

ETUDE DE LA CINETIQUE D'ECHANGE Al^{3+}/H^+ SUR COLONNE DE RESINE DUOLITE C 20

M. FEKI et H. F. AYEDI

Laboratoire de Chimie Physique et Inorganique
Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax,
B. P. W - 3038 Sfax Tunisie.

RESUME

Le coefficient de sélectivité $k_{Al/H}$ relatif à la rétention d'ions aluminium sur résine Duolite C 20 est déterminé en milieu nitrique. La hauteur de l'unité élémentaire de transfert permet de rendre compte de la cinétique d'échange dans une colonne de résine.

I - INTRODUCTION

Bien que la hauteur du plateau théorique équivalent (H.P.T.E.) (1) fournisse un moyen simple pour exprimer l'efficacité d'une colonne de résine en fonctionnement, cette notion empirique s'avère insuffisante dans certains cas, en particulier lorsque la cinétique de transfert varie en fonction des concentrations dans les deux phases c'est-à-dire de la position relative dans le front de permutation.

La hauteur de l'unité élémentaire de transfert (H.U.E.T.) permet de pallier cet inconvénient.

En effet, il est à signaler que la notion de H.U.E.T. est fréquemment rencontrée dans les études impliquant un transfert de matière et (ou) de chaleur entre phases (distillation, extraction, catalyse...). A ce propos, C.O. BONNET et al. (2) ont traité l'équilibre d'absorption gaz-liquide dans une colonne où les deux fluides circulent à contre courant. Les équations établies peuvent être appliquées selon les auteurs à la distillation, à l'extraction liquide-liquide et à d'autres opérations de séparation. En ce qui concerne le traitement cinétique complet des colonnes de résines échangeuses d'ions, il semble que seuls K. HUSSAIN et al. (3) aient établi une expression adimensionnelle faisant appel à la notion de la H.U.E.T. pour rendre compte des performances d'une colonne de résine utilisée à des fins préparatives. Des études de la cinétique de transfert ont été réalisées dans d'autres cas plus simples : colonnes d'anneaux de RA-CHIG (4) et colonnes chromatographiques en phase gazeuse (5).

L'objet de ce travail est d'étudier la cinétique d'échange Al^{3+}/H^+ en milieu nitrique sur résine Duolite C 20, en ayant recours à la notion de la H.U.E.T. A cette fin, le coefficient de sélectivité $k_{Al/H}$ a été au préalable déterminé. Il est à noter qu'à notre connaissance la littérature ne fait état que de travaux relatifs à la rétention de l'aluminium à partir de milieux acides autres que nitrique sur des échangeurs de nature différente de celle retenue pour cette étude (6 à 13).

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Les produits MERCK R.P. : $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ et HNO_3 sont mis en œuvre pour la préparation des solutions nitriques d'ions aluminium. La résine employée est une Duolite C 20 présentant les caractéristiques suivantes :

- matrice : polystyrénique à 8% de D.V.B.
- groupements fonctionnels : $-SO_3$
- forme ionique utilisée : H^+
- fraction granulométrique retenue : 0.4 - 1 mm
- capacité d'échange total : 1,8 méq / cm^3 de résine en colonne (H^+)

La fixation des ions Al^{3+} est effectuée dans des colonnes en verre de 1,16 cm de diamètre. La hauteur du lit de résine est de 6 cm pour l'étude de l'équilibre de partage et de 18,9 cm pour l'étude cinétique avec une porosité du lit de 0,315.

La circulation des solutions et le fractionnement des effluents sont réalisés respectivement à l'aide d'une pompe péristaltique et d'un collecteur de fractions "Gilson". Les dosages de l'aluminium sont effectués par absorption atomique sur spectrophotomètre "SP 9" à double faisceaux.

