

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté
Pour l'obtention du diplôme

Magister

Filière : Génie des Procédés
Option : Génie chimique
Par

BOUCHELAGHEM SidAli

Thème

**Modélisation cinétique d'une réaction liquide-solide en réacteur
agité ouvert. Application à la cémentation du système Cd/Zn**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Mr MAKHLOUFI Laid	Professeur	Université de Bejaia	Président
Mr HAMACHI Mourad,	MCA	Université de Bejaia	Examineur
Mr KERKOUR Abdelhakim	MCA	Université de Bejaia	Examineur
Mr DIB Abdelhafid	MCA	Université de Bejaia	Rapporteur

Remerciements

Ce Mémoire de Magister a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie Corrosion et Valorisation Energétique (L.E.C.V.E), Faculté de Technologie, Université A. Mira Bejaia.

Je voudrais d'abord exprimer ma très vive reconnaissance envers mon directeur de recherche Monsieur **Abdelhafid DIB**, Maitre de conférences à l'université de Bejaia, pour la finesse de ses attitudes sur le plan aussi bien humain que scientifique. Ses remarques successives ont permis d'améliorer les différentes versions de ce travail, De lui, j'ai reçu non seulement les encouragements dont j'avais besoin mais aussi les précieux conseils pratiques. Je lui adresse ma profonde reconnaissance et remerciement pour son aide précieuse et sa disponibilité durant toute la période d'élaboration de ce travail.

Mes remerciements vont également aux membres du jury a commencé par Monsieur **Laid MAKHLOUFI**, Professeur à l'université de Bejaia, Monsieur **Mourad HAMACHI**, Maitre de conférences à l'université de Bejaia, et Monsieur **Abdelhakim KERKOUR**, Maitre de conférences à l'université de Bejaia, d'avoir accepté de juger mon travail.

Pensées de reconnaissance à **mes parents** pour la confiance qu'ils m'ont accordée et que dieu les accueillent dans sa clémence.

Ce travail de recherche est avant tout l'expression d'une longue dette envers de nombreux auteurs qui ont nourrit mon travail tel que mon entourage familial particulièrement **Zahia, Johra, Hocine, Hamza, Islem, Amine, Ghano**.

Sans oublier les étudiants **R.Maizia, I. kashi, N. Zaidi, et S. Yezger** pour leurs aides, soutiens et conseils avisés qui m'ont permis de surmonter des moments difficiles.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous **mes proches et amis**, qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

1.1. Généralités

1.1.1. Définition de la réaction de cémentation.....	3
1.1.2.Électrochimie des réactions de cémentation.....	3
1.1.3. Méthode d'étude de la cinétique des réactions de cémentation.....	5
1.1.4. Aspect thermodynamique du system Cd/Zn.....	5
1.1.5. Aspect cinétique du system de cémentation Cd/Zn.....	6
1.1.6. Facteurs compliquant les études sur poudre	7
a. Complications inhérentes à la réaction	7
b. Réactions secondaires	8
1.2. Bilan de matière en réacteur agité ouvert.....	9
1.2.1. Equations du bilan de matière.....	9
1.2.2. Résolution numérique des équations du bilan de matière.....	11
a. Contrôle du pas dans la méthode de Runge-Kutta.....	13
1.3. Cinétique des réactions solides-liquides.....	15
1.3.1. Loi de vitesse.....	15
1.3.2. Modèles cinétiques.....	16
1.3.3. Classification.....	18
a. Modelé de nucléation.....	18
b. Modèles de contraction géométriques.....	18
c. Modèles de diffusion.....	19
d. Modèles d'ordre de réaction.....	19

Chapitre 2

Installation expérimentale et techniques de mesure

2.1. Description de l'installation.....	21
2.1.1. Le réacteur	22
2.1.2. Le filtre.....	23
2.1.3. L'agitateur.....	24

2.2. Techniques de mesure.....	24
2.2.1. Mesure de la concentration.....	24
2.2.2. Nature du dépôt.....	25
2.2.3. Mesure de débit.....	25
2.2.4. Mesure de la vitesse d'agitation.....	26
2.3. Conditions opératoires.....	26
2.4. Procédure expérimentale.....	27

Chapitre 3

Résultats et Interprétation

3.1 Résultats cinétiques.....	29
3.1.1. Evolution temporelle de la concentration.....	29
a. Cémentation en régime transitoire (temps court).....	30
b. Cémentation en régime stationnaire (temps relativement long).....	30
3.1.2. Influence des paramètres opératoire sur la cinétique de cémentation.....	31
a. Influence de la concentration initiale en ion cadmium.....	31
b. Influence de la vitesse de la vitesse d'agitation	33
c. Influence de l'acidité	34
d. Influence de la vitesse d'écoulement.....	36
3.2. Résultats numérique.....	36
3.2.1. Procédure de modélisation.....	36
3.2.2. Résultats expérimentaux-ajustement établi.....	40
Conclusion.....	44
Références bibliographiques.....	46
Annexes A.....	52
Annexes B.....	58
Annexes C.....	75
Annexes D.....	79

Introduction

Le traitement des eaux, usées est actuellement une des préoccupations majeures de notre société. En effet, l'expansion industrielle et l'importance sans cesse accrue de rejets de polluants qui en résulte peuvent entraîner des risques non négligeables pour l'homme et pour l'environnement. De plus la nécessité économique de réduction des coûts de production conduit les industriels à régénérer et recycler les matières premières intervenant dans les procédés. Dans ce cadre les rejets industriels contenant des métaux lourds apparaissent comme très représentatifs de ce double enjeu de par leur forte toxicité (plomb, cadmium, chrome, mercure) et leur possible valorisation (cuivre, or, argent). C'est dans le cadre de cette problématique que la cémentation trouve un regain d'intérêt dans de nombreuses applications industrielles, pour sa simplicité de mise en œuvre et son faible cout :

- épuration de bains d'électrolyse
- obtention de couches métalliques (revêtement)
- détoxification d'effluents industriels et valorisation de métaux

Néanmoins, malgré l'apparence simplicité de la réaction de cémentation et la relative facilitée de sa mise en œuvre, la connaissance et la compréhension des mécanismes mis en jeu demeurent encore bien incomplètes. C'est dans cette perspective que la simulation numérique offre un précieux avantage d'économie des moyens employés, ce qui n'est pas peu de choses, pour comprendre les mécanismes de fonctionnement et les phénomènes élémentaires mis en œuvre dans certains procédés afin d'éviter les erreurs de conception et de dimensionnement des réacteurs.

Aussi l'objectif de ce travail est situé au cœur des préoccupations industrielles de la société ALZINC en matière d'optimisation de la cellule de cémentation pour minimiser la quantité du zinc utilisée et pour l'obtention d'un dépôt en conformité avec les exigences clientèles et aux restrictions concernant la protection de l'environnement. Ce travail, consacré à la cémentation du cadmium sur des particules de zinc en suspension dans un réacteur agité ouvert, est abordé dans le cadre de ce projet de Magister sous l'angle numérique et expérimentale.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier est consacré à une synthèse bibliographique faisant le point sur les aspects généraux des réactions de cémentation. Il présente également le bilan de matière en réacteur agité ouvert fonctionnant en continu et les différents modèles cinétiques des réactions liquide-solide.

Le deuxième chapitre décrit le dispositif expérimental mis en place pour l'étude de la réaction de cémentation du cadmium par le zinc, les conditions opératoires et les techniques de mesure utilisées.

Le dernier chapitre présente et analyse les résultats expérimentaux et numériques obtenus au cours de cette étude. Dans un premier temps, on y expose les courbes cinétiques expérimentales qu'on confrontera, par la suite, aux prédictions numériques

Nous terminons par une conclusion qui résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE 1

Synthèse bibliographique

1.1. Généralités

1.1.1. Définition de la réaction de cémentation

La cémentation est une réaction électrochimique spontanée qui consiste à faire précipiter des ions d'un métal noble, présents en solution, par un métal moins noble appelé métal sacrificiel. Pour la cémentation du cadmium par le zinc, pour laquelle notre étude expérimentale est consacrée, la réaction s'écrit :



Le résultat est la formation d'un dépôt métallique du cadmium sur les plages cathodiques au détriment de la dissolution du zinc métallique sur les plages anodiques, ce qui constitue un système de micro-piles schématisé sur la figure (1.1).

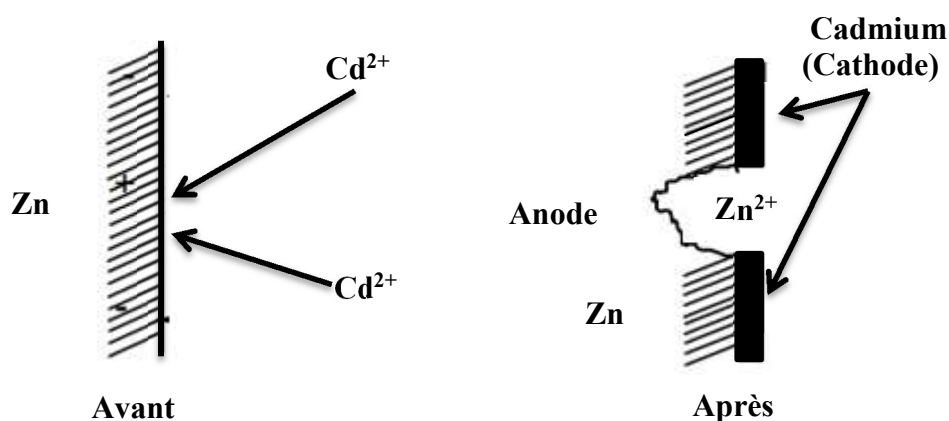


Figure 1.1. Processus de cémentation du cadmium par le zinc et sa présentation sous forme de micro-piles [1]

1.1.2. Électrochimie des réactions de cémentation

Le mécanisme de cémentation généralement admis est celui des piles galvaniques en court-circuit, schématisé par la (figure 1.1). La réduction et l'oxydation ont lieu sur des sites distincts à la surface du métal sacrificiel : réduction sur les sites cathodiques et oxydation sur les sites anodiques. Ce modèle implique différentes étapes, les unes mettant en jeu des phénomènes de surface et les autres des phénomènes de transport de matière [2].

Aux sites cathodiques

1. Transport des ions N^{n+} hydratés du cœur de la solution à travers la couche limite de diffusion.

2. Traversée de la double couche diffusion.
3. Déshydratation, adsorption, puis transfert de charge.
4. Incorporation de l'atome N dans le réseau cristallin

Aux sites anodiques

5. Sortie de S de son réseau cristallin pour former un ion.
6. Transfert de charge et conduction des électrons à travers la phase métallique
- 5- Diffusion des ions S^{s+} à travers la couche de dépôt vers l'interface métal-solution (cette étape est absente en début de cémentation) ;
- 6- Désorption, hydratation et traverse de la double couche diffuse par S^{s+}
7. Transport des ions S^{s+} vers le cœur de la solution à travers la couche limite de diffusion.

Chacune de ces étapes peut contrôler la vitesse de la réaction. Si le transport des ions du métal noble ou du métal sacrificiel à travers la couche de diffusion sont nettement les étapes les plus lentes, la réaction est en régime limite diffusionnel. Par contre un régime limite réactionnel existe lorsque les phénomènes de surface (transfert d'électrons, adsorption désorption d'ions) imposent leur cinétique à la réaction globale. Enfin, on parle de contrôle mixte lorsque les étapes réactionnelles et diffusionnel ont des vitesses comparables.

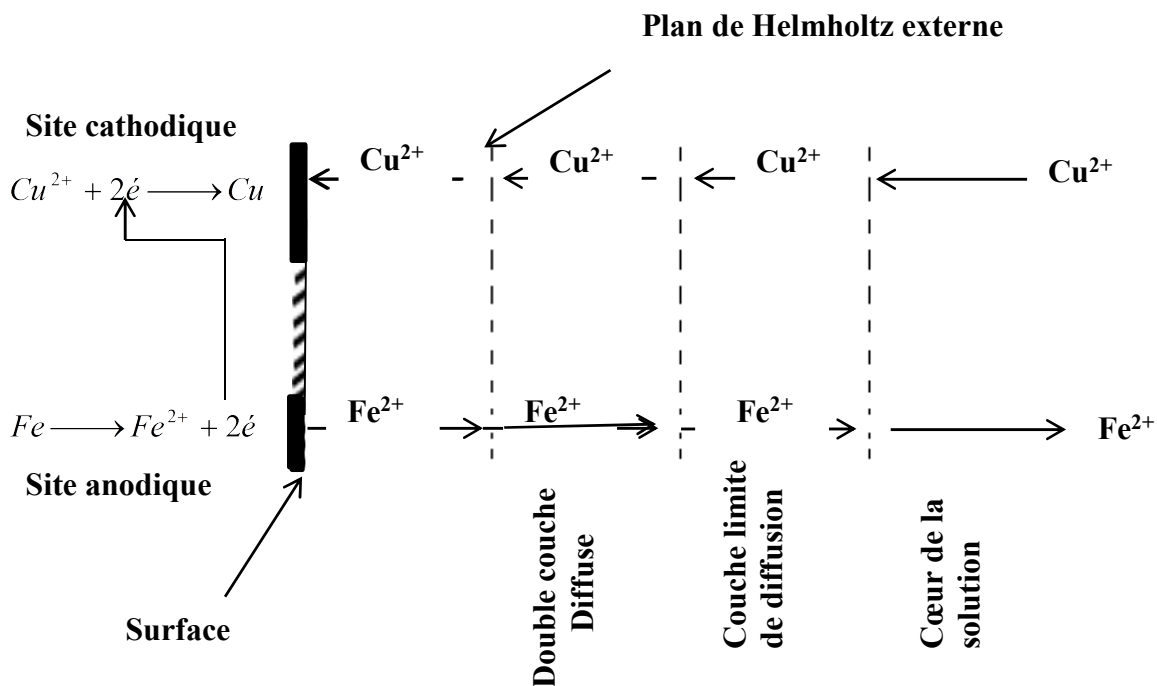


Figure 1.2.illustration des différentes étapes d'une réaction de cémentation : Système Cu/Fe [2]

1.1.3. Méthode d'étude de la cinétique des réactions de cémentation

La méthode la plus utilisée pour suivre la cinétique de la réaction consiste à prélever des échantillons de la solution à intervalles de temps réguliers. La spectrophotométrie d'absorption atomique est la méthode d'analyse la plus indiquée pour le dosage des ions présents en solution. La cémentation est effectuée à partir des solutions diluées le plus souvent 1 à 10 g.l⁻¹ en ion du métal noble. Elle est pratiquée dans des solutions sulfuriques ou chlorhydriques dont le pH qui se situe entre 2 et 5 est imposé. La température de travail est généralement peu élevée, pour éviter une consommation énergétique inutile. Les paramètres principaux de la cémentation sont :

- Composition de la solution : concentration en ion Nⁿ⁺, S^{s+}, H⁺ et en oxygène ;
- La nature de l'agent cimentant : type, granulométrie ;
- Les paramètres hydrodynamiques
- Paramètres opératoires : température, pH...

L'étude morphologique du dépôt de cément ayant lieu sur les sites cathodique est utilisée également pour étudier la cinétique des réactions de cémentation [2]. Pour ce faire les échantillons du dépôt solide sont prélevés à différents temps de cémentation ou en fin d'expérience. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) sont utilisées conjointement pour l'analyse du dépôt.

1.1.4. Aspect thermodynamique du système Cd/Zn

La variation d'enthalpie libre ΔG au cours de la réaction s'écrit :

$$\Delta G = s \cdot \Delta G_{\text{red}} - n \Delta G_{\text{ox}} ; \quad \begin{cases} \Delta G_{\text{ox}} = \Delta G_{\text{ox}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}} \\ \Delta G_{\text{red}} = \Delta G_{\text{red}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \\ \Delta G^0 = v_e F E^0 \end{cases} \quad (1.2)$$

Dans l'équation (1.2) a(i) représente l'activité de l'espèce i, ΔG^0 la variation d'enthalpie libre standard, E^0 le potentiel standard, v_e le nombre d'électrons échangés lors de la réaction et F la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹). La relation (1.2) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\Delta G = -nsF(E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0) + RT \ln \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})^2}{(a_{\text{Cd}^{2+}})^2}. \quad (1.3)$$

L'équilibre thermodynamique est atteint quand la variation d'enthalpie libre est nulle soit [1]:

$$K_{\text{eq}} = \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})^2}{(a_{\text{Cd}^{2+}})^2} = \exp \left(\frac{nsF}{RT} (E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0) \right) \quad (1.4)$$

Pour la réaction de cémentation du cadmium, l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre K_{eq} calculée à partir des valeurs des potentiels standards s'élève à 10^{11} . Il n'y a donc aucune limitation sur le plan thermodynamique pour la récupération complète du cadmium sur le zinc.

1.1.5. Aspect cinétique du system de cémentation Cd/Zn

Les études cinétiques de la réaction de cémentation de cadmium par le zinc dans différentes configurations géométriques : cylindre tournant [21], réacteur agité [2, 17-18] et en lit fixe [19, 20] , ont montré que la loi expérimentale ci-dessous :

$$\ln \frac{C_0}{C} = f(t) \quad (1.5)$$

est linéaire (Fig.1.3). Ceci traduit une, en fait, une cinétique du premier ordre par rapport aux ions cadmium. Dans l'expression (1.5), t est la variable temps, C_0 et C sont respectivement la concentration des ions cadmium à l'instant initiale et à un temps t quelconque. Le même résultat a été obtenu pour d'autres systèmes tel que : Pb^{2+}/Cu [22], Ag^+/Cu [24], Au^{2+}/Fe [25].

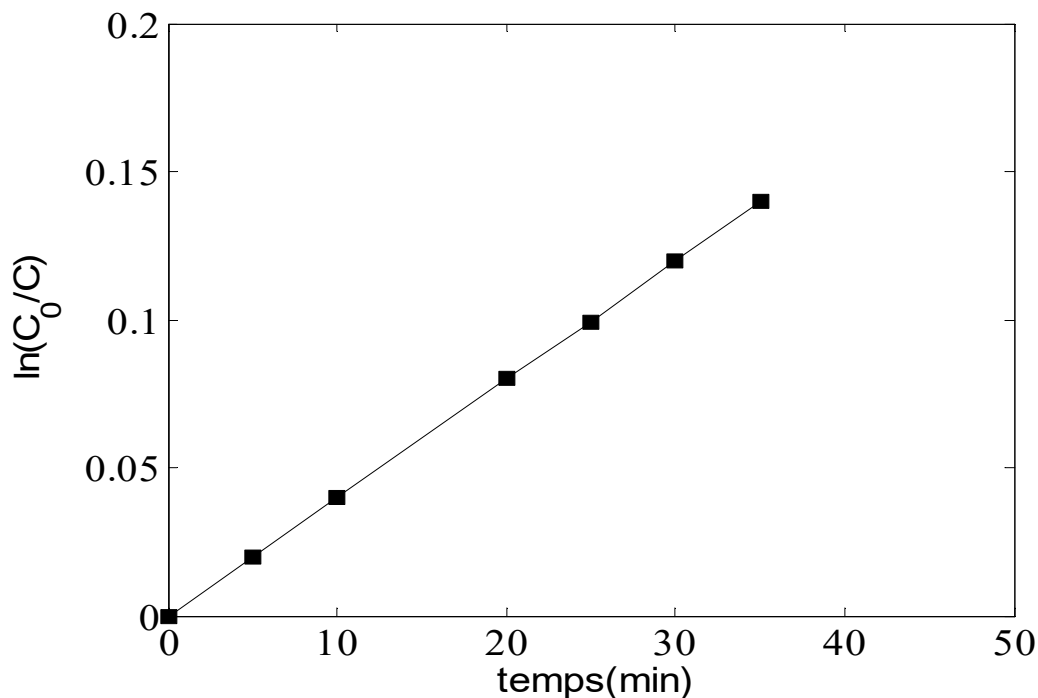


Figure 1.3 : System Cd^{2+}/Zn sur électrode à disque tournant [26]

Pour établir cette loi du premier ordre, il est généralement admis que la diffusion des ions Cd^{2+} vers la surface du zinc est l'étape limitant le processus de cémentation. Tenant compte du fait que la concentration en ion cadmium diminue continuellement avec le temps et que la surface de d'échange ne varie pas avec le déroulement de la réaction, l'équation (1.5), devient :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D S}{\delta V} C = k a_e C = KC \quad (1.6)$$

où D représente le coefficient de diffusion des ions cadmium, S la surface d'échange, δ l'épaisseur de la couche limite, V le volume réactionnel, k le coefficient de transfert de matière et a_e la surface spécifique. L'intégration de l'équation (1.6) conduit à l'expression (1.7) qui permet, grâce aux tracés typiques de la figure (1.3), de déterminer la valeur de la constante de vitesse K (s^{-1}) et d'en déduire celle du coefficient de transfert de matière k (cm/s)

$$\ln \frac{C_0}{C} = Kt \quad (1.7)$$

Nous soulignons qu'il existe de nombreuses études où la linéarité en fonction du temps n'est pas vérifiée pour toute la durée de la réaction [17, 23]. Une rupture de pente est alors observée sur les courbes cinétiques. Ceci laisse apparaître au moins deux étapes successives, durant lesquelles nous pouvons noter que le logarithme du rapport des concentrations initiale et à l'instant t varie linéairement en fonction du temps. Ce changement de la vitesse de cémentation (accélération ou ralentissement) est généralement dû à un dépôt qui s'est formé. Une accélération de la cinétique est attribuée à une augmentation de l'aire cathodique induisant de surcroît une évolution favorable l'hydrodynamique. Quant au ralentissement, il est souvent corrélé à un dépôt compact ou cohérent engendrant une difficulté, voire un blocage pour la diffusion des espèces actives.

1.1.6. Facteurs compliquant les études cinétiques sur poudre

a. Complications inhérentes à la réaction

La différenciation des sites réactionnels à la surface du métal en sites anodiques et cathodiques, la variation des aires anodique et cathodique en cours de réaction conséquemment à la dissolution du métal sacrificiel et à la déposition du métal cémenté, sont autant de spécificités des réactions de cémentation qui en compliquent les études quantitatives.

b. Réactions secondaires

Pour le cas de la cémentation du cadmium par le zinc, la stœchiométrie de la réaction conduit à une consommation théorique du zinc de 1kg par 1.7 kg de cadmium récupéré. Cependant, la consommation réelle du zinc est plus élevée et cet écart à la stœchiométrie est dû à des réactions secondaires de corrosion liées à la présence des ions hydrogène et de l'oxygène :

- L'oxygène dissous entraîne la redissolution du dépôt de cadmium



- Le zinc peut, en effet, réduire H^+ en hydrogène par corrosion acide



1.2. Bilan de matière en réacteur agité ouvert

1.2.1. Equations du bilan de matière

La recherche des lois cinétiques qui gouvernent les réactions de cémentation nécessite l'établissement des profils de concentration de l'espèce à cémenter et de l'espèce à réduire, en l'occurrence les ions cadmium et les particules de zinc au cours de l'expérience. Cette partie présentera les bilans de matière dans un réacteur agité ouvert fonctionnant en continu. Elle décrira la démarche à suivre et les hypothèses adoptées permettant la détermination des variations temporelles de la concentration en ion cadmium et la masse du zinc durant le processus de cémentation. Elle présentera également la méthode de résolution numérique des équations du bilan du transfert de masse dans le réacteur agité ouvert fonctionnant en continu.

