



**HAL**  
open science

# Etude d'un contacteur électrostatique pour l'extraction liquide-liquide

Laurent Martin

► **To cite this version:**

Laurent Martin. Etude d'un contacteur électrostatique pour l'extraction liquide-liquide. Génie chimique. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1984. Français. NNT : . tel-01071171

**HAL Id: tel-01071171**

**<https://theses.hal.science/tel-01071171>**

Submitted on 3 Oct 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

*présentée à*

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

*par*

**Laurent MARTIN**

*Ingénieur Civil des Mines*

*en vue de l'obtention du titre de*

DOCTEUR INGENIEUR

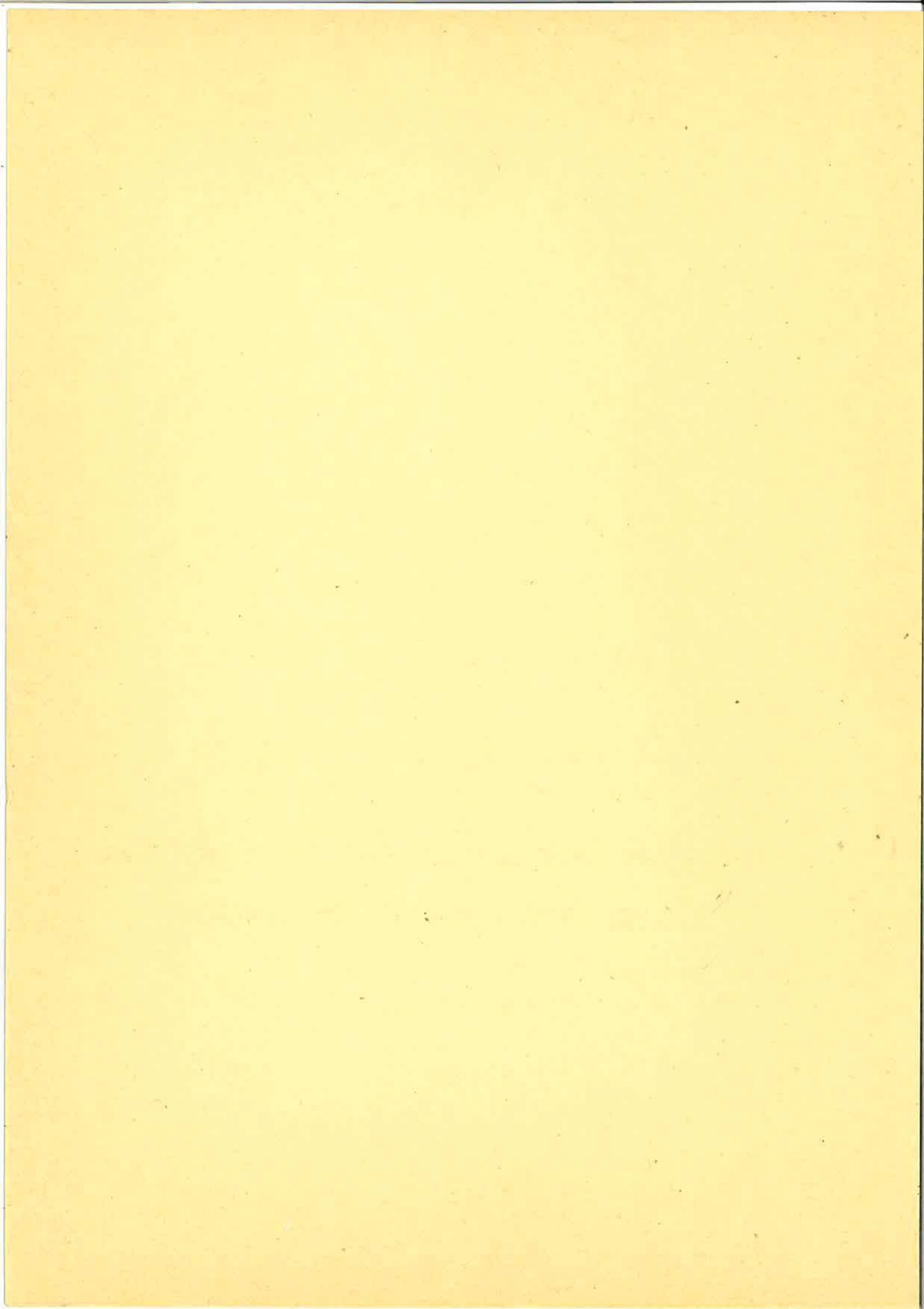
en

Génie Chimique - physico-chimie et énergétique  
des transformations des matières premières

## **ETUDE D'UN CONTACTEUR ELECTROSTATIQUE POUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

*Soutenue le 20 Décembre 1984, devant le Jury composé de :*

M.	L. BONNETAIN	Président
MM.	R. COELHO	} Examineurs
	P. FREMEAUX	
	M. GELEE	
	F. LANCELOT	
	H. RENON	



# THESE

*présentée à*

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

*par*

**Laurent MARTIN**

*Ingénieur Civil des Mines*

*en vue de l'obtention du titre de*

DOCTEUR INGENIEUR

en

Génie Chimique - physico-chimie et énergétique  
des transformations des matières premières

## ETUDE D'UN CONTACTEUR ELECTROSTATIQUE POUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

*Soutenue le 20 Décembre 1984, devant le Jury composé de :*

M.	L. BONNETAIN	Président
MM.	R. COELHO	} Examineurs
	P. FREMEAUX	
	M. GELEE	
	F. LANCELOT	
	H. RENON	



Ces recherches ont été effectuées au Département d'Essais Industriels\* (Centre d'Etudes Nucléaires de la Vallée du Rhône, site de Pierrelatte).

Je suis heureux d'exprimer ma reconnaissance à Messieurs LANCELOT (ENSMSE) et VIGNET (CEA), à l'origine de ce travail, et qui, avec disponibilité, m'ont conseillé tout au long de son déroulement.

Que Monsieur le Professeur BONNETAIN (Institut Polytechnique de Grenoble) qui m'a fait l'honneur d'accepter d'être le rapporteur et de présider le jury de cette thèse trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie Monsieur FREMEAUX (Compagnie d'Etudes de Réalisation et d'Ingénierie pour l'Extraction et la Séparation, groupe CEA) rapporteur, ainsi que les autres membres du jury: Messieurs COEHLO (ECOPOL), GELEE (CEA), RENON (ENSMP) d'avoir bien voulu apporter leurs réflexions à cette étude.

Je suis reconnaissant à Monsieur LERAT (CEA) chef du projet "Traitements Chimiques" de l'intérêt constant qu'il a montré pour ce domaine de recherche.

Je remercie également Messieurs AUBERT, CARLES et NEIGE qui m'ont offert dans leur laboratoire (Section de chimie des procédés d'enrichissement) les meilleures conditions de travail.

Monsieur GUENEHEC a été mon compagnon de recherche et a largement contribué à la partie expérimentale, je voudrais lui exprimer toute ma gratitude.

Je suis reconnaissant à mes camarades Christine FOMBARLET et Dominique SCIOLLA des discussions quotidiennes fécondes que nous avons eues ensemble. Dominique a en outre réalisé le tracé par ordinateur de la carte du champ dans la colonne.

\* Institut de Recherche Technologique et de Développement Industriel, Division d'Etudes de Séparation Isotopique et de Chimie Physique.

Je n'oublie pas non plus le soutien compétent et souriant des chimistes : Mesdames FALIGUERO, METAY, MOREL et Monsieur MARTIN , du verrier: Monsieur MARCHAND et de l'atelier du laboratoire: Messieurs GIRAUDON, ROUGIER et XELOURAS.

Ont également participé à l'accomplissement de ce travail: Mesdames DURAND, MATHAIS et PAYEN, ainsi que le personnel du service reprographie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Je les remercie tous très sincèrement de leur aide efficace et sympathique.

## RÉSUMÉ

Il s'agit d'une colonne d'extraction liquide-liquide dans laquelle les fonctions de mise en contact puis de séparation des phases sont accomplies grâce à un champ électrique, entretenu par une série d'électrodes.

Dans la partie active le champ électrique, d'intensité élevée, ( $E \approx 5 \text{ kV/cm}$ ) réalise le mélange des liquides par pulvérisation électrostatique.

La valeur du champ détermine les propriétés de l'émulsion (fraction de phase dispersée, taille des gouttes, turbulences dans les deux phases) et le flux de transfert de matière correspondante.

Aux extrémités de la colonne, un champ plus faible ( $E < 1 \text{ kV/cm}$ ) améliore la séparation des phases sortantes par électrocoalescence.

Ce type d'appareil a l'intérêt de ne comporter aucunes pièces mécaniques mobiles.

Il montre de plus un fonctionnement efficace et d'une grande flexibilité en raison de la maîtrise par le seul champ du milieu diphasique.

Mots clés : Extraction liquide-liquide - champ électrique - dispersion - mélange - coalescence - séparation - transfert de matière - contacteur.





## TABLE DES MATIÈRES

	Page
I - <u>INTRODUCTION</u> . . . . .	1
II - <u>DEFINITIONS ET RAPPELS</u> . . . . .	3
III - <u>BIBLIOGRAPHIE</u> . . . . .	7
III-1 - <u>Action d'un champ électrique sur une goutte isolée</u>	
III-1-1 - <u>Déformation et rupture</u>	
III-1-2 - <u>Circulation interfaciale</u>	
III-1-3 - <u>Oscillations</u>	
III-2 - <u>Dispersion électrostatique à l'extrémité d'un capillaire</u>	
III-3 - <u>Action d'un champ électrique sur une interface plane</u>	
III-4 - <u>Dispersion électrostatique d'une émulsion</u>	
III-5 - <u>Applications des propriétés du champ électrique à l'industrie de l'extraction par solvant</u>	
III-6 - <u>Situation et objectif de l'étude</u>	
IV - <u>CALCUL DES FORCES ELECTRIQUES SUR UNE GOUTTE</u> . . . . .	19
IV-1 - <u>Hypothèses, méthode de calcul</u>	
IV-2 - <u>Déformation et conditions de rupture</u>	
IV-3 - <u>Diélectrophorèse</u>	
IV-4 - <u>Interaction dipolaire entre deux gouttes</u>	
V - <u>CONTACTEUR A CHAMP ELECTRIQUE</u> . . . . .	27
V-1 - <u>Définition du schéma de principe</u>	
V-2 - <u>Géométrie du contacteur</u>	
V-2-1 - <u>Choix des électrodes et du fût de colonne</u>	
V-2-2 - <u>Description du contacteur</u>	
VI - <u>ETUDES PRELIMINAIRES, BANC D'ESSAI</u> . . . . .	33
VI-1 - <u>Influence de l'isolation des électrodes</u>	
VI-2 - <u>Champ électrique dans le contacteur</u>	
VI-3 - <u>Mesure des propriétés électriques des phases</u>	
VI-4 - <u>Système d'extraction</u>	
VI-4-1 - <u>Description de l'opération</u>	
VI-4-2 - <u>Préparation, analyse des phases</u>	
VI-4-3 - <u>Propriétés des phases</u>	
VI-4-4 - <u>Courbe de partage</u>	
VI-4-5 - <u>Cinétique d'extraction</u>	

VI-5 - Banc d'essai

- VI-5-1 - Alimentation hydraulique du contacteur
- VI-5-2 - Sources de haute tension et protections
- VI-5-3 - Chaînes de mesure

VII - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION . . . . .

47

VII-1 - Hydrodynamique du contacteur

- VII-1-1 - Description du fonctionnement
- VII-1-2 - Taux de rétention
- VII-1-3 - Taille des gouttes dans la plage de dispersion
- VII-1-4 - Entraînements, coalescence à l'interface
- VII-1-5 - Engorgement
- VII-1-6 - Récapitulatif

VII-2 - Efficacité

- VII-2-1 - Temps de montée en régime du contacteur, profil de concentration en phase continue
- VII-2-2 - Efficacité, HUT
- VII-2-3 - Essais à champ variable le long de la hauteur de la colonne
- VII-2-4 - Récapitulatif

VII-3 - Coefficient de transfert moyen

VII-4 - Caractéristiques courant-tension, puissance consommée

VII-5 - Remarques

- VII-5-1 - Influence du rapport des débits
- VII-5-2 - Régime transitoire de dispersion

VIII - CONCLUSION . . . . .

73

ANNEXES : 1 - Méthode de calcul des forces électriques

- 2 - Calcul de la déformation et de la limite de stabilité d'une goutte dans un champ électrique uniforme
- 3 - Calcul du moment dipolaire induit
- 4 - Calcul des forces dipolaires
- 5 - Dispersion électrostatique à l'extrémité d'un réseau de pointes
- 6 - Essais de mise au point du contacteur
- 7 - Influence de l'isolation des électrodes
- 8 - Calcul du champ électrique dans un étage
- 9 - Mesure des propriétés électriques des phases
- 10 - Propriétés électriques des mélanges diluant + TBP acidifiés
- 11 - Mesure de la granulométrie de l'émulsion
- 12 - Mesure du coefficient cinétique de transfert en goutte isolée
- 13 - Calcul de l'impédance de la phase continue dans un étage et de la capacité de l'isolation d'une électrode

NOMENCLATURE

REFERENCES

## I - INTRODUCTION

La mise en contact de deux fluides, l'un continu, l'autre sous forme de gouttelettes ou de bulles, intervient dans plusieurs opérations industrielles (extraction liquide-liquide, transfert de chaleur par contact direct ...).

Les phases sont d'abord mélangées. L'aire interphase, les coefficients cinétiques de transfert, dont dépend le flux échangé, sont généralement accrus par l'apport d'une énergie mécanique qui réduit la taille des gouttes et augmente l'agitation turbulente. Une séparation est ensuite nécessaire.

Un champ électrique appliqué à la phase continue est susceptible d'agir sur chaque étape du transfert : s'il est suffisamment intense, il provoque la dispersion des gouttes, c'est la pulvérisation électrostatique ; dans d'autres conditions il favorise leur coalescence ; il a aussi une influence sur les coefficients d'échange.

Ce travail est l'étude d'un contacteur, appliqué à l'extraction par solvant, dans lequel l'énergie est fournie au moyen d'un champ électrique qui assure le mélange et la séparation des phases.

Un recensement et une synthèse des effets du champ sur les milieux liquide-liquide puis un calcul des forces électriques qui s'appliquent sur les gouttes ont servi à établir le schéma de principe. L'appareil a été mis au point puis son fonctionnement analysé dans le cadre d'une opération de lavage d'une phase aqueuse par un hydrocarbure.





## II - DÉFINITIONS ET RAPPELS [1 à 5]

Considérons une émulsion soumise par l'intermédiaire de deux sources  $S_1$  et  $S_2$  (électrodes) à un champ électrique ( $\vec{E}$ ) (voir figure II).

Les propriétés physiques des deux phases qui déterminent leur réponse au champ sont la constante diélectrique ou permittivité et la conductivité électrique.

La permittivité ( $\epsilon$ ) mesure la capacité à emmagasiner l'énergie électrique (la densité volumique d'énergie électrique est :  $W = \frac{1}{2} \epsilon E^2$ ). Elle est égale au produit de la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 0,885 \times 10^{-11}$  F/m) par la permittivité relative du milieu ( $\epsilon_i$ , sans dimension, comprise entre 1 et 145 pour les liquides usuels).

La conductivité ( $\lambda$ , son inverse est la résistivité) est définie par la loi d'OHM :  $\vec{j} = \lambda \vec{E}$  ( $\vec{j}$  densité de courant). Elle résulte de la présence de charges libres et peut varier dans de très grandes proportions (Exemples : conductivité d'une solution aqueuse HCl 6N :  $77 \Omega^{-1} m^{-1}$ , conductivité d'un diluant comme le kérosène :  $10^{-12} \Omega^{-1} m^{-1}$ ).

Aux intensités et aux fréquences du champ auxquelles nous nous situerons, ces grandeurs sont constantes.

Leur rapport  $\tau = \frac{\epsilon_i \epsilon_0}{\lambda_i}$  est appelé temps de relaxation ; il caractérise la vitesse d'écoulement des charges au sein de la phase.

Nous supposons désormais que la phase continue est faiblement conductrice ( $\lambda < 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$ ) de manière que les champs nécessaires aux phénomènes qui nous intéressent (de l'ordre de la centaine ou du millier de V/cm) n'entraînent pas une intensité de courant trop importante. Nous excluons notamment les émulsions de type huile dans eau.

Les gouttes sont susceptibles d'acquérir des charges de deux sortes :

- des charges de polarisation induites par le champ extérieur. Elles sont la conséquence des discontinuités de permittivité et de conductivité aux interfaces. Elles sont globalement nulles sur une goutte.

- des charges vraies. Généralement reçues au contact des sources, elles se dissipent par conduction dans la phase continue avec une constante de temps égale au temps de relaxation de cette phase.

Ces charges sont réparties de part et d'autre de l'interface dans une double couche électrique dont l'extension dépend des caractéristiques électriques des phases. Les liquides que nous utiliserons ont une conductivité supérieure à  $10^{-10} \Omega^{-1} m^{-1}$ , l'épaisseur de la double couche (longueur de DEBYE) est alors, quelle que soit la permittivité, inférieure au micron. Les distributions de charges seront donc toujours assimilées à des densités de surface.

L'interaction entre le champ électrique et ces charges engendre des forces. Si l'on suppose les phases homogènes et isotropes, ces forces sont superficielles. Leurs composantes normale et tangentielle valent respectivement par unité de surface :

$$F_n = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_1 \left[ E_{1n}^2 - E_{1t}^2 - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} (E_{2n}^2 - E_{2t}^2) \right] \quad (II-1)$$

$$F_t = \epsilon_0 \epsilon_1 E_{1t} \left[ E_{1n} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} E_{2n} \right] \quad (II-2)$$

$E_{1t}$  et  $E_{1n}$  sont les composantes du champ à l'interface dans les deux phases, elles sont reliées aux charges de surface par les relations de discontinuité.

S'exerçant sur un globule fluide, la composante normale est équilibrée par les forces interfaciales. Elle entraîne une déformation de l'interface et, si elle est suffisamment intense, sa rupture. La composante tangentielle implique une circulation des fluides au voisinage de l'interface.

L'intégration de ces forces sur toute la surface met en évidence les cas limites suivants :

- la force d'électrophorèse

Si une goutte porte une charge nette (Q), elle est soumise à la force :

$$\vec{F} = Q\vec{E} \quad (II-3)$$

- la force de diélectrophorèse

Les charges de polarisation confèrent aux gouttes un moment dipolaire ( $\vec{m}$ ). En champ non uniforme elles subissent la force :

$$\vec{F}' = (\vec{m} \cdot \text{grad}) \vec{E} \quad (II-4)$$

$\vec{F}$  et  $\vec{F}'$  modifient les mouvements des gouttelettes.

- les forces que les gouttes s'exercent les unes sur les autres : interaction dipôle-dipôle, charge-charge ou dipôle-charge. Elles jouent un rôle important dans le phénomène de coalescence.

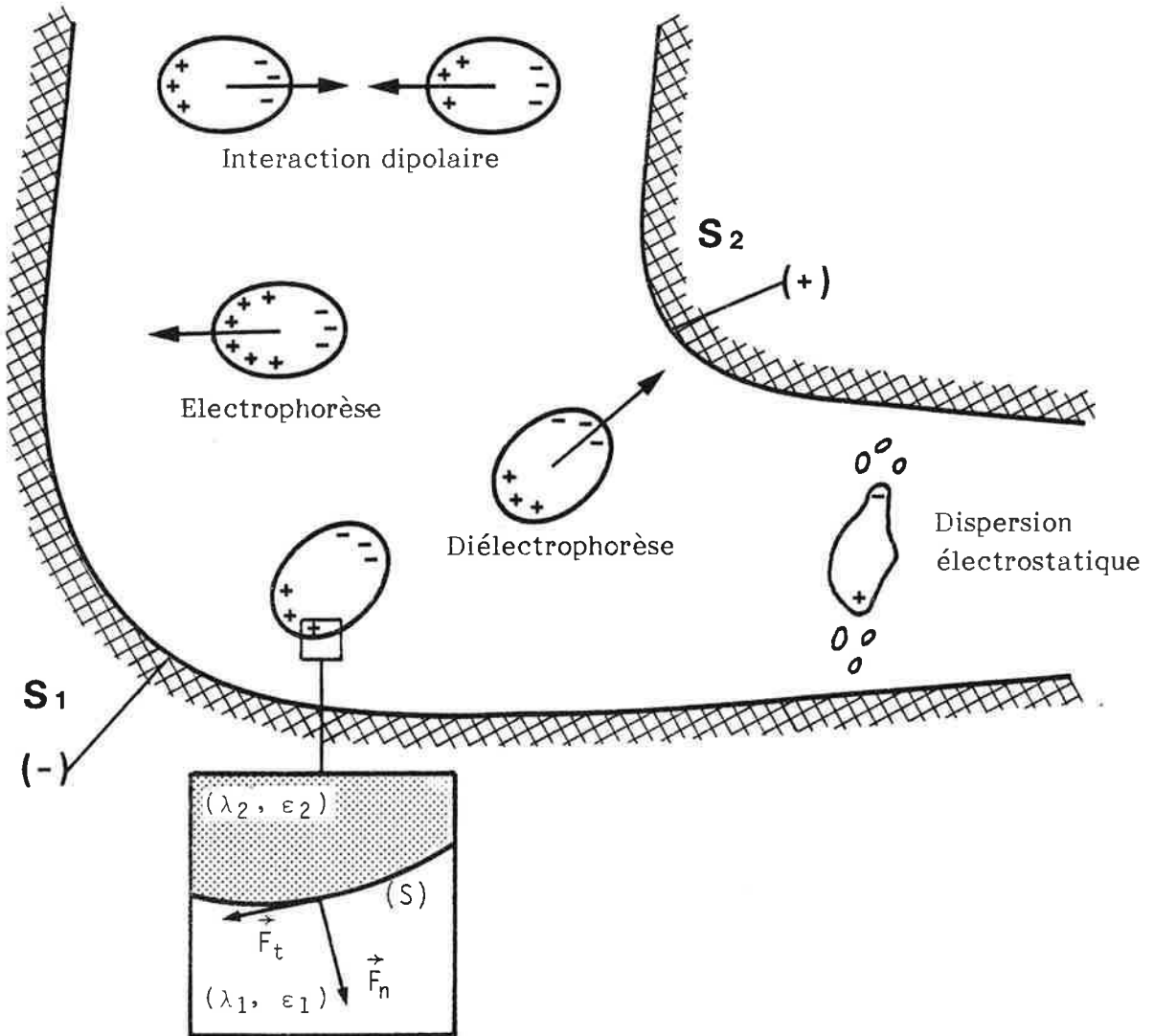


FIGURE II - Schéma des principaux mécanismes d'action d'un champ électrique sur une émulsion.





### III - BIBLIOGRAPHIE

Nous résumons les travaux consacrés à la turbulence et l'instabilité des interfaces liquide-liquide soumises à un champ électrique et leurs applications au transfert de matière.

L'analyse des mécanismes de base a été faite à partir des moyens d'investigations classiques que sont :

- la méthode de la goutte isolée ; l'approche a pris alors deux formes : l'étude de l'effet du champ électrique sur une goutte unique et celle de la dispersion électrostatique à l'extrémité d'un tube capillaire sous tension.
- la cellule à interface plane.

Quelques auteurs se sont intéressés au comportement d'un ensemble de gouttelettes.

Quatre contacteurs réalisant un transfert sous champ électrique ont été étudiés.

L'effet du champ sur les équilibres thermodynamiques [6] est volontairement omis car il réclame des champs moyens trop intenses pour avoir un intérêt pratique.

En ce qui concerne l'électrocoalescence, plusieurs bibliographies complètes ont été publiées auxquelles nous renvoyons (VEDEL [7], HOVARONGKURA [8], BAILES et al. [9 à 11]).

#### III-1 - Action d'un champ électrique sur une goutte isolée

##### III-1-1 - Déformation et rupture

GILBERT (1600) (cité par [23]) remarqua qu'une goutte d'eau posée sur une surface sèche prenait une forme de cône lorsqu'on approchait un morceau d'ambre frotté au préalable.

Depuis ce précurseur, de nombreux auteurs, physiciens et mathématiciens [12 à 38], ont cherché à prédire la forme et le seuil d'instabilité d'une gouttelette dans un champ électrique. Les hypothèses sur les propriétés électriques des phases sont variées. Deux méthodes ont été employées, la minimisation de l'énergie de la gouttelette [18 à 20, 30], ou le bilan des forces s'exerçant à l'interface [13, 14, 22, 23, 25].

Une partie des auteurs [18, 20, 25, 30] a admis que la goutte, initialement sphérique, se déforme en un ellipsoïde de révolution. Cette hypothèse simplifie le calcul algébrique mais n'attribue qu'un seul degré de liberté à la déformation. Les résultats sont souvent exprimés à l'aide d'un nombre sans dimension, le nombre de WEBER électrostatique :

$$W_{eE} = \frac{\epsilon \epsilon_0 E_0^2 d}{\gamma} \quad (\text{III-1})$$

qui mesure l'importance des forces électriques de surface par rapport aux forces interfaciales. Le sens de la déformation (allongement ou aplatissement) dépend des propriétés des phases. Suivant les hypothèses, différentes relations entre l'excentricité et le nombre de WEBER électrostatique ont été obtenues.

D'autres auteurs ont calculé numériquement la surface exacte de la goutte [34, 35, 38]. Leurs conclusions ne sont pas toujours en accord. Elles valident toutes l'hypothèse ellipsoïdale pour les déformations modérées, mais les formes trouvées s'en écartent près du seuil critique, plus ou moins en fonction des modes de calcul.

Nous développerons et compléterons plus loin l'aspect théorique de la stabilité d'une gouttelette dans un champ électrique.

Les études expérimentales reposent sur la photographie de gouttelettes placées entre les deux plans d'un condensateur [15, 16, 22, 23, 26]. Elles ont confirmé, en partie, les prédictions théoriques. Des écarts apparaissent principalement au voisinage du seuil critique [48].

LATHAM et al., BRAZIER SMITH [28, 35] ont considéré le cas de deux gouttes voisines. Les surfaces sont alors asymétriques et le champ entre elles est accru (effet de condensateur). Ils prévoient que l'éclatement doit avoir lieu dans un champ extérieur plus faible que celui qui est requis pour une goutte seule.

Aucune attention n'a été portée sur les dimensions des gouttelettes issues de la dispersion.

III-1-2 - Circulation interfaciale

TAYLOR a montré le premier que la force tangentielle générée par la distribution de charges à la surface d'une goutte immobile dans un champ électrique induit une circulation des fluides de chaque côté de l'interface [33, 39] (figure III-1).

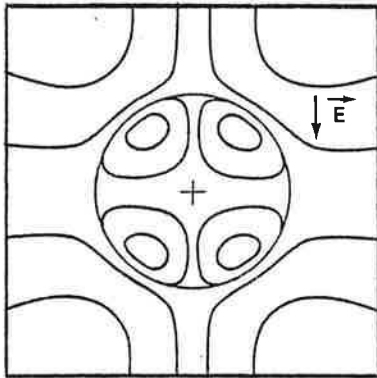


FIGURE III-1 - Circulation des fluides à l'intérieur et au voisinage d'une goutte stationnaire dans un champ électrique uniforme [33]

MORRISON et al. [40 à 42] ont évalué ensuite l'importance de cette circulation sur les processus de transport. Ils trouvent une contribution significative de l'électroconvection (exprimée par le nombre de NUSSELT). BERG et al. [43 à 45] ont décrit la circulation hybride d'une goutte non plus stationnaire mais se déplaçant par gravité. Ils obtiennent le flux de transfert massique dans la phase continue, pour différentes valeurs du nombre de REYNOLDS, du rapport de viscosité ( $X = \mu_2/\mu_1$ ) et d'un paramètre adimensionnel  $W_1$  qui caractérise l'importance relative des effets électriques et gravitationnels.

$$W_1 = \frac{4V (1 + X)}{|U|} \quad \text{(III-2)}$$

U est la vitesse terminale de chute en l'absence de champ.

$$U = \frac{2gr^2(\rho_2 - \rho_1)(1+X)}{3\mu_1(2+3X)} \quad \text{(III-3)}$$

V est la vitesse interfaciale maximale engendrée par le champ

$$V = \frac{9E_0^2 r \epsilon_2 \left[ 1 - \frac{\epsilon_1 \lambda_2}{\epsilon_2 \lambda_1} \right]}{10 \left[ 2 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right]^2 \mu_1 (1+X)} \quad \text{(III-4)}$$

Ces auteurs prévoient sous l'angle théorique que le flux est inchangé si  $W_1$  est inférieur à l'unité, et qu'il est augmenté au-delà par le champ imposé.

### III-1-3 - Oscillations

Dans le cas d'un transfert de chaleur, KOMOTORI et al. [46 à 48] ont appliqué expérimentalement un champ transversal sous forme d'impulsions dans une colonne à goutte tombante. Les gouttes subissent des déformations périodiques (oscillations). Le coefficient de transfert (huile silicone continue, eau dispersée) est augmenté d'un facteur 2,5. Il présente un pic de résonance à la fréquence propre d'oscillation des gouttes.

Pour le transfert de masse, CHANCE [49] a précisé l'aspect théorique et défini les caractéristiques optimales du champ en fonction des propriétés physiques des phases.

THORNTON, BAILES et al. ont étudié l'influence des charges nettes des gouttes sur les fréquences d'oscillation [50, 51, 54].

### III-2 - Dispersion électrostatique à l'extrémité d'un capillaire

Une autre forme de la dispersion électrostatique a également été caractérisée. Elle consiste à introduire la phase dispersée à travers un tube capillaire porté à une haute tension. Ce tube plonge dans la phase continue où est disposée une contre-électrode. A débit d'introduction constant, on distingue deux régimes successifs :

- le régime de "goutte à goutte", aux potentiels faibles : la résultante de la pression électrostatique qui s'exerce à la surface de la goutte s'ajoute à la pesanteur. La fréquence des détachements augmente et le volume des gouttes diminue avec la tension.

- la pulvérisation : au-delà du potentiel d'instabilité de l'interface, de fines gouttelettes s'échappent continûment de l'orifice du capillaire.

THORNTON, BAILES et al. [50 à 58] ont entouré, dans leurs essais, le capillaire d'un anneau de garde horizontal parallèle à la contre-électrode (figure III-2). Les lignes de forces sont des droites verticales.

La phase continue est choisie de manière que son temps de relaxation soit grand devant le temps de séjour des gouttes. Celles-ci conservent ainsi la charge qu'elles acquièrent pendant leur formation et sont accélérées par le champ continu (électrophorèse). Pour connaître avec précision l'aire interfaciale d'échange, les expériences sont confinées au régime de goutte à goutte.

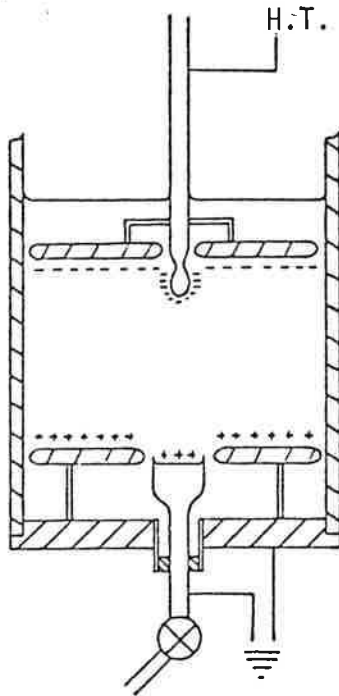


FIGURE III-2 - Schéma de l'expérience de dispersion électrostatique à l'extrémité d'un capillaire [54]

La fréquence de détachement, la forme et la vitesse des gouttes sont mesurées à l'aide d'une caméra ultra-rapide. Leur charge est détectée par un électromètre connecté à l'entonnoir collecteur. Le diamètre, la charge et la vitesse des gouttes ont été reliés [50 à 54]. Le coefficient de transfert (n-heptane continu, furfural dispersé) augmente avec l'intensité du champ. Cet effet est attribué à un accroissement de la fréquence d'oscillation des gouttes et, à un degré moindre, à la diminution par la charge de la tension interfaciale effective. Il obéit à la formule [54]:

$$\frac{K_d d}{D_e} = 0,42 \left[ \frac{d U \rho_1}{\mu_1} \right]^{0,68} \left[ \frac{\gamma^3 \rho_1^2}{g \mu_1^4 \Delta \rho} \right]^{0,1} \left[ \frac{4 D_e t_s}{d^2} \right]^{-0,14} \quad \text{(III-5)}$$

Ces résultats sont confirmés lorsqu'on dispose plusieurs ajutages en parallèle [54].

BAILES et al. [54] ont élargi leurs investigations à des systèmes où le soluté n'a plus une interaction purement physique avec le solvant. L'efficacité globale d'extraction dans la cellule est augmentée d'un facteur

compris entre 1 et 2,2 dans le régime de pulvérisation avec les systèmes :

LIX64N (20 %) + Escaid 100 - Cu

D2EHPA (20 %) + toluène - Ni

TBP (20 %) + kérosène - U

La conductivité de la phase continue dans les deux derniers cas croît très vite avec la quantité de métal complexé; seule la cinétique d'extraction initiale a donc été mesurée.

Certains auteurs n'ont pas entouré l'ajutage d'une électrode de garde [60 à 67]. Le champ intense à l'extrémité (pouvoir des pointes) permet de bénéficier des mêmes effets qu'en champ uniforme à des tensions notablement plus faibles. La taille et la charge des gouttes ont été mesurées [60 à 64].

LANCELOT et POISSON-AUFRERE [60, 61] ont étudié le transfert eau-benzène en régime de pulvérisation. HENDRICKS [65] a examiné la transition entre les deux régimes. En appliquant le critère de stabilité de RAYLEIGH [12], il a démontré la relation :

$$V_{\text{crit.}} = \frac{5D_e \gamma}{2\epsilon_1 \epsilon_0} \quad (\text{III-6})$$

WATANABE et al. [66, 67] ont préparé, en ajoutant un agent tensio-actif à la phase continue, des émulsions stables et monodispersées (rayon moyen des particules inférieur à 0,1µm).

### III-3 - Action d'un champ électrique sur une interface plane

TAYLOR [33, 68], MELCHER [69], MORI et al. [70] ont traité le problème de l'instabilité d'une interface plane soumise à un champ électrique. Dans le cas d'une phase lourde conductrice (indice 2), d'une phase légère isolante (indice 1) et d'un champ orthogonal, ils trouvent le critère d'instabilité :

$$\frac{\Delta V}{d_1} > \left[ \frac{(\rho_2 - \rho_1) g d_1}{\epsilon_1 \epsilon_0} \right]^{1/2} \quad \begin{array}{l} \text{si } d_1, \text{ hauteur du liquide 1,} \\ \text{est faible} \end{array} \quad (\text{III-7})$$
$$\frac{\Delta V}{d_1} > \left( \frac{2}{\epsilon_1 \epsilon_0} \right)^{1/2} [(\rho_2 - \rho_1) g \gamma]^{1/4} \quad \text{sinon}$$

CROPPER et al. [71], HOLLAND [72] ont construit par cette technique une cellule servant de bac mélangeur (figure III-3). L'électrode supérieure, hérissée d'aiguilles, utilise l'effet de pointe.

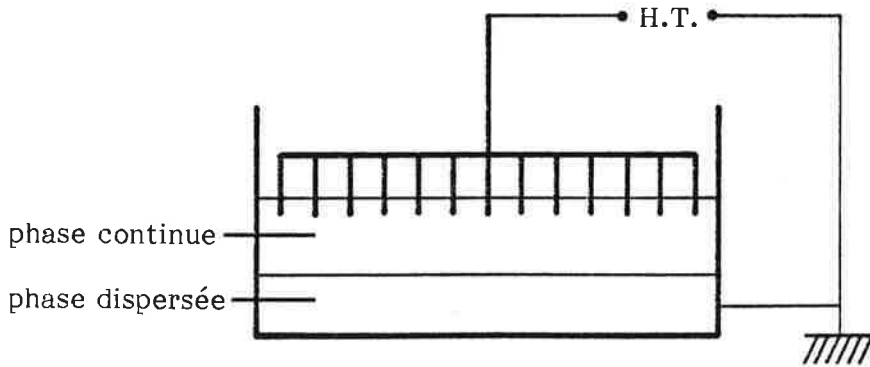


FIGURE III-3 - Schéma d'un mélangeur électrostatique [72]

BANCZYK, SAWISTOWSKI et al. [73, 74, 59 ] ont étudié dans une cellule de LEWIS, l'effet d'un champ électrique continu sur le transfert de systèmes binaires (Exemple eau-acétate d'éthyle). Les deux phases sont en écoulement laminaire à contre-courant. Le coefficient de transfert est multiplié par un facteur 1,2 à 10 suivant les systèmes.

#### III-4 - Dispersion électrostatique d'une émulsion

KOWALSKI et ZIOLKOWSKI [75] ont imaginé une colonne à contre courant (diamètre 1,9 cm, hauteur 20 cm) disposée entre les deux plaques d'un condensateur plan. L'ensemble est immergé dans la même phase continue que celle qui circule à l'intérieur de la colonne. La d.d.p. appliquée est telle que l'intensité du champ soit supérieure à la valeur critique pour les gouttes qui sont introduites. La colonne est le siège des phénomènes opposés de dispersion électrostatique et de coalescence dipolaire ; il en résulte, en moyenne, un diamètre des gouttes constant. Des photographies de l'émulsion donnent la taille des gouttes et le taux de rétention. Ils obéissent à la formule :

$$\frac{\epsilon_1 \epsilon_0 E_0^2 d_{32}}{\gamma} = 6,25 \beta + 0,177 (f\tau_1)^{-0,058} \quad (\text{III-8})$$

$$4 \leq \tau_1 \leq 4 \times 10^4 \text{ s} \quad 0,3 \leq \beta \leq 3 \%$$

écart moyen 10,8 %

systèmes toluène-acide acétique-eau

toluène-acide acétique-eau + 29 % glycérine

n-heptane-acide acétique-eau.



Le diamètre moyen est une fonction croissante de la rétention et décroissante du temps de relaxation de la phase continue. La variance de la distribution des tailles des gouttes n'est pas indiquée.

Le coefficient d'échange croît avec le champ, il suit la loi :

$$\frac{K}{K_0} = \left[ 1 + 470 (f\tau_1)^{0,3} \left( \frac{\epsilon_1 \epsilon_0 E_0^2}{\Delta \rho g d_{32}} \right)^{3,7} \right]^{0,125} \quad (\text{III-9})$$

$$0,5 \leq \frac{\epsilon_1 \epsilon_0 E_0^2}{\Delta \rho g d_{32}} \leq 4$$

écart moyen 12,1 %

### III-5 - Applications des propriétés du champ électrique à l'industrie de l'extraction par solvant

Le champ électrique est largement utilisé comme agent de séparation. L'usage d'électrodécanteurs est répandu dans l'industrie pétrolière pour le dessalement et la déshydratation des pétroles bruts [76, 77], il tend à se développer dans d'autres domaines notamment l'hydrométallurgie [78]. Des applications nouvelles à des colonnes d'échange apparaissent aussi :

- KNEULE et NEMEC [79] ont introduit des étages d'électrocoalescence régulièrement répartis dans une colonne à disques rotatifs pour accroître son efficacité.

- BETHUEL et al. [80] ont installé un dispositif électrocoalesceur dans une colonne pulsée, près de la sortie de phase continue, qui retarde l'engorgement et arrête les entraînements de phase dispersée dans la phase continue. Il permet d'augmenter la capacité de la colonne (rétention moyenne et débits) et stabilise son fonctionnement hydraulique.

Il n'y a pas d'exemples d'applications industrielles de la dispersion électrostatique en milieu liquide. Mais plusieurs contacteurs de laboratoire ont été conçus sur ce principe.

THORNTON et BROWN [81], BAILES [54, 82] se sont inspirés de la méthode de dispersion à l'extrémité d'un capillaire (cf. III-2). La phase dispersée est introduite à travers un plateau perforé porté à une haute tension. La phase décantée en pied constitue l'électrode de terre. Les principales caractéristiques et les performances de ces appareils sont rassemblées en tableau III-1. Un problème général de l'extraction sous champ électrique est d'éviter les courts-circuits qui peuvent se produire entre les électrodes par formation de chaînes de gouttes de phase dispersée, souvent très conductrice (phase aqueuse). BAILES [54] l'a partiellement résolu en élevant le plateau d'introduction au-dessus de

la phase continue de manière à maintenir un intervalle gazeux entre l'électrode et la surface du liquide.

AGAIEV, KOWALSKI et al. [83,84] ont disposé dans une colonne des électrodes qui assurent, sur toute la hauteur, le mélange des phases (voir principe paragraphe III-4 et schéma tableau III-1). Ce dernier emploie pour empêcher les courts-circuits des électrodes recouvertes d'une couche isolante de polyéthylène. Enfin, une colonne dans laquelle des zones de dispersion et de coalescence sont alternées par variation du champ (figure III-4) a été brevetée (WARREN [85]).