III - RESULTATS

III.1 - Etude de l'équilibre d'échange Al^{3+} / H^+ en fonction du pH* du milieu nitrique et de la concentration en ion métallique

Des solutions nitriques d'ions Al^{3+} de différents pH sont utilisées. La fixation de l'ion métallique à partir de ces solutions, est conduite en dynamique sur lit fixe de résines (1). L'équilibre d'échange est exprimé, pour chaque valeur de pH et de concentration de l'ion Al^{3+} , par le coefficient de distribution :

$$D_v (Al^{3+}) = \frac{|Al^{3+}|_r}{|Al^{3+}|}$$

où $|Al^{3+}|_r$ et $|Al^{3+}|$ désignent respectivement les concentrations à l'équilibre dans la résine et dans la solution en $meq.cm^{-3}$. Les concentrations de l'ion Al^{3+} en solution étant imposées, la détermination des valeurs de D_v est réalisée en mesurant dans les conditions d'équilibre les quantités d'ions métalliques fixés sur le lit après régénération de ce dernier par une solution d'acide sulfurique 6 N.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 1

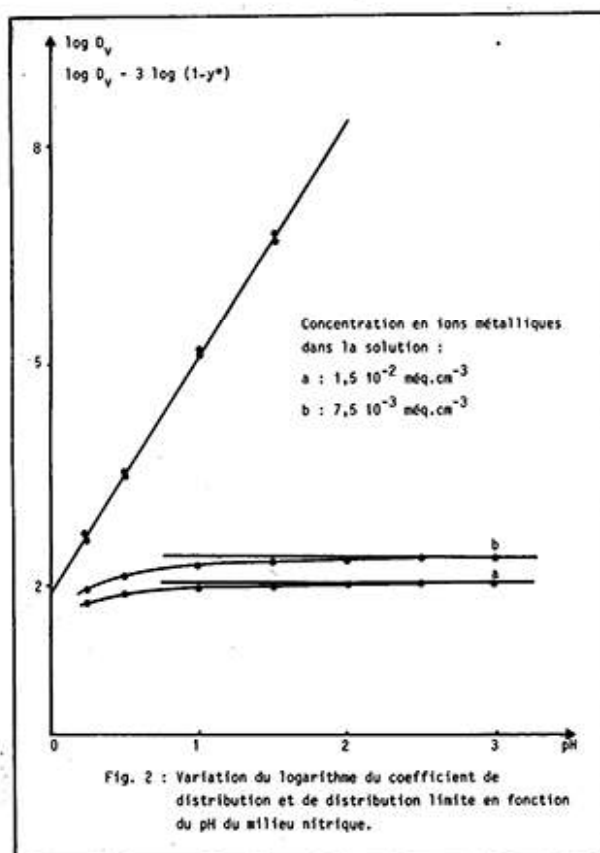
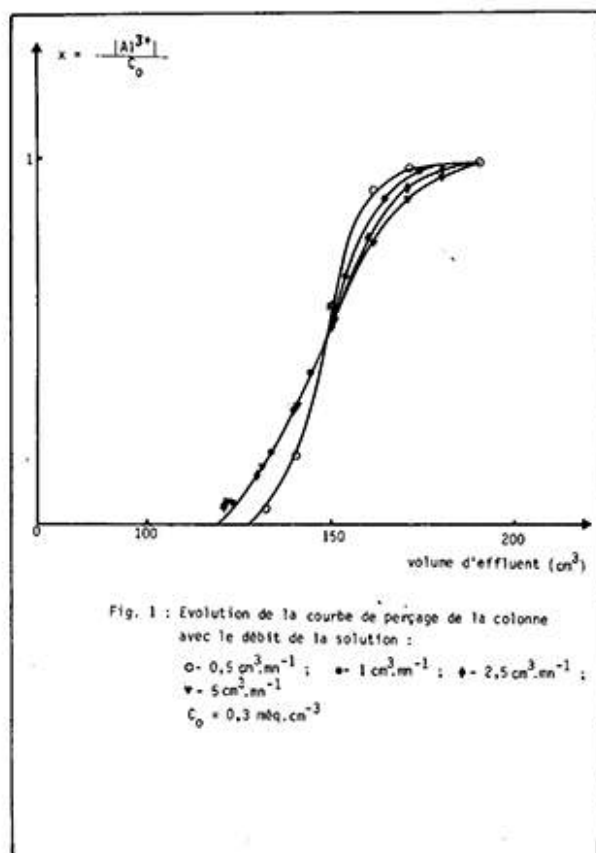
TABLEAU 1

