

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université Akli Mohand OULHADJ - BOUIRA
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



MÉMOIRE

Présenté par
BOUNIF RIMA

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Option : Science et Génie de l'Environnement

Thème

Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée
à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène.

Soutenu le : 05/10/2017

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Université	
LOUNICI Hakim	Professeur	Univ-Bouira	Présidente
AIT ALI Salima	MCB	Univ-Bouira	Examinatrice
HADIOUCHE Dalila	MCB	Univ-Bouira	Rapporteur

Année universitaire 2016/2017

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé, dans le cadre de la préparation de Master en Sciences et Génie de l'Environnement, au laboratoire de Génie des procédés sous direction de Mme HADIOUCHE

Je tiens à remercier sincèrement mon encadreur au sein de l'Université de BOUIRA Madame HADIOUCHE Dalila, pour l'excellent encadrement délivré au cours de mon projet de fin d'étude, pour sa gentillesse, sa patience, sa disponibilité et surtout pour la bonne humeur qu'elle communique avec le monde.

Je remercie aussi Pr. LOUNICI Hakim pour l'opportunité unique qu'il m'a accordé, ainsi pour son aide précieuse et ses précieux conseils.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury Mme ZABAR et Mme AIT ALI Salima pour l'intérêt qu'elles ont porté en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir.

Je voudrai rendre hommage à ma famille, pour leur indélébile soutien au cours de toutes mes années d'études, ainsi que mes amis qui m'ont toujours encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire

Enfin j'exprime ma gratitude à l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Avant toute chose je remercie ALLAH Tout Puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail, fruit de mes années de dur labeur.

Je dédie ce modeste travail à :

A mon chère père qui surveillait mon confort et cherchait mon sucées «merci papa je promets que je ne vous décevrai jamais »

** La lumière qui me montre le chemin quand je me sens perdue, Ma très chère mère « Yamina »; Puisse DIEU la garder.*

** Ma soutien moral et le secret de ma sourire, ma vie et ma sœur « Yasmin ».*

** ma belle sœur et sa fille « Lina Nada »*

** Mes Trois chers frères : Nassim Hamza et Zidane qui mont toujours encouragés et qui étaient toujours présents pour moi.*

** Toute ma famille, et mes amis.*

** A mes copines Iman, Samira, Farha, Hiba, Sabrina, Lila, Hassiba*

** Tous ceux qui mont soutenue de près ou de loin.*

« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ;

Elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries».

***LISTES
DES FIGURES***

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

PROCEDE D'ADSORPTION

Figure I.1 : Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau *et al.* 2002)4

Figure I.2: Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.....9

Figure I.3: Allures des isothermes d'adsorption selon Gille.....11

Figure I.4 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux ; d'après WEBER et SMITH.....11

Figure I.5: Schéma d'un concentrateur à roue.....15

Figure I.6: Installation d'une série des colonnes sous pression.....16

Figure I.7: Colonnes à gravité.....17

Figure I.8 : Colonnes multiples en parallèle.....18

Figure I.9 : Colonnes continues à contre courant.....18

Figure I.10 : Le schéma montre l'épuisement pendant l'utilisation de la colonne.....20

Figure I.11: Description et utilisation des courbes de percée.....21

Figure I.12 : Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif25

Figure I.13 : Structure élémentaire des zéolithes.....26

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

Figure II.1: charbon actif.....29

Figure II.2 : Structure chimique du charbon actif.....30

Figure II.3: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif.....31

Figure II.4: Groupes de surface du charbon actif32

Figure II.5: Réactions types rencontrées lors l'activation physique.....	33
Figure II.6: diagramme schématique de processus de la production du charbon actif	34
Figure II.7 : structure poreuse du charbon actif.....	36
Figure II.8 : Charbon actif en poudre.....	37
Figure II.9: Charbon actif granulé.....	39
Figure II.10 : Le Charbon Actif Extrude.....	40
Figure II.11 : Schéma de procédé de traitement des eaux sur une colonne de Charbons actifs en grain.....	42

Chapitre III

MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Figure III.1 : Le dispositif expérimental Colonne en verre à double parois.....	44
Figure III.2 : Le dispositif expérimental Colonne en plastique.....	45
Figure III.3: La courbe d'étalonnage obtenue pour différente concentration en bleu de méthylène.....	52

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure IV.1 : Evolution de la concentration en BM en solution en fonction du temps de séjour dans le réacteur pour différentes concentrations initiales de BM avec 0.5 g de CAI....	60
Figure IV.2: Evolution de la capacité d'adsorption de BM en fonction du temps de séjours à différentes concentrations initiales en BM. 0.5 g de CAI.....	61
Figure IV.3: Cinétique d'adsorption de 1 ^{er} ordre de BM sur CAI (0.5 g) pour différentes concentrations initiales en BM	63
Figure IV.4: Cinétique d'adsorption de 2 ^{ème} ordre de BM sur CAI (0.5 g) pour différentes concentrations initiales en BM	64

Figure IV.5: Etude qualitative de la cinétique de diffusion de l'adsorption de BM en fonction du temps de séjours à différentes concentrations initiales sur le CAI (0.5 g).66

Figure IV.56: Isotherme d'adsorption de BM donnée par l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction du temps d'équilibre.68

Figure IV.7 : Courbe de percée obtenue sur une colonne à lit fixe CAI (7 g) de 10 cm de hauteur pour deux débits d'écoulement 5 mL/min et 10 mL/min.69

Figure IV.8 : Courbe de percée obtenue sur une colonne à lit fixe CAI (7 g) de 10 cm de hauteur pour un débit d'écoulement 5 mL/min.....70

Figure IV.9 : Ln C_t/C_0 en fonction du temps : (a) débit 5 mL/min ; (b) débit 10 mL/min.....71

***LISTES
DES TABLEAUX***

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

PROCEDE D'ADSORPTION

Tableau I.1 : répartition des pores d'un adsorbant.....25

Tableau I.2 : Quelques propriétés physiques de certains adsorbants.....27

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

Tableau II.1: Principales caractéristiques du charbon activé.....30

Tableau II.2 : les avantages et les inconvénients de CAP.....38

Tableau II.3 : les avantages et les inconvénients de CAG39

Chapitre III

**MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE
ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

Tableau III.1 : Quelques caractéristiques du bleu de méthylène51

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV.1 : les caractéristiques physique-chimique de charbon actif étudié.....60

Tableau IV.2 : Constantes et vitesses initiales d'adsorption.....63

Tableau IV. 3 : Les coefficients de diffusion calculés pour différentes concentration en BM.....65

Tableau IV. 4 : Les coefficients de diffusion calculés selon le modèle de Weber et Morris pour différentes concentration en BM.....67

Tableau IV. 5 : Les constantes du modèle de Bohart-Adams estimées.....72

Tableau IV. 6: Les constantes du modèle de Bohart-Adams estimées.....72

SOMMAIRE

Sommaire

Sommaire

Remercîments

Introduction générale.....1

CHAPITRE I

PROCEDE D'ADSORPTION

I.1. Généralités sur l'adsorption.....	3
I.2. Les type d'adsorption.....	3
I.2.1. L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals	3
I.2.2. L'adsorption chimique ou chimie-sorption.....	4
I.3. Les facteurs influençant l'adsorption.....	4
I.3.1. La Température.....	4
I.3.2. La Concentration	4
I.3.3. Nature de l'adsorbant.....	5
I.3.4. Nature d'adsorbât.....	5
I.3.5. Polarité	5
I.3.6. Surface spécifique	5
I.3.7. Le PH.....	5
I.4. Equilibres d'adsorption	6
I.4.1. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	6
I.4.1.1. Capacité d'adsorption	7
I.4.1.2. Concept d'isotherme d'adsorption.....	7
I.4.2. Cinétique d'adsorpti	11
I.4.3. Thermodynamique d'adsorption.....	12
I.5. Adsorption dynamique	13
I.5.1 Adsorption dynamique	13
I.5.1.1. Adsorption en lit fixe.....	13
I.5.1.2. Adsorption en lit fluidisé	14
I.5.1.3. Adsorption en lit mobile et lit mobile simulé	14
I.5.1.4. Adsorption avec un concentrateur à roue	15
I.5.1.2. Quelques exemples des installations d'adsorption	16
I.5.2. Courbe de percée	19
I.5.2.1. Courbe de percée en mélange.....	20

I.5.3. Modèles mathématique.....	21
I.5.3.1.Modèle de Bohert et Adams	21
I.5.3.2.Modèle de Clark	22
I.5.3.3.Modèle de Thomas	23
I.5.3.4.Modèle de Yoon et Nelson.....	23
I.5.3.5.Modèle de Dose–Response.....	24
I.6. Les matériaux adsorbants	24
I.6.1.Charbon actif	25
I.6.2.Les tamis moléculaires carbonés (CMS)	25
I.6.3.Zéolithes	26
I.6.3.Le gel de silice	26
I.6.4. Alumines activées.....	26
I.6.5. Propriétés	27
I.7. Application du Procédée d’adsorption au traitement des influents.....	28

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

II.1.Définition	29
II.2.Propriétés de charbon actif	29
II.2.1.Propriétés texturales.....	30
II.2.2 Propriétés chimiques.....	31
II.3. Préparation du charbon actif.....	32
II.3.1. Phase de carbonisation	33
II.3.2. Phase d’activation	33
II.4. Caractérisation des adsorbants.....	35
II.4.1.Granulométrie.....	35
II.4.2.La porosité.....	35
II.4.3. Structure poreuse d’un charbon activé	35
II.4.4.Densité apparente.....	36
II.4.5.Taux de cendre	36
II.4.6.La teneur en humidité.....	36
II.4.7.Détermination de pH.....	36
II.4.8.Indice d’iode.....	36
II.5. Les différentes formes du charbon actif	37
II.5. Les différentes formes du charbon actif	37

II.5.1. Le Charbon Actif en Poudre (PAC).....	37
II.5.1.1.Utilisation du charbon actif en poudre CAP.....	37
II.5.1.2.Avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre CAP.....	38
II.5.2.Charbon actif granulé (CAG)	38
II.5.2.1. Utilisation du charbon actif granulé.....	39
II.5.2.2. Avantages et les inconvénients du charbon actif granulé.....	39
II.5.3.Le Charbon Actif Extrude.....	40
II.6. Régénération de charbon actif	41
II.6.1.Régénération à la vapeur.....	41
II.6.2.Régénération thermique.....	41
II.6.3.Régénération chimique.....	41
II.6.4.Régénération biologique.....	41
II.7. Lits de charbon actif.....	41

Chapitre III

MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.1. Description du montage expérimental.....	43
III.2. Caractérisation du charbon granulé industriel	45
III.2.1. La teneur en humidité	45
III.2.2. Le taux de cendre	46
III.2.3. Détermination de pH.....	47
III.2.4. Détermination de la densité apparente.....	47
III.2.4 Densité réelle (masse volumique).....	47
III.2.5 Volume poreux total (V.P.T)	48
III.2.6. Indice d'iode.....	48
III.2.7 Détermination de la surface spécifique.....	49
III.3. Choix de l'adsorbât	51
III.5. Procédure expérimentale.....	52
III.5.1 Détermination de la courbe d'étalonnage.....	52
III.5.2. Étude des équilibres et de la cinétique d'adsorption de BM sur CAI.....	52
III.5.3. Etude de la cinétique d'adsorption.....	53
III.5.3.1. Détermination des vitesses initiales d'adsorption.....	53

III.5.3.2. Détermination des vitesses d'adsorption et des constantes de diffusion	53
a) Cinétique de 1 ^{er} ordre.....	53
b) Cinétique de 2 ^{ème} ordre	53
III.5.4. La diffusion intra-particulaire.....	54
III.6. Isothermes d'adsorption du bleu de méthéline BM.....	54
III.6.1. Equilibres d'adsorption.....	54
III.6.1.1. Langmuir (1915)	54
III.6.1.2 Freundlich (1962).....	56
III.7 Etude de l'adsorption sur colonne.....	57
III.7.1 Essais d'adsorption	57
III.7.2 Les essais d'adsorption sur la colonne.....	57
III.7.3 Application des modèles d'adsorption en mode dynamique.....	58
III.7.3.1 Modèle de BOHART et ADAMS 1920.....	58
III.7.3.2 Modèle de WOLBORSKA.....	58

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Caractéristiques générales de charbon actif.....	60
IV.1.1. Les caractéristiques physiques du charbon.....	60
IV.1.2. Capacité d'adsorption	61
IV.1.3. Etude de la cinétique d'adsorption.....	63
IV.1.3.2. Cinétique de 1 ^{er} ordre	63
IV.1.3.3. Cinétique de 2 ^{ème} ordre	64
IV.1.3.4 Influence de la résistance à la diffusion.....	65
IV.1.4. Equilibres d'adsorption	68
IV.1.4.1. Isothermes d'adsorption du BM.....	68
IV.2 Etude du procédé d'adsorption sur colonne.....	69
IV.2.1 Courbe de percée.....	69
IV.2.2 Application des modèles d'adsorption en mode dynamique.....	71
a) <i>Modèle de Bohart et Adams (1920)</i>	72
b) <i>Modele de Wolborska</i>	72
<i>Conclusion</i>	73

Références bibliographiques

Annexes

ucune entrée de table des matières n'a été trouvée.

INTRODUCTION



Introduction générale

L'accroissement de la population sur la planète et l'augmentation générale du niveau de vie moyen des habitants entraînent une augmentation de la production des biens de consommation, engendrant parallèlement un flux de déchets de plus en plus important. L'accumulation de ces déchets, dont la durée de vie peut atteindre plusieurs milliers d'années, pose de grands problèmes à l'environnement [1,3].

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'intensité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution [2].

Les colorants sont parmi les polluants organiques qui se manifestent en grande quantité dans les rejets industriels. Ils sont difficiles à traiter car les colorants ont une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradable [4].

Les chercheurs scientifiques de différentes disciplines (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes. Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées [2].

La prévention de la pollution repose sur les aspects suivants:

- aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes,
- aspect scientifique et technologique qui correspond à l'amélioration des procédés de dépollution [3].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption.

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des polluants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [4].

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude du procédé d'adsorption d'une molécule de référence caractérisée par sa grande masse sur le charbon actif industriel (CAI) sur colonne à lit fixe.

Ainsi l'objectif principal de cette étude est de concevoir une colonne d'adsorption et étudier le procédé d'adsorption sur la colonne réalisée basée sur la détermination de la courbe de percée.

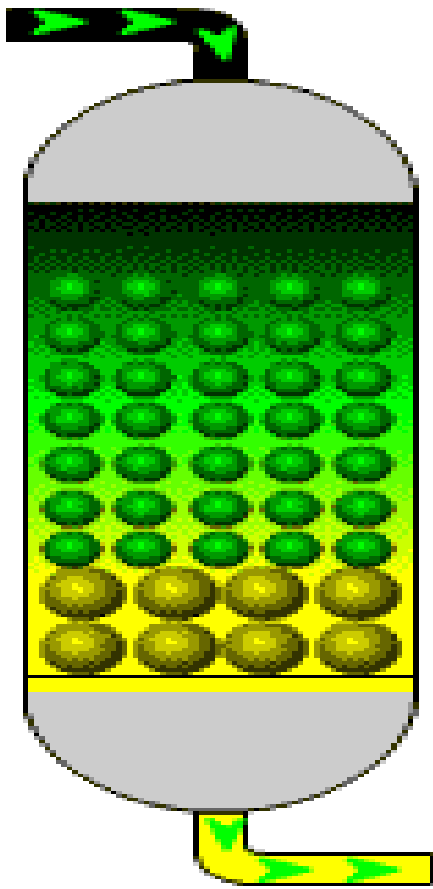
Le mémoire est organisé de la manière suivante :

- Le premier chapitre donne des généralités sur le phénomène d'adsorption avec quelques modèles d'isothermes d'adsorption en mode statique et en mode dynamique.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description des propriétés générales du charbon actif, son rôle dans l'élimination des polluants présents dans l'eau suivi d'une présentation de résultats de quelques travaux antérieurs sur l'adsorption.
- Le troisième chapitre est dédié à l'étude expérimentale de l'adsorption en mode statique et dynamique.
- le quatrième chapitre présente les différents résultats du phénomène d'adsorption en Butch et sur colonne

Enfin, nous terminons avec une conclusion générale.

CHAPITRE I

Procédé d'adsorption



Chapitre I

Procédé d'adsorption

Dans ce chapitre nous allons exposer les notions générales portées sur le procédé d'adsorption en se basant sur les différents mécanismes, les paramètres influençant l'adsorption et les équilibres d'adsorption. Nous allons aussi parler du procédé d'adsorption en mode dynamique avec quelques modèles. Enfin quelques applications industrielles sur les colonnes d'adsorption seront reportées.

I.1. Généralités sur l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides de fixer sur leur surface certaines substances qui s'adsorbent [5]. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbât que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant [6].

Les interactions entre adsorbant et adsorbât sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible on parle alors de physisorption par opposition à la chimisorption phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbât à l'adsorbant [5].

L'adsorption étant un phénomène de surface, il est nécessaire de disposer de grande surface spécifique (surface d'adsorption par unité de masse ou de volume), ce qui conduit à mettre en œuvre des adsorbants microporeux. Bien entendu, les propriétés physico-chimiques de ces matériaux (polarité, fonctions chimiques de surface) jouent un rôle déterminant dans les énergies de liaison avec les adsorbâts [7].

I.2. Les types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature

I.2.1. L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals

Est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée [6], où les molécules restent

entièrement sur la surface de l'adsorbant. L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 kcal/mole [7,8].

I.2.2. L'adsorption chimique ou chimie-sorption

L'adsorption chimique (ou encore adsorption activée) résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbât. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant [6]. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies supérieures à celles de la physisorption, entre 20 et 100 kcal/mole [9].

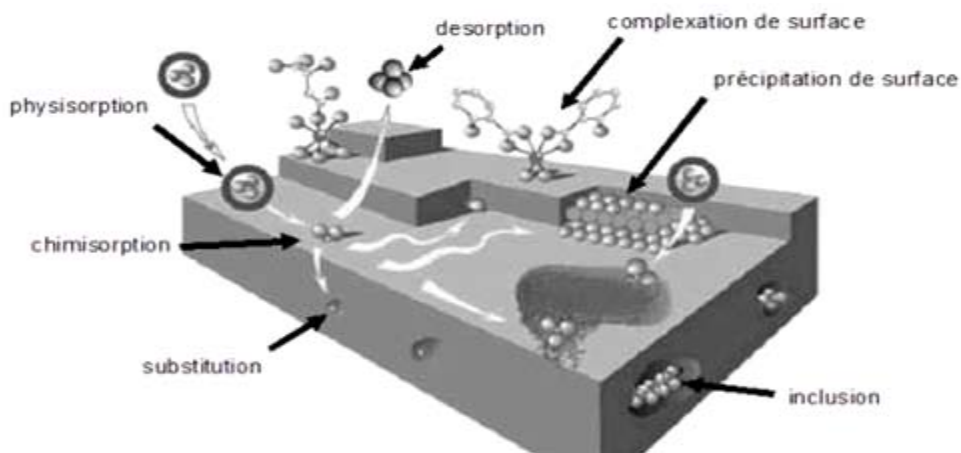


Figure I.1 : Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau *et al.* 2002) [10].

I.3. Les facteurs influençant l'adsorption

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes [11].

I.3.1. La Température

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid [11].

I.3.2. La Concentration

Plus la concentration du substrat est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [5].

I.3.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée [11].

I.3.4. Nature d'adsorbât

Moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. La porosité est liée à la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [12].

I.3.5. Polarité

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), donc un soluté aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués [13,14]. Est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux) elle par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [12].

I.3.6. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [11].

I.3.7. Le PH

Le PH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux PH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [15].

I.4. Equilibres d'adsorption

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires [6]. La relation d'équilibre entre la quantité de composant adsorbé et ces paramètres à température constante est appelée isotherme d'adsorption [5].

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse)[16,17].

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température.

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbât-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption [18].

La quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en phase fluide à la température d'adsorbant caractérise le type d'adsorption. Les isothermes d'adsorption relient la quantité adsorbée à la concentration cotée fluide pour une température constante [18].

I.4.1. Différents types d'isothermes d'adsorption

I.4.1.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbât (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...) [16,17].

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad \text{Eq. I.1}$$

Sachant que :

q : Capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre)

m : Masse du support (g).

