

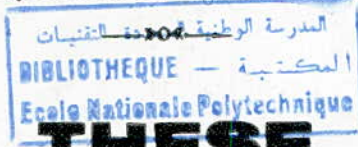


MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie-Chimique

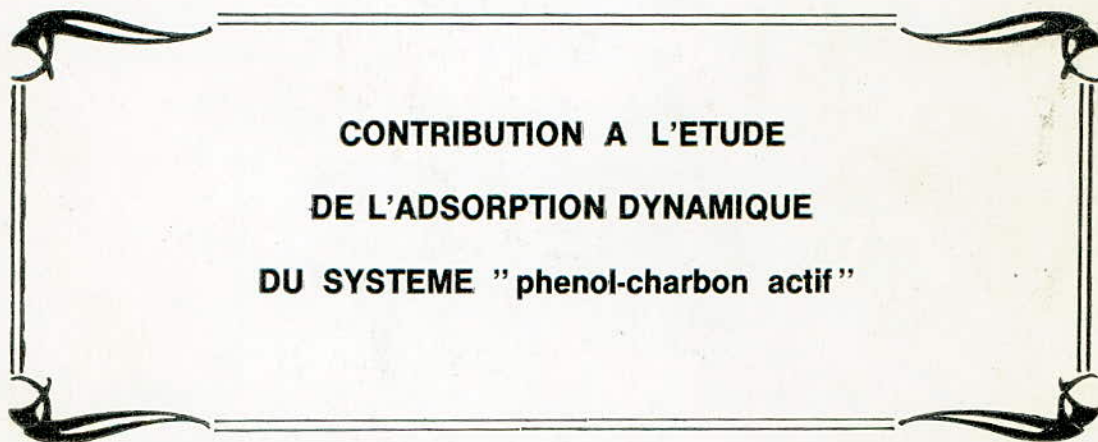


THESE

Présentée par : **NAMANE Abdelkader**

INGENIEUR D'ETAT E.N.P.

pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**
en Génie-Chimique



**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE L'ADSORPTION DYNAMIQUE
DU SYSTEME " phenol-charbon actif "**

SOUTENUE LE 23 MAI 1991, DEVANT LE JURY COMPOSE DE

Président :	S.E. CHITOUR	Professeur
Rapporteur :	A. TYSZKOWSKI	M. C.
Examineur :	Mlle N. MESBOUA	M. C.
	R. BELABBES	Professeur
	R. KERBACHI	Professeur

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

المكتبة
BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée par : **NAMANE Abdelkader**

INGENIEUR D'ETAT E.N.P.

pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**
en Génie-Chimique

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE L'ADSORPTION DYNAMIQUE
DU SYSTEME "phenol-charbon actif"**

SOUTENUE LE 23 MAI 1991, DEVANT LE JURY COMPOSE DE

Président :	S.E. CHITOUR	Professeur
Rapporteur :	A. TYSZKOWSKI	M. C.
Examineur :	Mlle N. MESBOUA	M. C.
	R. BELABBES	Professeur
	R. KERBACHI	Professeur

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

- A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS -

Table de Matière



-I-INTRODUCTION	1
-II-PARTIE THEORIQUE	
-II-1-Méthode mathématique.....	4
-II-1-1-Equation de diffusion à l'intérieur de la particule.....	4
-II-1-2-Equation de diffusion à la surface de la particule.....	4
-II-1-3-Bilan de matière pour une section droite de la colonne.....	5
-II-2-Méthode de la Zone de Transfert de matière.....	7
-II-2-1-Calcul de la capacité fractionnaire.....	10
-II-2-2-Hauteur de la Z.T.M.....	11
-II-2-3-Vitesse de déplacement de la Z.T.M.....	12
-III-PARTIE EXPERIMENTALE	
-III-1-Méthodologie	
-III-1-1-Préparation du charbon.....	13
-III-1-2-Préparation des solutions.....	13
-III-1-3-Préparation des colonnes et déroulement des expériences.....	13
-III-1-4-Analyse des échantillons.....	15
-III-2-Courbes de percée-Charbon 1,2-.....	18
-III-3-Méthodes d'expressions des données expérimentales et interprétation des résultats.....	40
-III-3-1-La capacité fractionnaire.....	40
-III-3-2-La hauteur de la Z.T.M.....	44
-III-3-3-La vitesse de déplacement de la Z.T.M.....	48
-III-3-4-Le temps de percée.....	52
-III-3-5-Le temps de saturation.....	56
-III-3-6-Le volume de percée.....	61
-III-3-7-Le volume de saturation.....	64
-III-3-8-Quantité de produit éliminée au point de percée.....	68
-III-3-9-Quantité de produit éliminée au point de saturation.....	73
-IV-DETERMINATION D'UNE ZONE OPTIMALE DE FONCTIONNEMENT.....	78
-V-CONCLUSION.....	83
-VI-ANNEXE.....	84

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

I - INTRODUCTION

I- INTRODUCTION:

Un contrôle strict et une protection rigoureuse de nos ressources en eau contre la pollution n'a commencé à avoir lieu que ces dernières années. Une demande croissante de l'eau (résultat d'une démographie galopante, d'une élévation du niveau de vie, d'une industrialisation accrue, et d'une sécheresse persistante...) a amené les autorités à se pencher sur le problème de récupération de l'eau usée à des fins de réutilisation et ceci après traitement.

Des expériences et études ont déjà été entreprises afin de trouver des techniques adéquates quant à l'épuration, la récupération et la réutilisation de l'eau polluée. [1,2,3]

Un des obstacles majeurs rencontré dans l'épuration des eaux usées est la pollution par les produits organiques qui généralement résistent au processus de traitement biologique conventionnel [4,5]

Une technologie de pointe a été élaborée pour éliminer totalement ou, dans la plupart des cas, que partiellement ces persistants composés.

Ces polluants organiques manifestent généralement leurs présences en donnant à l'eau un goût désagréable et une odeur nauséabonde, en formant à la surface de l'eau un film ou une mousse empêchant de la sorte les échanges respiratoires entre la faune, la flore et le milieu ambiant. [6,7,8,9]

En plus de l'odeur et le goût caractéristiques, la toxicité de ces composés et leurs incidences sur le milieu receveur ont fait l'objet de nombreuses recherches. [10,11,12,13]

Les sources habituelles de contamination sont: les eaux domestiques les rejets industriels, la putrification végétale, (détergents, fertilisants, insecticides,...) [14,15]

L'important à signaler est que beaucoup de ces composés organiques sont stables et leur durée de vie très longue. De plus les risques physiologiques provenant de l'absorption d'eau les contenant sont assez mal connus. [16,17]

Dans le traitement de l'eau, des effets indésirables sont notés tels que : - inhibitions des résines échangeuses d'ions
- interférences dans les phénomènes de floculation-coagulation. [18]

Plusieurs recherches ont été entreprises pour trouver une solution à ce problème de pollution à savoir : la coagulation, la sédimentation, la filtration, l'adsorption, l'oxydation chimique etc... [7,15] mais leurs efficacités dépendent du type, de la concentration, de la solubilité, de la structure chimique et de l'affinité de ces composés pour l'eau.

En fait l'oxydation chimique n'est qu'un transfert de pollution, de plus avec le chlore, ces composés donnent des produits plus dangereux, à titre d'exemple, les phénols avec le chlore donnent des dérivés chlorophénolés qui sont très toxiques [19].

Parmi les nombreux procédés d'élimination étudiés, l'adsorption sur charbon actif s'avère être la méthode la plus efficace et aussi la plus économique. Mais son utilisation systématique n'est devenue possible qu'après les années cinquantes et ceci pour deux raisons essentielles :

1- La création d'une technologie performante d'activation du charbon.

2- L'abaissement du coût de traitement de l'eau par une réutilisation du charbon après régénération. Actuellement, de part le monde, plusieurs unités de charbon actif fonctionnent et interviennent dans le processus de traitement, généralement tertiaire, de l'eau pour éliminer la turbidité et les produits résistants au traitement biologique.

Le dimensionnement de ces unités était basé auparavant uniquement sur des considérations hydrodynamiques telles que : vitesse d'écoulement, perte de charge, temps de séjour... Certes ces facteurs sont importants, mais ne donnent aucune indication sur le phénomène se déroulant. [21,22,23,24,25]. Et d'autres paramètres tels que : natures de l'adsorbat, de l'adsorbant, ainsi que du solvant doivent être étudiés si on veut améliorer le processus.

Ainsi le but essentiel de la présente recherche est justement d'évaluer l'évolution de divers facteurs physiques intervenant dans le processus d'adsorption et comme système d'étude nous avons choisi - l'adsorption du phénol sur le charbon actif - Le phénol a été choisi pour différentes raisons :

1-les facteurs influençant l'adsorption du phénol sur le charbon actif ne sont pas totalement élucidés.

2-le phénol est de part sa structure moléculaire, le plus proche et le plus commun des composés organiques non biodégradables.

3-le phénol est considéré comme étant un des corps les plus répandu dans la nature, et les sources de pollution phénoliques sont aussi diverses que variées : sidérurgie, raffinerie, industrie chimique, lessivage des sols...

Dans le cadre de l'étude de l'adsorption dynamique du phénol par le charbon actif, les variables opératoires sélectionnées sont : -la hauteur du lit, la vitesse d'écoulement de l'influent et la granulométrie. La température et la concentration sont maintenues constantes.

Les paramètres choisis pour illustrer l'influence de ces variables :

- la capacité fractionnaire du lit.
- la hauteur de la zone de transfert de matière.
- la vitesse de déplacement de cette dernière.
- le temps de fonctionnement, les volumes de solutions traités et les quantités de produit éliminées.

Par la suite, on tâchera de montrer comment ces facteurs peuvent être incorporés aux critères de dimensionnement conventionnels pour optimiser les systèmes d'adsorption.

II - PARTIE THEORIQUE

Le traitement de données expérimentales n'est pas une chose aisée. Les relations permettant une description mathématique quantitative et qualitative se compliquent par le fait que les différents facteurs intervenant dans le processus varient avec le temps et dans l'espace.

Le dimensionnement d'une unité industrielle d'adsorption ne doit se faire qu'avec l'établissement de ces relations. De plus, leurs résolutions nécessitent toujours une étude au laboratoire sur pilote. Les différentes méthodes habituellement proposées peuvent être groupées en deux catégories :

1-La méthode mathématique : cette méthode tient compte de tous les phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption. Elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbat entre les deux phases. Elle est avantageuse pour deux raisons :

1-elle permet une description complète du mécanisme d'adsorption

2-les relations mathématiques, une fois établies, l'influence des divers paramètres peut être prédit.

Mais tenir compte de tous les facteurs intervenant dans le processus est un travail difficile et fastidieux, de plus, la résolution des équations globales nécessite toujours des considérations simplificatrices, ce qui fait que les solutions trouvées sont des cas limites.

2-La méthode expérimentale : on l'appelle aussi Méthode de la Zone de Transfert de Matière, c'est elle qui s'approche peut être le plus de la réalité. Elle ne tient compte que de l'étape prépondérante, c'est à dire, là où la résistance au transfert de matière est la plus importante. [28]

Cette méthode permet donc une approche mathématique plus simple et tient compte aussi bien de considérations hydrauliques que du déroulement du phénomène d'adsorption.

Liste des symboles utilisés

-C- Concentration de l'adsorbat dans la phase mobile
(mole/cm³)

-C- Concentration de l'adsorbat dans la phase stationnaire
(mole/cm³)

-D- Coefficient de diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de
la phase solide (cm²/S)

-D_α- Coefficient de diffusion de l'adsorbat dans la phase
liquide (cm²/S)

-G- Débit Massique par unité de surface de la phase mobile
(g/S.cm²)

-g(c)- Isotherme d'adsorption (mole/g)

-K_r- Coefficient de transfert de matière à travers la
surface du film

-M- Grammes d'adsorbant par unité de volume de la colonne
(densité apparente)

-N- Nombre de particules par unité de volume de la colonne

-m- Concentration de la quantité adsorbée (mole cm³ de
colonne)

-R- Rayon de la particule (cm)

-ΔR- Epaisseur du film entourant la particule (cm)

-V- Vitesse de la phase mobile (cm/S)

-x- Distance à partir du sommet de la colonne (cm)

-α- Fraction interstitiel du volume

-τ- Fraction du volume des particules

-f- Densité de la phase mobile

II-1-METHODE MATHEMATIQUE :

Le phénomène d'adsorption dans une colonne garnie est très complexe et la dynamique d'adsorption est justement concernée par la description mathématique du processus se déroulant.

La concentration de l'adsorbat change simultanément dans les phases mobile et stationnaire. Le soluté est transféré de la phase liquide à la phase solide premièrement à la surface de la particule, (diffusion externe) et par la suite il diffusera dans les micro et macropores. (diffusion interne). La vitesse globale du processus est déterminée par l'étape la plus lente, c'est à dire, l'étape où la résistance au transfert est la plus importante.

Nous allons maintenant écrire les équations fondamentales décrivant les différentes étapes du processus d'adsorption.

II-1-1-Equation de Diffusion à l'intérieur de la particule :

Considérons une couche sphérique de rayon R et d'épaisseur Δr entourant la particule.

