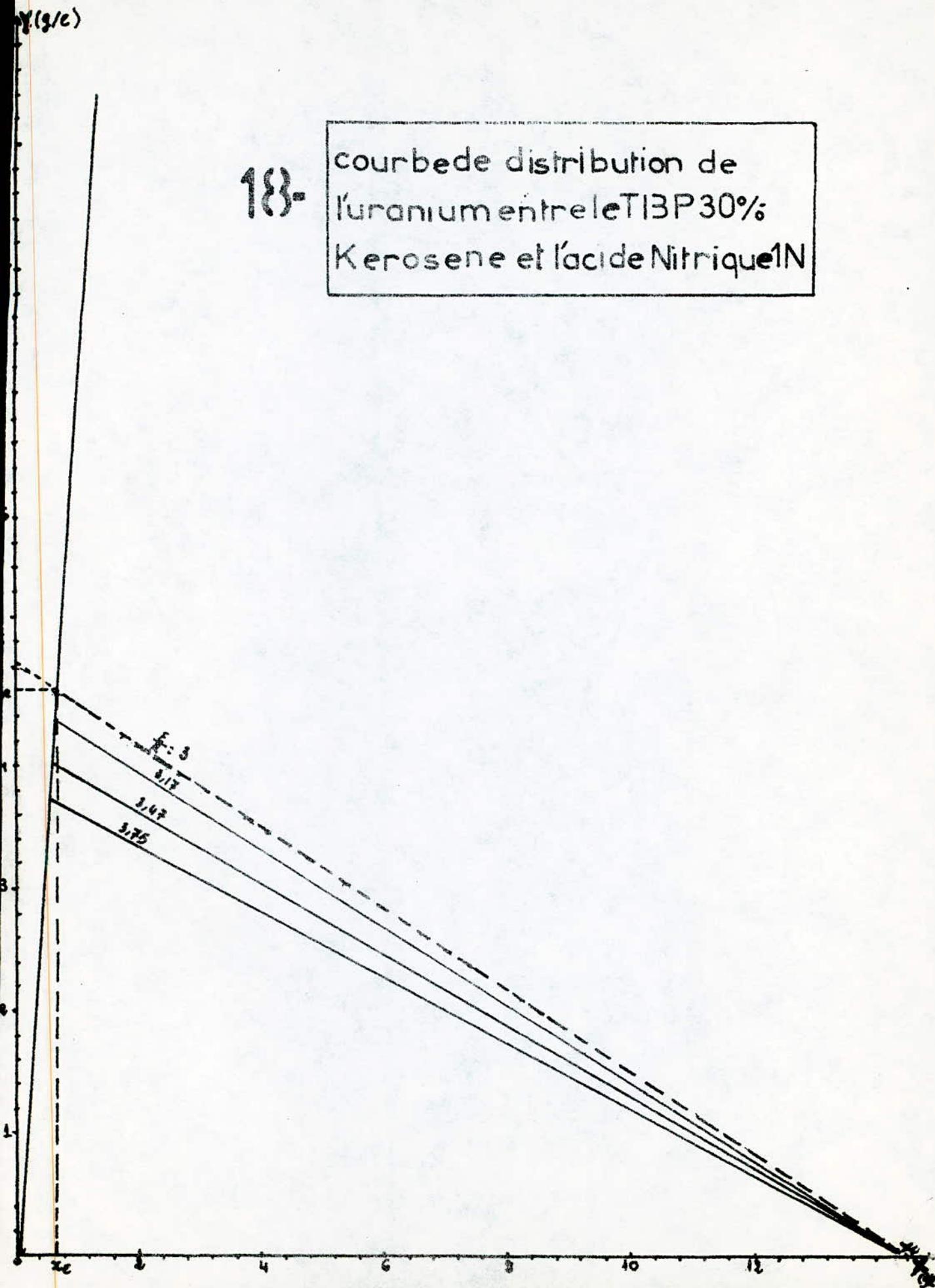
Sachant que :

- La courbe de distribution du nitrate d'uranyle entre le T.B.P 30%-kerosene et l'acide nitrique 1N est donnée dans (3). (Fig 12)
- Les rapports des débits de phase continue à celui de phase dispersée ( $\frac{E}{R}$ ) ont été déterminés expérimentalement et vérifiés par un bilan matière de l'uranium basé sur l'immiscibilité totale du solvant avec la charge qui s'écrit :

$$\frac{E}{R} y + x \approx 14,504 \text{ g/l}$$

18-

courbede distribution de  
l'uranium entre le TBP 30%  
Kerosene et l'acide Nitrique 1N



