



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

1360351737

03INPL04N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

Ecole Doctorale RP2E

(juil) 2003 MONZIE I.

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés

Par

Isabelle MONZIE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

ECHANGE D'IONS POUR LA PRODUCTION D'EAU TRES PURE

Etude des limitations cinétiques par la méthode des micro-colonnes

Extension à l'électrodéionisation

Soutenue publiquement le 11 juillet 2003 devant le jury composé de :

Président :	François LAPICQUE (INPL, Nancy)
Rapporteurs :	Pr. Corrado SARZANINI (Université de Turin, Italie) Pr. Wolfgang H. HOELL (ITC – WGT Karlsruhe, Allemagne)
Examineurs :	Jean-Christophe SCHROTTER, (Anjou Recherche, Maison Laffitte) Georges GREVILLOT, Directeur de thèse (INPL, Nancy) Laurence MUHR, Co-Directrice de thèse (INPL, Nancy)

ENSIC INPL

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 NANCY Cedex, France

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je voudrais remercier Monsieur Georges Grévillet, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe « échanges d'ions » du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, (LSGC, U.P.R. CNRS 6811) membre de l'Institut National Polytechnique de Lorraine pendant ces années d'études et pour avoir suivi mon travail de thèse. Je remercie aussi Madame Laurence Muhr pour sa participation active à cette thèse en tant que co-encadrante, sa grande gentillesse et sa disponibilité.

Je remercie tous les membres de mon jury, c'est-à-dire Monsieur le professeur Corrado Sarzanini de l'Université de Turin et Monsieur le professeur Wolfgang Hoell de l'Université de Karlsruhe pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, Monsieur Jean-Christophe Schrotter pour en avoir été examinateur et Monsieur François Lapicque pour sa présidence.

Je remercie toute l'équipe du GSMP avec en particulier : Madame Simone Chanel, pour ses très grandes compétences en analytique et avec qui j'ai beaucoup appris, qu'elle soit ici vivement remerciée de tout ce qu'elle a fait pour moi ; Monsieur Michel Sardin, devenu au cours de ma thèse, directeur du laboratoire, mais qui est resté accessible, je le remercie ici de m'avoir quasiment « adopté » dans son équipe et permis ainsi de passer de bonnes soirées ; et enfin plus particulièrement, Madame Marie-Odile Simonnot que je remercie de m'avoir permis de faire de l'enseignement, de m'avoir redonné confiance dans les moments difficiles et fait passer des moments agréables avec sa famille que je salue ici aussi : Jean-Pierre, Mathilde et Adrien.

Je souhaite aussi remercier mes collègues du bureau 319 et amis pour les bons moments passés ensemble, les gâteaux partagés, les recettes échangées mais aussi les bons conseils ou éclaircissements sur divers sujets (oui, la vie est vraiment trop « injuste » !!) : merci à Frédéric, Karim, Lanying, Renaud, Safia, Stéphanie et Thomas de la part de Caliméro !

Je ne peux oublier ici mes nombreux amis du laboratoire qui m'ont permis d'agrandir mon cercle international : je ne peux citer tout le monde mais je tenais à saluer plus particulièrement : Gwen (ma jumelle M&M's), Bertrand, Feng-Dong, Souhir, Reda, Wenli et sa famille, Farouk et sa femme Nadia, Anis, Sébastien, Li Chian, Karine, Mohamed, Cédric, François, Guilain, Elisabeth, Delphine, Jean-Marc, Aude, Claude, Véro, Christian, Virginie, Gérard, Elise, Samira, Inès (Tu es partie trop vite, ta disparition m'a causé une grande tristesse) et les autres... La vie à Nancy a été plus douce grâce à vous, soyez en tous remerciés

chaleureusement. Je n'oublierais pas les repas, les barbecues, les parties de foot, les pots, les concerts, les marchés de Noël, bref tous les bons moments passés ensemble.

Je voudrais aussi saluer ici mes collègues d'Angers, qui m'ont donné l'opportunité d'enseigner dans leur MST, et aussi les remercier d'avoir bien voulu m'attendre, mais aussi pour leur accueil et leur grande gentillesse : merci à Anne-Marie, Alain, David, Gérard, Françoise, Malle, Jacqueline.

Je profite aussi de ces remerciements pour rendre hommage à toute ma famille et plus particulièrement mes parents pour leur soutien et de m'avoir permis d'aller aussi loin.

Enfin, je dédicace ce travail à Didier sans qui ce travail n'aurait jamais été mené à son terme mais qui, sans ce travail ne serait pas devenu mon chéri... Je le remercie du fond du cœur pour son soutien infailible, son amour, ses conseils, ses explications. En espérant que nous ferons encore pleins de bébés mais pas de papiers...

A mes parents,

A Didier

SOMMAIRE GENERAL

SOMMAIRE GENERAL

REMERCIEMENTS	3
SOMMAIRE GENERAL	7
INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE I : DE L'EAU ULTRAPURE A L'ECHANGE D'IONS	
Introduction.....	19
A. EAU ULTRAPURE.....	19
1. Définitions.....	19
2. Paramètres mesurés pour quantifier la qualité d'une eau "ultrapure".....	19
a- La conductivité.....	19
b- Le pH.....	20
c- L'analyse des traces minérales.....	20
d- Le carbone organique total (COT).....	21
e- Les particules en suspension, y compris les colloïdes.....	21
f- Le nombre total de bactéries.....	21
g- Les gaz dissous.....	22
3. Les différents secteurs industriels consommateurs d'eau ultrapure.....	22
a- Les industries de l'énergie.....	22
b- L'industrie des semi-conducteurs.....	23
c- L'industrie pharmaceutique et biomédicale.....	23
d- Le domaine de la chimie analytique.....	24
B. DESCRIPTION DES PROCEDES POUR LA PRODUCTION D'EAU ULTRAPURE.....	24
C. L'ECHANGE D'IONS COMME ETAPE DE LA PURIFICATION.....	28
1. Définitions et principe de base.....	28
2. Structure des échangeurs.....	29
a- Squelette.....	29
b- Groupes fonctionnels.....	30
1. <i>Echangeurs de cations fortement acides</i>	30
2. <i>Echangeurs de cations faiblement acides</i>	30
3. <i>Echangeurs d'anions fortement basiques</i>	30
4. <i>Echangeurs faiblement basiques</i>	31
3. Quelques propriétés des résines.....	31
a- Capacité d'échange : des précisions concernant les notations.....	31
b- Gonflement.....	33
4. Echange d'ions : triplet thermodynamique - cinétique – hydrodynamique.....	34
a- Les équilibres d'échanges d'ions.....	34
1. <i>Définition et représentation</i>	34
2. <i>Sélectivité ou affinité</i>	36
3. <i>Potentiel de Donnan et phénomène d'exclusion</i>	37
b- Cinétique.....	40
1. <i>Description des phénomènes mis en jeu</i>	40
2. <i>Conséquence des limitations cinétiques</i>	42

c- Hydrodynamique..... 43

 1. L'épaisseur de la couche limite..... 43

 2. Le mode d'écoulement..... 46

Conclusion..... 46

Notations utilisées dans le chapitre I..... 47

Bibliographie..... 49

CHAPRE II : ETUDE DES LIMITATIONS CINETIQUES LORS DU TRAITEMENT D'EAU DE HAUTE PURETE PAR ECHANGE D'IONS

Introduction..... 56

A. PARAMETRES DONT DEPENDENT LES VITESSES DE DIFFUSION DANS LE FILM OU DANS LA PARTICULE..... 56

 1. Diffusion interne..... 56

 2. Diffusion externe..... 57

 3. Conclusion..... 58

B. DETERMINATION DE L'ETAPE LIMITANTE..... 58

 1. Approche expérimentale : le test d'interruption..... 58

 2. Approche théorique : critère de Hellferich..... 60

 3. Applications au cas du traitement d'eau de haute pureté..... 61

C. MODELES DE CINETIQUE EXTERNE..... 61

 1. Evolution de la théorie de 1850 à nos jours..... 62

 2. Rappels sur les modèles..... 63

 a- Qu'est ce qu'un modèle? 63

 b- La loi de Fick..... 66

 c- Le modèle de Nernst-Planck (NP) 66

 d- Le modèle de Maxwell-Stefan (MS) 67

 e- D'autres approches: 68

 3. Quels modèles choisir? 71

D. METHODE EXPERIMENTALE D'ETUDE DE LA CINETIQUE : LES MICRO-COLONNES..... 72

Conclusion..... 75

Notations utilisées dans le chapitre II..... 76

Bibliographie..... 78

CHAPITRE III : METHODE DE LA MICRO-COLONNE : DETERMINATION DES PARAMETRES DE CINETIQUE EXTERNE

Introduction..... 90

A. MESURES EN MICRO-COLONNE : PRINCIPE, MODELISATION ET DISCUSSION DES HYPOTHESES..... 90

 1. Principe de la méthode..... 90

 2. Modèle..... 91

B. DETERMINATION DU PARAMETRE J DU MODELE : DISCUSSION ET CRITIQUE... 96

 1. Estimation de J par les corrélations..... 96

 2. Détermination expérimentale par DTS..... 102

 a- Rappel théorique..... 102

 b- Montage expérimental..... 106

c- Exploitation des résultats.....	108
1. <i>Exploitation graphique</i>	109
2. <i>Exploitation par le calcul</i>	110
3. <i>Exploitation des courbes par le logiciel DTSPRO</i>	110
d- Résultats.....	110
1. <i>Application de la DTS aux micro-colonnes : problèmes rencontrés et démarche adoptée</i>	110
2. <i>Résultats obtenus sur une colonne de plus grande taille</i>	114
C. SENSIBILITE DU TEMPS CARACTERISTIQUE DE TRANSFERT EXTERNE t_e AUX PARAMETRES DU MODELE.....	120
1. Sensibilité de t_e à J	120
2. Sensibilité de t_e à τ et ε	120
Conclusion.....	124
Notations utilisées dans le chapitre III.....	125
Bibliographie.....	127

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Introduction.....	134
A. MONTAGE EXPERIMENTAL : MATERIELS ET METHODES.....	134
1. Principe des montages expérimentaux.....	134
a- Solutions d'alimentation.....	135
1. <i>Cations</i>	135
2. <i>Anions</i>	136
b- Les micro-colonnes.....	137
c- Collecteur.....	138
d- Analyses.....	138
1. <i>Cations</i>	138
2. <i>Anions</i>	139
2. Précision des mesures.....	139
B. RESULTATS.....	142
1. Cations.....	142
2. Anions.....	143
C. DISCUSSIONS.....	143
1. Influence de la normalité totale.....	143
2. Influence de la fraction ionique.....	144
3. Effet de la présence d'autres ions.....	147
a- Cas des cations.....	147
b- Cas des anions.....	148
4. Influence de la hauteur des micro-colonnes.....	149
5. Effet du débit.....	151
6. Etude de l'influence des propriétés de l'ion fixé initialement sur la résine.....	154
a- Expérience KCu01.....	155
b- Expérience KCu02.....	157
7. Effet d'une réaction chimique de neutralisation.....	159
D. SIMULATION DES FRONTS DE PERCEE.....	160
1. Description du programme et du modèle utilisé.....	160
2. Comparaison avec l'expérience : validation sur le temps.....	164

a- Expérience C01F.....	164
b- H30Q02.....	168
c- Utilisation de ces résultats pour simuler une colonne de plus grande taille.....	169
Conclusion.....	170
Notations utilisées dans le chapitre IV.....	172
Bibliographie.....	173
Annexes.....	175

CHAPITRE V : EXTENSION A L'ELECTRODEIONISATION

Introduction.....	201
A. PRINCIPE ET BREF HISTORIQUE DE LA TECHNIQUE D'ELECTRODEIONISATION	201
B. LES PROCESSUS ELEMENTAIRES MIS EN JEU DANS LES PROCÉDES D'ELECTRODEIONISATION.....	201
1. « Analyse » des procédés d'électrodéionisation.....	204
2. Application de la méthode de la fuite à l'étude des limitations cinétiques en électrodéionisation.....	204
a. Temps de transfert externe t_e pour l'échange solution-résine.....	207
b. Utilisation d'une résine inerte.....	207
1. Résine inerte – Sans courant.....	208
2. Résine inerte – Avec courant.....	209
c. Cas de l'utilisation d'une résine échangeuse d'ion initialement vierge.....	214
1. Résine vierge - Sans courant.....	214
2. Résine vierge – Avec courant.....	214
d. Cas d'un lit de résine partiellement ou totalement saturé.....	215
C. MATERIELS ET METHODES.....	216
1. Montage.....	216
a. Schéma et description.....	216
b. Description des éléments.....	218
2. Expériences réalisées.....	219
D. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	222
1. Mesure de fuite sur micro-colonne EDI01.....	222
2. Etude sur la résine inerte : EDI05.....	223
3. Expérience EDI02 : résine échangeuse d'ions initialement vierge. Effet de trois intensités sur le plateau de fuite.....	227
4. Expérience EDI03 : résine vierge. Etude de créneaux de courant sur le front complet..	232
5. Expérience EDI04 : étude de créneau de courant sur une résine saturée ou supposée l'être avec variation de débit.....	240
6. Concentration-dilution par électrodéionisation cyclique.....	243
Conclusions et perspectives.....	244
Notations utilisées dans le chapitre V.....	245
Bibliographie.....	247

CONCLUSION GENERALE.....	251
--------------------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau « ultrapure » ou de très haute pureté est un « produit » très élaboré trouvant son application dans des industries de pointe comme les industries des semi-conducteurs (avec la miniaturisation toujours plus grande des composés microélectroniques), les industries de l'énergie (centrale thermique ou nucléaire) ou encore les industries pharmaceutiques et biomédicales. La demande en eau ultrapure a fortement augmenté ces dernières décennies, autant en terme de quantité qu'en terme de qualité.

Les procédés d'obtention d'eau de très haute pureté sont constitués d'un ensemble d'opérations unitaires. L'enchaînement de ces opérations dépend de la qualité d'eau qui constitue la matière première et de la qualité requise du « produit » fini. De façon générale, on trouve souvent une étape dite de prétraitement et une étape dite de finition (« polishing » dans la littérature anglo-saxonne). Cette étape de finition comporte en général une étape d'échange d'ions. Les solutions qui sont percolées sont alors dans des gammes de concentrations très faibles.

Dans ces conditions, l'échange d'ions est généralement limité par des phénomènes cinétiques. La connaissance de ces limitations est importante afin de maîtriser au mieux le procédé. Il est donc nécessaire de pouvoir quantifier les paramètres cinétiques. De nombreux modèles théoriques existent mais sont difficiles à mettre en application pour des systèmes réels.

Dans ce travail, nous avons utilisé un modèle simple (loi de Fick modifiée) couplé à une détermination expérimentale des paramètres. Pour cela, nous avons utilisé les propriétés particulières de l'échange d'ions en micro-colonnes.

Cette technique consiste à utiliser une colonne suffisamment courte pour ne pas contenir le front de concentration. Le front de percée est alors gouverné plus par la cinétique que par les équilibres. En exploitant ces mesures à l'aide du modèle des mélangeurs en cascade, nous pouvons, par des expériences simples, déterminer des paramètres cinétiques caractéristiques du milieu à traiter et les utiliser dans le but de prévoir le front de percée de l'ion dans un système réel d'échange d'ions.

Les exigences d'une plus grande qualité d'eau ne vont toutefois pas toujours de pair avec les exigences d'un meilleur respect de l'environnement si on considère les contraintes en terme d'effluents de régénération de résine. C'est pour cette raison, que nous nous sommes intéressés au couplage de l'échange d'ions à un procédé électrochimique :

l'électrodéionisation. Le couplage de ces deux techniques permet de s'affranchir des réactifs de régénération et donc de leur rejet dans les effluents. Afin d'améliorer la connaissance des paramètres clefs de cette technique hybride, nous avons étendu la technique de mesure mise au point sur micro-colonne classique à une micro-colonne d'électrodéionisation.

La première partie de ce travail est une étude bibliographique sur l'eau ultrapure : ses propriétés, ses applications et sa fabrication ainsi que le rôle de l'échange d'ions dans la chaîne de traitement.

La seconde partie présente la cinétique de l'échange d'ions, les modèles issus de la littérature ainsi que les méthodes expérimentales d'étude de la cinétique, dont la technique des micro-colonnes.

La présentation du modèle des mélangeurs en cascade utilisé pour modéliser les micro-colonnes et la détermination des paramètres de ce modèle par une étude hydrodynamique font l'objet du chapitre III.

Le chapitre IV présente la partie expérimentale et les résultats obtenus par les mesures en micro-colonnes. Ces résultats sont discutés et servent de base pour une simulation de fonctionnement d'une colonne échangeuse d'ions.

La dernière partie de ce travail est l'application de la méthode développée sur les micro-colonnes classiques à la technique d'électrodéionisation. Les expériences sont réalisées, non pas classiquement en électrodéionisation continue, mais en régime transitoire, avec des créneaux de courant. On montre que, dans ce cas, la technique des micro-colonnes permet aussi d'exploiter les résultats.

CHAPITRE I
DE L'EAU ULTRAPURE A L'ECHANGE
D'IONS

Sommaire du chapitre I

Introduction.....	19
A. EAU ULTRAPURE	19
1. Définitions.....	19
2. Paramètres mesurés pour quantifier la qualité d'une eau "ultrapure"	19
a- La conductivité.....	19
b- Le pH	20
c- L'analyse des traces minérales	20
d- Le carbone organique total (COT)	21
e- Les particules en suspension, y compris les colloïdes	21
f- Le nombre total de bactéries	21
g- Les gaz dissous	22
3. Les différents secteurs industriels consommateurs d'eau ultrapure	22
a- Les industries de l'énergie.....	22
b- L'industrie des semi-conducteurs	23
c- L'industrie pharmaceutique et biomédicale	23
d- Le domaine de la chimie analytique	24
B. DESCRIPTION DES PROCEDES POUR LA PRODUCTION D'EAU ULTRAPURE	25
C. L'ECHANGE D'IONS COMME ETAPE DE LA PURIFICATION.....	28
1. Définitions et principe de base	28
2. Structure des échangeurs.....	29
a- Squelette.....	29
b- Groupes fonctionnels	30
1. Echangeurs de cations fortement acides	30
2. Echangeurs de cations faiblement acides.....	30
3. Echangeurs d'anions fortement basiques	30
4. Echangeurs faiblement basiques	31
3. Quelques propriétés des résines	31
a- Capacité d'échange : des précisions concernant les notations.....	31
b- Gonflement	33
4. Echange d'ions : triplet thermodynamique - cinétique – hydrodynamique	34
a- Les équilibres d'échanges d'ions	34
1. Définition et représentation.....	34

- 2. Sélectivité ou affinité36
- 3. Potentiel de Donnan et phénomène d'exclusion (Tondeur, 1996)38
- Effet d'un gradient de concentration38
- Effet d'un gradient de concentration partiel39
- Exclusion de Donnan39
- Cas de l'échange d'ions40
 - b- Cinétique40
 - 1. Description des phénomènes mis en jeu40
 - 2. Conséquence des limitations cinétiques.....42
 - c- Hydrodynamique.....43
 - 1. L'épaisseur de la couche limite.....43
 - 2. Le mode d'écoulement.....46
- Conclusion46
- Notations utilisées dans le chapitre I47
- Bibliographie.....49

Introduction

Lorsque l'on s'intéresse à l'eau ultrapure, on découvre un vaste domaine, en terme de qualité d'eau, en terme d'applications, mais aussi en terme de procédés d'obtention. Aussi, nous présenterons dans un premier temps quelques définitions et domaines d'utilisation et domaines d'utilisation de l'eau, ainsi qu'un exemple de procédé de « fabrication ». Nous verrons alors que la plupart des procédés mettent en jeu, dans une étape de finition, une opération unitaire d'échange d'ions, étape qui fait l'objet plus particulier de notre investigation. C'est la raison pour laquelle, nous décrirons ensuite les caractéristiques de cette opération unitaire.

A. Eau ultrapure

1. Définitions

Une définition théorique de l'eau ultrapure pourrait être celle d'une « eau » ne contenant que des molécules H_2O , en équilibre avec des ions H^+ et OH^- .

Dans la pratique, on appelle généralement « eau ultrapure », une eau contenant moins de 1 $\mu g/kg$ (ppb) d'impuretés ioniques ainsi qu'un très faible taux de particules et contaminants microbiens (Sadler, 1993).

En fait, la notion d'eau « ultrapure » est relative ; chaque industrie a en effet ses normes qui évoluent en permanence. Dans ces normes, les eaux sont caractérisées par un ensemble de paramètres, que nous allons présenter dans un premier temps, en indiquant les techniques de mesure correspondantes.

2. Paramètres mesurés pour quantifier la qualité d'une eau "ultrapure"

a- La conductivité

Les ions présents dans l'eau permettent le passage d'un courant électrique quand une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes métalliques. On peut calculer la valeur de la conductivité χ (Siemens.cm⁻¹) à l'aide de la relation :

$$\chi = F \sum C_i |z_i| u_i \quad (I-1.)$$

où F est le nombre de Faraday ($=96487 \text{ C.eq}^{-1}$), C_i la concentration de chaque espèce ionique (mol cm^{-3}), z_i leur valence (eq mol^{-1}) et u_i leur mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$).

La résistivité R ($\Omega \cdot \text{cm}$) est donnée par :

$$R = \frac{1}{\chi} \quad (\text{I-2.})$$

Ainsi, dans l'eau idéalement pure, les seules espèces ioniques sont les H^+ et les OH^- provenant de la dissociation de l'eau :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

La mobilité de ces ions en solution aqueuse à 25°C est :

$$u [\text{H}^+] = 36,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{V}^{-1}$$

$$u [\text{OH}^-] = 20,50 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{V}^{-1}$$

Le calcul donne pour l'eau idéalement pure à 25°C :

$$\chi = 0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$$

$$R = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$$

La mobilité des ions augmente avec la température ; il en est donc de même pour la conductivité. Dans la pratique, on a l'habitude de corriger les valeurs à 25°C : les conductimètres actuels effectuent automatiquement ces compensations.

b- Le pH

Il est très délicat de mesurer le pH d'une eau ultrapure, non seulement parce que l'eau ultrapure capte facilement les contaminants qui vont affecter son pH, mais aussi parce qu'une conductivité faible va entraîner une grande instabilité de la mesure. En revanche, nous savons que le pH doit se maintenir dans certaines limites pour une résistivité donnée.

c- L'analyse des traces minérales

La mesure de la résistivité n'est pas toujours suffisante pour certaines applications délicates. Pour mesurer chaque contaminant à des concentrations de l'ordre du ppb (voire moins!), on utilise alors, par exemple comme techniques analytiques :

- La chromatographie ionique (Dionex)
- La spectroscopie d'absorption atomique (à four graphite)
- La spectrométrie de masse à plasma : ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

- La polarographie

d- Le carbone organique total (COT)

Le principe de mesure du carbone organique total se base sur une oxydation qui transforme le carbone organique en CO_2 . Le CO_2 est mesuré ensuite par absorption infrarouge. Il s'agit à nouveau d'une mesure délicate dans le cas du dosage de traces, en raison notamment de la difficulté d'élimination des traces de CO_2 inorganiques et de la contamination possible par les oxydants chimiques. Certains appareils effectuent une photooxydation à 185 nm, ce qui permet de ne pas utiliser de réactifs extérieurs.

e- Les particules en suspension, y compris les colloïdes

Les colloïdes sont des dispersions stables (impossibles à décanter naturellement) de fines particules dans l'eau, ayant une taille inférieure à $0,1 \mu\text{m}$. On trouve par exemple couramment dans l'eau de la **silice colloïdale SiO_2** .

Le niveau de contamination colloïdale peut être déterminé soit par une mesure d'indice de colmatage (« Fouling Index »), soit par turbidimétrie, intégrant la néphélométrie (mesure de la diffusion de la lumière suivant un angle variable mais le plus souvent égal à 90°) et la mesure d'absorption.

f- Le nombre total de bactéries

Les bactéries sont, la plupart du temps, détectées et comptées par filtration d'un échantillon d'eau à travers un filtre $0,45 \mu\text{m}$ qui est ensuite mis en culture pendant plusieurs jours sur un substrat approprié. Leur comptage est ramené en unités formant des colonies par millilitre (UFC/ml). La qualité bactériologique typique d'une eau potable est d'une UFC/mL. Ce faible taux est maintenu par l'utilisation de quantités résiduelles de chlore ou d'autres désinfectants. Une fois ces désinfectants éliminés, les bactéries ont la possibilité de se développer. Les objectifs d'un système d'ultrapurification sont donc :

- D'éliminer les bactéries présentes dans l'eau brute
- D'éviter la recontamination bactérienne du système
- D'inhiber la croissance bactérienne dans le système

- De produire une eau de qualité bactériologique compatible avec l'application finale.

Les bactéries sont des organismes unicellulaires dont la croissance suit une loi exponentielle. Elles se développent dans l'eau stagnante, mais peuvent aussi être présentes dans l'air et sur de nombreuses surfaces. Une fois en place, les bactéries peuvent sécréter un polymère visqueux qui leur permet d'adhérer aux parois des cuves de stockage, aux colonnes d'échanges d'ions, aux canalisations et à toutes les zones mortes, telles que les vannes. Les bactéries peuvent être éliminées par des désinfectants, cependant leurs sécrétions polymériques et les fragments cellulaires de type lipopolysaccharide subsistent et peuvent causer des problèmes s'ils ne sont pas éliminés. Ces fragments de parois sont désignés sous le terme de **pyrogène** (qui donne la fièvre). Ainsi lorsque l'on injecte à un mammifère une eau pyrogène, sa température augmente. Une eau destinée aux injections doit donc être apyrogène.

g- Les gaz dissous

L'oxygène et le dioxyde de carbone sont les deux gaz les plus couramment rencontrés dans les eaux naturelles. Le CO_2 se comporte comme un acide faible et peut être éliminé par des résines échangeuses d'ions de type forte. L'oxygène dissout est éliminé par une résine anionique sous forme sulfite.

L'oxygène dissous peut être mesuré à l'aide d'électrodes spécifiques. Les sondes dites de Clark sont les plus répandues ; elles utilisent un principe polarographique. Elles sont en général constituées d'argent pour l'anode et d'or pour la cathode et exigent l'application d'un potentiel externe (de l'ordre de $-0,6$ V par rapport à l'anode). Le courant limite mesuré aux bornes des électrodes est proportionnel à la concentration d'oxygène.

3. Les différents secteurs industriels consommateurs d'eau ultrapure

a- Les industries de l'énergie

Les centrales électriques (nucléaire ou thermique) utilisent de l'eau ultrapure dans les circuits de refroidissements de chaudières et dans les chaudières. Les impuretés présentes dans l'eau peuvent provoquer la corrosion des circuits et engendrer de nouvelles particules en suspension et des colloïdes d'oxydes de fer principalement. Il faut réduire ces impuretés qui peuvent être radioactives et donc engendrer des déchets actifs qu'il faudra par la suite stocker et traiter.

Dans les centrales nucléaires, il est fait très attention à la pureté pour éviter les coûts très élevés des réparations des dommages créés par la corrosion sur les systèmes. Ces utilisateurs ont remarqué très tôt qu'il valait mieux utiliser de l'eau ultrapure dans leur circuit pour limiter ces phénomènes de corrosion. Ils ont ainsi très largement contribué dans les dernières décennies à l'amélioration des procédés d'ultrapurification.

b- L'industrie des semi-conducteurs

Cette industrie est en constante évolution. Les nouvelles technologies demandent des composés de plus en plus miniaturisés. Par conséquent, les eaux de rinçage de ces composés microélectroniques ont besoin d'une qualité de plus en plus grande.

A titre d'exemple, le Tableau I- 1 indique l'évolution de la qualité de l'eau requise au fur et à mesure que la taille des mémoires dans les circuits intégrés augmente (Sadler, 1993).

Tableau I- 1 : caractéristiques de la qualité requise de l'eau dans l'industrie des circuits intégrés

Taille de la mémoire	256 K	1M	4M	16M
Résistivité	17,1	17,5	18,0	18,1
Particule <1µm (/mL)	50	20	10	1
Bactéries (/ 100 mL)	20	5	1	0,5
Oxygène dissous, µg/kg	< 100	< 100	< 50	< 10
Silice µg/kg	< 10	< 10	< 5	< 1
Fer, µg/kg	< 1	<0,1	< 0,003	< 0,003
Cuivre, µg/kg	< 1	< 0,1	< 0,002	< 0,002
Sodium, µg/kg	< 1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Chlorures, µg/kg	< 1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

c- L'industrie pharmaceutique et biomédicale

Les utilisations de l'eau dans ce domaine sont multiples et variées. L'eau reste un solvant très utilisé dans la fabrication des médicaments; ceux-ci sont soumis à des normes sanitaires très strictes. La préparation de solution type médical, de sérum, de solutions ophtalmiques, de produits vétérinaires, cosmétiques, de milieu de culture, etc... nécessite de l'eau de grande pureté.

Ainsi, quatre grandes catégories d'eaux sont inscrites à la pharmacopée européenne : l'eau purifiée, l'eau hautement purifiée, l'eau pour préparations injectables (en vrac ou stérilisée) et l'eau potable. La pharmacopée américaine comporte 2 catégories supplémentaires : l'eau bactériostatique pour injection et l'eau stérile pour inhalation. A titre d'exemple, les normes américaines (USP) de l'eau purifiée sont données dans le Tableau I- 2.

Tableau I- 2 : Eau purifiée qualité USP "Purified water" (Collentro, 1993)

pH	5,0-7,0
Chlorure, mg/L	$\leq 0,5$
Sulfate, mg/L	$\leq 1,0$
Ammonium, mg/L	$\leq 0,1$
Calcium, mg/L	$\leq 1,0$
CO ₂ , mg/L	$\leq 5,0$
Métaux lourds, mg/L tel que Cu	$\leq 0,1$
COT	≤ 500 ppb
Solides totaux, mg/L	≤ 10
Nombre de bactéries, ufc/mL	≤ 100
Pyrogènes	$\leq$ non spécifié

d- Le domaine de la chimie analytique

L'évolution des techniques entraîne la diminution des limites de détection. L'eau ultrapure est utilisée pour la préparation de solutions standard d'étalons, de blanc, d'éluants pour les instruments analytiques du type HPLC, GC, IC, ICP...

Il y a ainsi des demandes importantes d'eau ultrapure dans l'industrie. Si les industries précitées représentent les plus importantes consommatrices, de multiples autres secteurs sont aussi concernés ; on pourra, pour conclure, citer l'utilisation d'eau ultrapure dans l'aérospatial pour le traitement des échantillons prélevés sur la lune ou sur mars (Hango, 2000) ; les applications ne s'arrêtent donc pas aux frontières de notre planète...

B. Description des procédés pour la production d'eau ultrapure

Après avoir décrit les qualités d'eau que l'on souhaite obtenir, nous décrivons maintenant les procédés qui vont permettre d'élaborer ces « produits ». Dans la description qui va suivre, la « matière première » est l'eau de ville.

Nous avons vu précédemment que les types d'eau recherchés sont variés : les procédés qui permettent de les obtenir seront, par conséquent tout aussi nombreux.

Ces procédés sont constitués d'un enchaînement d'opérations unitaires. Les techniques les plus couramment employées sont : la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif, la stérilisation par rayonnement ultraviolet et l'échange d'ions. La Figure I-1 décrit un arrangement type de l'ensemble de ces opérations unitaires, avec une partie destinée au prétraitement et une partie qualifiée de finition (« polishing » dans la littérature anglo-saxonne).

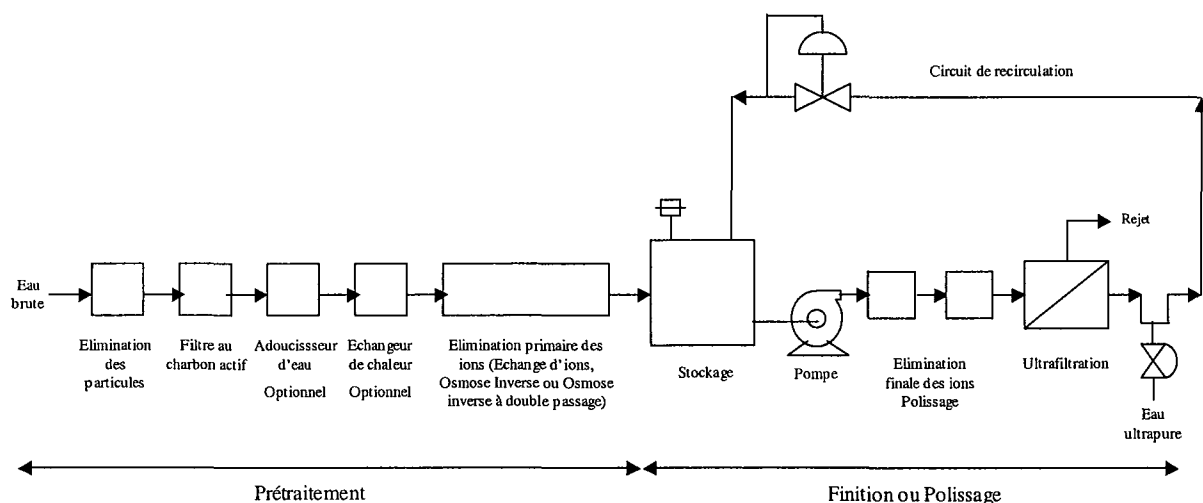


Figure I-1: exemple d'un procédé d'ultrapurification (Collentro, 1993)

Afin de décrire le rôle joué par chacune des opérations unitaires ainsi que la logique de l'enchaînement, nous avons choisi de présenter un procédé type. Il est évident que cette présentation n'est pas exhaustive et qu'il existe un grand nombre d'autres procédés pour obtenir les multiples types d'eau présentés. De même, une même qualité d'eau peut être obtenue de plusieurs façons.

Le procédé type choisi est illustré sur la Figure I-2 (Gagnon, 1994).

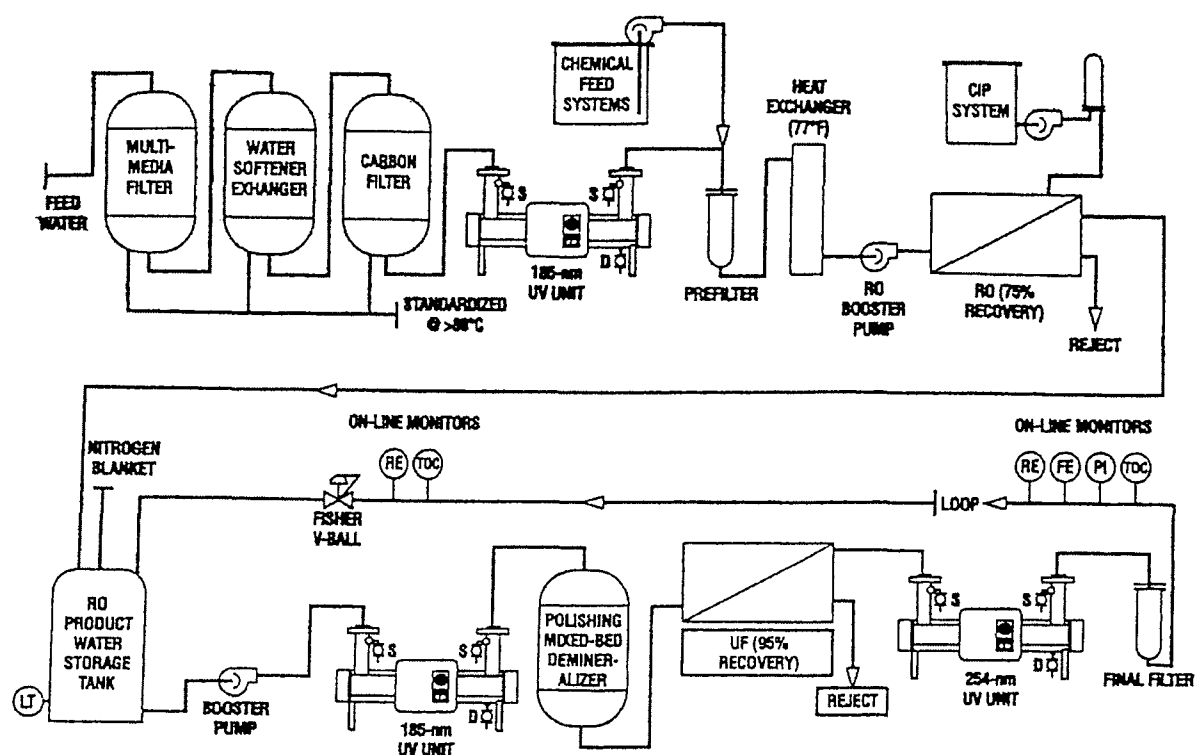


Figure I-2 : exemple d'un procédé utilisé dans le domaine pharmaceutique (Gagnon, 1994)

L'eau entre dans le système par **un filtre multimedia**. Ce filtre est utilisé pour éliminer la turbidité et les matières en suspension. La filtration précède en général l'osmose inverse ou l'ultrafiltration afin de protéger les membranes du colmatage.

Un **adoucisseur** suit le filtre multimedia. Son rôle est de diminuer la dureté de l'eau (les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont échangés sur une résine contre des ions Na^+). Il se situe en amont de l'osmose inverse afin d'éviter l'entartrage des membranes. Il faut noter cependant que la configuration des résines peut être propice à la prolifération bactérienne et être ainsi source de contamination de l'aval de la chaîne.

Un **filtre au charbon actif** permet ensuite d'éliminer les matières organiques par adsorption, ainsi que le chlore résiduel grâce à un processus catalytique. Ce type de filtre est positionné en amont de l'osmose inverse car les membranes en polyamide sont endommagées par le chlore.

(la matière première est l'eau de ville : en fin de traitement, de l'eau de javel est en effet injectée pour maintenir un oxydant rémanent dans les réservoirs et le réseau de distribution).

L'étape suivante du traitement est **un système de radiation UV**. L'utilisation des radiations UV pour diminuer la teneur en bactéries ou en composés organiques est reconnue depuis plusieurs années : les protéines et acides nucléiques, qui se trouvent dans les microorganismes

absorbent l'énergie des radiations UV, ce qui détruit leur ADN, les empêchant ainsi de se reproduire. Les UV permettent aussi la catalyse de réactions conduisant à la dégradation des composés organiques.

Il faut noter que l'efficacité des radiations dépend des traitements en amont car les autres composés présents peuvent absorber cette énergie.

Un **filtre à cartouche de 1 μm** suit cette étape, afin de protéger l'unité d'osmose inverse qui suit. Avant d'entrer dans le système d'osmose inverse, l'eau est amenée à 25°C (77°F) dans un **échangeur de chaleur**. La température joue en effet un rôle clef dans cette opération, puisque la diffusion de l'eau au travers de la membrane dépend fortement de cette grandeur : le débit d'eau qui passe à travers la membrane augmente d'environ 3% par degré entre 5 et 35°C. Au-delà, les membranes se ramollissent et perdent une grande partie de leur résistance mécanique.

Le principe de **l'osmose inverse** est bien décrit par son nom: il s'agit en effet d'appliquer à l'eau à traiter une pression supérieure à la pression osmotique de façon à transférer l'eau seule à travers la membrane semi-perméable. Les particules ioniques, les suspensions colloïdales ainsi que les minéraux dissous se concentrent dans la fraction qui est rejetée. Les paramètres principaux à prendre en compte dans une unité d'osmose inverse sont : le débit de perméat, le taux de récupération (pourcentage produit par rapport à l'alimentation) et le colmatage. L'aluminium et les produits chlorés utilisés dans le traitement de l'eau de ville peuvent, s'ils n'ont pas été éliminés au préalable détériorer certaines membranes.

Après le système d'osmose inverse, l'eau traitée est stockée dans un **réservoir balayé** par un courant d'**azote** ou protégé par un système de filtration sur l'évent, afin d'éviter toute contamination par les microbes de l'air.

L'eau stockée est pompée vers une deuxième unité de traitement UV à 185 nm, ce qui permet à nouveau de réduire la teneur en COT.

Une étape finale de réduction de la teneur en ions est alors réalisée par **déminéralisation** en lits mélangés. Nous ne détaillerons pas cette opération ici, dans la mesure où les étapes d'échange d'ions, dans le traitement de finition (« polishing »), font l'objet du travail qui va être présenté.

L'**ultrafiltration**, qui constitue l'étape suivante, est un procédé qui utilise des membranes perméables à l'eau mais dont la taille des pores permet d'empêcher le passage de fines

particules ou colloïdes. Elles sont caractérisées par leur point de coupure. L'application d'une pression modérée (moins de 3 bar en général) permet le passage d'eau purifiée et donc l'élimination des contaminants et de la silice colloïdale.

Un troisième **système UV à 254 nm** est utilisé pour éviter la croissance bactérienne et un **filtre à cartouche final à 0,2 µm** est utilisé pour éliminer des endotoxines.

Un **contrôle** est effectué grâce à **une instrumentation en ligne** comprenant un conductimètre, un débitmètre, un capteur de pression et un COT-mètre. La conductivité et le COT sont aussi mesurés après l'entrée dans **la boucle de recirculation** (qui comprend le bac de stockage, le système UV pour la réduction du COT, les unités de déminéralisation, d'ultrafiltration, le système UV biocide et le filtre final).

La modulation de cette boucle est contrôlée par **une vanne de régulation** située sur la ligne de recirculation vers le bac de stockage.

Le rôle de la boucle de recirculation, qui inclut le stockage est important. Elle permet le **fonctionnement en continu de toutes les opérations unitaires indépendamment du débit de soutirage**; de cette façon, il n'y a jamais d'eau stagnante dans le circuit. Et comme tous les opérations sont comprises entre le réservoir et le point de soutirage, l'eau en ce point satisfait toujours les spécifications.

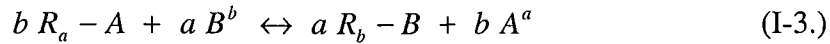
Comme nous l'avons indiqué précédemment, parmi ces différentes opérations unitaires, une a plus particulièrement retenu notre attention : il s'agit de **l'échange d'ions** au cours **de l'étape de finition**.

C. L'échange d'ions comme étape de la purification

1. Définitions et principe de base

Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui au contact d'une solution, échange les ions qu'il contient contre d'autres ions, de même signe, présents dans la solution.

Nous considérerons principalement les résines échangeuses d'ions qui représentent la classe des polymères greffés. Cependant, il est important de savoir que d'autres matériaux existent : certains sont naturels, comme les échangeurs minéraux tels que les aluminosilicates ou les zéolithes. La réaction d'échange est en général une réaction équilibrée de la forme:



Où R représente la résine, A et B sont les ions échangés (on parle alors de contre-ions), X assure l'électroneutralité (et est appelé co-ion) et a et b représentent respectivement les valences des ions A et B. Si la résine échange des cations, on parle de résine cationique, et si ce sont des anions qui sont échangés, on parle de résine anionique.

La découverte de ce phénomène d'échange remonte au milieu du 19^{ème} siècle lorsque Thompson et Way montrent qu'il se produit un échange entre calcium et ammonium lorsqu'ils percolent des solutions sur des sols arables. Si, à l'origine, des produits naturels étaient utilisés: terres, silices, alumines, les échangeurs synthétiques ont fait leur apparition au début du 20^{ème} siècle et leur évolution a été constante jusqu'à aujourd'hui.

Les résines se présentent généralement sous la forme de particules sphériques dont le diamètre est compris entre 0,3 et 1,2 mm ; la tendance actuelle est de synthétiser des billes parfaitement sphériques et bien calibrées. En utilisation industrielle, la taille des particules résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines, et les débits élevés nécessitant de grosses particules pour limiter les pertes de charge.

On distingue deux grands types d'échangeurs, par similitude avec les acides et les bases: les échangeurs forts et les échangeurs faibles : les échangeurs fortement acides ou basiques et les échangeurs faiblement acides ou basiques.

2. Structure des échangeurs

a- Squelette

La plupart des échangeurs de synthèse présente un squelette polymère de type polystyrène (PS), qui a été réticulé avec du divinylbenzène (DVB) pour obtenir un réseau tridimensionnel. Sans DVB, la polymérisation du styrène conduit à des chaînes linéaires indépendantes. Le DVB permet la réticulation (ou pontage) des chaînes, ce qui apporte à la fois de l'espace entre les chaînes pour la migration des ions et de la rigidité au réseau polymérique. Il existe une relation entre le taux de DVB utilisé pour la polymérisation et les propriétés mécaniques et d'échange d'une résine. C'est pour cela que cette information est donnée dans les caractéristiques d'une résine sous le nom de taux de DVB ou taux de réticulation ("Cross-linking"). Ce taux est généralement compris entre 4 et 15%. Plus on augmente ce taux, plus le squelette est rigide.

Ce squelette est ensuite greffé par un groupe fonctionnel sur le noyau benzénique. C'est ce groupe qui apporte les propriétés d'échange à la résine.

Il est à noter qu'il existe de nombreux autres squelettes comme par exemple : polyacrylique, formophénoliques, polyalkylamines.

b- Groupes fonctionnels

1. Echangeurs de cations fortement acides

Le groupe fonctionnel est généralement l'acide sulfonique: $R-SO_3H$. Son acidité est voisine de celle de l'acide sulfurique. Le groupement est fortement dissocié en $-SO_3^- H^+$ et se comporte comme un acide fort (d'où son nom). L'ion H^+ sera facilement échangé contre un autre cation d'une solution de pH 1 à 13.

2. Echangeurs de cations faiblement acides

Ce sont généralement des échangeurs carboxyliques, de formule générale $R-COOH$ (R étant bien souvent un squelette polyacrylique). Sous forme H^+ , ils sont capables de libérer l'acide carbonique par fixation des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ...) correspondant aux bicarbonates présents dans l'eau, mais ne peuvent pas échanger les cations en équilibre avec des anions d'acide fort (SO_4^{--} , Cl^- , NO_3^- , ...). Sous une forme neutralisée (Na^+ par exemple), ils peuvent fixer des anions divalents et/ou trivalents d'une solution de pH 3 à 8.

3. Echangeurs d'anions fortement basiques

Le groupement fonctionnel est un groupe ammonium quaternaire. Par convention, on distingue deux groupes :

- type I: les groupes benzyltriméthylammonium, les plus fortement basiques. Ces échangeurs sont utilisés pour l'élimination de tous les types d'anions, même ceux d'acides faibles (silice).
- type II : les groupes benzyldiméthyléthanolammonium, dont la basicité est légèrement plus faible. Ils éliminent bien les anions et présentent l'avantage de se régénérer plus facilement avec la soude. Ils ont donc une capacité d'échange élevée et un bon rendement de régénération. Cependant, ils sont moins stables

chimiquement que ceux de type I et ont de plus tendance à produire des fuites de silice.

4. *Echangeurs faiblement basiques*

Le groupe actif est dans ce cas une amine. La basicité peut varier considérablement : les amines tertiaires sont parfois appelées moyennement basiques, alors que les amines primaires ont une basicité très faible, et sont d'ailleurs rarement utilisées. Par conséquent, les résines faiblement basiques les plus utilisées sont les amines tertiaires. Elles fixent les acides forts dans la solution à traiter mais pas les sels neutres ni les acides faibles.

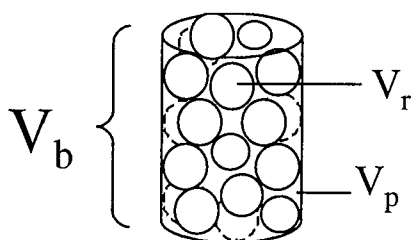
3. Quelques propriétés des résines

a- Capacité d'échange : des précisions concernant les notations

La capacité d'échange du lit de résine représente le nombre de sites actifs où les ions vont pouvoir s'échanger. On pourra l'exprimer soit en équivalent (qui correspond à une mole de charges), soit en équivalent par rapport à un volume en faisant attention de ne pas confondre :

- le volume de lit V_b
- le volume de la résine V_r

Tous ces paramètres vont être redéfinis pour éviter toute confusion.



Les colonnes sont généralement cylindriques.

Le volume total du lit V_b sera la somme :

- du volume de la résine V_r , qui représente le volume de toutes les billes de résines
- du volume poreux intergranulaire V_p , qui représente aussi sensiblement le volume de liquide dans le lit

$$V_b = V_r + V_p$$

Par définition la porosité externe du lit ϵ est:

$$V_p = \epsilon V_b$$

Donc :

$$V_r = (1-\epsilon) V_b$$

Précision sur la porosité :

Le symbole ϵ utilisé correspond à la porosité externe du lit : en effet, une bille de résine a aussi une porosité interne ϵ_{int} du fait de sa structure. La porosité totale est égale à la somme de la porosité interne et externe.

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{int}} + \epsilon$$

La solution présente dans la porosité interne est immobile alors que celle dans la porosité externe est entraînée par convection pendant la percolation. Dans la suite, lorsque nous parlerons de porosité nous nous réfèrerons à la porosité externe.

La capacité est définie par rapport à V_b ou V_r . Ainsi, on définit :

N' comme la capacité en équivalent,

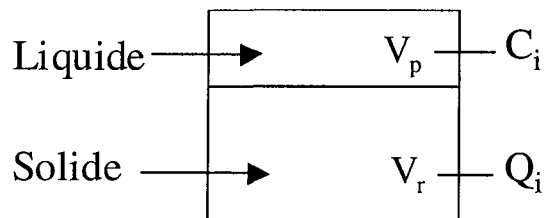
$$N_{\text{lit}} = \frac{N'}{V_b} \text{ comme la capacité du lit de résine par volume de lit,}$$

$$N = \frac{N'}{V_r} \text{ comme la capacité du lit de résine par volume de résine.}$$

Les constructeurs donnent généralement N_{lit} dans leurs fiches techniques car cette grandeur est plus facile à mesurer mais elle est en générale assez peu précise. Les scientifiques préfèrent utiliser N et c'est cette grandeur que nous utiliserons par la suite.

L'ordre de grandeur de la porosité ϵ est compris entre 0,3 et 0,5. Si les billes ont toutes la même taille, on s'approchera d'un empilement compact et d'une porosité de 0,3. Si les billes ont une distribution de tailles non négligeables, la porosité pourra atteindre 0,5. Un lit de billes de résine est généralement considéré avec une porosité de 0,4.

On peut représenter la colonne en considérant deux phases : liquide et solide.



Pour une espèce ionique i , on définira:

- C_i sa concentration dans la phase liquide en eq/L

- Q_i sa concentration dans la phase solide en éq/L de résine.

Dans le domaine de l'échange d'ions, il est courant de travailler en fractions ioniques.

La fraction ionique x_i en solution de i est définie comme :

$$x_i = \frac{C_i}{\sum C_i} = \frac{C_i}{C_0}$$

$$\sum x_i = 1$$

où $\sum C_i$ est la normalité de la solution C_0 .

La fraction ionique y_i de i dans le solide est :

$$y_i = \frac{Q_i}{\sum Q_i} = \frac{Q_i}{N}$$

$$\sum y_i = 1$$

où $\sum Q_i$ est le nombre total de charges fixées sur le solide donc la capacité par volume de résine N .

b- Gonflement

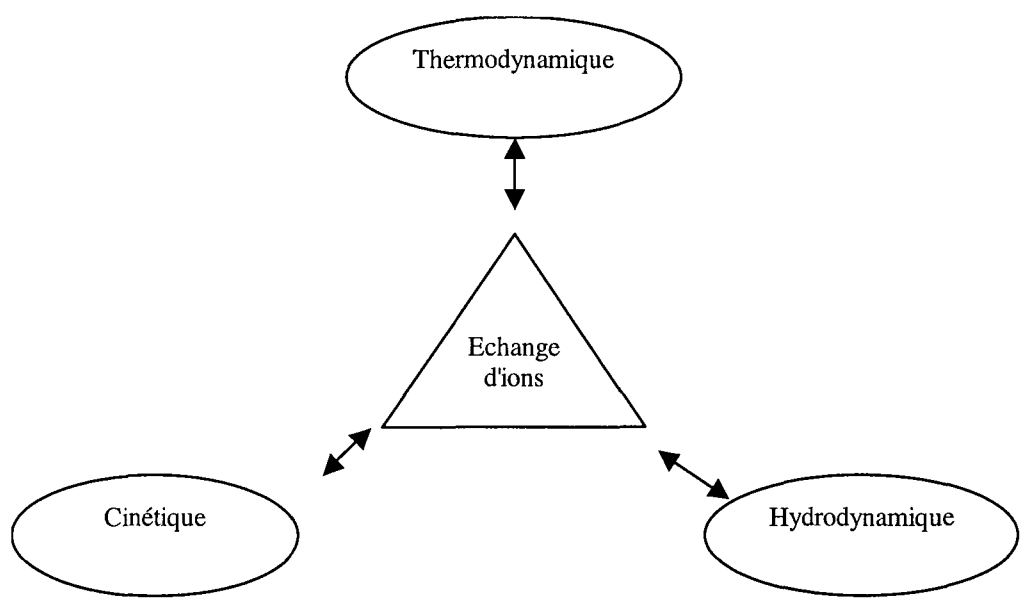
Les échangeurs d'ions étant des électrolytes, au cours de l'échange, la configuration autour de chaque groupe chargé va changer. Les ions qui s'échangent n'ont pas nécessairement la même solvation donc la même taille. En outre, la solvation d'un ion donné peut varier lorsqu'il passe de la solution à la résine et inversement. Les billes de résine vont donc avoir tendance à gonfler ou à se contracter au cours de l'échange. Les tensions que subit la résine au cours de ces changements peuvent être extrêmement fortes, et si on n'y est pas attentif, aboutir à la rupture des billes. Il est par conséquent important de bien connaître ces phénomènes.

Il est généralement admis que :

- le gonflement est réduit dans les résines à fort taux de réticulation en raison de la rigidité plus importante de leur matrice.
- le gonflement augmente avec la capacité (car il y a plus d'eau d'ionisation des groupes fonctionnels), surtout si les groupes ioniques fixés ont tendance à être complexant ou à former des paires d'ions.

4. Echange d'ions : triplet thermodynamique - cinétique – hydrodynamique

Lorsque, dans un processus de purification, on veut mettre en œuvre un procédé d'échange d'ions, il faut le considérer sous différents aspects. On peut les résumer de la façon suivante:

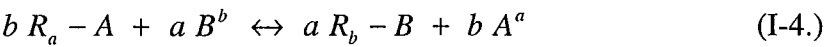


Thermodynamique	Cinétique	Hydrodynamique
Notion d'équilibre Sélectivité affinité	2 étapes au cours de l'échange: - diffusion - permutation limitation en général par la diffusion	Ecoulement Phénomènes de dispersion Perte de charge

a- Les équilibres d'échanges d'ions

1. Définition et représentation

La réaction d'échange peut s'écrire avec le même formalisme qu'une réaction chimique. On considère l'échange:



où a et b représentent la valence des ions.

L'équilibre thermodynamique pourra être décrit grâce à une loi d'action de masse :

$$K_{th} = \frac{a_{R-B}^a a_A^b}{a_{R-A}^b a_B^a} \quad (I-5.)$$

L'utilisation des activités n'étant pas aisée, ce sont souvent les concentrations qui sont utilisées. On définit ainsi un coefficient de sélectivité :

$$K = \frac{[R-B]^a [A]^b}{[R-A]^b [B]^a} = \frac{Q_B^a C_A^b}{Q_A^b C_B^a} \quad (I-6.)$$

Si on utilise les fractions ioniques, qui sont des concentrations normées et adimensionnelles, on obtient :

$$K = \frac{y_B^a x_A^b}{y_A^b x_B^a} \left(\frac{C_0}{N} \right)^{b-a} = K_x \left(\frac{C_0}{N} \right)^{b-a} \quad (I-7.)$$

Ces deux types de coefficient de sélectivité ne sont cependant pas constants.

D'autres facteurs sont commodes et utilisés pour décrire l'échange, par exemple le facteur de séparation α_B^A .

$$\alpha_B^A = \frac{Q_B C_A}{Q_A C_B} = \frac{y_B x_A}{y_A x_B} \quad (I-8.)$$

Ce facteur étant adimensionnel, le choix des unités n'influencera pas sa valeur. Si l'ion préféré par l'échangeur est A, alors $\alpha_B^A < 1$ et inversement si B est l'ion préféré, $\alpha_B^A > 1$.

Comme les constantes d'équilibre de réaction chimique, ces facteurs varient avec la température. Toutefois, les énergies de liaison des ions qui sont essentiellement électrostatiques, sont faibles et donc les variations des facteurs avec la température sont faibles. La sélectivité décroît avec la température.

Généralement, on représente l'équilibre par un diagramme appelé "isotherme" d'équilibre d'échange d'ions. Il représente la répartition entre la phase liquide et la phase solide d'un ion à l'équilibre, soit $y_i = f(x_i)$, à température constante.

Le schéma suivant en est un exemple, où sont représentées trois types d'isotherme.

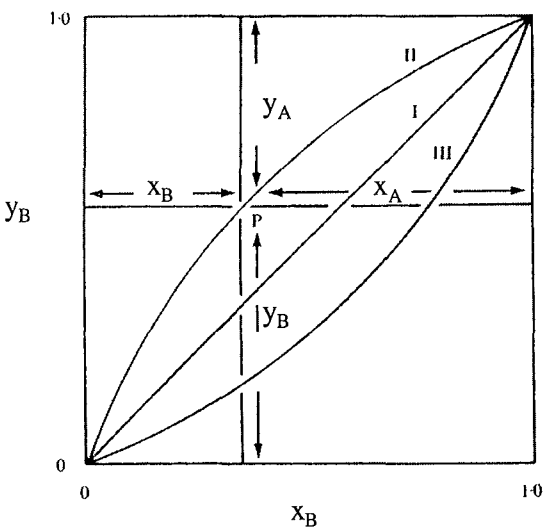
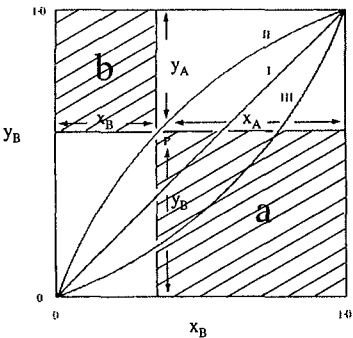


Figure I-3 : représentation de l'équilibre : isotherme d'échange des ions A et B (Paterson, 1970)

- La courbe I représente une isotherme linéaire. Dans ce cas, il n'y a pas d'ions préférés et $\alpha_B^A = 1$.
- La courbe II représente une isotherme convexe. L'ion B est préféré car $\alpha_B^A > 1$. α_B^A peut être représenté à l'aide du graphique : il représente le rapport entre l'aire de a et l'aire de b:



$$\alpha_B^A = \frac{\text{Aire a}}{\text{Aire b}}$$

- La courbe III représente une isotherme concave. Dans ce cas, l'ion A est le préféré.

2. *Sélectivité ou affinité*

En présence de plusieurs ions, l'échangeur a une préférence pour l'un ou l'autre : quelques règles peuvent être données de manière qualitative.

- Sélectivité et valence : un échangeur d'ions préfère en général le contre-ion de valence la plus élevée. De plus, cette préférence est d'autant plus forte que la solution est diluée et que la capacité de l'échangeur est grande. Ceci est illustré par l'isotherme d'échange du cuivre dans un mélange $\text{Cu}^{++}/\text{Na}^{+}$ à diverses normalités sur une résine cationique de type sulfonique Dowex-50 (Subba Rao, 1957)

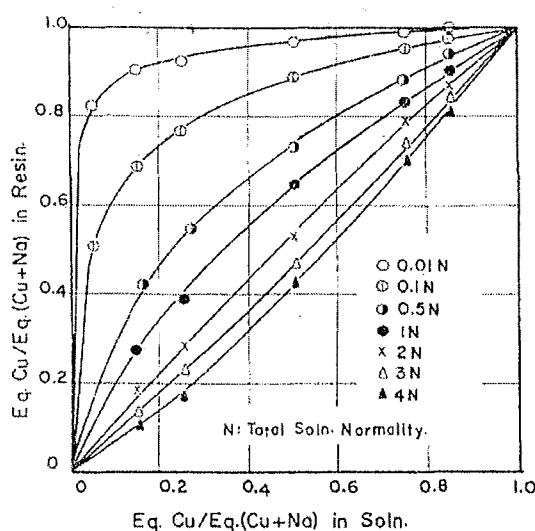
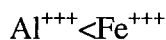
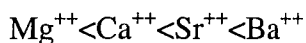
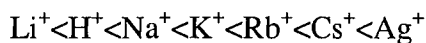


Figure I-4 : isotherme du Cuivre, échange Na/Cu (Subba Rao, 1957)

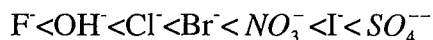
Cette préférence peut s'expliquer par le principe d'exclusion de Donnan qui sera présentée au paragraphe suivant. La force exercée par le potentiel de Donnan est proportionnelle à la charge de cet ion. Plus un ion est chargé et plus il est attiré et donc préféré par l'échangeur. La valeur de ce potentiel augmente lorsque la normalité de la solution diminue et que la capacité volumique de la résine augmente.

- Affinité, phénomènes de solvation et de gonflement : La pression de gonflement et la taille des ions solvatés affectent aussi l'équilibre d'échange d'ions. La résine préfère le contre-ion qui produit le plus faible gonflement (à valence égale), autrement dit, celui dont le volume hydraté est le plus faible.

On rencontre les séquences suivantes pour une résine cationique forte (type sulfonique) :



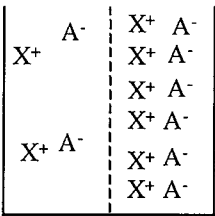
et pour une résine anionique forte



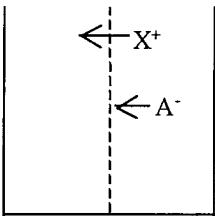
- Autres phénomènes : il existe d'autres phénomènes qui influent sur l'équilibre d'échanges comme la complexation, la formation de paire d'ions, etc...

3. *Potentiel de Donnan et phénomène d'exclusion (Tondeur, 1996)*

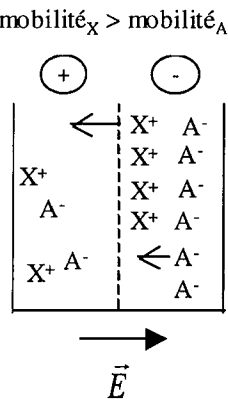
Effet d'un gradient de concentration



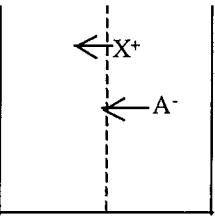
Lorsque l'on met en présence deux solutions de concentrations différentes séparées par une membrane perméable (par exemple), il se crée un gradient de concentration.



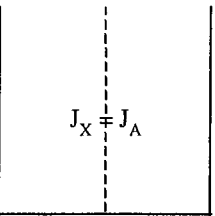
Sous l'influence de ce gradient, la loi de Fick nous dit que les ions vont diffuser de la solution la plus concentrée vers la solution la moins concentrée jusqu'à ce qu'elles soient égales.



Si la mobilité du cation X^+ est supérieure à celle de l'anion A^- , les X^+ se déplacent plus rapidement → l'électroneutralité est rompue, il y a création d'un champ électrique

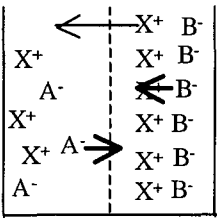


Ce champ électrique a pour effet de ralentir les X^+ et d'accélérer les A^- .

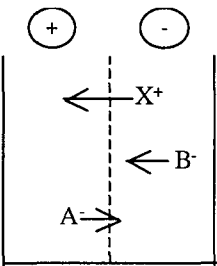


L'équilibre est atteint lorsque les deux flux de migration sont égaux.

Effet d'un gradient de concentration partiel

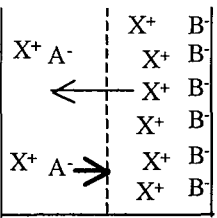


Nous avons le même schéma que précédemment mais cette fois-ci, les anions A^- et B^- sont différents dans les deux compartiments. Il y aura aussi cette fois-ci, la diffusion des ions A^- vers la droite qui aura pour effet d'accentuer le champ électrique créé.



Le champ électrique va ralentir la diffusion de A^- . Pour préserver l'électroneutralité, la migration des A^- va entraîner un ralentissement des X^+ vers la gauche.

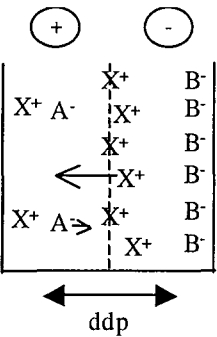
Exclusion de Donnan



Supposons maintenant que la partie concentrée (à droite) représente une résine échangeuse de cations et que la concentration en électrolyte XA dans la solution soit plus faible que la concentration en cations fixés X^+ . Les anions A^- ont tendance à entrer dans la résine sous l'effet du gradient de concentration.

Dès que l'un d'entre eux pénètre dans la résine, il y a rupture de l'électroneutralité de chaque phase et création d'une différence de potentiel électrique, appelé **potentiel de Donnan**. Pour annuler ce potentiel, il faudrait:

- soit qu'un cation X^+ de la résine migre vers la solution, or ceci est impossible puisqu'il est retenu au voisinage d'un site fixe B^-
- soit qu'un cation X^+ de la solution entre dans la résine. Ceci est possible mais contrarié par le gradient de concentration des X^+ (plus forte concentration dans la résine que dans la solution)



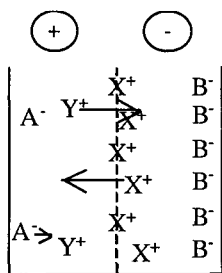
Un équilibre va s'établir avec une certaine concentration de XA à l'intérieur de la résine et un certain potentiel de Donnan tel que les flux induits par les gradients de X^+ et A^- s'équilibrent.

Par conséquent, la concentration de A^- à l'intérieur de la résine sera nécessairement inférieure à sa concentration en solution. Par ailleurs, la

concentration de X^+ libre dans la résine est égale à celle des A^- (à quelques charges près créant le potentiel de Donnan). On en conclut une propriété importante: la concentration de l'électrolyte XA dans la résine est inférieure à sa concentration en solution, c'est-à-dire que l'électrolyte est exclu de la résine. Ce phénomène est connu sous le nom **d'exclusion de Donnan**. Il s'agit en fait de l'exclusion du co-ion ; elle se fera d'autant plus que le potentiel est fort. Ce potentiel sera d'autant plus fort que la différence de concentration entre la résine et la solution est forte. D'autres paramètres interviennent aussi. Pour résumer, on peut dire que l'exclusion de Donnan est favorisée lorsque :

- la résine a une forte capacité.
- la résine est fortement dissociée (dans le cas des résines faibles, la ddp restera faible).
- la concentration de la solution est faible en électrolyte.
- la valence du co-ion est forte (A^- dans l'exemple).
- la valence du contre-ion est faible (X^+ dans l'exemple).

Cas de l'échange d'ions



X et Y sont deux contre-ions différents.

