

Récupération de substances par pertraction à films tournants

S. Alexandrova^{a,*}, A. Saboni^a, L. Boyadzhiev^b, N. Mouhab^c, L. Estel^c

^a *Laboratoire de Thermodynamique des Procédés, Université de Caen, Dépt. Génie Chimique, Bd Maréchal Juin, 14 032 Caen cedex, France*

^b *Institut de Génie Chimique, Académie Bulgare des Sciences, Bât. 103, rue Acad. G. Bontchev, 1 113 Sofia, Bulgaria*

^c *PSOPIC, I.N.S.A. ROUEN, BP. 08, Place E. Blondel, 76 131 Mont-Saint-Aignan, France*

Received 10 June 1997; received in revised form 1 April 1999; accepted 10 April 2000

Abstract

A rotating film pertraction of phenol from its dilute aqueous solutions and copper from ammoniacal dilute leach solutions are presented. Mathematical models are developed to describe the batch pertraction processes. Using experimental results and models, the partial mass transfer coefficients and the kinetic constants were evaluated.

Resumé

Ce travail concerne la récupération du phénol d'une solution aqueuse diluée et la récupération des ions cuivriques d'une solution ammoniacale dans un pertracteur à films alternatifs tournants. Pour chacun des systèmes liquides triphasiques étudiés un modèle de transfert est proposé. Les coefficients partiels de transfert de masse et les constantes cinétiques des réactions chimiques mises en jeu sont estimés. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Pertraction; Rotating Film; Kinetic constants

Mots clés: Pertraction; Alternatifs tournants; Constantes cinétiques

1. Introduction

La pertraction peut être considérée comme une des techniques de séparation les plus récentes. Son principe est identique à celui des procédés membranaires classiques, dans lesquels la membrane solide est remplacée par une membrane liquide. Cette technique implique un transfert de matière dans un système triphasique liquide, constitué de deux phases: alimentation (phase à raffiner) et phase réceptrice (extrait) complètement miscibles entre elles, séparées par une membrane liquide. L'objectif est le transfert de substances de l'alimentation (phase à raffiner) à travers la membrane liquide vers la phase réceptrice (extrait).

La pertraction peut être considérée comme un couplage de l'extraction et la dés extraction liquide-liquide, où la membrane liquide joue consécutivement le rôle de solvant et de phase à raffiner. Une différence essentielle peut être soulevée entre un solvant habituel et une membrane liquide, est que celle-ci n'est qu'un intermédiaire temporaire pour les solutés. Le rôle de zone de transition pour les substances et la régénération en continu de la membrane,

permettent d'utiliser des solvants (membranes liquides) de faibles capacités. On peut citer comme exemple, la pertraction de phénol utilisant comme membrane le *n*-nonane dont le coefficient de partage est inférieur à 1 [1].

Dans certains domaines, tels que l'industrie hydrométallurgique, l'utilisation de la pertraction permet de réaliser des économies pouvant atteindre jusqu'à 40% [2]. Ces économies sont réalisées d'une part grâce à la diminution des pertes de solvant, très sélectifs et coûteux (de type LIX, ACORGA, etc.) et d'autre part grâce à l'utilisation d'appareils dont le nombre d'étages théoriques n'est pas très élevé.

1.1. Techniques de pertraction

Deux types de systèmes triphasiques liquides existent. Dans le premier type (O/W/O) les phases, réceptrice et alimentation, sont des phases organiques et la membrane est une phase aqueuse. Dans le second type (W/O/W) la membrane est organique, tandis que l'alimentation et la phase réceptrice sont des phases aqueuses. Le premier type de système est utilisé essentiellement dans la séparation des hydrocarbures [3–5], alors que le second est utilisé dans la séparation sélective et la concentration de nombreuses

* Corresponding author. Tel.: +2-31-56-71-48; fax: +2-31-56-71-85.

E-mail address: alexandrova@iutcaen.unicaen.fr (S. Alexandrova)

Tableau 1
Techniques de pertraction: avantages et inconvénients

Techniques	Avantages	Inconvénients
Membranes volumiques (cellules diffusionnelles, films aqueux [6–13])	Surface d'échange connue et constante Stabilité du régime de fonctionnement Possibilité de régulation des débits Insensibles aux impuretés solides Durée de vie importante (1000 heures) Applicables pour des solutions diluées et concentrées.	Faible surface spécifique d'échange ($50 \text{ m}^2/\text{m}^3$) Membrane épaisse et flux de matière relativement faibles.
Membranes supportées [14,15]	Surface d'échange connue et constante ($500\text{--}1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) Possibilité de régulation des débits Durée de vie (100 heures)	Régime de fonctionnement instable Sensibilité aux impuretés solides Grandes pertes de charge Efficaces uniquement pour des solutions diluées.
Doubles émulsions [16–20]	Surface spécifique importante: ($100\text{--}1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) Flux de matière importants Faible sensibilité aux impuretés solides.	Difficultés de formation et de destruction des émulsions Nécessité d'ajout de tensioactifs Courte durée de vie (20 à 30 min).

substances métalliques ioniques (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{6+} ,...), organiques (phénol, antibiotiques, acides aminées,...) et inorganiques (NH_3 , HCl ,...).

Cet article portera sur deux systèmes de type W/O/W. Les techniques de mise en contact de ce type de systèmes triphasiques peuvent être classées en trois groupes principaux: Membranes Volumiques (bulk liquid membranes, BLM) [6–13], Membranes Supportées (supported liquid membranes, SLM) [14,15], et Membranes Émulsionnées (double emulsion membranes, DLM) [10,14,16–21]. Le Tableau 1 résume les principaux avantages et inconvénients des différentes techniques de pertraction.