Les resultats experimentaux et calculs d'efficacité sont resumés dans le tableau suivant :

Debit global(l/h)	55		
	300	755	1020
VA(tours/mn)			
E/R	3,17	3,47	3,75
x (g/l)	0,95	0,70	0,66
y (g/l)	4,28	3,97	3,73
x <sub>e</sub> (g/l)	0,62	0,57	0,55
y <sub>e</sub> (g/l)	4,38	4,02	3,76
E (%)	97,6	99,1	99,2

La courbe 19 montre l'influence de la vitesse d'agitation sur l'efficacité de l'étage. On constate que cette dernière est supérieure à 99 % pour des vitesses supérieures à 700 tours/mn et n'augmente que très faiblement avec l'élévation de ces dernières.

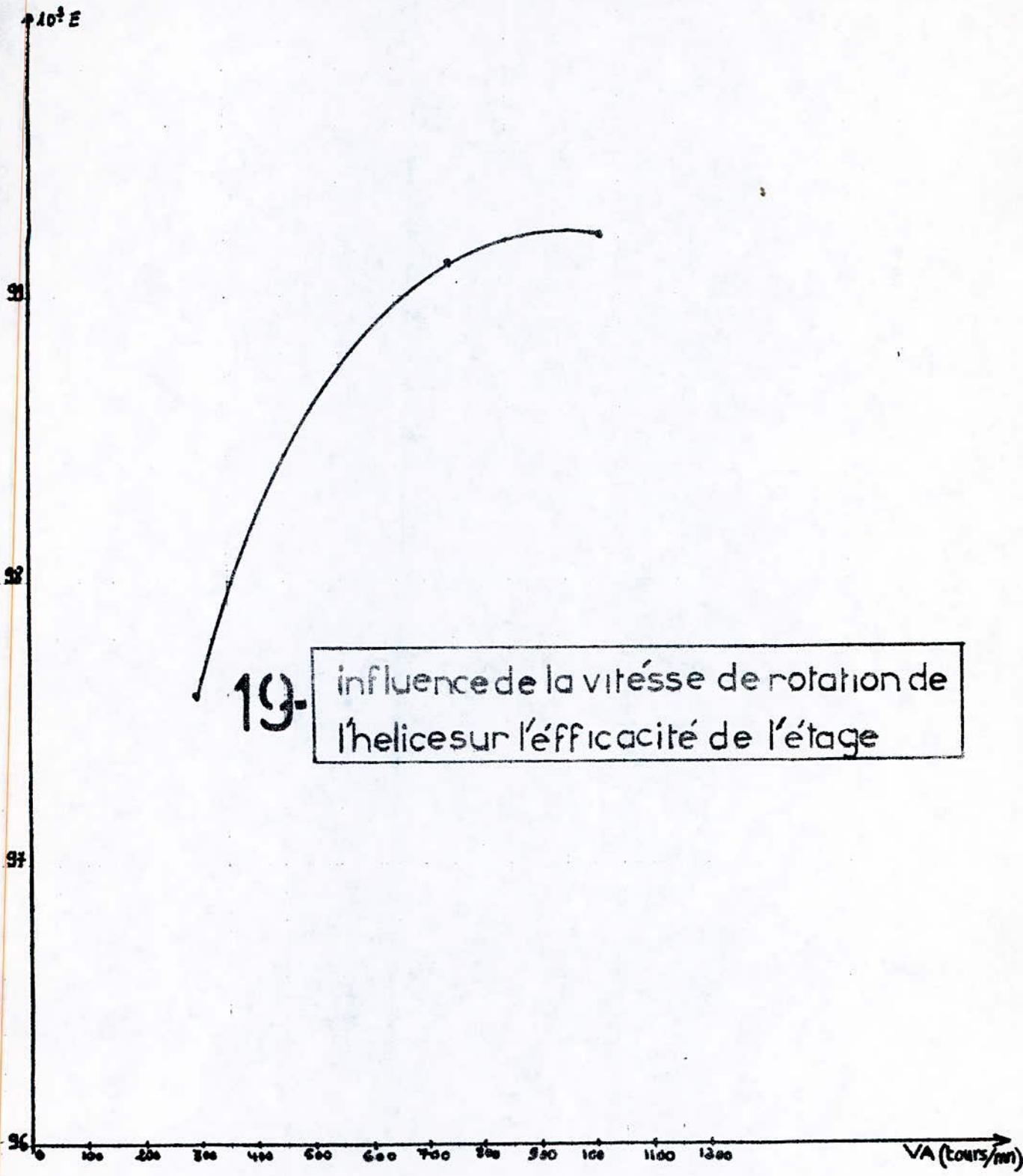
Au dessus de 850 tours/mn, l'efficacité reste pratiquement constante.