$Al^{3+} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ $meq.cm^{-3}$	pH	3,01	2,5	2	1,5	1	0,5	0,25
	D_v	120,88	120,52	119,14	116,81	110,06	87,01	61,806
$ Al^{3+} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $meq.cm^{-3}$	pH	3	2,5	2,02	1,53	1,02	0,51	0,23
	D_v	239,6	239,6	232,95	231,2	214	158,37	96,89

III.2 Influence du débit sur le front de permutaion

La rétention de l'aluminium à différents débits est obtenue à partir d'une solution d'ions Al^{3+} à une concentration C_0 égale à $0,3 meq.cm^{-3}$. Trois tubes débimétriques de diamètres différents sont mis en œuvre pour avoir les débits retenus.

Pour chaque valeur du débit de la solution, le dosage de Al^{3+} dans les fractions collectées en sortie de colonne a permis de tracer la courbe de perçage correspondante. Les résultats sont représentés sur la figure 1.



IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.1 Détermination du coefficient de sélectivité $k_{Al/H}$

L'échange ionique se produisant entre les ions H^+ de la résine et les ions Al^{3+} apportés par la solution nitrique peut être représenté par le schéma d'équilibre suivant :



caractérisé par le coefficient de sélectivité $k_{Al/H}$ défini par :

$$k_{Al/H} = \frac{|Al^{3+}|_r}{|Al^{3+}|} \frac{|H^+|^3}{|H^+|_r^3} <1>$$

Si l'on désigne par : C_e : la capacité d'échange total de la résine

et par $y^* = \frac{|Al^{3+}|_r}{C_e}$: la fraction ionique de Al^{3+} dans la résine

La relation <1> peut être mise sous la forme (14)

$$\log D_v - 3 \log (1 - y^*) = \log k_{Al/H} + 3 \log C_e + 3 pH <2>$$

Dans cette expression, la quantité $(\log D_v - 3 \log (1 - y^*))$ correspondant au logarithme du coefficient de distribution limite noté $(D_v)_0$. La figure 2 regroupe les courbes expérimentales traduisant les variations du logarithme du coefficient de distribution et de distribution limite en fonction du pH.

La droite moyenne $\log (D_v)_0 = f(pH)$ d'expression analytique : $\log (D_v)_0 = 1,9 + 3,16 pH$

permet d'atteindre la valeur du coefficient de sélectivité à savoir $k_{Al/H} = 13,6$

Cette valeur élevée du coefficient de sélectivité porte à croire que la résine présente une affinité importante pour les ions aluminium ; d'ailleurs l'examen de la figure 2 permet *a priori* de le remarquer. De plus la valeur de la pente est en bon accord avec la charge retenue pour la rétention de l'aluminium.

IV.2 Cinétique d'échange :

IV.2.1. Etablissement de l'expression de la H.U.E.T.

On suppose dans ce qui suit que la résine et la solution sont toutes deux mobiles et se déplacent en sens contraire par rapport au front de permutation, ce qui revient à dire que le front d'échange reste fixe dans la colonne. La validité de cette supposition réside dans le fait que seul importe le mouvement relatif des deux phases.

Le flux d'échange ϕ des ions Al^{3+} transférés de la solution vers la résine, exprimé à l'aide de la différence des fractions ioniques comme potentiel de transfert s'écrit (15)(16) :

$$\phi = K_y a (y^* - y) \quad <3>$$

avec : K_y : coefficient de transfert global dans la résine ($\text{m}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

y : fraction ionique de Al^{3+} dans la résine

y^* : fraction ionique Al^{3+} dans la résine dans les conditions d'équilibre

et a : aire de contact interfaciale par unité de volume d'échange (cm^{-1}).

En désignant par R le débit ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) de résine par rapport au front, le passage de Al^{3+} dans une tranche d'échangeur d'épaisseur différentielle dZ conduit à traduire le bilan matière par :

$$R C_e dy = K_y a (y^* - y) S \cdot dZ \quad <4>$$

S étant la section de la colonne (cm^2)

Soit pour la longueur totale d'échange Z de l'échangeur :

$$Z = \int_{lit} dZ = \frac{R C_e}{S K_y a} \int_{lit} \frac{dy}{y^* - y} \quad <5>$$

En considérant l'équation aux dimensions de Z (cm), il convient de noter que la longueur totale Z de

l'échangeur apparaît comme le produit d'une longueur $\frac{R C_e}{S K_y a}$ appelée hauteur de l'unité élémentaire de transfert notée H par un nombre $\int_{lit} \frac{dy}{y^* - y}$ qui représente le nombre d'unités élémentaires de transfert.