L'écriture générale du bilan de matière en réacteur agité ouvert, schématisé sur la figure (2.1), conduit à :

$$\left\{ \begin{array}{l} Flux \\ entrant \end{array} \right\} \mp \left\{ \begin{array}{l} Flux\ transféré \\ par\ réaction\ électrochimique \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} Flux \\ sortant \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} Accum - \\ -ulation \end{array} \right\} \quad (1.10)$$

Ce bilan s'écrit pour les ions cadmium et les particules métalliques de zinc comme suit

$$\left\{ \begin{array}{l} \{Q_v C_e^{Cd^{2+}}\} - \{r V_R\} = \{Q_v C_s^{Cd^{2+}}\} + \left\{ \frac{dC_s^{Cd^{2+}}}{dt} V_R \right\} \\ \{ -r V_R \} = \left\{ \frac{dC_{Zn}}{dt} V_R \right\} \end{array} \right. \quad (1.11)$$

Dans l'équation (2.11) Q_v représente le débit volumique de la solution électrolytique du cadmium, V_R le volume du réacteur, r la vitesse de la réaction de cémentation du cadmium rapportée au volume réactionnel (V_R), C_{Zn} la teneur en zinc dans le volume réactionnel, $C_e^{Cd^{2+}}$ et $C_s^{Cd^{2+}}$ sont respectivement les concentrations d'entrée et de sortie des ions cadmium.

La vitesse de la réaction r dépend d'un certain nombre de paramètres à savoir : la nature des espèces, leurs concentrations, la température, l'activité catalytique, mise en contact des réactifs, etc. La loi de vitesse est déterminée expérimentalement et une exploitation rigoureuse nécessite la prise en compte de l'ensemble des paramètres, d'où l'expression mathématique suivante [24-26] :

$$r = \psi (\text{conc, temp, cat, etc}) \quad (1.12)$$

Dans la présente étude, les paramètres sont classés en deux catégories :

- paramètres contrôlés : facteurs retenus pour étudier le phénomène de cémentation du cadmium
- paramètres standards : facteur qui peut avoir une influence sur la réponse mais ne présente pas un intérêt particulier pour ce travail de sorte qu'il est maintenu constant. Trois facteurs de contrôle sont choisis comme variables indépendantes à savoir : la teneur en ion Cadmium, la concentration en zinc métal et le temps réactionnel. L'équation (1.12) devient alors :

$$r = \psi (t, C^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) \quad (1.13)$$

Une fois les paramètres de contrôle varient de faible niveau à un niveau élevé, les valeurs des paramètres standards sont choisies en fonction des études préliminaires effectuées au laboratoire. La charge de 5 g / h en zinc est choisie pour être suffisante afin de compenser les effets de la surconsommation associées au processus. L'évolution temporelle de la concentration de cadmium à la sortie du réacteur a révélé l'existence d'un régime stationnaire après 15 min environ, ce qui nous a conduits à fixer la durée des expériences à 60 minutes. Enfin, la température est maintenue constante à sa valeur ambiante de $25 \pm 2 \text{ }^\circ \text{C}$.

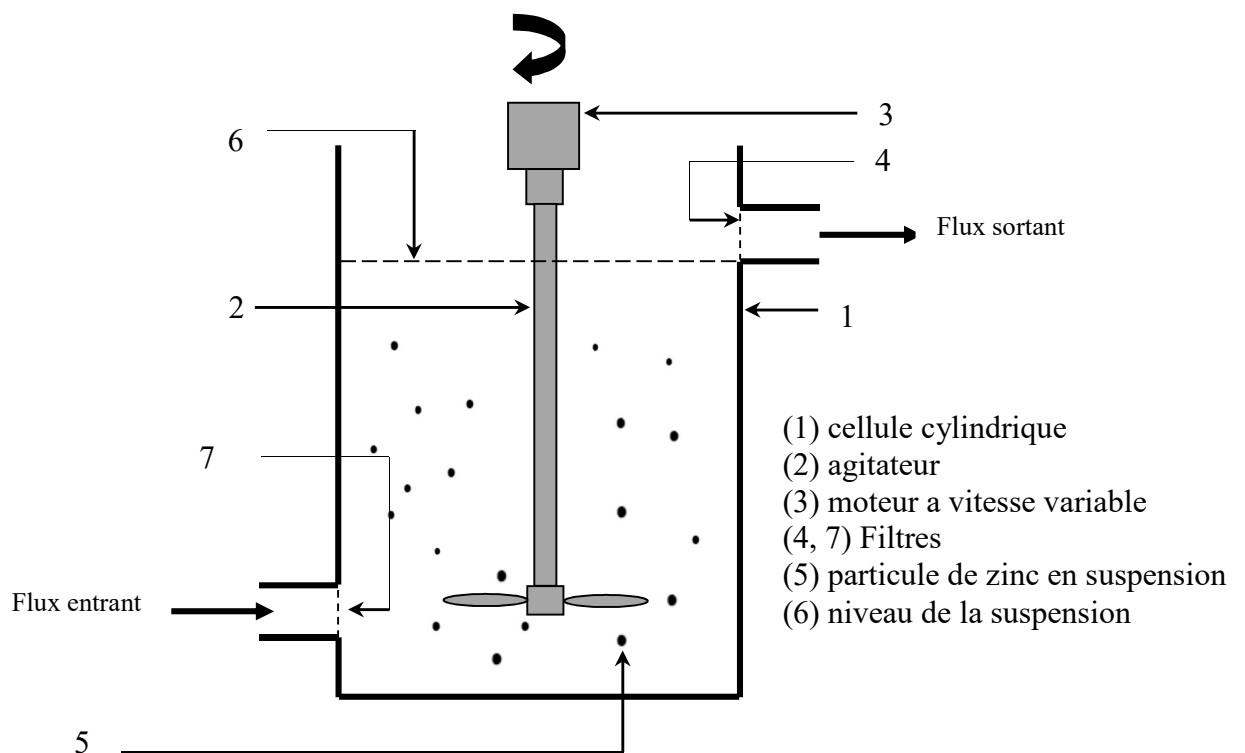


Figure 2.1 : Schématisation d'un réacteur agité ouvert

Tenant compte de l'écriture (1.11), l'équation du bilan prend la forme d'un system d'équations différentielles non linéaires ci-dessous:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_s^{Cd^{2+}}}{dt} = \frac{Q_v}{V_R} C_e^{Cd^{2+}} - \frac{Q_v}{V_R} C_s^{Cd^{2+}} - \Psi(t, C_s^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) \\ \frac{dC_{Zn}}{dt} = \Psi(t, C_s^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) \\ C_s^{Cd^{2+}}(t=0) = C_e^{Cd^{2+}} \\ C_{Zn}(t=0) = C_e^{Zn} \end{array} \right. \quad (1.14)$$

d'où la forme

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_s^{Cd^{2+}}}{dt} = f(t, C_s^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) \\ \frac{dC_{Zn}}{dt} = \Psi(t, C_s^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) \\ 0 \leq t \leq t_f \end{array} \right. \quad (1.15)$$

La résolution analytique de ces bilans n'est pas possible à cause de non linéarité du système (1.11). Nous devons, donc, s'appuyer sur des méthodes numériques ou des logiciels capables de résoudre numériquement ces équations. La section qui suit s'inscrit dans cette optique.

1.2.2. Résolution numérique des équations du bilan de matière

La méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 a été utilisée dans le présent mémoire pour résoudre numériquement les équations différentielles du bilan de matière, régi par le système (1.11). Pour ce faire, une solution formelle est obtenue en intégrant ce système pour un pas de discrétisation h , comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{t_j}^{t_{j+1}} dC_s^{Cd^{2+}} = \int_{t_j}^{t_{j+1}} f(t, C_s^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) \\ \int_{t_j}^{t_{j+1}} dC_{Zn} = \int_{t_j}^{t_{j+1}} \psi(t, C_s^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) \\ t_{j+1} = t_j + 1 \end{array} \right. , \quad (1.16)$$

soit:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) = C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + \int_{t_j}^{t_{j+1}} f(t, C_s^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) \\ C_{Zn}(t_{j+1}) = C_{Zn}(t_j) + \int_{t_j}^{t_{j+1}} \psi(t, C_s^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) \\ t_{j+1} = t_j + 1 \end{array} \right. . \quad (1.17)$$

Le schéma d'Euler s'obtient par le développement de Taylor d'ordre 1 des fonctions $C_s^{Cd^{2+}}$ et C_{Zn} , c'est à dire :

$$\begin{cases} C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) = C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + \frac{h}{1!} \left. \frac{dC_s^{Cd^{2+}}(t_j)}{dt} \right|_{t_j} + \theta(h^2) \\ C_{Zn}(t_{j+1}) = C_{Zn}(t_j) + \frac{h}{1!} \left. \frac{dC_{Zn}(t_j)}{dt} \right|_{t_j} + \theta'(h^2) \end{cases}, \quad (1.18)$$

$\theta(h^2)$ et $\theta'(h^2)$ sont les erreurs de troncature du développement limité des fonctions $C_s^{Cd^{2+}}(t)$ et $dC_{Zn}(t)$. La confrontation des systèmes (1.16) et (1.18) conduit à :

$$\begin{cases} \frac{C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) - C_s^{Cd^{2+}}(t_j)}{h} = f(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) + \theta(h) \\ \frac{C_{Zn}(t_{j+1}) - C_{Zn}(t_j)}{h} = g(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) + \theta'(h) \end{cases} \quad (1.19)$$

Il en ressort que si $\theta(h)$ est suffisamment petit, on peut considérer que $\frac{C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) - C_s^{Cd^{2+}}(t_j)}{h}$ et $\frac{C_{Zn}(t_{j+1}) - C_{Zn}(t_j)}{h}$ sont de bonnes approximations des dérivées $\frac{dC_s^{Cd^{2+}}}{dt}$ et $\frac{dC_{Zn}}{dt}$ respectivement ; d'où la méthode d'Euler-Cauchy qui s'exprime pour le system (1.20) suivant :

$$\begin{cases} C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) = C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + hf(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ C_{Zn}(t_{j+1}) = C_{Zn}(t_j) + hg(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ C_s^{Cd^{2+}}(t=0) = C_e^{Cd^{2+}} \\ C_{Zn}(t=0) = C_e^{Zn} \end{cases} \quad (1.20)$$

et qui permet de calculer $C(t_{j+1})$ de proche en proche (méthode explicite).

Il est nécessaire de souligner, que l'erreur d'approximation du schéma d'Euler-Cauchy est proportionnelle à h . Si on divise le pas de temps par 2, on divise l'erreur par 2. Par conséquent, l'obtention d'une grande précision nécessitera l'utilisation d'un pas de temps très petit, ce qui est coûteux en temps de calcul. C'est dans cette perspective que les schémas d'ordre élevés trouvent une importance capitale car l'erreur commise diminue plus vite quand le pas de temps diminue. Plus précisément un schéma est dit d'ordre n si l'erreur d'approximation est proportionnelle à h^n . Pour un schéma d'ordre 4 par exemple, l'erreur est divisée par 16 lorsque le pas de temps est divisé par 2. Toutefois les schémas d'ordre très élevés sont lourds et pénibles à coder car les formules de dérivation se compliquent très vite. Pour cette raison, un exemple d'illustration jusqu'à d'ordre 2 est donné en annexe A.

En pratique on se limite usuellement à l'ordre 4, en utilisant la méthode dite de Runge Kutta d'ordre 4 (RK4) ayant le schéma numérique suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_S^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) = C_S^{Cd^{2+}}(t_j) + \left(\frac{h}{6}\right) (F_1 + 2F_2 + 2F_3 + F_4) \\ C_{Zn}(t_{j+1}) = C_{Zn}(t_j) + \left(\frac{h}{6}\right) (l_1 + 2l_2 + 2l_3 + l_4) \end{array} \right. \quad (1.21)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} F_1 = f(t_j, C_S^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ F_2 = f\left(t_{j+\frac{1}{2}}, C_S^{Cd^{2+}}(t_j) + \left(\frac{1}{2}\right)hF_1, C_{Zn}(t_j) + \left(\frac{1}{2}\right)hl_1\right) \\ F_3 = f\left(t_{j+\frac{1}{2}}, C_S^{Cd^{2+}}(t_j) + \left(\frac{1}{2}\right)hF_2, C_{Zn}(t_j) + \left(\frac{1}{2}\right)hl_2\right) \\ F_4 = f\left(t_{j+\frac{1}{2}}, C_S^{Cd^{2+}}(t_j) + hF_3, C_{Zn}(t_j) + hl_3\right) \end{array} \right. \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned} l_1 &= g(t_j, C_S^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ l_2 &= g\left(t_{j+\frac{1}{2}}, C_S^{Cd^{2+}}(t_j) + \left(\frac{1}{2}\right)hF_1, C_{Zn}(t_j) + \left(\frac{1}{2}\right)hl_1\right) \\ l_3 &= g\left(t_{j+\frac{1}{2}}, C_S^{Cd^{2+}}(t_j) + \left(\frac{1}{2}\right)hF_2, C_{Zn}(t_j) + \left(\frac{1}{2}\right)hl_2\right) \\ l_4 &= g\left(t_{j+\frac{1}{2}}, C_S^{Cd^{2+}}(t_j) + hF_3, C_{Zn}(t_j) + hl_3\right) \end{aligned} \quad (1.23)$$

a. Contrôle du pas dans la méthode de Runge-Kutta

Un solveur d'équations différentielles qui possède un pas temporel h constant est condamné soit à l'inefficacité (h trop petit), soit à commettre des erreurs de troncature non contrôlées (h trop grand). Il est impératif que le pas temporel s'adapte à chaque instant à l'erreur de troncature commise à chaque étape. Cette dernière peut être estimée en procédant à deux étapes de Runge-Kutta du quatrième ordre, chacune de pas $h/2$, et en comparant le résultat obtenu après la deuxième étape à celui obtenu en procédant directement à une étape de pas h . Si la différence est inférieure à une précision demandée à l'avance, on peut alors augmenter la valeur de h pour la prochaine itération, sinon on peut la réduire.

a.1. Schéma à pas fixe

Cette approche est purement empirique. Elle consiste à vérifier toujours un calcul en le refaisant avec un pas de temps deux ou quatre fois plus petit. Si le pas de temps a été

correctement choisi, le résultat obtenu ne doit pas varier. Si ce n'est pas le cas, on recommence en choisissant un pas de temps plus petit. Pour la présente étude, la difficulté d'un tel choix de pas de temps réside dans le subtil compromis entre précision (qui nous donne une meilleure réponse) et durée de simulation qui devient parfois rédhibitoires pour des pas de temps très faibles [27].

a.2. Schéma adaptatif

Le principe d'un schéma adaptatif est de se donner une tolérance ε à ne pas dépasser. Si l'erreur estimée est plus grande que ε on diminue le pas de temps, sinon on l'augmente pour se rapprocher de éventuellement de ε et ce conformément à l'organigramme présenté ci-dessous sur la figure (1.5)

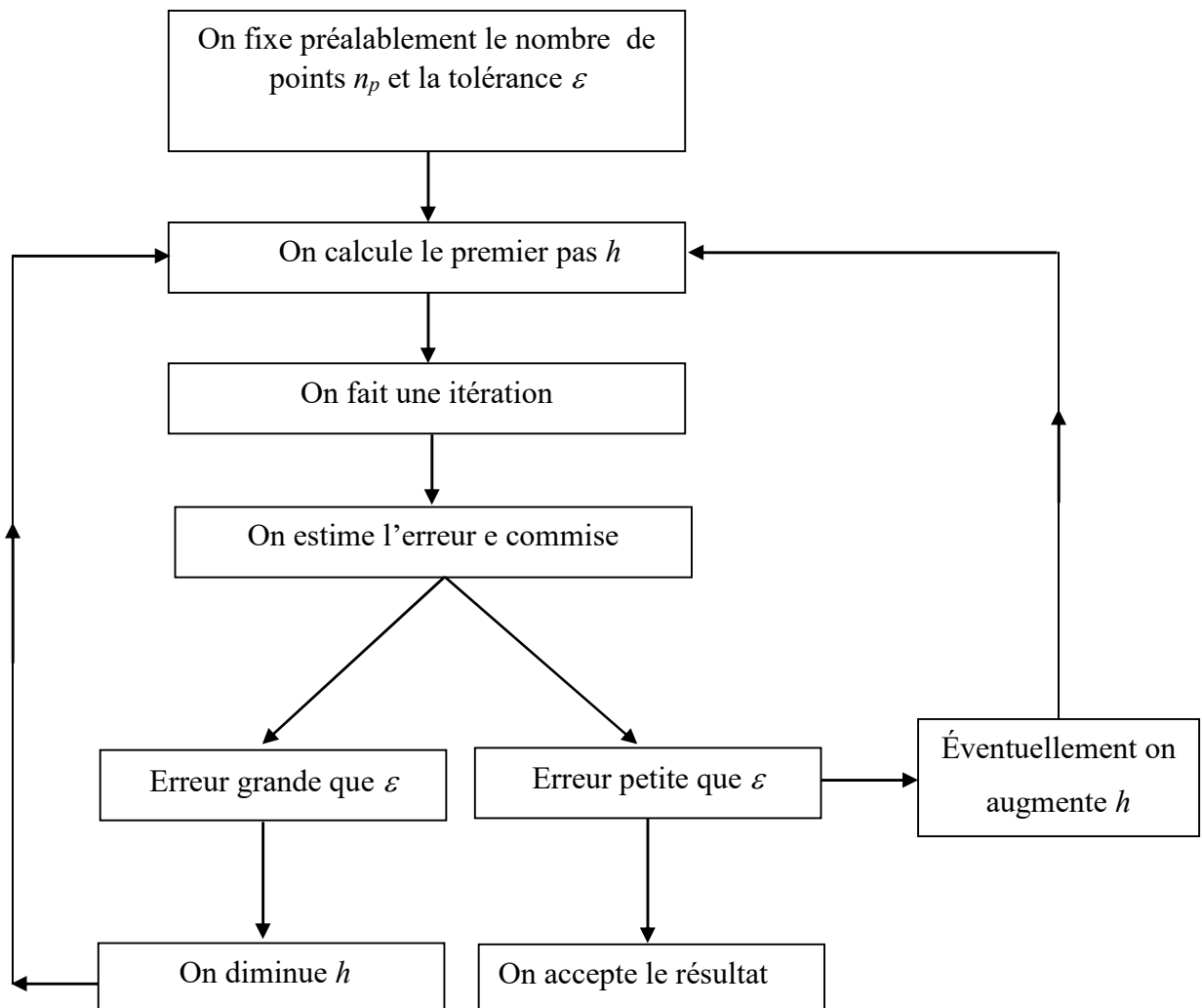


Figure 1.5. Organigramme du schéma adaptatif [27]

1.3. Cinétique des réactions solides-liquides

Les réactions solide-liquide sont largement utilisées dans la pratique industrielle pour produire de grandes quantités des produits chimiques. La connaissance de la cinétique de ces réactions s'avère cruciale pour la conception et le développement de ces processus. A cet effet, plusieurs théories ont été développées pour décrire les changements structuraux et le comportement des réactifs solides dans les liquides, qui s'avère très complexe [1-3].

1.3.1. Loi de vitesse

La vitesse de dissolution d'un réactif solide dépend de plusieurs étapes se produisant à l'interface liquide-solide (transport, diffusion, échange électronique, absorption, etc) [25,31]. Chacune de ces étapes peut contrôler la vitesse de dissolution et devient, en fait, l'étape limitant le processus. Cependant, la vitesse des réactions à l'état solide ne peut être définie d'une manière analogue que pour des réactions homogènes car la notion de concentration dans les réactions à l'état solide n'a pas de signification [1]. Comparativement aux réactions homogènes, l'évolution temporelle de la surface active complique d'avantage les études qualitatives et quantitatives de réactions solide-liquide

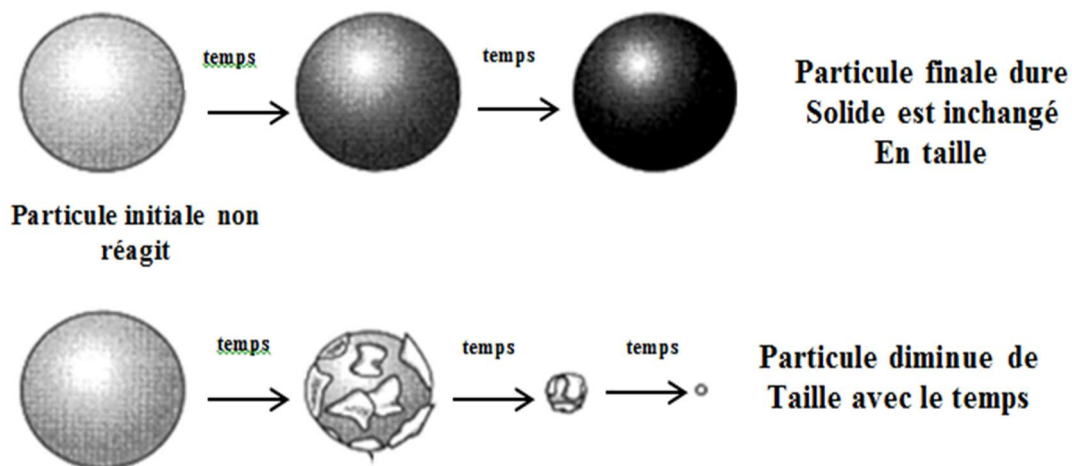


Figure1.6. Evolution des particules solide en réaction [25]

L'avancement de la réaction de dissolution d'un réactif solide est souvent mesuré en observant la variation de la masse de la phase solide et de la température. On admet,

généralement, que ces deux variables sont indépendantes lorsqu'une seule réaction est impliquée. L'équation décrivant la vitesse de la réaction s'écrit alors [32, 33] :

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \\ \alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \end{cases} \quad (1.24)$$

où t représente le temps de réaction, T la température de travail, α la conversion des particules solides, C_0 et C_t les masses des particules solides par unité de volume à l'instant initial et à l'instant t quelconque. La fonction cinétique $f(\alpha)$ est liée au mécanisme de la réaction. Pour une réaction d'ordre n , cette fonction est prise généralement égale à $(1 - \alpha)^n$. L'intégration de l'équation (1.24), après séparation de variables, conduit à l'expression suivante :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k \int_0^t dt \quad (1.25)$$

Dérivation des modèles cinétiques repose sur plusieurs mécanismes réactionnels proposés qui comprennent la nucléation, la forme géométrique, la diffusion, et l'ordre de la réaction. Sestak et Berggren ont proposé une forme mathématique qui représente tous les modèles dans une expression générale [32] :

$$g(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n (-\ln(1 - \alpha))^p \quad (1.26)$$

Où m , n et p sont des constantes. En affectant des valeurs pour ces trois variables, un modèle peut être exprimé, Le tableau (1.1) résume la plupart des équations de dissolution des particules solides.