On notera que l'on a considéré que l'efficacité de l'étage est pratiquement constante (pour une vitesse d'agitation et un débit global donné) dans l'intervalle restreint  $3,2 \leq \frac{E}{R} \leq 3,75$  ; pour cela, on s'est appuyé sur l'étude faite dans (1) où l'auteur a trouvé que dans notre domaine de concentration, la courbe <sup>de</sup> pseudo-équilibre, c'est à dire la courbe reliant le raffinat et l'extrait sortant d'un étage, est pratiquement une droite ; on a donc tracé la courbe de pseudo-équilibre passant par le point expérimental (x = 0,95 g/l ; y = 4,28 g/l) et mené les droites opératoires de pente  $\frac{-1}{3,17}$ ,  $\frac{-1}{3,47}$ , et  $\frac{-1}{3,75}$  ; on a ainsi pu constater que les rapports :

$$\frac{\overline{AB}}{\overline{AC}} \sim \frac{\overline{AB'}}{\overline{AC'}} \sim \frac{\overline{AB''}}{\overline{AC''}} \sim 0,97 \text{ (fig.20)}$$

C'est à dire que l'efficacité de l'étage reste pratiquement constante dans l'intervalle  $3,2 \leq \frac{E}{R} \leq 3,75$ . Ceci est d'autant plus valable pour les vitesses 755 et 1020 tours/mn.

Ainsi, dans les conditions opératoires choisies, le mélangeur decanteur objet de cette étude présente une efficacité très élevée qui l'identifie pratiquement à un étage théorique.



19.