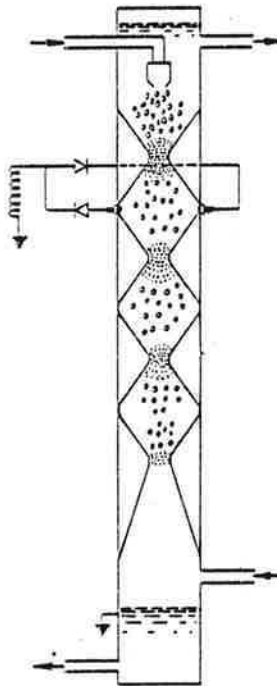


FIGURE III-4 - Schéma d'un contacteur alternatif par variation de la distance interélectrode des zones de dispersion et de coalescence [85]

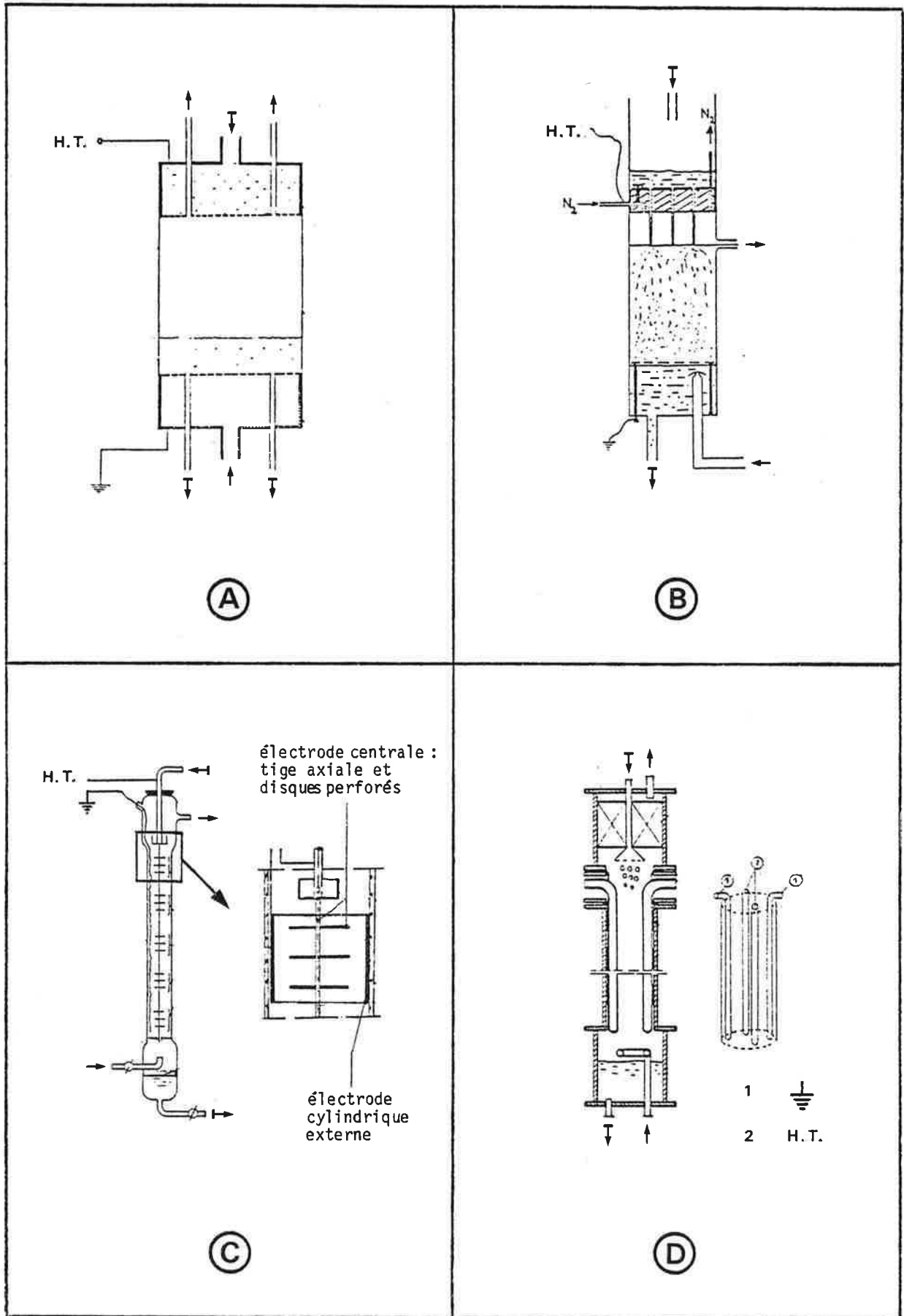


TABLEAU III-1 -  $\uparrow$  phase lourde  
 $\rightarrow$  phase légère

Auteurs	THORNTON-BROWN [51, 81]	BAILLES [54]	AGAIEV et al. [84]	KOWALSKI-ZIOLKOWSKI [83]
Hauteur totale (cm) diamètre (cm)	18 8,6	30 10	70 4,5	60 5
Electrodes	système d'introduction de la phase dispersée (plateau perforé 204 orifices de 0,6 mm de diamètre) et phase dispersée décaantée	idem THORNTON (plateau perforé à 3 orifices)	électrodes à symétrie cylindrique, coaxiales à la colonne	quatre cylindres parallèles à l'axe de la colonne
Schéma	A	B	C	D
Champ maximal (kV/cm) tension maximale (kV)	3,25 continu 50	3 continu 40	5 alternatif 50 Hz ?	3 alternatif 50 Hz 10,7
DST (1/h . cm <sup>2</sup> ) rapport : $\frac{ph: cont.}{ph. disp.}$	2,3 ?	0,28 1	7,5 0,5 < < 2	2,2 < < 4,3 1 < < 5
Opération	Lavage à l'eau d'un acide dans un hydrocarbure	extraction à l'eau d'acétone dans un ester	raffinage au furfural d'une coupe pétrolière	lavage à l'eau d'un acide dans un hydrocarbure
phase continue soluté	toluène acétone	acétate de n butyl acétone	gazole hydrocarbures aromatiques furfural	Xylène ou CCl <sub>4</sub> acide acétique
phase dispersée	eau	eau	eau	eau
résistivité de la phase continue (Ω.m)	> 10 <sup>12</sup>	?	> 10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup> < < 10 <sup>16</sup>
Efficacité	E <sub>Aq.</sub> <sub>Murp.</sub> multipliée par 3 par rapport au fonctionnement en champ nul	E <sub>Aq.</sub> <sub>Murp.</sub> = 0,8 multipliée par 1,8 par rapport au fonctionnement en champ nul	HEPT = 30 à 60 cm divisée par 1,7 par rapport à une colonne à garnissage (anneaux RASHIG) de même taille divisée par 2,4 par rapport au fonctionnement en champ nul	E <sub>Aq.</sub> <sub>Murp.</sub> = 0,8 à 0,98 multipliée par 5 par rapport au fonctionnement en champ nul

TABLEAU III-1 - Résumé des caractéristiques des contacteurs électrostatiques

### III-6 - Situation et objectif de l'étude

On peut regrouper les propriétés du champ électrique en quatre familles :

- les mécanismes électrostatiques de rupture d'une interface liquide liquide, que l'on désignera par le terme général de dispersion électrostatique ;
- le transport des gouttes sous l'action des forces d'électrophorèse et de diélectrophorèse ;
- l'électrocoalescence, c'est-à-dire l'ensemble des phénomènes électrostatiques qui contribuent à la coalescence des émulsions (influence mutuelle des gouttes, effet de "balayage" lorsque leurs vitesses sont différentes ...) ;
- l'action sur les coefficients cinétiques de transfert (oscillations des gouttes, circulation interne ...).

A l'échelle d'une gouttelette, les effets mécaniques de rupture, transport et coalescence ont fait l'objet de travaux variés ; nous en dégagerons au chapitre suivant un modèle qui permettra de préciser leur importance.

L'influence du champ sur les coefficients de transfert a été mise en évidence expérimentalement à plusieurs reprises mais son interprétation, complexe, n'est pas encore clairement établie. Nous ne rechercherons donc pas une mise en oeuvre spécifique de cet effet.

Les études sur le mélange électrostatique de deux liquides sont rares, et se limitent aux très faibles rétentions de phase dispersée. Deux types de contacteurs ont fonctionné, dont seule l'efficacité a été mesurée (tableau III-1).

Nous ferons la critique de ces appareils au paragraphe V-1 avant d'établir notre propre schéma de principe. Nous mettrons ensuite l'accent sur l'hydrodynamique du contacteur, dans la plus grande plage de rétention.

Les différentes manifestations du champ dépendent à la fois des charges de polarisation et des charges vraies. Si les premières sont toujours présentes, les secondes ne peuvent persister que si la phase continue est très isolante. Seul un petit nombre de systèmes d'extraction remplissent cette condition. Nous nous placerons dans le cas le plus fréquent en ne faisant pas appel aux effets des charges vraies pour le fonctionnement de notre appareil.

Nous choisirons également un système ayant une phase continue relativement plus conductrice ( $\lambda \approx 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ) que celles qui ont été généralement employées jusqu'à présent ( $\lambda \approx 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ) afin d'élargir le domaine d'application de l'extraction électrostatique.

## IV - CALCUL DES FORCES ÉLECTRIQUES SUR UNE GOUTTE

Nous nous proposons de quantifier les principaux phénomènes qui résultent des charges de polarisation sur une gouttelette soumise à un champ électrique :

- la déformation et les conditions de rupture
- la force de diélectrophorèse qui s'applique sur elle dans un champ non uniforme
- la force dipolaire exercée par une goutte voisine.

Nous nous inspirons de résultats connus dont nous faisons la synthèse en définissant une méthode générale de calcul et que nous complétons sur deux points : l'explicitation de la condition d'instabilité de la gouttelette et la justification du modèle ellipsoïdal par bilan des forces.

Des formules simples sont dégagées et une application numérique fournit chaque fois un ordre de grandeur de l'intensité des forces.

Les charges vraies, qui ne sont pas prises en compte ici, ont été incluses dans des calculs plus complets que nous avons présentés par ailleurs [87].

### IV-1 - Hypothèses, méthode de calcul

On considère une goutte liquide neutre (caractéristiques  $\lambda_2, \epsilon_2$ ) plongeant dans un second liquide immiscible ( $\lambda_1, \epsilon_1$ ). On admet qu'il règne un champ uniforme, ce qui généralement est au moins vrai localement. On néglige les effets de la gravité (la pression à l'intérieur de la goutte est alors constante), de l'électrostriction (le volume de la goutte est invariable quel que soit le champ), et ceux liés à la viscosité.

On assimile la goutte à un conducteur idéal ( $\lambda_2 \rightarrow \infty$ ) et la phase continue à un diélectrique linéaire parfait ( $\lambda_1 = 0$ ) ;

Soit :

- $\tau_2 \leq 10^{-8}$  s (les phases aqueuses électrolytiques vérifient cette condition)
- $\tau_1 \gg 1$  s si le champ est continu
- $\tau_1 \gg T$  si le champ est alternatif (T : période)

(le modèle se révèle encore valable expérimentalement pour des phases continues plus conductrices).

Le schéma de calcul est le suivant (les développements sont en annexe 1): le potentiel électrique  $\Phi_1$  à l'extérieur de la goutte est obtenu par résolution de l'équation de LAPLACE ( $\Delta\Phi_1 = 0$ ), on en déduit la valeur du champ électrique ( $\vec{E}_1 = - \text{grad } \Phi_1$ ) puis l'énergie électrostatique de la goutte (elle servira à exprimer la condition de stabilité au paragraphe IV-2-1) et la force électrique par unité de surface (d'après (II-1) et (II-2)) qui se réduit, compte tenu des hypothèses, à une composante normale :

$$\vec{F}_n = \frac{1}{2} \epsilon_1 \epsilon_0 \vec{E}_{1n} \quad (\text{IV-1})$$

On montre que les calculs effectués en champ continu sont vrais, dans nos hypothèses, en champ alternatif sinusoïdal ( $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos\omega t$ ), à condition de multiplier les potentiels et les champs par  $\cos\omega t$ .

#### IV-2 - Déformation et conditions de rupture

Nous supposons d'abord que la goutte se déforme suivant un ellipsoïde de révolution (d'excentricité  $e$ ) et nous explicitons la condition d'équilibre stable par le minimum de son énergie totale. Nous nous servons dans un deuxième temps de l'équation de bilan des forces à l'interface pour juger à posteriori de la validité du modèle ellipsoïdal.

##### IV-2-1 - Expression de la condition d'équilibre à l'aide de l'énergie

L'énergie de la gouttelette est la somme de deux termes, l'un d'origine superficielle, l'autre d'origine électrostatique. Elle doit vérifier les relations :

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial e} = 0 \quad (\text{IV-2})$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial e^2} \geq 0 \quad (\text{IV-3})$$

L'équation (IV-2) est équivalente à (voir annexe 2) :

$$W_{eE} = 4 B^2 C \quad (\text{IV-4})$$

B et C sont deux fonctions de l'excentricité  $e$  (expressions en annexe 2).

$W_{eE}$  est le nombre de WEBER électrostatique ( $W_{eE} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_0 E^2 d}{\gamma}$ , voir paragraphe III-1-1).

La résolution numérique de (IV-4) permet de tracer la fonction :

$$\frac{a}{b} = f(W_{eE}) \quad (\text{figure IV-1}).$$

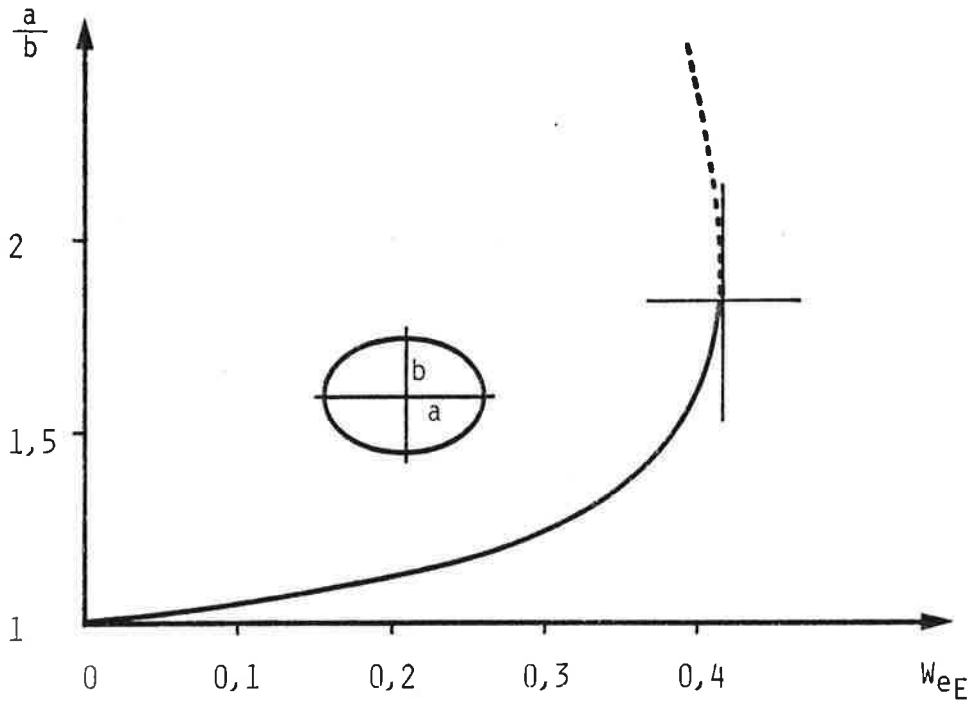


FIGURE IV-1 - Déformation, en terme de rapport grand axe sur petit axe, et limite de stabilité d'une goutte en fonction du nombre de WEBER électrostatique.

On montre que :

$$\text{signe}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{C}}{\partial e^2}\right) = \text{signe}\left(\frac{d\left(\frac{a}{b}\right)}{dW_{eE}}\right) \quad (\text{IV-5})$$

et  $\frac{\partial^2 \mathcal{C}}{\partial e^2} \rightarrow 0$  quand  $\frac{d\left(\frac{a}{b}\right)}{dW_{eE}} \rightarrow \infty$  (IV-6)

Ainsi les points de la courbe de pente positive représentent les états d'équilibre stable de la goutte et le point à tangente verticale la limite de stabilité. Ce dernier fournit les valeurs critiques de l'excentricité et du nombre de WEBER :

$$\left(\frac{a}{b}\right)_{\text{crit.}} = 1,839 \quad e_{\text{crit.}} = 0,839 \quad (\text{IV-7})$$

$$W_{eE \text{ crit.}} = 0,409$$

(IV-7) s'écrit encore :

$$E_{\text{crit.}} = 0,64 \sqrt{\frac{\gamma}{\epsilon_1 \epsilon_0 d}} \quad (\text{IV-8})$$

L'amplitude du champ critique, calculée pour les phases que nous expérimentons dans le contacteur ( $\epsilon_1 = 2,4; \gamma = 33,9 \text{ mN/m}$ ), est 4,8 kV/cm si  $d = 2,8 \text{ mm}$  (diamètre des gouttes à l'entrée).



IV-3-2 - Expression locale de la condition d'équilibre de la goutte, validité du modèle ellipsoïdal

Soit  $F_\gamma$  et  $F_E$  la pression interfaciale et la pression électrostatique à l'interphase. Elles sont orthogonales à la surface et de signes contraires.

Soit  $\Delta p = p_{int} - p_{ext}$  la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte.

La condition d'équilibre des pressions à la surface est en chaque point :

$$\Delta p + F_\gamma + F_E = 0 \quad (IV-9)$$

L'hypothèse d'une déformation ellipsoïdale est correcte si elle conduit à des valeurs de  $\Delta p$  constantes en tous points

La figure IV-2 représente (calculs en annexe 2) les variations de  $(F_\gamma + F_E)$  en fonction de l'excentricité, au pôle et à l'équateur de la goutte, c'est-à-dire aux points où cette somme a ses valeurs extrêmes. L'unité est la différence de pression à travers l'interface de la goutte en champ nul  $(\frac{2\gamma}{r})$ .

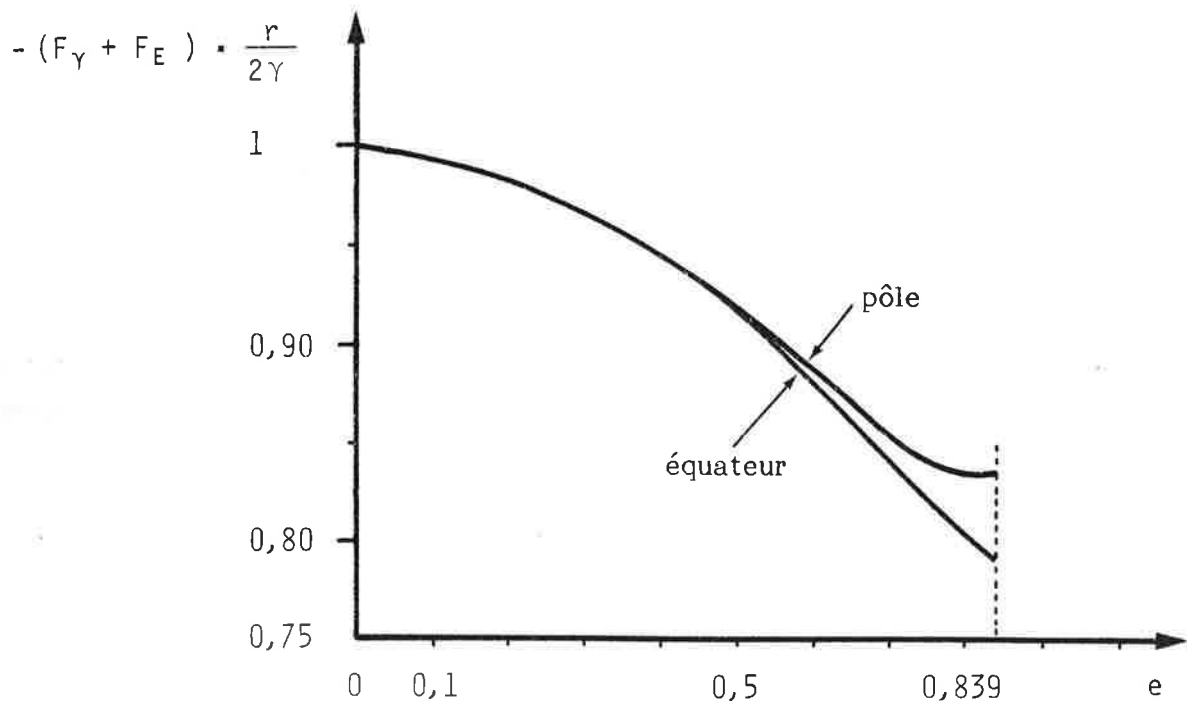


FIGURE IV-2 - Somme des pressions électrostatique et interfaciale au pôle et à l'équateur d'une goutte en fonction de l'excentricité.

On constate que  $\Delta p_{\text{pôle}} - \Delta p_{\text{équat.}}$  est toujours très faible. L'approximation ellipsoïdale est justifiée. Elle est exacte si  $e < 0,5$  et devient un peu moins précise lorsqu'on approche des conditions critiques. Nous l'adopterons dans toute la suite.

Remarquons que  $\Delta p = - (F_Y + F_E)$  décroît avec  $e$  autrement dit avec  $E_0$ . Le champ provoque une diminution de la tension interfaciale effective (phénomène électrocapillaire) définie par :

$$\gamma_{\text{eff.}} \left( \frac{1}{R'} + \frac{1}{R''} \right) = \gamma \left( \frac{1}{R'} + \frac{1}{R''} \right) - F_E \quad (\text{IV-10})$$

### IV-3 - Diélectrophorèse

Dans ce paragraphe et le suivant, on suppose le champ toujours très inférieur à sa valeur critique et on assimile la goutte faiblement déformée à une sphère.

Celle-ci est équivalente (voir annexe 3) à un dipôle ponctuel situé en son centre et de moment :

$$\vec{m} = k v \vec{E} \quad (\text{IV-11})$$

$v$  : volume de la goutte  
}  $k = 3 \epsilon_1 \epsilon_0$  s'appelle la polarisabilité.

La force qui s'exerce sur ce dipôle est, d'après (II-4) :

$$\vec{F}' = \frac{1}{2} k v \vec{\text{grad}} E^2 \quad (\text{IV-12})$$

Son sens est indépendant du sens du champ, elle existe en champ continu comme en champ alternatif. Elle est proportionnelle au volume de la goutte.

Les principaux exemples de champ non uniforme ont été donnée par POHL [4]. Celui où  $\vec{\text{grad}} E^2$  est susceptible d'être le plus élevé est créé par deux électrodes cylindriques coaxiales (figure IV-3).

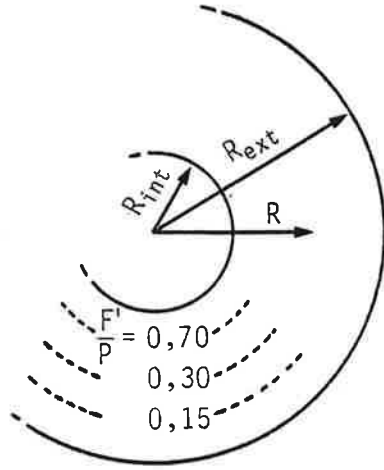


FIGURE IV-3 - Intensité de la force de diélectrophorèse rapportée au poids apparent s'exerçant sur une goutte dans un champ cylindrique.

$\vec{g}_{\text{rad}} E^2$ , comme  $\vec{E}$ , est radial.

Il vaut en un point situé à la distance  $R$  de l'axe :

$$||\vec{g}_{\text{rad}} E^2|| = \frac{2 \Delta V^2}{R^3 \ln^2 \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}}} \quad (\text{IV-13})$$

La force décroît rapidement lorsqu'on s'éloigne de l'électrode centrale.

Un exemple numérique de l'intensité de  $F'$  par rapport au poids apparent ( $P$ ) est en figure IV-3 (avec  $\Delta V = 10 \text{ kV}$ ,  $R_{\text{int}} = 1 \text{ cm}$ ,  $R_{\text{ext}} = 3 \text{ cm}$ ,  $\epsilon_1 = 2,4$ ,  $\Delta\rho = 222 \text{ kg/m}^3$ ).

IV-4 - Interaction dipolaire entre deux gouttes

Soit deux gouttes sphériques, neutres, de rayons  $r_1$  et  $r_2$ , séparées par une distance  $s$  (figure IV-4) et dont la droite joignant leurs centres fait un angle  $\psi$  avec la direction du champ.

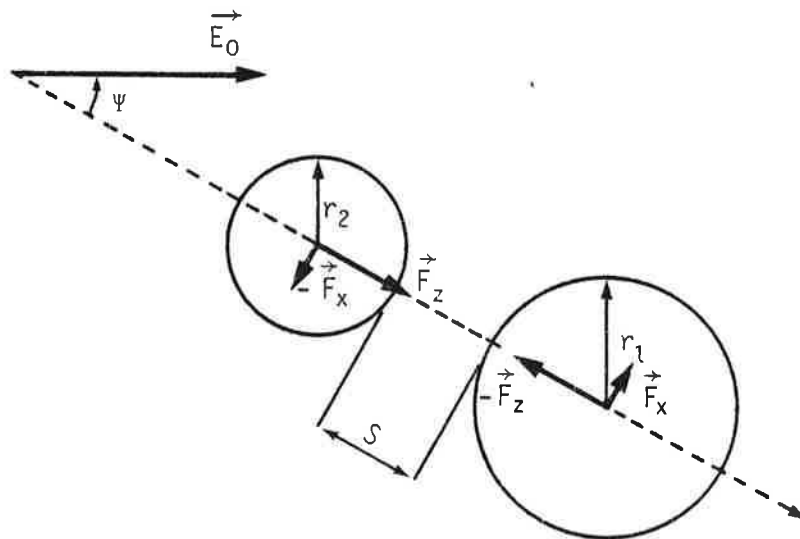


FIGURE IV-4 - Forces qui s'appliquent sur deux gouttes voisines dans un champ électrique.

Les forces résultantes, égales et opposées, qu'elles s'exercent l'une sur l'autre ont pour composantes (voir annexe 4) :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_z = \epsilon_1 \epsilon_0 r_2^2 E_0^2 (F_1 \cos^2 \psi + F_2 \sin^2 \psi) \\ F_x = \epsilon_1 \epsilon_0 r_2^2 E_0^2 F_3 \sin 2\psi \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(IV-14)} \\ \text{(IV-15)} \end{array}$$

$F_1, F_2, F_3$  sont des limites de séries qui ne dépendent que de la géométrie relative des deux sphères  $\frac{r_1}{r_2}$  et  $\frac{s}{r_2}$ . Elles ont été calculées par DAVIS [88]. Les valeurs correspondantes à  $r_1 = r_2$  sont en tableau IV-2 (cas  $r_1 = 2r_2$  et  $r_1 = 5r_2$  en annexe 4).

$s/r_2$	$F_1$	$F_2$	$F_3$
10,0	0,00030	- 0,00014	- 0,00014
1,0	0,0927	- 0,0330	- 0,0391
0,1	1,400	- 0,0945	- 0,2248
0,01	9,554	- 0,1032	- 0,3756
0,001	59,49	- 0,1041	- 0,4652

TABLEAU IV-2 -  
( $r_1 = r_2$ )

Le terme d'attraction  $F_z$  est maximal lorsque  $\psi = 0$ . Il est proportionnel à  $E_0^2$  : la coalescence dipolaire a lieu aussi bien en champ continu qu'en champ alternatif. Il est proportionnel à  $r_2^2$ , l'attraction entre les gouttes est d'autant plus grande que leur taille est plus importante. Enfin, à peu près nul pour  $s > r_2$ , il augmente considérablement lorsque les gouttes se rapprochent.

Exemple numérique :

Si  $r_1 = r_2 = 1,4$  mm,  $\psi = 0$ ,  $E_0 = 2$  kV/cm et  $\epsilon_1 = 2,4$  le rapport de  $F_z$  au poids apparent vaut ( $\Delta\rho = 222$  kg/m<sup>3</sup>) :

$s/r_2$	$\frac{F_z}{P}$
1	0,02
0,1	0,07
0,01	0,45

TABLEAU IV-3 -

Intensité de la force d'attraction dipolaire rapportée au poids apparent en fonction de la distance séparant les gouttes.

Remarque : Le champ dans l'intervalle séparant les gouttes est accru, il est maximal au point A :

$$E_A = M E_0 \cos \psi \quad (\text{IV-16})$$

Le coefficient M est une limite de série analogue à  $F_1, F_2, F_3$  (valeurs en tableau IV-3).

$s/r_2$	M
10,0	3,004
1,0	3,718
0,1	14,17
0,01	92,48
0,001	696,7

TABLEAU IV-3  
( $r_1 = r_2$ )

Le champ subit donc au sein d'une émulsion des modifications locales qui peuvent être importantes.

## V - CONTACTEUR A CHAMP ÉLECTRIQUE

### V-1 - Définition du schéma de principe

Il est intéressant de classer les divers schémas de contacteurs à champ électrique en les comparant aux différentes familles d'appareils d'extraction traditionnels [95].

Ainsi, le contacteur proposé par THORNTON et BAILES (cf. paragraphe III-5) doit être rapproché des colonnes gravitaires. C'est une colonne à pulvérisation dans laquelle la mise sous tension du distributeur de phase dispersée améliore la dispersion des gouttes. Cette solution a plusieurs inconvénients :

- son intérêt principal, qui est de former des gouttes chargées accélérées par le champ continu axial, disparaît si la phase continue n'est pas un très bon isolant.
- la charge des gouttes pendant leur formation oblige un contact direct de la phase dispersée avec la source de tension. Les risques de courts-circuits à travers cette phase, même s'ils peuvent être restreints [54], sont inévitables.
- pour que la hauteur utile de la colonne ne soit pas trop faible, la  $\frac{\text{d.d.p.}}{\text{hauteur utile}}$  interélectrode doit être très élevée, car le champ varie comme le rapport

Un moyen d'atténuer cet inconvénient a été suggéré par F. LANCELOT et G. POISSON AUFRERE [60,61]. La phase dispersée est introduite non plus à travers un plateau perforé plan mais par un ensemble de tubes capillaires. Cette géométrie demande, à champ égal, des tensions moins élevées. Les essais que nous avons effectués (voir annexe 5) montrent que l'économie de tension n'est pas déterminante dès lors que le pas du réseau de tubes est inférieur au centimètre ; pour des pas plus grands, le débit de phase dispersée optimal à travers chaque tube étant fixé, le débit spécifique total est très faible.

Nous n'avons pas retenu ce type de contacteur.

Les appareils de KOWALSKI et al., et AGAIEV (cf. paragraphe III-5) correspondent à des colonnes agitées dans lesquelles des électrodes se substituent au système d'agitation mécanique. Moyennant une géométrie appropriée, ils nécessitent des tensions moins élevées que les appareils précédents. Ils présentent de meilleures efficacités et permettent une isolation des électrodes.

Nous avons choisi cette technique de mise en contact des phases, avec un nouveau schéma de colonne (figure V-1) :

- celle-ci comporte huit étages distincts permettant de faire varier le champ le long de sa hauteur ;
- le décanteur supérieur est également soumis à un champ électrique dont le rôle est d'arrêter d'éventuels entraînements de phase dispersée dans la phase continue sortante.

Les électrodes ont aussi été redessinées afin qu'elles assurent le meilleur mélange des phases.

Par ailleurs, nous avons renoncé au bénéfice de la force de diélectrophorèse pour l'écoulement à contre-courant des gouttes dans la colonne, car cette force ne peut être importante que dans des zones réduites au voisinage des électrodes (paragraphe IV-3) et sa mise en oeuvre sur des distances importantes entraîne trop de complications technologiques. L'écoulement s'effectue donc par gravité.

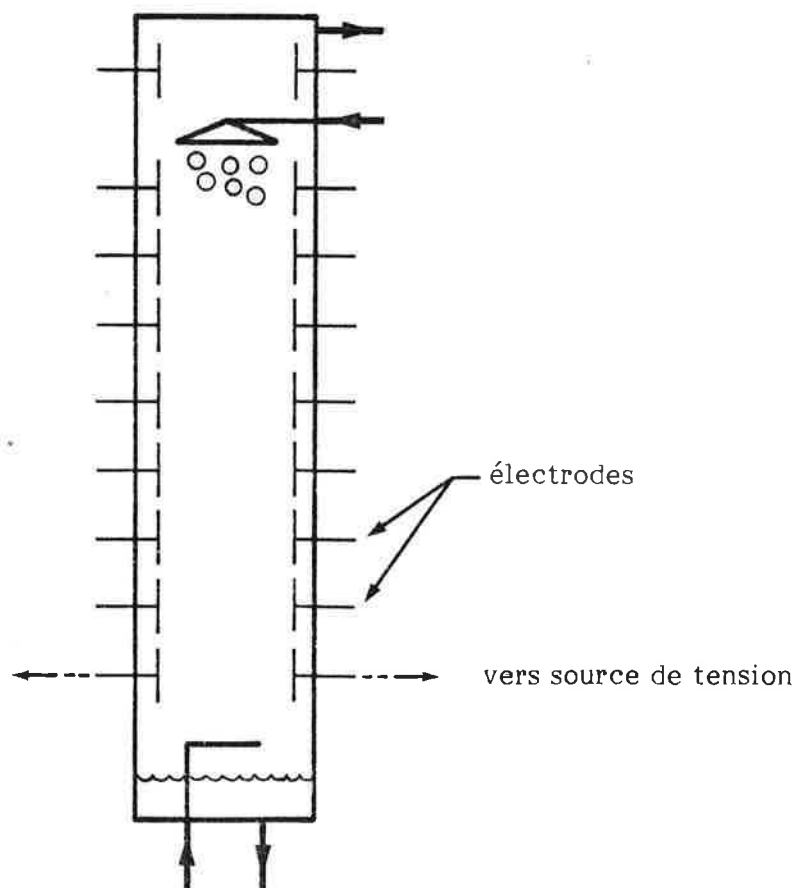


FIGURE V-1 - Schéma de principe du contacteur.

## V-2 - Géométrie du contacteur

### V-2-1 - Choix des électrodes et du fût de colonne

Plusieurs colonnes ont été testées (diamètre de 4 à 5 cm, hauteur de 20 à 50 cm) afin de fixer les matériaux et la géométrie des électrodes qui sont les éléments essentiels, ainsi que la structure du fût.

Ces expériences ont confirmé la nécessité absolue, lorsque la phase dispersée est conductrice et en régime de dispersion électrostatique, d'isoler les électrodes des phases en les recouvrant d'une substance appropriée. Des électrodes conductrices nues sont très rapidement mises en court-circuit (l'intensité du courant devient très grande et il se produit des décharges lumineuses) par des chaînes de gouttelettes, même à de très faibles rétentions (par exemple 1°/oo). Elles peuvent, par contre, être utilisées pour l'électro-coalescence où l'émulsion n'est pas agitée, jusqu'à des rétentions beaucoup plus élevées (de une à plusieurs dizaines de %).

Nous avons été amené à préciser :

- d'une part les techniques de revêtement, elles sont décrites en annexe 6.
- d'autre part les modifications introduites par la couche isolante sur le champ dans les phases, ceci fait l'objet du paragraphe VI-1.

Différents essais ont permis de déterminer (annexe 6) :

- la géométrie des électrodes dans chaque partie de la colonne ;
- celle du dispositif d'introduction de la phase dispersée (dont dépend le diamètre initial des gouttes) ;
- l'utilité ou non d'un garnissage ;
- le matériau de la colonne ;
- la technique de fixation des électrodes.

Ils ont abouti à l'appareil suivant :

### V-2-2 - Description du contacteur [98]

#### - Colonne

C'est un cylindre vertical en verre acrylique (bonne tenue aux agents chimiques) composé de trois modules démontables (assemblage par bagues filetées en PVDF\* et joints en Téflon) (figure V-2). Son diamètre intérieur est constant (y compris dans les décanteurs) et égal à 38,5 mm, sa hauteur totale est 1,3 m (hauteur

\* Polyfluorure de vinylidène



utile 1 m). L'entrée supérieure de phase dispersée lourde est un cône en plexiglass fermé par un plateau perforé (17 orifices de 1 mm de diamètre). L'entrée de phase continue légère est un tube perforé (PVDF). Les électrodes sont maintenues par des torions (PVDF) qui permettent également leur connection aux générateurs de tension.

- Electrodes

La zone de mélange de la colonne comprend huit étages identiques. Ils sont constitués chacun de deux électrodes cylindriques (diamètre 4 mm, longueur 10 cm) recouvertes d'une couche d'Araldite et d'une couche de PVDF (épaisseur totale 1 mm). Ces électrodes sont munies de deux couronnes (Téflon, diamètre extérieur 13 mm) décalées dans un même étage, destinées à empêcher un ruissellement éventuel de phase dispersée.

Les électrodes du décanteur haut sont deux plateaux perforés en zircaloy (9 perforations de 2 mm de diamètre) distants de 6 cm.

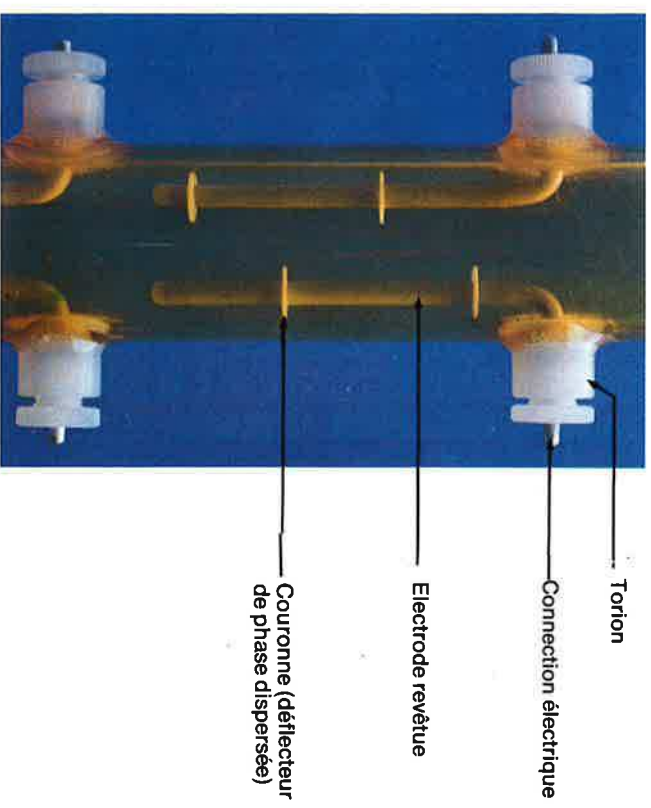
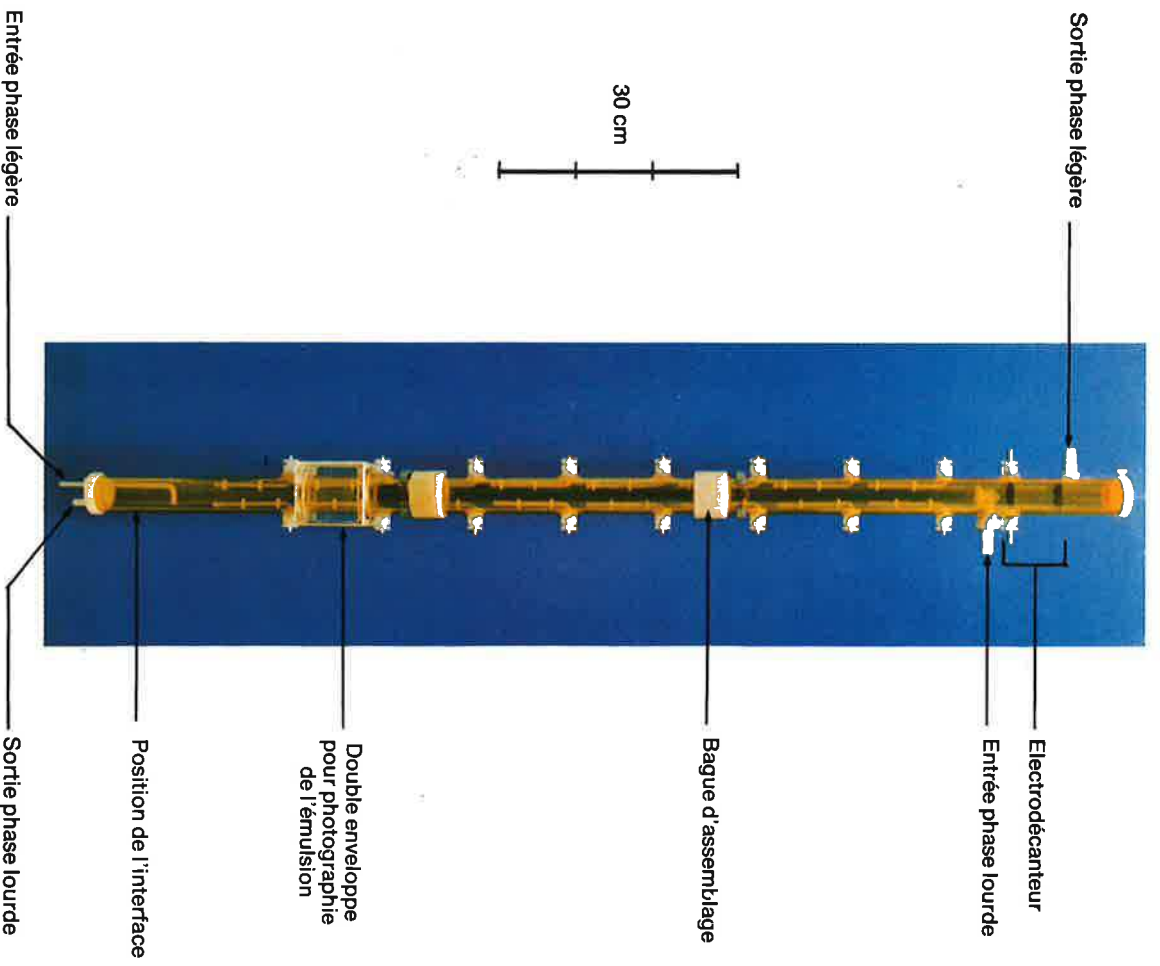


Figure V.2 Photographie d'ensemble du contacteur et détail d'un étage



## VI - ÉTUDES PRÉLIMINAIRES, BANC D'ESSAI

### VI-1 - Influence de l'isolation des électrodes

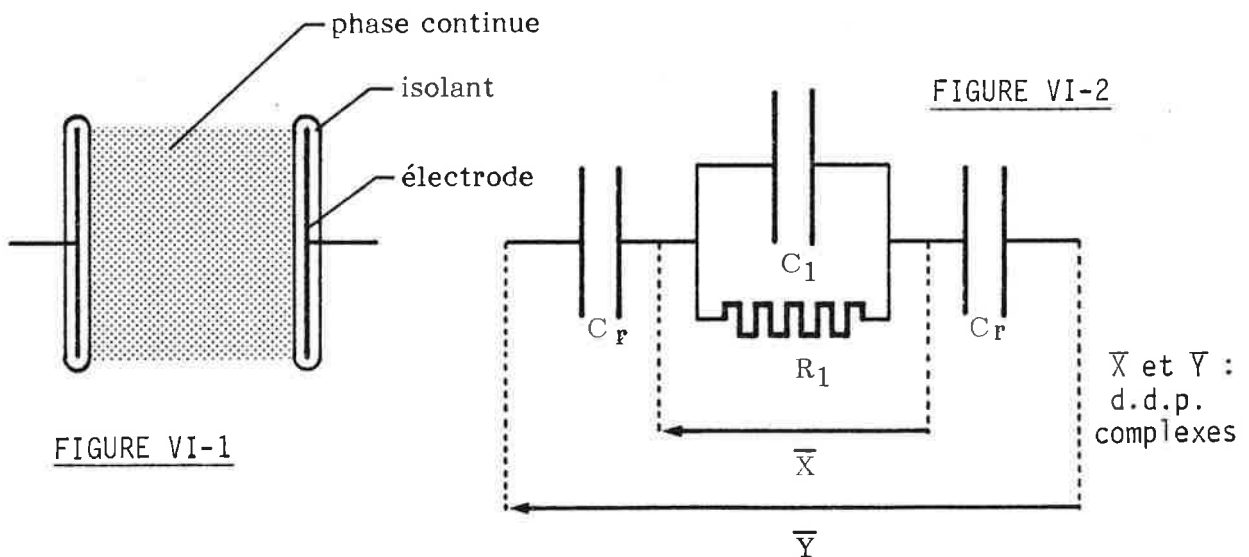
Etant donné deux électrodes "isolées" plongeant dans un liquide (figure VI-1), on veut connaître la loi de répartition du champ électrique entre la couche isolante solide et la phase continue et déterminer les conditions pour lesquelles la valeur du champ dans cette phase tend vers celle qui règnerait en l'absence de revêtement des électrodes.

