

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de Technologies
Département de Génie des procédés

*Polycopié de cours pour les Master Génie des
procédés - Génie Chimique*

=====

Extraction liquide-liquide

=====

Elaboré par Mme Rouaiguia Samia

Année 2015

Sommaire

Chapitre I: Introduction au module

I.1. Généralités sur les opérations de séparation	1
I.1.1. Introduction	1
I.1.2. Méthode de traitement d'un problème de séparation	1
I.1.3. Classification des opérations de séparation	1
I.2. Courbe d'équilibre	3
I.3. Courbe opératoire	4
I.4. Force motrice du procédé de transfert de masse	4
I.5. Transferts de matières	5

Chapitre II : Procédés d'extraction liquide-liquide

II.1. Définition	6
II.2. Principe de l'extraction liquide-liquide	6
II.3. Terminologie	7
II.4. Différents types d'extraction liquide	8
II.4.1. Extraction simple	8
II.4.2. Extraction multiple	8
II.4.2.1. Extraction à courant croisés	8
II.4.2.2. Extraction à contre-courant	9
II.5. Coefficient de partage ou de distribution	9
II.6. Facteurs caractérisant la séparation par solvant	10
II.6.1. Sélectivité du solvant	10
II.6.2. Pouvoir solvant	10
II.6.3. Différence de masse volumique () entre les solutions en contact	10
II.6.4. Viscosité	11
II.6.5. Tension interfaciale	11
II.6.6. Facteurs économiques	11
II.7. Applications industrielles	11

Chapitre III : Données d'équilibre liquide-liquide.

III.1. Règle des phases	13
III.2. Représentation des équilibres	14
III.3. Système ternaire (diagramme triangulaire)	14
III.3.1. Equilibre liquide-liquide d'un système ternaire	14
III.3.1.1. Représentation et lecture des diagrammes ternaires (triangulaires)	14
III.3.1.2. Règle des mélanges: relation barycentrique	17

III.3.1.3. Expression des propriétés physico-chimiques	18
III.3.2. Système ternaire: Autres diagrammes	21
III.3.2.1. Diagramme rectangulaire	21
III.3.2.2. Diagramme de Janecke	22
III.3.3. Systèmes ternaires: Diagrammes qui ne décrivent pas totalement les équilibres.	23
III.3.3.1. Diagramme de distribution	23
III.3.3.2. Diagramme de sélectivité	24
III.4. Influence de la température	25

Chapitre IV : Calcul du nombre d'étages théoriques d'une colonne d'extraction liquide-liquide

IV.1. Extraction à un étage	26
IV.2. Extraction à contacts multiples	27
IV.2.1. Méthodes de calcul dans le cas d'extraction à co-courant	27
IV.2.2. Méthodes de calcul dans le cas d'extraction à contre-courant	28
IV.2.2.1. Extraction à contre-courant à contact discontinu	29
IV.2.2.2. Extraction à contre-courant à contact continu	30
IV.2.2.3. Extraction à contre-courant avec reflux	31
IV.3. Cas particuliers	35

Chapitre V : Classification des colonnes d'extraction liquide-liquide.

V.1. Les mélangeurs-décanteurs	37
V.2. Les extracteurs centrifuges	41
V.3. Les appareils d'extraction à contact permanent	42

Chapitre VI: Introduction aux procédés de séparation membranaire

VI.1. Définition	44
VI.2. Présentation des procédés de séparation membranaire	44
VI.3. Les procédés membranaires à gradient de pression	45
VI.3.1. Filtration membranaire	46
VI.3.1.1. Microfiltration (MF)	48
VI.3.1.2. Ultrafiltration (UF)	48
VI.3.1.3. Nanofiltration (NF)	49
VI.3.2. Osmose inverse	49
VI.3.2.1. Principe de l'osmose inverse	50
VI.3.2.2. Pression osmotique	51
VI.3.2.3. Mécanisme de transfert	51
VI.3.2.4. La polarisation de concentration	52
VI.4. Lois de comportement	53

VI.5. Les membranes	54
VI.5.1. Caractérisation des membranes	54
VI.5.1.1. Définition du taux de conversion	54
VI.5.1.2. Définition de la sélectivité	54
VI.5.2. Types de membranes	55
VI.5.2.1. De part leur nature	55
VI.5.2-2. De part leur porosité	56
VI.5.2.3. De part leur fabrication	56
VI.5.3. Les membranes liquides	58
VI.5.3.1. Membranes liquides volumiques (MLV)	58
VI.5.3.2. Membranes liquides à émulsion	59
VI.5.3.3. Membranes liquides supportées (MLS)	61
VI.5.3.4. Mécanisme de transport dans les membranes d'affinité	61
VI.5.3.5. Instabilité des membranes liquides supportées	62
VI.6. Critères technico-économiques	62
<i>Références</i>	64

Chapitre I: Introduction au module

I.1. Généralités sur les opérations de séparation

I.1.1. Introduction

Les opérations de séparation des mélanges en leurs composants purs sont d'une grande importance industrielle. Elles ont rendu un grand service à l'humanité surtout dans l'industrie pétrochimique (fractionnement du pétrole).

Ce sont des processus de transfert de masse qui réalisent leurs objectifs par la création de deux ou plusieurs zones coexistantes qui diffèrent en température, en pression, en composition ou en état de phase.

I.1.2. Méthode de traitement d'un problème de séparation

Quelle est la méthode ou bien l'opération unitaire à mettre en œuvre pour réaliser une séparation ?

La distillation est une grande consommatrice d'énergie et les industriels ont alors envisagé d'autres méthodes de séparation (extraction-cristallisation- absorption.....). Le choix de notre opération unitaire entraîne un accroissement du coût qui est compensé à plus ou moins long terme par les économies d'énergie réalisées.

I.1.3. Classification des opérations de séparation

Ces opérations sont très répandues dans l'industrie, où elles jouent un rôle très important dans le transfert de matière. On distingue :

a- La distillation

La distillation est un procédé de transfert de matière qui sert à séparer un mélange liquide en se basant sur la différence des températures d'ébullition des composants du mélange.

b- La condensation partielle et vaporisation flash

Quand le mélange à séparer contient des espèces qui diffèrent largement dans leur tendance à la vaporisation et à la condensation, une vaporisation ou bien une condensation partielle est l'opération adéquate pour accomplir la séparation désirée.

- Dans la condensation partielle, l'alimentation vapeur est partiellement condensée par déplacement de la chaleur.
- Dans la vaporisation flash, l'alimentation liquide est partiellement vaporisée par réduction de la pression.

c- L'absorption

L'absorption est un procédé physique de séparation des mélanges gazeux à l'aide de liquides absorbants. Pour que l'absorption soit réalisable, il faut que l'absorbant choisi ait une grande sélectivité, c'est-à-dire qu'il absorbe seulement l'élément qu'on veut déplacer de la phase gazeuse.

- Le constituant que l'on veut extraire est appelé : soluté
- Le gaz dans lequel il est porté est appelé: gaz porteur
- Le liquide dans lequel il se dissout est appelé : solvant

Il y a deux cas d'absorption :

- Absorption chimique : où le soluté entre en réaction avec le solvant, donc on obtient dans ce cas un composé chimique.
- Absorption physique : où la nature du corps ne change pas, ce qui permet la régénération du solvant et ainsi sa réutilisation.

d- L'extraction liquide-liquide

Basée sur le fait de la séparation d'un mélange liquide constitué de plusieurs composants en le traitant avec un autre liquide qu'on appelle dissolvant, une séparation basée sur la différence de solubilité dans le solvant des divers constituants. Les deux liquides constituent généralement une émulsion c'est-à-dire liquides non miscibles.

e- L'évaporation

C'est un procédé physique de séparation des solutions par vaporisation du solvant. Les appareils permettant d'effectuer ce procédé sont appelés évaporateurs.

f- Adsorption (fluide-solide)

Cette opération se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, elle n'est utilisée industriellement que dans les domaines assez restreints (séchage- traitement des huiles- traitement des gaz).

g- Cristallisation

Obtenue par abaissement la température du mélange, elle est très utilisée dans le domaine de la chimie minérale et dans la préparation des produits organiques.

h- Séchage

Dans ce cas, la matière se déplace de la phase solide à la phase vapeur.

I.2. Courbe d'équilibre

C'est la courbe qui représente la relation des compositions des deux phases à l'état d'équilibre. On la détermine expérimentalement.

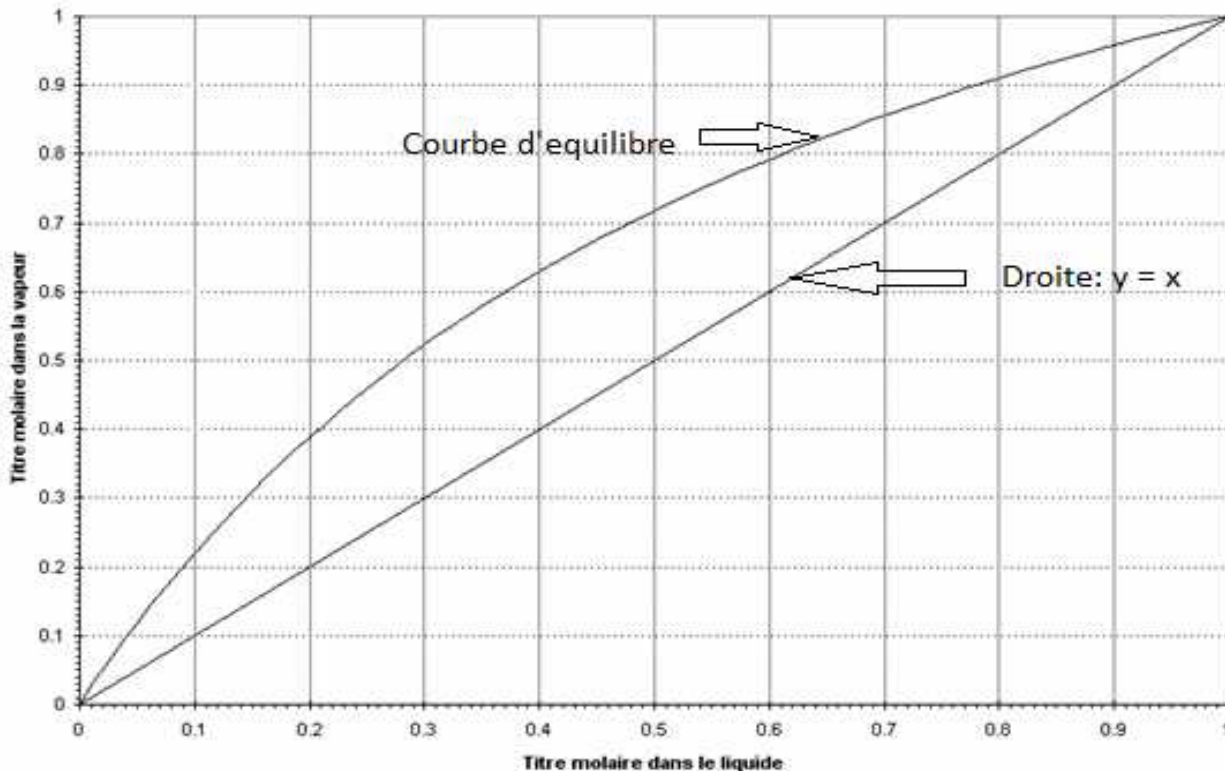


Figure I.1: Courbe d'équilibre du mélange binaire Toluène-Benzène

I.3. Courbe opératoire

C'est la courbe représentant la relation des compositions pratiques des deux phases. Cette courbe est considérée comme une droite (linéaire) : $y = ax+b$

Selon le cas, la courbe opératoire peut se trouver au-dessus ou en dessous de la courbe d'équilibre

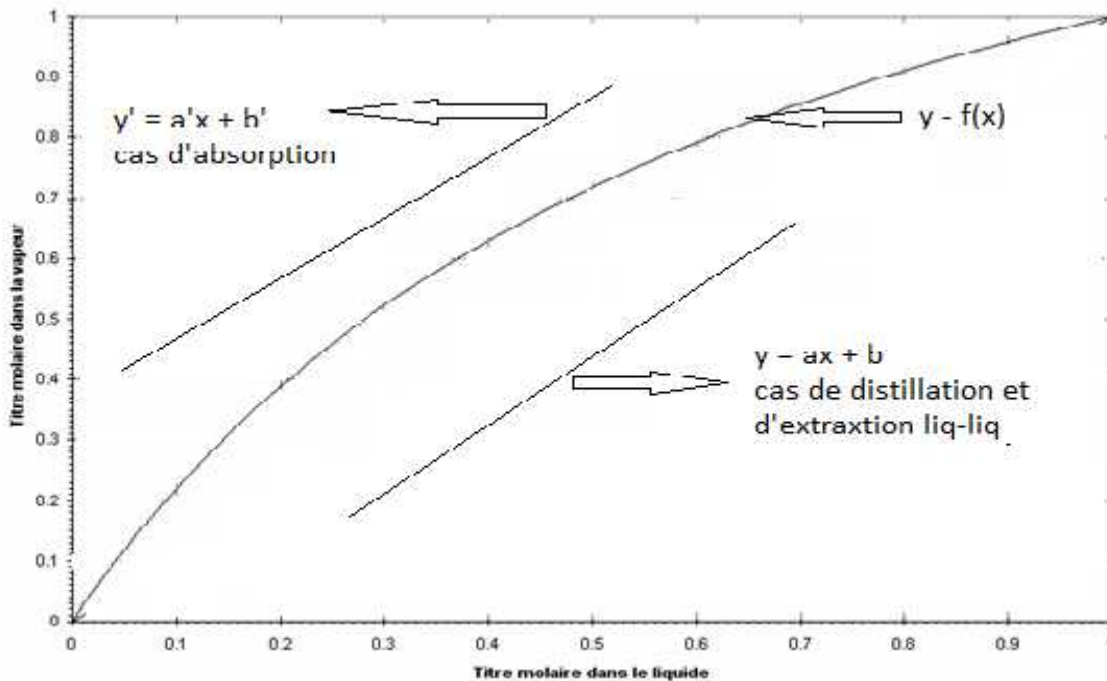


Figure I.2: Courbe opératoire

I.4. Force motrice du procédé de transfert de masse

La force motrice du procédé de transfert de masse est la différence entre la composition d'équilibre et la composition pratique.

La force motrice n'est pas constante le long de l'appareil, c'est pourquoi dans les calculs, on utilise la force motrice moyenne : y_m et x_m , y représentant la concentration du soluté en phase vapeur et x la concentration du soluté en phase liquide.

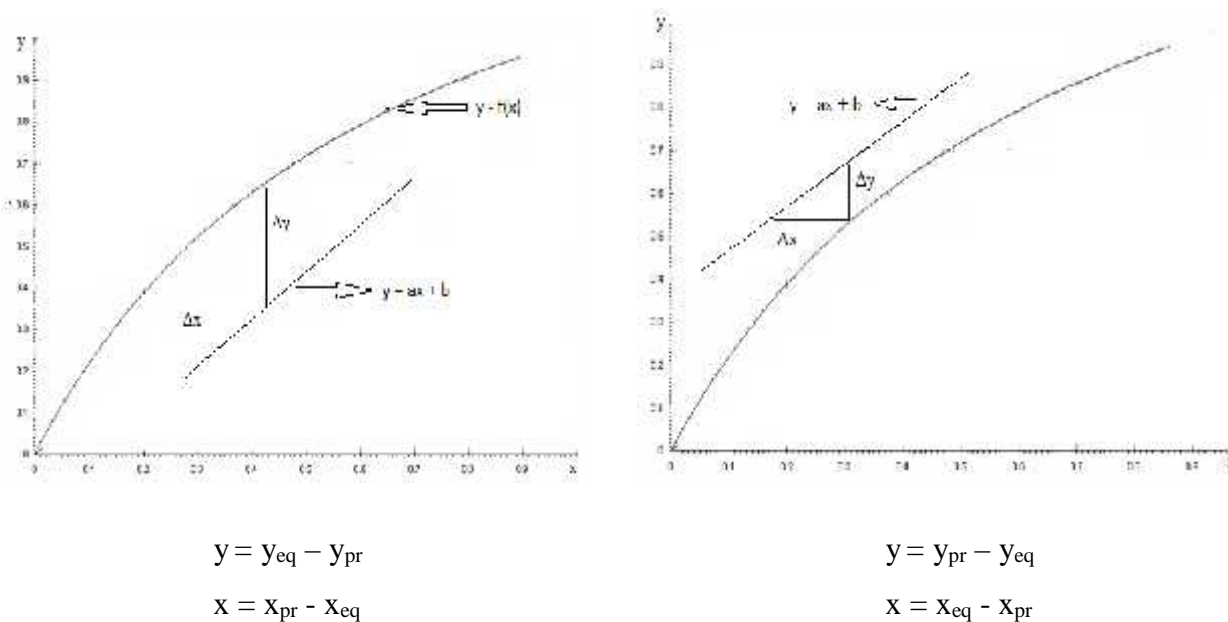


Figure I.3: Force motrice du procédé de transfert de masse

I.5. Transferts de matières

Les transferts de matières ont lieu d'une phase à une autre. Chaque type de transfert est désigné de façon particulière comme cela est exprimé selon le tableau suivant :

Tableau I.1 : Types de transferts

De la phase	A la phase	Type de transfert
Liquide	Liquide	Extraction
Liquide	Solide	Adsorption
Liquide	Gazeuse	Evaporation (distillation)
Solide	Liquide	Extraction
Solide	Gazeuse	Désorption (séchage)
Gazeuse	Liquide	Absorption
Gazeuse	solide	absorption

Le principe des transferts de matière est basé sur le fait que le composant qui est l'objet du transfert a une solubilité différente dans chacune des phases ; cela provoque le passage de ce composant de la phase où il est le moins soluble à celle où il l'est de façon appréciable.

Chapitre II :

Procédés d'extraction liquide-liquide

II.1. Terminologie

- Soluté : constituant à extraire
- Diluant: liquide contenant les solutés
- Solution: ensemble soluté + diluant
- Solvant: liquide destiné à extraire les solutés
- Extrait : phase issue de l'opération contenant les solutés extraits. Cette phase est riche en solvant.
- Raffinat : phase résiduelle épuisée en soluté. Cette phase est riche en diluant.
- Phase lourde : phase ayant la plus grande masse volumique.
- Phase légère : phase ayant la plus faible masse volumique.
- Phase aqueuse/Phase organique : ces termes sont liés à la nature du solvant et du diluant.
- Un azéotrope est un mélange liquide qui bout à température fixe en gardant une composition fixe.

II.2. Définition

L'extraction liquide/liquide (ou LLE) est l'une des techniques de séparation d'échantillons les plus anciennes. Elle permet, par un procédé physique, de purifier ou d'extraire des classes de composés (ou solutés) de la matrice (ou éluant) dans lequel ils sont solubilisés. Le solvant d'extraction ne doit pas être miscible avec l'éluant tout en solubilisant le maximum de solutés.

Un mélange binaire dont on veut effectuer la séparation est mis en contact avec un troisième liquide non miscible appelé solvant et, retenu pour sa capacité à extraire préférentiellement l'un des éléments du mélange. Après l'opération, on récupère deux phases séparées par décantation: l'extrait formé du solvant enrichi en soluté, et le raffinat, soit le mélange appauvri en soluté.

On distingue deux types d'extraction liquide-liquide:

- L'extraction par échange d'ions: la phase d'alimentation s'enrichit d'une espèce contenue dans le solvant pendant que le soluté passe dans le solvant. Elle repose sur une réaction chimique et l'échange de cations et anions.

- L'extraction non-compensée: simple transfert de molécules ou d'agrégats d'ions globalement neutres. L'extraction peut être faite avec un réactif solvatant, permettant un transfert résultant d'interactions chimiques fortes, ou non solvatant.

II.3. Principe de l'extraction liquide-liquide :

C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles. L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_0 vers un autre liquide non miscible S_0 (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichi en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R). La solution initiale L_0 et le solvant pur S_0 sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur représenté sur la figure II.1.