A^- est toujours exclu de l'échangeur mais l'échange $X \rightleftharpoons Y$ est favorisé par la ddp.

b- Cinétique

1. Description des phénomènes mis en jeu

La loi d'action de masse s'applique lorsque le système est à l'équilibre. Comme tout équilibre, il n'est en principe jamais atteint. La vitesse à laquelle le système se déplace vers l'état d'équilibre est régie par un ensemble de phénomènes cinétiques.

Le mécanisme de l'échange lui-même (en dehors de la sorption de solvant, du gonflement...) peut être décrit en deux étapes:

- Diffusion des contre-ions entre les deux phases
- "Réaction" d'échange chimique

Depuis 1947 et les travaux de Boyd (Boyd, 1947), il est admis que le phénomène cinétique prépondérant dans les résines classiques est l'étape de diffusion, la réaction d'échange des deux ions sur le site étant très rapide (NB : ce n'est pas le cas des résines complexantes).

On distingue deux types de limitation par la diffusion :

- la diffusion dans la particule elle-même, à l'intérieur du grain de solide : on parle de diffusion interne ou diffusion dans la particule.
- la diffusion dans un film de liquide stagnant entourant la bille, ou couche limite laminaire (ce film est parfois appelé film de Nernst) : on parle alors de diffusion externe ou diffusion dans le film.

Ces deux phénomènes sont schématisés sur la Figure I-5.

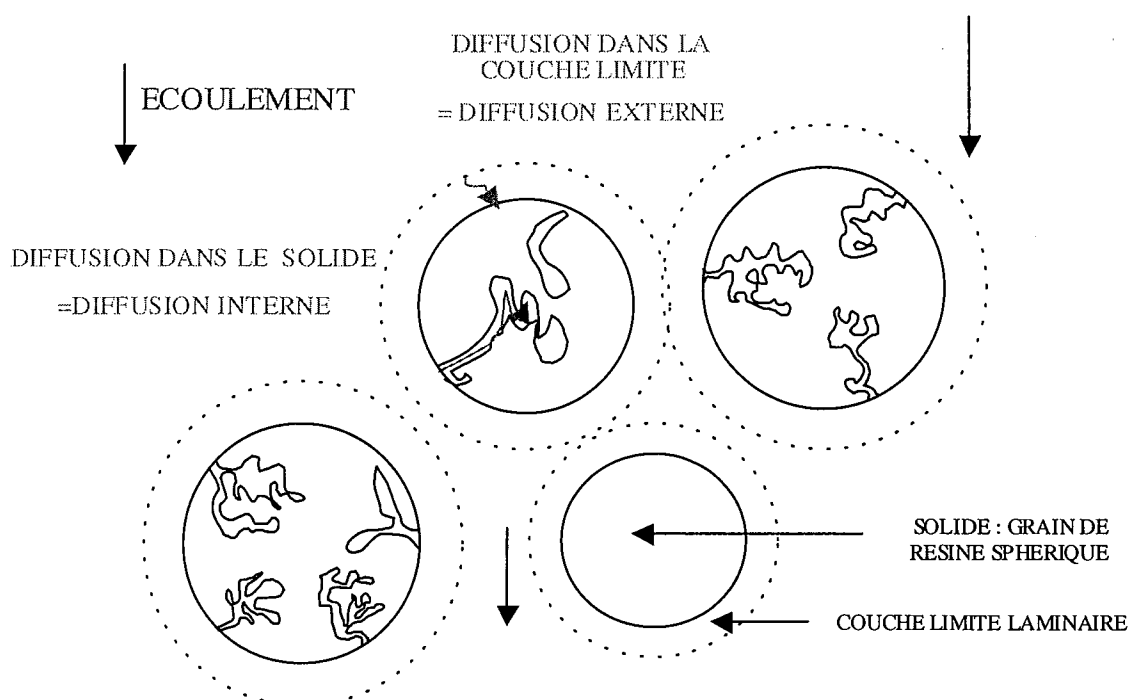


Figure I-5 : Diffusion interne et diffusion externe

Il est **très important** de souligner que ces deux phénomènes diffusionnels sont en **série**: un ion donné franchit les deux étapes successivement. Par conséquent, le phénomène **le plus lent** déterminera la **cinétique globale** des deux.

Le fait que l'échange soit stœchiométrique entraîne que les flux de diffusion des deux contre-ions échangés soient égaux, même si leur mobilité est différente. Cette équivalence de flux peut être expliquée de la manière suivante : l'ion le plus rapide va avoir tendance à diffuser plus rapidement, cependant cet excès de flux va avoir tendance à générer un champ électrique. Ce champ électrique aura tendance à ralentir l'ion le plus rapide jusqu'à l'égalité des deux flux

d'échange. Les flux des contre-ions sont ainsi couplés électriquement ; les forces électriques ont un rôle prépondérant dans la cinétique d'échange d'ions. On parlera d'interdiffusion des contre-ions.

2. Conséquence des limitations cinétiques

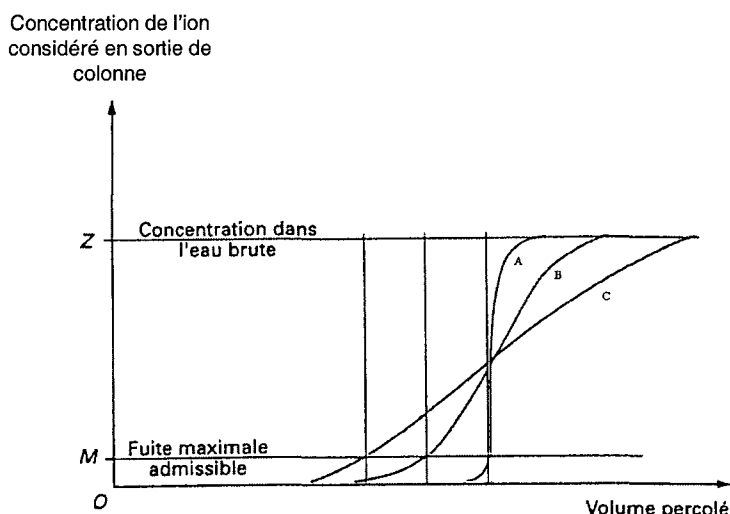


Figure I-6 : Conséquences des limitations cinétiques

Sur la Figure I-6, sont représentés trois types de courbes de percée (ou fronts de percée) : elles représentent la concentration en sortie de colonne de l'ion que l'on souhaite échanger en fonction du temps ou du volume percolé sur la colonne. En pratique, on arrête la percolation lorsque l'on atteint une valeur maximale de fuite en sortie de colonne : il s'agit en général d'un faible pourcentage de la concentration de la solution d'alimentation ou de la valeur seuil fixée par la norme de qualité requise.

Si la vitesse d'écoulement est assez lente, l'équilibre pourra s'établir au fur et à mesure que la solution atteint une couche de résine neuve. La concentration en sortie sera alors décrite par la courbe A. Le procédé est arrêté lorsque la valeur limite fixée est atteinte. A ce point de la courbe, la capacité totale de la colonne n'a été utilisée qu'en partie : on appelle "capacité utile" cette partie réellement utilisée de la capacité.

Cette courbe traduit en fait l'historique de ce qui s'est passé dans la colonne (la courbe symétrique par rapport à la verticale barycentrique, en changeant l'axe des volumes pour un axe de distance dans la colonne, représente le front d'échange progressant dans la colonne). Dans le cas de la courbe A, le front est à peine dispersé : tout se passe comme si, chaque couche de résine successive se trouvait presque entièrement saturée avant que l'ion considéré ne perce.

Si l'on augmente par exemple la vitesse de percolation, l'équilibre n'est plus atteint et l'on observe une courbe de type B. L'arrêt du fonctionnement de la colonne se produit avant celui de la courbe A. La capacité utile, dans ce cas sera inférieure.

Si l'on augmente par exemple encore la vitesse, on obtient un profil encore plus étalé du type de la courbe C. La capacité utile est encore plus faible.

Cet exemple montre qu'il est important de bien maîtriser les paramètres cinétiques afin de prévoir le comportement d'une colonne échangeuse d'ions (De Dardel, 1998).

Ces phénomènes sont en fait primordiaux pour le fonctionnement des échangeurs d'ions afin d'obtenir de l'eau très pure. Aussi, feront ils l'objet d'une étude plus spécifique dans le chapitre II.

c- Hydrodynamique

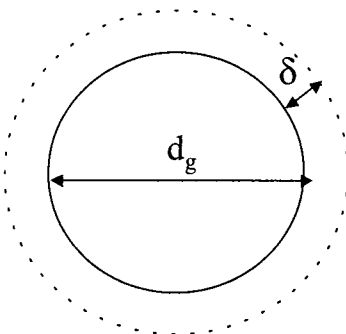
L'étude de l'hydrodynamique concerne les effets qui sont liés à l'écoulement de la phase mobile et à la nature du lit.

On peut citer parmi ces effets : l'épaisseur de la couche limite, le mode d'écoulement et les pertes de charge. Nous allons expliciter les deux premiers points.

1. L'épaisseur de la couche limite

La vitesse d'écoulement a une influence sur l'épaisseur du film δ . Cette grandeur n'est pas mesurable directement. On estime son ordre de grandeur à la dizaine de microns.

On peut évaluer cette épaisseur à l'aide de corrélations classiques du génie chimique et au nombre de Sherwood en particulier.



$$\delta = \frac{d_g}{Sh}$$

Le nombre de Sherwood est fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt. Toutes ces grandeurs sont des nombres adimensionnels classiques du génie chimique.

Tableau I- 3 : rappel sur les nombres adimensionnels

	Sherwood	Reynolds	Schmidt
	Sh	Re	Sc
Compare	le flux convectif au flux diffusif	les forces d'inertie aux forces de viscosité	la viscosité à la diffusion
Caractérise	le déplacement, le mouvement du liquide	l'écoulement (laminaire, turbulent)	la facilité de diffusion d'une espèce dans un fluide, grandeur « propre » de ce fluide
Définition	$Sh=f(Re,Sc)$ ou $Sh = \frac{k_f d_g}{D} = \frac{d_g}{\delta}$	$Re = \frac{\rho u d_g}{\mu}$	$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho D}$ Propriété du fluide

avec

k_f	coefficient de transfert de matière (relatif à une interface)	[m/s]
D	coefficient de diffusion (relatif à un milieu, une matrice)	[m²/s]
d_g	diamètre de la particule	[m]
δ	épaisseur de la couche limite	[m]
ε	porosité	
ν	viscosité cinématique	[m²/s]
μ	viscosité dynamique	[Pa.s]
ρ	masse volumique	[kg/m³]
u	vitesse interstitielle	[m/s]

Dans la littérature, il existe de très nombreuses corrélations qui dépendent généralement des conditions dans lesquelles elles ont été obtenues. Pour pouvoir choisir parmi toutes ces corrélations, nous avons dans un premier temps calculé le nombre de Reynolds et de Schmidt pour des conditions opératoires données (qui sont représentatives de celles que nous avons utilisées par la suite). Ensuite, nous avons choisi parmi les corrélations, celles concernant le transfert de matière dans des lits fixes garnis de billes sphériques. Pour chacune, de ces corrélations, nous estimons une valeur de δ .

Exemple : cas d'un lit fixe, de 0,66 cm de diamètre avec des particules sphériques de 0,07 cm. Le fluide considéré est de l'eau, la vitesse interstitielle est de $u = 0,609$ cm/s. La porosité est estimée à 0,4. Le Tableau I- 4 montre le calcul de ces grandeurs pour quelques corrélations.

Tableau I- 4 : Calcul de l'épaisseur du film et corrélations de transfert de matière (élaboré à partir de 4 publications de synthèse :), ¹Wesseling (2000), ²Helfferich (1962), ³Ko (2001), ⁴Seguin (1996)

u [m/s]	d_g [m]	ρ_{eau} [kg/m ³]	μ_{eau} [Pa.s]	ordre de grandeur de D [m ² /s]
$6,09.10^{-3}$	$7,0.10^{-4}$	1000	10^{-3}	10^{-9}
Re		Sc		
4,3		1000		
Corrélation de	Sh		calcul Sh	δ [μm]
Helfferich (1962) ¹	$Sh = 2 + 0,37 Re^{0,6} Sc^{1/3}$ pour Re<20		10,9	64
Wesselingh et Krishna. (2000) ²	$Sh = \frac{0,34}{\epsilon} Re^{2/3} Sc^{1/3}$		22,5	31
Kataoka et coll. (1972) ³	$Sh = 1.85 \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon^2} \right)^{1/3} Re^{1/3} Sc^{1/3},$ Re(1-ε) < 10		46,7	15
Coeuret (1976) ⁴	$Sh = 5.4 Re^{1/3} Sc^{1/4}$ 0.04 < Re < 30		49,4	14
Kasaoka et Nitta (1969) ⁴	$Sh = 0.7 Re^{0.39} Sc^{0.50}$ 1 < Re < 100		39,1	18
Dwivedi et Upadhyay (1977) ⁴	$Sh = \frac{1.11}{\epsilon} Re^{0.28} Sc^{1/3}$ Re< 10		41,7	17
Gaunand et Coeuret (1978) ⁴	$Sh = 3.28 Re^{0.326} Sc^{1/3}$ 0,2 < Re < 7		52,8	13

L'ordre de grandeur du film dans les conditions de travail varie de 10 à 60 μm. Certains auteurs dans la littérature calculent un nombre de Sherwood moyen à partir de plusieurs corrélations et utilisent cette valeur dans leur calcul. Dans un premier temps, nous nous contenterons de l'ordre de grandeur calculé.

2. *Le mode d'écoulement*

L'écoulement dans la colonne, ainsi que dans le système extra-colonne, peut être modélisé par l'association de réacteurs dits « idéaux ». Les modèles les plus utilisés pour représenter les colonnes chromatographiques sont le modèle piston diffusionnel et le modèle des mélangeurs en cascade. Cette caractérisation peut être réalisée à l'aide d'expériences de traçage. Des mesures de distribution de temps de séjour et leur exploitation seront représentées dans le chapitre III.

Conclusion

Après avoir exposé les différentes contraintes concernant la qualité du « produit » fabriqué, l'eau ultrapure, nous avons pu comprendre la logique de l'enchaînement des opérations unitaires qui permettent de l'obtenir. Ces opérations comportent une étape de finition qui inclut la plupart du temps de l'échange d'ions. Nous avons ainsi été conduits à présenter les caractéristiques de cette opération unitaire. Selon une approche classique du génie chimique, les processus mis en jeu dans ces opérations s'articulent autour de 3 axes : la thermodynamique, l'hydrodynamique et la cinétique. Le dernier semble jouer un rôle primordial quant aux performances des procédés d'obtention d'eau ultrapure. Ainsi, c'est l'étude des limitations cinétiques lors du traitement d'eau de haute pureté qui va faire l'objet du chapitre II.

Notations utilisées dans le chapitre I

	Symbole	Unités	Unités SI
A, B	Contre ions		
C_0	Normalité de la solution d'entrée	éq/L	éq/m ³
C_i	Concentration de l'espèce i dans la solution	éq/L	éq/m ³
d_g	Diamètre d'un grain de résine	cm	m
D	Coefficient de diffusion	cm ² /s	m ² /s
F	Nombre de Faraday		C/éq
h	Hauteur du lit de résine	cm	m
k_f	Coefficient de transfert de matière	cm/s	m/s
K	Coefficient de sélectivité	-	-
K_{th}	Constante d'équilibre thermodynamique	-	-
K_x	Coefficient de sélectivité par rapport aux fractions	-	-
N'	Capacité du lit de résine		éq
N_{lit}	Capacité du lit de résine par volume de lit	éq/L de lit	éq/m ³ de lit
N	Capacité du lit de résine par volume de résine ou de solide	éq/L	éq/m ³
Q_i	concentration des ions fixés dans la résine	éq/L	éq/m ³
R	Résistivité	Ω .cm	Ω .m
-R	Symbole de la résine		
Re	Nombre de Reynolds	-	-
Sc	Nombre de Schmidt	-	-
Sh	Nombre de Sherwood	-	-
u	vitesse interstitielle	cm/s	m/s
u_i	Mobilité de l'ion i	cm ² /s.V	m ² /s.V
V_b	Volume du lit de résine (=h* Ω)	mL	m ³
V_p	Volume poreux du lit de résine	mL	m ³
V_r	Volume de résine		
x_i	Fraction ionique de i en solution		
X, Y	Co-ions		
y_i	Fraction ionique de i sur le solide		
z_i	Valence de l'ion i		éq/mol

	Indice		
b	Lit (pour bed)		
i	Un ion donné		
R ou r	résine		
S	solide		
	Symboles grecs		
α_A^B	Facteur de séparation		
Ω	Section de la colonne	cm ²	m ²
χ	Conductivité	Siemens.cm ⁻¹	S.m ⁻¹
δ	Epaisseur du film	μ m	m
ϵ	Porosité du lit (porosité externe)	-	-
ϵ_{tot}	Porosité totale	-	-
ϵ_{int}	Porosité interne	-	-
ν	Viscosité cinématique		m ² /s
μ	Viscosité dynamique		Pa.S
ρ	Masse volumique		kg/m ³

Bibliographie

- Bates (1996).** Bates J.C. *Ion exchange resins in nuclear power stations*. In : Greig J.A. Ion exchange developments and applications, Proceedings of IEX '96, 1996, U.K. : The Royal Society of Chemistry, 1996, pp. 18-26.
- Borg (1999).** Borg P., Chanel S., Muhr L., Grévillet G. *Some guidelines for the design of ion-exchange processes aiming at producing high-purity water*. Ultrapure Water, 1999, Vol. 16, 9, pp. 49-54.
- Boyd (1947).** Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. *The exchange adsorption of ions from Aqueous solutions by organic zeolithes. II. Kinetics*. J. Am. Chem. Soc., 1947, Vol. 69 , pp. 2836 - 2848.
- Collentro (1993).** Collentro W.V. *An overview of USP purified water -Part III*. Ultrapure Water, 1993, Vol. 10, 3, pp. 27-34.
- Dardel (1998).** Dardel (de) F. *Echanges d'ions : principes de bases*. Techniques de l'ingénieur, 1998, Vol. J2, J2 783, 17p.
- Dardel (1998).** Dardel (de) F. *Echanges d'ions : technologies d'applications*. Techniques de l'ingénieur, 1998, Vol. J2, J2 784, 19p.
- Dardel (1999).** Dardel (de) F. *Some principles of ion-exchange plant design*. Ultrapure Water, 1999, Vol. 16, 8, pp. 26-34.
- DeSilva (1994).** DeSilva F. *The ion exchange deal : Trading off ionic contaminants ultrapure process water*. Chemical engineering, 1994, Vol. 101, 7, pp. 86-88.
- DeSilva (1996).** DeSilva F. *Tips for process water*. Chemical engineering, 1996, pp. 72-82.
- Egozy (1992).** Egozy Y., O'Neill G., Siu K.K. *Challenge in the manufacture of ultra-pure water*. In : Slater M.J. Ion exchange advances. Proc. Of IEX' 92, 1992, U.K. : Elsevier, 1992 pp. 89-96.
- Gagnon (1994).** Gagnon S.R., Rodriguez J. *Applying quality assurance concepts to ensure the performance of pharmaceutical high-purity water treatment systems*. Microcontamination, 1994, janv. 94.
- Hango (2000).** Hango R.A., Warren J., Allton J., Stransbery E. *High-purity water used for moon and mars specimen curation*. Ultrapure Water, 2000, Vol. 17, 8, pp. 75-78.
- Helfferich (1962).** Helfferich F. *Ion exchange*. New York, USA : Dover Publication, 1995 (réédition de 1962), 624 p.

- Henley (1999).** Henley M. *Deionization Business shows continued growth as IX, RO and EDI battle for market share*. Ultrapure Water, 1999, Vol. 16, 8, pp. 12-16.
- Keary (1996).** Keary J., Mortimer A.D. *Ultrapure water for the manufacture of semiconductor devices*. In : Greig J.A. Ion exchange developments and applications, Proceedings of IEX '96, 1996, U.K. : The Royal Society of Chemistry, 1996, pp. 35-42.
- Ko (2001).** Ko D.C.K., Porter J.F. and McKay G. *Determination of solid-phase loading for the removal of metal ion from effluents using fixed-bed adsorbers*. Environ. Sci. Technol., 2001, Vol. 35, pp. 2797-2803.
- Laronge (2002).** Laronge T.M., Lisin M.A. *Water conservation and material issues in microelectronics production*. Ultrapure Water, 2002, Vol. 19, 1, pp. 32-39.
- Meltzer (1993).** Meltzer T.H. *High-Purity Water Preparation for the semiconductor, pharmaceutical and power industry*. Littleton, USA :Tall Oaks Publishing, inc, 1993, 833 p.
- Millipore (2001).** Millipore Documentation Millipore :L'eau pure au laboratoire. In : Séminaires techniques 2001, 2001, Paris.
- Mottershead (1984).** Mottershead T. *Production and use of high purity water in the microelectronics industry*. In : Naden D., Streat M. Ion exchange technology, Horwood, 1984, pp. 25-36.
- Mouchet (2000).** Mouchet P. *Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes*. Techniques de l'ingénieur, 2000, Vol. G1, G1171, 19p.
- Mouchet (2000).** Mouchet P. *Traitement des eaux avant utilisation. Filières et applications*. Techniques de l'ingénieur, 2000, Vol. G1, G1172, 19p.
- Nagel (1999).** Nagel R., Will T. *Membrane processes for water treatment in the semiconductor industry*. Ultrapure Water, 1999, Vol. 16, 8, pp. 35-40.
- Nicoud (1987).** Nicoud Roger-Marc. *Influence respective des facteurs thermodynamiques, hydrodynamiques et diffusionnels sur le fonctionnement des échangeurs d'ions. Application à un procédé d'échange ionique : le Nymphéa*. Thèse INPL. Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1987, 345 p.
- Paterson (1970).** Paterson R. *An introduction to ion exchange*. London NW4 : Heyden & Son Ltd., 1970.
- Sadler (1992).** Sadler M.A., Bolton R., Bullas E.K. *PPQ water - the next challenge*. In : IWC-92-3, 1992, 1992, pp. 16-25.
- Sadler (1993).** Sadler M.A. *Developments in the production and control of ultrapure water*. In : Ion exchanges processes : advances and applications [proceedings of the Internationale

Conference on Ion-Exchange (Ion-Ex' 93) held at the North East Wales Institute, Wrexham, UK, 4-7th april 1993] / Ed. by A. Dyer, M. J. Hudson, P. A. Williams, Ion-Ex Conference (1993 ; Wrexham, gb), Cambridge : Royal Society of Chemistry, 1993, pp. 15-28.

Seguin (1996). Seguin D., Montillet A., Brunjail D., Comiti J. *Liquid-solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers : experiments and model.* The Chemical Engineering Journal, 1996, Vol. 63, pp. 1-9.

Strauss (1980). Strauss S.D., Kunin R. *Ion exchange : Key to ultrapure water for high pressure fossil and nuclear steam generation.* Power, 1980, Vol. 124, 9, pp. s1-s16.

Subba Rao (1957). Subba Rao H.C., David M.M. *Equilibrium in the system $\text{Cu}^{++}\text{-Na}^{+}$ -Dowex50.* A.I.Ch.E. Journal, 1957, Vol. 3, 2, pp. 187-190.

Tondeur (1996). Tondeur D. *Transfert de matière entre une solution et une résine échangeuse d'ions.* Stage de perfectionnement CPIC .Nancy : CPIC, 1996, 44 p.

Trémillon (1965). Trémillon B. *Les séparations par les résines échangeuses d'ions.* Paris : Gauthier-Villars, 1965, 400 p. (Monographie de chimie minérale).

Wang (1991). Wang F., Lu G., Feng X. *Ion-exchange for condensate purification.* In : Abe M., Kataoka T., Suzuki T. Proceedings of the international conference on ion exchange ICIE'91. New developments in ion exchange, 1991, Tokyo, Japan. Tokyo : Kodansha, Elsevier, 1991 pp. 323-328.

Wesselingh (2000). Wesslingh J.A. et Krishna R. *Mass transfer in multicomponent mixtures.* Delft, NL : Delft University Press, 2000, 329 p.

Whitehead (1997). Whitehead P. *Ultra-pure water for ion chromatography.* Journal of chromatography A, 1997, Vol. 770, pp. 115-118.

Wrigley (1992). Wrigley S., Medete A. *The properties and advantages of uniform particle size ion exchange resins.* In : Slater M.J. Ion exchange advances. Proc. Of IEX' 92, 1992, U.K. : Elsevier, 1992, pp. 65-72.

CHAPITRE II
ETUDE DES LIMITATIONS
CINETIQUES LORS DU TRAITEMENT
D'EAU DE HAUTE PURETE PAR
ECHANGE D'IONS

Sommaire du chapitre II

Introduction.....	56
A. PARAMETRES DONT DEPENDENT LES VITESSES DE DIFFUSION DANS LE FILM OU DANS LA PARTICULE	56
1. <i>Diffusion interne</i>	56
2. <i>Diffusion externe</i>	57
3. <i>Conclusion</i>	58
B. DETERMINATION DE L'ETAPE LIMITANTE	58
1. <i>Approche expérimentale : le test d'interruption</i>	58
2. <i>Approche théorique : critère de Helfferich</i>	60
3. <i>Applications au cas du traitement d'eau de haute pureté</i>	61
C. MODELES DE CINETIQUE EXTERNE	61
1. <i>Evolution de la théorie de 1850 à nos jours</i>	62
2. <i>Rappels sur les modèles</i>	63
a- Qu'est ce qu'un modèle?.....	63
b- La loi de Fick	66
c- Le modèle de Nernst-Planck (NP)	66
d- Le modèle de Maxwell-Stefan (MS).....	67
e- D'autres approches:	68
3. <i>Quels modèles choisir?</i>	71
D. METHODE EXPERIMENTALE D'ETUDE DE LA CINETIQUE : LES MICRO-COLONNES	72
Conclusion	75
Notations utilisées dans le chapitre II	76
Bibliographie.....	78

Introduction

Nous avons vu au chapitre I, l'importance des phénomènes cinétiques : ils jouent un rôle essentiel sur l'efficacité de la purification. Nous avons vu par ailleurs que la cinétique d'échange d'ions était généralement un processus diffusionnel soit dans la particule (cinétique interne), soit dans la solution au voisinage de la particule, ce qui est représenté par le modèle du film limite diffusionnel (cinétique externe). L'un ou l'autre (voire les deux), peut contrôler le processus d'échange. Comme il s'agit de deux processus en série c'est le mécanisme le plus lent qui contrôle la cinétique globale: on parle de mécanisme déterminant ou d'étape limitante (ou en anglais, de "rate-controlling step").

Afin d'acquérir une meilleure maîtrise du procédé, il convient de bien identifier les paramètres opératoires qui seront influents. Ainsi, Helfferich (Helfferich, 1962) rappelle que dans tout problème de cinétique, il convient de se poser les bonnes questions, les quatre plus intéressantes étant :

Quel est le mécanisme de ce processus?

Quelle est l'étape déterminante?

Quelles sont les lois régissant les vitesses?

Comment ces vitesses peuvent elles être prévues théoriquement?

Afin de tenter de répondre à ces questions, nous présenterons dans un premier temps les paramètres qui influencent la diffusion interne ainsi que ceux qui influencent la diffusion externe. Nous exposerons ensuite des méthodes qui permettent de déterminer l'étape limitante. Quelques approches théoriques et expérimentales visant à déterminer les lois de vitesse seront enfin présentées.

A. Paramètres dont dépendent les vitesses de diffusion dans le film ou dans la particule

1. Diffusion interne

Lorsque que l'échange est limité par la diffusion dans l'échangeur, on fait l'hypothèse que le gradient de concentration qui engendre la diffusion se trouve au sein de la bille de résine. On peut le schématiser comme sur la **Figure II-1**.

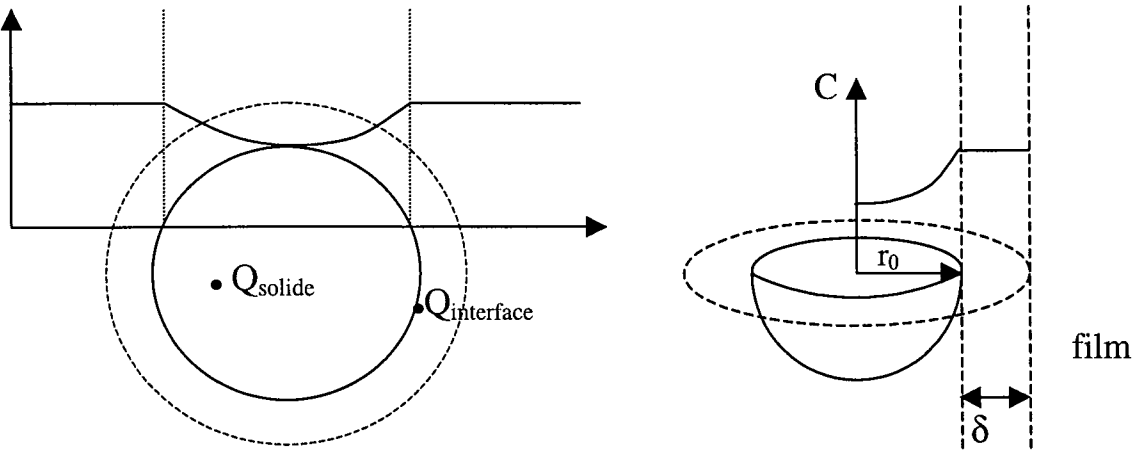


Figure II-1 : Représentations de la diffusion interne

La diffusion dans le film entourant la particule est très rapide par rapport à celle dans la particule : on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de gradient dans le film, ni dans le liquide. Le flux d'échange est sensiblement proportionnel à la concentration des charges fixées, au coefficient d'interdiffusion des contre-ions et est inversement proportionnel au rayon des billes de résine (Helfferich, 1962).

2. Diffusion externe

Le gradient de concentration est dans le film liquide stagnant entourant les grains de résine : la diffusion dans la particule est dans ce cas plus rapide que le passage dans le film. Le gradient de concentration dans la particule est négligé. Le profil de concentration peut être schématisé par la Figure II-2.

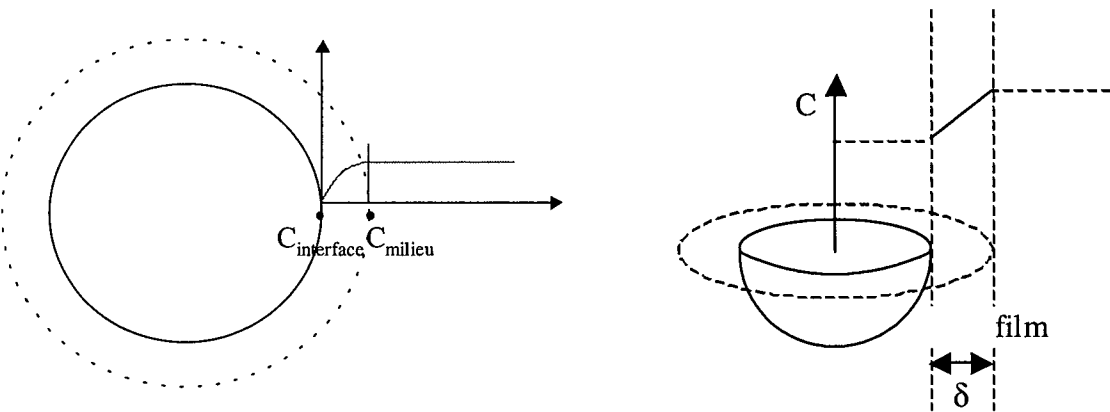


Figure II-2 : Représentation de la diffusion externe

Le flux d'échange est proportionnel à la concentration des contre-ions dans la solution, au coefficient d'interdiffusion dans le film et inversement proportionnel à l'épaisseur du film (Helfferich, 1962).

3. Conclusion

Les facteurs qui favorisent la vitesse d'interdiffusion dans les billes et qui réduisent la vitesse dans le film favorisent ainsi le contrôle par diffusion externe.

Le contrôle par diffusion dans le film sera favorisé lorsque l'on a :

- une grande concentration de groupes ioniques fixés
- un faible degré de réticulation
- des petites tailles de particules
- des solutions de faibles concentrations, ce qui est le cas lors du traitement d'eau de très haute pureté.

B. Détermination de l'étape limitante

Deux approches sont présentées ici : une approche expérimentale et une approche théorique conduisant à l'expression d'un critère: le critère de Helfferich.

1. Approche expérimentale : le test d'interruption

Nous avons vu précédemment que le contrôle par diffusion interne étant causé par une vitesse de diffusion plus lente dans l'échangeur, il existe alors un gradient de concentration **dans** la particule. A l'inverse, le contrôle par diffusion externe étant causé par une étape de diffusion plus lente dans le film, il existe un gradient de concentration dans le film.

Le "test d'interruption" consiste à interrompre une expérience de suivi cinétique pendant un temps donné et à observer ce qui se passe. Ces expériences sont souvent menées en batch ou en colonne.

En batch, l'expérience consiste à mettre en contact une solution et une quantité de résine ; on suit l'évolution de la concentration d'une des espèces échangeables au cours du temps. A un instant donné, on sépare les billes de résine de la solution où elles sont immergées, y compris du liquide adhérant aux billes. Après un certain temps, on réintroduit les billes dans la solution et l'expérience est poursuivie.

En fonctionnement en colonne, une solution est percolée sur un lit de billes et comme en batch, une des concentrations est suivie au cours du temps. A un instant donné, on arrête la percolation puis on rince avec de l'eau pour ne pas laisser de solution entre les grains. Après un moment d'arrêt, la solution est de nouveau percolée sur le lit et on observe comment évolue la concentration considérée.

Si le mécanisme déterminant est la diffusion interne, la cinétique est augmentée immédiatement après la reprise du processus. En effet, pendant l'interruption, le processus diffusionnel s'est poursuivi à l'intérieur de la particule conduisant à un aplatissement du gradient de concentration: la surface de la particule est ainsi "plus libre" à l'accès pour les espèces venant de la solution. Lors de la reprise, la vitesse de transfert est améliorée: il y a une discontinuité de la courbe de la concentration mesurée.

Si le mécanisme déterminant est la diffusion externe, l'interruption n'a pas d'effet significatif sur les gradients internes. Lors de la reprise de l'expérience, le gradient dans le film se rétablit à sa valeur antérieure très rapidement et ainsi le système a été très peu affecté par l'interruption: la courbe de la concentration suivie ne semble pas affectée.

Pour illustrer ceci, la Figure II-3 montre l'évolution de la concentration au cours du temps d'une espèce sortant de la résine, en batch, et l'effet de l'interruption de l'expérience sur la cinétique.

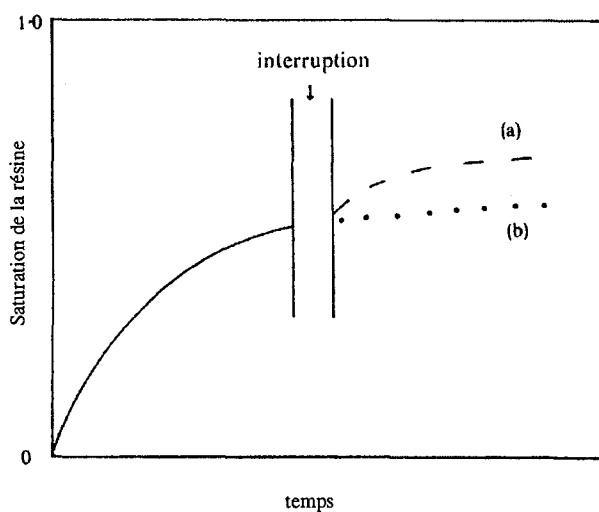


Figure II-3 : effet du test d'interruption sur la cinétique d'échange d'ions (Paterson, 1970)

La courbe (a) montre l'amélioration de la vitesse d'échange en cas de limitation par la diffusion dans la particule. La courbe (b) présente le cas de limitation par diffusion dans le film.

Il est à noter qu'en cas de limitation mixte, c'est à dire à la fois par diffusion interne et externe (c'est à dire vitesse de diffusion sensiblement équivalente dans le film et dans le solide), la courbe de cinétique sera affectée de la même façon que pour la diffusion interne.

Notons aussi que cette approche n'est pas limitée à l'échange d'ions mais est applicable aussi à l'adsorption liquide-solide en général (et aussi en principe à l'adsorption gaz-solide, mais cela est plus difficile à mettre en œuvre).

2. Approche théorique : critère de Helfferich

Helfferich (Helfferich, 1962) a établi un critère pour prévoir l'étape déterminante. Ce critère de Helfferich H est défini comme le rapport de deux temps caractéristiques d'échange, pour la cinétique externe et pour la cinétique interne.

$$H = \frac{t_{1/2\text{externe}}}{t_{1/2\text{interne}}} \quad (\text{II-1.})$$

Ces temps (temps de demi-échange, c'est-à-dire pour lesquels la moitié de la capacité échangée finale est réalisée) sont calculés à partir de modèles pour la diffusion interne et externe, pour une mise en contact en batch, avec un volume infini de solution. Bien que basés sur plusieurs hypothèses simplificatrices permettant la résolution analytique, ces modèles font toutefois apparaître l'influence des principaux paramètres. On obtient ainsi l'expression de H :

$$H = \frac{N \bar{D} \delta}{C_0 D r_0} (5 + 2\alpha_B^A) \quad (\text{II-2.})$$

Lorsque $H \gg 1$, la diffusion externe est limitante.

Lorsque $H \ll 1$, la diffusion interne est limitante.

Avec

N	Concentration des groupes ioniques fixés	éq/L de résine
C_0	Concentration de la solution	éq/L
$\bar{D}$	Coefficient d'interdiffusion dans l'échangeur	m ² /s
D	Coefficient d'interdiffusion dans le film	m ² /s
δ	Epaisseur du film	m
r_0	Rayon de la bille	m
α_B^A	Facteur de séparation	

Dans les cas intermédiaires, H est proche de 1.

3. Applications au cas du traitement d'eau de haute pureté

Dans les articles pionniers traitant de la cinétique d'échange d'ions (Boyd, 1947; Schlogl, 1957;...), les auteurs considéraient que la limitation était la diffusion externe lorsqu'ils travaillaient à faibles concentrations, chacun donnant sa propre valeur limite, correspondant aux expériences qu'il avait réalisées. Le cadre de travail que nous nous sommes donné, à savoir l'un des traitements finals par échange d'ions de l'eau à "ultrapurifier", concerne donc des solutions de très faibles concentrations. Cependant, la concentration n'est pas le seul paramètre à considérer comme nous l'avons rappelé précédemment.

Nous pouvons déterminer des ordres de grandeurs du coefficient de Helfferich pour le problème qui nous concerne.

Si nous considérons par exemple, une résine telle que :

$$\begin{aligned}
 N &= 3 \text{ éq/L} && \text{de résine} \\
 \frac{D}{\delta} &= 10 \\
 \delta &= 20 \cdot 10^{-6} \text{ m} \\
 r_0 &= 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \\
 C &= 10^{-3} && \text{ou } 10^{-4} \text{ éq/L} \\
 &\text{et dans ce cas} \\
 \alpha_B^A &= 97 && \text{ou } = 306
 \end{aligned}$$

(Cas d'un échange $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+$).

Les coefficients H obtenus sont les suivants :

$$H_{(C_0=10^{-3} \text{ éq/L})} = 3411 \quad ; \quad H_{(C_0=10^{-4} \text{ éq/L})} = 105771$$

Nous pouvons donc en conclure que dans les conditions opératoires du traitement de l'eau de haute pureté, l'étape limitante sera le plus souvent liée à la cinétique de diffusion externe. C'est la raison pour laquelle nous allons, dans la suite, plus spécifiquement exposer les modèles qui concernent la cinétique externe.

C. Modèles de cinétique externe

Pour essayer de comprendre quels modèles régissent la diffusion externe, nous allons d'abord rappeler brièvement l'évolution des théories de la cinétique externe (Helfferich, 1982), puis ensuite présenter rapidement les modèles dont il sera question dans ce bref "historique". Au fur et à mesure, les modèles se sont complexifiés et généralisés, les modèles précédents devenant des cas particuliers de ces nouvelles théories.

1. Evolution de la théorie de 1850 à nos jours

Les premiers travaux concernant l'échange d'ions sont attribués à Thompson et Way en 1850. Ils travaillaient avec des sols et avaient remarqué un échange de "bases". Comme son nom l'indique, le mécanisme supposé impliquait des composés chimiques plutôt que des ions, ceux-ci n'étant d'ailleurs pas encore connus à l'époque. Cependant, le phénomène n'était pas vraiment expliqué et était attribué à des "forces" plus physiques que chimiques, mal connues des chimistes de l'époque. Au début du XX^{ème} siècle, l'échange d'ions est devenu un outil courant du laboratoire et de l'industrie. Les études menées sur les échangeurs restaient pratiques : on s'intéressait plus aux effets et aux performances des échangeurs qu'aux mécanismes et à la cinétique d'échange d'ions. La cinétique était alors supposée suivre les lois des réactions chimiques.

Le véritable avènement de l'échange d'ions fut donné par le projet "Manhattan" sur le développement de la bombe atomique durant la seconde guerre mondiale. Ce fut le premier travail systématique expérimental et théorique sur les mécanismes et la cinétique de l'échange d'ions. De ce projet sortit la première publication (Boyd, 1947) établissant le fait que la cinétique d'échange d'ions était gouvernée par les phénomènes de diffusion plutôt que par réaction chimique. De plus, dans cet article, les auteurs distinguaient deux types de limitations par diffusion : limitation par la diffusion dans le liquide entourant la particule et la limitation par la diffusion dans la particule. Ils présentaient aussi une limitation possible par réaction chimique sans pour autant en connaître d'exemple concret. Les auteurs donnaient aussi des lois cinétiques basées sur la dérivation des solutions de la loi de Fick.

L'étape suivante fut franchie dans les années 50, lorsque l'on réalisa que les ions en tant que porteurs de charges électriques étaient soumis à un champ électrique qui génèrait leur propre diffusion. En d'autres termes, la cinétique obéit plus aux lois de Nernst-Planck qu'aux simples lois de Fick. Ceci était une "redécouverte" des équations de Nernst-Planck qui avaient été proposées en 1913 pour la diffusion ionique dans les verres et étaient utilisées comme outil classique dans la science des membranes depuis 1935.

Aujourd'hui les équations de Nernst-Planck restent la théorie dominante, le standard contre lequel les nouvelles théories sont confrontées. Cependant, si ce modèle a fait ses preuves dans de nombreux cas, comme par exemple, l'explication des vitesses d'échanges différentes selon les sens de l'échange dans le cas de contre-ions de mobilités différentes ou la prédiction

correcte des effets des réactions (par exemple neutralisation) sur les vitesses d'échanges, il ne répond pas à tous les phénomènes qui peuvent se produire au cours de l'échange d'ions.

La plupart des chercheurs sont d'accord pour dire que ce modèle est une bonne approximation utile dans de nombreux cas mais pas suffisante pour tout expliquer.

D'autres modèles sont alors apparus tels que le modèle de Maxwell-Stefan qui considère en plus les effets des interactions de frictions entre les espèces.

2. Rappels sur les modèles

a- Qu'est ce qu'un modèle?

Par modèle (cinétique), on entend la mise en équation des phénomènes régissant la cinétique. On cherche en fait à prévoir notamment les courbes de percée des ions présents dans le système ou l'évolution de la concentration ionique dans l'une des deux phases.

La présentation des modèles varie d'un auteur à l'autre. Certains auteurs tentent de trouver des relations entre Q_i ou C_i et le temps. Parmi les grandeurs souvent rencontrées dans la littérature, on rencontre aussi $U(t)$ (parfois noté F) qui correspond au taux de conversion à l'instant t , c'est à dire la fraction de la capacité de la résine échangée.

Tous les modèles présentés reposent sur les hypothèses suivantes :

- le système est isotherme,
- les billes de résine sont des particules sphériques de mêmes diamètres
- la solution pour $r > r_0 + \delta$ est homogène,
- les gonflements de la résine sont négligés,
- les solutions sont diluées et leurs coefficients d'activité sont considérés comme égaux à 1.
- Les co-ions sont exclus de l'échangeur (exclusion de Donnan),
- la limitation externe est due à la diffusion dans un film liquide stagnant entourant la particule d'épaisseur δ , aussi appelé film de Nernst,
- l'équilibre est instantané à l'interface, les concentrations d'interface sont celles de l'équilibre,

La représentation du film est montrée sur la Figure II-4.

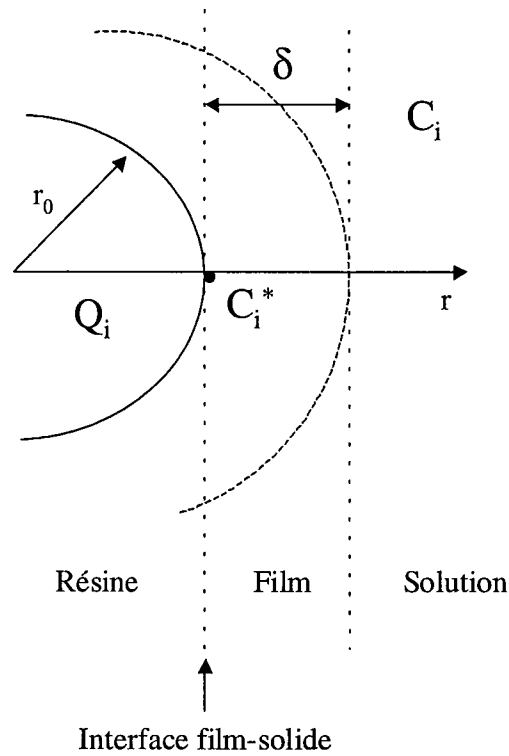
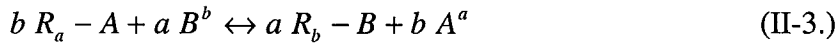


Figure II-4 : représentation du film de Nersnt

Le paramètre C_i^* représente la concentration "côté" solution à l'interface bille-film.

L'échange considéré est du type :



L'ion A est l'ion présent sur la résine et l'ion B est l'ion entrant. On se limite dans cette présentation à un échange binaire.

Une autre des hypothèses repose sur les conditions de travail utilisées concernant le volume des phases :

- condition de volume fini : généralement en fonctionnement en batch
- condition de volume infini : fonctionnement en colonne ou en batch avec un large excès de volume de solution par rapport au volume de résine.

Résolution des équations :

On rencontre dans la littérature deux types de solutions suivant la méthode de résolution des équations qui sont :

- soit résolues analytiquement, avec un traitement mathématique adéquate. Ceci implique que les équations ne soient pas trop compliquées.

- soit par des méthodes numériques. La puissance des ordinateurs actuels permet de résoudre n'importe quel système d'équations (ou presque). Cependant l'application de tels résultats n'est pas toujours aisée à mettre en œuvre dans des conditions différentes de celles données par les auteurs.

Les trois modèles les plus utilisés à savoir : la loi de Fick, les équations de Nernst-Planck et les équations de Maxwell-Stefan, reposent sur des hypothèses de **départ** similaires.

Pour chacun de ces modèles, on considère un lit de billes de capacité q_i :

$$\begin{array}{ccc} q_i & = & V_g \quad Q_i \\ \text{éq} & & \text{m}^3 \quad \text{éq/m}^3 \end{array} \quad (\text{II-4.})$$

Si on note J_i le **flux** de diffusion **ionique** (en éq/s.m^2), un bilan de matière de l'espèce i au temps t dans une bille nous permet de quantifier la quantité d'ions entrant dans la résine :

$$q_i(t) = \int_0^t J_i S_g dt \quad (\text{II-5.})$$

Si on considère maintenant le taux de saturation $U(t)$ défini précédemment :

$$U(t) = \frac{q_i(t)}{N'} = \frac{\int_0^t J_i S_g dt}{V_g N} \quad (\text{II-6.})$$

Pour une bille de résine sphérique de rayon r_0 :

$$U(t) = \frac{3}{r_0 N} \int_0^t J_i dt \quad (\text{II-7.})$$

Quelques **conditions** se retrouvent dans tous les modèles d'échanges d'ions :

- La condition d'électroneutralité : la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives.
- Le flux des charges des ions A entrants est égal au flux des charges des ions B sortants en valeur absolue (courant électrique nul), ce qui peut s'écrire, si l'on considère que le co-ion X est exclu de l'échangeur et a donc un flux nul :

$$J_A + J_B = J_X = 0 \quad (\text{II-8.})$$

Les modèles diffèrent les uns des autres par l'expression du flux J_i .

b- La loi de Fick

La force motrice du flux est due à un gradient de concentration dans le film. Le flux peut s'écrire :

$$J_i = -D_i \text{ grad } C_i \quad (\text{II-9.})$$

Soit, si on se limite au cas à une dimension :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (\text{II-10.})$$

Ce qui revient à écrire pour le film, qu'on peut considérer comme une plaque plane s'il est suffisamment fin devant la particule :

$$J_i \approx -D_i \frac{\Delta C_i}{\delta} \quad (\text{II-11.})$$

Des solutions de ce modèle sont données par Boyd et coll. (Boyd, 1947) qui font l'hypothèse d'un gradient de concentration linéaire dans le film, dans un volume infini de solution. Helfferich (Helfferich, 1962) l'a utilisé pour considérer le cas de l'échange isotopique, dans le cas de volumes de solution de contact fini et infini. Tsai et coll. (Tsai, 1980) ont repris les travaux de Boyd, mais en considérant cette fois la deuxième loi de Fick, c'est-à-dire que le profil de concentration n'était pas forcément linéaire dans le film et pour un volume fini de solution. Ce modèle permet de comprendre les phénomènes de diffusion de façon simple mais est incomplet.

c- Le modèle de Nernst-Planck (NP)

Le flux tient compte aussi dans ce cas du champ électrique Φ généré par la diffusion des charges que portent les ions. Le flux peut ainsi s'écrire :

$$J_i = J_{\text{diffusion}} + J_{\text{électrique}} \quad (\text{II-12.})$$

$$\text{où } J_{\text{diff}} = -D_i \text{ grad } C_i \quad (\text{II-13.})$$

$$\text{et } J_{el} = -D_i \frac{z_i C_i F}{RT} \text{ grad } \Phi \quad (\text{II-14.})$$

Dans le cas du modèle à une dimension, le flux total peut s'écrire :

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{z_i F}{RT} C_i \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) \quad (\text{II-15.})$$

Schlögl et Helfferich (Schlögl, 1957) ont les premiers appliqué ce modèle à l'échange d'ions dans le cas d'un échange mono-monovalent et résolu le système pour le cas d'un échange non sélectif (la résine n'a aucune préférence pour un ion donné) et pour un volume fini de solution. Plus tard, Copeland et coll. (Copeland, 1967 ; ib, 1969) ont étendu la solution de Schlögl au cas des résines sélectives. Kataoka et coll. (Kataoka, 1968) ainsi que Turner et Snowdon (Turner, 1968) présentèrent des solutions un peu plus générales et équivalentes entre elles (bien que présentées avec des paramètres différents), dans le cas d'un échange binaire avec des ions de valences arbitraires. Kataoka et coll. (Kataoka, 1987) firent aussi une approche analytique dans le cas d'un échange ternaire avec aussi des valences ioniques arbitraires. Franzreb et coll. (Franzreb, 1993) présentent une solution analytique plus générale encore. Pour valider leur solution, ils la confrontent à des solutions numériques générales. Leur conclusion est que leur approximation est très bonne.

d- Le modèle de Maxwell-Stefan (MS)

Ce modèle tient compte en outre des interactions de friction des ions dans la solution. Les équations de MS s'écrivent un peu différemment.

$$\underbrace{\frac{C_i}{RT} \text{grad } \mu_i}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\frac{z_i F C_i}{RT} \text{grad } \Phi}_{\text{Migration due au champ électrique}} = \underbrace{\sum_j \frac{C_i C_j}{C_0 D_{ij}} (v_j - v_i)}_{\text{Interaction de friction entre i et j}} \quad (\text{II-16.})$$

Avec

i, j	Espèces ioniques différentes	
D_{ij}	Coefficient d'interdiffusion	m^2/s
v_i, v_j	Vitesse moyenne de i et j	m/s
$\text{grad } \mu_i$	Gradient de potentiel chimique de l'espèce i, qui peut souvent être réduit au gradient de concentration	
R	Constante des gaz parfaits	$=8,314 \text{ J/mol.K}$
T	Température	K

Ce modèle a été appliqué à l'échange d'ions par Kraaijeveld et coll. (Kraaijeveld, 1991, 1993) Wesselingh (Wesselingh, 2000). Cependant, d'après ces auteurs, pour les solutions diluées, les modèles de MS et de NP (ce dernier étant une simplification du modèle de MS) donnent presque les mêmes résultats. L'accroissement de précision obtenu est faible en comparaison

de la complexification des équations à traiter. Dans leur travail, leurs données expérimentales sont ajustées sur ce modèle, le paramètre ajustable étant δ , épaisseur de la couche limite.

e- D'autres approches:

On peut aussi noter une approche légèrement différente proposé par **Hasnat et Juvekar** (Hasnat, 1996; ib, 1997a ; ib, 1997b) qui considèrent la résine comme un agrégat de pores cylindriques uniformes. Ils font une critique sévère des autres modèles qu'ils nomment "modèles en phase résine quasi-homogène" qu'ils opposent à leur modèle en phase résine hétérogène.

Une autre approche (utilisée par Nicoud, 1987) consiste à considérer la loi de NP comme une loi de Fick modifiée. Pour cela, on introduit un coefficient de diffusion effectif D_{ieff} , tel que :

$$J_i = -D_{ieff} \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (II-17.)$$

avec

$$D_{ieff} = D_i \left[1 + \frac{z_i C_i}{RT} \frac{\partial r}{\partial C_i} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right] \quad (II-18.)$$

Cette approche a été développée par **VanBrocklin et David** (VanBrocklin, 1972;ib, 1975). Ils étudient le facteur R_i défini par :

$$D_{ieff} = R_i D_i \quad (II-19.)$$

Pour estimer ce facteur R_i , ces auteurs ont comparé les flux de diffusion d'un modèle de Fick au flux de diffusion utilisant un modèle de Nernst-Planck. Ce facteur R_i correspond donc aussi à l'évaluation de l'erreur que l'on fait lorsque l'on ne considère pas le champ électrique induit par le déplacement des charges électriques.

Van Brocklin a étudié trois modèles de transfert de matière : le modèle du film, le modèle de pénétration et le modèle de couche limite. Il donne une solution analytique seulement pour le modèle du film. C'est ce dernier que nous utiliserons.

Dans le modèle du film, le coefficient d'interdiffusion ou coefficient de diffusion effectif est le même pour tous les ions et dépend des espèces en présence : Van Brocklin le définit comme $D_{effectif} = D_{interdiffusion} = R_A D_A = R_B D_B$ pour un échange entre A et B.

Considérons un échange de la forme : $a R_b - B + b A^a \leftrightarrow b R_a - A + a B^b$

A est l'ion entrant et B l'ion présent initialement sur la résine, a et b représentent la valence de A et B et an représente la valence du co-ion (an pour anion).

Le facteur R_A est défini par :

$$R_A = \alpha \left(\frac{P^* Q - P}{x_A^* - x_A} \right) \quad (\text{II-20.})$$

avec comme intermédiaire de calcul :

$$\alpha = \frac{b D_B}{b D_B - a D_A} = \frac{1}{1 - \frac{a D_A}{b D_B}} \quad (\text{II-21.})$$

$$P^* = x_A^* \left(1 - \frac{a}{b} \right) + \left(\frac{a}{an} \right) \left(1 + \frac{an}{b} \right) \quad (\text{II-22.})$$

$$P = x_A^0 \left(1 - \frac{a}{b} \right) + \left(\frac{a}{an} \right) \left(1 + \frac{an}{b} \right) \quad (\text{II-23.})$$

$$Q = \left[\frac{H - M x_A^0 \left(\frac{an}{a} \right)}{H - M x_A^* \left(\frac{an}{a} \right)} \right]^{\left(\frac{\frac{an}{a}}{\frac{a}{M} + an} \right)} \quad (\text{II-24.})$$

$$H = \alpha \left(\frac{an \left(1 + \frac{an}{b} \right)}{\frac{a}{M} + an} \right) \quad (\text{II-25.})$$

$$M = 1 - \alpha \left(1 - \frac{a}{b} \right) \quad (\text{II-26.})$$

Nous pouvons, dans le cas des applications qui nous concernent, calculer des ordres de grandeur de ce coefficient R_i . Dans le cas de la déminéralisation, les résines cationiques sont sous forme H^+ [$B=H^+$].

L'ion entrant est l'ion que nous souhaitons éliminer. Prenons par exemple, $A=Cu^{++}$. Dans ce cas, l'isotherme d'échange est favorable ; cette propriété est une hypothèse requise dans la suite. Etudions ce qui se passe au début de la courbe de percée.

A ce moment, la résine est vierge (c'est-à-dire entièrement sous forme B) donc la fraction ionique de A sur le solide est très faible $y_A \approx 0$. Il en est de même pour x_A^* car nous faisons

l’hypothèse que l’équilibre est instantané à la surface de la particule. On peut donc faire l’hypothèse que $x_A^*=0$.

Nous pouvons alors calculer R_i en fonction de la fraction ionique de la solution d’alimentation : les graphiques sont présentés sur la Figure II-5 et la Figure II-6. Les paramètres utilisés pour tracer ces courbes sont rappelés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Valence et coefficient de diffusion dans l'eau des ions étudiés (Handbook)

ions	H	K	Li	Cu	Al	OH	NO ₃	SO ₄
Valence z	1	1	1	2	3	1	1	2
1/z D (10 ⁻⁹ m ² /s)	9,311	1,957	1,029	0,714	0,541	5,273	1,902	1,065

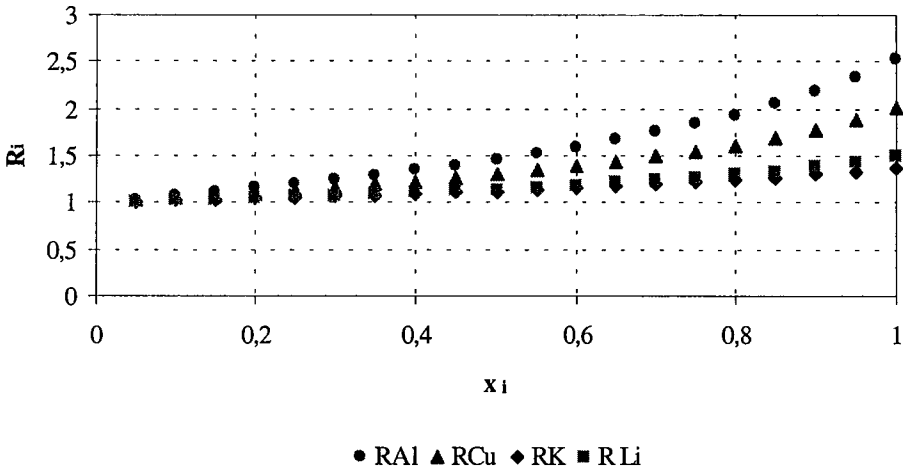


Figure II-5 : facteur R_i pour différents cations échangés avec H^+

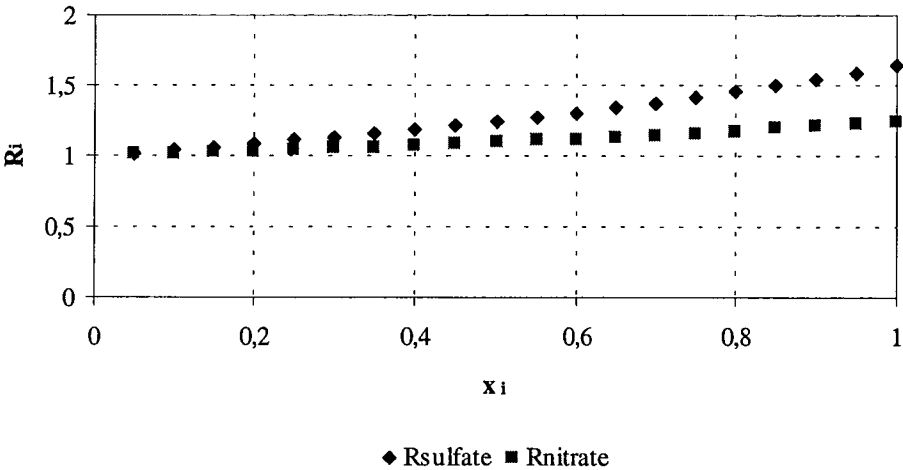


Figure II-6 : facteur R_i pour deux anions échangés avec OH^-

Plusieurs observations peuvent être effectuées :

- Lorsque l'ion considéré (A) est présent à l'état de trace, c'est son coefficient de diffusion qui va dominer dans le coefficient d'interdiffusion (car R_A est proche de 1), ceci est analogue à ce qui était affirmé par Helfferich (Helfferich, 1962) : lorsqu'une espèce est à l'état de trace, c'est cette espèce qui domine la cinétique.
- On peut remarquer que lorsque x_A est inférieur à 0,5, la valeur de R_A change peu et est proche de 1, surtout pour les valences les plus faibles.
- Plus la valence est élevée et plus le facteur R_i sera important lorsque x_A tend vers 1. Cela semble logique, car plus l'ion est chargé et plus le champ qu'il induit est « fort » (on a vu que ce champ était proportionnel à la charge de l'ion). Ainsi, si on considère R_i comme l'erreur introduite quand on néglige ce champ électrique, elle sera d'autant plus forte que la valence sera élevée.

3. Quels modèles choisir?

Les modèles les plus "complets" sont aussi les plus compliqués mais aussi les plus proches des phénomènes réels. Ils font cependant intervenir de nombreux paramètres peu faciles à calculer, déterminer ou estimer. De plus, la précision que ces modèles "compliqués" apportent n'est pas toujours significative compte tenu du temps de calcul supérieur.

Les modèles les plus simples sont parfois préférés car ils apportent des informations plus simplement même s'il ne donne que des valeurs "approchées".

Une approche simplifiée pourrait consister à utiliser la notion de coefficient de diffusion effectif $D_{i,eff}$ et à assimiler par ailleurs le film à une plaque plane. Dans ce cas, le flux J_i se réduit à :

$$J_i = -D_{i,eff} \frac{\Delta C_i}{\delta} \quad (II-27.)$$

Les différentes approches décrites précédemment permettent d'évaluer le coefficient $D_{i,eff}$ sous certaines hypothèses. Par ailleurs, les corrélations proposées dans le chapitre I permettent d'obtenir des ordres de grandeur de l'épaisseur du film δ .

Cette approche ne permet toutefois d'obtenir que des ordres de grandeurs de l'épaisseur du film ; en effet, nous avons vu que les corrélations de la littérature fournissent des valeurs de δ qui peuvent s'étendre sur une plage assez étendue. Par ailleurs, les corrélations ont le plus souvent été établies sur des systèmes non ioniques.

Ainsi, pour le calcul du nombre de Schmidt, une première question se pose : quelle valeur de D faut-il considérer ?

Le D_{ion} car le Sc est propre à la solution et à l'ion considéré ou le $D_{effectif}$ car l'ion est dans un environnement particulier et que son comportement est différent que lorsqu'il est seul ?

Il apparaît ici clairement que, malgré les outils fournis par les approches théoriques décrites précédemment, l'expérience reste un outil précieux pour obtenir des données plus précises sur un système spécifique. L'idée est de coupler un modèle simple (une loi de Fick modifiée) à une technique expérimentale simple à mettre en œuvre, dans le but de prédire les fronts de percée dans le cas des solutions diluées. Aussi, nous allons décrire différentes techniques expérimentales qui permettent de mesurer les paramètres cinétiques.

D. Méthode expérimentale d'étude de la cinétique : les micro-colonnes

Il existe plusieurs façons d'aborder la cinétique d'échange d'ions. Comme l'objectif est de représenter des procédés en colonnes, nous laisserons ici de côté tout ce qui peut être réalisé en batch. En effet, l'exploitation de résultats obtenus en batch pour prévoir le comportement de colonnes se heurte à un obstacle majeur: les conditions hydrodynamiques autour de chaque grain d'un réacteur agité batch ne sont ni uniformes pour tous les grains, ni permanentes pour chaque grain. Les résultats obtenus dans ces conditions sont donc une "moyenne" des différentes conditions.

Se restreignant aux colonnes, il existe à notre connaissance deux méthodes.

La **première**, classique, consiste à ajuster un modèle sur front de percée complet d'échange d'ions.

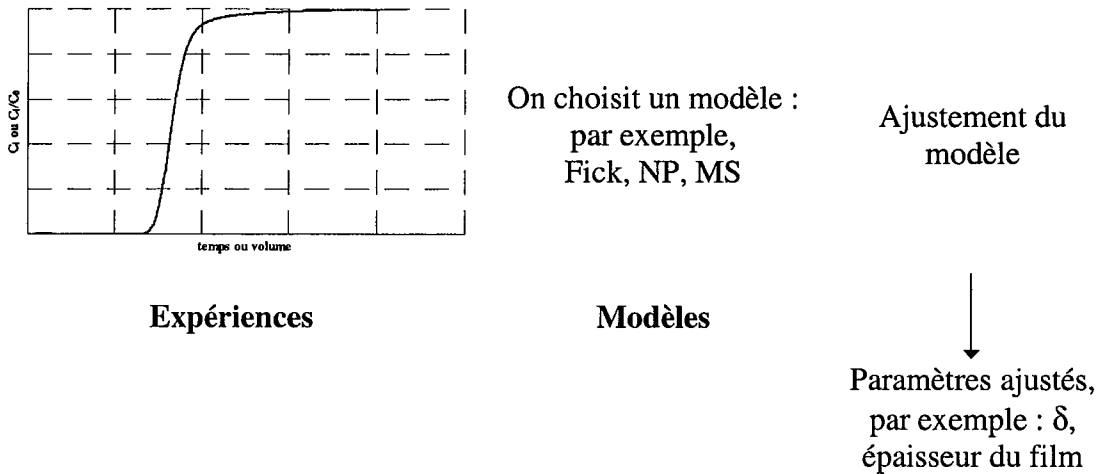


Figure II-7 : ajustement de paramètre sur un modèle donné

A faible concentration, l'inconvénient majeur de cette méthode est sa durée et les volumes considérables de solution à percoler, même avec une très petite colonne.

Une **seconde** méthode consiste à utiliser des lits minces ou micro-colonnes. Cette méthode permet de mettre en évidence les limitations au transfert de matière dans des conditions identiques à celles régissant la dynamique d'un front d'échange d'ions en lit fixe.

Le terme "micro" est utilisé non pas pour la longueur de la colonne en valeur absolue, mais relativement à la longueur du front d'échange: la micro-colonne ne peut contenir tout le front, et par conséquent la concentration sera toujours non nulle en sortie (après le volume interstitiel). On appelle "fuite" cette concentration.