Quand la différence de concentration entre le flux entrant et sortant est égale à la concentration de la couche mince, nous avons alors simultanément pour les phases liquide et solide, en accord avec la loi de Fick :

$$\left(4\pi r^2 D_l \frac{\partial \bar{C}}{\partial r}\right)_{r=R} - \left(4\pi r^2 D_l \frac{\partial \bar{C}}{\partial r}\right)_{r=R-\Delta r} - \left(4\pi R^2 \frac{\partial \bar{C}}{\partial t}\right) \Delta r + \left(4\pi R^2 \frac{\partial n}{\partial t}\right) \Delta r \quad [1]$$

quand $\Delta r \rightarrow 0$ nous obtenons

$$D_l \left[\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right] = \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial n}{\partial t} \quad [2]$$

II-1-2-Equation de diffusion à la surface de la particule :

La concentration à la surface de la particule, n'est pas la même que celle de la phase mobile entourant la particule. A la surface, il existe une couche mince (film) à travers laquelle le soluté doit diffuser. Ceci s'exprime par

$$D_l \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right)_{r=R} = k (\bar{C}_l - \bar{C}) \quad [3]$$

II-1-3-Bilan de matière pour une section droite Δx de la colonne

-Le flux qui pénètre dans la section Δx par l'écoulement hydrodynamique est :

$$\left(\frac{G}{\rho} \cdot C\right)_x$$

-De ceci nous pouvons dire que la quantité de matière apportée par la diffusion longitudinale est :

$$\left(-D_e \alpha \frac{\partial C}{\partial x}\right)_x$$

-A la sortie de la section Δx le flux de matière a une expression similaire mais pour la position $x + \Delta x$:

$$\left(-D_e \alpha \frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x+\Delta x}$$

-La différence entre les deux flux nous donne la vitesse d'accumulation de l'adsorbat dans la section Δx . Cette accumulation est due à la différence de concentration de la phase mobile :

$$\alpha \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) \Delta x$$

-De plus la quantité d'adsorbat qui diffuse dans la particule est :

$$4\pi R^2 \gamma D_N \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} \Delta x$$

Le bilan de matière pour la section Δx considérée va donc s'écrire

$$\left[\left(\frac{G}{\rho} \cdot C\right)_x - \left(\frac{G}{\rho} \cdot C\right)_{x+\Delta x}\right] - \left[\left(D_e \cdot \alpha \cdot \frac{\partial C}{\partial x}\right)_x - \left(D_e \cdot \alpha \cdot \frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x+\Delta x}\right] - [4] \\ \left(\alpha \cdot \frac{\partial C}{\partial t}\right)_x \cdot \Delta x - 4\pi R^2 \gamma D \cdot N \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} \cdot \Delta x$$

Difference de concentration due au flux hydrodynamique	-	Difference de concentration due à la diffusion longitudinale	=	Difference de concentration de la phase mobile	-	Quantité absorbée à la surface de la particule
--	---	--	---	--	---	--

quand $\Delta x \rightarrow 0$ nous obtenons :

$$\frac{G}{\rho} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \alpha \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + 4\pi R^2 \gamma ND \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} - \alpha \cdot D_c \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [5]$$

En remplaçant G par sa valeur : $G = V \cdot \rho \cdot \alpha$ et en posant

$$\frac{4}{3} \cdot \pi R^3 N - 1 - \alpha$$

l'équation [5] devient :

$$V \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{3DY(1-\alpha)}{R\alpha} \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} - D_c \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [6]$$

Les conditions initiales de la colonne sont :

$$\bar{C} = C_2, C = C_1, n = n_1 \text{ pour } t = 0 \text{ et } x \geq 0$$

Les conditions aux limites caractérisant la phase mobile sont :

$$C = C_0 \text{ pour } x = 0 \text{ et } t > 0$$

Dans toutes ces équations, le seul terme inconnu est la vitesse

d'adsorption $\partial n / \partial t$ qui habituellement est déterminée à partir soit de l'isotherme d'adsorption ($n = Mg(\bar{C})$), soit de relations cinétiques $\partial n / \partial t = f(n, \bar{C})$.

Le système d'équations de [1]...[6] représente une description mathématique complète du processus d'adsorption dans une colonne garnie. Cependant $C = C(x, t)$, $\bar{C} = \bar{C}(x, t, r)$ et $n = n(x, t)$ ne peuvent être obtenues dans le cas général. Pour les cas particuliers, certaines approximations sont introduites. La simplification invariablement faite, est de dire que l'apport de la diffusion axiale est négligeable : $D_a = 0$

Dans ce cas les conditions initiales deviennent :

$$C = C_1, \bar{C} = C_2, n = n_1 \text{ pour } t \leq x/V$$

et l'équation [6] :

$$V \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{3DY(1-\alpha)}{\alpha R} = 0 \quad [7]$$

Dans le cas de l'EQUILIBRE, la méthode la plus simple permettant de trouver la fonction $C(x, t)$ est de supposer que l'équilibre est atteint instantanément entre la phase mobile et stationnaire, autrement dit, que la quantité d'adsorbant entrant par diffusion est égale à la quantité adsorbée, ce qui se traduit par :

$$4\pi R^2 \gamma ND \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right) = \frac{\partial n}{\partial t}$$

l'équation [5] devient avec $D_m = 0$ et après transformation

$$v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

en prenant $n = Mg(\bar{C})$ on a

$$\frac{\partial n}{\partial t} = Mg'(\bar{C}) \frac{\partial \bar{C}}{\partial t}$$

En remplaçant dans l'équation précédente nous obtenons

$$v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\alpha} \cdot Mg'(\bar{C}) \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

ou encore

$$v + \frac{\partial x}{\partial t} \left[\frac{1}{\alpha} + Mg'(\bar{C}) \right] = 0$$

Ce qui donne

$$\frac{\partial x}{\partial t} = - \frac{v}{\frac{1}{\alpha} + Mg'(\bar{C})}$$

La connaissance de $g(\bar{C})$ permet l'intégration de notre équation différentielle et par conséquent nous permet de déterminer la vitesse de déplacement de notre soluté.

II-2-METHODE DE LA ZONE DE TRANSFERT DE MATIERE

Définition : Ce concept a été élaboré par MIKAELS pour des lits de résines échangeuses d'ions puis appliqué aux lits d'adsorbant par LUKCHIS [27,28].

C'est une méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement des corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamique. Plusieurs hypothèses doivent être au préalable vérifiées pour pouvoir développer ce modèle :

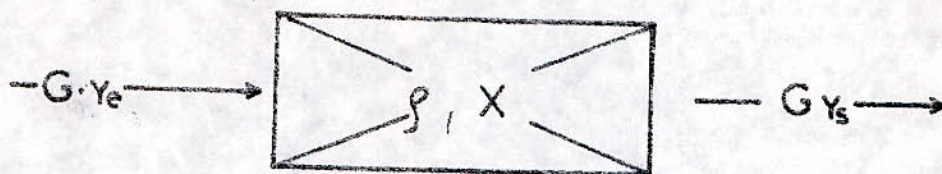
- Un lit uniforme
- Un débit volumique et une concentration uniformes pour la phase liquide
- Pas de changement de phase
- Une énergie d'adsorption négligeable
- Pas d'interactions entre molécules adsorbées.

Le principe de fonctionnement d'un lit est schématisé par les figures (II-2, 1,2) et nous montrent comment varie la concentration du soluté en fonction du temps et de l'espace. Les différentes étapes sont :

- a-début de l'opération
- b-formation de la Z.T.M. C'est la zone où s'effectue le phénomène de transfert entre les deux phases.
- c-déplacement de la Z.T.M. et à cette étape le lit se décompose en trois parties

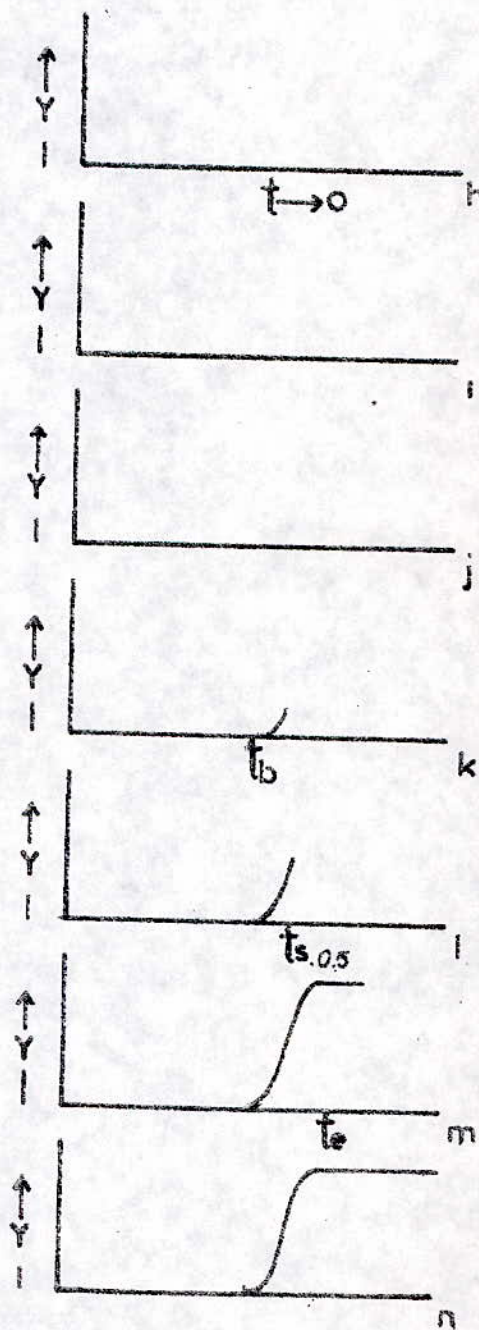
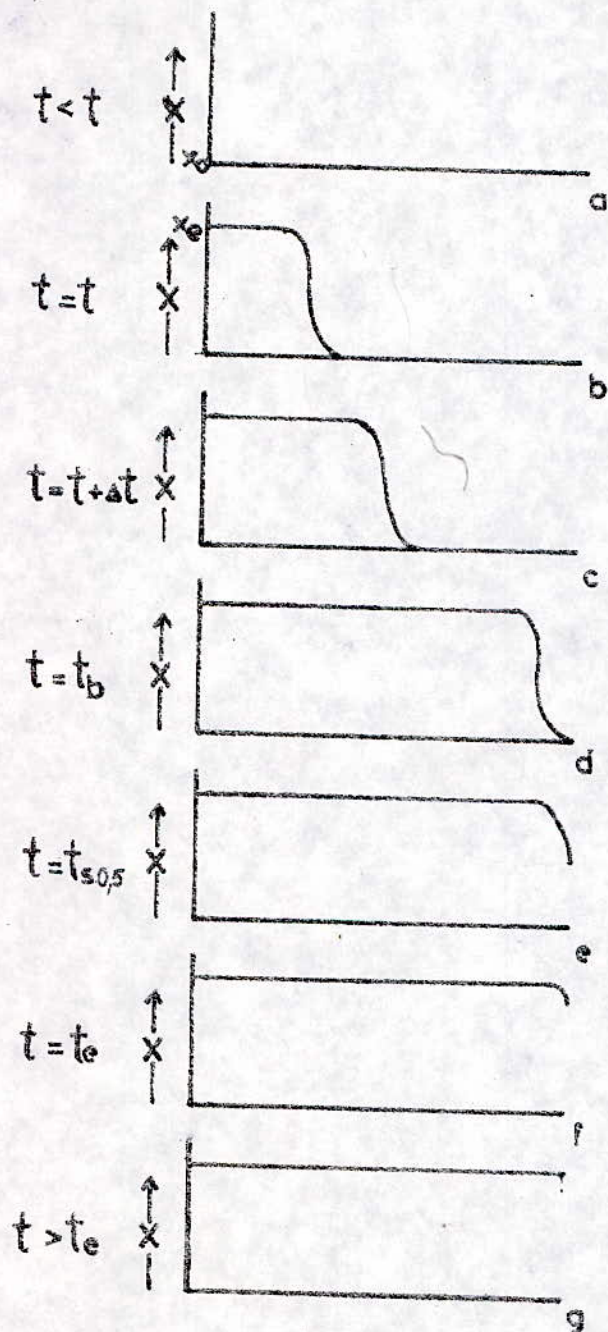
Schéma de fonctionnement du lit

Fig II.2.1.1



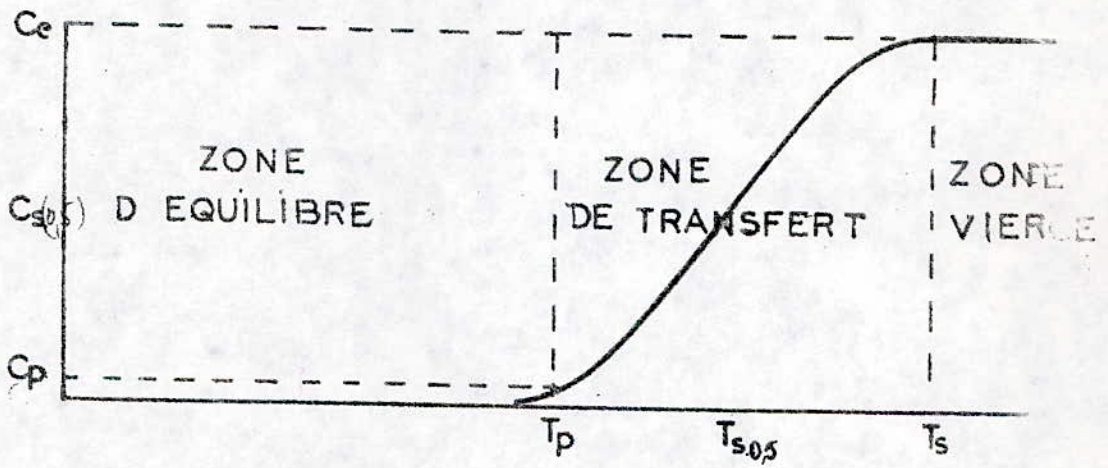
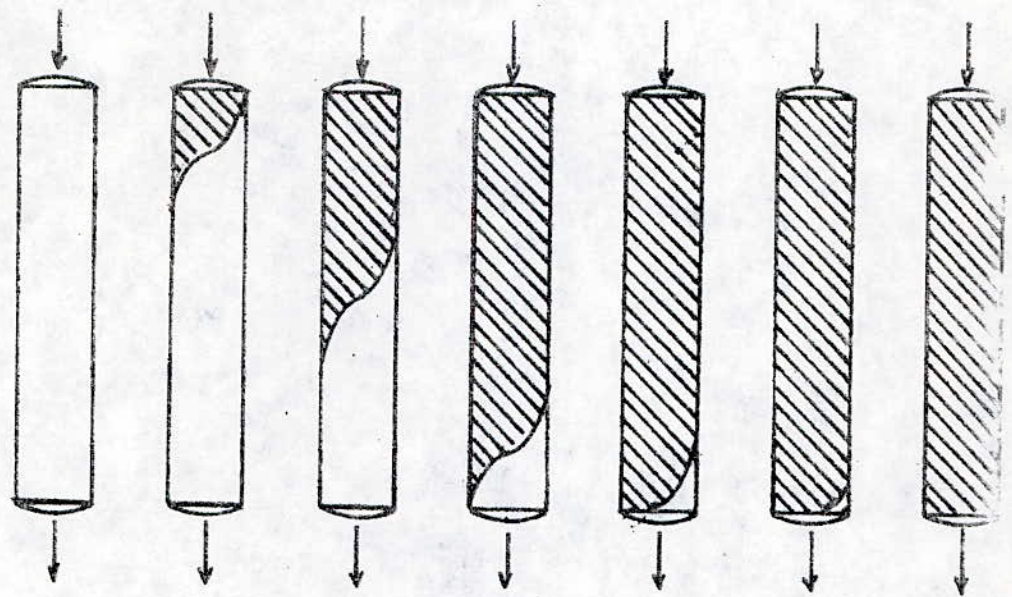
Analyse du lit
(Charge en fct de la long)

Analyse de l'effluent
(Concentration en fct du tem)



Progression du Front de la Z.T.M
à travers un lit d'adsorbant

Fig II.2.1



Evolution de la concentration à la sortie du lit

1-Zone du lit en équilibre avec la phase mobile.