On adopte le modèle du condensateur à couches diélectriques multiples avec pertes (annexe 7).

Ce modèle a été identifié de deux manières :

- par des mesures de potentiel au sein de la phase continue ;
- par des mesures d'impédance aux bornes des électrodes.

Il montre que le schéma équivalent de l'ensemble électrode revêtue phase continue est, si l'on néglige la polarisation des interfaces, le suivant (figure VI-2) :



La phase continue est représentée par une résistance ( $R_1$ ) en parallèle avec une capacité ( $C_1$ ). Le produit  $R_1 C_1$  est égal au temps de relaxation du liquide.

Le revêtement de chaque électrode équivaut à une capacité en série ( $C_r$ ).

Le champ dans la phase continue sera proche de celui qu'il y aurait sans isolation des électrodes si :

$$|\bar{X}| \rightarrow |\bar{Y}| \quad (\text{VI-1})$$

Les équations de ce circuit électrique montrent que (annexe 7) :

- En tension continue, après un régime transitoire de constante de temps  $\tau = R_1 \left( \frac{C_r}{2} + C_1 \right)$  :  $|X|$  tend vers 0. Un champ continu est inemployable.

- En tension alternative sinusoïdale (pulsation  $\omega$ ), comme l'épaisseur de l'isolant est très inférieure à celle de la phase continue :

$$C_r \gg C_1$$

la condition (VI-1) équivaut à :

$$\omega R_1 C_r \geq 2 \quad (\text{VI-2})$$

Il faut donc maximiser la capacité de la couche isolante, c'est-à-dire choisir une substance de permittivité aussi élevée que possible et une épaisseur faible (la couche doit cependant avoir une rigidité diélectrique suffisante pour supporter la moitié de la d.d.p. appliquée en cas de mise en court-circuit des électrodes).

Pour des électrodes données, la fréquence du champ doit être d'autant plus élevée que la résistance de la phase continue est faible.

## VI-2 - Champ électrique dans le contacteur

### Champ électrique dans un étage

Il s'agit de connaître le champ créé par deux cylindres parallèles et de même rayon (figure VI-3). Un calcul est développé en annexe 8 à partir des hypothèses suivantes :

- les cylindres sont de longueur infinie (on fait abstraction des effets de bord) ;
- le milieu interélectrode est homogène (on suppose l'inégalité (VI-2) vérifiée et on néglige l'isolation des électrodes).

Les lignes de forces sont des circonférences centrées sur l'axe des  $y$  et passant par  $O_1$  et  $O_2$  (figure VI-4).

L'intensité efficace du champ, qui n'est fonction que des coordonnées horizontales  $x$  et  $y$ , est donnée par la formule :

$$E(x,y) = \Delta V \cdot \frac{D}{2 \ln \frac{D}{R}} \left[ (x^2 - y^2 - \frac{D^2}{4})^2 + 4 x^2 y^2 \right]^{-1/2} \quad (\text{VI-3})$$

La fonction  $\frac{E(x,y)}{\Delta V}$  est représentée en figure VI-5. Le champ est le plus grand près des électrodes, il décroît à mesure que l'on s'en éloigne.

Le champ étant variable dans un étage, les résultats seront généralement rapportés à la tension interélectrode.

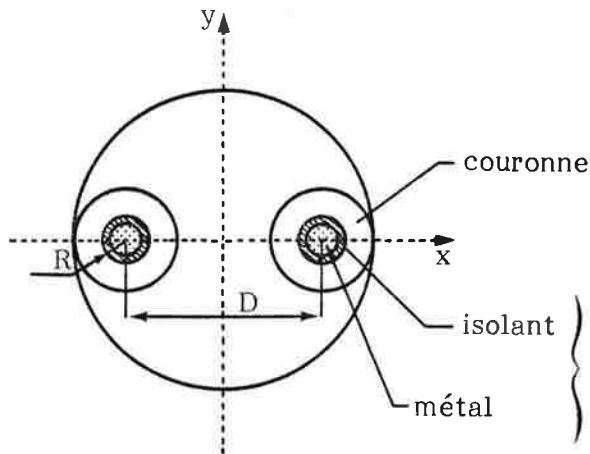


FIG. VI-3 - Coupe transversale d'un étage (échelle 1)

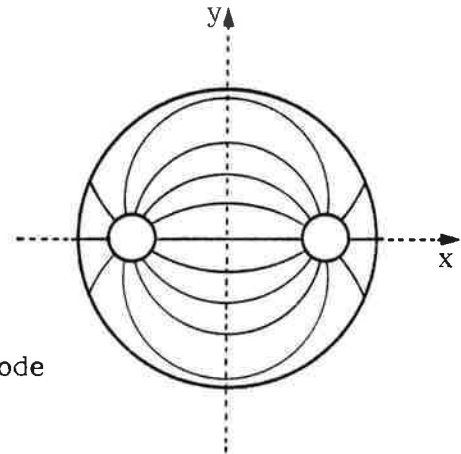


FIG. VI-4 - Lignes de forces

#### - Champ électrique dans le décanteur haut

Les plateaux perforés créent un champ pratiquement uniforme qui vaut :  $\frac{\Delta V'}{D'}$

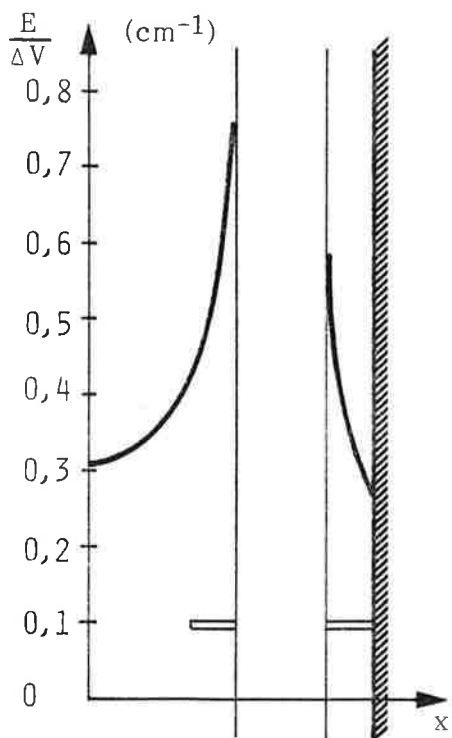
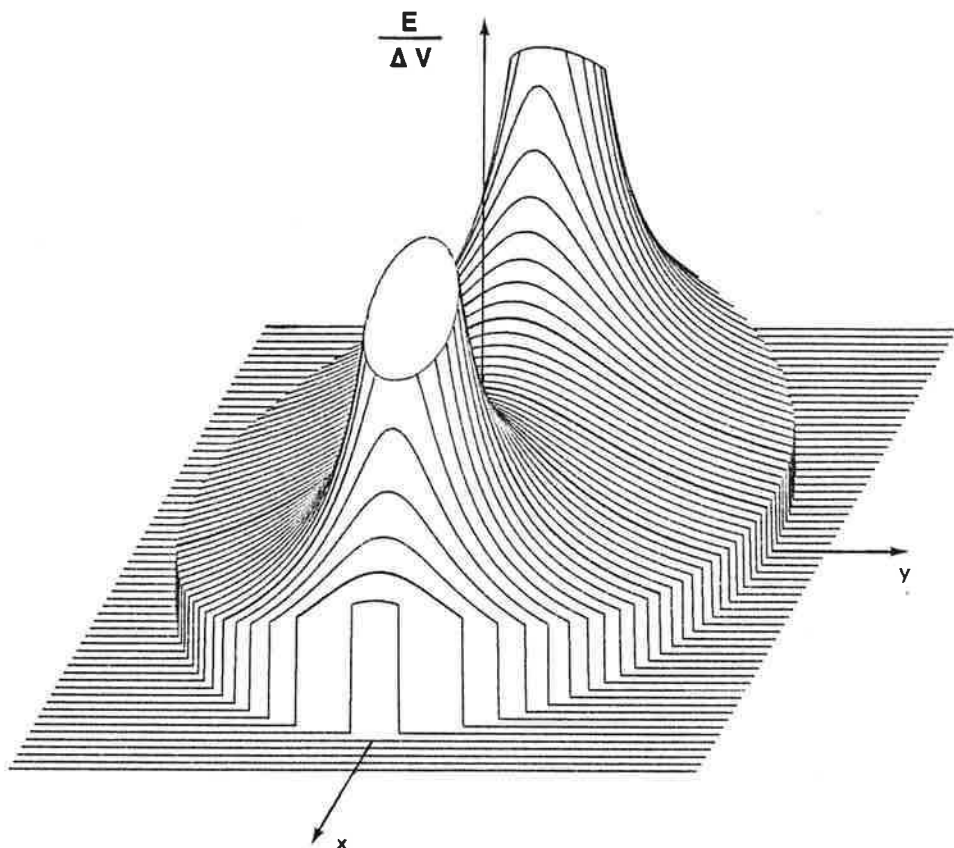
$\Delta V'$  d.d.p. entre les plateaux  
D' distance " " "

#### VI-3 - Mesure des propriétés électriques des phases

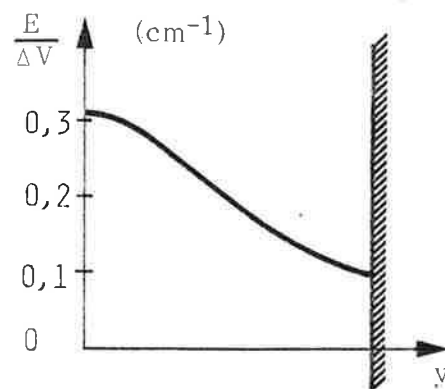
L'utilisation d'un appareil d'extraction électrostatique nécessite la connaissance des propriétés électriques des phases.

Des techniques de mesure de la résistivité et de la permittivité ont donc été mises au point. Elles sont résumées en annexe 9.

Etant donné le très petit nombre de valeurs disponibles dans la littérature, nous avons fait quelques mesures indicatives en sélectionnant les phases du type :



Champ dans le plan  $y = 0$



Champ dans le plan  $x = 0$

FIGURE VI-5 - Intensité du champ électrique dans un étage

Diluant  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Solvesso 150}^* \\ \text{dodecane} \\ \text{xylène} \end{array} \right. + \text{TBP}^{**} = \text{solution aqueuse acide}$

Les résultats sont rassemblés en annexe 10.

On note que, selon les systèmes, la résistivité de la phase continue peut varier énormément (jusqu'à 10 ordres de grandeur). Or elle détermine la consommation d'énergie. Le choix d'un système chimique adapté est donc, pour un contacteur à champ électrique, très important.

#### VI-4 - Système d'extraction

##### VI-4-1 - Description de l'opération

L'opération consiste en l'élimination du TBP dissous dans une phase aqueuse acide par extraction à l'aide d'un hydrocarbure.

La phase aqueuse (dispersée) est une solution HCl 6N

La phase organique (continue) est du Solvesso 150

Les spécifications sont :

$[\text{TBP}]^{\text{Aq.}}$             jusqu'à 750 mg/l  
entrée

$[\text{TBP}]^{\text{Aq.}}$             < 2,5 mg/l  
sortie

La teneur en TBP dans le Solvesso 150 en sortie est fixée à environ 30 g/l, le rapport des débits  $\frac{\text{organique}}{\text{aqueux}}$  vaut par conséquent  $\frac{1}{40}$ .

##### VI-4-2 - Préparation, analyse des phases

###### Préparation des phases

La phase aqueuse contenant le TBP est préparée par mise en contact dans un mélangeur décanteur d'HCl 6N avec du TBP dilué à 30 % en volume dans du Solvesso 150.

---

\* diluant commercial : coupe pétrolière composée d'hydrocarbures aromatiques lourds.

\*\* phosphate tributylrique.



Le même lot de Solvesso 150 a servi à toutes les mesures hydrodynamiques (en particulier celles de tailles de gouttes). Les propriétés que nous indiquerons plus loin sont relatives à celui-ci. Pour le Solvesso provenant d'autres lots, il a été vérifié que la tension interfaciale avec l'HCl 6N était peu différente (ce qui signifie l'absence d'impuretés tensioactives).

Le TBP que nous avons utilisé est également un produit industriel, il a été purifié, avant usage, par distillation.

#### Analyse des phases

Le TBP en phase aqueuse est dosé, après une extraction au  $\text{CCl}_4$ , par deux méthodes : spectrophotométrie infra-rouge et chromatographie en phase gazeuse. La précision est de l'ordre de  $\pm 5\%$  aux concentrations élevées (0,1 à 1 g/l), elle diminue lorsque la quantité de TBP est plus faible ( $\pm 15\%$  si  $5 < [\text{TBP}] < 40 \text{ mg/l}$ ,  $\pm 50\%$   $1 < \text{TBP} < 5 \text{ mg/l}$ ).

Le TBP en phase organique est dosé par acidimétrie après une saturation par de l'acide nitrique 3N (précision :  $\pm 8\%$ ).

Chaque échantillon prélevé fait l'objet d'au moins deux analyses.

#### IV-4-3 - Propriétés des phases

Les masses volumiques sont mesurées par pesée, la viscosité par la méthode d'écoulement dans un capillaire, la tension interfaciale par la méthode de la goutte tombante.

Les techniques de mesure de la résistivité et de la permittivité ont été décrites au paragraphe VI-3.

En phase aqueuse, la solubilité du Solvesso 150 peut être négligée ; le TBP n'a qu'une faible influence sur les propriétés physicochimiques qui sont donc celles de l'HCl 6N (tableau VI-1).

Les propriétés de la phase organique sont portées en fonction du pourcentage en volume de TBP tableau VI-1. La masse volumique, la viscosité et la constante diélectrique varient peu. La tension interfaciale décroît significativement avec le taux de TBP, de même que la résistivité (qui reste compatible avec les caractéristiques des électrodes et la fréquence du champ) ; ces deux grandeurs sont susceptibles de varier au cours de l'échange de matière. Ce système s'apparente au système standard toluène-acétone-eau.

phases	phase aqueuse	phase organique (équilibrée avec HCl 6N)		
		Solvesso 150	Sol. + 1 % TBP	Sol. + 2 % TBP
propriétés				
masse volumique kg/m <sup>3</sup>	1,094x10 <sup>3</sup>	0,872 x 10 <sup>3</sup>	0,875 10 <sup>3</sup>	0,877 10 <sup>3</sup>
viscosité mPa.S	1,35	1,12	1,12	1,13
tension interfa- ciale mN/m		33,9	25,8	22,6
résistivité Ω.m	1,3x10 <sup>-2</sup>	6,7 x 10 <sup>9</sup>	1,6 x 10 <sup>9</sup>	6,3 x 10 <sup>8</sup>
constante diélectrique	plusieurs dizaines	2,40	2,45	2,50

TABLEAU VI-1

Propriétés des phases (T = 22°C)

VI-4-4 - Courbe de partage

Les mesures que nous avons faites du coefficient de partage du TBP (temps d'agitation des phases égal à 1h) sont rassemblées figure VI-6. La courbe de partage est sensiblement linéaire. Sa pente moyenne à l'origine est égale à 462.

VI-4-5 - Cinétique d'extraction

GERMAIN et PLUOT [94] ont trouvé une faible influence sur la cinétique de la température et des concentrations en TBP et en acide. Ils suggèrent un régime de transfert diffusionnel en phase organique.

VI-5 - Banc d'essai

VI-5-1 - Alimentation hydraulique du contacteur

- Circulation des fluides

Selon les débits, on utilise trois pompes :

- deux pompes doseuses milroyal "D" (débits de 0 à 40 l/h et 0 à 80 l/h )
- une pompe doseuse électromagnétique à membrane (débit de 0 à 3 l/h ).

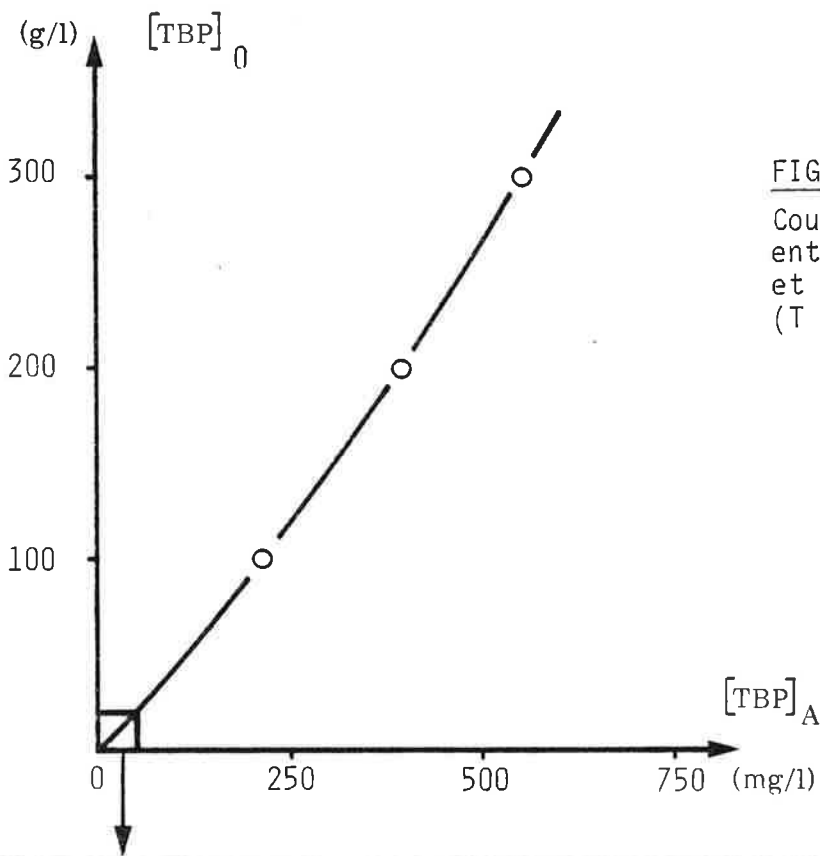
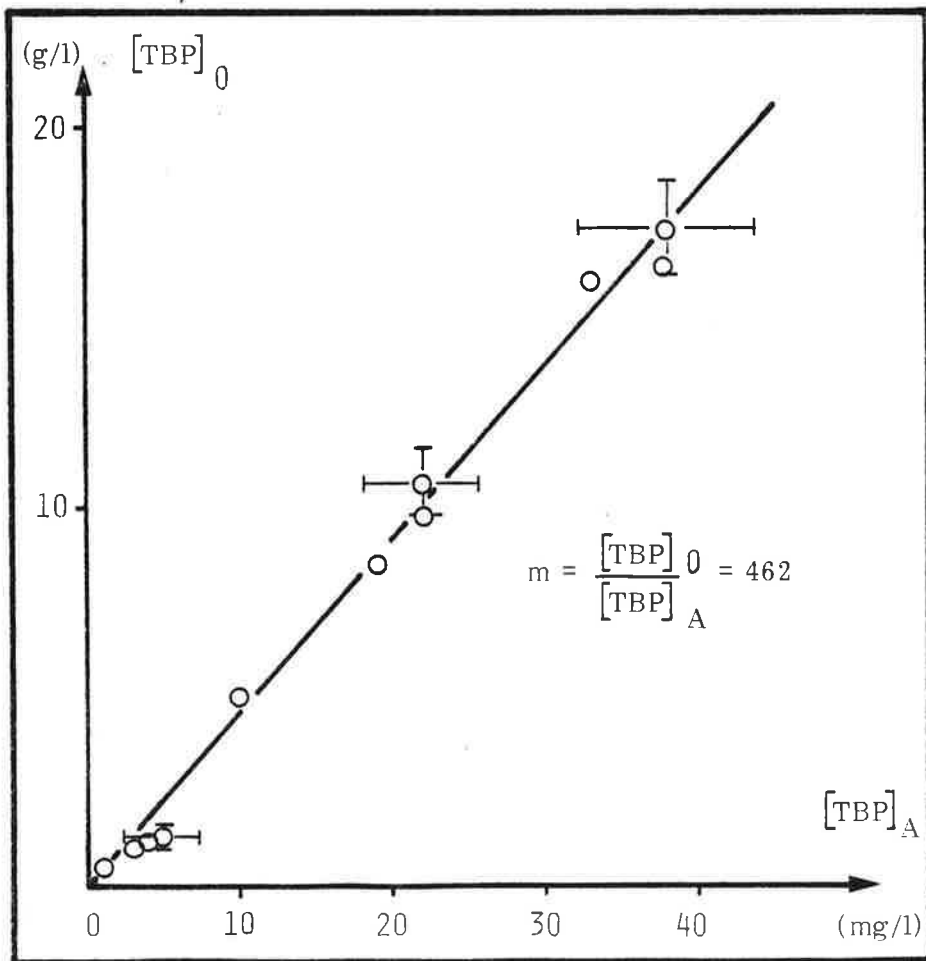


FIGURE VI-6 -  
Courbe de partage du TBP  
entre le Solvesso 150  
et l'HCl 6N  
(T = 22°C)



Le banc se divise en deux parties (figure VI-7) :

- l'environnement du contacteur proprement dit qui permet l'acheminement des fluides, les prises d'échantillons aux entrées et sorties de l'appareil et les mesures de rétention.

- un poste de préparation des phases (mélangeurs décanteurs).

- Régulation du niveau d'interface

La position de l'interface en pied de colonne est réglée manuellement par variation de la hauteur d'une surverse (figure VI-7).

VI-5-2 - Sources de haute tension et protections

L'alimentation électrique des étages (figure VI-8) comprend un auto-transformateur (220-0,230V) et un transformateur haute tension ; ses caractéristiques sont :

$$V_{\text{prim.}} = 230 \text{ V} \qquad V_{\text{second.}} = 15.000 \text{ V}$$

$$I_{\text{prim.}} = 2 \text{ A} \qquad I_{\text{second.}} = 25 \text{ mA}$$

$$I_{\text{court-circuit}} : 32 \text{ mA}$$

Le point milieu de l'enroulement secondaire est relié à la masse, les deux polarités sont à des potentiels égaux et opposés.

Nous avons limité la tension à 15 kV pour des raisons de tenue diélectrique des électrodes.

Les matériels sont protégés des courts-circuits par un disjoncteur thermique (2A) au circuit primaire.

La protection des personnes s'effectue de la manière suivante :

- le contacteur est enfermé tout entier dans un capot en plexiglass dont le verrouillage commande le circuit H.T. (les liaisons entre les câbles H.T. qui pénètrent à l'intérieur du capot et les électrodes sont alors faites par de simples pinces métalliques.

- les phases, à chaque entrée et sortie du capot, sont reliées à la terre pour éviter toute mise sous tension accidentelle par leur intermédiaire.

Le décanteur haut est connecté à un générateur de tension continue 0-80 kV -200 $\mu$ A (type SAMES B 80-02).

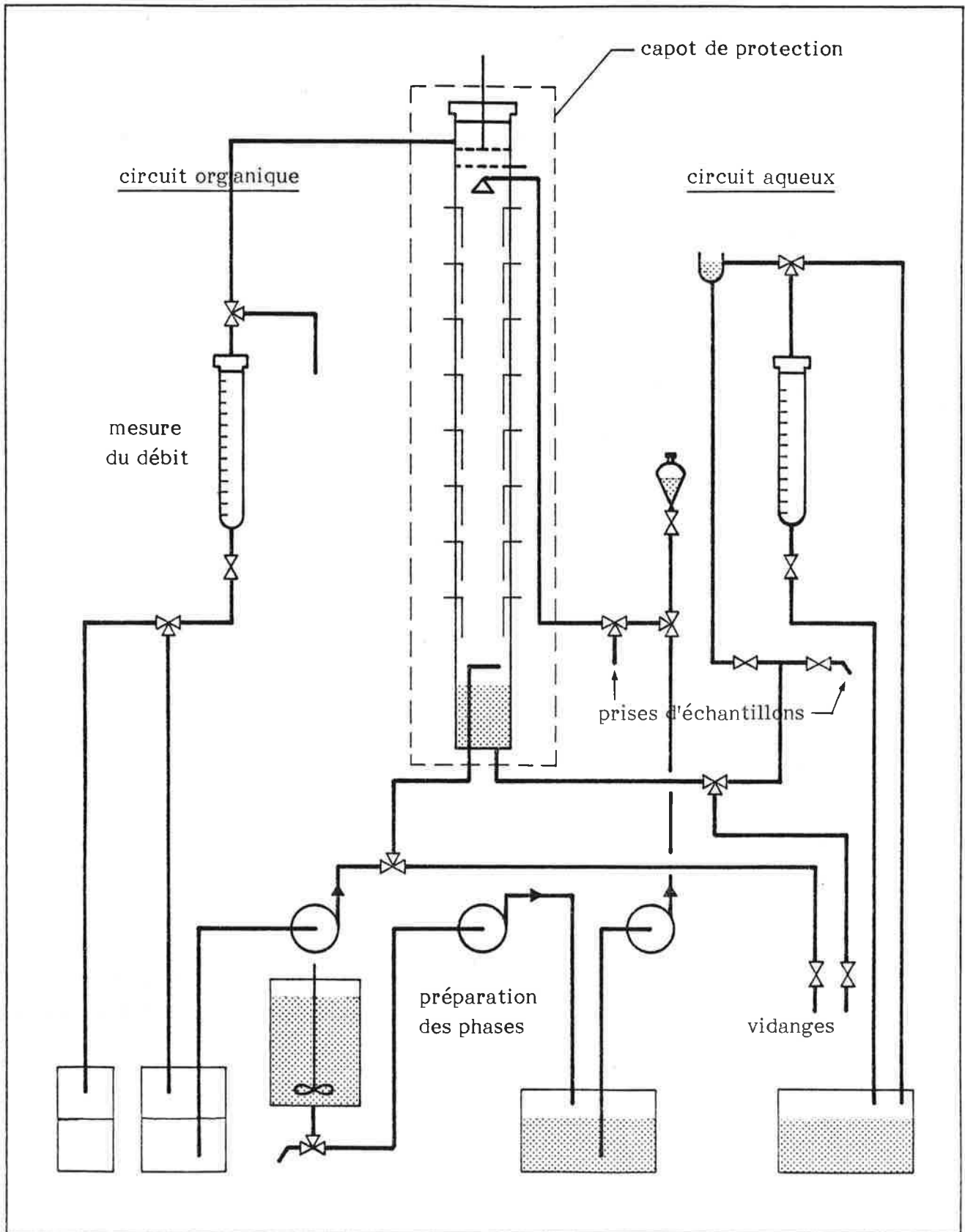


FIGURE VI-7 - Schéma du banc d'essai.

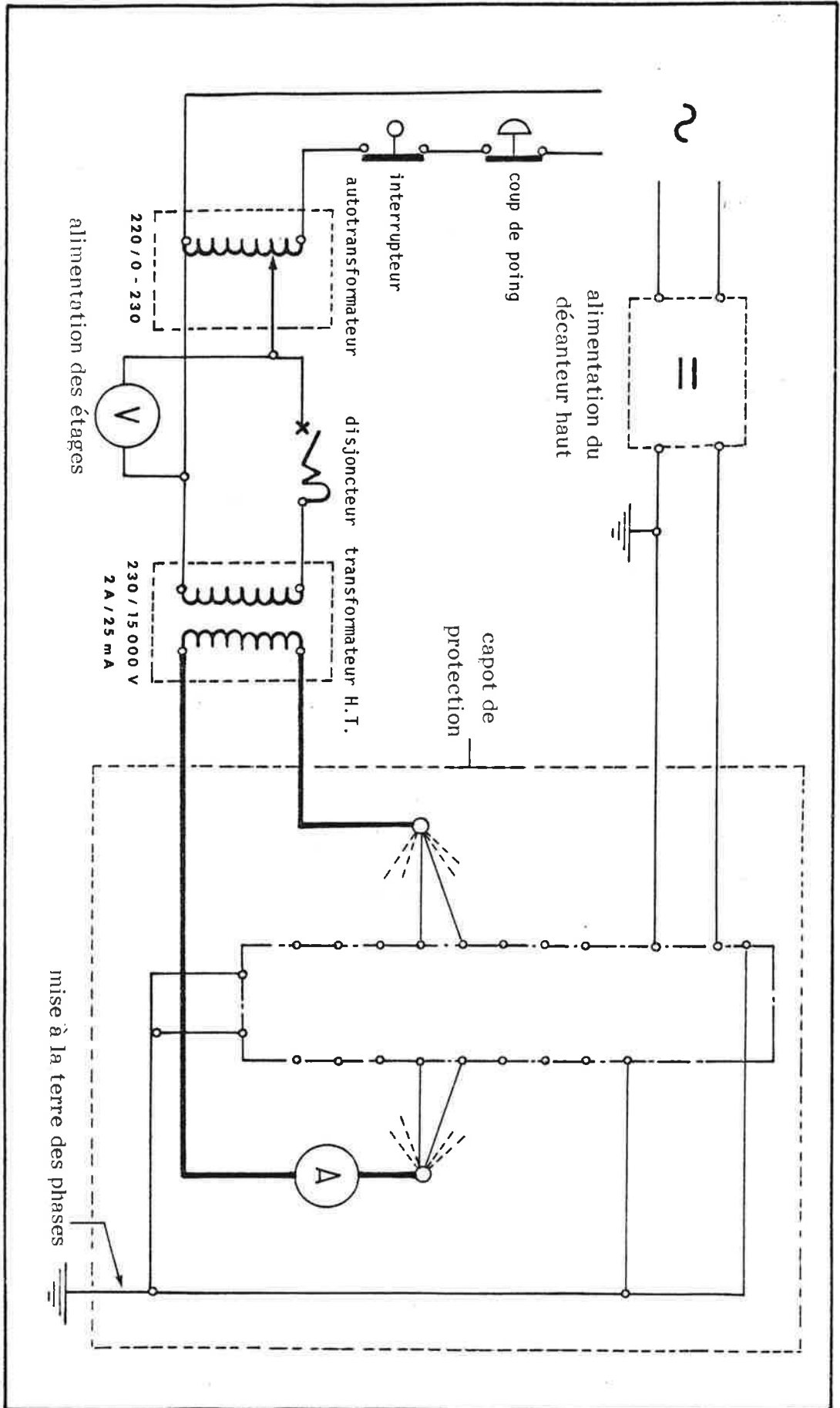


FIGURE VI-8 - Schéma du circuit électrique

VI-5-3 - Chaînes de mesure

- Débits des phases

Les pompes doseuses ont été étalonnées. Les débits sont en outre vérifiés pendant les essais par mesure du temps de remplissage de volumes connus.

- Taux de rétention de phase dispersée

On utilise la méthode du "déplacement de l'interface". Les débits sont arrêtés brusquement et simultanément par des vannes à fermeture rapide ; on mesure ensuite, après décantation de la phase dispersée, l'élévation du niveau d'interface. On obtient le taux de rétention moyen dans la colonne.

- Taille des gouttes

On procède par photographie et comptage.

La zone à photographier (7ème étage) est entourée d'une double enveloppe à faces planes qui minimise les distorsions optiques dues aux parois cylindriques de la colonne. Le montage est celui de la figure VI-9. La forte agitation des gouttes au sein de l'émulsion oblige à une procédure de prise de vue particulière décrite en annexe 11.

Le grossissement des tirages est égal à 3,5, le plus petit diamètre mesurable est d'environ 0,7 mm (diamètre réel 200 µm). Deux clichés (voir exemple - en annexe 11) sont dépouillés chaque fois, soit un échantillon de 500 à 2000 gouttelettes.

On considère 17 classes de diamètres, 14 d'une largeur de 300 µm : de 0 à 4,2 mm, et 3 d'une largeur de 1 mm: de 4,2 à 7,2 mm. A partir du nombre d'observations ( $n_j$ ) dans chaque classe  $j$ , on calcule la fréquence volumique relative pour le centre de la classe :

$$f_j = \frac{n_j \bar{d}_j^3}{\sum_j n_j \bar{d}_j^3} \quad (\text{VI-4}) \quad \text{avec} \quad \bar{d}_j = \frac{d_j + d_{j+1}}{2}$$

puis la moyenne et l'écart type de la distribution :

$$m = d_{43} \quad (\text{VI-5})$$

$$\sigma^2 = d_{53} - m^2 \quad (\text{VI-6})$$

et le diamètre de SAUTER:  $d_{32}$

$$\text{avec} \quad d_{pq} = \frac{\sum_j n_j \bar{d}_j^p}{\sum_j n_j \bar{d}_j^q} \quad (\text{VI-7})$$

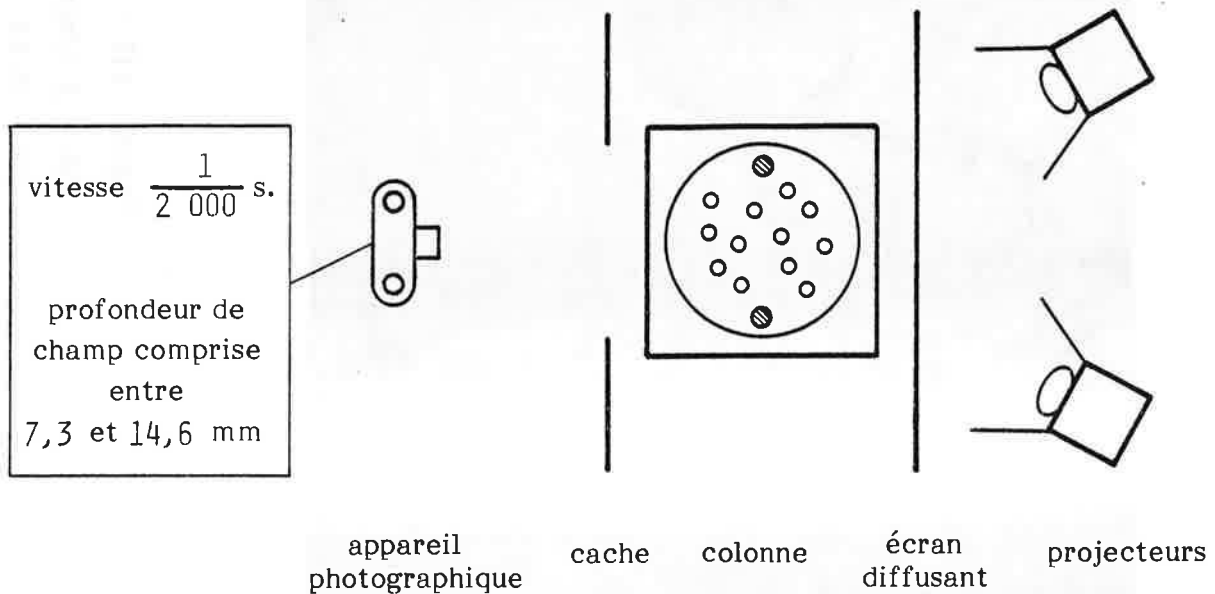


FIGURE VI-9 - Schéma du montage pour la photographie des gouttes

- Entraînements de phase dispersée dans la phase continue sortante

Dans le circuit de sortie de la phase continue se trouve en parallèle une éprouvette de décantation qui permet de mesurer le taux d'entraînement moyen pendant une durée déterminée.

- Paramètres électriques

La d.d.p. aux bornes des étages est déduite de la d.d.p. au primaire du transformateur ou bien mesurée directement au secondaire par l'intermédiaire d'une sonde T.H.T. diviseuse de tension.

L'intensité du courant est mesurée au secondaire par un ampèremètre dont le châssis est isolé de la terre et qui est disposé à l'intérieur du capot de protection.

Le générateur de tension alimentant le décanteur haut fournit la tension et l'intensité du courant dans cette partie de la colonne.



ASPECT DU MELANGE DIPHASIQUE DANS LA COLONNE A DIFFERENTS REGIMES

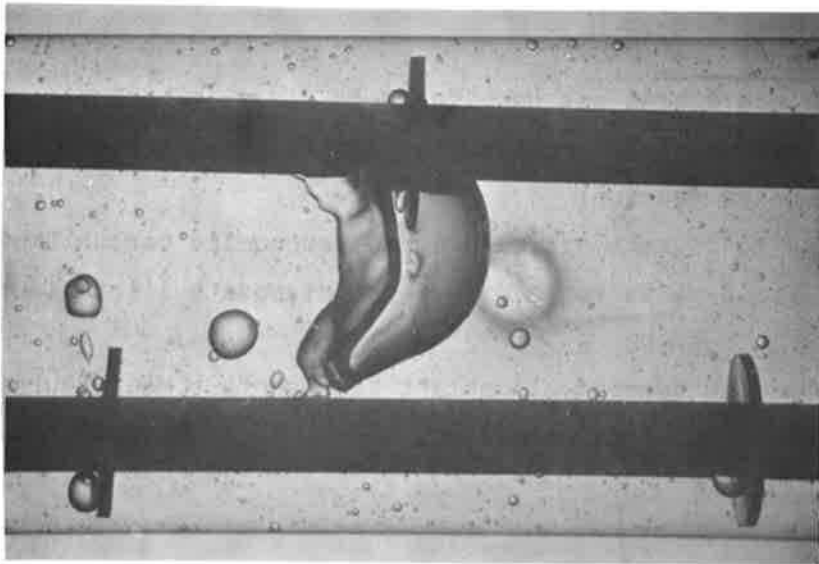


Figure VII - 1  
DSA = 0,5 l/hcm<sup>2</sup>  
 $\Delta V = 3,75$  kV

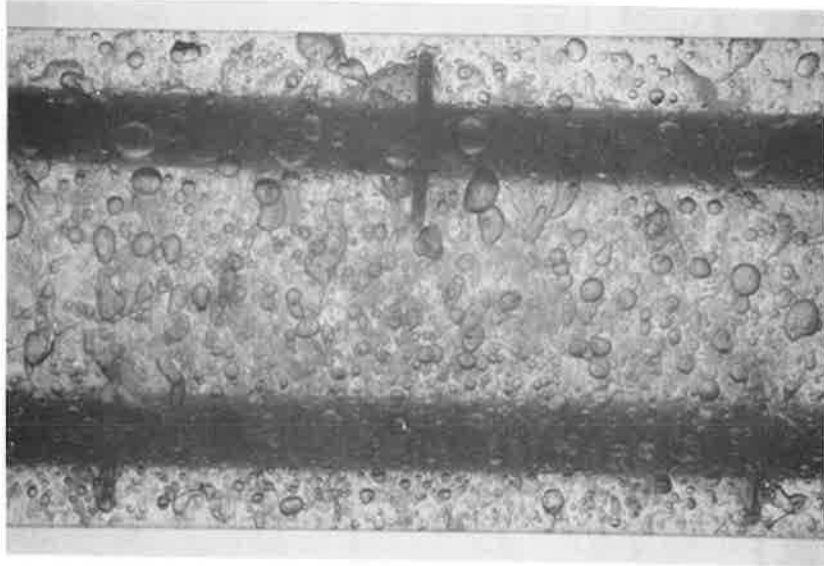


Figure VII - 2  
DSA = 0,5 l/hcm<sup>2</sup>  
 $\Delta V = 15$  kV

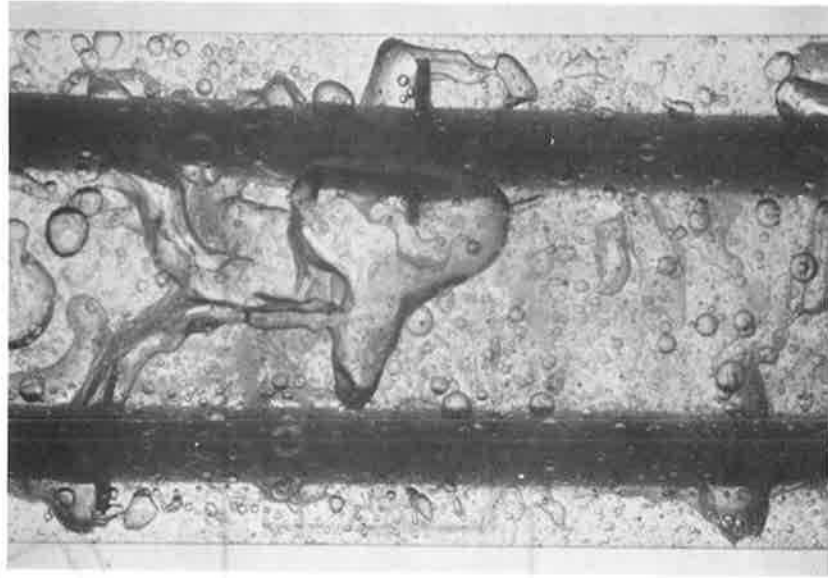


Figure VII - 3  
DSA = 3 l/hcm<sup>2</sup>  
 $\Delta V = 15$  kV

1 cm

## VII - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

### VII-1 - Hydrodynamique du contacteur

Dans ce paragraphe :

- sauf spécification, les phases ne contiennent pas de soluté et leurs propriétés sont invariantes dans la colonne.
- les étages de la zone active sont portés au même potentiel.