Remarque : le terme fuite est utilisé aussi industriellement comme paramètre de la qualité d'une eau à produire, et a une incidence directe sur le dimensionnement de l'installation. Toutefois l'origine de la fuite sur une colonne industrielle est différente: elle est surtout due au niveau de régénération effectuée avant la saturation et non au fait que le front de saturation ne soit pas contenu dans la colonne (le dimensionnement est réalisé pour qu'il le soit).

L'étude des courbes de percée à l'aide d'une colonne aussi courte permet d'avoir accès à des données sur le transfert de matière.

On peut aussi obtenir des informations d'ordre qualitatif à partir de ces courbes (Gorius,1988) : par exemple, dans le cas d'une isotherme favorable, on peut dire que (Figure II-8):

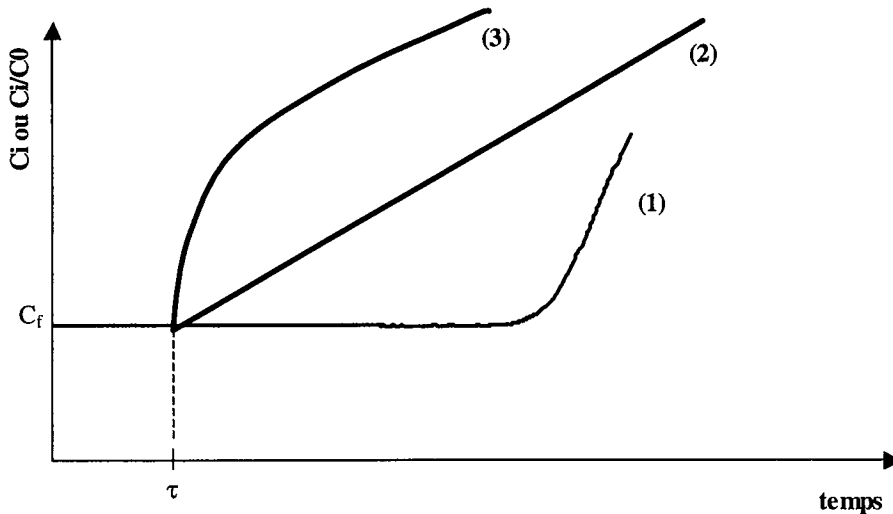


Figure II-8 : courbe au temps de passage τ dans les micro-colonnes

- Si la limitation cinétique est de type diffusion externe, l'allure de la courbe sera de type (1).
- Si la limitation cinétique est de type diffusion interne, l'allure de la courbe sera de type (3).
- L'allure de type (2) correspond à une cinétique de type mixte (interne et externe).

Cette méthode a été utilisée pour obtenir les paramètres cinétiques et sera plus particulièrement détaillée au chapitre III.

Plusieurs approches sont exposées dans la littérature pour effectuer une exploitation quantitative de ces courbes (Cooney, 1991 ; ib, 1999 ; Gorius, 1988, Nicoud, 1987 ; Weber, 1980) . On peut citer l'approche théorique de Gorius (Gorius, 1988) qui permet d'obtenir des informations cinétiques à partir de la valeur de la fuite et de la pente de la courbe de percée au temps $t=\tau$.

On peut citer les approches de Nicoud (Nicoud, 1987) et Cooney (Cooney, 1991 ; ib, 1999), basés respectivement sur une modélisation de la micro-colonne par une cascade de J mélangeurs ou par un réacteur piston. L'expression de la fuite, ainsi que du temps caractéristique de transfert correspondant sont présentés dans le Tableau II-2.

Le paramètre t_e que nous avons choisi d'étudier peut être défini de plusieurs façons :

$$t_e = \frac{d_g \delta}{D} = \frac{d_g^2}{D Sh} = \frac{d_g}{k_f} . \text{ Il sera plus amplement décrit dans le chapitre III.}$$

Tableau II-2 : Présentation des modèles de Nicoud et Cooney

Modèle	Nicoud	Cooney
la colonne est considérée comme	une cascade de J mélangeurs	un réacteur piston
Bilan dans	un mélangeur	la colonne
	$W C_{A_{i-1}} = W C_{A_i} + \frac{\varepsilon V_b}{J} \frac{dC_{A_i}}{dt} + (1-\varepsilon) \frac{V_b}{J} \frac{dQ_{A_i}}{dt}$	$u \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_i + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_i + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_i = 0$
expression de la fuite $F(t) = \frac{C_{sortie}}{C_{entrée}}$	$F(t) = \left[1 + \frac{\tau}{J} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} \right]^{-J}$	$F(t) = \exp \left[-\tau \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} \right]$
Expression du t_e en fonction de la fuite expérimentale	$t_e = 6 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\tau}{J} \frac{1}{\left[\exp \left(\frac{\ln F}{-J} \right) - 1 \right]}$	$t_e = -6 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \tau \frac{1}{\ln F}$
Expression du t_e en fonction des corrélations	$t_e = \frac{d^2}{D_{effectif} Sh}$	$t_e = \frac{d^2}{D_{effectif} Sh}$

Plus de détails concernant l’approche de Cooney peuvent être trouvés dans la littérature (Cooney, 1991 ; ib, 1999). Quant à l’approche de Nicoud, la méthodologie, les hypothèses qu’elle suppose, les précautions expérimentales... sont développés dans le chapitre III, dans la mesure où il s’agit de l’approche expérimentale qui a été mise en œuvre dans le cadre de ce travail.

Conclusion

Malgré une littérature abondante concernant la limitation de l’échange d’ions par cinétique externe, l’expérimentation reste un outil précieux qui permet de caractériser un système spécifique. La méthode dite de la fuite peut être utilisée à cette fin : si on utilise une colonne suffisamment courte pour ne pas contenir tout le front de concentration, la mesure de la concentration de sortie au temps de passage dans la colonne permet d’avoir accès à des informations d’ordre cinétique. L’étude des conditions opératoires à mettre en œuvre afin d’obtenir des résultats les plus représentatifs et les plus fiables possibles a fait l’objet d’une grande partie de ce travail de thèse et va être présentée dans le chapitre III.

Notations utilisées dans le chapitre II

	Symbole	Unités	Unités
a, b, an	valence des ions A, B et de l'anion		
A, B	Contre ions		
C ₀	Normalité de la solution d'entrée	éq/L	éq/m ³
C _i	Concentration de l'espèce i dans la solution	éq/L	éq/m ³
C _i [*]	Concentration à l'interface couche limite-bille	éq/L	éq/m ³
d _g	Diamètre d'un grain de résine	cm	m
$\overline{D}$	Coefficient d'interdiffusion dans la résine		
D _{i,eff}	coefficient de diffusion effectif		m ² /s
D, D _i , D _{ij}	Coefficient d'interdiffusion dans le film	cm ² /s	m ² /s
F	Fuite ionique		
F	Nombre de Faraday		C/éq
H	Critère de Helfferich		
J	Nombre de mélangeur dans une cascade		
J _i	Flux de diffusion ionique		éq/s.m ²
k _f	Coefficient de transfert de matière	cm/s	m/s
N'	Capacité du lit de résine		éq
N	Capacité du lit de résine par volume de résine ou de solide	éq/L	éq/m ³
q _i	Quantité d'ion i dans le solide		éq
Q _i	concentration des ions fixés dans la résine	éq/L	éq/m ³
r ₀	Rayon d'un grain de résine	cm	m
R	Constante des gaz parfaits		J/mol.K
R _A , R _B	Coefficient de Van Brocklin		
S _g	Surface d'un grain de résine		m ²
Sc	Nombre de Schmidt	-	-
Sh	Nombre de Sherwood	-	-
t _{1/2externe}	temps de ½ échange dans la couche externe		
t _{1/2interne}	temps de ½ échange dans le solide		
t _e	Temps caractéristique de transfert externe		
u	vitesse interstitielle	cm/s	m/s
U(t)	Fraction de résine échangée	-	-
v _i , v _j	Vitesse moyenne des ions i et j		
V _b	Volume du lit de résine	mL	m ³
V _g	Volume d'un grain de résine		m ³
V _p	Volume poreux du lit de résine	mL	m ³
V _r	Volume de résumé		
x _i	Fraction ionique de i en solution		
x _i [*]	Fraction ionique à l'interface couche limite-bille		
X, Y	Co-ions		
y _i	Fraction ionique de i sur le solide		
z _i	Valence de l'ion i		éq/mol

	Indice		
b	Lit (pour bed)		
i	Un ion donné		
g	Relatif à un grain de résine		
	Symboles grecs		
α_A^B	Facteur de séparation		
δ	Epaisseur du film	μm	m
ε	Porosité du lit (porosité externe)	-	-
Φ	Champ électrique		V
τ	Temps de passage dans la colonne ($=\varepsilon V_b/W$)		s

Bibliographie

- Bajpai (1974).** Bajpai R.K., Gupta A.K., Gopala Rao M. *Single particle studies of binary and ternary cation exchange kinetics*. A.I.Ch.E. Journal, 1974, Vol. 20, 5, pp. 989-995.
- Balakotaiah (2002).** Balakotaiah V., West D.H. *Shape normalization and analysis of the mass transfer controlled regime in catalytic monoliths*. Chemical Engineering Science, 2002, Vol. 57, pp. 1269-1286.
- Bhandari (1992a).** Bhandari V.M., Juvekar V.M., Patwardhan S.R. *Sorption studies on ion exchange resins. 1. Sorption of strong acids, on weak base resins*. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, Vol. 31, pp. 1060-1073.
- Bhandari (1992b).** Bhandari V.M., Juvekar V.M., Patwardhan S.R. *Sorption studies on ion exchange resins. 2. Sorption of weak acids on weak base resins*. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, Vol. 31, pp. 1073-1080.
- Blickenstaff (1967a).** Blickenstaff R.A., Wagner J.D., Dranoff J.S. *The kinetics of ion exchange accompanied by irreversible reaction. I. Film diffusion controlled neutralization of a strong acid exchanger by strong bases*. The Journal of Physical Chemistry, 1967, Vol. 71, 6, pp. 1665-1669.
- Blickenstaff (1967b).** Blickenstaff R.A., Wagner J.D., Dranoff J.S. *The kinetics of ion exchange accompanied by irreversible reaction. II. Intraparticle diffusion controlled neutralization of a strong acid exchanger by strong bases*. The Journal of Physical Chemistry, 1967, Vol. 71, 6, pp. 1670-1674.
- Borg (1999).** Borg P., Chanel S., Muhr L., Grévillet G. *Some guidelines for the design of ion-exchange processes aiming at producing high-purity water*. Ultrapure Water, 1999, Vol. 16, 9, pp. 49-54.
- Boyd (1947).** Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. *The exchange adsorption of ions from Aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics*. J. Am. Chem. Soc., 1947, Vol. 69, pp. 2836-2848.
- Bunzl (1973).** Bunzl K. *Kinetics of film diffusion controlled in ion exchange processes, theory and applications*. Israel Journal of Chemistry, 1973, Vol. 11, 1, pp. 1-5.
- Bunzl (1974).** Bunzl K. *Kinetics of differential ion-exchange processes in a finite solution volume*. Journal of Chromatography, 1974, Vol. 102, pp. 169-180.

- Carta (1998).** Carta G., Cincotti A. *Film model approximation for non-linear adsorption and diffusion in spherical particles*. Chemical Engineering Journal, 1998, Vol. 53, 19, pp. 3483-3488.
- Carta (1999).** Carta G., Cincotti A., Cao G. *Film model approximation for particle-diffusion-controlled Binary ion exchange*. Separation Science and Technology, 1999, Vol. 34, 1, pp. 1-15.
- Chen (1996).** Chen L., Yang G., Zhang J. *A study on the exchange kinetics of ion-exchange fiber*. Reactive and Functional Polymers, 1996, Vol. 29, pp. 139-144.
- Chowdiah (1995).** Chowdiah V., Foutch G.L. *A kinetic model for cationic-exchange-resin regeneration*. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, Vol. 34, pp. 4040-4048.
- Chowdiah (1996).** Chowdiah V., Foutch G.L. *Ion-exchange regeneration modeling for ultrapure water applications*. Greig J.A. Ion exchange developments and applications, 1996, The Royal Society of Chemistry.
- Comiti (2000).** Comiti J., Mauret E., Renaud M. *Mass transfer in fixed beds: proposition of a generalized correlation based on an energetic criterion*. Chemical Engineering Science, 2000, Vol. 55, pp. 5545-5554.
- Cooney (1991).** Cooney D.O. *Determining external film mass transfer coefficients for adsorption column*. A.I.Ch.E. Journal, 1991, Vol. 37, 8, pp. 1270-1274.
- Cooney (1999).** Cooney D.O. *Adsorption for wastewater treatment*. Boca Raton, Fl. : Lewis Publisher, 1999, 190p.
- Copeland (1967).** Copeland J. P., Henderson C. L., Marchello J. M. *Influence of resin selectivity on film diffusion-controlled ion exchnage*. A.I.Ch.E. Journal, 1967, Vol. 13, 3, pp. 449-452.
- Copeland (1969).** Copeland J.P., Marchello J.M. *Film diffusion controlled ion exchange with a selctive resin*. Chemical Engineering Science, 1969, Vol. 24, pp. 1471-1474.
- Crittenden (1986).** Crittenden J.C., Berrigan J.K., Hand D. *Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity*. Journal WPCF, 1986, Vol. 58, 4, pp. 312-319.
- Dey (2002).** Dey A., Thomas G., Kekre K.A., GuiHe T. *Effect of space velocity on the performance of the final polishing mixed bed in typical high purity water palnt*. Ultrapure Water, 2002, Vol. 19, 1, pp. 18-27.
- Dickel (1982).** Dickel G. *The Nernst-Planck equation in thermodynamic transport theories*. Liberti et Helfferich Mass transfer and kinetics of ion exchange, 1982, Maratea, Italy, The

Hague/ Boston/ Lancaster : Martinus Nijhoff Publishers, 1982, pp. 207-212, NATO ASI Series E.

Dodds (1974). Dodds J.A., Tondeur D *Mesure des coefficients de diffusion des ions Na^+ et Ca^{++} dans une résine échangeuse d'ions cationique forte de type gel.* Jounal de Chimie Physique, 1974, Vol. 71, 2, pp. 238-242.

Dolgonosov (1997). Dolgonosov A.M. *Electric effects in the multicomponent ion-exchange kinetics.* Reactive and Functional Polymers, 1997, Vol. 34, pp. 47-51.

Du Domaine (1943). Du Domaine J., Swain R.L., Hougen O.A. *Cation-exchange water softening rates.* Industrial and engineering chemistry, 1943, Vol. 35, 5, pp. 546-553.

El-Naggar (1994). El-Naggar I.M., Zakaria E.S., Shady S.A., Aly H.F. *Diffusion mechanism and ion exchange equilibria of some heavy metal ions on cerium (IV) antimonate as cation exchanger.* Solide State Ionics, 1999, Vol. 122, pp. 65-70.

Franzreb (1992). Franzreb M., Höll W.H., Sontheimer H. *A general solution of the Nernst-Planck equations for ion exchange with rate control by liquid-phase mass transfer.* Slater M.J. Ion exchange advances. Proc. Of IEX' 92, 1992,, U.K. : Elsevier, 1992, pp. 167-174.

Franzreb (1993). Franzreb M., Höll W.H., Sontheimer H. *Liquid-phase mass transfer in multi-component ion exchange. I. Systems without chemical reactions in the film.* Reactive polymers, 1993, Vol. 21, pp. 117-133.

Franzreb (1995). Franzreb M., Höll W.H., Eberle S.H. *Liquid-phase mass transfer in multi-component ion exchange. 2. Systems with irreversible chemical reactions in the film.* Ind. Eng. Chem. Res., 1995, Vol. 34, pp. 2670-2675.

Glaski (1963). Glaski K.E., Dranoff J.S. *Ion exchange kinetics: a comparison of models.* A.I.Ch.E. Journal, 1963, Vol. 9, 3, pp. 426-431.

Gorius (1988). Gorius André. *Théorie perturbative de la dynamique en lit fixe : - caractéristique de la cinétique de sorption par la méthode des micro-colonnes - description analytique des fronts.* Docteur es sciences, Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1988, 285 p.

Graham (1972). Graham E.E., Dranoff J.S. *Kinetics of anion exchange accompanied by fast irreversible reaction.* A.I.Ch.E. Journal, 1972, Vol. 18, 3, pp. 608-613.

Guo (2001). Guo G., Thompson K.E. *Experimental analysis of local mass transfer in packed beds.* Chemical Engineering Science, 2001, Vol. 56, pp. 121-132.

Harries (1991). Harries R.R. *Ion exchange kinetics in ultra pure water systems.* J. Chem. Tech. Biotechnol., 1991, Vol. 51, pp. 437-447.

- Hasnat (1996).** Hasnat A., Juvekar V.A. *Ion-exchange kinetics: heterogeneous resin-phase model*. A.I.Ch.E. Journal, 1996, Vol. 42, 1, pp. 161-175.
- Hasnat (1997a).** Hasnat A., Juvekar V.A. *Ion exchange in weak acid resin: diffusion in shrinking core*. A.I.Ch.E. Journal, 1997, Vol. 43, 10, pp. 2605-2068.
- Hasnat (1997b).** Hasnat A., Juvekar V.A. *Dynamics of ion-exchange involving multivalent cations*. Chemical Engineering Science, 1997, Vol. 52, 14, pp. 2439-2442.
- Haub (1986a).** Haub C.E., Foutch G.L. *Mixed-bed ion exchange at concentrations approaching the dissociation of water 1. Model development*. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1986, Vol. 25, pp. 373-381.
- Haub (1986b).** Haub C.E., Foutch G.L. *Mixed-bed ion exchange at concentrations approaching the dissociation of water 2. Column model applications*. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1986, Vol. 25, pp. 381-385.
- Helfferich (1958).** Helfferich F., Plesset M.S. *Ion exchange kinetics. A non linear diffusion problem*. The Journal of Chemical Physics, 1958, Vol. 28, 3, pp. 418-424.
- Helfferich (1962).** Helfferich F. *Ion exchange*. New York, USA : Dover Publication, 1995, réédition de 1962, 624 p.
- Helfferich (1965).** Helfferich F. *Ion-exchange kinetics. V. Ion exchange accompanied by reactions*. The Journal of Physical Chemistry, 1965, Vol. 69, 4, pp. 1178-1187.
- Helfferich (1982).** Helfferich F.G. *Ion exchange kinetics-- evolution of a theory*. **In:** Liberti et Helfferich. *Mass transfer and kinetics of ion exchange*, 1982, Maratea, Italy, The Hague/ Boston/ Lancaster : Martinus Nijhoff Publishers, 1982, pp. 157, NATO ASI Series E.
- Hering (1963).** Hering B., Bliss H. *Diffusion in ion exchange resins*. A.I.Ch.E. Journal, 1963, Vol. 9, 4, pp. 495-503.
- Kataoka (1968).** Kataoka T., Sato N., Ueyama K. *Effective liquid phase diffusivity in ion exchange*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1968, Vol. 1, 1, pp. 38-42.
- Kataoka (1972).** Kataoka T., Yoshida H., Ueyama K. *Mass transfer in laminar region between liquid and packing material surface in the packed bed*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1972, Vol. 5, 2, pp. 132-136.
- Kataoka (1973).** Kataoka T., Yoshida H., Yamada T. *Liquid phase mass transfer in ion exchange based on the hydraulic radius model*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1973, Vol. 6, 2, pp. 172-177.

Kataoka (1974). Kataoka T., Yoshida H., sanada H. *Estimation of the resin phase diffusivity in isotopic ion exchange.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 1974, Vol. 7, 2, pp. 105-109.

Kataoka (1975). Kataoka T., Yoshida H. *Resin phase mass transfer in ion exchange between different ions accompanied by resin volume change.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 1975, Vol. 8, 6, pp. 451-456.

Kataoka (1976). Kataoka T., Yoshida H., Shibahara Y. *Liquide phase mass transfer in ion exchange accompanied by chemical reaction.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 1976, Vol. 9, 2, pp. 130-135.

Kataoka (1977). Kataoka T., Yoshida H., Ozasa Y. *Intraparticle ion exchange mass transfer accompanied by instantaneous irreversible reaction.* Chemical Engineering Science, 1977, Vol. 32, pp. 1237-1240.

Kataoka (1987). Kataoka T., Yoshida H., Uemera T. *Liquid-side ion exchange mass transfer in a ternary system.* A.I.Ch.E. Journal, 1987, Vol. 33, 2, pp. 202-210.

Kataoka (1988). Kataoka T., Yoshida H. *Kinetics of ion exchange accompanied by neutralization reaction.* A.I.Ch.E. Journal, 1988, Vol. 34, 6, pp. 1020-1026.

Kataoka (1993). Kataoka T., Muto A., Nishiki T. *Deionization equilibria between mixed cation and anion exchange resins and a dilute NaCl solution.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 1993, Vol. 26, 6, pp. 644-648.

Kataoka (1994a). Kataoka T., Muto A., Nishiki T. *Theoritical analysis of mass transfer of deionization by cation and anion mixed-ion exchange resins-a batchwise contact.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994, Vol. 27, 3, pp. 375-381.

Kataoka (1994b). Kataoka T., Muto A., Nishiki T. *Equilibrium characteristics of ion exchange between an OH- type strong anion exchange resin and dilute Cl- solution.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994, Vol. 27, 3, pp. 382-384.

Kataoka (1994c). Kataoka T., Muto A., Nishiki T. *Mass transfer mechanism of deionization by mixed-bed.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994, Vol. 27, 6, pp. 755-759.

Kataoka (1994d). Kataoka T., Muto A., Nishiki T. *Adsorption equilibria of soluble silica into an OH-type strong anion exchange resin from a dilute solution.* Trans IChemE, 1994, Vol. 72, A, pp. 777-782.

Kataoka (1994e). Kataoka T., Muto A., Nishiki T. *Experimental investigation of the mass transfer model for a dionization process by mixed strong cation and anion exchange resins.* Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994, Vol. 27, 6, pp. 821-823.

- Ko (2001).** Ko D.C.K., Porter J.F. and McKay G. *Determination of solid-phase loading for the removal of metal ion from effluents using fixed-bed adsorbers*. Environ. Sci. Technol., 2001, Vol. 35, pp. 2797-2803.
- Kotov (1999).** Kotov V.Y., Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B. *Kinetics of hydrogen-sodium ion exchange in acid zirconium phosphate*. Solide State Ionics, 1999, Vol. 125, pp. 55-60.
- Kraaijeveld (1991).** Kraaijeveld G., Wesselingh H. *Ion exchange kinetics - The Maxwell-Stefan description*. In: Abe M., Kataoka T., Suzuki T. Proceedings of the international conference on ion exchange ICIE'91 New developments in ion exchange, 1991, Tokyo, Japan, Tokyo : Kodansha, Elsevier, 1991, pp.
- Kraaijeveld (1993).** Kraaijeveld G., Wesselingh J.A. *The kinetics of film-diffusion-limited ion exchange*. Chemical Engineering Science, 1993, Vol. 48, 3, pp. 467-473.
- Kuo (1963).** Kuo J.C.W., David M.M. *Single particle studies of cation exchange rates in packed beds: Barium ion-Sodium ion system*. A.I.Ch.E. Journal, 1963, Vol. 9, 3, pp. 365-370.
- Liberti (1974).** Liberti L., Passino R. *Chloride-sulphate exchange on anion resins- Kinetic investigation, I.* Journal of Chromatography, 1974, Vol. 102, pp. 155-164.
- Liberti (1983).** Liberti L., Passino R., Petruzelli D. *Chloride-sulphate exchange on anion resins- Kinetic investigation, IX. Direct, isotopic and reverse exchange*. Desalination, 1983, Vol. 48, pp. 55-66.
- Liberti (1984).** Liberti L., Petruzelli D., Passino R. *A new approach to ion exchange kinetics*. In: Naden D., Streat M. Ion exchange technology, 1984, Chicester, UK : Horwood, 1984, pp. 201-212.
- Lighfoot (1965).** Lighfoot E.N., Scattergood E.M. *Suitability of the Nernst-Planck equations for describing electrokinetic phenomena*. A.I.Ch.E. Journal, 1965, Vol. 11, 1, pp. 175-192.
- Ma (1996).** Ma Z., Whitley R.D., Wang N.-H.L. *Pore and surface diffusion in multicomponent adsorption and liquid chromatography systems*. A.I.Ch.E. Journal, 1996, Vol. 42, 5, pp. 1244-1262.
- Matejka (1982).** Matejka Z., Eliasek J. *Liquid-side diffusion controlled cation exchange kinetics. Comparison between macroporous and gelular resins*. Desalination, 1982, Vol. 42, pp. 315-320.
- Mehablia (1994).** Mehablia M.A., Shallcross D.C., Stevens G.W. *Prediction of multicomponent ion exchange equilibria*. Chemical Engineering Science, 1994, Vol. 49, 14, pp. 2277-2286.

- Moulin (1988).** Moulin J.-P., Pareau D., Rakib M., Stambouli M. *Cinétique de transfert de matière entre deux phases*. Techniques de l'ingénieur, 1988, Vol. J1, J1 075.
- Moulin (1990).** Moulin J.-P., Pareau D., Rakib M., Stambouli M. *Transfert de matière : Applications des modèles cinétiques*. Techniques de l'ingénieur, 1990, Vol. J1, J1 077.
- Nachod (1944).** Nachod F.C., Wood W. *The reaction velocity of ion exchange*. J. Am. Chem. Soc., 1944, Vol. 66,, pp. 1380-1384.
- Nicoud (1987).** Nicoud Roger-Marc. *Influence respective des facteurs thermodynamiques, hydrodynamiques et diffusionels sur le fonctionnement des échangeurs d'ions. Application à un procédé d'échange ionique : le Nymphéa*. Docteur de l'INPL, Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1987, 345 p.
- Nicoud (1989).** Nicoud R.M., Schweich D. *Solute transport in porous media with solid-liquid mass transfer limitations: applications to ion exchange*. Water Resources Research, 1989, Vol. 25, 6, pp. 1071-1082.
- Oancea (2001).** Oancea A.M.S., Pincovski E., Oancea D., Cox M. *Kinetic analysis of Zn(II) removal from water on a strong acid macroreticular resin using a limiting bidisperse pore model*. Hydrometallurgy, 2001, Vol. 62, pp. 31-39.
- Panayotova (2001).** Panayotova M.I. *Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite*. Waste management, 2001, Vol. 21, pp. 671-676.
- Park (1953).** Park G.S. *An experimental study of the influence of various factors on the time dependent nature of diffusion in polymers*. Journal of Polymers Science, 1953, Vol. XI, 2, pp. 97-115.
- Paterson (1970).** Paterson R. *An introduction to ion exchange*. London NW4 : Heyden & Son Ltd., 1970.
- Petruzzelli (1995).** Petruzzelli D., Kalinitchev A., Soldatov V.S., Tiravanti G. *Chloride/sulfate ion exchange kinetics on fibrous resins. Two independant models for film diffusion control*. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, Vol. 34, pp. 2618-2624.
- Rendueles de la Vega (1996).** Rendueles de la Vega R., Loureiro J.M., Rodrigues A.E. *Equivalence between Nernst-Planck and "corrected" Fick's law in modeling fixed-bed ion exchange processes*. The Chemical Engineering Journal, 1996, Vol. 61, pp. 123-132.
- Rexwinkel (1997).** Rexwinkel G., Heesink A.B.M., Van Swaaij W.P.M. *Mass transfer in packed beds at low Peclet numbers- Wrong experiments or wrong interpretations ?*. Chemical Engineering Science, 1997, Vol. 52, 21/22, pp. 3995-4003.

- Rodrigues (1973).** Rodrigues Alirio. *Application des méthodes du génie chimique à l'échange d'ions. Exemple de l'étape anionique en déminéralisation.* Docteur-ingénieur, Nancy : Université de Nancy I, 1973.
- Ruckenstein (1971).** Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R. *Sorption by solids with bidisperse pore structures.* Chemical Engineering Science, 1971, Vol. 26, pp. 1305-1318.
- Schlögl (1957).** Schlögl R., Helfferich F. *Comment on the significance of diffusion potentials in ion exchange kinetics.* The Journal of Chemical Physics, 1957, Vol. 26, 1, pp. 5-7.
- Seguin (1996).** Seguin D., Montillet A., Brunjail D., Comiti J. *Liquid-solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers : experiments and model.* The Chemical Engineering Journal, 1996, Vol. 63, pp. 1-9.
- Sharma (1970).** Sharma H.D., Jervis R.E., McMillen L.W. *Kinetics of ion exchange. Diffusion of trace component.* The Journal of Physical Chemistry, 1970, Vol. 74, 5, pp. 969-978.
- Smith (1964).** Smith T.G., Dranoff J.S. *Film diffusion-controlled kinetics in binary ion exchange.* I & EC Fundamentals, 1964, Vol. 3, 3, pp. 195-200.
- Span (1964).** Span J., Ribaric M. *Self-diffusion of ions into ions exchange resins.* The Journal of Chemical Physics, 1964, Vol. 41, 8, pp. 2347-2350.
- Tsai (1980).** Tsai F.-N., Liu J.-S., Huang T.-C. *Film-diffusion-controlled kinetics in ion exchange.* Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 1980, Vol. 11, pp. 159-164.
- Turner (1966).** Turner J.C.R., Church M.R., Johnson A.S.W., Snowdon C.B. *An experimental verification of the Nernst-Planck model for diffusion in an ion-exchange resin.* Chemical Engineering Science, 1966, Vol. 21, pp. 317-325.
- Turner (1968).** Turner J.C.R., Snowdon C.B. *Liquide-side mass-transfer coefficient in ion exchange: an examination of the Nernst-Planck model.* Chemical Engineering Science, 1968, Vol. 23,, pp. 221-230.
- Turq (1997).** Turq P., Simonin J.-P. *Séparation par distribution entre phases : Mesures des coefficients de diffusion.* Techniques de l'ingénieur, 1997, Vol. PA, PE1 515.
- Van Brocklin (1972).** Van Brocklin L.P., David M.M. *Coupled ionic migration and diffusion during liquide-phase controlled ion exchange.* Ind. Eng. Chem. Fundam., 1972, Vol. 11, 1, pp. 91-99.
- Van Brocklin (1975).** Van Brocklin L.P., David M.M. *Ionic migration effects during liquid phase controled ion exchange.* A.I.Ch.E. Symposium Series, 1975, Vol. 71, 152, pp. 191-201.

- Wagner (1967).** Wagner J.D., Dranoff J.S. *The kinetics of ion exchange accompanied by irreversible reaction. III. Film diffusion controlled neutralization of a strong acid exchanger by a weak base.* The Journal of Physical Chemistry, 1967, Vol. 71, 13, pp. 4551-4553.
- Weber (1980).** Weber W.J. Jr, Liu K.T. *Determination of mass transport parameters for fixed-bed absorbers.* Chem. Eng. Commun., 1980, Vol. 6, pp. 49-60.
- Wesselingh (1995).** Wesselingh J.A., Vonk P., Kraaijeveld *Exploring the Maxwell-Stefan description of ion exchange.* The Chemical Engineering Journal, 1995, Vol. 57, pp. 75-89.
- Wesselingh (2000).** WESSELINGH J.A. et KRISHNA R. *Mass transfer in multicomponent mixtures..* Delft, NL : Delft University Press, 2000, 329 p.
- Williamson (1963).** Williamson J.E., Bazaire K.E., Geankoplis C.J. *Liquid-phase mass transfer at low Reynolds number.* I & EC Fundamentals, 1963, Vol. 2, 2, pp. 126-129.
- Zecchini (1991).** Zecchini E.J., Foutch G.L. *Mixed-bed ion-exchange modeling with amine form cation resins.* Ind. Eng. Chem. Res., 1991, Vol. 30, pp. 1886-1892.

CHAPITRE III

METHODE DE LA MICRO-COLONNE :

DETERMINATION DES PARAMETRES

DE CINETIQUE EXTERNE

Sommaire du chapitre III

Introduction.....	90
A. MESURES EN MICRO-COLONNE : PRINCIPE, MODELISATION ET DISCUSSION DES HYPOTHESES	90
1. <i>Principe de la méthode</i>	90
2. <i>Modèle</i>	91
B. DETERMINATION DU PARAMETRE J DU MODELE : DISCUSSION ET CRITIQUE	96
1. <i>Estimation de J par les corrélations</i>	96
2. <i>Détermination expérimentale par DTS</i>	102
a- Rappel théorique	102
b- Montage expérimental.....	106
c- Exploitation des résultats	108
1. Exploitation graphique.....	109
2. Exploitation par le calcul	110
3. Exploitation des courbes par le logiciel DTSPRO.....	110
d- Résultats	110
1. Application de la DTS aux micro-colonnes : problèmes rencontrés et démarche adoptée.....	110
2. Résultats obtenus sur une colonne de plus grande taille	114
Expériences de DTS sur le système extra-colonne (ou système piston-piston)	114
Expériences de DTS sur le système total	115
Résultats obtenus.....	116
Ajustement des paramètres à l'aide de DTSPRO.....	116
Détermination d'un nombre de réacteurs par hauteur de lit et extrapolation à la micro-colonne	120
C. SENSIBILITE DU TEMPS CARACTERISTIQUE DE TRANSFERT EXTERNE t_e AUX PARAMETRES DU MODELE	120
1. <i>Sensibilité de t_e à J</i>	120
2. <i>Sensibilité de t_e à τ et ε</i>	121
Conclusion	124
Notations utilisées dans le chapitre III	125
Bibliographie.....	127

Introduction

Nous avons présenté, dans le chapitre II, plusieurs méthodes qui permettent d'exploiter les courbes de percée obtenues en micro-colonnes en vue de déterminer les paramètres cinétiques. Nous avons choisi d'utiliser l'approche développée par Nicoud (Nicoud, 1987) qui consiste à modéliser la colonne par une cascade de J mélangeurs. Aussi, nous présenterons, dans un premier temps, le principe de la méthode et le modèle correspondant, avec notamment les hypothèses qu'il requiert. Nous verrons ensuite comment, grâce à la méthode de distribution des temps de séjour (DTS), on peut déterminer le nombre J de mélangeurs à considérer. Enfin, nous présenterons quelques critères de choix de micro-colonne.

A. Mesures en micro-colonne : principe, modélisation et discussion des hypothèses

1. Principe de la méthode

La méthode des micro-colonnes utilise une colonne de **petite longueur**. Elle est applicable non seulement à l'échange d'ions mais aussi à l'adsorption. On effectue dans cette colonne un **front de saturation** (les ions qui entrent sont préférés par rapport à l'ion présent sur la colonne ; notons que le cas inverse n'a jamais été étudié). **La base de la méthode est que la colonne est suffisamment courte pour que le front d'échange n'y soit jamais entièrement contenu.** Dans ces conditions, une fuite ionique se produit dès le début de la percolation, à partir du temps de passage τ (cf chapitre II). Cette fuite peut être définie comme le rapport de la concentration en sortie d'un ion sur la concentration d'entrée de ce même ion que l'on peut écrire sous la forme :

$$F(t = \tau) = \frac{C_{A_s}(t = \tau)}{C_{A_0}} \quad (\text{III-1.})$$

En effet, intuitivement, on comprend bien que, étant donné la faible hauteur de cette colonne, le temps de passage dans la colonne sera très bref ; il y aura donc une partie des ions qui va traverser la colonne « sans avoir vu la résine », le temps de passage étant insuffisant pour franchir le film. La méthode s'appliquera d'autant mieux que les conditions seront telles que l'étape déterminante sera la cinétique externe. C'est donc notamment le cas des **solutions à très basse normalité**.

On constate en effet expérimentalement que la fuite est constante pendant un temps

relativement long. On appelle « plateau de fuite » ce niveau de concentration. C'est la clef de la méthode appliquée au cas où l'étape limitante est une cinétique externe. En effet, ceci permet de mesurer la valeur de $F(t = \tau)$ facilement et précisément car dans ce cas, elle est égale à $F(t \geq \tau)$ pendant un temps relativement long. Un exemple de front de saturation est donné sur la Figure III-1.

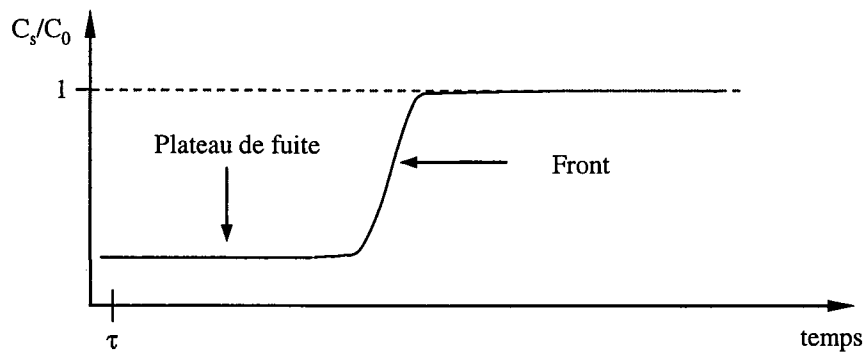


Figure III-1 : exemple d'un front de saturation d'une micro-colonne dans le cas où une solution de faible normalité est percolée

2. Modèle

La micro-colonne est modélisée par le modèle des mélangeurs en cascade. Ce modèle assimile la colonne à J réacteurs parfaitement agités en série (Monzie, 2001 ; Monzie, 2002). Une représentation schématique est montrée sur la Figure III-2.

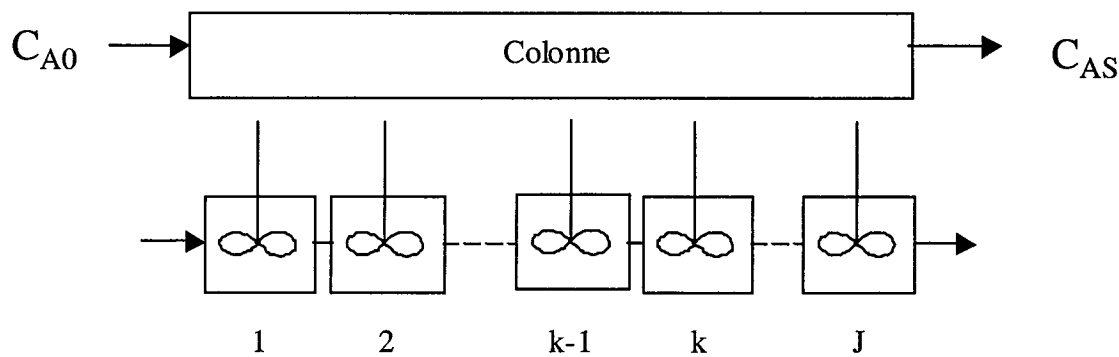


Figure III-2 : modèle des mélangeurs en cascade

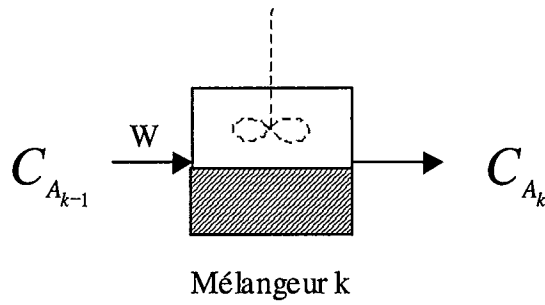


Figure III-3 : schéma d'un mélangeur k

Lorsque l'on fait un bilan de matière sur un mélangeur k schématisé en Figure III-3, on fait intervenir plusieurs termes :

- un terme d'entrée dans le réacteur (qui sera le terme de sortie du réacteur précédent)
- un terme de sortie
- un terme d'accumulation dans la phase liquide
- un terme d'accumulation dans la phase solide.

Le bilan de matière sur un mélangeur k pour l'ion A entrant dans la cascade s'écrit :

$$W C_{A_{k-1}} = W C_{A_k} + \frac{\varepsilon V}{J} \frac{dC_{A_k}}{dt} + (1-\varepsilon) \frac{V}{J} \frac{dQ_{A_k}}{dt} \quad (\text{III-2.})$$

où W est le débit volumique de liquide, V le volume de la colonne et J le nombre de mélangeurs placés en série.

Posons :

$$\tau = \frac{\varepsilon V}{W} \quad (\text{III-3.})$$

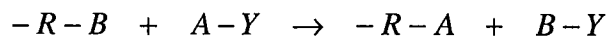
τ est le temps de passage dans la colonne. De ce fait, $\frac{\tau}{J}$ est le temps de passage dans un mélangeur k. Le bilan (III-2.) peut alors s'écrire sous la forme :

$$C_{A_{k-1}} = C_{A_k} + \frac{\tau}{J} \frac{dC_{A_k}}{dt} + \frac{\tau (1-\varepsilon)}{J \varepsilon} \frac{dQ_{A_k}}{dt} \quad (\text{III-4.})$$

Hypothèses particulières et simplifications

Les hypothèses et simplifications suivantes, qui en fait n'exercent pas de contraintes fortes, permettront d'obtenir une solution analytique facilement exploitable.

Nous nous plaçons dans le cas où l'échange est de la forme suivante :



A et B sont les ions échangés ou contre-ions. Y est le co-ion et -R représente la résine.

Les hypothèses sont les suivantes :

- 1- Le transport diffusionnel des espèces est limité par la diffusion externe uniquement.
- 2- La capacité de la résine N est grande devant la normalité de la solution C_0 , soit

$$\frac{N}{C_0} \gg 1$$

- 3- La résine est initialement entièrement sous forme B et nous considérerons qu'elle demeure sous cette forme sur le plateau car la quantité d'ions A fixés est très faible relativement à la capacité de la résine (hypothèse 1).

On a donc pour tous les réacteurs $Q_A \approx 0$

Remarquons que ceci ne signifie pas que $\frac{dQ_A}{dt} = 0$.

- 4- La diffusion interne n'étant pas limitante, l'ion A diffusera instantanément dans le grain et ne restera pas à l'interface de la bille de résine. Ce qui conduit à

$$C_A^* \approx 0$$

- 5- Hypothèse de volume infini de solution : Il se justifie de **deux** manières différentes :

a) Le volume de solution traversant un réacteur est très supérieur au volume de

celui-ci : $Wdt \gg \frac{\varepsilon V}{J}$

Par ailleurs: $C_A \gg dC_A$

Donc $WC_A \gg \frac{\varepsilon V}{J} \frac{dC_A}{dt}$

Par conséquent, nous négligeons le terme d'accumulation en phase liquide.

$$\frac{dC_A}{dt} \approx 0.$$

Notons que cette hypothèse est analogue à celle qui est effectuée en batch lorsque le volume de solution est très grand et qu'ainsi

$$Q V_{phase\ solide} \ll C V_{phase\ liquide} \cdot \text{(Helfferich, 1962)}$$

b) Une seconde justification de l'approximation repose sur la présence expérimentale d'un plateau de fuite . En effet, si la concentration est constante en sortie de colonne, donc en sortie du dernier mélangeur J, c'est que la concentration d'entrée de ce mélangeur est constante, qui est aussi la

concentration de sortie du mélangeur J-1. Par récurrence, la concentration en phase liquide de chaque mélangeur est constante dans le temps et donc :

$$\frac{dC_A}{dt} \approx 0$$

Notons que cette justification est de nature différente de la précédente: elle ne suppose pas un volume infini de solution.

On utilisera par ailleurs une loi de type Fick modifiée (type Van Brocklin cf chapitre II) pour exprimer le flux de transfert externe de l'ion A entrant dans la résine.

$$J_A = -D_{A,eff} \frac{\Delta C_A}{\delta} = -D_{A,eff} \frac{C_A - C_A^*}{\delta} \quad (\text{III-5.})$$

où C_A est la concentration de l'ion A dans la solution, C_A^* la concentration à l'interface solide/couche limite, en équilibre avec la phase solide, $D_{A,eff}$ est le coefficient d'interdiffusion effectif de A dans la couche limite et δ l'épaisseur de la couche limite.

Un bilan de matière effectué sur un **grain de résine** nous donne la relation suivante :

$$V_g \frac{dQ_A}{dt} = \left(\frac{S_g D_{A,eff}}{\delta} \right) \cdot (C_A - C_A^*) \quad (\text{III-6.})$$

où V_g est le volume du grain (m^3) et S_g la surface du grain (m^2).

Si dans l'expression (III-6.), on remplace V_g et S_g par leurs expressions en fonction de d_g , le diamètre des particules (m), et que l'on simplifie, on obtient :

$$\frac{dQ_A}{dt} = 6 \frac{D_{A,eff}}{\delta \cdot d_g} (C_A - C_A^*) \quad (\text{III-7.})$$

Considérant l'hypothèse 4, l'équation (III-7) devient : $\frac{dQ_A}{dt} = 6 \frac{D_{A,eff}}{\delta \cdot d_g} C_A$ (III-8.)

$$\text{Posons } t_e = \frac{d_g \cdot \delta}{D_{A,eff}} \quad (\text{III-9.})$$

On peut observer que cette grandeur a les dimensions d'un temps. Il s'agit d'un temps caractéristique de transfert externe. L'équation (III-8.) devient alors

$$\frac{dQ_A}{dt} = \frac{6}{t_e} C_A \quad (\text{III-10.})$$

Compte tenu de ces simplifications, et en exprimant le terme d'accumulation en phase solide à l'aide de l'équation (III-10.), le bilan de matière (III-4) devient:

$$C_{A_{k-1}} = C_{A_k} + \frac{\tau}{J} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{6C_{A_k}}{t_e} \quad (\text{III-11.})$$

ce qui peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{C_{A_{k-1}}}{C_{A_k}} = \left[1 + \frac{\tau}{J} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} \right] \quad (\text{III-12.})$$

Le rapport sortie / entrée de chaque réacteur étant ainsi exprimé, on peut, par produit, obtenir le rapport de concentration en sortie de colonne / concentration d'entrée.

$$\frac{C_{A_S}}{C_{A_0}} = \frac{C_{A_J}}{C_{A_0}} = \left(\frac{C_{A_J}}{C_{A_{J-1}}} \right) \cdot \left(\frac{C_{A_{J-1}}}{C_{A_{J-2}}} \right) \dots \left(\frac{C_{A_1}}{C_{A_0}} \right) \quad (\text{III-13.})$$

soit

$$\frac{C_{A_S}}{C_{A_0}} = \left[1 + \frac{\tau}{J} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} \right]^{-J} \quad (\text{III-14.})$$

Ceci correspond à la définition de la fuite donnée par l'équation (III-1.) :

$$F(t) = \frac{C_{A_S}(t)}{C_{A_0}} = \left[1 + \frac{\nu}{J} \right]^{-J} \quad (\text{III-15.})$$

avec
$$\nu = \tau \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} \quad (\text{III-16.})$$

La mesure expérimentale de la fuite F permet donc de calculer ce paramètre intermédiaire ν :

$$\nu = J \left[\exp \left(\frac{\ln F}{-J} \right) - 1 \right] \quad (\text{III-17.})$$

et ainsi d'obtenir le temps de transfert externe t_e :

$$t_e = 6 \left(\frac{\tau}{\nu} \right) \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (\text{III-18.})$$

C'est ce temps $t_e \left(t_e = \frac{d_g \delta}{D_{A,eff}} \right)$ que nous déterminerons à l'aide des résultats expérimentaux.

Ce paramètre est caractéristique de la cinétique. Rappelons qu'il dépend :

- des conditions hydrodynamiques puisqu'il dépend de la vitesse interstitielle u de la solution sur le lit de grain. En effet, c'est de ce paramètre que dépend l'épaisseur de la couche limite δ . Si on considère t_e comme un temps caractéristique pour que l'ion traverse la couche limite, l'épaisseur de cette dernière est donc un paramètre important.
- de la manière de diffuser de l'ion considéré et donc de son coefficient effectif $D_{A,eff}$

qui dépend, d'après le modèle de Van Brocklin (cf Chapitre II), des valences des différents ions en présence, des coefficients de diffusion des ions échangés, et des fractions ioniques en solution.

- de la taille des particules.

Par ailleurs, t_e peut aussi s'exprimer sous la forme : $t_e = \frac{d_g \delta}{D_{A,eff}} = \frac{d_g^2}{D_{A,eff} Sh} = \frac{d_g}{k_f}$

où $k_f = \frac{D_{A,eff}}{\delta}$ est le coefficient de transfert de matière ($m.s^{-1}$).

Ainsi, si d et D_A sont connus (cas, par exemple, d'un composé non électrolyte), la mesure de t_e nous permet d'obtenir δ , et de calculer le nombre de Sherwood. Ceci permet de choisir parmi les corrélations de la littérature, celle qui s'adapte le mieux à notre système.

Pour des conditions hydrodynamiques fixées, la mesure de t_e permet de déterminer l'influence de la composition du milieu (normalité totale, autres ions...), de la forme de la résine... sur la cinétique d'échange.

B. Détermination du paramètre J du modèle : Discussion et critique

On peut remarquer que le calcul de t_e repose sur des paramètres qui ne sont pas toujours évidents à mesurer, estimer ou calculer. Ces paramètres sont J, τ et ε . On va donc examiner et discuter la sensibilité de t_e par rapport à ces paramètres.

1. Estimation de J par les corrélations

Pour calculer J, on utilise généralement la relation qui le lie à P, P étant un nombre adimensionnel que nous définirons plus loin. On parle de critère de Peclet de colonne car ce nombre est homogène au critère de Peclet dans une colonne. Dans son ouvrage, Villiermaux (Villiermaux, 1995) montre qu'on peut relier deux façons de modéliser un écoulement dans un réacteur par la relation suivante :

$$P = 2(J - 1) \quad (III-19.)$$

Généralement, on considère que cette relation est valable à partir de $J=10$. On considère même qu'à partir de $J=100$, l'approximation de $P=2J$ est excellente.

P est relié au modèle piston à dispersion axiale et J au modèle des mélangeurs en cascade. Le modèle à dispersion axiale repose sur la superposition d'un écoulement piston convectif de vitesse u et d'une dispersion aléatoire. Dans le cas d'un lit avec un garnissage de particules de diamètre moyen d_g , on peut modéliser la dispersion aléatoire par un modèle de type « marche au hasard » (analogue à celui d'Einstein en théorie cinétique des gaz). Villiermaux montre qu'on peut écrire un critère de type Peclet rapporté au grain pour la dispersion axiale.

$$Pe_A = \frac{u d_g}{D_A}$$

(III-20.)

où u représente la vitesse intersitielle entre les grains. C'est la vitesse du fluide entre les grains de résine. Elle peut être définie comme : $u = \frac{W}{\epsilon \Omega}$ où Ω est la section de la colonne. Une autre vitesse est parfois utilisée u_0 , vitesse superficielle ou vitesse en fût vide et définie par : $u_0 = \frac{W}{\Omega}$.

Si la dispersion aléatoire est seulement convective, alors Pe_A est une constante. On trouve de nombreux résultats dans la littérature pour représenter la dispersion dans des empilements de grains comme par exemple dans la Figure III-4 issue de l'ouvrage de Villiermaux (Villiermaux, 1995).

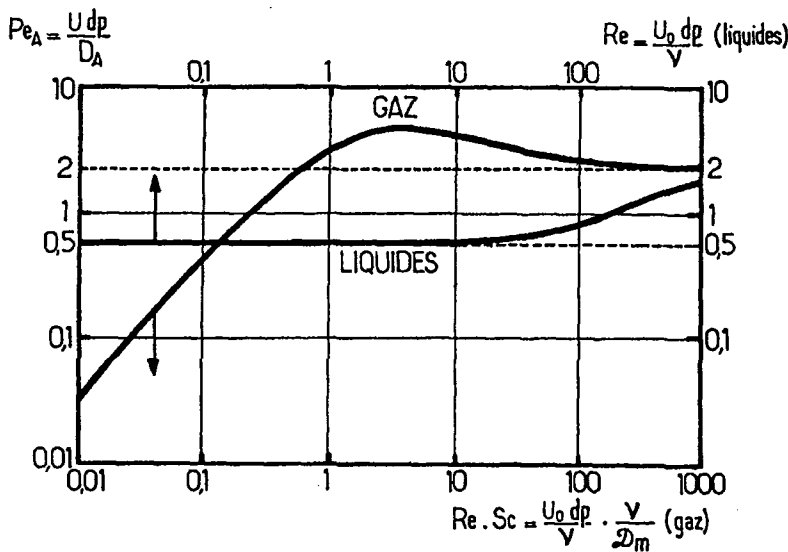


Figure III-4 : Dispersion axiale d'un écoulement dans un empilement de grains (Villiermaux, 1995)

Nous pouvons observer sur la Figure III-4 que dans le cas de liquides, Pe_A est compris entre 0,5 et 2.

Le critère P est un paramètre adimensionnel :

$$P = \frac{u h}{D_A} \quad (\text{III-21.})$$

Il est défini sur la longueur de la colonne h et est relié à Pe_A par

$$P = Pe_A \frac{h}{d_g} \quad (\text{III-22.})$$

En combinant les équations (III-19.) et (III-22.), on obtient :

$$J = \frac{1}{2} Pe_A \frac{h}{d_g} + 1 \quad (\text{III-23.})$$

Ce critère Pe_A va dépendre des conditions hydrodynamiques du système. La plupart des relations trouvées dans la littérature expriment ces conditions à l'aide du nombre de Reynolds. Pour pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature, nous allons utiliser la définition du nombre de Reynolds de grain couramment employée, c'est à dire :

$$Re = \frac{u_0 d_g}{\nu} \quad (\text{III-24.})$$

u_0 étant la vitesse superficielle dans la colonne (ou vitesse en fût vide) et ν la viscosité cinématique de la solution.

La plupart de nos expériences ont été réalisées à des Re compris entre 1,6 et 1,7.

La Figure III-4 donne des valeurs de Pe_A pour des valeurs de Re prises entre 10^{-2} et 10^3 .

Pour être plus précis, il convient de remonter aux sources de Villermux, qui ne donne qu'une courbe. Villermux fait référence aux travaux de Wen et Fan (Wen, 1975). Nous présentons les résultats de ces auteurs sur la Figure III-5. Ces auteurs ont étudié et regroupé de nombreuses valeurs publiées et en ont tiré une corrélation reliant Pe_A et Re :

$$Pe_A = \frac{0,20}{\varepsilon} + \frac{0,011}{\varepsilon} Re^{0,48} \quad (\text{III-25.})$$

C'est cette corrélation qu'utilise Villermux dans son ouvrage et qui est très généralement utilisée.

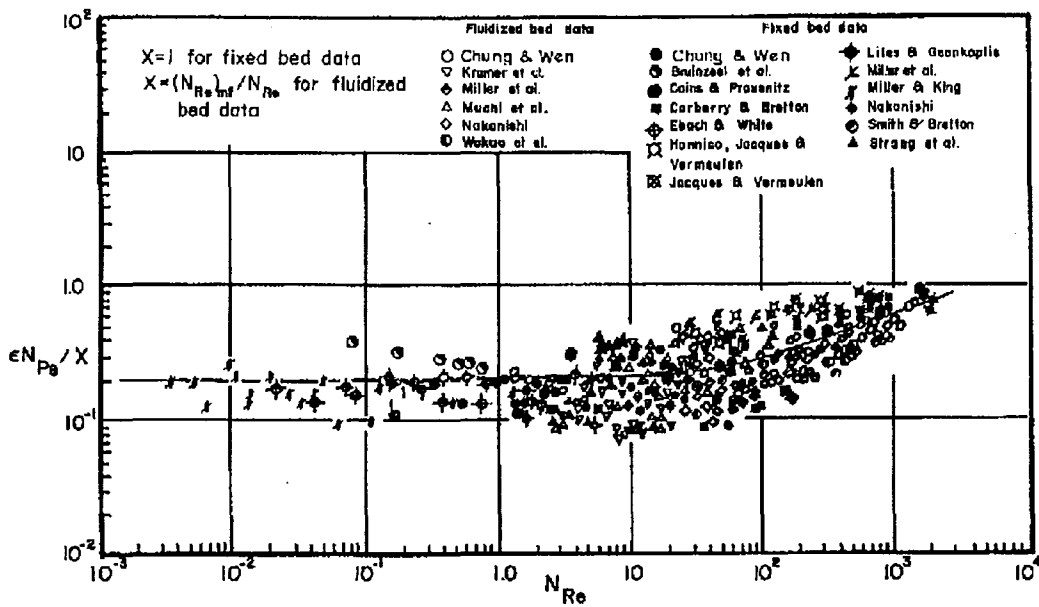


Figure III-5 : corrélations de coefficient de dispersion axiale (Wen, 1976)

Ces travaux concernent des lits fixes et fluidisés. On peut constater que les points sont assez dispersés autour de la courbe donnée par la corrélation. Wen et Fan pensent que ces désaccords entre les différents auteurs sont dus aux facteurs affectant les résultats expérimentaux tels que :

- la capacité du lit
- la méthode de détection
- l'utilisation de particules irrégulières
- les variations de porosité du lit
- le type d'écoulement et les instabilités hydrodynamiques
- les effets de paroi
- les chemins préférentiels
- l'hypothèse de fonction d'entrée parfaite
- la « sur simplification » du modèle à un seul paramètre pour des modèles trop compliqués.

Il est vrai que de faibles écarts dans ces facteurs peuvent induire des erreurs assez conséquentes et fausser la mesure.

Pour affiner notre étude, notamment vers les faibles valeurs du nombre de Reynolds, nous avons repris, parmi les travaux précédents, le travail réalisé par Miller et King (Miller, 1966). Leurs conditions de travail sont relativement proches des nôtres au niveau des tailles de particules et des nombres de Reynolds.

Ces résultats, montrés sur la Figure III-6, représentent les propres points expérimentaux de ces auteurs. Sur la Figure III-7, les auteurs ont comparé leurs points avec d'autres publiés antérieurement, et ils constatent qu'ils ont quelques différences et surtout un passage par un minimum pour des Re' entre 1 et 10 (Re' est un paramètre qu'ils ont défini tel que : $Re' = Re/(1-\epsilon)$, ce qui correspond à des Re compris entre 0,6 et 6 pour un ϵ de 0,4).

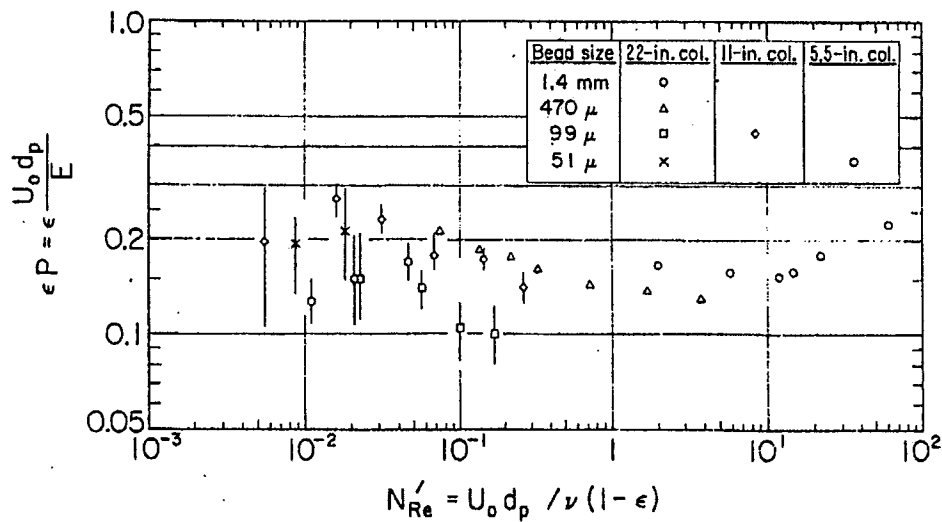


Figure III-6 : points expérimentaux (Miller et King, 1966)

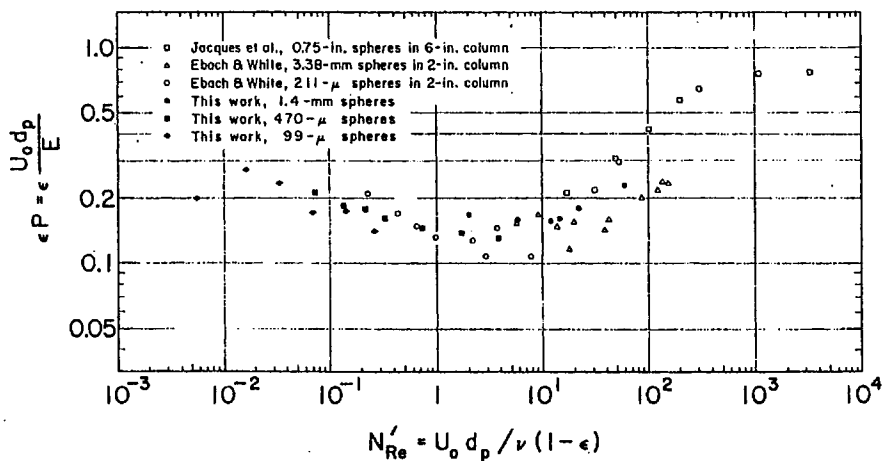


Figure III-7 : Comparaison des données de Miller et King avec d'autres publications (Miller et King, 1966)

Il existe donc une grande disparité entre tous ces résultats. Cependant on peut penser que la corrélation (III-25.) semble décrire correctement les phénomènes observés par les différents auteurs.

Si l'on considère les conditions de travail que nous avons les plus souvent utilisées pour la micro-colonne cationique, par exemple, ($W=5\text{mL/min}$; $\Omega=0,342\text{ cm}^2$; $d_g=700\mu\text{m}$; $v=v_{\text{eau}}=10^{-2}\text{ cm}^2/\text{s}$; $\varepsilon=0,4$; $h=1,5\text{ cm}$) nous obtenons à l'aide de la corrélation (III-25.) les valeurs du Tableau III-1 :

Tableau III-1 : calcul de Re , Pe_A et J

Re	1,70
Pe_A	0,535
$J = \frac{1}{2} Pe_A \frac{h}{d_g} + 1$	6,73

Cette valeur étant inférieure à 10, nous ne pouvons pas utiliser cette corrélation pour calculer J car ce calcul n'est valable que pour $J > 10$.

On peut essayer de calculer des « bornes » de J , à l'aide des points expérimentaux des auteurs cités précédemment. Si l'on considère sur la Figure III-5, la Figure III-6 et la Figure III-7, les points expérimentaux limites de ces figures, on peut déterminer des valeurs bornes de J :

$$0,1 < \varepsilon Pe_A < 0,35$$

$$0,25 < Pe_A < 0,875 \quad (\text{III-26.})$$

$$3,68 < J = \frac{1}{2} Pe_A \frac{h}{d_g} + 1 < 10,38$$

La colonne considérée a une hauteur de 1,5 cm. Cette hauteur a été prise à priori pour réaliser une micro-colonne et c'est à cause de cette faible hauteur que nous obtenons une valeur de J faible.

Nous obtenons bien une valeur supérieure à 10 pour la borne haute mais ceci n'est pas très satisfaisant.

En conclusion, dans notre cas, le calcul de J étant inférieur à 10, nous ne pouvons utiliser cette corrélation avec une précision raisonnable. C'est pour cette raison que nous avons réalisé des expériences de Distribution de Temps de Séjour (DTS) pour obtenir une valeur **expérimentale** de J dans nos micro-colonnes.

2. Détermination expérimentale par DTS

Nous avons utilisé le concept de distribution des temps de séjours (Danckwerts, 1953) pour déterminer expérimentalement J.

a- Rappel théorique

La DTS ou distribution des temps de séjour permet de caractériser les écoulements dans les réacteurs continus réels.

La modélisation du comportement hydrodynamique du fluide se fait par association de réacteurs idéaux. Les deux types d'écoulement idéaux suivants sont généralement utilisés :

- l'écoulement piston caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules.
- l'écoulement en mélange parfait (ou réacteur parfaitement agité), caractérisé par des temps de séjour à priori quelconques mais où la composition est supposée uniforme en tout point.

La détermination expérimentale de la DTS se fait à l'aide d'une méthode de traçage. Des molécules entrant dans le réacteur sont « marquées » et leur histoire est suivie par un détecteur approprié en sortie de réacteur. Cette méthode permet d'obtenir des grandeurs hydrodynamiques ou de donner un diagnostic de dysfonctionnements. L'approche « systémique » de Danckwerts considère le réacteur comme un système ayant une entrée et une sortie ; cette approche consiste à relier les variables d'entrée aux variables de sortie grâce aux propriétés de la distribution statistique des temps de séjours. (Fogler, 1999 ; Liéto, 1998 ; Schweich, 2001 ; Simonnot, 2001 ; Villiermaux, 1995).

La Figure III-8 montre un schéma de principe du traçage.

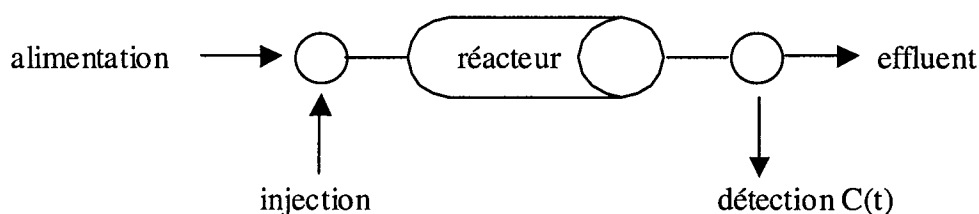


Figure III-8 : schéma de principe de la DTS

Pour que les données recueillies soient pertinentes et exploitables, la DTS nécessite le respect de certaines conditions :

- l'écoulement est en régime permanent,
- le système est délimité dans l'espace par une surface fermée, une entrée et une sortie,

- le fluide est incompressible,
- l'écoulement est déterministe, c'est-à-dire qu'il ne fait pas intervenir de processus aléatoires macroscopiques,
- l'écoulement à travers les sections d'entrée et de sortie se fait uniquement par convection forcée,
- la géométrie interne du système ne varie pas au cours du temps,
- le traceur ne modifie pas l'écoulement du fluide.

Le traceur est injecté en entrée du réacteur et la concentration de sortie du système est mesurée au cours du temps. Ceci permet de tracer $C(t)$ qui est ainsi une représentation de la distribution des temps de séjour.

De la forme de la courbe d'injection dépend la forme de la courbe en sortie.

On utilise principalement deux types d'injection :

- l'injection échelon : on remplace un débit entrant par un débit entièrement tracé et on suit la sortie en fonction du temps.
- l'injection impulsion : on injecte un traceur pendant un temps très bref dans le débit entrant dans le système et on suit sa sortie en fonction du temps.