2-Zone de transfert de matière où se déroule le processus.

3-Zone non encore utilisée.

d-la Z.T.M. a atteint le bas de la colonne et l'analyse de l'effluent indique une concentration notable. On est au point de percée.

e-c'est la demi-saturation du lit.

f,g-On est au point de saturation, la concentration de l'influent est égale à celle de l'effluent.

Après avoir vu le schéma de principe de fonctionnement d'un lit d'adsorbant, nous allons établir les différentes relations qui nous permettront de caractériser notre système.

II-2-1-La capacité fractionnaire d'un lit F :

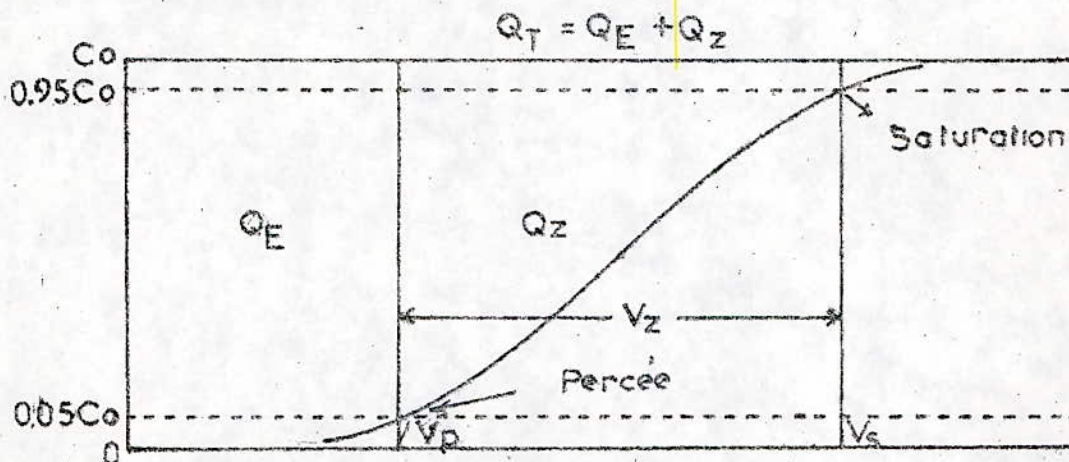


Fig [II-2-3] Evolution de la concentration de l'effluent en fonction du volume total recueilli

La capacité fractionnaire d'un lit mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Elle indique quelle est la fraction de solide qui participe au phénomène d'adsorption. On la définit comme étant la quantité d'adsorbat effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la zone de transfert de matière.

-Calcul de la capacité fractionnaire F :

de la figure [II-2-3], la quantité de produit éliminée par la Z.T.M entre les points de percée et de saturation, est déterminée graphiquement :

$$Q_z = \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV \quad [1]$$

ou

- Q_z : quantité de produit éliminée par la Z.T.M.
- V_s : volume d'effluent collecté au point de saturation
- V_p : volume d'effluent collecté au point de percée
- C_0 : concentration de l'influent
- C : concentration instantanée de l'effluent.

Dans le cas idéal, c'est à dire, le cas où il n'y a pas de

résistance au phénomène d'adsorption, la concentration passe instantanément de C à C₀. Et la quantité de produit éliminée est maximale et est égale à

$$Q_{\text{max}} = C_0 \cdot V_x \quad [2]$$

Par conséquent la fraction d'adsorbant, à l'intérieur de la Z.T.M, qui participe effectivement au phénomène de transfert est:

$$F = \frac{Q_x}{Q_{\text{max}}} = \frac{\int_{V_0}^{V_x} (C_0 - C) dV}{C_0 V_x} \quad [3]$$

II-2-2- Hauteur de la Zone de Transfert de Matière :

Elle mesure la vitesse d'élimination du soluté par le lit. C'est la zone du lit où s'effectue l'adsorption et où la concentration de l'influent passe de la concentration de perçée (C_p) à celle de saturation (C_s). Il est clair que le choix de C_p et C_s sont arbitraires. Cependant, C_p est habituellement prise comme concentration minimale détectable ou maximale admissible.

La hauteur de la Z.T.M notée H_x peut être déterminée par la relation H_x = U_x . t_x

U_x est la vitesse de déplacement de la Z.T.M. [4]
 le temps t_x est le temps requis par la Z.T.M pour se déplacer de sa propre profondeur et il est proportionnel au volume V_x.

$$t_x = V_x / U_1 \cdot A \quad [5]$$

U₁ : vitesse linéaire de l'influent
 A : aire de la section droite

Similairement, le temps t_s requis par la Z.T.M pour s'établir au sommet de la colonne et se déplacer sur toute la hauteur de cette dernière est proportionnel au volume V_s.

$$t_s = V_s / U_1 \cdot A \quad [6]$$

A part sa période de formation, la Z.T.M se déplace le long de la colonne avec une vitesse constante U_x égale à

$$U_x = \frac{H_c}{t_s - t_f} \quad [7]$$

t_f : temps de formation de la Z.T.M
 t_s : temps pour atteindre la saturation.

La seule inconnue dans l'équation [7] est le temps de formation de la Z.T.M, cependant il peut être estimé de la manière suivante:

-Si la capacité fractionnaire est nulle F = 0 cela veut dire que l'adsorbant est entièrement saturé, et le temps de formation de la Z.T.M est pratiquement égale au temps que met cette dernière à parcourir sa propre profondeur donc t_f = t_s.

-Si la capacité fractionnaire est égale à l'unité F = 1, cela veut dire que l'adsorbant est exempt d'adsorbant et le temps de formation de la Z.T.M est extrêmement court et à la limite peut être considéré comme nul t_f = 0.

On en déduit une relation simple, qui vérifie ces deux conditions et qui permet d'estimer ce temps à savoir $t_r = (1-F)t_z$.
En combinant les équations [4], [5], [6] et [7] nous obtenons :

$$H_z - H_T \cdot \frac{t_z}{t_z - (1-F)t_z} = H_T \cdot \frac{V_z}{V_z - (1-F)V_z} \quad [8]$$

Comme $V_x = V_z - V_p$ on obtient finalement

$$H_z - H_T \cdot \frac{V_z - V_p}{V_z + F(V_z - V_p)} \quad [9]$$

II-2-3- Vitesse de Déplacement de la Z.T.M :

Elle mesure la vitesse de saturation du lit et elle est donnée par la relation $H_z = U_x \cdot t_z \Rightarrow U_x = H_z / E_x$.
Connaissant H_x on en déduit

$$U_x = \frac{H_T}{t_z - (1-F)t_z} \quad [10]$$

et comme $t_x = t_z - t_p$ alors :

$$U_x = \frac{H_T}{t_p + F(t_z - t_p)} \quad [11]$$

III - PARTIE EXPERIMENTALE

III-1-METHODOLOGIE

III-1-Préparation du charbon:

le charbon en grains est tout d'abord tamisé pour ne garder que la fraction homogène qui nous intéresse, et aussi pour éliminer les fines particules provenant des pertes mécaniques (frottements) qui risqueraient de colmater la colonne. La fraction homogène obtenue est rincée plusieurs fois à l'eau distillée puis mise dans une étuve (105-110°C) pendant 24 heures, ensuite stockée dans un dessiccateur.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé deux charbons actif en grains de granulométrie différente.

- le 1^{er} charbon noté-1- est de nature ligneuse de 1 mm de long.
- le 2^{ème} charbon noté-2- est de nature bitumeuse de 0,1 mm de long.

Les deux charbons proviennent de la même firme "PERKIN-ELMER"

III-1-2-Préparation des solutions:

les solutions de stock et d'alimentation sont préparées à partir d'une eau distillée.

La concentration est obtenue en pesant une masse adéquate de phénol qui ensuite est diluée jusqu'à la concentration voulue. Dans notre cas la concentration des solutions phénolées est de 94 mg/l.

III-1-3-Préparation des colonnes et déroulement des expériences

La colonne utilisée est un tube en verre de 1 cm de diamètre intérieure et de 50 cm de longueur.

La procédure préconisée pour la préparation, le remplissage et le déroulement de la manipulation est la suivante:

1-peser la quantité de charbon correspondant à la hauteur voulue

2-faire bouillir ce charbon dans de l'eau distillée, puis le laisser refroidir. Bouillir le charbon entraîne une meilleure mouillabilité, on élimine ainsi l'air interparticulaire et on améliore le contact granulaire, d'où un remplissage uniforme des colonnes.

3-remplir doucement la colonne avec la solution-eau:charbon-

4-faire passer de l'eau distillée à travers la pompe, tout en réglant le débit d'alimentation.

5-après stabilisation du débit, le tuyau de la pompe d'alimentation est plongé dans la solution de travail. C'est le début de l'expérience.

6-prendre périodiquement un échantillon pour l'analyse. Un schéma du dispositif expérimental utilisé est donné en fig[III-1-3]

A noter que la température opératoire a été comme la moyenne des températures relevées durant toute l'expérience.

Fig(III 13.1) SCHEMA DE MONTAGE

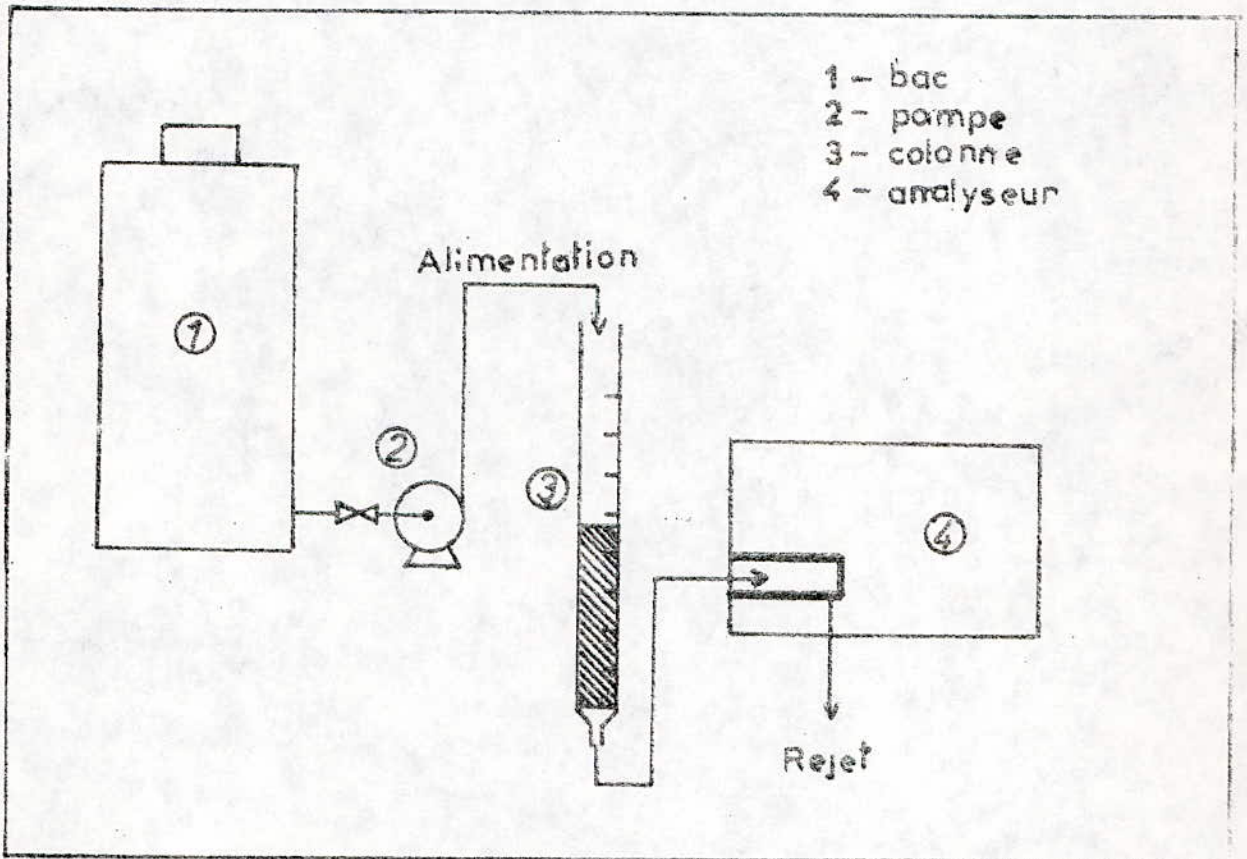


Fig (III .13.1)

III-1-4-Analyse des échantillons:

La mesure de la concentration de l'échantillon est faite directement par la lecture de la densité optique dans le domaine de l'ultra-violet (U.V). Pour cela on a utilisé un spectrophotometre à simple faisceau UV-Visible de marque "SHIMADZU".

Auparavant, une recherche de longueur d'adsorption spécifique au phénol a été faite. Elle a été trouvée égale à 272 nm. Voir fig[III-14-1].

Comme pour toute analyse spectrophométrique, une courbe d'étalonnage a été établie. Ceci nous a permis de déterminer la relation donnant la concentration en fonction de la densité optique, à savoir: $C=58,75 DO$ Voir fig[III-1-4-2].