Ainsi l'extraction liquide-liquide est une opération de séparation qui fait intervenir le transfert de matière d'un soluté entre deux phases liquides totalement ou partiellement miscibles entre elles.

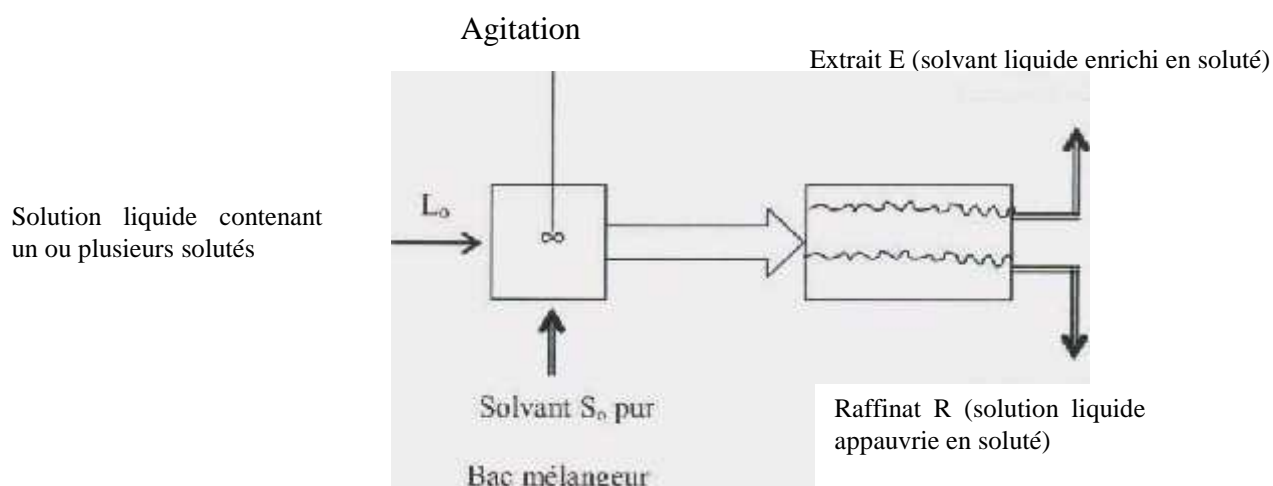


Figure II.1 : Schéma d'un bac mélangeur décanteur.

Contrairement à la distillation, le soluté ne change pas d'état au cours du transfert. La thermique intervient essentiellement en modifiant la solubilité du soluté dans chaque phase.

Pour que l'opération soit réalisable il est nécessaire :

- que les deux phases ne soient pas complètement miscibles

- que leurs masses volumiques soient différentes
- qu'il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange.

II.4. Différents types d'extraction

II.4.1. Extraction simple

On cherche à extraire un soluté contenu dans un mélange liquide homogène constitué de soluté et de diluant, nommé charge. On utilise pour cela une certaine quantité d'un solvant qui ne doit pas être miscible avec le diluant, mais être miscible avec le soluté.

Les deux phases liquides charge + solvant sont mélangées intimement (mélange non homogène) et le soluté se distribue dans chacune des phases selon un équilibre physico-chimique.

Le mélange non homogène est alors décanté en deux phases non miscibles (Figure II.2):

-) l'extrait, contenant majoritairement du solvant et le soluté extrait,
-) le raffinat contenant majoritairement du diluant, ainsi que le soluté non extrait.

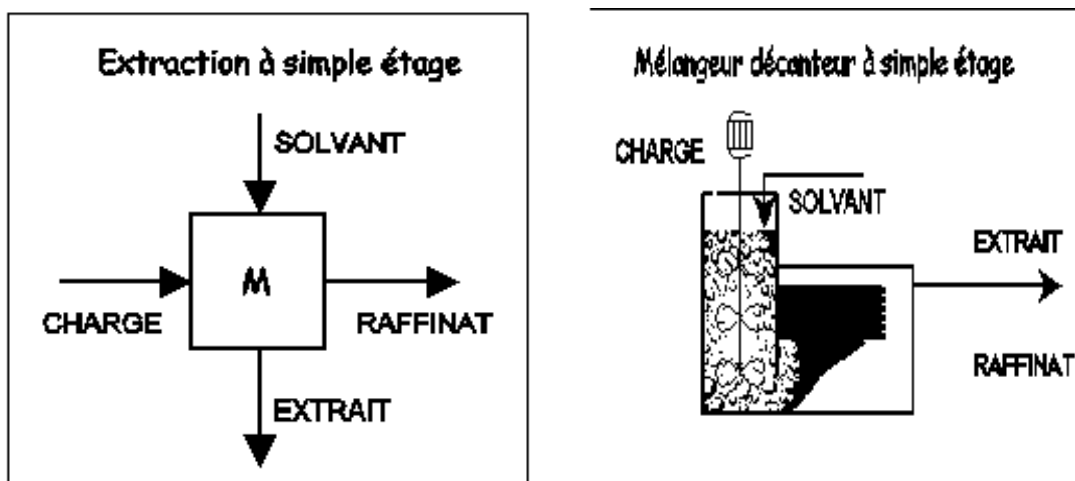


Figure II.2 : Schéma de principe d'une extraction simple.

II.4.2. Extraction multiple

II.4.2.1. Extraction à courant croisés

Dans une extraction à courant croisés (Figure II.3), ici à 3 étages, le solvant est (équitablement) réparti pour réaliser 3 extractions successives, la première sur la charge, la seconde sur le premier raffinat, la troisième sur le second raffinat.

On obtient en fin d'opération un raffinat (ici R_3) et 3 extraits à 3 compositions différentes, le premier étant le plus concentré en soluté, le dernier le moins concentré. Les extraits sont mélangés entre eux dans la majorité des cas. Cette méthode donne un meilleur

rendement qu'une extraction à simple étage pour une même quantité de solvant S, ici égale à $S_1+S_2+S_3$.

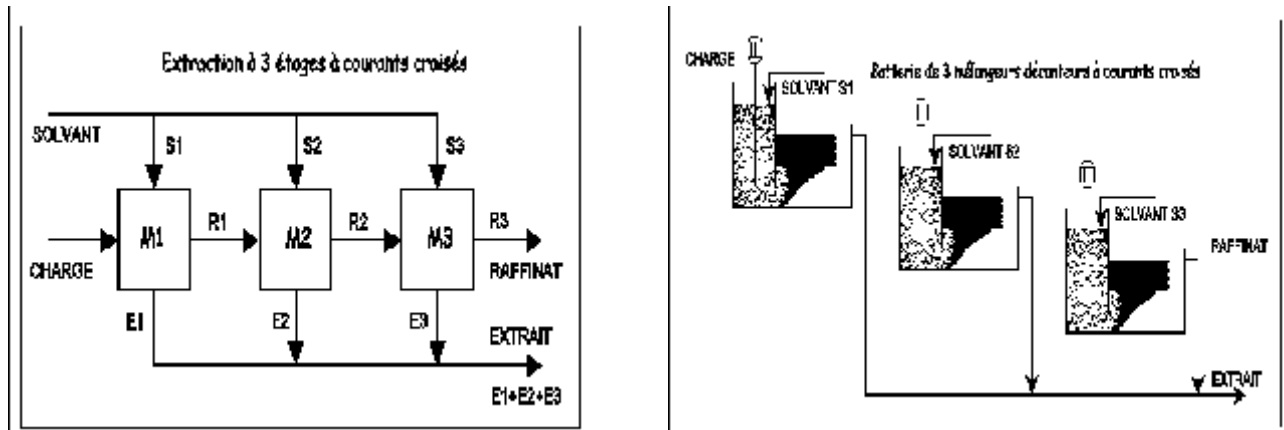


Figure II.3 : Schéma de principe d'une extraction à étages multiples.

II.4.2.2. Extraction à contre-courant

Dans une extraction à contre-courant (Figure II.4), ici à 3 étages, on réalise 3 extractions successives en utilisant comme solvant l'extrait de l'étage suivant. On obtient en fin d'opération un raffinat (ici R3 sortant de l'étage n°3) et un extrait (ici E1 sortant de l'étage n°1). On démontrera par des travaux dirigés que cette méthode donne un meilleur rendement qu'une extraction à simple étage ou à courant croisé avec le même nombre d'étages et la même quantité de solvant.

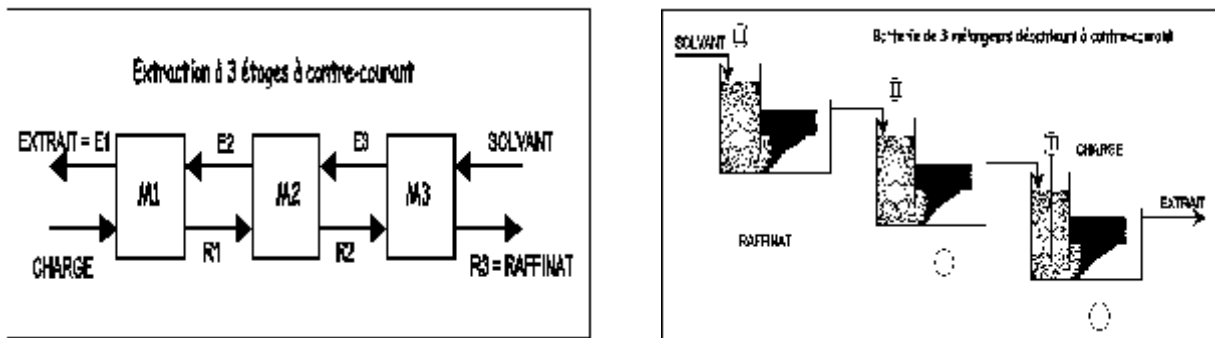


Figure II.4 : Schéma de principe d'une extraction à étages multiples à contre-courant.

II.5. Coefficient de partage ou de distribution

La distribution, ou le partage d'un soluté entre les deux phases à l'équilibre est donnée par le coefficient de partage (ou de distribution, ou de répartition). Cette grandeur se définit comme le rapport des teneurs respectives en soluté dans l'extrait et le raffinat lorsque l'équilibre est réalisé.

Chaque équilibre $y = f(x)$ est représenté par une courbe appelée courbe de partage et un coefficient de partage :

$$K_c = y_A/x_A \quad (\text{II-1})$$

y_A et x_A sont les titres en soluté dans l'extrait et le raffinat respectivement.

II.6. Facteurs caractérisant la séparation par solvant

Ils dépendent de l'équilibre thermodynamique entre les phases. Le solvant doit non seulement permettre la séparation des produits, mais aussi être utilisable aisément dans les extracteurs et son emploi doit être aussi économique que possible. Dans ce but, il est nécessaire que le solvant réponde à un certain nombre de spécifications, parfois difficilement compatibles. Le solvant doit :

- bien solvater le soluté (mieux que le diluant)
- être bon marché
- ne pas être (trop) toxique/corrosif/polluant...
- être recyclable
- être de densité différente de celle du diluant et peu miscible avec lui ...

II.6.1. Sélectivité du solvant

Elle traduit la facilité que possède ce dernier à dissoudre un constituant de la charge préférentiellement à un autre. Le coefficient de sélectivité analogue au coefficient de volatilité relative α utilisé en distillation exprime cette sélectivité. Avec les notations :

$$S = X \frac{Y_A}{X_A} \cdot \frac{X_B}{Y_B} \text{ ou } S = X \frac{Y_A}{X_A} \cdot \frac{X_B}{Y_B} \quad (\text{II-2})$$

La séparation est d'autant plus aisée que S est plus grand, égale 1 au point critique et pour l'azéotrope.

II.6.2. Pouvoir solvant

Il exprime la quantité de produits que peut dissoudre le solvant, tout en gardant un α acceptable. Si le pouvoir solvant est faible, il faut utiliser une grande quantité de solvant pour effectuer une séparation donnée.

II.6.3. Différence de masse volumique ($\Delta \rho$) entre les solutions en contact

Une grande différence de masse volumique favorise la décantation des solutions et par

suite augmente la capacité des décanteurs. Il est évident que les phases en contact (sensiblement en équilibre dans un décanteur, jamais en équilibre dans une colonne à remplissage) ne doivent à aucun moment atteindre la même densité.

II.6.4. Viscosité

Un solvant de faible viscosité doit être choisi, si possible, afin d'éviter les entraînements de gouttelettes et d'obtenir de hauts débits de fonctionnement, c'est-à-dire une capacité élevée de l'extracteur.

II.6.5. Tension interfaciale

Une faible tension interfaciale favorise la réalisation d'une grande surface de contact entre les phases, mais gêne la décantation de l'émulsion.

II.6.6. Facteurs économiques

Le solvant ne doit pas être: coûteux, toxique, corrosif, instable. Il doit posséder un haut point d'inflammabilité et un bas point de congélation pour être employé facilement. Il est nécessaire de pouvoir récupérer aisément le solvant contenu dans les solutions traitées, cette récupération étant ordinairement un des points économiquement importants du procédé.

Le procédé sera d'autant plus économique qu'il permettra de traiter des charges différentes avec le même solvant (souplesse de traitement).

II.7. Applications industrielles

L'essor industriel des procédés d'extraction liquide-liquide en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire en sels de pureté exceptionnelle. Au cours de la période 1960-1970 on a assisté à l'application généralisée de cette technique à l'hydrométallurgie, favorisée par la mise au point d'un complexant spécifique du cuivre (chélate). Actuellement fonctionnent 200 unités industrielles hydro métallurgiques, assurant la récupération, la séparation et la purification de très nombreux métaux.

De plus l'extraction liquide-liquide est appliquée à la fabrication de l'acide phosphorique très pur, du brome, du nitrate de potassium, et des acides nitrofluorhydriques.

En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant du point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).

Actuellement, ce procédé de séparation des constituants d'un mélange et/ou de concentration est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour :

- La séparation des composés à température d'ébullition voisine (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation d'azéotropes eau-acides minéraux.
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium).
- La substitution à la cristallisation fractionnée (séparation tantale- niobium).
- La séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium).
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique) ;
- Des séparations devant être effectuées de manière automatisée dans un environnement hostile (traitements des combustibles nucléaires irradiés).

Chapitre III : Données d'équilibre liquide-liquide.

III.1. Règle des phases

L'extraction liquide-liquide est régie par une loi très importante due à W. Gibbs (1878) et que l'on connaît sous le nom de règle des phases.

a- Phase

Des masses distinctes mais de composition chimique et d'états physiques identiques forment une seule phase, c'est le cas du mélange benzène et toluène. Donc c'est un ensemble homogène ayant les mêmes propriétés physico-chimiques et séparé des autres parties du système par une surface définie.

b- Système

C'est un corps ou un groupe de corps en interaction, le système peut être homogène ou bien hétérogène.

c- Constituants

Ce sont les substances chimiques qui composent un système, cas du benzène et du toluène qui forment une seule phase en étant deux constituants du système.

d- Variance

La variance V d'un système est le nombre de paramètres intensifs et indépendants qui caractérisent un état d'équilibre. D'une autre manière, c'est le nombre maximum de paramètres que peut fixer librement l'expérimentateur sans rompre l'équilibre.

Plaçons un liquide dans un récipient où l'on a préalablement fait le vide. Une certaine quantité de liquide se transforme aussitôt en vapeur et occupe la partie du récipient qui n'est pas remplie de liquide. On dit alors que le liquide est en équilibre avec sa vapeur. Il y a équilibre tant que les trois facteurs température, pression et la composition du liquide ainsi que sa vapeur ne varieront pas. La règle des phases appelée aussi loi d'équilibre de phase est fondée sur le deuxième principe de la thermodynamique et est exprimée par :

$$+ V = n + 2 \quad (\text{III-1})$$

Où ; est le nombre de phases

V : la variance

n : le nombre de constituants

III.2. Représentation des équilibres

Dans un système d'extraction liquide-liquide trois cas se présentent :

a- Les deux phases sont totalement miscibles

Ce cas est théorique, les deux phases raffinat et extrait sont totalement miscibles, donc il existe une seule phase et par suite aucune extraction du soluté n'est possible.

b- Les deux phases ne sont pas miscibles

Le soluté se répartit entre les deux phases, les valeurs de l'équilibre sont données par les rapports des : poids/raffinat et soluté/extrait.

c- Les deux phases sont partiellement miscibles

Donc le problème est plus compliqué, on fait recours à une représentation graphique (diagramme ternaire) permettant d'exprimer les solubilités réciproques des trois constituants (raffinat, extrait et soluté) à l'état d'équilibre.

III.3. Système ternaire (diagramme triangulaire)

III.3.1. Equilibre liquide-liquide d'un système ternaire

Les équilibres liquide-liquide ternaires mettent en jeu trois constituants : diluant (B), soluté (A) et solvant (S). Comme il a été mentionné dans le deuxième chapitre, l'introduction du solvant dans le mélange soluté-diluant provoque l'apparition de deux phases liquides, la première riche en diluant qu'on appelle raffinat, la seconde riche en solvant dite extrait.

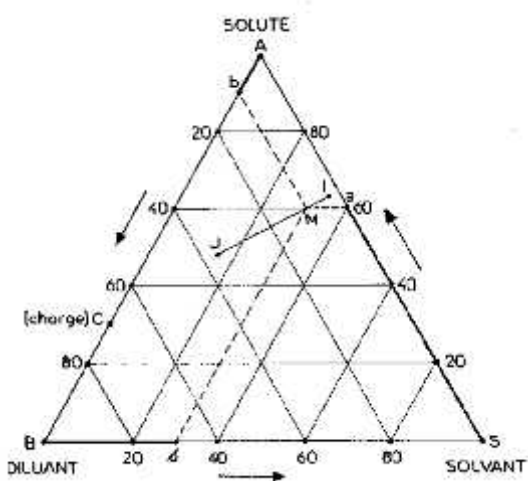
III.3.1.1. Représentation et lecture des diagrammes ternaires (triangulaires)

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté A et les deux constituants B et S, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux.

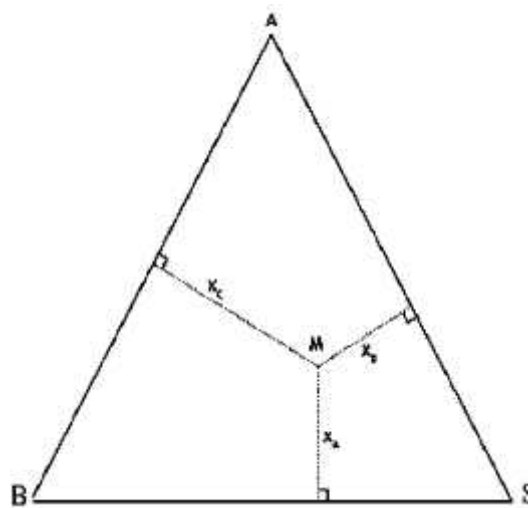
Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou S. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) A-B, B- S, A- S. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B- S. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que :

$$\% A + \% B + S \% = 100 \%. \quad (\text{III-2})$$

La figure (III.1a) donne les règles de lecture du diagramme.



(a)



(b)

Figure III.1 : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Cette représentation repose sur la propriété suivante des triangles équilatéraux: La somme des segments découpés sur les côtés par des parallèles à ceux-ci, à partir d'un point du triangle, est égale à un côté (Figure III.1b) où :

$$\overline{X_C} + \overline{X_S} + \overline{X_A} = \overline{AB} = \overline{BS} = \overline{SA} \quad (\text{III-3})$$

On établit facilement que le mélange des solutions I et J donne une solution globale représentée par un point M situé sur IJ et tel que :

$$\frac{\overline{MI}}{\overline{MJ}} = \frac{J}{I} \quad (\text{III-4})$$

Les coordonnées des points I et J précisent les compositions des solutions correspondantes, les lettres I et J représentent leurs quantités (en poids si les concentrations sont en % poids par exemple).