influence de la vitesse de rotation de l'hélice sur l'efficacité de l'étage

← courbe de distribution

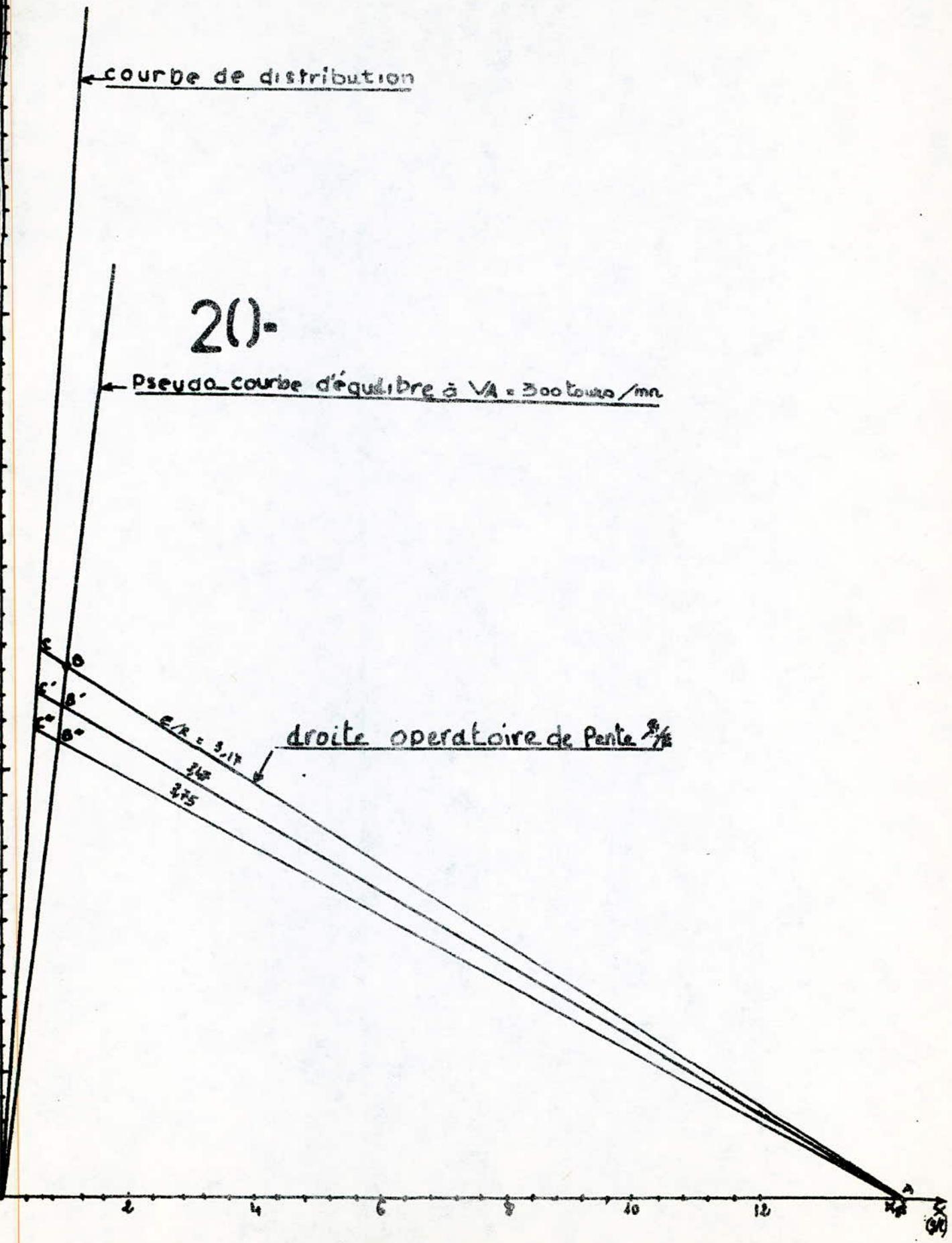
20-

← Pseudo-courbe d'équilibre à  $V_A = 300 \text{ tours/mn}$

droite opératoire de Pente  $\frac{3}{16}$

$E/R = 3,17$   
345  
375

$E$   
 $E'$   
 $E''$   
 $O$   
 $O'$   
 $O''$



### Recuperation des produits.

L'extrait et le raffinat obtenus après extraction doivent être retraités pour récupérer l'uranium et le solvant utilisés en vue d'une éventuelle réutilisation.

#### a- Traitement du raffinat.

L'uranium contenu dans la phase aqueuse à une concentration moyenne voisine de  $0,8 \text{ g/l}$  peut être récupéré par évaporation sur plaque chauffante jusqu'à obtenir un concentré d'environ  $300 \text{ g/l}$  en uranium.

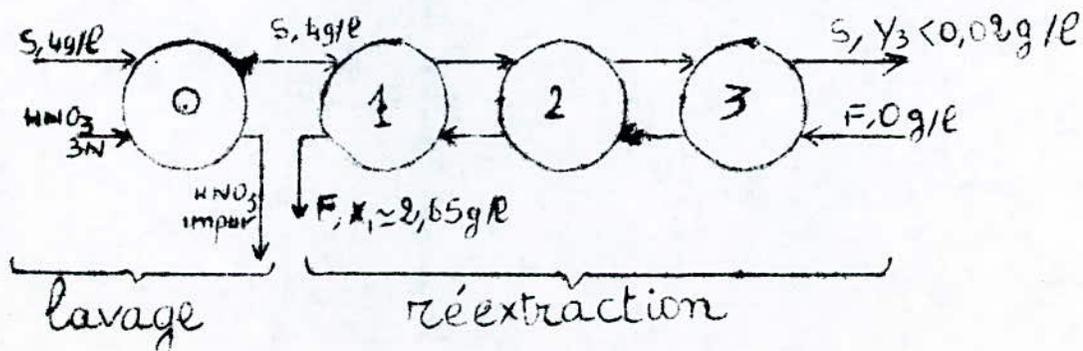
#### b- Traitement de l'extrait.