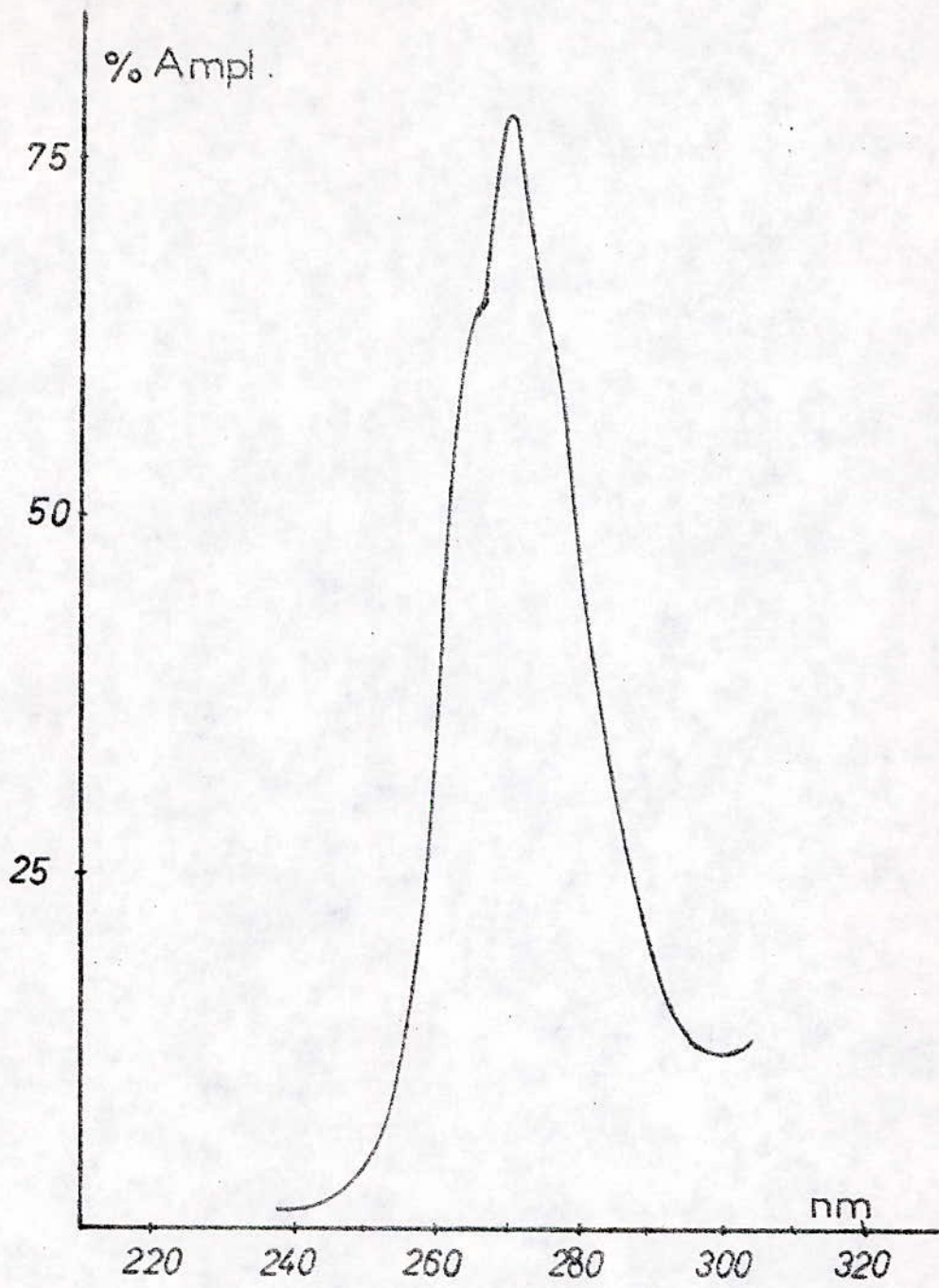


Fig III.14.1 - Détermination de la longueur d'onde spécifique d'absorption du Phénol

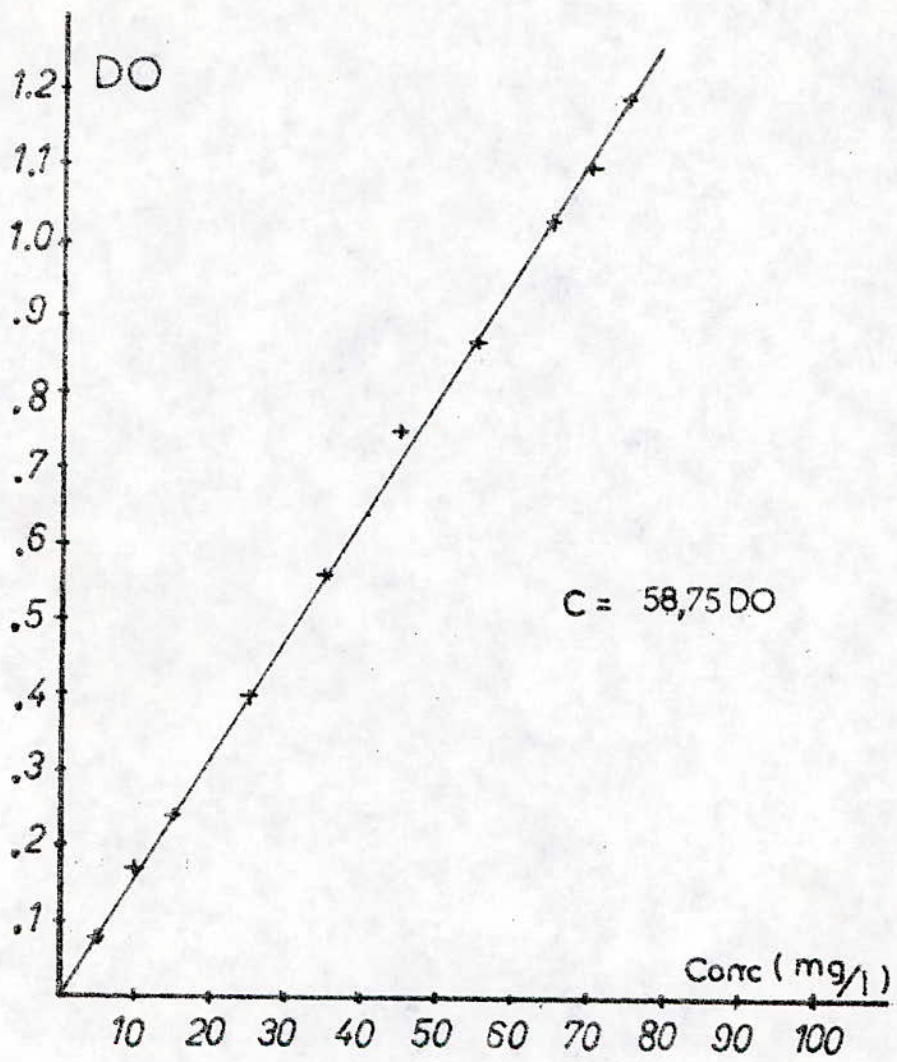


Fig III 1.4.2 - Courbe d'Etalonnage -

III-2-COURBES DE PERCEE

III-2-1-Variation des courbes de percée en fonction de la hauteur et du débit pour le charbon-1-

-Caractéristiques du charbon-1-

nature	dimension mm	densité apparente	densité réelle	surface spécifique σ m ² /g	durété
lignite	1	0,40	1,33	900	1

Pour une hauteur donnée du lit, on fait varier le débit d'alimentation par palier de 0,16 à 0,96 l/h. Par la suite on augmente la hauteur du lit de charbon et on fait varier de nouveau le débit.

L'analyse des échantillons nous a permis de tracer les variations de la concentration de l'effluent en fonction du temps.

Les différents résultats expérimentaux sont représentés sur les figures [III-2-1-1,2,3,4,5,6,7,8,9].

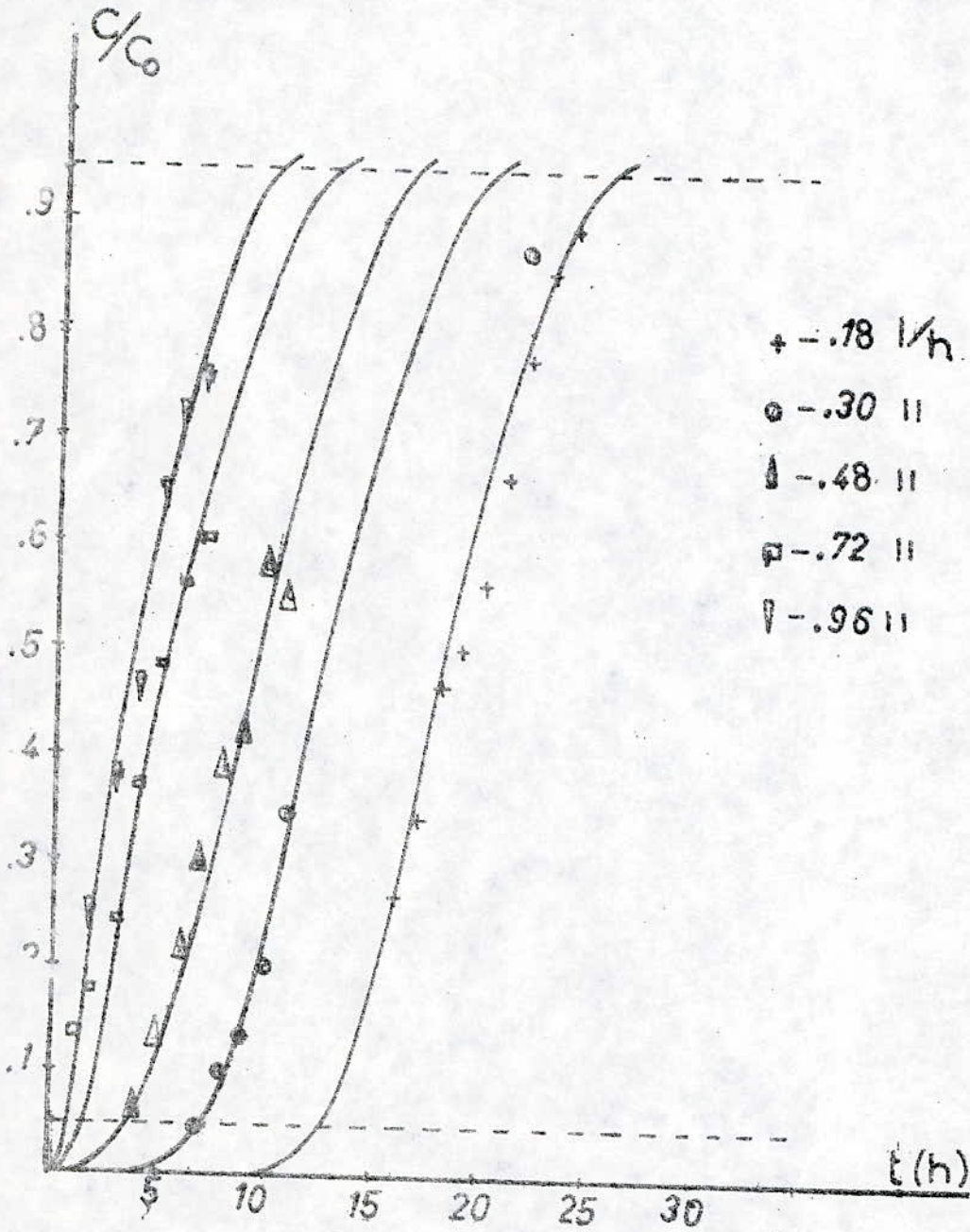
La méthode de traitement des données expérimentales, choisie étant une méthode graphique, nous avons besoin de l'évolution du volume en fonction du rapport C/C_0 et ceci afin de pouvoir calculer par la suite les différents paramètres caractérisant le système.

Les différentes valeurs relevées à partir des courbes de percées ont été regroupées dans le tableau [III-2-1-10].