#### VII-1-1 - Description du fonctionnement

Le contacteur est, à tension nulle, une colonne à pulvérisation puis on distingue plusieurs intervalles :

- si  $\Delta V < 5$  kV, le champ provoque la coalescence des gouttes ; il est partout entre les électrodes inférieur à la valeur critique. La phase dispersée s'écoule rassemblée en volumes importants (figure VII-1).

- vers  $\Delta V = 5$  kV, les gouttes qui passent à proximité des électrodes éclatent ; l'intensité critique du champ est atteinte en ces points.

Jusqu'à 7 à 10 kV, selon les débits, la coalescence reste néanmoins dominante dans la colonne.

- au delà d'une dizaine de kV, le champ dépasse la valeur critique dans une zone étendue de la section de la colonne. On fait alors les observations suivantes : les gouttes éclatent dès leur introduction, les gouttelettes produites subissent ensuite, tout au long de leur chute, une série aléatoire de coalescences au contact d'autres gouttelettes et de ruptures lorsqu'elles se trouvent à nouveau dans des conditions critiques. Il s'établit globalement une distribution des tailles constante dans la colonne (figure VII-2). Les gouttes lorsqu'elles se divisent acquièrent une impulsion dans la direction horizontale du champ ; leurs trajectoires sont, entre chaque singularité résultant d'une rupture ou d'une coalescence, sensiblement des arcs de parabole. Leurs mouvements sont rapides et créent une violente agitation dans la phase continue, d'autant plus importante que leur libre parcours moyen est plus grand, c'est-à-dire que la rétention est plus faible. Des mouvements d'électroconvection dans la phase continue (si  $\Delta V \geq 12$  kV) s'ajoutent à cette agitation.

Dans cette plage de tension, si on accroît le débit de phase dispersée, la taille des gouttes augmente progressivement, l'émulsion tend peu à peu à prendre l'aspect du régime précédent (figure VII-3).

Dans le décanteur haut, le champ produit la coalescence et la redescende dans la colonne des gouttes entraînées par la phase continue.

#### VII-1-2 - Taux de rétention

Les figures VII-4 et VII-5 montrent les variations du taux de rétention en fonction de la tension et du débit spécifique aqueux.

La rétention passe par un minimum (figure VII-4) lorsque  $E < E_{crit.}$ , puis augmente jusqu'à une valeur plus ou moins grande, suivant le débit, par rapport à celle en champ nul.

Remarquons que le potentiel qui marque le début de la dispersion correspond à un champ, à la surface des électrodes, d'amplitude 5,3 kV/cm. Cette valeur est proche de celle calculée à partir du nombre de WEBER électrostatique (paragraphe IV-2,  $E = 4,8$  kV/cm), l'écart correspondant vraisemblablement à une faible chute de potentiel dans le revêtement isolant.

Lorsque le débit spécifique aqueux croît (figure VII-5) la rétention augmente dans un premier temps avec un coefficient de variation à peu près identique à celui en l'absence de champ. Elle tend ensuite vers un palier ; cette limitation coïncide avec l'apparition de gouttes volumineuses ( $d > 1$  cm) qui traversent la colonne.

#### VII-1-3 - Taille des gouttes dans la plage de dispersion

Il faut distinguer nettement deux domaines de débit spécifique (ou ce qui est équivalent de rétention), comme le montrent déjà les figures VII-4 et VII-5.

Bien qu'il n'y ait pas de discontinuité entre les deux, on peut situer leur frontière à environ  $1,5$  l/h .cm<sup>2</sup> ( $\beta \approx 10$  %).

- DSA  $< 1,5$  l/h .cm<sup>2</sup>

Des photographies, prises à plusieurs étages et en faisant une mise au point dans différents plans verticaux parallèles aux électrodes, montrent que la granulométrie de l'émulsion ne varie pas :

- en fonction de la hauteur si l'on exclut le premier étage où la phase dispersée est introduite.

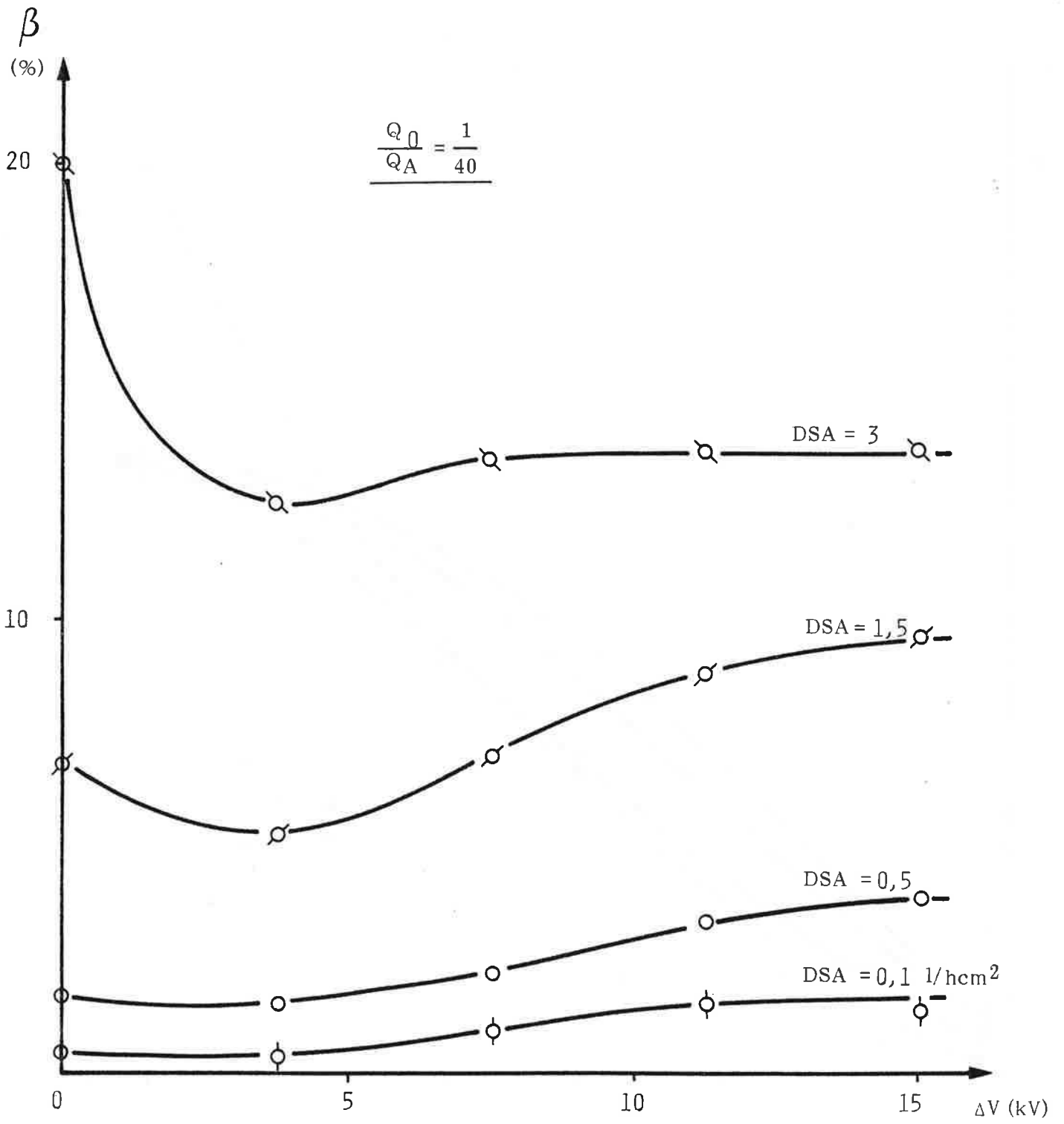


FIGURE VII-4

Taux de rétention moyen en fonction de la d.d.p.

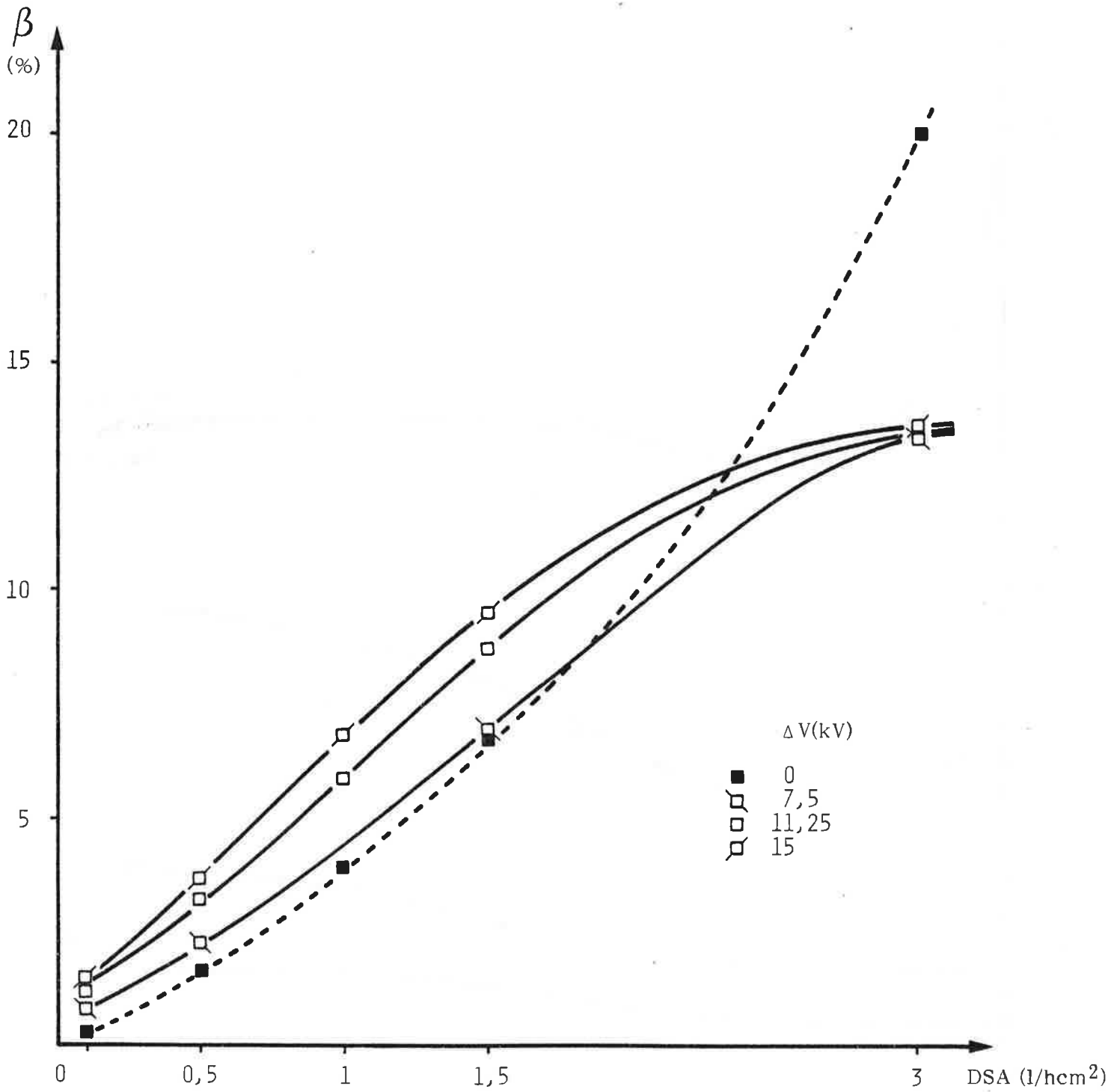


FIGURE VII-5

Taux de rétention moyen en fonction du débit spécifique aqueux

- d'un plan à l'autre, à partir d'environ  $\Delta V = 7$  kV aux plus faibles rétentions ( $\beta < 4$  %) et  $\Delta V \approx 10$  kV pour les rétentions plus fortes. Cette homogénéité de l'émulsion dans chaque étage, bien que le champ soit non uniforme, s'explique par l'agitation intense qui règne dans le mélange diphasique.

Ainsi, lorsque la tension est suffisante, une photographie d'un étage quelconque (autre que le premier) dans un plan quelconque constitue un échantillon représentatif de la population de gouttes. Les résultats que nous présentons sont issus de clichés du 7ème étage dans le plan des électrodes.

Les histogrammes de la figure VII-6 reproduisent la fréquence volumique relative de la distribution des diamètres (aire des rectangles) en fonction de la tension (histogrammes sur une même verticale) et du débit spécifique aqueux (histogrammes sur une même horizontale). Sur chacun d'eux sont indiqués les paramètres de la distribution : moyenne ( $d_{43}$ ) et écart type ( $\sigma$ ) ainsi que le diamètre de SAUTER ( $d_{32}$ , trait pointillé).

Le tracé de la fréquence cumulée sur du papier à échelle de GAUSS montre que :

- à faible débit et tension élevée (figure VII-6 C, D, H), la distribution suit avec une bonne approximation une loi normale (exemple figure VII-7). Sur la figure VII-6 H on a reporté les courbes de GAUSS ayant les mêmes moyenne et écart type, l'une d'aire égale à celle de l'histogramme (trait plein), l'autre d'aire unitaire représentant la densité de probabilité (trait discontinu).

- dans les autres cas (figure VII-6 B, G, J, K) la distribution n'est plus normale (exemple figure VII-8). Il semble qu'elle puisse être considérée comme la somme de deux lois de GAUSS centrées sur des diamètres, l'un inférieur, l'autre supérieur au diamètre initial (voir figure VII-6 G).

On remarque également une certaine similitude des histogrammes placés suivant la diagonale de la figure VII-6 (F et J ; B, G et K, C et H) qui signifie qu'une tension insuffisante dans l'appareil ou qu'un débit trop important tendent à avoir le même effet sur la granulométrie de l'émulsion.

Les figures VII-9 et VII-10 montrent les variations du diamètre de SAUTER en fonction de la tension et de la rétention (on obtiendrait des courbes peu différentes en considérant le diamètre moyen).

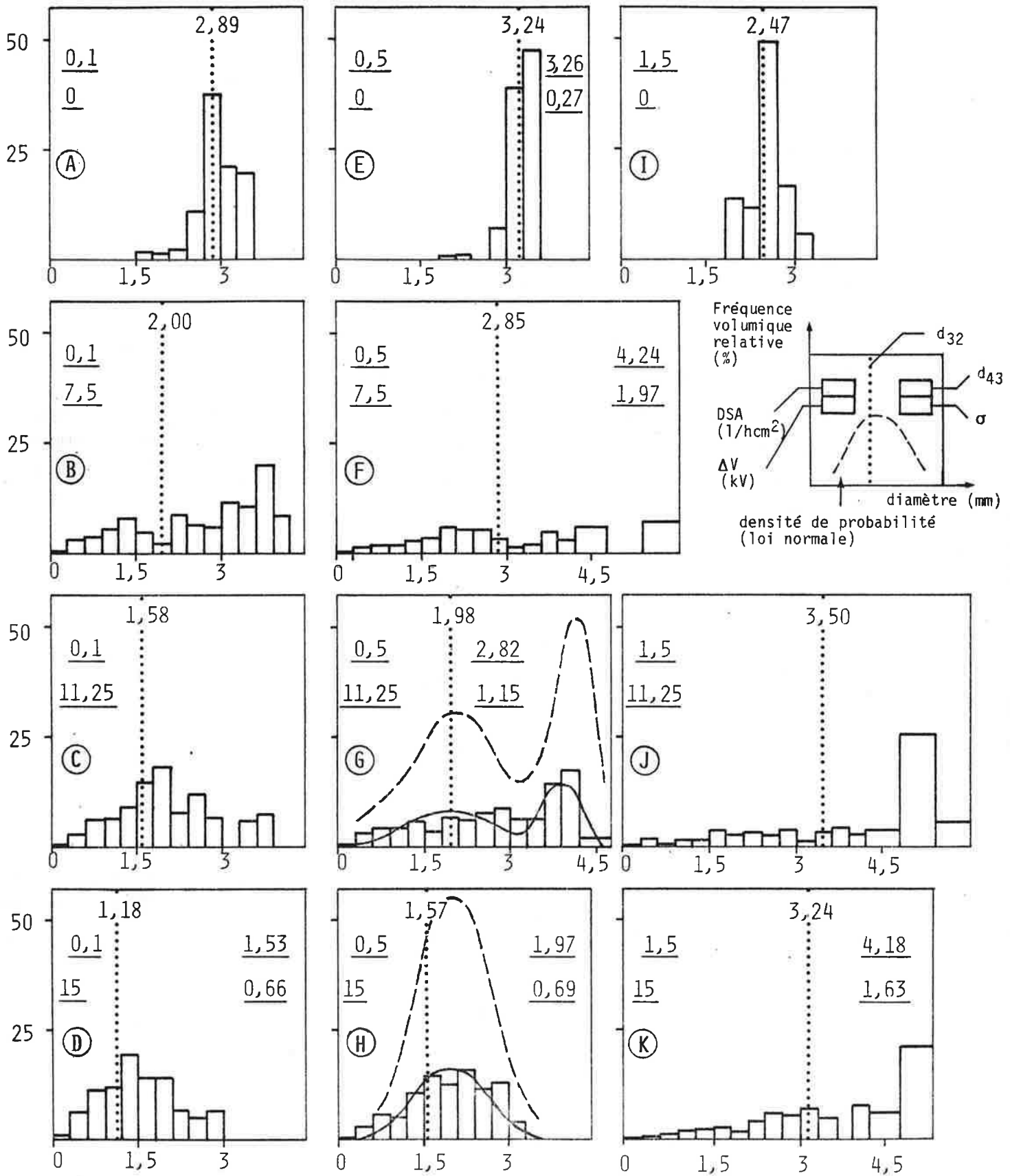
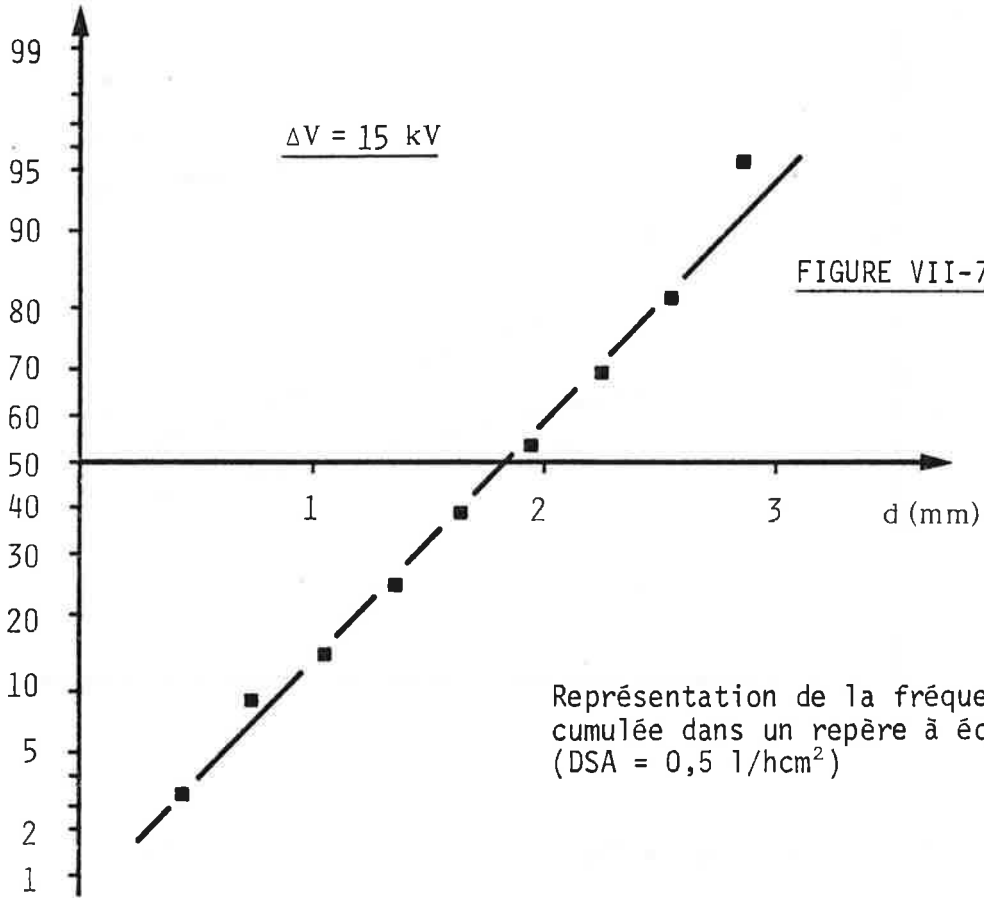


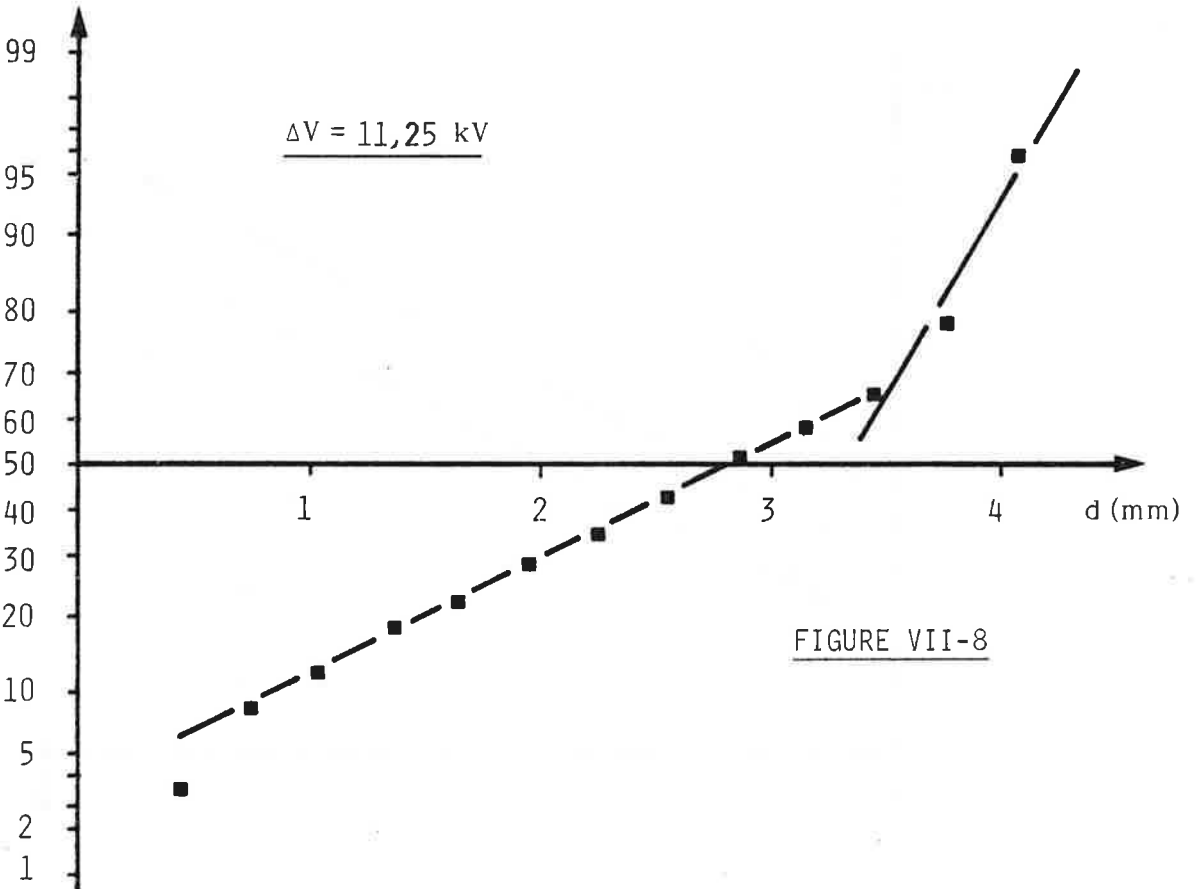
FIGURE VII-6 - Histogrammes de la distribution des diamètres des gouttes en fonction de la d.d.p. et du débit spécifique aqueux.

% volumique  
des gouttes



Représentation de la fréquence volumique cumulée dans un repère à échelle de GAUSS (DSA = 0,5 1/hcm<sup>2</sup>)

% volumique  
des gouttes





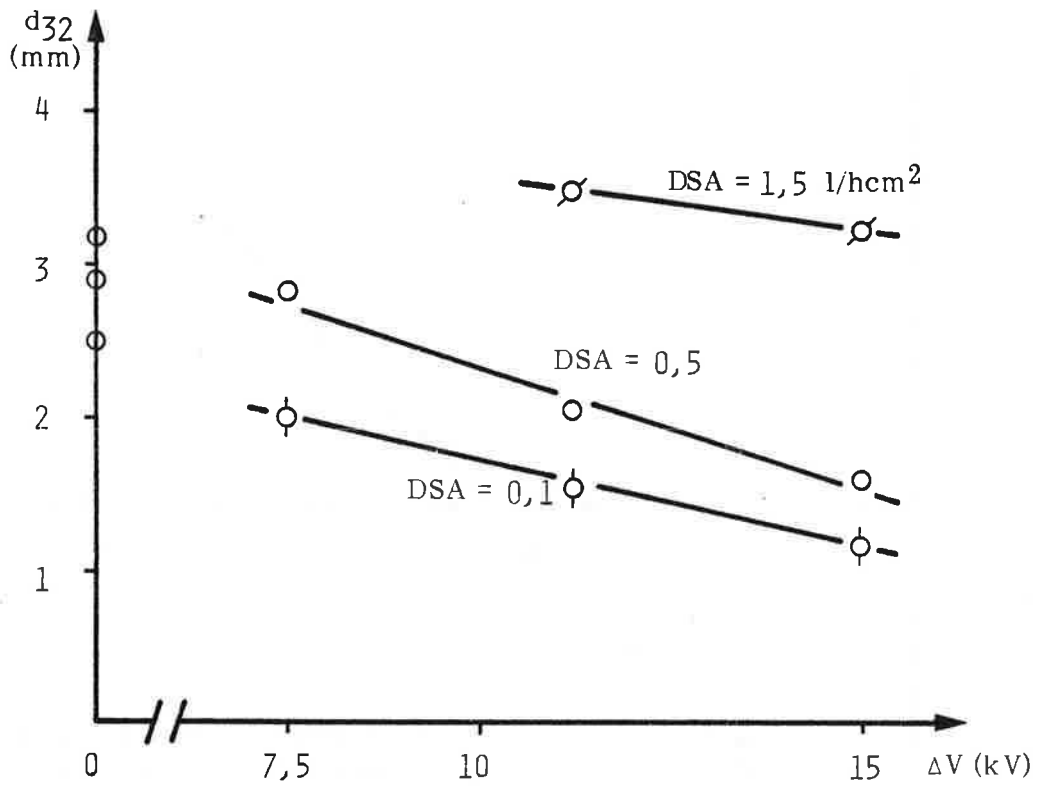


FIGURE VII-9 - Diamètre de SAUTER en fonction de la d.d.p.

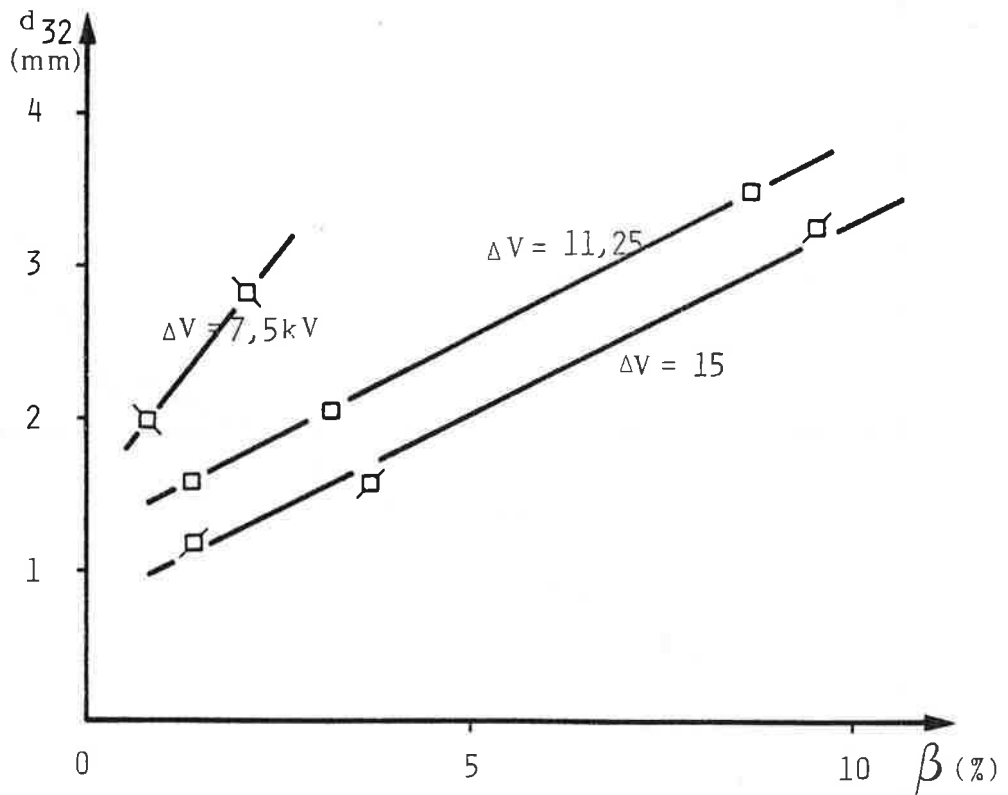


FIGURE VII-10 - Diamètre de SAUTER en fonction du taux de rétention

$d_{32}$  varie linéairement avec  $\Delta V$ . Sa décroissance est moins rapide que ne le prévoit la loi de rupture d'une goutte isolée en  $\frac{1}{\Delta V^2}$  ( $W_{eE} = 0,409$ ). Cette différence traduit l'effet de la coalescence dipolaire qui s'oppose à la dispersion.

$d_{32}$  croît avec la rétention ; on trouve, en prenant comme champ la valeur moyenne dans le plan des électrodes (annexe 7), la relation :

$$\frac{\epsilon_1 \epsilon_0 E^2 d_{32}}{\gamma} = 5,6 \beta + 0,12 \quad (\text{VII-1})$$

(coefficient de corrélation 0,91)

Cette formule est très voisine de celle de KOWALSKI et al. (III.8, pente : 6,25, ordonnée à l'origine 0,2), que l'on généralise ainsi aux rétentions de 3 à 10 %.

$$- \text{DSA} > 1,5 \text{ l/h} \cdot \text{cm}^2$$

Il apparaît progressivement un régime comparable au régime dit "d'engorgement cyclique" ou encore "instable" des colonnes pulsées (correspondant, malgré sa dénomination, à un fonctionnement stable). La colonne est balayée périodiquement par des trains de grosses gouttes. Ce régime est la conséquence d'une prédominance de la coalescence au sein de l'émulsion. Il se produit dans le contacteur à champ électrique à des rétentions plus faibles car l'électrocoalescence augmente très vite en intensité lorsque la distance moyenne séparant les gouttes diminue (cf. paragraphe IV-4). Il est également accentué par le fait que, dès qu'une goutte est assez importante pour s'étendre d'une électrode à l'autre, le champ s'annule localement (la chute de potentiel est toute entière dans l'isolant) et la goutte ne peut plus être rompue.

#### VII-1-4 - Entraînements, coalescence à l'interface

##### - Entraînements

Le diamètre de coupure (c'est-à-dire le diamètre en-dessous duquel les gouttes sont entraînées par la phase continue) est, dans nos essais, très petit, toujours inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , car la vitesse de circulation et la viscosité de la phase organique sont faibles.

Si les phases sont sans soluté, on n'observe aucun entraînement de phase dispersée.

En présence de TBP, la tension interfaciale des phases est plus faible. Il se forme un léger trouble dans la phase organique (émulsion secondaire). Ces fines gouttelettes, bien que très diluées, ont un temps de séjour important dans le dispositif électrocoalesceur en tête de colonne (plusieurs minutes) ; elles sont efficacement arrêtées pour une tension comprise entre 5 et 10 kV.

#### - Coalescence à l'interface

On constate que le champ qui existe dans le décanteur bas, entre les électrodes du dernier étage et la phase décantée reliée à la terre, accélère la coalescence des gouttes à l'interface et empêche le développement d'un lit de phase dispersée.

#### VII-1-5 - Engorgement

L'absence d'obstacles à l'écoulement de la phase dispersée, le fait que la coalescence des gouttes augmente avec le débit, rendent difficile l'engorgement de la colonne (au sens de l'entraînement de la phase dispersée). Il n'a pas été observé jusqu'à  $DST = 10 \text{ l/h} \cdot \text{cm}^2$  et  $Q_D/Q_A = 2$ . L'apparition du régime instable, dont nous verrons qu'il s'accompagne d'une chute d'efficacité, doit plutôt être considérée comme le phénomène limitant le fonctionnement de l'appareil.

#### VII-1-6 - Récapitulatif

Le contacteur montre trois régimes de fonctionnement, représentés figure VII-11 dans le plan  $\Delta V$ -DSA.

- le régime de coalescence 1 lorsque le champ est inférieur à la valeur critique.

- le régime d'émulsion 2 lorsque le champ est critique dans une fraction suffisante du domaine interélectrode et que le débit aqueux ne dépasse pas  $1,5 \text{ l/h} \cdot \text{cm}^2$  ( $\beta < 10 \%$ ). Il se caractérise par des gouttes de petite taille animées de mouvements transversaux rapides, et par une forte agitation dans la phase continue. La rétention, le diamètre de SAUTER et la valeur du champ sont reliés par une formule simple (VII-1).

- le régime d'engorgement cyclique 3. Il s'installe lorsque le champ est en moyenne trop faible dans les étages par rapport à la valeur critique (défaut de tension) ou que la rétention est assez grande pour que la coalescence dipolaire l'emporte sur la dispersion (excès de débit). Il se traduit par la formation de grosses gouttes traversant périodiquement la colonne.

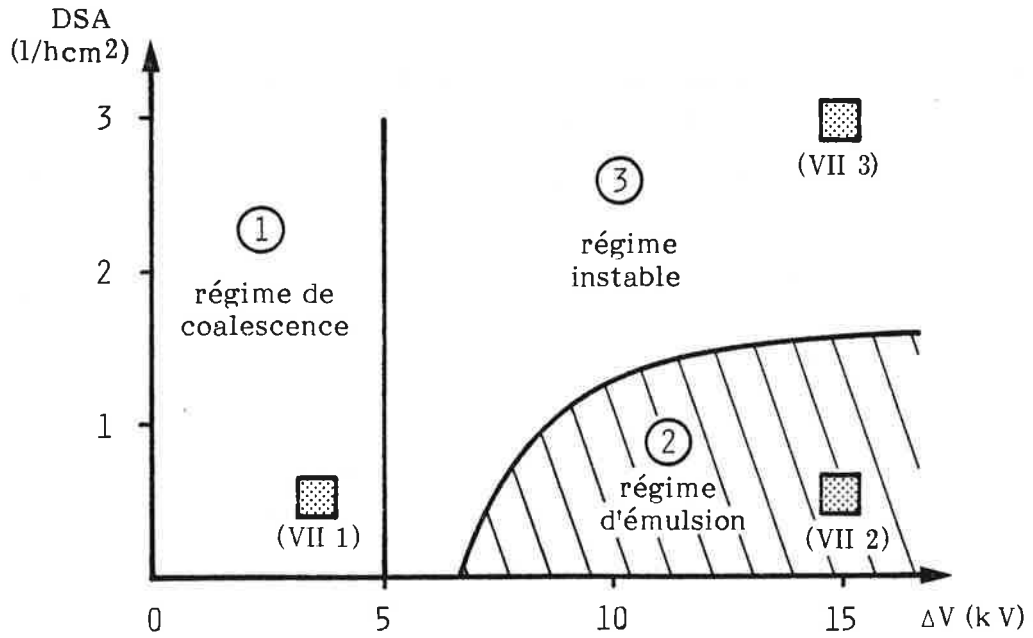


FIGURE VII-11 - Régimes de fonctionnement du contacteur à champ électrique (les carrés en grisé renvoient aux photographies de la page 46).

VII-2 - Efficacité

Les conditions opératoires et les notations sont résumées en figure VII-12.

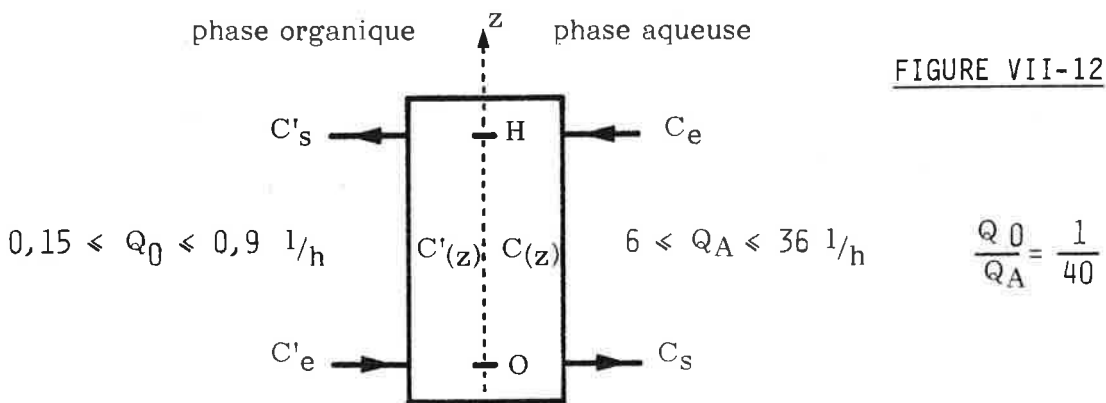


FIGURE VII-12

On appelle  $C_j^*$  j = e, s, la concentration en soluté d'une phase aqueuse en équilibre avec une phase organique de concentration C'<sub>j</sub>.

Sauf spécification, les étages sont tous soumis à la même d.d.p.

VII-2-1 - Temps de montée en régime du contacteur, profil de concentration en phase continue

Les figures VII-13 et VII-14 montrent les variations de  $C'_s$  et  $C_s$  en fonction du temps, la figure VII-15,  $C'(z)$  à la fin de l'essai (obtenue en faisant écouler lentement la phase continue par le pied de colonne après coupure des débits et de la tension).

La concentration en phase organique est sensiblement constante dans la colonne. Ce mélange parfait est la conséquence de la très faible vitesse de circulation de cette phase. L'appareil se comporte, dans les conditions de ce lavage, comme un échangeur unitaire.

$C'_s$  obéit à l'équation différentielle :

$$d(V_0 C'_s(t)) = \underbrace{C_e Q_A dt}_{\substack{\text{variation} \\ \text{de la quantité} \\ \text{de soluté dans} \\ \text{la phase continue} \\ \text{(volume } V_0 \text{)}}} - \underbrace{C_s(t) Q_A dt}_{\substack{\text{flux} \\ \text{entrant}}} - \underbrace{C'_s(t) Q_0 dt}_{\substack{\text{flux sortant}}}$$

On peut considérer  $C_e - C_s(t) \approx C_e - C_s(\infty)$  car  $C_s(\infty) - C_s(t) \ll C_e$

Ainsi :

$$C'_s(t) = \frac{Q_A}{Q_0} (C_e - C_s(\infty)) (1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{avec } \tau = \frac{V_0}{Q_0}$$

On vérifie (figure VII-13) que les points expérimentaux sont décrits correctement par cette fonction (courbe en trait discontinu).