1.3.2. Modèles cinétiques

Dans les réactions solides-liquides, un modèle cinétique est une description théorique d'un type de réaction et qui, ensuite, traduite mathématiquement par une équation de vitesse. Cependant, le mécanisme est utilisé pour décrire l'ajustement d'une équation de vitesse aux données expérimentales ou bien la séquence des étapes chimiques à travers laquelle les réactifs sont transformés en produits [34]. Dans cette perspective, De nombreux mécanismes ont été

développés sur la base de certaines hypothèses mécanistes et différentes expressions de vitesse ont été proposées dans la littérature [32-40].

Model cinétique	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<u>Modèles de nucléation</u>		
Loi de puissance(P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Loi de puissance(P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Avrami-Erofeyev (A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeyev (A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeyev (A4)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
<u>Modèles de contraction géométriques</u>		
Surface contracté (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Volume contracté (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<u>Modèles de diffusion</u>		
D diffusion (D1)	$1/2\alpha$	α^2
D diffusion (D2)	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
D diffusion –Jander (D3)	$(1-\alpha)^{2/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling -Brounshtein (D4)	$3/(2((1-\alpha)^{-1/3}-1))$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Zhuravlev, Lesokhin (D5)	$(1-\alpha)^{5/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$	$[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^2$
Jander; (D8)	$(1-\alpha)^{1/2}/(1-(1-\alpha)^{1/2})$	$[-(1-\alpha)^{1/2}+1]^2$
anti-Jander (D9)	$(1+\alpha)^{1/2}/((1+\alpha)^{1/2}-1)$	$((1+\alpha)^{1/2}-1)^2$
Dickinson and Heal (D10)	$(1-\alpha)^{4/3}$	$1/(1-\alpha)^{1/3}-1$
Dickinson and Heal (D11)	$\frac{1}{(1/3(-(1-\alpha))) + (1/(1/3(1-\alpha)^{4/3}))}$	$(\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}}-1) + \frac{\ln(1-\alpha)}{3}$
Dickinson and Heal (D12)	$\frac{-1}{(1/3((1-\alpha)^{7/3})) - (1/3(1-\alpha)^{8/3})}$	$\frac{(1-\alpha)^{-5/3}}{5} - \frac{(1-\alpha)^{-4/3}}{4} + \frac{1}{20}$
<u>Modèles d'ordre de réaction</u>		
Ordre zéro (F0)	1	α
Premier ordre (F1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Deuxième ordre (F2)	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
Troisième ordre(F3)	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$

Tableau 1.1. Modèles cinétiques des réactions liquide-solide [32-40]

Nous devons garder à l'esprit qu'un bon ajustement, par une équation de vitesse, ne représente pas forcément la réalité du processus et que les facteurs exerçant un contrôle dominant sur la dissolution du solide doivent être pris en compte dans la formulation de l'équation de vitesse. C'est pourquoi, des techniques d'analyse complémentaires telles que la microscopie, la spectroscopie, la diffraction des rayons X, etc., viennent souvent conforter le choix d'un modèle de réaction et l'équation de vitesse qui en résulte. Les facteurs qui peuvent exercer un contrôle dominant sur les réactions solide-liquide sont :

- réactivité, liée aux phénomènes d'absorption, désorption, transfert de charge, etc.
- géométrie de l'interface, engendrée par la dissolution du solide, dépôt des réactifs
- diffusion des espèces vers l'interface ou vice-versa, provoquée par l'existence de gradient de concentrations

Il est important de souligner que les modèles cinétiques déjà développés sont livrés avec leurs représentations mathématiques et leurs équations de vitesse. Cela voudra dire, si nous choisissons un modèle nous devons accepter son équation de vitesse, et vice versa. Il en ressort, donc, qu'il est important de choisir un modèle décrivant la réalité du processus et par conséquent son équation de vitesse décrira la cinétique réelle.

1.3.3. Classification

Sur la base des hypothèses mécanistiques, les modèles sont divisés en nucléation (P, A), forme géométrique (R), diffusion (D) et ordre de la réaction (F). Les dérivations des modèles spécifiques sont détaillées en annexe B [32].

a. Modelé de nucléation

La cinétique de nombreuses réactions à l'état solide ont été décrits par les modèles de nucléation. Ces réactions incluent cristallisation, transition cristallographique, décomposition, adsorption, l'hydratation et désolvatation.

b. Modèles de contraction géométriques

Ces modèles supposent que la nucléation se produit rapidement sur la surface du cristal. La vitesse de dégradation ou de dissolution est contrôlée par l'état d'avancement de l'interface réactionnel. Selon la forme des cristaux, différents modèles mathématiques ont été dérivés.

c. Modèles de diffusion

L'une des principales différences entre la cinétique homogène et hétérogène est la mobilité des constituants dans le système. Bien que les molécules de réactif soient facilement disponibles à l'autre dans des systèmes homogènes, les réactions à l'état solide se produisent souvent entre réseaux cristallins, ou par des molécules qui doivent pénétrer dans les réseaux. Une couche de produit peut augmenter lorsque la vitesse de réaction est contrôlée par le mouvement des réactifs ou des produits à partir de l'interface de réaction

d. Modèles d'ordre de réaction

Modèles d'ordre de réaction sont les modèles les plus simples car ils sont semblables à ceux utilisés dans cinétique homogène. Dans ces modèles, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration, la quantité ou la fraction restante de réactif (s) élevé à une puissance donnée (entier ou fractionnaire), qui est l'ordre de réaction.

CHAPITRE 2

Installation expérimentale et techniques de mesure

Le présent chapitre décrit l'installation expérimentale, réalisée et conçue au laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE), pour la mise en œuvre de la réaction de cémentation du cadmium sur des particules de zinc en suspension. Nous exposerons également la procédure expérimentale et les techniques de mesure utilisées.

2.1. Description de l'installation

L'installation expérimentale représentée sur les figures (2.1) et (2.2) est constituée de :

- (1) réacteur cubique ouvert en plexiglass, siège de la réaction de cémentation, dont l'entrée et la sortie sont dotées de filtres en tissu ;
- (2) système d'agitation mécanique composé d'un moteur et d'une hélice à quatre pales ;
- (3) un réservoir d'alimentation contenant la solution électrolytique de sulfate de cadmium (CdSO_4) ;
- (4) vanne de vérification de niveau de la solution électrolytique dans le réacteur ;
- (5) débitmètre de réglage du débit volumique de la solution entrant dans le réacteur.
- (6) Un réservoir de récupération utilisé pour récupérer la solution à la sortie du réacteur.
- (7) Particule de zinc en suspension

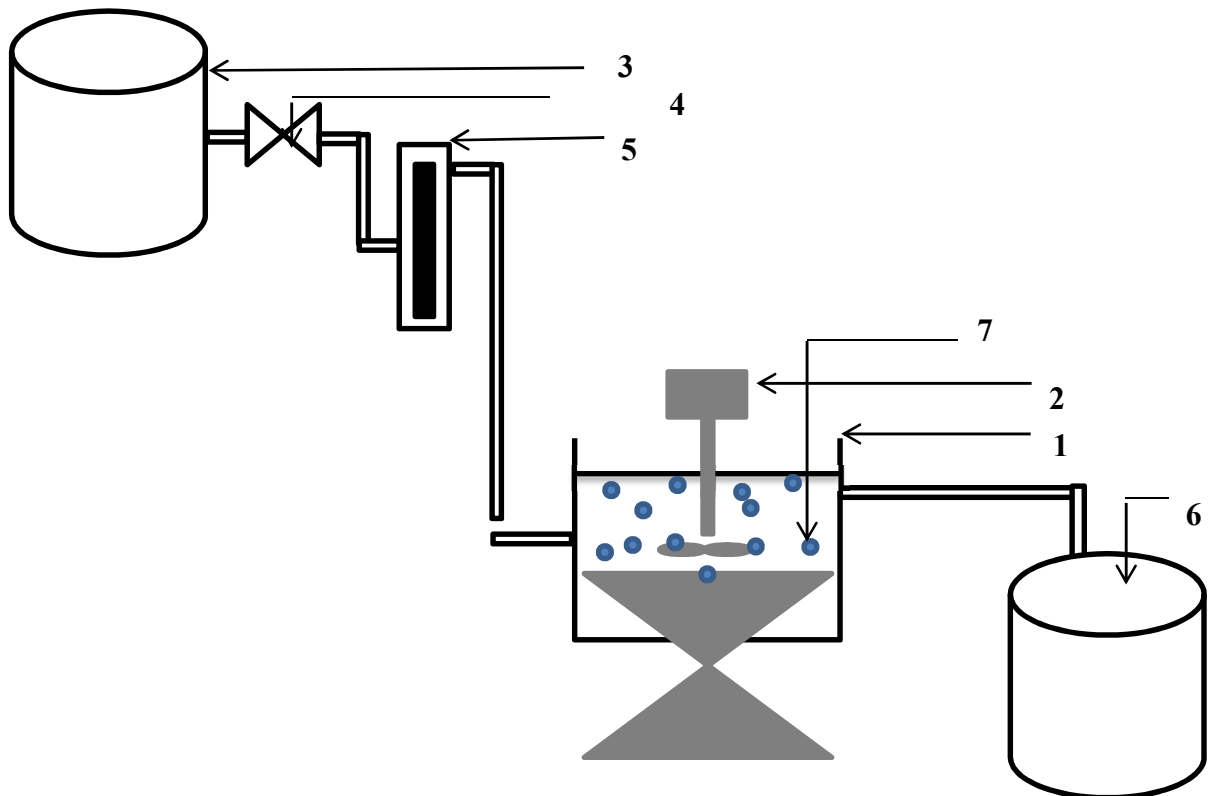


Figure 2.1 : schéma de l'installation



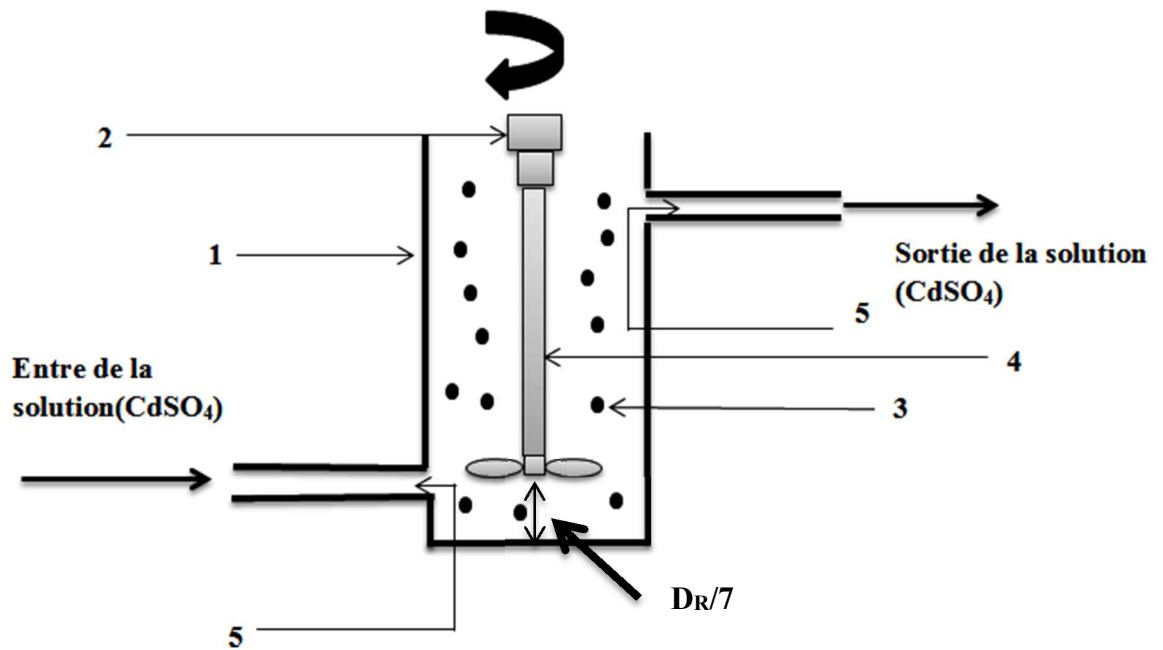
Figure 2.2 : Topographie de l'installation

Il est important de signaler que tous les éléments entrant en contact avec la solution électrolytique sont chimiquement inertes, à l'exception de la poudre de zinc constituant le métal sacrificiel.

2.1.1. Le réacteur

Le réacteur utilisé est une cuve cubique en plexiglass de 12 cm de hauteur (Fig.2.3), 13 cm de largeur et de 13 cm de longueur alimenté en continu par la solution électrolytique de sulfate de cadmium. Ce réacteur est muni d'un système d'agitation mécanique qui a pour rôle

d'assurer une bonne dispersion de la poudre de zinc utilisée et d'un filtre pour éviter l'entraînement du dépôt de cadmium par l'écoulement à l'extérieur du réacteur.



- (1) cellules Cubiques
- (2) moteur à vitesse variable
- (3) particule de zinc en suspension
- (4) agitateur
- (5) filtre

Figure 2.3 Schématisation du réacteur agité

2.1.2. Le filtre

Le choix de filtre est essentiellement fonction de la concentration en solides dans la charge à traiter et de la finesse de la filtration que l'on désire obtenir. Il dépend également de la nature de l'opération à effectuer ; continue ou discontinue, prévoyant la récupération du gâteau ou non, son lavage et son séchage. En conséquence, le tissu filtrant a été

choisi de manière à ce qu'il assure une circulation continue de la solution sans qu'il y ait un entrainement de la suspension zincifère solide.

2.1.3. L'agitateur

C'est un arbre en acier de 34.5 cm de longueur et 0.6 cm de diamètre, sur lequel sont soudés quatre pales (chaque pale a une dimension de 2 cm x 0.8 cm) isolées par un chatterington (Fig.2.4). Cet agitateur est relié à un moteur électrique à vitesse variable. Il est centré et à une distance de $D_R/7$ (D_R est le diamètre intérieur du réacteur, Fig.2.3) du fond du réacteur pour assurer une bonne suspension des particules solides du zinc.

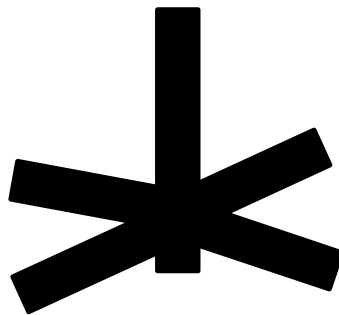


Figure 2.4 : hélice à quatre pales

2.2. Techniques de mesure

2.2.1. Mesure de concentration

Le suivi de la concentration Cd^{2+} et Zn^{2+} au cours de la réaction de cémentation a été réalisé par dosage de ces éléments sur les échantillons prélevés à intervalles à des temps successifs à la sortie du réacteur. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique (annexe C) en utilisant un appareil de marque Shimadzu de type AA6501F assisté par un micro-ordinateur et lecture automatique. L'opération est conduite sous une flamme d'air-acétylène.

L'étalonnage de l'appareil est effectué par passage de solutions de concentrations connues (solutions étalons). Ces dernières sont préparées par dilution des solutions mères en sulfate de cadmium et sulfate de zinc. On a choisi de bien balayer la gamme des concentrations

préconisées par le constructeur. Les courbes d'étalonnage sont tracées en portant l'absorbance en fonction des concentrations (annexe C). Ces dernières sont exploitées pour convertir les absorbances en concentrations.

2.2.2. Nature du dépôt

La détermination, de la nature de dépôts est réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X.

2.2.3. Mesure de débit

La mesure du débit de la solution électrolytique est assuré par le débitmètre, étalonné préalablement (Fig.3.4). La méthode d'étalonnage consiste à récupérer, dans une éprouvette graduée, un certain volume du liquide et à noter le temps de remplissage pour les différentes positions du flotteur. Le débit volumique est déduit des deux mesures (volume et temps). Cette procédure est répétée cinq à six fois pour chaque graduation.

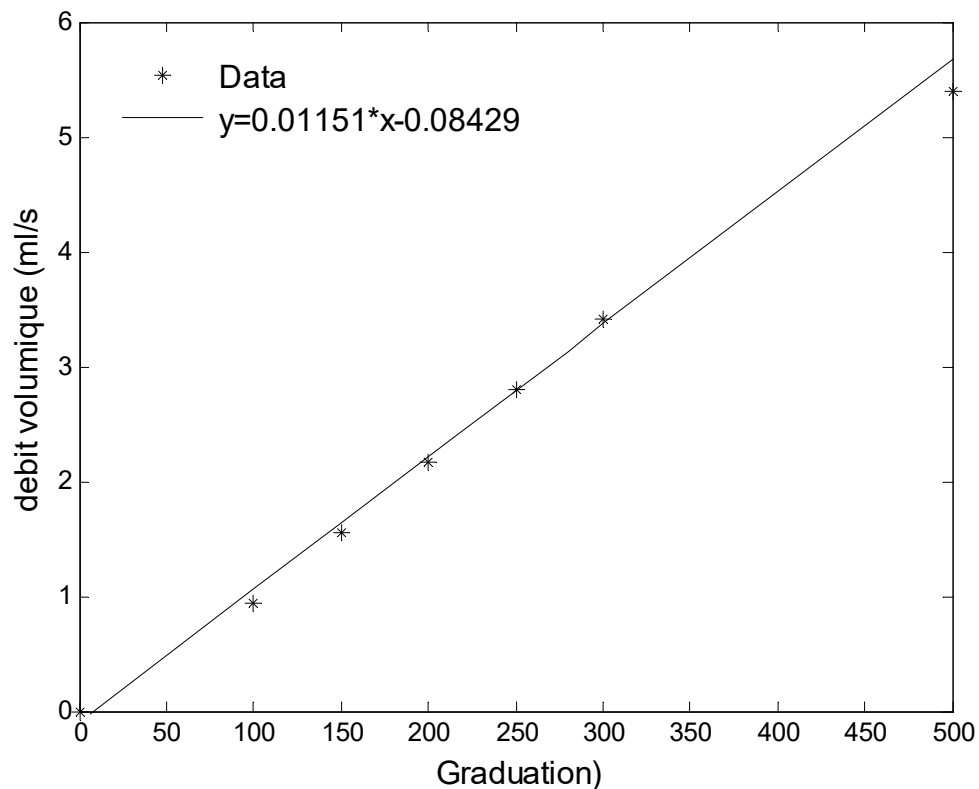


Figure2.5. Courbe d'étalonnage débitmètre à eau

2.2.4. Mesure de la vitesse d'agitation

La mesure de la vitesse d'agitation est assurée par un moteur à vitesse variable, étalonné préalablement (Annexe C). La méthode d'étalonnage consiste à mesurer le nombre de tours par un digital tachymètre de marque MASTECH DT-2234A pour différentes vitesses d'agitation.

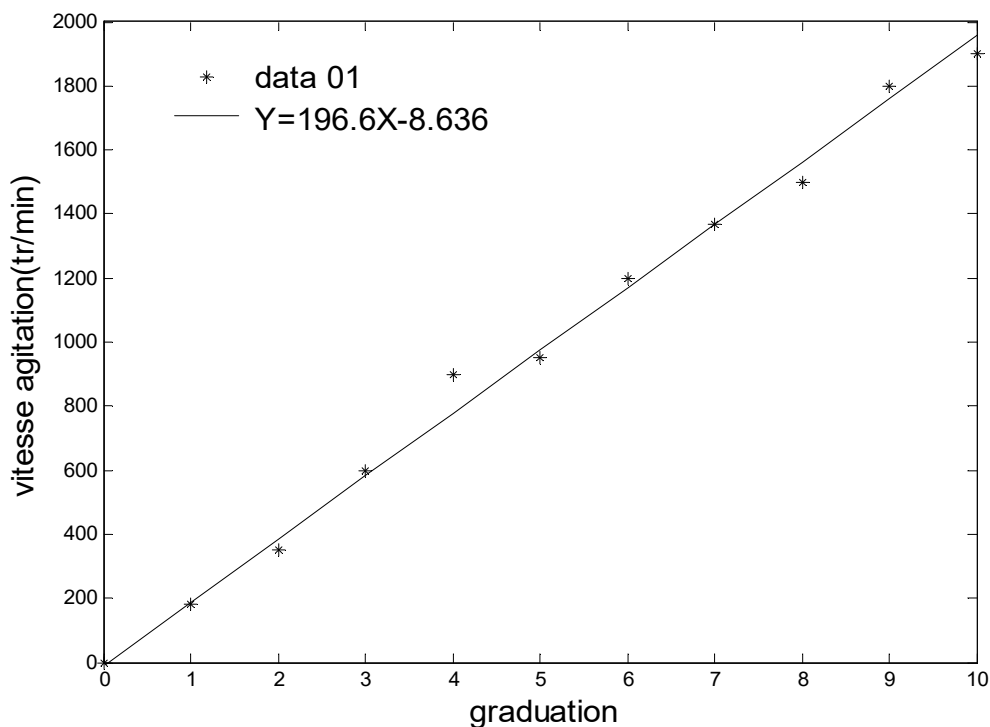


Figure 2.6. Courbe d'étalonnage du moteur d'asservissement

2.3. Conditions opératoires

La solution contenant du cadmium est préparée par dissolution du sulfate de cadmium ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$), dont la pureté est de 99% minimum. Ainsi nous avons fait varier la teneur en Cd^{2+} de 10 à 300 mg.l^{-1} . Le choix de ces valeurs est fait de manière à balayer une large gamme de concentration et satisfaire aux conditions de cémentation en industrie, afin de détecter un effet éventuel de ces ions sur l'étude cinétique.

Pour éviter la formation d'oxyde signalé dans la littérature nous avons opéré à des pH acides entre 3 et 5. L'ajustement du pH est réalisé par addition de l'acide sulfurique concentré (pureté 96%). La valeur du pH est déterminée grâce à un pH mètre de marque pH 211 Micro processor pH mètre.

La masse de la poudre de zinc utilisée est de 5g/l et sa granulométrie est de 136 μm en moyenne. Cette masse est suffisante (en excès) pour compenser les effets de la surconsommation due aux réactions parasites.

Défaut de moyens de régulation de la température, nos expériences ont été menées à la température ambiante ($T=22 \pm 2^\circ\text{C}$)

2.4. Procédure expérimentale

✓ Remplir le réservoir d'alimentation (3) à une graduation donnée avec volume d'eau de robinet.

✓ Ajouter une masse bien déterminée de sulfate de cadmium nécessaire à la préparation d'une solution à une concentration donnée.

✓ ouvrir la vanne à fond et mettre en marche la pompe pour réaliser un circuit fermé. Ce dernier permet une dissolution parfaite du sulfate de cadmium et un ajustement du pH à la valeur voulue par ajout de l'acide sulfurique concentré. .

✓ Ouvrir le robinet du bac d'alimentation et faire passer la solution électrolytique, dans le circuit hydraulique tout en vérifiant l'absence des bulles d'air contenues dans les tuyaux.

✓ Ouvrir la vanne de réglage du débitmètre et faire passer la solution électrolytique afin d'avoir un débit bien déterminé.