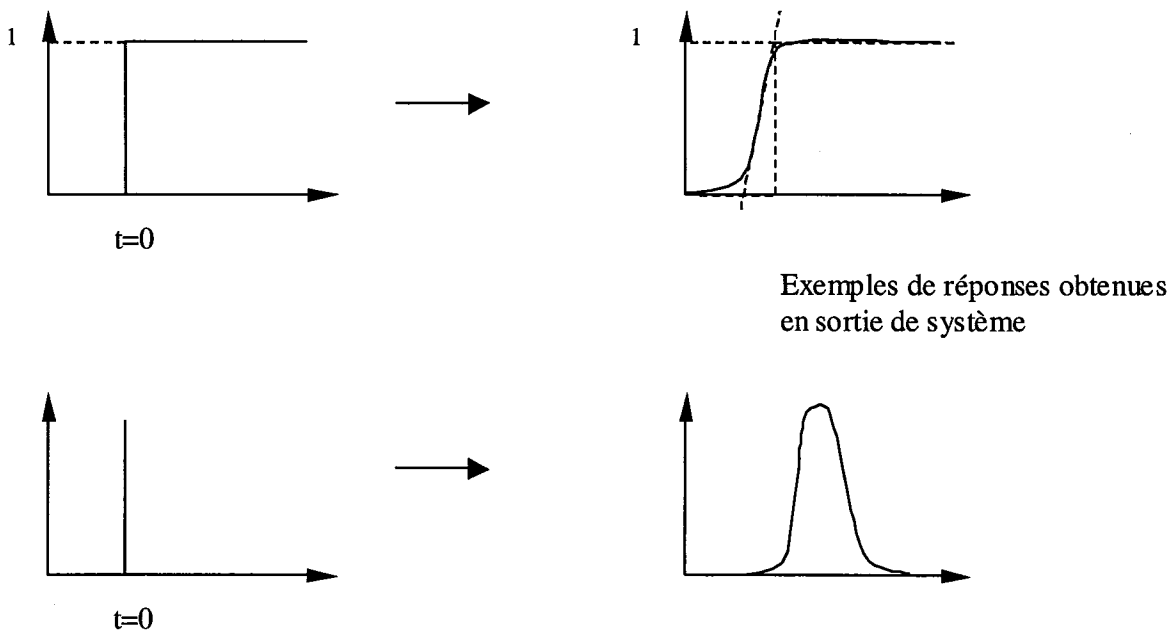


Figure III-9 : type d'injection du traceur : injection-échelon (en haut) et injection-impulsion (en bas)

Le traceur doit posséder les propriétés suivantes :

- être chimiquement inerte
- être complètement soluble dans le milieu réactionnel

- être détectable grâce à une caractéristique physico-chimique (conductivité électrique, absorption à une longueur d’onde donnée...)
- avoir les mêmes propriétés que le fluide vis à vis de l’hydrodynamique (densité, viscosité)

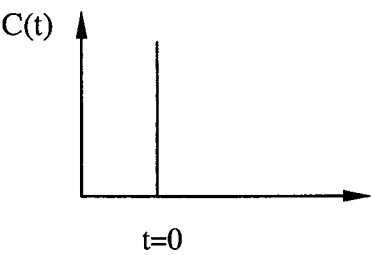
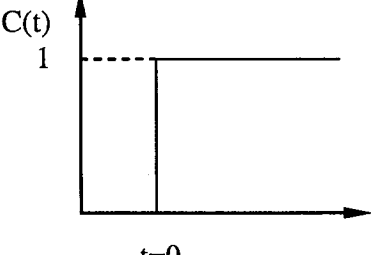
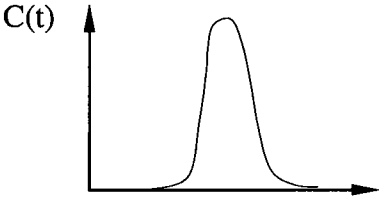
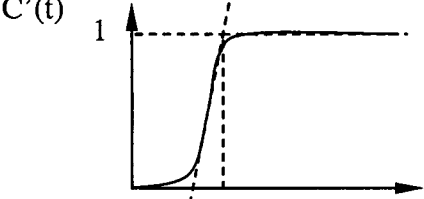
Les traceurs généralement utilisés sont des sels, des produits colorés, fluorescents ou radioactifs.

On nomme $C(t)$ la réponse recueillie en sortie du réacteur. La fraction du débit qui sort entre t et $t+dt$ contient des molécules de traceur qui ont séjourné pendant un temps t dans le milieu.

L’exploitation des informations collectées dépend du type d’injection. La DTS est une distribution statistique : les paramètres de cette dernière sont donnés par ses moments.

Le Tableau III-2 récapitule les informations, les courbes et les moments pour les deux types d’injection.

Tableau III-2 : Paramètres de la DTS pour l'injection-impulsion et pour l'injection-échelon

	Injection-Impulsion	Injection-Echelon
Type d'injection en entrée		
En sortie, on relève $C(t)$ et on norme cette courbe. La fonction DTS est $E(t)$.		
Courbe en sortie		
Courbe de DTS	$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t)dt}$	$F = \frac{C'(t) - C_{bas}}{C_{haut} - C_{bas}}$ F est l’intégrale de $E(t)$ $F(t) = \int_0^\infty E(t)dt \text{ ou } E(t) = \frac{dF(t)}{dt}$

La DTS va nous apporter des informations sur le réacteur, ces renseignements sont donnés par les moments. Par définition, un moment d'ordre n est donné par : $\mu_n = \int_0^\infty E(t)t^n dt$

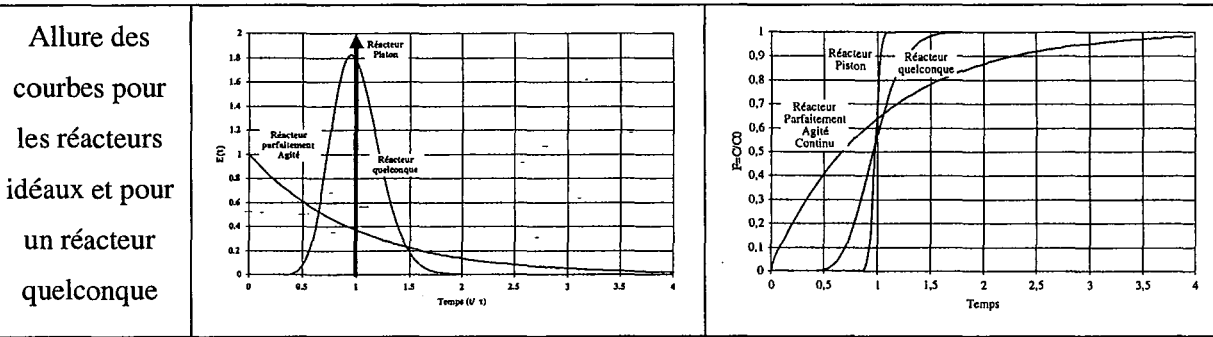
Le moment d'ordre 1 est le temps de séjour moyen du fluide dans le réacteur :

Moment d'ordre 1	$\mu_1 = \bar{t}_s = \frac{\int_0^\infty E(t) t dt}{\int_0^\infty E(t) dt}$	$\mu_1 = \int_0^\infty t \left(1 - \frac{C'(t) - C_{bas}}{C_{haut} - C_{bas}} \right) dt$
------------------	---	--

Le **moment d'ordre 2** permet d'accéder à la **variance**, qui est en fait le moment d'ordre 2 centré autour de la moyenne. La variance permet de caractériser l'étalement de la courbe autour de la moyenne

Variance	$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \bar{t}_s)^2 E(t) dt$ $\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2$	$\sigma^2 = 2 \int_0^\infty t \left(1 - \frac{C'(t) - C_{bas}}{C_{haut} - C_{bas}} \right) dt - \mu_1^2$
----------	---	---

Dans le cas du réacteur piston, une injection de type impulsion doit ressortir identique à l'entrée mais avec un retard pur égal au temps de passage. Si le signal n'est plus un pic, mais est de type gaussien, il est clair que le modèle de type piston n'est plus respecté. Nous dirons alors que nous avons affaire à un modèle piston à dispersion axiale ou à une cascade de réacteurs parfaitement agités.



Le modèle des mélangeurs en cascade a une fonction DTS de la forme :

$$E(t) = \left(\frac{J}{\tau} \right)^J \frac{t^{J-1} \exp(-Jt/\tau)}{(J-1)!}$$

(III-27.)

Les moments de cette distribution sont :

$$\mu_1 = \tau$$

(III-28.)

$$\sigma^2 = \frac{\tau^2}{J}$$

(III-29.)

Cette dernière relation permettra d'utiliser les expériences de DTS pour calculer un nombre de réacteurs J.

L'exploitation des courbes de DTS sera présentée plus loin.

b- Montage expérimental

Le montage expérimental est présenté en Figure III-10.

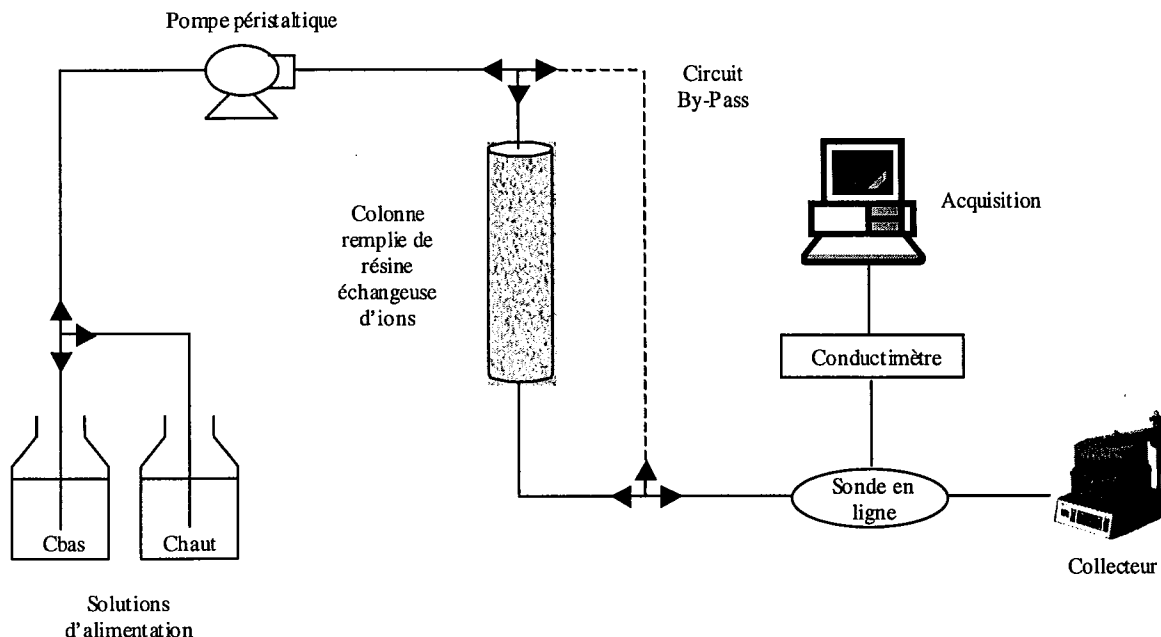


Figure III-10 : dispositif expérimental de la mesure de DTS dans une colonne

L'injection de traceur a été faite par la méthode de l'injection échelon qui consiste à faire passer brusquement au temps $t=0$ la concentration de ce traceur d'une valeur C_{bas} à une valeur C_{haute} .

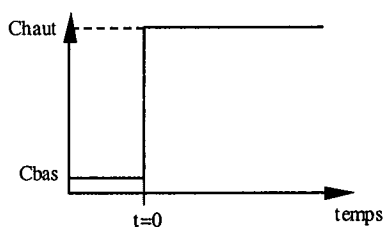


Figure III-11 : principe de l'injection échelon

Le passage d'une valeur C_{haute} à C_{bas} est appelé « purge ».

Dans le cas de la colonne cationique, la résine est sous forme H^+ , le traceur choisi est HCl. Il

ne doit pas y avoir d'échange. Le rapport $\frac{C_{haute}}{C_{bas}}$ est compris entre 3 et 10 selon les

expériences.

La détection choisie est la conductimétrie. Nous considérons que la conductivité varie linéairement avec la concentration dans la gamme de concentrations étudiées, ce qui est justifié par les faibles concentrations utilisées. Nous considérons que la réponse du conductimètre est instantanée et que le volume de la sonde n'entraîne pas de dispersion supplémentaire. Le volume de la cellule de conductivité est de $14 \mu\text{L}$.

Le collecteur permet de faire une vérification des débits par empotage. Le système d'acquisition fournit un fichier de points des valeurs de conductivité en fonction du temps que nous considérons directement relié à $C(t)$.

Le circuit by-pass permet à chaque expérience de vérifier la valeur de C_{haut} ou de C_{bas} par conductimétrie en épargnant la colonne, ceci afin de pouvoir arrêter l'expérience lorsque la valeur de sortie attendue est atteinte.

Pour s'affranchir des contributions apportées par le système « extra-colonne » (tuyaux, pompes, détecteur, raccords...), une expérience de DTS a été réalisée sur le système sans colonne. Nous parlerons de DTS piston-piston, car cette expérience est menée en colonne vide où les pistons sont mis bout à bout. Un schéma est présenté Figure III-12.

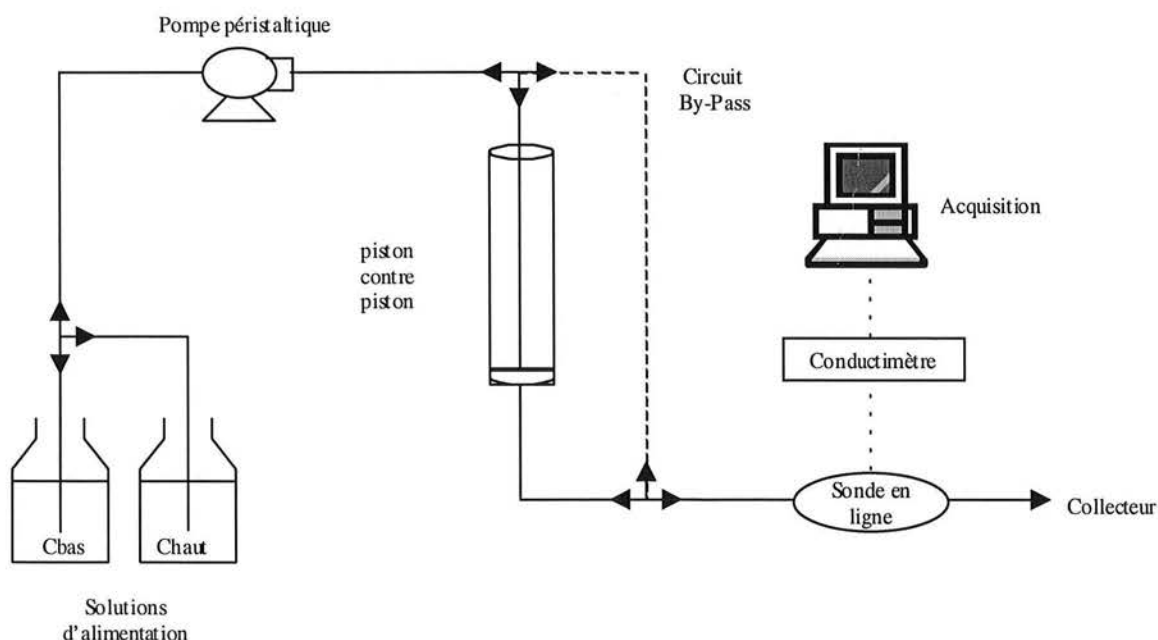


Figure III-12 : schéma de principe de la DTS dans le système piston-piston

Pour mieux comprendre, la Figure III-13 présente la photographie de la micro-colonne et du système où les pistons ont été mis bout à bout dans la colonne.

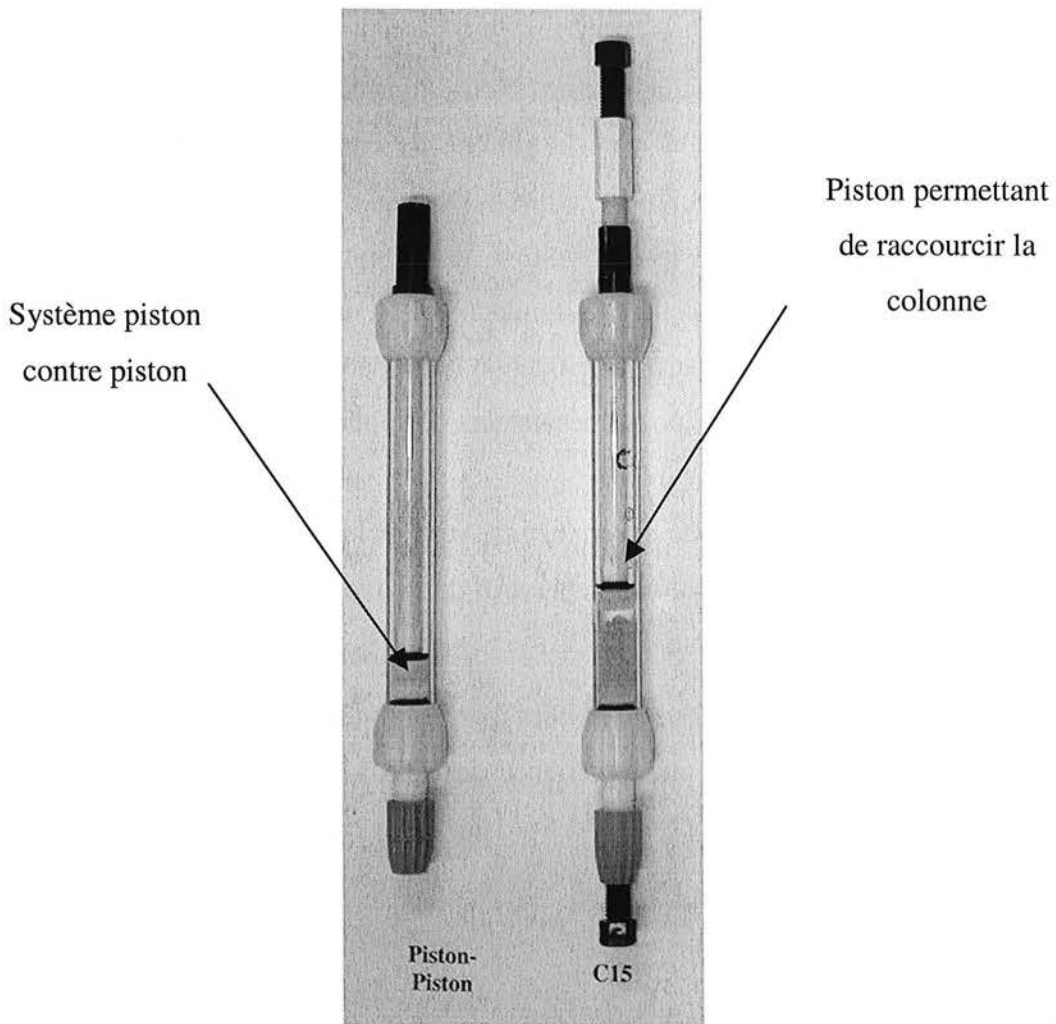


Figure III-13: Photo des micro-colonnes : système piston-piston et colonne cationique

Si on considère que le processus global est linéaire, il a été démontré que les moments d'ordre 1, μ_1 , et les variances σ^2 de chaque contribution sont additifs (Schweich, 2001 ; Villermux, 1995). On peut donc écrire :

$$\mu_{1_{total}} = \mu_{1_{colonne}} + \mu_{1_{extra-colonne}} \quad (\text{III-30.})$$

$$\sigma_{total}^2 = \sigma_{colonne}^2 + \sigma_{extra-colonne}^2 \quad (\text{III-31.})$$

A chaque série d'expériences menées en colonne, des expériences dans les mêmes conditions ont été faites sur le système « piston-piston » afin d'obtenir des résultats pour la colonne remplie de grains de résine seule.

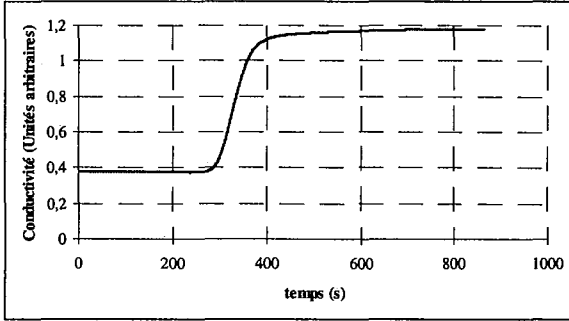
c- Exploitation des résultats

Les données obtenues par les expériences de traçage peuvent être exploitées de différentes manières. Il est possible de tracer les courbes à partir des points obtenus et de faire une

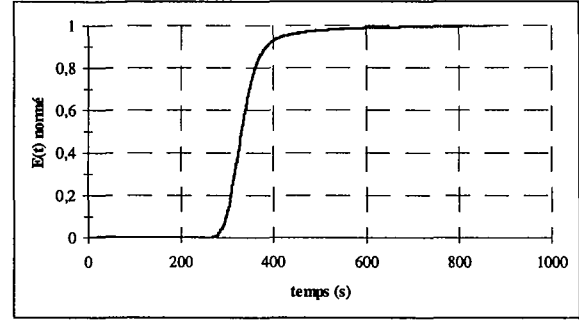
exploitation graphique ou d'utiliser les points pour calculer les moments et la variance à l'aide des relations présentées dans le Tableau III-2.

L'exploitation des courbes commence par la normation : pour simplifier l'écriture de F , nous

utiliserons : $F(t) = \frac{C'(t) - C_{bas}}{C_{haut} - C_{bas}} = \frac{C(t)}{C_0}$ qui est ainsi comprise entre 0 et 1.



Courbe avant normation



Courbe normée

Figure III-14 : Normation des courbes de DTS

1. Exploitation graphique

Cette exploitation donne une détermination approchée de μ_1 et de σ^2 . Si on considère la courbe F :

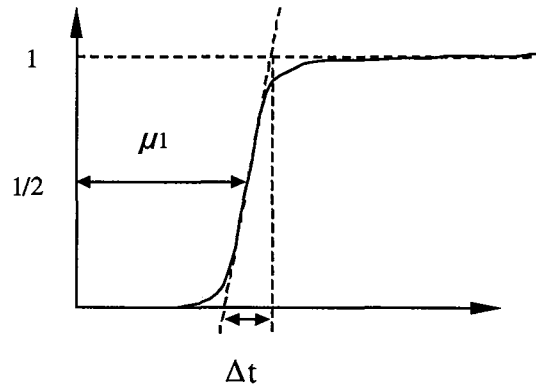


Figure III-15 : Courbe F : détermination graphique du moment d'ordre 1 et de la variance

Le moment d'ordre 1 est donné par la distance entre l'origine et la courbe à mi-hauteur. La distance Δt mesurée comme sur le schéma de la Figure III-15, permet de calculer σ^2 par la relation suivante :

$$\sigma^2 = \frac{\Delta t^2}{2\pi} \quad (\text{III-32.})$$

Le nombre de réacteurs en cascade J est donné selon (III-29.) par:

$$J = \frac{\mu_1^2}{\sigma^2} \quad (\text{III-33.})$$

2. *Exploitation par le calcul*

A l'aide des points enregistrés, nous allons pouvoir calculer les intégrales en discrétisant les équations données dans le Tableau III-2 :

$$\mu_1 = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad \text{par} \quad \mu_1 = \sum \left(1 - \frac{C_i}{C_0}\right) \Delta t \quad (\text{III-34.})$$

$$\mu_2 = 2 \int_0^\infty t \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad \text{par} \quad \mu_2 = \sum 2 t_i \left(1 - \frac{C_i}{C_0}\right) \Delta t \quad (\text{III-35.})$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 \quad (\text{III-36.})$$

Le nombre de réacteurs J est obtenu par le même calcul que pour l'exploitation graphique par la relation (III-33).

La DTS va nous permettre aussi de calculer le volume poreux de l'empilement de grain et ainsi de calculer la porosité du lit. Connaissant le débit, on peut soit représenter la courbe F en fonction du volume et faire le calcul intégral, soit appliquer la formule :

$$V_p = \mu_1 * W. \quad (\text{III-37.})$$

$$\text{La porosité sera donnée par } \varepsilon = \frac{V_p}{V_{lit}}. \quad (\text{III-38.})$$

3. *Exploitation des courbes par le logiciel DTSPRO*

Une autre possibilité d'exploitation est de comparer nos courbes à des courbes modélisées par un assemblage de réacteurs idéaux à l'aide d'un logiciel permettant de le faire : DTSPRO. Le lecteur qui souhaite plus d'information sur l'utilisation de DTSPRO peut se reporter à la notice du logiciel (Manuel du logiciel DTSPRO, 2000)

d- Résultats

1. *Application de la DTS aux micro-colonnes : problèmes rencontrés et démarche adoptée*

La technique de la DTS fonctionne bien sur des réacteurs de grande taille car des simplifications sont faites : on peut en effet négliger les effets de bord, les effets de paroi, le

volume du système « extra-colonne » étant petit devant celui du volume poreux de l'empilement. Dans le cas des micro-colonnes, le volume « extra-colonne » est loin d'être négligeable. Lors des premières expériences réalisées, la hauteur de lit était de 1,5 cm et le volume du lit de 0,51 mL (Toutes les colonnes que nous avons utilisées ont un diamètre de 0,66 cm.) Si on considère une porosité de 0,4 (porosité généralement utilisée pour un empilement de billes sphériques), cela fait un volume poreux du lit d'environ 0,2 mL. Le volume du système extra-colonne calculé à partir d'une DTS piston-piston était d'environ 1,3 mL. La contribution de la colonne devenait petite devant le système complet.

De plus, nous avons pris un débit plus faible que celui de nos expériences en micro-colonne (voir le prochain chapitre, généralement 5 mL/min) car le temps de séjour était beaucoup trop petit (de l'ordre de 2,5 s pour la colonne et 15 s pour le système extra-colonne) et les DTS inexploitable. Nous avons réalisé les DTS à des débits variant de 0,5 à 0,7 mL/min. Malgré cela, les résultats sur la micro-colonne de 1,5 cm n'étaient pas facilement exploitables et surtout non reproductibles. Un exemple de courbes obtenues est donné dans la Figure III-16. Les courbes présentées à gauche sont les DTS mesurées sur le système piston-piston (- - - -) et sur le système total (en trait plein). Si on soustrait la courbe en pointillé à la courbe en trait plein, on obtient la courbe de droite. Il est difficile d'obtenir un résultat à l'aide de ce type de courbe. On observe que le temps de séjour dans la colonne est faible devant celui du système extra-colonne.

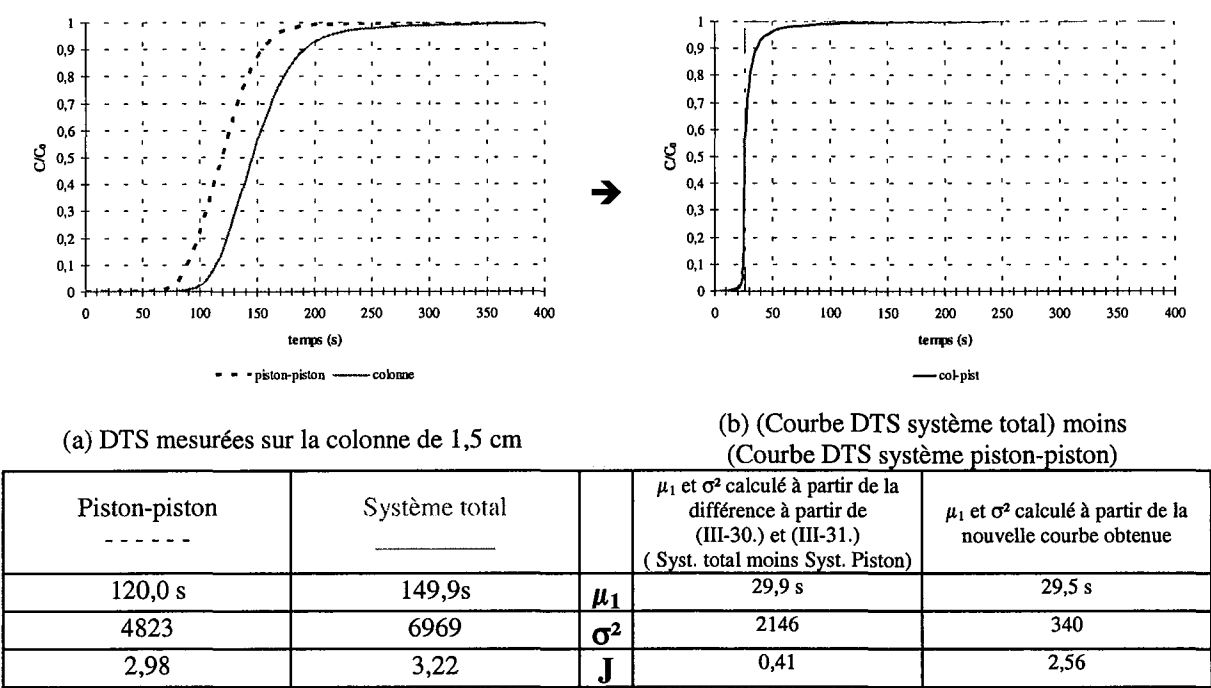


Figure III-16 : exemples de DTS sur la micro-colonne

Dans ces conditions, le système extra-colonne contribue pour beaucoup à la dispersion de la courbe. Le nombre de mélangeurs J varie beaucoup selon la méthode utilisée pour le calculer. Si on simule les courbes théoriques de DTS à l'aide du logiciel DTSPRO, en utilisant le modèle des mélangeurs en cascade et les paramètres calculés précédemment, on obtient les courbes présentées sur la Figure III-17 et qui sont comparées aux courbes expérimentales. Nous avons aussi essayé d'optimiser le nombre de J à l'aide du logiciel sur la courbe « système total « moins » piston ». Un nombre de réacteurs proche de 30 semble mieux présenter l'allure de la courbe. Il semble donc que les calculs de J , par la relation (III-33), sur ces courbes ne puissent rendre compte de la réalité.

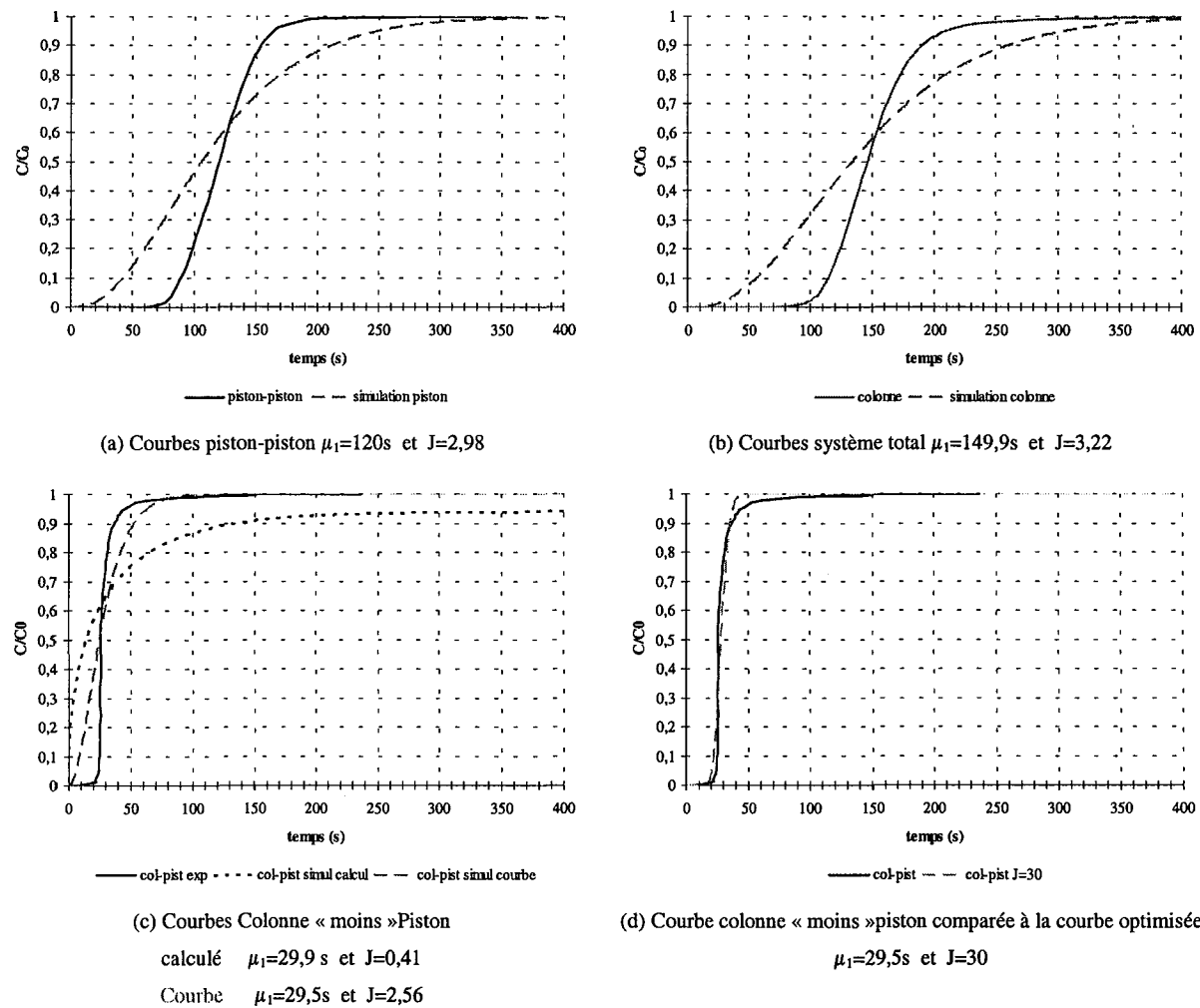


Figure III-17 : courbes expérimentales comparées aux courbes simulées

Notre micro-colonne n'est pas un réacteur idéal bien que l'allure de la courbe sur la Figure III-16(b) pourrait laisser penser à la réponse d'un réacteur piston idéal. Les valeurs de μ_1 semblent correctes mais les courbes s'écartent de l'idéalité à cause de la dispersion qui est due en grande partie au système extra-colonne non négligeable devant le système total. Le nombre

de réacteurs J que l'on calcule est dépendant de σ^2 , or c'est ce terme qui caractérise la dispersion.

Plus σ^2 est grand et plus la courbe est dispersée. Or, dans notre cas, les courbes ne sont pas beaucoup dispersées mais la forme des courbes de DTS donne aussi des indications sur la non-idéalité; ainsi sur nos DTS, on peut remarquer que les courbes ne sont pas symétriques. Il y a un étalement à la fin de la montée du front. Ceci représente classiquement la présence d'un volume mort. Cet étalement va augmenter artificiellement la dispersion et par conséquent le σ^2 et rendre le calcul de J non pertinent de cette manière. Il semble donc que le modèle des mélangeurs en cascade avec échange (MCE) soit plus approprié que le modèle des mélangeurs en cascade simple (MC). En effet, le modèle MCE tient compte de la présence d'un volume mort ou d'une zone stagnante dans la colonne. Nous avons donc décidé d'utiliser ce modèle et d'ajuster les paramètres grâce au logiciel de simulation. Les calculs préliminaires des moments servent de point de départ à la simulation et à l'ajustement des paramètres. Notons que le calcul de J à partir de μ_1 et σ^2 n'est plus valable car il repose sur le modèle des mélangeurs en cascade.

Pour essayer de s'affranchir des problèmes liés à la taille du volume extra-colonne sur le volume poreux de la colonne, nous avons fait des expériences de DTS sur une colonne beaucoup plus longue. Le but est de calculer **un nombre de J par hauteur de colonne**, pour ensuite extrapoler à la micro-colonne. Cette méthodologie est utilisée en chromatographie ou en distillation; on parle alors de hauteur d'étage théorique ou de hauteur équivalente à un plateau théorique. En outre, nous avons essayé de minimiser le volume extra-colonne dans notre montage expérimental.

Pour résumer, la méthodologie que nous avons adoptée pour calculer J est la suivante :

- Expériences de DTS sur le système extra-colonne dit « piston-piston ».
- Expériences de DTS sur une colonne de plus grande hauteur (entre 10 et 20 fois la hauteur de la micro-colonne). Ces expériences de DTS sont répétées plusieurs fois pour s'assurer de la reproductibilité.
- Calcul des paramètres de la DTS : μ_1 , σ^2 , $V_{p_{colonne}}$, J .
- Ajustement de ces paramètres à l'aide du logiciel DTSPRO par le modèle MCE.
- Détermination d'un nombre de réacteurs par hauteur de lit.
- Extrapolation à la micro-colonne et calcul d'un J pour la micro-colonne.

Il est à remarquer qu'en procédant ainsi, on émet des hypothèses qui peuvent être discutables

sur la micro-colonne : en effet, on ne tient pas compte des effets de parois, ni des effets de bords. Cependant, nous verrons par la suite qu'en utilisant le J calculé de cette façon, nous obtenons des résultats satisfaisants dans la modélisation d'un front (cf chap IV).

La DTS nous fournit donc des renseignements importants pour notre modèle : le nombre de réacteurs en cascade, la porosité du lit.

2. *Résultats obtenus sur une colonne de plus grande taille*

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus en adoptant la méthodologie précédemment exposée.

Expériences de DTS sur le système extra-colonne (ou système piston-piston)

Les données obtenues sur des expériences de répétabilité réalisées sur le système piston-piston sont rassemblées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Résultats des DTS sur le système extra-colonne

Expériences	Débit (mL/min)	V _p (mL)	μ ₁ (s)	σ ²	J _{calculé}
1	0,650	0,680	63,3	231	17,3
2	0,650	0,680	63,3	235	17,0
3	0,650	0,683	63,5	237	17,0
4	0,650	0,680	63,2	239	16,7
5	0,650	0,684	63,6	240	16,9
6	0,650	0,679	63,2	243	16,5
Moyenne		0,681	63,3	237	16,9

Les courbes de DTS sont représentées en fonction du temps réduit θ ($\theta = \frac{t}{\mu_1}$) sur la Figure

III-18. Le temps réduit permet d'obtenir des grandeurs comparables entre elles car adimensionnelles. Les courbes sont parfaitement superposables.

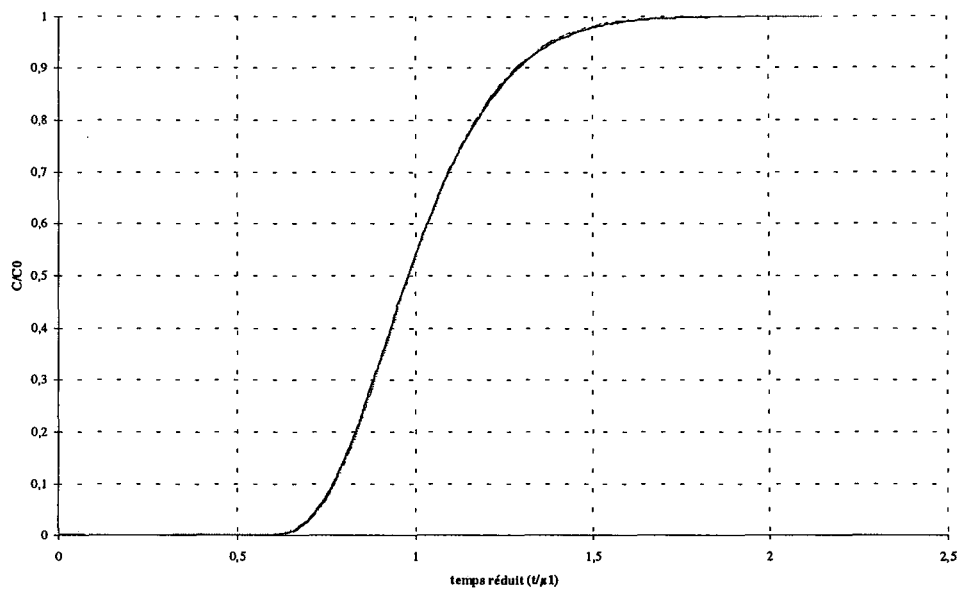


Figure III-18 : Courbes des DTS piston-piston

Expériences de DTS sur le système total

La colonne utilisée a une hauteur de 19,8 cm et un diamètre de 0,66 cm.

Les données obtenues sur des expériences de répétabilité réalisées sur le système total sont rassemblées dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : résultats des DTS sur le système total

Expériences	Débit (mL/min)	V _p (mL)	μ ₁ (s)	σ ²	J _{calculé}
1	0,655	3,711	340,5	2462	47,1
2	0,655	3,725	341,7	2814	41,5
3	0,655	3,716	340,9	3080	37,7
4	0,655	3,724	341,6	2997	38,9
5	0,653	3,711	341,5	2919	40,0
6	0,653	3,730	342,2	2853	41,0
Moyenne		3,719	341,4	2854	41,0

Les courbes en temps réduit sont représentées sur la Figure III-19.

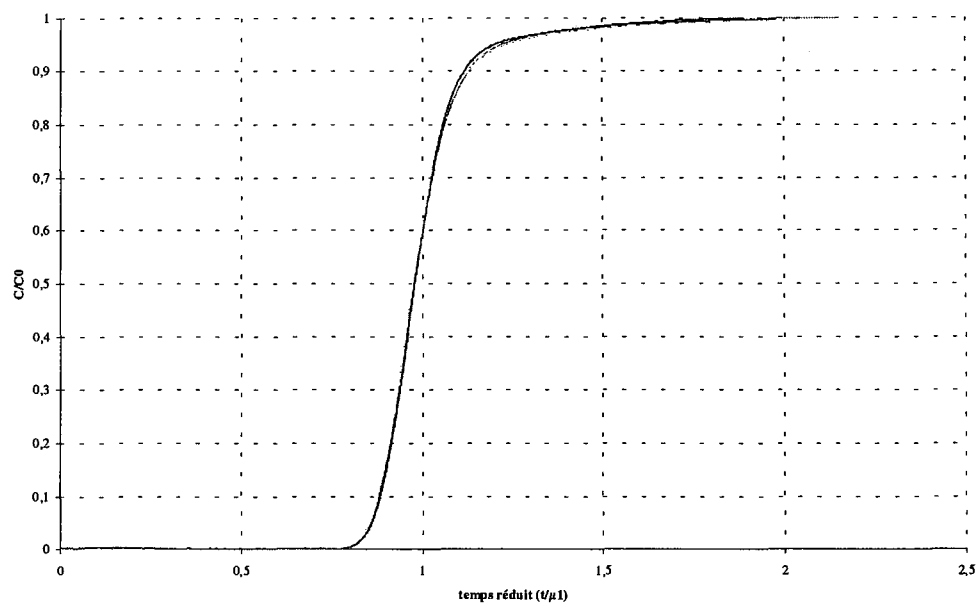


Figure III-19 : courbes de DTS du système totale

Elles sont aussi parfaitement superposables.

Résultats obtenus

Les paramètres hydrodynamiques obtenus sont présentés dans le Tableau III-5

Tableau III-5 : données obtenues par les DTS

Système	V _p (mL)	μ ₁ (s)
piston-piston	0,681	63,3
système total	3,719	341,4
Colonne (total « moins » piston)	3,038	278,1

La DTS permet aussi de calculer la porosité du lit.

Tableau III-6 : calcul de la porosité

	« grande » colonne	→	micro- colonne
Diamètre (cm)	0,66	extrapolation à la micro- colonne	0,66
Hauteur (cm)	19,8		1,5
V _{lit} (mL)	6,774		0,511
V _p (mL)	3,038		0,230
ε	0,45	→	0,45

Ajustement des paramètres à l'aide de DTSPRO

Nous avons choisi d'ajuster les paramètres sur les courbes de DTS du système total. Le

modèle utilisé pour représenter le système total (extra-colonne et colonne) est donné sur la Figure III-20.

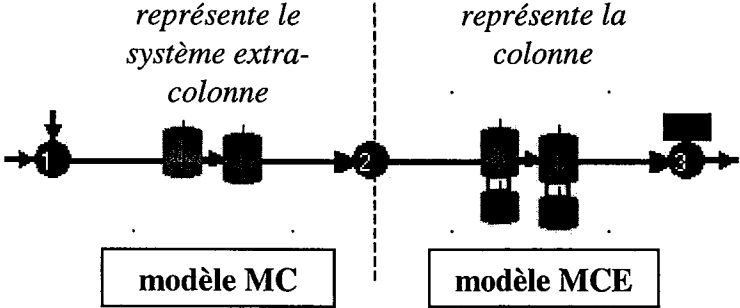


Figure III-20 : représentation du modèle utilisé dans DTSPRO

Il est composé de deux modèles en série :

- le système piston-piston sera représenté par une cascade de mélangeurs (MC).
- la colonne sera représentée par le modèle des mélangeurs en cascade échangeant avec un volume mort (MCE).

Le modèle MCE est schématisé dans la Figure III-21. Il est représenté comme une cascade de réacteurs où, dans chacun d'eux, une partie du fluide va s'échanger ou circuler dans une zone de volume mort assimilée à un mélangeur parfaitement agité.

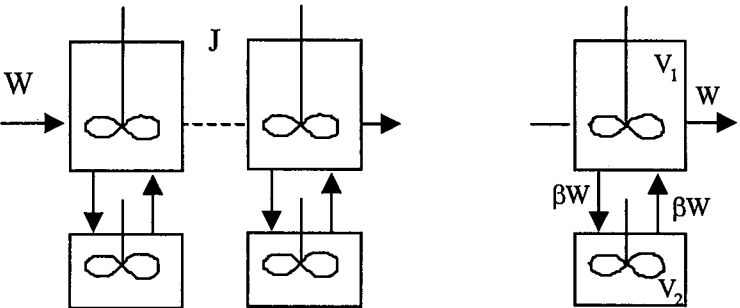


Figure III-21 : modèle des mélangeurs en cascade avec échange (MCE)

Les paramètres de ce modèle sont présentés dans le Tableau III-7.

Tableau III-7 : paramètres du modèle MCE

Paramètres	
J	nombre de réacteurs en série
V_1	volume d'un des réacteurs en cascade
V_2	volume de la zone morte associée à ce réacteur
$K = \frac{V_2}{V_1}$	ratio des volumes
β	fraction du débit échangeant avec le volume mort
$t_m = \frac{V_2}{\beta W}$	temps caractéristique d'échange avec le volume mort
$\tau = \frac{V}{W}$	temps de séjour moyen dans tout le système
$V = J * V_1$	volume total de la cascade

La notion de volume mort, dans notre cas, n'est pas liée à une mauvaise géométrie de l'empilement mais pourrait être représentée par la porosité interne des billes de résine. La porosité totale d'un lit est la somme de deux porosités : la porosité externe qui est donnée par l' espace entre les grains de résine et la porosité interne, qui est donnée par l'espace existant à l'intérieur des billes : l'espace entre les chaînes du polymère et les macro-pores (on parle de résine macro-poreuse). En général, dans nos conditions, la porosité interne est négligée, seule la porosité externe est considérée. Cette hypothèse repose sur le phénomène d'exclusion de Donnan exposé au chapitre I. Nous nous trouvons dans le cas où l'exclusion de Donnan est la plus favorable : faible concentration de la solution, capacité et réticulation élevées de la résine, pas d'échange d'ions (phénomène de sorption d'électrolytes seul). Cependant comme nous travaillons sur une colonne plus grande et à plus faible débit, nous avons donc un temps de séjour plus long. Le temps d'échange du modèle t_m peut donc être considéré comme un temps caractéristique nécessaire pour pénétrer dans la porosité interne. Ce temps est d'autant plus long que le phénomène d'exclusion de Donnan lui est défavorable. L'ajustement du modèle MCE sur ces expériences peut donc nous fournir aussi des renseignements sur le volume poreux interne des billes de résine. Ce volume de porosité interne pourra être assimilé à V_2 , la porosité externe étant assimilée à V_1 . Ce sont ces phénomènes qui perturbent nos courbes de DTS et empêchent l'exploitation simple par le modèle MC. Néanmoins, la valeur de J trouvée par cette méthode pourra être utilisée car, en condition de fuite en micro-colonne, la porosité interne sera négligée : le temps de séjour très court dans la micro-colonne ne permettra pas de contrarier le phénomène d'exclusion de Donnan.

Les paramètres nécessaires pour utiliser le logiciel de modélisation sont regroupés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 : paramètres nécessaires à la modélisation

Modèle MC (système extra-colonne)	Modèle MCE (colonne)
$\tau (\mu_1)$ ou V	τ ou V
J	J
	t_m
	K

Les paramètres utilisés au départ sont ceux qui ont été calculés par les méthodes décrites précédemment. Le logiciel DTSPRO a un module d’optimisation qui permet de déterminer les paramètres permettant de mieux décrire les courbes expérimentales. Les paramètres obtenus ainsi sont présentés dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 : paramètres optimisés par DTSPRO

Modèle MC		Modèle MCE	
τ (s)	63,2	τ (s)	266
J	17	J	190
		t_m (s)	60
		K	0,05

La courbe expérimentale et la courbe optimisée sont présentées dans la Figure III-22.

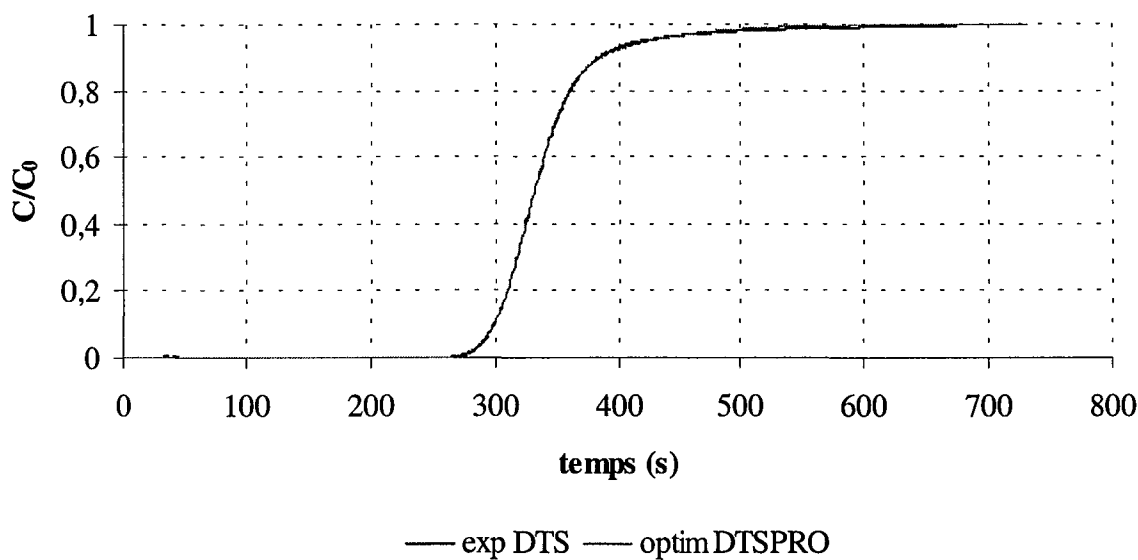


Figure III-22 : comparaison des courbes expérimentales et des courbes modélisées

Détermination d'un nombre de réacteurs par hauteur de lit et extrapolation à la micro-colonne

Le nombre de réacteurs trouvé à l'aide des DTS est de 190 pour une hauteur de 19,8 cm, ce qui donne 9,60 réacteurs par cm. Pour une colonne de 1,5 cm par exemple, le nombre de réacteurs équivalent est donc de 14,4. On peut aussi calculer une hauteur équivalente à un plateau théorique : 0,104 cm. Un réacteur k a donc une hauteur d'environ 1 mm.

Tableau III-10 : récapitulatif des valeurs de J

Hauteur de colonne (cm)	19,8	1,5	3,0	6,0
Nombre équivalent de réacteurs en cascade	190	14,4	28,8	57,6

De même, grâce aux paramètres trouvés à l'aide du modèle, on peut calculer les valeurs de porosité de l'empilement.

Tableau III-11 : porosité

ϵ_{totale}	$\epsilon_{\text{externe}}$	$\epsilon_{\text{interne}}$
0,45	0,428	0,021

C. Sensibilité du temps caractéristique de transfert externe t_e aux paramètres du modèle

1. Sensibilité de t_e à J

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la sensibilité de t_e à J et voir quelle est l'importance d'une bonne connaissance de ce paramètre pour la détermination de t_e .

Nous avons posé comme intermédiaire de calcul le nombre v qui est lié à t_e par la relation

$$(III-16.) : v = \tau \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \frac{6}{t_e} \text{ et lié à } J \text{ par la relation (III-17.) : } v = J \left[\exp\left(\frac{\ln F}{-J}\right) - 1 \right].$$

Le temps t_e est inversement proportionnel à v . Par conséquent, pour étudier la sensibilité de t_e par rapport à J , nous avons calculé le terme $1/v$ pour des fuites comprises entre 20 et 50 % (ce qui correspond à nos mesures expérimentales) et pour J variant de 1 à 30. Ces résultats sont présentés sur la Figure III-23.

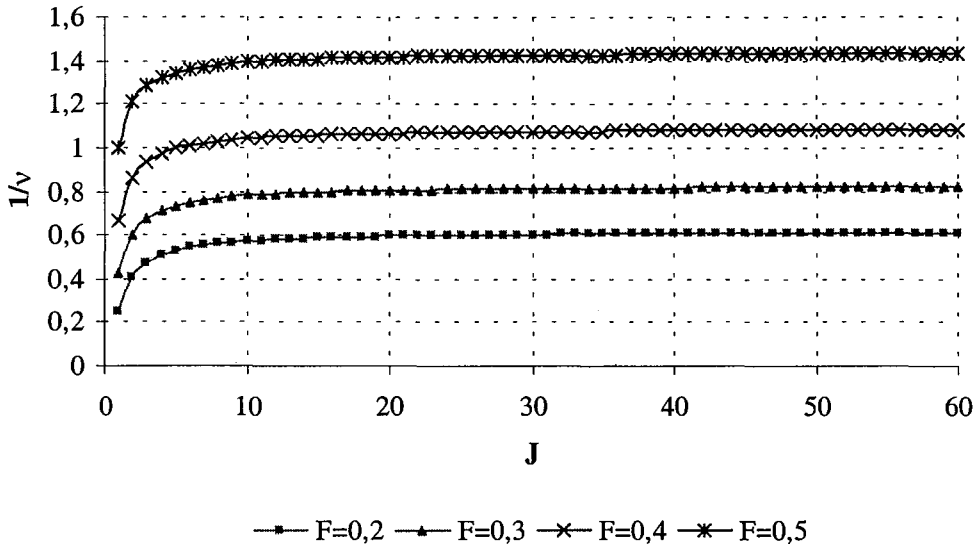


Figure III-23 : Influence de J variant de 1 à 60 pour F=0,2 à 0,5

On peut constater qu'au-delà d'un certain nombre de J, la valeur de $1/v$ devient sensiblement constante. Pour des faibles valeurs de J, la variation de ce terme $1/v$ aura donc une assez grande influence sur le temps t_e . La valeur de J sera critique pour des $J < 10$ pour le calcul du t_e . Cette valeur de 10 est aussi la valeur critique lorsque l'on assimile les modèles piston à dispersion axiale et le modèle des mélangeurs en cascade. On a vu que la formule $P=2(J-1)$ est utilisable à partir de $J=10$. Il semble donc que ce soit la valeur minimale à utiliser pour le modèle des mélangeurs en cascade.

L'étude de ce paramètre nous permet de dire que **la hauteur de la micro-colonne est un des paramètres clé** : il faudra nécessairement prendre une hauteur permettant d'obtenir un nombre de réacteurs équivalent minimum de 10, ceci afin de pouvoir extrapoler la valeur de t_e obtenue à des colonnes de plus grande taille.

2. Sensibilité de t_e à τ et ε

Le calcul de t_e fait aussi intervenir les paramètres τ et ε . La difficulté d'évaluation de ces paramètres réside dans la taille des micro-colonnes que nous avons utilisées. Etant donné leur faible longueur, les incertitudes même faibles pourront entraîner des erreurs assez

importantes. τ est calculé de la manière suivante : $\tau = \frac{V_p}{W}$.

Le volume poreux de la micro-colonne V_p est lui-même relié à ϵ par $V_p = \epsilon V$.

Ce qui revient à écrire τ sous la forme : $\tau = \frac{\epsilon V}{W}$.

Ceci nous permet de n'utiliser que le seul paramètre ϵ pour étudier l'influence de τ et ϵ sur le calcul de t_e . Pour cela, nous allons exprimer la relation (III-16.) par l'expression suivante :

$$t_e = 6 \left(\frac{V_b}{W v} \right) (1 - \epsilon)$$

(III-39.)

Le paramètre t_e varie en $(-\epsilon)$.

La mesure de la DTS nous a permis de calculer une porosité externe de 0,428. Plus généralement, les valeurs de ϵ (pour un empilement de grains sphériques) sont comprises entre 0,4 et 0,45. On a étudié la variation de t_e en considérant la micro-colonne (hauteur = 1,5 cm) avec un J de 14,4 et en faisant varier comme précédemment F de 0,2 à 0,5. Ces courbes sont présentées sur la Figure III-24.

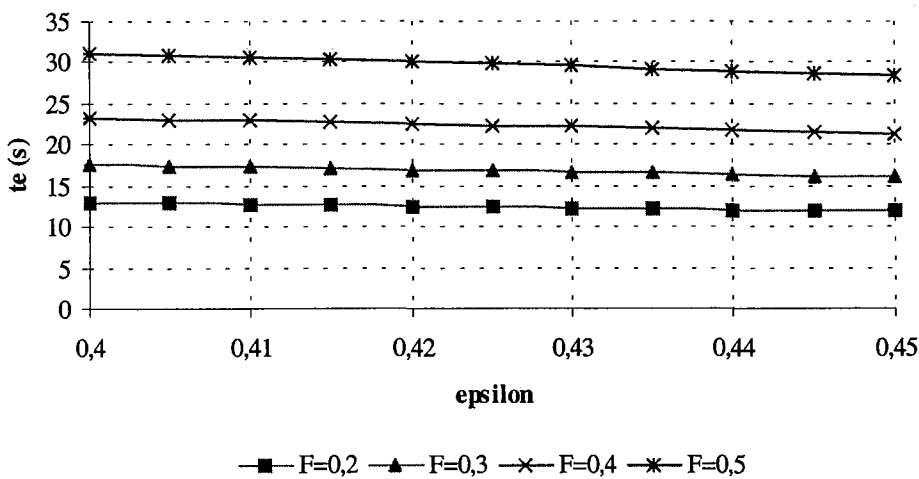


Figure III-24 : étude de la variation de t_e en fonction de ϵ pour F variant de 0,2 à 0,5

On remarque qu'une erreur de 0,05 sur la valeur de ϵ , peut entraîner une erreur de quelques secondes sur la valeur de t_e , surtout pour les grandes valeurs de fuite.

Nous avons réalisé ensuite une étude de sensibilité en fonction des deux paramètres ϵ et J simultanément. On est parti d'un exemple réel calculé à partir de nos valeurs. Il s'agit de la mesure d'une fuite de cuivre sur la micro-colonne.

Les paramètres de cette expérience sont rappelés dans le Tableau III-12.

Tableau III-12 : paramètres utilisées pour la Figure III-27

τ (s)	Fuite= C/C_0	t_e (s)	ϵ	J
2,70	0,3011	17,30	0,428	14,4

L'étude de sensibilité est présentée sur la Figure III-25. Les droites en pointillé représentent les valeurs que nous avons utilisées pour le calcul.

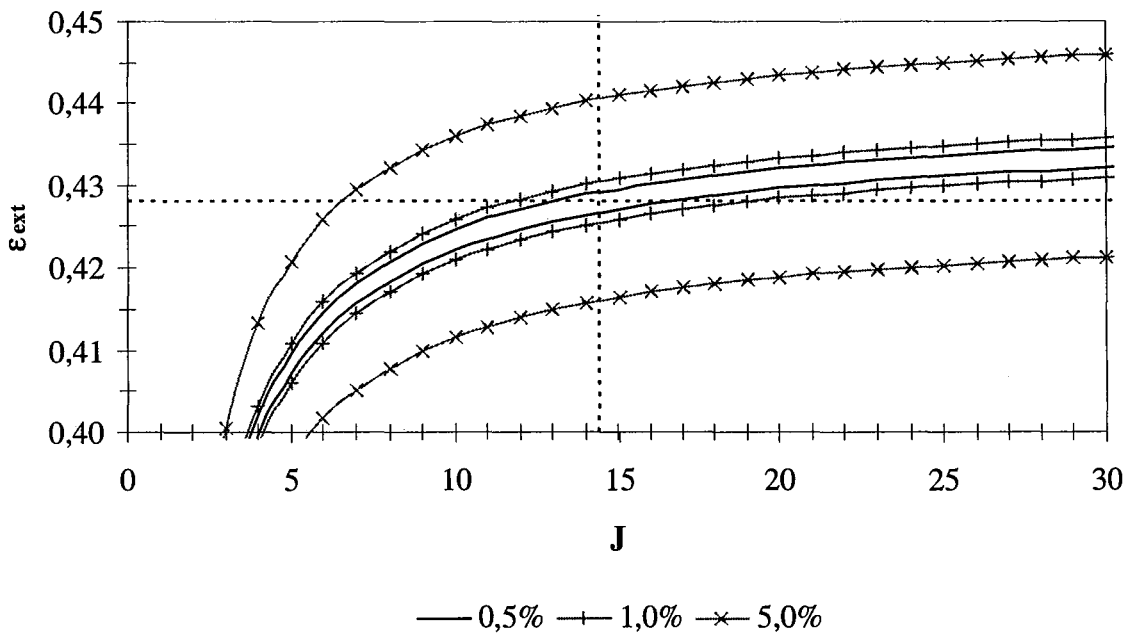


Figure III-25 : étude de sensibilité sur t_e en fonction de J et ϵ_{ext}

Nous avons ensuite fait varier t_e de plus ou moins 0,5, 1 et 5% et calculé les ϵ_{ext} correspondant en fixant J. On voit bien que pour les petits J, une faible variation de ϵ entraînera un écart important. Ceci ne fait que renforcer ce que l'on a déjà vu. Si on considère ϵ , on voit que le calcul du t_e y sera relativement sensible, ainsi par exemple une différence de 0,01 sur ϵ , pourra entraîner une erreur de 5% sur t_e . En effet, on a calculé t_e avec un ϵ de 0,428 et si on regarde à une valeur de ϵ de 0,440, on voit bien qu'on se trouve dans les limites supérieures de la courbe de variation de t_e à 5%.

Par conséquent, il faudra prendre beaucoup de soin lors du montage de la micro-colonne : les paramètres à bien maîtriser sont la porosité et le nombre de J, donc de la hauteur du lit. Des

mesures de DTS préliminaires semblent nécessaires à la bonne exploitation des valeurs de fuite car elles permettent de mesurer la porosité et d'évaluer un nombre de réacteurs en cascade indispensable pour le modèle.

Conclusion

Une grande partie de ce travail a été effectuée sur une micro-colonne de hauteur 1,5 cm. Ce choix était au départ arbitraire et nous avons rencontré quelques problèmes : cependant, ceci nous a permis de mieux définir la méthodologie des micro-colonnes et de déterminer quels sont les facteurs influents pour l'application de cette méthode. Le choix de la micro-colonne est donc le compromis entre une hauteur minimal pour avoir une bonne valeur de J et une hauteur maximal pour avoir un plateau de fuite mesurable facilement.

Nous pouvons établir des règles simples pour la détermination de la hauteur minimale de la micro-colonne, à partir de la formule (III-23.) liant h et J , que nous pouvons dans de nombreux cas simplifier et écrire sous la forme $J = \frac{h}{4d_g}$ (ceci car Pe_A a souvent une valeur de 0,5).

Nous pouvons décider que ce J doit avoir une valeur minimale de 15 car, à partir de cette valeur, l'influence d'une variation de J sur t_e est faible. Nous obtenons alors la règle suivante :

$$h_{recommandé} = 60 d_g \quad (III-40.)$$

Dans notre cas, ce critère aurait conduit à une hauteur de colonne de 4,2 cm. La corrélation

$J = \frac{h}{4 d_g}$ conduirait à 15 mélangeurs tandis que les mesures de DTS conduirait à une estimation de 40 mélangeurs environ. Toutefois ces deux valeurs de J conduiraient à des valeurs de t_e assez proches.

La porosité du lit est aussi un paramètre à connaître précisément et la DTS semble être une bonne méthode pour la mesurer.