Courbe de Percée en fonction du débit

H = 9 cm

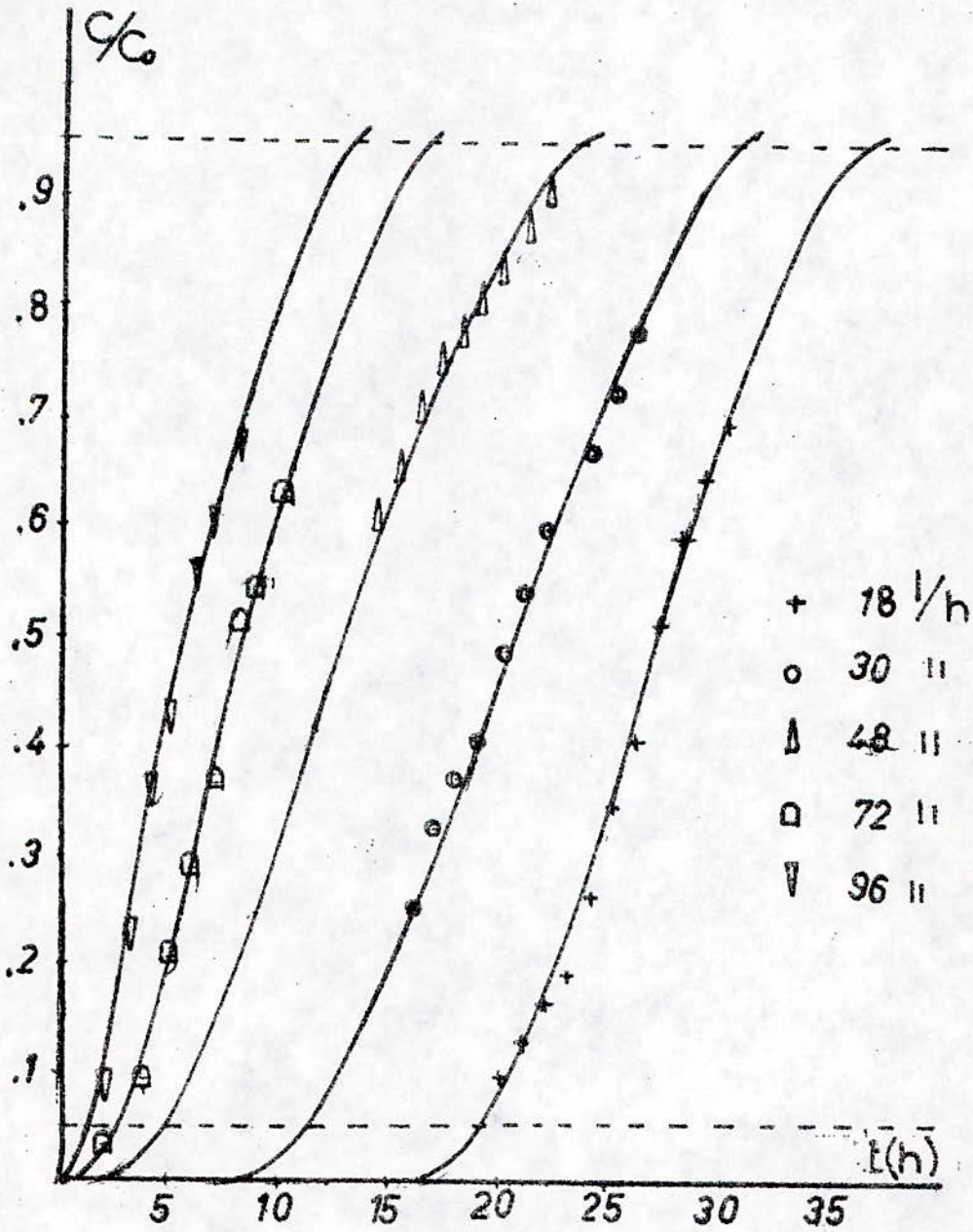
Fig. III.2.1.1



Courbe de Percée en fonction du débit

H = 14 cm

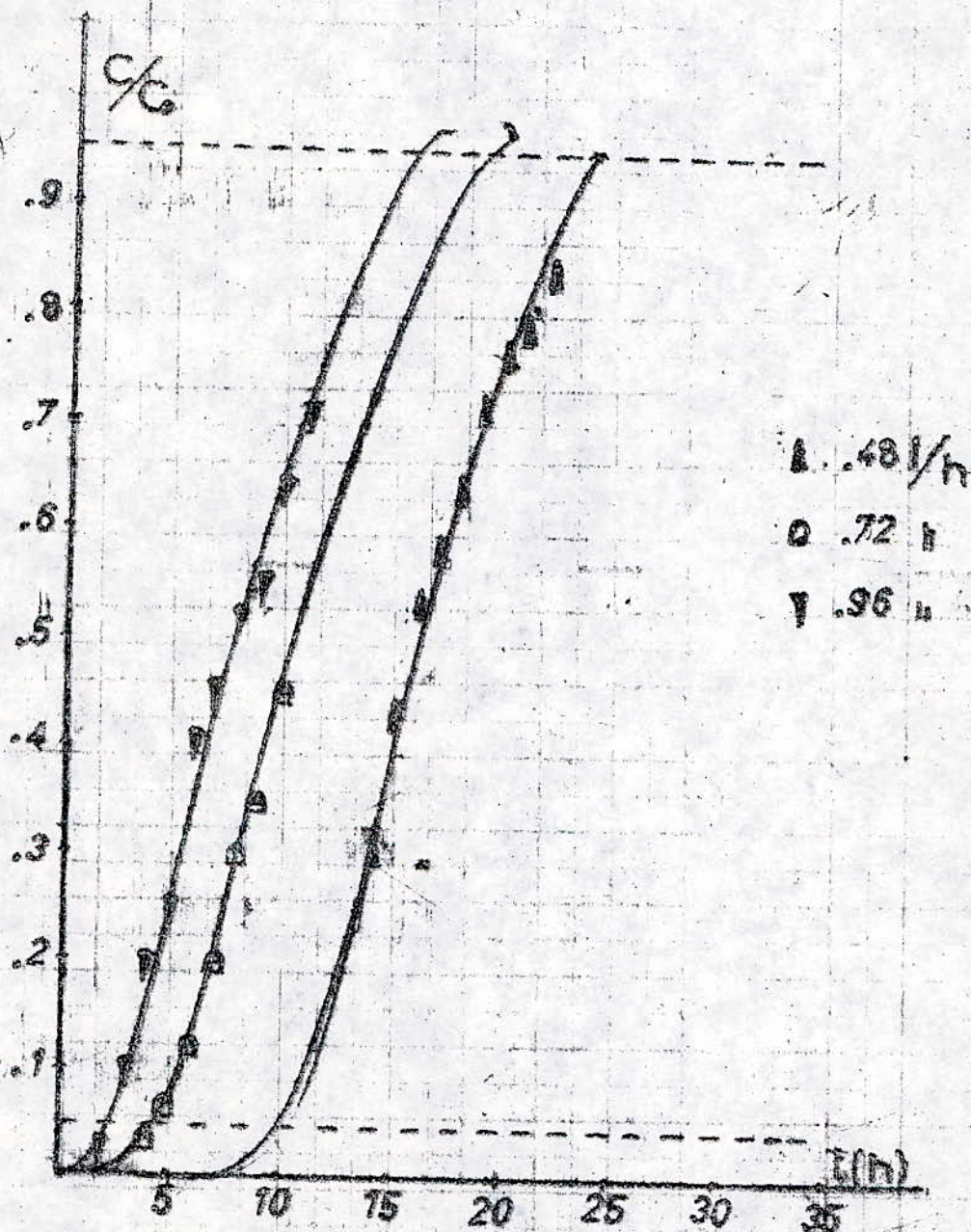
Fig III .2 .1.2



Courbe de Percée en fonction du débit

H = 19 cm

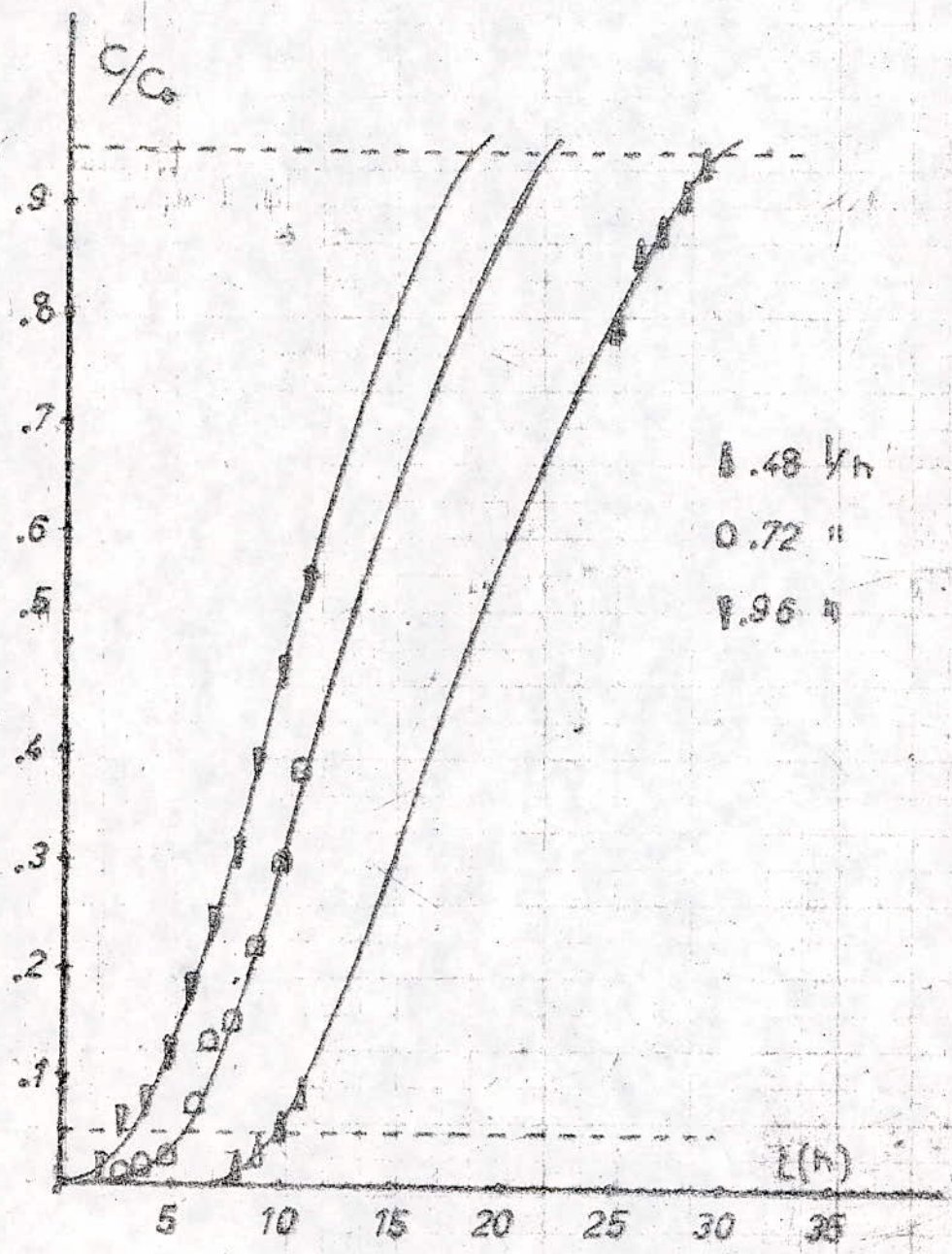
Fig III.21a3



Courbe de Percée en fonction du débit

H = 24 cm

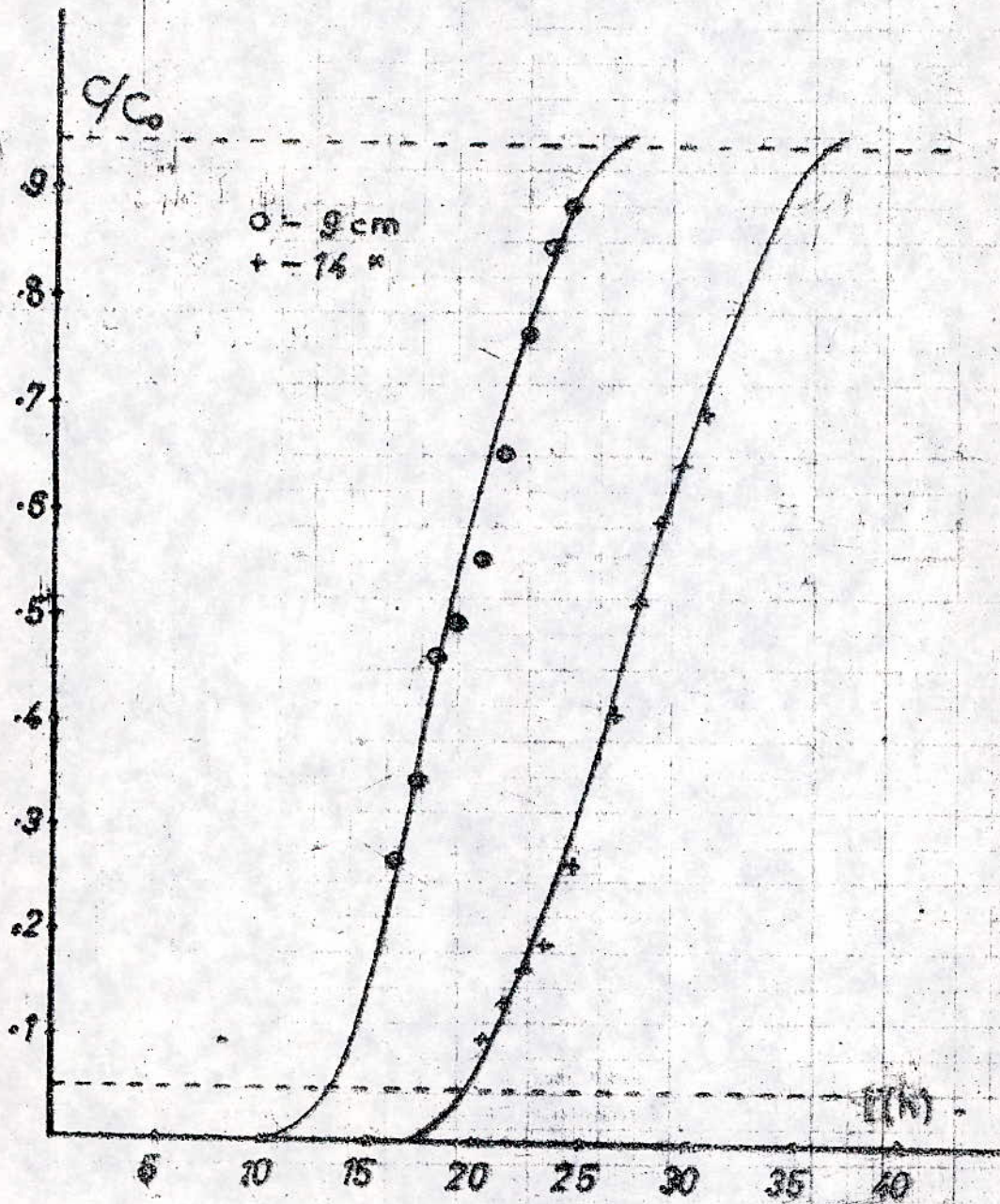
Fig III 2.14



Courbe de Percées en fonction de la hauteur

$Q = 18 \frac{1}{h}$