I.4.1.2. Concept d'isotherme d'adsorption

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement : [16,19]

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbât.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [16].

a) Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes [20] :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber ;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

b) Isotherme de Freundlich:

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées [6,21- 24].

c) Isotherme de Temkin:

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement ; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \cdot \ln K_0 \cdot C_e \quad \text{Eq I.6}$$

θ représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation :

$$\theta = \frac{\left(\frac{x}{m} \right)}{\left(\frac{x}{m} \right)_0} \quad \text{Eq I.7}$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l)

K_0 : constante d'équilibre

ΔQ : variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

(x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

La linéarisation du modèle de Temkin a donné l'équation suivante :

$$\left[\frac{x}{m} \right] = \left[\frac{x}{m} \right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 + \left[\frac{x}{m} \right] \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \cdot \ln C_e \quad \text{Eq I.8}$$

Si on trace $(x/m) = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ [25].

d) Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs des molécules adsorbées, représentée sur la figure

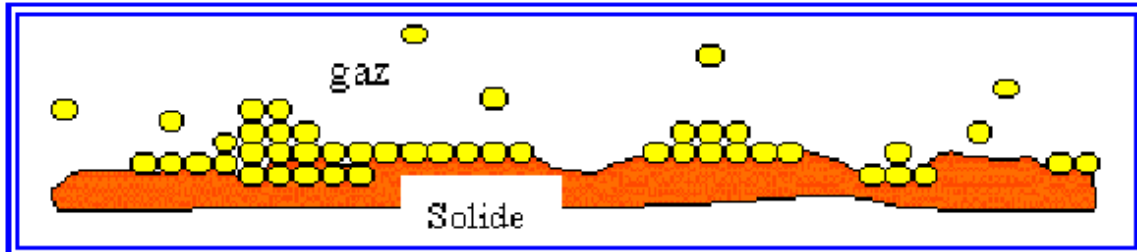


Figure I.2: Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [11].

L'isotherme de B.E.T est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur l'hypothèse suivantes :

- chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir
- la chaleur d'adsorption à partir de deuxième couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur
- la chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$q = \frac{Q_m \cdot A \cdot C_e}{[C_s - C_e] [1 + (A-1) \frac{C_e}{C_s}]} \quad \text{Eq I.9}$$

Ou :

q: quantité de soluté adsorbée (mg).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

C_s : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbât (mg/l).

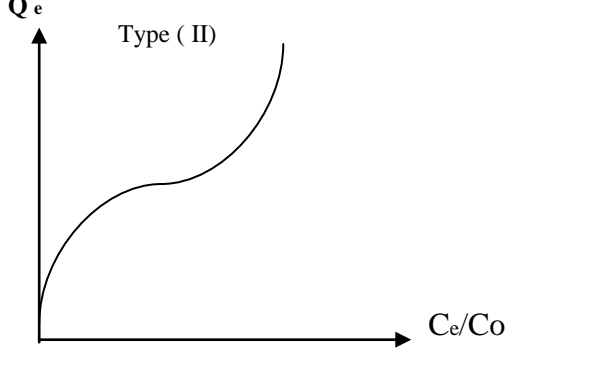
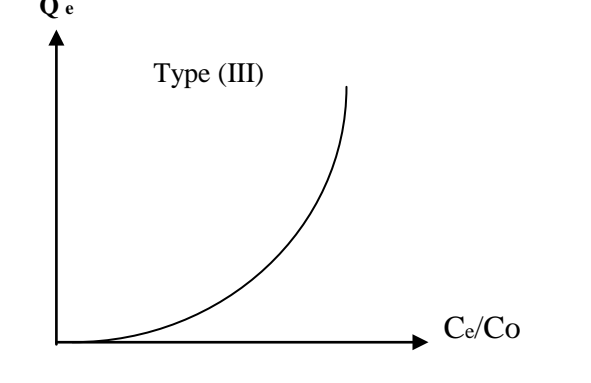
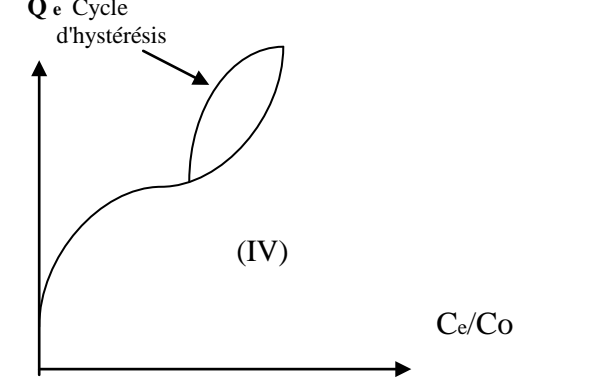
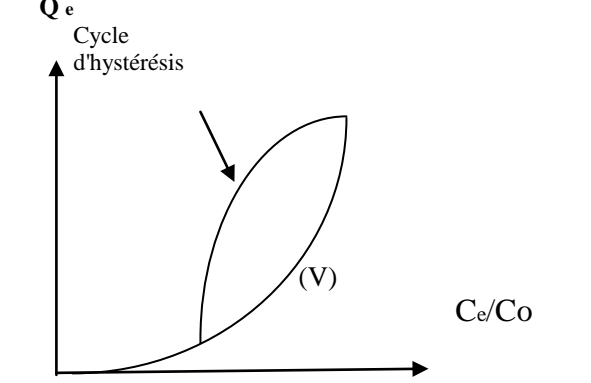
A : constant de l'énergie d'interaction avec la surface.

q_m : quantité ultime de adsorbé (mg) [26].

Isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant [24].

• L'isotherme du type (II) et (III) représente la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de (C_e/C₀) respectivement (figure I.9, I.10)

- Les isothermes du type IV et V correspondent à la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport C_e/C_0 mais en tenant compte de la porosité (figure I.11, I.12)

	
<p>Figure I.9 : Isotherme du type (II) Les multicouches se forment pour les fortes valeurs de C_e/C_0</p>	<p>Figure I.10 : Isotherme du type (III) Les multicouches se forment pour les faibles valeurs de C_e/C_0</p>
	
<p>Figure I.11 : Isotherme du type (IV); fortes valeurs de C_e/C_0</p>	<p>Figure I.12 : Isotherme du type (V) faibles valeurs de C_e/C_0</p>

Par ailleurs, en tenant compte de la compétitivité du solvant (H_2O par exemple) lors du processus d'adsorption, d'autres isothermes ont été suggérées pour décrire ce phénomène. Il s'agit d'isothermes du type **L**, **S**, **C** et **H**

- type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbât et l'adsorbant,
- type S, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbât,
- type C, est signe d'une partition constante entre l'adsorbât et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.
- type H, indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

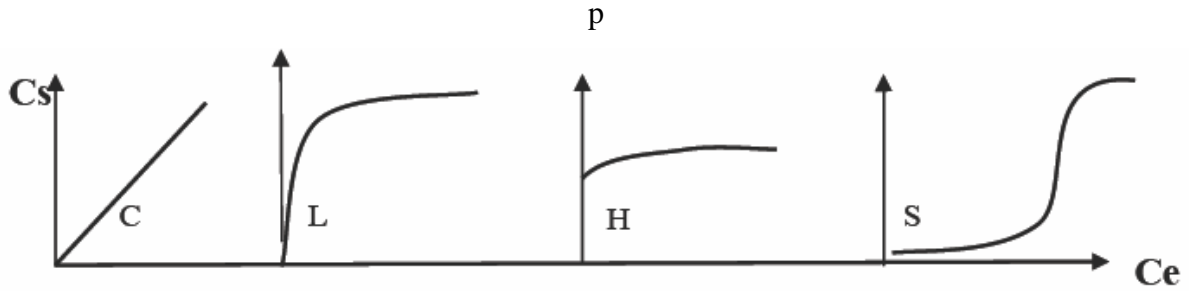


Figure I.3: Allures des isothermes d'adsorption selon Gille [2]

I.4.2. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [27].

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbât de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure suivante, fait intervenir les étapes suivantes :

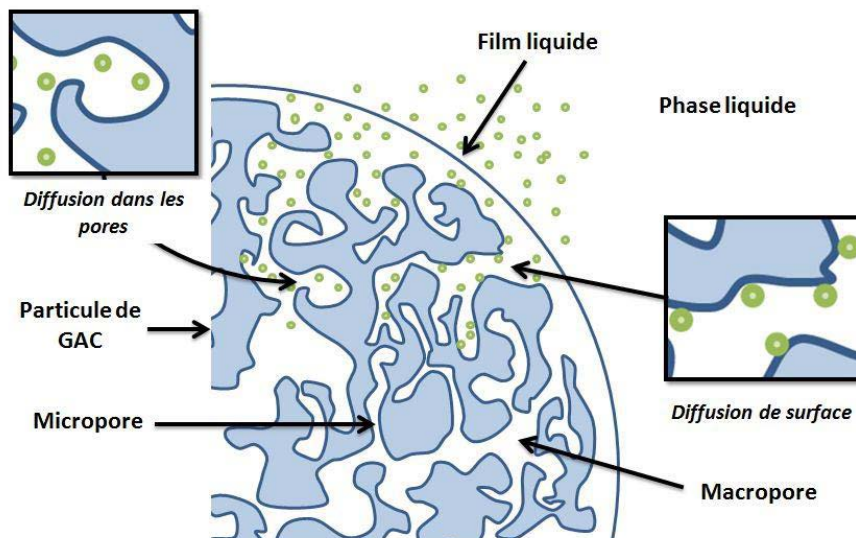


Figure I.4 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux ; d'après WEBER et SMITH [28].

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus [27,28]

1^{ère} étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

2^{ème} étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

3^{ème} étape : la diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbât peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_S).

4^{ème} étape : l'adsorption.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [39].

I.4.3. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus Thermique. Soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van Thoff

$$\log Kc = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{eq I.10}$$

Avec :

$$Kc = \frac{C_e}{(C_0 - C_e)} \quad \text{eq I.11}$$

Kc : constante d'équilibre,

ΔH : variation de l'Enthalpie (cal/mole),

ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K^{-1})

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât, C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

T : température absolue (K).

I.5. Adsorption dynamique

Les procédés de séparation par adsorption sont conduits au moyen de colonnes remplies d'adsorbant appelées adsorbateurs. Comme dans la majorité des cas, l'adsorbant n'est pas mis en mouvement, on parle de lit fixe. Le flux gazeux ou liquide à traiter s'écoule dans le lit sous certaines conditions de température, pression et vitesse. La connaissance des équations d'équilibre d'adsorption est donc insuffisante pour déterminer le comportement de l'adsorbateur et en conséquence pour contrôler et/ou prédire les résultats de la séparation [30].

L'hydrodynamique de la colonne est liée aux fluides et à la colonne utilisée, Les principaux paramètres qui interviennent sont :

- la nature des fluides (état, viscosité, densité),
- le débit des fluides,
- les grandeurs géométriques de la colonne (hauteur, diamètre),
- les caractéristiques du garnissage (type, taille, densité, etc.) [31].

I.5.1. Les Adsorbateur

Il existe plusieurs d'adsorbateurs, la nature et la configuration d'un adsorbateur dépend avant tout de son application [30].

L'adsorption se fait en lit fixe, en lit fluidisé, sur concentrateur à roue encore par injection directe dans les effluents gazeux [5].

I.5.1.1. Adsorption en lit fixe

L'adsorption dynamique en lit fixe est la technique la plus ancienne et la plus répandue, le procédé comporte deux colonnes, l'une étant l'adsorption et l'autre en désorption.

Les colonnes d'adsorption sont souvent de forme cylindrique, verticale et comportent des plateaux perforés sur lesquels repose l'adsorbant lorsque la masse de l'adsorbant est très importante, les colonnes d'adsorption peuvent être placées horizontalement, l'adsorbant est alors sous forme de couche parallélépipédique horizontales [30].

Le flux de gaz à traiter traverse le lit, la longueur minimale requise pour permettre l'adsorption complète du composé visé et appelée longueur critique, elle définit la zone d'adsorption. À son extrémité le front d'adsorption progresse au fur et à mesure de la saturation de l'adsorbant.

Lorsque le front d'adsorption arrive à l'extrémité du lit, on retrouve en aval le composé que l'on veut adsorber. On atteint le seuil de claquage, ou la rupture ou encore la percée.

Le ratio de masse adsorbée sur la masse d'adsorbant définit la capacité dynamique d'adsorption inférieure à la capacité statique [5].

La section du lit fixe est calculée pour que la vitesse du fluide en fût vide, au cours de l'étape d'adsorption, soit de l'ordre de 1000 Nm³/h par m² de section de lit, soit environ 0.3 m/s.

La vitesse superficielle du fluide peut être adaptée à l'application du procédé. Ainsi des vitesses plus faibles (~0.05 m/s) ou plus élevées (~0.5m/s) peuvent être utilisées. La hauteur de lit fixe est calculée en prenant en compte, à la fois, l'efficacité de la séparation et la perte de charge qui doit rester faible. La hauteur des adsorbants est généralement comprise entre 0.5 et 3 m [30].

I.5.1.2. Adsorption en lit fluidisé

Cette technique repose sur le maintien de bas en état de fluidisation au moyen de l'effluent à traiter. La phase solide est maintenue en suspension par le flux gazeux, l'adsorbant se doit de présenter une bonne résistance à l'abrasion [5].

Le procédé peut fonctionner en continu. Les particules d'adsorbant qui sont saturées s'écoulent par gravité dans une zone de régénération où l'adsorbant entre en contact avec un échangeur thermique parcouru par un fluide chaud (120 à 250 °C). L'adsorbant régénéré est envoyé mécaniquement en haut de la colonne [30].

I.5.1.3. Adsorption en lit mobile et lit mobile simulé

Pour le lit mobile, l'adsorbant se déplace dans la colonne d'adsorption à contre-courant de l'effluent à traiter. Ainsi, l'adsorption et la régénération peuvent avoir lieu dans la même colonne. Un procédé d'adsorption en lit mobile existe pour l'élimination des dioxines dans les fumées d'un incinérateur d'ordres ménagères. Un coke actif, n'est pas régénéré. Il est soit détruit, soit stocké.

Contrairement au lit mobile avec le lit mobile simulé l'adsorbant n'est pas déplacé. C'est le déplacement des points d'alimentation et de soutirage entre plusieurs lits fixes d'adsorbant qui simule le déplacement de l'adsorbant. Les lits mobiles simulés sont utilisés depuis

longtemps pour la séparation des xylènes ainsi pour la séparation de glucose-fructose. Ils connaissent actuellement de nouveaux développements à plus petite échelle pour des séparations à haute valeur ajoutée, notamment des séparations chirales [30].

I.5.1.4. Adsorption avec un concentrateur à roue :

Il s'agit d'un véritable lit mobile qui réalise l'adsorption et la désorption en continu. Le procédé comprend un lit fixe tournant sur son axe à très faible vitesse (de l'ordre de 2 tours/heure) et dont le rapport diamètre (de l'ordre de quelques mètres) sur épaisseur est élevé.

L'adsorbant se présente, parfois, sous la forme d'un monolithe (type nid d'abeille) sur lequel est déposé l'adsorbant (charbon ou zéolite). Une grande partie du lit tournant est en adsorption, tandis qu'un petit secteur, protégé du flux de gaz à traiter par un captage, est en régénération au moyen d'un gaz chaud. Ainsi au cours d'une rotation, le lit est successivement en étape de régénération.

Un schéma d'un concentrateur à roue donné par la figure suivante

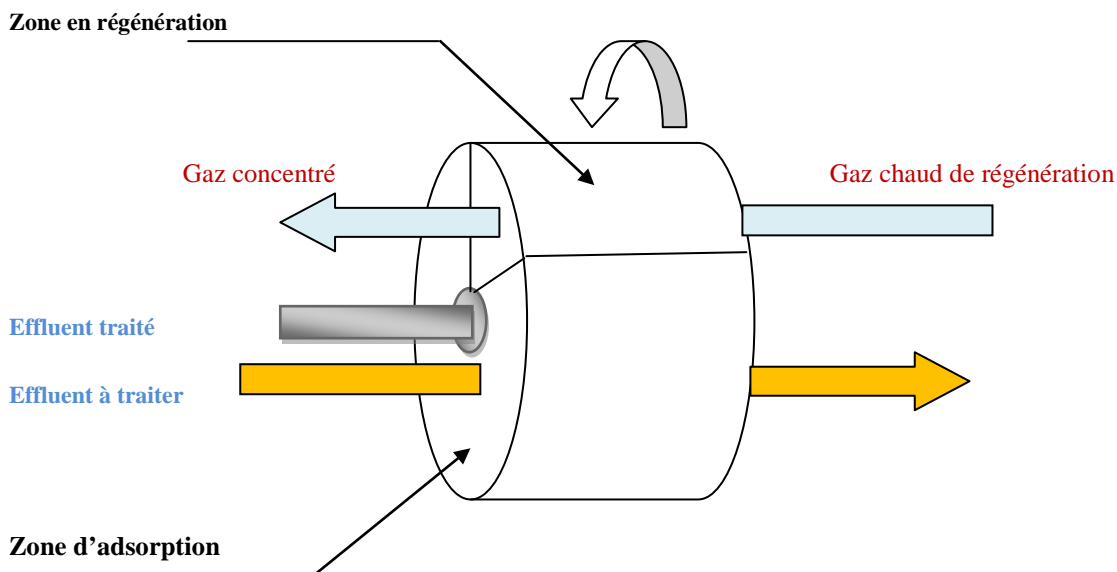


Figure I.5: Schéma d'un concentrateur à roue

Ce type de procédé est particulièrement bien adapté pour des flux de faibles concentrations et de grand car débits car il n'y a pas besoin de vannes pour diriger le gaz (au contraire des colonnes, où il faut basculer les flux périodiquement) [30].

I.5.1.2. Quelques exemples des installations d'adsorption [84]

a- Colonnes sous pression

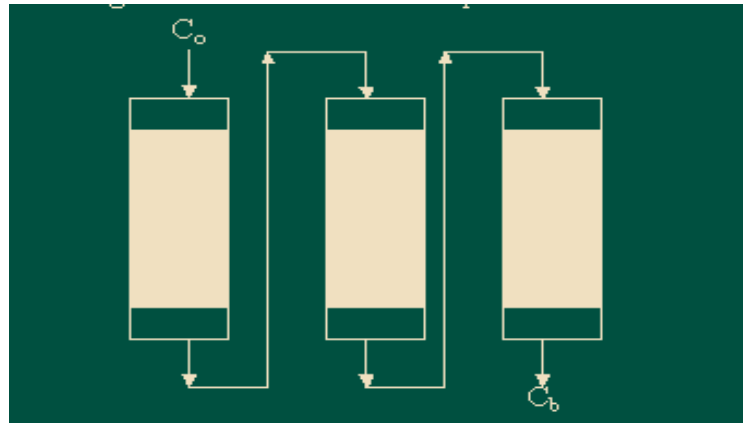
C'est une installation typique pour traiter des effluents liquides. Elle comporte une série de colonnes sous pression remplies de CAG (Charbon Actif Granulé) ou d'autre matériel adsorbant.



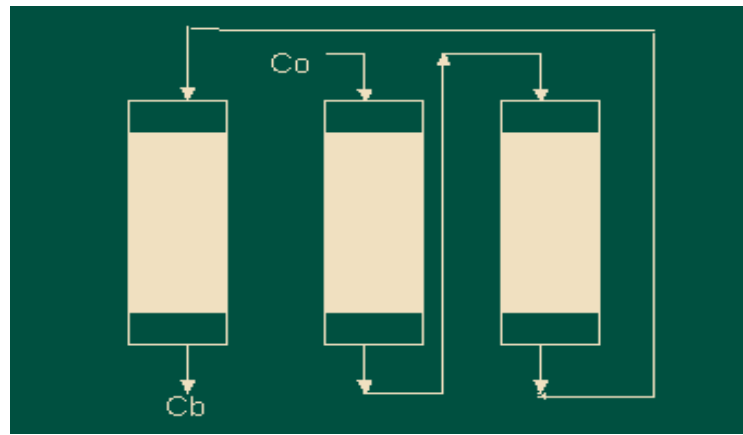
Figure I.6: Installation d'une série des colonnes sous pression

b- Colonnes à gravité

Constituées de nombreuses colonnes en série afin qu'au moment de fuite de la dernière colonne la première soit en équilibre avec le liquide. Quand une colonne est saturée, elle est régénérée et va prendre la dernière position. Le liquide à traiter circule par gravité.



Première phase



Deuxième phase

Figure I.7: Colonnes à gravité

c- Colonnes multiples en parallèle

Système constitué de nombreuses colonnes fonctionnant en parallèle, l'effluent provenant des colonnes varie car la concentration diffère en fonction de l'état d'exploitation de la colonne. Les effluents sont ensuite mélangés pour obtenir la concentration désirée.