Les deux principaux critères pour l'application d'une technique de pertraction sont la surface spécifique d'échange (S/V) et la durée de vie (τ) des systèmes triphasiques. L'étude bibliographique [22] a montré que

$$\left(\frac{S}{V}\right)_{\text{DEM}} > \left(\frac{S}{V}\right)_{\text{SLM}} > \left(\frac{S}{V}\right)_{\text{BLM}}$$

et $\tau_{\text{BLM}} > \tau_{\text{SLM}} > \tau_{\text{DEM}}$ (1)

Les membranes émulsionnées donnent les meilleurs résultats (flux de matière) mais leur durée de vie est très faible par rapport aux autres techniques. Malgré les difficultés de mise en œuvre que présente cette technique, elle reste néanmoins la plus utilisée pour son efficacité. Actuellement elle est utilisée à l'échelle industrielle pour la pertraction du phénol des solutions aqueuses diluées [19] et pour la pertraction de Zn^{2+} [20].

L'inconvénient des contacteurs à membranes supportées est le risque de perforation de la membrane sous l'effet de la pression exercée par l'une des phases aqueuses. Ce problème peut être limité, voir éliminé, en utilisant des supports composites avec une partie hydrophile et une partie hydrophobe [15].

Les membranes volumiques, malgré leur relativement faible surface d'échange ont le grand avantage de former des systèmes triphasiques très stables en régime batch et en régime continu.

1.2. Mécanismes de pertraction

Le transfert de matière à travers la membrane liquide est basé sur la différence des potentiels chimiques des solutés dans les deux phases de part et d'autre de celle-ci. Le transfert du soluté se fait par diffusion moléculaire et/ou turbulente en présence ou non de réaction chimique dans la membrane.

Les principaux mécanismes intervenant dans les systèmes de type W/O/W sont, soit un mécanisme simple où la membrane liquide est non réactive (ammoniac [23–26]; phénol), soit un mécanisme complexe dont certaines espèces de la membrane liquide réagissent avec les solutés (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}). Dans les deux cas le transfert peut être couplé avec une réaction chimique auxiliaire entre le soluté principal et un soluté auxiliaire, qui se déroule dans la phase réceptrice. L'excès de soluté auxiliaire assure le 'pompage' du soluté principal de l'alimentation et son accumulation dans la phase réceptrice en maintenant la force motrice de pertraction maximale tout au long du transfert.

L'étude d'un nouveau contacteur de laboratoire — le pertracteur à films alternatifs tournants pour la déphénolisation des solutions aqueuses diluées et la récupération de Cu^{2+} d'une solution ammoniacale, est présentée. L'originalité dans le premier cas réside dans le choix du solvant — *n*-nonane, solvant non toxique, avec de faible coefficient de partage, mais également très peu soluble dans l'eau [28]. Dans le second exemple le produit final (l'extrait) est une solution de CuSO_4 , matière première pour la production de cuivre par électrodéposition.

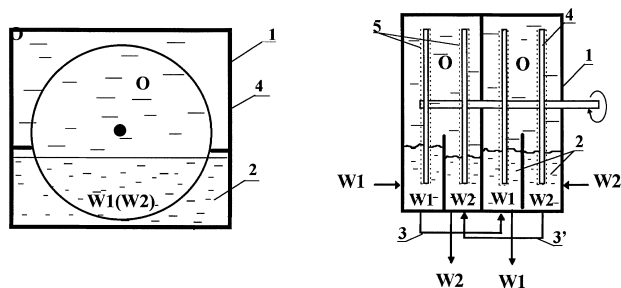


Fig. 1. Pertracteur à films alternatifs tournants. 1, corps de l'appareil; 2, cellules pour les solutions aqueuses; 3, canaux de liaison entre les cellules; 4, disques hydrophiles; and 5, films liquides.

Pour chaque système étudié, un modèle basé sur des bilans de masse permettant l'estimation des coefficients partiels de transfert de masse entre les phases et des constantes cinétiques des réactions chimiques mises en jeu est établi.

2. Appareillage: le pertracteur a films alternatifs tournants

Le contacteur à disques alternatifs tournants (1) d'un volume total de 2,21 est présenté sur la Fig. 1. Il est constitué de deux compartiments identiques dont la partie inférieure est divisée en deux cellules (2) de volume 0,35 l: une pour l'alimentation W1 et une pour la phase réceptrice W2. Les cellules remplies de solutions identiques sont reliées entre elles (3 et 3'). La partie supérieure de l'appareil est remplie par la membrane organique O.

Chaque cellule est équipée d'un disque hydrophile (4) de 0,18 m de diamètre et d'un millimètre d'épaisseur. L'ensemble des disques tourne autour d'un même axe et dans le même sens. La partie inférieure de chaque disque est immergée dans la phase aqueuse de la cellule correspondante et la partie supérieure baigne dans la phase membranaire. La rotation des disques assure la formation de films aqueux (5) sur leurs surfaces ainsi que l'homogénéisation des trois phases. La partie du film en contact avec la membrane liquide (O) participe au transfert de masse entre phases. La surface d'échange peut être modifiée en modifiant les volumes des phases. Les résultats présentés ont été obtenus à surfaces d'échange constantes, représentant 80% de la surface totale des disques.

3. Pertraction du phenol

De nombreux procédés de productions chimiques et pharmaceutiques rejettent des eaux usées contaminées par du phénol. La proportion de phénol dans les différents effluents varie de quelques ppm à 2–3% en masse.

L'extraction liquide-liquide reste la technique de séparation la plus utilisée pour la déphénolisation des eaux usées, néanmoins, elle présente un inconvénient économique si on

veut récupérer le raffinat non pollué en phénol, et éviter des pertes conséquentes en solvants. La plupart des solvants utilisés dans cette technique sont des substances organiques polaires, solubles dans le raffinat (cétones, alcools, éthers) [27] et une épuration complémentaire s'impose. Une nette amélioration peut-être obtenue en utilisant des solvants peu solubles dans l'eau, tels que les paraffines à longues chaînes carboniques (C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$, ...), mais ces solvants présentent un faible coefficient de partage ($m < 1$) et ne sont pas utilisés en extraction classique. La pertraction rend possible leur utilisation, puisque la valeur du coefficient de partage n'est plus une condition limitante grâce à la régénération du solvant en continu.