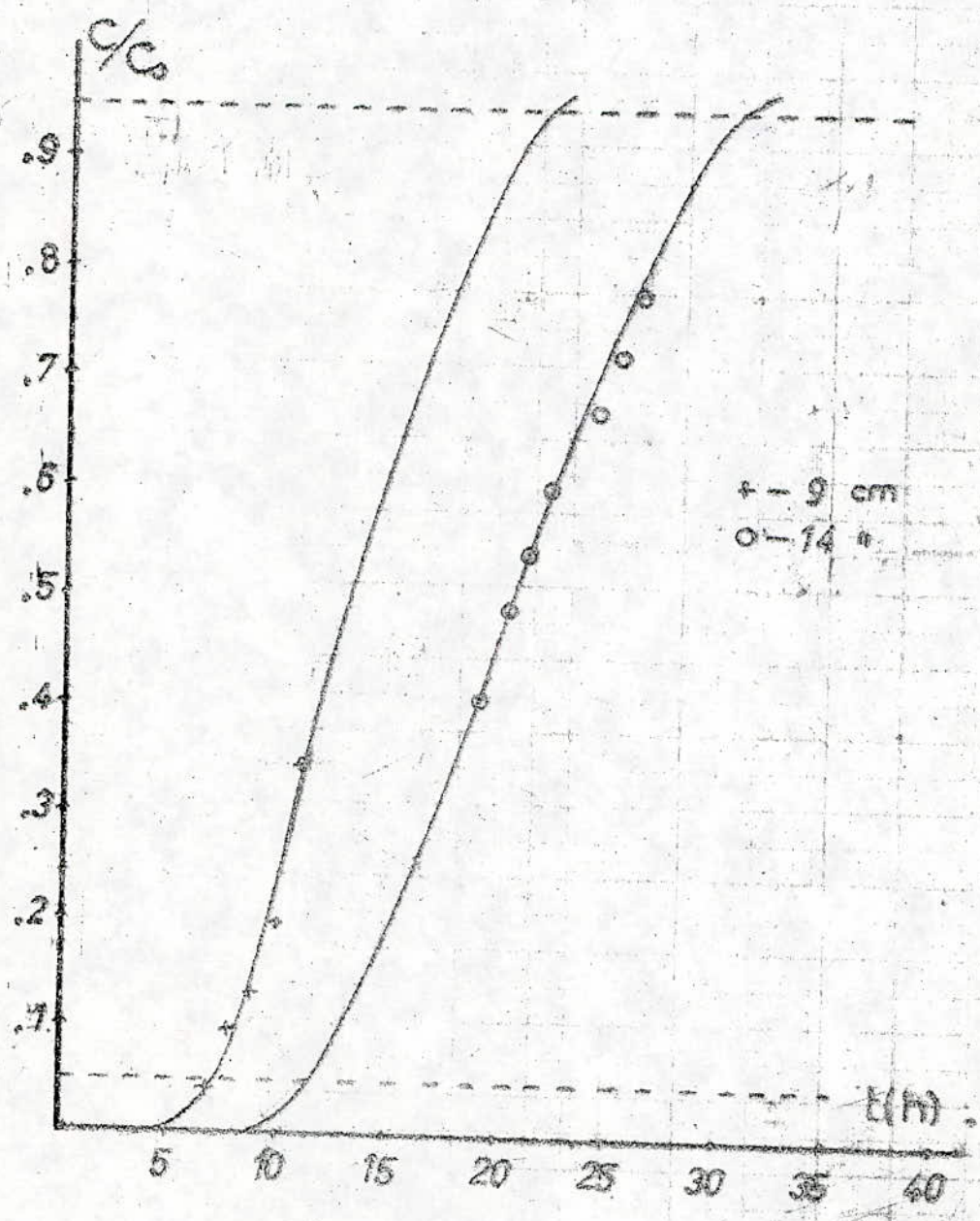
Fig III.2.1.5



Courbe de Percée en fonction de la hauteur

$Q = 30 \text{ l/h}$

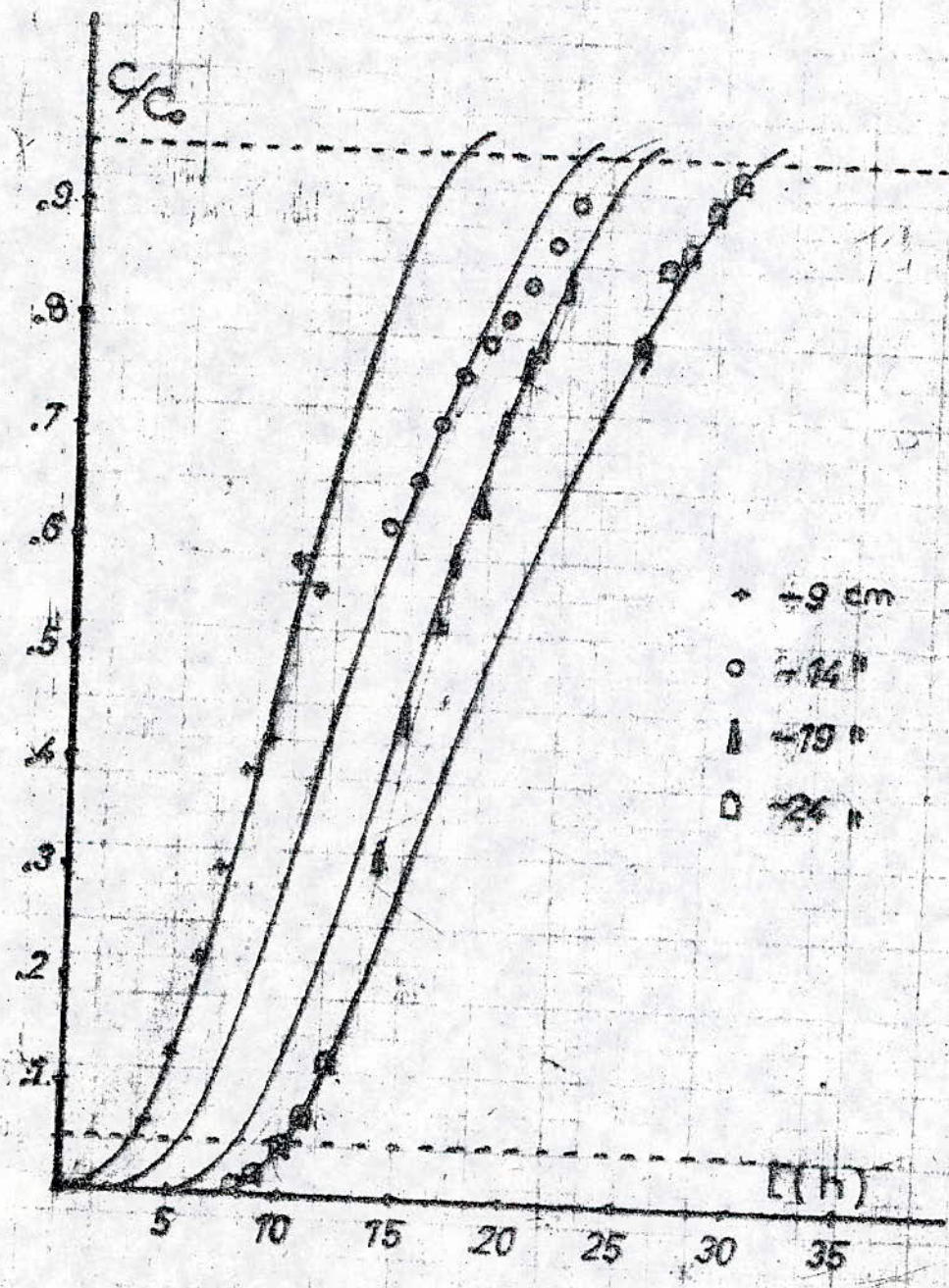
Fig III.2.1.6



Courbe de Percée en fonction de la hauteur

$Q = .48/h$

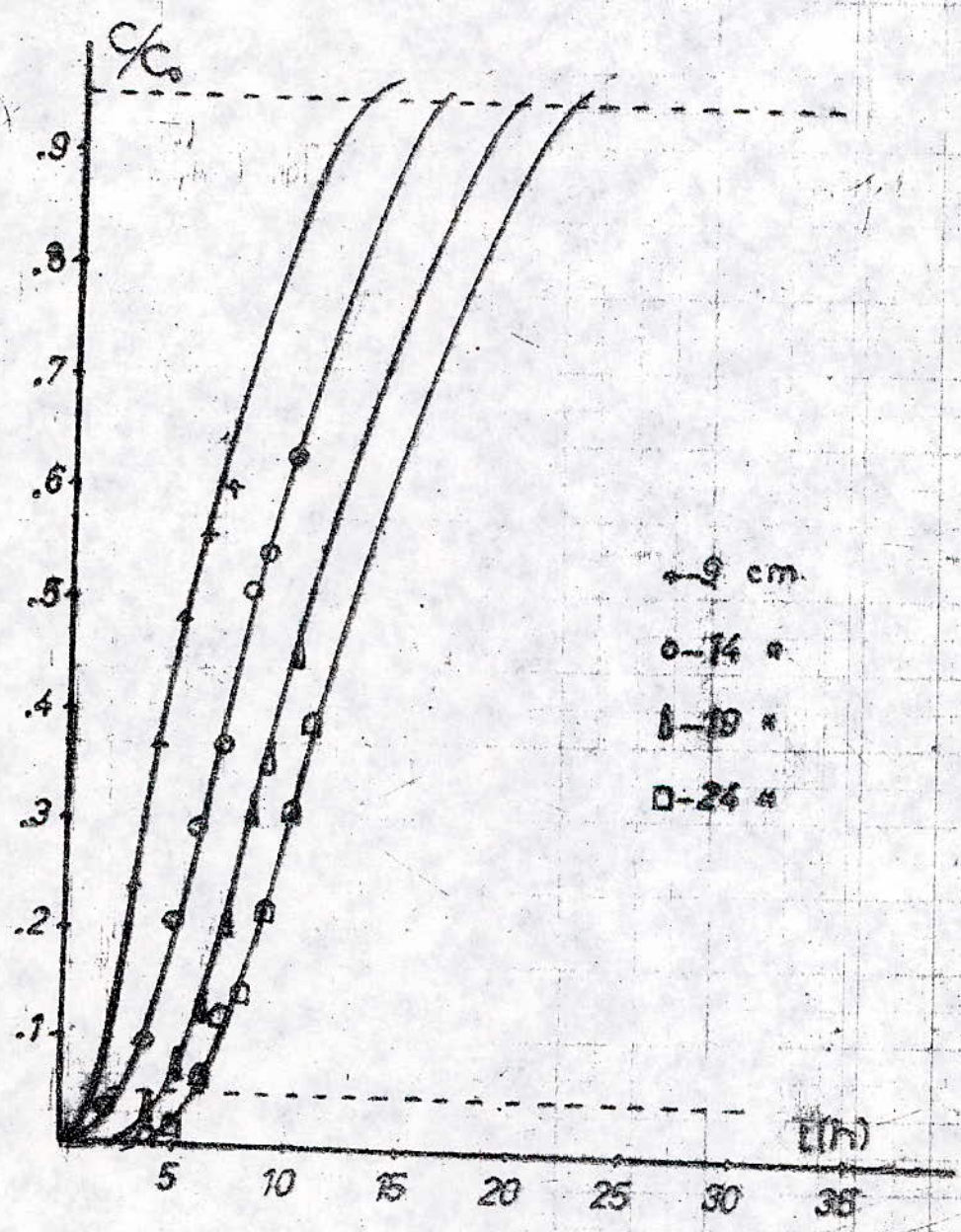
Fig III.21.7



Courbe de Percée en fonction de la hauteur

$$Q = .72 \sqrt{h}$$

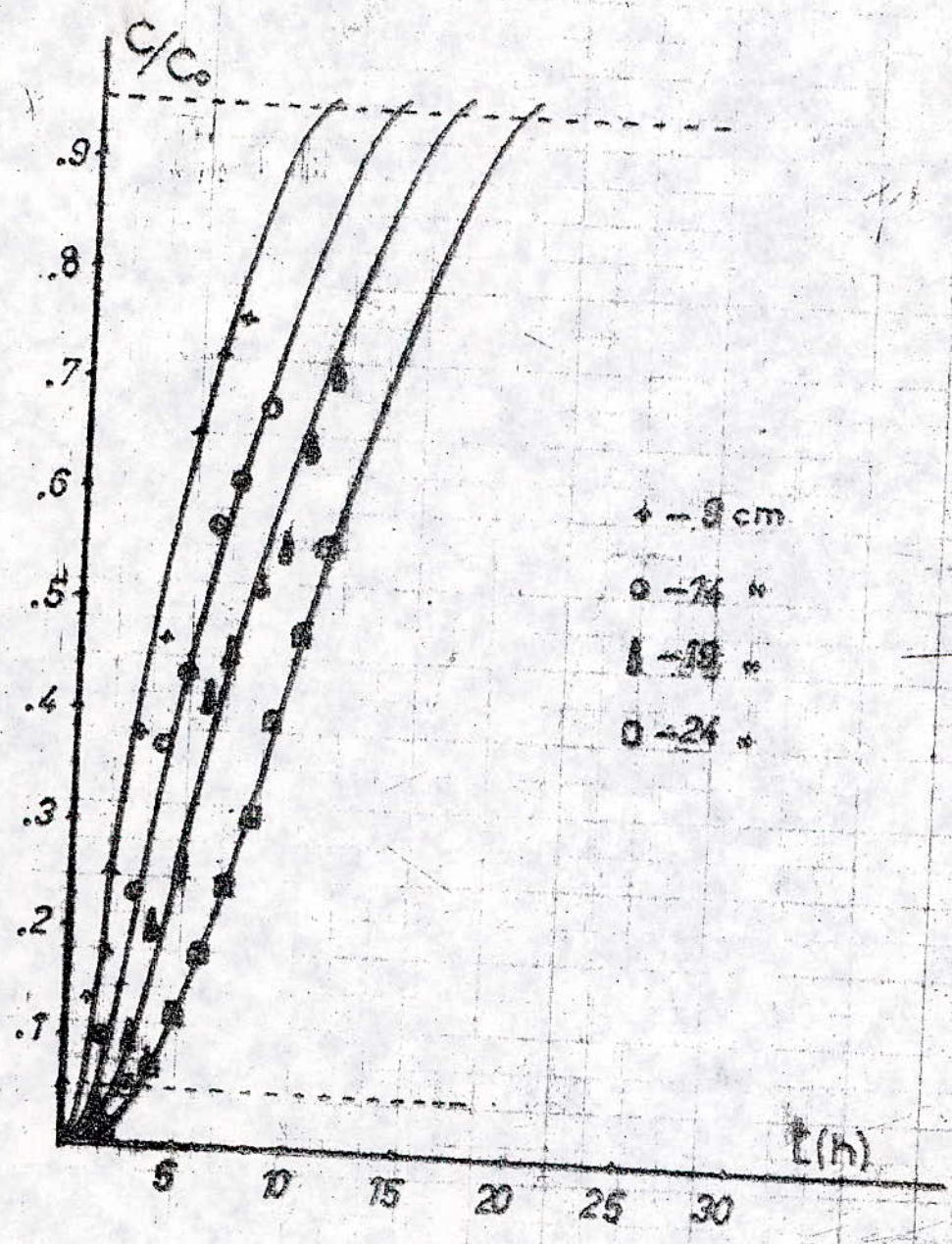
Fig III.2.18



Courbe de Percée en fonction de la hauteur

$Q = .96 \text{ l/h}$

Fig III.2.1.9



Tableau(III.2.1.10)