Notations utilisées dans le chapitre III

	Symbole	Unités courantes	Unités SI
C_0	Normalité de la solution d'entrée		
C_{A0}	Concentration du composé A dans l'alimentation	éq/L	éq/m ³
C_i	Concentration de l'espèce i dans la solution	éq/L	éq/m ³
C_A^*	Concentration à l'interface couche limite-billes	éq/L	éq/m ³
C_{Ak}	Concentration du composé A en sortie du mélangeur k		
C_{AS}	Concentration du composé A en sortie	éq/L	éq/m ³
d_g	Diamètre d'un grain de résine	cm	m
D	Coefficient de diffusion	cm ² /s	m ² /s
$D_{A,eff}$	Coefficient de diffusion effectif	cm ² /s	m ² /s
$E(t)$	Fonction DTS pour une injection impulsion		
F	Fuite ionique		
$F(t)$	Fonction DTS pour une injection échelon		
h	Hauteur du lit de résine	cm	m
J	Nombre de mélangeur en cascade	-	-
J_A	Flux de transfert externe		éq/s
k_f	Coefficient de transfert de matière	cm/s	m/s
k	Numéro d'un mélangeur dans la cascade		
N	Capacité du lit de résine par volume de résine ou de solide	éq/L	éq/m ³
P	Critère de Péclet de colonne	-	-
Pe_A	Critère de Péclet axial	-	-
Q_A	concentration des ions A fixés sur la résine	éq/L	éq/m ³
Q_{Ak}	concentration des ions dans le solide en sortie du mélangeur k	éq/L	éq/m ³
Re	Nombre de Reynolds		
S_g	Surface d'un grain de résine		m ²
Sh	Nombre de Sherwood		
t	temps		s
t_e	Temps de transfert externe		s
u	vitesse interstitielle	cm/s	m/s
u_0	Vitesse superficielle ou en fût vide	cm/s	m/s
V	Volume du lit de résine (=h*Ω)	mL	m ³
V_g	Volume d'un grain de résine	mL	m ³
V_p	Volume poreux du lit de résine	mL	m ³
W	Débit volumique	mL/min	m ³ /s
	Indice		
b	lit		
0	entrée		
s	sortie		
	Symboles grecs		
Ω	Section (d'une colonne, etc)	cm ²	m ²
δ	Epaisseur du film	μm	m
ε	Porosité du lit (porosité externe)	-	-
ε_{tot}	Porosité totale		

ϵ_{int}	Porosité interne		
ν	Viscosité cinématique		m^2/s
ν	intermédiaire de calcul de t_e	-	-
μ_1	Moment d'ordre 1, temps de séjour moyen		s
μ_n	Moment d'ordre n		
σ^2	Variance		
τ	Temps de passage		s

Bibliographie

- Borg (1999).** Borg P., Chanel S., Muhr L., Grévillet G. *Some guidelines for the design of ion-exchange processes aiming at producing high-purity water*. Ultrapure Water, 1999, Vol. 16, 9, pp. 49-54
- Boyd (1947).** Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. *The exchange adsorption of ions from Aqueous solutions by organic zeolithes. II. Kinetics*. J. Am. Chem. Soc., 1947, Vol. 69, pp. 2836-2848
- Crittenden (1986).** Crittenden J.C., Berrigan J.K., Hand D. *Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity*. Journal WPCF, 1986, Vol. 58, 4, pp. 312-319
- Danckwerts (1953).** Danckwerts P.V. *Continuous flow systems. Distribution of residence times..* Chemical Engineering Science, 1953, Vol. 2, 1, pp. 1-13
- DTSPRO (2000).** Logiciel de simulation à compléter.
- Fogler (1999).** Fogler, H. Scott. *Elements of chemical reaction engineering*. Prentice H. int. ser. in the phys. & ch. eng. sc. Editeur : Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall PTR, 1999 : 3rd ed.
- Goerius (1988).** Goerius André. *Théorie perturbative de la dynamique en lit fixe :- caractéristique de la cinétique de sorption par la méthode des micro-colonnes-description analytique des fronts*. Docteur es sciences, Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1988, 285 p.
- Guo (2001).** Guo G., Thompson K.E. *Experimental analysis of local mass transfer in packed beds*. Chemical Engineering Science, 2001, Vol. 56, pp. 121-132
- Helffferich (1962).** Helffferich F. *Ion exchange*. New York, USA : Dover Publication, 1995, réédition de 1962, 624 p.
- Kataoka (1968).** Kataoka T., Sato N., Ueyama K. *Effective liquid phase diffusivity in ion exchange*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1968, Vol. 1, 1, pp. 38-42
- Kataoka (1972).** Kataoka T., Yoshida H., Ueyama K. *Mass transfer in laminar region between liquid and packing material surface in the packed bed*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1972, Vol. 5, 2, pp. 132-136
- Kataoka (1973).** Kataoka T., Yoshida H., Yamada T. *Liquid phase mass transfer in ion exchange based on the hydraulic radius model*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1973, Vol. 6, 2, pp. 172-177

- Kataoka (1975).** Kataoka T., Yoshida H. *Resin phase mass transfer in ion exchange between different ions accompanied by resin volume change*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1975, Vol. 8, 6, pp. 451-456
- Kataoka (1976).** Kataoka T., Yoshida H., Shibahara Y. *Liquide phase mass transfer in ion exchange accompanied by chemical reaction*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1976, Vol. 9, 2, pp. 130-135
- Kataoka (1994a).** Kataoka T., Muto A., Nishiki T. *Theoretical analysis of mass transfer of deionization by cation and anion mixed-ion exchange resins-a batchwise contact*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994, Vol. 27, 3, pp. 375-381
- Kataoka (1994b).** Kataoka T., Muto A., Nishiki T. *Equilibrium characteristics of ion exchange between an OH- type strong anion exchange resin and dilute Cl- solution*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994, Vol. 27, 3, pp. 382-384
- Kataoka (1994c).** Kataoka T., Muto A., Nishiki T. *Mass transfer mechanism of deionization by mixed-bed*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994, Vol. 27, 6, pp. 755-759
- Ko (2001).** Ko D.C.K., Porter J.F. and McKay G. *Determination of solid-phase loading for the removal of metal ion from effluents using fixed-bed adsorbents*. Environ. Sci. Technol., 2001, Vol. 35, pp. 2797-2803
- Kuo (1963).** Kuo J.C.W., David M.M. *Single particle studies of cation exchange rates in packed beds: Barium ion-Sodium ion system*. A.I.Ch.E. Journal, 1963, Vol. 9, 3, pp. 365-370
- Ma (1996).** Ma Z., Whitley R.D., Wang N.-H.L. *Pore and surface diffusion in multicomponent adsorption and liquid chromatography systems*. A.I.Ch.E. Journal, 1996, Vol. 42, 5, pp. 1244-1262
- Miller (1966).** Miller S.F., King C.J. *Axial dispersion in liquid flow through packed beds*. A.I.Ch.E. Journal, 1966, Vol. 12, pp. 767-773.
- Monzie (2001).** Monzie I., Muhr L., Chanel S. et Grévillet G. *Procédés d'obtention d'eau ultrapure par échange d'ions : études des limitations cinétiques*. Récents progrès en génie des procédés, Génie de la séparation, 2001, volume 15, n° 81.
- Monzie (2002).** Monzie I., Muhr L., Chanel S. et Grévillet G. *Ion exchange processes for ultrapurification. Micro-column method for the study of kinetics of film-diffusion-limited ion exchange* in 15th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2002, Communication N° P3-150, J. Novosad (Ed.), 25-29 August 2002, Praha, Czech Republic.
- Nicoud (1987).** Nicoud Roger-Marc. *Influence respective des facteurs thermodynamiques, hydrodynamiques et diffusionnels sur le fonctionnement des échangeurs d'ions. Application à*

un procédé d'échange ionique : le Nymphéa. Docteur de l'INPL, Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1987, 345 p.

Nicoud (1989). Nicoud R.M., Schweich D. *Solute transport in porous media with solid-liquid mass transfer limitations: applications to ion exchange*. Water Resources Research, 1989, Vol. 25, 6, pp. 1071-1082

Seguin (1996). Seguin D., Montillet A., Brunjail D., Comiti J. *Liquid-solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers : experiments and model*. The Chemical Engineering Journal, 1996, Vol. 63, pp. 1-9

Simonnot (2001). Simonnot M.O. *Cours de génie de la réaction chimique*. Suuport de cours de l'Ecole Européene d'Ingénieurs en Génie des Matériaux de Nancy, 2001.

Villermaux (1995). Villermaux J. *Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs*. Paris : Editions Tec et Doc-Lavoisier, 1995, 448 p.

Weber (1980). Weber W.J. Jr, Liu K.T. *Determination of mass transport parameters for fixed-bed absorbers*. Chem. Eng. Commun., 1980, Vol. 6, pp. 49-60

Wen (1975). Wen C.Y. et Fan L.T. *Models for flows system and chemical reactors*. New York, USA : Marcel Dekker, Inc., 1975, pp. 113-208.

Wesselingh (2000). Wesseling J.A. et Krishna R. *Mass transfer in multicomponent mixtures..* Delft, NL : Delft University Press, 2000, 329 p.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sommaire du chapitre IV

Introduction.....	134
A. MONTAGE EXPERIMENTAL : MATERIELS ET METHODES	134
1. <i>Principe des montages expérimentaux</i>	134
a- Solutions d'alimentation.....	135
1. Cations.....	135
2. Anions	136
b- Les micro-colonnes	137
c- Collecteur	138
d- Analyses	138
1. Cations.....	138
2. Anions	139
2. <i>Précision des mesures</i>	139
B. RESULTATS.....	142
1. <i>Cations</i>	142
2. <i>Anions</i>	143
C. DISCUSSIONS	143
1. <i>Influence de la normalité totale</i>	143
2. <i>Influence de la fraction ionique</i>	144
3. <i>Effet de la présence d'autres ions</i>	147
a- Cas des cations	147
b- Cas des anions	148
4. <i>Influence de la hauteur des micro-colonnes</i>	149
5. <i>Effet du débit</i>	151
6. <i>Etude de l'influence des propriétés de l'ion fixé initialement sur la résine</i>	154
a- Expérience KCu01	155
b- Expérience KCu02	157
7. <i>Effet d'une réaction chimique de neutralisation</i>	159
D. SIMULATION DES FRONTS DE PERCEE	160
1. <i>Description du programme et du modèle utilisé</i>	160
2. <i>Comparaison avec l'expérience : validation sur le temps</i>	164
a- Expérience C01F	164
b- H30Q02	168
c- Utilisation de ces résultats pour simuler une colonne de plus grande taille.....	169
Conclusion	170
Notations utilisées dans le chapitre IV	172
Bibliographie.....	173

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons, dans un premier temps, décrire les montages expérimentaux que nous avons utilisés pour mettre en œuvre la méthode des micro-colonnes. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus et étudierons l'influence de plusieurs paramètres comme la fraction ionique, la valence, la forme initiale de la résine...

Il s'agira alors de savoir si les mesures obtenues en micro-colonne permettent de prévoir l'allure du front de percée dans des conditions de production. Pour cela des fronts de percée expérimentaux seront comparés à ceux obtenus à l'aide de simulations numériques. Ces simulations seront réalisées grâce à une modélisation de la colonne et à l'utilisation des paramètres cinétiques mesurés.

A. Montage expérimental : matériels et méthodes

1. Principe des montages expérimentaux

Le principe des différents montages expérimentaux utilisés est illustré sur la Figure IV-1. La solution d'alimentation est percolée à travers la micro-colonne à l'aide d'une pompe péristaltique. En sortie de colonne, la solution est collectée et les différentes collectes sont ensuite analysées.

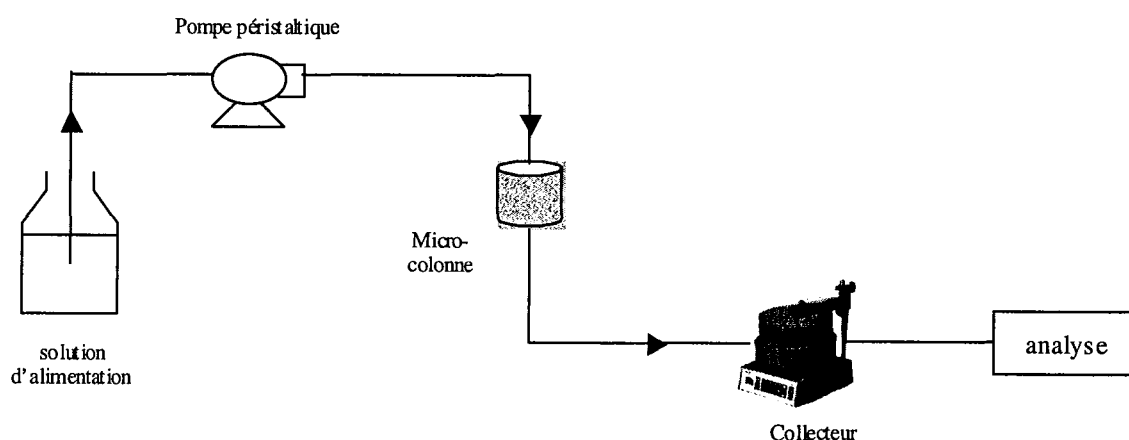
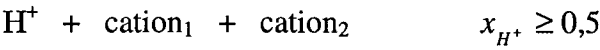


Figure IV-1 : schéma de principe de fonctionnement en micro-colonne

Les caractéristiques des solutions d'alimentation, des micro-colonnes, des collecteurs et les méthodes d'analyse vont être exposées de façon détaillée dans la suite de cette partie.

ultrapurifier, les normalités sont plus faibles et donc, le domaine de travail est loin de la limite de précipitation.

Les solutions comportent une fraction ionique minimum en H^+ de 0,5. Les différents types de solution sont des mélanges binaires ou ternaires:



Les effets de la valence, de la fraction ionique, de la concentration ionique et du type de mélange ont ainsi été étudiés.

2. Anions

Les solutions ont été préparées de façon analogue à précédemment. Les anions étudiés sont le monovalent nitrate NO_3^- et le divalent sulfate SO_4^{--} . Pour faire varier la fraction ionique et établir le parallèle avec les cations, nous avons, dans certains cas, ajouté des ions OH^- , (l'ion initialement présent dans la colonne). Les différents types de solution sont présentés dans le Tableau IV-1. On trouvera en Annexe IV-3 le détail de chaque expérience.

Tableau IV-1 : caractéristiques des solutions préparées (anion_i(i=1 ou 2) représente le sulfate ou le nitrate)

Solution type	Contre-ions	Co-ions
Type 1	anion ₁	Na ⁺
Type 2	anion ₁ + OH ⁻	Na ⁺
Type 3	anion ₁ + anion ₂	Na ⁺
Type 4	anion ₁ + anion ₂ + OH ⁻	Na ⁺
Type 5	anion ₁	H ⁺

Dans les solutions où il y a un mélange comprenant OH⁻, la normalité totale est 1 méq/L. Dans les autres cas, elle est inférieure.

Par exemple, on a essayé de comparer un mélange anion₁ + anion₂, avec ou sans présence d'ions OH⁻. Ce sont donc, d'après le Tableau IV-1, des solutions de type 3 et 4. Il en résulte que, dans la solution de type 4, la normalité totale est de 1 méq/L avec la somme des anions 1 et 2 égale à 0,5 méq/L.

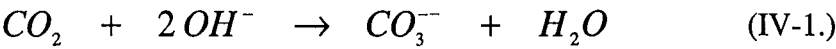
$x_{OH^-} = 0,5 \qquad x_{anion1} = 0,25 \qquad x_{anion2} = 0,25$
soit $C_{OH^-} = 0,5 \text{ méq/L} \quad C_{anion1} = 0,25 \text{ méq/L} \quad C_{anion2} = 0,25 \text{ méq/L}$

Dans le cas de la solution « équivalente » de type 3, pour comparer la même composition en anion₁ et anion₂, la normalité totale sera de 0,5 méq/L avec

$$C_{\text{anion1}} = 0,25 \text{ méq/L} \quad C_{\text{anion2}} = 0,25 \text{ méq/L}$$

$$\text{soit} \quad x_{\text{anion1}} = 0,5 \quad x_{\text{anion2}} = 0,5$$

En présence de soude, il est nécessaire de dégazer la solution pour éviter le phénomène de carbonatation de la soude. L'air atmosphérique contient environ 0,03% en volume de dioxyde de carbone (CO₂). Ce dernier peut réagir avec les ions hydroxyles. L'équation-bilan de cette réaction est :



Pour éviter cette carbonatation, il faut dégazer la solution en mettant un système de bullage d'hélium (ou d'azote) qui sature l'atmosphère en hélium et empêche ainsi le contact du CO₂ avec la solution.

b- Les micro-colonnes

Les colonnes

Dans notre étude, nous avons utilisé des colonnes en verre borosilicaté, de diamètre 6,6 mm, de marque Omnifit, de type analytique. Il existe différentes hauteurs et le volume utilisable peut être ajusté grâce à un ou deux adaptateurs de volume (ce sont les systèmes que nous avons nommé « piston » dans le Chapitre III).

Les résines

Les résines utilisées sont de type Amberlite et nous ont été fournies par la société Rohm et Haas. Les caractéristiques des deux résines sont rassemblées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : caractéristiques des résines utilisées (fiche technique, Rohm et Haas)

	Résine cationique forte	Résine anionique forte
Nom	Ambersep 252 H	Ambersep 900 OH
type	macroporeuse	macroporeuse
Squelette	copolymère styrène divinylbenzène	copolymère styrène divinylbenzène
Groupe fonctionnel	-SO ₃ ⁻	-N ⁺ (CH ₃) ₃
Capacité d'échange totale (éq/L de lit de résine)	≥1,65 (forme H ⁺)	≥0,80 (forme OH ⁻)
Gonflement réversible maximal	Na ⁺ → H ⁺ : 7%	Cl ⁻ → OH ⁻ : 25%
Aspect physique	Billes de couleur grise	Billes de couleur ivoire
Diamètre moyen des billes	0,700 mm	0,640 mm

Les caractéristiques des colonnes utilisées sont rassemblées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : caractéristiques des colonnes utilisées

Colonnes	C15	C30	C60	A13
Résine	cationique	cationique	cationique	anionique
Hauteur (mm)	15	30	60	12
Diamètre (mm)	6,6	6,6	6,6	6,6
Volume lit (cm ³)	0,51	1,03	2,05	0,41
Porosité (externe)	0,43	0,43	0,43	0,43
Volume de résine (cm ³)	0,29	0,59	1,17	0,23
J	15	29	58	13
Capacité mesurée (méq)	0,83	1,83	3,46	0,33

c- Collecteur

Deux types de collecteur ont été utilisés :

- un collecteur de type « escargot » Redifrac LKB de Pharmacia, qui permet de collecter un échantillon toutes les « x » minutes pendant un certain laps de temps.
- un collecteur de marque Gilson, type 221, qui permet en plus, grâce à un système de programmation, de ne collecter qu'un échantillon par heure (par exemple) sur une expérience plus longue, car il est équipé d'un système de mise à l'égout.

Ces systèmes permettent de prélever des échantillons de façon très régulière et de façon reproductible.

d- Analyses

Plusieurs techniques d'analyses ont été nécessaires pour analyser les ions en solution. Elles sont brièvement présentées.

1. Cations

Les cations ont été dosés par des méthodes de spectroscopie atomique. Le lithium, le potassium, le fer et le cuivre ont été dosés par un spectrophotomètre de marque Varian type SpectrAA-20. Il a deux modes de fonctionnement : il peut travailler en absorption atomique (AA) ou en émission de flamme (EF). Les conditions d'analyse sont présentées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : conditions d'analyse du Varian SpectrAA20

Elément	méthode	flamme	λ (nm)	Gamme (mg/L)	sensibilité (mg/L)
K	EF	air/acétylène	766,5	0,5-2	0,007
Li	AA	air/acétylène	670,8	1-6	0,01
Fe	AA	air/acétylène	248,3	1-7,5	0,03
Cu	AA	air/acétylène	324,8	1-4	0,02
	AA	air/acétylène	327,4	1-6	0,04

L’analyse quantitative se fait grâce à un étalonnage préalable à l’aide de solutions étalons. Les solutions étalons sont acidifiées pour éviter les précipitations d’hydroxydes mais aussi pour avoir une matrice semblable à celle des échantillons.

L’aluminium a été dosé à l’aide d’un spectrophotomètre d’émission atomique utilisant une source à plasma d’argon. L’appareil utilisé est un Spectraspan VII, de type DCP de marque ARL-Fisons.

Les mesures ont été réalisées à la longueur d’onde $\lambda = 396,152$ nm pour laquelle il n’y a pas d’interférences avec les autres éléments présents (notamment le cuivre). Dans ces conditions, la détection limite est de 0,002 mg/L et le domaine de linéarité de 0,02 à 100 mg/L. La gamme dans laquelle nous avons travaillé est de 1 à 4 mg/L.

2. Anions

L’analyse des anions s’est faite par Chromatographie Liquide Haute Performance couplée à une cartouche de suppression de conductivité de l’éluant. La colonne analytique est une ALLTECH ALLSEP ANION 4,6 mm I.D. 10cm. La cartouche de suppression est une ALLTECH anion suppressor cartridge (100 x 4,6 mm). Le détecteur est un conductimètre WATERS 430 et l’intégrateur un Spectra Physics SP4290.

2. Précision des mesures

Une estimation de la précision que l’on obtient sur les résultats est nécessaire car aucune mesure expérimentale n’est exempte d’erreurs. Le paramètre t_e est calculé à partir d’un modèle mettant en jeu plusieurs composantes qui peuvent toutes induire des erreurs. Nous avons vu au chapitre III que le paramètre t_e pouvait être sensible à certains de ces paramètres,

notamment J. Pour estimer la précision de la grandeur t_e calculée à partir de nos mesures, nous avons utilisé des méthodes classiques de statistique (Barford, 1985 ; Skoog, 1997) en calculant l'écart type d'une grandeur qui est fonction de plusieurs paramètres.

Le paramètre t_e peut s'écrire de la façon suivante :

$$t_e = \underbrace{6\pi R^2}_{\alpha} \times \underbrace{(1-\varepsilon)}_x \times h \times W^{-1} \times J^{-1} \times \underbrace{\left[\exp\left(\frac{\ln F}{-J}\right) - 1 \right]}_{v^{-1}}^{-1} \quad (\text{IV-2.})$$

ou encore

$$t_e = \alpha \times x \times h \times W^{-1} \times J^{-1} \times v^{-1} \quad (\text{IV-3.})$$

Les chimistes utilisent généralement l'écart-type de l'échantillon $s(x)$ pour estimer la précision sur leurs mesures. Il ne faut pas le confondre avec $\sigma(x)$ qui correspond à l'écart-type de la population. Pour plus de précisions, le lecteur est invité à consulter le livre de Barford (Barford, 1985).

L'écart-type de t_e peut alors s'exprimer par :

$$\frac{s(t_e)}{t_e} = \sqrt{\frac{s^2(x)}{x^2} + \frac{s^2(h)}{h^2} + \frac{s^2(W)}{W^2} + \frac{s^2(J)}{J^2} + \frac{s^2(v)}{v^2}} \quad (\text{IV-4.})$$

Certaines de ces composantes sont issues d'une mesure répétée ; un calcul d'écart type sera effectué pour ces paramètres. Pour d'autres, une estimation est faite : par exemple, pour la hauteur de la colonne h , la précision de l'œil est dure à évaluer ; on l'estime dans ce cas à un demi-millimètre, précision généralement obtenue avec une règle graduée.

Nous allons détailler maintenant chaque composante dans le Tableau IV-5 :

Tableau IV-5 : écart type du calcul de te

Paramètres	Expression	s(i)	valeurs
x	$x = 1 - \varepsilon$	$s(x) = s(\varepsilon)$	estimation 0,02
h	h	$s(h)$	estimation 0,05 cm
W	W	$s(W)$	calculé
J	J	$s(J)$	estimation 2
v	$v = \left[\exp\left(\frac{\ln F}{-J}\right) - 1 \right]$	$s(v) = \sqrt{(v'_J)^2 s^2(J) + (v'_F)^2 s^2(F)}$ $v'_J = \frac{\partial v}{\partial J} = - \frac{\ln F \times \exp\left(\frac{\ln F}{-J}\right)}{J^2 \left[\exp\left(\frac{\ln F}{-J}\right) - 1 \right]^2}$ $v'_F = \frac{\partial v}{\partial F} = \frac{\exp\left(\frac{\ln F}{-J}\right)}{JF \left[\exp\left(\frac{\ln F}{-J}\right) - 1 \right]^2}$	s(F) est calculé à partir des analyses sur le plateau de fuite

L'écart type de t_e peut alors s'écrire :

$$\frac{s(t_e)}{t_e} = \sqrt{\frac{s^2(\varepsilon)}{(1-\varepsilon)^2} + \frac{s^2(h)}{h^2} + \frac{s^2(W)}{W^2} + \frac{s^2(J)}{J^2} + \frac{\left((v'_J)^2 s^2(J) + (v'_F)^2 s^2(F)\right)}{\left[\exp\left(\frac{\ln F}{-J}\right) - 1\right]^2}} \quad \text{(IV-5.)}$$

Les résultats de t_e seront par la suite présentés ainsi : $t_e \pm s(t_e)$. Les barres d'erreurs sur les graphiques utiliseront ces valeurs d'écart type.

Ce calcul d'écart type donne une indication pour un t_e donné, calculé à partir d'une expérience de fuite. Pour calculer la précision sur une valeur de t_e moyenne, nous allons procéder comme suit.

Pour une valeur moyenne d'une grandeur y , celle-ci sera associée à un intervalle de confiance. Pour une distribution symétrique, cet intervalle est centré sur la moyenne et peut s'écrire sous la forme :

$$y = \bar{y} \pm \frac{t_{\%} s(y)}{\sqrt{n-1}} \quad \text{IV-6.}$$

avec

y	Valeur vraie de y
$\bar{y}$	Valeur moyenne de y
$t_{\%}$	Coefficient de confiance pour la distribution t de Student
$s(y)$	Ecart-type de y
n	Nombre de valeurs de y

B. Résultats

1. Cations

Les résultats des expériences de fuite réalisées sur les micro-colonnes cationiques sont présentés dans le Tableau de l’Annexe IV-2. Pour chaque expérience, la colonne utilisée, le débit, la composition de la solution d’alimentation, les fractions ioniques, la valeur de la fuite et le t_c calculé ainsi que l’écart type calculé sont précisés.

Un exemple de mesure de plateaux de fuite est présenté sur la Figure IV-3. Il s’agit de la concentration du cuivre en sortie de colonne en fonction du temps de percolation pour 3 solutions d’entrée différentes (les détails de la composition de ces solutions sont données dans le tableau de l’Annexe IV-2).

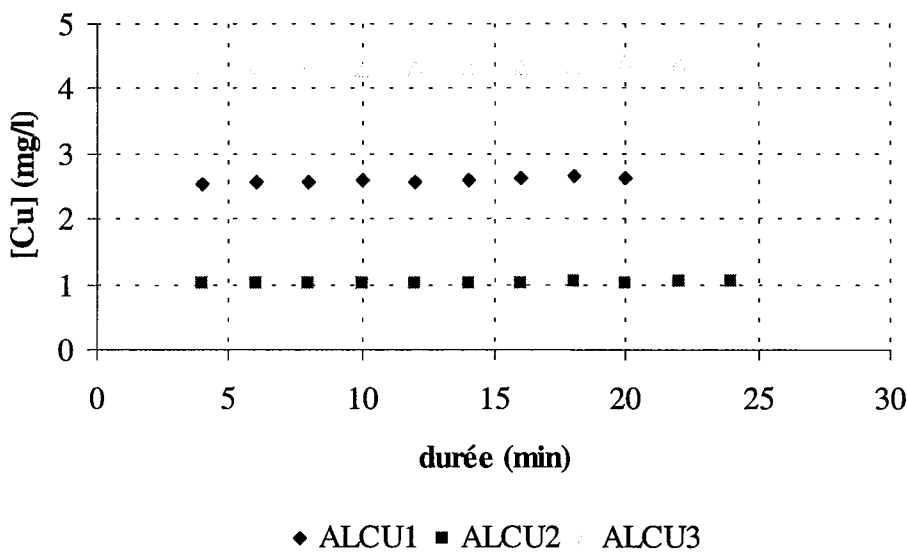


Figure IV-3 : Concentration du cuivre en sortie de colonne

La Figure IV-4 représente les fuites correspondantes.

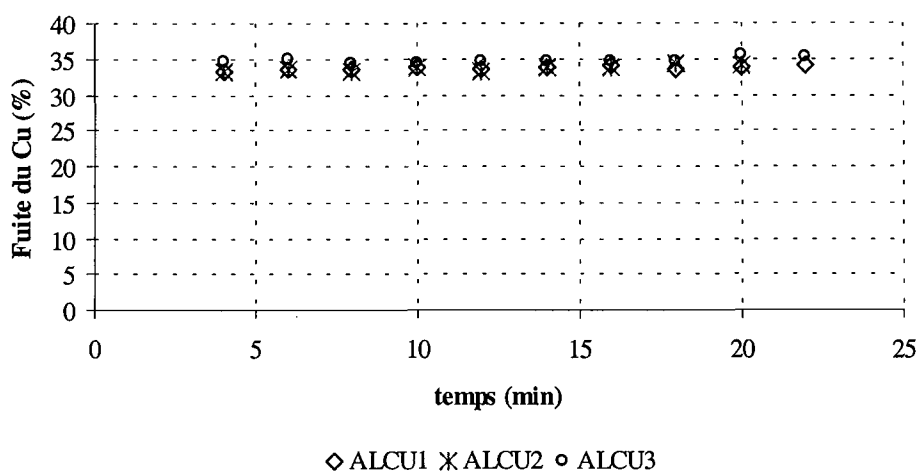


Figure IV-4 : exemple de plateaux de fuite mesurés à différentes concentrations d'entrée

On constate que la concentration du plateau de fuite est bien constante pendant la durée de l'expérience.

2. Anions

Les résultats des expériences de fuite réalisées sur les micro-colonnes anioniques sont présentés dans le tableau de l'Annexe IV-3. Pour chaque expérience, le type de solution, le débit, la composition de la solution d'alimentation, les fractions ioniques, la valeur de la fuite et le t_e calculé ainsi que l'écart type calculé sont précisés.

C. Discussions

1. Influence de la normalité totale

L'étude de l'influence de la normalité totale a été réalisée lors d'un travail préliminaire à cette thèse (Borg, 1997 ; Borg, 1999). Des études avaient été réalisées pour des normalités totales allant de 10^{-2} à 10^{-4} éq/L. Il avait été observé que, dans cette gamme, la normalité n'avait pas d'influence sur la valeur de la fuite et donc sur celle du temps caractéristique de transfert externe t_e . C'est d'ailleurs pour cette raison, comme nous l'avons expliqué précédemment, que nous avons choisi de travailler à une normalité totale de 1 méq/L. Ce choix résulte d'un compromis entre une normalité qui soit suffisamment faible pour pouvoir encore utiliser le

terme de « haute pureté » et pas trop faible pour conserver une précision de mesure suffisante, compte-tenu des outils analytiques dont nous disposons.

L'influence de la normalité totale mériterait bien sûr une plus ample investigation pour confirmer cette observation lorsque les normalités tendent vers des valeurs très basses.

2. Influence de la fraction ionique

Les figures (Figure IV-5a à Figure IV-5d) présentent, pour différents ions, les valeurs des fuites mesurées en fonction de la fraction ionique de ces espèces. Les mesures ont été effectuées sur la colonne C15 pour les cations et sur la colonne A13 pour les anions. Les résultats présentés (ce sont l'ensemble des résultats obtenus) correspondent à des mélanges binaires ou à des mélanges ternaires. Dans le cas des cations, les fractions ioniques étudiées sont comprises entre 0 et 0,5, tandis que dans le cas des anions, elles sont comprises entre 0 et 1.

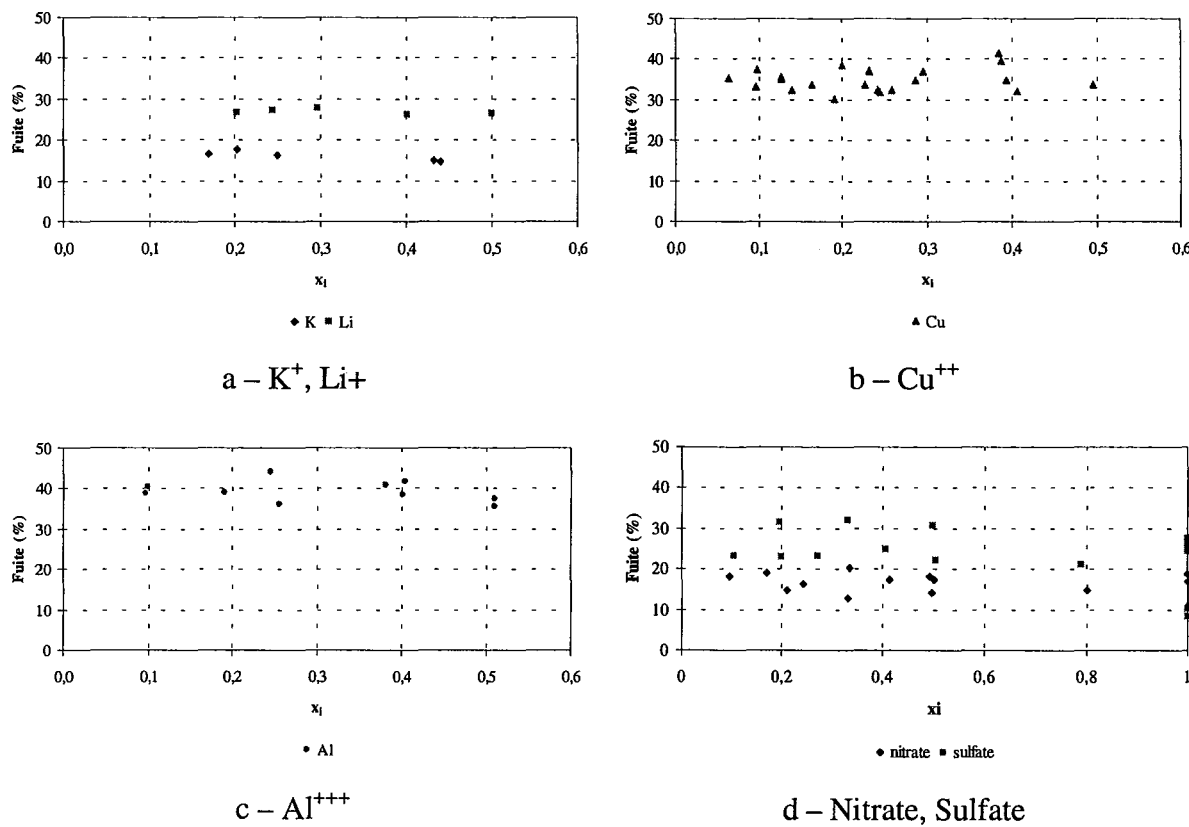


Figure IV-5 : Influence de la fraction ionique sur la fuite

Les figures (Figure IV-6a à Figure IV-6d) présentent les valeurs calculées des temps de transfert externe correspondants.

Sur ces figures, nous avons fait figurer les barres d'erreur évaluées à l'aide des expressions établies dans la partie A 2.

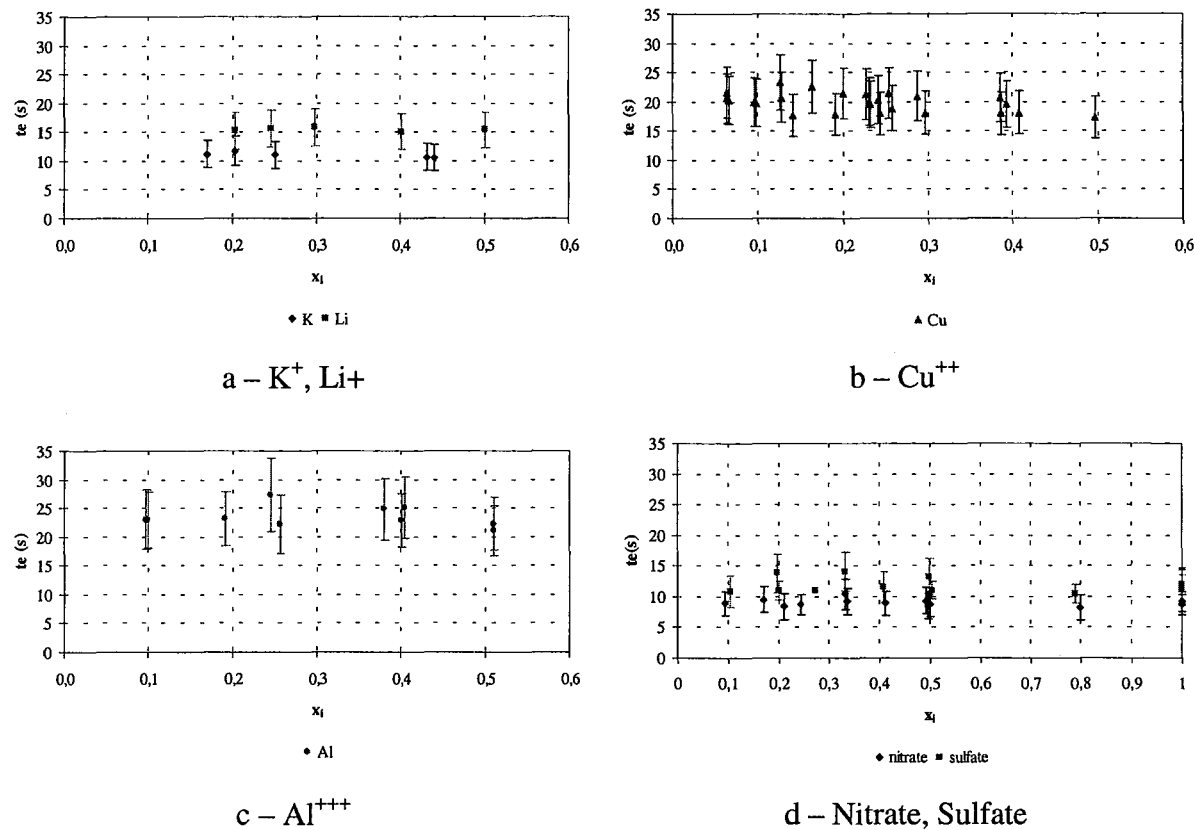


Figure IV-6 : Influence de la fraction ionique sur t_e

Sur la Figure IV-6, il est remarquable qu'il y ait très peu d'influence de la fraction ionique de la solution d'alimentation sur la fuite, en particulier pour les cations. C'est particulièrement net pour les ions K^+ et Li^+ . Pour les ions Cu^{++} , les résultats sont dispersés, mais il faut considérer que les expériences comprennent des mélanges binaires et aussi ternaires. Seuls trois résultats sont des mélanges Cu/H. Pour les anions, les résultats sont aussi assez peu dispersés.

Par conséquent, on peut considérer que les valeurs de t_e correspondantes et donc aussi de D_{eff} sont sensiblement constantes. Les barres d'erreur confirment ce résultat.

Comparaison avec le modèle de Van Brocklin

En ce qui concerne les cations, pour la gamme de fraction ionique étudiée, ces observations sont cohérentes avec les observations de Van Brocklin (Van Brocklin, 1972) présentées dans le chapitre II. Ce modèle nous avait permis de calculer un coefficient R_i tel que $D_{eff} = R_i D_i$. La Figure IV-7 rappelle les valeurs obtenues dans le cas où l'ion initialement présent sur la résine est H^+ et où les ions échangés sont respectivement Al^{+++} , Cu^{++} , K^+ et Li^+ , et la Figure IV-8, celles pour les anions.

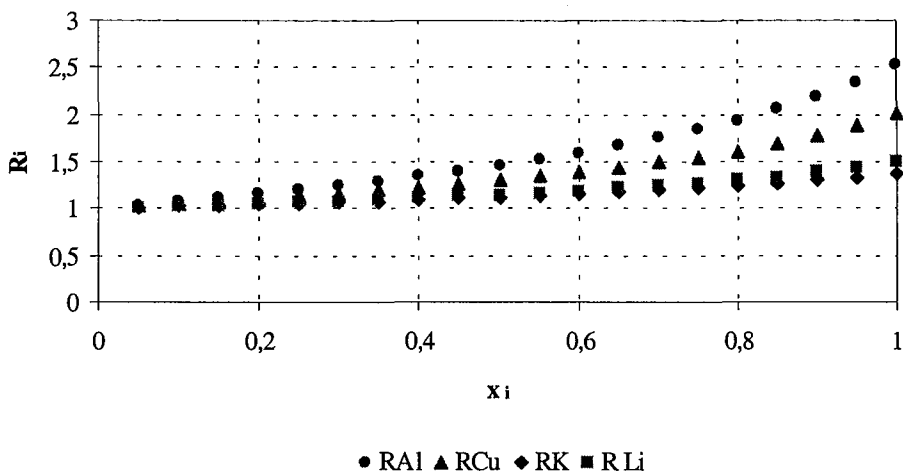


Figure IV-7 : Coefficient R_i de Van Brocklin pour les différents cations

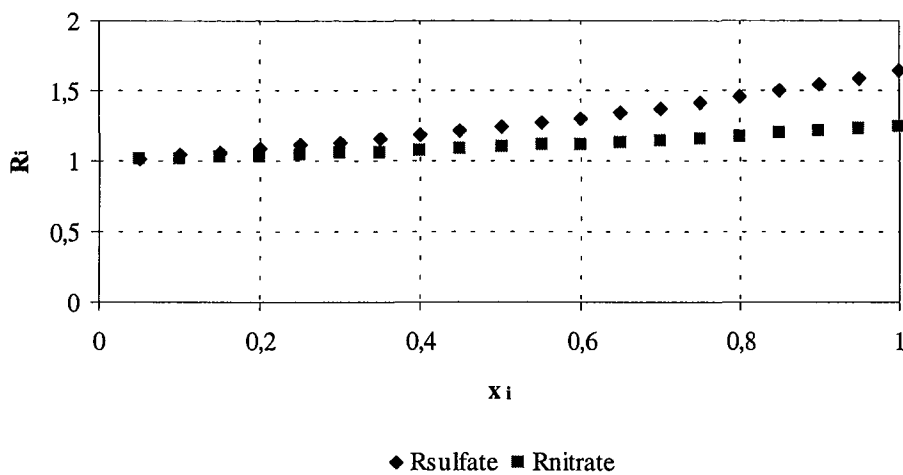


Figure IV-8 : coefficient R_i de Van Brocklin pour les anions

Il est clair que nos résultats ne montrent pas explicitement la tendance à l'augmentation de R_i quand x_i augmente. Toutefois, il faut considérer les barres d'erreur : elles englobent assez bien les variations de R_i sauf pour l'aluminium et le sulfate. Pour mieux s'approcher des conditions

du modèle de Van Brocklin, il faudrait surtout avoir plus d'expériences binaires cation/H et anion/OH, et , peut être, être en solution plus diluée, donc plus idéale.

3. Effet de la présence d'autres ions

a- Cas des cations

Cette étude a été réalisée dans le cas d'ions mono-, di- et trivalents. Dans tous les cas, la résine était initialement sous forme H^+ .

Nous allons dans un premier temps, étudier l'influence de la présence d'autres ions sur la cinétique de transfert de l'ion Cu^{++} .

Sur la Figure IV-9 sont portées les valeurs des temps t_e calculés en fonction de la fraction ionique en Cu^{++} dans le cas de quatre mélanges ternaires. On y a porté également les trois points obtenus avec le système binaire $Cu^{++}-H^+$. La ligne continue horizontale représente la valeur moyenne de ces trois points et les deux lignes en pointillés larges fournissent la marge d'erreur correspondante.

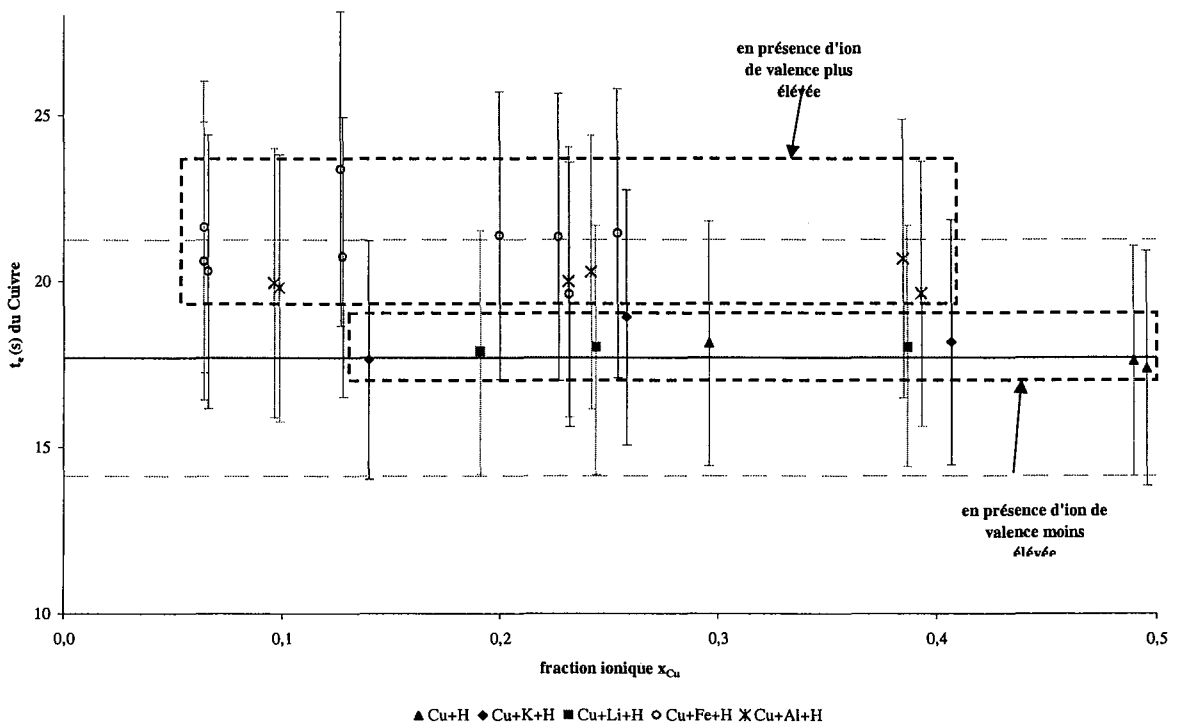


Figure IV-9 : Influence de la présence d'un autre ion que Cu

L'ensemble des valeurs obtenues pour les systèmes ternaires sont statistiquement proches des valeurs obtenues pour le système binaire. Toutefois, on peut observer la présence de deux zones, que nous avons entourées en pointillés. On observe ainsi que les temps de transfert t_e

dans le cas des mélanges $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+$ /un ion monovalent (K^+ ou Li^+) sont systématiquement inférieurs à ceux obtenus dans le cas des mélanges $\text{Cu}^{++}/\text{H}^+$ /un ion trivalent (Al^{+++} ou Fe^{+++}). On peut donc conclure que les valeurs de t_e pour Cu sont augmentées par la présence d'un ion de valence plus élevé ce qui a pour effet de ralentir la progression de l'ion au sein de la couche limite de diffusion.

b- Cas des anions

Cette étude a porté sur un anion monovalent et un anion divalent. Il y avait des mélanges binaires (solution type 2 et 3) et ternaires (solution du type 4) et des solutions où le composé était seul (solution type 1 et 5). Nous aborderons les solutions de type 5 au paragraphe 7. Les graphes sont présentés sur la Figure IV-10.

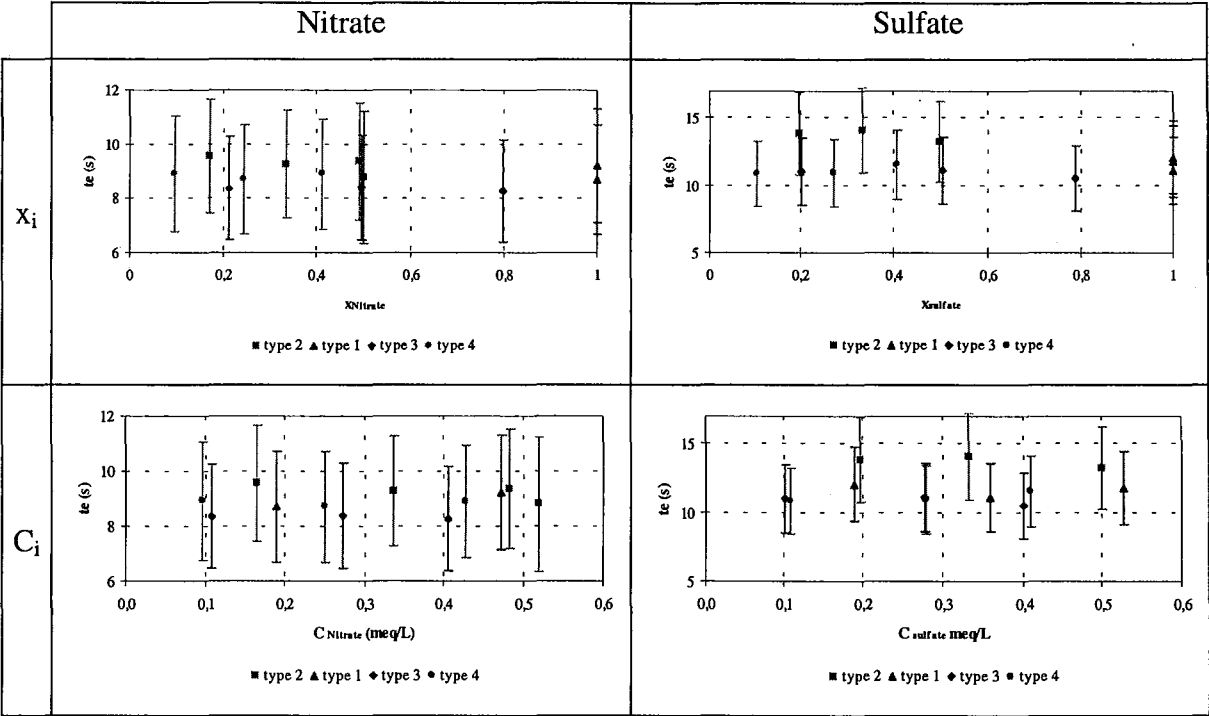


Figure IV-10 : influence de la présence d'autres ions sur les anions

Etant donné les barres d'erreurs de mesures, il est difficile de distinguer des différences. Cependant, nous avons remarqué une valeur de t_e légèrement plus élevée dans le cas des solutions de type 2. Cette tendance est plus marquée dans le cas des sulfates (on note souvent que les tendances sont plus appuyées pour les ions de valence plus élevés). Si on considère la moyenne des valeurs de t_e et qu'on calcule un intervalle de confiance à 95% sur toutes les valeurs:

	Nitrate		Sulfate	
	sur toutes les valeurs	sans les solutions de type 2	sur toutes les valeurs	sans les solutions de type 2
t_e moyen (s)	8,87	8,67	11,82	11,19
intervalle de confiance à 95%	0,28	0,29	0,81	0,40

Les solutions de type 2 sont des solutions binaires contenant l'ion considéré et l'ion OH⁻. Existe t'il un effet dû de la présence des ions hydroxydes ? Dans ce cas, on pourrait s'attendre à voir le même effet dans le cas des solutions de type 4, ce qui n'est pas le cas. Il faudrait réaliser de nouvelles expériences pour confirmer ou infirmer ces observations.

La présence d'ions de valence plus élevée, comme par exemple, si l'on considère le t_e du nitrate en présence de sulfate (solution type 3 et 4) ne semble pas influencer cette valeur des autres valeurs comme nous avons pu le constater pour les cations.

4. Influence de la hauteur des micro-colonnes

Afin d'évaluer l'influence de la hauteur de la colonne sur la valeur de la fuite, des expériences ont été réalisées sur les colonnes C15, C30 et C60 de hauteur de lit respectives 1,5 cm, 3 cm et 6 cm. Ces mesures ont été réalisées à 4 débits différents (pour le débit "environ 20 mL/min", le débit varie un peu entre les trois expériences. Pour connaître les débits exacts, voir en Annexe IV-2 ou le paragraphe suivant "Influence du débit").

Sur la Figure IV-11, les valeurs de fuites expérimentales sont portées en fonction de la hauteur de colonne, pour les 4 débits étudiés. Les temps caractéristiques de transfert externe t_e correspondant sont portés sur la Figure IV-12.

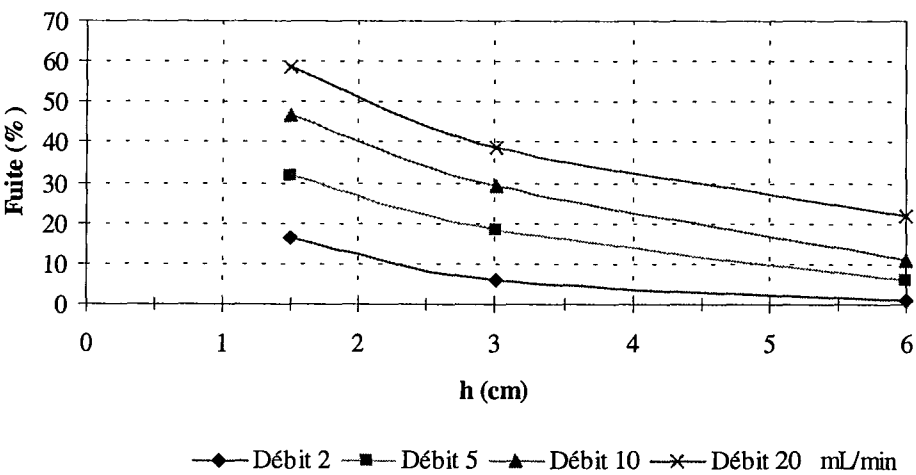


Figure IV-11 : influence de la hauteur de colonne sur la fuite

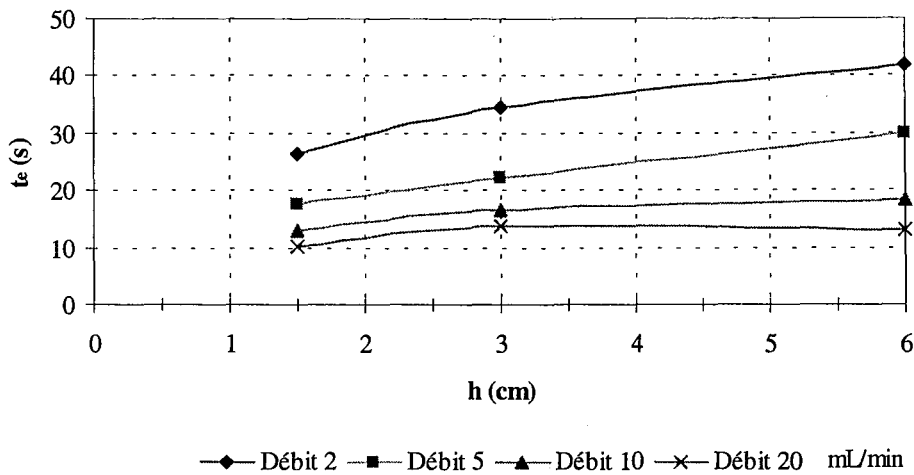


Figure IV-12 : Influence de la hauteur de colonne sur t_e

La Figure IV-11 montre des résultats attendus et évidents :

- pour un débit donné, la fuite diminue quand la longueur de colonne augmente.
- pour une colonne donnée, la fuite diminue quand le débit diminue

Sur la Figure IV-12, par contre, la valeur de t_e ne devrait pas en théorie dépendre de la hauteur de la colonne puisqu'elle est entièrement déterminée par les conditions hydrodynamiques locales (d et δ) qui sont identiques à débit constant et le coefficient de diffusion effectif D_{eff} . On constate que c'est sensiblement le cas pour les deux débits élevés, et surtout pour les colonnes de 3 et 6 cm. Essayons d'analyser les raisons qui pourraient permettre d'interpréter ces résultats :

- Choix de la valeur de J :

Les valeurs de J choisies ne permettent pas d'expliquer les résultats. En effet, nous avons montré au chapitre III que t_e est quasiment insensible à J , à partir de $J=15$ environ. Par exemple pour la colonne de 3 cm ($J=29$) et le débit de 2 mL/min, on a $t_e = 35,7 \pm 1$ s pour $J=29 \pm 10$. Ceci est encore plus vrai pour la colonne de 6 cm qui a un J plus élevé, donc une moins grande sensibilité au J choisi. Donc, la variation pour les deux débits faibles ne peut pas s'expliquer par le choix de J .

- Variation du coefficient de diffusion effectif :

On pourrait penser que ce coefficient n'est pas constant le long d'une colonne donnée et donc que sa valeur moyenne dépend de la longueur, pas en tant que grandeur géométrique, mais au travers de la distribution des concentrations le long de la colonne. Dans le cas présent, il diminuerait quand la longueur augmente. Toutefois, ce devrait être le cas aussi aux autres débits. Ce phénomène ne semble donc pas être la cause.

- Compétition entre les phénomènes d'équilibre et les phénomènes cinétiques

Pour les débits très faibles, on tend plus vers un modèle d'équilibre que vers un modèle cinétique tel que celui utilisé ici pour exploiter les résultats de fuite. C'est probablement la raison de l'augmentation de t_e avec la longueur de colonne.

Pour conclure, on s'intéressera aux débits les plus élevés: si l'on se réfère aux systèmes industriels, une valeur typique de la vitesse en fût vide pour les traitements de condensats est de 0,035 m/s, ce qui correspond pour nos colonnes de 0,66 cm de diamètre à un débit de 72 mL/min ce qui est plus élevé que ceux utilisés ici. **Donc la constance de t_e en fonction de la longueur, et par conséquent la validité de la méthode sont garanties.**

5. Effet du débit

La Figure IV-13 montre les valeurs de fuites expérimentales en fonction du débit. On constate que la fuite augmente avec le débit, ce qui est attendu, compte tenu que le temps de séjour (qui est le temps pendant lequel les transferts peuvent s'effectuer), dans une colonne donnée, diminue quand le débit augmente.

La Figure IV-14 montre les valeurs de t_e calculés à partir de ces fuites.

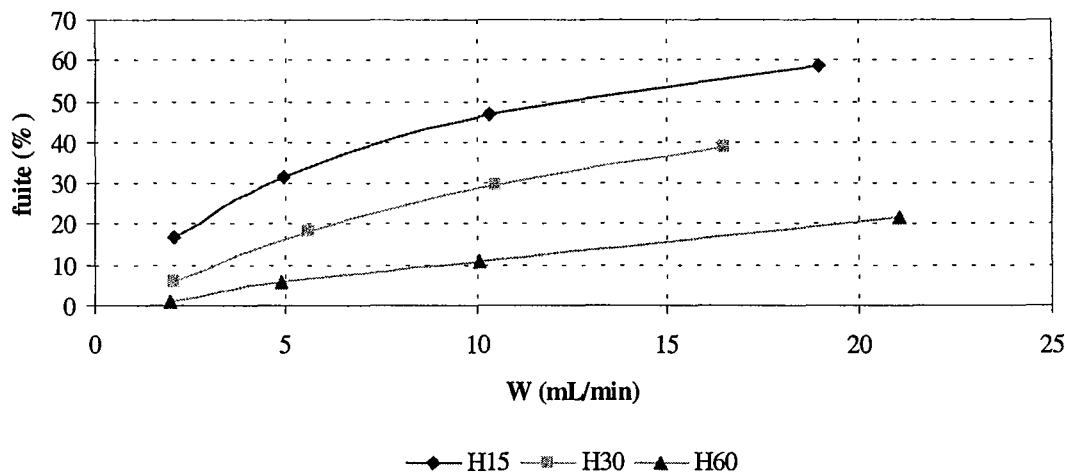


Figure IV-13 : Influence du débit sur la fuite

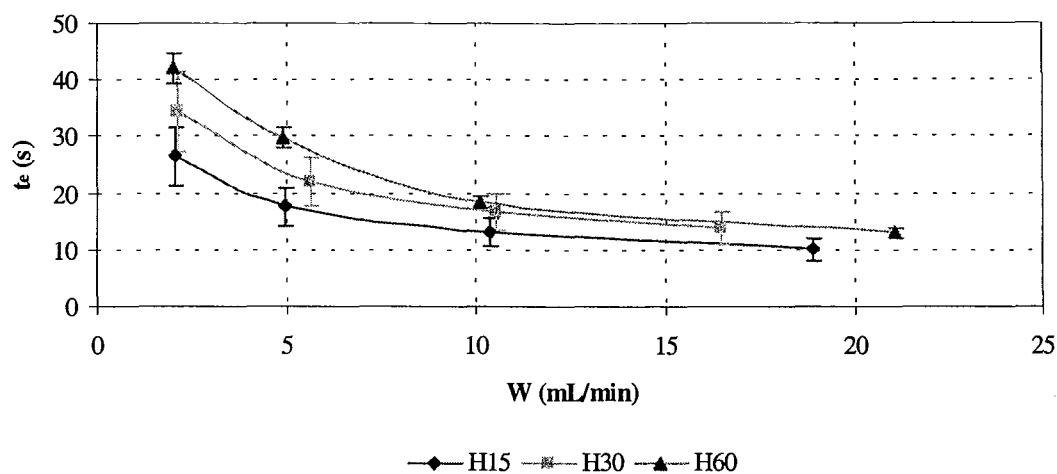


Figure IV-14 : Influence du débit sur t_e

Pour chaque colonne, t_e diminue quand le débit augmente. Ceci est normal: en effet quand le débit augmente, la vitesse interstitielle augmente, l'épaisseur δ de la couche limite diminue et donc t_e diminue aussi. Comme on l'a discuté précédemment, t_e varie avec la hauteur de colonne.

Comparaison avec des corrélations

L'influence du débit sur t_e peut être évaluée quantitativement à l'aide des corrélations puisque le nombre de Sherwood Sh dépend du nombre de Reynolds Re qui dépend lui-même de u , la vitesse interstitielle.

Les valeurs de t_e obtenues à l'aide de plusieurs corrélations (présentées au chapitre I) sont présentées sur la Figure IV-15. Le coefficient de diffusion effectif utilisé pour ce calcul est $D_{eff} = 0,929.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Ceci correspond au coefficient de diffusion effectif calculé par le modèle de Van Brocklin pour une solution d'alimentation du type :

	Alimentation		x_i	C_i (méq/L)
solution type	CuCl ₂ + HCl	H ⁺	0,5	0,5
		Cu ⁺⁺	0,5	0,5

Ce qui était le type des solutions pour les 12 expériences considérées.

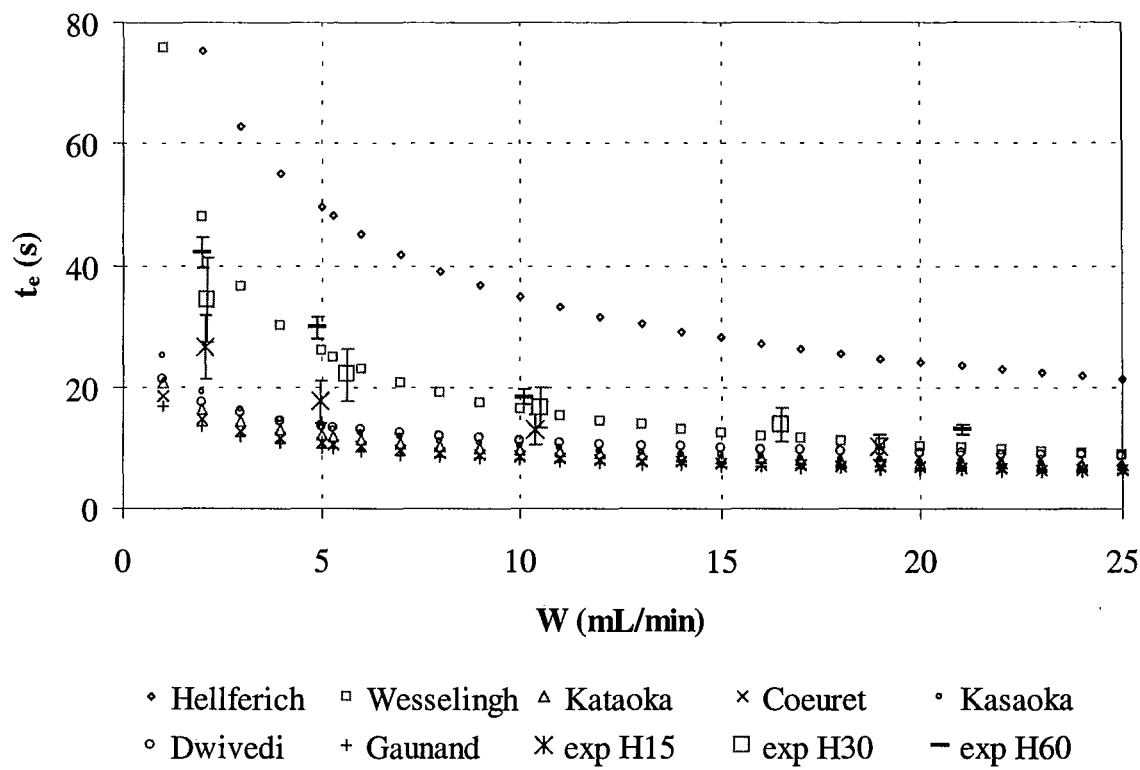


Figure IV-15 : Comparaison des valeurs de t_e calculées par différentes corrélations et expérimentales

On constate que, à part deux corrélations qui donnent des valeurs relativement hautes, les autres corrélations sont assez bien cohérentes. Pour comparer nos résultats et pour clarifier la figure nous retiendrons les deux corrélations de Wesselingh et de Kataoka (Figure IV-16).

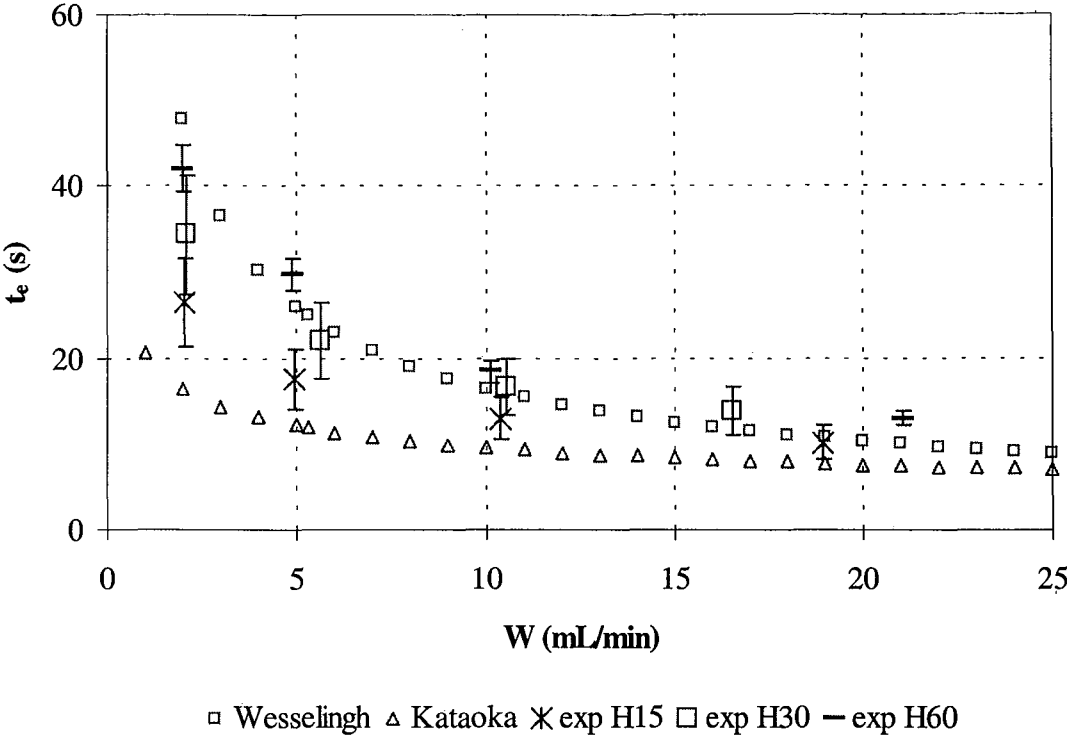


Figure IV-16 : Valeurs de t_e calculées par les corrélations de Wesslingh et Kataoka

Nos résultats expérimentaux se situent bien dans ces corrélations. Ceci procure à nos résultats une marque de qualité et de consistance. Notons que toutes les corrélations montrent que t_e varie fortement aux faibles débits, comme nos résultats.

6. Etude de l'influence des propriétés de l'ion fixé initialement sur la résine

Les expériences présentées précédemment ont été réalisées avec une résine sous forme H^+ . Afin d'étudier l'influence de l'ion initialement présent sur la résine, 2 expériences ont été réalisées avec une résine sous forme K^+ . L'ion étudié est le Cu^{++} . La colonne utilisée est la C15.

Les caractéristiques de ces expériences sont présentées dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : caractéristiques des expériences K/Cu

	Alimentation			xi	Ci (méq/L)	Fuite (%)	t _e (s)	s(t _e)	débit (mL/min)	
KCu01	KCl + CuCl ₂	ion1	K ⁺	0,33	0,513				5,02	
		ion2	Cu ⁺⁺	0,67	1,025	36,0	20,9	4,1		
KCu02	KCl + CuCl ₂ + HCl	ion1	K ⁺	0,18	0,260					
		ion2	Cu ⁺⁺	0,38	0,528	38,5	22,5	4,4	5,00	
		ion3	H ⁺	0,44	0,620					

Dans l'expérience KCu01, il s'agit d'un échange binaire, tandis que dans l'expérience KCu02, on a un mélange ternaire.

a- Expérience KCu01

La Figure IV-17 montre les résultats obtenus pour l'expérience KCu01.