Ainsi, la H.U.E.T. proportionnelle à l'inverse du coefficient de transfert global K_y , permet de représenter par une épaisseur de lit la résistance au transfert de matière dans la résine. Si l'on appelle Q le débit ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) de la solution injectée dans la colonne, le volume de liquide introduit au temps t est :

$$V = Q \cdot t \quad <6>$$

soit sous forme différentielle :

$$dV = Q dt \quad <7>$$

ou encore

$$S dZ = Q dt \quad <8>$$

La relation <4> peut alors s'écrire :

$$R C_e dy = K_y a (y^* - y) Q dt \quad <9>$$

La vitesse réelle de la solution par rapport à la résine peut être exprimée à l'aide des vitesses relatives de la solution et de la résine par rapport au front par l'équation :

$$\frac{Q}{S \epsilon} = \frac{R}{S} + \frac{L}{S \epsilon} \quad <10>$$

où L : représente le débit de solution par rapport au front ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

et ϵ : la porosité du lit.

D'autre part, le bilan matière différentiel de l'échange résine - solution permet d'écrire en toute section droite du front d'échange :

$$d(L C_o x) = d(R C_e dy) \quad <11>$$

C_o et x désignent respectivement la concentration cationique totale et la fraction ionique de Al^{3+} dans la solution.

Pour chaque manipulation, le débit Q de la solution injectée étant maintenu constant à l'aide de la pompe péristaltique, le bilan local <11> s'écrit alors dans ces conditions :

$$L C_o dx = R C_e dy \quad <12>$$

d'où par intégration entre l'extrémité inférieure du front où $x = y = 0$ et la section droite où les fractions ioniques de Al^{3+} sont x et y on obtient :

$$R C_e y = L C_o x \quad <13>$$

L'intégration à travers tout le front (entre $x = y = 0$ et $x = y = 1$) conduit à

$$R C_e = L C_o \quad <14>$$

De ces deux dernières relations, il résulte qu'en toute section droite du front on a :

$$x = y \quad <15>$$

Par ailleurs, en combinant les expressions <10> et <14> on est conduit à écrire :

$$R = \frac{Q}{S \left(\frac{C_e}{C_o} + \epsilon \right)} \quad <16>$$

Dans ces conditions l'expression de H, en tenant compte des relations <9> et <16>, devient :

$$H = \frac{(y^* - y)}{S \left(\frac{C_e}{C_o} + \epsilon \right)} \cdot \frac{dV}{dy} \quad <17>$$

Ainsi pour chaque débit utilisé, la valeur de H peut être déterminée expérimentalement en tout point du front de permutation en se référant d'une part à la courbe de perçage de la colonne pour la détermination de $\frac{dV}{dy}$ et d'autre part à la courbe d'équilibre entre phases $y^* = f(x)$ obtenue à partir de la valeur de $k_{\text{Al}/\text{H}}$

IV.2.2 - Détermination expérimentale de la H.U.E.T.

Les valeurs de la fraction ionique y^* (figure 3) sont obtenues par résolution graphique de l'équation :

$$\frac{y^*}{(1 - y^*)^3} = k_{Al/H} \cdot \frac{c_e^2}{c_0^2} \cdot \frac{x^3}{(1 - x)^3} \quad <18>$$

déduite de l'expression du coefficient de sélectivité (14) ; quant aux valeurs de H, elles sont déterminées à partir de l'expression <17> et représentées sur la figure 4. L'examen de ces courbes appelle les remarques suivantes :