Il se peut que le point M n'ait pas de signification physique, c'est-à-dire qu'il ne lui corresponde pas une phase homogène mais au contraire un extrait E et un raffinat R en équilibre (Figure III.2). D'après la règle des moments chimiques, on aura:

$$\frac{\overline{ME}}{\overline{MR}} = \frac{R}{E} \tag{III-5}$$

et M R E seront alignés; c'est une ligne d'équilibre.

Dans le cas de la figure III.3 les extraits et les raffinats tendent l'un vers l'autre quand leur teneur en soluté A croît; les lignes d'équilibre raccourcissent pour se transformer en un point critique (P_c).



Figure III.2: Représentation triangulaire équilatérale.

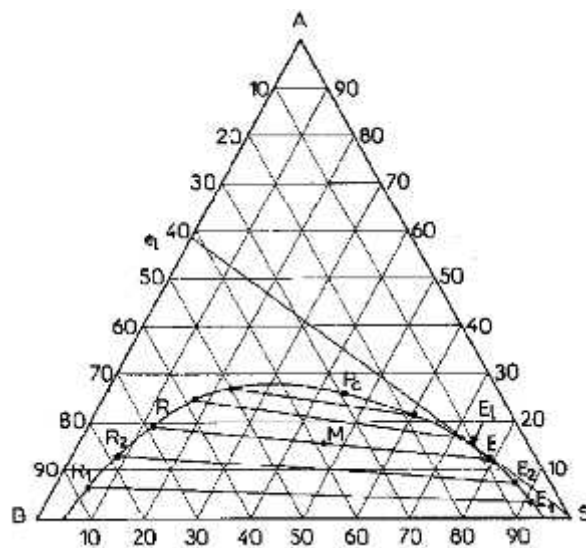


Figure III.3: Isotherme de solubilité

La courbe, lieu des solutions saturées, s'appelle l'isotherme de solubilité; elle divise le triangle en plusieurs régions dont l'une correspond à des mélanges globaux M se résolvant en 2 phases en équilibre (zone d'immiscibilité). Quand une ligne est horizontale, il y a solutropie; l'azéotropie correspond au cas où la ligne d'équilibre passe par le point S.

III.3.1.2. Règle des mélanges: relation barycentrique

Considérons un mélange ternaire (A + B + S) de masse R kg qui est mélangé à un mélange ternaire (A + B + S) de masse E kg mais de composition distincte. Le point M représentatif du ternaire (A + B + S) final a une composition intermédiaire entre R et E qui se situe graphiquement en un point de la droite RE dont on peut déterminer la position en écrivant les bilans massiques à l'aide de la figure III.4.

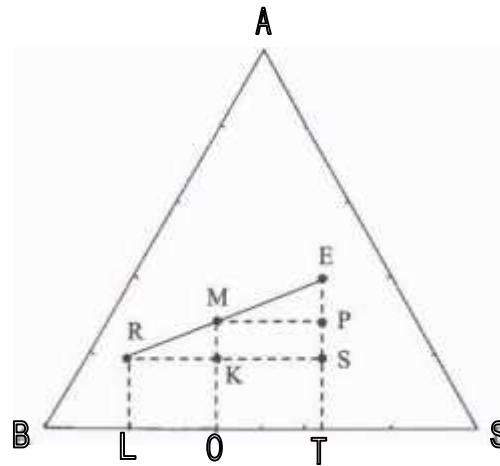


Figure III.4: Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.

$$R + E = M \quad (III-6)$$

R : masse (kg) du mélange R

E : masse (kg) du mélange E

M : masse (kg) du mélange M

• Bilan massique sur le constituant C.

$$\begin{aligned} R \cdot x_R + E \cdot x_E &= M \cdot x_M & x_R &= \frac{\overline{RL}}{\overline{BS}} = \text{pourcentage de C dans R} \\ R \cdot x_R + E \cdot x_E &= (R + E) x_M & x_E &= \frac{\overline{ET}}{\overline{AS}} = \text{pourcentage de C dans E} \\ & & x_M &= \frac{\overline{MO}}{\overline{BS}} = \text{pourcentage de C dans M} \end{aligned}$$

Soit :

$$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R} = \frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} \quad (III-7)$$

Les relations dans les triangles semblables donnent : $\frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}}$ (III-8)

(III-7) + (III-8) conduit à la règle des phases ou règle des segments inverses :

$$\boxed{\frac{R}{E} = \frac{ME}{RM}} \quad (\text{III-9})$$

Cette relation permet de positionner le point M à partir des masses R et E.

Ainsi lorsque : $\frac{R}{E} > 1$, le point M est plus proche de R que de E.

Si : $\frac{R}{E} < 1$, le point M est plus proche de E que de R.

Les bilans massiques sur les trois constituants conduisent aux relations qui traduisent le fait que le point M est le barycentre des points R et E, affectés de coefficients égaux aux masses totales des mélanges correspondants.

III.3.1.3. Expression des propriétés physico-chimiques

Si l'on représente à pression et température fixées un système dont deux constituants (et deux seulement) ne sont pas miscibles, on obtient le plus souvent un diagramme du type de celui de la figure III.5.

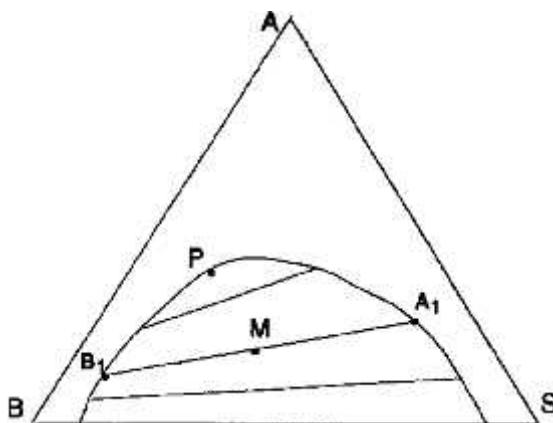


Figure III.5: Diagramme triangulaire contenant une courbe binodale.

La figure III.5 représente l'allure du système éthanol (A), eau (B) et benzène (S) à la température ambiante. La courbe binodale sépare le domaine à une phase en un domaine à deux phases. Les phases saturées, en équilibre, se trouvent aux extrémités de segments qui sont les droites de conjugaison. Le faisceau des droites de conjugaison commence par un segment appartenant au mélange binaire BS; il s'achève sur un point limite (P), qui correspond à une

droite de conjugaison tangente à la courbe binodale. Les droites de conjugaison, comme la courbe binodale doivent être déterminées expérimentalement. Par contre, quand le diagramme est connu, les propriétés barycentriques permettent quelques prévisions.

De façon à alléger ce diagramme, on peut construire, à l'aide des droites de conjugaison connues, une courbe conjuguée par rappel parallèlement aux côtés du triangle. Cette courbe tracée, on peut ne laisser subsister qu'elle sur le diagramme et construire avec son aide les seules droites de conjugaison utiles (Figure III.6).

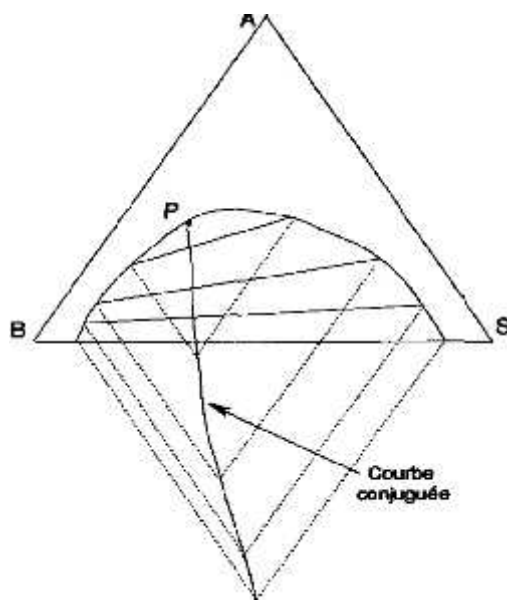


Figure III.6: Tracé des droites de conjugaison.

Des différences plus radicales s'observent dans les systèmes qui présentent deux paires de liquides non totalement miscibles. On observe souvent des systèmes comme celui de la figure III.7 qui illustre le ternaire : méthyléthylcétone (A) eau (B) et chlorobenzène (S).

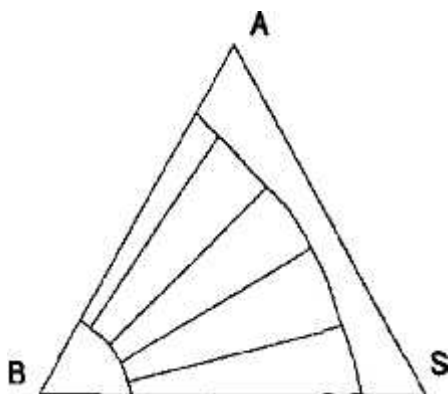


Figure III.7: Deux paires de liquides non miscibles
une seule lacune de miscibilité.

Des systèmes comme celui de la figure III.7 sont engendrés quand les lacunes de miscibilité des deux binaires (AB) et (BS) croissent quand la température varie (dans le sens de l'augmentation quand les mélanges sont endothermiques) et qu'à la température où les deux lacunes deviennent contiguës, les deux points limites coïncident (Figure III.8).

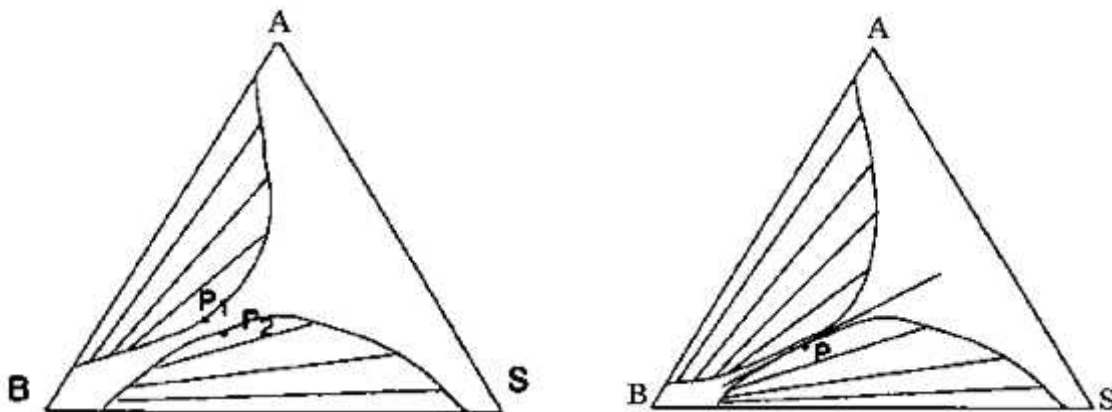


Figure III.8: Contact des lacunes des miscibilités avec fusion des points limites.

Au contraire, quand les points limites ne fusionnent pas, on obtient un domaine à trois phases liquides: voir la figure III.9. Quand ce domaine à trois phases existe, on remarque qu'il existe trois domaines diphasiques différents (au lieu de deux dans le cas contraire).

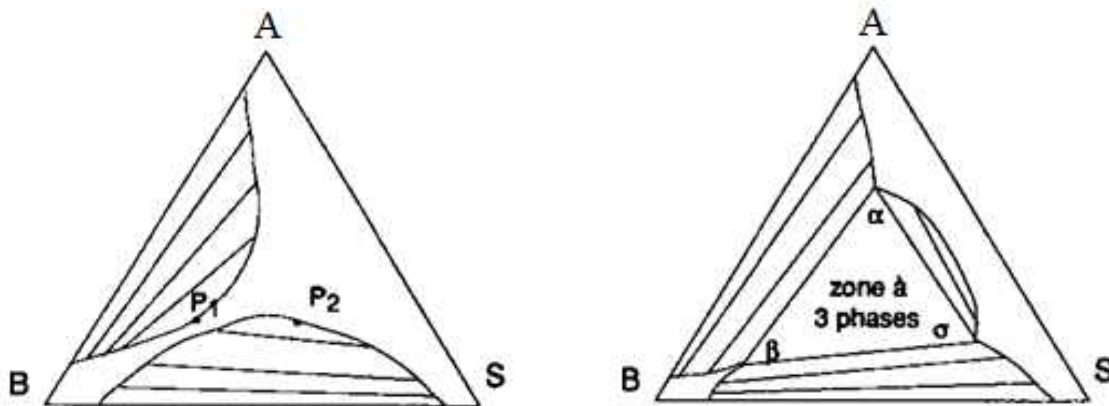


Figure III. 9: Apparition d'un domaine à trois phases liquides.

Le domaine triphasique est un triangle dont les sommets sont α , β et σ . À la température considérée, tout mélange dont la composition est telle que son point représentatif se situe dans ce triangle se sépare en trois mélanges de composition α , β et σ , selon les règles barycentriques en effet, la variance est nulle et toutes les compositions sont déterminées.

Notons enfin que la présence de solides, que l'on doit considérer dès que l'on s'intéresse aux partages de sels métalliques entre deux phases liquides, conduit à des diagrammes très

variés: nous donnons à titre d'exemple l'allure des diagrammes éthanol, eau et fluorure de potassium d'une part et eau, acétone et soude d'autre part sur la figure III.10.

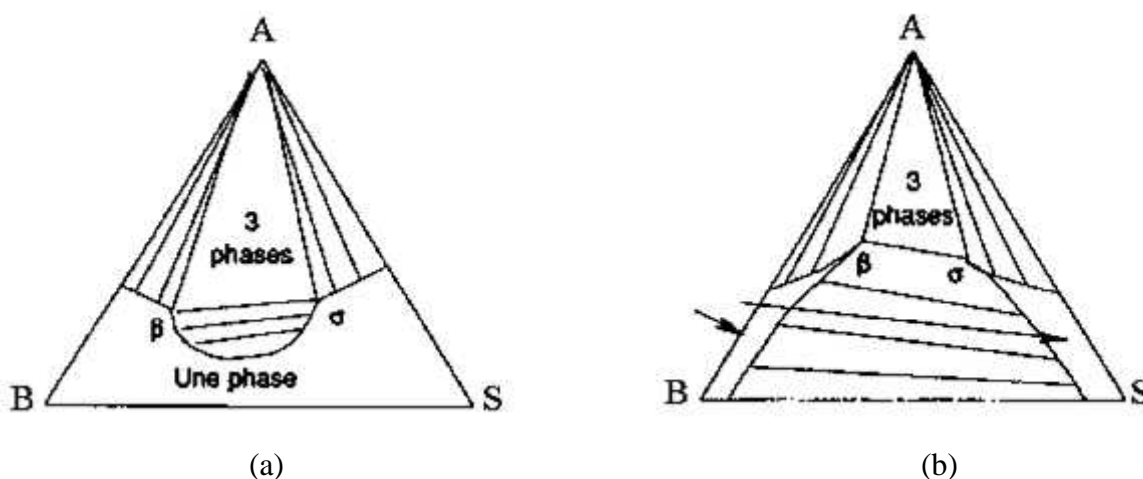


Figure III.10: Diagramme avec un solide : (a) le soluté est le KF, (b) le soluté est NaOH.

III.3.2. Système ternaire: Autres diagrammes

III.3.2.1. Diagramme rectangulaire

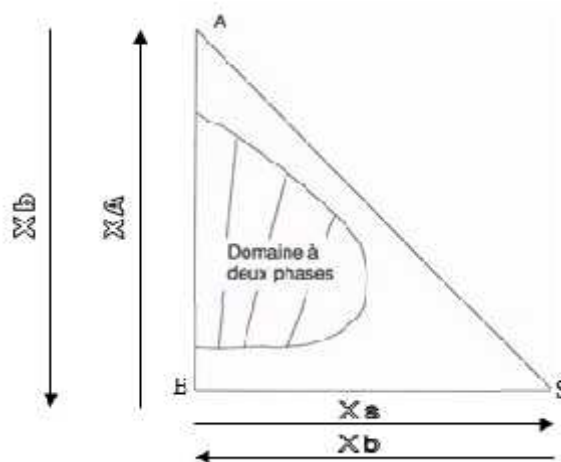


Figure III.11: Diagramme triangle rectangle.

Ni la physico-chimie, ni les propriétés barycentriques n'imposent que le triangle que l'on utilise comme support du diagramme d'équilibre liquide-liquide soit un triangle équilatéral.

L'emploi de rappels à 60° demande un matériel adapté et est plus contraignant que celui de rappels orthogonaux. C'est pour cette raison qu'à des fins appliquées, on utilise le triangle rectangle en plus de l'équilatéral.

La figure III.11 donne un exemple de diagramme établi sur un triangle rectangle, qui met en évidence comment le problème de la lecture des coordonnées y est résolu.

III.3.2.2. Diagramme de Janecke

On utilise également un autre diagramme, qui n'est pas un diagramme triangulaire. C'est un diagramme qui comprend deux axes orthogonaux, sur lesquels on porte des coordonnées dites «de Janecke», qui sont définies de la façon suivante. Si un mélange M contient les trois constituants A, B et S, en notant les masses de ces constituants par les mêmes lettres A, B et S, il vient :

$$X = \frac{A}{A+B} \text{ et } Y = \frac{S}{A+B} \quad (\text{III-10})$$

On constate immédiatement que les coordonnées de ce diagramme qui est représenté sur la figure III.12, jouent des rôles dissymétriques: X varie entre 0 et 1, tandis que Y varie entre 0 et l'infini. En effet, le solvant pur S est un point à l'infini.

Pour utiliser le diagramme de Janecke, il est indispensable, connaissant les points représentatifs de deux mélanges P et Q, de savoir placer le point représentatif de $M = P + Q$.

Le diagramme de Janecke, malgré le caractère apparemment artificiel des coordonnées qu'il emploie, présente à un degré supérieur les mêmes qualités que le diagramme triangle rectangle. On peut même le considérer comme un cas extrême de triangle rectangle dont l'un des sommets aurait été rejeté à l'infini.

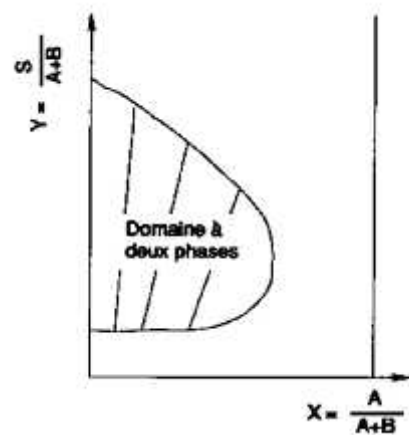


Figure III.12: Diagramme de Janecke.

III.3.3. Systèmes ternaires: Diagramme qui ne décrivent pas totalement les équilibres.

III.3.3.1. Diagramme de distribution

C'est un diagramme qui permet de représenter de façon immédiate la distribution (ou partage) du constituant à extraire entre les deux phases liquides en équilibre. On porte en abscisse la fraction massique de A dans les phases riches en B, soit $x_a(p)$ que nous noterons x et en ordonnée la fraction massique de A dans les phases riches en S, $x_a(q)$ que nous noterons y . Chaque point de la courbe représente un équilibre et se déduit de la position des droites de conjugaison sur le diagramme triangulaire.

La courbe de partage a deux contacts avec la première bissectrice, le point limite PI, qui correspond au point où les deux branches de la courbe binodale se rejoignent, et l'origine. La courbe de partage passe par l'origine, qui correspond à l'équilibre binaire entre B et S. Comme toute courbe ayant une origine expérimentale, la courbe de partage admet une tangente à l'origine: en conséquence, le rapport $D_a = y/x$, connu sous le nom de coefficient de distribution, tend vers une valeur constante quand x_a tend vers zéro. Cette propriété se conserve quel que soit le système de coordonnées, en particulier quand on l'exprime avec des concentrations au lieu de fractions massiques (ou molaires).