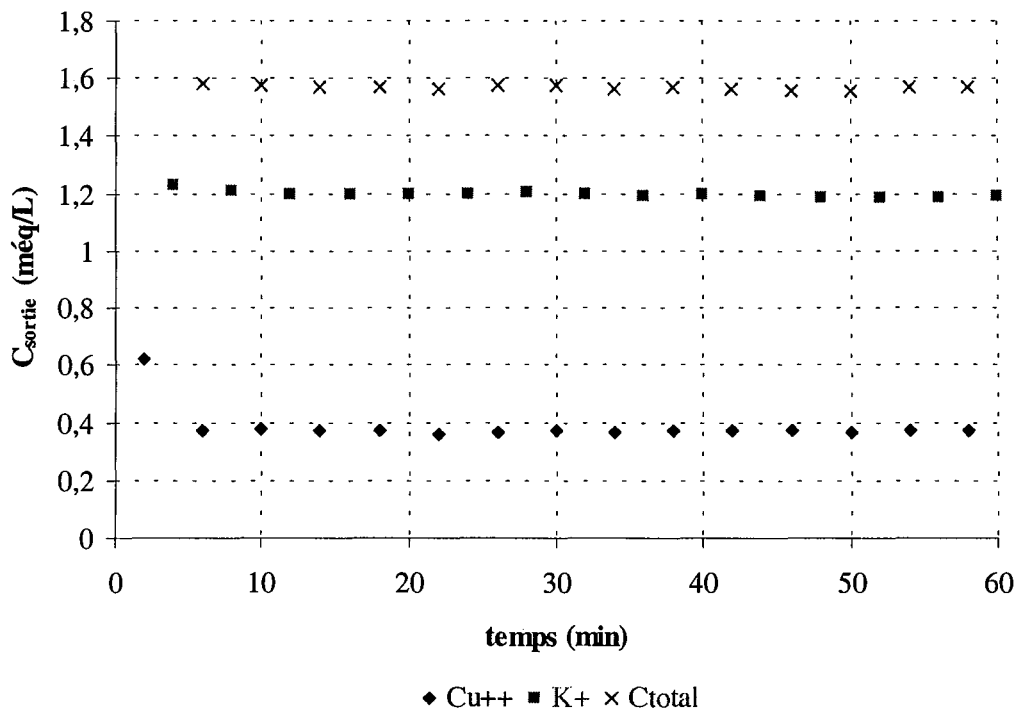


Figure IV-17 : expérience KCu01

On observe des plateaux de fuite parfaitement plats, comme avec le système Cu/H. La fuite en Cu est de 36%, soit un peu plus élevée que pour le système binaire Cu/H (30% environ). Le

temps t_e calculé est de 20,9 s. Notons que le calcul du temps t_e ne dépend que de Cu et pas de l'état de la résine H ou K.

Afin d'interpréter ces résultats expérimentaux, le Tableau IV-7 rassemble, pour les différents ions étudiés, les valeurs des valences, des coefficients de diffusion ionique ainsi que la mobilité des ions (la mobilité μ_i est relié au coefficient de diffusion ionique par la loi d'Einstein)

Tableau IV-7 : caractéristiques des ions étudiés

ions	H	K	Li	Cu	Al	OH	NO ₃	SO ₄
Valence z	1	1	1	2	3	1	1	2
$1/z D$ (10 ⁻⁹ m ² /s)	9,311	1,957	1,029	0,714	0,541	5,273	1,902	1,065
μ_i (10 ⁻⁴ m ² /s.V)	36,25	7,62	4,00	5,55	6,32	20,50	7,40	8,27

On voit que pour le système Cu/H, les ions ont une grande différence de mobilité, alors que dans le cas présent de l'échange K/Cu, les ions échangés ont des mobilités assez proches. Toutefois ces différences ne semblent pas avoir une influence importante sur la fuite.

Pour interpréter les résultats, on peut donc s'interroger sur l'influence de ces différentes mobilités sur le coefficient de diffusion effectif. Pour cela nous ferons appel à l'approche de Van Brocklin (Van Brocklin, 1972), décrite dans le chapitre II.

Sur la Figure IV-18 sont représentés les différents coefficients R_i de Cu calculés à l'aide de ce modèle, en fonction de la fraction ionique en cuivre, pour les deux types d'échange, Cu/H et Cu/K.

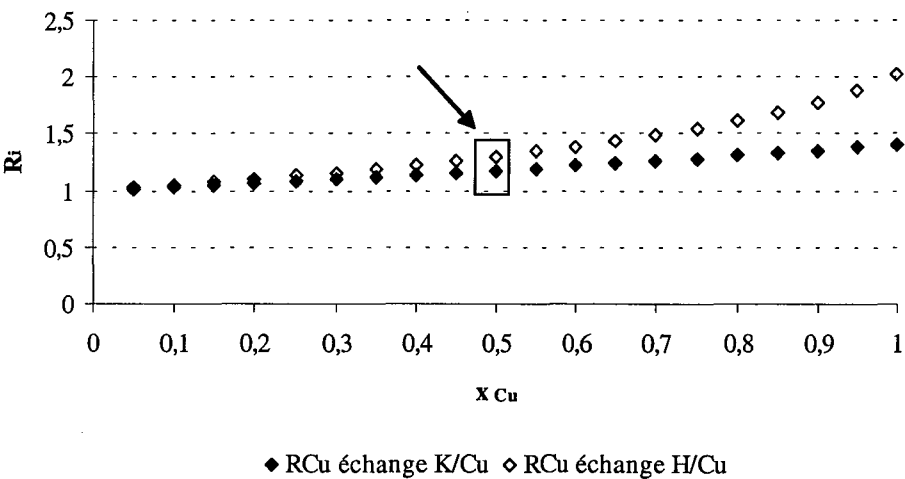


Figure IV-18 : Coefficient de Van Brocklin

On voit qu'en fait, R_i varie assez peu entre les deux types d'échange.

b- Expérience KCu02

Il s'agit d'un échange ternaire. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-19. On observe un **comportement particulier** qui n'a, à notre connaissance, jamais été observé en échange d'ions : il y a bien un plateau de fuite parfait pour le cuivre, mais aussi des concentrations croissantes pour H et décroissantes pour K, simultanément et lentement. Ceci ressemble à un front d'échange K/H de type dispersif. Notons que la validité des mesures de la concentration des H^+ est attestée par la constance de la normalité totale calculée comme la somme des concentrations des trois ions. La fuite en cuivre, 38,5%, et la valeur de t_e déduite, 22,5 s, sont voisines de celles de l'expérience précédente.

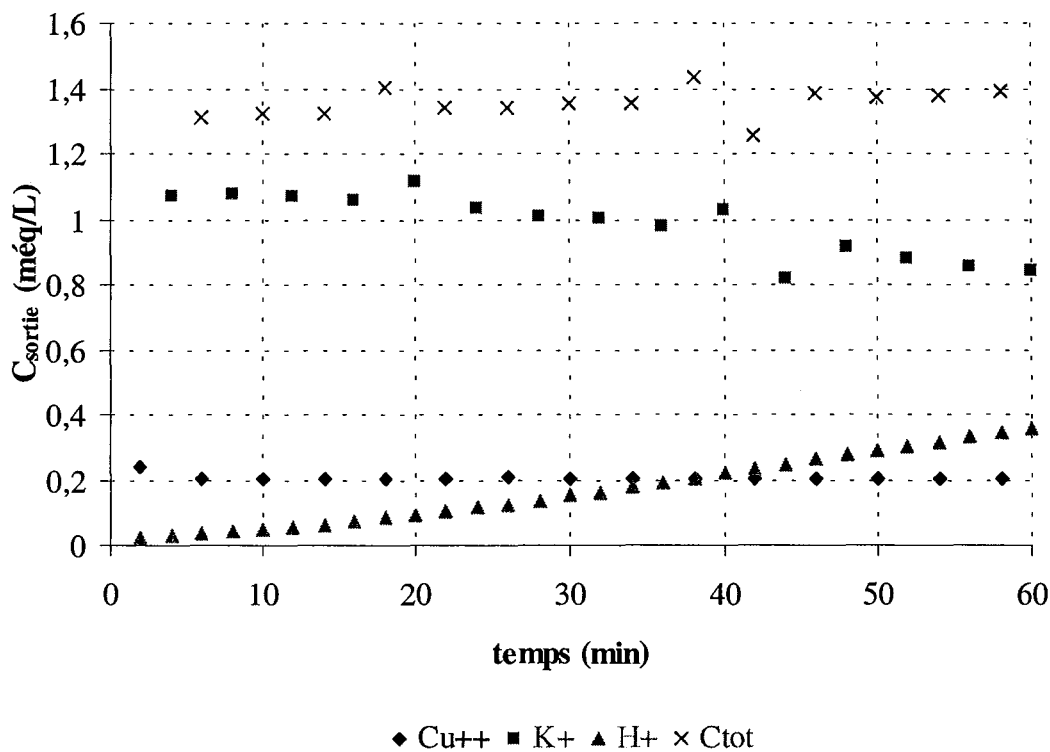


Figure IV-19 : expérience KCu02

L'interprétation de ce comportement particulier n'est pas aisée. Nous proposons la suivante. Considérons les deux systèmes d'échange suivants: Cu/(K+H) et H/K.

Pour le premier système, le Cu est beaucoup plus préféré par la résine que K et H car la normalité est très faible (effet d'électrosélectivité des ions divalents par rapport aux ions monovalents). Par conséquent, le cuivre ne voit aucune différence entre la colonne sous forme

K^+ ou sous forme H^+ . Il se comporte comme dans les expériences avec la résine sous forme H^+ et en particulier, la condition du modèle de concentration nulle dans la résine à l'interface est vérifiée, donc on observe un plateau de fuite en Cu.

Pour le deuxième système, cela n'est pas vrai du tout, car H n'est pas préféré par rapport à K. La condition à l'interface n'est pas vérifiée et par conséquent il n'y a pas de raison d'observer un plateau de fuite. L'échange H/K serait ainsi régi au moins en grande partie par l'isotherme H/K. On sait que dans ce cas, H étant moins préféré que K initialement sur la résine, le front est de type dispersif, c'est-à-dire très étalé.

Pour illustrer cette discussion, considérons la Figure IV-20 qui représente schématiquement l'effluent que l'on devrait observer, prévu par la théorie de l'équilibre des colonnes d'échanges d'ions. Dans cette théorie, il n'y a **aucun effet cinétique**. La théorie prévoit que l'effluent est composé de trois plateaux, où les compositions sont constantes, séparés par deux fronts où les compositions varient (deux plateaux correspondant à l'état initial P1 et à l'alimentation P2 et un plateau P3 entre les deux fronts). Il a un front K/H sans Cu qui est de type dispersif, donc très étalé et un front K/H/Cu de type choc, donc très raide.

Il semble donc que ce que l'on observe dans notre expérience est le début du front dispersif auquel se superpose une fuite en Cu provenant du choc. La colonne aurait ainsi un comportement plutôt cinétique pour l'ion préféré Cu et plutôt d'équilibre pour les deux ions les moins préférés K et H.

Il serait intéressant de refaire cette expérience sur un temps suffisamment long pour faire sortir tous les fronts (on note en particulier que H passe par une concentration supérieure à l'alimentation: plateau P3).

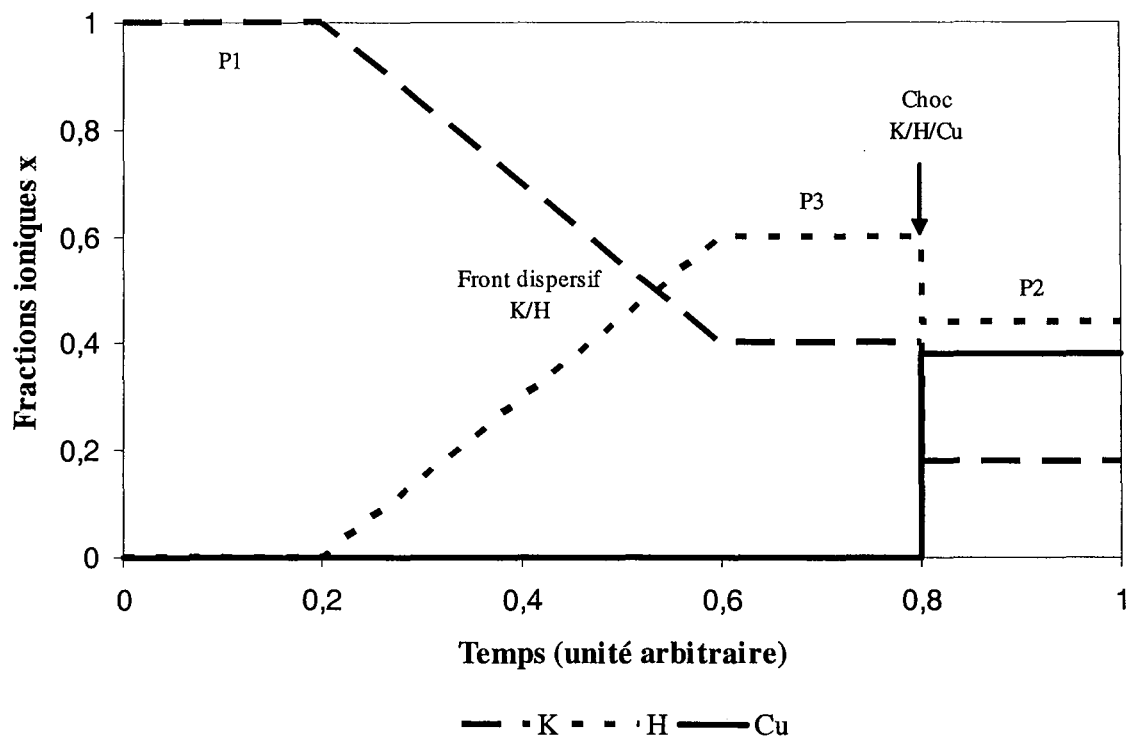
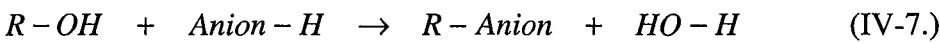


Figure IV-20 : représentation schématique de l'équilibre

7. Effet d'une réaction chimique de neutralisation

Des expériences ont été faites sur la colonne anionique en conditions de neutralisation, c'est-à-dire avec la résine sous forme OH^- et une alimentation contenant des H^+ comme cation. On a alors la réaction **irréversible**:



Cette réaction est bien connue puisque c'est celle qui est mise en œuvre dans la colonne anionique d'une chaîne de déminéralisation d'eau.

Les expériences sur les anions ont été menées avec Na^+ comme co-ion sauf pour les solutions de type 5, où le co-ion est H^+ . Les résultats sont présentés sur la Figure IV-21.

Les expériences de type 5 sont représentées par les symboles non remplis.

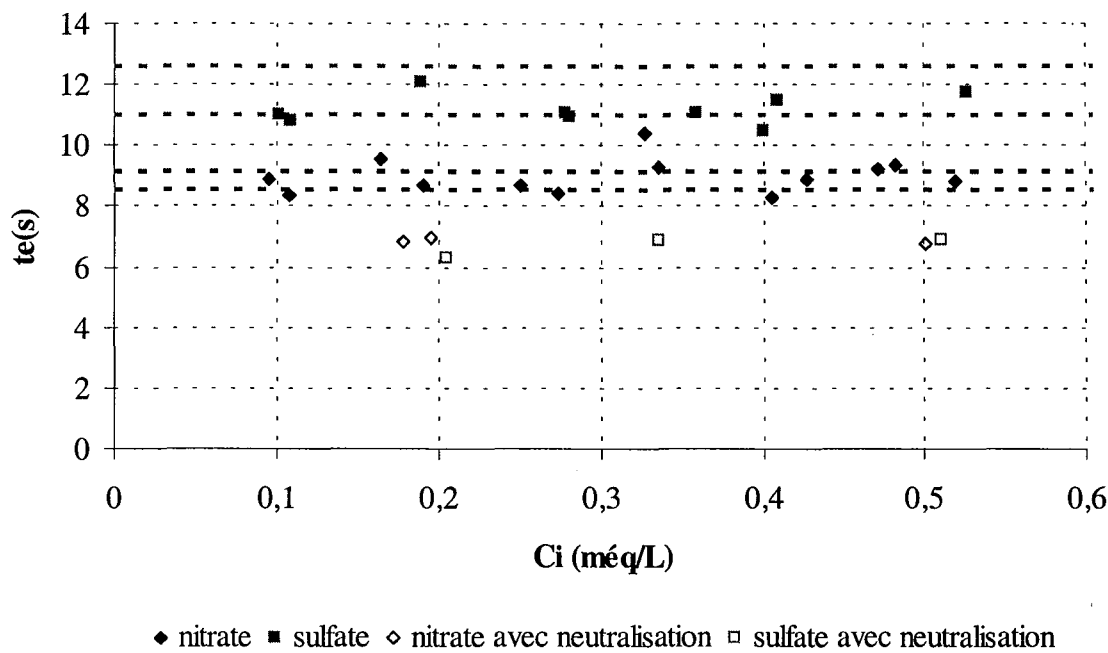


Figure IV-21 : effet de la neutralisation

On observe que les valeurs de t_e obtenues en conditions de neutralisation sont :

- 1) plus faibles que sans neutralisation,
- 2) sensiblement égales entre elles.

Le point 1 indique clairement que la neutralisation accélère le transfert. Cela se conçoit facilement : la concentration de H^+ à l'interface est quasiment nulle car les H^+ sont consommés par la réaction; donc leur vitesse de transfert à travers la couche limite est élevée et donc celle de l'anion aussi car l'électroneutralité doit être respectée localement dans la couche limite. Le point 2 indique que la nature de l'anion n'a pas d'influence. Ceci signifie que c'est la neutralisation et donc les transferts que l'on vient de décrire qui sont les phénomènes prépondérants.

D. Simulation des fronts de percée

1. Description du programme et du modèle utilisé

Un programme utilisant le modèle décrit précédemment a été écrit par Guillaume Franc, étudiant en micro thèse de l'ENSIC (Franc, 2001). Le but de ce programme est de simuler les échanges d'ions en colonne en utilisant t_e comme un des paramètres de façon simple et conviviale.

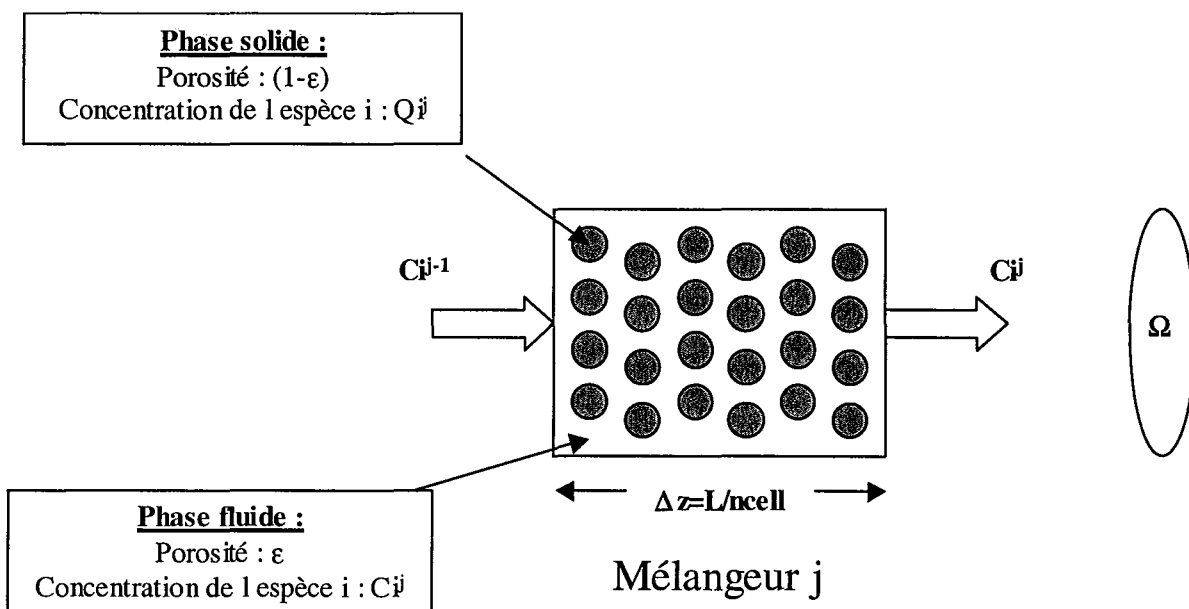
Le programme permet de simuler des échanges binaires et plusieurs phénomènes ont été considérés. Nous nous intéresserons uniquement au cas du transfert externe.

Les hypothèses utilisées dans le programme sont :

- La colonne est de type cylindrique de longueur h et de section Ω .
- La répartition de la résine est homogène et uniforme : la porosité ε est constante dans le lit. Cette symétrie entraîne l'existence d'une seule variable d'espace indépendante z selon l'axe de la colonne.
- L'écoulement est uniforme à travers la section Ω .
- Les variables du système sont constantes en chaque point d'une section donnée.
- Les pertes de charge dans la colonne sont supposées négligeables.

Le modèle utilisé est celui des mélangeurs en cascade. Les notations sont les suivantes :

- C_i^j : concentration du composé i en phase liquide, dans le mélangeur j
- C_i^{*j} : concentration du composé i en phase liquide, en équilibre avec le solide dans le mélangeur j
- Q_i^j : concentration du composé i en phase solide, dans le mélangeur j
- Q_i^{*j} : concentration du composé i en phase solide, en équilibre avec le liquide dans le mélangeur j



Pour chaque mélangeur en cascade et chaque composé, on écrira un bilan de matière et on exprimera la loi cinétique de l'échange.

Bilan matière en phase liquide :

Les termes du bilan sur la cellule j sont :

Quantité de l'espèce i entrante : $M1 = W.C_i^{j-1} = \Omega.\varepsilon.u.C_i^{j-1}$

Quantité de l'espèce i sortante : $M2 = W.C_i^j = \Omega.\varepsilon.u.C_i^j$

Accumulation de i dans la phase fluide : $M3 = \varepsilon.V_{cell}.\partial C_i^j/\partial t = \varepsilon.\Omega.(L/n_{cell}).\partial C_i^j/\partial t$

Accumulation de i dans la phase solide : $M4 = (1-\varepsilon).V_{cell}.\partial Q_i^j/\partial t = (1-\varepsilon).\Omega.(L/n_{cell}).\partial Q_i^j/\partial t$

La loi de conservation des masses donne : $M1 = M2 + M3 + M4$

Soit :
$$\frac{\partial C_i^j}{\partial t} = \frac{n_{cell}.u}{L}.(C_i^{j-1} - C_i^j) - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}.\frac{\partial Q_i^j}{\partial t} \quad (IV-8.)$$

Cinétique d'échange :

Pour ce qui est des équations relatant les phénomènes d'adsorption en phase liquide, elles dépendent du type de diffusion prédominant dans la résine.

Dans le cas de l'ion entrant dans la colonne et s'adsorbant $\partial Q_i^j/\partial t$ sera égal à, dans le cas d'une diffusion externe:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = \frac{6}{te}.(C_i - C_i^*) \quad (IV-9.)$$

avec
$$K_{ij} = \frac{(Q_i^*)^{z_j}.(C_j^*)^{z_i}}{(C_i^*)^{z_j}.(Q_j^*)^{z_i}} \quad (IV-10.)$$

et
$$Q_i^j = Q_i^{*j}, \forall j \quad (IV-11.)$$

Pour une colonne à J mélangeurs et N composés, il y aura donc $4*(N-1)*J$ équations à résoudre.

Les caractéristiques de l'ion initialement adsorbé sur la colonne seront déduites par conservation de la charge ionique en phase liquide et en phase solide.

On obtient ainsi un système qui comporte des équations différentielles et des équations algébriques. Afin de résoudre numériquement ce système algébro-différentiel, nous avons utilisé un intégrateur disponible dans les bibliothèques mathématiques. Nous avons choisi d'utiliser l'intégrateur DDASSL (Petzold, 1983).

Cet intégrateur permet de résoudre des systèmes posés sous la forme suivante :

$$\Delta[t, Y, Y'] = 0$$

où Y est le vecteur des solutions recherchées et Y' son vecteur dérivé.

Y est construit de la façon suivante, dans le cas de l'échange entre 2 ions :

Y	{	1 ^{er} mélangeur	{	C_2^1
		C_2^{*1}		
		Q_2^{*1}		
		Q_2^1		
	{	i ^{ème} mélangeur	{	C_2^i
		C_2^{*i}		
		Q_2^{*i}		
		Q_2^i		
	{	n ^{ème} mélangeur	{	C_2^n
		C_2^{*n}		
		Q_2^{*n}		
		Q_2^n		

Dans les écritures: C_2^{*i} et Q_2^{*i}

“ C ” signifie concentration en phase liquide
 “ Q ” signifie concentration en phase solide
 “ 2 ” signifie 2^{ème} composé
 “ i ” signifie i^{ème} mélangeur
 “ * ” signifie équilibre

Une fois le vecteur Y défini, il faut écrire le système d'équations sous la forme d'un résidu Delta=0.

Le système doit avoir la même dimension que le vecteur Y. Le résidu comportera donc autant d'équations qu'il y a de termes dans le vecteur Y.

Dans le cas du transfert par cinétique externe, le résidu s'écrit pour un échange binaire et pour le premier mélangeur :

$$\text{Delta}(1) = \frac{\partial C_2^1}{\partial t} - \frac{ncell.u}{L} \cdot (C_2^{alim} - C_2^1) + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial Q_2^1}{\partial t} \quad (\text{IV-12.})$$

$$\text{Delta}(2) = \frac{\partial Q_2^1}{\partial t} - \frac{6}{t_e} (C_2^1 - C_2^{*1}) \quad (\text{IV-13.})$$

$$\text{Delta}(3) = K_{12} - \frac{(Q_1^*)^{z_2} \cdot (C_2^*)^{z_1}}{(C_1^*)^{z_2} \cdot (Q_2^*)^{z_1}} \quad (\text{IV-14.})$$

$$\text{Delta}(4) = (Q_2^{*1} - Q_2^1) \quad (\text{IV-15.})$$

Dans les autres mélangeurs, il faut remplacer C_2^{alim} par C_2^{i-1}

Afin de pouvoir résoudre le système Delta, il faudra dans l'expression de Delta(3) remplacer

$$Q_1^* \text{ par } \frac{(N_e - z_2 Q_2^*)}{z_1} \quad \text{et} \quad C_1^* \text{ par } \frac{(N_0 - z_2 C_2^*)}{z_1}.$$

Le sous programme qui comporte ce résidu est fourni en Annexe IV-4.

La validation de ce logiciel (du moins sa partie sur la cinétique externe) a été faite sur les résultats des expériences présentés précédemment.

2. Comparaison avec l'expérience : validation sur le temps

Les expériences réalisées précédemment consistaient à percoler sur un temps relativement bref (entre 20 min et une heure généralement) une solution d'alimentation, ceci dans le but de mesurer les plateaux de fuite. Les expériences présentées ici, au contraire, ont été poursuivies suffisamment longtemps afin de mesurer le front complet d'échange. Ensuite, ces fronts ont été comparés avec les fronts simulés par le programme.

a- Expérience C01F

Le Tableau IV-8 présente les caractéristiques de la solution d'alimentation utilisée, la fuite mesurée sur le plateau et le temps t_e calculé.

Tableau IV-8 : Expérience C01F

	Alimentation			x_i	C_i (méq/L)	Fuite (%)	t_e (s)	$s(t_e)$	débit (mL/min)
C01F réel	CuCl ₂ + HCl	ion ₁	H ⁺	0,57	0,650				4,78
		ion ₂	Cu ⁺⁺	0,43	0,480	27,7	16,3	3,3	

On peut noter que t_e est légèrement plus faible que dans les autres expériences.

En utilisant les paramètres rappelés dans le Tableau IV-9, avec le logiciel de simulation, nous obtenons la courbe de la Figure IV-22.

Tableau IV-9 : paramètres utilisés pour la simulation de la Figure IV-22

h	1,5	cm
diamètre	0,66	cm
débit	4,78	mL/min
ϵ	0,43	
τ	2,8	s
J	15	
temps de transfert externe t_e	16,35	s
constante d'équilibre	3,1	
$C_{Cu^{++}}$ entrée	0,243	mmol/L
C_{H^+} entrée	0,65	mmol/L
Quantité d' H^+ adsorbée initialement	3	mol/L de résine
Quantité de Cu^{++} adsorbée initialement	0	mol/L de résine
C_{H^+} initial dans le liquide entre la résine	1,00E-07	mol/L
$C_{Cu^{++}}$ initial dans le liquide entre la résine	0	mol/L

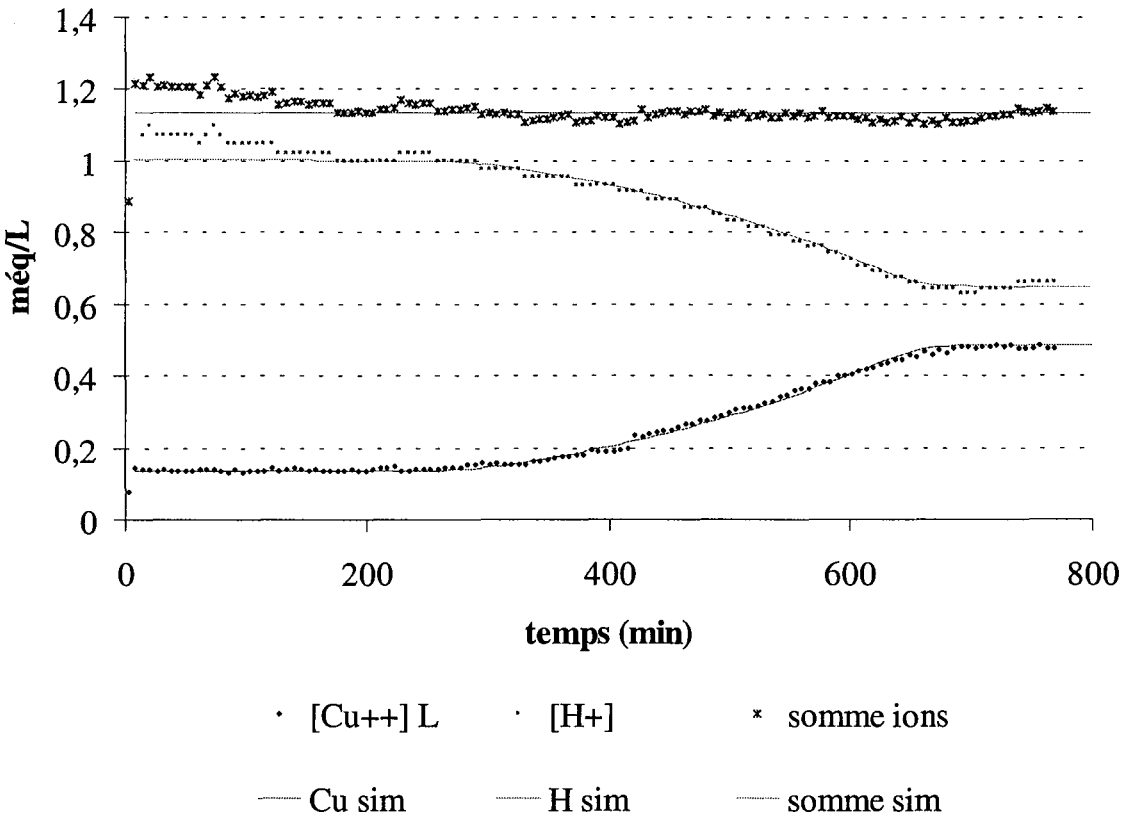


Figure IV-22 : expérience C01F et comparaison avec le modèle

La Figure IV-22 montre que la simulation est excellente. Ceci prouve que le front est parfaitement régi par la diffusion externe et que la valeur de t_e calculée à partir du plateau de fuite est pertinente.

Ce front de percée nous donne aussi des indications sur la vitesse d'échange d'ions ou vitesse de saturation.

L'intégration du front de percée (par la méthode des trapèzes et un bilan de matière) nous permet de suivre au cours du temps l'évolution de la concentration sur la résine. Cela est représenté sur la Figure IV-23. Sur la Figure IV-24, est représenté la valeur du front en fonction du taux de saturation.

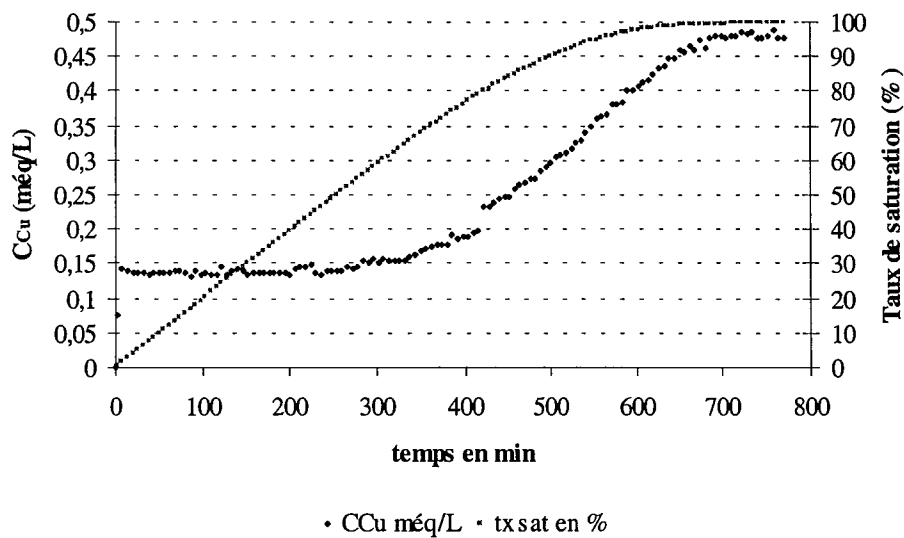


Figure IV-23 : évolution de la saturation de la résine en Cu

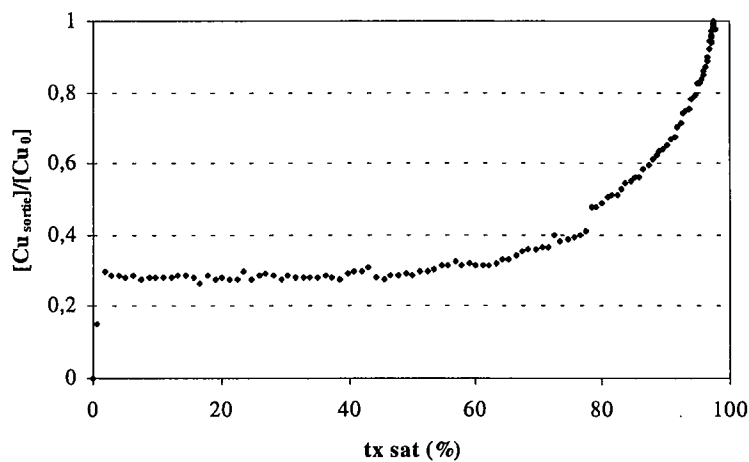
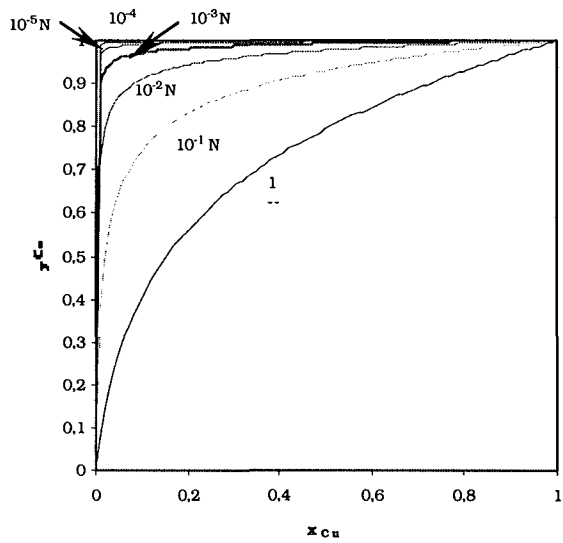


Figure IV-24 : évolution du front de percée en fonction de taux de saturation

Ces deux graphes nous permettent de voir que sur ces micro-colonnes, le plateau de fuite est constant jusqu'à un taux saturation d'environ 60%. Cela semble vouloir dire que, jusqu'à ce taux de saturation, l'ion entrant voit la résine comme vierge. Peut-on relier ceci à la forme de l'isotherme d'équilibre ? Nous n'avons jusqu'à présent seulement considéré les phénomènes

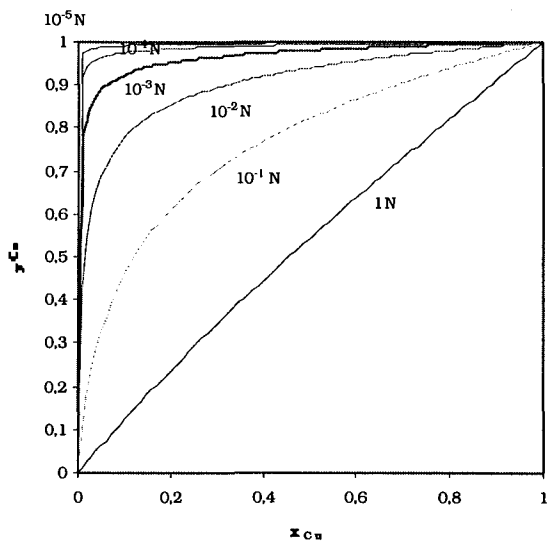
cinétiques ; ceci est en fait lié à la forme de l’isotherme d’équilibre. Nous avons dans un premier temps utilisé une valeur tirée de la littérature ($K_{Cu}^H = 3,1$, Nicoud, 1987), ceci car à faibles concentrations, la forme de l’isotherme est très raide.



$$K_{Cu}^H = 3,1$$

Figure IV-25 : représentation de l'isotherme d'équilibre

L’expérience C01F nous permet de calculer une autre valeur de K. Nous obtenons $K_{Cu}^H=0,43$. Les isothermes à différentes concentrations sont présentées sur les Figure IV-25 et Figure IV-26.



$$K_{Cu}^H = 0,43$$

Figure IV-26 : représentation des isothermes d'équilibre d'échanges d'ions

Aux concentrations auxquelles nous travaillons, on peut voir que l’isotherme dans les deux cas est très raide et démontre une très forte préférence pour le cuivre. Pour des concentrations encore plus faibles, l’effet est encore plus fortement marqué.

Ceci explique l’hypothèse de l’équilibre instantanée à la surface de la résine. Le cuivre est nettement préféré à l’ion H^+ .

b- H30Q02

Le même type d’expériences a été fait sur une colonne de longueur plus grande et à un débit moins élevé.

Le Tableau IV-10 présente les caractéristiques de la solution d’alimentation utilisée, la fuite mesurée sur le plateau et le temps t_e calculé.

Tableau IV-10 : expérience H30Q02

	Alimentation			x_i	C_i (méq/L)	Fuite (%)	t_e (s)	$s(t_e)$	débit (mL/min)
H30Q02	$CuCl_2 + HCl$	ion1	H^+	0,5	0,5				1,88
		ion2	Cu^{++}	0,5	0,5	8,95	44,6	5,2	

Le plateau de fuite du début de la courbe de percée a permis le calcul de t_e .

En utilisant les paramètres indiqués dans le Tableau IV-11, avec le logiciel de simulation, nous obtenons la courbe de la Figure IV-27.

Tableau IV-11 : Paramètre de simulation de H30Q02

h	3	cm
diamètre	0,66	cm
débit	1,88	mL/min
ε	0,43	
τ	14	s
J	15	
temps de transfert externe t_e	42	s
constante d'équilibre	3,1	
$C_{Cu^{++}}$ entrée	0,248	mmol/L
C_{H^+} entrée	0,5	mmol/L
Quantité d' H^+ adsorbée initialement	3	mol/L de résine
Quantité de Cu^{++} adsorbée initialement	0	mol/L de résine
C_{H^+} initial dans le liquide entre la résine	1,00E-07	mol/L
$C_{Cu^{++}}$ initial dans le liquide entre la résine	0	mol/L

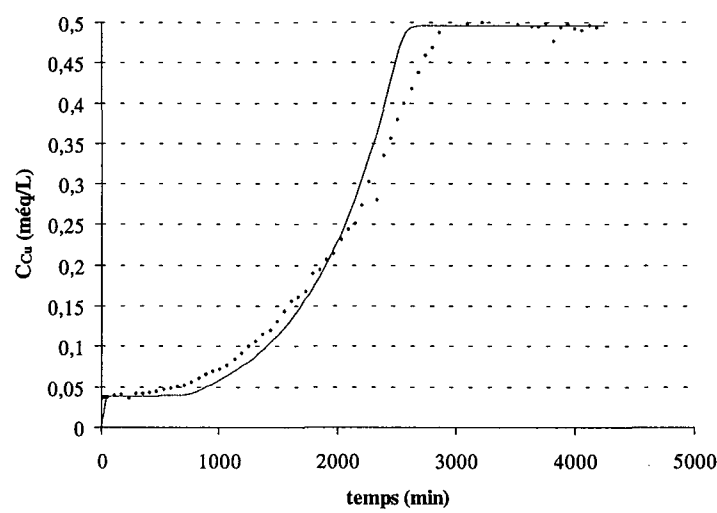


Figure IV-27 : comparaison entre simulation et expérience H30Q02

Bien que moins bonne que dans le cas précédent, la simulation reste en bon accord avec l'expérience.

c- Utilisation de ces résultats pour simuler une colonne de plus grande taille

Le but de ces expériences en micro-colonne est d’obtenir un paramètre cinétique de façon (relativement) simple afin de modéliser le comportement d’un ion dans une colonne.

Le logiciel de simulation nous permet de faire ceci. Nous avons donc considéré une colonne de plus grande taille et simulé ce qui se passerait pour la solution de référence que nous avons utilisée au cours des expériences précédentes. Les données de simulation sont présentées dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12 : paramètres de simulation de la Figure IV-28

h	100	cm
diamètre	10	cm
débit	1148	mL/min
ε	0,43	
τ	176	s
J	100	
temps de transfert externe t_e	17,7	s
constante d'équilibre	0,43	
$C_{Cu^{++}}$ entrée	0,25	mmol/L
C_{H^+} entrée	0,5	mmol/L
Quantité d' H^+ adsorbée initialement	3	mol/L de résine
Quantité de Cu^{++} adsorbée initialement	0	mol/L de résine
C_{H^+} initial dans le liquide entre la résine	1,00E-07	mol/L
$C_{Cu^{++}}$ initial dans le liquide entre la résine	0	mol/L

Le front de percée simulé est présenté sur la Figure IV-28.

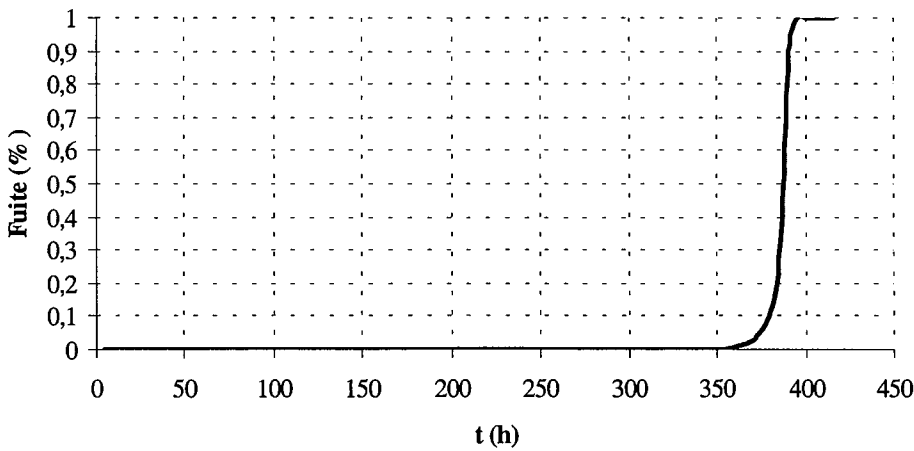


Figure IV-28 : front de percée d'une colonne de 100 cm

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence comment obtenir un temps caractéristique de transfert externe dans le cas de solutions diluées. Ce temps t_e est caractéristique de la solution à traiter et l'expérience en micro-colonne, facile et rapide à mettre en œuvre nous permet d'obtenir une valeur que les modèles de cinétiques ne permettent pas de calculer facilement. Ce temps t_e nous permet, à l'aide du modèle des mélangeurs en cascade de simuler le comportement d'une colonne de résine échangeuse d'ions. Toutefois, il serait intéressant de

réaliser des expériences sur de plus grande colonne afin de vérifier que les prédictions faites par le modèle sont justes.

Notations utilisées dans le chapitre IV

	Symbole	Unités	Unités SI
F	Fuite		
h	Hauteur du lit de résine	cm	m
J	Nombre de mélangeurs		
R	rayon de la colonne	cm	m
t_e	Temps caractéristique de transfert externe	min	s
W	Débit volumique	mL/min	m ³ /s
x_i	Fraction ionique de i en phase liquide		

	Symboles grecs		
ε	Porosité du lit (porosité externe)	-	-
τ	temps de passage	min	s

Bibliographie

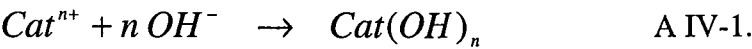
- Barford (1985).** Barford, N.C. *Experimental measurements : precision, error and truth*. Chichester : John Wiley, 1985 : 2e éd.
- Borg (1997).** Pascale Borg. *Préparation d'eau ultrapure par échange d'ions. Etude du fonctionnement d'une résine cationique forte à très faibles normalités*. DEA génie des procédés. ENSIC-INPL, Nancy : 1997.
- Borg (1999).** Borg P., Chanel S., Muhr L., Grévilot G. *Some guidelines for the design of ion-exchange processes aiming at producing high-purity water*. *Ultrapure Water*, 1999, Vol. 16, 9, pp. 49-54.
- Franc (2001).** Guillaume Franc. *Elaboration et validation d'un logiciel simulant les échanges d'ions dans une colonne*. Rapport de microthèse. ENSIC-INPL, Nancy : 2001.
- Nicoud (1987).** Nicoud Roger-Marc. *Influence respective des facteurs thermodynamiques, hydrodynamiques et diffusionnels sur le fonctionnement des échangeurs d'ions. Application à un procédé d'échange ionique : le Nymphéa*. Thèse INPL. Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1987, 345 p.
- Petzold (1983)** On peut trouver des informations sur ce sous-programme dans ce livre : Brenan, K.E. - Campbell, S.L. - Petzold, L.R. *Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations*. New York : North-Holland. Année d'édition : 1989.
- Skoog (1997).** Holler, F.J. - Skoog, D.A. - West, D.M. *Chimie analytique*. Bruxelles : De Boeck université, 1997.
- Van Brocklin (1972).** Van Brocklin L.P., David M.M. *Coupled ionic migration and diffusion during liquide-phase controlled ion exchange*. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1972, Vol. 11, 1, pp. 91-99.

ANNEXES IV

ANNEXE IV-1

Phénomènes de précipitation des hydroxydes

En présence d'OH⁻, les cations ont tendance à former des hydroxydes :



Dans le cas de l'eau ultrapure, ce phénomène n'est généralement pas un problème mais dans nos conditions de travail (Normalité totale voisine de 1 méq/L), il n'est pas négligeable.

Des expériences réalisées avec des ions Fe⁺⁺⁺ n'ont pu être exploitées à cause de ces phénomènes.

Un calcul simple permet de comprendre pourquoi. Le produit de solubilité de ces composés nous permet de calculer le pH de précipitation des espèces en utilisant le produit ionique de l'eau.

Petit rappel :

$Ks = [Cat^{n+}][OH^{-}]^n$ A IV-2.

$Ke = [H^{+}][OH^{-}]$ A IV-3.

De A IV-2 et A IV-3, on tire le pH de début de précipitation :

$pH = \frac{1}{n} \log [Cat^{n+}] + pKe - \frac{1}{n} pKs$ A IV-4.

Dans les solutions, la concentration d'acide est d'environ 0,5 méq/L au minimum soit un pH d'environ 3,3, si on néglige l'effet des cations métalliques dans la mesure du pH.

Les différents produits de solubilité pour les ions considérés ici sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : produit de solubilité à 25°C (Tonneau, 2000)

Composés	Li(OH)	K(OH)	Cu(OH) ₂	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃
pKs (à 25°C)	1,4	-	18,6	33,5	38,0

Les courbes de limite de précipitation en fonction de la concentration ionique, dans le domaine des concentrations étudiée sont présentées dans la Figure 1.

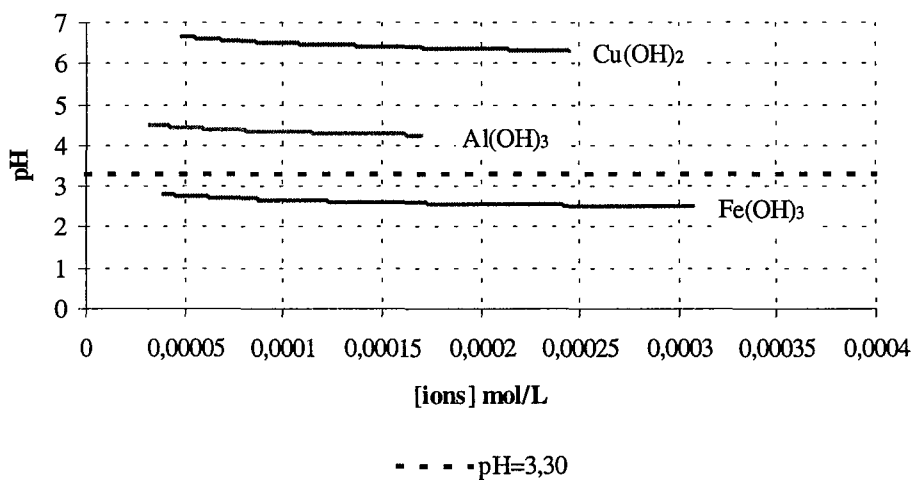
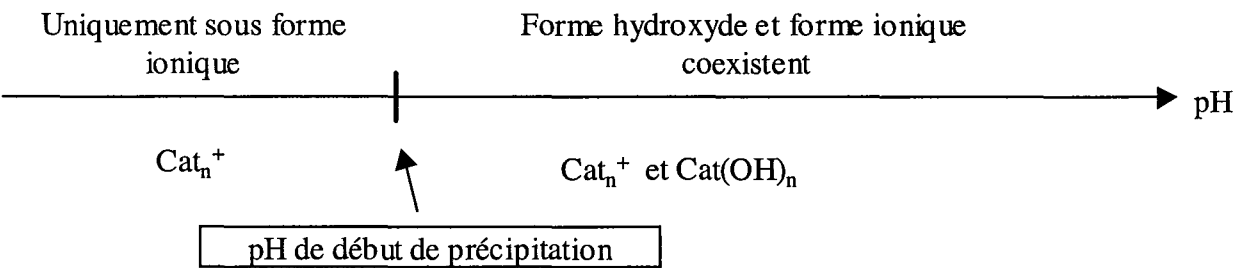


Figure 1 : Limite de précipitation des hydroxydes

La valeur du pH sur ces courbes délimite la limite de précipitation de l’hydroxyde comme indiqué ci-dessous.



Les cations monovalents n’ont pas été représentés sur la Figure 1 car ils sont très solubles. On voit que dans les conditions de travail choisies, le fer se trouve proche de la limite de début de précipitation. Quelques expériences ont été menées avec du fer mais les résultats présentaient des incohérences, vraisemblablement dues à la présence du fer sous les deux formes (ioniques et hydroxydes). Ces résultats n’ont pas été traités.

ANNEXE IV-2

Nom	Colonne	W (ml/min)	C _{tot} (meq/L)	Cation ₁	Co-ion ₁	x ₁	[C ₁] (méq/L)	Fuite C ₁	t _{e1} (s)	s(t _e) (s)	Cation ₂	Co-ion ₂	x ₂	[C ₂] (méq/L)	Fuite C ₂	t _e cation ₂ (s)	s(t _{e2}) (s)	H ⁺	Co-ion	x _{H⁺}	[H ⁺] (méq/L)
15	C15	4,84	1	K ⁺	Cl ⁻	0,440	0,392	14,6	10,61	2,27								H ⁺	Cl ⁻	0,56	0,5
17	C15	4,93	1	K ⁺	Cl ⁻	0,250	0,233	16,2	11,06	2,35								H ⁺	Cl ⁻	0,75	0,7
14	C15	4,89	1	K ⁺	Cl ⁻	0,203	0,188	17,7	11,73	2,49	Cu ⁺⁺	Cl ⁻	0,258	0,238	33,3	18,91	3,85	H ⁺	Cl ⁻	0,54	0,5
16	C15	4,94	1	K ⁺	Cl ⁻	0,170	0,159	16,6	11,19	2,38	Cu ⁺⁺	Cl ⁻	0,407	0,383	32,2	18,15	3,69	H ⁺	Cl ⁻	0,42	0,5
18	C15	4,90	1	K ⁺	Cl ⁻	0,432	0,304	15,0	10,63	2,27	Cu ⁺⁺	Cl ⁻	0,140	0,099	30,9	17,64	3,59	H ⁺	Cl ⁻	0,43	0,5
19	C15	4,93	1	Li ⁺	Cl	0,501	0,501	26,4	15,37	3,14								H ⁺	Cl	0,5	0,5
20	C15	4,99	1	Li ⁺	Cl	0,297	0,296	27,8	15,82	3,23								H ⁺	Cl	0,7	0,7
21	C15	4,98	1	Li ⁺	Cl	0,245	0,239	27,4	15,65	3,20	Cu ⁺⁺	Cl ⁻	0,244	0,238	32,2	18,01	3,67	H ⁺	Cl	0,51	0,5
22	C15	4,99	1	Li ⁺	Cl	0,401	0,393	26,2	15,08	3,08	Cu ⁺⁺	Cl ⁻	0,191	0,187	32,0	17,88	3,64	H ⁺	Cl	0,41	0,4
23	C15	5,00	1	Li ⁺	Cl	0,203	0,198	26,6	15,25	3,11	Cu ⁺⁺	Cl ⁻	0,387	0,377	32,4	18,01	3,67	H ⁺	Cl	0,41	0,4
13	C15	4,91	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,296	0,294	31,9	18,12	3,69								H ⁺	Cl	0,7	0,7
12	C15	4,86	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,496	0,491	30,1	17,37	3,54								H ⁺	Cl	0,5	0,5
AL1	C15	4,65	1	Al ⁺⁺⁺		0,511	0,522	37,3	22,26	4,64								H ⁺	Cl	0,5	0,5
AL2	C15	4,68	1	Al ⁺⁺⁺		0,191	0,189	39,0	23,20	4,71								H ⁺	Cl	0,8	0,8
AL3	C15	4,68	1	Al ⁺⁺⁺		0,401	0,402	38,4	22,82	4,64								H ⁺	Cl	0,6	0,6
AL1'	C15	4,68	1	Al ⁺⁺⁺		0,511	0,522	35,5	21,03	4,31								H ⁺	Cl	0,5	0,5
ALCU1	C15	4,61	1	Al ⁺⁺⁺	Cl	0,245	0,241	44,2	27,29	6,45	Cu ⁺⁺	Cl	0,242	0,242	33,7	20,28	4,12	H ⁺	Cl	0,51	0,5
ALCU2	C15	4,68	1	Al ⁺⁺⁺	Cl	0,404	0,405	41,8	25,11	5,39	Cu ⁺⁺	Cl	0,096	0,096	33,6	19,95	4,06	H ⁺	Cl	0,5	0,5

Nom	Colonne	W (ml/min)	C _{tot} (meq/L)	Cation ₁	Co-ion ₁	x ₁	[C ₁] (meq/L)	Fuite C ₁	t _{e1} (s)	s(t _e) (s)	Cation ₂	Co-ion ₂	x ₂	[C ₂] (meq/L)	Fuite C ₂	t _e cation ₂ (s)	s(t _{e2}) (s)	H ⁺	Co-ion	x _{H⁺}	[H ⁺] (meq/L)
ALCU3	C15	4,91	1	Al ⁺⁺⁺	Cl	0,100	0,099	40,3	22,94	4,87	Cu ⁺⁺	Cl	0,393	0,393	34,8	19,62	3,99	H ⁺	Cl	0,5	0,5
ALCUB1	C15	4,50	1	Al ⁺⁺⁺	Cl	0,256	0,252	36,0	22,18	5,07	Cu ⁺⁺	Cl	0,232	0,232	32,3	19,98	4,07	H ⁺	Cl	0,51	0,5
ALCUB2	C15	4,64	1	Al ⁺⁺⁺	Cl	0,380	0,367	41,0	24,76	5,33	Cu ⁺⁺	Cl	0,099	0,099	33,1	19,81	4,03	H ⁺	Cl	0,5	0,5
ALCUB3	C15	4,68	1	Al ⁺⁺⁺	Cl	0,097	0,095	38,7	23,01	5,12	Cu ⁺⁺	Cl	0,385	0,385	34,9	20,67	4,20	H ⁺	Cl	0,51	0,5
28	C15	4,82	1,25	Fe ⁺⁺⁺	Cl	0,2	0,252	38,9	23,2		Cu ⁺⁺	Cl	0,200	0,249	37,1	21,37	4,34	H ⁺	Cl	0,6	0,75
29	C15	4,86	1,8	Fe ⁺⁺⁺	Cl	0,22	0,394	42	25,1		Cu ⁺⁺	Cl	0,227	0,408	37,3	21,33	4,33	H ⁺	Cl	0,55	1
30	C15	4,97	1,6	Fe ⁺⁺⁺	Cl	0,25	0,391	41,3	24		Cu ⁺⁺	Cl	0,127	0,201	41,4	23,38	4,74	H ⁺	Cl	0,63	1
31	C15	4,96	1,6	Fe ⁺⁺⁺	Cl	0,31	0,502	37,2	21,4		Cu ⁺⁺	Cl	0,064	0,102	38,6	21,64	4,39	H ⁺	Cl	0,62	1
40	C15	4,77	1,8	Fe ⁺⁺⁺	Cl	0,21	0,384	39,2	23,6		Cu ⁺⁺	Cl	0,232	0,418	33,7	19,60	3,99	H ⁺	Cl	0,56	1
41	C15	4,77	1,6	Fe ⁺⁺⁺	Cl	0,24	0,379	39,3	23,7		Cu ⁺⁺	Cl	0,128	0,201	35,7	20,74	4,21	H ⁺	Cl	0,63	1
42	C15	4,74	1,6	Fe ⁺⁺⁺	Cl	0,33	0,531	28,7	17,6		Cu ⁺⁺	Cl	0,064	0,105	35,2	20,61	4,19	H ⁺	Cl	0,61	1
43	C15	4,77	1,6	Fe ⁺⁺⁺	Cl	0,13	0,204	40,3	24,3		Cu ⁺⁺	Cl	0,254	0,410	36,9	21,44	4,35	H ⁺	Cl	0,62	1
44	C15	4,79	1,6	Fe ⁺⁺⁺	Cl	0,35	0,548	29,1	17,6		Cu ⁺⁺	Cl	0,066	0,103	35,1	20,29	4,12	H ⁺	Cl	0,58	0,9
KCuO1	C15	5,02	1,5	K ⁺	Cl	0,33	0,513	-	-	-	Cu ⁺⁺	Cl	0,67	1,025	36,0	20,94	4,15	-	-	-	-
KCuO2	C15	5,00	1,4	K ⁺	Cl	0,18	0,260	-	-	-	Cu ⁺⁺	Cl	0,38	0,528	38,5	22,5	4,45	H ⁺	Cl	0,44	0,62
H30Q02	C30	1,92	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,49	0,490	16,55	59,4	3,38								H ⁺	Cl	0,51	0,5
H30Q02-2	C30	1,89	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,50	0,499	15,12	57,25	6,14								H ⁺	Cl	0,5	0,5

Nom	Colonne	W (ml/min)	C _{tot} (meq/L)	Cation ₁	Co-ion ₁	x ₁	[C ₁] (méq/L)	Fuite C ₁	t _{e1} (s)	s(t _e) (s)	Cation ₂	Co-ion ₂	x ₂	[C ₂] (méq/L)	Fuite C ₂	t _e cation ₂ (s)	s(t _{e2}) (s)	H ⁺	Co-ion	x _{H⁺}	[H ⁺] (méq/L)
H30Q05	C30	4,75	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,5	0,494	30,83	37,2	3,98								H ⁺	Cl	0,5	0,5
H30Q10	C30	10,40	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,5	0,503	45,42	25,4	2,7								H ⁺	Cl	0,5	0,5
H30Q20	C30	20,55	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,54	0,581	55,75	17,43	1,84								H ⁺	Cl	0,46	0,5
H60Q02	C60	2,00	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,5	0,496	0,82	42,05	2,61								H ⁺	Cl	0,5	0,5
H60Q05	C60	4,91	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,5	0,496	6,09	29,84	1,84								H ⁺	Cl	0,5	0,5
H60Q10	C60	10,08	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,5	0,501	10,81	18,40	1,16								H ⁺	Cl	0,5	0,5
H60Q20	C60	21,04	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,54	0,581	21,88	12,99	0,79								H ⁺	Cl	0,5	0,5
H15Q02	C15	2,07	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,49	0,582	16,57	26,47	5,25								H ⁺	Cl	0,51	0,6
H15Q05	C15	4,96	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,49	0,584	31,55	17,59	3,46								H ⁺	Cl	0,51	0,6
H15Q10	C15	10,36	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,49	0,581	46,87	13,00	2,53								H ⁺	Cl	0,51	0,6
H15Q20	C15	18,93	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,49	0,580	58,46	10,12	1,97								H ⁺	Cl	0,51	0,6
H30Q02-03	C30	2,11	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,48	0,57	6,04	34,4	6,93								H ⁺	Cl	0,52	0,63
H30Q05-02	C30	5,64	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,48	0,58	18,23	22,01	4,36								H ⁺	Cl	0,52	0,63
H30Q10-02	C30	10,50	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,48	0,58	29,42	16,71	3,28								H ⁺	Cl	0,52	0,63
H30Q20-02	C30	16,51	1	Cu ⁺⁺	Cl	0,48	0,57	38,89	13,90	2,79								H ⁺	Cl	0,52	0,63

ANNEXE IV-3

[illegible]

Nom	Type de solution	W (ml/min)	Ctot meq/L	Anion ₁	Co-ion ₁	x ₁	[C1] (méq/L)	Fuite A ₁	t _{e1} (s)	s(t _e) (s)	Anion ₂	Co-ion ₂	x ₂	[C ₂] (méq/L)	Fuite A ₂	t _e anion ₂	s(t _e) (s)	OH ⁻	Co-ion	X _{OH}	[OH ⁻] (méq/L)
A21	5	4,94	0,5	SO ₄ ²⁻	H ⁺	1	0,510	10,4	6,9	1,6											
A22	4	4,97	1	NO ₃ ⁻	Na ⁺	0,243	0,250	16,3	8,7	2,1	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0,272	0,280	23,1	10,9	2,5	OH ⁻	Na ⁺	0,485	0,5
A23	3	4,76	0,5	NO ₃ ⁻	Na ⁺	0,495	0,273	14,2	8,4	2,0	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0,505	0,278	22,1	11,1	2,6				
A24	3	4,86	0,5	NO ₃ ⁻	Na ⁺	0,211	0,107	14,6	8,4	2,0	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0,789	0,401	21,2	10,5	2,4				
A25	3	4,93	0,5	NO ₃ ⁻	Na ⁺	0,799	0,405	14,7	8,3	1,9	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0,201	0,102	23,1	11,0	2,5				
A26	4	4,99	1	NO ₃ ⁻	Na ⁺	0,095	0,096	17,1	8,9	2,2	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0,407	0,409	24,9	11,5	2,6	OH ⁻	Na ⁺	0,498	0,5
A27	4	5,06	1	NO ₃ ⁻	Na ⁺	0,412	0,427	17,4	8,9	2,1	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0,105	0,109	23,4	10,8	2,5	OH ⁻	Na ⁺	0,482	0,5

ANNEXE IV-4

Sous programme comportant le résidu du programme de simulation

```

subroutine res(neq,t,y,yprime,delta,ires,rpar,ipar)

use decla
use dflib
USE DIALOGM
implicit none
integer chose
double precision t,const1,const2,getoi(ncellules),cetoi(ncellules)
double precision y(dim), yprime(dim), delta(dim),rpar(dim)
integer ipar(dim),i,j,k,neq,k2,k3,ires

vitesse=((debit*4.0)/(3.14*diametre*diametre)/porosite)
const1=(ncellules*vitesse/longueur)
const2=((1.0-porosite)/porosite)

chose=choixtransfert

select case (chose)
c   i:numero de la cellule
c-----
c   echange d'ion + transfert interne+externe
c-----

case(1)

delta(1)=const1*(y(1)-conc(2))+yprime(1)+yprime(4)*const2
delta(2)=yprime(4)-(6/te)*(y(1)-y(2))
delta(3)=kij*((nc0-valence(2)*y(2))/valence(1))**valence(2))
&*(y(3)**valence(1))-(((nce-valence(2)*y(3))/valence(1))
&**valence(1))**valence(2))* (y(2)**valence(1))
delta(4)=yprime(4)-(15/ti)*(y(3)-y(4))

do i=2,ncellules
j=(i-1)*4*(ncomposes-1)
k=(i-2)*4*(ncomposes-1)

delta(j+1)=const1*(y(j+1)-y(k+1))+yprime(j+1)+yprime(j+4)*const2
delta(j+2)=yprime(j+4)-(6/te)*(y(j+1)-y(j+2))
delta(j+3)=kij*((nc0-valence(2)*y(j+2))/valence(1))**valence(2))
&*(y(j+3)**valence(1))-(((nce-valence(2)*y(j+3))/valence(1))
&**valence(1))**valence(2))* (y(j+2)**valence(1))
delta(j+4)=yprime(j+4)-(15/ti)*(y(j+3)-y(j+4))
end do

c-----
c   echange d'ion + transfert interne
c-----

case(2)

delta(1)=const1*(y(1)-conc(2))+yprime(1)+yprime(4)*const2
delta(2)=y(1)-y(2)
delta(3)=kij*((nc0-valence(2)*y(2))/valence(1))**valence(2))

```

```

&*(y(3)**valence(1))-(((nce-valence(2)*y(3))/valence(1))
&**valence(1)**valence(2))* (y(2)**valence(1))
delta(4)=yprime(4)-(15/ti)*(y(3)-y(4))

do i=2,ncellules
j=(i-1)*4*(ncomposes-1)
k=(i-2)*4*(ncomposes-1)

delta(j+1)=const1*(y(j+1)-y(k+1))+yprime(j+1)+yprime(j+4)*const2
delta(j+2)=y(j+1)-y(j+2)
delta(j+3)=kij*(((nc0-valence(2)*y(j+2))/valence(1))**valence(2))
&*(y(j+3)**valence(1))-(((nce-valence(2)*y(j+3))/valence(1))
&**valence(1)**valence(2))* (y(j+2)**valence(1))
delta(j+4)=yprime(j+4)-(15/ti)*(y(j+3)-y(j+4))
end do

c-----
c      echange d'ion + transfert externe
c-----

case(3)

delta(1)=const1*(y(1)-conc(2))+yprime(1)+yprime(4)*const2
delta(2)=yprime(4)-(6/te)*(y(1)-y(2))
delta(3)=kij*(((nc0-valence(2)*y(2))/valence(1))**valence(2))
&*(y(3)**valence(1))-(((nce-valence(2)*y(3))/valence(1))
&**valence(1)**valence(2))* (y(2)**valence(1))
delta(4)=y(3)-y(4)

do i=2,ncellules
j=(i-1)*4*(ncomposes-1)
k=(i-2)*4*(ncomposes-1)

delta(j+1)=const1*(y(j+1)-y(k+1))+yprime(j+1)+yprime(j+4)*const2
delta(j+2)=yprime(j+4)-(6/te)*(y(j+1)-y(j+2))
delta(j+3)=kij*(((nc0-valence(2)*y(j+2))/valence(1))**valence(2))
&*(y(j+3)**valence(1))-(((nce-valence(2)*y(j+3))/valence(1))
&**valence(1)**valence(2))* (y(j+2)**valence(1))
delta(j+4)=y(j+3)-y(j+4)
end do

c-----
c      echange d'ion + modele de l equilibre
c-----

case(4)

delta(1)=const1*(y(1)-conc(2))+yprime(1)+yprime(4)*const2
delta(2)=y(1)-y(2)
delta(3)=kij*(((nc0-valence(2)*y(2))/valence(1))**valence(2))
&*(y(3)**valence(1))-(((nce-valence(2)*y(3))/valence(1))
&**valence(1)**valence(2))* (y(2)**valence(1))
delta(4)=y(3)-y(4)

```

```

do i=2,ncellules
j=(i-1)*4*(ncomposes-1)
k=(i-2)*4*(ncomposes-1)

delta(j+1)=const1*(y(j+1)-y(k+1))+yprime(j+1)+yprime(j+4)*const2
delta(j+2)=y(j+1)-y(j+2)
delta(j+3)=kij*((nc0-valence(2)*y(j+2))/valence(1))*valence(2))
&*(y(j+3)*valence(1))-(((nce-valence(2)*y(j+3))/valence(1))
&valence(1))*valence(2))*y(j+2)*valence(1))
delta(j+4)=y(j+3)-y(j+4)
end do

```

```

C-----
c      echange d'ion + modele de l equilibre1
C-----

```

```

case(41)
delta(1)=const1*(y(1)-conc(2))+yprime(1)+yprime(4)*const2
delta(2)=y(2)-y(1)
delta(3)=y(3)-y(4)
delta(4)=yprime(4)*(((nc0-valence(2)*y(1))/valence(1))
&*(valence(2)/valence(1))-yprime(1)
&*(((1/kij)*valence(1)))*(((nce-valence(2)*y(4))
&/valence(1)))*valence(2)/valence(1)))

```

```

do i=2,ncellules
j=(i-1)*4*(ncomposes-1)
k=(i-2)*4*(ncomposes-1)
delta(j+1)=const1*(y(j+1)-y(k+1))+yprime(j+1)+yprime(j+4)*const2
delta(j+2)=y(j+2)-y(j+1)
delta(j+3)=y(j+3)-y(j+4)
delta(j+4)=yprime(j+4)*(((nc0-valence(2)*y(j+1))/valence(1))
&*(valence(2)/valence(1))-yprime(j+1)
&*(((1/kij)*valence(1)))*(((nce-valence(2)*y(j+4))
&/valence(1)))*valence(2)/valence(1)))

```

```

end do

```

```

end select

```

```

!      delta(1)=const1*(y(1)-conc(1))+yprime(1)+yprime(3)*const2
!      delta(2)=const1*(y(2)-conc(2))+yprime(2)+yprime(4)*const2
!      delta(3)=y(3)*valence(1)+(valence(2)*y(4)-nce)
!      delta(4)=yprime(4)*(y(1)*valence(2)/valence(1))-yprime(2)
!      &*(((1/kij)*valence(1)))*((y(3))*valence(2)/valence(1)))

!      do i=2,ncellules
!      j=(i-1)*2*ncomposes
!      k=(i-2)*2*ncomposes
!      delta(j+1)=const1*(y(j+1)-y(k+1))+yprime(j+1)+yprime(j+3)*const2
!      delta(j+2)=const1*(y(j+2)-y(k+2))+yprime(j+2)+yprime(j+4)*const2
!      delta(j+3)=valence(1)*y(j+3)+(valence(2)*y(j+4)-nce)
!      delta(j+4)=yprime(j+4)*(y(j+1)*valence(2)/valence(1))-yprime
!      &(j+2)*(((1/kij)*valence(1)))*((y(j+3))*valence(2)
!      &/valence(1)))

```

```
!      end do
      end
```

CHAPITRE V
EXTENSION A
L'ELECTRODEIONISATION

Sommaire du chapitre V

Introduction.....	200
A. PRINCIPE ET BREF HISTORIQUE DE LA TECHNIQUE D'ELECTRODEIONISATION	200
B. LES PROCESSUS ELEMENTAIRES MIS EN JEU DANS LES PROCEDES D'ELECTRODEIONISATION.....	203
1. « Analyse » des procédés d'électrodéionisation.....	203
2. Application de la méthode de la fuite à l'étude des limitations cinétiques en électrodéionisation	203
a. Temps de transfert externe t_e pour l'échange solution-résine	206
b. Utilisation d'une résine inerte	206
1. Résine inerte – Sans courant	207
2. Résine inerte – Avec courant	208
c. Cas de l'utilisation d'une résine échangeuse d'ion initialement vierge.....	213
1. Résine vierge - Sans courant	213
2. Résine vierge – Avec courant	213
d. Cas d'un lit de résine partiellement ou totalement saturé.....	214
C. MATERIELS ET METHODES	215
1. Montage.....	215
a. Schéma et description.....	215
b. Description des éléments.....	218
2. Expériences réalisées.....	219
D. RESULTATS ET DISCUSSIONS	222
1. Mesure de fuite sur micro-colonne EDI01	222
2. Etude sur la résine inerte : EDI05.....	223
3. Expérience EDI02 : résine échangeuse d'ions initialement vierge. Effet de trois intensités sur le plateau de fuite	227
4. Expérience EDI03 : résine vierge. Etude de créneaux de courant sur le front complet.....	232
5. Expérience EDI04 : étude de créneau de courant sur une résine saturée ou supposée l'être avec variation de débit	240
6. Concentration-dilution par électrodéionisation cyclique.....	243
Conclusions et perspectives	244
Notations utilisées dans le chapitre V	245
Bibliographie.....	247

Introduction

Nous avons vu que les exigences de pureté sont de plus en plus grandes. Ceci sous-entend, pour l'opération unitaire d'échange d'ions, une régénération fréquente et très poussée des résines utilisées. Ces régénérations posent un problème de pollution : en effet, il faut une grande quantité de régénérant de haute pureté, ce qui implique beaucoup d'effluents d'acides et de bases très concentrés. Une solution pour pallier à ces problèmes est de coupler l'échange d'ions au procédé d'électrodialyse. Les deux procédés épurent l'eau mais leur couplage améliorent les performances des deux techniques prises seules. De plus, ce couplage présente l'avantage de régénérer au cours même du procédé la résine échangeuse d'ions. Nous allons, dans ce chapitre, présenter comment en utilisant la technique des micro-colonnes, nous pouvons de nouveau obtenir de façon simple des paramètres de cinétique. Des expériences réalisées sur une cellule d'électrodéionisation sont présentées ainsi que leur exploitation.