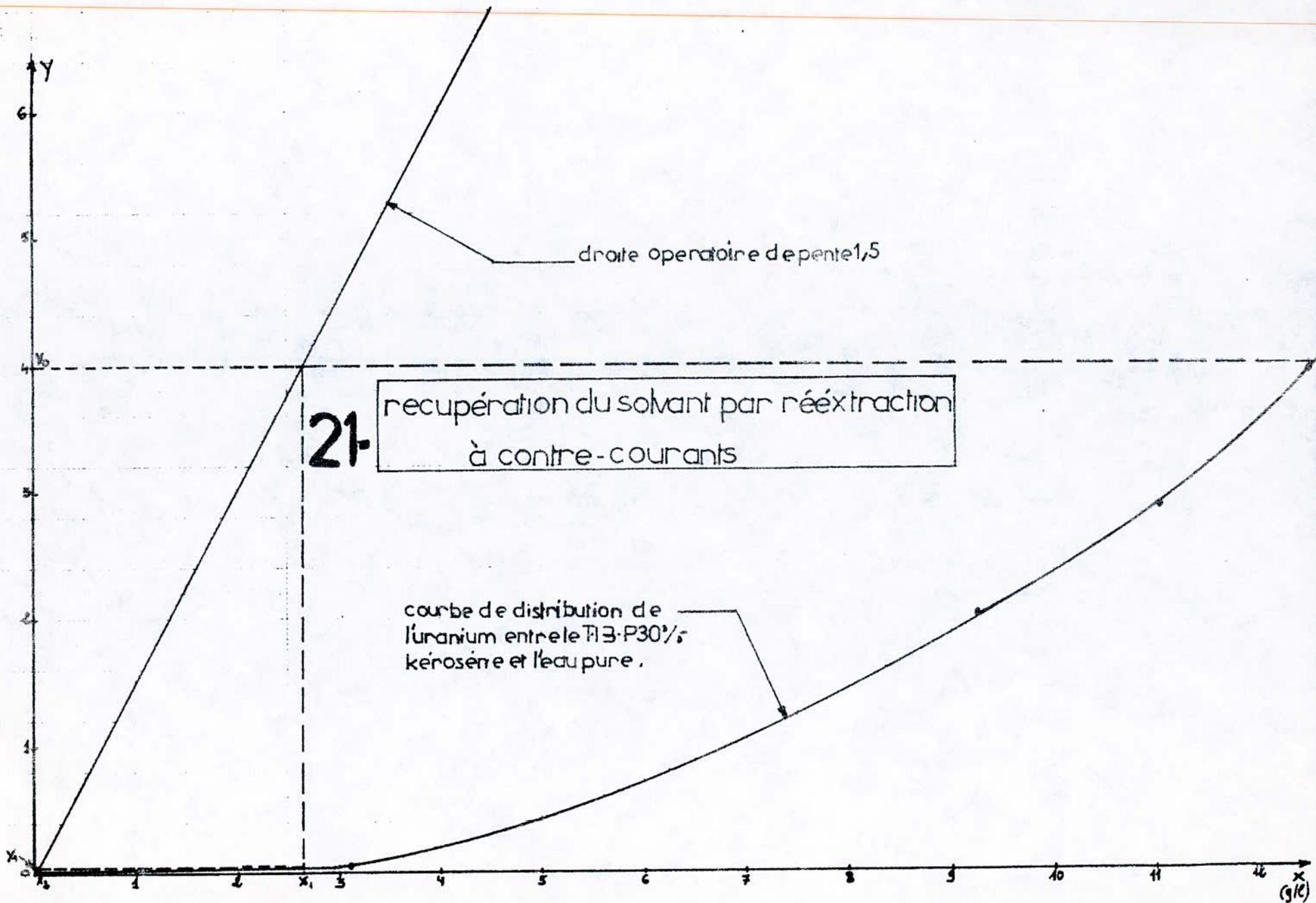
Pour récupérer le solvant et l'uranium de l'extrait il faut opérer une réextraction à contre-courant à l'eau pure ; si on suppose une concentration moyenne de l'extrait obtenu de  $4 \text{ g/l}$ , on a calculé graphiquement qu'avec un rapport de débit de phase aqueuse sur organique de  $1,5$ , on arrive, en utilisant trois (3) étages de réextraction à contre courants à faire passer pratiquement tout l'uranium dans la phase aqueuse et donc à obtenir un solvant presque pur (fig. 2.1) - on notera que la courbe de distribution du nitrate d'uranyle entre le T.S.F. 30%-Ceroscine et l'eau pure est tirée de (3).

Cependant, un premier étage de lavage du solvant par de l'acide nitrique environ  $3\text{N}$  dans un rapport de débit de phase aqueuse sur organique d'environ  $1/10$  est nécessaire pour entraîner les vesicules en suspension dans la phase solvant.

On obtient ainsi une phase aqueuse de concentration  $X_1 \approx 2,65 \text{ g/l}$  et une phase organique de teneur  $Y_3 < 0,02 \text{ g/l}$ .

La circulation des fluides se faisant selon le schéma suivant :





## CONCLUSION

Notre étude a porté sur la détermination des performances d'un mélangeur-décanteur de type "boîte pour l'extraction du nitrate d'uranyle par le TBP dilué à 30% dans le Kérosène en fonction du débit global des fluides, du type d'agitateur (palette ou hélice) et de la vitesse de rotation de ce dernier.

L'expérience a montré que ce mélangeur-décanteur présente; dans les conditions opératoires choisies, une efficacité très élevée (99%) l'identifiant pratiquement à un étage théorique .