✓ Mettre la poudre du zinc à l'intérieur du réacteur à l'aide d'un entonnoir. Quand le liquide commence à traverser le réacteur on ajoute la, poudre de zinc et on commence à chronométrer. On procède ensuite au prélèvement des échantillons à la sortie du réacteur à intervalles des temps réguliers.

CHAPITRE 3

Résultats et interprétation

Dans le présent chapitre sont présentés les résultats cinétique et numérique de l'étude de la réaction de cémentation du cadmium par la poudre du zinc, dans le réacteur agité ouvert fonctionnant en continu. L'adaptation et la sélection des différents paramètres de la modélisation sont réalisées par confrontation directe des prédictions numériques avec les résultats expérimentaux. A cet effet plusieurs modèles cinétiques des réactions solides-liquides et les paramètres cinétiques ont été estimés par régression non linéaire

Après avoir établi un programme fiable et conforme à la recherche des profils de concentration des ions cadmium et zinc à la sortie du réacteur, nous étudions, l'effet des paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur le procédé de cémentation du cadmium. Dans un second temps, nous exploitons la fiabilité de ce schéma numérique que nous avons développé pour prévoir la dissolution du zinc métallique au cours du processus et de parvenir à chiffrer sa surconsommation dans le réacteur.

3.1 Résultats cinétiques

Dans cette section, nous présentons les résultats cinétiques obtenus au cours de cette étude en analysant l'effet des paramètres opératoires suivants :

- la concentration initiale en ions cadmium $C_{in}^{Cd^{2+}}$
- le débit volumique de la solution électrolytique Q_v
- l'acidité de la solution pH
- la vitesse d'agitation Ω

sur la cinétique globale de la cémentation du cadmium et la corrosion du dans le réacteur. Le principe générale utilisée pour cette étude cinétique est l'analyse de l'évolution temporelle de la concentration des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} à la sortie du réacteur en faisant varier les paramètres opératoires évoqués ci-dessus.

3.1.1. Evolution temporelle de la concentration

La figure (4.1) présente l'évolution temporelle typique du logarithme de la concentration des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} à la sortie du réacteur. L'analyse des courbes obtenues a révélé l'existence de deux régimes de fonctionnement du réacteur :

- un régime stationnaire caractérisé par la constance de la concentration à la sortie du réacteur. Les courbes cinétiques correspondantes laissent apparaître des étapes à variations quasi-constantes du $\ln C_s^{Cd^{2+}}$ et $\ln C_s^{Zn^{2+}}$ en fonction du temps, pour les différentes valeurs des paramètres opératoires

- un régime non stationnaire ou transitoire caractérisé par l'évolution de la concentration en fonction du temps à la sortie du réacteur. Les courbes cinétiques correspondantes font apparaître des périodes à variation linéaires du $\ln C_s^{Cd^{2+}}$ et $\ln C_s^{Zn^{2+}}$ en fonction du temps, pour les différentes valeurs des paramètres opératoires.

Quel que soit le paramètre opératoire la courbe cinétique est précédée d'une étape de transition, caractérisée par une diminution brusque de la concentration $C_s^{Cd^{2+}}$ et d'une augmentation brutale de la concentration $C_s^{Zn^{2+}}$ au cours du temps, suivie par des étapes à variations linéaires. Ces variations linéaires de ralentissement de la vitesse de réaction sont dues probablement à la déposition des ions cadmium dans les pores du précipité réduisant ainsi la porosité du dépôt formé et par la même la diffusion des ions Zn^{2+} produits, par la dissolution du zinc à travers le dépôt vers le cœur de la solution [2, 16, 21-25].

Les courbes cinétique présentant les variations de $\ln C_s$ en fonction du temps sont constituées dans la plupart des cas de deux périodes, comme cela est souvent rapporté dans la littérature [10, 11, 14, 18-19, 41-44] avec une rupture de pente observée pour des temps voisins de 10 minutes traduisant l'existence de deux cinétiques. On observe, alors, une transition de l'une vers l'autre due à un dépôt qui s'est formé.

a. Cémentation en régime transitoire (temps court)

Cette étape est marquée par une vitesse de cémentation relativement importante. Cette diminution notable de la concentration $C_s^{Cd^{2+}}$ pour des temps assez courts peut être attribuée à la disponibilité d'une grande surface d'échange ou de contact (poudre de zinc-solution de cadmium). En effet, cette poudre est vierge aux instants initiaux, ce qui offre de nombreux sites actifs permettant ainsi de favoriser le dépôt des ions cadmium. Cette étape de transition de la déposition du cadmium favorise la dissolution du zinc qui se traduit par une augmentation brutale de la concentration des ions $C_s^{Zn^{2+}}$ à la sortie du réacteur

b. Cémentation en régime stationnaire (temps relativement long)

Cette étape est marquée par un ralentissement de la vitesse de cémentation. Cette diminution de la vitesse de cémentation peut être attribuée à la diminution de sites actifs disponibles ou offerts par la poudre de zinc engendré par le dépôt métallique du cadmium. En effet, la présence de ce dernier sur les particules de zinc réduit en fait la surface active et la porosité, par la même la diffusion des ions Zn^{2+} produits par la dissolution du zinc à travers le dépôt vers le cœur de la solution. Cette étape est accompagnée également par un ralentissement

notable de la vitesse de dissolution du zinc marqué par l'apparition du régime quasi-stationnaire.

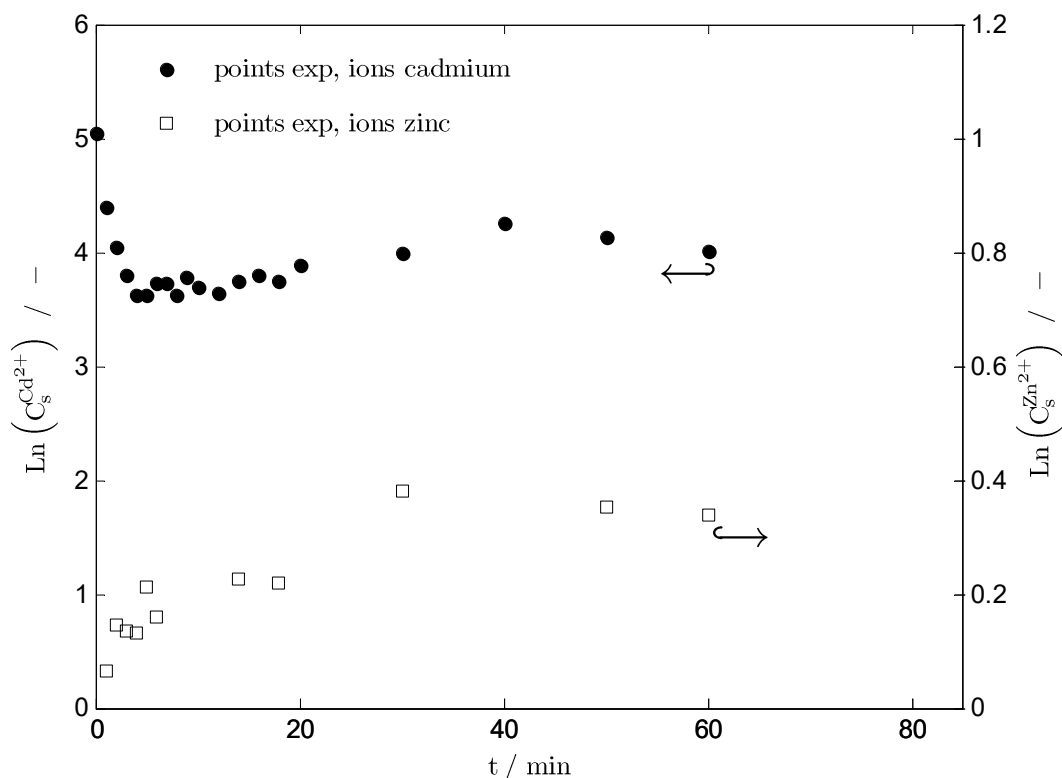


Figure 4.1. Evolution temporelle typique de la concentration à la sortie du réacteur :
 $C_e^{Cd^{2+}} = 155 \text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $\Omega = 1200 \text{ rpm}$, $Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$

3.1.2. Influence des paramètres opératoire sur la cinétique de cémentation

a. Influence de la concentration initiale en ion cadmium

La concentration initiale en ions cadmium peut influencer, de plusieurs manières, la réaction de cémentation de cadmium par la poudre de zinc [18] :

- cette concentration intervient sur les propriétés physiques de la solution (coefficient de diffusion et viscosité) ;
- la quantité de cadmium présente en solution détermine la masse du dépôt cémentée sur les particules de zinc en suspension ; comme le dépôt influe sur la cinétique on peut prévoir alors que la concentration initiale $C_e^{Cd^{2+}}$ va agir sur le comportement cinétique observé ;
- l'observation visuelle a permis de voir l'influence de $C_e^{Cd^{2+}}$ sur la structure de dépôt formé. Cette structure a des répercussions sur l'agglomération des particules, car elle détermine la fixation ou bien la stabilité des agglomérats.

L'ensemble des considérations précédentes prévoit une influence complexe du facteur $C_e^{Cd^{2+}}$ sur la vitesse de cémentation (Fig.4.2). En effet, les meilleurs rendements enregistrés sont ceux obtenus quand la concentration initiale en ion cadmium est élevée. Les valeurs atteintes sont de l'ordre de 60% pour 10 mg l^{-1} et 68 % pour 300 mg.l^{-1} . Deux effets de la structure détritique du dépôt peuvent être à l'origine de cette évolution :

- le premier est lié à la surface très élevée de ce type de dépôt et sa nature poreuse favorisant ainsi la dissolution du zinc et la diffusion des ions zn^{2+} vers le cœur de la solution
- le deuxième est un effet hydrodynamique lié au développement des micro-turbulences au voisinage de la surface des particules du zinc, ce qui engendre une diminution de la résistance au transfert par diffusion des ions cd^{2+} vers les particules de zinc en suspension.

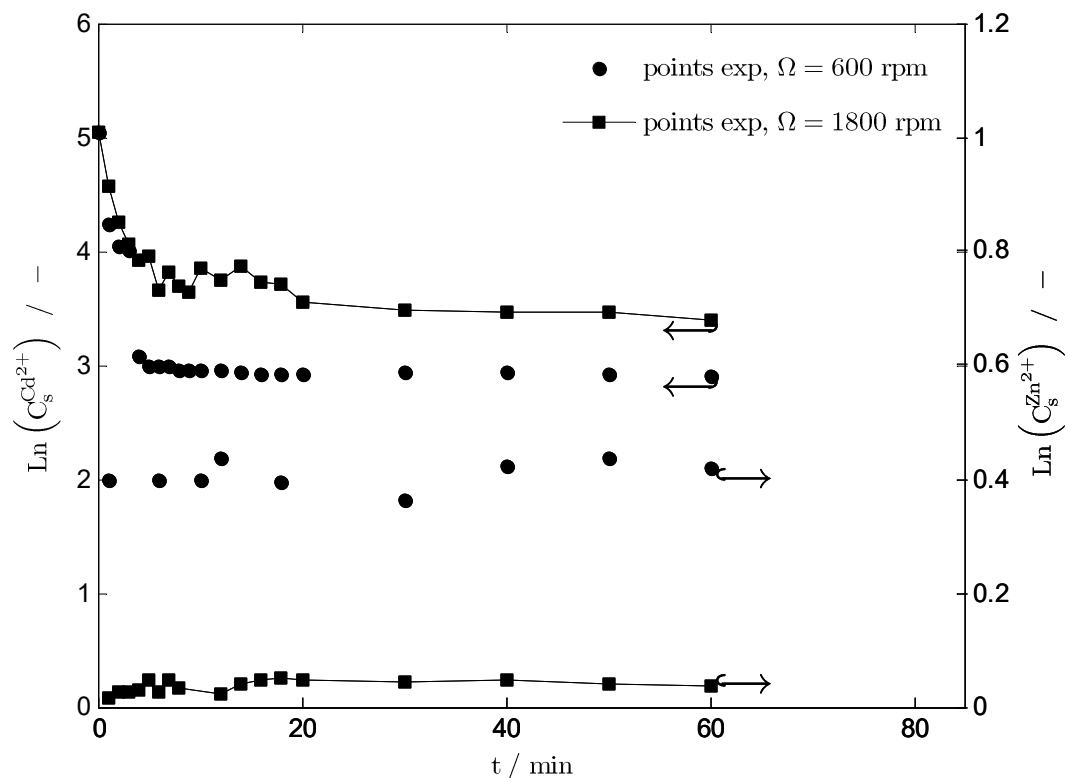


Figure 4.2. Influence de la concentration initiale en ion cadmium :
pH = 4.5, $\Omega = 1500 \text{ rpm}$, $Q_v = 2.8 \text{ ml. s}^{-1}$

Cette conclusion est confortée par la photo MEB de la figure 4.3 montrant clairement la structure dendritique du dépôt quand la concentration est élevée. Ces résultats confirment donc les hypothèses qui mettent en étroite relation les variations des cinétiques (donc des rendements) avec les variations morphologiques des dépôts [16].

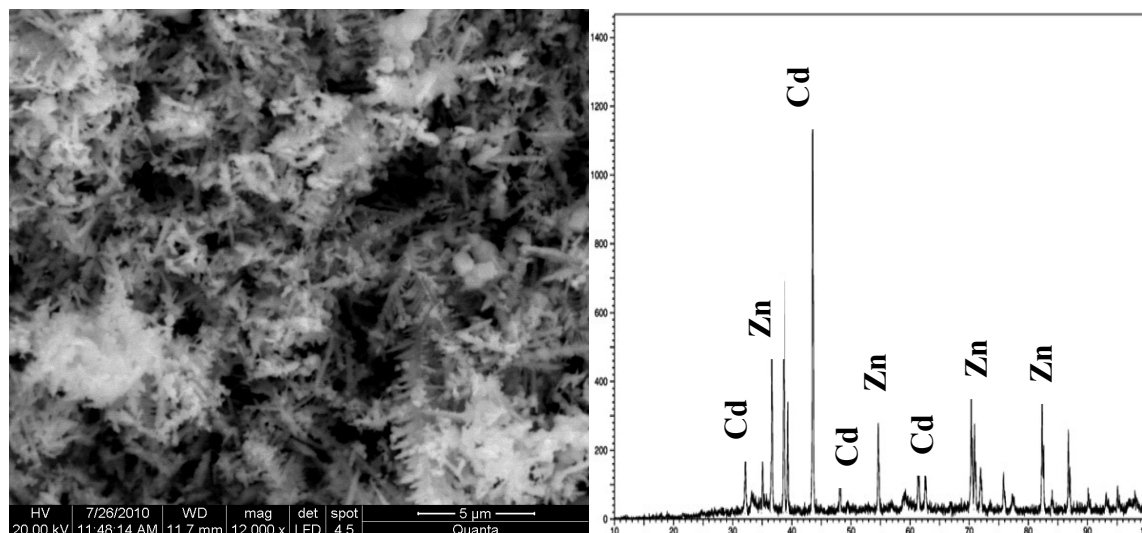


Figure 4.3. Photo MEB et spectre EDX du dépôt cadmium sur zinc :
 $t = 60 \text{ mn}$, $C_e^{\text{Cd}^{2+}} = 300 \text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH} = 4$,
 $\Omega = 1200 \text{ rpm}$, $Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$

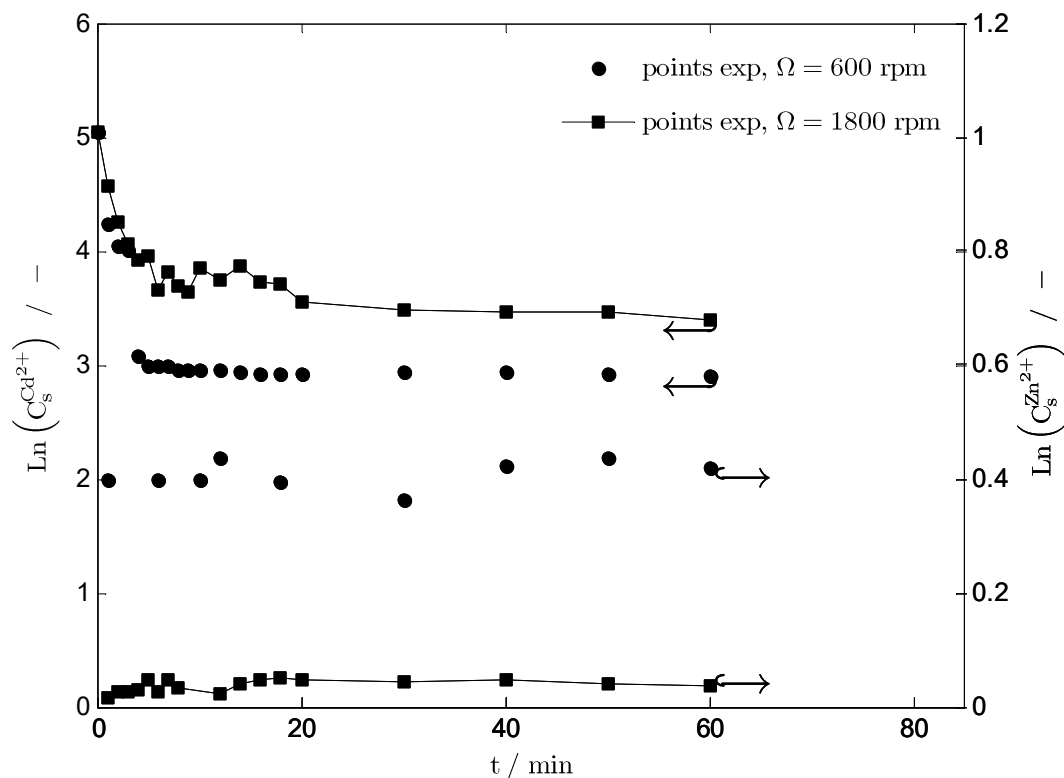
L'augmentation de la concentration initiale en ion cadmium est accompagnée d'une élévation notable de la quantité (Zn^{2+}) produite (Fig.4.2). Au bout de 60 minutes, la concentration en ion Zn^{2+} à la sortie du réacteur passe de 0.083 à 2.345 mg.l^{-1} quand la concentration initiale en ion cadmium passe de 5 à 300 mg.l^{-1} . Ce résultat rend compte de l'effet lié à la surface très élevée de la structure centrique poreuse du dépôt qui, par sa nature, favorise la dissolution du zinc et la diffusion des ions zn^{2+} .

b. Influence de la vitesse de la vitesse d'agitation

Les résultats obtenus sur la figure 4.4 ont révélé qu'une augmentation de la vitesse d'agitation est accompagnée d'une diminution du taux de récupération du cadmium pour . En effet, le rendement passe de 70 % à 60 % quand la vitesse passe respectivement de 600 à 1800 rpm. Deux suggestions peuvent être proposées pour expliquer ce comportement cinétique :

1. Une vitesse importante induit un apport considérable en ion cuivre et favorise la formation d'un dépôt relativement compact et couvrant.
2. Le dépôt formé se détache partiellement des particules du zinc du fait qu'il ne résiste pas à ces vitesses d'agitation induisant ainsi une diminution de la surface cathodique.

L'augmentation de la vitesse d'agitation est accompagnée d'une diminution de la quantité (Zn^{2+}) produite à la sortie du réacteur (Fig.4.4). Ce résultat rend compte des variations du taux de récupération du cadmium avec les variations de l'agitation du système.



**Figure 4.4. Influence de la vitesse d'agitation : $C_e^{Cd^{2+}} = 155 \text{ mg.l}^{-1}$
 $\text{pH} = 4, Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$**

c. Influence de l'acidité

Le contrôle du pH de la solution, dans les procédés de cémentation industriels, est important car il permet de minimiser la surconsommation du métal sacrificiel par corrosion acide, d'éviter la précipitation d'oxydes qui risqueraient de bloquer la surface de l'agent cémentant et conduire ainsi à l'arrêt du processus.

Pour la gamme de pH explorée, les résultats obtenus ont montré que le rendement du procédé est meilleur à mesure que l'acidité augmente (Fig.4.5). Dans ces conditions, on peut penser :

- un dégagement d'hydrogène plus intense provoque un détachement partiel du dépôt de cuivre sur les particules de zinc en suspension conduisant ainsi à une diminution de la surface cathodique et par la suite une diminution du rendement du procédé.
- Une diminution du nombre de sites cathodique disponibles pour la décharge des ions du métal réducteur, du fait qu'une partie de ces sites est le siège d'une réduction des protons H^+ (sites occupés par les bulles de gaz). l'hydrogène formé ralentirait, en fait, la vitesse de cémentation par désorption lente.

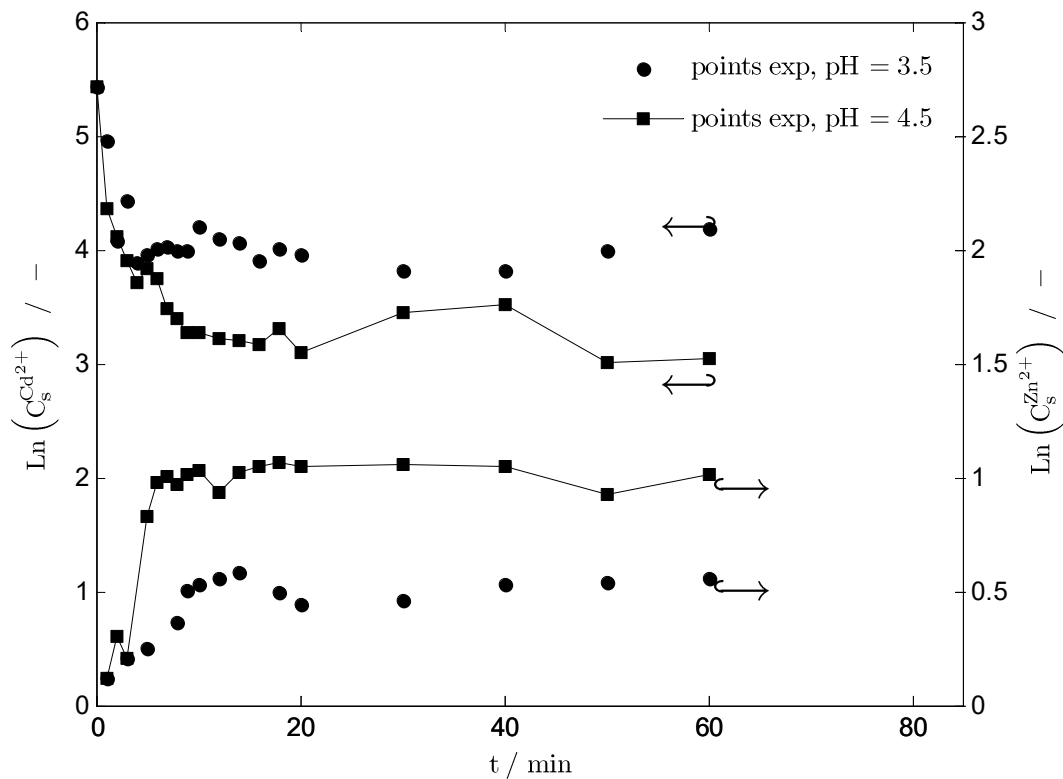
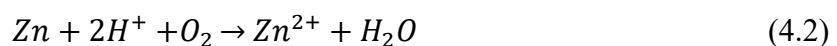


Figure 4.5. Influence de l'acidité : $C_e^{Cd^{2+}} = 22.7.5 \text{ mg.l}^{-1}$,
 $\Omega = 900 \text{ rpm}$, $Q_v = 1.55 \text{ ml.s}^{-1}$

L'augmentation de l'acidité s'accompagne d'une augmentation importante de la quantité Zn^{2+} produite à la sortie du réacteur et l'écart est plus significatif comparativement aux ions cadmium. L'importance de l'ordre de grandeur de la concentration en ion Zn^{2+} met en évidence l'apport des réactions secondaires (4.1).et (4.2) ci- dessous :



d. Influence de la vitesse d'écoulement

La récupération du cadmium est favorisée par une faible vitesse d'écoulement de la solution électrolytique, contrairement à la corrosion du zinc où une augmentation notable est enregistrée en diminuant cette vitesse (Fig.4.6). Ceci s'explique par l'augmentation du temps de séjour de la solution électrolytique du cadmium dans le réacteur.