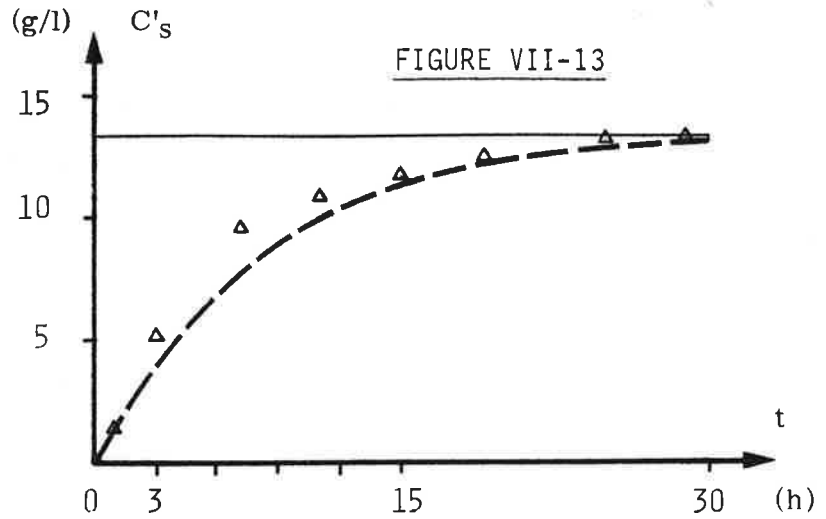
$C_s(t)$  passe par un minimum (la phase dans le décanteur bas est, au démarrage, à la concentration  $C_e$ ) puis croît jusqu'à la valeur stationnaire, proportionnellement à l'augmentation de concentration en phase continue.

VII-2-2 - Efficacité, HUT

L'efficacité de l'appareil a été mesurée dans les différents régimes.

Les expériences ont une durée comprise entre quelques heures et une trentaine d'heures. Le temps de montée en régime pour quelques-unes a été raccourci en remplissant initialement la colonne avec du Solvesso contenant déjà du TBP à une concentration légèrement inférieure à  $C_e \times \frac{Q_A}{Q_0}$  (cette procédure

Exemple de courbes de montée en régime du contacteur :  
 en phase organique (continue)  $C'_S$   
 (--- courbe théorique)  
 en phase aqueuse (dispersée)  $C_S$



Conditions expérimentales et résultats :

$\Delta V = 11,25$ kV
$Q_A = 6$ l/h
$Q_0 = 167$ cm <sup>3</sup> /h
$\frac{A}{0} = 36$
$C_e = 398$ mg/l
$C_s = 35$ mg/l
$C'_s = 13,3$ g/l
$(\frac{A}{0})_{bil. mat.} = 36,6$

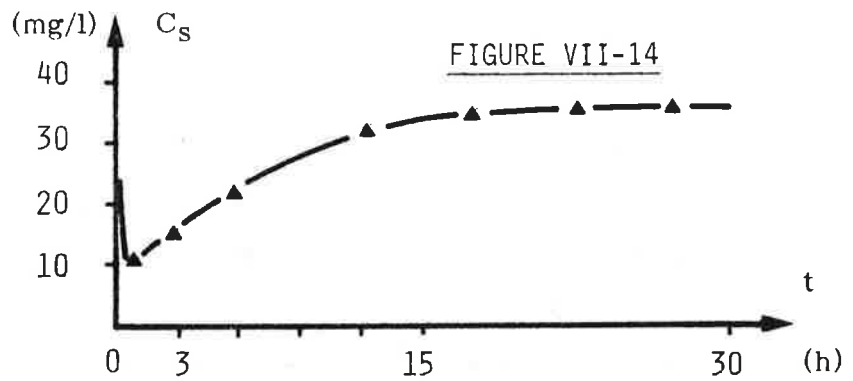
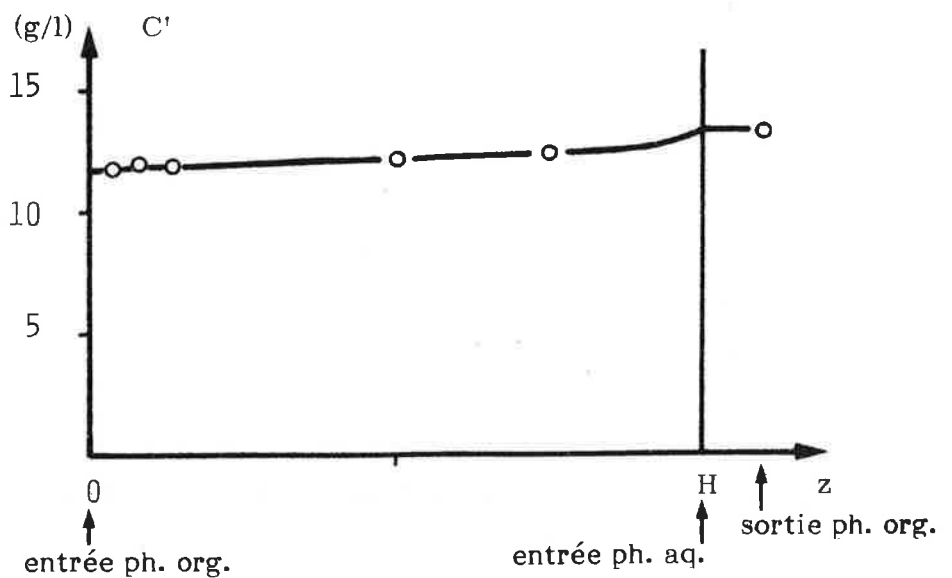


FIGURE VII-15

Concentration du soluté dans la phase continue en fonction de la hauteur de la colonne



est possible car la concentration dans la phase organique est uniforme.

L'efficacité de MURPHREE se rapportant à la phase dispersée, compte tenu du mélange parfait en phase continue, vaut :

$$E_M = \frac{C_e - C_s}{C_e - C_s^*} \quad \text{(VII-2)}$$

Le nombre d'unité de transfert a une expression simple :

$$NUT = \int_{C_s}^{C_e} \frac{dC}{C - C^*} = \ln \frac{C_e - C_s^*}{C_s - C_s^*} \quad (\text{car } C^* = C^{ste} = C_s^*)$$

$$= -\ln (1 - E_M) \quad \text{(VII-3)}$$

et

$$HUT = \frac{H}{NUT} \quad (H \text{ hauteur utile}) \quad \text{(VII-4)}$$

Pour tenir compte d'éventuelles variations du coefficient de partage en fonction des conditions opératoires, la teneur d'équilibre  $C_s^*$  a été mesurée à chaque essai : les phases prélevées au bas de la colonne près de la sortie de phase aqueuse sont équilibrées en ampoule puis analysées (les points obtenus ont été présentés figure VI-6); la concentration en phase aqueuse fournit  $C_s^*$ .

$E_M$  et HUT sont représentées figures VII-16 et VII-17. Quelques exemples de concentration en phase aqueuse obtenues sont en tableau VII-1.

DSA (1/h . cm <sup>2</sup> ) ΔV = 15 kV	0,5		1,5	3
$C_e$ (mg/l)	502	35	473	406
$C_s$ (mg/l)	35	≈ 3	108	200
$C_s^*$ (mg/l)	33	≈ 3	31	16
$E_M$	≈ 0,996	≈ 1	0,83	0,53

TABLEAU VII-1 - Exemples de variations de concentration dans le contacteur et efficacité correspondante.

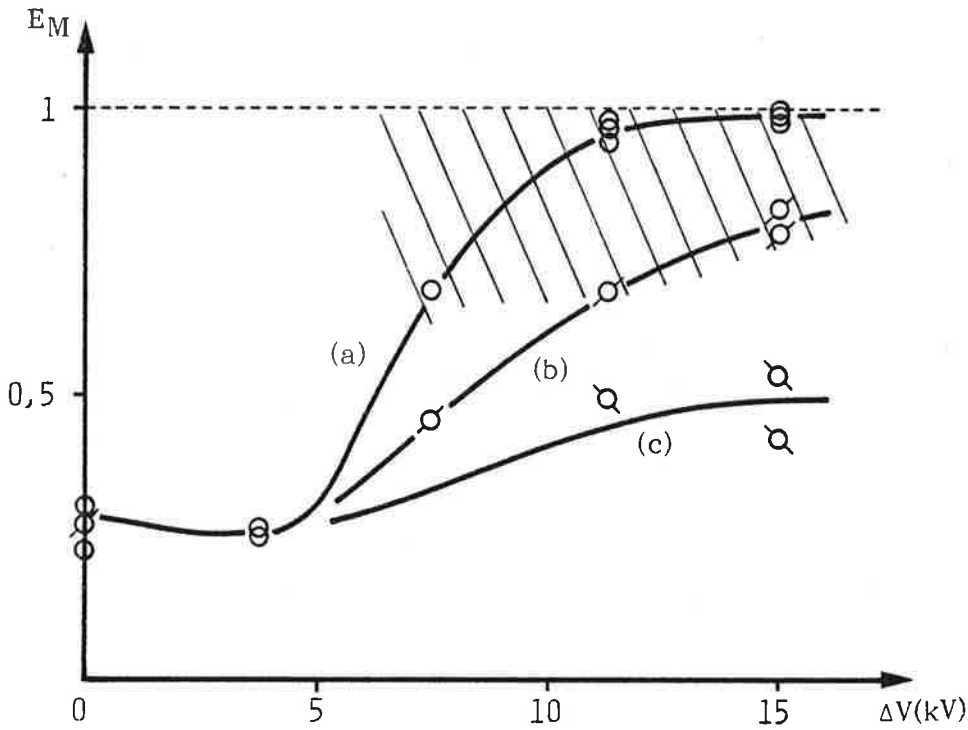


FIGURE VII-16

Efficacité de MURPHREE en fonction de la d.d.p. et du débit spécifique aqueux.

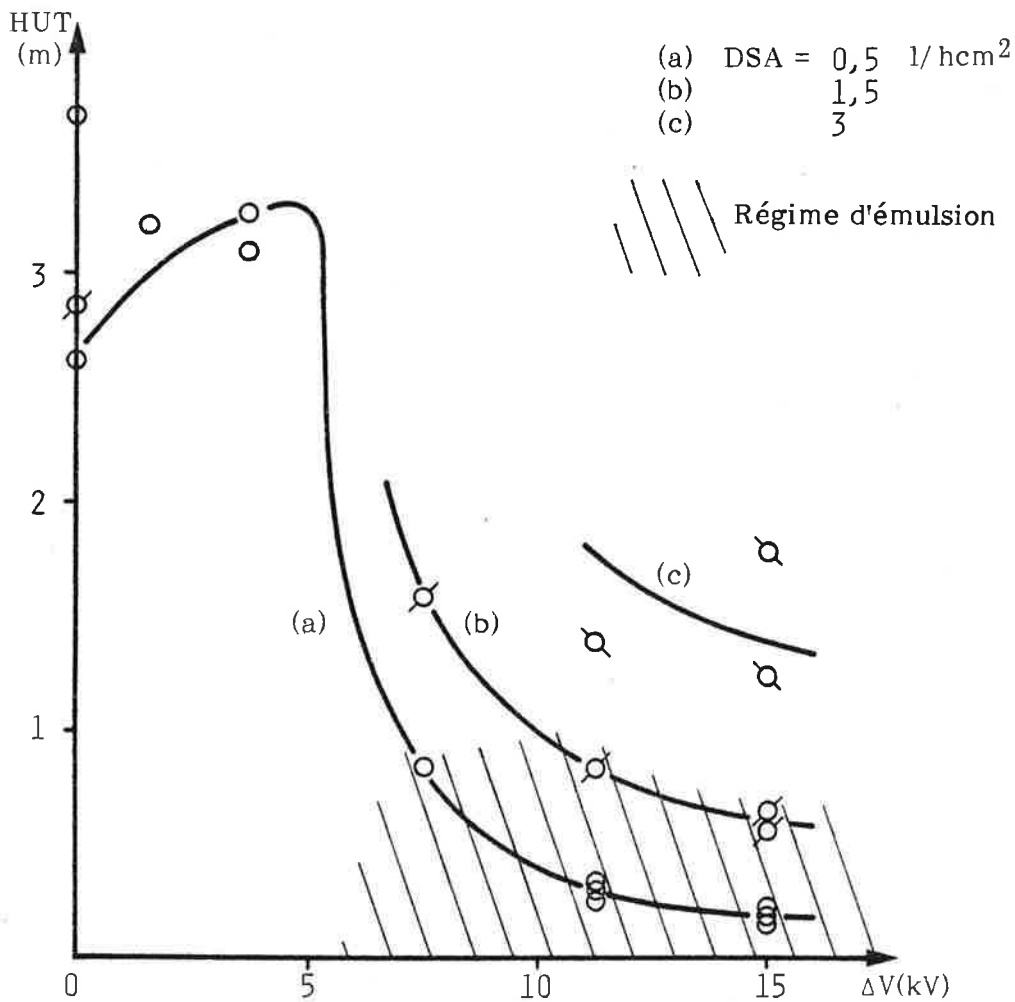


FIGURE VII-17

HUT en fonction de la d.d.p. et du débit spécifique aqueux



A DSA fixé, lorsque la tension croît, la HUT passe par un maximum dans le régime de coalescence puis diminue brusquement au potentiel critique  $\Delta V = 5 \text{ kV}$ .

En régime instable, la HUT reste importante, comparable à la HUT correspondant au fonctionnement en colonne à pulvérisation.

En régime d'émulsion, la HUT est faible, inférieure à 0,9m, et ce, d'autant plus que le débit est petit. Cette tendance tient à la diminution de la taille des gouttes lorsque le taux de rétention décroît. Si  $DSA < 0,5 \text{ l/h} \cdot \text{cm}^2$ , l'appareil équivaut sensiblement à un étage théorique d'équilibre : la HUT est divisée de plus d'un facteur 10 par rapport au fonctionnement sans champ.

Des essais réalisés en utilisant une phase ayant déjà subit un passage dans l'échangeur montrent la même efficacité (tableau VII-1).

VII-2-3 - Essais à champ variable le long de la hauteur de la colonne

La série d'expériences suivante a été effectuée :

les n étages supérieurs du contacteur fonctionnent en disperseurs ( $\Delta V = 11,25 \text{ kV}$ ) tandis que les 8-n autres étages fonctionnent en coalesceurs ( $\Delta V = 3,75 \text{ kV}$ ), n prenant les valeurs 0,2,4,6,8.

La concentration de la phase aqueuse en sortie est mesurée chaque fois. Pour pouvoir faire une comparaison rigoureuse, on s'intéresse non pas à la valeur stationnaire mais à la valeur initiale (au bout d'un temps compris entre 0,5 et 1h), lorsque la phase continue ne contient encore qu'une quantité négligeable de soluté et que  $C_s^* = 0$ .

Les essais à n = 0 et n = 8 permettent de calculer une NUT par étage coalesceur ou disperseur, on trouve :

$$NUT_{\text{étage}}^{\text{disp.}} = 0,420$$

$$NUT_{\text{étage}}^{\text{coal.}} = 0,038$$

On peut alors, à partir de la concentration d'entrée et en appliquant l'équation :

$$\frac{C(j)}{C_e} = e^{-\sum_{i=j}^8 NUT_i} \quad (C(j) \text{ étant la concentration à la sortie de l'étage } j, \text{ repéré du bas vers le haut})$$

tracer l'évolution de la concentration dans la colonne (figure VII-16).

Les concentrations de sortie calculées sont bien en accord avec les valeurs mesurées pour  $n = 2,3,4$ .

Cet essai illustre la particularité unique de ce type d'appareil qui est de permettre la commande à tout instant grâce à une simple variation de la tension aux bornes des étages de l'état de l'émulsion et du flux de transfert correspondant.

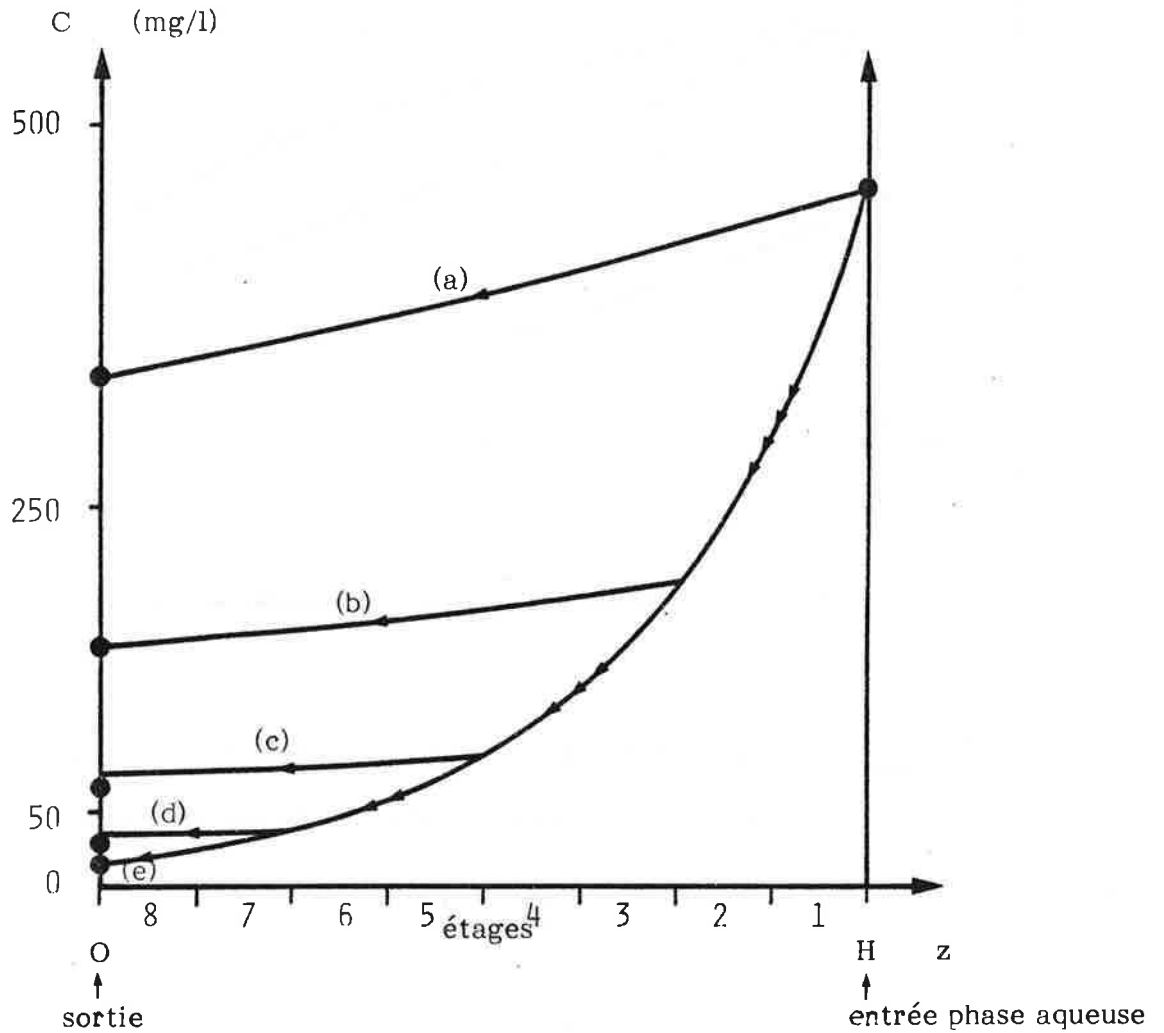


FIGURE VII-16 - Evolution de la concentration en phase aqueuse dans la colonne pour différentes répartitions de la tension aux bornes des étages.

$\Delta V$ (kV)		essai	a	b	c	d	e
3,75	étage:	1 à 8	3 à 8	5 à 8	7 et 8		
11,25			1 et 2	1 à 4	1 à 6	1 à 8	

VII-2-4 - Récapitulatif

La figure VII-17 résume les performances de l'appareil, elle représente les variations de l'efficacité de MURPHREE relative à la phase aqueuse en fonction du taux de rétention, paramétrée en fonction de la d.d.p. et du débit spécifique aqueux.

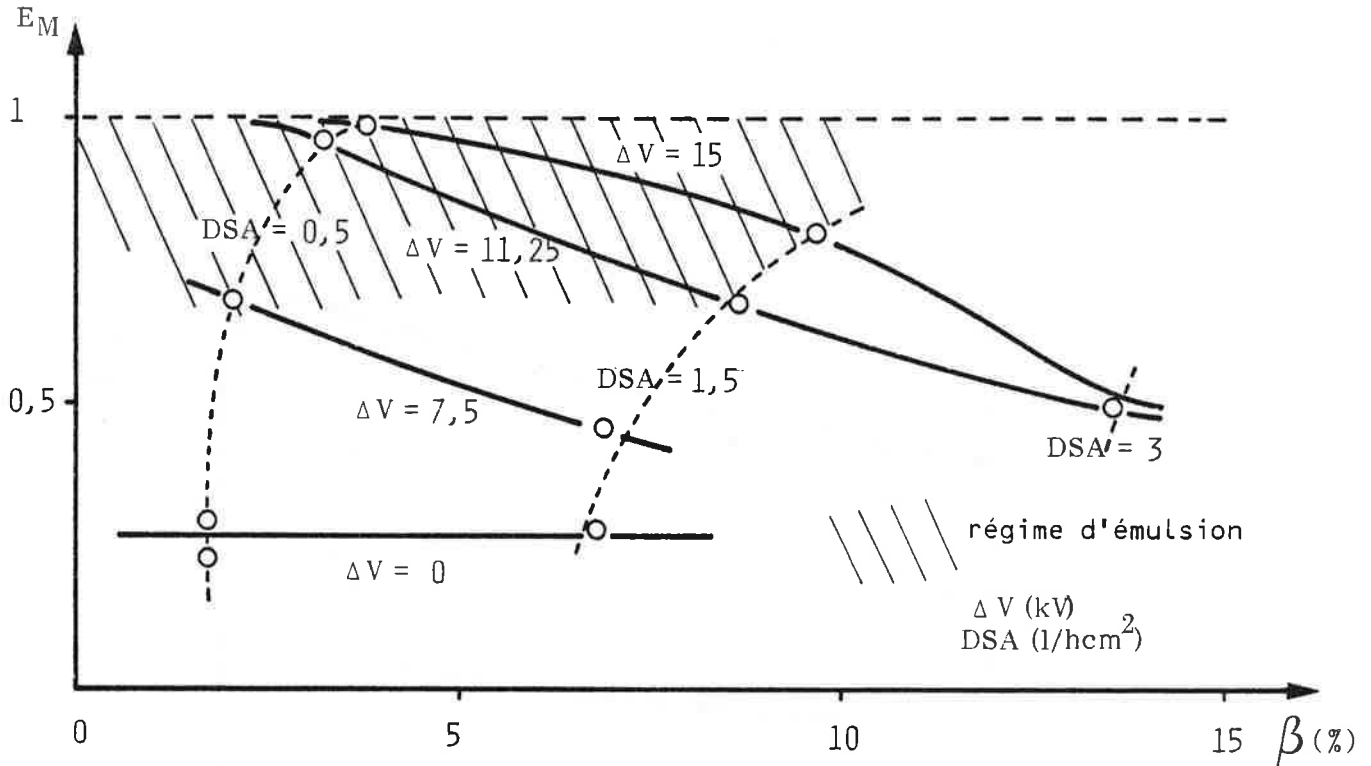


FIGURE VII-17 - Efficacité de MURPHREE du contacteur :  $E_M = \frac{C_e - C_s}{C_e - C_s^*}$  en fonction des différents paramètres opératoires.

Le régime de fonctionnement efficace du contacteur est le régime d'émulsion.

Pour l'opération considérée, la concentration du soluté dans le raffinat obéit à la formule :

$$\frac{C_s}{C_e} = 1 - \frac{E_M}{1 + \Lambda E_M} \quad \text{avec} \quad \Lambda = \frac{Q_A}{Q_0 m}$$

(d'après VII-2 et l'équation de bilan).

Si  $E_M > 0,9$  une batterie de trois appareils en série doit, par exemple, permettre d'abaisser la teneur en TBP d'une valeur de 500 mg/l à moins de 2,5 mg/l.

Dans les conditions optimales ( $DSA < 0,5 l/h \cdot cm^2$   $\Delta V > 11 kV$ ) la HUT est très faible, inférieure au dixième de celle de la colonne à pulvérisation.

VII-3 - Coefficient de transfert moyen

On calcule le coefficient de transfert global moyen dans la colonne par la formule :

$$K = \frac{DSA}{\beta_{HUT}} \quad (VII-2)$$

L'aire interfaciale spécifique est égale à :

$$\beta = 1,14 \frac{6\beta}{d_{32}} \quad (VII-3)$$

le facteur 1,14 tient compte de l'accroissement de surface dû à la déformation des gouttelettes par le champ (voir annexe 11).

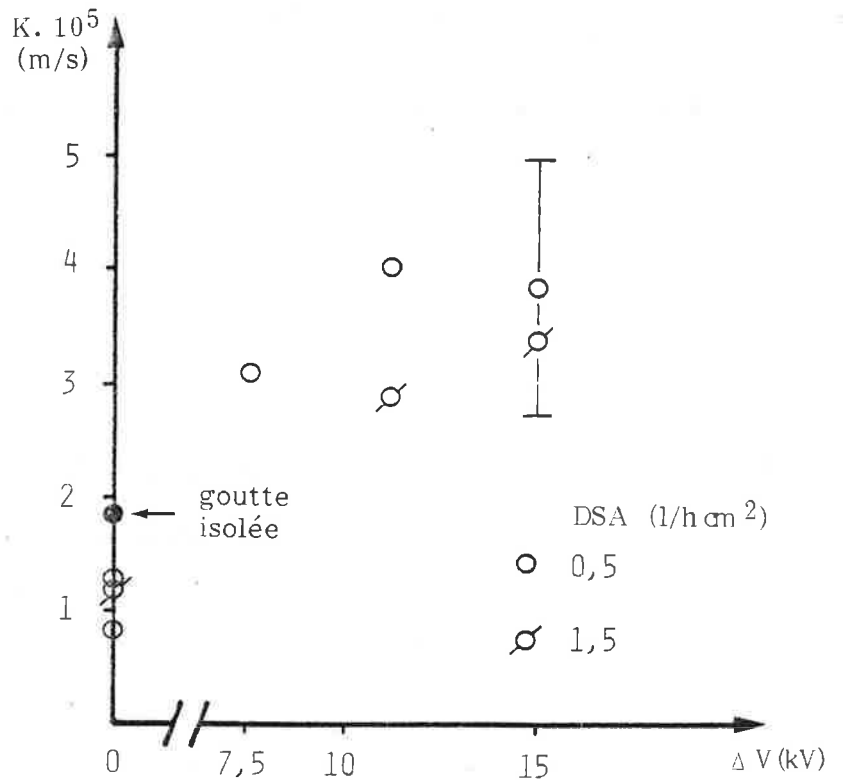
Résultats

Le taux de rétention  $\beta$  et le diamètre de SAUTER  $d_{32}$  ont été mesurés dans les conditions des essais de transfert de matière car la conductivité de la phase continue et surtout la tension interfaciale du système, du fait de la présence de soluté (voir tableau VI-1), ne sont pas les mêmes que dans les essais hydrodynamiques précédents.

La concentration de TBP en phase organique, jusqu'à la valeur de 18 g/l ( $\approx 1,8 \%$ ), la concentration maximale dans nos expériences, a une influence faible sur  $\beta$  et  $d_{32}$ , non significative devant les incertitudes de mesure :

- le taux de rétention tend à augmenter légèrement (quelques %).
- les distributions de diamètres montrent une part plus importante de petites gouttes ( $d < 600 \mu m$ ), ce qui corrobore l'observation faite d'une émulsion secondaire ; le diamètre de SAUTER est peu modifié (inférieur de quelques %).

FIGURE VII-18  
Coefficient de transfert moyen dans la colonne en fonction de la d.d.p.



Le coefficient K est tracé en fonction de la d.d.p. (figure VII-18). Sur l'axe des ordonnées se trouvent les valeurs voisines obtenues à  $\Delta V = 0$  et en goutte isolée (voir annexe 12).

L'incertitude relative sur la détermination de K est trop importante, de l'ordre de 0,6 ( $\frac{\Delta \beta}{\beta} < 10 \%$ ,  $\frac{\Delta d_{32}}{d_{32}} < 20 \%$ ,  $\frac{\Delta H_{UT}}{H_{UT}} < 30 \%$ ), pour que l'on puisse déduire l'influence de la valeur du champ proprement dite, mais on constate que la moyenne des coefficients obtenus en champ non nul est 2,6 fois plus élevée que celle en l'absence de champ.

Le coefficient de transfert apparaît donc notablement accru par le champ électrique.

### Discussion

La formule empirique de KOWALSKI et al. (III-9), calculée pour le champ moyen dans le plan des électrodes, donne un facteur multiplicatif moyen de 2,2. Elle constitue donc, en première approximation, une quantification satisfaisante de l'influence électrostatique globale.

On peut penser que l'effet du champ résulte de plusieurs mécanismes, en particulier :

- un accroissement du coefficient de diffusion turbulente en phase continue grâce à l'agitation engendrée par les éclatements des gouttes.
- une circulation interfaciale dans les deux phases car le critère adimensionnel  $W_1$  (cf. paragraphe III-1-2) est supérieur à 1.
- une oscillation forcée des gouttelettes et ce d'autant qu'une fréquence de résonance égale à 100 Hz (la fréquence de l'excitation électrique est le double de celle du champ) correspond à des diamètres de gouttes (compris entre 1,04 et 1,15 mm d'après la formule de SCHROEDER et KINTNER [97]) relativement fréquents dans la colonne.

Ces phénomènes dépendent du diamètre des gouttes ; on note donc enfin que le champ n'a certainement pas la même influence d'une classe de taille de gouttes à l'autre.

## VII-4 - Caractéristiques courant-tension, puissance consommée

### VII-4-1 - Résultats expérimentaux

La figure VII-19 montre les variations de l'intensité du courant dans la partie active de la colonne en fonction de la d.d.p. (les courants de fuite aux extrémités par les phases reliées à la terre sont négligeables).

Les conditions sont :

Courbes (1) à (5) phase organique continue, débit aqueux croissant  
(6) phase aqueuse continue, débit organique nul.

Les propriétés électriques des phases circulant lors de ces mesures sont:  $\lambda_1 = 8,3 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$   $\epsilon_1 = 2,4$  ;  $\lambda_2 = 77 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

Le graphe précédent est transcrit en terme d'impédance du contacteur (figure VII-20).

Les courbes (1) et (6) sont sensiblement des droites

(2) à (5) ont une tangente à l'origine confondue avec (1). Elles présentent une décroissance rapide à un potentiel fonction du débit aqueux, puis une branche asymptotique tendant vers l'impédance du contacteur en phase aqueuse continue (6).

VII-4-2 - Interprétation, schéma électrique équivalent d'un étage

On sait (cf. paragraphe VI-1) que l'isolation des électrodes introduit deux capacités en série. Le schéma équivalent d'un étage est donc :

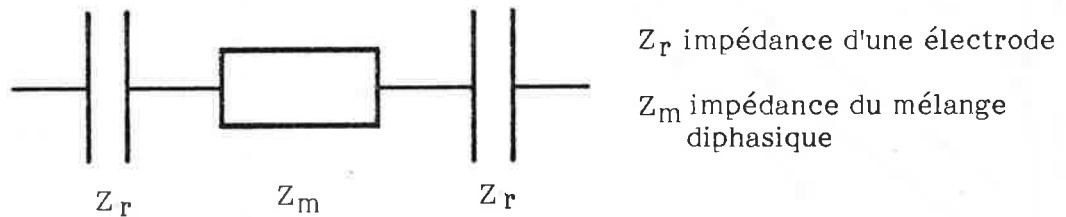


FIGURE VII-21 - Schéma électrique équivalent d'un étage

En phase aqueuse continue sans débit organique, l'impédance  $Z_m$  du milieu inter-électrode est très faible (la conductivité de la phase aqueuse est très grande). L'impédance  $Z^{(6)}$  est donc égale à la somme des impédances des électrodes.

On trouve, ramené à un étage :

$$Z_r = 21 \text{ M}\Omega \quad C_r = 150 \text{ pF}$$

En phase organique continue et sans débit aqueux, l'impédance mesurée  $Z^{(1)}$  est la somme de l'impédance de la phase continue ( $Z_1$ ) et de celle des électrodes ; connaissant  $Z_r$  on trouve :

$$Z_1 = 560 \text{ M}\Omega$$

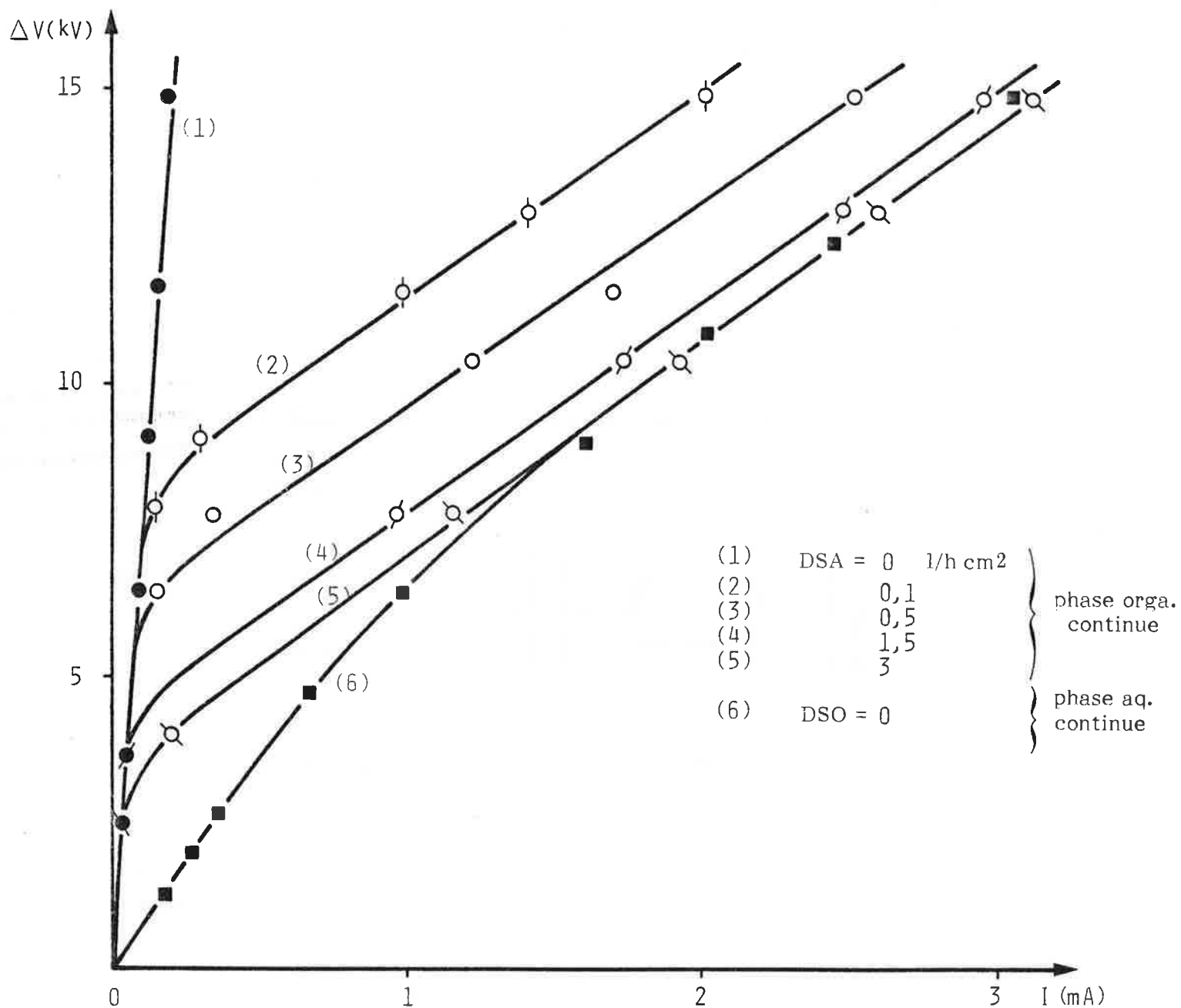


FIGURE VII-19

Intensité du courant dans le contacteur en fonction de la d.d.p.

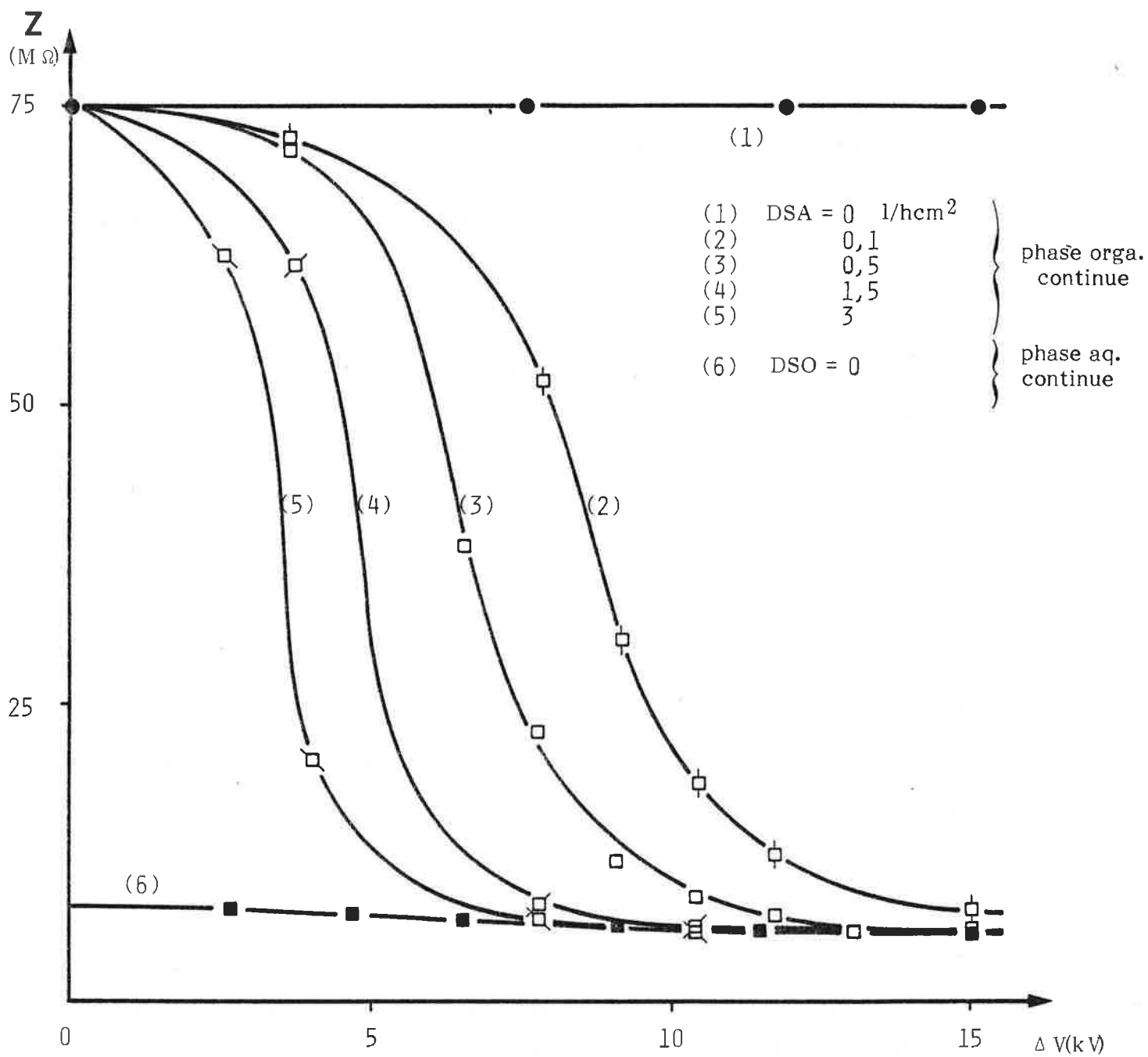


FIGURE VII-20

Impédance du contacteur (8 étages en parallèle) en fonction de la d.d.p.



On sait aussi que la phase organique est représentée par une résistance ( $R_1$ ) en parallèle avec une capacité ( $C_1$ ), telles que  $\tau_1 = R_1 C_1$  ; on en déduit :

$$R_1 = 4500 \text{ M}\Omega \quad C_1 = 5,7 \text{ pF}$$

Ces résultats se révèlent en accord avec les valeurs théoriques que l'on peut calculer à partir des données géométriques d'un étage et des propriétés de la phase organique et de l'isolant (voir annexe 13).

En phase organique continue avec circulation de phase dispersée, la différence  $Z^{(i)} - Z^{(6)}$ ,  $i = 2$  à  $5$  c'est-à-dire l'impédance du milieu diphasique (figure VII-20) passe brusquement de la valeur de l'impédance de la phase continue à une valeur proche de zéro. La d.d.p. à laquelle se produit la transition varie avec le débit aqueux ; on constate aussi qu'elle ne correspond pas à un même taux de rétention.

Ainsi les propriétés électriques de l'émulsion ne dépendent pas seulement du rapport volumique des phases. Il est probable qu'intervient que le degré d'agitation des gouttes sous l'effet du champ.

*En régime de dispersion, si l'on exclut les débits les plus faibles, l'impédance du contacteur se réduit à celle des électrodes.*

#### VII-4-3 - Puissance consommée

Si l'on fixe la d.d.p. nominale à 12 kV, la puissance dissipée dans la colonne vaut (dans le décanteur haut elle est négligeable) :

$$P = \frac{4 \Delta V^2}{Z_r} = 29 \text{ VA}$$

Cette puissance a la particularité d'être essentiellement réactive capacitive ; l'appareil contribue donc à améliorer le  $\cos \phi$  de l'installation.