Ce type de mélangeur-décanteur peut être donc recommandé pour son utilisation dans une cascade de mélangeurs-décanteurs qui constituerait un atelier semi-pilote pour la purification des concentrés Uranifères.

La capacité horaire de cette cascade étant voisine de 100 l/h (soit 25l/h de charge), elle peut permettre le raffinage d'un débit équivalent à environ 8Kg/h en uranium.

Il reste pour atteindre ce but, à étudier les performances du mélangeur-décanteur pour un débit voisin de 100l/h (ce qui n'a pu être fait à cause de la non fiabilité de la pompe qui était mise à notre disposition) et la mise en oeuvre de l'extraction à contre-courant dans la cascade.

## V-Annexe

### Dosage gravimétrique de l'uranium dans les solutions pures de nitrate d'uranyle

#### Principe

La méthode consiste à précipiter l'uranium par l'ammoniaque en diuranate puis à calciner ce dernier à 900°C pour obtenir l'oxyde  $U_3O_8$ .

- Ainsi à un volume  $v$  (ml) de prise d'essai, contenant au moins 40mg d'uranium, on ajoute de l'ammoniaque en excès pour que la précipitation soit complète; On chauffe sur plaque chauffante à 100 °c pendant 15 mn et on filtre à chaud sur papier filtre à bandes bleues ; on recueille le précipité et le filtre dans un creuset en platine, préalablement calciné et taré pendant une heure à 900 °c . Après refroidissement dans un dessiccateur, on pèse l'oxyde obtenu. Si  $m$  est la masse de  $U_3O_8$  obtenue, alors la teneur en uranium de notre échantillon. est :

$$[U]_{g/l} = \frac{3U}{U_3O_8} \cdot m \cdot \frac{1000}{v}$$

$$[U]_{g/l} = \frac{3.238}{3.(238)+(8.16)} \cdot m \cdot \frac{1000}{v}$$

$$[U]_{g/L} = 848 \frac{m}{v}$$

to  
Dosage spectro photométrique de l'Uranium

Principe :

Extraction de l'uranium par l'acétate d'éthyle, formation d'un complexe par le dibenzoyl méthane, spectrophotométrie, la méthode est applicable pour des quantités d'uranium inférieures à 1000  $\mu$ g

Réactif :

- Acétate d'Éthyle
- Nitrate d'Aluminium, dissoudre 960 g de  $Al(NO_3)_3$  dans 480 ml d' $H_2O$  et filtrer sur fibre de verre.
- Solution de Dibenzoyl méthane : dans un flacon jaugé de 1000 ml, dissoudre 1g de dibenzoyl méthane dans 500 ml de Pyridine, ajouter 6,25 g d'EDTA et 5,45 g de Nitrate de Magnésium Hexahydraté préalablement dissous chacun dans 200 ml d'eau environ, compléter au volume avec de l'eau et conserver cette solution à l'obscurité. sa durée d'utilisation est inférieure à une semaine.

Méthode :

Mettre un volume  $v$  d'échantillon dans une ampoule à decanter, et ajouter 30 ml de Nitrate d'Aluminium et 20 ml d'Acétate d'Éthyle ; on agite mécaniquement pendant cinq minutes et on laisse decanter pendant 20 mn ; on prélève 5 ml de la phase organique (Solvant) dans une fiole jaugée de 25 ml et on complète au volume avec la solution de dibenzoyl méthane. On laisse reposer pendant cinq minutes puis on fait une mesure de densité optique à 410 nm la courbe d'étalonnage :  
densité optique =  $f([U])$  permet de déterminer la teneur en uranium de notre échantillon de départ.

Dosage de l'acidité libre

Principe

La méthode consiste à doser uniquement l'acide nitrique qui existe dans la solution de nitrate d'uranyle ; pour cela il nous faut au préalable complexer l'ion  $UO_2^{2+}$  en ajoutant du sulfate d'ammonium  $(NH_4)_2 SO_4$  puis on neutralise avec de la soude Na OH.