Q I/h	H cm	C/Co											
		0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	
0,18	9	2,4	2,6	2,8	3,1	3,2	3,4	3,5	3,8	4,1	4,4	4,7	
	14	3,6	3,8	4,1	4,4	4,7	4,9	5,2	5,5	5,8	6,2	6,6	
0,30	9	2,2	2,5	2,9	3,2	3,5	3,9	4,4	4,9	5,4	6,1	6,2	
	14	3,5	3,9	4,6	5,2	5,7	6,2	6,7	7,3	7,9	8,6	9,2	
0,48	9	1,8	2,2	3,0	3,7	4,2	4,8	5,3	5,9	6,7	7,5	8,2	
	14	2,7	3,4	4,2	4,9	5,6	6,2	7,0	7,8	8,8	9,9	10,8	
	19	3,8	4,6	5,4	6,2	7,0	7,7	8,5	9,1	10,2	11,3	12,0	
	24	4,9	5,6	6,6	7,5	8,3	9,1	10,1	11,2	12,4	13,7	14,5	
0,72	9	1,4	1,7	2,2	2,6	3,3	4,0	4,8	5,7	6,9	8,1	9,1	
	14	1,9	2,9	3,8	4,6	5,2	6,0	6,9	8,0	9,2	10,5	11,7	
	19	3,6	4,3	5,3	6,1	6,8	7,9	8,9	10,1	11,4	12,9	13,9	
	24	4,5	5,3	6,5	7,4	8,1	9,4	10,3	11,5	13,0	14,6	16,1	
0,96	9	0,7	1,1	1,6	2,0	2,6	3,5	4,3	5,4	6,7	8,3	9,9	
	14	1,2	2,1	2,9	3,5	4,5	5,4	6,5	7,9	9,4	11,2	12,8	
	19	2,2	3,0	4,1	5,1	6,1	7,2	8,6	10,2	11,8	14,1	15,4	
	24	3,3	4,5	6,1	7,4	8,6	9,9	11,4	13,0	14,7	16,6	18,2	

III-2-2-Variation des courbes de percée en fonction de la hauteur et du débit pour le charbon-2-

Caractéristiques du charbon-2-

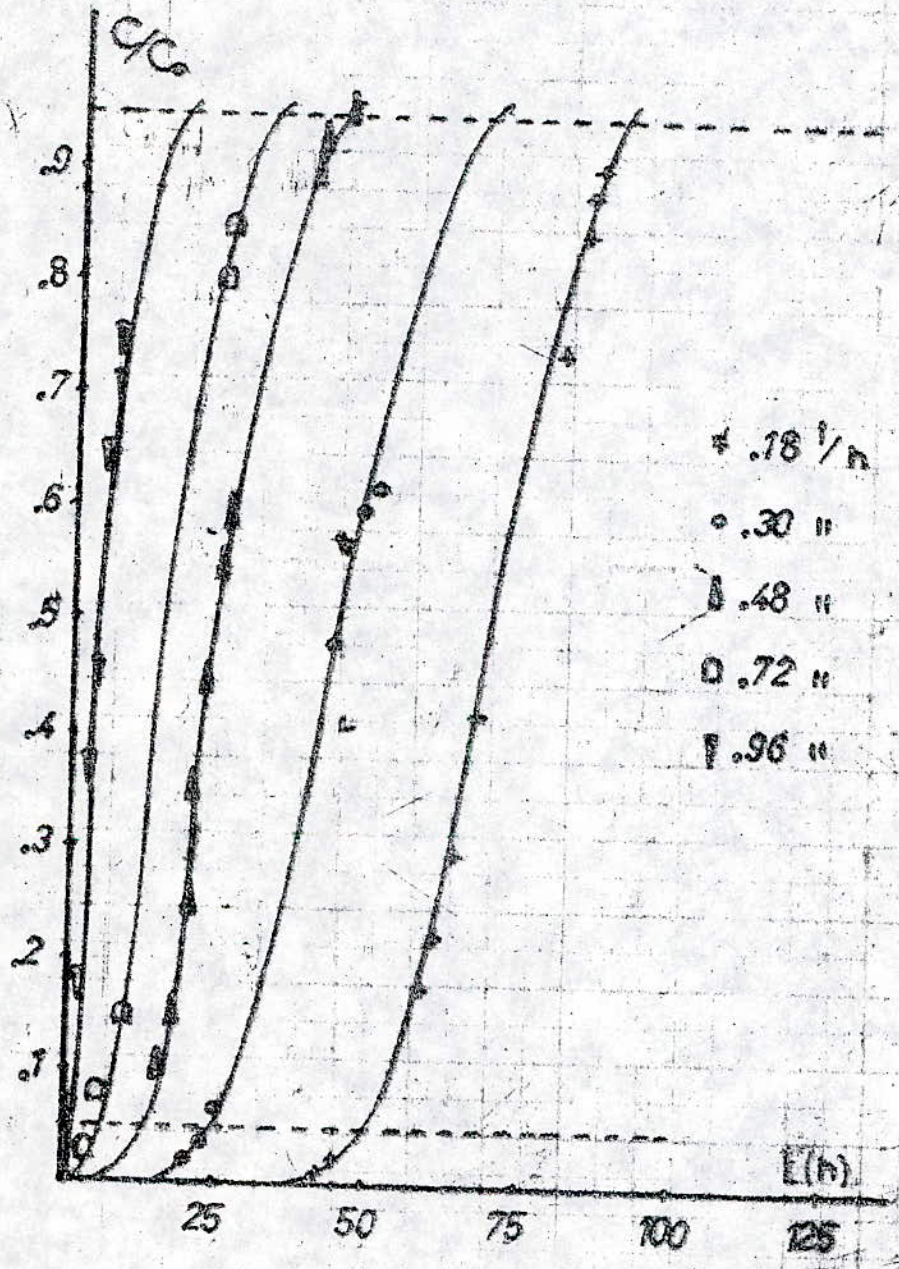
nature	dimension mm	densité apparente	densité réelle	surface spécifique $\bar{\sigma}$ m^2/g	dureté
bitume	0,1	0,47	1,47	1100	3

La même procédure d'expérimentation a été appliquée au charbon-2 et les différents résultats expérimentaux ont été représentés sur les figures [III-2-2-1,2,3,4,5,6,7,8,9]. De même nous avons déduit l'évolution en fonction du rapport C/C₀ et les différentes valeurs sont regroupées dans le tableau [III-2-2-10]