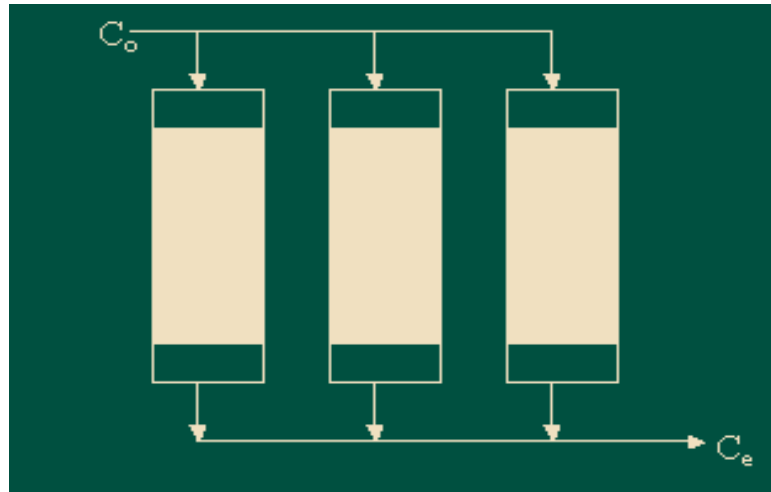


Figure I.8 : Colonnes multiples en parallèle

d- Colonnes continues à contre courant

L'adsorbant épuisé en équilibre avec le liquide provenant du fond de la colonne est extrait et régénéré de façon continue ou semi-continue. Comme ce type de colonne ne peut pas être nettoyé en contre-courant le contenu de MES de l'affluent ne doit pas être trop important



Figure I.9 : Colonnes continues à contre courant

e- Colonnes gravitaires à flux alterné

Système composé d'une colonne à contre courant pour le prétraitement suivi d'une seconde à gravité pour l'épuration finale.

- Fuite du système, la colonne à contre courant est régénérée et positionnée après l'autre colonne qui commence à fonctionner en contre courant pour le prétraitement

I.5.2. Courbe de percée [43]

Une détermination des fronts d'adsorption (les courbes de percée ou de fuite) est une méthode directe conçue pour clarifier l'exécution dynamique de l'adsorption des composés organiques volatils à basse concentration.

L'adsorbant en grains est utilisé sous forme de lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. L'adsorbant va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est le front d'adsorption. La courbe de perçage correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C_s , alimenté en continu par une solution de concentration C_0 .

L'examen d'une courbe de perçage met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes

- Le temps de percée t_p , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé, et la concentration de sortie atteint la limite fixée ;
- La pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale. La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical.

La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit.

La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de percée est vertical.

I.5.2.1. Courbe de percée en mélange

Lorsque plusieurs espèces sont en compétition, les effets de compétition s'expriment par une désorption des espèces défavorisées en faveur de l'espèce adsorbée préférentiellement : la concentration relative C_{sortie}/C_0 de certaines espèces peut alors dépasser.

Les étapes d'adsorption le long de la colonne se résument par le schéma donné par la figure I.15. Par exemple pour l'adsorption sur charbon d'un mélange de benzène et de toluène dans de l'hélium. Au début de l'élution, les deux composés s'adsorbent, puis au fur et à mesure que le charbon se sature, le benzène est déplacé par le toluène [43].

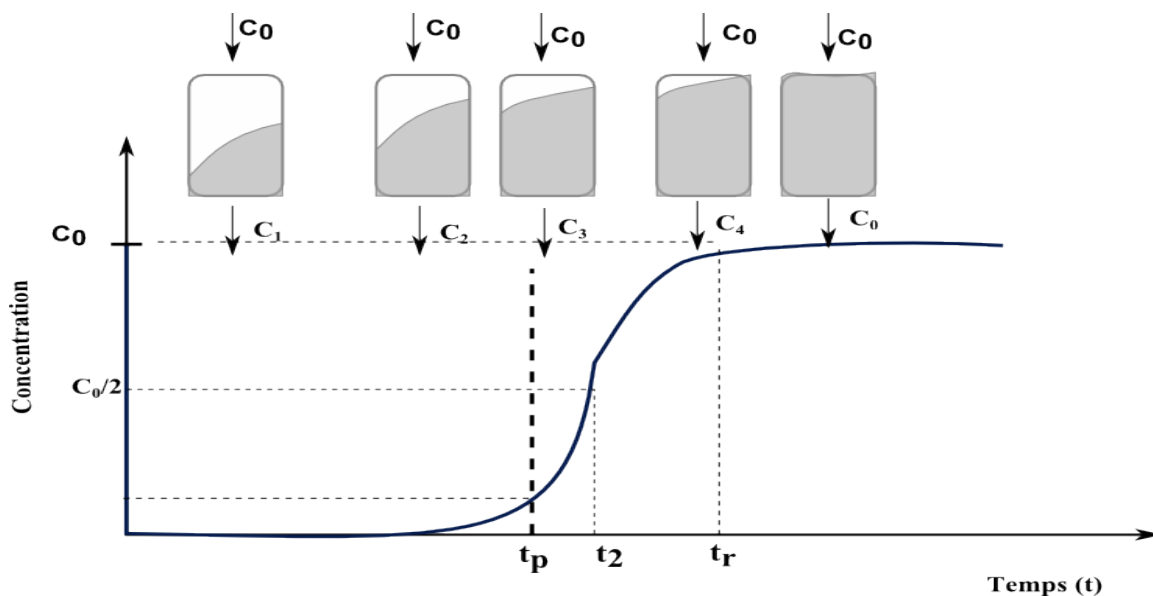


Figure I.10 : Le schéma montre l'épuisement pendant l'utilisation de la colonne.

Point C3: la colonne commence à percer et près de C4 votre colonne n'est plus purifiée. Entre les points C3 et C4, vous avez besoin de régénérer votre colonne [32].

Une détermination des fronts d'adsorption (les courbes de percée ou de fuite) est une méthode directe conçue pour clarifier l'exécution dynamique de l'adsorption des composés organiques volatils à basse concentration [21].

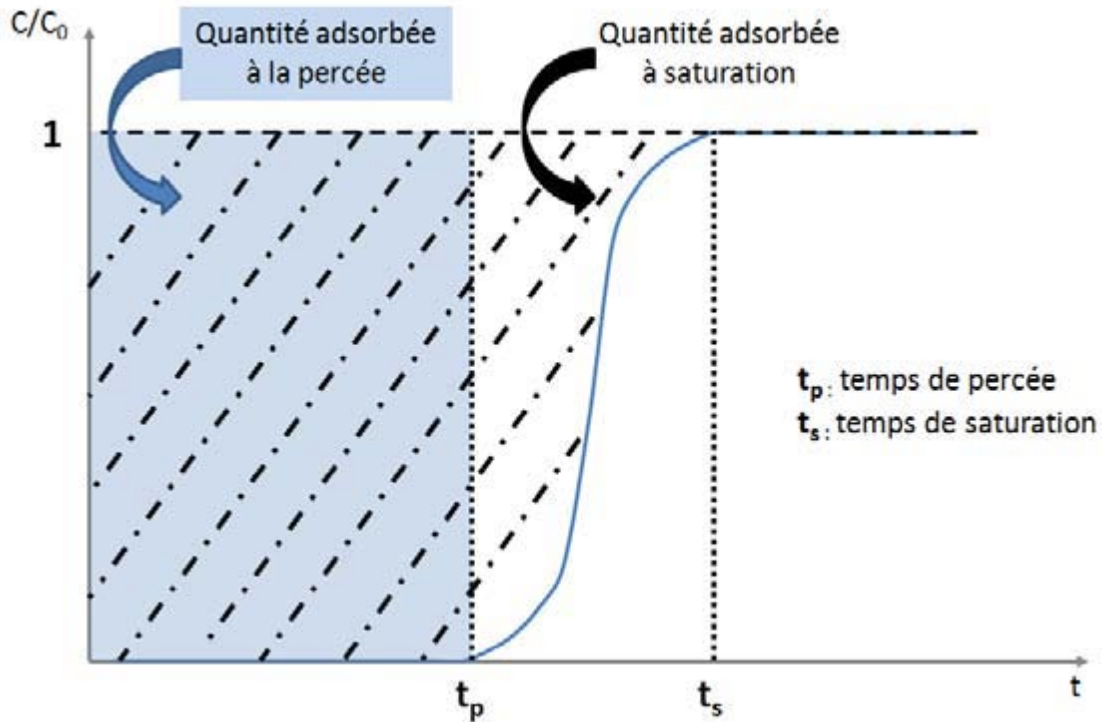


Figure I.11: Description et utilisation des courbes de percée.

I.5.3. Modèles mathématique :

Devers modèles mathématiques simples tel que les modèles de Bohart-adams , thomas, Yoon et Nelson , Clark et Dose-Response ont été développés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelque coefficients cinétique. Ci-dessous, ces modèles son d'écrits. On doit prendre en considération les conditions d'application de chaque modèle et leur utilisation pour l'étude de l'adsorption dans une colonne par la majorité des chercheurs.

I.5.3.1. Modèle de Bohert et Adams :

L'étude de l'adsorption par différente chercheurs a débuté par l'étude de l'adsorption des gaz sur des solides, mais par la suite, l'étude a été développée pour les liquides.

Bohart et Adams, ont développé un modèle d'adsorption du chlore gazeux sur le charbon actif ils ont établi des équations en supposant que l'on a une courbe de fuite d'adsorption symétrique c'est à dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain ou tranche dz d'adsorbant [33]. La diminution de la capacité d'adsorption résiduelle a du charbon en fonction du temps (da/dt) est proportionnelle à la vitesse de l'adsorption est donnée par l'équation :

$$\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right) = -K \cdot a \cdot C \quad \text{Eq I. 12}$$

La concentration du soluté dans le liquide à une distance quelconque x du film diminue selon l'équation

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{k}{U} \cdot a \cdot C \quad \text{Eq I. 13}$$

Où :

a : capacité d'adsorption résiduelle

K : constante de vitesse d'adsorption

U : vitesse d'écoulement du fluide

L'intégration de la dernière équation conduit à l'équation de Bohart et Adams :

$$\text{Ln} \left[\frac{CN_0}{C_0a} \right] = K \cdot C_0 \cdot t - K \cdot N_0 \cdot \frac{z}{U} \quad \text{Eq I. 14}$$

Avec :

N₀ : Capacité maximum d'adsorption

z : hauteur du lit adsorbant.

L'équation (3) n'est pas utilisable directement du fait du terme a (capacité d'adsorption résiduelle du charbon) qui n'est pas connu. Au début de la courbe de fuite lorsque $C \ll C_0$, on aura $a = N_0$, donc l'équation se simplifie et devient :

$$\text{Ln} \left[\frac{C}{C_0} \right] = K \cdot C_0 \cdot t - K \cdot N_0 \cdot \frac{z}{U} \quad \text{Eq I. 15}$$

En portant $\text{Ln} C/C_0 = f(t)$, on calcule la constante de vitesse K et la capacité d'adsorption maximale N_0 [34]

I.5.3.2. Modèle de Clark

Le modèle de Clark est un modèle basé sur l'équation de transfert de masse ainsi que sur la relation de Freundlich pour le calcul des paramètres K_{ce} et $1/n$. L'équation qui en résulte est la suivante : [35]

$$\left(\frac{C_e}{C_0}\right) - 1 = A \exp(-rt) \quad \text{Eq I. 16}$$

$$\text{Avec } A = \exp \left[Kc \cdot N0 \cdot \frac{Z}{U} \right] \quad \text{Eq I. 17}$$

$$r = Kc \cdot C0 \quad \text{Eq I. 18}$$

Qui, sous forme logarithmique devient :

$$\ln \left[\left(\frac{C0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - rt \quad \text{Eq I. 19}$$

Avec

U : vitesse d'écoulement du fluide

Kc et **n** sont les paramètres de Freundlich

En portant $\ln \left[\left(\frac{C0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right]$ en fonction du temps, on peut déterminer r et lnA qui représentent respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine [35].

I.5.3.3. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est le plus répandu et il est plus employé pour décrire le comportement du processus de sorption dans les colonnes en lit fixe. Sa limitation principale est qu'il considère que la sorption n'est pas limitée par la réaction chimique mais est commandée par le transfert de masse à l'interface. Ce modèle peut être décrit par l'expression suivante [36].

$$\frac{C_e}{C0} = \frac{1}{1} + \exp \left[\frac{K_{Th}}{Q(q0.m - C0V_{eF})} \right] \quad \text{Eq I. 20}$$

Avec

K_{Th} est la constante de Thomas en $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$

q₀ est la capacité maximale d'adsorption ($kg \cdot kg^{-1}$).

I.5.3.4. Modèle de Yoon et Nelson

Yoon et Nelson ont développé un modèle relativement simple concernant l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur charbon actif. Ce modèle suppose que le taux de diminution de

l'adsorption probable pour chaque molécule d'adsorbât est proportionnel à la percée de l'adsorbant

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{c_0}{c_e} = \frac{1}{[1 + \exp(K_{YN}(t_{50} - t))]} \quad \text{Eq I. 21}$$

Avec K_{YN} est la constante de Yoon et Nelson s-1

T_{50} est le temps requis pour maintenir 50% de l'adsorbant initial en minute. Il devrait indiquer que l'expression du modèle de Yoon et Nelson est mathématiquement analogue à l'équation qui représente le modèle de Thomas [37].

I.5.3.5. Modèle de Dose-Response

Ce modèle a été utilisé généralement dans les procédés pharmaceutiques pour décrire différents types de processus. Actuellement, il est appliqué pour décrire la sorption dans les colonnes. L'équation générale, qui représente ce modèle, est comme suit [38].

$$\frac{c_e}{c_0} = 1 - \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Q \cdot t_{tot}}{b}\right)} \right) \quad \text{eq I. 22}$$

I.6. Les matériaux adsorbants :

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m²/g et jusqu'à plus de 1000 m²/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant). Selon la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont classés selon leur diamètre (d), en macropores (d > 50 nm), mésopores (2 < d < 50 nm), et micropores (d < 2 nm). Il existe de nombreuses variétés d'adsorbant, tout matériau poreux pouvant être utilisé. Le choix se fera en fonction de l'adsorbât et/ou du type d'opération désirée [30].

Tableau I.1 : répartition des pores d'un adsorbant [39]

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0.2-0.6	400-900
Mésopores	2- 50	0.02-0.1	20 – 70
Macropores	> 50	0.2-0.8	0.5 – 2

I.6.1.Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé industriellement est obtenu par décomposition thermique de différents matériaux carbonés, suivie d'une étape d'activation [18]. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau [30], et utilisé pour la purification des gaz ainsi que pour l'adsorption des constituants organiques. L'énergie de liaison adsorbât/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération

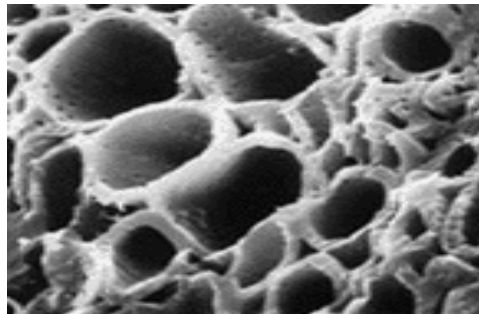


Figure I.12 : Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif [40]

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particulier les composés organiques volatiles (COV) [19].

I.6.2.Les tamis moléculaires carbonés (CMS) :

Les tamis moléculaires carbonés sont des solides carbonés obtenus par quasiment le même processus que le charbon actif, mais ils possèdent une distribution très fine de taille de

pores due au traitement thermique de surface. Ils possèdent une sélectivité cinétique, notamment pour le mélange oxygène/azote [19].

I.6.3.Zéolithes :

Les zéolithes sont des cristaux poreux d'aluminosilicates. La structure primaire consiste en un assemblage de tétraèdres de SiO_4 et d' AlO_4 . Ces éléments s'assemblent par la mise en commun d'atomes d'oxygène pour former une structure secondaire qui peut être sous forme de cubes, d'octaèdres, etc. La structure finale de la zéolithe consiste en un assemblage de ces unités secondaires en une structure cristalline régulière comme représenté sur la figure

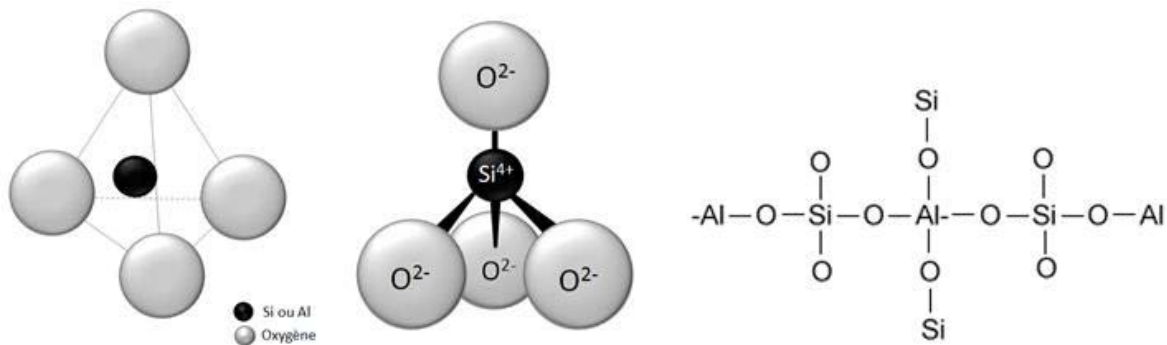


Figure I.13 : Structure élémentaire des zéolithes.

Les zéolithes étant des réseaux cristallins bien définis, elles se comportent comme des tamis moléculaires, les molécules de taille supérieure à l'ouverture ne pouvant pénétrer. Ils sont utilisés pour la séparation de composés eux-mêmes polaires. On peut citer par exemple la production d'oxygène et d'azote à partir de l'air, l'azote étant préférentiellement adsorbé à l'oxygène. Les propriétés de tamis moléculaire sont également utilisées, par exemple pour la séparation des paraffines branchées et linéaires [41].

I.6.3.Le gel de silice

Le gel de silice est un adsorbant de composition chimique $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La surface interne est relativement polaire et c'est un adsorbant qui a une distribution assez large de dimensions de pores. Le gel de silice est utilisé pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures [41].

I.6.4. Alumines activées

Les oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont

couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides et la séparation des composés aromatiques [6].

I.6.5. Propriétés :

Quelques propriétés physiques de certains adsorbants sont regroupées dans le tableau 2 ci-dessous [6].

Tableau I.2 : Quelques propriétés physiques de certains adsorbants

Nature	Porosité interne (%)	degré de vide externe (%)	masse volumique ρ_b (g/cm ³)	surface spécifique (m ² /g)
alumine activée	30-40	40-50	0,72-0,88	200-300
Tamis Moléculaire	45-55	35	0,65-0,70	60-700
charbon actif	55-75	35-40	0,16-0,48	600-1400
Magnésie	75	45	0,4	200
silica gel	70	40	0,4	320

Le choix de l'adsorbant est gouverné par sa capacité et sa sélectivité vis-à-vis des corps à séparer. La sélectivité d'un adsorbant est la conséquence de différences d'équilibre de sorption des différents adsorbats dans le cas de la séparation thermodynamique ou la conséquence de la différence de cinétique de transfert de matière dans le cas de la séparation cinétique.

Le charbon actif est le plus souvent utilisé comme traitement de finition pour ramener les teneurs (en DCO, ou d'autres composés organiques, etc...) à des valeurs conformes aux normes. Son utilisation pour traiter des effluents concentrés entraînerait une saturation rapide du charbon et une consommation importante (non viable économiquement).

Le traitement par charbon actif peut être appliqué essentiellement pour réduire les teneurs en composés organiques. Toutefois, il est aussi utilisé pour l'adsorption des métaux (le mercure et l'arsenic et des métaux comme le zinc, le nickel et le cadmium).

I.7. Application du Procédé d'adsorption au traitement des influents

La pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou nom : colorants, métaux lourds et d'autres substances toxiques est un problème mondial et un réel danger pour la flore et la faune aquatiques et cause de sérieux problèmes à l'environnement.

Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel.

Parmi les polluants, on trouve les colorants où toutes les gammes de nuance et de familles sont représentées dans l'industrie de textile [42], les molécules de ces colorants comportent deux groupements importants : chromophores qui sont responsables de produire la couleur et auxochromes qui permettent sa fixation (augmentent l'affinité du colorant vers les fibres).

Les dérivés azoïques sont des colorants les plus employés dans l'industrie [43], Ils sont caractérisés par la fonction azoïque ($-N=N-$). Ils sont des composés toxiques qui peuvent causer des dégâts à l'environnement et des effets nocifs et cancérigènes pour l'homme et l'animal.

Les techniques de dépollution varient selon les substances cibles, le traitement continu ou en batch des polluants et la nature finale des déchets. Les différentes techniques d'épuration actuellement mises en place peuvent être classées en trois grandes familles :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluants. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant à travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration.
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre le contaminant compatible avec la méthode de traitement choisie [44]. Parmi ces techniques, l'adsorption sur laquelle repose cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles, elle est aussi très simple et performante pour l'élimination des matériaux organiques et inorganiques.

CHAPITRE II

Généralités sur le charbon actif



CHAPITRE II

Généralités sur le charbon actif

II.1.Définition

Les charbons actifs sont des adsorbants spécifiques utilisés pour éliminer les impuretés qui accumulent à la surface, ont un caractère essentiel qui est l'existence d'un réseau très développée de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant [45].