A. Principe et bref historique de la technique d'électrodéionisation

L'électrodéionisation en continu est basée sur la combinaison de l'électrodialyse et de l'échange d'ions conventionnel. L'électrodialyse seule ne peut que difficilement être appliquée dans le cas de solutions diluées en raison de leur trop forte résistance électrique et en raison du phénomène de polarisation. Ceci limite la valeur du courant électrique qui peut être appliqué, ce qui entraîne une augmentation de la surface de membrane requise, et donc un coût élevé de l'installation. Pour faire face à cette difficulté, des matériaux échangeurs d'ions, plus conducteurs que la solution à traiter, sont introduits dans le compartiment de dilution de la cellule d'électrolyse. Ces résines échangeuses d'ions sont régénérées électrochimiquement en continu (Thate, 1999).

Ce concept est relativement ancien. Les premières publications datent de 1955 (Walters, 1955), mais le premier système a été commercialisé en 1987 (Ganzi, 1987). Depuis, l'intérêt porté sur cette technique est croissant car il s'agit d'une alternative très avantageuse à l'échange d'ions classique. A l'aide des Chemical Abstracts, nous avons construit l'histogramme de la Figure V-1, qui indique le nombre de références bibliographiques ainsi que le nombre de brevets qui concernent cette technique en fonction des années.

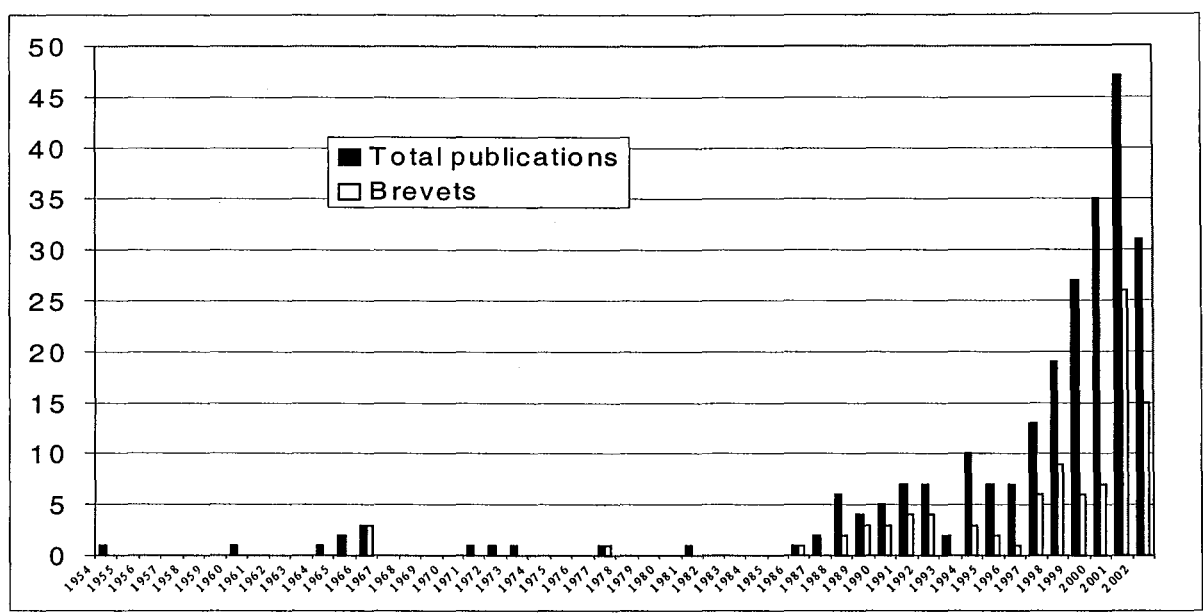


Figure V-1 : Nombre de publications et de brevets concernant la technique d'électrodéionisation en fonction des années

Cet histogramme conduit à une conclusion sans équivoque : il s'agit d'une technique en pleine explosion. Aujourd'hui, il y a environ 1400 installations dans le monde basées sur cette technique. Une bonne revue de cette technologie a été réalisée par Ganzi et Al. (Ganzi, 1997). La technique la plus souvent présentée dans la littérature est le système qui est illustré sur la Figure V-2.

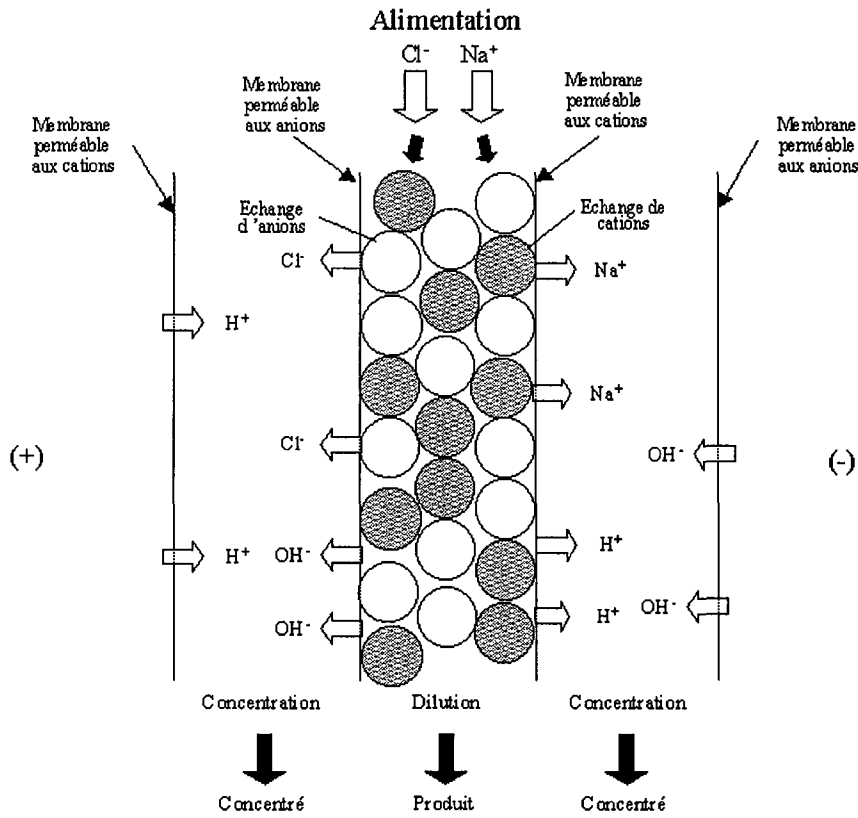
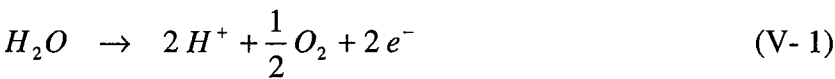


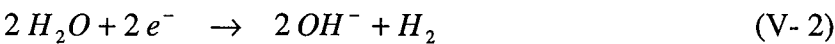
Figure V-2 : schéma de principe de l'électrodéionisation

L'alimentation est divisée en plusieurs fractions. La fraction d'effluent qui passe dans le compartiment central est purifiée tandis que les fractions qui passent dans les compartiments de part et d'autre sont concentrées. Souvent, plusieurs compartiments de purification sont alternés avec des compartiments de concentration. Le compartiment central est garni d'un lit mélangé de résines échangeuses d'ions anioniques et cationiques. Ces résines sont régénérées électrochimiquement.

En effet, des protons sont produits à l'anode par la réaction :



tandis que des ions hydroxyle sont produits à la cathode par la réaction :



Ces ions permettent de régénérer respectivement les résines cationiques et anioniques du lit mélangé.

Des configurations différentes du lit mélangé ont aussi été étudiées, mais plus rarement. Thate et al. (Thate, 1999) ont ainsi étudié des concepts basés sur des lits séparés comportant en série

des lits de résines échangeuses d'anions et de résines échangeuses de cations. Wood et al (Wood, 2000) ont quant à eux étudié le cas de lits stratifiés alternant des couches de résines anioniques et des couches de résines cationiques.

Le système expérimental que nous avons utilisé est encore différent. Il avait été initialement conçu au sein du groupe « Transferts et Réactions Electrochimiques et Polyphasiques » (TREP) du laboratoire, dans le but de traiter des solutions diluées de cuivre issues de l'industrie galvanique. Ce système ne comporte qu'un lit de résine cationique, compris entre deux membranes cationiques. Il sera décrit de façon détaillée ultérieurement dans la partie C.

B. Les processus élémentaires mis en jeu dans les procédés d'électrodéionisation

1. « Analyse » des procédés d'électrodéionisation

Afin d'améliorer les performances d'un procédé, la première étape consiste à rechercher les étapes limitantes. Pour cela, il faut comprendre les différents processus élémentaires qui sont mis en jeu. Dans le cas de l'électrodéionisation, ceux-ci sont nombreux.

On peut citer :

- l'échange d'ions,
- le transport d'ions dans un lit poreux conducteur,
- le transfert de matière (externe et interne) à travers une membrane échangeuse d'ions,
- les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode.

Afin de déterminer le rôle joué par chacun de ces processus sur la cinétique globale, il faut chercher des techniques de mesures qui permettent de découpler ces phénomènes. C'est dans ce but que nous avons tenté d'adapter la méthode des micro-colonnes décrite dans les chapitres précédents.

2. Application de la méthode de la fuite à l'étude des limitations cinétiques en électrodéionisation

Nous avons vu, lors de l'étude en échange d'ions seul, que si l'on utilise une colonne suffisamment courte pour ne pas contenir tout le front de concentration, il se produit une fuite ionique dès le début de la percolation de la solution (au temps de passage dans la colonne), et

que la mesure de cette fuite permet d’avoir des informations quant à la cinétique d’échange solution-résine.

Il s’agit de voir comment nous pouvons adapter cette technique de mesure pour obtenir des informations sur :

- la cinétique de transfert membranaire
- le transport dans un lit de résine échangeuse d’ions

On peut modéliser la partie « résine » de la cellule par le modèle des mélangeurs en cascade :

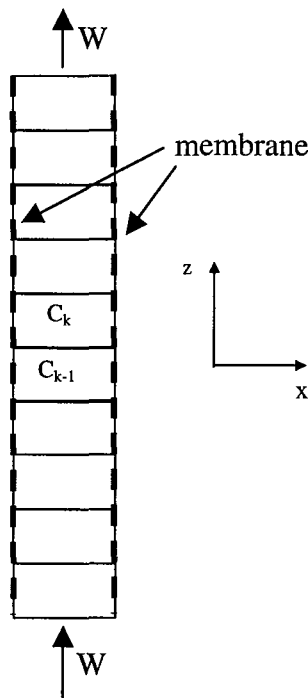


Figure V-3 : représentation du modèle des J mélangeurs en cascade de la cellule

Pour pouvoir écrire le modèle, on fait quelques hypothèses simplificatrices.

Hypothèse 1 : On considère que la concentration est homogène sur l’axe transversal et donc que C_k ne dépend pas de x . Nous discuterons ultérieurement des conditions opératoires qui permettent de se rapprocher des conditions de validité de cette hypothèse.

On peut donc écrire le bilan sur un des mélangeurs, le mélangeur k :

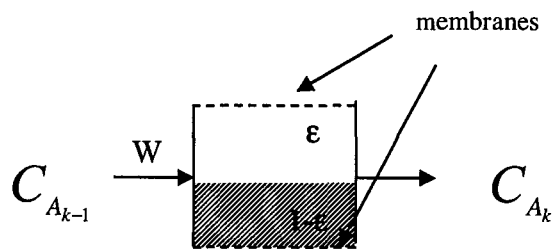


Figure V-4 : mélangeur k

$$\underbrace{WC_{k-1}}_{\text{débit molaire entrant}} = \underbrace{WC_k}_{\text{débit molaire sortant}} + \underbrace{\varepsilon V_{mél} \frac{dC_k}{dt}}_{\text{accumulation phase liquide}} + \underbrace{(1-\varepsilon)V_{mél} \frac{dQ_k}{dt}}_{\text{accumulation phase solide}} + \underbrace{j_k S_{mél}}_{\text{débit molaire à travers la membrane}} \quad (V-3)$$

avec

W	Débit volumique	$[m^3/s]$
C	Concentration dans la phase liquide	$[eq/m^3]$
ε	Porosité	
$V_{mél}$	Volume d'un mélangeur	$[m^3]$
Q	Concentration dans la phase solide	$[eq/m^3 \text{ de solide}]$
j_k	Flux ionique au niveau de la membrane	$[eq.m^{-2}.s^{-1}]$
$S_{mél}$	Surface d'échange membranaire du mélangeur du côté cathodique	$[m^2]$

Si on définit τ comme le temps de passage dans la colonne : on pourra réécrire le bilan (V-3.) en divisant chaque membre par W sous la forme :

$$C_{k-1} = C_k + \frac{\tau}{J} \frac{dC_k}{dt} + \frac{\tau (1-\varepsilon)}{J \varepsilon} \frac{dQ_k}{dt} + \frac{j_k S_{mél}}{W} \quad (V-4)$$

avec

J	Nombre de mélangeurs	
$\tau = \frac{V_{colonne} \varepsilon}{W}$	Temps de passage dans la colonne ($V_{colonne}$ représente le volume de la colonne)	$[s]$
$V_{mél} = \frac{V_{colonne}}{J}$	Volume du mélangeur	$[m^3]$

Les autres hypothèses vont servir à simplifier le bilan (V-4.).

Hypothèse 2 : on néglige l'accumulation en phase liquide comme dans le cas des micro-colonnes classiques (cf. chapitre III). Le bilan s'écrit donc :

$$C_{k-1} = C_k + \frac{\tau (1-\varepsilon)}{J \varepsilon} \frac{dQ_k}{dt} + \frac{j_k S_{mél}}{W} \quad (V-5)$$

Hypothèse 3 : le transfert solution résine est limité par la cinétique externe (cf. chapitre III).

Donc:

$$\frac{dQ_k}{dt} = \frac{6}{t_e} (C_k - C_k^*) \quad (\text{V- 6})$$

C^* représente la concentration en phase liquide à l'interface résine-solution.

Hypothèse 4 : Lorsque la résine est initialement vierge, on peut considérer que $C_k^* \approx 0$ au début de la percolation (cf. chapitre III).

Finalement, nous pouvons écrire le bilan sous la forme :

$$C_{k-1} = C_k + \frac{\tau}{J} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} C_k + \frac{j_k S_{mél}}{W} \quad (\text{V- 7})$$

L'idée directrice est maintenant de découpler le système pour identifier chacune des parties.

a. Temps de transfert externe t_e pour l'échange solution-résine

La manière d'obtenir le temps de transfert externe t_e a fait l'objet des chapitres III et IV. Nous l'avons donc identifié pour certaines conditions hydrodynamiques. Ce temps sera toujours valable si nous travaillons dans les mêmes conditions hydrodynamiques.

b. Utilisation d'une résine inerte

Pour s'affranchir de la contribution de la résine échangeuse d'ions, on effectue certaines expériences avec de la résine inerte, c'est-à-dire non fonctionnalisée. La cellule est alors entièrement remplie de cette résine. Dans la mesure où cette résine n'est pas conductrice, et que le débit est relativement élevé, on peut considérer que l'on est proche des conditions de validité de l'hypothèse 1, à savoir que les concentrations sont quasi-homogènes sur l'axe transversal.

On peut alors simplifier le bilan en éliminant les termes correspondant à la résine. Le bilan (V-7.) devient alors :

$$C_{k-1} = C_k + \frac{j_k S_{mél}}{W} \quad (\text{V- 8})$$

Le flux transmembranaire j_k est égal, en régime stationnaire, au flux de transfert dans la couche limite diffusionnelle située à l'interface solution-membrane. Dans cette couche, deux termes assurent le transport des ions:

- la migration (due au courant),
- la diffusion (due au gradient de concentration),

Pour découpler la migration de la diffusion, nous allons regarder ce qui se passe avec et sans courant.

1. Résine inerte – Sans courant

On considère donc que le flux j_k ne dépend que de la diffusion. On peut représenter cela de la façon suivante :

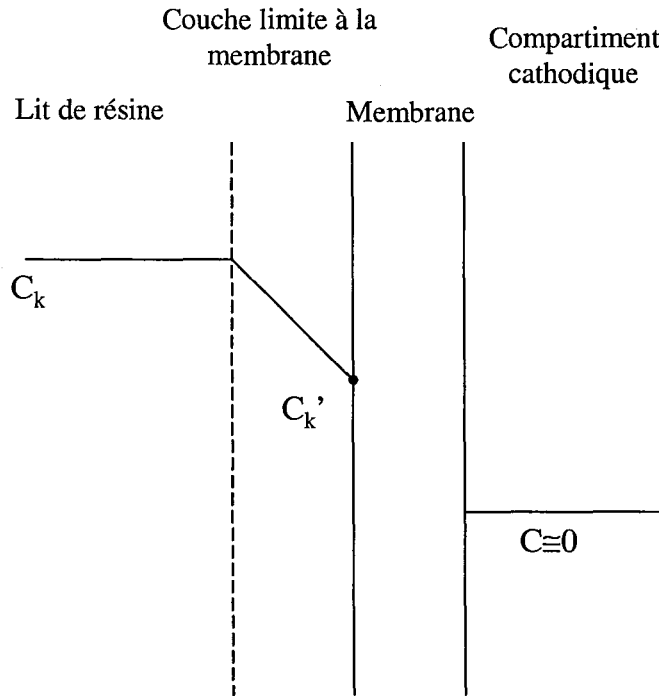


Figure V-5 : représentation de la couche limite

On peut écrire le flux sous la forme :

$$j_k = k_m (C_k - C_k') \quad (\text{V- 9})$$

où k_m est le coefficient de transfert de matière [m/s].

Si on fait par ailleurs l'hypothèse que le transfert de matière interne est rapide devant le transfert externe, $C_k' \cong 0$ et l'on obtient :

$$j_k = k_m C_k \quad (\text{V- 10})$$

Notons que cette hypothèse est analogue à l'hypothèse 3 dans le cas d'une résine échangeuse d'ions. La membrane utilisée est une membrane échangeuse d'ions ; les justifications de cette hypothèse sont donc similaires à celles qui ont été présentées précédemment.

Le bilan de matière (V-8) s'écrit donc :

$$C_{k-1} = C_k + k_m \frac{S_{mél}}{W} C_k \quad (V-11)$$

soit

$$\frac{C_{k-1}}{C_k} = 1 + k_m \frac{S_{mél}}{W} \quad (V-12)$$

En considérant tous les J mélangeurs de proche en proche, on fait apparaître le terme de fuite comme pour les micro-colonnes classiques:

$$fuite = \frac{C_{sortie}}{C_{entrée}} = \left[1 + k_m \frac{S_{mél}}{W} \right]^{-J} \quad (V-13)$$

Remarque : $S_{mél}$ a été définie comme la surface de membrane d'un seul côté du mélangeur, car en présence, d'un champ, seul ce côté laisse passer les cations. Pour la diffusion sans champ, ce sont les deux membranes cationiques qui pourront laisser diffuser les cations des deux côtés. La surface à prendre en compte pour le flux diffusionnel sera donc le double de celle des autres flux, soit $2 S_{mél}$.

La fuite en présence de résine inerte et sans courant est donc:

$$fuite = \frac{C_{sortie}}{C_{entrée}} = \left[1 + k_m \frac{2S_{mél}}{W} \right]^{-J} \quad (V-14)$$

La fuite nous permettra donc de calculer le coefficient de transfert externe au niveau de la membrane pour des conditions hydrodynamiques données.

2. Résine inerte – Avec courant

On travaille maintenant avec un lit de résine inerte, en présence de courant. On peut ainsi étudier le processus de migration.

En fait, on peut penser que la migration a lieu :

- D'une part en solution : au sein de la solution qui est entre les grains de résine inerte et à proximité de la membrane (couche limite laminaire).
- D'autre part dans la membrane.

Il est clair que l'existence d'un processus de migration au sein du lit est en contradiction avec l'hypothèse qui concerne l'homogénéité de la concentration sur l'axe transversal. Toutefois,

on peut penser que ce processus correspond à un phénomène lent devant le temps de passage mis en jeu dans la méthode des micro-colonnes, car nous travaillons avec des solutions très diluées donc très peu conductrices.

Dans un premier temps, nous allons tenter de déterminer les paramètres qui influenceront la migration, avec un approche globale. Pour cela, nous allons examiner les paramètres dont dépend le transport par migration, respectivement en solution et dans la membrane.

L'ensemble des processus identifiés de transport par migration sont répertoriés sur la Figure V-6.

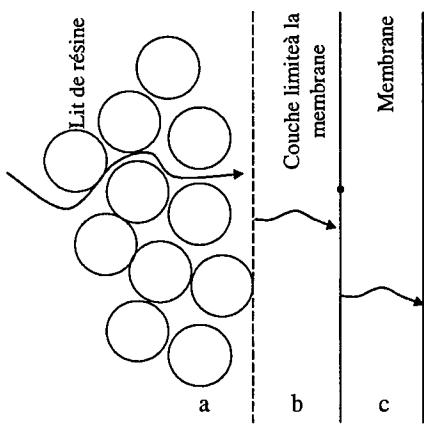


Figure V-6 : processus de transport par migration

L'un de ces processus va gouverner le flux de migration. On va donc regarder au niveau de chacun de ces phénomènes comment s'écrit ce flux si le phénomène en question est l'étape limitante.

En solution

Au niveau intergranulaire (a)

Le flux de migration en solution s'écrit classiquement :

$$j_{sol} = -z_i u_i C_{k,i} \frac{\partial \phi}{\partial x} \tag{V- 15}$$

avec

j_{sol}	Flux de migration en solution	[$\text{eq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
z_i	Valence de l'ion i	
$C_{k,i}$	Concentration de l'ion i dans la phase liquide du mélangeur k	[eq/m^3]
u_i	Mobilité ionique de l'ion dans le liquide	[$\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$]
$\frac{\partial \phi}{\partial x}$	Gradient de potentiel	[V/m]

En première approximation, on peut estimer que pour le lit de résine : $\frac{\partial \phi}{\partial x} \approx \frac{\Delta E_{lit}}{l_{lit}}$

avec

$\Delta E_{lit} = R_{lit} I_{imposé}$	Différence de potentiel aux bornes du lit	[V]
l_{lit}	Largeur du lit	[m]
R_{lit}	Résistance du lit	[Ω]
$I_{imposé}$	Courant appliqué au système	[A]

Ainsi pour une résistance donnée du lit, j_{sol} est proportionnel à $(C_k * I_{imposé})$.

Au niveau de la couche limite (b)

Le flux de migration dans la couche limite s'écrit :

$$j_{cl} = -z_i u_i C_{k,i} [x] \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (V-16)$$

avec

j_{cl}	Flux de migration en solution dans la couche limite	[éq.m ⁻² .s ⁻¹]
$C_{k,i}[x]$	Concentration de l'ion i en phase liquide	[éq/m ³]
$\frac{\partial \phi}{\partial x}$	Gradient de potentiel	[V/m]

$C_{k,i}[x]$ est ici une concentration locale. Cette concentration dépend aussi de la diffusion, comme nous l'avons présenté sur la Figure V-5. Si on considère en première approximation, le profil comme linéaire et la concentration à la paroi comme nulle ($C_k' \cong 0$), nous avons

$$C_{k,i} [x] \cong \frac{x}{\delta} C_{k,i}$$

On peut par ailleurs, de nouveau, estimer que, pour la couche limite : $\frac{\partial \phi}{\partial x} \approx \frac{\Delta E_{cl}}{\delta}$

avec

$\Delta E_{cl} = R_{cl} I_{imposé}$	Différence de potentiel aux bornes de la couche limite	[V]
δ	épaisseur de la couche limite	[m]
R_{cl}	Résistance de la couche limite	[Ω]

Ainsi, pour une résistance donnée, j_{sol} est proportionnel à $(C_k * I_{imposé})$. Il est clair que le coefficient de proportionnalité n'est pas une constante et que les paramètres que nous identifierons dépendent donc des conditions opératoires. Rappelons que le but de notre

démarche est d'identifier les différents processus mis en jeu et donc de les caractériser, comme nous le verrons ultérieurement, par des ordres de grandeur de temps caractéristiques.

Au niveau membranaire (c)

Si ce processus constitue l'étape limitante, (ce qui est fort peu probable), les profils de concentration peuvent être représentés comme sur la Figure V-7.

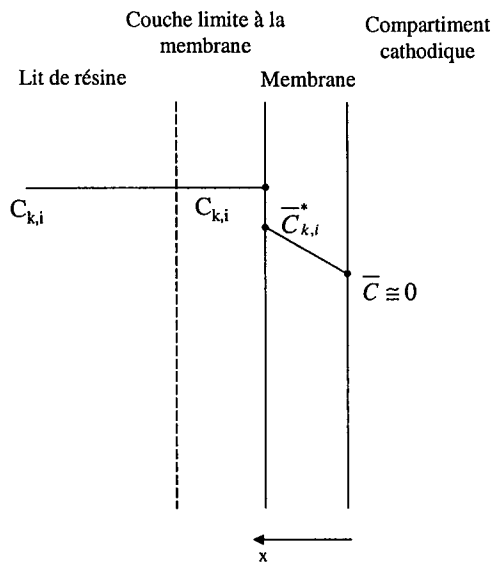


Figure V-7 : limitation dans la membrane

Le flux de migration dans la membrane s'écrit alors :

$$j_{memb} = -z_i \bar{u}_i \bar{C}_{k,i}[x] \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x} \tag{V- 17}$$

avec

j_{memb}	Flux de migration dans la membrane	$[\text{éq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$
$\bar{C}_{k,i}[x]$	Concentration de l'ion i dans la membrane	$[\text{éq/m}^3]$
$\bar{u}_i$	Mobilité ionique de l'ion dans la membrane	$[\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
$\frac{\partial \varphi}{\partial x}$	Gradient de potentiel	$[\text{V/m}]$

De façon analogue à précédemment, on écrira que

$$\bar{C}_{k,i}[x] = \frac{x}{e_{memb}} \bar{C}_{k,i}^*$$

où e_{memb} est l'épaisseur de la couche limite et $\bar{C}_{k,i}^*$ est la concentration à la membrane en équilibre avec celle de la solution.

Si on considère par ailleurs, qu'au sein de la membrane échangeuse d'ions, dans la gamme de concentration où nous travaillons, l'isotherme est linéaire, alors $\bar{C}_{k,i}$ est proportionnelle à $C_{k,i}$.

On fait l'approximation suivante : $\frac{\partial \phi}{\partial x} \approx \frac{\Delta E_{\text{memb}}}{e_{\text{memb}}} \approx \frac{R_{\text{memb}} I_{\text{imposé}}}{e_{\text{memb}}}$

avec

$\Delta E_{\text{memb}} = R_{\text{memb}} I_{\text{imposé}}$	Différence de potentiel aux bornes de la membrane	[V]
e_{memb}	Epaisseur de la membrane	[m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]
R_{memb}	Résistance de la membrane	[Ω]
$I_{\text{imposé}}$	Courant appliqué au système	[A]

Ainsi, de nouveau, pour une résistance donnée de la membrane, j_{memb} est proportionnel à $(C_k * I_{\text{imposé}})$.

Bien que l'on n'ait pas a priori identifié les mécanismes déterminants et l'étape limitante dans ce qui précède, nous avons dans chaque cas pu observer que le flux de migration était proportionnel au produit $(C_k * I_{\text{imposé}})$. Aussi, nous avons opté pour une approche de type « boîte noire » et nous écrirons ici le flux de migration sous la forme :

$$j_{\text{migration}} \approx \alpha C_k I_{\text{imposé}} \quad (\text{V- 18})$$

où α est un coefficient de proportionnalité qui dépend notamment de la mobilité ionique, des résistances, de la valence de l'ion, de la largeur du lit, de l'épaisseur de la membrane.

Cette approche nous permet d'écrire le bilan dans le cas d'une résine inerte avec courant, en tenant compte des phénomènes de diffusion et de migration sous la forme :

$$C_{k-1} = C_k + k_m \frac{2 S_{\text{mél}}}{W} C_k + \frac{\alpha I_{\text{imposé}} S_{\text{mél}}}{W} C_k \quad (\text{V- 19})$$

On peut de nouveau exprimer la fuite comme précédemment :

$$fuite = \frac{C_{\text{sortie}}}{C_{\text{entrée}}} = \left[1 + k_m \frac{2 S_{\text{mél}}}{W} + \frac{\alpha I_{\text{imposé}} S_{\text{mél}}}{W} \right]^{-J} \quad (\text{V- 20})$$

Pour être homogène avec le reste, les groupements entre crochets sont adimensionnels et donc α doit avoir pour unité : $[\text{m} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$.

Nous pourrions, connaissant k_m , calculer une valeur de α .

c. Cas de l'utilisation d'une résine échangeuse d'ion initialement vierge

1. Résine vierge - Sans courant

Par rapport au cas qui était considéré dans les chapitres III et IV (colonne garnie d'une résine échangeuse d'ions), nous devons considérer un terme supplémentaire qui correspond au flux de diffusion à travers la membrane. Par rapport à l'expression (III-14), on ajoute donc ce terme de flux diffusionnel. Ainsi, la fuite est donnée par :

$$fuite = \frac{C_{sortie}}{C_{entrée}} = \left[1 + k_m \frac{2S_{mél}}{W} + \frac{\tau}{J} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} \right]^{-J} \quad (\text{V- 21})$$

Remarque : il faut tenir compte dans notre cas, du remplissage particulier de notre cellule. Celui-ci est présenté en détail dans la partie C. La cellule a une hauteur de 10 cm et est remplie de résine fonctionnelle seulement sur une hauteur de 1,5 cm (au niveau central du lit) le reste est rempli de résine inerte.

Nous pouvons alors écrire la fuite sous la forme :

$$fuite = \frac{C_{sortie}}{C_{entrée}} = \left[1 + k_m \frac{2S_{mél}}{W} + \frac{\tau}{J_1} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} \right]^{-J_1} * \left[1 + k_m \frac{2S_{mél}}{W} \right]^{-J_2} \quad (\text{V- 22})$$

avec $J_1 + J_2 = J$ et

- J_1 Nombre de mélangeurs pour la partie avec résine
 J_2 Nombre de mélangeurs pour la partie sans résine

2. Résine vierge – Avec courant

On rajoute cette fois-ci le terme de migration correspondant à l'application du courant.

$$fuite = \frac{C_{sortie}}{C_{entrée}} = \left[1 + \frac{\tau}{J} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} + k_m \frac{2S_{mél}}{W} + \frac{\alpha' I_{imposé} S_{mél}}{W} \right]^{-J} \quad (\text{V- 23})$$

Nous utilisons ici la notation α' car, dans la mesure où la résine est conductrice, elle peut maintenant aussi jouer un rôle dans le processus de migration. Nous pouvons en fait penser que nous sommes très probablement ici à la limite de validité de l'hypothèse qui suppose la

concentration C_k indépendante de x . Nous allons malgré tout estimer une valeur de α' qui nous fournira un ordre de grandeur pour discuter.

En effet, tant que la résine est rigoureusement vierge (c'est-à-dire entièrement sous forme H^+), le cuivre ne peut pas migrer dans la résine (car il n'y en a pas), mais on peut penser que, dès que la résine a retenu un peu de cuivre, ce mode de transport peut jouer un rôle non négligeable.

Examinons ce qui peut se passer dans le cas particulier de la conception de notre cellule, avec un lit de résine échangeuse d'ions entre deux lits de résine inerte.

Pour des raisons de conductivité, on peut penser que pratiquement tout le courant passe par le lit de résine active. Ainsi, la zone de lit rempli de résine inerte se comporte probablement comme une zone sans courant. Nous écrirons donc que :

$$fuite = \frac{C_{sortie}}{C_{entrée}} = \left[1 + \frac{\tau}{J_1} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} + k_m \frac{2S_{mél}}{W} + \frac{\alpha' I_{imposé} S_{mél}}{W} \right]^{-J_1} * \left[1 + k_m \frac{2S_{mél}}{W} \right]^{-J_2} \quad (V-24)$$

d. Cas d'un lit de résine partiellement ou totalement saturé

Considérons maintenant une expérience où la résine est initialement en équilibre avec la solution d'alimentation, avec par exemple $x=0,5$. Etant donné la forme de l'isotherme, qui est rappelée Figure V-8, la fraction de la résine sous forme H^+ est très faible.

Dans ce cas, il faut considérer le flux de migration dans la résine. L'hypothèse « C_k ne dépend pas de la coordonnée transversale » n'est plus valide. Nous ne pouvons donc plus utiliser l'approche des mélangeurs en cascade pour exploiter les résultats.

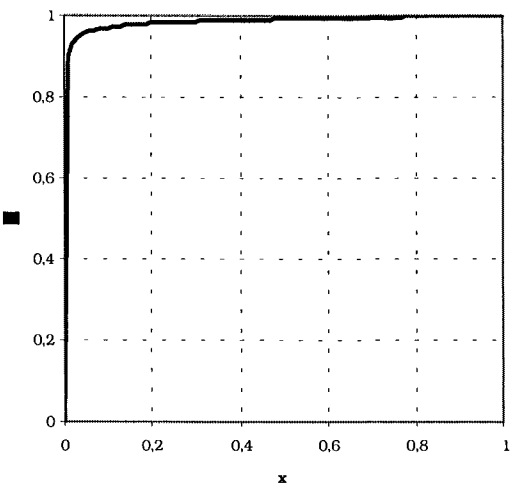


Figure V-8 : isotherme d'échange d'ions Cu/H à 10^{-3} N

C. Matériels et méthodes

1. Montage

a. Schéma et description

Les expériences ont été réalisées sur une cellule d'électrodialyse existante du groupe TREP. Le montage est un peu différent des cellules habituellement utilisées. En effet, le compartiment central est rempli uniquement avec de la résine cationique et donc, les membranes utilisées sont toutes deux des membranes cationiques de type NAFION 117. La cathode est aussi protégée par une membrane cationique pour éviter les dépôts de cuivre.

La hauteur originale de la cellule est de 10 cm. Elle est entourée d'électrodes de Platine-Titane (10 x 100 mm). Pour se replacer en condition de micro-colonnes et avoir des conditions comparables à nos précédentes expériences, nous avons partagé le compartiment central en 3, afin d'obtenir une hauteur de lit de résine de 1,5 cm, le reste étant rempli de résine inerte (toutefois, dans l'expérience EDI05, toute la résine est inerte. Voir plus loin).

La Figure V-9 indique le découpage de la cellule d'électrodialyse que nous avons réalisé pour nos expériences. La face présentée vers l'avant du schéma représente la partie jouxtant la membrane, ce qui représente une surface de 10 cm².

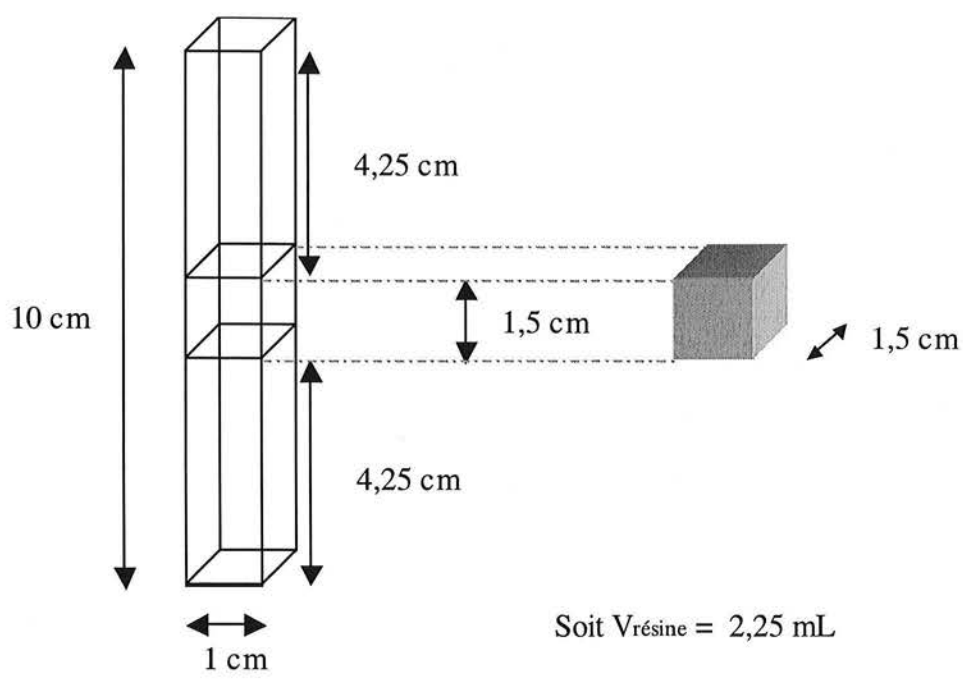


Figure V-9 : découpage de la cellule d’électrodialyse

Les Figure V-10 et Figure V-11 présentent des détails de la cellule utilisée.

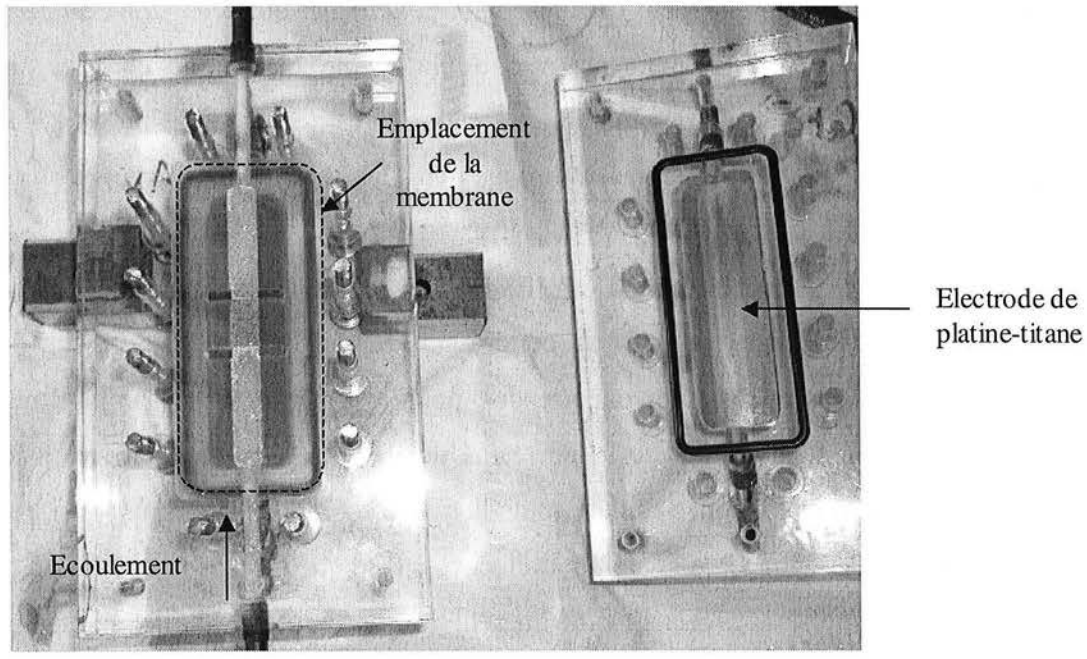


Figure V-10 : détail de la cellule

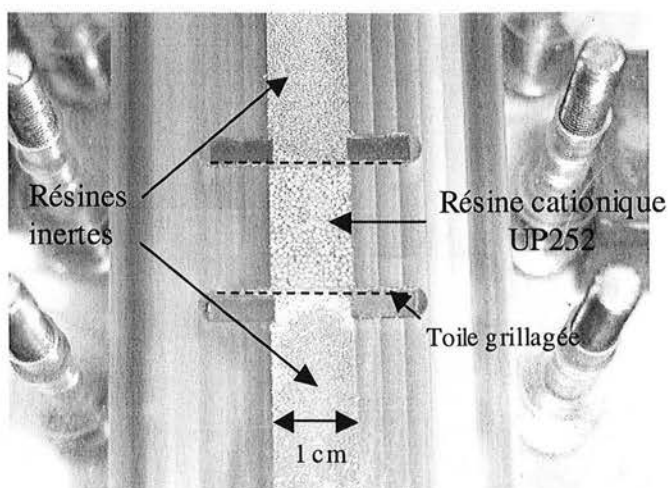


Figure V-11 : détail du remplissage de la cellule

La Figure V-12 présente le montage complet de l'expérience. La description des éléments est donnée au paragraphe suivant. Le compartiment central a été décrit précédemment : les 3 parties sont symbolisées entourées des deux membranes cationiques (MC).

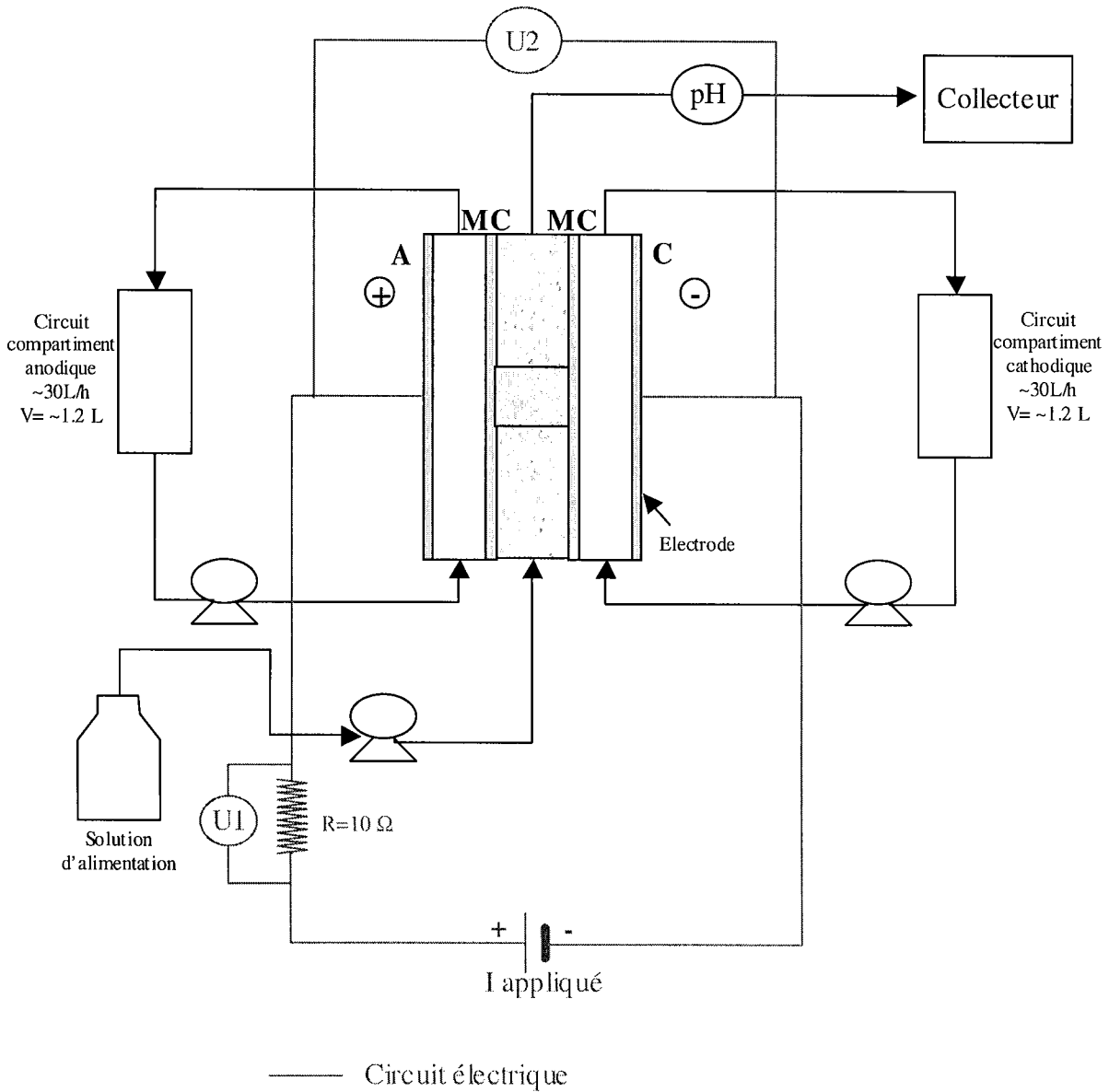


Figure V-12 : schéma du montage complet

b. Description des éléments

Alimentation :

- Compartiment central : la colonne est alimentée par une solution de CuCl_2/HCl dont les caractéristiques sont rappelées dans le Tableau V-1. Il s'agit du même type de solution de référence que celle utilisée au chapitre IV.

Tableau V-1 : caractéristique des solutions d'alimentation

Solution	Alimentation			x_i	C_i (még/L)
type C01F	$\text{CuCl}_2 + \text{HCl}$	ion1	H^+	0,5	0,5
		ion2	Cu^{++}	0,5	0,5

- Compartiments anodique et anodique : les bacs sont remplis d'environ 1200 mL d'une solution de HCl 0,1 éq/L.

Circuit électrique :

- Le générateur de courant est une alimentation stabilisée Hewlett-Packard E3612A DC.
- Le voltmètre U_1 permet de vérifier le courant appliqué à l'aide de la résistance R étalonnée à 10 ohm : il s'agit d'un voltmètre ITT instruments MX20.
- Le voltmètre U_2 sert à mesurer la tension de cellule aux bornes des électrodes : c'est un voltmètre Metrix.

Pompes :

- Le compartiment central est alimenté par une pompe péristaltique Ismatec IPC : le débit est d'environ 22 mL/min et sera mesuré par pesée des tubes de collecte.
- Les compartiments anodique et cathodique sont alimentés en circuit fermé par des pompes centrifuges réglées à l'aide de rotamètres à flotteurs pour un débit d'environ 30 L/h (soit 0,5 L/min).

Collecteur de fractions :

- Compartiment central : les échantillons ont été collectés toutes les minutes mais seul 1 sur 5 a été gardé pour les analyses. Le volume de sortie a été mesuré.
- Compartiments anodique et cathodique : un volume de 10 mL a été prélevé à temps donné à l'aide d'une pipette de type Eppendorf.

2. Expériences réalisées

La capacité de la colonne a été mesurée avant les expériences. Les données de la colonne sont rassemblées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : caractéristiques de la colonne EDI

colonne	EDI
Hauteur de lit	1,5 cm
Section	1,5 cm²
diamètre équivalent	1,38 cm
volume de lit	2,25 cm³
Capacité mesurée	4,8±0,1 méq
J (par analogie avec ce qui a été fait au chapitre III)	15

Les paramètres de la micro-colonne EDI ont été choisis pour avoir la même hauteur que la micro-colonne C15 et les mêmes conditions hydrodynamiques, c'est-à-dire la même vitesse interstitielle entre les grains:

$$u_i = \frac{W_i}{\Omega_i \epsilon}$$

Avec $u_i=0,609$ cm/s, on a $W_{edi} = 0,365$ cm³/s = 22 mL/min.

L’originalité des expériences réalisées ici repose sur le fait que le courant appliqué au lit de résine est périodique et non en continu dans le temps. Le courant a été appliqué par série de créneaux comme présenté sur la Figure V-13 sur une durée de trois heures.

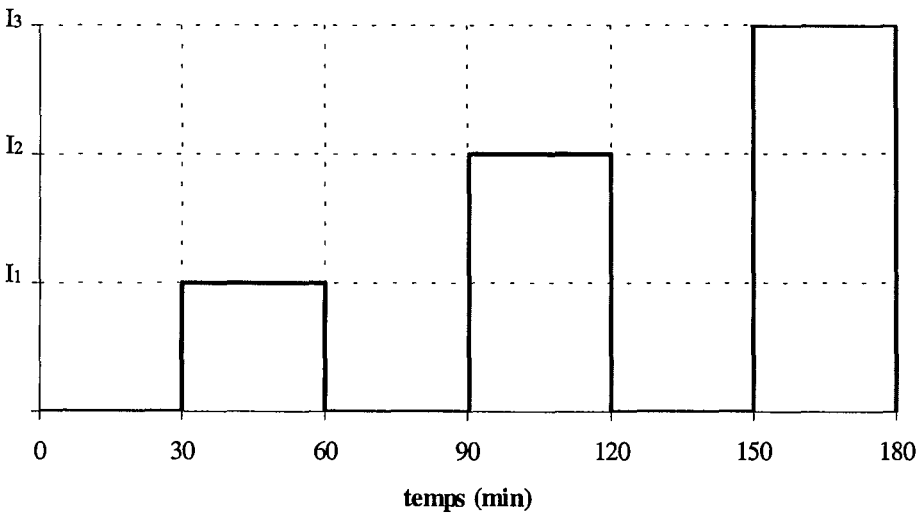


Figure V-13 : série de créneaux de courant appliqué

Plusieurs expériences ont été faites et elles sont présentées dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : présentation des expériences réalisées sur la cellule d'électrodéionisation

Nom de l'expérience	Créneau de courant appliqué	nombre de séries de créneau appliquées au cours de l'expérience	Durée totale de l'expérience	Remarques
EDI01	-	0	20 min	mesure de fuite en micro-colonne classique (pas de courant appliqué et pas de circulation de fluide dans les compartiments électrolytiques)
EDI02	10-15-20 mA	1	180 min	expérience sur résine vierge (sous forme H^+) avec une série de créneau de courant
EDI03	20-25-30 mA	4	1025 min (environ 17h) (expérience réalisée sur 2 jours)	expérience sur résine vierge (sous forme H^+) l'expérience EDI01 a permis de modéliser le front complet si l'on n'appliquait pas de courant. A partir de ce front, 4 zones ont été choisies pour appliquer les 4 séries de créneaux de courant.
EDI04	20-25-30 mA	2	510 min	Après EDI03, la colonne était supposée être entièrement sous forme Cu^{++} Un créneau a été appliqué à un débit W_1 , puis le débit est passé à $(W_1/2)$.
EDI05	20-25-30 mA	1	210 min	Colonne entièrement remplie de résine inerte dans les 3 compartiments.

D. Résultats et discussions

1. Mesure de fuite sur micro-colonne EDI01

Cette expérience a été réalisée pour vérifier la cohérence entre les micro-colonnes classiques de section cylindrique (la colonne C15) et la micro-colonne EDI de section carrée, et obtenir une valeur de t_e , ceci afin de modéliser le front de percée. Aucun courant n'est appliqué. Il n'y a pas de circulation dans les compartiments des électrodes.

La solution mère est percolée pendant 20 min sur le lit de résine et on collecte en sortie les échantillons qui sont analysés ensuite par absorption atomique. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-4 et comparés aux résultats en micro-colonnes classiques aux expériences équivalentes.

Tableau V-4 : résultats de l'expériences EDI01 et comparaison avec des expériences en micro-colonnes

Nom expérience	Colonne	W (ml/min)	Cation	Co-ion	x	[C] (méq/L)	Fuite C	t_e (s)	s(t_e) (s)	H ⁺	Co- ion	x_{H^+}	[H ⁺] (méq/L)
EDI01	EDI	21,85	Cu ⁺⁺	Cl ⁻	0,51	0,52	0,251	14,6	2,9	H ⁺	Cl ⁻	0,49	0,5
12	C15	4,86	Cu ⁺⁺	Cl ⁻	0,50	0,49	0,301	17,4	3,5	H ⁺	Cl ⁻	0,5	0,5
C01F	C15	4,78	Cu ⁺⁺	Cl ⁻	0,43	0,48	0,277	16,3	3,3	H ⁺	Cl ⁻	0,57	0,65
H15Q05	C15	4,96	Cu ⁺⁺	Cl ⁻	0,49	0,58	0,315	17,6	3,5	H ⁺	Cl ⁻	0,51	0,6

La valeur de t_e EDI01 est plus faible que celles sur C15 mais l'ordre de grandeur est le même. En fait, nous nous sommes a posteriori rendu compte que cette expérience était difficile à exploiter car, bien qu'il n'y ait pas de circulation de fluide dans les compartiments électrolytiques, il ya un processus de diffusion dans les membranes. Le temps t_e calculé ici englobe ces deux phénomènes. Nous avons choisi de présenter malgré tout ces résultats car ils nous ont permis de simuler de le front que nous aurions en échange d'ions afin de déterminer les temps auxquels nous appliquions les créneaux de courant. Pour résumer, c'est en se basant sur les prédictions de front de la Figure V-14 que nous avons choisi les conditions opératoires des des expériences qui vont être présentées, ceci afin d'éviter de travailler en aveugle.

Les paramètres utilisés pour simuler le front sont présentés dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 : paramètres de simulation pour EDI01

h	1,5	cm
diamètre	1,38	cm
débit	22	mL/min
ϵ	0,43	
τ	2,6	s
J	15	
temps de transfert externe t_e	14,6	s
constante d'équilibre	3,1	
$C_{Cu^{++}}$ entrée	0,25	mmol/L
C_{H^+} entrée	0,5	mmol/L
Quantité d' H^+ adsorbée initialement	3	mol/L de résine
Quantité de Cu^{++} adsorbée initialement	0	mol/L de résine
C_{H^+} initial dans le liquide entre la résine	1,00E-07	mol/L
$C_{Cu^{++}}$ initial dans le liquide entre la résine	0	mol/L

La courbe présentant le front simulé est présentée sur la Figure V-14.

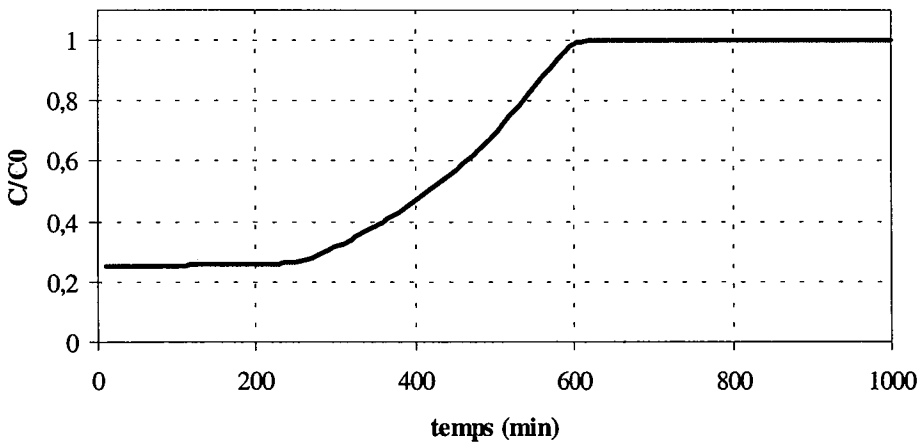


Figure V-14 : front de percée simulé de EDI01

Ce front sera de nouveau exploité dans les parties 3 et 4.

2. Etude sur la résine inerte : EDI05

Nous avons réalisé l'étude des créneaux de courant sur la cellule entièrement remplie de résine inerte afin d'étudier les effets des composants du système autres que la résine. Les données de la solution d'alimentation sont présentées dans le Tableau V-6.

Tableau V-6

Expérience	Solution alimentation			x_i	C_i (méq/L)	Débit (mL/min)
EDI05	CuCl ₂ + HCl	ion1	H ⁺	0,56	0,63	21,8
		ion2	Cu ⁺⁺	0,44	0,496	

Les mesures effectuées sont présentées sur la Figure V-15.

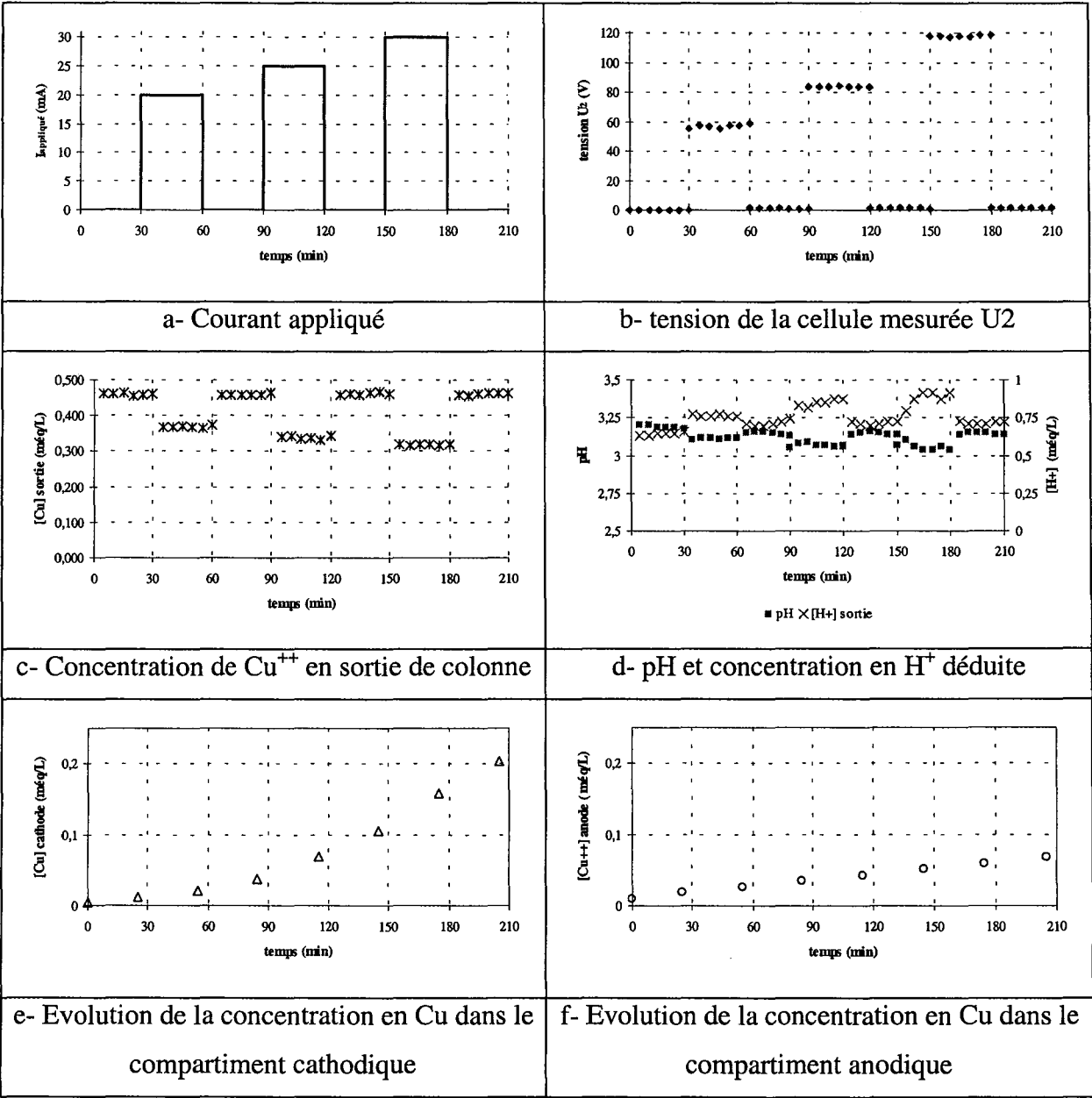


Figure V-15 : Résultats de l'expérience EDI05

Les valeurs de concentrations permettent de calculer les fuites correspondantes (Figure V-16 : la valeur à coté de chaque courbe est la valeur moyenne sur le créneau considéré).