Le système triphasique choisi pour la pertraction du phénol est composé d'une solution aqueuse diluée de phénol (pur, Loba Feinchemie) de concentration 100 mg/l (pH=5)/*n*-nonane (C_9H_{20}) (pur, Fluka AG)/solution aqueuse de NaOH (Merck) de concentration 4 g/l. Les concentrations du phénol ont été déterminées par spectrophotométrie dans la région UV (longueur d'onde $\lambda = 270$ nm).

Le coefficient de partage du phénol entre l'alimentation (W1) et la membrane liquide (O) dans les conditions opératoires est très faible et en moyenne constant ($m = 0,077$) pour des valeurs de pH allant jusqu'à 8. Au-delà, sa valeur diminue et tend vers zéro pour un pH égal à 11,5 [29].

Malgré la faible valeur de coefficient de partage, le choix de *n*-nonane comme solvant s'est imposé pour sa faible solubilité dans des solutions aqueuses (de l'ordre de 0,2 ppm [28]), garantissant la non pollution en solvant des phases aqueuses.

Le transport du phénol à travers l'alimentation et la membrane liquide jusqu'à l'interface O/W2 se fait par diffusion physique. A l'interface O/W2 le phénol réagit avec l'hydroxyde de sodium de la phase réceptrice et forme du phénolate de sodium ($C_6H_5ONa^+$). Ce dernier n'est pas soluble dans la membrane, ce qui assure son accumulation dans la phase réceptrice.

Par la présence de cette réaction chimique auxiliaire dans la phase réceptrice (rapide et irréversible) le flux de matière dans le système n'est fonction que de la concentration du phénol dans les phases W1 et O. Un excès stœchiométrique d'hydroxyde de sodium assure le transfert quasi-total du phénol se trouvant dans les deux phases W1 et O, et son accumulation au sein de la phase réceptrice sous forme de phénolate.

3.1. Pertraction discontinue

Le pertracteur contenant les trois phases liquides est un système fermé. Des volumes égaux de phases aqueuses W1 et W2 (0,175 l/cellule) assurent des surfaces interfaciales d'échange W1/O et W2/O égales ($S_{W1/O} = S_{O/W2} = S$). L'évolution des concentrations du phénol et du phénolate dans chaque phase peut être calculée à partir des corrélations obtenues à la base du modèle du double film et les hypothèses suivantes

- pas d'accumulation de matière aux interfaces:

$$\begin{aligned} J_{W1-O} &= k_O(C_{1,O/W1} - C_{1,O}) \\ &= k_W(C_{1,W1} - C_{1,W1/O}) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} J_{O-W2} &= k_O(C_{1,O} - C_{1,O/W2}) \\ &= k_W(C_{1,W2/O} - C_{1,O}) \end{aligned} \quad (3)$$

- les coefficients partiels de transfert de masse côté phase aqueuse sont égaux: $k_{W1}=k_{W2}=k_W$

Les corrélations finales donnant l'évolution des concentrations de phénol et phénolate dans le système sont

pour la phase à raffiner

$$\frac{d[C_{1,W1}]}{dt} = -\frac{k_W k_O S}{V_{W1}(m k_O + k_W)} (m[C_{1,W1}] - [C_{1,O}]); \quad (4)$$

pour la phase organique

$$\frac{d[C_{1,O}]}{dt} = \frac{k_W k_O S}{V_O(m k_O + k_W)} (m[C_{1,W1}] - 2[C_{1,O}]); \quad (5)$$

pour la phase d'extraction

$$V_{W2}[C_{2,W2}] = V_{W1}([C_{2,W1}^0] - [C_{1,W1}]) - V_O[C_{1,O}], \quad (6)$$

où k_W et k_O sont les coefficients partiels de transfert de masse dans les films aqueux (côté phase aqueuse) et organique (côté membrane liquide) à chaque interface.

Les résultats expérimentaux ont montré que la cinétique de pertraction est proportionnelle à la vitesse de rotation des disques dans la gamme 0,0471–0,1885 m/s. Cette accélération est due au renouvellement intensif des films aqueux et à l'augmentation du degré de la turbulence dans toutes les phases. Les profils expérimentaux obtenus ont permis d'identifier les coefficients partiels k_O et k_W . L'estimation paramétrique est réalisée à l'aide de la méthode simplexe de Neadler et Mead [30].

Ces coefficients ont été reliés à l'hydrodynamique dans le contacteur à disques tournants et aux propriétés thermo-physiques du système:

$$\text{Sh} = 0,71 \text{Re}^{0,6} \text{Sc}^{0,33}; \quad (7)$$

où

$$\text{Re} = \frac{ud}{\nu}; \quad \text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad \text{et} \quad \text{Sh} = \frac{kd}{D} \quad (8)$$

Les valeurs estimées des coefficients sont de même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature pour des contacteurs à disques [31,32]:

$$\text{Sh} = f(\text{Re}^{0,6} \text{Sc}^{0,33}), \quad (9)$$

$$\text{Sh} = 0,879 \text{Re}^{0,5} \text{Sc}^{0,33} \quad (10)$$

3.2. Pertraction continue

Le système triphasique utilisé est le même que celui de la pertraction batch. L'appareil utilisé est une cascade d'étages,

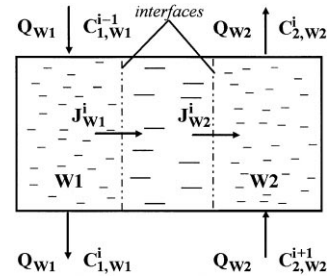


Fig. 2. Transfert du phénol dans un étage 'i' du pertracteur à disques tournants en écoulement continu à contre-courant des phases aqueuses.

où chaque étage est alimenté en continu à contre-courant en phases à raffiner et d'extraction, alors que la membrane liquide est représentée par un volume initial non renouvelé au cours de l'opération (Fig. 2). Le rapport des débits des phases aqueuses Q_{W1}/Q_{W2} est de 15. Le régime stationnaire de la pertraction est atteint au bout de 2 à 3 h, suivant les conditions opératoires [33].

Le volume de la phase organique étant relativement important (0,750 l/cellule) nous avons fait la supposition qu'il est constitué d'un noyau parfaitement mélangé (bulk) et de deux couches diffusionnelles en contact avec les films aqueux.