La capacité des charbons actifs à dépolluer tient de leur faculté d'adsorption. Le charbon actif est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement [46]. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation) [46]. Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain.

Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : la vapeur, traitement thermique et chimique et biologique.



Figure II.1: charbon actif [23]

II.2.Propriétés de charbon actif

De par ses origines variées et ses procédés de fabrication, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées pour caractériser le charbon actif [24].

Les caractéristiques physiques sont regroupées dans le tableau II.1

Tableau II.1: Principales caractéristiques du charbon activé [47]

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

II.2.1. Propriétés texturales

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon [48]

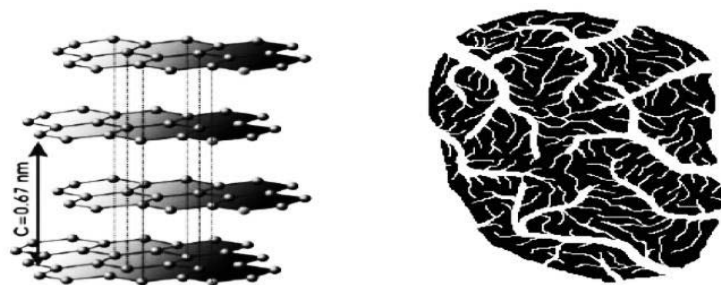


Figure II.2 : Structure chimique du charbon actif et représentation schématisée de sa structure [49].

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone graphique microcristallin hexagonal (\AA d'environ 30) les grains ne tiennent ensemble que

par quelques rares points de contact, ce qui confère au charbon une porosité extraordinaire [12,13,45-51].

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique. Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif. La distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre $\text{\AA}p < 2 \text{ nm}$), des mesopores ($2 < \text{\AA}p < 50 \text{ nm}$) et des macropores ($\text{\AA}p > 50 \text{ nm}$), Selon la définition de l'IUPAC [48].

Seuls les micro- et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons activés. Les micropores et mésopores sont produits par des **burn-off** inférieurs à 50%. Au-delà de ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des micro- et mésopores.

Le volume poreux et la taille des pores sont déterminées à partir d'isothermes d'adsorption- désorption d'azote à 77 K pour la micro- et meso-pores et les macropores

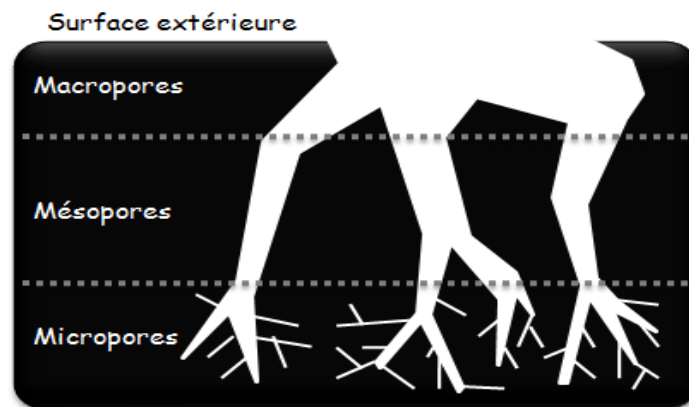


Figure II.3: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif [53,54].

II.2.2 Propriétés chimiques

- **Composition global du charbon actif** : bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption du charbon actif.

- **Fonctions de surface du charbon actif** : L'hétérogénéité chimique du charbon actif est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique [48].

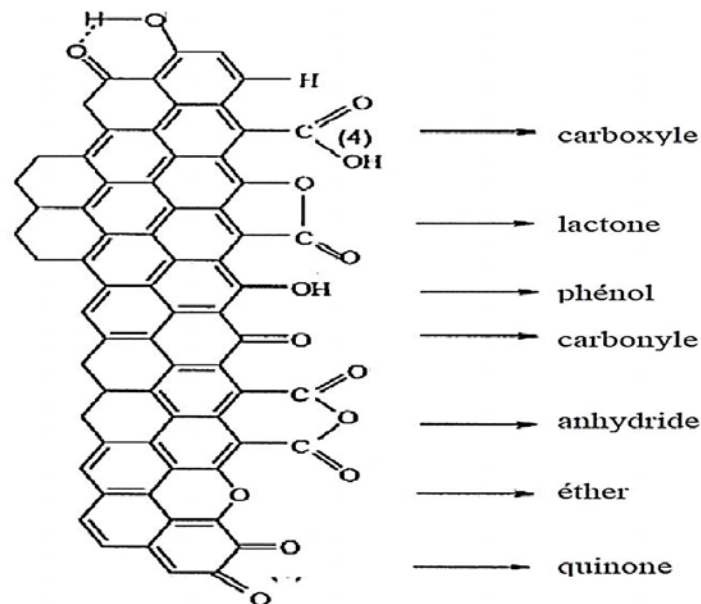


Figure II.4: Groupes de surface du charbon actif [55].

Les propriétés de charbon actif obtenu dépend de :

- La matière première de départ ;
- Les conditions de pyrolyse et d'activation

II.3. Préparation du charbon actif

Le charbon actif ou charbon activé, c'est tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété d'adsorber des fluides amenés à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation à haute température et présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant [56]. Il se caractérise aussi par sa thermostabilité [57].

La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain [58].

De nos jours, le charbon actif occupe une place importante dans l'industrie, avec des utilisations diverses par exemple dans l'extraction de l'or, la filtration de l'air et des polluants organiques, le stockage de l'hydrogène, comme supercondensateurs, dans le traitement des eaux, etc [59].

De nombreux procédés de fabrication furent mis au point pour permettre une plus grande production de charbon actif à partir de nombreuses matières végétales riches en

carbone tels que: bois, écorce, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers etc [60].

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon [61].

II.3.1. Phase de carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées elle consiste à éliminer les matières volatiles par voie thermique. Cette étape s'effectue à des températures inférieures (500-700°C) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [62] en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc (interdit pour les applications agroalimentaires), sels de cuivre, potasse... Ces agents chimiques favorisent la déshydratation pendant 5 à 6 heures [3].

II.3.2. Phase d'activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique [48,63].

Une activation physique : permet d'augmenter sa surface spécifique faible (de 5 à 6 m²/g initialement à 600-2000 m²/g). C'est une oxydation, à température élevée (800-1000°C), pendant 24 à 72 heures, en présence de vapeur d'eau, de CO₂ ou d'oxygène Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par la réaction suivante



Figure II.5: Réactions types rencontrées lors l'activation physique [64].

L'activation chimique : on utilise directement sur le matériau brut, des agents déshydratants et des oxydants minéraux (H_3PO_4 , H_2SO_4 , Zn , Cl_2) [65]. Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre $400^\circ C$ et $600^\circ C$ à l'abri de l'air pendant 5 à 24 heures, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse final [48-62].

Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules [3]

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « Burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Le degré d'activation augmente avec la durée de l'activation [55].

$$Burn - off\% = \frac{Masse\ initiale - Masse\ finale}{Masse\ initiale} *$$

Les différentes étapes de fabrication de charbon actif se résument dans le tableau qui suit.

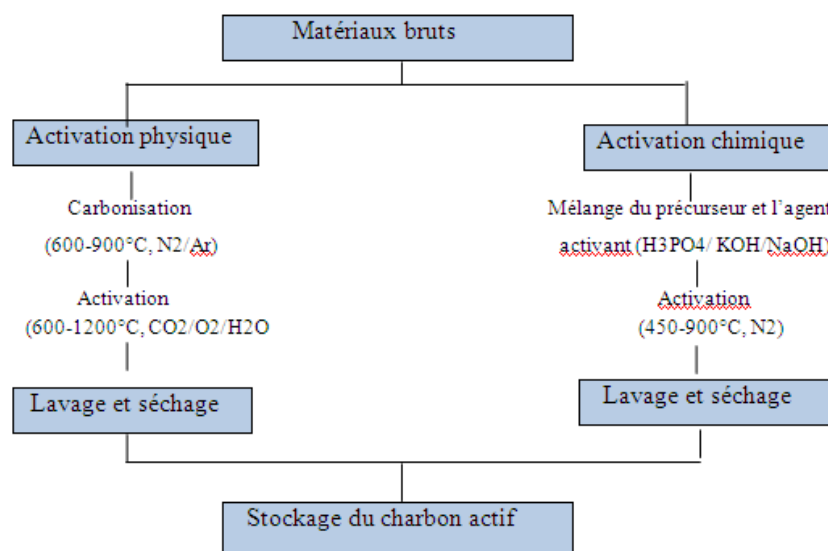


Figure II.6: diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif [66].

II.4. Caractérisation des adsorbants

Les caractéristiques physiques des particules de charbon actif permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif. [3].

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon utilisé [4].

II.4.1. Granulométrie

La granulométrie conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert diffusionnel vers le centre est rapide car le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible).

II.4.2. La porosité

Elle représente la fraction de volume vide d'un adsorbat. Elle est liée à la densité réelle et à la densité apparente

La densité apparente étant le poids d'adsorbant nécessaire pour remplir un filtre de volume déterminé tandis que la densité réelle est le rapport du poids d'adsorbant (matière solide) au volume occupé par la matière solide, en tenant donc compte du volume vide entre les particules dans les pros.

II.4.3. Structure poreuse d'un charbon activé

Les CA sont des matériaux très poreux pouvant posséder trois types de pores selon leur dimension. La gamme de porosité est usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC par trois domaines distincts selon la largeur des pores [67]. Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption Les macropores et les méso pores constituent les voies de passage vers les micropores [68]

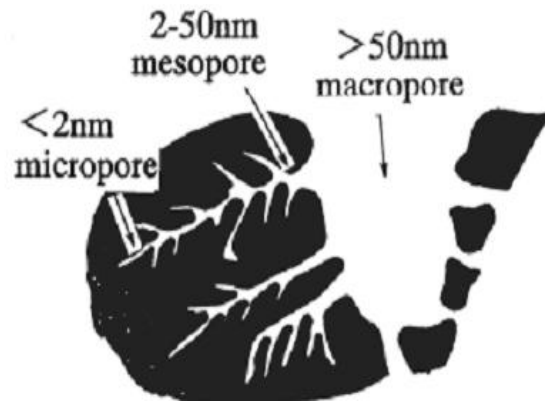


Figure II.7 : structure poreuse du charbon actif.

II.4.4. Densité apparente

C'est un paramètre utilisé surtout pour les charbons actifs en grains, c'est le poids de charbon par unité de volume exprimé en Kg/m^3 ou d'un certain cas en g/cm^3 .

La densité détermine également l'expansion du lit de charbon pendant le lavage à l'eau. Il est préférable de choisir des charbons plus denses.

II.4.5. Taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif [69]. La présence de cendre dans le charbon actif n'est pas désirable pour sa qualité et est considérée comme une impureté. Le taux de cendre est obtenu par combustion à des températures allant de 650°C à 1000°C , correspondant à l'oxydation totale de la matière organique en CO_2 et H_2O (jusqu'à ce que la masse n'évolue plus) il ne reste donc plus que des composés inorganiques [70].

II.4.6. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenue dans le charbon actif, au poids du même matériau sec [4, 68, 69].

II.4.7. Détermination de pH

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution. Il est mesuré à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante (18°C).

II.4.8. Indice d'iode

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire [4,68, 69].

II.5. Les différentes formes du charbon actif :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée.

II.5.1. Le Charbon Actif en Poudre (PAC) :

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide [70].

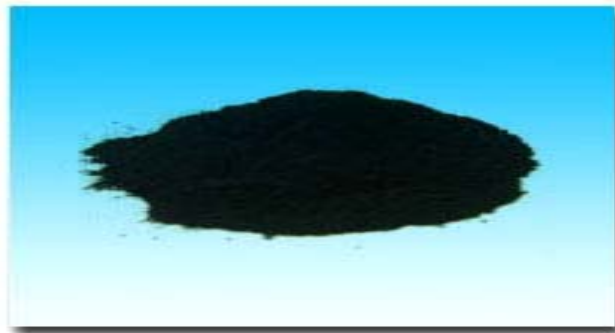


Figure II.8 : Charbon actif en poudre [71]

II.5.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre CAP :

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch.

- Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques [71].
- Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.
- Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculats. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue [71].

II.5.1.2. Avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre CAP

Tableau II.2 : les avantages et les inconvénients de CAP [71 ,72]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ● Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé. ● Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue. ● Leur cinétique d'adsorption est rapide. ● Favorise la décantation ● Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduite quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation-décantation 	<ul style="list-style-type: none"> ● ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde. ● Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. ● La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée. ● La concentration applicable est limitée à 80mg/l ● Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosage discontinue ou de faible importance.

II.5.2. Charbon actif granulé (CAG) :

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption.

Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau [70].

C'est le procédé logique d'extraction par adsorption, au fur et à mesure que la concentration de l'eau en produits adsorbables diminue est mise en contact avec des couche de charbon de plus en plus pur. En conservant une vitesse suffisamment importante, il est possible d'extraire les corps adsorbable.

On peut considérer le procédé d'adsorption sur charbon granuleux comme un procédé de finition particulièrement bien adapté à l'élimination d'un apport continue et mode des matières polluantes adsorbable. Il faut cependant tenir compte du fait que le lit fixe constitue une barrière efficace contre une vergue de pollution [73].



Figure II.9: Charbon actif granulé [71].

II.5.2.1. Utilisation du charbon actif granulé :

Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau [70].

- Pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates,
- Et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants.
- Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.
- Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant
- En outre, son utilisation en filtration biologique [71].

II.5.2.2. Avantages et les inconvénients du charbon actif granulé

Tableau II.3 : les avantages et les inconvénients de CAG [71, 31]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> •Le charbon actif granulé utilise sous forme de lit filtrant •La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement 	<ul style="list-style-type: none"> • Durée de vie limitée • Préfiltration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas. •Il est plus coûteux que le charbon actif en poudre

<p>de l'élimination.</p> <ul style="list-style-type: none"> •Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs. •Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants. • Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps. •Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité. •Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité. •Il est facilement disponible et de bon marché •Il est facile à manipuler •Sa régénération est possible. 	<ul style="list-style-type: none"> •La cinétique d'adsorption est lente • Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.
---	---

II.5.3.Le Charbon Actif Extrude

De formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm a 5 mm. Le charbon Actif extrude est principalement utilise pour des applications en phase gazeuse a cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.



Figure II.10 : Le Charbon Actif Extrude [3].

II.6. Régénération de charbon actif [88].

Le charbon actif est un produit relativement coûteux, c'est pourquoi il est très souvent régénéré il existe quatre méthode de régénération

II.6.1.Régénération à la vapeur

Cette méthode est réservé à la régénération des charbons actifs qui simplement adsorbés des produit très volatils cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour débouché la surface des grains de charbons et désinfecté le charbon

II.6.2.Régénération thermique

Cette opération est réalisé par pyrolyse ou en brulant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs dan le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée

C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant de quelques avantages :

Très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7 à 10% .l'utilisation de fours électriques réduit ces perte [72].

II.6.3.Régénération chimique

Procédés utilisant un solvant utilisé à une température de 100°C et avec un pH important.

L'utilisation de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). les polluants son ensuite détruit par incinération [72].

II.6.4.Régénération biologique

Bien que le procédé de la régénération biologique soit remis en question, le fait expérimental demeure : en conditions aérobies les bactéries les bactéries son capable de minéraliser la matière organique du charbon [72].

II.7. Lits de charbon actif

Le premier procédé est réalisé avec du charbon actif en Grain(CAG). Dans cette méthode le CAG est étalé sous forme de couche d'épaisseur bien détermine. Le

le principe de cette méthode consiste à faire passer de l'eau chargée de polluants sur le lit de charbon. Par phénomène d'infiltration, certains composés (organiques, inorganiques) seront piégés par les pores. Autrement dit les lits de charbon actif peuvent être fluidisés sous des vitesses ascensionnelles de 30cm/mn, s'ils ont constitué de grains fins ($\pm 0,18$ mm de diamètre) .

Ce procédé ne nous permettra pas d'avoir une idée sur la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps ni une information sur l'évolution de la concentration initiale de la solution en fonction du temps. C'est ce qui fait ses inconvénients, donc on a recours . Un autre type de procédé qui se présente comme suit.

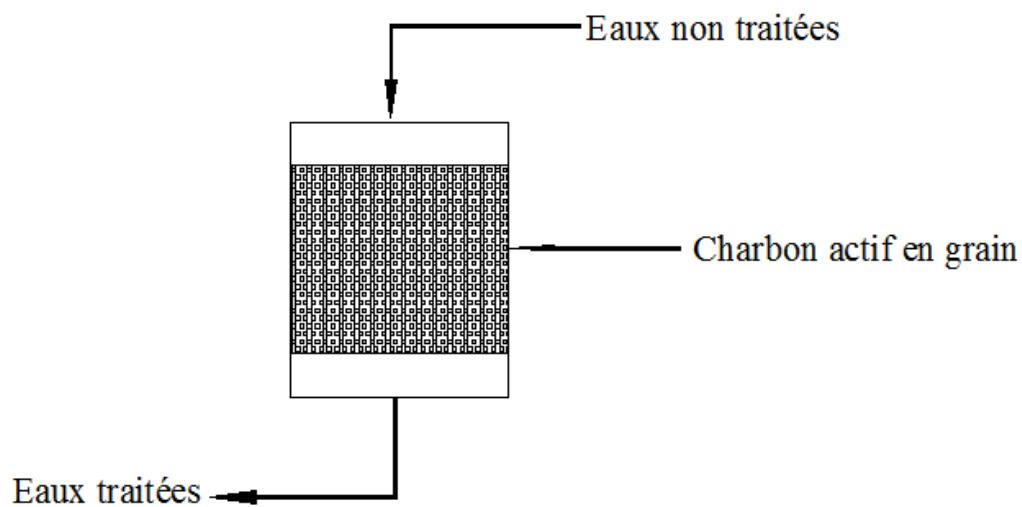
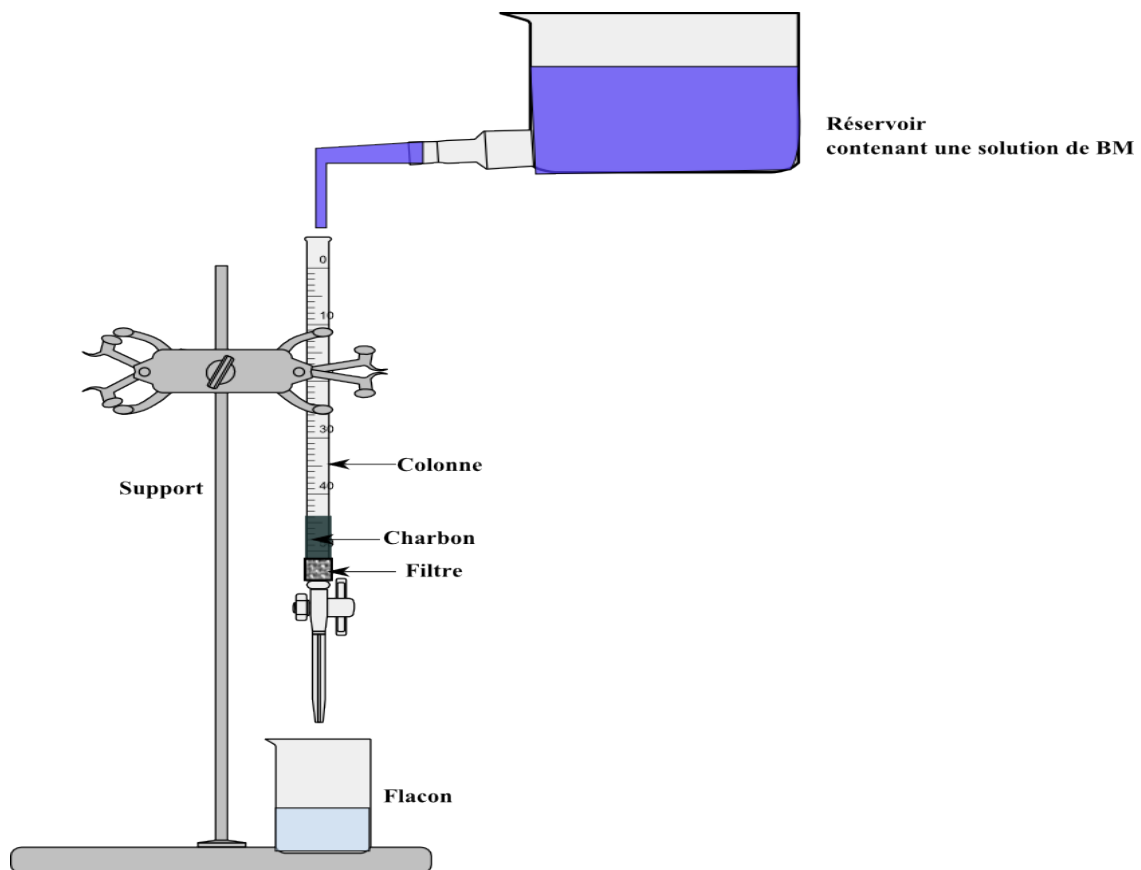


Schéma de procédé de traitement des eaux sur lit de charbon actif

Figure II.11 : Schéma de procédé de traitement des eaux sur une colonne de Charbons actifs en grain [75].