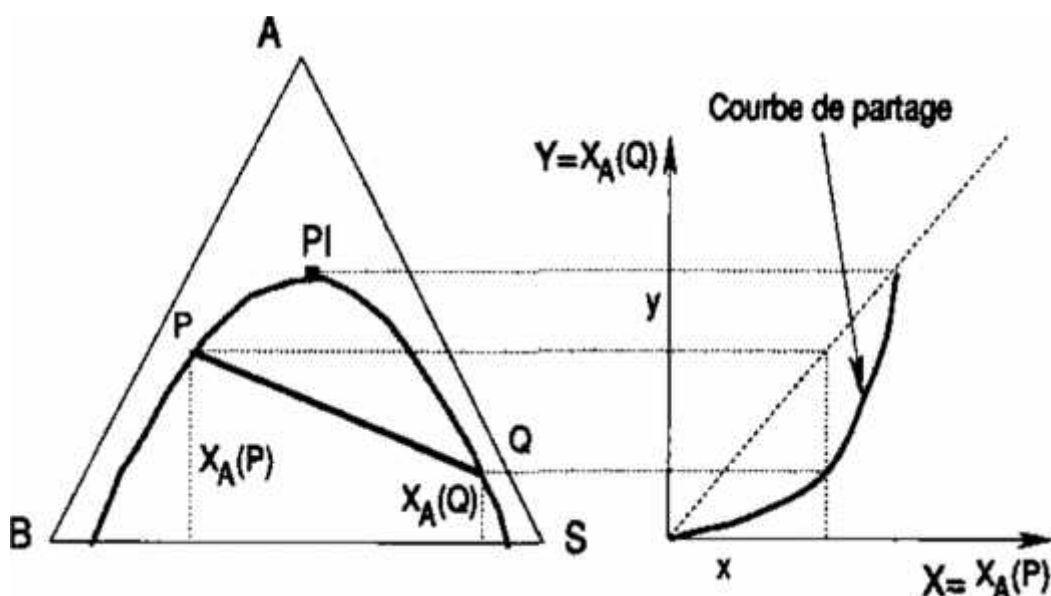


Figure III.13: Construction de la courbe de partage.

On peut noter dès maintenant, car nous utiliserons cette propriété plus loin, que tout faisceau de droites qui coupent la courbe binodale sur le diagramme triangulaire définit une courbe sur le diagramme de distribution (Figure III.13).

III.3.3.2. Diagramme de sélectivité

Etant donné deux mélanges en équilibre, P riche en B et Q riche en S, ce diagramme s'obtient en portant respectivement les quantités suivantes en abscisse et en ordonnée :

$$X = \frac{A_p}{A_p + B_p} \qquad X' = \frac{A_Q}{A_Q + B_Q} \qquad \text{(III-11)}$$

Ces coordonnées ne sont autres que les abscisses du diagramme de Janecke. On construit donc le diagramme de sélectivité à partir du diagramme de Janecke tout comme on construit le diagramme de distribution à partir d'un diagramme triangulaire. Ces coordonnées, à la différence des fractions massiques ne contiennent pas le solvant S et permettent donc d'estimer effectivement la sélectivité β du solvant, c'est-à-dire son aptitude non pas à extraire A, mais à l'extraire mieux que B. β est défini de la façon suivante :

$$\beta = \frac{\left(\frac{X'}{1-X'}\right)}{\left(\frac{X}{1-X}\right)} = \frac{\left(\frac{A_Q}{B_Q}\right)}{\left(\frac{A_p}{B_p}\right)} \qquad \text{(III-12)}$$

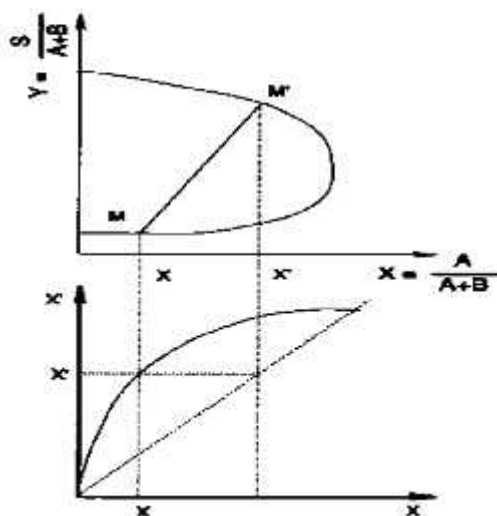


Figure III.14: Construction de la courbe de sélectivité.

Sur la figure III.14, on peut noter que la courbe de partage se trouve tout entière au-dessus de la première bissectrice, ce qui correspond au fait que le constituant privilégié A se partage préférentiellement du côté du solvant S entre B et S.

III.4. Influence de la température

En général une diminution de la température de traitement se traduit par une diminution de la zone de miscibilité sur le diagramme ternaire (voir figure III.15a).

Il faut remarquer aussi que la température a une influence sur la pente des lignes d'équilibre. Ainsi, pour pouvoir évaluer le degré de séparation à différentes températures, faut-il se reporter aux courbes de sélectivité (Figure III.15b). En général le degré de séparation augmente quand la température diminue.

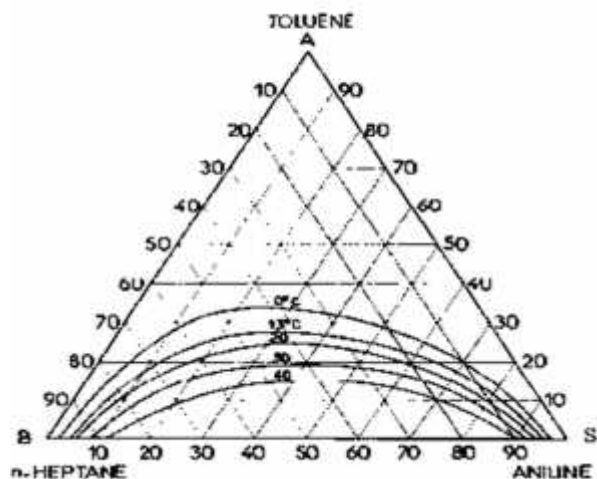


Figure 15a: Influence de la température sur la zone de miscibilité

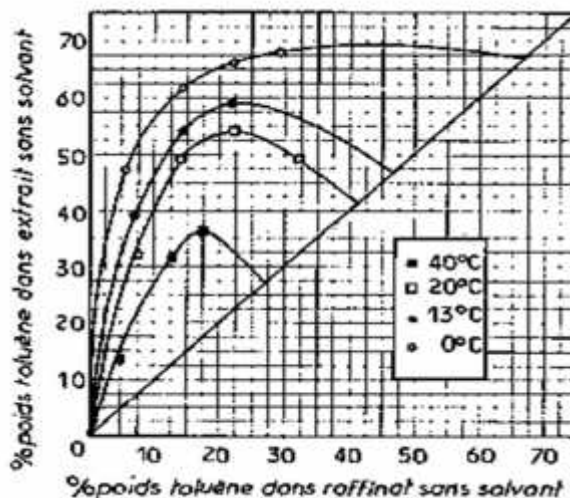


Figure 15b: Influence de la température sur les courbes de sélectivité

Chapitre IV : Calcul du nombre d'étages théoriques d'une colonne d'extraction liquide-liquide

Nous conviendrons dans ce qui suivra qu'à chaque étage ou plateau d'échange de matière l'équilibre théorique prévu par la thermodynamique est atteint. Les bacs mélangeur-décanteurs sont disposés en série ou en parallèle. Les phases non miscibles sont mises en contact avec une circulation à courant ou contre-courant. La procédure peut être menée en discontinu (batch) ou en continu.

IV.1. Extraction à un étage

Nous rappelons les notations utilisées :

Une lettre d'imprimerie A, B, C, M. représente un mélange et la quantité de ce dernier, en poids par exemple, si les concentrations sont exprimées en fractions massiques les coordonnées de ces points X_A , X_B , X_S ... indiquent les teneurs en A, B et S des mélanges. Nous rappelons que nous utilisons ici la fraction massique, centième du pourcentage en poids.

Mélangions une certaine quantité C de charge de composition Z_A et Z_B à un solvant S. nous obtenons un mélange global M (quantité M, composition $W_A.W_B.W_S$). Nous avons déjà établi que le point M se situe sur la droite CS et entre ces points ; il existe d'autre part la relation entre quantités :

$$\frac{S}{C} = \frac{\overline{MC}}{\overline{MS}} \quad (\text{IV-1})$$

Le rapport $\frac{S}{C}$ est appelé le taux de solvant.

La droite CS coupe l'isotherme en R_0 et E_f . Reportons-nous à la figure IV.1 nous constatons que trois cas sont possibles :

- M entre C et R_0 : il n'existe qu'une phase liquide. Le taux de solvant employé est inférieur au taux de solvant minimal défini par :

$$\left(\frac{S}{C}\right)_{\min} = \frac{\overline{R_0C}}{\overline{R_0S}} \quad (\text{IV-2})$$

- M entre R_0 et E_f : 2 phases liquides existent :

- M entre E_f et S: il n'existe qu'une phase liquide. Le taux de solvant utilisé est supérieur au taux maximal défini par :

$$\left(\frac{S}{C}\right)_{\max} = \frac{\overline{E_fC}}{\overline{E_fS}} \quad (\text{IV-3})$$

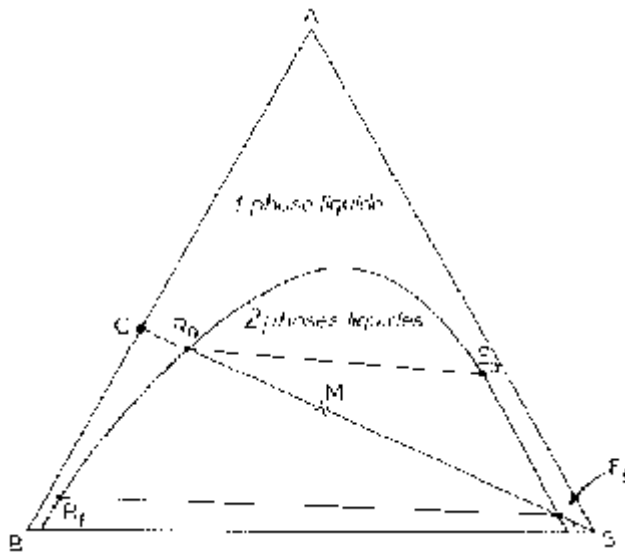


Figure IV.1: Extraction à un étage.

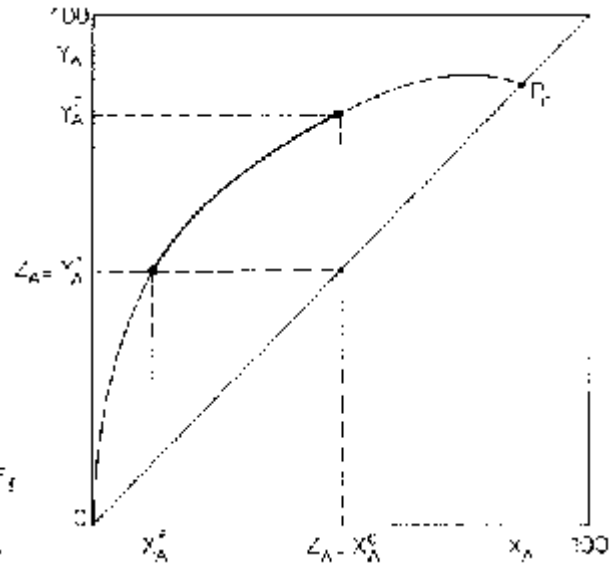


Figure: IV.2: Courbe de sélectivité.

Le seul cas qui nous intéresse ici est celui où le taux de solvant employé se situe entre les deux taux limites.

Dans ces conditions, le mélange global M se décompose en deux phases liquides qui, pour un contact parfait, sont en équilibre. Nous dirons que l'appareil est équivalent à un étage théorique lorsque les phases le quittant sont en équilibre. L'extract et le raffinat obtenus, vérifient les relations suivantes :

$$\text{Bilan total :} \quad C+S=E+R=M \quad (\text{IV-4})$$

$$\text{Bilan en A :} \quad CZ_A = EY_A + RX_A = MW_A$$

(relations analogues en B et C)

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{MR}} = \frac{Y_s - W_s}{W_s - X_s} \quad (\text{IV-5})$$

IV.2. Extraction à contacts multiples

Il s'agit d'une succession de traitements en un étage; la figure IV.3 schématise le mode opératoire. Le raffinat obtenu dans un étage est traité par une nouvelle quantité de solvant frais; on peut ainsi obtenir un raffinat plus pauvre en A que le raffinat limite R_f du cas précédent.

IV.2.1. Méthodes de calcul dans le cas d'extraction à co-courant

On détermine d'abord les quantités et compositions de E_1 et R_1 à partir de C et S_1 par la méthode donnée précédemment (cas à un étage). Connaissant R_1 et S_2 en quantités et compositions, par un calcul analogue on détermine E_2 et R_2 . On procède ainsi jusqu'au $n^{\text{ième}}$

étage. Les figures IV.3 et IV.4 montrent les constructions graphiques à effectuer. On obtient en définitive un raffinat final R_n et n extraits partiels $E_1 E_2 E_3... E_n$.

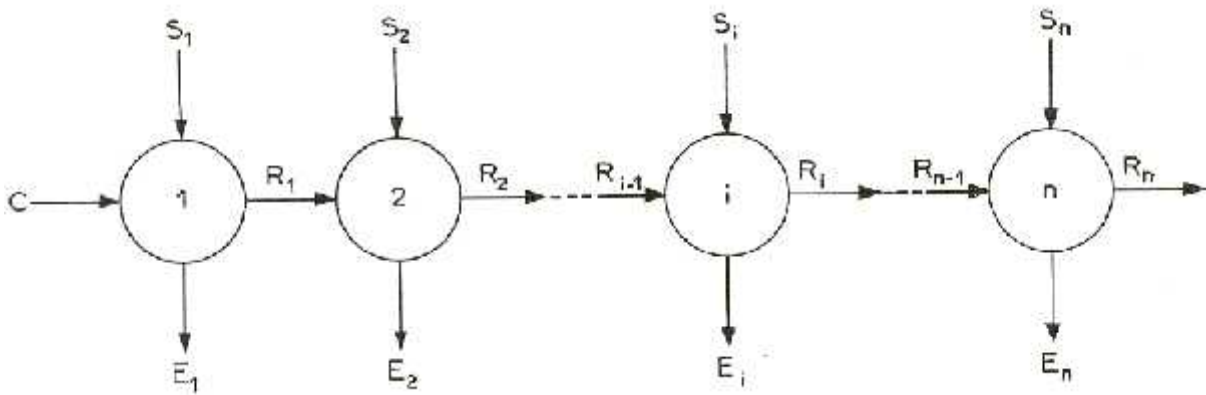


Figure IV.3: Schémas d'extraction à contacts multiples.

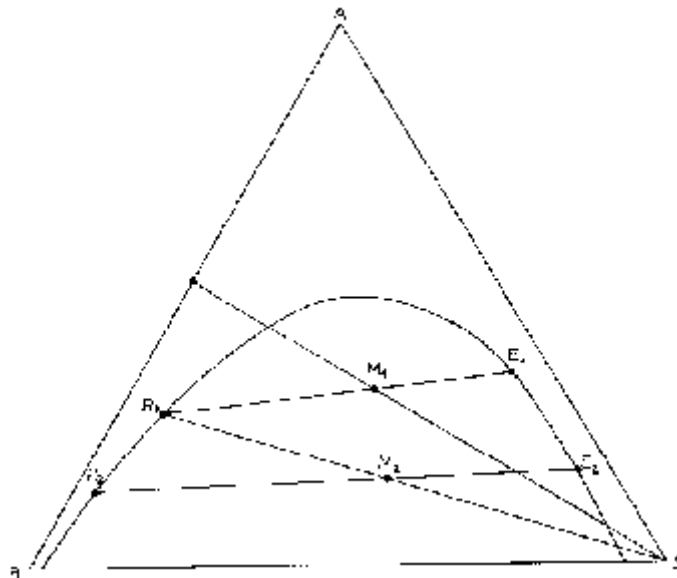


Figure IV.4: Représentation graphique de l'extraction à contacts multiples.

IV.2.2. Méthodes de calcul dans le cas d'extraction à contre-courant

Selon le mode d'écoulement des liquides, deux types de contre-courant sont à considérer. Le contre-courant à contact continu est obtenu dans les appareils à remplissage type colonne; les deux phases s'écoulent en restant toujours en contact (voir figure IV.7), elles ne peuvent à aucun niveau de l'appareil être en équilibre. Le contre-courant à contact discontinu correspond au fonctionnement d'une suite discontinue d'étages de contact (exemple: série de mélangeurs-décanteurs ou colonne à plateaux). Dans chaque étage les phases sont mises en contact, puis séparées; entre deux étages elles circulent séparément et en sens inverse comme le montre la

figure IV.5. Nous allons examiner d'abord ce dernier cas en admettant que l'efficacité idéale de chaque étage est de 100% ce qui correspond au cas limite idéal de l'étage théorique.

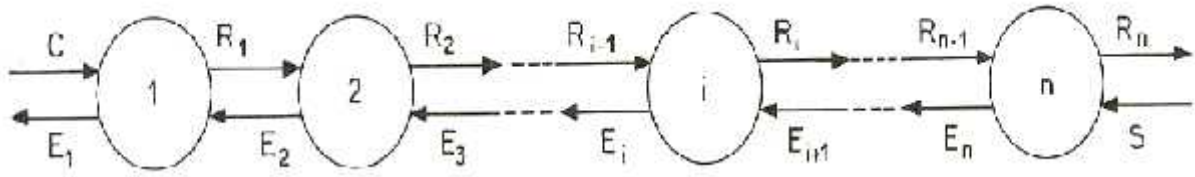


Figure IV.5: Schéma d'extraction à contre-courant.

IV.2.2.1. Extraction à contre-courant à contact discontinu

La figure IV.5 schématise le mode opératoire: une charge C est traitée à contre-courant par un solvant S dans un appareil équivalent à n étages théoriques. Chaque cercle représente un groupe mélangeur-décanteur idéal, c'est-à-dire un étage théorique; les extraits et raffinats quittant ces étages sont donc en équilibre.

Bilans et pôle

Les équations suivantes expriment à la fois les bilans totaux ($A + B + S$) et ceux en chacun des constituants (A, B ou S) pour un ensemble en régime stationnaire.

Pour le premier étage : $C + E_2 = R_1 + E_1$

Pour le $i^{\text{ème}}$: $R_{i-1} + E_{i+1} = R_i + E_i$

Pour le dernier étage : $R_{n-1} + S = R_n + E_n$

Ces équations peuvent s'écrire sous la forme :

$$C - E_1 + R_1 - E_2 = E_2 - E_3 = R_1 - E_{i+1} = \dots R_n - S = P \quad (\text{IV-6})$$

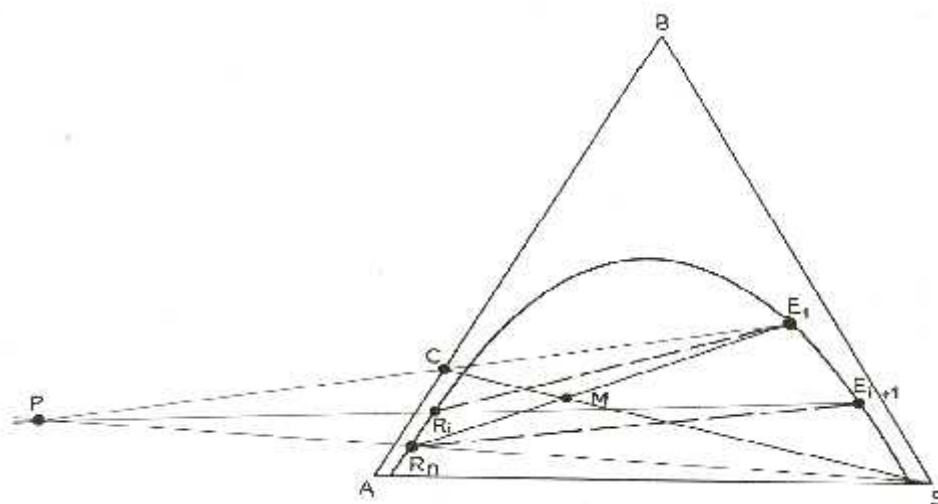


Figure IV.6: Représentation des bilans et du pôle P.