Le bilan de matière en régime stationnaire, permet d'établir les expressions donnant les concentrations en phénol des phases à chaque étage:

dans la phase à raffiner:

$$Q_{W1}C_{1,W1}^{i-1} = Q_{W1}C_{1,W1}^i + J_{W1-O}^i; \quad (11)$$

dans la phase d'extraction:

$$Q_{W2}C_{1,W2}^i = Q_{W2}C_{1,W2}^{i+1} + J_{O-W2}^i. \quad (12)$$

avec

$$\begin{aligned} J_{W1-O}^i &= \frac{k_W k_O m}{k_W + k_O m} S(C_{1,W1}^i - C_{1,O/W1}^i); \\ J_{O-W2}^i &= \frac{k_W k_O m}{k_W + k_O m} S(C_{1,O/W2}^i - C_{1,W2}^i) \end{aligned} \quad (13)$$

En régime stationnaire la composition de la membrane reste constante et $J_{W1-O}^i = J_{O-W2}^i$ d'où on obtient les corrélations finales:

pour la phase à raffiner

$$C_{1,W1}^i = C_{1,W1}^0 \left(1 + \frac{S}{Q_{W1}} \frac{k_W k_O m}{2k_W + k_O m} \right)^{-i}; \quad (14)$$

pour la membrane liquide

$$C_{1,O}^i = C_{1,W1}^i \frac{k_W m}{2k_W + k_O m}; \quad (15)$$

pour la phase d'extraction

$$C_{2,W2}^i = \frac{Q_{W1}}{Q_{W2}} (C_{1,W1}^{i-1} - C_{1,W1}^i) + C_{2,W2}^{i+1}. \quad (16)$$

Tableau 2

Taux d'extraction du phénol en fonction de la vitesse périphérique des disques

Vitesse périphérique des disques (m/s)	0.047	0.091	0.141	0.189
Taux d'extraction expérimental (%)	30	40	45	51

Tableau 3

Taux d'extraction du phénol en fonction de la température du système

Température du système (°C)	21	30	34	39
Taux d'extraction expérimental (%)	42	51	54	55

La vitesse de rotation des disques en régime continu, reste un paramètre influant (Tableau 2), comme cela a été observé dans la pertraction batch. En effet, le renouvellement des films aqueux et l'intensité du mélangeage des phases dans l'appareil sont liés directement à la vitesse de rotation des disques.

Par ailleurs, les résultats expérimentaux ont montré que le taux d'extraction est presque indépendant de la température (Tableau 3). Ceci peut être expliqué par le fait que le transfert de masse est essentiellement diffusionnel, et que cette légère augmentation du flux de matière n'est liée qu'à l'accroissement du coefficient de diffusion du phénol qui demeure néanmoins faible.

Le temps de séjour des phases aqueuses et en particulier celui de la phase à raffiner s'est avéré jouer un rôle très important sur l'efficacité de la pertraction. Les résultats

regroupés dans la Fig. 3 montrent que le taux d'extraction $E = (c_{1,W1}^0 - c_{1,W1}^n)100/c_{1,W1}^0$ est inversement proportionnel au débit de cette phase. Les différences entre les résultats expérimentaux et calculés peuvent venir du fait que le modèle a été développé pour des étages d'échange idéaux. La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux nous a permis de déterminer l'efficacité du contacteur qui est de 85%.

4. Pertraction de Cu^{2+}

Le système triphasique retenu est une solution aqueuse ammoniacale de Cu^{2+} (4 g/l)/LIX54[®]/solution aqueuse de H_2SO_4 (1,5 mol/l) La solution ammoniacale est composée d'un rejet de l'industrie électronique de pH=8.86 Les concentrations de Cu^{2+} dans les phases aqueuses ont été déterminées par dosage. La concentration du complexe cuivrique dans la membrane a été déterminée par spectrophotométrie dans la région UV (longueur d'onde $\lambda=325$ nm) [34].

Le mécanisme de transfert du Cu^{2+} intervenant dans ce système est un mécanisme complexe à contre-transport. Les ions Cu^{2+} réagissent avec un transporteur mobile de la phase membranaire et le complexe obtenu diffuse à travers la membrane, à contre-courant du transporteur mobile régénéré par la réaction avec les ions H^+ (soluté auxiliaire) de la phase réceptrice. L'excès d'ions H^+ nécessaire pour le contre-transport des ions cuivriques est assuré par un pH dans de la phase réceptrice égal à 2. L'équation formelle de la réaction chimique entre le soluté et l'agent actif de la