CHAPITRE III

Mise en œuvre et techniques de caractérisation



Chapitre III

MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans ce chapitre, les différents aspects pratiques de notre étude seront présentés, à savoir les dispositifs expérimentaux utilisés, méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation du charbon actif commercial utilisé. Nous allons aussi présenter quelques modèles empiriques concernant les isothermes d'équilibre dans un réacteur batch et de l'adsorption sur colonne. Ensuite les modes de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que les modes opératoires seront décrits.

III.1. Description du montage expérimental

Le but principal de cette étude est la réalisation d'une colonne d'adsorption qui fera l'objet d'un travail pratique destiné aux étudiants de Master. Suite à une recherche bibliographique nous avons mis en place une colonne dont les dimensions sont données sur le schéma présenté par la figure III.1.

Le dispositif est une colonne à double parois afin de contrôler la température de travail. Elle dotée par plusieurs vannes de prélèvement pour permettre de suivre l'évolution du procédé d'adsorption en fonction de la hauteur. Comme le montre le schéma, les vannes de prélèvement débutent à partir d'une hauteur de 10 cm, ceci ne permet pas de faire les prélèvements au bas de la colonne ce qui nous a amené à introduire le sable jusqu'à la première ouverture.

Cette installation nécessite une pompe péristaltique afin d'assurer une circulation de l'adsorbât en solution avec un débit constant. Comme le laboratoire ne dispose pas de cette pompe, nous avons essayé de travailler en jouant sur la différence de hauteur entre le réservoir et la colonne. Cependant, nous n'avons pu avoir des résultats vu la diminution du débit en fonction et à mesure que l'adsorption avance d'une part et d'autre part le bleu de méthylène s'adsorbe par le sable introduit dans le bas de la colonne. Sachant qu'au bout de deux semaines la concentration de BM à la sortie de la colonne pour une hauteur de 10 cm (14 g CAI) est nulle quelque soit le sens d'écoulement de l'adsorbât (BM).

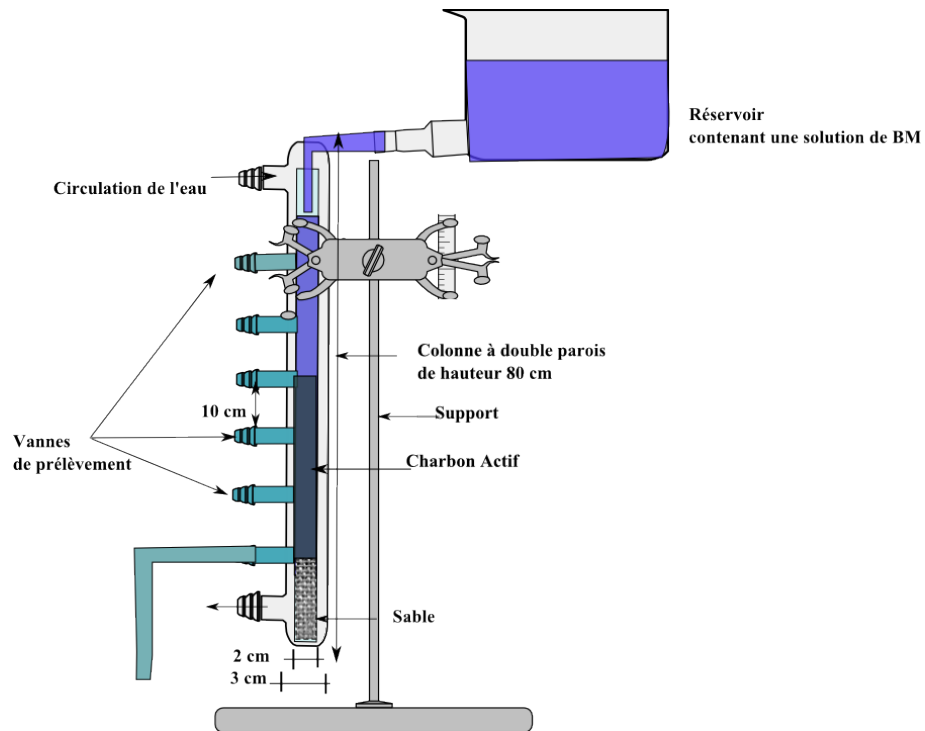


Figure III.1 : Le dispositif expérimental
Colonne en verre à double parois

Un deuxième dispositif est mis en place pour réaliser la colonne d'adsorption. Elle est représentée par le schéma de la figure III.2. Ce dispositif comporte :

- un réservoir placé en haut de la colonne,
- une colonne en plastique flexible d'un centimètre de diamètre et 30 cm de hauteur,
- un filtre à la sortie de la colonne par la partie basse,
- un support pour fixer la colonne,
- le charbon utilisé est granulométrie de 2 à 3,15 mm,
- une solution de bleu de méthylène de concentration de 50 mg/L,
- un flacon de récupération.

Le procédé d'adsorption est réalisé sur une hauteur de 10 cm qui représente une masse de 7 g. Afin d'avoir la même pression sur le charbon actif (lit fixe), la hauteur du liquide au dessus le charbon contenu dans la colonne est maintenue constante.

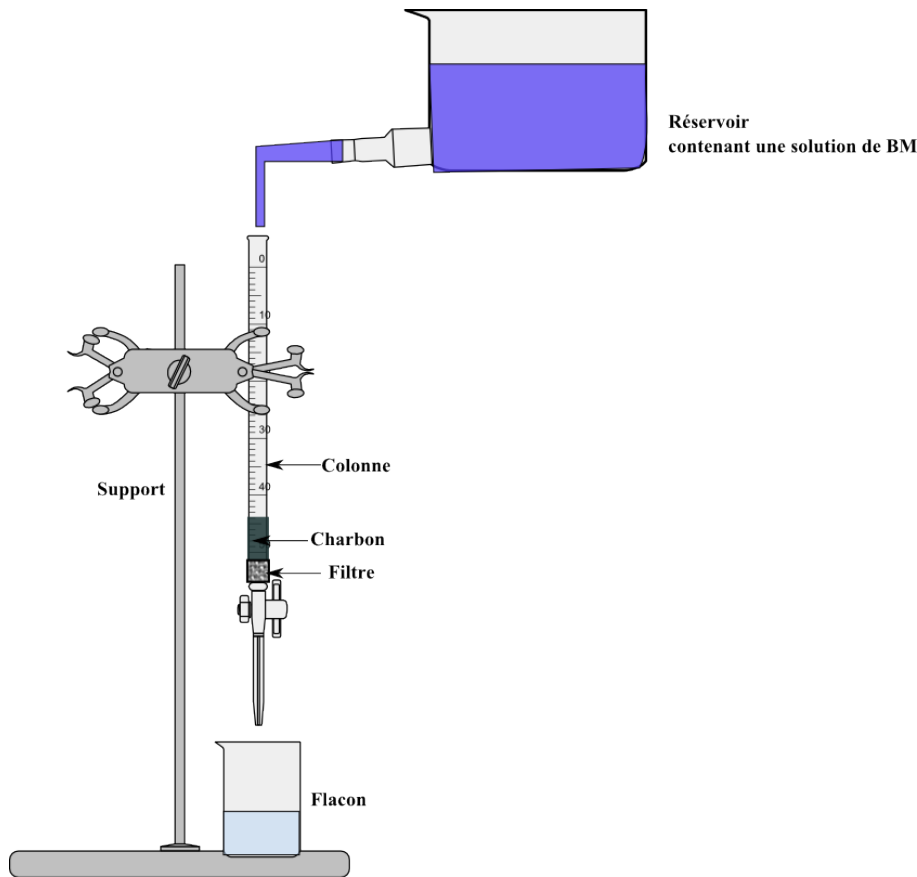


Figure III.2 : Le dispositif expérimental
Colonne en plastique.

III.2. Caractérisation du charbon granulé industriel

Le charbon actif est historiquement le premier matériau à être employé pour l'adsorption. Le choix de l'adsorbant le plus adéquat pour effectuer une séparation donnée dépend essentiellement de sa structure interne. Dans ce travail, nous avons utilisé le charbon actif granulé industriel après avoir défini ses propriétés physicochimiques.

III.2.1. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans le charbon actif, au poids du même matériau sec.

On procède par le séchage de 5g de charbon actif dans l'étuve à 110 °C pendant environ 4h jusqu'à ce que son poids reste constant [85]. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante dans un dessiccateur puis on mesure le poids à 0,1 mg près.

Le taux d'humidité (% H) est calculé par la formule suivante :

$$\%H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad \text{Eq.III.1}$$

m_1 : La masse du creuset rempli avant séchage en (g)

m_2 : La masse du creuset rempli après séchage en (g)

III.2.2. Le taux de cendre [77, 78]

Le taux de cendre est la quantité de résidu obtenue après combustion du charbon. Le contenu en cendres est déterminé selon la norme NF B55-101 dont la procédure consiste à:

- calciner un creuset au four à 950°C pendant 20 min, le refroidir pendant 30min dans un dessiccateur et le peser à 0,1 mg près (P_1) ;
- peser dans le creuset 1 à 2 g de charbon (tamisé entre 0,2-0,25 mm) à 0,1 mg près (P_2)
- répandre le charbon uniformément dans le creuset ;
- placer le creuset dans le four tubulaire (la température initiale du four ne doit pas dépasser 300°C) et chauffer le four à une vitesse de 5°C/min pour atteindre 950°C ;
- maintenir le creuset pendant 3 heures à cette température, le refroidir dans un dessiccateur et le peser à 0,1 mg près (P_3) ;
- effectuer deux déterminations sur chaque échantillon.

La teneur en cendres exprimée en pourcentage massique du combustible brut est donnée par la formule suivante :

$$C_e = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} * 100 \quad \text{(Eq.III.2)}$$

Avec :

P_1 : masse du creuset en g;

p_2 : masse du creuset et du charbon en g;

p_3 : masse du creuset et des cendres en g.

Par ailleurs, le taux de cendre est déterminé à une température plus basse de la manière suivante :

- un échantillon de $P_1 = 1\text{g}$ de charbon actif est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique.
- l'échantillon est ensuite introduit dans le four réglé à 600°C est maintenu pendant 3 heures à cette température.

- Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau l'échantillon P_2 .

$$\% Ce = \left(\frac{P_2}{P_1} \right) * 100 \quad \text{Eq.III.3}$$

P_1 : Le poids du creuset rempli avant carbonisation en (g)

P_2 : Le poids du creuset rempli après carbonisation en (g)

III.2.3. Détermination de pH

Le pH du charbon actif est déterminé en introduisant 1g de charbon actif dans 250 mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite laissé reposer pendant 24 heures, avant de mesurer son pH à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante (18°C). L'opération est répétée trois fois afin d'avoir une valeur de pH moyenne [75].

III.2.4. Détermination de la densité apparente [75]

L'opération consiste à peser à 0,1 mg près une éprouvette de 100 ml vide (P_0), la remplir avec du CAG jusqu'à 100 ml puis la repeser (P_1). La formule suivante permet le calcul de la densité apparente du CAG.

$$D = \frac{P_1 - P_0}{100} \quad \text{Eq.III. 4}$$

P_1 : le poids de l'éprouvette vide (g)

P_2 : le poids de l'éprouvette remplie (g)

III.2.4 Densité réelle (masse volumique) [79]

La densité réelle, associée au volume poreux, permet d'évaluer la porosité du charbon. Le mode opératoire consiste en premier à placer un échantillon de charbon dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures. On y prélève une petite quantité de masse connue (m_c) que l'on met dans un pycnomètre taré rempli ensuite de méthanol (V_m). La connaissance de la tare, de la masse de charbon et du volume du méthanol utilisé permet de calculer la masse volumique réelle du charbon actif ($\rho_{réelle}$) [79] :

$$\rho_{réelle} = \frac{m_c}{V_c} \quad \text{Eq.III.5}$$

Avec :

m_c : masse de charbon en g ;

V_c : volume réel de charbon en mL, $V_c = V_t - V_m$;

V_m : volume du méthanol en mL ;

V_t : volume total en mL (V (charbon) + V (méthanol)).

III.2.5 Volume poreux total (V.P.T) [79]

Le volume poreux total (V.P.T) est déduit de la relation suivante :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \text{ en cm}^3/\text{g} \quad \text{Eq.III.6}$$

Avec :

ρ_{app} : masse volumique apparente en g/mL ;

V_{app} : volume apparent du charbon en mL ;

III.2.6. Indice d'iode

Selon cette méthode, on met 10 ml d'une solution d'iode 0.1N dans un erlenmyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur. Ensuite on ajoute 0.05g du charbon actif à un erlenmyer qui contient 15ml d'une solution d'iode 0.1N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10ml de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon. L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante [75]:

$$Id = \frac{[(Vb - Vs) \cdot N \cdot (126.9) \cdot (\frac{15}{10})]}{M} \quad \text{Eq.III.7}$$

$(Vb - Vs)$: différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml de thiosulfate de sodium 0.1N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l).

126.9 : la masse atomique d'iode.

M : la masse de l'adsorbant en (g).

III.2.7 Détermination de la surface spécifique [79, 80]

La surface spécifique représente la surface totale (y compris la surface des pores ouverts) par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Une surface spécifique élevée provient d'une structure microporeuse très développée.

La surface spécifique peut être déterminée selon plusieurs méthodes, mais dans notre travail, on s'est limité à deux méthodes :

- La première est fondée sur la mesure de la capacité d'adsorption de l'adsorbant pour un soluté donné, la molécule de ce soluté devant posséder une surface acceptable, comme le bleu de méthylène.
- La deuxième est celle dite de B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller).

Dans notre étude nous avons déterminé la surface spécifique par la le Test au bleu de méthylène. Par cette méthode, l'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté qui est le bleu de méthylène. Les étapes à suivre consistent à:

- préparer une solution mère à 50 mg de bleu de méthylène (de masse molaire de 355,89 g) par litre de solution en utilisant de l'eau distillée comme solvant de base ;
- préparer des solutions de bleu de méthylène de différentes concentrations : 10, 25, 30, 40 ,50 mg/L
- analyser ces différentes solutions au spectrophotomètre UV-Vis ; l'absorbance est mesurée à la longueur d'onde = 664 nm, correspondant au maximum d'adsorption du bleu de méthylène. A partir des résultats obtenus, tracer la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (figure III.3),
- d'autre part, introduire dans quatre erlenmeyers 25 mg de charbon et 25 mL de la solution de bleu de méthylène à différentes concentrations;
- après agitation pendant deux heures et trente minutes, un volume de 2 mL est prélevé de la solution ;

- analyser les solutions obtenues par le spectrophotomètre UV-Vis et en déduire les absorbances. Les concentrations résiduelles du bleu de méthylène C_e , sont déduites de la courbe d'étalonnage ;
- pour estimer la valeur de la surface spécifique S en (m^2/g) de charbon, il suffit de déterminer la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption de type Langmuir donné par la relation suivante :

$$q_e = \frac{Q_0 \times b \times C_e}{1 + bC_e} \quad \text{Eq. III.8}$$

Avec :

q_e : quantité de bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre (mg/L) ;

C_e : concentration du bleu de méthylène à l'équilibre (mg/L) ;

Q_0 (mg/g), b (L/mg) : sont des constantes.

La quantité adsorbée q_e est déterminée par la relation ci-dessous :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad \text{Eq. III.9}$$

Avec :

C_0 : concentration initiale du bleu de méthylène (mg/L) ;

V : volume de la solution de bleu de méthylène (L) ;

m : masse du charbon utilisé (g).

Après linéarisation de la relation précédente :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0} \times C_e + \frac{1}{bQ_0} \quad \text{Eq. III.10}$$

Les constantes Q_0 et b sont déduites à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe : $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$.

La connaissance de Q_0 conduit à la détermination de la surface « S » :

$$S = Q_0 \cdot \sigma \cdot N \quad \text{Eq. III.11}$$

Où :

N : nombre d'Avogadro, $N = 6,023 \cdot 10^{23}$;

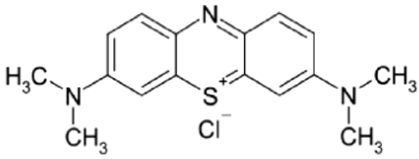
σ : aire occupée par une molécule de bleu de méthylène : $\sigma = 175 \text{ \AA}^2$;

S : surface spécifique (m^2/g) ; Q_0 : capacité d'adsorption (mol/g).

III.3. Choix de l'adsorbât

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant organique appartenant à la famille des thiazines. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il est utilisé pour étudier la performance des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier [11,12]. Le choix de ce colorant vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, cationique et de taille moyenne connue (15Å). Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-après

Tableau III.1 : Quelques caractéristiques du bleu de méthylène [82]

Dénomination	Bleu de méthylène (BM)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Formule	brute C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Formule semi-développée	
Masse molaire	320 g/mol
Dimension (Diamètre)	15Å
Aire de la molécule	175Å ²
λ _{max}	664 nm

III.5. Procédure expérimentale

III.5.1 Détermination de la courbe d'étalonnage :

- Préparation d'une solution mère par dissolution de 20 mg de colorant dans une fiole de 1 l
- Ensuite on prépare des solutions étalons qui seront obtenues par dilution successive de la solution mère (18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4, 2 mg/l)
- Après en lire la valeur de l'absorbance (ou indice de réfraction de chaque solution étalon par l'appareil UV-visible spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM (664nm)
- En trace la courbe étalonnage qui servira par la suite à la détermination des concentrations de la partie suivante.

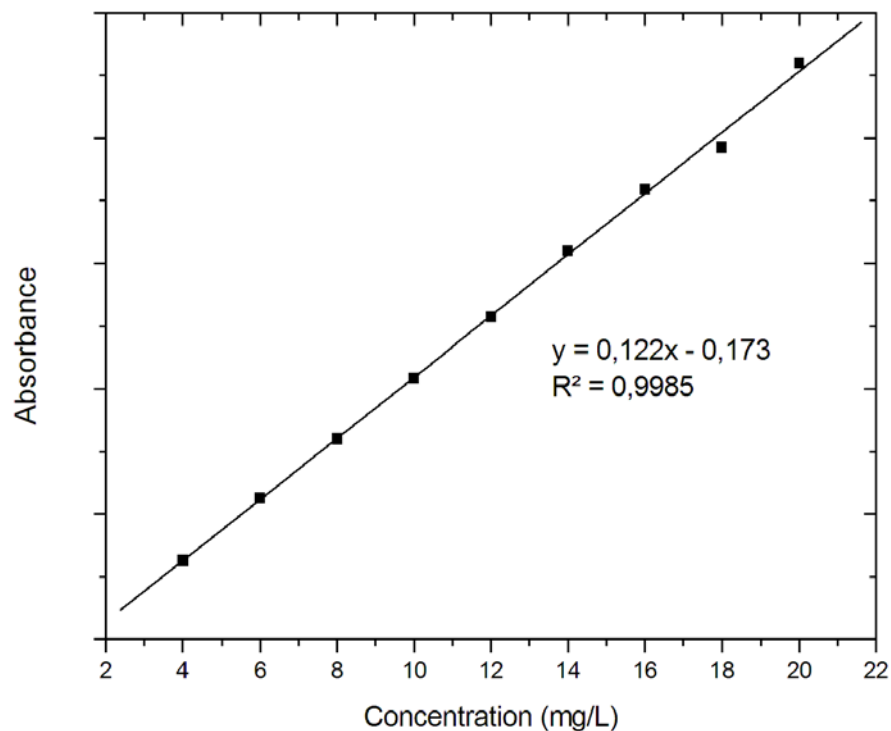


Figure IV 3: La courbe d'étalonnage obtenue pour différentes concentrations en bleu de méthylène

III.5.2. Étude des équilibres et de la cinétique d'adsorption de BM sur CAI

Les essais ont été réalisés en discontinu sur des agitateurs jar-test à vitesse d'agitation de 150 tour /min. Les solutions de bleu de méthylène à différentes concentrations (50, 40, 35, 25, 10 mg/l) sont mises en contact avec 0.5 g de charbon actif industriel.

- La série des béchers est disposée sur jar-test à température ambiante pendant un temps de contact variable entre 5 minutes et 2h40min maximum.
- Les prélèvements effectués en chaque 5 min.
- Les concentrations en colorant résiduel C_t , sont déterminées sur les filtrats par spectrophotométrie (OPTIZEN 3220UV) à 664 nm et la quantité adsorbée calculée en utilisant l'équation III. 9.
- La concentration en produit organique est donnée par la loi de Beer Lambert, à partir d'une courbe d'étalonnage.