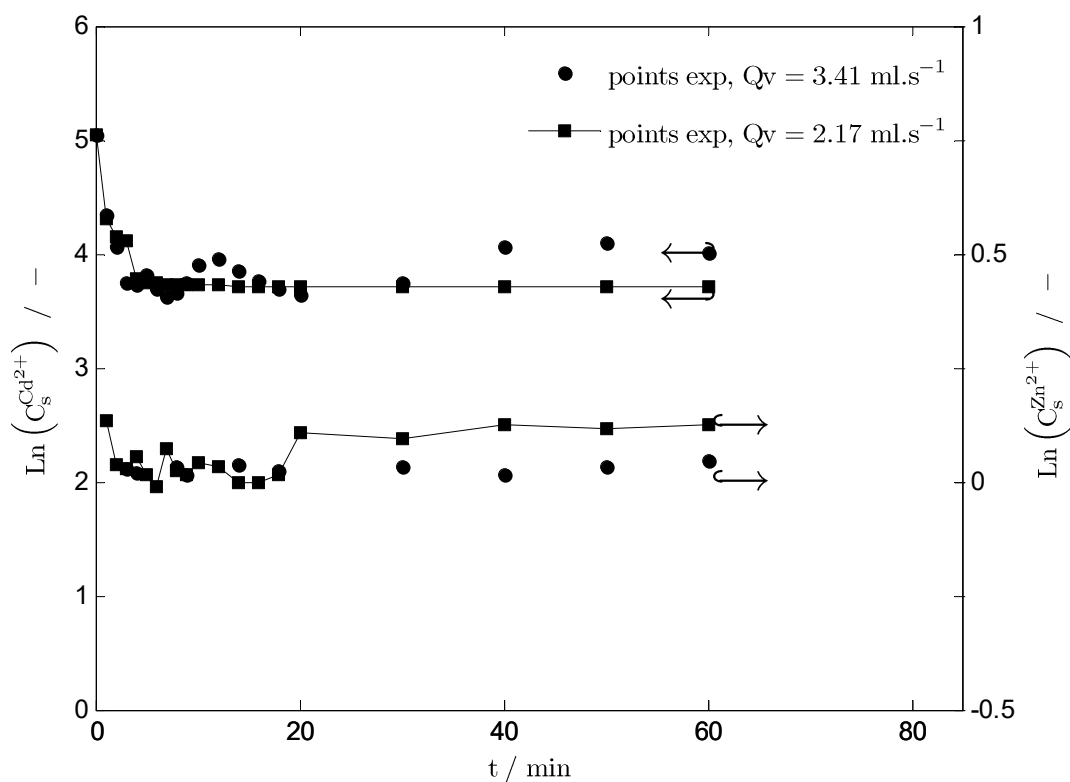


Figure 4.6. Influence du débit volumique : $C_e^{Cd^{2+}} = 155 \text{ mg.l}^{-1}$
 $\text{pH} = 4, \Omega = 1200 \text{ rpm}$

3.2. Résultats numérique

3.2.1. Procédure de modélisation

La recherche des lois régissant les vitesses des réactions solide-liquide permet de mieux cerner leurs cinétiques. Cette procédure consiste généralement à corréler les facteurs les plus importants notamment, les concentrations des réactifs, la température, la pression et la surface du réactif solide pour proposer une corrélation mathématique appelée équation de vitesse.

Cependant, la surface d'échange est souvent inconnue au cours de la réaction et elle ne peut pas figurer directement dans l'équation de vitesse. Pour contourner cette difficulté, certaines hypothèses ont été élaborées sur le comportement du solide afin de modéliser le comportement cinétique de ces réactions. L'hypothèse la plus utilisée consiste à relier ou à corréler l'évolution de cette surface aux taux de conversion des réactifs qui est facilement quantifiable. Pour y parvenir, la morphologie du solide au cours de la réaction est généralement supposée uniforme et d'une certaine géométrie : sphère, cylindre, plane.

Dans la présente étude, pour modéliser la réaction de cémentation du cadmium sur les particules de zinc en suspension dans un réacteur agité ouvert, nos données expérimentales ont été confrontées aux différents modèles cinétiques du tableau (1.1) qui dérivent principalement du principe de la dissolution des particules solides [45].

La première étape de la modélisation consiste en l'écriture des bilans de matières pour l'ion cadmium et le zinc métallique dans le réacteur, pour les deux régimes cinétiques observés. Les expressions qui en découlent sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_s^{Cd^{2+}}}{dt} = \frac{1}{t_p} C_e^{Cd^{2+}} - \frac{1}{t_p} C_s^{Cd^{2+}} - C_e^{Zn} kf(\alpha) \\ \frac{dC_{Zn}}{dt} = -C_e^{Zn} kf(\alpha) \\ C_s^{Cd^{2+}}(t=0) = C_e^{Cd^{2+}} \\ C_{Zn}(t=0) = C_e^{Zn} \end{array} \right. \quad (4.3)$$

Par ailleurs, le bilan de matière pour l'ion Zn^{2+} dans le réacteur conduit à l'expression suivante :

$$\frac{dC_s^{Zn^{2+}}}{dt} = -\frac{1}{t_p} C_s^{Zn^{2+}} + C_e^{Zn} kf(\alpha) \quad (4.4)$$

Le système (4.3) fait apparaître les expressions des f et Ψ du système (2.6) (section 2.1, chapitre 2), que nous exprimons ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} f(t, C_s^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) = \frac{1}{t_p} C_e^{Cd^{2+}} - \frac{1}{t_p} C_s^{Cd^{2+}} - C_e^{Zn} kf(\alpha) \\ \Psi(t, C_s^{Cd^{2+}}, C_{Zn}) = C_e^{Zn} kf(\alpha) \end{array} \right. \quad (4.5)$$

Pour un modèle cinétique donné ayant une fonction $f(\alpha)$, une valeurs bien déterminées de la constante cinétique k et un temps de passage t_p bien défini, l'association des systèmes (4.3) et (4.4) au chemin numérique de Runge kutta développé précédemment (section 1.2.2)

conduit à la détermination des évolutions temporelles des concentrations ioniques du Cd^{2+} et Zn^{2+} ainsi que la concentration métallique en zinc à la sortie du réacteur. Comme la fonction $f(\alpha)$ prend différentes formes, conformément aux modèles cinétiques présentés dans le tableau (1.1), et la constante cinétique k est a priori inconnue, une boucle itérative est alors superposée au modèle numérique de Runge kutta pour tester tous ces modèles cinétiques et déterminer éventuellement les constantes cinétiques adéquates k .

Une approche purement empirique a été établie, conformément à l'organigramme présenté sur la figure (4.7), qui consiste à respecter les étapes énumérées ci-dessous :

1. On introduit les conditions aux limites et le temps de passage de la solution électrolytique
2. On fixe préalablement une tolérance $\varepsilon = 10^{-5}$ à ne pas dépasser pour tous les modèles :

$$\varepsilon = |C_{exp}^{Cd^{2+}} - C_{num}^{Cd^{2+}}| \quad (4.6)$$

3. On fait varier la valeur de la constante cinétique k de 0 jusqu'à 105 s^{-1} avec un pas de 10^{-3} s^{-1} . A ce niveau, nous soulignons que ce pas de discrétisation de la constante cinétique a été correctement choisi car nous vérifions à chaque fois que les résultats de calcul demeurent inchangés lorsqu'un le pas devient deux ou quatre fois plus petit.

4. Une fois que le programme converge, on détermine conjointement la constante cinétique k , les concentrations ioniques du cadmium et la concentration métallique du zinc.

Nous soulignons que la tolérance évoquée ci-dessus est rapportée uniquement aux ions cadmium car nous ne disposons pas de la concentration métallique expérimentale du zinc au cours du processus de cémentation. Par ailleurs, le schéma à pas de temps fixe a été adopté dans la méthode de Runge kutta ($h = 10^{-4} \text{ s}$) et la stabilité du programme a été souvent vérifiée. Le programme numérique est développé sous Matlab.

Une valeur minimale de la somme des carrés des erreurs SCE a été utilisée comme critère d'ajustement, pour sélectionner le modèle cinétique ayant une équation de vitesse qui répond au plus près à nos résultats expérimentaux, soit :

$$SCE = \left((C_s^{Cd^{2+}})_{exp} - (C_s^{Cd^{2+}})_{num} \right)^2 \quad (4.7)$$

$(C_s^{Cd^{2+}})_{exp}$ et $(C_s^{Cd^{2+}})_{num}$ dénotent respectivement les concentration numérique et expérimentale de l'ion cadmium à la sortie du réacteur. Par ailleurs, le coefficient de régression R^2 est utilisé pour vérifier la qualité de l'ajustement :

$$R^2 = 1 - \frac{SCE}{SCT} = 1 - \frac{\left((C_s^{Cd^{2+}})_{exp} - (C_s^{Cd^{2+}})_{num} \right)^2}{\left((C_s^{Cd^{2+}})_{exp} - \overline{(C_s^{Cd^{2+}})_{exp}} \right)^2} \quad (4.8)$$

où SCT représente la somme des carrés totale et $\overline{(C_s^{Cd^{2+}})_{exp}}$ la valeur moyenne de la concentration d'une expérience donnée.

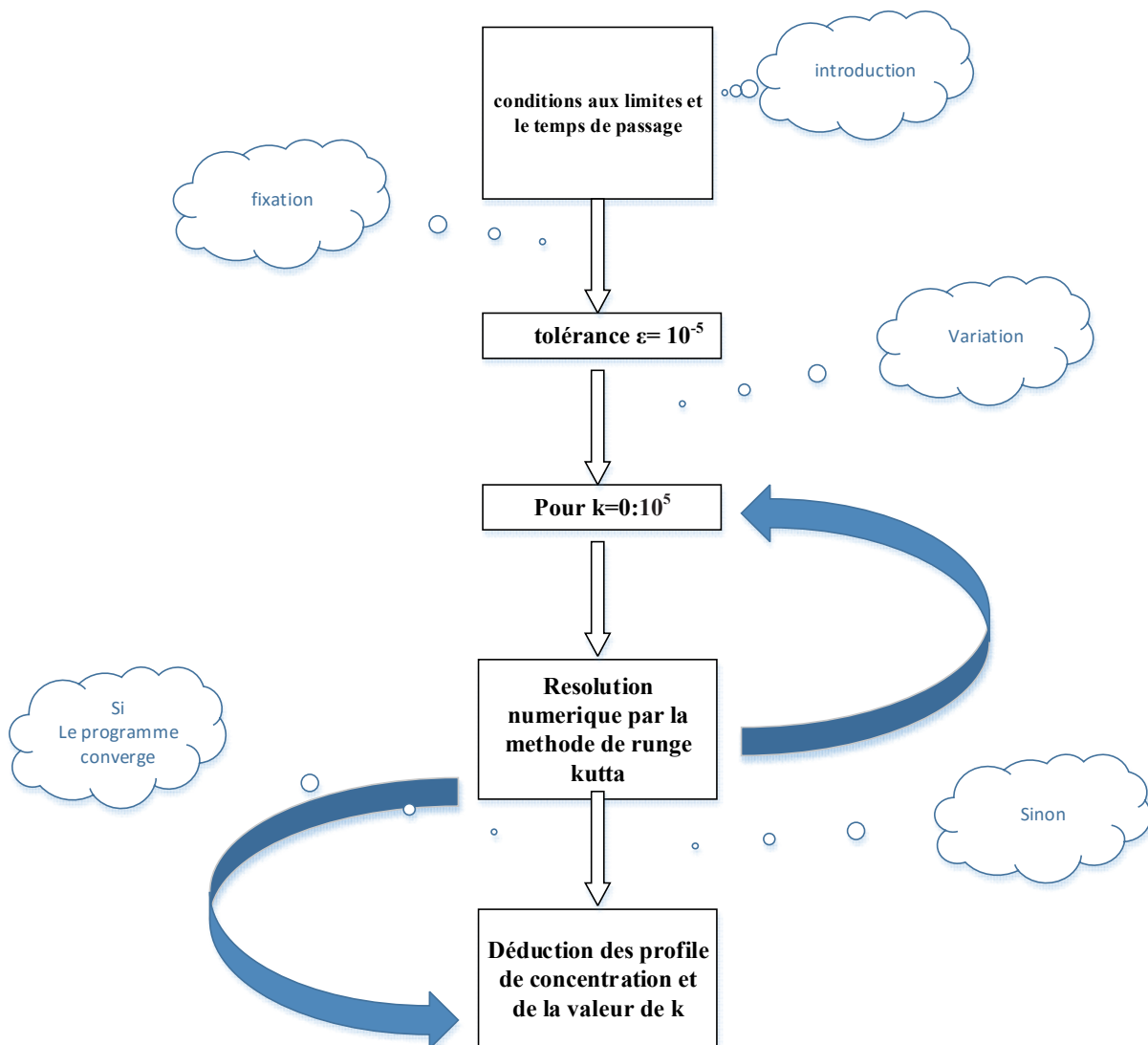


Figure 4. Organigramme de la boucle itérative superposée à la méthode de Runge kutta d'ordre 4

3.2.2. Résultats expérimentaux-ajustement établi

Pour chaque expérience, on a procédé à un ajustement de l'évolution temporelle de la concentration par une régression non linéaire pour chaque modèle cinétique du tableau (4.1), afin d'obtenir une estimation des constantes cinétiques k_1 et k_2 pour les deux régimes observés. Comme on a effectué 25 essais, on ne rendra compte ici que des résultats de régression d'une seule expérience, les autres s'étant toutes faites de la même manière. L'ensemble des résultats d'ajustement numériques ont été mis en annexe D.

La figure (4.7) présente une courbe typique, de l'évolution temporelle des concentrations, confrontant les résultats de mesures expérimentales et ceux du calcul numérique issus du modèle cinétique D10. La figure (4.7a) traduit la variation des concentrations métalliques du zinc solide C_{Zn} dans le réacteur. Les figure (4.7b, c) montrent la variation des concentrations ioniques du cadmium et du zinc dissout à la sortie du réacteur.

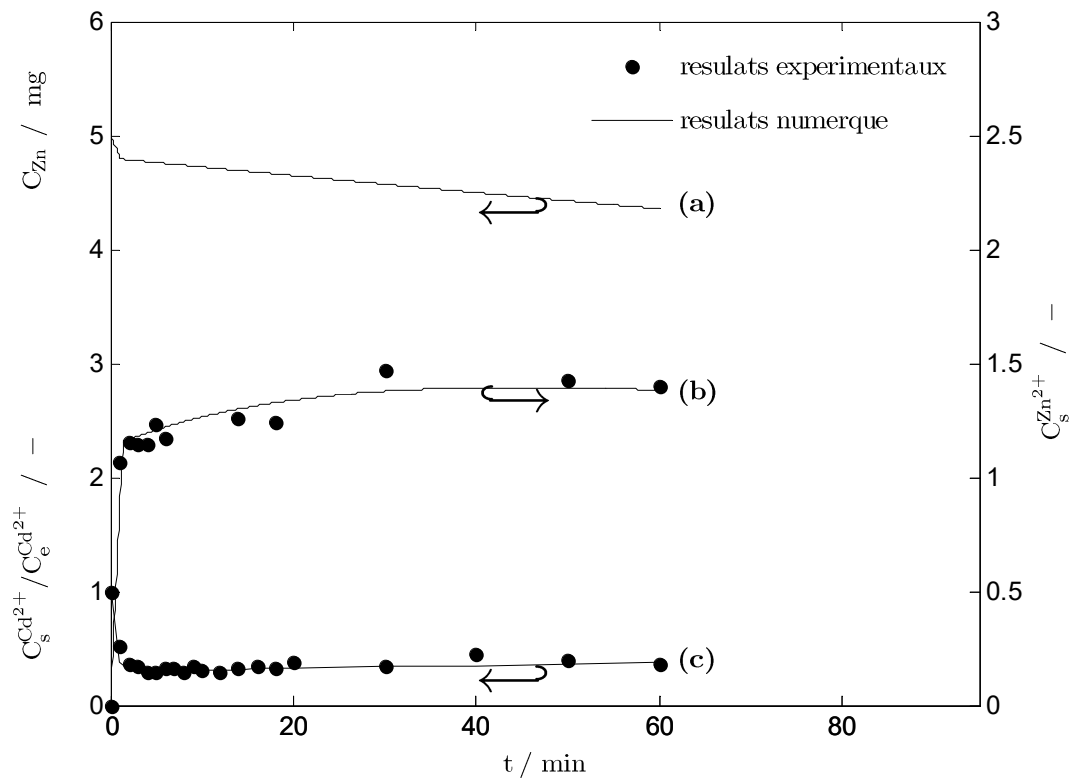


Figure 4.7. Résultats expérimentaux- ajustement numérique établi : (a) concentration métallique du zinc, (b) concentration ionique du zinc, (c) concentration ionique du cadmium.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 155 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 3, \Omega = 1200 \text{ rpm}, Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$$

Le modèle D10 a été retenu pour cette expérience car il présente une somme des carrés des erreurs la plus faible et une meilleure qualité d'ajustement, parmi tous les modèles testés (voir tableau.4.2). Par voie de conséquence, il présente la plus satisfaisante modélisation pour la réaction de cémentation et ce pour les deux régimes cinétique observés. Néanmoins, on a remarqué d'excellents indicateurs pour l'ensemble des modèles diffusionnels. En effet, des valeurs relativement très élevées des coefficients de régression (R^2) et très faibles de la somme des carrés des erreurs (SCE) ont été observées. Ceci traduit, en fait, une faible dispersion des données expérimentales autour de la courbe de régression et une bonne estimation des constantes cinétiques k_1 et k_1 .

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ mol. m ⁻³ .min ⁻¹	$k_2 C_e^{Zn}$ mol. m ⁻³ .min ⁻¹	SSE	R ² (%)
D3	0.55	0.05	0.0252	96.52%
D5	0.87	0.02	0.0287	94.51%
D8	0.75	0.03	0.0278	95.04%
D10	0.89	0.04	0.0248	96.78%

**Tableau 4.2. Résultat d'ajustement numérique : $C_e^{Cd^{2+}} = 155 \text{ mg.l}^{-1}$
pH = 3, $\Omega = 1200 \text{ rpm}$, $Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$**

Il en résulte des résultats numériques que les variations des concentrations des ions cadmium, dissolution du zinc métallique et formation du zinc ioniques semblent donc être mathématiquement décrites par les systèmes suivants :

- Régime transitoire

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_s^{Cd^{2+}}}{dt} = \frac{1}{24.57} C_e^{Cd^{2+}} - \frac{1}{24.57} C_s^{Cd^{2+}} - 0.89. C_e^{Zn} \left(1 - \frac{C_{Zn}}{5}\right)^{\frac{4}{3}} \text{ mol} \\ \frac{dC_{Zn}}{dt} = -0.89. C_e^{Zn} \left(1 - \frac{C_{Zn}}{5}\right)^{\frac{4}{3}} \\ \frac{dC_s^{Zn^{2+}}}{dt} = -\frac{1}{24.57} C_s^{Zn^{2+}} + 0.89. C_e^{Zn} \left(1 - \frac{C_{Zn}}{5}\right)^{\frac{4}{3}} \end{array} \right. \quad (4.9)$$

- Régime quasi-stationnaire

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_s^{Cd^{2+}}}{dt} = \frac{1}{24.57} C_e^{Cd^{2+}} - \frac{1}{24.57} C_s^{Cd^{2+}} - 0.04. C_e^{Zn} \left(1 - \frac{C_{Zn}}{5}\right)^{\frac{4}{3}} \\ \frac{dC_{Zn}}{dt} = -0.04. C_e^{Zn} \left(1 - \frac{C_{Zn}}{5}\right)^{\frac{4}{3}} \\ \frac{dC_s^{Zn^{2+}}}{dt} = -\frac{1}{24.57} C_s^{Zn^{2+}} + 0.04. C_e^{Zn} \left(1 - \frac{C_{Zn}}{5}\right)^{\frac{4}{3}} \end{array} \right. \quad (4.10)$$

L'analyse des résultats de la figure (4.7) montre clairement que les résultats d'ajustement numérique sont en parfait accord avec les prédictions expérimentales, une bonne superposition des courbes est obtenue ce qui permet de conforter le chemin numérique développé.

Nous soulignons avec intérêt, que ce chemin numérique prend suffisamment en compte la quantité d'ions Zn^{2+} produite par les réactions parasites et l'effet du dépôt sur la vitesse de cémentation. Autrement dit, l'accord très satisfaisant observés entre les prédictions expérimentales et numériques fait ressortir la prise en charge de ces influences par les valeurs des constantes k_1 et k_2 calculées.

Le chemin numérique proposé permet également de remonter à la concentration métallique du zinc au cours du processus, ce qui n'est pas peu de choses à réaliser pratiquement. Les résultats numériques obtenus montrent que la dissolution du zinc métallique en poudre se fait toujours en régime instationnaire et en deux étapes : une première étape rapide suivie d'une autre relativement lente. Le dépôt du cadmium est probablement à l'origine de ce ralentissement, car par sa présence réduit la vitesse de diffusion des ions Zn^{2+} , produits par la dissolution du zinc, vers le cœur de la solution. A titre indicatif, on peut constater qu'au bout de 60 min la masse du zinc dans la solution passe de 5 à 4.35 mg environ. On vérifie en fait que la masse prose initialement est largement suffisante pour compenser les effets de la surconsommation. La connaissance de l'évolution de cette concentration métallique du zinc au cours du processus permet, également, de déterminer le temps de vidange ou de remplissage du réacteur. Dans cette perspective, à la lumière des résultats obtenus il en ressort que l'association des expérimentations réalisées au chemin numérique élaboré permet de chiffrer la surconsommation du zinc dans le réacteur et d'agir en conséquence pour la minimiser. Ce travail sera réalisé ultérieurement.