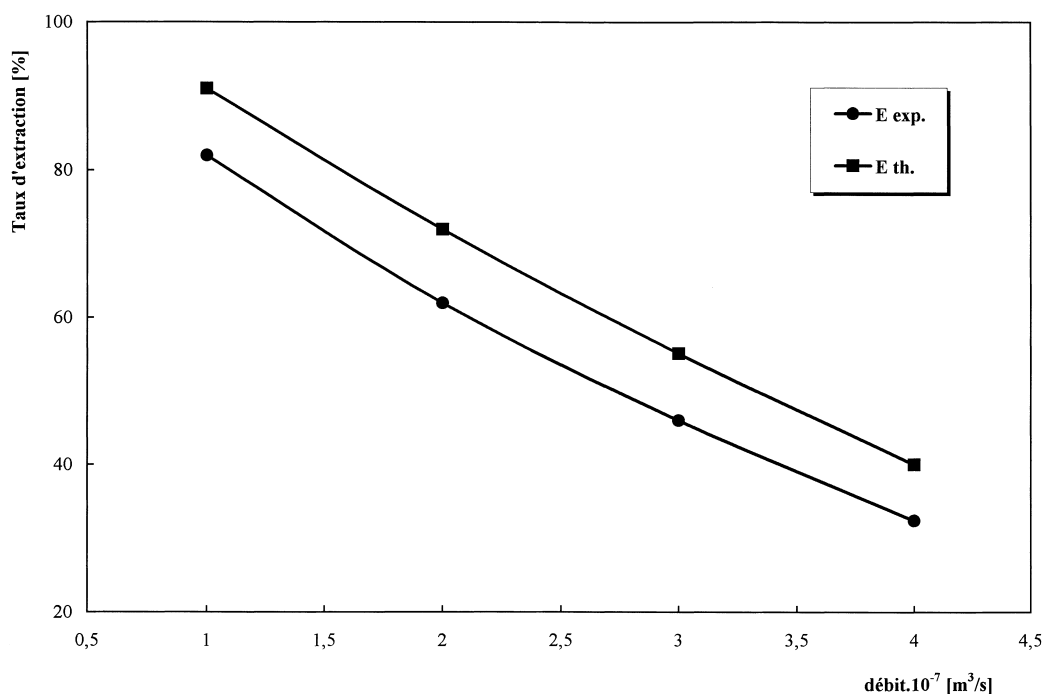


Fig. 3. Taux d'extraction du phénol en fonction du débit de l'alimentation.

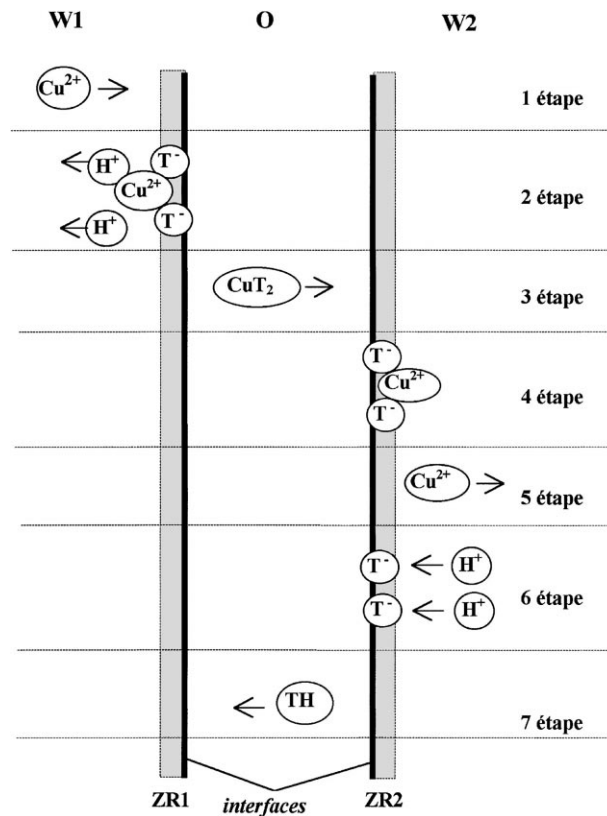
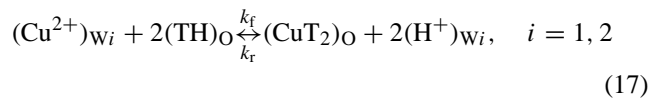


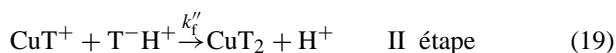
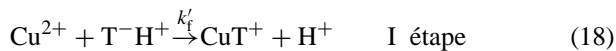
Fig. 4. Schématisation de la pertraction de Cu^{2+} .

membrane est du type:



L'analyse des résultats bibliographiques et de nos propres résultats permettent d'envisager un mécanisme de transfert se déroulant suivant un cycle dont les différentes étapes sont schématisées sur la Fig. 4.

1. Diffusion du soluté principal (Cu^{2+}) du cœur de l'alimentation vers l'interface W1/O.
2. Réaction chimique au voisinage de l'interface W1/O, côté alimentation, dans une zone réactionnelle ZR1, entre le soluté principal (Cu^{2+}) et le transporteur mobile (TH) de la phase membranaire:

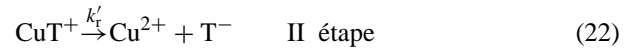
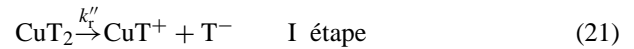


La réaction peut se produire grâce à la solvatisation et la dissociation du transporteur mobile représenté par TH ($\text{R}'\text{-COH-CR}''\text{-CO-R}$) dans la phase aqueuse:



3. Diffusion du complexe CuT_2 à travers la membrane liquide vers l'interface O/W2.

4. Décomposition du complexe CuT_2 au voisinage de l'interface O/W2, côté phase réceptrice, dans une zone réactionnelle ZR2:



5. Diffusion du soluté Cu^{2+} dans la phase réceptrice W2.
6. Diffusion des ions H^+ dans la phase réceptrice vers la zone réactionnelle ZR2 où ils réagissent avec le transporteur mobile (T^-):



7. Diffusion du complexe auxiliaire TH (transporteur mobile régénéré) vers l'interface opposée.

4.1. Pertraction discontinue

Le pertracteur contenant les trois phases liquides est un système fermé. Des volumes égaux de phases aqueuses W1 et W2 (0,175 l/cellule) assurent des surfaces interfaciales d'échange W1/O et W2/O égales ($S_{W1/O} = S_{O/W2} = S$).

Les équations de transfert de Cu^{2+} dans les phases d'alimentation et réceptrice ont été établies sous les hypothèses suivantes:

- le transfert des ions Cu^{2+} est limité par la cinétique de la seconde étape de la réaction chimique directe (Eq. (24));
- les coefficients partiels de transfert de masse k_{W1} et k_{W2} sont égaux: $k_{W1} = k_{W2} = k_W$;
- il n'y a pas d'accumulation de matière aux interfaces. Cette hypothèse se traduit par:

- une première égalité des différents flux de matière dans la région W1-O
 - flux diffusionnel dans l'alimentation;
 - flux issu de la réaction chimique à l'interface W1/O;
 - flux diffusionnel dans la membrane liquide du côté de l'alimentation.