Elles définissent un mélange fictif P, représenté par le point P sur le diagramme de la figure IV.6. Le point P s'appelle le pôle; il est situé sur les deux droites CE₁, et R_nS, donc à leur intersection. D'après les relations précédentes, toute droite obtenue en joignant le point figuratif d'un raffinat (R_i) au point figuratif (E_{i+1}) de l'extrait qui le croise, passe par le pôle P. C'est sur cette propriété du pôle que sont basées les déterminations graphiques d'efficacité.

IV.2.2.2. Extraction à contre-courant à contact continu

Dans de nombreux types d'appareil, une phase est dispersée au sein de l'autre, les deux liquides s'écoulant à contre-courant sous l'effet de la gravité. Ce fonctionnement correspond au contre-courant à contact continu obtenu, par exemple, dans les colonnes à pulvérisation ou à remplissage.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la seconde méthode ne donne pas de résultats supérieurs à la première qui est beaucoup plus utilisée. Le premier mode de calcul introduit la hauteur équivalente à un étage théorique, le second la hauteur équivalente à une unité de transfert.

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

Découpons par la pensée (Figure IV.7) la colonne en sections telles que les phases quittant chacune de ces sections soient en équilibre. Tout tronçon ainsi défini est donc équivalent à un étage théorique. On doit remarquer que les phases en équilibre ne sont pas situées au même niveau; elles sont distantes de la longueur de la section fictive, longueur ordinairement appelée hauteur équivalente à un étage théorique (H.E.T.S. dans la littérature anglo-saxonne). La hauteur H de l'appareil est alors donnée par la relation:

$$H = N \text{ (H.E.T.S.)} \tag{III-7}$$

N étant le nombre d'étages théoriques que l'on calcule par les méthodes données précédemment.

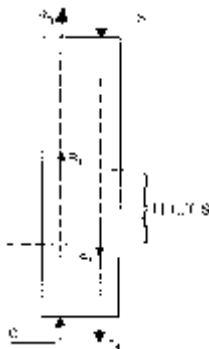


Figure IV.7: Hauteur équivalente à un étage théorique

Nous avons établi que, pour un taux de solvant inférieur ou égal au taux minimal, le nombre d'étages théoriques était infini, c'est-à-dire que les courbes opératoires et de distribution avaient un point commun. Dans le cas du contre-courant à contact continu, ceci correspond à une H.E.T.S. nulle; en fonctionnement normal les phases se croisant à chaque niveau ne peuvent donc être en équilibre.

Le calcul d'efficacité des colonnes à remplissage, traitant des solutions partiellement miscibles, ne peut se faire aisément que par la méthode empirique faisant appel aux H.E.T.S.

2. Hauteur équivalente à une unité de transfert (H.T.U.)

Pour une bonne compréhension de ce qui suit, la hauteur équivalente à une unité de transfert (H.T.U. dans la littérature anglo-saxonne) a été définie. Ce concept est apparu premièrement dans l'étude de l'absorption des gaz; par analogie avec cette dernière nous pouvons écrire les relations suivantes, valables pour l'extraction liquide-liquide :

$$N_{oR} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dX}{x - x^*} \quad \text{(III-8)}$$

$$N_{oE} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dY}{Y^* - Y}$$

Où :

N_{oR} est le nombre d'unités de transfert global basé sur les concentrations en poids dans le raffinat,

N_{oE} est le nombre d'unités de transfert global basé sur les concentrations dans l'extrait.

Les concentrations X^* et Y^* sont celles à l'équilibre..

La hauteur d'une unité de transfert étant obtenue en divisant la hauteur totale H de l'appareil par le nombre d'unités de transfert on a donc :

$$H.T.U._{oR} = \frac{H}{N_{oR}} \quad \text{Et} \quad H.T.U._{oE} = \frac{H}{N_{oE}} \quad \text{(III-9)}$$

IV.2.2.3. Extraction à contre-courant avec reflux

Le soluté sensiblement pur ne peut être obtenu par contre-courant sans « backwash » ou reflux. En effet, par contre-courant simple, l'extrait le plus riche que nous pouvons théoriquement atteindre correspond au traitement de la charge par un minimum de solvant et en faisant appel à un appareil d'efficacité infinie. Dans ces conditions limites et quand il n'y a pas solutropie (la courbe de distribution ne coupe pas la première bissectrice), l'extrait le plus riche que l'on obtient est représenté par le point E_F situé sur la ligne d'équilibre passant par la charge (Figure IV.8 a et b).

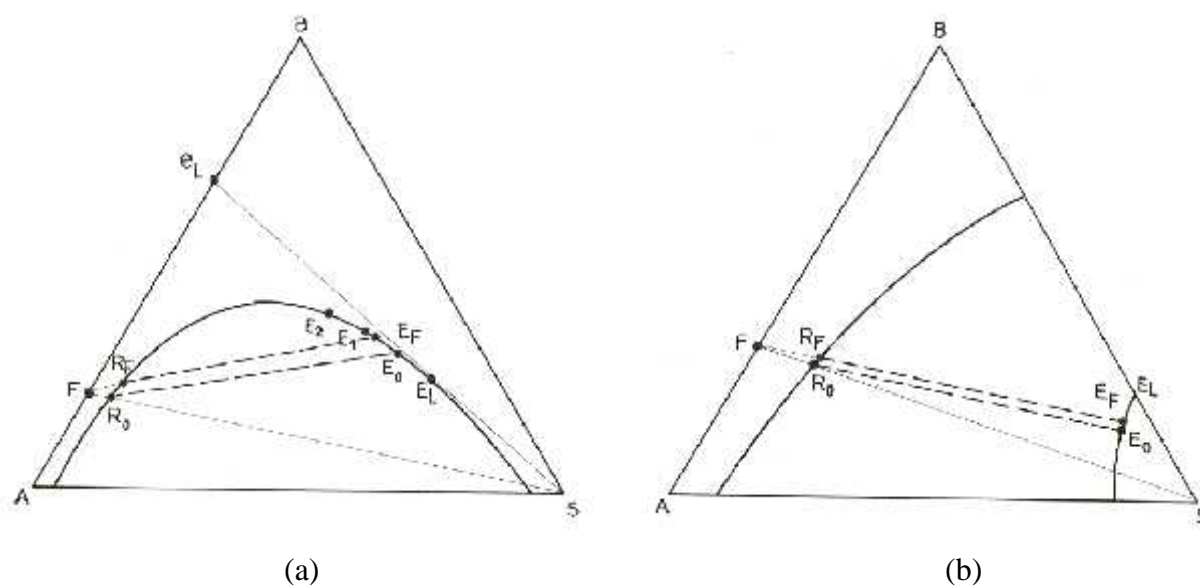


Figure IV.8: Intérêt de l'utilisation de reflux

Pour atteindre des extraits plus riches en soluté que E_F , il faut faire appel au reflux qui peut être obtenu soit en recyclant dans l'appareil une fraction de l'extrait débarrassé partiellement de solvant, soit en abaissant localement la température ou en injectant un anti solvant dans l'appareil; dans ces deux derniers cas, on dit que l'on provoque un reflux induit.

Nous savons de plus que l'extrait le plus riche ne contenant pas de solvant est représenté par le point de tangence E_L à l'isotherme d'une droite passant par S.

Quand le solvant est partiellement miscible avec le soluté et avec le diluant (cas de la figure IV.8 b, isotherme à 2 branches), l'emploi d'un reflux est particulièrement intéressant, il permet, en effet, d'atteindre sensiblement l'extrait E_L qui, une fois le solvant éliminé, donne le soluté presque pur.

1. Bilans et pôles

La figure IV.9 schématise le mode opératoire. Une charge C est introduite dans l'étage k d'un appareil; équivalent à n étages théoriques, le solvant S est introduit dans le dernier étage n d'où sort le raffinat final R_n . L'extrait E_1 sortant du premier étage, passe dans le premier séparateur où une grande partie (S') du solvant qu'il contient est éliminée pour donner une phase saturée analogue à un raffinat. La solution obtenue est en partie recyclée dans l'étage 1 (R_0), en partie soutirée (E_0) et envoyée dans un deuxième séparateur d'où sort un extrait final (e_1) ne contenant plus de solvant. Les figures IV.9 et IV.10 précisent les compositions de chacune de ces phases; E_0 et R_0 , correspondant à des quantités différentes de la même phase, sont représentés par le même point.

Les équations qui suivent expriment à la fois les bilans totaux, basés sur le poids total de chaque phase, et ceux en chacun des constituants.

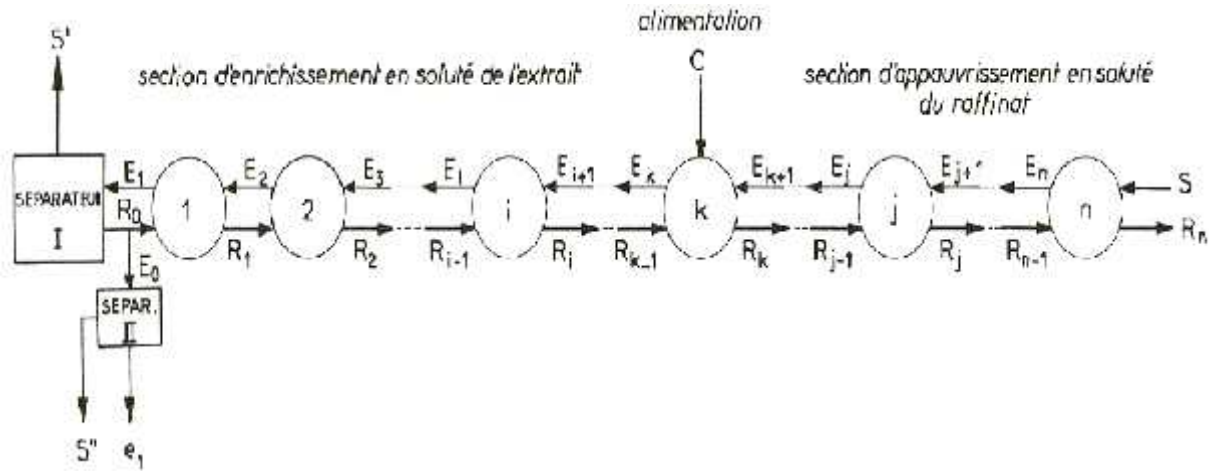


Figure IV.9: Schéma d'une extraction à contre-courant avec reflux.

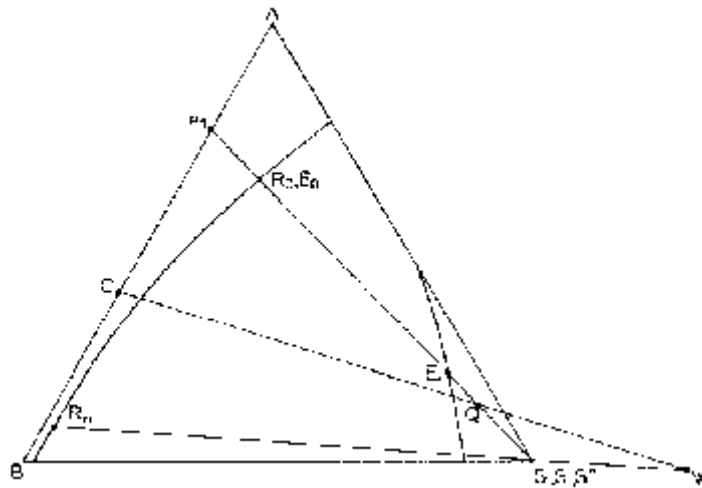


Figure IV.10: Représentation graphique de l'extraction à contre-courant avec reflux.

-Étude de la section d'enrichissement en soluté de l'extrait

Bilan des produits entrant et quittant la portion d'appareil comprise entre l'étage i et le séparateur 1 inclus :

Bilan autour du séparateur 1 :

$$E_{i+1} = R_i + E_0 + S'$$

$$E_1 = S' + E_0 + R_0$$

Posons:

$$S' + E_0 = Q$$

Relation qui définit un point Q situé entre S et E₀ et aligné avec ces derniers.

Les relations précédentes deviennent :

$$\begin{aligned} E_{i+1}-R_i &= Q \\ E_1-R_0 &= Q \end{aligned} \quad \text{(III-10)}$$

Ces équations montrent que Q est un pôle de construction situé sur la droite $E_1 R_0$ et en dehors de ces points.

Le pôle Q de la construction graphique qui détermine le nombre d'étages correspondant à la section d'enrichissement de l'extrait, est donc situé entre E, et S et sur la droite $E_1 S$. Cette construction est valable jusqu'à l'étage (k-1) compris.

La position du pôle Q dépend du taux de reflux R_0/E_0 . En effet, comme il a été précédemment établi nous avons :

$$\frac{S'}{E_0} = \frac{\overline{QE_0}}{\overline{QS}} \text{ et } \frac{R_0}{Q} = \frac{\overline{E_1Q}}{E_1R_0} \quad \text{(III-11)}$$

La première de ces relations permet d'établir :

$$\frac{S' + E_0}{E_0} = \frac{\overline{QE_0} + \overline{QS}}{\overline{QS}} \quad \text{soit :} \quad \frac{\overline{E_0S}}{\overline{QS}} = \frac{Q}{E_0} \quad \text{(III-12)}$$

D'où en multipliant membre à membre avec la 2^{ème} relation :

$$\frac{R_0}{E_0} = \frac{\overline{E_1Q}}{E_1R_0} \times \frac{\overline{E_0S}}{\overline{QS}}$$

Cette relation permet, le taux de reflux et E_1 étant connus, de situer le point Q sur le diagramme triangulaire.

- Etude de la section d'appauvrissement en soluté du raffinat.

Bilan autour de la section comprenant les étages j à n :

$$\begin{aligned} S + R_{j-1} &= E_j + R_n \\ \text{Où :} \quad E_j - R_{j-1} - S - R_n &= W \end{aligned} \quad \text{(III-13)}$$

Equation qui définit un mélange fictif W, situé sur la droite SR_n et à l'extérieur de ce segment. Ce point W est un pôle puisqu'une droite joignant les points figurants des phases qui se croisent (E_j et R_{j-1}). Passe par W.

Pour préciser la position de W sur R_nS , nous allons effectuer le bilan des produits entrant et quittant l'étage d'alimentation :

$$C + E_{k-1} + R_{k-1} = E_k + R_k$$

$$C + E_{k-1} = R_k = E_k + R_{k-1}$$

Soit, si on fait apparaître les pôles de construction relatifs à chaque section de l'appareil :

$$C + W = Q \tag{III-14}$$

Cette relation montre que les deux pôles Q et W et la charge C sont alignés et permet de situer W sur R_n S après que la position de Q déjà été établie.

IV.3. Cas particuliers

Lorsque le diluant et le solvant sont immiscibles quelles que soient leurs teneurs en soluté. Ceci entraîne que les raffinats soient sans solvant et les extraits sans diluant (X_S=Y_B=0). L'isotherme est alors confondue avec les côtés du triangle équilatéral, le calcul repose alors sur les équations suivantes :

$$C Z_B = R_1 X_B^1 = \dots = R_i X_B^i = B$$

$$S_1 = E_1 Y_S^1 = \dots = S_i = E_i Y_S^i$$

On peut ainsi obtenir un bilan matière en soluté pour l'étage i donné

$$R_{i-1} X_A^{i-1} = R_i X_A^i + E_i Y_A^i \tag{III-15}$$

En faisant intervenir B et S_i et en introduisant les nouvelles unités de concentration suivantes :

$$\xi_i = \frac{X_A^i}{X_B^i} \quad \text{et} \quad \eta_i = \frac{Y_A^i}{Y_S^i}$$

$$\eta_i = \frac{B}{S_i} (\xi_i - \xi_{i-1}) \tag{III-16}$$

On obtient :

$$\frac{B}{S_i}$$

C'est l'équation d'une droite de pente :

Connaissant la courbe de distribution du soluté avec les nouvelles unités $\eta = f(\xi)$ et les relations précédentes, on pourra déterminer la séparation que donnera un traitement à n étages

successifs. La figure IV.11 montre la construction graphique correspondat au traitement à trois étages d'une charge de teneur ξ_0 avec par étage des quantités S_1, S_2, S_3 de solvant.

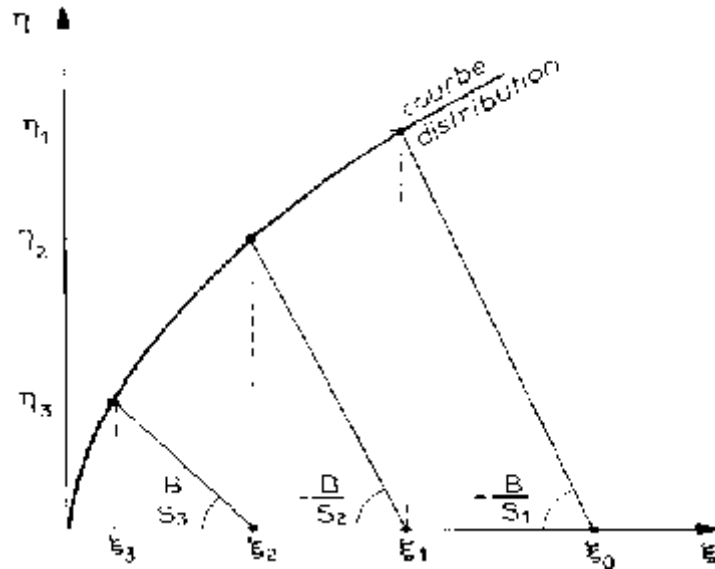


Figure IV.11: Séparation dans un traitement à étages multiples.

Dans le cas des conditions précédentes : $X_S = Y_B = 0$ et $\eta_i = m \xi_i$, la courbe de distribution est une droite de pente m , la relation précédente se transforme en :

$$\xi_{i-1} = \left(\frac{m S_i}{B} + 1 \right) \xi_i \quad (\text{III-17})$$

Dans le cas des conditions précédentes : $X_S = Y_B = 0$ et $\eta_i = m \xi_i$, la courbe d'équilibre est une droite. On établit dans ce cas la relation suivante :

$$\xi_n = \frac{E - 1}{E^{n-1} - 1} \xi_0 \quad (\text{III-18})$$

Dans laquelle E représente le groupe (mS/B) , souvent appelé facteur d'extraction. En procédant ainsi, c'est-à-dire quand $S_1 = S_2 = \dots = S$, la relation précédente donne :

$$\xi_n = \frac{\xi_0}{\left(\frac{m S}{B} + 1 \right)^n} \quad (\text{III-19})$$

Chapitre V : Classification des colonnes d'extraction liquide-liquide.

On distingue trois classes d'appareils d'extraction liquide-liquide :

- J) les mélangeurs-décanteurs constitués d'une chambre de mélange suivie d'une chambre de décantation.
 - Leurs principaux avantages sont : une efficacité élevée, une extrapolation fiable et une grande flexibilité.
 - Leurs inconvénients majeurs : le coût par étage, le temps de séjour, la taille de l'installation.

- J) Les extracteurs centrifuges peuvent être de deux types à étage (mélangeur et décanteur sont regroupés) ou différentiels continus (les phases circulent à contre-courant dans des garnissages variés).

- J) Les extracteurs-colonnes dans lesquels la circulation est due à la différence de densité entre la phase lourde (introduite en haut de colonne) et la phase basse (introduite en bas de colonne).

V.1. Les mélangeurs-décanteurs

Un mélangeur-décanteur est un appareil constitué par un mélangeur, compartiment où l'on introduit deux phases liquides, qui sont mélangées par une turbine ou par un dispositif similaire et un décanteur, bac où l'émulsion se sépare en deux phases claires qui sont recueillies séparément. Si cette définition est simple, les réalisations technologiques sont nombreuses et variées. Nous présenterons deux exemples de mélangeurs-décanteurs ainsi que leurs regroupements en batteries: ceux du type pompes-mélangeurs (pump-mix en langue anglaise) du CEA et ceux de la société Krebs.