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus (annexe D) montre que la cémentation du cadmium dans le réacteur est sous contrôle diffusionnel. Cependant, l'inconvénient de la méthodologie présentée dans la cette étude réside dans le fait que le modèle cinétique et l'expression de la loi de vitesse, régissant le processus de cémentation, change d'une expérience à une autre. Il sera donc souhaitable de proposer un modèle global et/ou une expression générale de la loi de vitesse qui décrira ce phénomène de diffusion dans n'importe quelles conditions.

Conclusion

L'objectif de cette étude est la modélisation numérique d'une réaction liquide-solide appliquée à la cémentation du cadmium sur des particules de zinc en suspension, dans un réacteur agité ouvert. Pour y parvenir, un bilan de matière pour les différentes espèces présentes en solution a été établi. Les équations différentielles qui en découlent ont été résolues numériquement en utilisant le schéma de Runge-Kutta d'ordre 4.

La procédure de modélisation a nécessité la mise en place d'une boucle itérative, superposée au chemin numérique de Runge kutta d'ordre 4, pour tester tous plusieurs modèles cinétiques des réactions liquide-solide et déterminer les constantes cinétique correspondantes. La somme des carrés des erreurs (SCE) a été retenue comme critère de sélection et le coefficient de régression (R^2) a été utilisé pour juger la qualité d'ajustement.

La confrontation des prédictions numériques aux résultats expérimentaux, a montré une bonne superpositions des courbes expérimentales et numériques pour l'ensemble des modèles diffusionnel, ce qui nous a permis de valider le chemin numérique et de conforter la fiabilité de des constantes cinétiques obtenues.

Le chemin numérique que nous avons développé chiffre correctement la quantité d'ions Zn^{2+} produite par toutes les réactions (cémentation et parasites) et prend suffisamment en compte la présence du dépôt. Autrement dit, les constantes cinétique calculé tiennent compte l'interaction mutuelle existant entre la surface effective d'échange et l'hydrodynamique du système.

Le chemin numérique proposé permet également de remonter à la concentration métallique du zinc au cours du processus, ce qui n'est pas peu de choses à réaliser pratiquement, permettant de prévoir le temps de vidange du réacteur. L'association de cette concentration métallique aux concentrations ioniques permet de chiffrer la surconsommation du zinc et d'agir en conséquence pour la minimiser.

Références

- [1] **Allilidir, Amarouche Boubekour**, Etude de cémentation de cadmium par le zinc, mémoire de fin d'étude, 2001
- [2].**A. Berkani**, Etude de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc en réacteur agité, Thèse de doctorat, I.N.P. de Grenoble, France (1992).
- [3].**T.R.Ingraham,R.Kerby**,Kinetic of cadmium cementation on zinc in buffered sulphate solutions.Transactions of the metallurgical society of aime 245(1969) pp 17-21.
- [4] **Mohammad Sadegh Safarzadeh, Davood Moradkhani, Mehdi Ojaghi Ilkhchi**, Determination of the optimum conditions for the cementation of cadmium with zinc powder in sulfate medium, Chemical Engineering and Processing 46 (2007) 1332–1340.
- [5] **H.Hammache,L.Mekhloufi.B.Saidani**, Electrocatalytic oxidation of methanol on PPy electrode modified by gold using the cementation process,synthetic metals 123(2001)515-522
- [6] **M. Aourousseau, N.T. Pham, P. Ozil**, Effects of ultraso und on the electroche mical cementation of cadmium by zinc powder, Ultrasonics Sonochemistry 11 (2004) 23–26.
- [7] **N.Thach Pham**, Cémentation électrochimique assisté par les ultrasons basse fréquence : application au couple Cadmium/Zinc, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France ,1999.
- [8] **M. Karavasteva** , The effect of certain surfactants on the cementation of cadmium by suspended zinc particles, Hydrometallurgy 47 (1997) 9 1-98.
- [9] **FT.Taha,S.A.H.AFSbd-El-Ghani**, Effect of surfactants on the cementation of cadmium,journal of colloid and interface science 280(2004)pp 9-17
- [10] **S.R. Younesi, H. Alimadadi, E. Keshavarz Alamdari, S.P.H. Marashi**, Kinetic mechanisms of cementation of cadmium ions by zinc powder from sulphate solutions, Hydrometallurgy 84 (2006) 155-164.

- [11] **Young Ku, Ming-Huan Wu & Yung-Shuen Shen**, A study on the cadmium removal from aqueous, solutions by zinc cementation, *Separation Science and Technology*, (2002) 37:3, 571-590.
- [12] **S.A.Nosier**, Removal of cadmium ions from industrial wastewater by cementation, *journal of chemical and biochemicalengineering*(2003)219-224.
- [13] **S.A.Nosier,S.A Sallam**, Removal of lead ions from wastewater by cementation of nichel and cobalt, *Chemical engineering journal* 130(2007)39-44.
- [14] **L. Makhluofi** , Influence de la nature du réducteur et de son mode de dissolution sur la réaction de cémentation électrochimique de l'argent par le cuivre en milieu concentré de chlorure , Thèse de doctorat, Université de Sétif, (1996).
- [15] **Y.J.Hsu,T.Tran** , Selective removal of gold from copper gold cyanide liquors by cementation using zinc, *Minerals engineering* 9(1996)1-13
- [16]**S. Touazi.**, Modélisation et expérimentation transfert de matière dans un réacteur agité ouvert. Application à la cémentation sur poudre le zinc, Mémoire de magister, Université de Bejaia (2011).
- [17] **P.Ozil,J, C.Delachaume et A.berkani**, L'effet de la cathode fluidisée en réacteur agite de cémentation, récent progrès en génie des procédés, Edition Lavoisier, paris, 5,16, (1991) pp87.
- [18] **A. Dib**, *Cinétique de cémentation du cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe. Corrélation de transfert de matière, Mémoire de magister, Université de Bejaïa (2001).*
- [19] **A. Dib.**, Contribution à l'étude des phénomènes des transferts non stationnaires dans les systèmes thermo-électrochimiques, Thèse de doctorat, Université de Bejaia (2008).
- [20] **T. Agelidis, K. Fytianos, G. Vasilikiotis.**, Kenetic study of lead cementation by iron powder in wastewater , *Chemosphere* 14, 8, (1985) 1001.
- [21] **D.Amoura**, *Modélisation d'un réacteur à lit fixe par la méthode des plans d'expériences. Application à la cémentation du cuivre par la poudre de zinc, Mémoire de magister, Université de Bejaïa (2011).*

- [22] **H.Hammache,L.Mekhloufi.B.Saidani**, Electrocatalytic oxidation of methanol on PPY electrode modified by gold using the cementation process,synthetic metals 123(2001)515-522.
- [23] **C.Aleman**y, Etude de l'influence du dépôt et de la surface active sur la cinétique de cémentation d'une configuration hydrodynamique maîtrisée, l'électrode à disque tournant, à la poudre en réacteur agité. Thèse de doctorat, I.N.P. de Grenoble, France (1998).
- [24] **René McCormick**. The rates and mechanisms of chemical reactions, AP Chemistry, 2008.
- [25] **Levenspiel, O.**Chemical reaction engineering,third Edition, Wiley, New York. 1999.
- [26] **C.Moreau ,J.P.Payen** ,Cinétique chimique, Belin, Paris,1998.
- [27] **R.Balit**, Modélisation de transfert de matière dans un réacteur agité ouvert. Application à la cémentation du cuivre par la poudre de zinc, Mémoire de fin d'étude, Université A. Mira Bejaia, 2010.
- [28] **Vetter, K**, Electrochemical kinetics : Theoretical and experimental aspects, Academic Press, New York, NY, 1967.
- [29] **F.K. Crundwell**, Kinetics and mechanism of the oxidative : dissolution of a zinc sulphide concentrate in ferric sulphate solutions, Hydrometallurgy, 19 (1987) 227-242.
- [30] **Santosh K. Upadhyay**, Chemical kinetics and reaction dynamics, New Delhi, India, 2006.
- [31] **Laurence A. Belfiore**, Transport phenomena for chemical reactor design, hoboken, new jersey. United States, 2003.
- [32] **Ammar Khawam and Douglas R. Flanagan**, Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals, *J. Phys. Chem.*2006, 110, 17315-17328
- [33]**Heidi Markus**a, **SigmundFugleberg a**, **Daniel Valtakaria**, **Tapio Salmia**, **Dmitry Yu. Murzina**, Kinetic modelling of a solid–liquid reaction: reduction of ferric iron to ferrous iron with zinc sulphide, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 919-930.

- [34] **Vida Safari, Gilnaz Arzpeyma, Fereshteh Rashchi, Navid Mostoufi**, 2009, A shrinking particle—shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica, *Int. J. Miner. Process.* 93 79-83.
- [35] **Andrew K. Galweya and Michael E. Brown**, Kinetic background to thermal analysis and calorimetry, Grahamstown, South Africa.
- [36] **Tapio Salmi, Henrik Grenman, Heidi Bernas, Johan W., Dmitry Yu. Murzin**, Mechanistic modelling of kinetics and mass transfer for a solid–liquid system: Leaching of zinc with ferric iron, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 4460-4471.
- [37] **Antonio Velardo, Massimiliano Giona, Alessandra Adrover, Francesca Pagnanelli, Luigi Toro**, Two-layer shrinking-core model: parameter estimation for the reaction order in leaching processes, *Chemical Engineering Journal* 90 (2002) 231-240.
- [38] **Tapio Salmi, Henrik Grenman, Johan Warnas, Dmitry Yu Murzin**, new modeling approach to liquid-solid reaction kinetics from ideal particles, *chemical engineering research and design* 91 1876-1889, 2013.
- [39] **Henrik Grenman, Tapio Salmi and Dmitry Yu. Murzin**, Solid-liquid reaction kinetics- experimental aspects and model development, *Reviews in chemical engineering* 27(2011) 53-77.
- [40] **Orfao, J.J.M., Martins, F.G.**, Kinetic analysis of thermogravimetric data obtained under linear temperature programming a method based on calculations of the temperature integral by interpolation. *Thermochimica Acta* 390, (2002) 195-211
- [41] **W. Djoudi**, Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à l'électrode volumique, Mémoire de magister, Université de Bejaia, 2005.
- [42] **S.A. Nosier, S.A Sallam**, Removal of lead ions from wastewater by cementation on a gas sparged zinc cylinder, *separation and purification technology* 18 2000.

- [43] **S.Hassissene**, Analyse de la cinétique de la réaction de cémentation électrochimique de l'argent sur le cuivre en milieu NO_3^- prenant en compte l'évolution des aires réactionnelles, These de doctorat INP de Grenoble, France, 1992
- [44] **W.Djoudi**, Simulation dynamique du procédé de cémentation dans un réacteur tubulaire à l'électrode volumique corrélation de transfert de matière, Thèse de doctorat, Université de Bejaïa (2013).
- [45] **C.F. Dickinson, G.R. Heal**, Solid-liquid diffusion controlled rate equations, *Thermochimica Acta* 340-341 (1999) 89-103.
- [46] **B. Carnahan, H.A. Luther, O. James**. Applied numerical methods. John Wiley & Sons, New York, 1969.
- [47] **Wensheng Tang a, Yajuan Sun b**. Construction of Runge–Kutta type methods for solving ordinary differential equations, *Applied Mathematics and Computation* 234 (2014.)179–191.
- [48] **Camilo Apraez**. Etude comparative de méthodes de simulation de la stabilité transitoire, Mémoire de fin d'étude, université de Québec, 2012.
- [49] **M. Pinta**, Spectroscopie d'absorption atomique, *Technique de l'ingénieur*, **10** (1985) 2825.
- [50] **J.Vandegans, A.Kersabiec et M.Hoening**, spectrométrie d'absorption atomique, *technique de l'ingénieur, traité Analyse et caractérisation*. PE 2825.

Annexes

Annexe A

Méthode de Runge-Kutta d'ordre 2

La méthode de Runge-Kutta d'ordre 2 est basée sur le développement de Taylor :

$$y^p \left(x_{j+\frac{1}{2}} \right) = y(x_j) + \left(\frac{h}{2} \right) \frac{dy(x_j)}{dt} \quad (1)$$

$$y^c(x_{j+1}) = y(x_j) + (h) \frac{dy^p(x_{j+1/2})}{dt} \quad (2)$$

où e_{j+1} est l'erreur de troncation et y^* représentent les solutions exactes et numérique

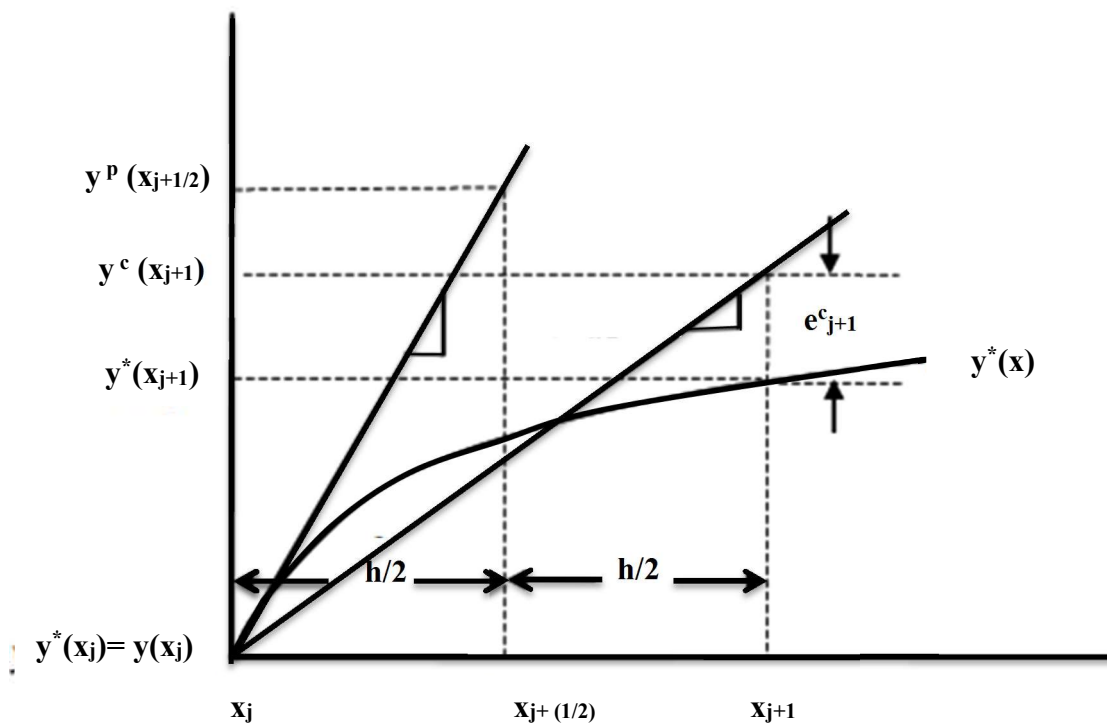


Figure.1. Présentation géométrique de la méthode RK2 [46-48]

On commence par la formule itérative suivant :

$$\begin{cases} C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) = C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + hb_1F_1 + hb_2F_2 \\ C_{Zn}(t_{j+1}) = C_{Zn}(t_j) + hb_1l_1 + hb_2l_2 \end{cases} \quad (3)$$

Ou F_1, F_2, l_1, l_2 sont des constantes de RK d'ordre 2 de la forme :

$$\begin{cases} F_1 = f(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ F_2 = f(t_j + c_2h, C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + ha_{21}F_1, C_{Zn}(t_j) + ha_{21}l_1) \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} l_1 = g(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ l_2 = g(t_j + c_2h, C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + ha_{21}F_1, C_{Zn}(t_j) + ha_{21}l_1) \end{cases} \quad (5)$$

b_1 , b_2 et c_2 sont des constantes à déterminer. Si F_2 et l_2 du system (3) sont développés en une série de Taylor à deux variables :

$$\begin{cases} F_2 = \left[f \left(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j) \right) + ha_{21}f_{C_s^{Cd^{2+}}}(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \right. \\ \left. f \left(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j) \right) + c_2hf_t(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \right] + O(h^3) \\ F_2 = \left[g \left(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j) \right) + ha_{21}g_{C_s^{Cd^{2+}}}(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \right. \\ \left. g \left(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j) \right) + c_2hg_t(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \right] + O(h^3) \end{cases} \quad (6)$$

On remplaçant (6) dans (3) on obtient :

$$\begin{cases} C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) = C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + b_1hf \left(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j) \right) + b_2h \left[f \left(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j) \right) \right. \\ \left. + ha_{21}f_{C_s^{Cd^{2+}}}(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j))f \left(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j) \right) \right. \\ \left. + c_2hf_t(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \right] + O(h^3) \\ C_{Zn}(t_{j+1}) = C_{Zn}(t_j) + b_1hg \left(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j) \right) + b_2h \left[g \left(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j) \right) \right. \\ \left. + ha_{21}g_{C_s^{Cd^{2+}}}(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j))g \left(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j) \right) \right. \\ \left. + c_2hfg_t(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \right] + O(h^3) \end{cases} \quad (7)$$

Notons que (7) est un system d'équation polynomial d'ordre croissant. Ils ont la forme de la série de Taylor. Ainsi si on développe. $C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1})$ et $C_{Zn}(t_{j+1})$ dans la série de Taylor autour de $C_s^{Cd^{2+}}(t_j)$ et $C_{Zn}(t_j)$ respectivement on obtiendra un polynôme d'ordre croissant de la même forme.

$$\begin{cases} C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) = C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + h \frac{dC_s^{Cd^{2+}}(t_j)}{dt} + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2C_s^{Cd^{2+}}(t_j)}{dt^2} + O(h^3) \\ C_{Zn}(t_{j+1}) = C_{Zn}(t_j) + h \frac{dC_{Zn}(t_j)}{dt} + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2C_{Zn}(t_j)}{dt^2} + O(h^3) \end{cases} \quad (8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) = C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + h \frac{df(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j))}{dt} \\ \quad + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2f(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j))}{dt^2} + O(h^3) \\ C_{Zn}(t_{j+1}) = C_{Zn}(t_j) + h \frac{dg(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j))}{dt} \\ \quad + \frac{h^2}{2!} \frac{d^2g(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j))}{dt^2} + O(h^3) \end{array} \right. \quad (9)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_s^{Cd^{2+}}(t_j)}{dt} = f(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ \frac{dC_{Zn}(t_j)}{dt} = g(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \end{array} \right.$$

pour relier les équations dans les systèmes (6) et (9) terme par terme, une série de différentiation

est appliquée au termes $\frac{df(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j))}{dt}$ et $\frac{dg(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j))}{dt}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{df(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j))}{dt} = a_{21} f_{C_s^{Cd^{2+}} t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)} f(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ \quad + c_2 h f_t(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)), \\ \frac{dg(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j))}{dt} = a_{21} g_{C_s^{Cd^{2+}} t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)} g(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ \quad + c_2 h g(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)), \end{array} \right. \quad (10)$$

en remplaçant (10) dans (8) on obtient

$$\left\{ \begin{array}{l} C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) = C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + h f(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) + \\ \quad \frac{h^2}{2!} \left[f_{C_s^{Cd^{2+}} t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)} f(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \right. \\ \quad \quad \left. + f_t(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \right] \\ C_{Zn}(t_{j+1}) = C_{Zn}(t_j) + h g(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) + \\ \quad \frac{h^2}{2!} \left[g_{C_s^{Cd^{2+}} t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)} g(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \right. \\ \quad \quad \left. + g_t(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \right] \end{array} \right. \quad (11)$$

En assimilant les coefficients de même puissance de h (Eqs.6, 11), on conclut que :

$$b_1 + b_2 = 1$$

$$b_2 a_{21} = 1/2$$

$$b_2 c_2 = 1/2$$

Il s'agit d'un système de trois équations à quatre inconnues (b_1, b_2, a_{21}, c_2), ainsi, une constante peut être sélectionnée de manière arbitraire pour constituer un membre de la famille de formule de Rung kutta d'ordre 2. En fait, La méthode de Runge-Kutta d'ordre 2 est une famille de formules d'ordre 2 constituée d'une infinité » de solution, selon le choix arbitraire d'une des constantes évoquées ci-dessous. Pour $b_2=1/2, b_1=1/2$ et $a_{21}= c_2=1$, la méthode de Runge-Kutta d'ordre 2 s'écrit :

$$\begin{cases} C_s^{Cd^{2+}}(t_{j+1}) = C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + hb_1 b F_1 + hb_2 F_2 \\ \quad \quad \quad = C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + \left(\frac{1}{2}\right) h F_1 + 1/2 h b F_2 \end{cases} \quad (12)$$

$$\begin{cases} C_{Zn}(t_{j+1}) = C_{Zn}(t_j) + hb_1 b l_1 + hb_2 l_2 \\ \quad \quad \quad = C_{Zn}(t_j) + \left(\frac{1}{2}\right) h l_1 + 1/2 h b l_2 \end{cases} \quad (13)$$

où

$$\begin{cases} F_1 = f(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ F_2 = f(t_j + C_2 h, C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + h a_{21} F_1, C_{Zn}(t_j) + h a_{21} l_1) \end{cases} \quad (14)$$

$$\begin{cases} l_1 = f(t_j, C_s^{Cd^{2+}}(t_j), C_{Zn}(t_j)) \\ l_2 = f(t_j + C_2 h, C_s^{Cd^{2+}}(t_j) + h a_{21} F_1, C_{Zn}(t_j) + h a_{21} l_1) \end{cases} \quad (15)$$

Annexe B

Dérivation des modèles cinétiques

La dérivation des modèles cinétiques repose sur plusieurs mécanismes réactionnels proposés qui comprennent la nucléation, la forme géométrique, la diffusion et l'ordre de la réaction. Sestak et Berggren ont proposé une expression générale pour tous les modèles cinétiques [32] :

$$g(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n (-\ln(1 - \alpha))^p \quad (1)$$

Où m, n et p sont des constantes. En affectant des valeurs pour ces trois variables, un modèle peut être exprimé. Les Dérivations et les implications théoriques des modèles spécifiques sont :

1. Modelé de nucléation et noyau croissant

La cinétique de nombreuses réactions à l'état solide ont été décrits par les modèles de nucléation qui incluent la cristallisation, la transition cristallographique, la décomposition, l'adsorption, l'hydratation et la dé-solvatation.