Cette égalité a permis d'établir l'expression de l'évolution de la concentration de Cu^{2+} dans l'alimentation (W1):

$$\frac{d[\text{Cu}^{2+}]_{W1}}{dt} = - \frac{([\text{CuT}_2]_O / m_{\text{CuT}_2}) - ([\text{Cu}^{2+}]_{W1} / X_{W1})}{1/k_f'' + (V_{W1}/(S m_{\text{CuR}_2} k_O)) + (V_{W1}/(S X_{W1} k_W))}. \quad (24)$$

- une deuxième égalité de flux de matière dans la région O-W2
 - flux diffusionnel dans la membrane liquide du côté de la phase réceptrice;
 - flux issu de la réaction chimique à l'interface O/W2;
 - flux diffusionnel dans la phase réceptrice.

De même, cette égalité a permis d'établir l'expression de l'évolution de la concentration de Cu^{2+} dans la phase réceptrice:

$$\frac{d[\text{Cu}^{2+}]_{W2}}{dt} = - \frac{([\text{CuT}_2]_O/m_{\text{CuT}_2}) - ([\text{Cu}^{2+}]_{W2}/X_{W2})}{(1/k_r'') + (V_{W2}/(Sm_{\text{CuR}_2}k_O)) + (V_{W2}/(SX_{W2}k_W))}, \quad (25)$$

où $k_{W1} = k_{W2} = k_W$, $S_{W1/O} = S_{O/W2} = S$ et

$$X_{Wi} = \frac{k_r''[\text{H}^+]_{Wi}m_{\text{HR}}^2}{(k_f''/k_f')k_r'k_{\text{TH}}^2[\text{TH}]_O^2}, \quad i = 1, 2. \quad (26)$$

Les concentrations de CuT_2 , TH et H^+ sont déduites des bilans de matière, respectivement:

- dans la membrane

$$[\text{CuR}_2]_O = \frac{V_{W1}}{V_O}([\text{Cu}^{2+}]_{W1}^0 - [\text{Cu}^{2+}]_{W1}) - \frac{V_{W2}}{V_O}([\text{Cu}^{2+}]_{W2} - [\text{Cu}^{2+}]_{W2}^0) \quad (27)$$

$$[\text{TH}]_O = [\text{TH}]_O^0 - 2[\text{CuT}_2]_O - [\text{TH}]_{W1} - [\text{TH}]_{W2} \quad (28)$$

- dans les phases aqueuses

$$[\text{H}^+]_{W1} = [\text{H}^+]_{W1}^0 + 2([\text{Cu}^{2+}]_{W1}^0 - [\text{Cu}^{2+}]_{W1}) \quad (29)$$

$$[\text{H}^+]_{W2} = [\text{H}^+]_{W2}^0 - 2[\text{Cu}^{2+}]_{W2} \quad (30)$$

Les conditions initiales du système défini par les équations de (24) à (29) sont

Tableau 4

Valeurs estimées des coefficients de transfert de matière et des constantes cinétiques en fonction de la température du système

Température (°C)	21	30	39
$k_W \times 10^6$ (m/s)	15	19	22
$k_O \times 10^6$ (m/s)	32	36	39
$k_r'' \times 10^{-4}$ (s^{-1})	6.2	8.2	10.5
$K \times 10^{-8}$ (s^{-1})	3.2	5.2	7.2

Tableau 5

Valeurs estimées des coefficients de transfert de matière et des constantes cinétiques en fonction de la vitesse de rotation des disques

Vitesse radiale des disques (m/s)	0.047	0.094	0.147	0.189
$k_W \times 10^6$ (m/s)	5	11	15	27
$k_O \times 10^6$ (m/s)	9	25	32	82
k_r'' (s^{-1})	6×10^4	6×10^4	6×10^4	6×10^4
K (s^{-1})	3×10^8	3×10^8	3×10^8	3×10^8

$$[\text{Cu}^{2+}]_{W1} = [\text{Cu}^{2+}]_{W1}^0, \quad [\text{Cu}^{2+}]_O = 0, \\ [\text{Cu}^{2+}]_{W2} = 0, \quad [\text{TH}]_O = [\text{TH}]_O^0 \quad (31)$$

Des essais en régime batch (Figs. 5 and 6) ont servi à l'identification des coefficients partiels (k_O et k_W) de transfert des solutés et de deux constantes cinétiques (k_f'' et $K = k_r''k_r'k_{\text{TH}}^2/k_f'$) des réactions chimiques mises en jeu. L'estimation paramétrique est réalisée à l'aide de la méthode simplexe de Neadler et Mead [30].

Les Tableaux 4 and 5 regroupent les résultats concernant l'influence de la température et de la vitesse de rotation des disques sur ces constantes. L'influence de la température