Un étage du modèle pompe-mélangeur est représenté sur la figure V.1. Chaque étage est pourvu d'un moteur qui entraîne la turbine du mélangeur. La caractéristique essentielle de ce modèle est le double rôle dévolu à cette turbine. D'une part elle assure le mélange intime des deux phases, où l'une est dispersée sous forme de gouttelettes dans l'autre - ce sont respectivement les phases dispersée et continue - ; d'autre part, elle assure la circulation de ces deux phases en les relevant dans les puits d'aspiration (à gauche sur la figure) et en les aspirant

dans le mélangeur, pour finir par faire déborder l'émulsion dans le décanteur où celle-ci se sépare sous l'effet de la gravité en phase légère, qui déborde directement et phase lourde qui circule dans un déversoir qui impose la position de l'interface entre les deux liquides dans le mélangeur. Ce déversoir peut être rendu réglable par divers dispositifs (non représentés sur la figure V.1).

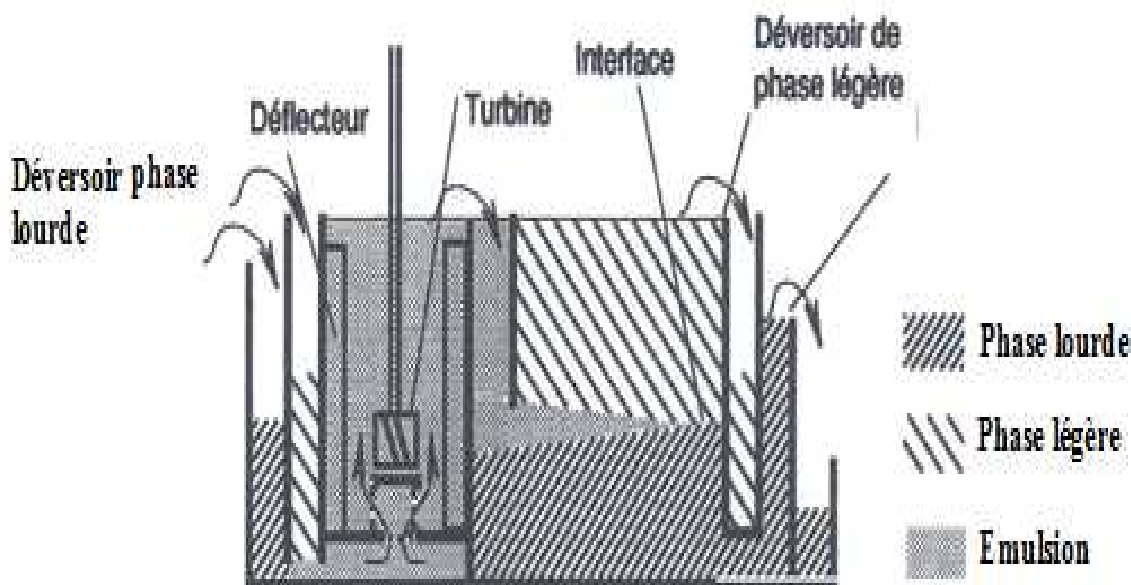


Figure V.1 : Étage de mélangeur-décanteur du type « pompe-mélangeur ».

Le fonctionnement de l'appareil peut être perfectionné de diverses façons. En jouant sur la vitesse de rotation de la turbine, sa position au dessus du puit d'aspiration et au besoin en perçant des trous dans le fond du mélangeur, on peut ajuster les fonctions « pompe » et « mélange » du mélangeur. Dans le cas où les rapports des débits des deux phases sont très éloignés de l'unité, on peut, par des dispositifs statiques (sans moteurs ni pompes) recycler l'une ou l'autre phase du décanteur vers le compartiment situé en dessous du mélangeur, de façon à modifier par ce recyclage interne le rapport des débits des deux phases à l'entrée du mélangeur. Comme la nature de la phase continue dépend largement du rapport des débits dans le mélangeur, et que la surface d'échange des gouttes, toutes choses égales par ailleurs, dépend du rapport des débits et de la nature de la phase continue, on comprend l'importance de ces recyclages sur la qualité du transfert de matière.

La figure V.2 montre l'arrangement de quatre étages mélangeurs-décanteurs en batterie. Il est clair que ce chiffre n'est pas limité: on connaît des réalisations avec plusieurs dizaines d'étages. L'arrangement tête-bêche du montage facilite la circulation des fluides d'un étage à l'autre dans le cadre d'un arrangement à contre-courant.

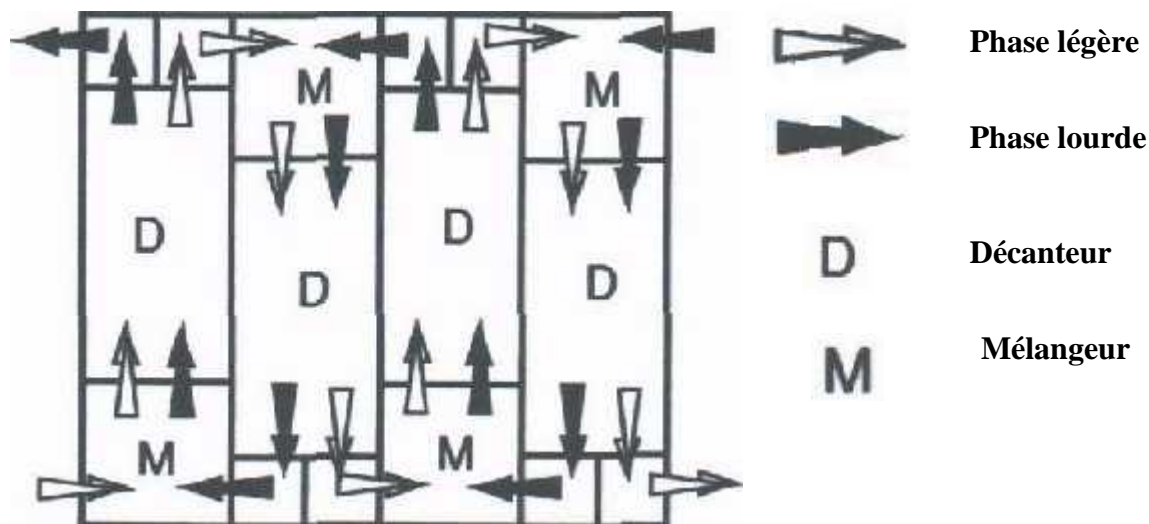


Figure V.2: Batterie de quatre mélangeurs-décanteurs du type « pompe-mélangeur ».

Ce type de mélangeurs-décanteurs convient particulièrement bien aux installations de taille petite à moyenne, pour des débits compris entre quelques dizaines à quelques mètres cubes par heure. Par la compacité de l'arrangement des étages et par la limitation du nombre de pompes inhérente à la nature du modèle, ils sont particulièrement bien adaptés à l'industrie nucléaire.

L'hydrométallurgie des métaux non ferreux a besoin quant à elle d'installations capables de traiter des dizaines, voir même des centaines de mètres cubes par heure. Les principes qui régissent la réalisation de tels appareils présentent des différences significatives avec ceux qui président à celle des batteries de pompes mélangeurs. À titre d'exemple, nous donnons ci-dessous des schémas qui présentent les mélangeurs décanteurs de la société Krebs, largement diffusés dans le monde entier pour le traitement des minerais de métaux non-ferreux. On peut citer notamment le traitement des minerais de cuivre.

La figure V.3 présente un étage du modèle Krebs. On remarque que mélangeurs et décanteurs constituent deux structures bien distinctes, pas nécessairement réalisés dans la même matière, et l'existence d'organes comme la goulotte de sortie du mélangeur qui sépare partiellement l'émulsion avant de rejoindre le décanteur, afin de limiter le volume de ce dernier. Diverses structures internes, comme des batteries de plaques défléctrices contribuent également à limiter les temps de décantation.

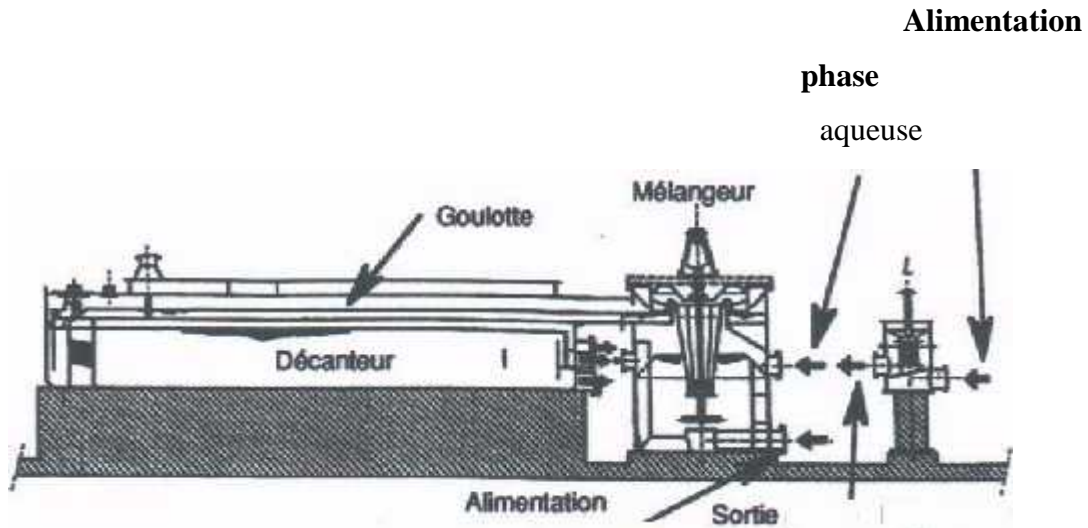


Figure V.3: Mélangeur-décanteur de grande taille (type « Krebs »).

La figure V.4 représente l'arrangement de trois de ces étages. Des organes déjà présents dans les pompes-mélangeurs sont utilisés (recyclages, régulateurs d'interface, etc...). Mais le point important est que l'arrangement est ici très différent de celui du modèle pompe-mélangeur: les étages sont montés parallèlement et non tête-bêche.

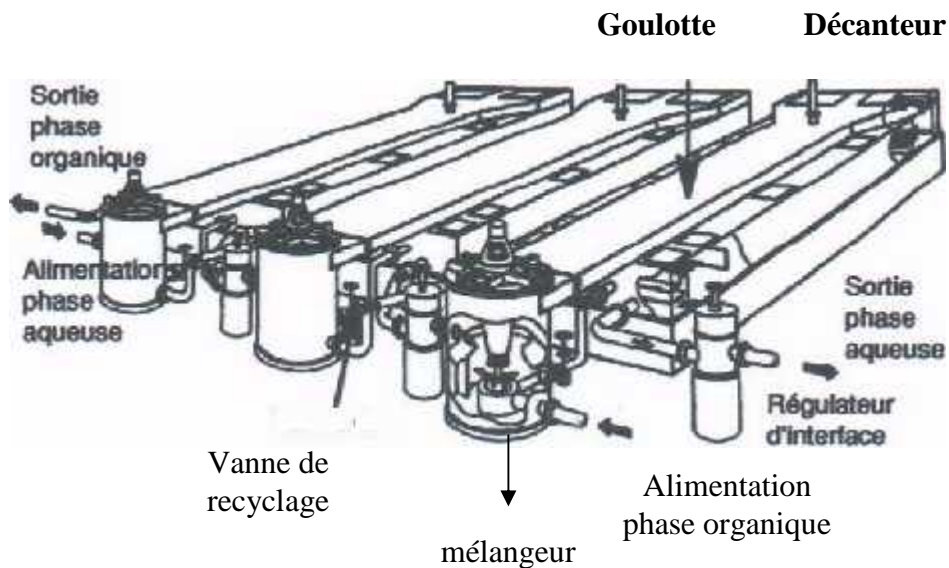


Figure V.4: Batterie de mélangeur-décanteur de grande taille (type « Krebs »).

L'objectif est d'amener les moteurs des pompes et les turbines d'un même côté de l'installation, de façon à faciliter leur maintenance: il n'y a ainsi qu'un seul pont de manutention.

Du même coup, les connections des deux phases sont aussi sur une même face de l'installation, ce qui présente divers avantages dont celui de raccourcir le chemin que doit parcourir le personnel d'exploitation quand, par exemple, il doit manipuler des vannes.

V.2. Les extracteurs centrifuges

Les extracteurs centrifuges ont pour objectif de traiter des débits, le plus souvent importants dans des appareils très compacts. Un modèle d'extracteur centrifuge est représenté sur la figure V.5. Cet appareil est constitué d'un stator suspendu sous une dalle et d'un rotor qui est entraîné par un ensemble constitué d'un moteur et d'un réducteur qui lui imprime des vitesses de rotation élevées (plusieurs milliers de tours par minute).

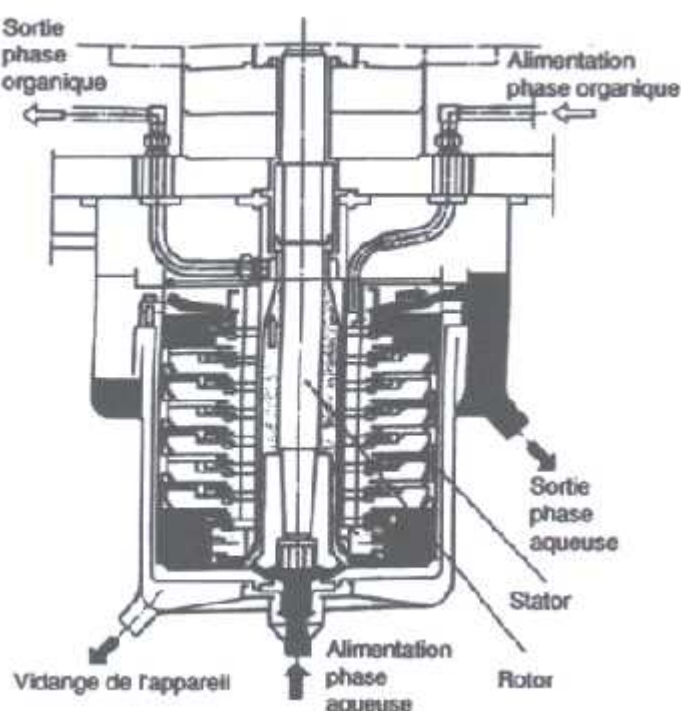


Figure V.5: Extracteur centrifuge.

L'appareil représenté comprend huit étages. Chaque étage est constitué d'une section de mélange, où des pièces appartenant l'une au stator, l'autre au rotor passent à grande vitesse au voisinage l'une de l'autre. Cela suffit à provoquer l'apparition d'une émulsion extrêmement fine, au sein de laquelle le transfert de matière est rapide, tandis que la présence de nervure sur l'une des surfaces fait du dispositif un système analogue à une pompe centrifuge et permet ainsi de relever les liquides dans le champ centrifuge. La décantation est obtenue grâce au champ d'accélération centrifuge qui est de plusieurs milliers de fois supérieur au champ de la pesanteur.

terrestre, ce qui accélère la décantation dans les mêmes proportions: on conçoit facilement que l'on obtienne ainsi une grande compacité et des temps de séjour très brefs.

La compacité du volume de l'installation que permet l'extracteur centrifuge intéresse des industries comme l'industrie nucléaire dont le génie civil doit être le plus souvent à l'épreuve des séismes. Le volume construit est donc très coûteux et sa minimisation est donc un objectif majeur.

La diminution des temps de séjour présente un intérêt intrinsèque pour certaines industries. L'exemple le plus célèbre est celui de la purification de la pénicilline que l'on sépare du milieu de culture par extraction liquide-liquide dans des conditions de pH qui la dégradent. Il est clair que l'emploi d'extracteurs centrifuges, qui limitent les temps de séjour est dans ce cas un facteur important d'augmentation des rendements de récupération.

V.3. Les appareils d'extraction à contact permanent

Nous parlons brièvement ici, des appareils d'extraction liquide-liquide dit à contact permanent qui n'ont pas d'étages identifiés: ce sont les différentes colonnes agitées et pulsées. Le modèle de l'étage idéal est inadapté à leur étude, et nous en emploierons un autre.

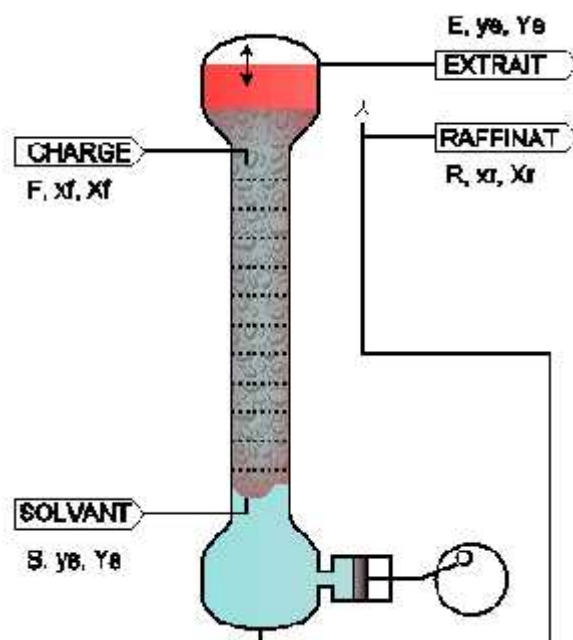


Figure V.6: Colonne pulsée à disques perforés.

Il est toutefois courant de découper - par la pensée - de tels appareils en étages idéaux et en définissant la HEPT (Hauteur d'un Étage Théorique ou idéal). On calcule le nombre d'étages

théoriques nécessaires pour réaliser la même performance avec le même rapport de débits. Le produit de n par la HEPT donne la hauteur totale de la colonne.

Il est clair que les fondements physiques de cette méthode sont peu assurés, puisqu'elle applique à un procédé où les concentrations varient continûment avec la hauteur dans la colonne, des considérations relatives à une opération où les concentrations ne sont pas continues: tout changement de débit significatif modifie sévèrement la HEPT dans la plupart des cas, et le changement de la nature du solvant lui enlève tout sens.

Toutefois cette méthode, commode par sa simplicité, permet une première approche à valeur comparative du dimensionnement des opérations à contact permanent par exemple pour bâtir des modèles technico-économiques.

Chapitre 6: Introduction aux procédés de séparation membranaire

VI.1. Définition

La membrane est définie comme une « structure matérielle mince permettant l'arrêt ou le passage de substances entre les volumes qu'elle sépare, sous l'effet d'une force de transfert ». Elle autorise le passage préférentiel de certaines substances entre deux phases: « l'alimentation » et le « perméat » (Figure VI.1).

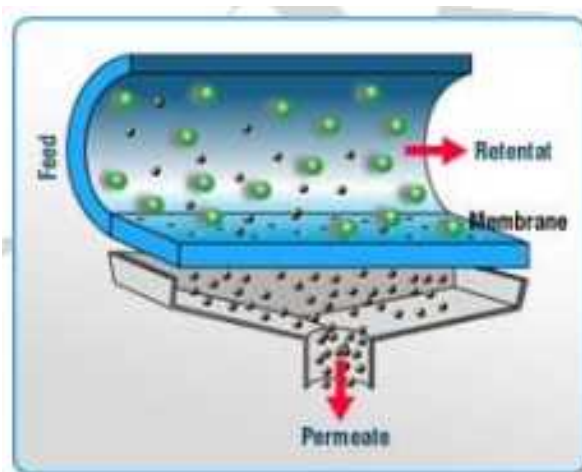


Figure VI.1: Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective

VI.2. Présentation des procédés de séparation membranaire

Les procédés de séparation membranaire sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide. Pour ce faire, des membranes sélectives sont utilisées, c'est-à-dire des barrières minces de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, qui sous l'effet d'une force de transfert, vont permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elles séparent. Cette force peut être un gradient de pression (P), un gradient de potentiel électrique (E) ou un gradient de potentiel chimique, souvent assimilé à un gradient de concentration (C) ou de température (T) (Figure

VI.2). Les procédés de séparation membranaire sont utilisés dans bien des domaines industriels tel que l'industrie laitière, celle des jus et des produits dérivés, du traitement des eaux ou encore de l'industrie pharmaceutique.