III.5.3. Etude de la cinétique d'adsorption

III.5.3.1. Détermination des vitesses initiales d'adsorption

La vitesse initiale de disparition du soluté est représentée par le coefficient cinétique d'adsorption initiale « γ »; ce dernier est calculé suivant la relation :

$$\gamma = -\frac{V}{C_0} \cdot m \left[\frac{dc}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} \quad \text{Eq.III.12}$$

V : Volume de la solution en l =200ml

m : masse de l'adsorbant en g = 5g

C_0 : Concentration initiale en mg/l (10, 25, 30, 40, 50)

C : Concentration de la solution en mg/l

t : temps en min.

En pratique, les vitesses incluant la pente de la tangente à la courbe au temps $t = 0$. Ensuite, le coefficient cinétique d'adsorption initial est calculé à partir de la formule donnée par l'équation III.12 [76].

III.5.3.2. Détermination des vitesses d'adsorption et des constantes de diffusion

a) Cinétique de 1^{er} ordre

La constante de vitesse d'adsorption peut être obtenue à partir de l'équation de Lagergreen selon l'équation suivante :

$$G = \left[\frac{\ln(q_e - qt)}{q_e} \right] = -Kt \quad \text{Eq.III.13}$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g)

qt : Quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g)

K : Constante de vitesse d'adsorption en (min^{-1}).

Le tracé de G en fonction du temps est une droite obtenues dont la pente représente la constante de vitesse d'adsorption « $-K$ » [76].

b) Cinétique de 2^{ème} ordre [82]

L'adsorption peut être décrite par un modèle de second ordre dont l'équation différentielle est donnée sous la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{(III-14)}$$

K_2 : la constante de vitesse d'adsorption du second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{(III-15)}$$

Les valeurs de K_2 et q_e sont déterminées en traçant t/q_t en fonction du temps.

III.5.4. La diffusion intra-particulaire

Il est connu que l'adsorption d'un soluté à partir d'une solution aqueuse est différente de l'adsorption d'un composant d'un mélange gazeux. En effet, d'une part il y a souvent compétition entre l'adsorption du soluté et celle du solvant, d'autre part, les transferts diffusionnels en phase liquide sont beaucoup plus lents qu'en phase gazeuse. Le processus est constitué globalement de trois étapes élémentaires: diffusion externe, interaction en surface et diffusion interne (voir figure I.4.).

Par opposition à la diffusion externe, la diffusion interne peut être considérée comme concernant tout transfert à l'intérieur de la surface d'une particule. La diffusion interne dans la structure poreuse est une étape impliquant la diffusion de l'adsorbât sous l'effet d'un gradient de concentration. C'est l'étape la plus lente et constitue donc l'étape limitante de la cinétique d'adsorption. Toutefois, on peut distinguer deux contributions couplées mais en deux phases différentes :

- Diffusion dans le volume de la phase liquide à l'intérieur des pores, caractérisée par un coefficient de diffusion D_{pore} .
- Diffusion dans la couche adsorbée sur les parois des pores ou diffusion de surface, caractérisée par un coefficient D_s .

Ces phénomènes sont généralement regroupés sous un seul paramètre, la diffusivité effective 'De'. Selon l'importance de l'une ou de l'autre de ces diffusions, plusieurs modèles simplifiés sont utilisés pour représenter la cinétique de transfert de matière global entre la phase liquide ou gazeuse et la phase adsorbée. Citons par exemple, le modèle théorique de Weber et Morris [92] basé sur la diffusion intraparticulaire et qui est décrit par une relation de type :

La constante de vitesse de diffusion est donnée par l'équation :

$$q = Kp(t)^{0.5} \quad \text{Eq.III.16}$$

K_p : constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$).

On traçant la capacité d'adsorption « q » en fonction de $(t^{0.5})$, on obtient la valeur de K qui est la pente de la droite obtenue.

III.6. Isothermes d'adsorption du BM

Les données de fixations du colorant sur le charbon actif sont traitées selon les équations linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin. Le but de cette linéarisation est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel se fait l'adsorption et d'en déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

III.6.1. Equilibres d'adsorption

L'un des objectifs poursuivis par la recherche dans le domaine de l'adsorption est d'établir des équations permettant de rendre compte de la forme des isothermes. Pour cela, différents modèles ont été proposés dans la littérature, les plus utilisés sont :

III.6.1.1. Langmuir (1915)

Le modèle de fixation réversible en surface est l'un des plus utilisés pour la modélisation des cinétiques d'adsorption. A l'équilibre, on retrouve le modèle de Langmuir

qui considère que la substance adsorbée (adsorbât) forme une couche mono-moléculaire à la surface de l'adsorbant.

Langmuir propose le modèle linéarisé est donné par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq. III.17}$$

Avec :

q_m : quantité maximale de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g);

K_L : constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg) qui représente le rapport des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption [83, 84].

III.6.1.2 Freundlich (1962) [6, 21- 24]

En 1939 Freundlich et Heller proposent l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n$$

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse du charbon à l'équilibre (mg/g) ;

K_f : paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale ;

$1/n$: paramètre relié à l'intensité d'adsorption.

La linéarisation de l'équation ci-dessus permet de déterminer les deux constantes K_f et n , qui dépendent de la température et de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant. Cette conversion logarithmique prend la forme:

$$\ln Q_e = \ln k_f + n \ln C_e \quad \text{Eq. III.18}$$

Il s'agit d'une équation de la forme $Y=ax+b$, où l'ordonnée à l'origine de la droite de régression correspondante est égale au terme $\log K_f$, et la pente de cette même droite est égale à $1/n$.

En particulier, $1/n$ indique la variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement

- $1/n < 1$: l'isotherme correspond au modèle de Langmuir c'est-à-dire de type L;

- $1/n > 1$: indique une adsorption coopérative qui entraîne de fortes interactions entre les molécules d'adsorbât entre elles;
- $1/n = 1$: la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration.

Le domaine d'application des modèles à deux paramètres est souvent limité, c'est pourquoi des modèles à plus de deux paramètres sont proposés dans la littérature.

III.7 Etude de l'adsorption sur colonne

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'adsorption sur une colonne en optimisant les conditions opératoires de l'évolution d'adsorption.

Le principe de fonctionnement consiste à percoler verticalement les solutions contaminées (Un colorant) dans une colonne remplie de CAI et de suivre l'évolution de la concentration des solutés à des différentes sorties de la colonne d'adsorption en fonction du temps. La variation de l'adsorption en fonction de la hauteur du lit adsorbant et de la vitesse ou du débit du liquide sera étudiée afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur la rétention.

Une modélisation des courbes de percée est réalisée grâce aux modèles de Clark, Wolborska, Bohart et Adams et Dole et Klotz.

III.7.1 Essais d'adsorption

L'étude expérimentale réalisée sur la colonne d'adsorption (Figure III.2) suit les étapes suivantes :

1. préparation des solutions à base d'un colorant (BM) à différentes concentrations (par dilution de la solution mère),
2. effectuer des prélèvements aux temps de réactions donnés sur différentes hauteurs de la colonne,
3. analyse du filtrat par spectrophotométrie UV/vis,
4. le débit est fixé entre 5ml/min et 10 ml.min⁻¹.
5. le pH est régulé à **7,0**.
6. charbon en grains est rempli sur 10 cm de hauteur équivalent à une masse de 7g.

III.7.2 Les essais d'adsorption sur la colonne

La colonne est alimentée avec la solution à 50 mg/l de la solution de bleu de méthylène. Les courbes de percée sont réalisées pour une hauteur de lit de CAI et deux débits différents (10 ml/min; 5 ml/min). La concentration initiale en polluant est constante à l'entrée. A la sortie de colonne, on effectue des prélèvements de en fonction du temps puis on détermine les concentrations en soluté. On arrête l'expérience quant les concentrations des échantillons à la sortie deviennent égales à la concentration initiale à l'entrée (50mg/l).

III.7.3 Application des modèles d'adsorption en mode dynamique

III.7.3.1 Modèle de BOHART et ADAMS 1920

Ce modèle est donné par l'équation :

$$\ln \frac{C}{C_0} = KC_0 t - KN_0 * \frac{Z}{U} \quad \text{Eq. III.19}$$

On trace : $\ln C/C_0 = f(t)$, la droite obtenue est de la forme $y = ax + b$; de cette droite on tire le paramètres K et la capacité maximale d'adsorption N_0

Avec

K : Constante de vitesse d'adsorption

N_0 : Capacité maximale d'adsorption

III.7.3.2 Modèle de WOLBORSKA

Ce modèle est représenté par l'équation

$$\frac{\ln C}{C_0} = \beta a * \frac{C_0}{N_0} * t - \frac{\beta a Z}{U} \quad \text{Eq.III.20}$$

βa : Coefficient cinétique de transfert de masse.

En utilisant les mêmes tableaux du modèle de Bohart et Adams on trouve une droite après avoir tracé l'équation qui relie $\ln C/C_0 = f(t)$.

Le calcul des vitesses (m/h) se fait suivant l'équation :

$$V = U * \frac{C_0}{N_0 + C_0} \quad \text{Eq.III.21}$$

U : Vitesse de filtration (ml/min)

C_0 : Concentration initiale du soluté (mg/l) =50mg/l

N_0 : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

V : vitesse de déplacement du front d'adsorption en (ml/min).

CHAPITRE IV
Résultats et discussions



Chapitre IV

Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré au traitement des résultats obtenus sur l'étude de l'adsorption sur colonne à lit fixe en CAI. En premier lieu, la caractérisation du charbon sera présentée suivi de l'étude de l'adsorption dans un réacteur batch afin de déterminer le type d'isotherme d'équilibre du système étudié. En fin, l'étude du procédé d'adsorption sur colonne sera discutée.

IV.1. Caractéristiques générales de charbon actif

Dans cette étude, le charbon actif utilisé est un charbon granulé industriel (CAI). Les caractéristiques générales de ce charbon sont obtenues selon des méthodes normalisées [3,4].

IV.1.1. Les caractéristiques physiques du charbon

Le tableau IV.1 regroupe les différentes caractéristiques du charbon actif utilisé dans notre étude. En effet, le taux de cendre de charbon actif représente une faible teneur en matière minérale (cendre) un faible taux de cendre indique un bon adsorbant. La faible teneur en humidité. Ce constat met en évidence une faible conservation en teneur en eau par les charbons actifs. Nos résultats corroborent les résultats publiés en littérature [85].

Tableau IV.1 : les caractéristiques physique-chimique de charbon actif étudié

<i>CARACTIRISATION</i>	<i>LA VALEUR</i>
Granulométrie mm	2<d<3.5
La teneur en humidité %	0.54
Le taux de cendre %	7.76
Le pH	6.61
la densité apparente g/ml	0.487
la densité réel g/ml	1.5
Volume poreux total ml/g	1.386
Indice d'iode mg/g	304.56

L'indice de bleu de méthylène. Les indices d'iode et de phénol sont des paramètres de contrôle de la qualité des adsorbants. Ils sont depuis longtemps utilisés comme outils pour l'évaluation de la capacité d'adsorption et de la structure physique du charbon actif.

L'indice de bleu de méthylène est corrélé à la capacité du charbon à adsorber des substances de grande masse moléculaire qui nécessitent un grand nombre de macro-pores. L'observation des valeurs consignées dans le tableau ci-dessous. Montre que le charbon industriel (CAI) présente un volume macroporeux important

IV.1.2. Capacité d'adsorption

La figure IV.1 regroupe les différentes courbes représentant l'évolution de la concentration de solution BM en fonction du temps pour différentes concentrations initiales : de 10. 25. 30.40. 50 mg/l. Ces résultats sont obtenus pour un temps de contact de 2h 30min entre 0.5 g de charbon actif et les différentes solutions préparées.

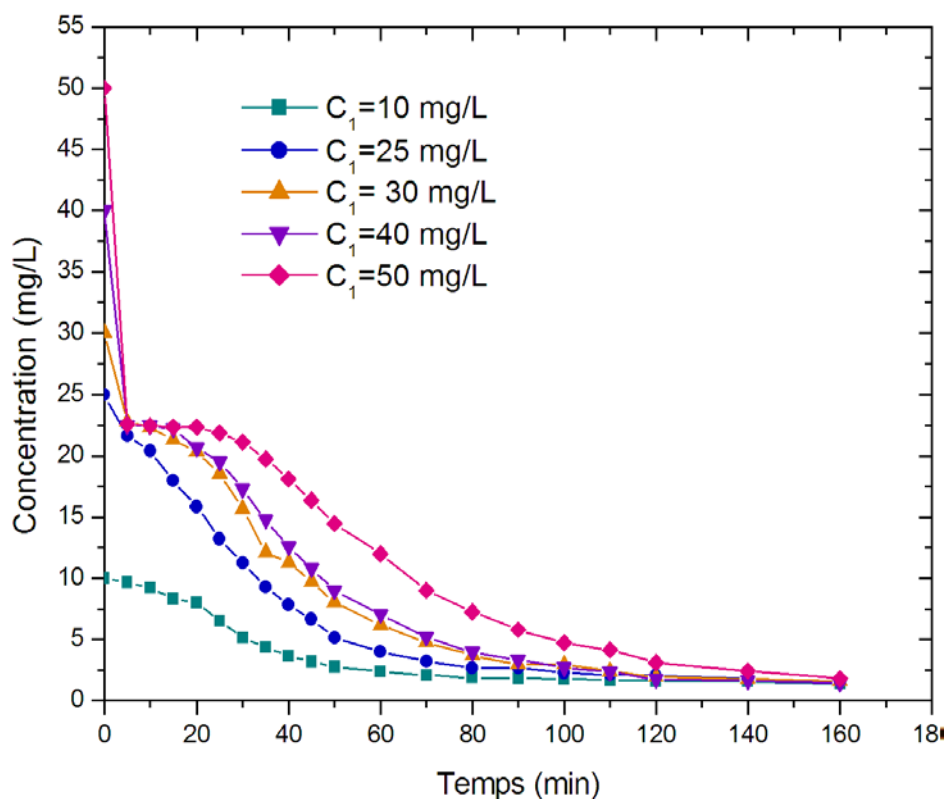


Figure IV.1 : Evolution de la concentration en BM en solution en fonction du temps de séjour dans le réacteur pour différentes concentrations initiales de BM avec 0.5 g de CAI.

Les résultats obtenus montrent que la concentration en BM diminue en fonction du temps mais se stabilise au bout de 60 minutes presque pour toutes les solutions. La stabilité représentée par la constance de la concentration indique que le temps d'équilibre est atteint.

Les résultats des capacités d'adsorption « q » en fonction du temps pour des différentes concentrations initiales de BM : 50, 40, 30, 25, 10 mg/l sont regroupés par les courbes tracées sur la figure IV.2.

La quantité du bleu BM adsorbé sur le charbon actif en grains (CAG) est représentée dans le tableau suivant :

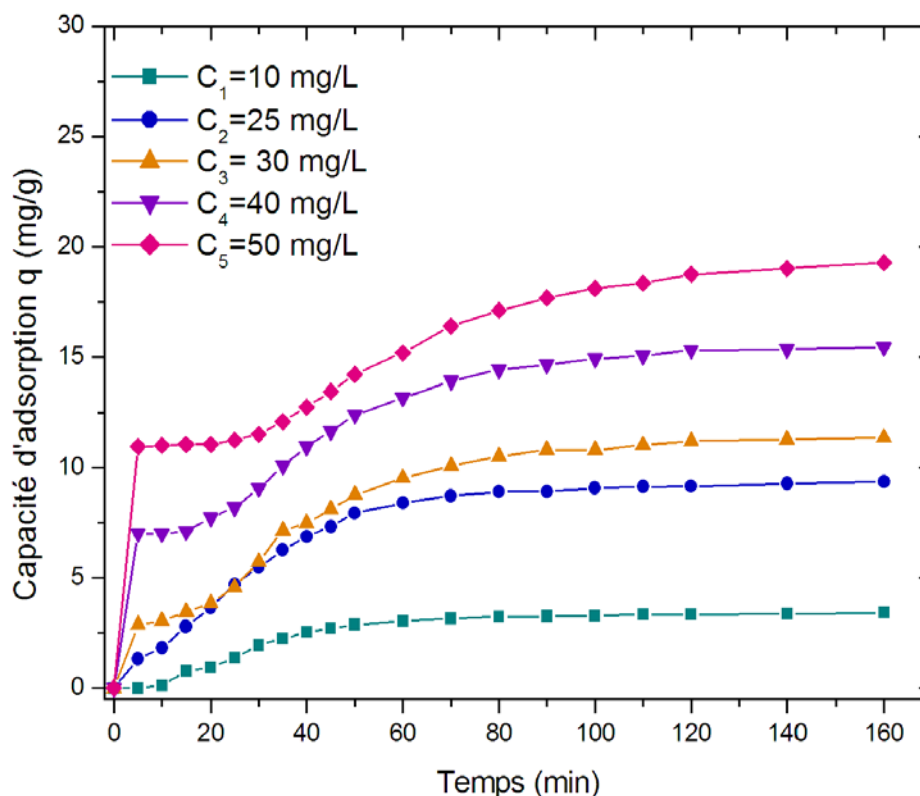


Figure IV.2: Evolution de la capacité d'adsorption de BM en fonction du temps de séjour à différentes concentrations initiales en BM. 0.5 g de CAI.

D'après les courbes représentées par la figure IV.2. Nous constatons que la cinétique d'adsorption du BM présente deux étapes distinctes. La première étape correspond au transfert de masse externe est rapide et tandis que la seconde liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne) est lente. Nous considérons que l'adsorption du BM sur le charbon actif granulé est un processus rapide puisque on obtient un temps d'équilibre au voisinage de 60min. Au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 120 min de contact. Dans la suite de notre étude nous travaillerons avec un temps de 2h30 min.

IV.1.3. Etude de la cinétique d'adsorption

IV.1.3.1. Détermination des vitesses initiales d'adsorption

Les vitesses initiales de disparition du soluté $((dC/dt)_{t \rightarrow 0})$ représentées par le coefficient cinétique d'adsorption initiale « γ » [76] ; sont déterminées par la relation III.12. Les valeurs calculées sont regroupées dans le tableau IV.2 ci-dessous.

Tableau IV.2 : Constantes et vitesses initiales d'adsorption.

C0 mg/l	10	25	30	40	50
$(dC/dt)_{t \rightarrow 0}$ (mg/l.min)	10	25	30	40	50
γ (l/mg min)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

IV.1.3.2. Cinétique de 1^{er} ordre

Nous avons tenté dans un premier temps. D'appliquer le modèle de Lagergren correspondant à une cinétique de 1er ordre pour l'étude de la vitesse d'adsorption de BM sur CAI.

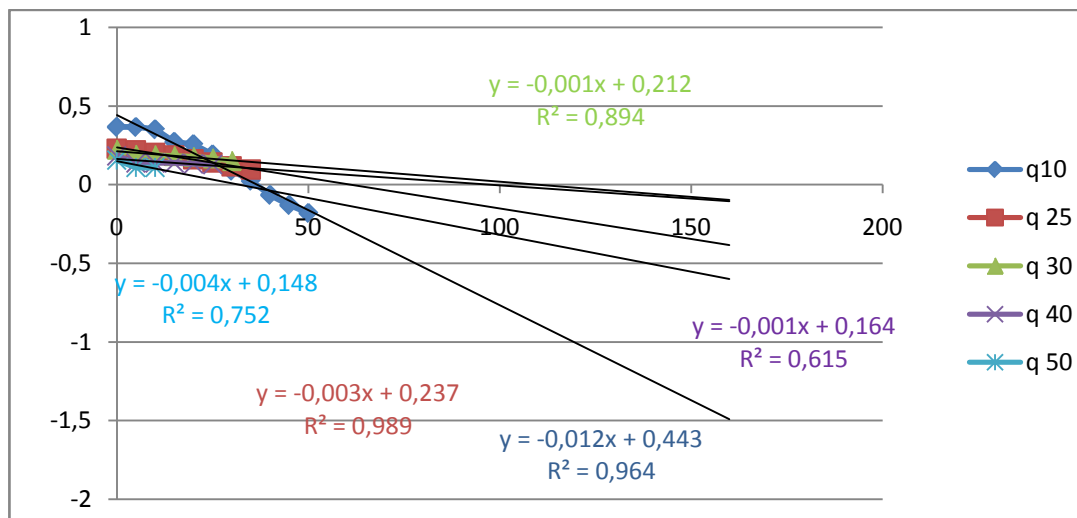


Figure IV.3: Cinétique d'adsorption de 1^{er} ordre de BM sur CAI (0.5 g) pour différentes concentrations initiales en BM

Cependant, la linéarité des points expérimentaux ayant aboutit à des écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales très larges. Cette cinétique ne peut donc s'appliquer au procédé d'adsorption de BM sur le CAI.