L'impédance des électrodes est telle qu'elle autorise le fonctionnement du contacteur (cf. paragraphe VI-1), avec la même consommation électrique, jusqu'à une conductivité de la phase continue de l'ordre de (annexe 13) :

$$\lambda_1 = 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

D'une manière générale, pour une phase continue de conductivité donnée  $\lambda_1$ , la puissance spécifique optimale correspondant à une impédance d'électrode qui maintient une tension effective de 12 kV à travers la phase continue est :

$$P = 10^{12} \times \lambda_1 \text{ VA/m}^3 \quad (\lambda_1 \text{ en } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$$

VII-5 - Remarques

VII-5-1 - Influence du rapport des débits

Des essais ont été faits à différents rapports de débits des phases (sans transfert de matière). La vitesse de circulation de la phase continue n'a que peu d'influence sur le taux de rétention moyen (voir figure VII-22) et le diamètre des gouttes.

Les résultats exposés restent vrais, pour l'essentiel, jusqu'à des rapports de débits  $\frac{Q_D}{Q_A}$  de plusieurs unités.

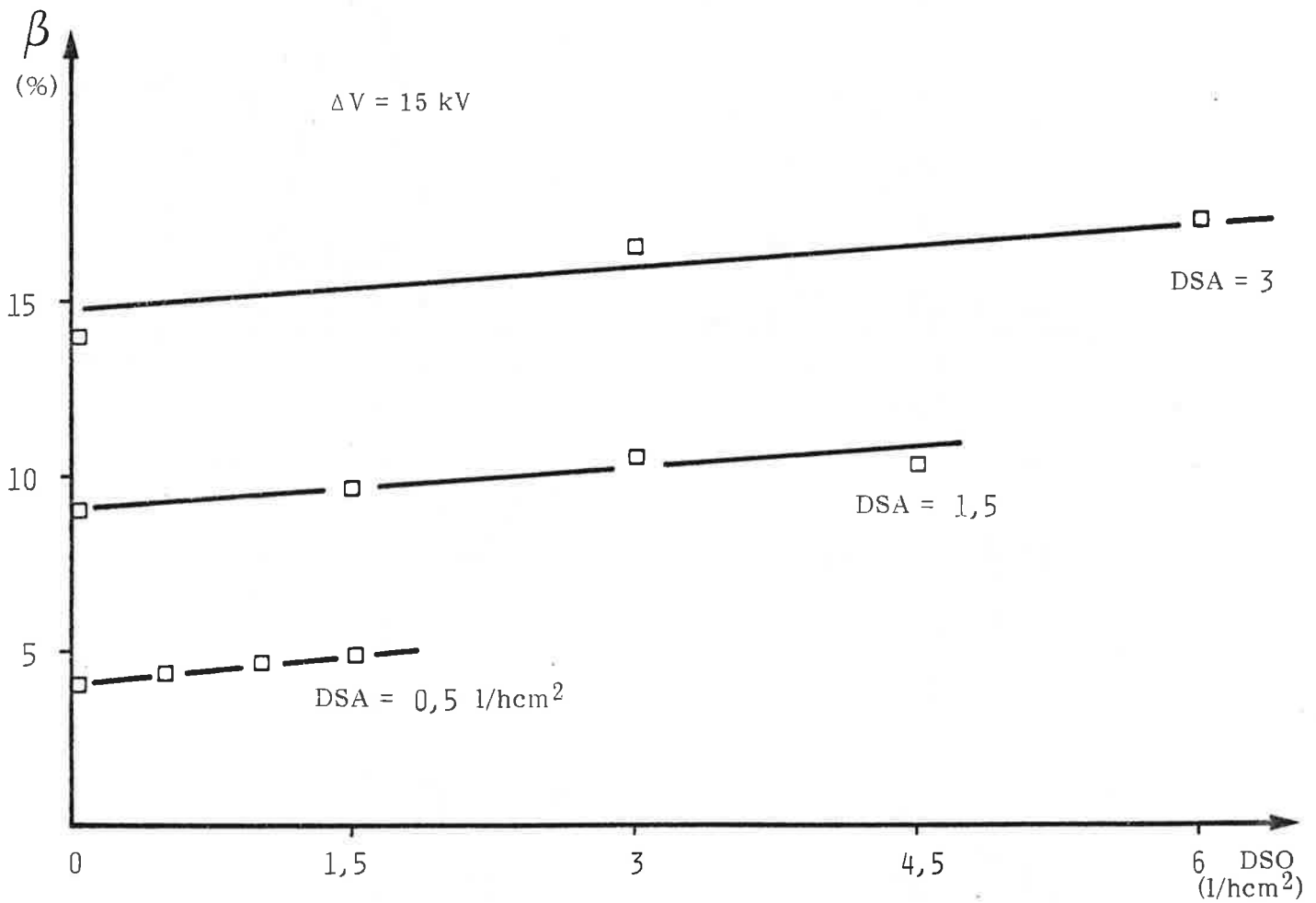


FIGURE VII-22 - Taux de rétention moyen en fonction du débit spécifique de phase continue.

VII-5-2 - Régime transitoire de dispersion

On remarque que, pendant une courte durée (quelques secondes) après la mise sous tension de la colonne, l'émulsion n'a pas le même aspect qu'en régime établi. La distribution des diamètres est plus étroite (voir figure VII-22) et le diamètre moyen plus petit. Il semble que les temps de réponse des gouttes aux mécanismes de rupture et de coalescence électrostatiques ne soient pas les mêmes. On peut penser que les paramètres de variation du champ en fonction du temps (fréquence d'un champ alternatif, fréquence et durée d'un champ sous forme d'impulsion ...) sont des variables d'action supplémentaires sur le système diphasique.

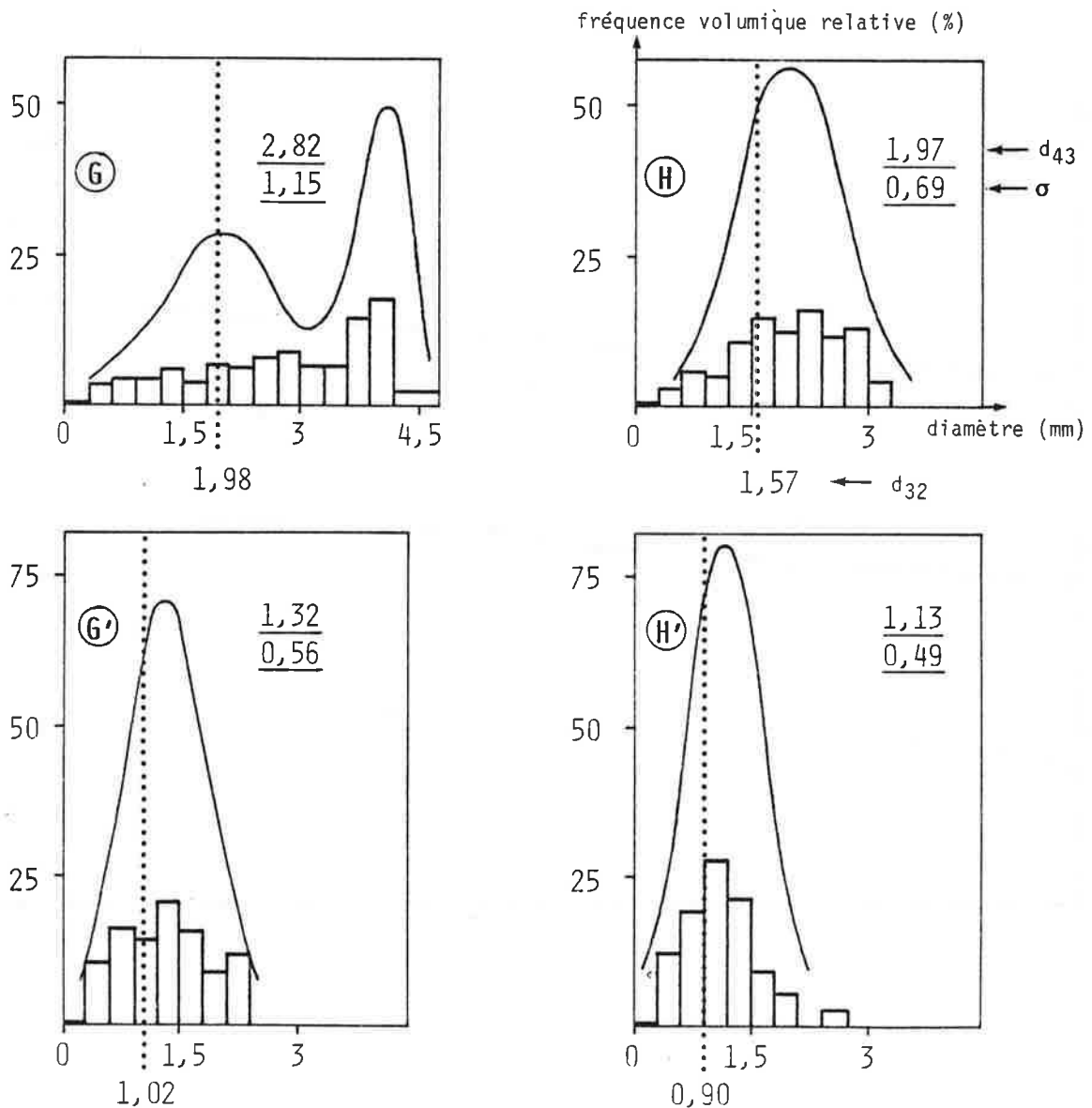


FIGURE VII-22 - Granulométrie de l'émulsion :  
 - à l'instant de la mise sous tension G' et H'  
 - en régime établi G et H  
 (DSA = 0,5 l/hcm<sup>2</sup> ; G, G'  $\Delta V = 11,25$  kV ; H, H'  $\Delta V = 15$  kV)  
 ——— densité de probabilité (loi normale)

## VIII - CONCLUSION

Ce travail confirme la faisabilité d'un contacteur électrostatique liquide-liquide.

Une colonne a été construite, ne comportant aucunes pièces mécaniques en mouvement, où les différentes fonctions sont assurées grâce au seul entretien d'un champ électrique dans les phases.

### Dans la partie active :

- les électrodes sont recouvertes d'une couche isolante qui empêche les courts-circuits par l'intermédiaire de la phase dispersée et autorise le fonctionnement de la colonne quelles que soient la conductivité et la proportion relative de cette phase. Les caractéristiques de ce revêtement résultent d'un compromis entre une rigidité diélectrique suffisamment élevée pour qu'il puisse supporter la totalité de la d.d.p. interélectrode et une impédance suffisamment faible devant celle de la phase continue pour qu'il diminue le moins possible le champ effectif dans l'appareil.

- celles-ci sont réparties en une série d'étages qui permettent de faire varier le champ électrique tout au long de l'écoulement des phases.

Les propriétés du mélange diphasique ont été étudiées en fonction de l'intensité du champ (alternatif 50 Hz) et des débits des phases :

. au dessous d'un seuil caractérisé par une valeur fixe du nombre de WEBER électrostatique, le champ favorise la coalescence des gouttes ;

. au dessus il provoque leur rupture. Le diamètre moyen des gouttes de l'émulsion est alors d'autant plus petit et le taux de rétention plus grand que l'intensité du champ est grande. Celui-ci crée d'autre part une forte agitation dans les phases. A champ fixe, le diamètre moyen croît avec le taux de rétention. Le domaine de meilleur fonctionnement de l'appareil a été précisé ( $DSA < 1,5 \text{ l/hcm}^2$ ,  $\Delta V > 11 \text{ kV}$ ). Dans ce régime une bonne efficacité de transfert a été mesurée pour l'opération de lavage considérée. Elle résulte de l'aire interfaciale spécifique qui est engendrée mais aussi d'un accroissement par le champ du coefficient global de transfert.

Par ailleurs, la maîtrise, sans inertie, du lit de phase dispersée par un paramètre électrique : la d.d.p. interélectrode, entraîne, compte tenu de la structure multiétagée, une adaptabilité et une souplesse de conduite très grande de la colonne.

Dans les décanteurs haut et bas :

La création d'un champ électrique coalesceur accroît l'efficacité de séparation de ces deux zones (élimination des entraînements dans la phase continue sortante, coalescence accélérée des gouttes à l'interface). Cette technique est applicable aux colonnes à agitation mécanique.

La puissance électrique dissipée dans ce type de contacteur est proportionnelle à la conductivité de la phase continue qui doit donc être convenablement choisie. Elle présente l'intérêt d'être principalement réactive.

Les expériences qui sont poursuivies ont pour objet :

- de tester l'appareil avec des systèmes d'extraction variés
- d'étudier l'influence de la dépendance temporelle du champ (fréquence d'un champ sinusoïdal, champ sous forme d'impulsions...).
- de préciser l'effet du champ sur les coefficients cinétiques de transfert notamment par des essais en cellule de LEWIS.

Elles s'accompagnent d'une évaluation économique de l'appareil et d'une étude de l'état du marché.



ANNEXES



ANNEXE 1

METHODE DE CALCUL DES FORCES ELECTRIQUES  
QUI S'APPLIQUENT SUR UNE GOUTTE

Les hypothèses sont celles du paragraphe IV-1. On suppose d'abord le champ continu  $(\vec{E}_0)$ . On note  $\Phi_1$  le potentiel à l'extérieur de la goutte (figure 1-1).

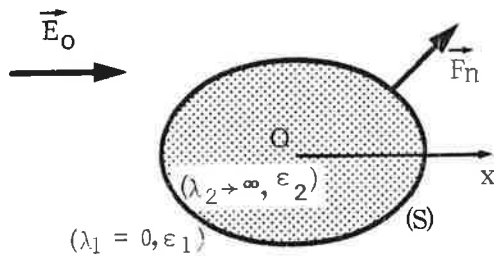


FIGURE 1-1

En l'absence de charges d'espace, il obéit à l'équation de LAPLACE :

$$\Delta \Phi_1 = 0 \tag{1-1}$$

avec les conditions aux limites :

$$- \Phi_1|_S = 0 \text{ (la goutte est un conducteur neutre)} \tag{1-2}$$

$$- \Phi_1 \xrightarrow{\infty} - E_0 x \text{ (le champ loin de la gouttelette est uniforme)} \tag{1-3}$$

La résolution de cette équation différentielle fournit le potentiel; le champ s'obtient par l'équation de définition :

$$\vec{E}_1 = - \text{grad } \Phi_1 \tag{1-4}$$

Si le champ est alternatif sinusoïdal, d'amplitude  $\vec{E}_0$  :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t \tag{1-5}$$

on introduit le potentiel complexe  $\Phi_1$  tel que :

$$\Phi_1 = \Re_{\epsilon} \Phi_1' \tag{1-6}$$

et dont la partie imaginaire vérifie aussi séparément l'équation de LAPLACE [36].



Si on écrit :

$$\Phi_1' = \Phi_1^* e^{j \omega t} \quad (1-7)$$

alors le nombre complexe  $\Phi_1^*$ , indépendant du temps, vérifie les équations (1-2) et (1-3).

Ainsi :  $\Phi_1^* = \Phi_1^{\text{cont.}}$

donc :  $\Phi_1^{\text{alt.}} = \Re_e \left[ \Phi_1^{\text{cont.}} e^{j \omega t} \right]$

$$= \Phi_1^{\text{cont.}} \cos \omega t \quad (1-8)$$

Tous les résultats établis en champ continu sont vrais en champ alternatif sinusoïdal à condition de multiplier le potentiel et le champ par  $\cos \omega t$ .

Connaissant  $\vec{E}_1$ , on calcule  $\vec{F}_n$  par l'équation (IV-1).

ANNEXE 2

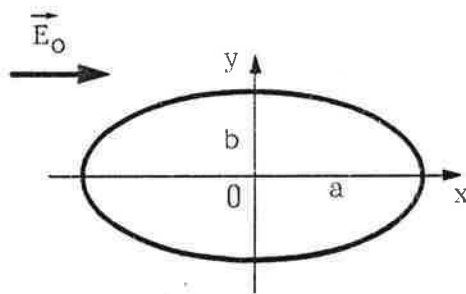
CALCUL DE LA DEFORMATION ET DE LA LIMITE DE STABILITE  
D'UNE GOUTTE DANS UN CHAMP ELECTRIQUE UNIFORME

(cf. paragraphe IV-2)

Le volume de la goutte étant représenté par un ellipsoïde de révolution (figure 2-1), on calcule l'excentricité qui correspond à l'énergie minimale.

2-1 - Calcul du potentiel électrique (cf. annexe 1)

\* équation de l'ellipsoïde



$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2 + z^2}{b^2} = 1 \quad (2-1)$$

FIGURE 2-1

Si  $r$  est le rayon de la goutte initialement sphérique, de même volume :

$$a = r (1 - e^2)^{-1/3} \quad (2-2)$$

$$b = r (1 - e^2)^{1/6} \quad (2-3)$$

$$\text{et } e = \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)^{1/2} \quad (2-4)$$

\* Conditions aux limites : (1-2) et (1-3)

\* Dans le système de coordonnées ellipsoïdales  $(\xi, \zeta)$  [2], la solution à l'équation de LAPLACE est :

$$\Phi_1 = \Phi_0 \left[ \ln \frac{(1 + e) \sqrt{\xi + a^2} - ae}{(1 - e) \sqrt{\xi + a^2} + ae} + 2e \left( \frac{a}{\sqrt{\xi + a^2}} - 1 \right) \right] \cdot \left[ \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) - 2e \right] \quad (2-5)$$

avec  $\Phi_0 = - E_0 x$

$$= E_0 \left[ \frac{(\xi + a^2)(\zeta + a^2)}{a^2 - b^2} \right]^{1/2} \quad (2-6)$$

## 2-2 - Caractérisation de la condition d'équilibre stable à l'aide de l'énergie

On relie d'abord l'excentricité à l'intensité du champ par la condition de nullité de la dérivée première de l'énergie (IV-2)

Energie superficielle de l'ellipsoïde :

$$\mathcal{E}_\gamma = 2 \pi r^2 \gamma (1 - e^2)^{1/3} \left[ 1 + \frac{\text{Arcsin } e}{e (1 - e^2)^{1/2}} \right] \quad (2-7)$$

Energie électrostatique :

$$\mathcal{E}_E = - \frac{4 \pi \epsilon \epsilon_0 r^3 E_0^2 e^3}{(1 - e^2) \left[ \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) - 2e \right]} \quad (2-8)$$

$$\frac{\partial (\mathcal{E}_\gamma + \mathcal{E}_E)}{\partial e} = 0 \quad \text{s'écrit :}$$

$$\frac{\epsilon \epsilon_0 E_0^2 d}{\gamma} - 4 B^2 C = 0 \quad (2-9)$$

avec :

$$B = \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \left[ \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) - 2e \right] \quad (2-10)$$

$$C = \frac{e^2 \left[ \frac{3 - 2e^2}{(1 - e^2)^{2/3}} - \frac{(3 - 4e^2) \text{Arcsin } e}{e (1 - e^2)^{7/6}} \right]}{\left( \frac{3}{e} - e \right) \cdot \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) - 6} \quad (2-11)$$

Cette équation est représentée graphiquement figure IV-1 sous la forme  $\frac{a}{b} = f(We_E)$ .

On peut réécrire  $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial e}$  :

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial e} = D \left[ W_{\theta E} - f^{-1} \left( \frac{a}{b} \right) \right] \quad (2-12)$$

$$\text{avec } D = 4\pi r^2 \gamma \times \frac{-1}{24 B^2 e^3} \left[ \left( \frac{3}{e} - e \right) \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) - 6 \right] \quad (2-13)$$

donc :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial e^2} = -D \times \frac{d\left(\frac{a}{b}\right)}{de} \times \frac{1}{\frac{df}{dW_{\theta E}}} \quad (2-14)$$

On déduit alors que :

$$\text{signe } \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial e^2} = \text{signe } \frac{df}{dW_{\theta E}} \quad (2-15)$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial e^2} \rightarrow 0 \text{ quand } \frac{df}{dW_{\theta E}} \rightarrow \infty \quad (2-16)$$

### 2-3- Forces s'exerçant à la surface

On repère  $F_Y$  et  $F_E$  par rapport à la normale extérieure et on choisit comme variable unique (du fait de la symétrie de révolution) l'abscisse  $x$ .

$$* F_Y = -\gamma \left[ \frac{1}{R'} + \frac{1}{R''} \right] \quad R' \text{ et } R'' \text{ rayons de courbure principaux au point considéré.}$$

$$F_Y = -\frac{1+a^2}{a^2 b^2} \frac{\mu}{\mu^{3/2}} \times \gamma \quad (2-17)$$

$$\text{avec } \mu = \frac{x^2}{a^2} \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) + \frac{1}{b^2}$$

$$* F_E = \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial n} \right)^2 \text{ d'après (IV-1) et (1-4)}$$

$F_E$  s'exprime aussi à partir de la densité de charge en surface ( $\sigma$ ) compte tenu de la relation de discontinuité:  $\epsilon \epsilon_0 E_1 = \sigma$

$$F_E = \frac{\sigma^2}{2 \epsilon \epsilon_0}$$

On trouve :

$$F_E = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2\mu} \left[ \frac{E_0 x (1 - e)^{2/3}}{r^2 B} \right]^2 \quad (2-18)$$

$F_Y(x)$  et  $F_E(x)$  sont tracées pour la valeur critique de l'excentricité figure 2-2. L'unité est la pression interfaciale de la goutte sphérique. L'allure serait la même pour toutes valeurs inférieures de  $e$ .

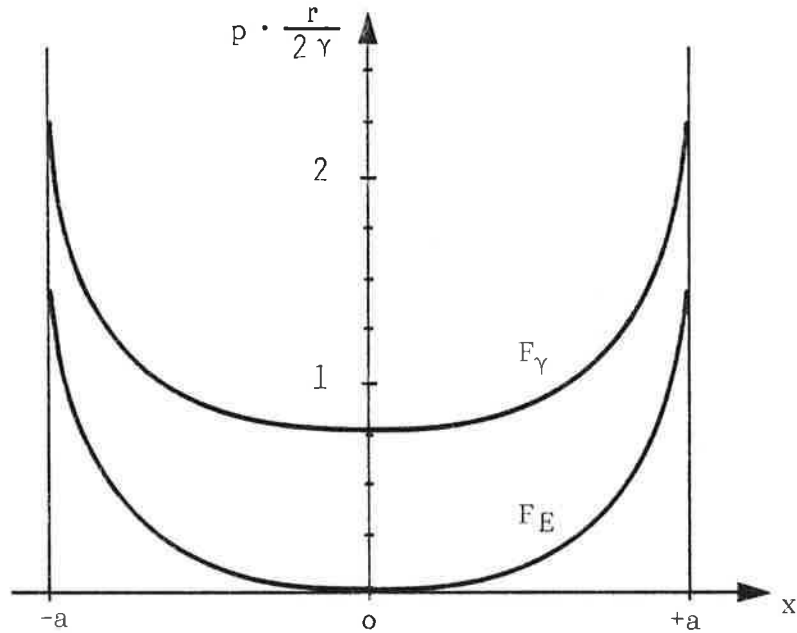


FIGURE 2-2 - Pression électrostatique  $F_E$  et pression interfaciale  $F_Y$  à la surface de la goutte.

$F_Y$  et  $F_E$  sont les plus élevées aux extrémités de la goutte, là où la courbure de la surface et la densité des charges de polarisation sont les plus grandes.

#### 2-4 - Condition d'équilibre des forces

Elle s'écrit :

$$\Delta p + F_Y + F_E = 0$$

Compte tenu des expressions de  $F_Y$  et  $F_E$  (2-17) et (2-18),  
 $\Delta p(x) = - (F_Y(x) + F_E(x))$  est une fonction croissante de  $x$  sur  $[0, a]$ .

$\Delta p(a) - \Delta p(0)$  exprime donc la différence maximale de  $\Delta p(x)$  d'un point quelconque de la surface à un autre.

$$\Delta p(0) = \frac{\gamma}{d} \frac{2(2 - e^2)}{(1 - e)^{1/6}} \quad (2-19)$$

$$\Delta p(a) = \frac{\gamma}{d} \left[ 4(1 - e^2)^{-2/3} - 2C \right] \quad (2-20)$$

(voir représentation graphique figure IV-2).



ANNEXE 3

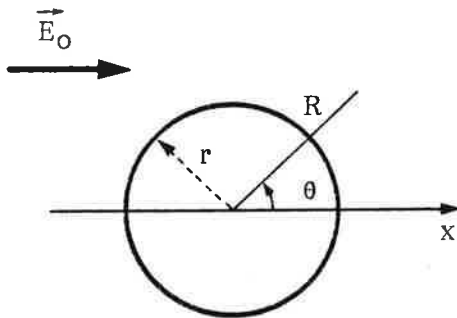
CALCUL DU MOMENT DIPOLAIRE INDUIT SUR UNE GOUTTE CONDUCTRICE SPHERIQUE DANS UN CHAMP ELECTRIQUE

(cf. paragraphe IV-3)

VEDEL [7] a démontré que l'on commettait une erreur négligeable (inférieure à 0,1 %) en supposant, pour le calcul de la polarisation d'une goutte, un champ polarisant uniforme.

Calcul du potentiel (cf. annexe 1) :

En coordonnées sphériques (figure 3-1), les conditions aux limites s'écrivent :



$$\Phi_1 \Big|_{R=r} = 0 \quad (1-2)$$

$$\Phi_1 \Big|_{R \rightarrow \infty} = - E_0 R \cos \theta \quad (1-4)$$

FIGURE 3-1

La solution de l'équation de LAPLACE est :

$$\Phi_1 = - R E_0 \cos \theta + \frac{r^3 E_0 \cos \theta}{R^2} \quad (3-1)$$

Le premier terme représente le potentiel du champ extérieur, le deuxième, le potentiel d'un dipôle ponctuel de moment :

$$\vec{m} = 4\pi \epsilon_0 r^3 \vec{E}_0 \quad (3-2)$$





ANNEXE 4

CALCUL DE FORCES DIPOLAIRES

(cf. paragraphe IV-4)

- Calcul du potentiel (cf. annexe 1) [88,89]

On utilise le système de coordonnées bipolaires  $(\mu, \eta, \phi)$  [88].

Les équations des surfaces des deux sphères s'écrivent (figure 4-1) :

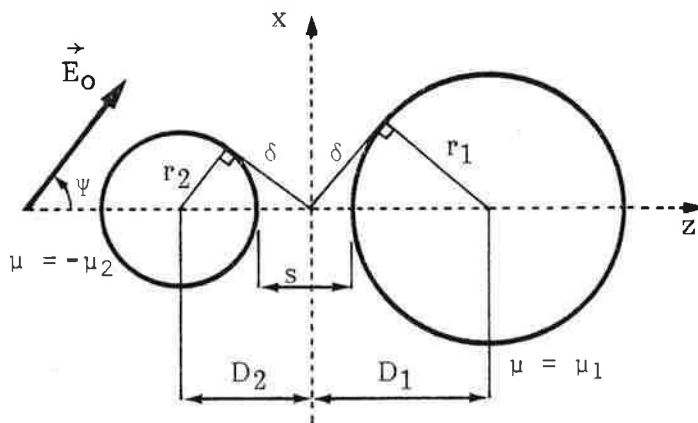


FIGURE 4-1

$$\mu = \mu_1 \quad \text{et} \quad \mu = -\mu_2$$

$$\text{avec} \quad \mu_1 = \ln \left( \frac{D_1 + \delta}{r_1} \right)$$

$$\mu_2 = \ln \left( \frac{D_2 + \delta}{r_2} \right)$$

$$\text{et} \quad \delta = \sqrt{D_1^2 - r_1^2} = \sqrt{D_2^2 - r_2^2}$$

Les conditions aux limites sont :

$$* \Phi_1 \Big|_{\mu=\mu_1} = \Phi_1 \Big|_{\mu=-\mu_2} = 0 \quad (1-2)$$

$$* \Phi_1 \xrightarrow{\infty} -E_0 (z \cos \psi + x \sin \psi) \quad (1-3)$$

La fonction potentiel  $\Phi_1$  solution de l'équation de LAPLACE est de la forme :

$$\Phi_1 = (\cosh \mu - \cos \eta)^{\frac{1}{2}} \left[ \sum_0^{\infty} \left( A_n e^{(n + \frac{1}{2})\mu} + B_n e^{-(n + \frac{1}{2})\mu} \right) P_n (\cos \eta) + \right. \\ \left. + \cos \phi \sum_1^{\infty} \left( G_n e^{(n + \frac{1}{2})\mu} + H_n e^{-(n + \frac{1}{2})\mu} \right) P_n^1 (\cos \eta) \right] - E_0 (z \cos \psi + x \sin \psi) \quad (4-1)$$

$P_n$  est le polynôme de LEGENDRE d'ordre n.

Pour l'explicitation des constantes  $A_n, B_n, G_n$  et  $H_n$ , un peu compliquées, nous renvoyons à l'article de DAVIS [88].

- Composantes des forces

Les composantes de la force  $F(i)$   $i = 1,2$  s'exerçant sur la goutte  $i$  sont, d'après (IV-1)

$$\vec{F}_U(i) = \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 \int_{S_i} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n} \right)_S \vec{u} \cdot \vec{n} dS_i \quad (4-2)$$

$\vec{u}$  vecteur unitaire respectivement des axes  $x, y$  et  $z$  ;

$\vec{n}$  vecteur unitaire normal à l'élément de surface  $dS_i$ .

Il suffit de connaître la force qui s'exerce sur une seule des deux gouttes puisque (principe de l'action et de la réaction) :

$$F(1) + F(2) = 0 \quad (4-3)$$

On trouve :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_z(2) = \epsilon \epsilon_0 r_2^2 E_0^2 (F_1 \cos^2 \psi + F_2 \sin^2 \psi) \end{array} \right. \quad (4-4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_x(2) = \epsilon \epsilon_0 r_2^2 E_0^2 F_3 \sin 2\psi \end{array} \right. \quad (4-5)$$

Les coefficients  $F_1, F_2$  et  $F_3$  sont en tableau IV-2 (cas  $r_1 = r_2$ ) et en tableau 4-1 (cas  $r_1 = 2r_2$  et  $r_1 = 5r_2$ ) d'après [88].

$s/r_2$	$F_1$	$F_2$	$F_3$
$(r_1 = 2r_2)$			
10,0	0,00169	- 0,00084	- 0,00084
1,0	0,2758	- 0,0759	- 0,1033
0,1	3,136	- 0,1436	- 0,4048
0,01	20,59	- 0,1505	- 0,6202
0,001	127,70	- 0,1511	- 0,7478
$(r_1 = 5r_2)$			
10,0	0,0122	- 0,00554	- 0,00581
1,0	0,6422	- 0,0927	- 0,1915
0,1	5,310	- 0,1033	- 0,4606
0,01	34,63	- 0,1023	- 0,6369
0,001	213,0	- 0,1022	- 0,7431

TABLEAU 4-1

## ANNEXE 5

### DISPERSION ELECTROSTATIQUE A L'EXTREMITE D'UN RESEAU DE POINTE

Nous avons comparé, dans l'étape de goutte à goutte, la taille des gouttelettes en fonction de la d.d.p. interélectrode (continue) pour différentes configurations du voisinage de l'extrémité de l'aiguille, aiguille seule, entourée d'un anneau de garde ou d'un réseau de pointes métalliques pleines (figure 5-1) qui simulent des aiguilles en parallèle.

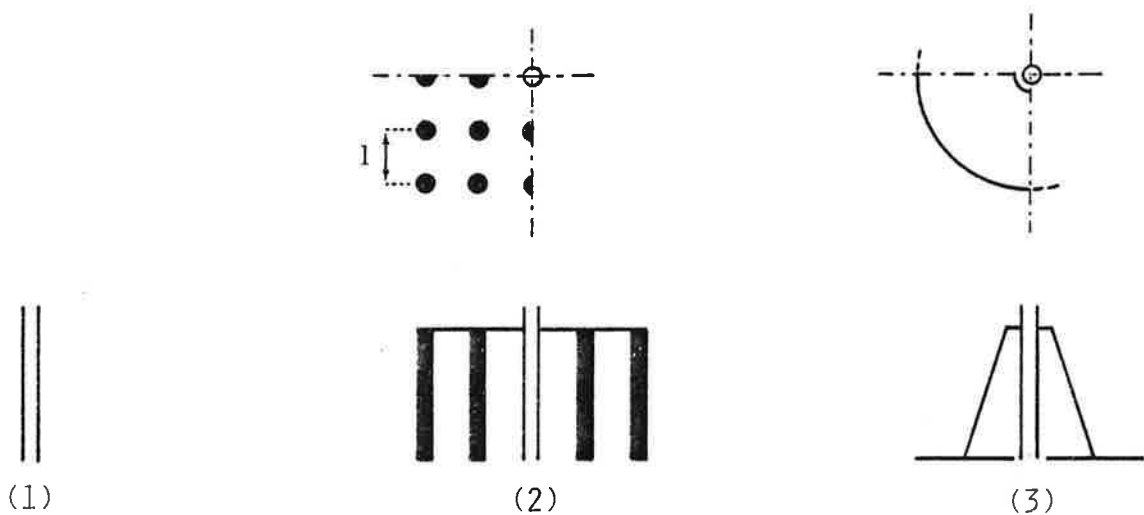


FIGURE 5-1 - Schéma des électrodes d'introduction

Le schéma de l'appareillage est celui de la figure III-2. Deux réseaux de pointes de pas différents ont été utilisés (pas  $l = 7,6$  mm (2), et pas  $2 \times l$  (2')).

Les phases sont : une solution aqueuse  $\text{HNO}_3$  2N  
un mélange dodécane + 10 % TBP

Elles sont équilibrées avant essai.

Le tableau 5-1 résume leurs propriétés et les conditions opératoires.

propriétés	phases	
	HNO <sub>3</sub> 2N	Dodécane + 10 % TBP
résistivité (Ω.m)	2,2x10 <sup>-2</sup>	10 <sup>7</sup>
permittivité relative	≈ 40	2,78
masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	1063	771
tension interfaciale (N/m)	10,5x10 <sup>-3</sup>	

diamètre extérieur du capillaire 1,47 mm

débit de phase dispersée 45 cm<sup>3</sup>/h

distance interélectrode 5,5 cm

TABLEAU 5-1

Connaissant le débit de phase dispersée, on mesure le volume des gouttes à partir de leur fréquence de chute (comptage visuel et chronométrage). Les résultats sont en figure 5.2

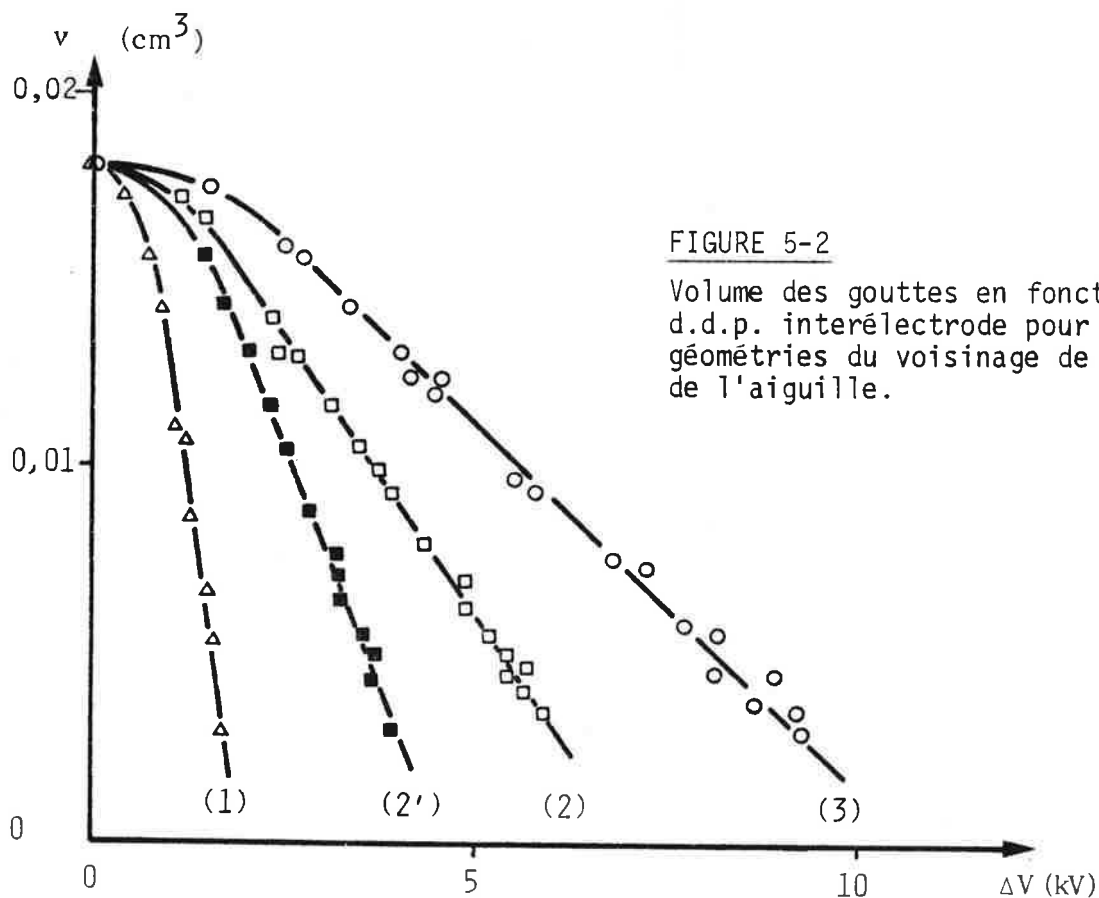


FIGURE 5-2

Volume des gouttes en fonction de la d.d.p. interélectrode pour différentes géométries du voisinage de l'extrémité de l'aiguille.

Interprétation

L'équilibre des forces qui s'exercent sur une goutte à l'extrémité du capillaire s'écrit [60] :

$$\underbrace{\Delta \rho g v}_{\text{poids}} + \underbrace{F_e}_{\text{force électrique}} = \pi \underbrace{D_e}_{\text{force superficielle}} \gamma$$

Si  $v_0$  est le volume de la goutte sans champ ( $F_e = 0$ ) alors :

$$F_e \approx v_0 - v$$

Le volume  $v$  mesure donc la valeur du champ à l'extrémité de l'aiguille dont dépend  $F_e$ . Sa décroissance est d'autant plus rapide que l'effet de pointe est plus important.

Celui-ci est le plus grand lorsque l'aiguille est seule (courbe (1)). Il décroît à mesure que les pointes sont plus rapprochées (courbes (2) et (2')) jusqu'à devenir nul avec l'anneau de garde (courbe (3)).

On constate que, pour obtenir des gouttes d'un volume donné, la d.d.p. nécessaire n'est nettement inférieure (par exemple deux fois plus faible) à celle du champ uniforme (3) que si l'écartement des pointes est grand, au moins de l'ordre du cm (2').



## ANNEXE 6

### ESSAIS DE MISE AU POINT DU CONTACTEUR

#### 6-1 - Revêtement des électrodes par un isolant

Quatre techniques de revêtement ont été satisfaisantes à l'échelle de nos essais :

- les électrodes, métalliques, sont disposées à l'extérieur de la colonne dont les parois (par exemple en plexiglass) réalisent l'isolation.

- les électrodes sont de fins capillaires en verre (isolant) remplis d'une solution aqueuse électrolytique (conducteur)

- les électrodes conductrices (métal, graphite ...) sont recouvertes par pistolage d'une couche de polymère isolant (Exemples: Halar, PVDF).

- les électrodes sont formées de minces tubes en polymère (Exemples : Téflon, polyéthylène ...) dans lesquels est engagé un fil métallique de diamètre sensiblement égal au diamètre intérieur. Le tube est obstrué à une extrémité. On peut combler l'espace compris entre tube et fil par un isolant liquide.

C'est par ce dernier moyen qu'ont été fabriquées les électrodes les plus fiables (c'est-à-dire dépourvues de défauts qui entraînent à la longue le claquage diélectrique de l'isolant) et les plus commodes d'emploi (solidité, possibilité de formes variées). Le tube est en PVDF (diamètre intérieur 4,4 mm, diamètre extérieur 6 mm) imprégné intérieurement d'araldite et soudé à une extrémité par compression à chaud. Le fil est en aluminium (diamètre 4 mm).

#### 6-2 - Géométrie des électrodes

Elle détermine l'intensité du champ, son gradient et la forme des lignes de forces. Elle influence également l'écoulement des phases dans la colonne.

##### 6-2-1 - Partie active de la colonne

Le critère de choix est la meilleure mise en contact des phases, c'est-à-dire la formation d'une répartition optimale des diamètres de gouttes (faibles diamètres, spectre étroit, absence de "fines") et la minimisation des phénomènes susceptibles d'altérer le fonctionnement (par exemple le ruissellement de phase dispersée sur les électrodes ou la paroi).



Nous procédons dans un premier temps par observation visuelle puis pour les tests plus fins par photographie de l'émulsion. Les électrodes peuvent être classées en deux catégories :

les électrodes horizontales qui créent un champ axial  
celles verticales qui créent un champ radial.

Nous avons essayé de nombreuses électrodes des deux sortes, des barreaux ou anneaux horizontaux, différentes combinaisons de barreaux verticaux (voir figure 6-1).

La géométrie des électrodes ne change pas radicalement le processus de dispersion électrostatique; on retient tout de même que :

- l'écartement des électrodes, à intensité constante du champ, ne doit pas être trop faible (limite approximative 2 cm) car lorsqu'une goutte est suffisamment volumineuse et déformée pour se trouver en contact avec les deux électrodes, le champ devient nul localement et la dispersion ne peut plus se produire.

- le gradient du champ près des électrodes ne doit pas être trop intense pour minimiser l'attraction et l'impact des gouttes sur elles par diélectrophorèse.

- Le champ radial semble plus favorable à un écoulement piston des phases car l'éclatement des gouttes a lieu dans un plan horizontal.