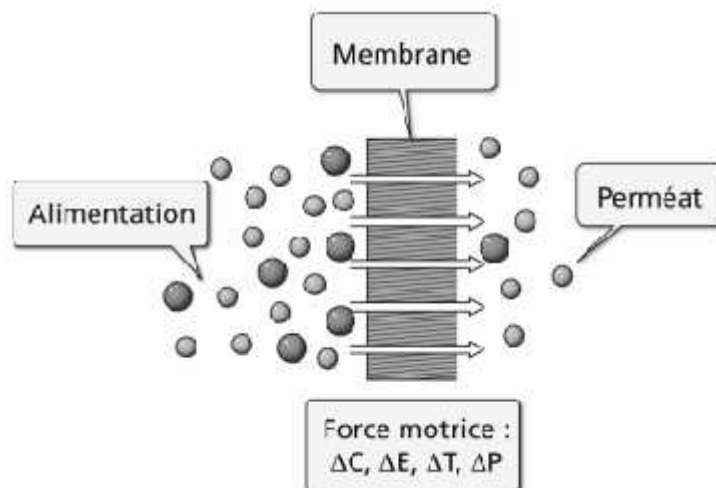


Figure VI.2: Schéma de principe de la séparation membranaire.

VI.3. Les procédés membranaires à gradient de pression

Il existe 4 procédés membranaires à gradient de pression: la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nano filtration (NF) et l'osmose inverse (OI). Ces procédés se distinguent par la taille et le type des espèces qu'ils peuvent séparer.

Tableau VI.1: Tableau des procédés membranaires.

Procédé membranaire	Nature du perméat	Force motrice
Microfiltration (MF)	Liquide	ΔP
Ultrafiltration (UF)	Liquide	ΔP
Nanofiltration (NF)	Liquide	ΔP
Osmose Inverse (OI)	Liquide	ΔP
Dialyse	Liquide	ΔP
Osmose	Liquide	ΔP
Électrodialyse (ED)	Liquide	ΔE
Pervaporation (PV)	Gazeux	ΔP
Distillation Membranaire (DM)	Liquide	ΔT
Thermo-Osmose	Liquide	ΔT

Ces procédés membranaires sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide. Les différents procédés traitant une phase liquide sont classés par famille dans le tableau ci-dessus.

VI.3.1. Filtration membranaire

Principe de fonctionnement

Le liquide traverse la membrane sous l'effet d'une différence de pression. Sous l'action de cette différence, les entités capables de traverser la membrane se retrouvent dans le filtrat, appelé aussi perméat. Le fluide qui reste en delà de la membrane est appelé retentât, il circule généralement tangentielllement à la membrane.

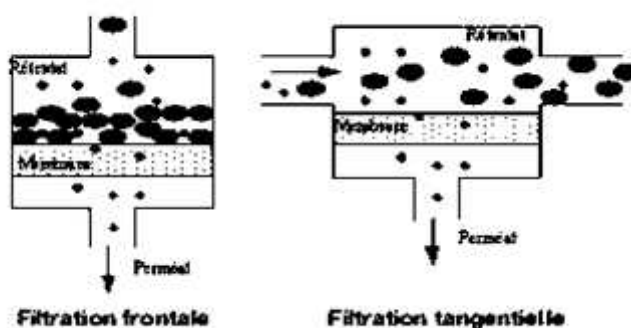


Figure VI.3: Principe de filtration

Schématiquement, la microfiltration retient les particules, l'ultrafiltration les macromolécules, la nano filtration les ions divalents, l'osmose inverse ne laisse passer que le solvant (eau généralement). Plus le procédé retient des entités de petite taille, plus la pression à appliquer est forte (moins d'un bar pour la microfiltration, jusqu' à plusieurs dizaines de bar pour l'osmose inverse) et plus la consommation énergétique est élevée

Les mécanismes de filtration sont différents suivant les procédés: en MF, UF et NF, les membranes sont poreuses et les mécanismes sont la convection et la diffusion dans les pores de la membrane; la convection domine en MF, la diffusion est prépondérante en NF. Pour l'OI, la membrane est dense et le mécanisme est une solubilisation puis une diffusion dans le matériau membranaire.

Les techniques de filtration membranaire font recours à des membranes de type poreuses. Les composés retenus sont sélectionnés sur une base stérique, c'est-à-dire en fonction de la taille des molécules qui les composent. Aux effets stériques peuvent s'ajouter des effets d'interaction électrostatique lorsque des membranes à petites tailles de pores sont utilisées.

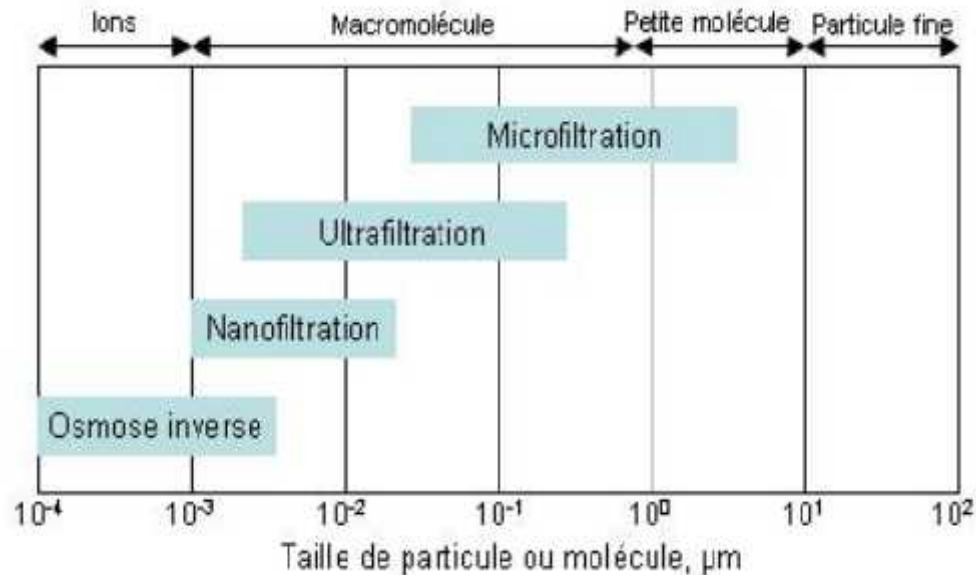


Figure VI.4: Classification des procédés barométriques membranaires selon la taille de séparation

Donc comme mentionné sur la Figure VI.4, on distingue trois niveaux de filtration membranaire, principalement par la taille des pores :

- 1- la microfiltration (MF) pour laquelle la taille des pores est de l'ordre du micromètre se situant généralement entre 0,1 à 10 µm;
- 2- l'ultrafiltration (UF) se situe entre la microfiltration et la nano filtration, avec une taille de pores variant de 1 à 100 nm (0,001 à 0,1 µm);
- 3- la nano filtration (NF) ou la taille de pores est de l'ordre du nanomètre (0,001 µm).

Les caractéristiques de chaque technique de séparation sont récapitulées dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2: Les caractéristiques de chaque technique de séparation.

Procédé	Origine de la sélectivité	Force motrice	Diamètre des pores	Seuil de coupure	Consommation énergétique	Procédés concurrents
Microfiltration MF	Différence de taille entre les particules ou molécules à séparer	pression 0,1 à 3 bar	0,1 à 10 μm	-	1-10 kWh/m ³	Filtration Centrifugation
Ultrafiltration UF	Différence de taille et de charge entre les particules ou molécules à séparer	pression 3 10 bar	0,01 à 0,1 μm	1 - 300 kDa	1-10 kWh/m ³	Evaporation Distillation Echange d'ions
Nanofiltration NF	Différence de taille et de charge entre les particules ou molécules à séparer	pression 10 à 50 bar	~ 1 nm	200 - 1 000 Da	5-50 kWh/m ³	Evaporation OI Echange d'ions
Osmose inverse OI	Différence de solubilité et de diffusion dans la membrane des molécules à séparer	pression 30 à 100 bar	membrane dense	< 200 Da	10-200 kWh/m ³	Evaporation Distillation Echange d'ions

VI.3.1.1. Microfiltration (MF)

Ce procédé de séparation solide-liquide met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur les plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation.

VI.3.1.2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration (Figure VI.5) utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination de macro solutés, présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical.

Les membranes d'ultrafiltration sont caractérisées par leur perméabilité et par leur seuil de coupure qui remplace la taille des pores lorsque les membranes sont classées par la sélectivité

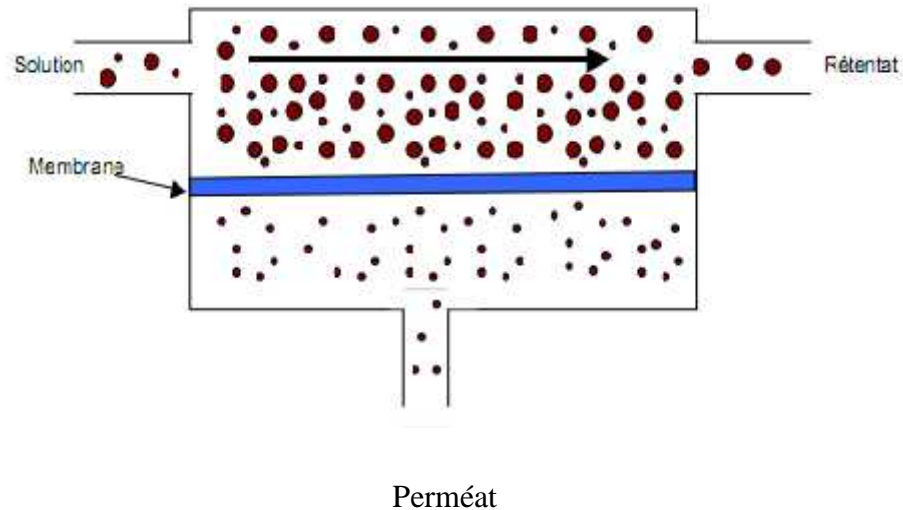


Figure VI.5 : Principe de l'ultrafiltration

VI.3.1.3. Nanofiltration (NF)

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom.

Les membranes de nanofiltration se caractérisent par leur rétention pour un ou plusieurs sels inorganiques simples (NaCl, CaCl₂, etc.) et par leur rétention pour des molécules neutres (en général des sucres tels que fructose, glucose, etc.). Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration. Cette technique est souvent utilisée pour l'adoucissement des eaux.

VI.3.2. Osmose inverse

La technique d'osmose inverse (OI) ne s'apparente en rien aux techniques de filtration décrites ci-dessus. Seul le solvant, l'eau le plus souvent, est diffusée à travers la membrane et la quasi-totalité des sels et autres constituants du système sont retenus. L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels.

Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer;
- Le dessalement des eaux saumâtres;
- La production d'eau ultra pure;

- La production d'eau de process...

La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique. La différence de concentration est ainsi réduite, mais une différence de pression de part et d'autre de la membrane est aussi créée, ceci jusqu'à l'atteinte d'un équilibre. La Figure VI.6 illustre ce phénomène.

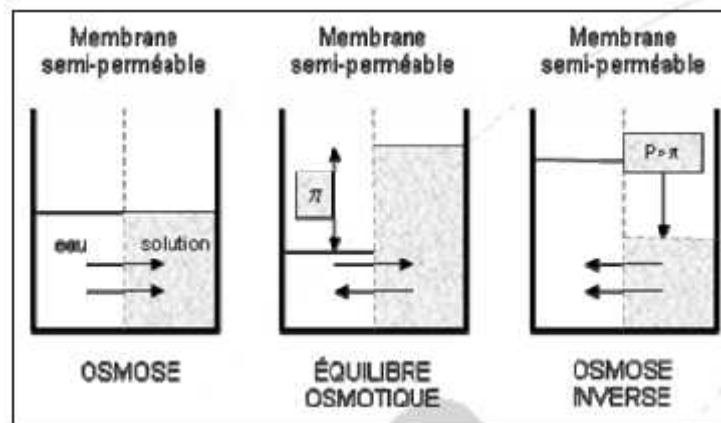


Figure VI.6 : Schéma du principe de l'osmose inverse

L'osmose inverse consiste ainsi à appliquer une différence de pression plus élevée que la pression osmotique de façon à provoquer un flux de solvant du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, tout en maintenant un gradient de concentration déterminé. Celui-ci sera d'autant plus important que la différence de pression est levée.

Les membranes d'osmose inverse se présentent aujourd'hui presque exclusivement sous forme des modules spiralés. Il existe également des modules en fibres creuses. Les membranes sont en général en polyamide, acétate de cellulose ou polysulfure.

VI.3.2.1. Principe de l'osmose inverse

La filtration membranaire est un procédé de séparation des composants d'un fluide. Le rôle de la membrane est d'agir comme une barrière sélective, elle permet de laisser passer certains éléments et d'en retenir d'autres en fonction des propriétés respectives de ces éléments sous l'effet d'une force motrice.

VI.3.2.2. Pression osmotique

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Considérons un système de deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes (Figure VI.7). Le solvant (généralement l'eau) s'écoule à travers la membrane du compartiment de la solution la moins concentrée vers le compartiment contenant la solution la plus concentrée, c'est le phénomène d'osmose.

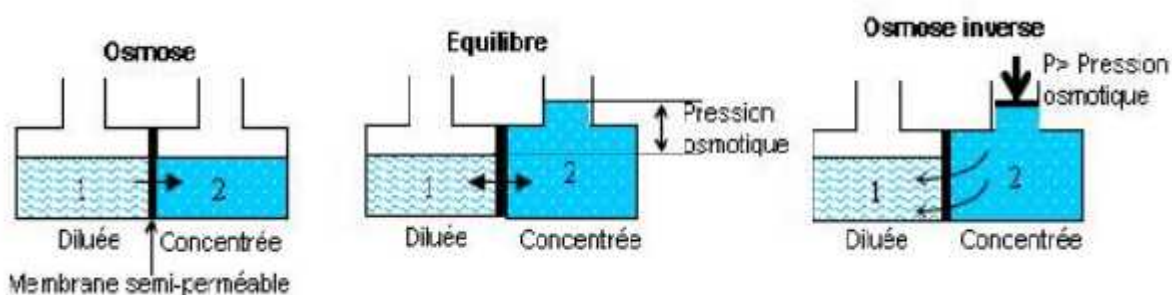


Figure VI.7 : Principe de l'osmose inverse.

La pression osmotique peut être calculée par la loi de Van't Hoff qui exprime que la pression osmotique exercée par un soluté est égale à la pression que ce corps aurait exercé dans l'état gazeux parfait dans le même volume (V) et à la même température (T). Si le soluté est dissocié en i ions, la pression osmotique sera i fois supérieure.

La pression osmotique d'une solution est proportionnelle à la concentration en solutés :

$$= i.C.R.T \quad (\text{VI-1})$$

Avec :

Pression osmotique (bar)

i Nombre d'ions dissociés dans le cas d'un électrolyte

C Concentration molaire (mol.L^{-1})

R Constante des gaz parfaits ($0,082 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T Température absolue (K)

VI.3.2.3. Mécanisme de transfert

Dans le cas de l'osmose inverse, les transferts de solvant et de soluté au travers d'une membrane semi-perméable se font par solubilisation-diffusion.

En absence de colmatage, le flux de solvant (ici l'eau) à travers la membrane est exprimé par l'équation suivante :

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\sim R_m} \quad (\text{VI-2})$$

Avec :

J Flux d'eau à travers la membrane ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

P Différence de pression de part et d'autre de la membrane (Pa)

Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane (Pa)

μ Viscosité dynamique de l'eau ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)

R_m Résistance de la membrane (m^{-1})

VI.3.2.4. La polarisation de concentration

Un phénomène limitant intervient lors de l'osmose inverse, il s'agit de la polarisation de concentration au voisinage de la membrane. Comme montré dans la figure VI.8, la polarisation de concentration est caractérisée par une accumulation à la surface de la membrane des espèces retenues.

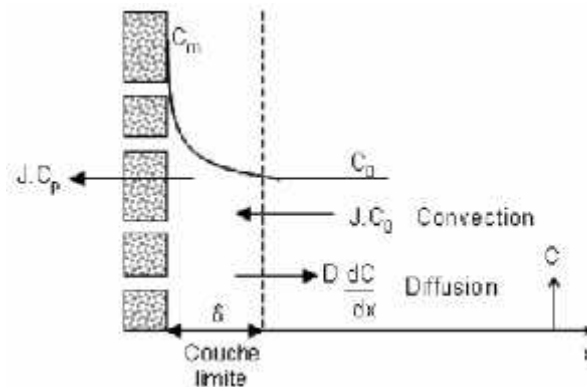


Figure VI.8: Phénomène de polarisation de concentration.

La concentration d'une espèce au voisinage de la membrane (C_m) va augmenter jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre le flux transféré à travers la membrane sous l'action du gradient de pression ($J.C_0$) et le flux qui diffuse en sens inverse sous l'action du gradient de concentration, de la couche limite vers la solution ($D \frac{dC}{dx}$).

VI.4. Lois de comportement

La **loi de Darcy** permet d'évaluer le flux volumétrique de solvant passant à travers un milieu poreux, donc pour les membranes de microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration. Ce modèle décrit le flux J ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$) comme étant proportionnel à la différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane ΔP (Pa), et inversement proportionnel à la viscosité du solvant qui passe à travers la membrane (η). Il s'agit d'un flux de type convectif :

$$J = L_p \frac{\Delta P}{\eta} \quad (\text{VI-3})$$

Où L_p est le coefficient de perméabilité de la membrane (m).

Le coefficient de perméabilité est un paramètre lié aux propriétés de la membrane et peut être déterminé expérimentalement, en utilisant seulement du solvant, de l'eau par exemple. Pour ce faire, il convient de tracer la courbe de variation des flux de solvant à plusieurs pressions appliquées et de s'assurer que les points sont alignés et passent par l'origine.

Ce mode de transport est modélisé par la loi de transfert de solvant, qui n'est autre que la loi de Darcy modifiée. Dans ce modèle, la pression appliquée (ΔP) contribue dans un premier lieu à combattre la pression osmotique ($\Delta \Pi$) qui est multipliée par un coefficient de rétention déterminé à flux élevé, puis à générer un flux à travers la membrane (J) :

$$J = L_p \frac{\Delta P - \sigma \Delta \Pi}{\eta} \quad (\text{VI-4})$$

La sélection des molécules qui traversent la membrane et leur quantité sont une propriété de la membrane, pour un fluide donné: c'est la sélectivité. La sélectivité des membranes poreuses de rayon de pore moyen « r » est décrite par la loi de Ferry, selon laquelle les particules ou molécules sont d'autant plus retenues que leur rayon apparent « a » est élevé. Le taux de rétention (TR) est donc définie par :

$$TR = \begin{cases} \left[1 - \left[1 - \frac{a}{r} \right]^2 \right]^2 & \text{si } a \leq r \\ 1 & \text{si } a = r \end{cases} \quad (\text{VI-5})$$

VI.5. Les membranes

Il existe une grande diversité de membranes. Elles sont classées par familles, selon leur nature chimique, leur structure et leur forme physique liée à leur mode de fabrication.

VI.5.1. Caractérisation des membranes

Le taux de conversion et la sélectivité des membranes sont les deux grandes notions qui permettent de caractériser les membranes.

VI.5.1.1. Définition du taux de conversion

Dans le cas des techniques à membrane, l'écoulement du fluide à filtrer peut être continu et tangentiel. La solution à traiter (débit Q_0) se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes :

- une partie qui passe à travers la membrane ou perméat (débit Q_p) ;
- une partie qui ne passe pas à travers la membrane, appelée concentrât ou retentât (débit Q_c), et qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.

La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion de l'opération de séparation:

$$Y = \frac{Q_p}{Q_0} \quad (\text{VI-6})$$

Dans le cas du traitement des eaux, c'est le perméat qui est le flux valorisé.