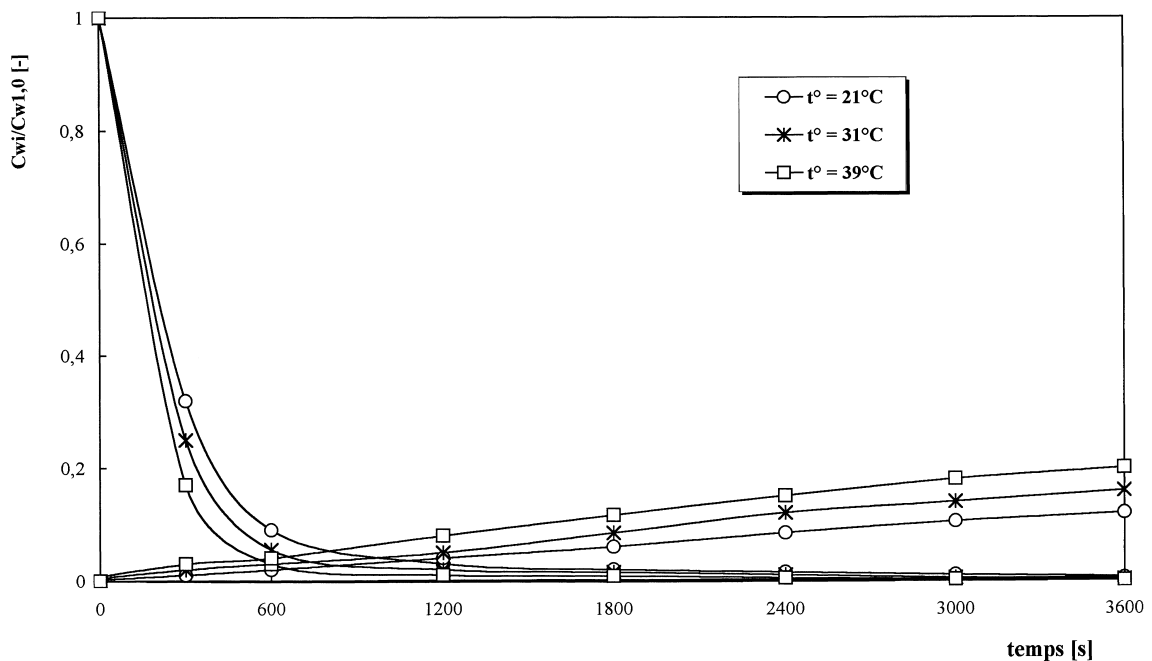


Fig. 5. Profils de concentration de Cu^{2+} en fonction de la température du système.

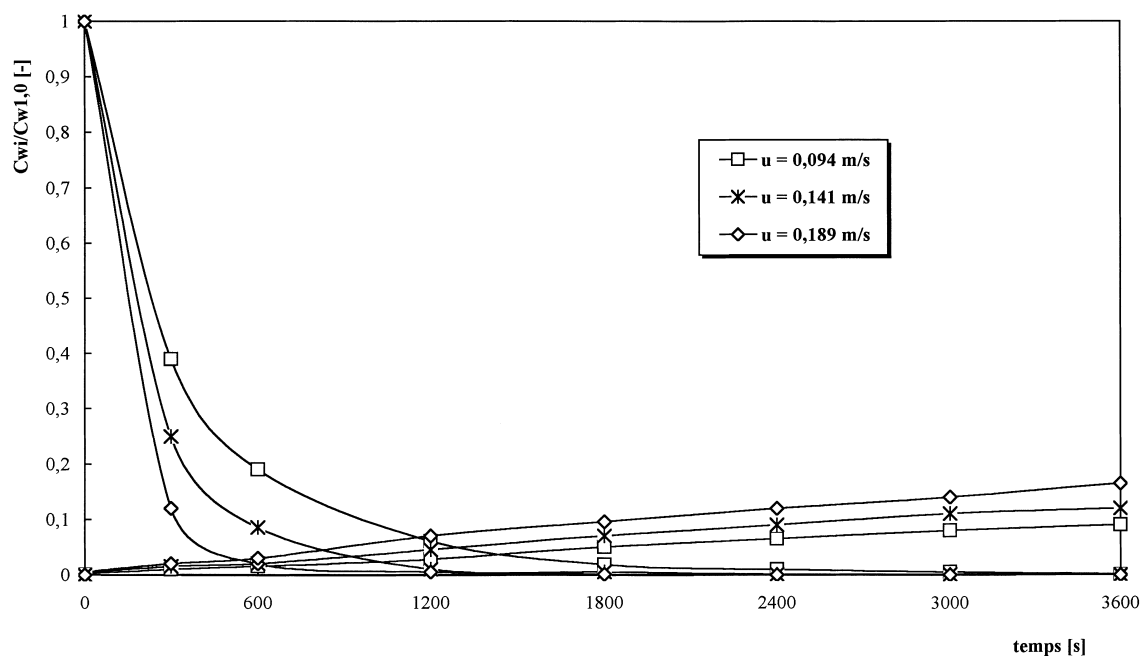


Fig. 6. Profils de concentration de Cu^{2+} en fonction de la vitesse périphérique des disques.

sur les coefficients de transfert de masse (k_O et k_W) est relativement faible. Les faibles valeurs du coefficient k_W par rapport à k_O peuvent être expliquées par le fait que les films aqueux sont stagnants du côté des surfaces solides des disques. Les valeurs maximales de ces coefficients dans des contacteurs liquide–liquide à films minces sont de l'ordre de 20–30 $\mu\text{m/s}$. La température influence plus fortement les coefficients cinétiques.

La Tableau 5 montre que les coefficients cinétiques ne sont pas influencés par la vitesse de rotation des disques, tandis que les coefficients de transfert en dépendent proportionnellement.

Le mécanisme de pertraction adopté et le modèle le traduisant ont permis l'estimation des constantes de transfert de matière et des constantes cinétiques. Ces valeurs peuvent être utilisées pour la modélisation (du 1^{er} ordre) de la pertraction des ions cuivriques en régime continu, sachant que la modélisation rigoureuse suppose la connaissance des quatre constantes cinétiques.

5. Conclusion

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que la pertraction est une technique efficace lorsqu'on veut purifier des solutions aqueuses de phénol diluées. Cette technique présente l'avantage d'utiliser des solvants à faible coefficient de partage, contrairement à l'extraction liquide–liquide. Ce type de solvants présente l'intérêt d'être d'une part moins nocif et moins polluant et d'autre part, plus économique que les solvants habituels. Dans le cas présenté l'utilisation de *n*-nonane permet d'obtenir un raffinat, complètement purifié

du soluté sans subir de contamination en solvant, et un extrait concentré en soluté (le rapport des concentrations du phénol dans les deux phases $C_{1,W2}/C_{1,W1}$ est de 15).

Le modèle et les corrélations proposés restent valables dans tout système triphasique liquide, où intervient le transfert de masse diffusionnel couplé à une réaction chimique rapide et irréversible dans la phase réceptrice.

Les résultats obtenus pour la pertraction des ions cuivriques montrent qu'elle est très efficace. La récupération peut atteindre 98% en un temps très court (10 min). L'étape d'extraction des ions Cu^{2+} de l'alimentation est contrôlée par la diffusion du soluté dans cette phase, et l'étape de désorption des ions Cu^{2+} dans la phase réceptrice est contrôlée par la décomposition du complexe CuT_2 . La faible influence de l'hydrodynamique et du temps de séjour des phases aqueuses sur les constantes cinétiques des réactions chimiques mise en jeu et les coefficients partiels de transfert de masse a été mise en évidence. La température du système s'est avéré jouer un rôle important sur la vitesse de pertraction. En effet, le transfert des espèces est amélioré par l'accélération de la cinétique des réactions chimiques.