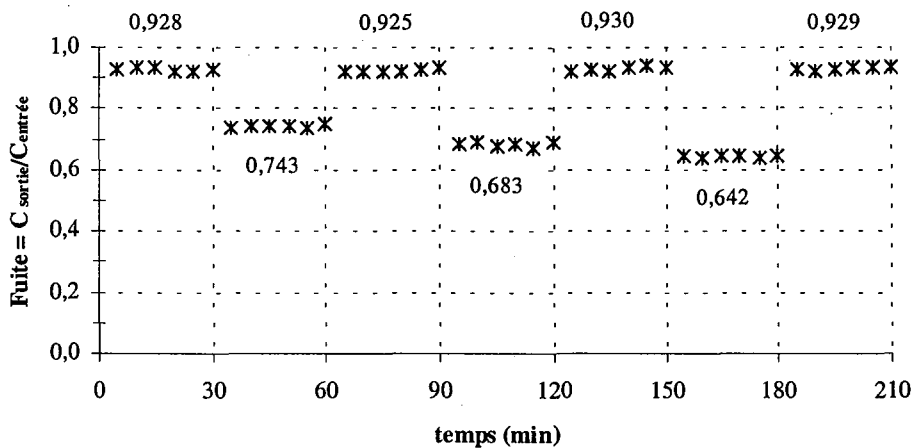


Figure V-16 : fuite mesurée au cours du temps

On peut faire les observations suivantes:

- Fuite: En absence de courant, la fuite est élevée, un peu en dessous de 1. La différence correspond au cuivre qui traverse la membrane par diffusion. Lorsque du courant est appliqué entre les électrodes, on constate une diminution de la concentration de Cu en sortie(Figure V-15c), due à la migration.
- Résistance électrique: elle est calculée à partir de la tension et de l'intensité. Elle augmente non linéairement de 3000 Ω à 4000 Ω environ du premier au troisième créneau. Il y a une tension résiduelle sans courant qui est de 1 à 2 V, probablement due à un gradient de concentration au voisinage de la membrane créant une polarisation.
- La concentration augmente dans le compartiment anodique, ce qui prouve la diffusion, mais beaucoup moins que dans le compartiment cathodique, ce qui est normal.

L'exploitation quantitative de ces résultats peut s'effectuer d'une part sur les portions sans courant et d'autre part sur les créneaux de courant.

Sans courant

Dans ce cas, le transfert a lieu uniquement par diffusion à travers la membrane. Ces expériences nous permettent donc de calculer le coefficient de transfert de matière k_m .

On constate sur la Figure V-16, que la fuite sans courant est relativement constante : sa valeur moyenne est de 92,8%. L'expression (V-14) nous permet de déduire k_m par :

$$k_m = \frac{W}{2S_{mel}} \left[\exp\left(\frac{\ln F}{-J}\right) - 1 \right] \quad (V-25)$$

$$\text{soit } k_m = 1,358.10^{-5} \text{ m/s.}$$

Cette valeur nous permet d'évaluer le flux de diffusion j_{diff} à travers la membrane :

$$j_{diff} = k_m C \quad (V-26)$$

Si l'on prend une valeur C égale à la moyenne entre la concentration d'entrée et de sortie, on obtient :

$$j_{diff} = 6,49.10^{-6} \text{ éq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Nous pouvons comparer ce chiffre à la mesure du flux calculé au niveau du compartiment anodique. En effet, nous utilisons aussi une membrane cationique du côté de l'anode et nous avons suivi l'évolution de la concentration dans le compartiment anodique. Au cours du temps, seul le flux diffusionnel va transférer des ions vers le compartiment anodique. Ce flux n'est, de plus, pas affecté par le courant appliqué. Nous avons mesuré un flux de transfert moyen j_{anode} qui vaut :

$$j_{anode} = 5,45.10^{-6} \text{ éq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Nous avons bien le même ordre de grandeur de flux diffusionnel à travers la membrane. Ce résultat est remarquable dans la mesure où il s'agit de valeurs obtenues de façon indépendante. Ceci valide ici le modèle de la fuite utilisé pour calculer le flux.

Avec courant

Le transfert s'effectue à la fois par diffusion et par migration. Nous allons maintenant calculer le paramètre α qui va être représentatif de la migration. Ce paramètre est déduit de (V-18), soit:

$$\alpha = \frac{W}{I_{imposé} S_{mel}} \left[\exp\left(\frac{\ln F}{-J}\right) - 1 - k_m \frac{2S_{mel}}{W} \right] \quad (V-27)$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau V-7, avec également la valeur de $(\alpha * I_{imposé})$ car ce groupe est homogène à k_m et nous pourrions ainsi comparer les importances relatives des deux phénomènes de diffusion et de migration.

Tableau V-7 : calcul du paramètre α

I [mA]	α [m.s ⁻¹ .A ⁻¹]	$\alpha \cdot I_{\text{imposé}}$ [m/s]
20	0,00405	8,1 . 10 ⁻⁵
25	0,00446	11,15 . 10 ⁻⁵
30	0,00447	13,41 . 10 ⁻⁵

Le paramètre α est à peu près constant : il est caractéristique du système utilisé (cellule) et de la solution d'alimentation étudiée.

Si on compare les valeurs de $\alpha \cdot I_{\text{imposé}}$ au coefficient k_m calculé précédemment ($k_m=1,36.10^{-5}$ m/s), l'importance de la migration est de 6 à 10 fois plus importante que le phénomène de diffusion au sein du lit de billes inertes.

3. Expérience EDI02 : résine échangeuse d'ions initialement vierge. Effet de trois intensités sur le plateau de fuite

La partie centrale de la cellule est maintenant remplie de résine sous forme H^+ , c'est-à-dire vierge de cuivre. Une série de créneau a été appliqué à 10-15-20 mA.

Les données de la solution d'alimentation sont présentées dans le Tableau V-8

Tableau V-8

Solution	Alimentation			x_i	C_i (méq/L)	Débit (mL/min)
EDI02	CuCl ₂ + HCl	ion1	H ⁺	0,5	0,500	23,2
		ion2	Cu ⁺⁺	0,5	0,506	

Les mesures effectuées sont présentées sur la Figure V-17.

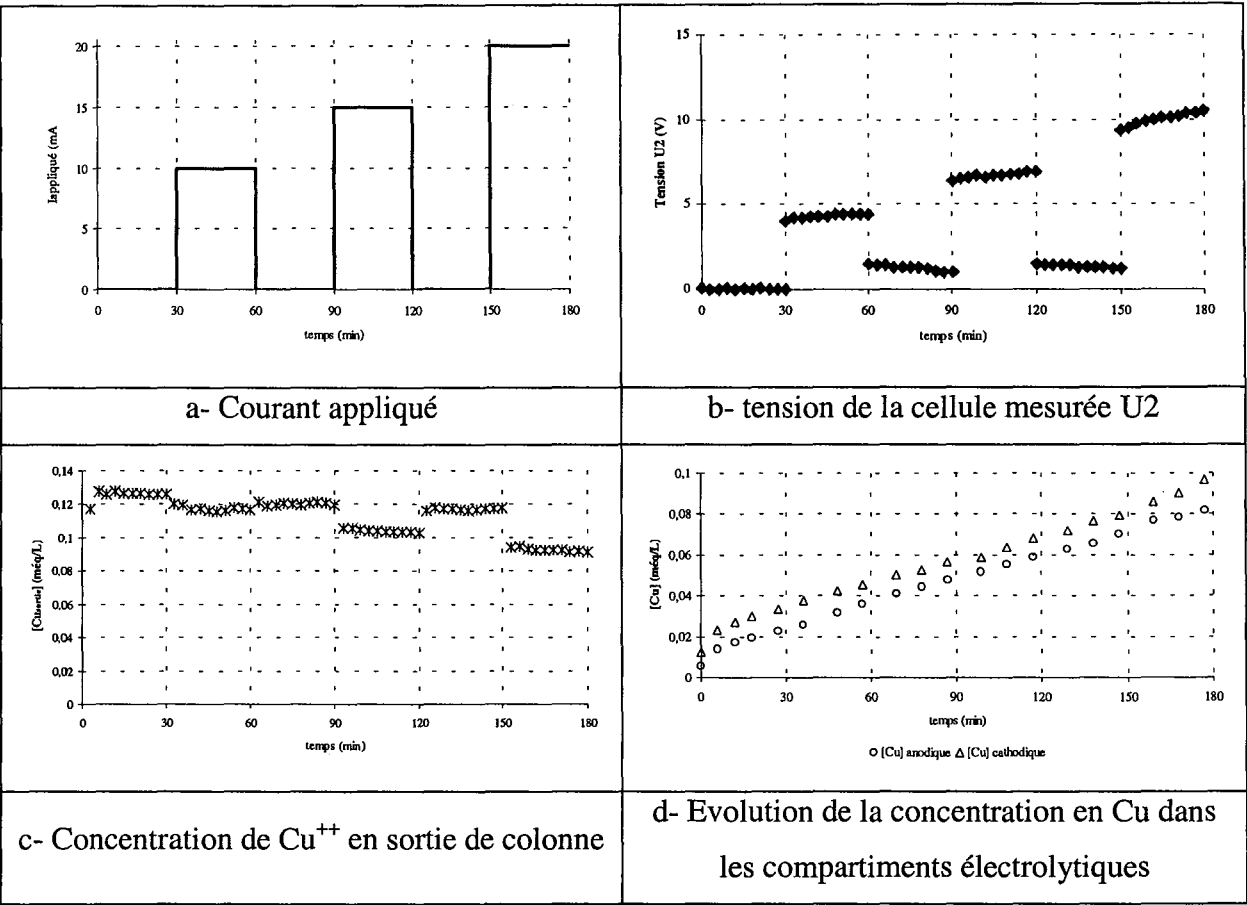


Figure V-17 : Résultats de l'expérience EDI02

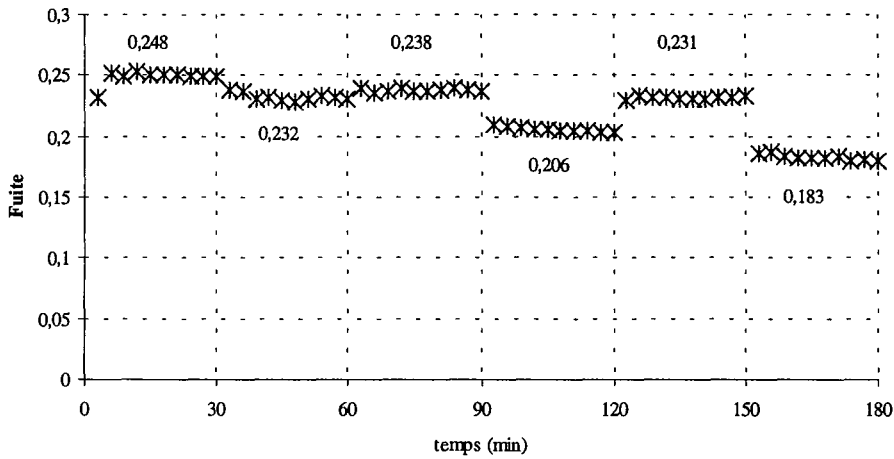


Figure V-18 : fuite mesurée au cours du temps

On peut faire les observations suivantes :

- Fuite : on note deux points: a) la fuite est beaucoup plus faible qu'avec la résine vierge. Ceci est normal car du cuivre est retenu par la résine. b) le courant a moins

d'influence sur la fuite que précédemment: à 20 mA, il faisait baisser la concentration de 0,1 méq/L, alors que ici elle ne baisse que de 0,03 méq/L.

- Résistance électrique: elle est de 400, 440 et 500 Ω pour les trois créneaux en moyenne, donc considérablement plus faible qu'avec la résine inerte. On voit donc clairement le rôle conducteur électrique de la résine. Il y a une tension résiduelle sans courant de 1 V, donc sensiblement la même que précédemment, due aux mêmes phénomènes.
- La concentration dans le compartiment cathodique augmente beaucoup moins vite que précédemment, ce qui est normal, car le cuivre se fixe maintenant sur la résine. Par contre, on a toujours à peu près la même augmentation vers le compartiment anodique, qui n'est liée qu'au phénomène de diffusion. La valeur du flux calculé à l'anode est : $j_{anode} = 7,23.10^{-6} \text{ éq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.
- Le bilan de cuivre entre l'entrée et les deux compartiments donne accès à l'accumulation sur la résine, montrée sur la Figure V-17. On voit qu'elle est linéaire en fonction du temps.

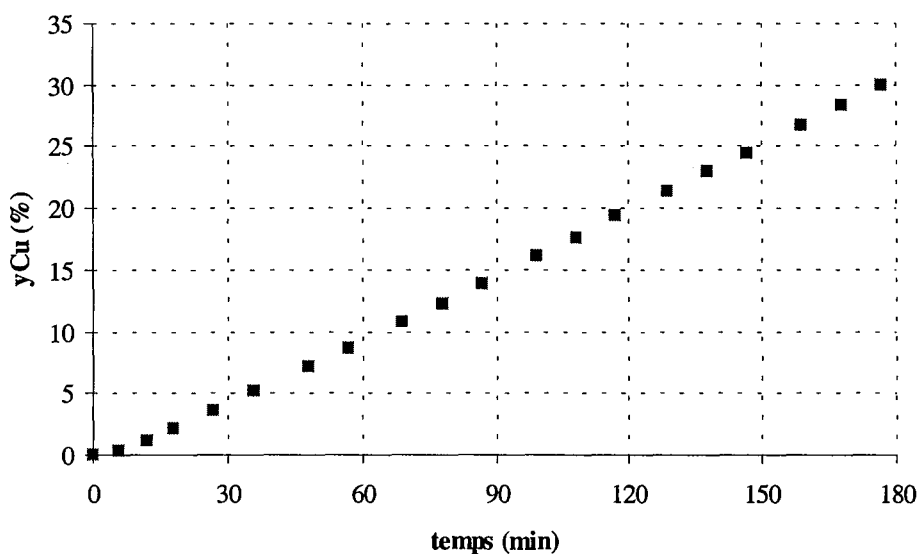


Figure V-19 : évolution de la saturation au cours du temps

Exploitation des résultats à l'aide du modèle :

Sans courant :

Dans ce cas, la fuite est donnée par l'expression (V-21) :

$$F = \left[1 + k_m \frac{2S_{mel}}{W} + \frac{\tau}{J_1} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} \right]^{-J_1} * \left[1 + k_m \frac{2S_{mel}}{W} \right]^{-J_2}$$

A l'aide des valeurs de k_m et t_e calculées précédemment, nous pouvons calculer la fuite attendue et la comparer à la fuite expérimentale.

Les paramètres utilisés pour le calcul sont rappelés dans le Tableau V-9.

Tableau V-9

J_1	15	
J_2	85	
t_e	14,6	s
W	0,386	cm ³ /s
ε	0,43	
τ	2,51	s
S_{mel}	0,1	cm ²
k_m	0,001358	cm/s

Les résultats sont présentés dans le Tableau V-10 :

Tableau V-10

F calculée avec le modèle	F mesurée expérimentalement
0,253	0,239

Nous pouvons observer que la fuite mesurée est proche de celle attendue.

Avec courant :

La fuite est alors donnée par l'expression (V-24) :

$$F = \left[1 + k_m \frac{2S_{mel}}{W} + \frac{\tau}{J_1} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{6}{t_e} + \alpha' \frac{I_{imposé} S_{mel}}{W} \right]^{-J_1} * \left[1 + k_m \frac{2S_{mel}}{W} \right]^{-J_2}$$

Elle nous permet de calculer le paramètre α' de la façon suivante :

$$\alpha' = \frac{W}{I_{imposé} S_{mel}} \left[\exp\left(\frac{\ln F'}{-J}\right) - 1 - k_m \frac{2S_{mel}}{W} \right] \text{ avec } F' = \frac{F}{\left[1 + k_m \frac{2S_{mel}}{W} \right]^{-J_2}}$$

Deux séries de mesures ont été effectuées sur un résine initialement vierge : la série EDI02 et la série de mesures effectuées au début de EDI03. Nous présentons ici seulement les résultats

du calcul. Nous discuterons ces résultats dans la partie 4 (après avoir présenté l'expérience EDI03). Les résultats de EDI02 sont présentés dans le Tableau V-11.

Tableau V-11

I appliqué [mA]	α' [cm.s ⁻¹ .A ⁻¹]
10	2,42
15	3,86
20	4,59

Nous allons maintenant, à l'aide des paramètres déterminés précédemment, calculer des paramètres homogènes à des vitesses de transfert. Ces vitesses nous permettront de calculer des paramètres homogènes à des temps caractéristiques de transfert de la façon suivante : cette « vitesse » de transfert « k » opère sur un volume où à lieu le transfert, à travers une surface de transfert, ces temps caractéristiques se calculent donc de la façon suivante :

$$t_c = \frac{V}{k * S} = \frac{L}{k}$$

(V- 28)

avec

V	Volume où a lieu le transfert	[m ³]
S	Surface de transfert	[m ²]
L	Longueur caractéristique	[m]
k	« vitesse de transfert »	[m/s]

Le terme V/S correspond à une longueur caractéristique L : précédemment, pour l'échange d'ions, nous avons considéré le grain de résine comme lieu de transfert. La longueur caractéristique était donc le diamètre du grain de résine.

Pour les transferts au sein du lit nous pouvons prendre :

- comme volume caractéristique le volume de solution , soit ϵV_{mel}
- comme surface caractéristique la surface membranaire S_{mel}

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau V-12.

Tableau V-12

	Paramètre	Vitesse de transfert [m/s]		temps caractéristique associé [s]	
Diffusion	k_m	$1,36.10^{-5}$		$t_{diff} = \frac{V_{mel} \epsilon}{2S_{mel} k_m}$	237
Migration	$\alpha * I_{imposé}$	10 mA	$24,2.10^{-5}$	$t_{migr} = \frac{V_{mel} \epsilon}{S_{mel} \alpha I_{imposé}}$	26,6
		15 mA	$57,9.10^{-5}$		11,1
		20 mA	$91,8.10^{-5}$		7,0
Echange d'ions	$k_f = \frac{d_g}{t_e}$	$4,79.10^{-5}$		$t_e=14,6$	

On peut observer que les phénomènes de diffusion sont très lents devant les temps caractéristiques de migration ou d'échange d'ions.

4. Expérience EDI03 : résine vierge. Etude de créneaux de courant sur le front complet

Comme dans l'expérience précédente, la partie centrale de la cellule est initialement remplie de résine vierge sous forme H^+ . Les séries de créneaux ont été appliquées à 20-25-30 mA. Les données de la solution d'alimentation sont présentées dans le Tableau V-8

Tableau V-13

Solution	Alimentation			x_i	C_i (méq/L)	Débit (mL/min)
EDI03	$CuCl_2 + HCl$	ion1	H^+	0,57	0,67	Jour1=23,2
		ion2	Cu^{++}	0,43	0,496	Jour2=23,5

L'expérience EDI03 a été menée sur deux jours afin d'étudier la totalité du front de saturation sur la micro-colonne. A l'aide de l'expérience EDI01, nous calculé un temps t_e et avons pu à l'aide du programme de simulation, simuler le front de sortie de la micro-colonne. Sur ce front, nous avons réparti quatre séries de créneau : ceci est représenté sur la Figure V-20. Ce front est seulement indicatif, il a été simulé à l'aide du logiciel présenté au chapitre IV et ce dernier ne tient compte que de l'échange d'ions. Il nous permet d'avoir une idée du front car l'application des créneaux de courant va modifier le comportement du lit de résine.

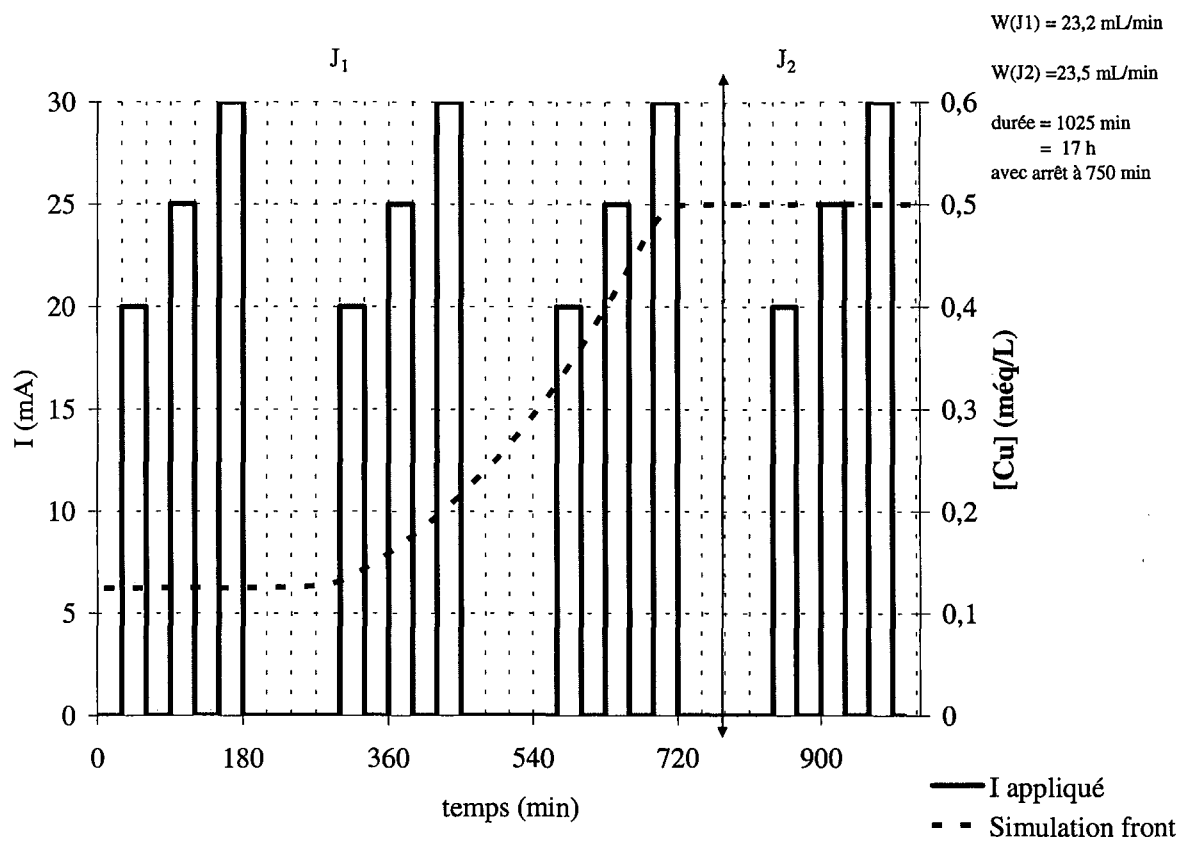


Figure V-20 : expérience EDI03

La Figure V-21 présente l'évolution des concentrations en Cu^{++} et en H^+ en sortie de colonne au cours du temps. La concentration des ions H^+ a été déduite de la mesure en continu du pH.

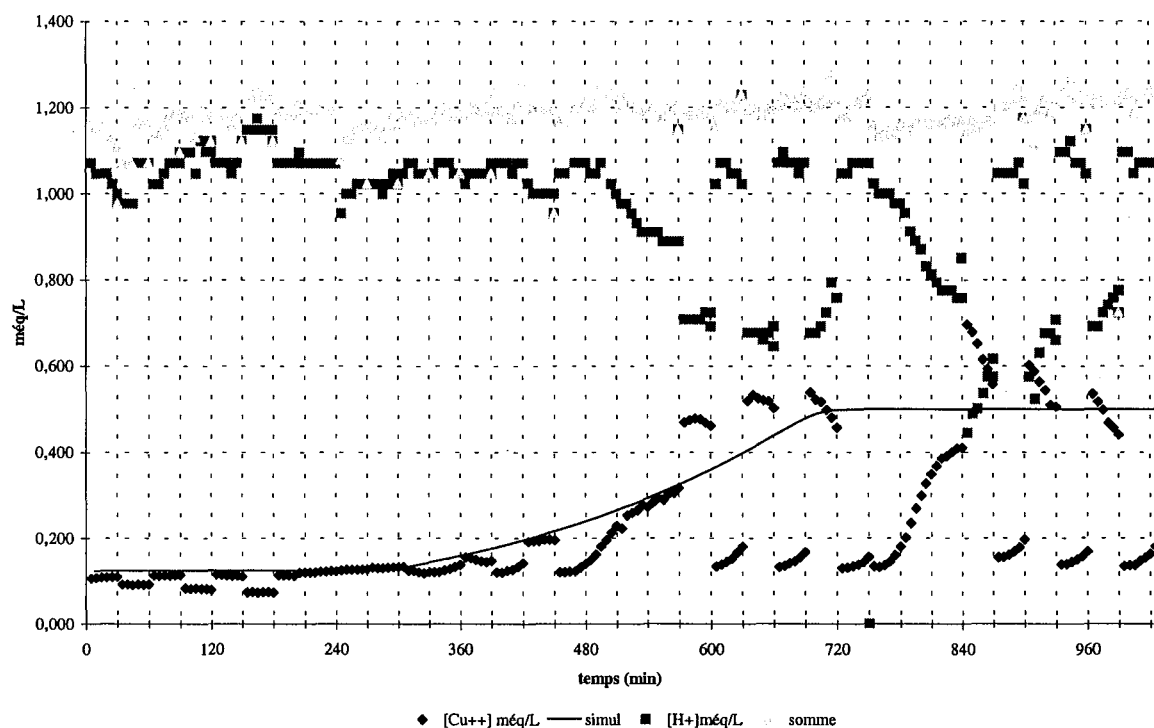


Figure V-21 : EDI03 concentration des ions en sortie de colonne

Observations qualitatives

On voit clairement les effets du courant sur la concentration en sortie de colonne. On note, dès la deuxième série de créneau une inversion de comportement de la cellule. Jusqu'à présent, lorsque l'on a appliqué du courant, la fuite mesurée diminuait. On remarque ce comportement sur la première série de créneau. Or, sur les séries suivantes, la fuite devient plus importante lorsque du courant est appliqué. On remarque même pour les derniers créneaux, des fuites supérieures à 100%.

Flux de transferts

Nous avons par ailleurs mesuré l'évolution de la quantité de cuivre dans les compartiments électrolytiques. Ces valeurs sont portées sur la Figure V-22.

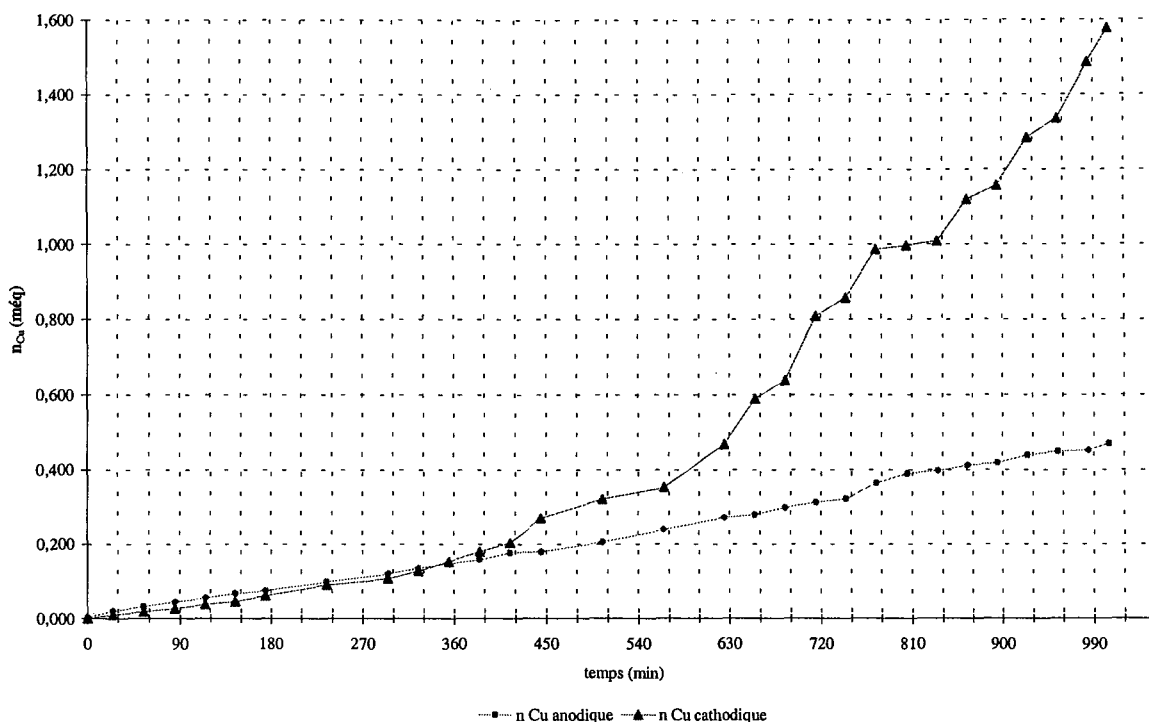


Figure V-22 : évolution de la quantité de cuivre dans les compartiments électrolytiques

Comme précédemment, la quantité de cuivre transféré vers l'anode varie linéairement avec le temps, signe qu'il s'agit bien d'un phénomène de diffusion. Le transfert vers le compartiment cathodique, lui est lié à l'application de courant. Les effets du courant sont cependant plus visibles dans les dernières séries de créneau, c'est-à-dire lorsque la résine est plus chargée en cuivre.

Nous pouvons de nouveau calculer le flux de transfert vers le compartiment anodique et le comparer au flux diffusionnel calculé avec la résine inerte.

Flux moyen mesuré vers le compartiment anodique : $j_{anode} = 7,74 \cdot 10^{-6} \text{ éq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Flux calculé à partir de la valeur de k_m mesuré sur la résine inerte : $j_{diff} = k_m C$

En prenant la concentration d'entrée pour la valeur de C (car il est difficile d'évaluer une concentration moyenne), ce qui surestime vraisemblablement cette valeur car au sein du lit la concentration est plus faible, on a :

$$j_{diff} = 6,73 \cdot 10^{-6} \text{ éq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

On a bien de nouveau toujours le même ordre de grandeur.

Calcul de α' . Comparaison avec EDI02

En ce qui concerne l'étude des phénomènes de migration sur une résine initialement vierge, nous pouvons réaliser les mêmes calculs que pour EDI02 sur la première série de créneau. Il s'agit de la même expérience que EDI02, seule l'intensité du courant appliqué varie. Dans le Tableau V-14 sont présentées les valeurs de α' obtenues dans chaque cas.

Tableau V-14

	I appliqué [mA]	α' [cm.s ⁻¹ .A ⁻¹]
EDI02	10	2,42
	15	3,86
	20	4,59
EDI03	20	4,41
	25	4,78
	30	4,96

Nous pouvons comparer cette valeur α' à la valeur α définie dans le cas d'une résine inerte (EDI05) en présence de courant : nous avons trouvé une valeur à peu près constante quelque soit I :

EDI05	α	0,43 cm.s ⁻¹ .A ⁻¹
-------	----------	--

Nous pouvons donc en conclure que la résine échangeuse d'ions, même (presque) vierge (c'est-à-dire sans ions Cu⁺⁺) joue un rôle important dans le processus de migration des ions Cu⁺⁺. Nous précisons « presque » vierge car la résine se charge au fur et à mesure des expériences.

Si l'on compare les deux créneaux obtenus à 20 mA qui étaient respectivement, le dernier créneau de EDI02 et le premier de EDI03, on peut observer que les valeurs de α' obtenue sont assez proche l'une de l'autre.

Dans le cas d'une résine « presque » vierge, on peut par ailleurs remarquer que α' augmente quand le courant augmente. Sur la Figure V-23, nous avons porté les valeurs de α' en fonction du courant appliqué.

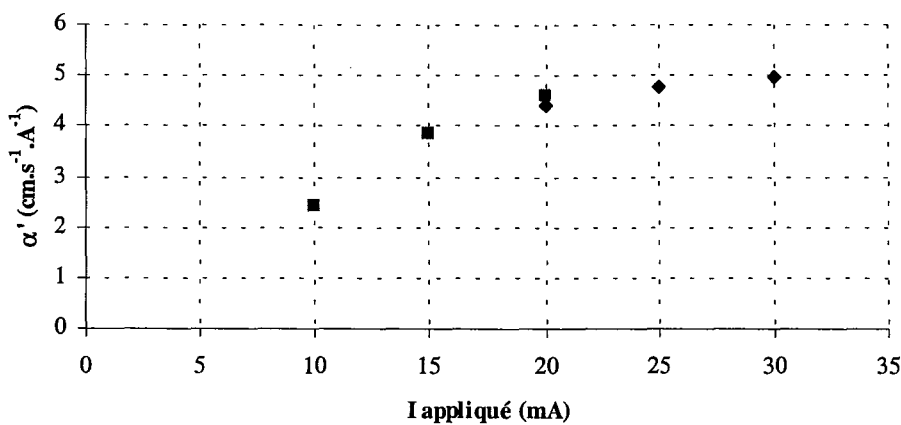


Figure V-23 : comparaison des α' en fonction du courant appliqué

Il semble qu'on tende vers une valeur limite de α' qui doit vraisemblablement correspondre au courant limite I_{limite} . Ce courant limite est celui à ne pas dépasser car, au-delà de ce courant, il se produit au sein du lit le phénomène d'électrolyse de l'eau, qui gêne l'expérience d'électrodéionisation.

Temps caractéristique de transfert

Nous pouvons de façon analogue à précédemment, calculer les ordres de grandeur des vitesses et des temps caractéristiques de transfert pour les différents processus mis en jeu. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau V-15.

Tableau V-15

	Paramètre	Vitesse de transfert [m/s]		temps caractéristique associé [s]	
Diffusion	k_m	$1,36.10^{-5}$		$t_{diff} = \frac{V_{mel} \epsilon}{2S_{mel} k_m}$	237
Migration	$\alpha * I_{imposé}$	20 mA	$79,6.10^{-5}$	$t_{migr} = \frac{V_{mel} \epsilon}{S_{mel} \alpha I_{imposé}}$	8,1
		25 mA	$108,6.10^{-5}$		5,9
		30 mA	$135,9.10^{-5}$		4,7
Echange d'ions	$k_f = \frac{d_g}{t_e}$	$4,79.10^{-5}$		$t_e=14,6$	

Comme précédemment, les phénomènes d’échange d’ions et de migration sont prépondérants par rapport aux phénomènes de diffusion. Il semble par contre difficile de départager les deux autres phénomènes qui semblent avoir des valeurs proches.

Cas des créneaux réalisés sur une résine partiellement ou totalement saturée

Nous ne pouvons plus utiliser le modèle des mélangeurs en cascade pour exploiter les mesures. Nous avons calculé, à l’aide d’un bilan sur les mesures effectuées, l’évolution de la saturation au cours du temps. Elle est présentée sur la Figure V-24. Sur cette figure, nous avons aussi rappelé l’évolution de la concentration de Cu en sortie.

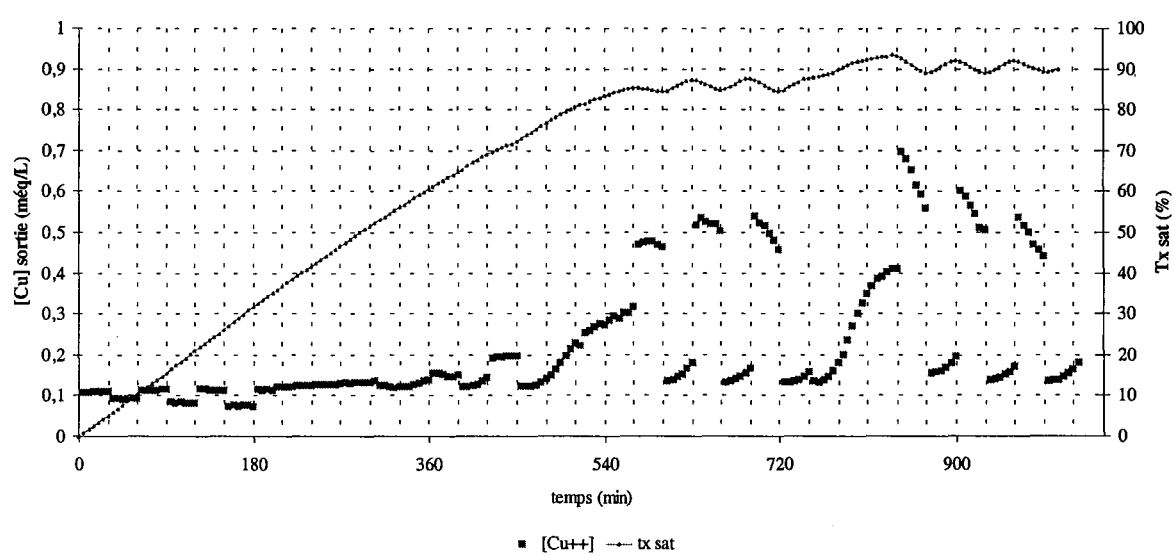


Figure V-24 : évolution du taux de saturation

On remarque une évolution quasiment constante jusqu’à un taux de saturation d’environ 85%. Les deux premières séries de créneaux n’affectent pas le comportement ultérieur du système ; on observe en effet une continuité des concentrations en sortie de colonne avant et après le créneau de courant. Par contre, les deux dernières séries de créneaux sont affectées par l’application du courant. Il y a un effet de régénération de la résine. Le cuivre, qui était fixé sur la résine, migre sous l’effet du courant, puis est « chassé » par deux moyens : une partie passe dans le compartiment cathodique, et la partie qui n’a pas le temps de passer se retrouve dans l’effluent de sortie, ce qui explique le fait que l’on a alors une concentration en sortie supérieure à celle d’entrée.

Tension de cellule – résistance

Nous avons aussi mesuré la tension de cellule U_2 . Ces mesures sont reportées sur la Figure V-25.

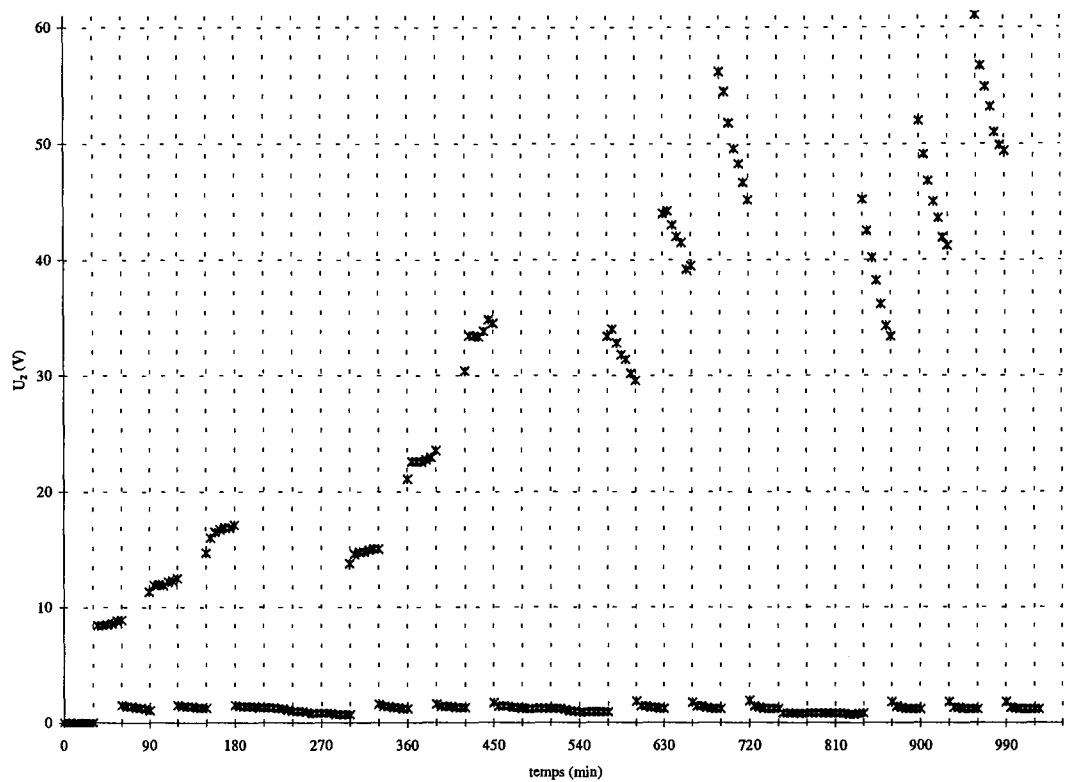


Figure V-25 : tension de cellule U_2 mesurée

La mesure de la tension de cellule U_2 nous permet de calculer la résistance de la cellule, cette résistance va fortement dépendre du taux de saturation de la résine. Cette résistance se calcule de la façon suivante :

$$R_{cell} = \frac{U_2}{I_{appl}} \tag{V- 29}$$

Cette résistance est la somme de plusieurs contributions : elle dépend des membranes, de la nature des électrodes, des électrolytes contenus dans les compartiments latéraux et de la résine. Le calcul montre toutefois que c’est la résine qui a la contribution la plus forte.

Sur la Figure V-26 , nous avons porté la valeur « globale » de la résistance de la cellule en fonction du taux de saturation de la résine. Les différentes séries de créneaux sont représentées sur la courbe.

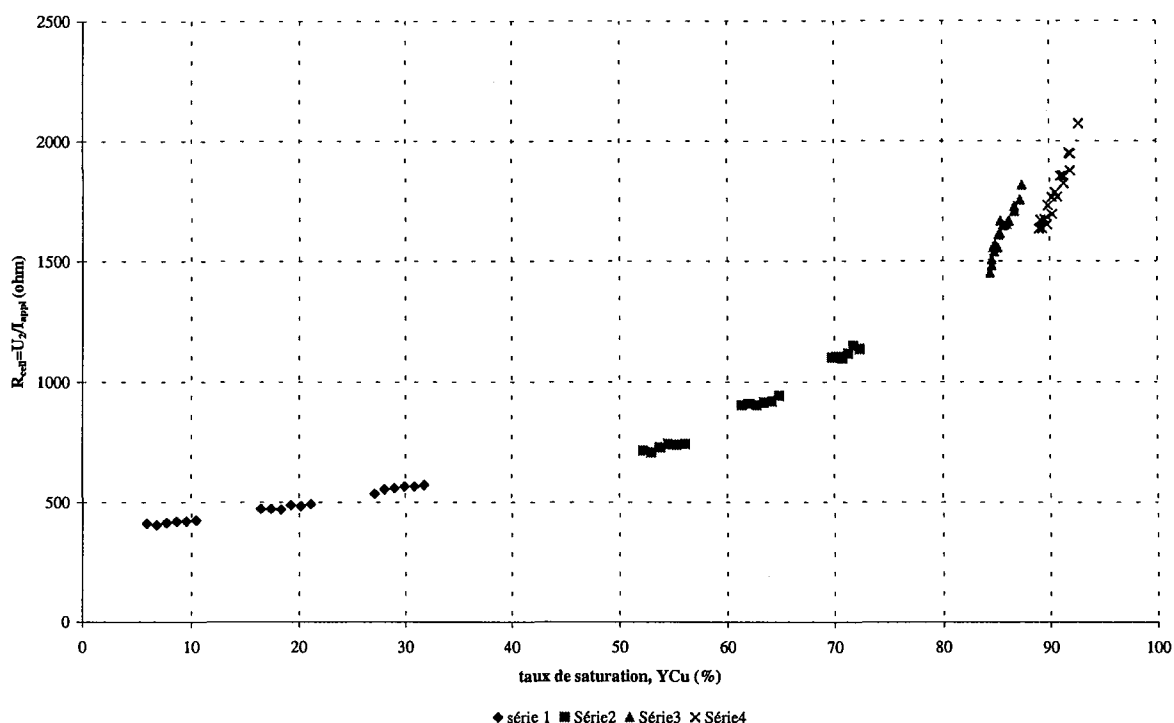


Figure V-26 : résistance de la cellule en fonction du taux de saturation

Lorsque le lit est entièrement sous forme H^+ , le milieu est conducteur et la résistance est plus faible. Lorsque la résine est presque entièrement sous forme Cu^{++} (90%), elle devient moins conductrice et la résistance de cellule a des valeurs comprises entre 1500 et 2000 ohm.

Notons que, lorsque la cellule était remplie de résine inerte (EDI05), nous avons mesuré des résistances de cellules assez élevées entre 2800 et 3800 ohms. Ceci justifie l'hypothèse que nous avons faite qui consistait à considérer que dans le cas d'une résine « presque » vierge, la partie remplie de résine inerte se comporte comme une zone sans courant.

5. Expérience EDI04 : étude de créneau de courant sur une résine saturée ou supposée l'être avec variation de débit

Cette expérience a fait suite à l'expérience EDI03. L'expérience a donc été menée sur une résine presque totalement saturée. Une série de créneau a été appliquée au même débit que précédemment, puis le débit a été divisé par deux, à la suite du premier créneau, comme indiqué sur la Figure V-27.

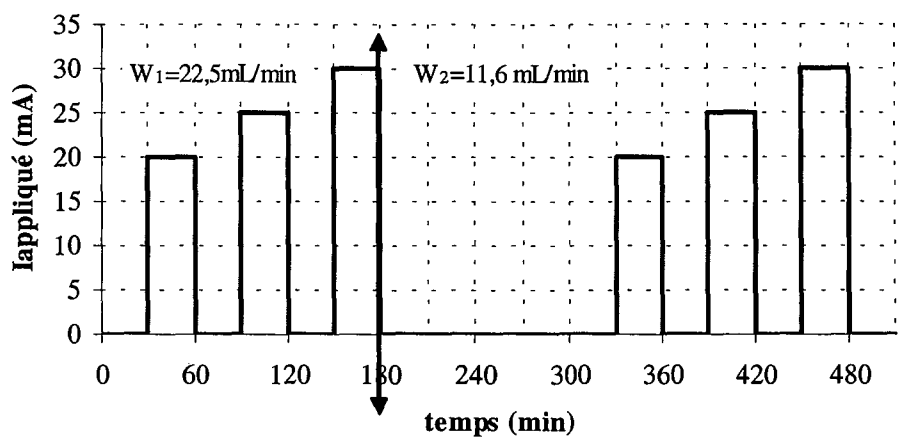


Figure V-27 : créniaux de courant appliqué

Les caractéristiques de la solution d'alimentation sont présentées dans le Tableau V-16

Tableau V-16

Solution	Alimentation			x_i	C_i (méq/L)	Débit (mL/min)
EDI04	$\text{CuCl}_2 + \text{HCl}$	ion1	H^+	0,5	0,50	W1=22,5
		ion2	Cu^{++}	0,5	0,496	W2=11,6

Les concentrations des ions Cu^{++} et H^+ en sortie de colonne sont présentées sur la Figure V-28.

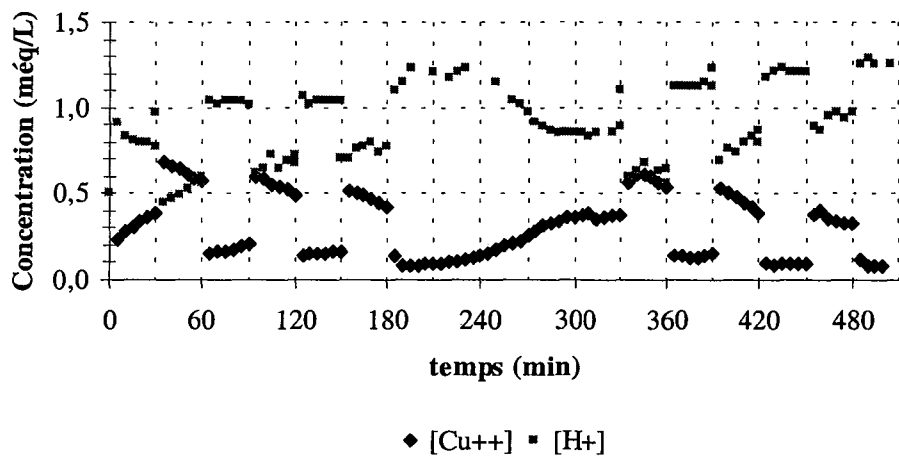


Figure V-28 : concentration des ions échangés en sortie de colonne

On constate le même phénomène que pour EDI03, à savoir que lorsque le courant est appliqué, on mesure une concentration en sortie de colonne supérieure à celle d'entrée. On

peut penser que sur la partie de résine régénérée par le courant, les ions se fixent de nouveau lors du créneau suivant sans courant. Nous avons aussi mesuré la tension de cellule U2, qui nous permet de calculer la résistance du système. Celle-ci sont présentées sur la Figure V-29.

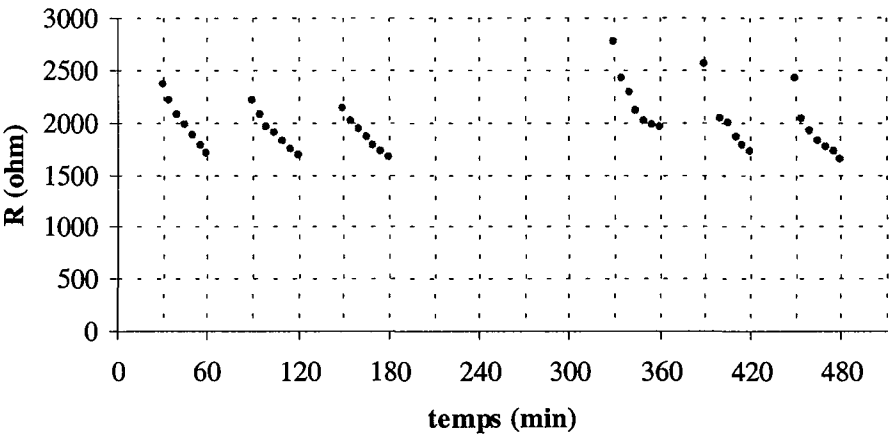


Figure V-29 : Résistance de la cellule

Nous avons vu précédemment que la résistance était lié à la saturation de la résine. Ces mesures confirment ce fait. Le fait d’appliquer du courant régénère la résine et celle-ci devient donc plus conductrice (car sous forme H^+) et sa résistance diminue.

La mesure des concentrations dans les compartiments électrolytiques nous a permis de calculer l’évolution de la quantité de cuivre passée dans les deux compartiments. Ces valeurs sont présentées sur la Figure V-30.

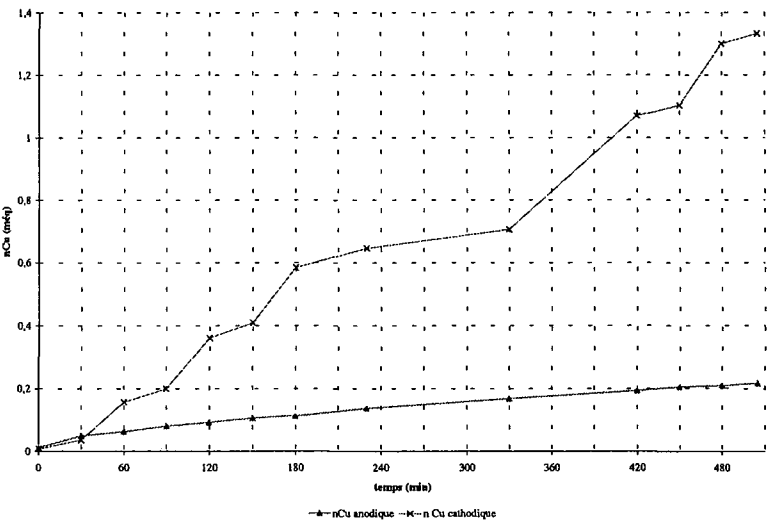


Figure V-30 : évolution de la quantité de cuivre dans les compartiments électrolytiques

Nous constatons une évolution toujours constante dans le compartiment anodique dû au flux diffusionnel. Cependant lorsque le débit diminue, le flux mesuré diminue aussi :

Au débit 1, nous avons mesuré $j_{anode} = 6,79.10^{-6} \text{ éq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

tandis qu'au débit 2 : $j_{anode} = 4,26.10^{-6} \text{ éq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, ce qui est logique car l'épaisseur de la couche limite augmente quand le débit diminue. La vitesse de transfert diminue donc aussi.

Nous constatons, pour le compartiment cathodique, une augmentation notable de la quantité de cuivre lorsque le courant est appliqué. Cette augmentation est plus importante que dans les autres expériences car la quantité de cuivre présent sur la résine est aussi plus grande. Lorsque le courant est appliqué, le cuivre migre, au sein du lit de résine, vers le compartiment cathodique. La concentration locale en cuivre augmente donc à proximité de la membrane, en solution et dans la résine. Ceci permet d'augmenter le flux de transfert vers la membrane.

Le changement de débit n'induit pas d'effets remarquables. Le taux de saturation de la résine doit être sensiblement le même lors des deux débits mais n'a pas pu être calculé. L'effet sur le taux de saturation de l'application du courant est probablement le même que pour les deux derniers créneaux de l'expérience EDI03 (forme de vague sur la Figure V-24).

6. Concentration-dilution par électrodéionisation cyclique

L'expérience EDI03 (Figure V-24, troisième et quatrième série de créneaux) et EDI04 (Figure V-28) montrent un comportement tout à fait particulier, mentionné précédemment:

- d'une part la concentration en cuivre en sortie est plus élevée sans courant qu'avec courant
- d'autre part, cette concentration élevée est supérieure à la concentration d'entrée et l'autre lui est inférieure.

Le système ne fonctionne donc plus comme une EDI classique où le passage de courant fait baisser la concentration de sortie, par passage de flux au travers de la membrane. Il se comporte comme un concentrateur-diluteur : avec à l'entrée un flux continu de composition constante et des créneaux de courant, on obtient en sortie un flux continu modulé en concentration, enrichi en cuivre quand le courant passe et appauvri en cuivre sans courant.

Ceci est caractéristique des procédés connus sous le nom de "adsorption cyclique en zone" où la modulation cyclique d'un paramètre thermodynamique agissant sur l'isotherme de sorption produit à partir d'un flux continu de composition constante des flux périodiques enrichi et appauvri. Les paramètres qui ont été étudiés dans la littérature jusqu'à présent sont la température et le pH.

Le paramètre utilisé ici est le potentiel électrique. En outre il n'est pas sûr qu'il agisse sur l'isotherme. Comme la résine est quasiment saturée dans cette dernière série de créneaux, on peut penser que le passage du courant amène des ions H^+ sur la résine, ce qui relargue des ions Cu^{++} (régénération partielle). Sans courant, la résine fixe les ions Cu^{++} du flux d'entrée.

Cette mise en œuvre cyclique de l'EDI classique pourrait être la base d'un nouveau procédé de séparation. L'amplification de la séparation d'une cellule peut être réalisée par la mise en cascade d'autres cellules en déphasage pour le passage de courant.

Conclusions et perspectives

L'application de la méthode des micro-colonnes à l'électrodéionisation couplée au modèle des mélangeurs en cascade, nous a permis de mettre en évidence qu'on pouvait obtenir des paramètres cinétiques par la mesure des fuites comme sur les systèmes d'échange d'ions classiques. L'utilisation de résine inerte et de résine échangeuse d'ions vierge nous permet, par la seule mesure de fuite en sortie de la cellule, d'obtenir une valeur du coefficient de transfert de matière k_m pour le transfert externe au niveau de la membrane, de mesurer l'importance relative des processus mis en jeu et de mettre en évidence le rôle de la résine échangeuse d'ions (même vierge) dans les phénomènes de migration du Cu^{++} .

Lors de l'exploitation des résultats, sont apparues des idées d'expériences qui nous sembleraient intéressantes :

- avec une colonne garnie de résine inerte : en faisant varier le débit (par créneaux), la mesure de fuite permettrait de connaître k_m pour différentes conditions hydrodynamiques. Ceci permettrait d'obtenir assez facilement et rapidement des corrélations qui permettent d'évaluer k_m à la membrane, près d'un lit poreux.
- Une étude sur les résistances de cellules permettrait de mieux comprendre les phénomènes se produisant au sein de la cellule et de comprendre encore mieux les étapes limitant le transfert.

Par ailleurs, les résultats observés lors de l'application de créneaux de courants sur une résine partiellement saturée pourraient laisser entrevoir de nouvelles mises en œuvre, cycliques, de ce type de procédé. On obtient successivement des fractions concentrées, puis purifiées. L'application de ce mode de fonctionnement offre des perspectives qui dépassent le domaine de l'eau hautement purifiée.

Notations utilisées dans le chapitre V

	Symbole	Unités	Unités SI
$\overline{C}$	Concentration de l'ion i dans la membrane	éq/L	éq/m ³
C^*_k	concentration en phase liquide à l'interface	éq/L	éq/m ³
C_k	Concentration dans la phase liquide	éq/L	éq/m ³
d_g	Diamètre d'un grain de résine	cm	m
e_{memb}	Epaisseur de la membrane	cm	m
F	Fuite		
F_{memb}	Flux de transfert à la membrane	éq/min	éq/s
h	Hauteur du lit de résine	cm	m
$I_{imposé}$	Courant appliqué au système	mA	A
j_k	Flux ionique au niveau de la membrane	éq.cm ⁻² .s ⁻¹	éq.m ⁻² .s ⁻¹
j_{anode}	Flux ionique de diffusion vers l'anode	éq.cm ⁻² .s ⁻¹	éq.m ⁻² .s ⁻¹
j_{diff}	Flux ionique de diffusion	éq.cm ⁻² .s ⁻¹	éq.m ⁻² .s ⁻¹
j_{memb}	Flux de migration à la membrane	éq.cm ⁻² .s ⁻¹	éq.m ⁻² .s ⁻¹
$j_{migration}$	Flux de migration	éq.cm ⁻² .s ⁻¹	éq.m ⁻² .s ⁻¹
J	Nombre de mélangeurs		
J_1	Nombre de mélangeurs pour la partie avec		
J_2	Nombre de mélangeurs pour la partie sans résine		
k_f	Coefficient de transfert de matière (échange d'ions)	cm/s	m/s
k_m	Coefficient de transfert de matière (diffusion)	cm/s	m/s
l_{lit}	Largeur du lit	cm	m
N	Capacité du lit de résine par volume de résine ou de solide	éq/L	éq/m ³
Q_i	Concentration des ions fixés dans la résine	éq/L	éq/m ³
R_{lit}	Résistance du lit	Ω	Ω
R_{memb}	Résistance de la membrane	Ω	Ω
$S_{mél}$	Surface d'échange du mélangeur	cm ²	m ²
t_{diff}	Temps caractéristique de diffusion	min	s
t_e	Temps caractéristique de transfert externe	min	s
$t_{migration}$	Temps caractéristique de migration	min	s
u_i	vitesse interstitielle	cm/s	m/s
u_i	Mobilité de l'ion i	cm ² .s ⁻¹ .V ⁻¹	m ² .s ⁻¹ .V ⁻¹
$\overline{u}_i$	Mobilité ionique de l'ion dans la membrane	cm ² .s ⁻¹ .V ⁻¹	m ² .s ⁻¹ .V ⁻¹
$\overline{u}_{ir}$	Mobilité ionique de l'ion i dans la résine	cm ² .s ⁻¹ .V ⁻¹	m ² .s ⁻¹ .V ⁻¹
V_{col}	Volume de la colonne	mL	m ³
$V_{mél}$	Volume d'un mélangeur	mL	m ³
W	Débit volumique	mL/min	m ³ /s
x_i	Fraction ionique de i dans la phase liquide		
y_i	Fraction ionique de i sur le solide		
z_i	Valence de l'ion i		éq/mol

	Symboles grecs		
α	coefficient de proportionnalité lié à la migration	$\text{cm.A}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\text{m.A}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Ω	Section de la colonne	cm^2	m^2
δ	Epaisseur du film	μm	m
ϵ	Porosité du lit (porosité externe)	-	-
τ	temps de passage	min	s
φ	champ électrique	V	

Bibliographie

- Ganzi (1987).** Ganzi G.C., Egozy Y., Guiffida A.J. *Deionization – High-Purity Water by Electrodeionization Performance of the Ion-pure Continuous Deionization System*. Ultrapure Water, 1987, Vol. 4, 3, pp.43-50.
- Ganzi (1997).** Ganzi G.C., Jna A.D., Dimascio F., Wood J.H. *Electrodeionization – Theory and Practice of Continuous Electrodeionization*. Ultrapure Water, 1997, Vol. 14, 6, pp 64-69.
- Neumeister (2000).** Neumeister H, Flucht R., Fürst L., Nguyen V.D., Verbeek H.M. *Theory and experiments involving an electrodeionization process for high-purity water production*. Ultrapure Water, April 2000, pp 22-30.
- Thate (1999).** Thate S. , Specogna N. , Eigenberger G. *Electrodeionization : a comparison of different EDI concepts used for the production of high-purity water*. Ultrapure Water, october 1999, pp 42-56.
- Verbeek (1998).** Verbeek H.M., Fürst L., Neumeister H. *Digital simulation of an electrodeionization process*. Computers chem. Engng., Vol 22, suppl., 1998, pp S913-S916.
- Walters (1955).** Walters W.R., Weiser D.W., Marek L.J. *Concentration of radioactive aqueous wastes*. Industrial and Engineering Chemistry, January 1955, Vol. 47, 1, pp 61-67.
- Wood (2000).** Wood J.H., Ganzi G.C. *Continuous electrodeionisation : Module design considerations for the production of high purity water*. Proceedings of IEX 2000 “Ion Exchange at the Millennium”, Editor : J.A. Greig, Imperial College Press, 16-21 july 2000 : pp. 44-51 (2000).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les procédés d'obtention d'eau ultrapure mettent souvent en jeu, dans une étape de finition, une opération unitaire d'échange d'ions. Les performances de cette unité sont cependant souvent limitées par des contraintes d'ordre cinétique. Ainsi, c'est sur l'étude de ces limitations que nous avons choisi de focaliser notre étude.

On peut trouver dans la littérature de nombreuses études, parfois fondamentales, ainsi que des corrélations pour caractériser ces systèmes. Toutefois, il n'est pas toujours aisé de choisir parmi toutes ces données, d'autant plus qu'elles conduisent parfois à des résultats qui peuvent différer. Aussi, rien ne remplace l'expérience pour caractériser un système spécifique. Notre démarche a donc consisté à mettre en œuvre un protocole expérimental assez simple pour identifier les paramètres cinétiques. Pour cela les courbes de percée expérimentales sont exploitées à l'aide d'un modèle de mélangeurs en cascade. On détermine ainsi un temps caractéristique de transfert t_e . Ce paramètre utilisé dans une simulation, doit alors permettre de modéliser le front de percée.

Au cours de ces mesures, est apparu le fait que, pour être exploitable par le modèle des mélangeurs en cascade, les expériences en micro-colonne doivent respecter certaines règles. Nous avons ainsi été conduits à élaborer une méthodologie qui permette d'obtenir les paramètres les plus fiables possibles, en vue d'une extrapolation. Le choix des paramètres opératoires s'est basé sur une étude de sensibilité du temps de transfert mesuré par rapport aux paramètres expérimentaux.

Ainsi, le nombre de mélangeurs à considérer dans le modèle doit être suffisamment grand et la porosité connue assez précisément. Ceci peut être réalisé grâce à la technique de la distribution des temps de séjour (DTS). Nous recommandons donc une hauteur de micro-colonne égale à 60 fois le diamètre des grains de résine utilisée pour obtenir des fuites moins sensibles à l'expérimentation.

Le temps t_e obtenu a permis de modéliser avec satisfaction le front de percée obtenu sur micro-colonnes. Il faut ensuite valider l'utilisation de ce paramètre de simulation sur des systèmes de tailles réelles.

Une meilleure connaissance des limitations cinétiques pourrait ainsi contribuer à optimiser le dimensionnement et à obtenir une meilleure conduite du procédé.

La méthode des micro-colonnes a été étendue à l'étude des limitations cinétiques en électrodéionisation. Cette approche nous a permis de déterminer des temps caractéristiques de

transfert par diffusion, migration et échanges d'ions. Le protocole que nous avons mis en œuvre pour effectuer ces mesures nous a alors permis de découvrir que l'on pouvait parvenir à un régime cyclique d'obtention successive de fractions purifiées et concentrées qui semble être un nouveau mode de pompage paramétrique.

PERSPECTIVES

Si nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la purification en milieu aqueux dans notre étude, celle-ci pourrait être étendue à d'autres produits : en particulier des alcools.

Cette étude a aussi mis en évidence un cas de compétition entre phénomènes cinétiques et d'équilibre. Il serait intéressant de réaliser cette expérience sur toute la durée du front pour confirmer ce comportement atypique.

Le travail de simulation a uniquement porté sur des mélanges binaires. Une des perspectives envisageables de ce travail est de modéliser l'échange ternaire et multiconstituant et de le valider par l'expérience.

Ce travail a aussi montré que l'application de la technique des micro-colonnes à l'électrodéionisation permettait aussi d'obtenir dans ce cas des paramètres cinétiques mais aussi de mieux comprendre les phénomènes de transfert au sein d'un tel système. Cette étude laisse entrevoir une nouvelle méthodologie de caractérisation pour les systèmes d'électrodéionisation. Enfin, le mode de fonctionnement cyclique ouvre des perspectives fort intéressantes dont le champ d'application dépasse le domaine des eaux ultrapures.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Corrado SARZANINI, Professeur, University of Torino, Italy

Monsieur Wolfgang HOELL, Professeur, Institute for Technical Chemistry, Karlsruhe

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame MONZIE Isabelle

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**" Echange d'ions pour la production d'eau très pure. Etude des limitations cinétiques
par la méthode des microcolonnes. Extension à l'électrodéionisation "**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés »

Fait à Vandoeuvre, le 27 juin 2003

Le Président de l'I.N.P.

L. SCHUFFENECKER



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Braboïs

NANCY. BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANCEUVRE CEDEX

RÉSUMÉ

Le travail a porté sur la production d'eau de haute pureté par échange d'ions. Dans le cas des solutions de très faibles normalités, l'échange d'ions est généralement limité par des phénomènes cinétiques qu'il est important de maîtriser dans le but de modéliser et de prédire les fronts de percée sur un système donné. Dans cette étude, nous avons utilisé un modèle simple (loi de Fick modifiée), couplé à une détermination expérimentale des paramètres à l'aide de la méthode des micro-colonnes. Celle-ci consiste en l'utilisation d'une colonne suffisamment courte pour ne pas contenir tout le front de concentration. La mesure de la concentration en sortie de colonne permet d'avoir accès à des informations d'ordre cinétique. Ces expériences sont exploitées par le modèle des mélangeurs en cascade.

Les conditions opératoires à mettre en œuvre pour permettre à cette méthode de fournir les résultats les plus fiables possibles ont été recherchées. Diverses solutions cationiques et anioniques ont été étudiées. Une extension de cette méthode à l'électrodéionisation a montré qu'elle permettait aussi d'obtenir des informations intéressantes sur la cinétique dans de tels systèmes.

Mots clés : *Echange d'ions, cinétique de transfert externe, eau ultrapure, électrodéionisation, micro-colonne.*

ABSTRACT

This work deals with the production of very high purity water using ion exchange. In case of solutions with a very low normality, ion exchange is generally limited by kinetic phenomena. It is important to master these phenomena in order to model and to predict the breakthrough curves for a given system. This study implements a simple model (modified Fick law), coupled to the experimental determination of the parameters by the method of micro-columns. This method consists in using a sufficiently short column, which does not contain the concentration front completely. Measuring the concentration at the column exit gives access to information on the kinetics. The experimental data are processed with the mixing cells model. The operating conditions yielding the most reliable results are investigated. Several cationic and anionic solutions were studied. An extension of this method to electrodeionisation showed that it could lead to interesting results with such systems as well.

Key words : *ion exchange, film mass transfer, kinetics, ultra pure water, electrodeionisation, micro-column.*