Méthode

Un volume  $V$  ml de prise d'essai on ajoute une quantité suffisante de complexant  $(NH_4)_2 SO_4$  puis on y plonge l'électrode du PH-mètre et on ajoute des quantités finies de soude en notant à chaque ajout les pH correspondants, ensuite on trace la courbe  $(\frac{\Delta PH}{\Delta Vb} = f(Vb))$  où  $\Delta PH$  et l'élévation de PH

observée après ajout d'un volume  $Vb$  de soude; le premier maximum de cette courbe aura pour abscisse le volume  $Vb_n$  correspondant à la neutralisation de l'acidité libre, cette acidité est alors :  $N = \frac{Nb \cdot Vb_n}{V}$

NB:

le deuxième maximum de cette courbe correspond à la neutralisation de l'acidité totale de l'échantillon ; si  $Vu$  est son abscisse, la teneur en Uranium de notre échantillon sera alors :

$$[U]_{g/L} = \frac{(Vu - Vb_n) \cdot Nb \cdot Mu}{V \cdot 2}$$

$$[U]_{g/l} = 119 \cdot \frac{(Vu - Vb_n) \cdot Nb}{V}$$

METHODE DE CALCUL DU TEMPS DE SEJOUR MOYEN DU TRACEUR

Le temps de sejour moyen d'un traceur est donné par la relation:

$$t_s = \frac{\int_0^{\infty} t.C(t).dt}{\int_0^{\infty} C(t).dt}$$

le relevé expérimental tel que celui de la figure 21 Donne

l'allure de:  $Y(t) = F(t)$   
(cm)

La courbe d'étalonnage de l'enregistreur  $Y = G(t)$  permet de tracer  $C(t) = H(t)$  et  $t.C(t) = U(t)$ .

Pour calculer  $\bar{t}_s$ , il faut évaluer les surfaces delimitées par les courbes  $tC(t) = U(t)$  et  $C(t) = H(t)$  et calculer leur rapport.

Une methode simple consiste à prendre sur un petit intervalle de temps  $\Delta t$  (1mn) la somme des moyennes des valeurs de  $C(t)$  et de celles de  $tC(t)$  et de calculer leur rapport; cette methode a donné des resultats aussi precis que par l'évaluation directe des surfaces.

Exemple de calcul:

Pour les conditions operatoires suivantes:

$D = 531/h$  ;  $\phi_p = 4,75mm$  ;  $V.A = 860$  tours/mn ; Vitesse du papier = 10mm/mn ; Agitateur à Helice .

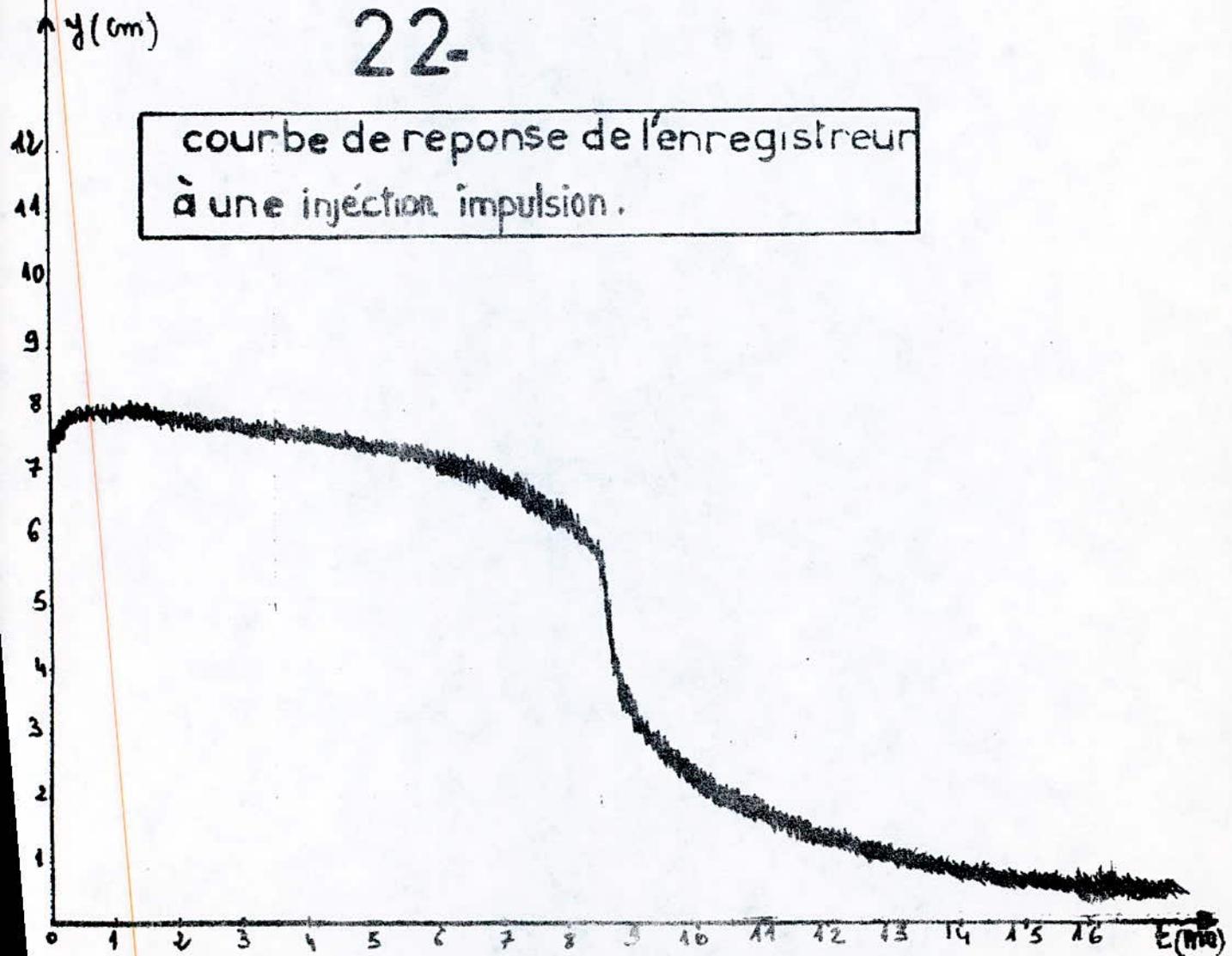
t (mn)	0	A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Y(t) (cm)	0	8	7,97	7,9	7,77	7,6	7,4	7,2	6,85	6,35	5,4	3,25	1,7	1,2	0,9	0,7	0,45
C(t) (M/l)	0	4,87	4,6	4,12	3,3	2,55	1,95	1,6	1,2	0,9	0,5	0,32	0,24	0,17	0,12	0,08	0,05
tC(t) (mnM/l)	0	0	4,6	8,24	9,9	10,2	9,75	9,6	8,4	7,6	4,5	3,2	2,64	2,04	1,56	1,12	0,75