IV.1.3.3. Cinétique de 2^{ème} ordre

Comme les résultats précédents montrent que la cinétique d'adsorption n'est de 1^{er} ordre. Nous allons vérifier si elle est de second ordre. La cinétique de 2^{ème} ordre est déterminée à partir de la aux cas étudiés. les constantes de vitesse K_2 sont estimées en traçant t/q en fonction du temps (équation III-15). Sur les figures IV.3. Chaque droite correspondant à une teneur initiale en adsorbât. Nous permet de déduire la constante de vitesse K_2

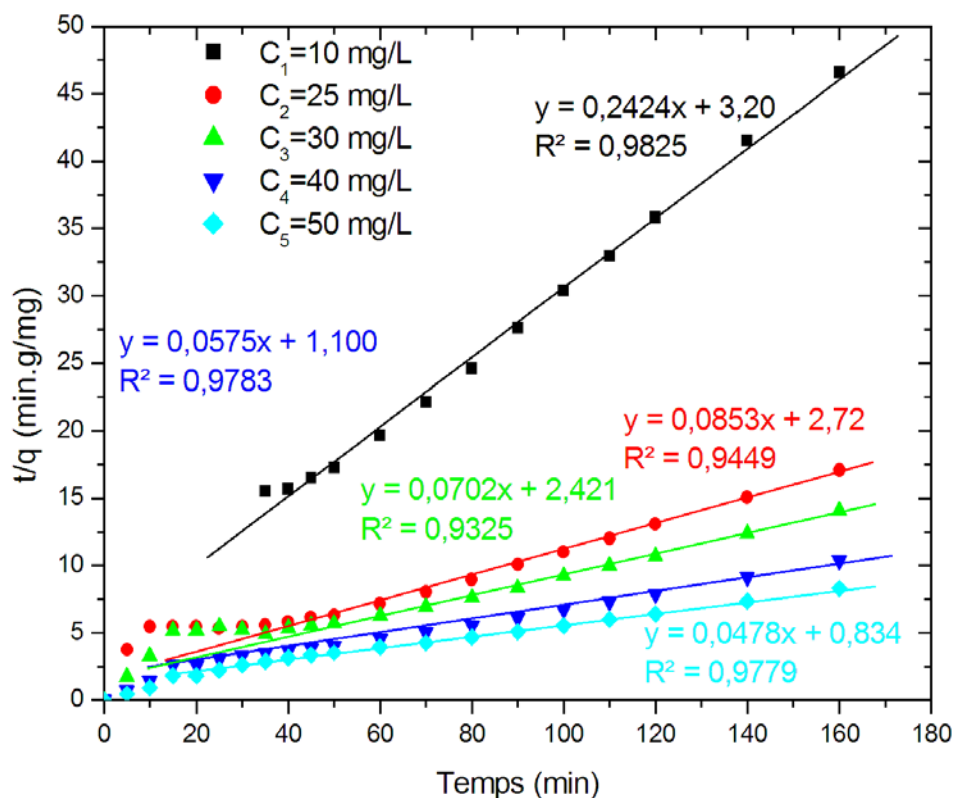


Figure IV.4: Cinétique d'adsorption de 2^{ème} ordre de BM sur CAI (0.5 g) pour différentes concentrations initiales en BM

La bonne linéarité des points avec des coefficients de corrélations élevés la cinétique d'ordre deux peut s'appliquer pour l'adsorption de BM sur le charbon.

Les résultats des calculs des coefficients de diffusion à partir du modèle de la cinétique d'ordre deux sont données dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3 : Les coefficients de diffusion calculés pour différentes concentration en BM

C_0 (BM) (mg/g)	K_2	R^2	
10	0.038	0.98	. Les valeurs estimées de ce paramètre
25	0.005	0.94	
30	0.004	0.94	
40	0.004	0.98	
50	0.003	0.98	

De l'analyse des résultats consignés dans les tableaux IV.3 ci-dessus. On constate que la constante de vitesse du second ordre K_2 diminue proportionnellement à la concentration initiale en soluté. Ces résultats obtenus sont en parfait accord avec ceux obtenus par MESKI [985].

IV.1.3.4 Influence de la résistance à la diffusion

La cinétique d'ordre deux ne donne qu'un aperçu général sur l'adsorption de BM sur CAI. En effet. Le procédé d'adsorption global est constitué de plusieurs processus élémentaires (comme il est signalé au CH. III). Les molécules de l'adsorbât sont transportées d'abord du sein de la solution qui est dans notre cas supposée parfaitement agitée. Vers la surface externe de la particule à travers le film stagnant qui l'entoure. Elles seront alors amenées à traverser le réseau des pores pour enfin s'adsorber sur leurs surfaces. Ce mécanisme de transport interne a été décrit de façon générale par la diffusion effective. Dont le flux est proportionnel au gradient de concentration.

Cependant la mise en équation des phénomènes qui se déroulent dans ce milieu hétérogène est complexe et l'exploitation des modèles de transfert de matière qui sont développés dans la littérature pour divers systèmes d'adsorption est assez ardue vu le nombre important de paramètres inconnus qui apparaissent dans les équations différentielles non linéaires. On a donc recours à des modèles plus empiriques et plus directs d'application. Ainsi pour une étude qualitative de la diffusion interne le modèle développé par Weber et Morris (Eq.III16) est le plus souvent appliqué.

Le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ (figures IV.4) permet de distinguer les étapes du processus d'adsorption.

La première portion de ces courbes tracée aux temps de séjours les plus courts est donc relative au transfert de masse externe dans le film entourant les particules et l'adsorption rapide des molécules de soluté dans les macro-pores et dans les méso-pores. La deuxième portion correspond à la diffusion intraparticulaire quand elle est l'étape limitante comme elle peut indiquer une pénétration difficile des molécules dans les micropores.

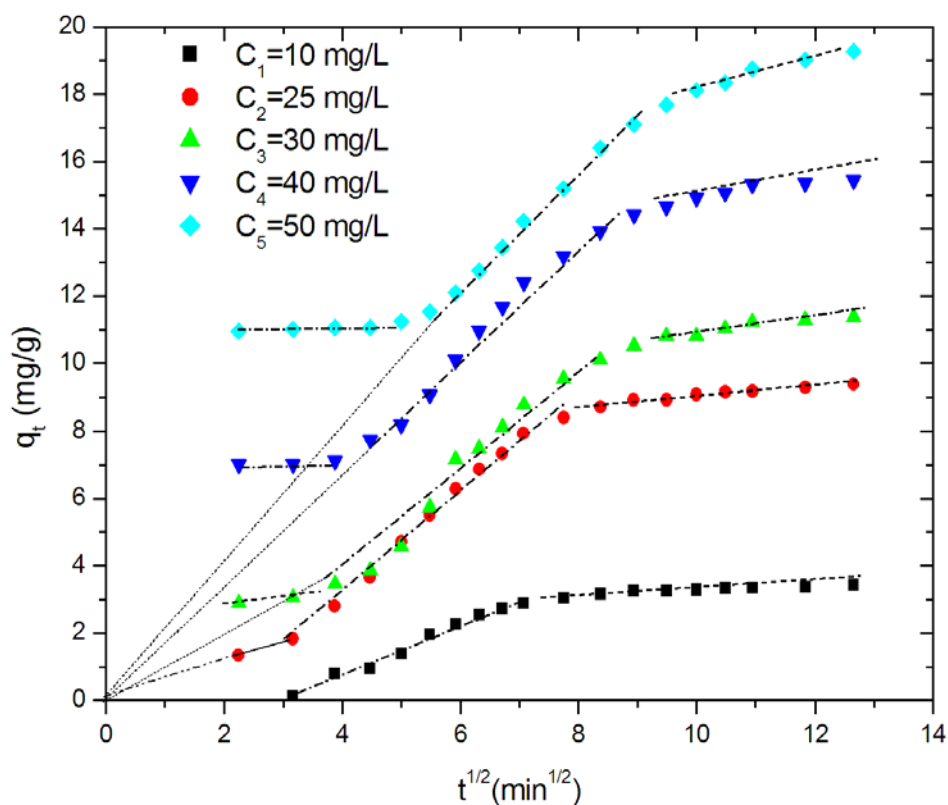


Figure IV.5: Etude qualitative de la cinétique de diffusion de l'adsorption de BM en fonction du temps de séjours à différentes concentrations initiales sur le CAI (0.5 g).

A première vue, les valeurs des ordonnées à l'origine augmentent avec la concentration initiale en adsorbât. Cela indique que la quantité adsorbée est toujours plus importante en présence d'un grand nombre de molécules d'adsorbât en accélérant la vitesse de transfert de masse (externe ou interne).

Nous constatons, dans l'intervalle de $t^{1/2}$ [2-5], que les courbes correspondant aux concentrations initiales supérieures à 25 mg/L présentent un palier dont les droites obtenues sont pratiquement de tangente horizontale presque nulle. Ce qui n'est pas le cas pour la concentration initiale 10 mg/L. Ceci traduit que la vitesse d'adsorption est constante dans les zones correspondantes.

Par ailleurs, le tronçon suivant pour les grandes teneurs initiales, les tangentes semblent passer par l'origine.

Ce résultat est à rapprocher à ceux obtenus par [85, 86] lors de l'adsorption du phénol sur le charbon actif.

La variation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ sur le CAI présente une cassure plus nette entre les deux tranches (voir figures ci-dessus). Cette déviation par rapport à l'origine est due à la modification de la vitesse de transfert de masse des adsorbât au début et à la fin de l'adsorption. La résistance intra-particulaire est donc ici très importante à partir de 60 min (pour une concentration de 10mg/L) l'adsorption des molécules se fait plus lentement dans les micropores.

Aux vues des valeurs de constantes de diffusion enregistrées dans les tableaux ci-dessous. Le processus de transfert externe se déroule très rapidement par rapport à celui de diffusion interne. On remarque également la forte influence qu'exerce la teneur initiale en adsorbât sur la vitesse de transfert.

Tableau IV. 4 : Les coefficients de diffusion calculés selon le modèle de Weber et Morris pour différentes concentration en BM.

C_0 (BM) (mg/g)	50	40	30	25	10
Kd1	1,952	1.8853	1.6648	1.3823	0.7082
C	2.1164	-1.12	-2,3433	-2.0176	-2.0176
R²	0.997	0.9891	0,9602	0.9813	0.9813
Kd2	0.5727	0.4333	0.2252	0.1253	0.0485
C	12.245	10.549	8.6179	7.8022	2.8126
R²	0.9441	0.994	0.9109	0.9658	0.9668
Kd₁/Kd₂	2,98	4,35	8,82	11,03	14,60

Le rapport entre les deux constantes de diffusion des deux est inversement proportionnel à l'augmentation de la concentration.

IV.1.4. Equilibres d'adsorption

IV.1.4.1. Isothermes d'adsorption du BM

Le tracé des isothermes d'adsorption a été effectué en utilisant les données précédentes concernant l'évolution la concentration d'adsorption en fonction du temps et pour des teneurs initiales croissantes en adsorbât. Il suffit alors de déduire la quantité de soluté adsorbée à partir de la courbe représenté par la figure IV.2.

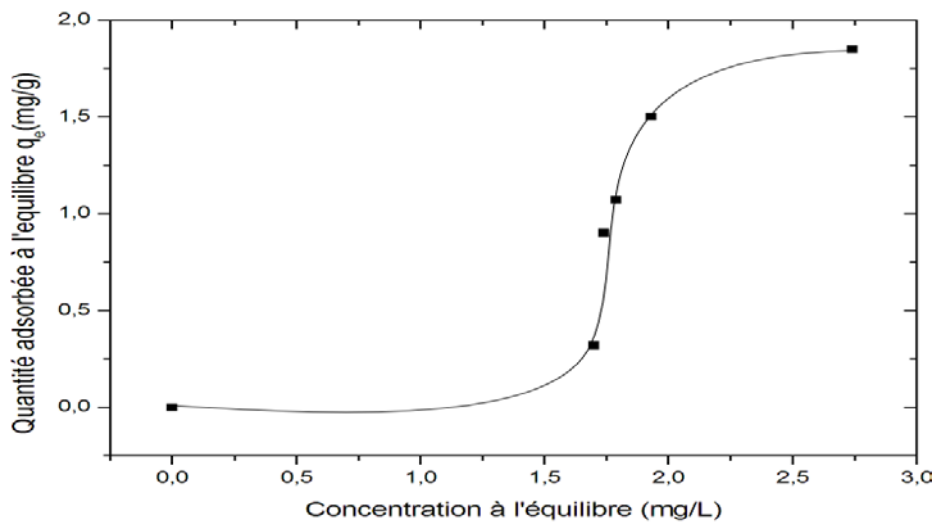


Figure IV.6: Isotherme d'adsorption de BM donnée par l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction du temps d'équilibre.

L'isotherme d'adsorption de BM sur le CAI s'approche du type S indiquant ainsi une vitesse d'adsorption lente pour les faibles concentrations initiales. Dans ce cas, il serait opportun d'augmenter la concentration initiale en soluté pour favoriser l'occupation des sites internes dans les pores et conduire éventuellement à la formation de multicouches.

Des résultats similaires sont obtenus pour une étude réalisée en augmentant la quantité du CAI

IV.2 Etude du procédé d'adsorption sur colonne

IV.2.1 Courbe de percée

L'étude dynamique réalisée sur une colonne à lit fixe de CAI de 10 cm de hauteur (Voir le schéma figure III.2) à différents débits d'écoulement de l'adsorbât (BM) de concentration 50 mg.

Les courbes de percée obtenues pour l'étude de l'adsorption de la solution de BM sur CAI à différents débits (5 et 10ml/min) sont présentées sur la figure IV.6.

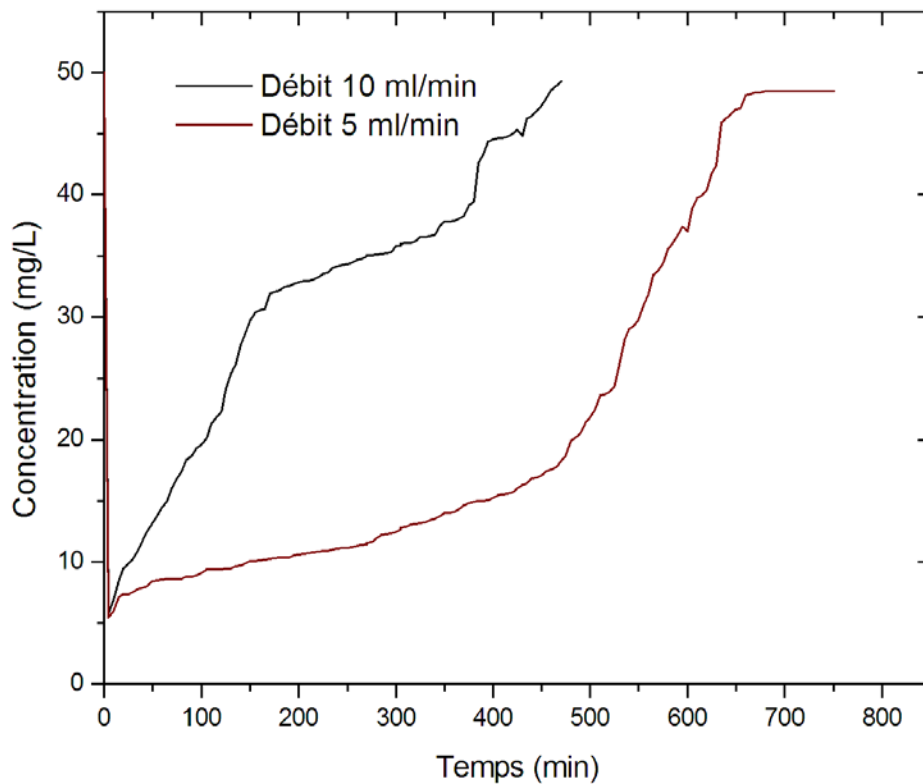


Figure IV.7 : Courbe de percée obtenue sur une colonne à lit fixe CAI (7 g) de 10 cm de hauteur pour deux débits d'écoulement 5 mL/min et 10 mL/min.

L'allure des courbes de percée se présente comme suit :

- la première partie caractérise la rétention où l'efficacité est maximale. En effet, la concentration à la sortie de la colonne en soluté est très faible;
- la deuxième partie qui caractérise l'instant où le soluté (BM) commence à être entraîné par la solution à la sortie de la colonne. Ceci traduit la fuite du soluté dans la phase aqueuse; dans cet intervalle, la concentration du soluté est faible et elle reste constante. En effet, la courbe de percé obtenue pour 5 mL/min, la concentration varie de 10 mg/L à 15 mg/L dans l'intervalle de 150 min à 400 min. Par contre, pour celle de 10 mL/min la variation de la concentration en soluté est plus rapide et la courbe comporte des parties croissantes telles que la concentration varie de 10 mg/L à 31 mg/L pour un intervalle de 29 à 170 min. Ceci peut être expliqué par la forte vitesse d'écoulement de la solution qui réduit le temps de contact entre l'adsorbât et charbon.
- La troisième partie de la courbe est caractéristique de la saturation du lit adsorbant. dans ce cas $C \approx C_0$. C'est une étape courte.

Les courbes de percée obtenues au cours de cette étude montrent que l'efficacité du procédé expérimental utilisé dépend des conditions opératoires dont la vitesse d'écoulement étudié de notre cas sachant que d'autres paramètres peuvent avoir une influence sur le rendement du procédé d'adsorption à savoir ; la hauteur de la colonne le volume moléculaire de l'adsorbât.

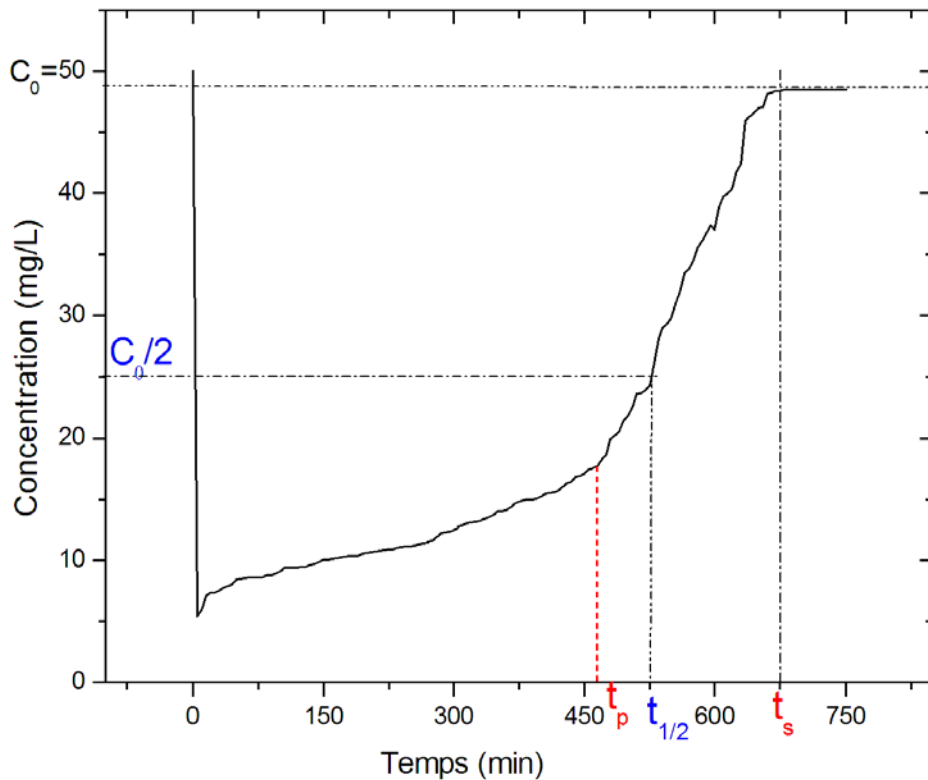


Figure IV.8 : Courbe de percée obtenue sur une colonne à lit fixe CAI (7 g) de 10 cm de hauteur pour un débit d'écoulement 5 mL/min.

La courbe de percée représente l'évolution de la concentration en fonction du temps. Cette courbe permet de déterminer certains paramètres tels que le temps de percée, le temps de saturation et le temps correspondant à la demi-saturation. D'après la figure IV.7 qui représente à la courbe de percée obtenue pour un débit de 5 mL/min, les paramètres enregistrés sont :

- Temps de percée : $t_p = 464$ min pour une concentration de 17,63 mg/L,
- temps de saturation : $t_s = 674$ min pour une concentration de 48,6 mg/L,
- temps de demi-saturation : $t_{1/2} = 525$ min.

IV.2.2 Application des modèles d'adsorption en mode dynamique

D'après la littérature, les phénomènes d'adsorption en régime dynamique sont décrits globalement par deux phénomènes : le premier modèle donné par BOHART-ADAMS (1920) et dont l'hypothèse de base est l'existence d'un état d'équilibre. Ce modèle a été développé par la suite permettant des déterminations qui sont : la capacité d'adsorption à saturation, des valeurs de constantes de vitesse et la vitesse de déplacement du front d'adsorption.

Un autre type de modèle est celui de CLARK (1987) permet une bonne représentation des courbes de fuite, même hors l'équilibre, connaissant le paramètre « n » de l'isotherme d'équilibre statique de FREUNDLICH.