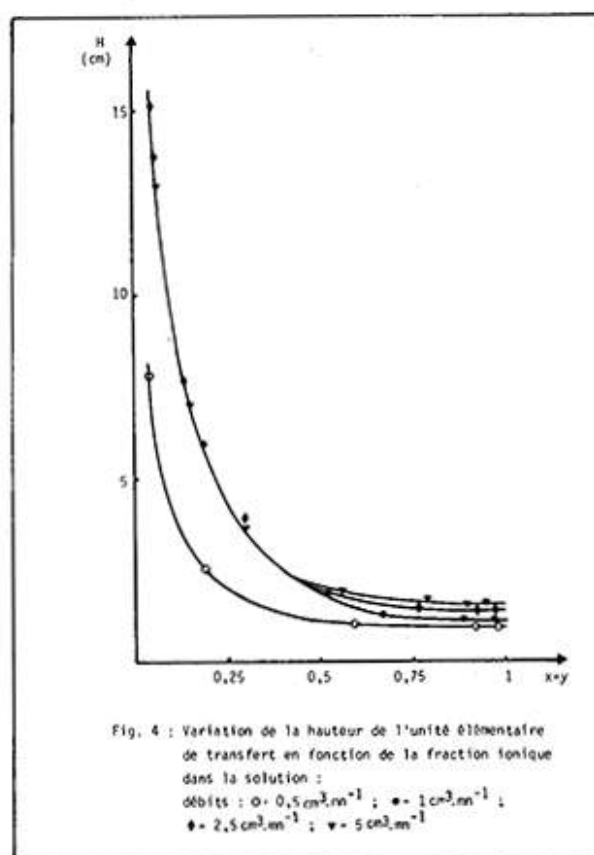
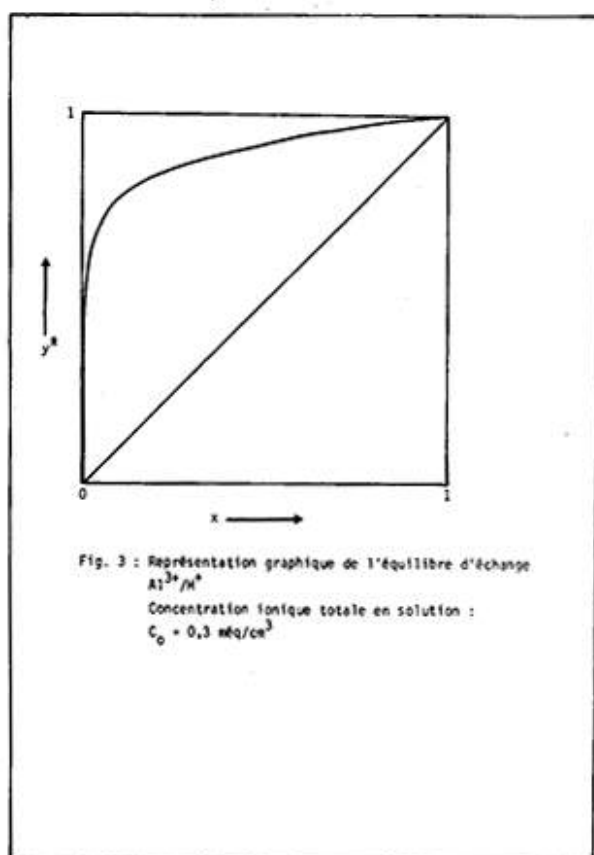
- à débit constant, la résistance au transfert de matière augmente à mesure que la solution extérieure est diluée,

- à composition ionique constante du milieu liquide et à partir d'un débit de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$, la variation de la cinétique d'échange en fonction de la vitesse de passage de la solution dans la colonne n'est observée que lorsque la résine commence à être saturée en ions Al^{3+} ,

- quel que soit le débit retenu, la valeur de la H.U.E.T. tend toujours vers deux valeurs extrêmes de H : une valeur faible lorsque la résine tend à être saturée et une valeur forte lorsque la solution est infiniment diluée.

V - CONCLUSION

L'introduction de la cinétique d'échange, en terme de H.U.E.T. permet donc de représenter d'une façon satisfaisante l'efficacité d'une colonne de résine en fonctionnement.