1.1. Nucléation

La nucléation est la formation d'une nouvelle phase de produit (B) en des points réactifs (sites de nucléation) dans le réseau du réactif (A). La vitesse de nucléation a été tirée sur la base de l'une des deux hypothèses: nucléation a une étape, nucléation a plusieurs étapes. (Tableau 1)

- La nucléation a une étape suppose que la nucléation et le noyau croissant se produit en une seule étape. Pour N_0 sites de nucléation potentiel (ayant une probabilité égale de nucléation), une fois que les noyaux (N) sont formés, ils grandissent et la vitesse de nucléation est un processus simple de premier ordre, soit :

$$\frac{dN}{dt} = k_N (N_0 - N) \quad (2)$$

Où N est le nombre de noyaux de croissance présents au temps, t et k_N est la constante de vitesse de nucléation. Séparer les variables et intégrer l'équation (2) conduit à :

$$N = N_0 (1 - \exp(-k_N t)) \quad (3)$$

La différenciation de l'équation (3) donne la vitesse exponentielle de nucléation

$$\frac{dN}{dt} = k_N N_0 \exp(-k_N t) \quad (4)$$

Lorsque k_N est faible, le terme exponentiel dans l'équation (4) est 1 et la vitesse de nucléation est approximativement constante, produisant une vitesse linéaire de nucléation

$$\frac{dN}{dt} = k_N N_0 \quad (5)$$

Toutefois, lorsque k_N est très grande, la vitesse de nucléation est très élevée, ce qui indique que tous les sites de nucléation sont rapidement ou instantanément nucléés produisant une vitesse instantanée de nucléation infinie :

$$\frac{dN}{dt} = \infty \quad (6)$$

- La nucléation a plusieurs étapes suppose que plusieurs étapes distinctes soient nécessaires pour produire la croissance de noyau. En conséquence, la formation du produit (B) va induire des contraintes dans le réseau de A, ce qui rend de petits agrégats de B instable et les obligeant à revenir au réactif A. Les contraintes peuvent être surmontées si un nombre critique (m_c) de noyaux B sont formés. Deux types de noyaux peuvent être définis : un noyau de germe et le noyau croissant :

- Un noyau de germe est microscopique avec des particules de B ci-dessous, qui doit accumuler un certain nombre de molécules avant d'être converti en un noyau de croissance. La constante de vitesse (k_i) pour des molécules individuelles dans le noyau principale est supposée être constante $k_0=k_1=k_2=k_3\dots\dots k_{p-1}= k_i$ (constante de vitesse pour chaque molécule). Selon Bagdassarian, si β événements successifs sont nécessaires pour former le noyau et chaque événement a une probabilité égale à k_i , le nombre de noyaux formés au temps t sera :

$$N = \frac{N_0 (k_i t)^\beta}{\beta!} = D t^\beta \quad (7)$$

La différenciation de l'équation (7) conduit à la loi de puissance de la vitesse de nucléation :

$$\frac{dN}{dt} = D \beta t^{\beta-1} \quad (8)$$

Loi de la vitesse de nucléation	forme différentiel	forme intégrale
Exponentiel ^a (une étape)	$k_N N_0 \exp(-k_N t)$	$N_0 (1 - \exp(-k_N t))$
Puissance ^b (plusieurs étapes)	$D \beta t^{\beta-1}$	$D t^\beta$

Tableau. 1 : Les expressions mathématiques des vitesses de nucléation [32]

1.2. Noyaux croissant

La vitesse de croissance des noyaux $G(x)$ peut être représentée par le rayon de noyau formé à partir de la croissance. Le rayon d'un noyau stable au temps t $R(t, t_0)$ est

$$R(t, t_0) = \int_{t_0}^t G(x) dx \quad (9)$$

Où, $G(x)$ est la vitesse de croissance des noyaux et t_0 est le temps de formation d'un noyau

En plus de rayon du noyau, deux considérations importantes dans la croissance noyaux sont également pris en compte: la forme du noyau (σ) et la dimension de la croissance (λ). Lorsque ceux-ci sont considérés, ils décrivent la vitesse de croissance de noyaux à travers le volume occupé par les noyaux individuels ($v(t)$). Par conséquent, un noyau stable formé à l'instant (t_0) occupe un volume $v(t)$ à l'instant t selon la

$$v(t) = \sigma [R(t, t_0)]^\lambda \quad (10)$$

Où, λ est le nombre de dimensions de croissance (par exemple 1, 2 ou 3), σ est le coefficient de forme (par exemple, $4\pi/3$ pour une sphère), et R est le rayon d'un noyau à l'instant t . L'équation (10) donne le volume occupé par un seul noyau; le volume total occupé par tous les noyaux ($V(t)$) peut être calculé en combinant la vitesse de nucléation (dN/dt) et la vitesse de croissance $v(t, t_0)$ tandis que les équations représentant différents moments initiaux de croissance de noyau (t_0):

$$V(t) = \int_0^t v(t) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0 \quad (11)$$

Où, $V(t)$ est le volume de tous les noyaux et dN/dt est la vitesse de nucléation. En substituant eq (9) dans (11) donne :

$$V(t) = \int_0^t \sigma \left(\int_{t_0}^t G(x) dx \right)^\lambda \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0 \quad (12)$$

L'équation ci-dessus peut être intégrée pour toute combinaison de lois de nucléation et / ou de vitesse de croissance pour donner une expression de vitesse de la forme ($g(\alpha) = kt$), comme indiqué dans le tableau (2). Toutefois, cela n'est pas toujours possible car il n'y a pas de relation fonctionnelle entre les termes de nucléation et de croissance. Par conséquent, les hypothèses sur équations de vitesse de la nucléation (dN / dt) et la croissance ($v(t)$) doivent être effectués comme indiqué ci-dessous.

1.3. Modelés de loi de puissance (P)

Pour un cas simple où la vitesse de nucléation suit la loi de puissance Eq.8 et la croissance des noyaux est supposée constante ($G(x) = k_G$), l'équation (12) devient :

$$V(t) = \int_0^t \sigma (k_G(t-t_0))^\lambda (D\beta t_0^{\beta-1}) dt_0, \quad (13)$$

l'intégrale de l'équation (13) donne :

$$V(t) = \sigma k_G^\lambda D\beta t^{\beta+\lambda} \left(1 - \frac{\lambda\beta}{\beta+1} + \frac{\lambda(\lambda-1)\beta}{2!(\beta+2)}\right), \lambda \leq 3, \quad (14)$$

si $D' = D\beta \left(1 - \frac{\lambda\beta}{\beta+1} + \frac{\lambda(\lambda-1)\beta}{2!(\beta+2)}\right)$ et $n = \beta + \lambda$ l'équation (14) devient :

$$V(t) = \sigma k_G^\lambda D' t^n, \quad (15)$$

puisque, $V(t)$ est directement proportionnelle à la progression de la réaction (α), α peut être représenté par

$$\alpha = V(t) \times C \quad (16)$$

Où C est une constante égale à $(1/V_0)$ (V_0 volume initial). A partir des équations (15) et (16), nous obtenons :

$$\alpha = \sigma k_G^\lambda C D' t^n, \quad (17)$$

qui peut être réécrite comme suit :

$$\alpha = ((\sigma k_G^\lambda C D')^{1/n})^n t^n \quad (18)$$

Si $K = (\sigma k_G^\lambda C D')^{1/n}$, l'équation (18) peut s'écrire :

$$\alpha = (kt)^n, \quad (19)$$

L'équation (19) peut être réarrangé à

$$\alpha^{1/n} = kt. \quad (20)$$

L'équation (20) représente les différents modèles de loi de puissance (P) (Tableau 2). Étant donné que ces modèles supposent une croissance de noyaux constante sans aucune considération à des restrictions de croissance (expliqué ci-dessous)

1.4. Modelés Avrami-Erofeyev (A)

Dans toutes les décompositions à l'état solide, il y a certaines restrictions sur la croissance des noyaux. Deux de ces restrictions ont été identifiés (Figure 1) :

(a) Ingestion - élimination d'un site potentiel de nucléation par la croissance d'un noyau existant ; les sites ingérées ne produisent jamais un noyau.

(b) Coalescence- Interface perte de réactif / produit lorsque des zones de réaction de deux ou plusieurs noyaux de croissance se confondent.

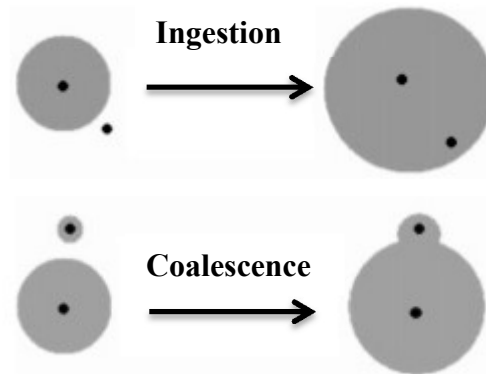


Figure 1. Types de restrictions de croissance noyaux : points noirs sont des sites de nucléation ; zones ombragées sont des régions de croissance des noyaux [32]

Une expression rapportant le nombre de sites de noyau est

$$N_1(t) = N_0 - N(t) - N_2(t) \quad (21)$$

Où N_0 est le nombre total des sites de noyaux formant, $N_1(t)$ est le nombre réel de noyaux à l'instant t , $N_2(t)$ est le nombre de noyaux ingérée, et $N(t)$ est le nombre de noyaux activés (c'est à dire, développé dans les noyaux de croissance). Cependant, si cette vitesse de nucléation est substituée dans l'équation (22), l'expression résultant n'a pas une solution analytique. Pour faire face à cette question, une fraction de conversion étendue (α') a été proposée qui est la fraction de conversion précédemment défini dans l'équation (20) qui néglige l'ingestion (ie, représente noyaux actifs et fantômes) et coalescence des noyaux. Par conséquent, $\alpha' > \alpha$. Les valeurs de α peuvent être évaluées en déterminant leur rapport avec les valeurs de α' . La fraction de conversion étendue (α') est liée à la fraction réelle de conversion (α) qui est obtenu par Avrami

$$d\alpha' = \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} \quad (22)$$

qui, lors de l'intégration, donne

$$\alpha' = -\ln(1-\alpha) \quad (23)$$

En substituant la valeur de (α') de l'équation (19) dans l'équation (23) donne

$$(kt)^n = -\ln(1 - \alpha) \quad (24)$$

Qui peuvent être reconstituées à

$$kt = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} \quad (25)$$

Les modèles de Avrami-Erofeyev sont présentés dans le tableau (A) pour différentes valeurs de n.

2. Modèles de contraction géométrique (R)

Ces modèles supposent que la nucléation se produit rapidement sur la surface du cristal. La vitesse de dégradation est contrôlée par l'état d'avancement de l'interface réactionnel résultant vers le centre du cristal. Selon la forme des cristaux, différents modèles mathématiques peuvent être dérivés. Pour toute particule de cristal de la relation suivante s'applique:

$$R = R_0 - kt \quad (26)$$

Où R est le rayon au temps t, R_0 est le rayon au temps t_0 et k est la constante de vitesse de réaction.

2.1. Modèles de contraction cylindrique (surface contracté R2)

Pour une particule solide cylindrique de rayon R et de longueur h, le volume correspondant est $h\pi R^2$. Pour "n", particules le volume et la masse seront respectivement $nh\pi R^2$ et $n\pi R^2$. Par définition, la conversion de ces n particules s'écrit :

$$\alpha = \frac{n\pi h R_0^2 - n\pi R^2}{n\pi h R_0^2}, \quad (27)$$

après simplification, l'équation (27) s'écrit :

$$\alpha = \left(1 - \frac{R^2}{R_0^2}\right) \quad (28)$$

en substituant la valeur de R à partir de l'équation (26), on obtient :

$$\alpha = 1 - \left(\frac{R_0 - kt}{R_0}\right)^2 \quad (29)$$

soit :

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{k}{R_0}t\right)^2 \quad (30)$$

si $k_0 = k/R_0$ l'équation (30) devient le modèle de contraction cylindrique (R2)

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k_0 t \quad (32)$$

2.2. Modèles de contraction cubique (volume contracté R3)

Si une particule solide a une forme sphérique, le modèle de contraction sphérique / peut être dérivée. Une sphère de rayon R a un volume de $\frac{4\pi R^3}{3}$. Pour n particules, le volume sera de $\frac{4n\pi R^3}{3}$ et la masse est donnée par :

$$masse = \frac{4n\rho\pi R^3}{3} \quad (33)$$

En respectant les étapes 27-32 ci-dessus, un raisonnement analogue conduit à l'expression (34) décrivant le modèle de contraction sphérique :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_0 t \quad (34)$$

3.2.4.3. Modèles de diffusion

L'une des principales différences entre la cinétique homogène et hétérogène est la mobilité des constituants dans le système. Bien que les molécules de réactif soient facilement disponibles à l'autre dans des systèmes homogènes, les réactions à l'état solide se produisent souvent entre réseaux cristallins, ou par des molécules qui doivent pénétrer dans les réseaux où le mouvement est restreint et peut dépendre de défauts de réseau. Une couche de produit peut augmenter lorsque la vitesse de réaction est contrôlée par le mouvement des réactifs ou des produits à partir de l'interface de réaction. Les réactions à l'état solide ne sont généralement pas contrôlées par le transfert de masse à l'exception de quelques réactions réversibles ou lorsque grande évolution ou la consommation de chaleur se produit. La diffusion joue habituellement un rôle dans la vitesse de réaction entre les deux solides qui réagissent, lorsque les réactifs sont dans des réseaux cristallins distincts.

Dans les réactions sous contrôle diffusionnel, la vitesse de formation du produit diminue proportionnellement à l'épaisseur de la couche barrière du produit. Selon la figure 3, la masse de B se déplaçant par unité de temps dt, pour former un produit AB est :

$$\frac{dl}{dt} = -D \frac{M_{AB}}{M_B \rho} \frac{dC}{dx} \quad (35)$$

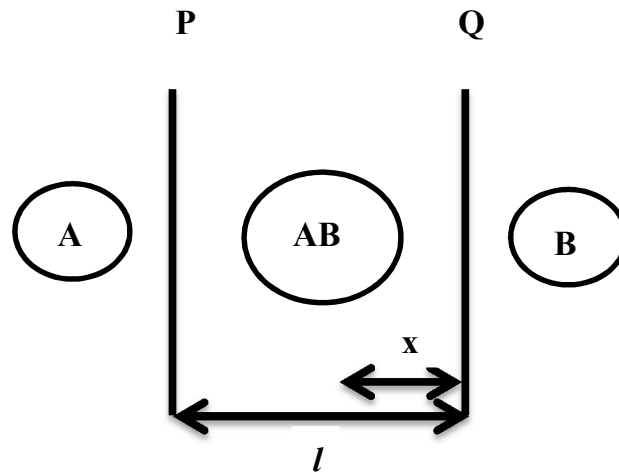


Figure2. Diffusion unidimensionnel [32]

où, M_{AB} et M_B sont les poids moléculaires respectifs de AB et B, D est le coefficient de diffusion, ρ est la masse volumique du produit (AB), l est l'épaisseur de la couche de produit (AB), C est la concentration de B à AB, et x est la distance à partir de l'interface Q dans AB. En supposant un gradient de concentration linéaire de B à AB, c'est-à-dire :

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=l} = -(C_2 - C_1)/l \text{ où } C_2 \text{ et } C_1 \text{ sont les concentrations de B aux interfaces P et Q}$$

respectivement. L'équation (35) devient :

$$\frac{dl}{dt} = -D \frac{M_{AB}}{M_B \rho} \frac{(C_2 - C_1)}{l} \quad (36)$$

l'intégration de l'équation (36) conduit à :

$$l^2 = 2D \frac{M_{AB}(C_2 - C_1)}{M_B \rho} t \quad (37)$$

si $k = 2DM_{AB}(C_2 - C_1)/M_B \rho$, l'équation (37) devient

$$l^2 = kt \quad (38)$$

L'équation de vitesse la plus simple est celle correspondant à un plan infini où la fraction de conversion (α) est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de produit, "l". Dans ces conditions, l'équation (38) donne naissance au modèle de diffusion à une dimension (D1).

$$\alpha^2 = k't \quad (39)$$

Le modèle de diffusion tridimensionnel (D3) est basé sur l'hypothèse des particules solides sphériques. La fraction de la conversion pour une réaction impliquant n particules sphériques est donnée par :

$$\alpha = \frac{\frac{4n\rho\pi R^3}{3} - \frac{4n\rho\pi(R-x)^3}{3}}{\frac{4n\rho\pi R^3}{3}} \quad (40)$$

où x est l'épaisseur de la zone de réaction. Après simplification, l'équation (40) devient

$$\alpha = 1 - \left(\frac{R-x}{R}\right)^3 \quad (41)$$

l'équation (41) peut être réarrangée en

$$x = R(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) \quad (42)$$

les équations (41) et (42) conduisent à :

$$R^2(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) = kt \quad (43)$$

en supposant $k' = k/R^2$, l'équation (44) représente le modèle de Jander D3

$$(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) = k't \quad (44)$$

Ginstling -Brounshtein ont montré que le modèle de Jander (44) qui a utilisé la loi parabolique (dérivée pour une surface plane) est très simple et ne détient que des valeurs de conversion faible (faible valeurs x / R). La solution à l'état stable de la première loi de Fick pour la diffusion radiale dans une sphère est

$$C(y) = \frac{aC_1(b-y) + bC_2(y-a)}{y(b-a)} \quad (45)$$

Où C (y) est la concentration de réactif à une valeur particulière de y ($a < y < b$), C_1 est la concentration des espèces diffusé à la surface $y = a$, et C_2 est la concentration des espèces diffusé à la surface $y = b$. La réaction à l'interface est supposée se produire à un rythme beaucoup plus rapide que la diffusion, par conséquent, $C_1 \approx 0$. Par conséquent, Eq.45 devient

$$C(y) = \frac{bC_2(y-a)}{y(b-a)} \quad (46)$$

la dérivée de l'équation ci-dessus par rapport à $y = a$, nous donne

$$\left. \frac{dC}{dy} \right|_{y=a} = \frac{(b-a) b C_2}{a(b-a)^2} \quad (47)$$

Comme $a = R-x$ et $b = R$ (Fig.5), de sorte que l'équation (47) devient

$$\frac{dC}{dy} = \frac{R C_2}{(R-x)x} \quad (48)$$

la vitesse de la zone de réaction dx / dt est liée à dC / dy par

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \frac{dC}{dy} \quad (49)$$

Où D est le coefficient de diffusion, ε est une constante de proportionnalité égale à $\rho \xi / \mu$ (ρ et μ sont le poids spécifique et le poids moléculaire du produit, respectivement, et ξ est le coefficient stœchiométrique de la réaction). l'associations des équations (47) à (48) conduit à :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \frac{R C_2}{(R-x)x} \quad (50)$$

qui peut être réécrite comme

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{R}{(Rx - x^2)} \quad (51)$$

Où $k = D C_2 / \varepsilon$. La séparation des variables et l'intégration de eq (51) donne

$$x^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{3R} \right) = kt \quad (52)$$

en remplaçant x par son expression dans l'équation (42), on aboutit à l'expression du modèle Ginstling-Brounshtein (D4). :

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (53)$$

Le modèle D4 est un autre type de modèle en trois dimensions. Buscaglia et milanaise ont proposé une forme généralisée du modèle Ginstling -Brounshtein et ont discuté les limitations liées à des conditions aux limites de ce modèle.

Si les particules solides sont supposés être cylindrique et la diffusion se produit radialement à travers une enveloppe cylindrique, avec une zone de réaction croissante, les modèles de diffusion (D2) et (D8) peuvent être dérivés en adoptant la même approche générale utilisée pour le modèle D3. Les équations qui en résultent respectivement sont :

$$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = k' t \quad (54)$$

$$(1 - (1 - \alpha)^{1/2})^2 = k' t \quad (55)$$

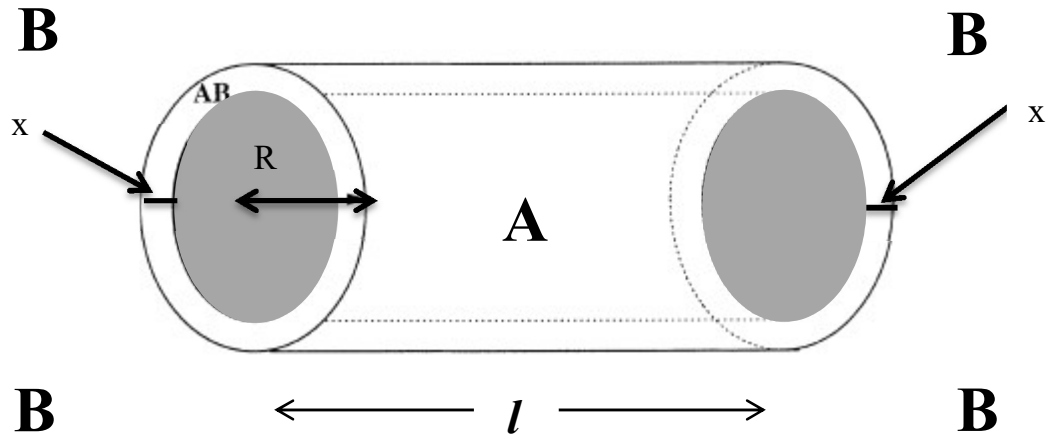


Figure 3. Représentation schématique d'une réaction de particule cylindrique

En supposant que la diffusion est vers l'extérieur du cylindre A et que le produit AB se forme sur la surface du cylindre, alors :

$$\alpha = \frac{(R_0^2 + x)^2 - R_0^2}{R_0^2} = \left(1 + \frac{x}{R_0}\right)^2 - 1 \quad (56)$$

$$(1 + \alpha) = \left(1 + \frac{x}{R_0}\right)^2 \quad (57)$$

$$(1 + \alpha)^{1/2} = \left(1 + \frac{x}{R_0}\right) \quad (58)$$

$$(1 + \alpha)^{1/2} - 1 = \frac{x}{R_0} \quad (59)$$

$$x^2 = R_0^2 \left((1 + \alpha)^{1/2} - 1\right)^2 = kt \quad (60)$$

$$\left((1 + \alpha)^{1/2} - 1\right)^2 = \frac{k}{R_0^2} t = k' t \quad (61)$$

l'équation (61) régie le modèle de Jander pour la diffusion cylindrique D9

Revenant à la géométrie sphérique, la dépendance temporelle de la constitution de la couche peut être décrite par la loi parabolique. La vitesse varie inversement avec x

$$x^2 = 2DV_m C_0 t \quad (62)$$

c'est-à-dire :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DV_m C_0}{x} \quad (63)$$

Où V_m le volume de produit AB formé à partir de 1 mole du composant le plus lent de pénétration, et C_0 la concentration de l'espèce à la surface de pénétration. En supposant que la concentration de C_0 n'est pas une constante mais un facteur activité variant avec $(1-\alpha)$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DV_m C_0 (1-\alpha)}{x} \quad (64)$$

à partir de l'équation (42)

$$\frac{dx}{d\alpha} = \frac{1}{3} R_0 (1-\alpha)^{-2/3} \quad (65)$$

les équations (42) et (65) conduisent à :

$$\frac{R_0 (1-(1-\alpha)^{1/3}) (1/3) R_0 (1-\alpha)^{-2/3}}{1-\alpha} d\alpha = DV_m C_0 dt \quad (66)$$

$$\frac{(1/3) R_0^2 ((1-\alpha)^{-2/3} - (1-\alpha)^{-1/3})}{1-\alpha} d\alpha = DV_m C_0 dt \quad (67)$$

$$(1/3) R_0^2 ((1-\alpha)^{-5/3} - (1-\alpha)^{-4/3}) d\alpha = DV_m C_0 dt \quad (68)$$

en intégrant l'équation (68)

$$(1/3) R_0^2 \left(\frac{3}{2} (1-\alpha)^{-2/3} - 3(1-\alpha)^{-1/3} + c \right) = DV_m C_0 t \quad (69)$$