La géométrie définitive des électrodes est en figure V-2.

#### 6-2-2 - Décanteur haut

Des électrodes de type cylindrique (barreau vertical en graphite et hélice extérieure en plomb) ou de type plan (2 plateaux perforés horizontaux en Zircaloy) ont donné, dans les conditions de nos essais (c'est-à-dire avec un faible débit organique montant et un entraînement peu important), des résultats semblables. Nous avons choisi, pour des raisons de simplicité de mise en place, la deuxième disposition (cf. figure V-2).

#### 6-3 - Diamètre des orifices d'introduction de la phase dispersée

Il n'a pas une grande importance, aussi une étude systématique n'a pas été faite ; il semble néanmoins qu'un diamètre initial des gouttes relativement petit favorise le mélange ultérieur des phases (diamètre moyen des gouttes dans la colonne plus faible). Le diamètre adopté est de 1 mm.

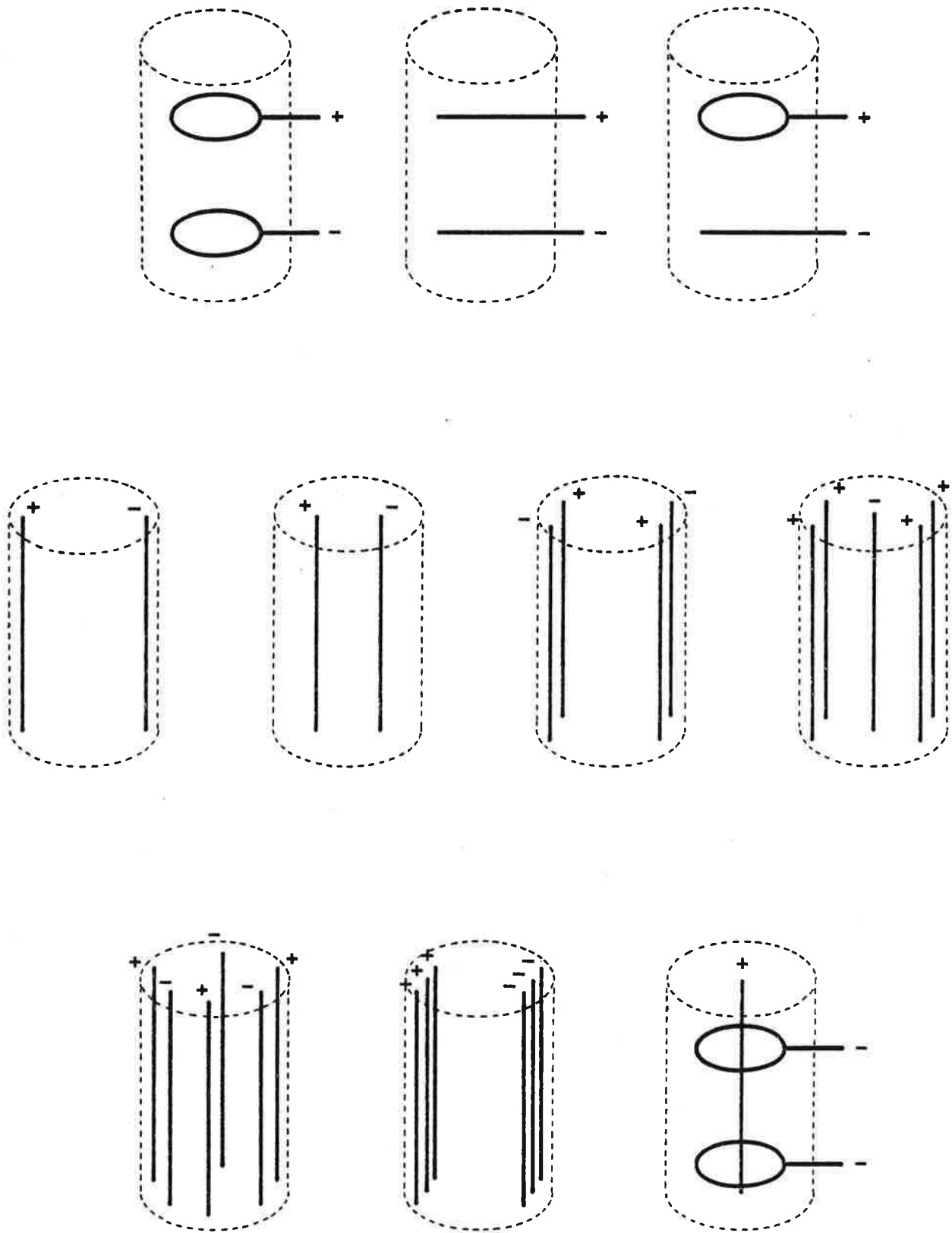


FIGURE 6-1 - Schémas des différentes géométries d'électrodes expérimentées.

#### 6-4 - Influence d'un garnissage

L'ajout d'un garnissage sous la forme de plateaux horizontaux en Téflon, de transparence, de diamètre de perforation et d'écartement quelconques n'apporte aucune amélioration. Il gêne au contraire l'écoulement de la phase dispersée en provoquant des accumulations. Des membranes perforées verticales séparant les étages en deux parties égales, chacune contenant une électrode, ne changent pas non plus le fonctionnement.

Par contre, la fixation sur les électrodes de systèmes défecteurs non mouillés par la phase dispersée est utile (par exemple des couronnes en Téflon, cf. figure V-2) : elle permet d'arrêter les ruissellements en redistribuant la phase dispersée vers le centre de la colonne.

#### 6-5 - Matériau de la colonne

Les qualités requises pour le matériau du fût de colonne sont :

- une compatibilité avec les phases, c'est-à-dire avec les milieux chlorhydrique concentré et hydrocarbure aromatique (cf. paragraphe VI-4-1) ;
- une transparence suffisante pour permettre des photographies de l'émulsion ;
- une faible mouillabilité par la phase dispersée, car l'agitation dans la colonne favorise le dépôt des gouttes sur la paroi.

Le verre convient, mais, pour ce dernier critère et aussi à cause d'une plus grande facilité d'usinage, nous avons choisi le Plexidur t (verre acrylique).

#### 6-6 - Fixation des électrodes

Le mode de fixation des électrodes doit permettre un montage aussi simple que possible et réaliser l'étanchéité.

Nous avons adopté un maintien par torions.

La colonne est également conçue en trois éléments démontables pour faciliter l'insertion des électrodes.

ANNEXE 7

INFLUENCE DE L'ISOLATION DES ELECTRODES

(cf. paragraphe VI-1)

7-1 - Modèle du condensateur à couches multiples

Considérons un condensateur constitué de n couches diélectriques de caractéristiques  $(\epsilon_i, \lambda_i, d_i)$   $i = 1, n$  (figure 7-1)

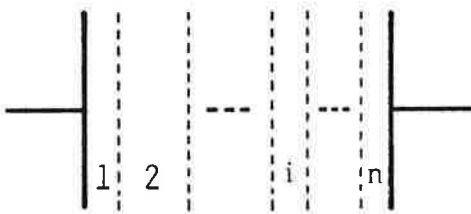


FIGURE 7-1

On montre à partir des équations de MAXWELL que, d'un point de vue macroscopique, chacune des couches se comporte comme le circuit électrique :

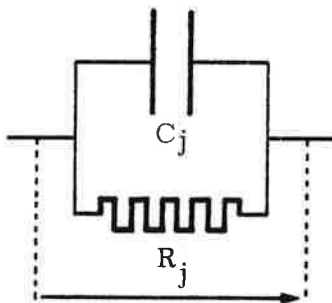


FIGURE 7-2  $V_j$

Si V est la tension aux bornes du condensateur, on a les relations :

$$V = \sum_{i=1}^n V_i \quad (7-1)$$

$$\text{et } C_i \frac{dV_i}{dt} + \frac{V_i}{R_i} = C_i' \frac{dV_i'}{dt} + \frac{V_i'}{R_i'} \quad (7-2)$$

$R_i$  et  $C_i$  vérifient :  $R_i C_i = \tau_i$

Si le condensateur est plan de surface S, on a de plus :

$$R_i = \frac{1}{\lambda_i} \frac{d_i}{S} \quad (7-3)$$

$$C_i = \epsilon_i \epsilon_0 \frac{S}{d_i} \quad (7-4)$$

7-2 - Cas de deux électrodes recouvertes d'une mince couche isolante et plongeant dans un liquide

On suppose, pour simplifier, une géométrie plane et deux électrodes identiques. On néglige la conductivité très faible de la substance isolante. (Exemple du Téflon:  $10^{-18} < \lambda < 10^{-15} \Omega^{-1} m^{-1}$ ).  
Le schéma équivalent de l'ensemble est alors :

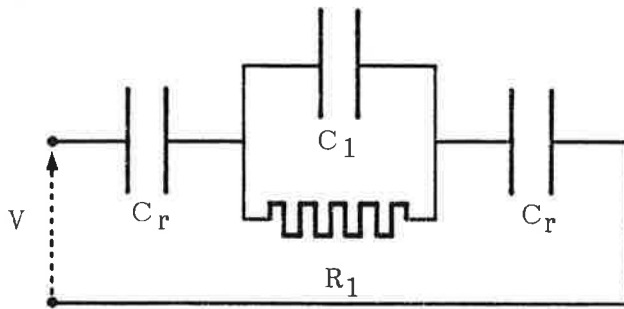


FIGURE 7-3

C<sub>1</sub>, C<sub>r</sub> et R<sub>1</sub> obéissent aux relations (7-3) et (7-4).

7-3 - Répartition du champ électrique entre les couches isolantes et la phase liquide

7-3-1 - La tension V est continue

A l'instant t = 0 de la mise sous tension, la répartition du champ satisfait à la relation de continuité du champ d'induction électrique :

$$\epsilon_r E_r = \epsilon_1 E_1 \quad (7-5)$$

Pour t ≠ 0, la résolution de (7-1) et (7-2) avec i = 3 et  $\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_3} = 0$ , C<sub>2</sub> = C<sub>3</sub> = C<sub>r</sub> donne les fonctions V<sub>1</sub>(t) et V<sub>r</sub>(t) qui sont reliées aux champs par la formule :

$$E_i = \frac{V_i}{d_i} \quad i = 1, r \quad (7-6)$$

On trouve :

$$E_r = \frac{V}{2d_r} \left[ 1 - \frac{C_r}{C_r + 2C_1} e^{-t/\tau} \right] \quad (7-7)$$

$$E_1 = \frac{V}{d_1} \frac{C_r}{C_r + 2C_1} e^{-t/\tau} \quad (7-8)$$

avec 
$$\tau = \frac{d_1}{\lambda_1} \epsilon_0 \left[ \frac{\epsilon_r}{2d_r} + \frac{\epsilon_1}{d_1} \right] \quad (7-9)$$

Lorsque t >> τ :

$$E_r \rightarrow \frac{V}{2d_r}$$

$$E_1 \rightarrow 0$$

la répartition du champ satisfait à la relation de continuité de la densité de courant :

$$\lambda_r E_r = \lambda_1 E_1 \quad (7-10)$$

avec  $\lambda_r \ll \lambda_1$

7-3-2 - La tension V est alternative sinusoïdale

Les impédances complexes  $Z_r$  et  $Z_1$  valent :

$$Z_r = \frac{-j}{C_r \omega} \quad (7-11)$$

$$Z_1 = \frac{R_1}{1 + (\tau_1 \omega)^2} (1 - j \tau_1 \omega) \quad (7-12)$$

Si G est la fonction de transfert définie par :

$$G(j\omega) = \frac{V_1}{V} = \frac{Z_1}{2Z_r + Z_1} \quad (7-13)$$

le champ  $E_1$  est égal à :

$$E_1 = |G(j\omega)| \frac{|V|}{d_1} \quad (7-14)$$

On calcule :

$$|G| = \left[ \left(1 + \frac{2C_1}{C_r}\right)^2 + \frac{4}{(R_1 C_r \omega)^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (7-15)$$

La représentation logarithmique de cette fonction est en figure 7-4.

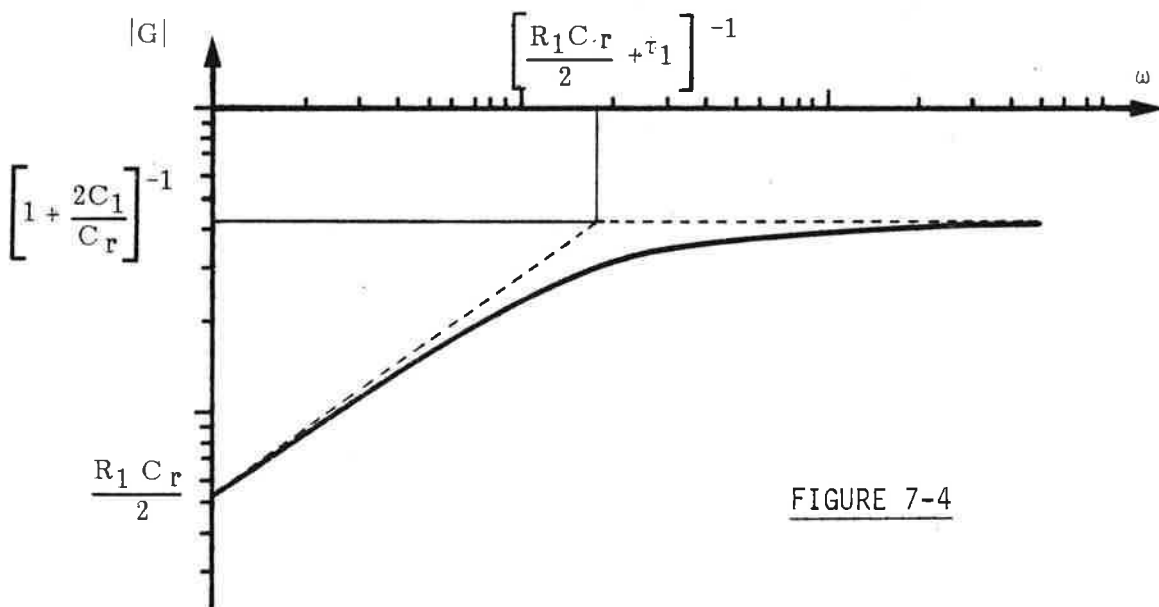


FIGURE 7-4

Le champ dans la phase liquide est maximal quand :

$$|G| \rightarrow \frac{1}{1 + \frac{2C_1}{C_r}} \quad (7-16)$$

c'est-à-dire :

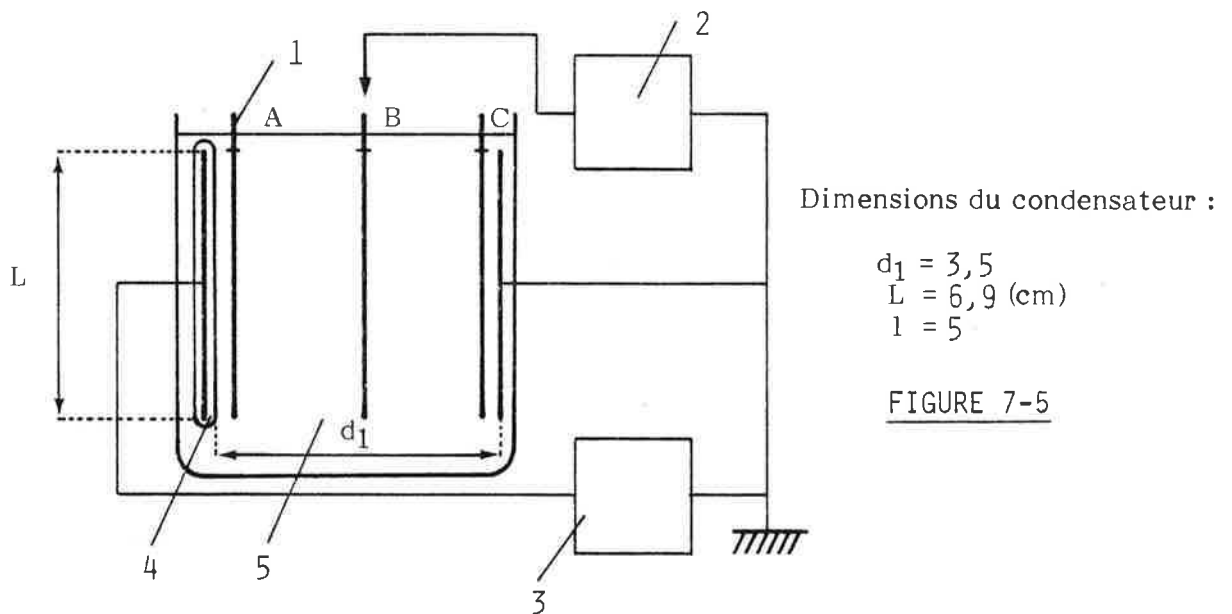
$$\frac{1}{\omega} \ll \frac{R_1 C_r}{2} + \tau_1 \quad (7-17)$$

#### 7-4 - Vérification expérimentale

##### 7-4-1 - Mesure du potentiel dans la phase liquide

On mesure, à l'aide de sondes métalliques et en fonction de la fréquence de la tension appliquée, le potentiel au sein du liquide placé successivement entre deux électrodes métalliques (condensateur plan), puis entre une électrode métallique et l'autre revêtue.

#### Montage expérimental



1 - Sondes de potentiel

Ce sont des fils métalliques (longueur 6,9 cm ; diamètre 1,5 mm). Leur longueur importante est destinée à minimiser leur impédance.

On mesure à l'ohmmètre :

$$Z_A = 0,16 \text{ M}\Omega \quad Z_B = 0,15 \text{ M}\Omega \quad Z_C = 0,13 \text{ M}\Omega$$

- 2 - Voltmètre à haute impédance d'entrée (résistance interne :  $10 \text{ M}\Omega$  ;  
capacité :  $10 \text{ pF}$ ).
- 3 - Générateur de tension à fréquence variable, tension délivrée :  $V = 10 \text{ V}$ .
- 4 - Couche isolante en Halar  
caractéristiques :  
 $d_r = 0,3 \text{ mm}$        $\epsilon_r = 2,5$        $\lambda_r < 10^{-15} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
- 5 - phase liquide :  
c'est un mélange dodecane + 30 % TBP équilibré avec une solution aqueuse  
 $\text{HNO}_3$  2N  
Caractéristiques :  $\epsilon_1 = 6,3$        $\lambda_1 = 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

Cette phase a été choisie de façon que l'inégalité (7-17) soit vérifiée à partir d'une fréquence où l'impédance d'entrée du voltmètre soit encore grande devant celle des sondes.

On calcule :  $C_r = 0,25 \text{ nF}$   
 $C_1 = 5,6 \text{ pF}$   
 $R_1 = 0,1 \text{ M}\Omega$

### Résultats

La figure 7-6 montre les valeurs du potentiel en fonction de l'abscisse  $x$  du condensateur. A mesure que la fréquence augmente, l'impédance du revêtement diminue et la part de la chute de potentiel dans le liquide augmente.

En figure 7-7 on a reporté, en représentation logarithmique, le rapport :

$$\frac{V_i^{\text{elect. revêt.}}}{V_i^{\text{elect. métal.}}} \quad i = A, B$$

en fonction de  $f$ .

On obtient un bon accord avec la valeur théorique de  $|G|$  (7-15) (courbe en trait plein).

#### 7-4-2 - Mesure de l'impédance du condensateur

On mesure les composantes réelle (R) et imaginaire (X) de l'impédance du condensateur au moyen d'un analyseur d'impédance HP 4192A.



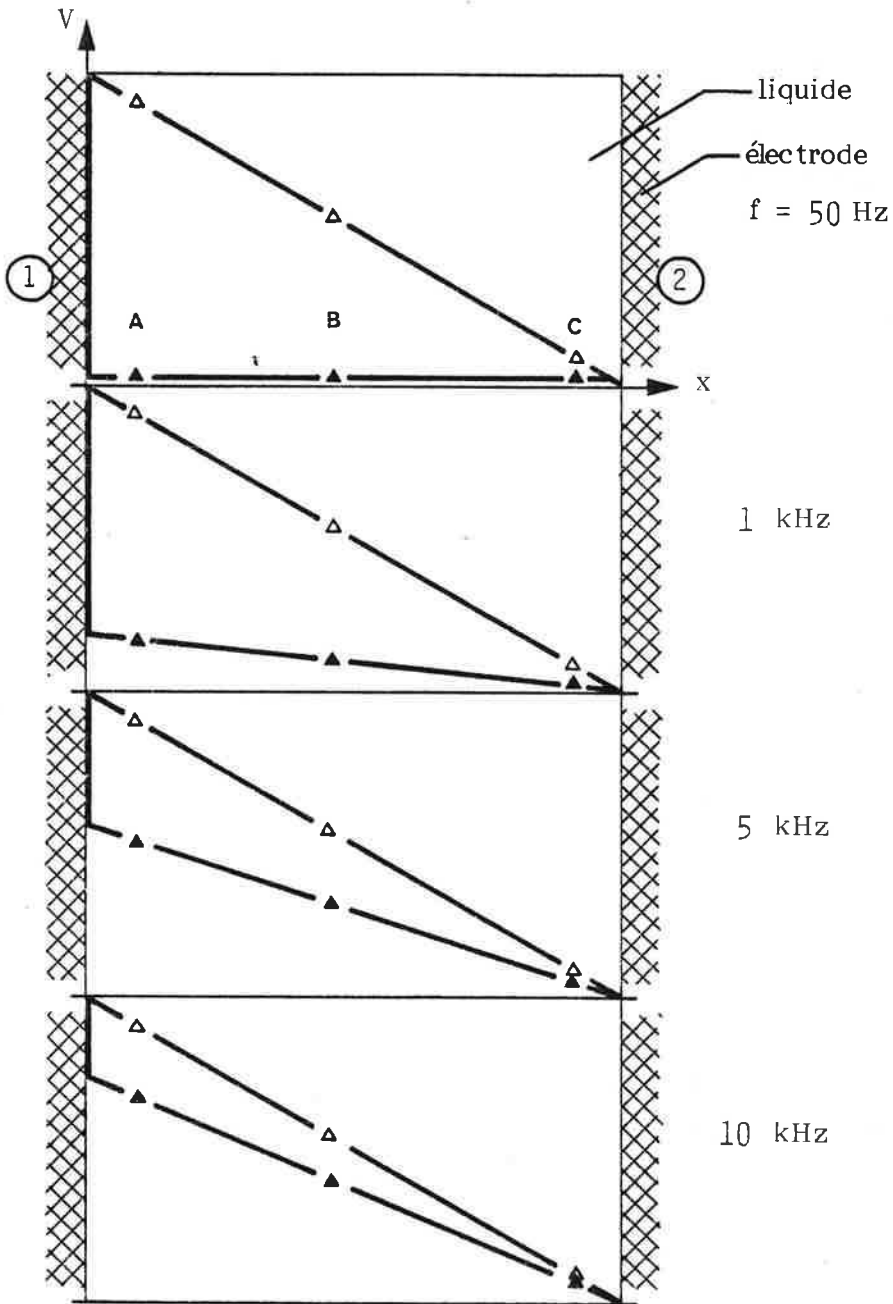


FIGURE 7-6 -

Chute de potentiel en phase liquide en fonction de la fréquence :

- △ électrode 1 métallique
- ▲ électrode 1 revêtue

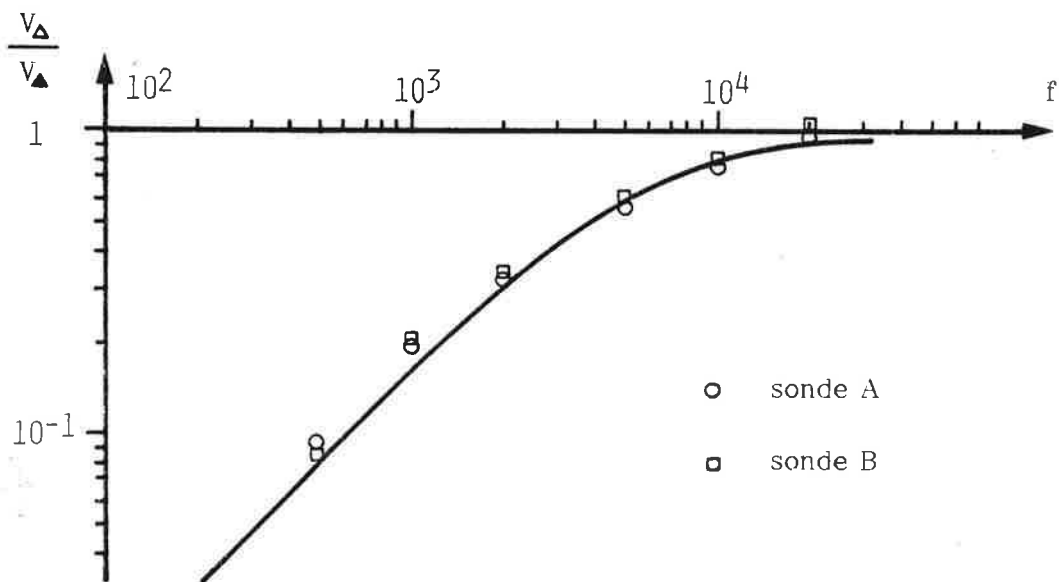


FIGURE 7-7

La représentation dans le plan complexe de R et X (figure 7-8, mêmes conditions qu'au paragraphe précédent sauf  $d_1 = 2,5$  cm) est conforme au circuit théorique, à cette différence près qu'il existe un segment de droite incliné entre la partie semi-circulaire (circuit RC parallèle de la phase liquide) et la branche verticale (capacité du revêtement). Il traduit des effets de bords du condensateur [96].

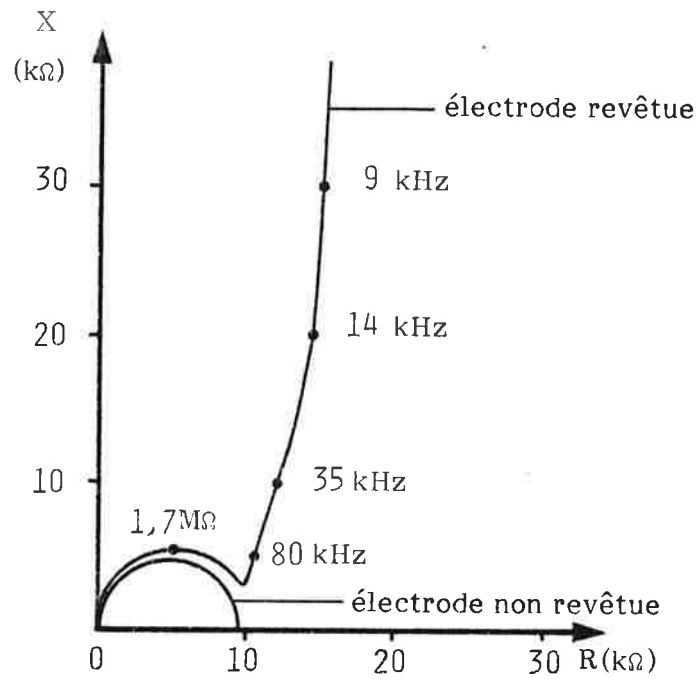


FIGURE 7-8 - Diagramme d'ARGAND du condensateur



ANNEXE 8

CALCUL DU CHAMP ELECTRIQUE DANS UN ETAGE

(cf. paragraphe VI-2)

Deux cylindres d'axes parallèles, de longueurs infinies (plongeant dans un milieu homogène de constante diélectrique  $\epsilon$ ) créent le même champ que deux lignes de charges parallèles placées aux points  $C_1$  et  $C_2$  (figure 8-1) et portant des densités linéaires  $-\lambda$  et  $+\lambda$  [1].

Si les cylindres ont le même rayon, les distances  $OC_1$  et  $OC_2$  sont égales et telles que :

$$a = \frac{D}{2} \sqrt{1 - \frac{4R^2}{D^2}} \quad (8-1)$$

d'autre part :

$$\lambda = C \Delta V \quad (8-2)$$

$\Delta V$  est la d.d.p. entre les deux cylindres

$C$  est leur capacité par unité de longueur

$$C = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0}{\arg \operatorname{ch} \left( \frac{D}{2R} \right)} \quad (8-3)$$

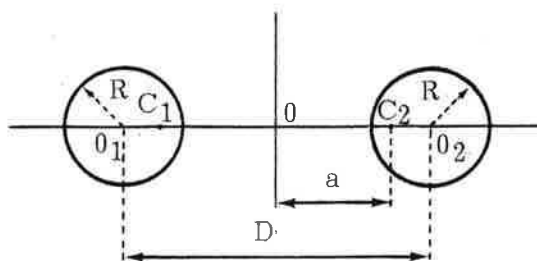
Comme  $D \gg R$   $\left\{ \begin{array}{l} D = 25,5 \text{ mm} \\ R = 2 \text{ mm} \end{array} \right.$

les expressions se simplifient en :

$$a \approx \frac{D}{2} \quad (8-4)$$

$$C \approx \frac{\pi \epsilon \epsilon_0}{\ln \frac{D}{R}} \quad (8-5)$$

FIGURE 8-1



Evaluons le champ électrique engendré par deux lignes de charges opposées

- lignes de champ

Ce sont des arcs capables du segment  $C_1 C_2$  [1] (cf. figure VI-4)

- intensité du champ

On utilise les expressions complexes du potentiel ( $\xi$ ) et du champ ( $\mathcal{E}$ ) [1].

Les coordonnées complexes des deux sources sont :

$$Z_{C_1} = + a \quad Z_{C_2} = - a$$

$$\text{d'où} \quad \xi = \frac{\lambda}{2\pi \epsilon \epsilon_0} \ln \frac{z + a}{z - a} \quad (8-6)$$

$$\mathcal{E} = - \frac{d\xi}{dz} \quad \text{et} \quad E = |\mathcal{E}|$$

$$\text{d'où} \quad E(x,y) = \frac{\lambda}{\pi \epsilon \epsilon_0 a} \frac{1}{|Z^2 - 1|} \quad \text{avec} \quad Z = \frac{x + iy}{a} \quad (8-7)$$

L'intensité du champ entre les deux cylindres est finalement :

$$E(x,y) = \frac{2}{\ln \frac{D}{R}} \frac{\Delta V}{D} \frac{1}{|Z^2 - 1|} \quad (8-8)$$

$$\text{avec} \quad Z = \frac{2}{D} (x + iy)$$

Cette fonction s'écrit, compte tenu des données numériques :

$$E = 30,82 \Delta V \frac{1}{|Z^2 - 1|} \quad (\text{V/m}) \quad (8-9)$$

elle est représentée en figure VI-5.

L'intensité moyenne du champ dans le plan des électrodes vaut :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= 30,82 \times \Delta V \times \frac{1}{u} \int_0^u \frac{dx}{1 - \frac{4x^2}{D}} \quad \text{avec} \quad u = \frac{D}{2,6} \\ &= 40,88 \Delta V \quad (\text{V/m}) \end{aligned} \quad (8-10)$$

## ANNEXE 9

### MESURE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES PHASES

#### 9-1 - Permittivité

On mesure l'impédance (analyseur d'impédance HP 4192A) aux bornes d'une cellule cylindrique à influence totale (modèle FERISOL CS 501).

La fréquence de travail est 100 kHz ; plutôt qu'une mesure absolue moins précise, on a préféré procéder à l'aide d'une droite d'étalonnage.

#### 9-2 - Résistivité

Suivant l'ordre de grandeur de la résistivité, on utilise plusieurs méthodes :

##### - fortes résistivités ( $\chi > 10^{+7} \Omega.m$ )

Une cellule spéciale a été conçue de constante élevée ( $k = 9,67 \text{ cm}$ ) et comportant un anneau de garde.

On applique aux bornes une tension continue comprise entre 0 et 1200V et on mesure l'intensité du courant (électromètre KEITHLEY 616). On obtient la résistivité à partir de la pente de la droite des moindres carrés passant par les points du plan ( $I, \Delta V$ ).

##### - résistivités moyennes ( $10^{+3} < \chi < 10^{+7} \Omega.m$ )

On utilise un conductimètre conventionnel (pont alternatif, modèle TACUSSEL CD 7N) aux basses fréquences ( $f = 15,6 \text{ Hz}$  ;  $f = 62,5 \text{ Hz}$ ), afin de minimiser les capacités parasites en parallèle (cellule, câble coaxial). On effectue si nécessaire une extrapolation à fréquence nulle. La cellule est du type TACUSSEL CM05 88G ( $k = 1,64 \text{ cm}$ ).

##### - faibles résistivités ( $\chi < 10^{+3} \Omega.m$ )

On emploie le même conductimètre à des fréquences plus élevées ( $f = 1 \text{ kHz}$  et  $f = 4 \text{ kHz}$ ) pour minimiser les capacités parasites en série (polarisation des électrodes), et une cellule CM05 55G ( $k = 0,81 \text{ cm}$ ).

Dans les domaines de résistivité où ces méthodes se recoupent l'identité des résultats a été vérifiée.



## ANNEXE 10

### PROPRIETES ELECTRIQUES DES MELANGES DILUANT + TBP ACIDIFIES

Les méthodes de mesure sont exposées en annexe 9.

Les figures 10-1 et 10-2 représentent la résistivité et la permittivité des mélanges dodécane + TBP équilibrés avec  $\text{HNO}_3$  2N ( $t = 22^\circ\text{C}$ ) ; la figure 10-3 la résistivité des mélanges diluant (xylène, dodécane ou Solvesso 150) + TBP équilibrés avec une solution aqueuse d' $\text{HCl}$  de normalité variable ( $t = 22^\circ\text{C}$ ).

En tableaux 10-1 et 10-2 se trouvent l'ensemble des valeurs numériques correspondant aux figures.

#### - Résistivité

Elle décroît rapidement avec le taux de TBP. Cet effet est attribuable qualitativement à la quantité croissante d'acide extraite par le complexant (voir à titre indicatif figure 10-4 où le diluant est du kérosène) dont la dissociation crée une conductivité ionique.[92,93].

Pour la même raison, la résistivité décroît lorsque l'acidité de la phase aqueuse augmente (voir figure 10-4).

On constate d'autre part que la nature et le degré de pureté du diluant hydrocarboné (produit de laboratoire ou industriel) n'ont une influence que pour les très faibles concentrations en TBP (inférieures à 1 %).

Influence de la température :

Des essais avec le système Xylène + 40 % TBP - $\text{HCl}$  6N équilibré à 25, 35 et  $45^\circ\text{C}$  (voir tableau 10-3) montrent une décroissance de la résistivité avec la température d'environ 6 % par degré. Elle est la conséquence de la diminution du coefficient de partage de l'acide avec la température.

#### - Permittivité

Elle croît, à partir de celle du diluant, avec le pourcentage de TBP. Cette variation résulte ;

- du caractère polaire de la molécule de TBP
- de l'acide et de l'eau complexés (voir figures 10-4 et 10-5).



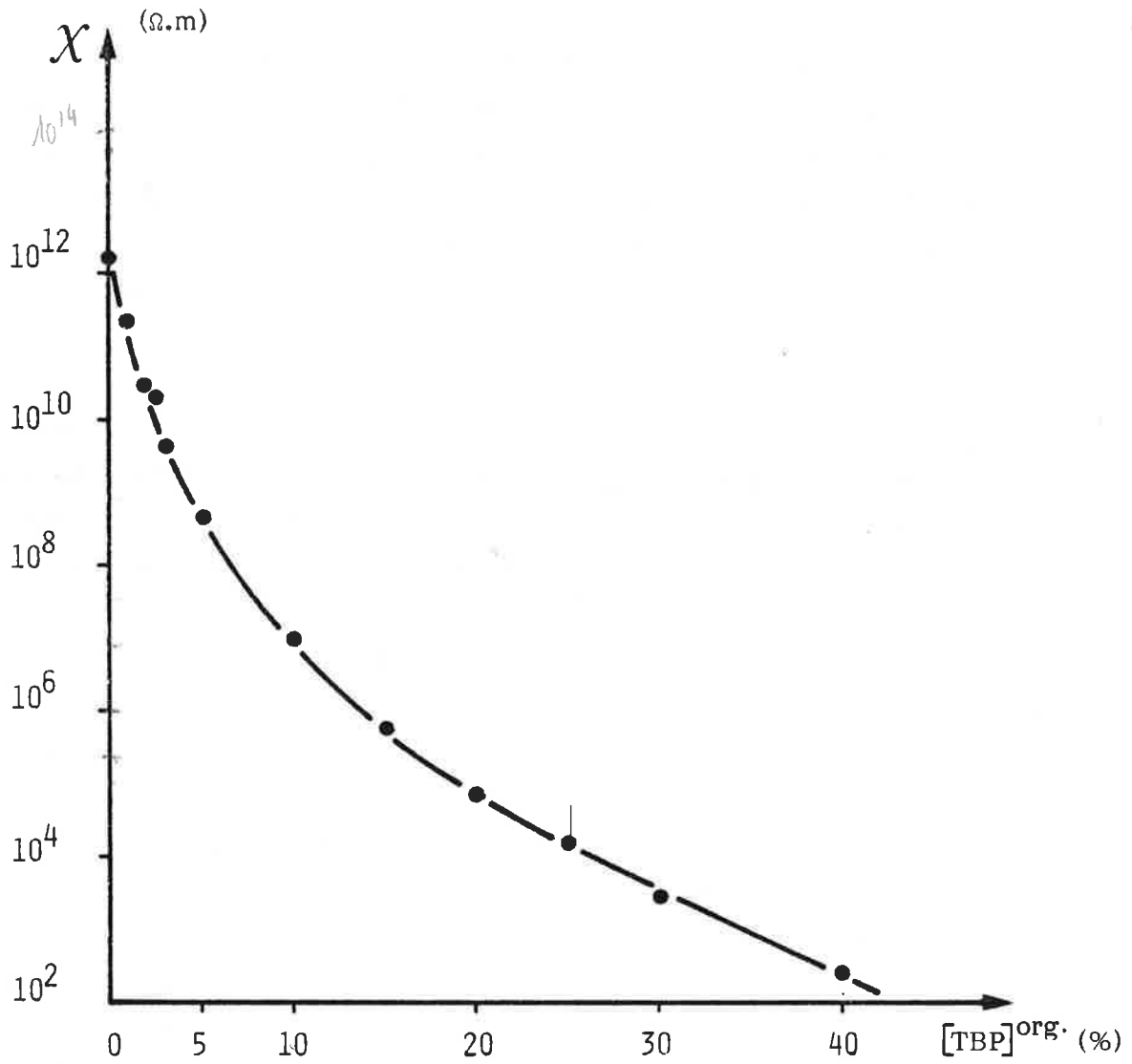


FIGURE 10-1 - Résistivité des mélanges dodécane + TBP  
équilibrés avec de l'acide nitrique 2N ( $t = 22^\circ C$ )

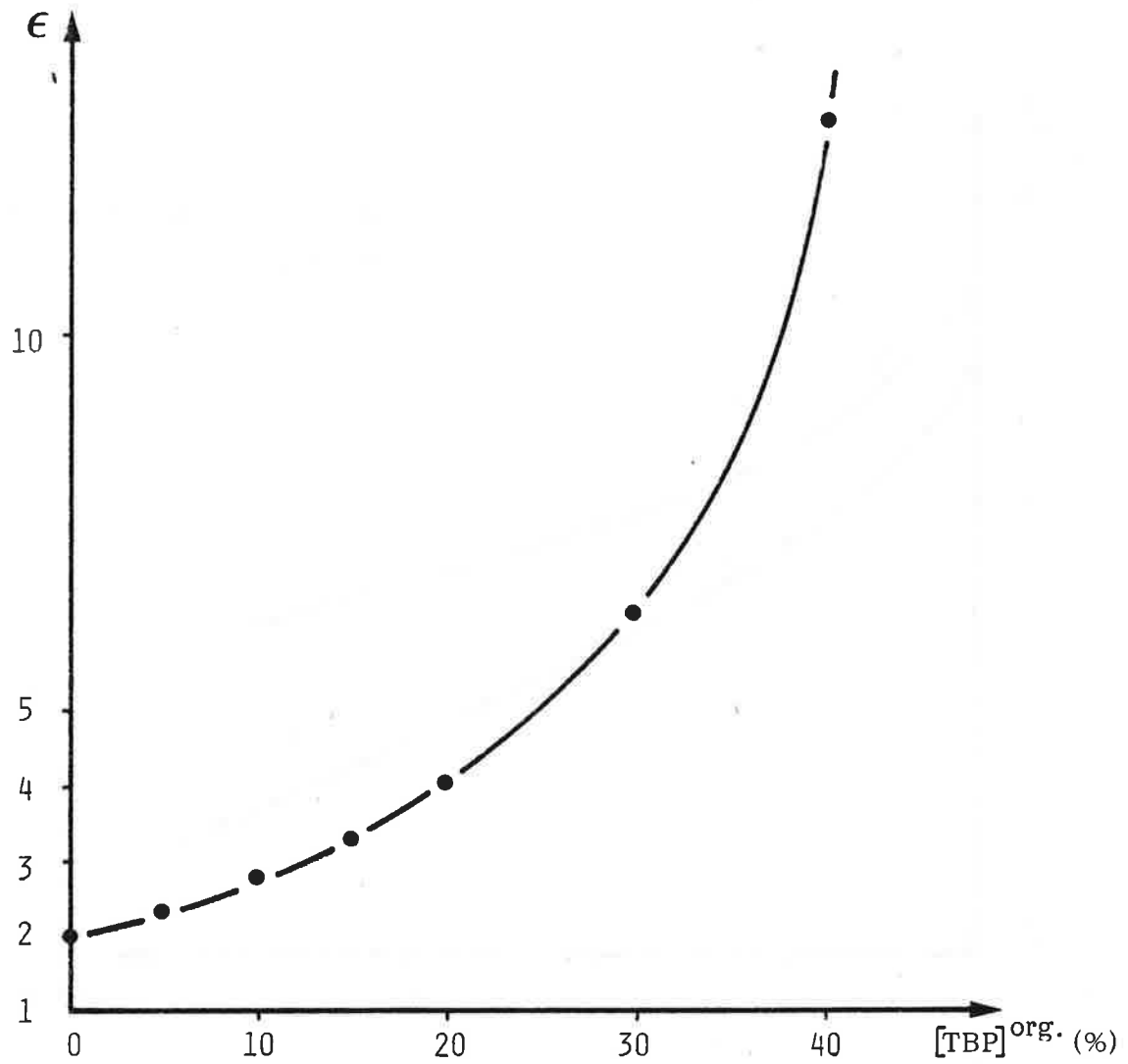


FIGURE 10-2 - Permittivité relative des mélanges dodécane + TBP équilibrés avec de l'acide nitrique 2N (t = 22°C)