$$\bar{t}_s = \frac{\int_0^{\infty} tC(t).dt}{\int_0^{\infty} C(t).dt} = \frac{2,3 + 6,42 + 9,07 + 10,95 + 9,97 + 9,67 + 9,8 + 6 + 3,85 + 2,9 + \dots}{4,73 + 4,36 + 3,71 + 2,92 + 2,4 + 1,77 + 1,4 + 1,07 + 0,72 + 0,41 + \dots} = 3,47mn.$$

Le taux de volume est donc:  $100(1 - \frac{3,47}{4,75}) = 26.$

22-

courbe de reponse de l'enregistreur  
à une injection impulsion.



VI-BIBLIOGRAPHIE

- 1-S.CHARCHARI.Thèse de Magister de Génie Nucléaire.Extraction du Nitrate d'URANYLE par le T.B.P-Kérosene-Etude de l'efficacité d'un extracteur type mélangeur-decanteur.C.S.T.N Oct.78.
- 2-G.CHARLOT.Methodes de chimie analytique -MASSON Paris(1961).
- 3-J.W.CODDING;W.O.HAAS etF.K.HEUMANN.Ind.Eng.Chem.50/145(1958)
- 4-A.R.COOPERet G.V.JEFFREYS-Chemical Kinetic and reactor design. OLIVIER and BOWD Edimburg(1971).
- 5-Genie Nucleaire-Elaboration des matériaux nucléaires de base; biblio.des sciences et tech.nucleaires T:5.
- 6-G.S.LADDA,T.E.DEGALEESAN. Transport phenomena in liquid extraction TATA Mc GrawHill (1976).NewDelhi
- 7-P-LEROY.Rapport C.E.A.3207-Etude du T.B.P 30%-Dodécane.
- 8-P-PASCAL.Nouveau traité de chimie minérale MASSON and Cie T:15.
- 9-M.TARNERO.Etude des facteurs physico-chimiques intervenant dans l'extraction de l'Uranium et du Plutonium par le T.B.P en milieuNitrique.Rapport C.E.A.R3206.
- 10-Techniques de l'ingénieur\_Génie chimique T:I.
- 11-Techniques de l'ingenieur- Genie chimique T:II.
- 12-TREYBAL:liquid extration-chemical engeneering serie Mc Graw hill.New-york(1963).
- 13-P.WUITHIER raffinage et Genie-chimique T:I. Technip. (1965).
- 14-P.WUITHIER raffinage et Genie-chimique T:II Technip (1970).