à $t = 0$ $\alpha = 0$ alors $c = 3/2$

$$R_0^2 \left(\frac{1}{2} (1-\alpha)^{-2/3} - (1-\alpha)^{-1/3} + \frac{1}{2} \right) = DV_m C_0 t$$

(70)

$$((1-\alpha)^{-1/3} - 1)^2 = \frac{2DV_m C_0}{R_0^2} t \quad (71)$$

d'où l'équation de Zhuravlev Lesokhin et Templeman D5

$$((1-\alpha)^{-1/3} - 1)^2 = k_0' t \quad (72)$$

Si le transfert à travers l'interface contracter est l'étape déterminante de la réaction alors seulement la surface contractée de la sphère est important

$$\frac{dx}{dt} = DV_m C_0 4\pi R^2 = k_r R^2 \quad (73)$$

$$\frac{dx}{R^2} = k_r dt \quad (74)$$

A partir de $(R/R_0)^3 = (1-\alpha)$, on prend la racine cubique

$$R_0^2 (1-\alpha)^{2/3} = R^2 \quad (75)$$

en remplaçant dx par sa valeur, on aura

$$\frac{(1/3)R_0(1-\alpha)^{-2/3}}{R_0^2(1-\alpha)^{2/3}}d\alpha \quad (76)$$

$$\frac{(1/3)(1-\alpha)^{-4/3}}{R_0}d\alpha = k_r dt \quad (77)$$

en intégrant équation (77)

$$\frac{1}{3R_0}(3(1-\alpha)^{-1/3} + c) = k_r dt \quad (78)$$

à t=0, $\alpha=0$, c=-3

$$\frac{1}{R_0}((1-\alpha)^{-1/3} - 1) = k_r dt \quad (79)$$

on obtient ainsi l'équation de Dickinson et Heal D10 :

$$((1-\alpha)^{-1/3} - 1) = k_r' dt \quad (80)$$

Si le transfert à l'interface et la diffusion à travers la couche de produit à la fois affectent la vitesse

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DV_m C_0 4\pi R^2}{x} = \frac{k_r R^2}{x} \quad (81)$$

$$\frac{xdx}{R^2} = k_r dt \quad (82)$$

en substituant x, dx et R^2

$$\frac{(1/3)R_0^2(1-(1-\alpha)^{1/3})(1-\alpha)^{-2/3}}{R_0^2(1-\alpha)^{2/3}}d\alpha \quad (83)$$

$$(1/3)(1-(1-\alpha)^{1/3})(1-\alpha)^{-4/3}d\alpha = k_r dt \quad (84)$$

$$(1/3)((1-\alpha)^{-4/3} - (1-\alpha)^{-3/3})d\alpha = k_r dt \quad (85)$$

en intégrant équation (85)

$$(1/3)(3(1-\alpha)^{-1/3} + \ln(1-\alpha) + c) = k_r t \quad (86)$$

à t=0, $\alpha=0$, c=-3

$$(1-\alpha)^{-1/3} - 1 + (1/3)\ln(1-\alpha) = k_r t \quad (87)$$

On obtient l'équation de Dickinson et Heal D11.

$$\left(\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}} - 1\right) + (1/3)\ln(1-\alpha) = k_r t \quad (88)$$

Si les activités des réactifs contrôlent la diffusion, mais les deux concentrations affectent la vitesse

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DV_m C_{0A}(1-\alpha)C_{0B}(1-\alpha)}{x} = \frac{k_x(1-\alpha)^2}{x} \quad (89)$$

soit

$$\frac{xdx}{(1-\alpha)^2} = k_x dt \quad (90)$$

en substituant

$$\frac{(1/3)R_0^2((1-\alpha)^{-2/3} - (1-\alpha)^{-1/3})}{(1-\alpha)^2} d\alpha = k_x dt \quad (91)$$

soit :

$$(1/3)R_0^2((1-\alpha)^{-8/3} - (1-\alpha)^{-7/3})d\alpha = k_x dt \quad (92)$$

en intégrant l'équation (92), on obtient :

$$(1/3)R_0^2\left(\frac{3}{5}(1-\alpha)^{-5/3} - \frac{3}{4}(1-\alpha)^{-4/3} + c\right)d\alpha = k_x t \quad (93)$$

à t=0 $\alpha=0$, $c = 3/20$

$$R_0^2\left(\frac{1}{5}(1-\alpha)^{-5/3} - \frac{1}{4}(1-\alpha)^{-4/3} + \frac{1}{20}\right) = k_x t \quad (94)$$

On aboutit à l'équation de Dickinson et Heal D12

$$\frac{1}{5}(1-\alpha)^{-5/3} - \frac{1}{4}(1-\alpha)^{-4/3} + \frac{1}{20} = \frac{k_x}{R_0^2} t \quad (95)$$

3.2.4.4. Modèles d'ordre de réaction

Modèles d'ordre de réaction sont des modèles simples car ils sont semblables à ceux utilisés dans cinétique homogène. Dans ces modèles, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration, la quantité ou la fraction restante de réactif (s) élevé à une puissance donnée (entier ou fractionnaire), qui est l'ordre de réaction. Modèles d'ordre de réaction sont dérivées de l'équation générale suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (96)$$

où $d\alpha/dt$ est la vitesse de réaction, k est la constante de vitesse, et n est l'ordre de réaction

Si $n=0$ dans l'équation (96), on obtient le modèle d'ordre zéro F0 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \quad (97)$$

après la séparation des variables et l'intégration, l'équation devient

$$\alpha = kt \quad (98)$$

Si $n=1$ dans l'équation (96), on obtient le modèle de premier ordre (F1) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)$$

(99)

l'intégration l'équation (99) conduit à l'expression intégrale de premier ordre

$$-\ln(1 - \alpha) = kt \quad (100)$$

Model cinétique	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<u>Modèles de nucléation</u>		
Loi de puissance(P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Loi de puissance(P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Avrami-Erofeyev (A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeyev (A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeyev (A4)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
<u>Modèles de contraction géométriques</u>		
Surface contracté (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Volume contracté (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<u>Modèles de diffusion</u>		
D diffusion (D1)	$1/2\alpha$	α^2
D diffusion (D2)	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
D diffusion -Jander (D3)	$(1-\alpha)^{2/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling -Brounshtein (D4)	$3/(2((1-\alpha)^{-1/3}-1))$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Zhuravlev, Lesokhin (D5)	$(1-\alpha)^{5/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$	$[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^2$
Jander; (D8)	$(1-\alpha)^{1/2}/(1-(1-\alpha)^{1/2})$	$[-(1-\alpha)^{1/2}+1]^2$
anti-Jander (D9)	$(1+\alpha)^{1/2}/((1+\alpha)^{1/2}-1)$	$((1+\alpha)^{1/2}-1)^2$
Dickinson and Heal (D10)	$(1-\alpha)^{4/3}$	$1/(1-\alpha)^{1/3}-1$
Dickinson and Heal (D11)	$\frac{1}{(1/(3(-(1-\alpha))) + (1/(1/(3(1-\alpha)^{4/3})))}$	$(\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}}-1) + \frac{\ln(1-\alpha)}{3}$
Dickinson and Heal (D12)	$\frac{-1}{(1/(3((1-\alpha)^{7/3})) - (1/(3(1-\alpha)^{8/3}))}$	$\frac{(1-\alpha)^{-5/3}}{5} - \frac{(1-\alpha)^{-4/3}}{4} + \frac{1}{20}$
<u>Modèles d'ordre de réaction</u>		
Ordre zéro (F0)	1	α
Premier ordre (F1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Deuxième ordre (F2)	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
Troisième ordre(F3)	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$

Tableau 1: Lois de vitesse pour les réactions solides [32-40]

Annexe C

La spectrophotométrie d'absorption atomique

La Spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode quantitative d'analyse pour la détermination des concentrations des éléments métalliques en solution: elle consiste à vaporiser la solution dans une flamme qui atomise les éléments et à mesurer l'absorption d'une radiation de longueur d'onde spécifique de l'élément à doser [49].

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

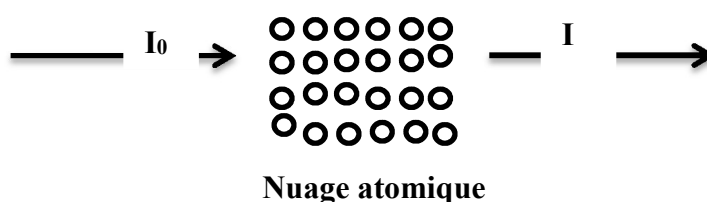


Figure 1.Principe de l'absorption atomique [50]

La partie des photons absorbés est proportionnel au nombre d'atomes présents et elle obéit à la loi de Beer-lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (1)$$

A : Absorbance lue sur l'appareil.

I : intensité du faisceau lumineux incident de longueur d'onde λ .

I_0 : intensité du faisceau lumineux après absorption.

ε : coefficient d'absorption spécifique à chaque élément à doser (1/mol.cm)

l : Longueur du chemin d'Absorption en cm

C : concentration de l'élément à doser en mol/l.

Le suivi de la concentration Cd^{2+} et Zn^{2+} au cours de la cémentation a été réalisé par dosage de cet élément sur les échantillons prélevés sur des intervalles de temps successifs.

Le dosage des éléments a été effectué sur un spectrophotomètre de marque Shimadzu de type AA6501F assisté par un micro-ordinateur. L'opération est conduite sous une flamme d'air-acétylène. L'étalonnage de l'appareil est effectué par passage de solutions de

concentrations connues (solutions étalons). Ces dernières sont préparées par dilution des solutions mère en CdSO_4 et ZnSO_4 de 1g.l^{-1} . on a choisi de bien balayer la gamme d'étalonnage. Les courbes d'étalonnage sont tracées en portant l'absorbance en fonction des concentrations. Ces dernières sont exploitées pour convertir les absorbances en concentrations.

1. Etalonnage de la spectroscopie d'absorption atomique

Nos analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre de marque Shimadzu de type AA6500 assisté par micro-ordinateur. L'opération est conduite sous une flamme air-acétylène oxydante sous une longueur d'onde de 328,1 nm. L'appareil est préalablement étalonné avant analyse en faisant passer des solutions étalons. Pour s'assurer de la linéarité de la courbe d'étalonnage, 6 étalons ont été préparés dans la gamme prévue par le constructeur en portant l'absorbance en fonction de la concentration. L'exploitation des courbes d'étalonnage permet de déterminer la concentration inconnue en ions par extrapolation des absorbances mesurées sur l'axe des concentrations de figures (1) et (2).

- Pour les ions de cadmium

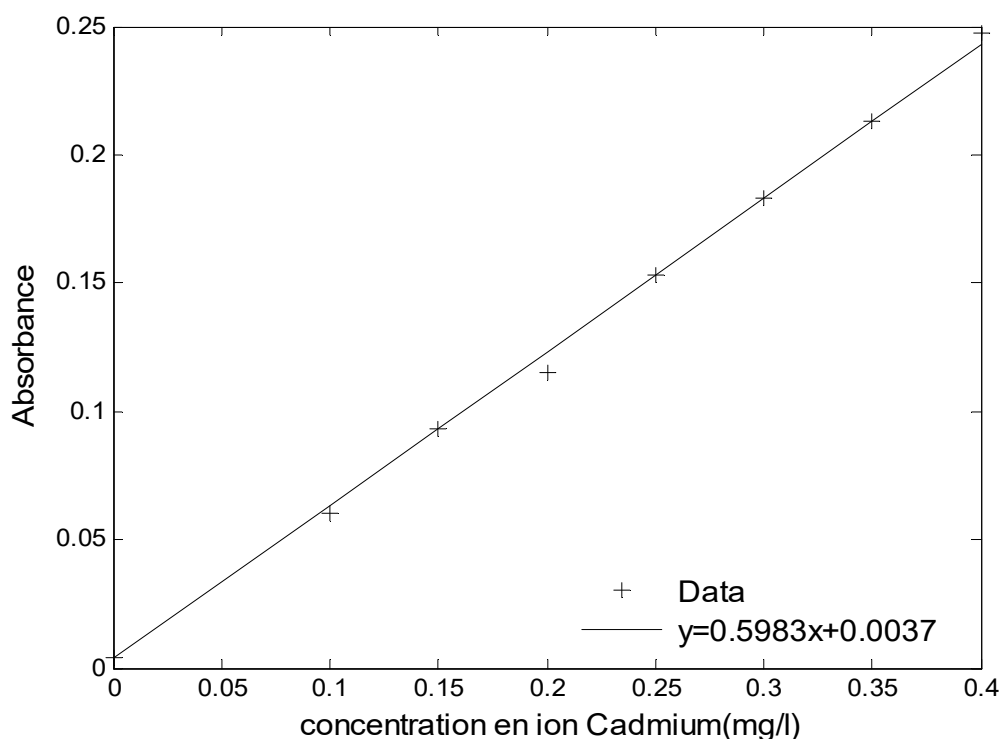


Figure 1. Courbe d'étalonnage SAA-cas du cadmium

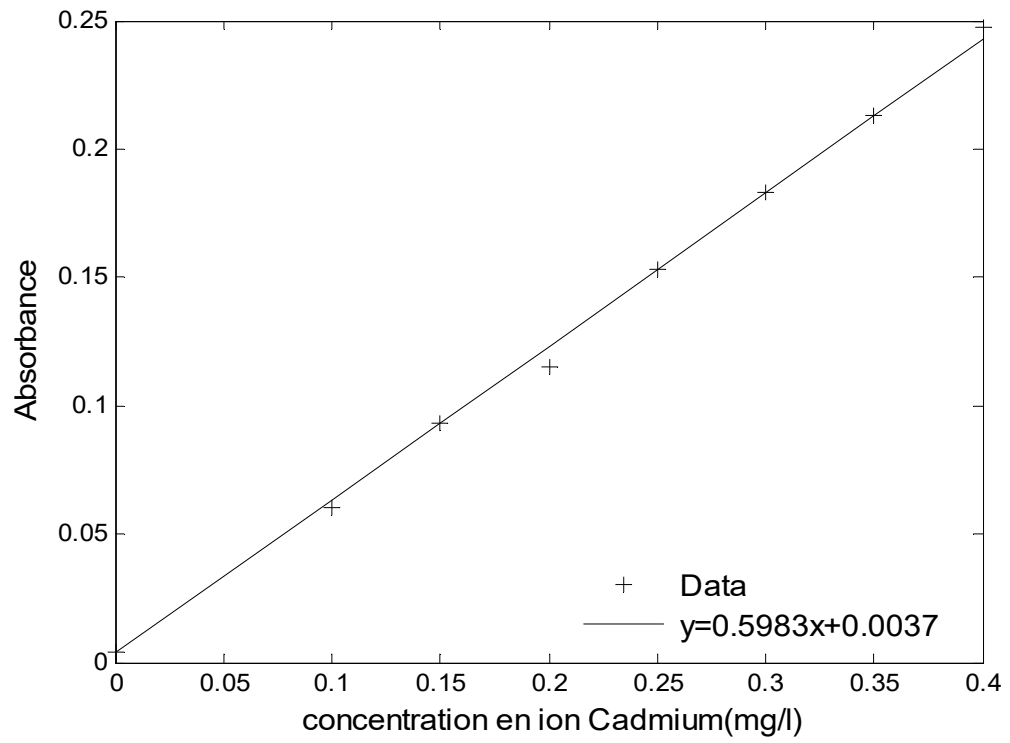


Figure 2. Courbe d'étalonnage SAA-cas du zinc

Annexe D

Résultats de l'ajustement numérique

Essai 1.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 82.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 3, \Omega = 900 \text{ rpm}, Q_v = 1.55 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.51	0.024	0.0305	91.27%
D5	0.46	0.024	0.0155	97.09%
D8	0.53	0.023	0.0276	94.80%
D10	0.45	0.015	0.0471	91.09%

Essai 2.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 227.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 3, \Omega = 900 \text{ rpm}, Q_v = 1.55 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	1.1	0.09	0.0437	93.48%
D5	1.05	0.1	0.0462	93.07
D8	1.09	0.11	0.0458	93.13%
D10	1.1	0.06	0.0401	94.00%

Essai 3.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 82.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 3.5, \Omega = 1500 \text{ rpm}, Q_v = 1.55 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.17	0.02	0.0368	91.93%
D5	0.16	0.02	0.0399	91.25%
D8	0.16	0.03	0.0410	91.02%
D10	0.19	0.01	0.0418	90.04%

Essai 4.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 227.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 3.5, \Omega = 1500 \text{ rpm}, Q_v = 1.55 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.87	0.05	0.0390	91.93%
D5	0.85	0.03	0.0341	92.13%
D8	0.76	0.03	0.0412	92.56%
D10	0.091	0.04	0.0388	90.25%

Essai 5.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 82.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4.5, \Omega = 900 \text{ rpm}, Qv = 1.55 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.41	0.013	0.0063	98.56%
D5	0.42	0.016	0.0065	97.12%
D8	0.40	0.017	0.0062	96.15%
D10	0.45	0.015	0.0067	98.63%

Essai 6.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 227.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4.5, \Omega = 900 \text{ rpm}, Qv = 1.55 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	1.61	0.052	0.0688	91.69%
D5	1.67	0.047	0.0512	91.52%
D8	1.52	0.039	0.0455	91.34%
D10	1.60	0.058	0.0617	91.12%

Essai 7.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 82.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4.5, \Omega = 1500 \text{ rpm}, Qv = 1.55 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.43	0.047	0.0541	97.12%
D5	0.54	0.035	0.0462	98.56%
D8	0.49	0.049	0.0477	97.19%
D10	0.41	0.014	0.005	98.84%

Essai 8.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 227.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4.5, \Omega = 1500 \text{ rpm}, Qv = 1.55 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	1.24	0.08	0.034	91.32%
D5	1.28	0.04	0.032	92.25%
D8	1.61	0.07	0.051	89.19%
D3	1.41	0.05	0.047	89.28%

Essai 9.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 82.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 3.5, \Omega = 900 \text{ rpm}, Q_v = 2.8 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.78	0.051	0.0054	98.59%
D5	0.46	0.029	0.0087	96.51%
D8	0.39	0.033	0.0079	97.54%
D3	0.45	0.027	0.0067	98.53%

Essai 10.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 227.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 3.5, \Omega = 900 \text{ rpm}, Q_v = 2.8 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.78	0.12	0.142	78.12%
D5	0.46	0.15	0.125	79.59%
D8	1.41	0.10	0.124	80.55%
D3	1.39	0.09	0.099	81.42%

Essai 11.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 82.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 3.5, \Omega = 1500 \text{ rpm}, Q_v = 2.8 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.41	0.042	0.0125	97.17%
D5	0.31	0.036	0.0158	95.47%
D8	0.24	0.032	0.0133	96.52%
D3	0.21	0.024	0.0124	97.28%

Essai 12.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 227.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 3.5, \Omega = 1500 \text{ rpm}, Q_v = 2.8 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	1.29	0.18	0.0151	96.78%
D5	1.42	0.12	0.0148	97.12%
D8	1.35	0.07	0.0171	95.57%
D3	1.24	0.09	0.0149	96.99%

Essai 13.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 82.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4.5, \Omega = 900 \text{ rpm}, Qv = 2.8 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.41	0.042	0.0125	97.17%
D5	0.31	0.036	0.0158	95.47%
D8	0.24	0.032	0.0133	96.52%
D3	0.21	0.024	0.0124	97.28%

Essai 14.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 227.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4.5, \Omega = 900 \text{ rpm}, Qv = 2.8 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.34	0.028	0.0952	97.32%
D5	0.43	0.053	0.0742	98.51%
D8	0.98	0.041	0.0842	97.56
D3	0.45	0.035	0.0781	98.31%

Essai 15.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 82.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4.5, \Omega = 1500 \text{ rpm}, Qv = 2.8 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	1.32	0.052	0.0114	98.22%
D5	1.15	0.068	0.0152	95.85%
D8	1.02	0.077	0.0135	96.28%
D3	1.20	0.079	0.0128	97.15%

Essai 16.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 227.5 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4.5, \Omega = 1500 \text{ rpm}, Qv = 1.55 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	1.25	0.06	0.0151	96.54%
D5	1.42	0.02	0.0129	97.98%
D8	1.39	0.03	0.0142	97.41%
D3	1.41	0.09	0.0133	97.55%

Essai 17.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 10 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4, \Omega = 1200 \text{ rpm}, Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.09	0.0037	0.0141	97.01%
D5	0.01	0.0015	0.0175	96.58%
D8	0.08	0.0035	0.0186	96.12%
D3	0.05	0.0025	0.0135	97.11%

Essai 18.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 300 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4, \Omega = 1200 \text{ rpm}, Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	1.52	0.42	0.0525	93.43%
D5	1.59	0.17	0.0358	95.66%
D8	1.32	0.15	0.0412	94.25%
D3	1.6	0.12	0.0527	93.15%

Essai 19.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 155 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4, \Omega = 600 \text{ rpm}, Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.47	0.05	0.0563	93.18%
D5	0.29	0.02	0.0541	93.95%
D8	0.64	0.04	0.0588	92.52%
D3	0.89	0.05	0.0539	93.64%

Essai 20.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 300 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4, \Omega = 1800 \text{ rpm}, Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.88	0.09	0.0753	88.51%
D5	0.65	0.07	0.0569	89.51%
D8	0.84	0.04	0.0842	87.54%
D3	0.89	0.05	0.0750	88.61%

Essai 21.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 155 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 3, \Omega = 1200 \text{ rpm}, Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.55	0.05	0.0252	96.52%
D5	0.87	0.02	0.0287	94.51%
D8	0.75	0.03	0.0248	96.78%
D3	0.89	0.04	0.0278	95.04%

*

Essai 22.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 155 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 5, \Omega = 1200 \text{ rpm}, Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.41	0.07	0.0785	90.41%
D5	0.31	0.08	0.0358	93.89%
D8	1.3	0.04	0.0452	91.52%
D3	1.1	0.05	0.0447	92.16%

Essai 23.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 300 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4, \Omega = 1200 \text{ rpm}, Q_v = 0.94 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.75	0.068	0.0163	97.88%
D5	0.88	0.014	0.0154	98.01%
D8	0.79	0.068	0.0114	98.58%
D3	0.99	0.025	0.0153	98.04%

Essai 24.

$$C_e^{Cd^{2+}} = 155 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4, \Omega = 1200 \text{ rpm}, Q_v = 3.41 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.3	0.099	0.0514	94.54%
D5	0.4	0.061	0.0258	95.12%
D8	0.8	0.025	0.0151	96.94%
D3	0.9	0.065	0.0210	96.05%

Essai 25

$$C_e^{Cd^{2+}} = 155 \text{ mg.l}^{-1}, \text{pH} = 4, \Omega = 1200 \text{ rpm}, Q_v = 2.17 \text{ ml.s}^{-1}$$

Model cinétique	$k_1 C_e^{Zn}$ min^{-1}	$k_2 C_e^{Zn}$ min^{-1}	SSE	R ² (%)
D3	0.44	0.099	0.0425	91.84%
D5	0.37	0.025	0.0488	90.24%
D8	0.38	0.087	0.0415	91.90%
D3	0.45	0.055	0.0475	91.621%