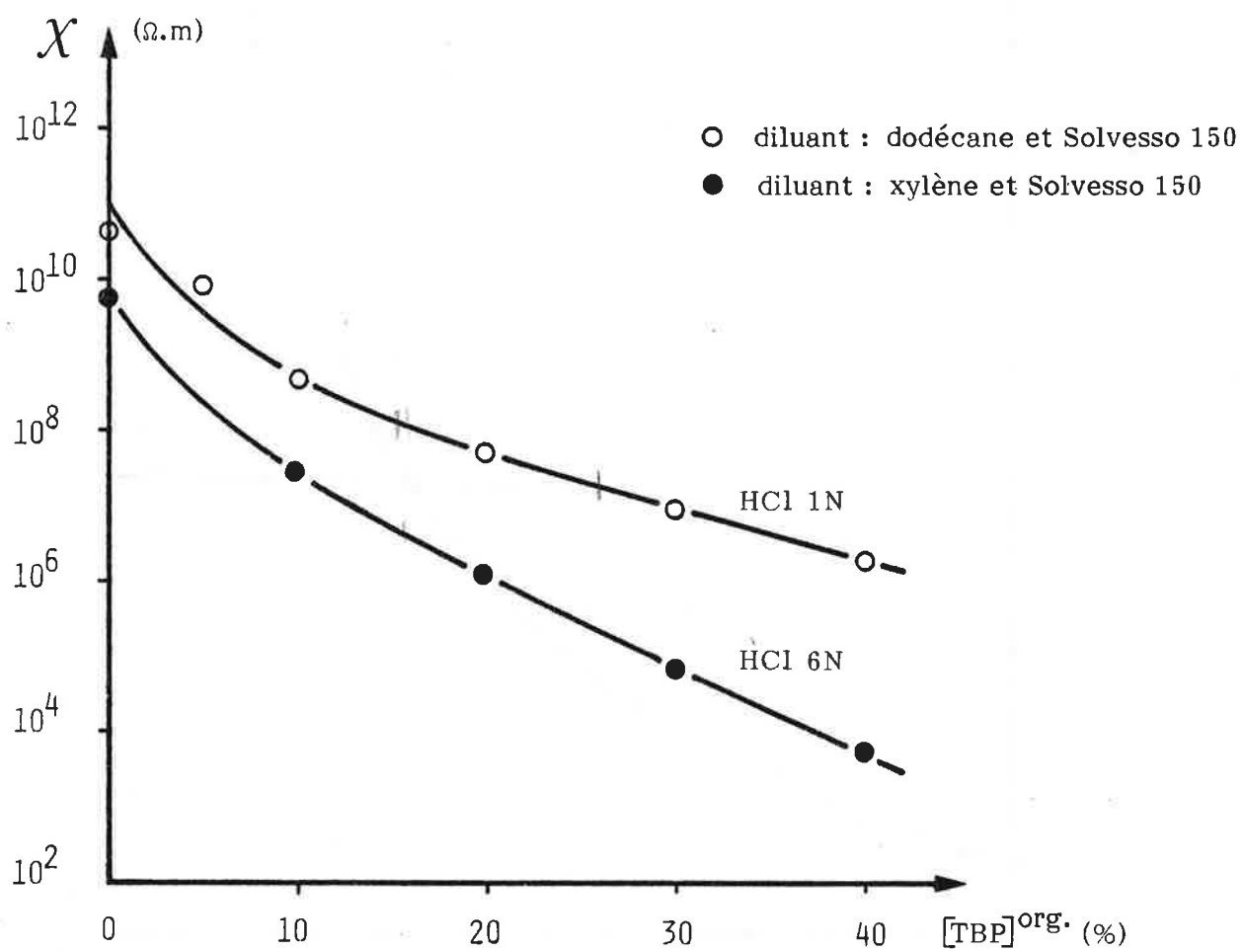


FIGURE 10-3 - Résistivité des mélanges diluant + TBP équilibrés avec de l'acide chlorhydrique 1N et 6N ( $t = 22^\circ C$ )

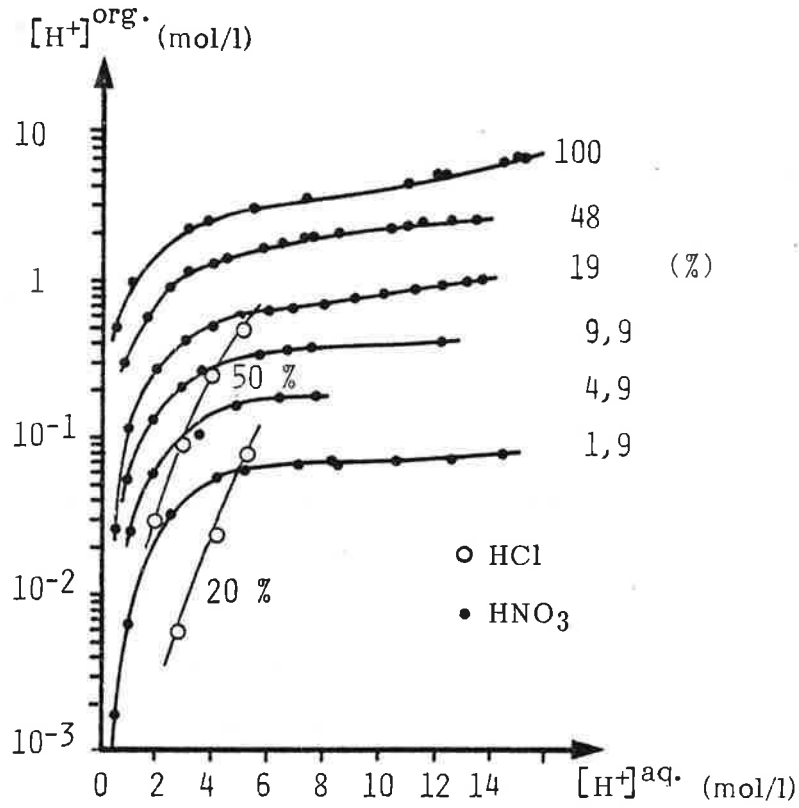


FIGURE 10-4 - Répartition des acides nitrique et chlorhydrique dans les systèmes : TBP + kérosène - H<sub>2</sub>O en fonction du pourcentage de TBP (d'après [90] et [91])

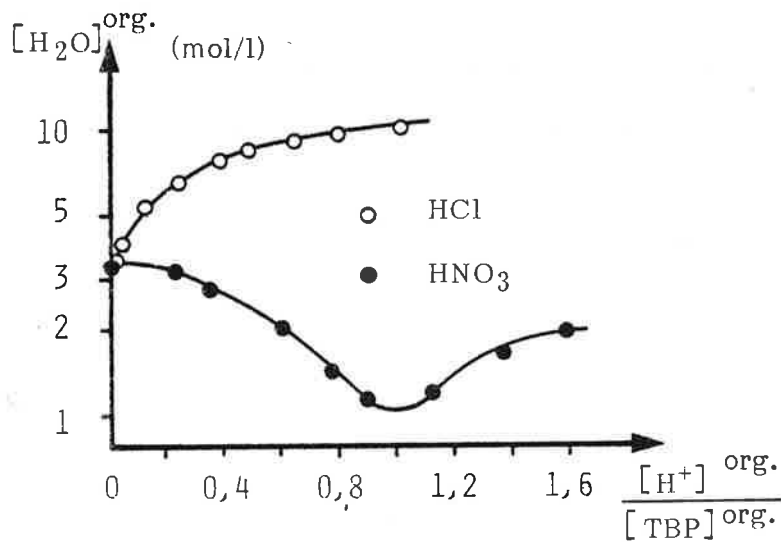


FIGURE 10-5 - Quantité d'eau extraite par le TBP en fonction de l'acidité (d'après [91])

% TBP	$\chi$ ( $\Omega m$ )	$\epsilon$
0	1,4 $10^{12}$	1,99
1	2 $10^{11}$	
2	3,2 $10^{10}$	
2,5	1,9 $10^{10}$	
3	5 $10^9$	
5	4,9 $10^8$	
10	1,0 $10^7$	2,78
15	6,7 $10^5$	3,26
20	7,8 $10^4$	3,95
30	3,5 $10^3$	6,27
40	3 $10^2$	12,92

TABLEAU 10-1 (cf. figures 10-1 et 10-2)

% TBP	$\chi$ ( $\Omega m$ )
0 dodécane	$4,3 \cdot 10^{10}$
5	$8,9 \cdot 10^9$
10	$5,1 \cdot 10^8$
20	$5,6 \cdot 10^7$
30	$9,8 \cdot 10^6$
40	$1,3 \cdot 10^6$

% TBP	$\chi$ ( $\Omega m$ )
0 Solvesso	$6,7 \cdot 10^9$
10	$2,9 \cdot 10^7$
20	$1,3 \cdot 10^6$
30	$7,3 \cdot 10^4$
40	$4,7 \cdot 10^3$

TABLEAU 10-2 - (cf. figure 10-3)

t ( $^{\circ}C$ )	$\chi$ ( $\Omega m$ )
25	$4 \cdot 10^3$
35	$7,75 \cdot 10^3$
45	$1,18 \cdot 10^4$

$$\ln \chi = \frac{-5,1384 \cdot 10^3}{T} + 25,57$$

(coef. de corrélation : 0,994)

TABLEAU 10-3 - Influence de la température sur la résistivité du mélange xylène + 40 % TBP équilibrée avec HCl 6N



## ANNEXE 11

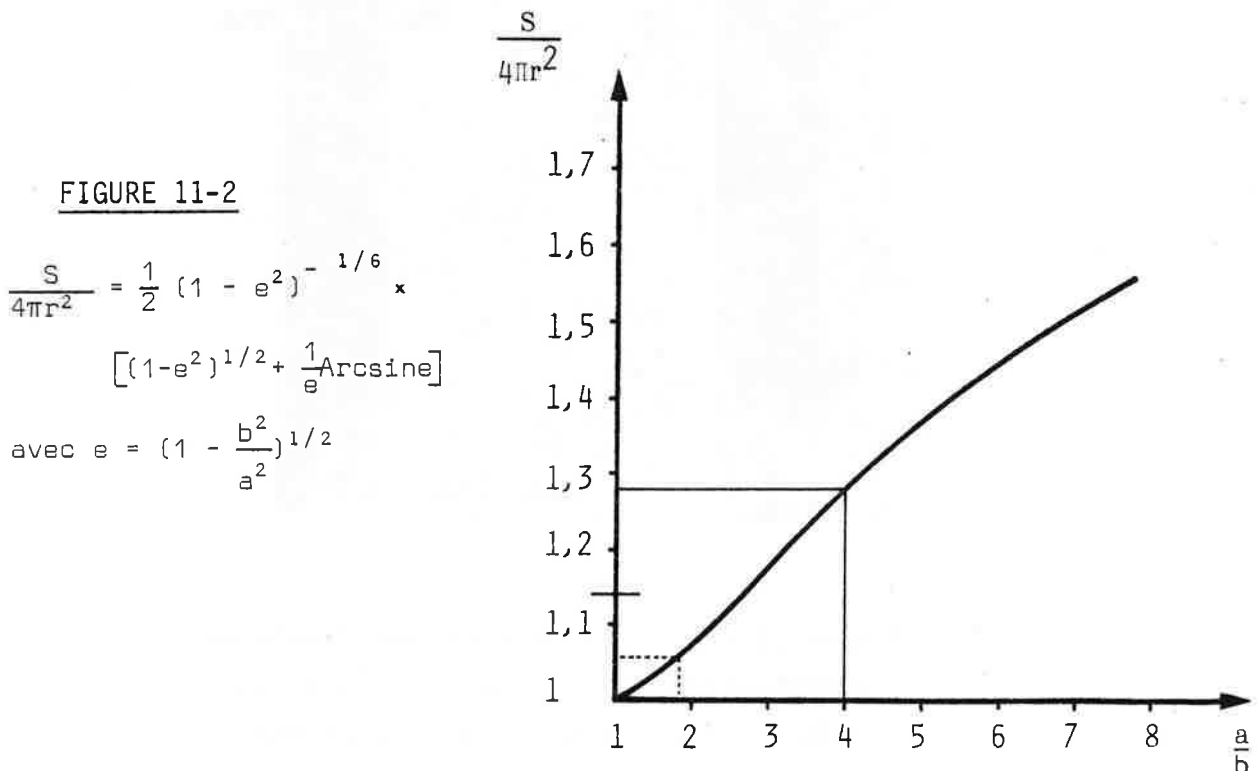
### MESURE DE LA GRANULOMETRIE DE L'EMULSION

Les déformations des gouttes, leurs mouvements transversaux rapides et aléatoires (cf. paragraphe VII-1-1) rendent inexploitable un cliché direct de l'émulsion (cf. par exemple figure VII-2). Mais on observe que, si l'on coupe le champ, les mouvements transversaux des gouttes cessent brusquement en même temps qu'elles recouvrent leur forme sphérique. Pendant une durée assez brève pour que la coalescence ne soit pas sensible (quelques secondes), la granulométrie de l'émulsion n'est pas modifiée.

Les photographies ont donc été prises avec un retard de 1 s après coupure de la tension. Elles se prêtent alors à un comptage (voir figure 11-1).

Le calcul de l'aire interfaciale spécifique à partir du diamètre de SAUTER obtenu de cette façon doit prendre en considération la forme ellipsoïdale des gouttes dans le champ. La figure 11-2 donne les variations du rapport :

$\frac{\text{surface de l'ellipsoïde}}{\text{surface de la sphère de même volume}}$   
en fonction de  $\frac{a}{b}$





La valeur théorique limite de  $\frac{a}{b}$  est 1,84 (IV-7) mais les photographies montrent des gouttes dont l'étirement est supérieur, jusqu'à  $\frac{a}{b} = 4$ , ainsi :

$$1 < \frac{S}{4\pi r^2} < 1,28 \quad (11-1)$$

Nous adoptons un coefficient multiplicatif égal au centre de cet intervalle, soit :

$$\mathcal{R} = 1,14 \left( \frac{6\beta}{d_{32}} \right) \quad (11-2)$$

Le caractère arbitraire de ce choix n'introduit pas une erreur importante sur la détermination de  $\mathcal{R}$  étant donné l'étroitesse de l'intervalle (11-1).

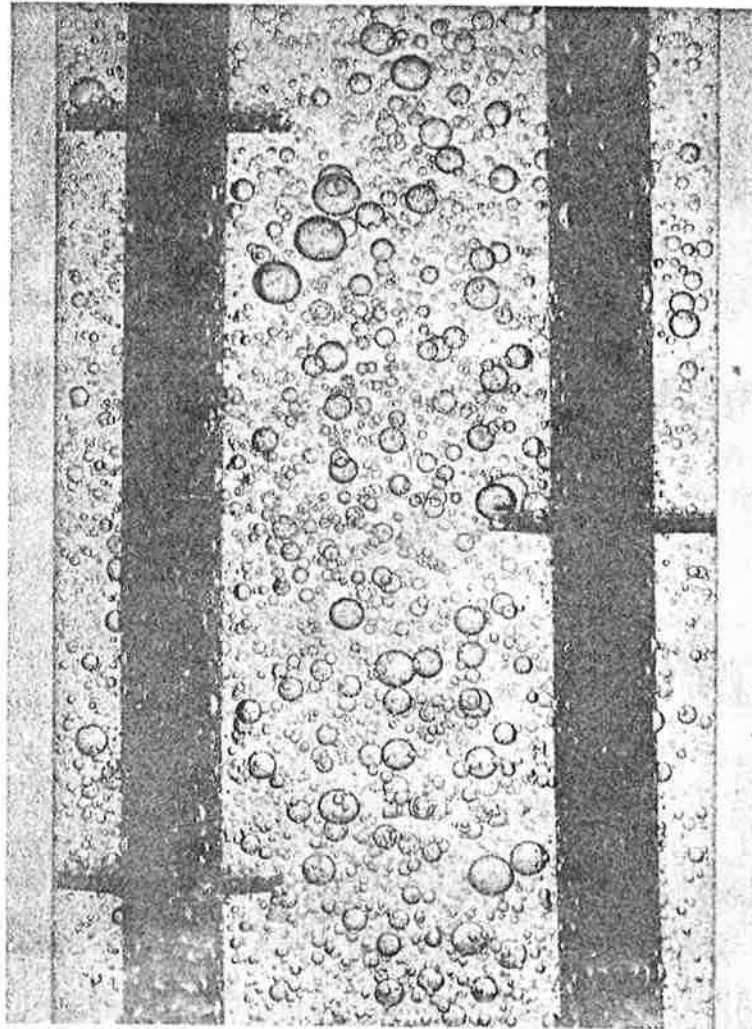
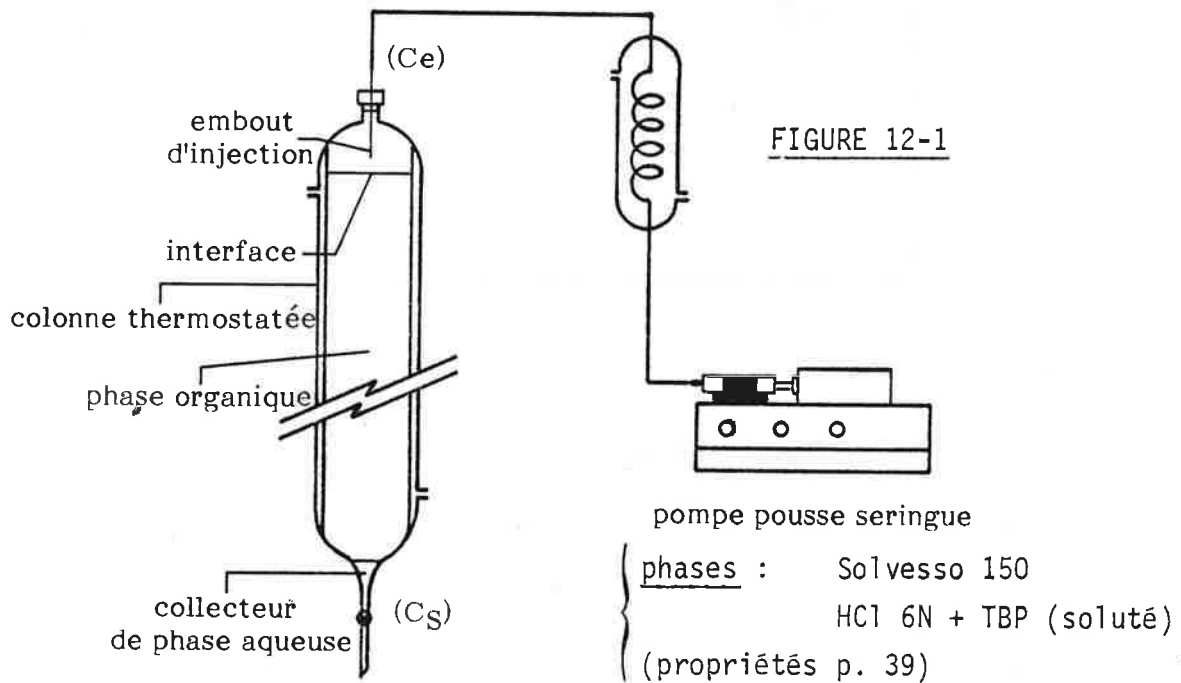


Figure 11 - 1 : photographie de l'émulsion  
immédiatement après coupure de la tension  
(DSA = 0,5 l/hcm ;  $\Delta V = 11,25$  kV)

## ANNEXE 12

### MESURE DU COEFFICIENT CINETIQUE DE TRANSFERT EN GOUTTE ISOLEE

On utilise le montage classique en goutte tombante (figure 12-1). Le capillaire d'introduction est placé au-dessus de l'interface pour éliminer le transfert pendant la formation de la goutte.



On applique la relation qui traduit le bilan du transfert de soluté à travers l'interface d'aire connue de chaque goutte :

$$K = - \frac{d}{6t} \ln (1-E)$$

avec  $E = 1 - \frac{C_s}{C_e}$  . et  $d$  : diamètre des gouttes  
 $t$  : temps de chute

Les résultats sont en figure 12-2 (gouttes de 6,8 mm de diamètre),  
on trouve  $K = 1,9 \times 10^{-5}$  m/s.

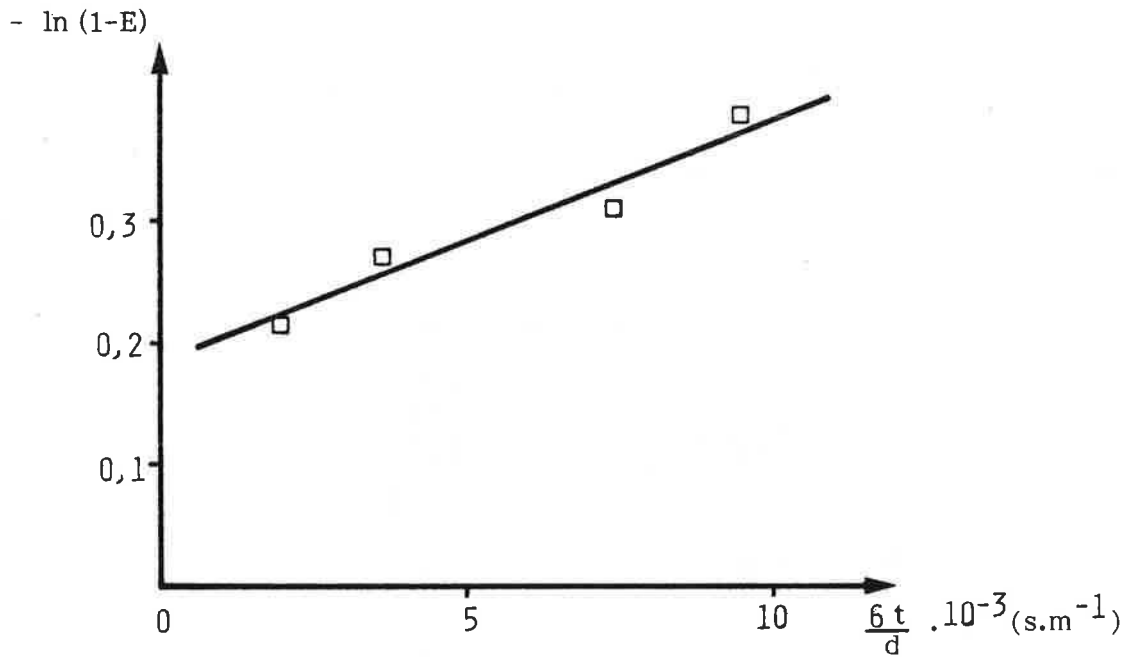


FIGURE 12-2

### ANNEXE 13

#### CALCUL DE L'IMPEDANCE DE LA PHASE CONTINUE DANS UN ETAGE ET DE LA CAPACITE DU PLASTAGE D'UNE ELECTRODE

##### Impédance de la phase continue

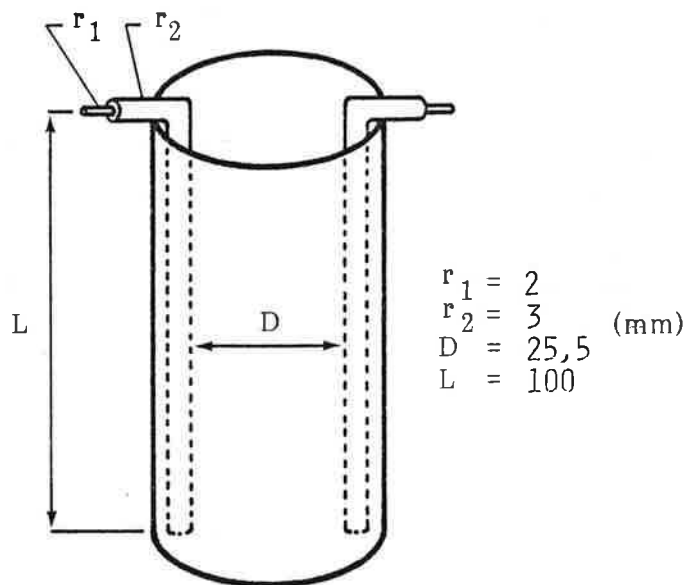
La capacité linéique des deux cylindres parallèles que constituent les électrodes a été calculée en ANNEXE 7.

$$C = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0}{\ln \frac{D}{r_1}} \quad (7-5)$$

Compte tenu de la permittivité de la phase organique :  $\epsilon_1 = 2,4$  et de la géométrie d'un étage (figure 13) :

$$C_1^{th} = 3,1 \text{ pF} \quad \text{et} \quad (\tau_1 = R_1 C_1) \quad R_1^{th} = 8,3 \cdot 10^3 \text{ M}\Omega$$

FIGURE 13  
Schéma d'un étage



On retrouve l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales :

$$C_1^{exp} = 5,7 \text{ pF} ; R_1^{exp} = 4,5 \times 10^3 \text{ M}\Omega .$$

Ce calcul donne une valeur de  $C_1^{th}$  par défaut car il ignore les parties horizontales des électrodes (qui introduisent des capacités supplémentaires en parallèle et augmentent la capacité totale) et l'influence des électrodes entre les étages adjacents (qui a le même effet).

Capacité du revêtement d'une électrode

On applique la formule du condensateur cylindrique :

$$C_r = \frac{2\pi \epsilon_r \epsilon_0 L}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (13-1)$$

Si  $\epsilon_r = 6,4$  (permittivité du PVDF)

$$C_r^{th} = 88,4 \text{ pF}$$

On retrouve là encore l'ordre de grandeur de la valeur expérimentale ( $C_r^{exp} = 1500 \text{ pF}$ ). La valeur calculée est plus faible pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment (effets de bords).

Conséquence de l'impédance des électrodes : résistivité minimale de la phase continue

Si l'on introduit dans la formule (VI-2) la valeur  $C_r^{exp}$ , on trouve que, la fréquence du champ étant 50 Hz, la résistance minimale de la phase continue pour laquelle l'appareil, tel qu'il est conçu, peut fonctionner est :

$$R > 4,2 \times 10^7 \Omega$$

Cette valeur correspond à une résistivité (le facteur géométrique de proportionnalité entre résistance et résistivité est donné par le rapport :

$$\frac{R_1^{exp}}{\chi_1} = 3,735) :$$

$$\chi \geq 1,1 \cdot 10^7 \Omega.m \quad (13-2)$$

## NOMENCLATURE

a	grand axe de l'ellipsoïde (m)
$\mathcal{A}$	aire interfaciale spécifique ( $m^{-1}$ )
b	petit axe de l'ellipsoïde (m)
$C_r$	capacité du revêtement isolant d'une électrode (F)
$C_i$	capacité de la phase continue (F)
$C_e, C_s$	concentration du soluté à l'entrée et la sortie ( $kg.m^{-3}$ )
$d_{32}$	diamètre de SAUTER (m)
d	diamètre équivalent d'une goutte (m)
$D_e$	diamètre du capillaire (m)
e	excentricité de l'ellipsoïde
$E_o, E_i, E_{in}, E_{it}$	} champ électrique : extérieur uniforme, dans la phase i, normal et tangent à l'interface du côté de la phase i ( $V.m^{-1}$ )
$E_M$	efficacité de MURPHREE
f	fréquence du champ électrique (Hz)
$\vec{F}_n, \vec{F}_t$	forces électriques par unité de surface, normale, tangente (Pa)
$\vec{F}_E, \vec{F}_Y$	pression électrostatique, pression interfaciale (Pa)
g	accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ )
i	indice désignant la phase continue ( $i = 1$ ), la phase dispersée ( $i = 2$ )
K	coefficient global de transfert ( $m.s^{-1}$ )
m	coefficient de partage
Q	charge électrique d'une goutte (C)
$Q_A, Q_O$	débits de phase aqueuse et organique ( $m^3.s^{-1}$ )
r	rayon équivalent d'une goutte (m)
$R_1$	résistance de la phase continue ( $\Omega$ )
$R', R''$	rayons de courbure principaux en un point de l'interface (m)
t	temps (s)
$t_s$	temps de séjour d'une goutte (s)
v	volume d'une goutte ( $m^3$ )
V	potentiel électrique (V)
$W_{eE}$	nombre de WEBER électrostatique
$\beta$	taux de rétention de phase dispersée (volume de phase dispersée divisé par le volume total)

$\gamma$	tension interfaciale ( $\text{N.m}^{-1}$ )
$\epsilon_0$	permittivité du vide ( $\text{F.m}^{-1}$ )
$\epsilon_i, \epsilon$	permittivité relative : de la phase i, de la phase continue
$\lambda_i$	conductivité électrique de la phase i ( $\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$ )
$\rho_i$	masse volumique de la phase i ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\tau_i$	temps de relaxation de la phase i (s)
$\mu_i$	viscosité de la phase i (Pa.s)
$\omega$	pulsation du champ électrique ( $\text{rad.s}^{-1}$ )
$\chi$	résistivité de la phase continue ( $\Omega.\text{m}$ )
$\phi_i, \phi'_i, \phi^*$	potentiel électrique : réel dans la phase i, complexe, complexe indépendant du temps (V)
$\Delta V$	d.d.p. interélectrode (V)
$\Delta\rho$	différence des masses volumiques des phases ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\Re_e$	symbole désignant l'opération "partie réelle du nombre complexe"
$\frac{\partial}{\partial n}$	symbole désignant la dérivation normale à l'interface

## REFERENCES

---

- [1] E. DURAND, Electrostatique - Vol. I-II-III, Masson, (1966).
- [2] L. LANDAU, E. LIFCHITZ, Electrodynamique des Milieux Continus, MIR, Moscou, (1969).
- [3] A. Von HIPPEL, Dielectrics and Waves, Wiley, (1954).
- [4] A.D. MOORE Editor, Electrostatics and its Applications, Wiley, (1973).
- [5] S. MASUDA, Principles of electrostatics, lecture at Department of Electrical and Electronics Engineering, Padova University, May 4th, (1981).
- [6] J.M. THIEBAUT, J. MALECKI, J. BARRIOL, Compt. Rend., Ser. C, 283, 327, (1976).
- [7] P. VEDEL, Thèse n° 5 CI, E.N.S.M. Saint-Etienne, (1976).
- [8] A.D. HOVARONGKURA, Ph. D. Thesis, West Virginia University, (1979).
- [9] P.J. BAILES, S.K.L. LARKAI, Trans. Inst. Chem. Eng., 59, 229, (1981).
- [10] P.J. BAILES, S.K.L. LARKAI, Trans. Inst. Chem. Eng., 60, 115, (1982).
- [11] S.K.L. LARKAI, Ph. D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, (1980).
- [12] Lord RAYLEIGH, Phil. Mag., 14, 184, (1882).
- [13] J. ZELENY, Proc. Cambridge, Phil. Soc., 18, 71, (1915).
- [14] J. ZELENY, Phys. Rev., 10, 1, (1917).
- [15] J.J. NOLAN, Proc. Roy. Irish Acad., Sect. A, 37, 28, (1926).
- [16] W.A. MACKY, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 133, 565, (1931).
- [17] V.G. BEN'KOVSKI, Kolloïdn.Zh., 1, 27, (1953).
- [18] C.T. O'KONSKI, H.C. THACHER, J. Phys. Chem., 57, 955, (1953).
- [19] C.T. O'KONSKI, R.L. GUNTHER, J. Colloïd Sci., 10, 563, (1955).
- [20] C.T. O'KONSKI, F.E. HARRIS, J. Phys. Chem., 61, 1172, (1957).
- [21] N.K. NAYAR, G.S. MURTY, Proc. Nat. Inst. Sci. India, P.A , 25, 373, (1959).
- [22] R.S. ALLAN, S.G. MASON, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A., 267, 45 et 62, (1962)
- [23] Sir G. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 313, 453, (1969).
- [24] C.D. HENDRICKS, J.M. SCHNEIDER, Am. J. Phys., 31, 450, (1963).
- [25] Sir G. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A., 280, 383, (1964).



- [26] C.G. GARTON, Z. KRASUCKI, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A , 280, 211, (1964).
- [27] Sir G. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. (London), Ser.A, 291, 159, (1966).
- [28] J. LATHAM, I.W. ROXBURGH, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 295, 84, (1966).
- [29] V.P. MARDANENKO, B.F. ANISIMOV, V.G. EMEL'YANCHENKO, V.G. BEN' KOVSKII, Inz. Fiz. Zh., 14, 895, (1968).
- [30] G.M. PANCHENKOV, L.K. TSABEK, Russ. J. Phys. Chem., 42 (9), 1215, (1968).
- [31] G.M. PANCHENKOV, V.V. PAPKO, V.Y. BARANOV, Khim. i Tekhnol. Topliv i Masel, 10, 30, (1968).
- [32] C.E. ROSENKILDE, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 312, 473, (1969).
- [33] J.R. MELCHER, G.I. TAYLOR, Ann. Rev. Fluids Mech., 1, 127, (1969).
- [34] S.B. SAMPLE, B. RAGHUPATHY, C.D. HENDRICKS, Intern. J. Eng. Sci., 8, 97, (1970).
- [35] P.R. BRAZIER SMITH, Phys. Fluids, 14 (1), 1, (1971).
- [36] S. TORZA, R.G. COX, S.G. MASON, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, 269, 295, (1971).
- [37] B.C. SRIVASTAVA, T.P. PANDYA, J. Colloid Interface Sci., 83, 35, (1981).
- [38] M.J. MIKSIS, Phys. Fluids, 24 (11), 1967, (1981).
- [39] Sir G. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 295, 84, (1966).
- [40] F.A. MORRISON, J. Heat Transfer , 99, 269, (1977).
- [41] S.K. GRIFFITHS, F.A. MORRISON, Tran. ASME, 101, 484, (1979).
- [42] S.K. GRIFFITHS, F.A. MORRISON, Intern. J. Heat Mass Transfer , 26 (5), 717, (1983).
- [43] L.S. CHANG, T.E. CARLESON, J.C. BERG, Intern. J. Heat Mass Transfer , 25, (7), 1023, (1982).
- [44] T.E. CARLESON, Ph. D. Thesis, University of Washington, (1982).
- [45] L.S. CHANG, J.C. BERG, Intern. J. Heat Mass Transfer, 26 (6), 823, (1983).
- [46] N. KAJI, Y.H. MORI, Y. TOCHITANI, K. KOMOTORI, Proc. Sixth Intern. Heat Transfer Conf., 3, 165, (1978).
- [47] N. KAJI, Y.H. MORI, Y. KUTANI, Brevet japonais n° 33656, (1980).
- [48] N. KAJI, Y.H. MORI, Y. TOCHITANI, K. KOMOTORI, J. Heat Transfer, 102, 32, (1980).
- [49] A. CHANCE, D.E.A., ENSM Paris, (1982).

- [50] G. STEWART, J.D. THORNTON, *Instn. Chem. Eng. Symp. Ser.*, n° 26, 29 et 37, (1967).
- [51] J.D. THORNTON, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 18, 197, (1968).
- [52] J.D. THORNTON, University of Birmingham, *Chem. Eng.*, 27, 6, (1967).
- [53] J.D. THORNTON, *Instn. Chem. Eng. Symp. Ser.*, n° 37, 3, 14, (1974).
- [54] P.J. BAILES, J.D. THORNTON, *Proc. Intern. Solvent Ext. Conf.*, I : 1431, (1971) ; II : 1011, (1974) ; III : 233, (1977).
- [55] P.J. BAILES, I. WADE, *Proc. Intern. Solvent Ext. Conf.*, 1 (2B), 196, (1980).
- [56] P.J. BAILES, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 20, 564, (1981).
- [57] P.J. BAILES, M. KALBASI, *J. Electrostatics*, 10, 81, (1981).
- [58] M. KABALSI, Ph. D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, (1980).
- [59] P.V.R. IYER, H. SAWISTOWSKI, *Proc. Intern. Solvent Ext. Conf.*, 2, 1029, (1974).
- [60] G. POISSON AUFRERE, Thèse n° 20 C.I., E.N.S.M. Saint-Etienne, (1980).
- [61] G. POISSON AUFRERE, F. LANCELOT, *Compt. Rend., Ser. C*, 287, 21, (1978).
- [62] J.H. HARKER, J. AHMADZADEH, *Intern. J. Heat Mass Transfer*, 17, 1219, (1974).
- [63] T. TAKAMATSU, Y. HASHIMOTO, M. YAMAGUCHI, T. KATAYAMA, *J. Chem. Eng. Japan*, 14 (3), 178, (1981).
- [64] S. ÔGATA, T. KAWASHIMA, O. NAKAYA, H. SHINOHARA, *J. Chem. Eng. Japan*, 9 (6), 440, (1976).
- [65] C.D. HENDRICKS, R.S. CARSON, J.H. HOGAN, J.M. SCHNEIDER, *AIAA J.*, 2 (4), 733, (1964).
- [66] A. WATANABE, K. HIGASHITSUJI, K. NISHIZAWA, *ACS Symp. Ser.*, 9, 97, (1974).
- [67] A. WATANABE, K. HIGASHITSUJI, K. NISHIZAWA, *J. Colloid Interface Sci.*, 64 (2), 278, (1978).
- [68] G.I. TAYLOR, A.D. Mc EWAN, *J. Fluid Mech.* 22 (1), 1, (1965).
- [69] J.R. MELCHER, C.V. SMITH, *Phys. Fluids*, 12 (4), 778, (1969).
- [70] H. TERASAWA, Y.H. MORI, K. KOMOTORI, *Chem. Eng. Sci.*, 38 (4), 567, (1983).
- [71] W.P. CROPPER, H.S. SEELIG, *ISEC Fundamentals*, 1 (1), 48, (1962).
- [72] B.O. HOLLAND, *ISEC Fundamentals*, 5 (2), 204, (1966).
- [73] L.J. AUSTIN, L. BANCZYK, H. SAWISTOWSKI, *Chem. Eng. Sci.*, 26, 2120, (1971).

- [74] L. BANCZYK, Inzh. Chem., 3, 469, (1975).
- [75] W. KOWALSKI, Z. ZIOLKOWSKI, W. Inzh. Chem., 8 (4), 865, (1978).
- [76] L.C. WATERMAN, Chem. Eng. Progr., 61 (10), 51, (1965).
- [77] L.K. TSABEK, G.M. PANCHENKOV, U.V. PAPKO, Special Paper n° 7, 8è Congrès mondial du pétrole, Moscou, (1971).
- [78] F.L. PRESTRIDGE, U.S. Patent 4 308 127, (1981).
- [79] F. KNEULE, J. NEMEC, Chem-Ing-Tech., 12, 851, (1963).
- [80] L. BETHUEL, T. DUJARDIN, L. MARTIN, Demande de brevet n° 83 10821, (1983).
- [81] J.D. THORNTON, B.A. BROWN, G.B. Patent Specification 1 205 562, (1970).
- [82] P.J. BAILES, P. GUYMER, G.B. Patent Specification 1 502 561, (1977).
- [83] W. KOWALSKI, Z. ZIOLKOWSKI, W. Inzh. Chem., 9 (1), 119, (1979).
- [84] A.A. AGAIEV, P. Ch. ABDULLAEV, Izv. V.U.Z. Neft i gaz, 3, 53, (1969).
- [85] K.W. WARREN, F.L. PRESTRIDGE, U.S. Patent 4 141 439, (1979).
- [86] C. FOMBARLET, F. LANCELOT, L. MARTIN, P. VIGNET, Symp. Sep. Sci. Tech. for Energy Applic., Gatlinburg, (1983).
- [87] L. MARTIN, rapport CEA/DESICP/DIE 82/481 (1982).
- [88] M.H. DAVIS, Quart. J. Mech. Appl. Math., 17, 499, (1964).
- [89] G.M. PANCHENKOV, L.K. TSABEK, Russ. J. Phys. Chem., 42 (5), 649, (1968).
- [90] L. ALCOCK, Trans. Faraday Soc., 52, 39, (1956).
- [91] J. IRVING, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 306, (1959).
- [92] K. ALCOCK, S.S. GRIMLEY, T.V. HEALY, J. KENNEDY, H.A.C. Mc KAY, Trans. Faraday Soc., 52, 39, (1956).
- [93] E. HESFORD, H.A.C. Mc KAY, J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 156, (1960).
- [94] M. GERMAIN, P. PLUOT, Proc. Intern. Solvent Ext. Conf., 14 (218), 1, (1980).
- [95] C. LORRAIN, Techniques de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide.
- [96] R.D. ARMSTRONG, D.P. SELICK, Jour. of appl. electrochem., 9, 623, (1979).
- [97] R.R. SCHROEDER, R.C. KINTNER, A.I.Ch.E. J., 11, 5, (1965).
- [98] C. FOMBARLET, F. LANCELOT, M. GUENEHEC, L. MARTIN, P. VIGNET Demande de brevet n° 84 12243 (1984).