6. Nomenclature

Symboles latins

C_1	concentration de phénol (mol/m^3)
C_2	concentration de phénolate de sodium (mol/m^3)
$[\text{Cu}^{2+}]$	concentration des ions cuivriques (mol/m^3)
$[\text{CuT}_2]$	concentration du complexe cuivrique (mol/m^3)
D	coefficient de diffusion (m^2/s)

d	diamètre des disques (m)
$[H^+]$	concentration des ions H^+ (g equiv./m ³)
J	flux de matière (mol/s)
k	coefficient partiel de transfert de matière (m/s)
k_{HT}	constante d'équilibre (m ³ /mol m ²)
k'	constante cinétique de la première étape de la réaction chimique (s ⁻¹)
k''	constante cinétique de la deuxième étape de la réaction chimique (s ⁻¹)
m	coefficient de partage
O	phase organique (membrane liquide)
Q	débit volumique (m ³ /s)
S	surface d'échange (m ²)
t	temps (s)
$[T^-]$	concentration des ions T^- (mol/m ³)
$[TH]$	concentration de la substance réactive de la membrane (mol/m ³)
u	vitesse linéaire (périphérique) des disques (m/s)
V	volume (m ³)
W1	phase à raffiner (alimentation)
W2	phase réceptrice (extrait)
ZR1	zone réactionnelle à l'interface W1/O, côté W1
ZR2	zone réactionnelle à l'interface O/W2, côté W2

Symboles grecs

ν	viscosité cinématique (m ² /s)
τ	durée de vie (h)

Indices

BLM	membrane liquide volumique
DEM	doubles émulsions
f	réaction chimique directe
O	phase organique
r	réaction chimique inverse
SLM	membrane liquide supportée
W	phase aqueuse (phase à raffiner ou d'extraction)

Exposants

i	numéro d'étage théorique
0	instant initial

References

- [1] L. Boyadzhiev, Sep. Sci. Technol. 25 (3) (1990) 187.
- [2] R.W. Baker, M.E. Tuttle, D.J. Kelly, H.K. Lonsdale, J. Membr. Sci. 2 (1977) 213.
- [3] N.N. Li, USP 537-580, January 1966.
- [4] N.N. Li, USP 533-933, March 1966.
- [5] N.N. Li, USP 1-511-716, December 1967.
- [6] K. Kondo, S. Takahashi, T. Zsuneyuki, F. Nakashio, J. Chem. Eng. Jpn. 11 (1978) 193.
- [7] C. Reusch, E. Cussler, AIChE J. 14 (1973) 736.
- [8] Z. Lazarova, T. Sapundzhiev, L. Boyadzhiev, Sep. Sci. Technol. 27 (1992) 493.
- [9] L. Boyadzhiev, E. Bezenshek, Z. Lazarova, J. Membr. Sci. 21 (1984) 137.
- [10] Z. Lazarova, Thèse de doctorat, Académie Bulgare des Sciences, 1986.
- [11] L. Boyadzhiev, CHISA'81, Praha (1981).
- [12] L. Boyadzhiev, S. Alexandrova, Hydrometallurgy 35 (1994) 109.
- [13] L. Boyadzhiev, K. Dimitrov, J. Membr. Sci. 68 (1994) 137.
- [14] S. Schlosser, Advances in Membrane Phenomena and Processes, Wrocław Technical University Press, Wrocław, 1989, 163 pp.
- [15] R. Prasad, K.K. Sirkar, AIChE J. 33 (1987) 1057.
- [16] R. Marr, A. Kopp, Int. Chem. Eng. 22 (1) (1982) 44.
- [17] D. Yulin, X. Yumin, G. Tianshi, in: N.N. Li, H. Strathmann (Eds.), Separation Technology, United Eng. Trustees Inc., 1988, 239 pp.
- [18] R. Marr, M. Prötsch, Chem. Eng. Techn. 55 (1983) 328.
- [19] Z. Xiujuan, L. Jianghong, F. Qiongjia, L. Qingtang, Z. Xingtai, in: N.N. Li, H. Strathmann (Eds.), Separation Technology, United Eng. Trustees Inc., 1988, 190 pp.
- [20] J. Draxler, R. Marr, Prötsch, in: N.N. Li, H. Strathmann (Eds.), Separation Technology, United Eng. Trustees Inc., 1988, 204 pp.
- [21] G. Casamatta, Thèse de doctorat, 1976.
- [22] S. Alexandrova, Thèse de doctorat, Académie Bulgare des Sciences, 1995.
- [23] L. Boyadzhiev, Z. Lazarova, E. Bezenshek, ISEC'83, Denver Co., 1983.
- [24] C.J. Lewis, in: N.N. Li (Ed.), Recent Developments in Separation Science, The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1972, 47 pp.
- [25] S. Schlosser, E. Kossaczky, CHISA' 78, Praha, I.2.2., 1978.
- [26] R. Terry, N.N. Li, W.S. Ho, J. Membr. Sci. 10 (1982) 305.
- [27] J. Earhart, K. Won, H. Wong, H. Prausnitz, C. King, Chem. Eng. Prog. 5 (1977) 67.
- [28] C. McAuliffe, J. Phys. Chem. 70 (1966) 1267.
- [29] L. Boyadzhiev, S. Alexandrova, Sep. Sci. Technol. 27 (10) (1992) 1307.
- [30] J. Nedler, P. Mead, Comput. J. 7 (1965) 308.
- [31] T.K. Sherwood, R.L. Pirkford, C.R. Wilke, Mass Transfert, McGraw-Hill, New York, 1975, 81 pp.
- [32] I.V. Pleskov, V.I. Filinovski, Electrode Tourante, Nauka, Moscou, 1972, 68 pp.
- [33] L. Boyadzhiev, S. Alexandrova, Sep. Sci. Technol. 27 (10) (1992) 1307.
- [34] S.P. Carter, H. Freiser, Anal. Chem. 52 (1980) 511.