VI.5.1.2. Définition de la sélectivité

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espace (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir

$$TR = \frac{C_0 - C_p}{C_0} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad \text{Avec} \quad (\text{VI-7})$$

C_0 = concentration de l'espace à retenir dans la solution

Et C_p = concentration de la même espèce dans le perméat.

Dans le cas de l'osmose inverse, le soluté de référence est souvent le chlorure de sodium (NaCl), la déminéralisation des eaux étant l'application la plus importante.

Dans le cas de l'ultrafiltration, l'efficacité de la membrane est, en général, caractérisée par le seuil de coupure (cut-off en anglais). Il s'agit de la masse molaire (g/mol) correspondant à une rétention pratiquement totale (90 % le plus souvent) d'une macromolécule déterminée.

Taux de rejet TR

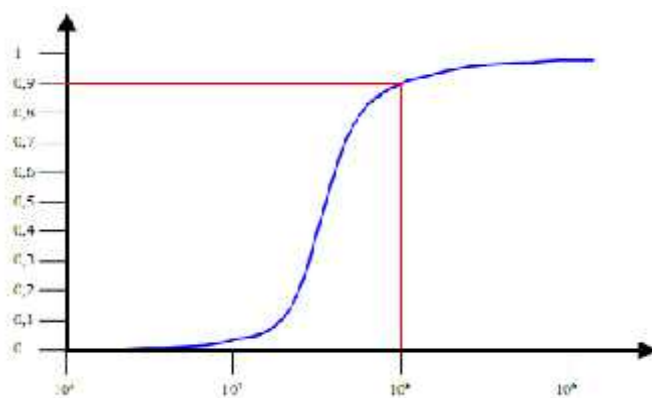


Figure VI.9 : Caractérisation de la sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration.

VI.5.2. Types de membranes

Il existe une grande diversité de membranes que l'on classe selon leur matériau et leur forme (liée leur mode de fabrication).

VI.5.2.1. De part leur nature

Les membranes sont fabriquées à partir de différents matériaux, de type organique ou minéral. Les membranes minérales ou céramiques sont de type composite (zircon ZrO₂ sur support carbone macroporeux ou sur alumine Al₂O₃, ou oxyde de titane TiO₂ sur alumine ou encore totalement en carbone ou en alumine). Elles ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique.

Les membranes organiques sont fabriquées à partir de polymères. Les dérivés cellulosiques restent encore très utilisés, ainsi que les polyamides (en OI et NF). D'autres polymères, tels les polyacrylonitriles (PAN), les polysulfones (PS) et les polyfluorures de

vinylidène (PVDF) sont de plus en plus répandus car ils résistent mieux à l'oxydation, au pH ou à la température.

VI.5.2-2. De part leur porosité

a- Membranes poreuses

En général, seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparées par des membranes poreuses, par exemple en microfiltration ou ultrafiltration.

Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrée autour d'une seule valeur :

- soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas de micropores;
- soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des mésopores;
- soit une taille supérieure à 50 nm dans le cas des macropores.

Le mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif pour le solvant et n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis).

b- Membranes denses

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère.

VI.5.2.3. De part leur fabrication

Pour obtenir une perméabilité sélective élevée, compatible avec un usage industriel, il est nécessaire que la barrière soit la plus mince possible. Il en résulte une certaine fragilité qui a été palliée par la consolidation de la barrière mince par différents moyens que ce soit, un support à pores de même nature ou de nature différente, un support tissé.

a- Membranes anisotropes (ou asymétriques)

Ces membranes sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais.

Les membranes organiques de microfiltration à nanofiltration ont une matrice organique de 100 à 200 μm qui sert de support à la membrane filtrante ou peau dont l'épaisseur se situe entre 0,1 et 1 μm .

Les membranes minérales, aussi asymétriques, sont composées d'une matrice à base d'alumine ou de carbone sur laquelle sont appliquées une ou plusieurs couches d'oxydes minéraux. La dernière couche est appliquée par frittage. Ainsi, la taille des pores est déterminée par granulométrie de la poudre initiale.

b- Membranes composites

Ces membranes sont de type organique et anisotrope. Les membranes composites de nanofiltration et d'osmose inverse sont formées d'une matrice de 200 μm au centre, sur laquelle est appliquée une couche anisotrope de 40 μm de polymère poreux qui supporte une fine couche de 0,3 à 3 μm de polymère conférant à la membrane ses propriétés de rétention et de flux.

c- Membranes à charge électrique

Ces membranes peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs

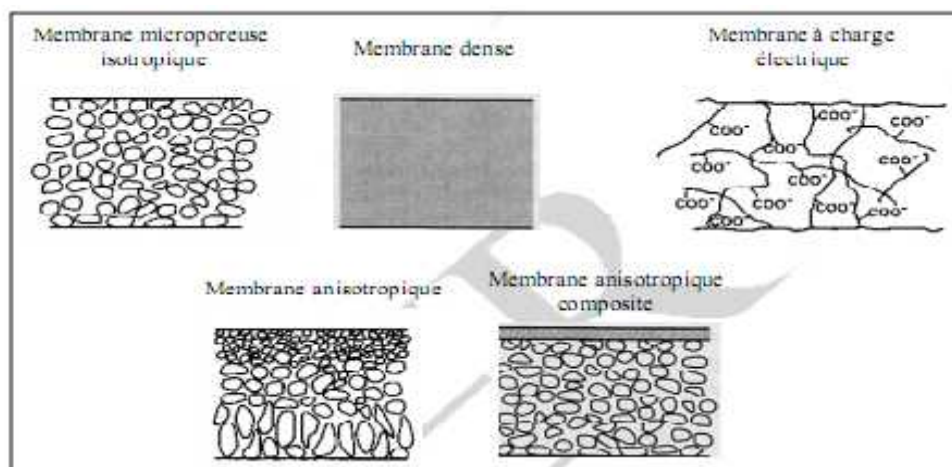


Figure VI.10 : Description des différents types de membranes.

Les membranes chargées positivement favorisent le passage de cations, celles chargées négativement favorisent le passage d'anions.

Les différents types de membranes décrits ci-dessus sont présentés dans la Figure VI.10.

Donc la séparation avec des membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores. On rencontre ce type de membranes principalement en électrodialyse, mais aussi en osmose inverse.

VI.5.3. Les membranes liquides

Ce sont des films liquides fins qui sont en général, pas difficiles à préparer. Cependant, il est difficile de maintenir et de contrôler ces films et leurs propriétés pendant le processus de séparation d'où la nécessité d'un support solide pour la membrane. Selon la méthode utilisée pour stabiliser une phase liquide organique entre deux phases aqueuses on distingue trois types de membranes liquides.

VI.5.3.1. Membranes liquides volumiques (MLV)

Elles consistent en un volume d'une phase liquide organique homogène mise en contact avec deux solutions aqueuses. Selon que la phase organique est plus ou moins dense que la phase aqueuse on distingue deux montages représentés respectivement par les figures VI.11 et VI.12.

Les phases aqueuses et organiques sont agitées séparément pour éviter leur mélange. Un nombre important de travaux mettant en œuvre ce type de membranes a été réalisé. Ils sont consacrés à l'étude de la séparation et de la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses de natures différentes en utilisant différents extractants.

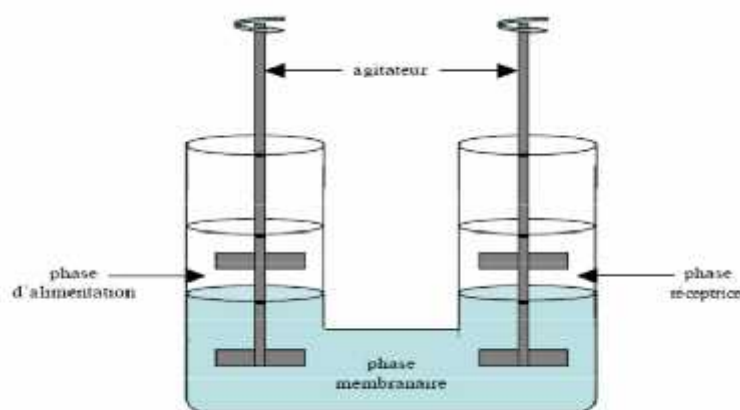


Figure VI.11 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (la phase organique plus dense que la phase aqueuse).

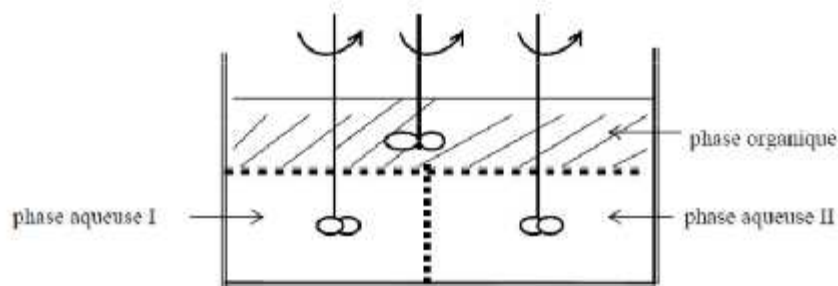


Figure VI.12 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (la phase organique moins dense que la phase aqueuse).

Parmi ces travaux on peut citer la récupération du chrome(VI) et de l'Uranium avec des calixarènes comme transporteur, la récupération du mercure, du bismuth et du cuivre. D'autres travaux pour la récupération des métaux alcalins ont été réalisés par ces membranes.

Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases aqueuses, ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité importante d'agents complexants.

VI.5.3.2. Membranes liquides à émulsion

Elles sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant. Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique.

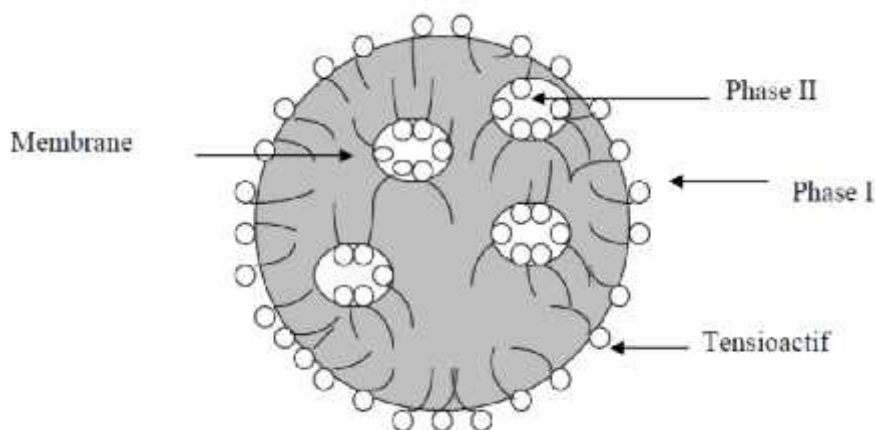


Figure VI.13 : Schéma d'une membrane liquide à émulsion.

L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur.

Ce type de membranes a été développé en 1968 et parmi les travaux réalisés, nous pouvons citer la récupération des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et le cuivre, la séparation du cobalt et le nickel par le D2EHPA, l'acide laurique, l'acide caprylique, le LIX70, le kelex 100 comme extractants. Elles sont aussi utilisées dans la récupération d'éléments radioactifs, dans l'extraction sélective et la concentration de biomolécules comme les acides aminés et les antibiotiques.

Malgré leur grande efficacité, les membranes liquides à émulsion sont peu utilisées car elles présentent des inconvénients liés à la formation et à la stabilisation de l'émulsion et à la récupération du soluté dans la phase réceptrice qui nécessite la déstabilisation de l'émulsion.

VI.5.3.3. Membranes liquides supportées (MLS)

Les MLS sont constituées d'un support polymère microporeux inerte ou les pores sont imprégnés par un solvant organique non miscible à l'eau contenant des agents complexants. La stabilité provient des forces capillaires et du caractère généralement non miscible de la phase liquide organique interne avec les phases adjacentes aqueuses. Elles existent le plus souvent sous forme plane ou sous forme de fibres creuses (figures VI.14 et VI.15).

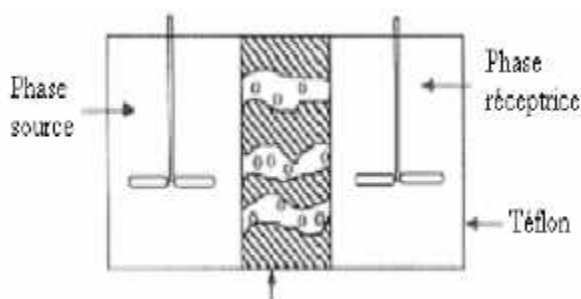


Figure VI.14 : MLS en forme plane.

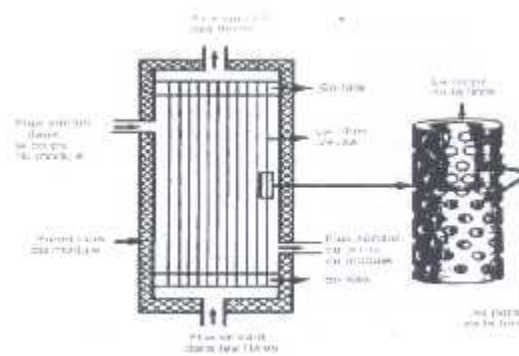


Figure VI.15 : MLS en fibres creuses

La configuration la plus utilisée à l'échelle du laboratoire est la configuration en forme plane où la membrane est constituée d'une feuille mince d'un polymère microporeux inerte imprégné d'une solution organique contenant le transporteur.

Les MLS présentent beaucoup d'avantages entre autres :

- Une consommation faible du solvant organique et de l'extractant et la facile régénération de ce dernier.
- Sélectivité élevée.
- Une faible consommation d'énergie.
- Traitement de solutions diluées.

Dans la littérature beaucoup de travaux de séparation et de récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses de compositions différentes ont été réalisés avec ce type de membrane entre autres : l'extraction de métaux alcalins des métaux de transition et de métaux précieux.

VI.5.3.4. Mécanisme de transport dans les membranes d'affinité

Le mécanisme de transport à travers une membrane d'affinité entre une phase source et une phase réceptrice peut être décrit comme une combinaison de quatre processus simultanés basés sur la diffusion des espèces à travers la membrane :

1) La complexation à la première interface de l'ion métallique par le complexant dans la phase membranaire selon une réaction réversible ayant une constante d'équilibre k qui ne doit pas être trop élevée car une forte complexation de l'ion métallique par le transporteur peut empêcher la décomplexation à la deuxième interface et freiner l'opération de transport.

2) La diffusion du complexe formé à travers la membrane qui dépend surtout de la viscosité de la phase organique.

3) La décomplexation de l'ion métallique à la deuxième interface entre la phase membranaire et la phase aqueuse réceptrice. Cette étape peut être difficile si le complexe métal-transporteur est très stable. Cependant, il est possible de jouer sur la composition de la phase réceptrice pour déplacer l'équilibre qui s'établit à la deuxième interface par ajout d'un complexant qui forme des complexes avec les ions transportés plus stables que les complexes formés avec le transporteur. On peut aussi jouer sur le gradient de pH entre la phase source et la phase réceptrice dans le cas des extractants acides ou basiques.

4) La rétrodiffusion du transporteur dans la membrane de la deuxième interface vers la première interface qui se trouve alors disponible pour un deuxième cycle de transport.

VI.5.3.5. Instabilité des membranes liquides supportées

Malgré les avantages qu'elles présentent les MLS sont considérées comme des systèmes à durée de vie limitée car elles souffrent d'un manque de stabilité qui est dû essentiellement à :

- La solubilisation de la phase organique dans les deux phases aqueuses adjacentes.
- La diminution de la tension interfaciale par l'ajout du transporteur.
- L'émulsion de la phase organique dans les deux phases aqueuses induite par les forces d'agitation.
- La précipitation des espèces transportées ou du transporteur entraînant le colmatage de la membrane.
- La présence de pression osmotique sur la membrane.

Des chercheurs ont étudié les mécanismes de dégradation des MLS et ont conclu que les principales causes d'instabilité de ces membranes sont : la solubilisation de la phase organique dans les deux phases aqueuses adjacentes et l'émulsion de la phase organique dans les deux phases aqueuses induite par les forces d'agitation.

Pour remédier à ces problèmes, plusieurs solutions ont été proposées :

- La réimprégnation des supports membranaires avec la solution organique et leur approvisionnement en continue avec cette dernière.
- Gélification de la solution organique à la surface de la membrane par la technique de polymérisation par plasma.
- La mouillabilité du support membranaire par la phase organique est un facteur important pour la stabilité de la membrane.

VI.6. Critères technico-économiques

Afin d'évaluer les capacités des procédés de séparation membranaire face à une application donnée, il est nécessaire de connaître à priori un certain nombre de données relatives au fluide à traiter et de définir clairement les objectifs visés. Ces renseignements permettront d'orienter le choix des membranes et des modules.

En premier lieu, il est important de connaître la qualité que l'on souhaite atteindre pour le retentât et pour le perméat (concentrations minimales et/ou maximales, niveau de pureté). Il est ensuite nécessaire de définir la répartition entre les volumes (ou les débits) du retentât et du perméat en fonction du facteur de concentration volumique souhaité.

Dans un deuxième temps, le choix de la membrane et des modules est conditionné par une connaissance approfondie du fluide à traiter et en particulier des espèces présentes et de leur concentration. Ces connaissances nécessitent parfois des études analytiques approfondies. Dans tous les cas, l'analyse du fluide à traiter est une étape préalable nécessaire avant la conception du procédé.

Enfin, l'analyse technico-économique d'un procédé est fondée sur des critères qui sont à la fois indissociables et indépendants: des critères de sélectivité et de choix de membranes: avec la membrane choisie, la sélectivité garantit la qualité du produit recherché mais s'obtient souvent au détriment du flux; en outre le choix des modules et le rendement de l'installation: avec le procédé de séparation membranaire mis en place, on doit pouvoir réaliser la séparation désirée avec des coûts d'investissement et de fonctionnement plus faibles qu'avec des techniques concurrentes.

Références

1. Mass Transfert Operations, Robert.E.Traybal, Th`ird Edition, McGraw Hill, 1981.
2. Separation Process Principles, J.D. Seader, E.J. Henley, New York: Wiley, 1998
3. Unit Operations of Chemical Engineering, 5th Edition, W.L McCabe, J.C. Smith, P Harriott, New York: McGraw Hill, 1993
4. Chemical engineering Serie Volume 2, partical separations, Richardson and Coulson, 4th ed McGraw Hill 2003
5. Le Pétrole Raffinage et Génie Chimique Tome II, P.Wuithier, 2^{ème} edi. 1972
6. Bernard Veynachter et Pascal Pottier, Centrifugation et décantation, Techniques de l'ingénieur, F2730, Mars 2007.
7. Michel Robatel et Philippe Borel, Centrifugation, généralités. Théorie. Techniques de l'ingénieur, A5550, Mai 1989.
8. J. P. Brun, « Procédés de séparation par membranes », Ed. Masson, Paris, (1989).
9. H. Kondo, M. Nishida et I. Yoshida, (Highly selective transport of a uranyl ion through a liquid membrane containing a lipophilic ion-associate of methyl trioctylammonium and hydroxycalix[n]arene-p-sulfonates (n = 6, 8) as metal carriers),Anal. Sci., 18, (2002), 113-118.
10. N. N. Li, R. P. Cahn, D. Naden et R. W. M. Lai, (Liquid membrane process for copper extraction), Hydrometallurgy, 9, (1982), 277-305.
11. T. Kakoi, M. Goto, K. Kondo et F. Nakashio, (Extraction of palladium by liquid surfactant membranes using new surfactants), J. Mem. Sci., 84(3), (1993), 249-258.

https://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction_liquide-liquide

http://eduscol.education.fr/rnchimie/gen_chim/rogriguez/extrac.pdf

https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thode_de_s%C3%A9paration_membranaire

http://www.centreacer.qc.ca/uploaded/Publications/78_Fr.pdf.

<http://patricebacchin.fr/images/doc/filtrationmembranaire.pdf>.