Les tracés de $\ln C_t/C_0$ en fonction du temps pour les deux cas réalisés de l'adsorption sur colonne sont représentés par la figure IV. 8.

Ces courbes permettent de déduire les paramètres correspondant deux modèles selon les relations III. 19 et III.20.

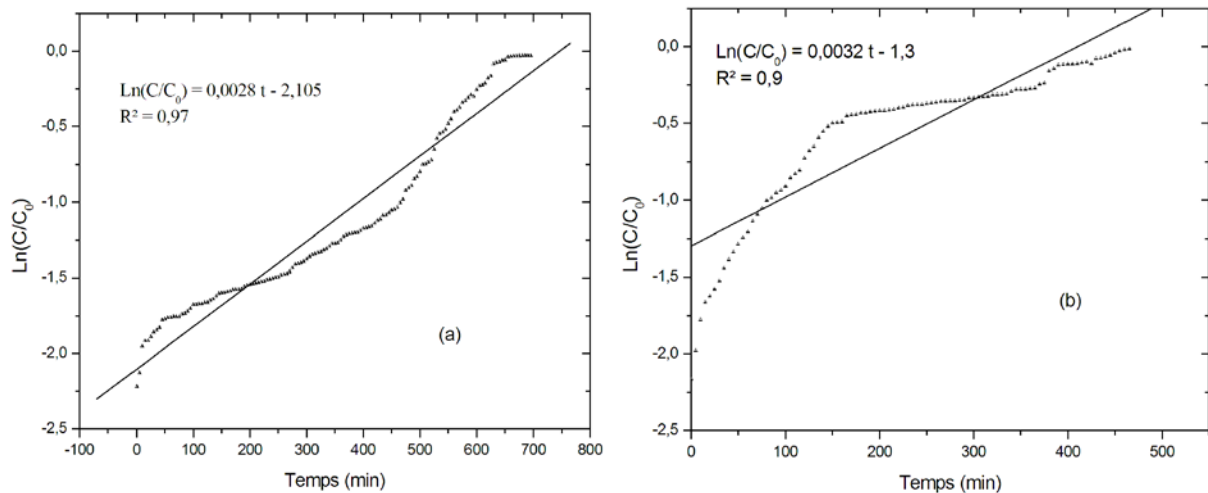


Figure IV. 9 : $\ln C_t/C_0$ en fonction du temps : (a) débit 5 mL/min ; (b) débit 10 mL/min.

a) Modèle de Bohart et Adams (1920)

Par identification, les constantes du modèle Borahat-Adams peuvent être déduites de l'équation de la droite de la régression linéaire dans les deux cas étudiés. Les valeurs estimées sont regroupées dans le tableau IV.5 suivant :

Tableau IV. 5 : Les constantes du modèle de Bohart-Adams estimées

Débit (mL/min)	5	10
K (l/mg.min)	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
N0 (mg/g)	26.45	108.083

K : Constante de vitesse d'adsorption

N0 : Capacité maximale d'adsorption

b) Modele de Wolborska

En utilisant les mêmes courbes du modèle de Bohart- Adams, les paramètres obtenus à partir du modèle de Wolborska sont consignés dans le tableau IV.6 ci-dessous ;

Tableau IV. 6: Les constantes du modèle de Bohart-Adams estimées

Débit (mL/min)	5	10
Ba min-1	$1.058 \cdot 10^{-3}$	6.48510^{-4}
N0 mg/g	26.45	10.81
v l/min	$9.434 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$

Ba : Coefficient cinétique de transfert de masse.

U =10ml/min. une hauteur Z = 10ml et une concentration initiale C0=50 mg/l.

La remarque tirée du modèle de Bohart et Adams est que les capacités d'adsorption N_0 obtenues pour une vitesse de 5ml/min et une hauteur de lit adsorbant de 10 cm

Le modèle de Wolborska a permis de déterminer la vitesse de déplacement du front d'adsorption et le coefficient de transfert de masse *Ba* leurs valeurs ne varient pas beaucoup avec l'augmentation du débit. La capacité d'adsorption maximale est proportionnelle à la hauteur du lit adsorbant.

CONCLUSION

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce mémoire de Master, une colonne d'adsorption à lit fixe au CAGI est conçue afin de soutenir les travaux pratiques prodigués en génie des procédés, plus exactement en génie de l'environnement. Ce présent travail est donc une contribution et un renforcement de formation pédagogique des étudiants du département de génie des procédés.

Le premier objectif visé dans cette étude est la conception de la colonne et le second objectif est l'étude du procédé d'adsorption sur la colonne réalisée par la détermination de la courbe de percée.

A l'issue de ce mémoire, nous avons pu cerner les conditions assurant les meilleurs rendements d'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif granulé industriel, dont les caractéristiques physicochimiques sont préalablement déterminées.

Le rendement maximal d'adsorption sur le CAI est de 90% sous les conditions opératoires ci-dessous :

- temps de séjours $t_s = 03$ heures
- une concentration initiale en adsorbât $C_0 = 10, 25, 40$ et 50 mg/L
- une masse de charbon de 0.5 g dans 200 mL de solution de BM.

Néanmoins, les résultats des essais d'adsorption dans un réacteur Batch ont révélé que l'isothermes d'adsorption de BM sur le CAI est de type S indique la formation de multicouches.

Cinétique d'adsorption :

- les résultats des essais ont permis de mettre en évidence que la vitesse d'adsorption est de 2^{nd} ordre. Les valeurs moyennes de ces constantes varient de 0.04 à 0.003 . La vitesse d'adsorption diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en adsorbât.
- les résistances au transfert de matière dans les particules ne sont pas négligeables, notamment au début du processus la résistance externe est prépondérante,
- la diffusion intra particulaire devient plus lente à partir d'une certaine durée depuis le début du processus (approximativement 60 min). En particulier, les valeurs des coefficients de transfert par diffusion intraparticulaire dépendent de la concentration de la solution.

L'étude dynamique réalisée sur une colonne à lit fixe de CAI, nous a permis de déterminer les paramètres de percée pour un débit d'écoulement de 5 mL/min et une concentration initiale de 50 mg/min qui sont :

- Temps de percée : $t_p = 464$ min pour une concentration de 17,63 mg/L,
- temps de saturation : $t_s = 674$ min pour une concentration de 48,6 mg/L,
- temps de demi-saturation : $t_{1/2} = 525$ min.

Afin de compléter cette présente étude, il serait intéressant ultérieurement :

- de réaliser d'autres essais en variant la hauteur du lit fixe et augmenter la concentration initiale.
- appliquer d'autres modèles d'équilibre d'adsorption sur colonne et les méthodes statistiques tels que les plans d'expériences ou les plans de mélange, pour la modélisation et l'optimisation du procédé d'adsorption des en additionnant d'autres composés polluants.
- de régénérer le charbon après utilisation,

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] **Lorraine Rouisse Et Al**, « Déchets Et Sols Pollués », Environnement Et Santé Publique, Edisem / tec et doc action val / paris, (2003)
- [2] **Nabila boualla et ahmed benziane**, «Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran » Afrique science 07(2) (2011) 56 – 73
- [3] **N'guessan Joachim Krou**, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques», thèse doctorat, de l'université de toulouse.(2010)
- [4] **Benamraoui Faouzia**, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture», Thèse Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1. (2014)
- [5] **Stéphanie Marsteau** « traitement des gaz dangereux capté sur les lieux de travail » institue national de recherche et de sécurité ED4263 (2005)
- [6] **M. Hemati** « L'adsorption Industrielle» Inp Enciacet A7
- [7] **Shahid Ayoub** «Simulation et optimisation de procédés d'adsorption modulée en pression - Formulation et résolution à l'aide de l'optimisation dynamique hybride » Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010)
- [8] **N. Glinka**, «Chimie générale, traduit du Russe, tome 1, édition MIR, Moscou, (1981).
- [9] **Th. Wolkestein**, Physico- chimie de la surface des semi – conducteurs, édition MIR MOSCOU, (1977).
- [10] **Manceau, A, Marcus, M.A, Tamura,N**, « Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science » . Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49, 341-428. (2002)
- [11] **Bougdah Nabil**, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007)
- [12] **Naib N.** « étude du procédé d'adsorption du phénol su du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience » ,mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara, Boumardes (,2006)
- [13] **El M'rabet M.** « Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran ». Thèse d'état, aguadir, (2002).
- [14] **Seiber J. N.** (Ed) .Ragsdale N.N. and Kuhr R. J, Acs. Symposium series, N° 336, 80-105. (1987).
- [15] **Masschelein W.J, Denis M. et Ledent R, J.** Water and Sewage Works, 8, 69-72 (1977).

- [16] **Bellir K.**, « Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges », Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine, (2002).
- [17] **Slejko E. L. and Dekker M.**, « Adsorption Technology »; A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York (1985).
- [18] **D. Ruthven, S. Farooq, et K. Knaebel.** « Pressure swing adsorption » . VCH: New York, NY, 1994
- [19] **Monarrez I. M.**, « Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques », Thèse doctorat, institue agronomique Paris– Grignon (2004).
- [20] **C.E. Chitour** , Chimie des surfaces, introduction a la catalyse, 2ème édition, Alger , (1981).
- [21] **Demirbas A, Sari A, Isildak O, J.** hazardous Materials B, **135**, 226-231, (2006).
- [22] **Arias M., Barral M. T, Mejuto J. C., J.** Chemosphere, **48**, 1081–1088, (2002)
- [23] **Avom J, Ketcha Mbadcam J, Matip M. R. L,** Germain P., J. African journal of science and technology, 2, 1-7, (2001).
- [24] **Giles C.H, MC Evant M, Nakhawas S.W. and Smith D. J,** J. Chem. Soc., **3973**, (1960).
- [25] **Edline F,** « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie », édition cebedoc editeur 2ème édition, liegep. 251 à 271, (1992),
- [26] **Amirouch Leila épouse Outoua,** « Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II) du Zinc 5(II) et des polyphénols par bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes », Mémoire magister, Univercité Mouloud Maamri Tizi-Ouzou, (2011)
- [27] **Abdelkrim Azzouz,** Cinétique chimique, 1 ère édition Alger, (1991) .
- [28] **De Laat J.,** « Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation » , Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers, (1988).
- [29] **Loui Robert,** Opération unitaire « Adsorption », Technique De L'ingénieur, J. 2730 A – 9, (2000),
- [30] **Mark Clause** « Etude d'un procédé d'adsorption TSA (temperatur swing adsorption) a chauffage et refroidissement indirects », Thèse de doctorat, INSA-Lyon, (2013)
- [31] **Manuel-adsorption Fiva,** « Absorption Gaz-Liquide », Inp Enciacet A7, (2015)
- [32] **Shin, H.C, Park, J.W, Park, K, Song, H.C** « Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption », Environ. Pollut., 119 (2), 227–236. (2002).

- [33] **M. Sahal, Rerrandon- Dussart O**, « Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles », revue des sciences de l'eau, vol. 6, p 63 – 80.
- [34] **Bohart G, Aoams E.Q**, «Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. »J. Am. Chem. Soc, 42, 523-544, (1920).
- [35] **Clark R.N.** «Evaluating the cost and performance of fieldscale granular activated carbon Systems», Environ. Sci. Technol., 21, 6, 573-580. ., 1987
- [36] **H.C. Thomas**, «Heterogeneous ion exchange in a flowing system», J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1664–1666.
- [37] **Y.H. Yoon, J.H.Nelson**, «Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life» , Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45 (1984) 509–516.
- [38] **M. Sahal, Rerrandon- Dussart O**, « Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles », revue des sciences de l'eau, vol. 6, p 63 – 80.
- [39] **Dubin, M.M.**. Izv. Akad.Nauk. SSSR, Ser. khir., pp. 19-61(1979)
- [40] racc-bilio- etude-urgenceeau-irh-traitement toxique (1) Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques – Fiches Traitements
- [41] **D. Ruthven**, « Principles of adsorption and adsorption processes » John Wiley and Sons Inc., 1984
- [42] **Min-Yu, T., Su-Hsia, L.** « Removal of basic dye from water onto pristine and HCl activated montmorillonite in fixed beds». Desalination 194, 156–165.2006.
- [43]**Kaufhold, S., Pohlmann-Lortz, M., Dohrmann, R., Nüesch, R.** «About the possible upgrade of bentonite with respect to iodide retention capacity », Appl. Clay Sci. 35, 39–46.2007
- [44] **Betega et al**, «Organoclays: properties, preparation and application ». Appl. Clay Sci., 42, 8-24. 2008
- [45] **Yahiaoui N**, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive des sur carbonate de calcium, Hydroxyapatite et Charbon actif » .Thèse de Magister. Université de Mouloud MAMMERI. 2012
- [46] **Pascal Mays**, « Charbon actif et dépollution, » Environnement et technique, N°1893, p. 87 à 89. Septembre (1999),
- [47] **Benfield L. D, Judkins J.F., Weand B. L.**, Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J) 07632, p 510, (1982)
- [48] **E. Fernandez Ibañez**, « Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous », Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, p.12-16. (2002)

- [49] **M. Gueye, J. Blin., C. Brunshwig**, « Etude de synthèse des charbons actifs à partir de biomasse locales par activation chimique avec H_3PO_4 », journées scientifiques du 2iE Ouagadougou, 6ème édition, 4-8 avril, 2011.
- [50] **M. Sahal, Rerrandon- Dussart O**, « Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif » : comparaison et simplification de différents modèles, revue des sciences de l'eau, vol. 6, p 63 – 80.
- [51] **Masschelein W.J., Denis M. et Ledent R., J.** Water and Sewage Works, **8**, 69-72 (1977).
- [52] **F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio**, Adv. Colloid Interface Sci., 1998, 76, 271.
- [53] **H. Le Pape**. Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active « Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion », Thèse de Doctorat, Université de Limoges France, p.200. (2003),
- [54] **Soleimani M, Kaghazchi T**. “Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones”. An agricultural waste. Bioresourtechno (2008)99, 5374-5383.
- [55] **Chen Y et al**. “Application studies of carbon derived from rice husks produced by chemical- thermal process”. A review Adv. Colloid interface Sci (2011)163, 39-52.
- [56] **R. Kumar, M.A. Barakat**. “Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel”. Chemical Engineering Journal 226 (2013) 377–383.
- [57] Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris. « Traitement de potabilisation des eaux de surface, adsorption sur charbon actif ». Conf (2006).
- [58] **O. Joseph**. « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués ». École doctorale Chimie de Lyon (2009).
- [59] **M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev**, « Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash». Journal of Colloid and Interface Science 409 (2013) 112–122.
- [60] **I. Bounour**, « Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'Etat », Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p.6. (2009)
- [61] **A. Ahmad** pour, D.D. Do, Carbon, **1996**, 34, 471.
- [62] **R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate**. « Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management », 27 (2007) 1129-1138.
- [63] **A. Demirbas**. «Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review», Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 1–9.
- [64] **Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., J.** Chemosphere, **48**, 1081–1088, (2002)

[65] **Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., J.** African journal of science and technology, **2**, 1-7, (2001).

[66] **M. J. Ahmed, S. K. Dhedan** «Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons». Fluid Phase Equilibria. 317 (2012) 9-14

[67] **Carmen Manole Creangă** « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse de Doctorat, École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés(2007)

[68] **Djidjel Tadjia** . « Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels», Université Med-BOUDIAF d'Oran, Thèse magister, (2011)

[69] **Degremont**, « mémento.Technique de l'eau ».10^{ème} édition copyright, (2005).

[70] **C.Gomellaet H GUERREE**. « Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales » 2^{ème} édition Eryrolles, paris.

[71] **Deline.F**, « l'épuration physico-chimique des eaux. » Éditions Cebedoc, (1988).

[72] **Bouchelta Chafia** , «étude de l'adsorption des métaux Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} sur charbon actif en grain. modelisation » memoire magister, Université Badji Mokhtar-Annaba (2003)

[73] **E.F. Ibanez**, «Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous», Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).

[74] **H.A. El-Sheikh , P. Newman , H.K. Al-Daffae , P. Suki and N. Cresswell**, Analytical and Applied Pyrolysis,71, pp 151, (2004).

[75] **N. Hamaidi**, «Etude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif ; modélisation par les plans d'expériences», Thèse de Magister, Université de Bejaia, (2002).

[76] **E.F. Jaguaribe, L.L. Medeiros, M.C.S. Barreto and L.P. Araujo**, Brazilian Journal of Chemical Engineering, **22**, pp 41, (2005).

[77] **R. Shin Juang, R. Lin Tseng and F. Chin Wu**, Adsorption, **7**, pp 65, (2001).

[78] **S. Rengaraj, M. Seung- Hyeon, R. Sivabalan, B. Arabindoo and V. Murugesan**, Waste Management, **22**, pp 543, (2002).

[79] **M. Slasli**, «modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale», Thèse de Doctorat, Université Neuchâtel, (2002).

[80] **A. Subramani**, «Adsorption of organic pollutants onto natural adsorbents», Thesis of Master, University of Mississippi State, (2002).

[81]**Samira Meski** «Comparaison Des Performances De Charbons Actifs Pour L'adsorption De Polluants Organiques » ,Mémoire de magister, Université A. Mira – Bejaia(2007)

[82] **M. Kaustubha, D.Das and M.N. Biswas**, Chemical Engineering, **115**, pp 121, (2005).

[83] **Prof. C. Pulgarin**. « Le processus d'Adsorption dans le traitement des eaux industrielles », EPFL-SSIE, (2008)

[84] **Eau De Paris**« Traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur charbon actif »Societe Anonyme De Gestion Des Eau Paris, (2006)

[85] **Sylvain Giraudet** «Performances Et Securite Des Procedes De Traitement Des Composes Organiques Volatils Par Adsorption Sur Charbon Actif » Thèse de Doctorat, Universite De Nantes,(2006).

Les Annexes

I/ Préparation des solutions études réactifs

1) Préparation de solution thiosulfate de 0.1N

- 1- préparation 3.102g de ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de masse molaire $M=248.17$ g/mole qui donne 0.1 mole
- 2- dissolves dans environ 250ml d'eau en agitant

2) Préparation de solution d'iode de 0.1N

L'iode étant très peu soluble dans l'eau, il faut mettre en solution de KI en excès

- 3- préparation 33.2g de KI de masse molaire $M=166.01$ g/mole qui donne 0.1 mole
- 4- dissolves dans environ 0.5l d'eau en agitant
- 5- préparé 24 g de l'iode (I_2) de masse molaire $M=253.81$ g/mole qui donne 0.1 mole
- 6- versé dans la solution de KI et complété en eau pour réaliser 1l



3) Préparation de l'indicateur d'empois d'amidon

En dissoudre 1g d'amidon dans l'eau froide puis mélanger avec 50ml bouillante. agiter pendant une minute puis filtrer. quelque gouttes suffisent pour détecter la présence de diode

4) préparation de bleu de méthylène :

Préparation 50mg de colorant de bleu de méthylène de masse molaire $M=320$ g/mol et dissolves dans environ 1l d'eau distillé dans une fiole de 1l

II/ Les techniques d'analyse spectrophotomètre

La spectrophotométrie d'adsorption atomique est une méthode très utilisée pour doser des colorants présents en solution en analyse chimique. C'est une méthode de dosage rapide, précise et permet la détection d'éléments en faible concentration. La spectrophotométrie d'adsorption atomique est basée sur la capacité que possèdent les atomes neutres d'un élément d'adsorber ses radiations lumineuses caractéristiques, c'est-à-dire celles qu'il émettrait s'il était excité. Les atomes sont obtenus par atomisation dans un brûleur ou la solution contenant l'élément à doser est vaporisée. L'intensité des faisceaux lumineux, de même longueur d'onde que celles émises par les atomes excités, est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental. La quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes à doser. La concentration de l'élément à doser est donnée par la loi de Beer Lambert:

$$\text{Log}(I_0/I) = K.L.C$$

Avec:

I_0 : intensité du faisceau lumineuse incident.

I : intensité du faisceau lumineux après absorption.

K : constante dépendant de la fréquence caractéristique de l'élément à doser.

L : Longueur du trajet optique dans la flamme contenant l'élément à doser.

Pour que cette loi soit exploitée il faut que le tracé présente une linéarité. Pour cela il faut que la solution à analyser soit limpide, pas de trouble ou de suspension et que la concentration soit très faible. Pour les concentrations élevées la loi n'est pas applicable puisque la courbe ne présente pas de linéarité.

On a adopté cette technique pour définir le procédé d'adsorption de bleu de méthylène par le charbon en grain. Les analyses de cette étude sont effectuées dans *Spectrophotométrie U.V visible*

Spectrophotométrie U.V visible :

C'est une technique qui exploite les propriétés des composés à absorber la lumière. Cette technique est utilisée dans notre expérience afin de quantifier la concentration de solution colorée avant et après adsorption. Ces analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-visible dans



Figure : le dispositif de l'UV-visible