Par ailleurs, le coefficient de transfert K_y figurant dans l'expression de H retenue à savoir :

$$H = \frac{R C_e}{S K_y a}$$

est un coefficient de transfert global. L'exploitation d'une expression de K_y obtenue dans le cas général de transfert entre phases (2), permet d'écrire dans notre cas :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{D_v}{k_x} \cdot \frac{C_o}{C_e}$$

avec k_y le coefficient de transfert de masse dans la résine
et k_x le coefficient de transfert de masse dans la solution

Introduite dans l'expression de H , cette relation conduit à écrire :

$$H = \left(\frac{R C_e}{S k_y a} \right) + D_v \frac{R}{L} \left(\frac{L C_o}{S k_x a} \right)$$

ou encore

$$H = H_R + D_v \cdot \frac{R}{L} \cdot H_L$$

avec H_R : H.U.E.T. correspondant au transfert dans la résine

H_L : H.U.E.T. correspondant au transfert dans la solution

Cette relation, compte tenu de l'expression du coefficient de distribution :

$$D_v = k_{A1/H} \cdot \frac{(1 - y^*)^3}{(1 - x)^3} \cdot \frac{C_e^3}{C_o^3}$$

permet de rendre compte des deux valeurs limites de H . En effet :

. si la résine tend à être saturée : $y^* \rightarrow 1$ et $H \rightarrow H_R$

. si la solution est très diluée : $y^* \rightarrow 0$ et $D_v \rightarrow k_{A1/H} \frac{C_e^3}{C_o^3}$

en conséquence :

$$H \rightarrow H_R + k_{A1/H} \cdot \frac{C_e^3}{C_o^3} \cdot \frac{R}{L} \cdot H_L$$

Cette dernière relation, en considérant l'expression (14) permet d'écrire :

$$H \rightarrow H_R + k_{A1/H} \frac{C_e^2}{C_o^2} H_L$$

Ainsi, la cinétique d'échange est limitée par le transfert dans la résine lorsque la solution est concentrée alors qu'elle résulte de la contribution des transferts simultanés dans la résine et dans la solution en milieu dilué. Ceci corrobore l'hypothèse de M. BALLY et D. TONDEUR (17) selon laquelle le transfert de matière est régi par la diffusion externe à faible concentration et par la diffusion interne à forte concentration.

Soumis en Juillet 84
accepté en Février 85

BIBLIOGRAPHIE

- 1) B. TREMILLON, les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthier-Villars, Paris, 1965
- 2) C.O. BONNETT et J.E. MYERS, Momentum, Heat and Masse transfert, Mc Graw-Hill, New York, 1962, p 513.
- 3) K. HUSSAIN, M. RUMEAU et M. RENAUD, Chem. Eng. J., 21 (1981) 39
- 4) J. VILLERMAUX et W.P.M. VAN SWAAIJ, Chem Eng. Sci., 24 (1969) 1097
- 5) P. VALENTIN, thèse présentée à l'Université de Paris VI., Paris 1971, p. 37
- 6) L.E. LANCY, F.A. STEWARD et J.H. WEET, Gov. Rep. Announce, 16 (1975) 47
- 7) A.I. SINI ISSLED. Katal. Neftekhim., 6 (1973) 304
- 8) L.N. FILATOVA, S.L. NOVICHKOVA et T.N. NAUMOVA, Neorg. Inoobmen. Mater. 1 (1974) 119.
- 9) S.G. TYER, P.K. PADMANABHAN et CH. VENKATESWARLU, At. Res. Cent., B.A.R.C. 720 (1973).
- 10) W. SZCZEPANIAK, Chem. Anal., 4 (1974) 869.
- 11) C. POITRENAUD, Nucl. Sci. Abstr., 5 (1973) 9298
- 12) S. SETHI et R.S. RAI, Metals Miner-Rev., 11 (1970) 26
- 13) I. Sh. SHAMIRISHVILI et F.I. BROUCHEC, Tr. Gruz. Politekh. Inst. 4 (1970) 75.
- 14) F. AULAS, K. HUSSAIN, M. RUMEAU et B. TYBURCE. Sepetra 2000, mai (1978) 26
- 15) B. CLAUDEL, J. ANDRIEU et M. OTTERBEIN, Bases du génie chimique, Technique et Documentation, Paris, 1977.
- 16) S.H. JURY, AICHE Journal, 13 (1967) 1124.
- 17) M. BAILLY et D. TONDEUR, J. Chromatogr., 102 (1974) 413.