Courbe de Percée en fonction du débit

H = 9cm

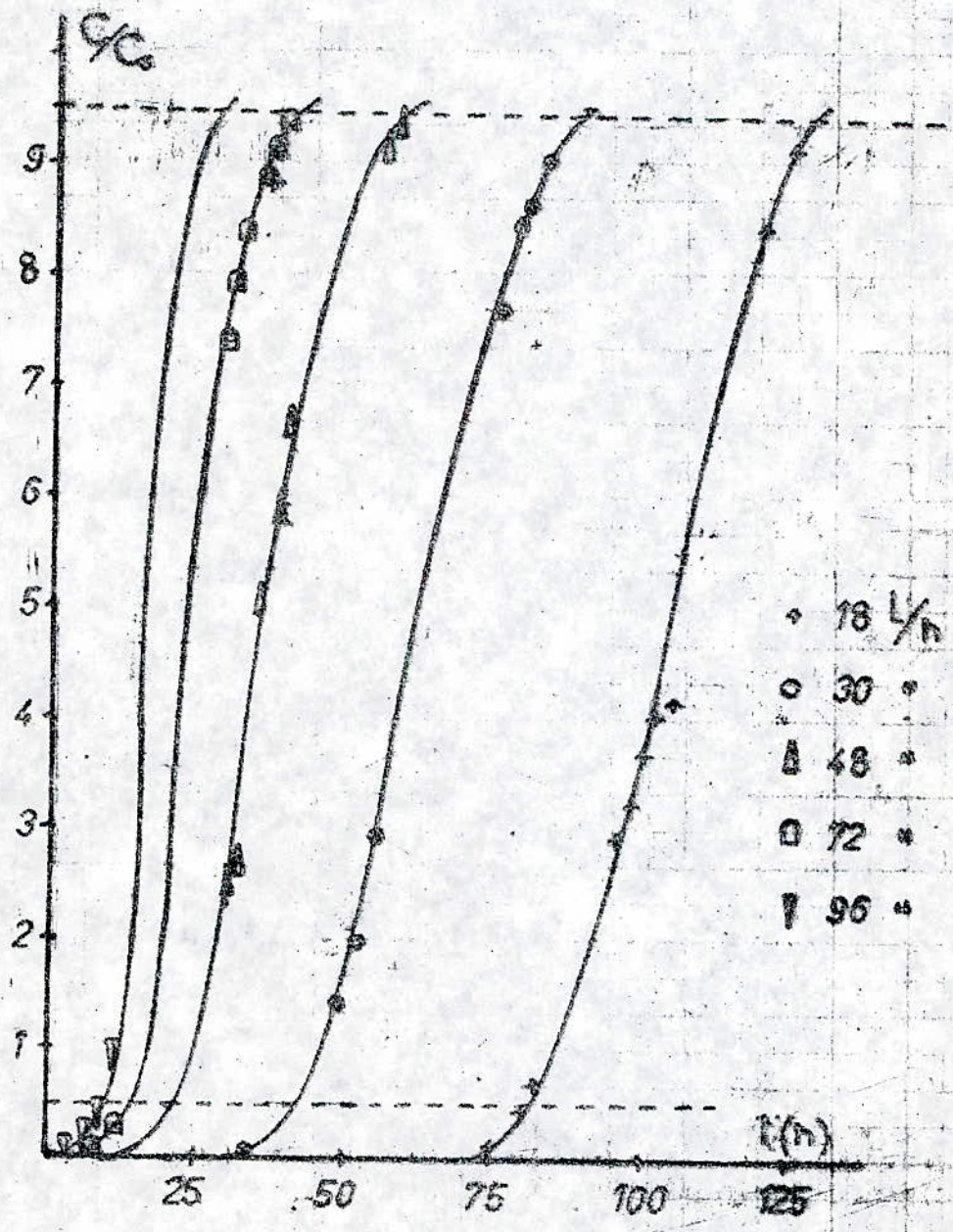
Fig III 2.2.1



Courbe de Percée en fonction du débit

M = 14cm

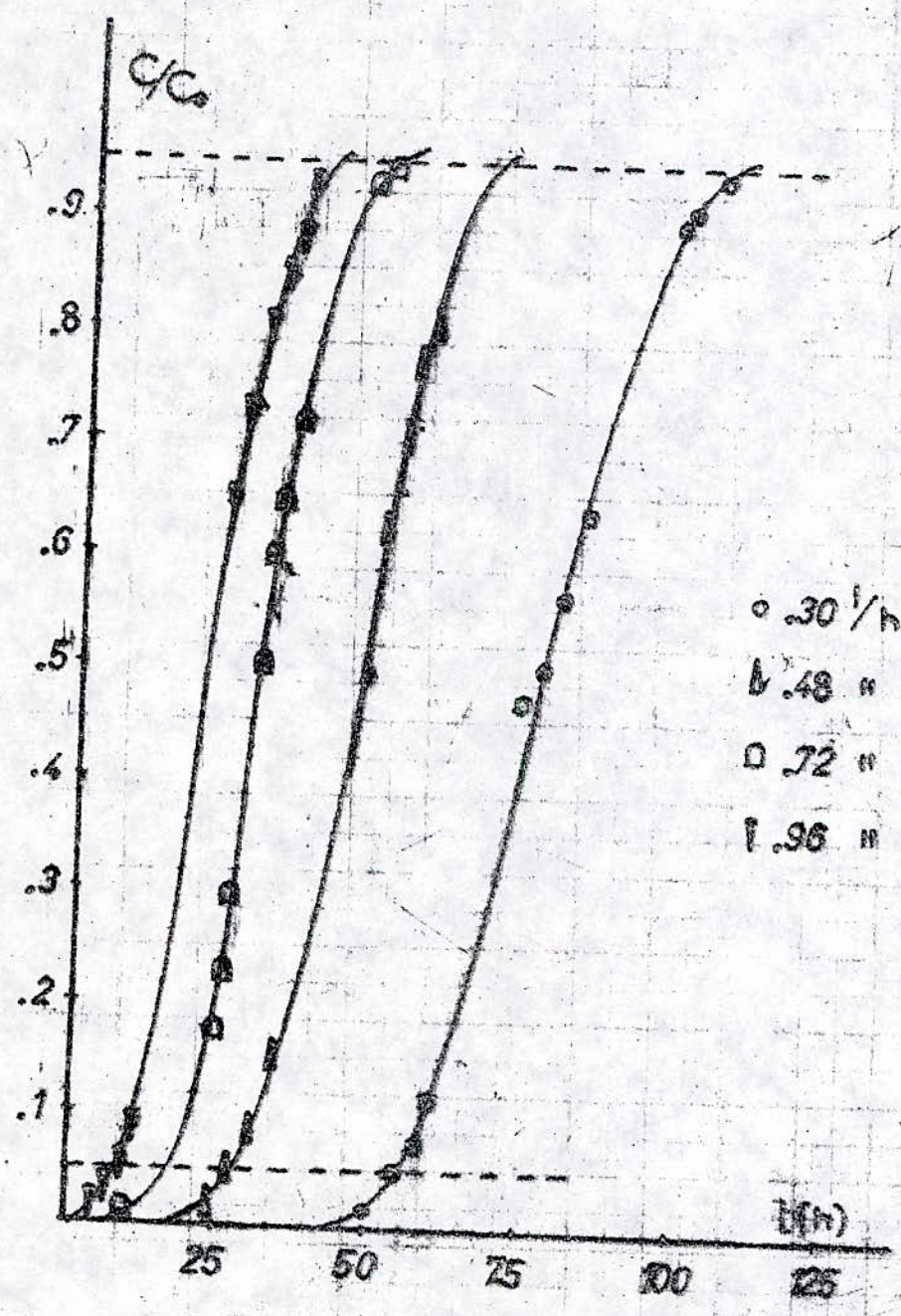
Fig III.2.22



Courbe de Percée en fonction du débit

H = 19 cm

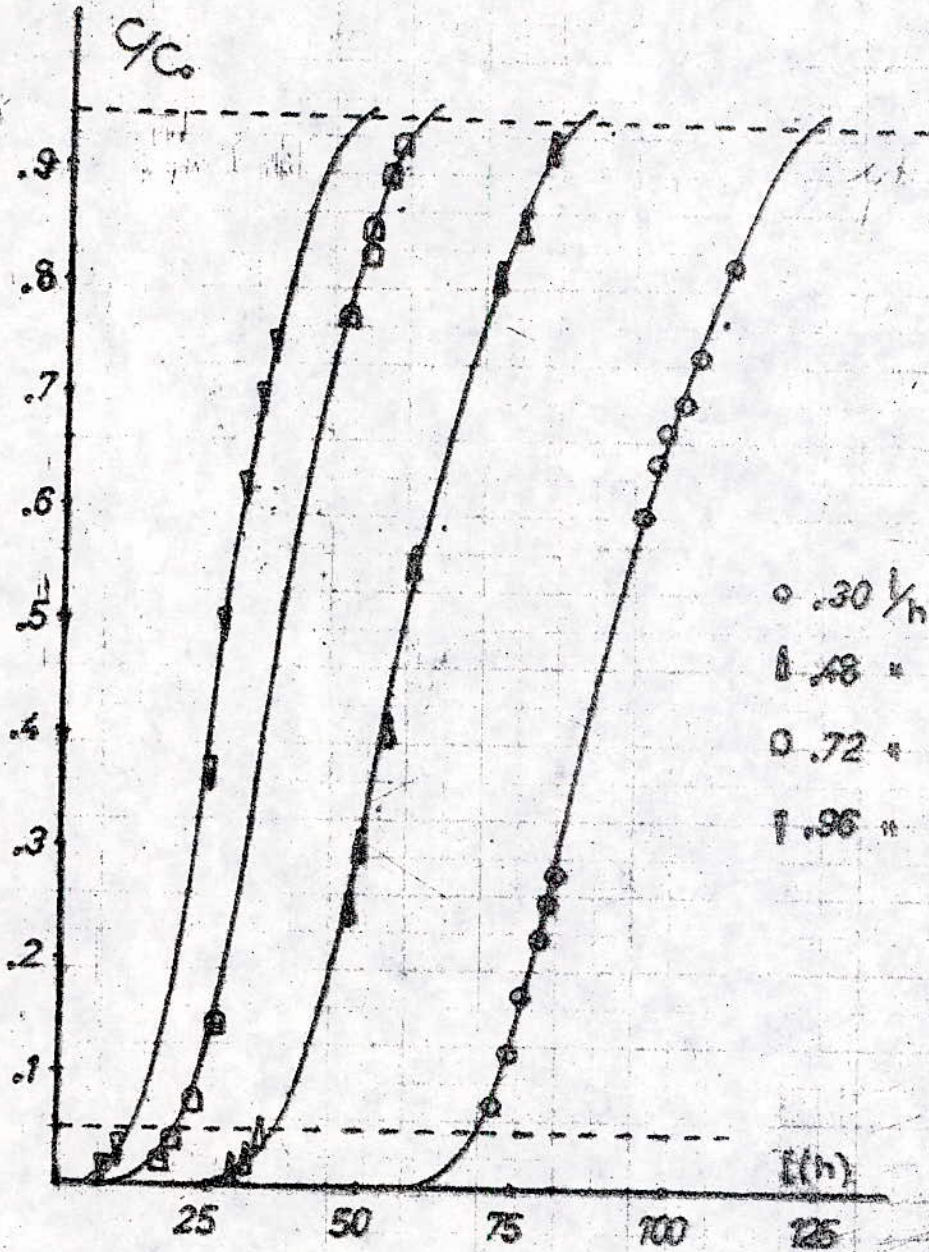
Fig III 223



Courbe de Percée en fonction du débit

H = 24cm

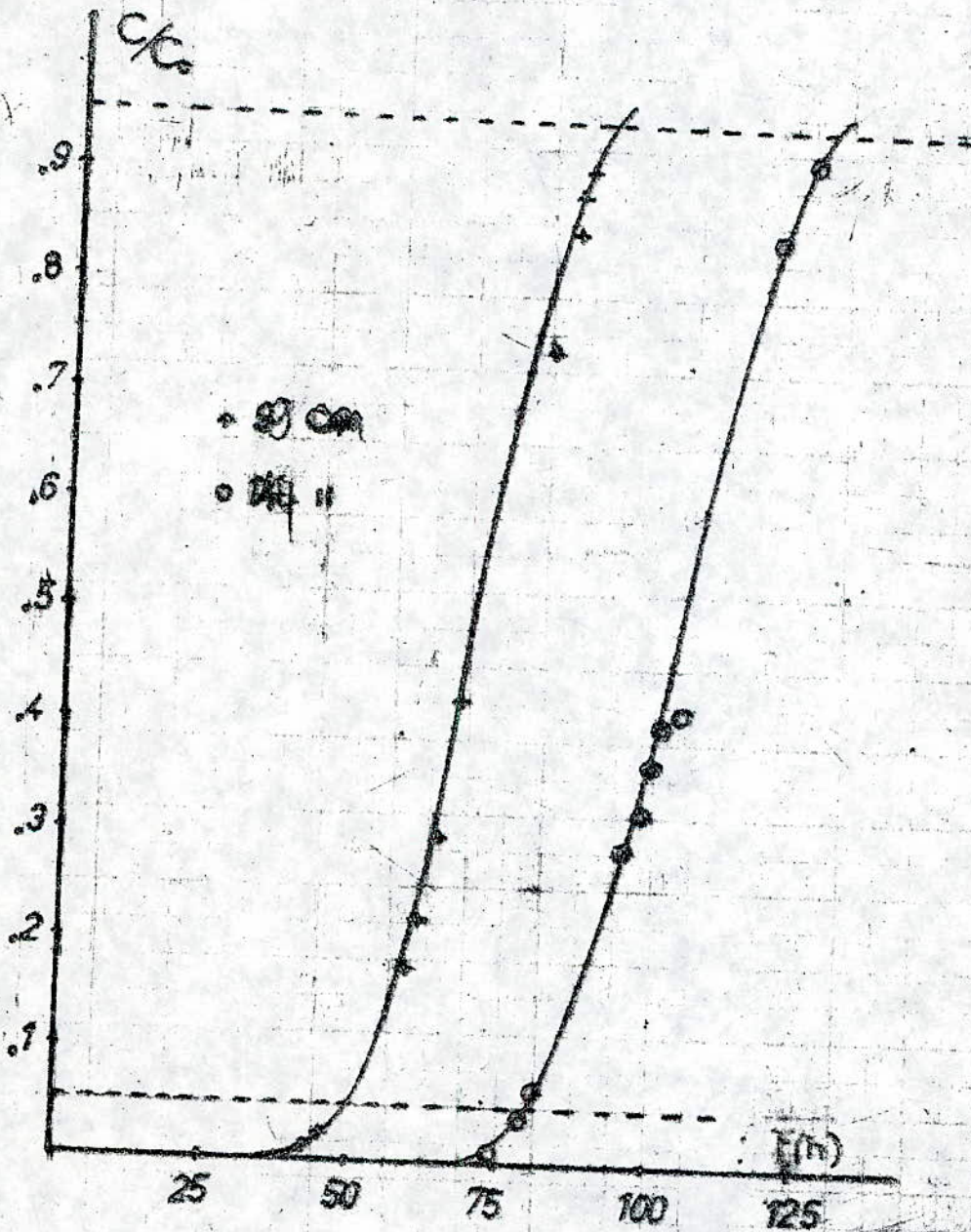
Fig III.224



Courbe de Percée en fonction de la profondeur

$$Q = .18 \text{ l/m}$$

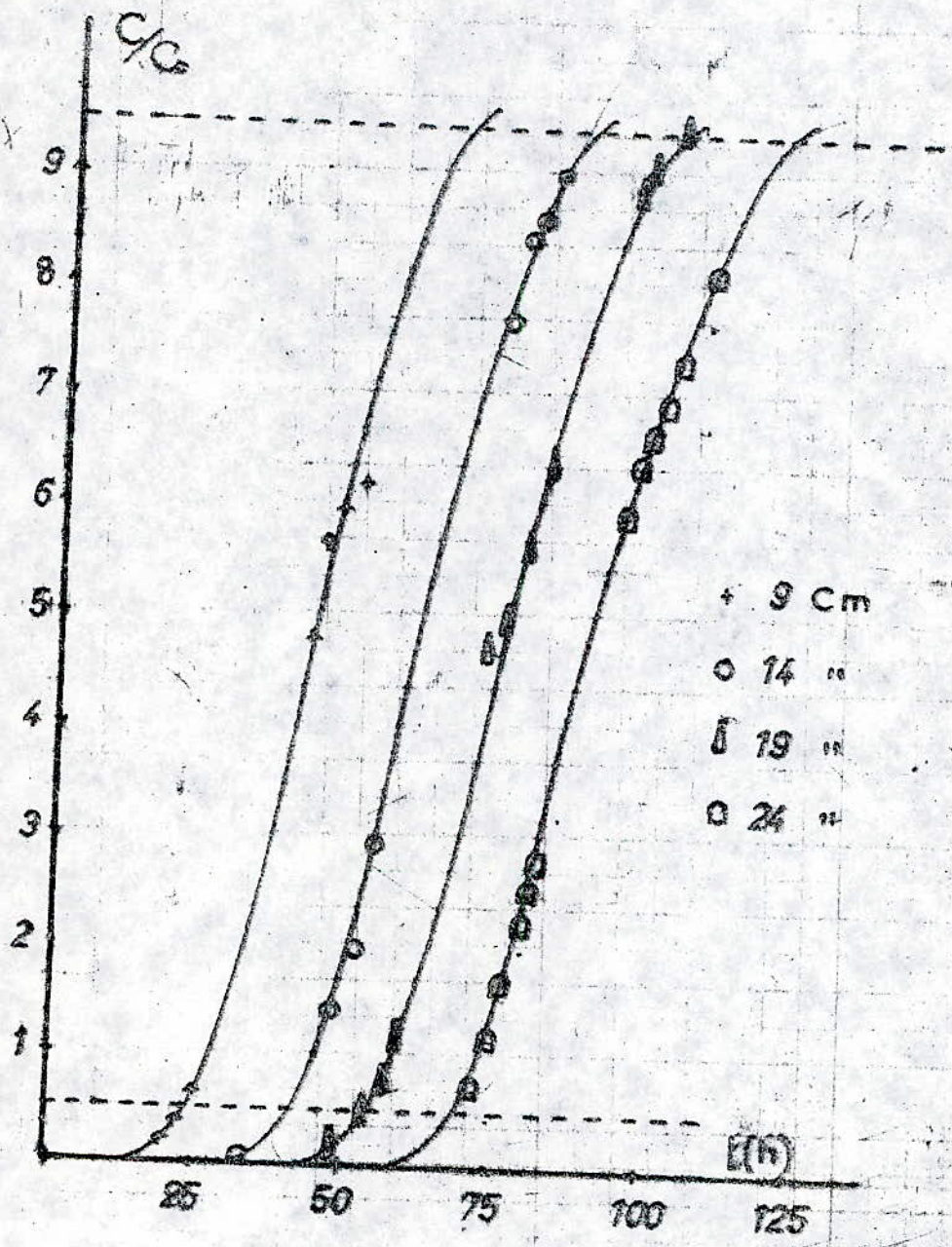
Fig III.225



Courbe de Percée en fonction de la hauteur

$Q = .30 \text{ l/h}$

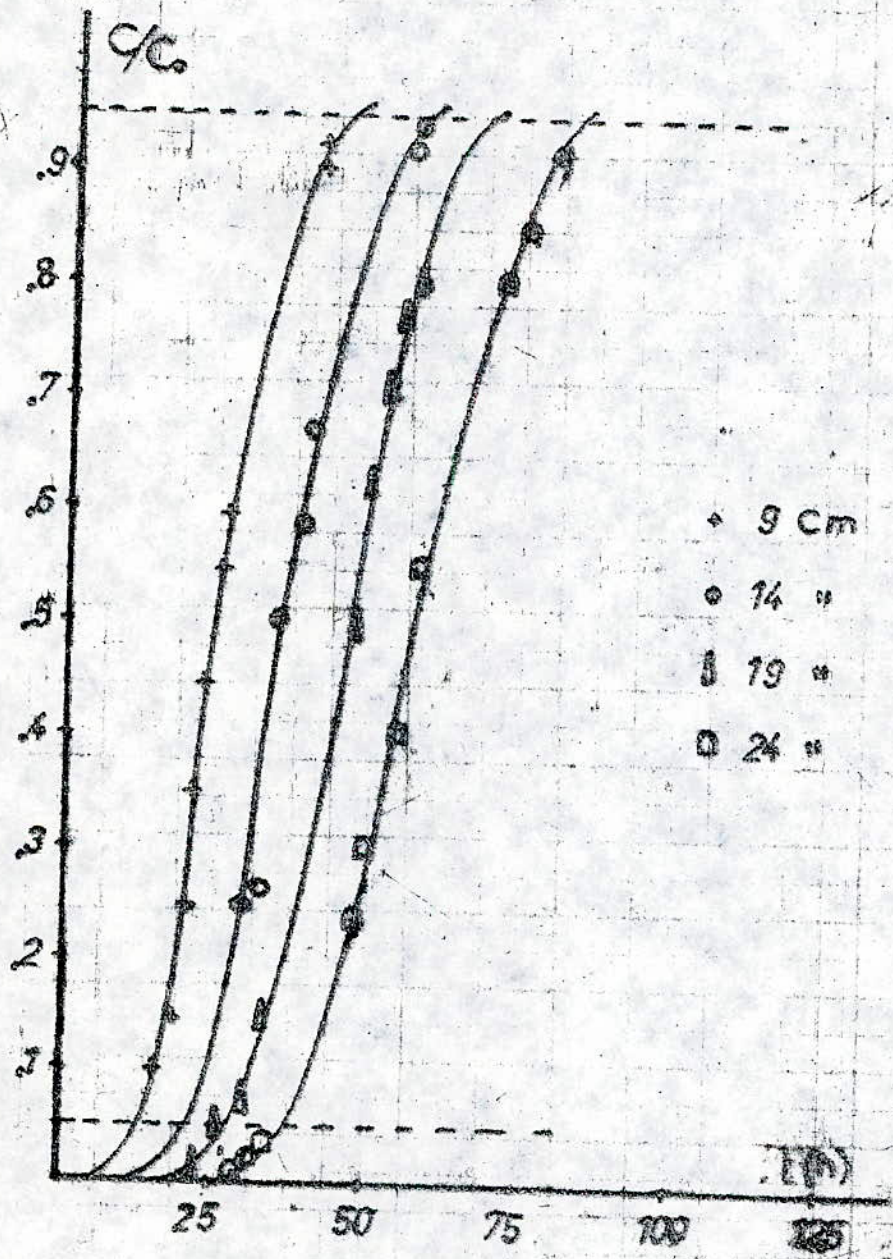
Fig III 2.2.6



Courbe de Percée en fonction de la hauteur

$$Q = .48 \text{ l/h}$$

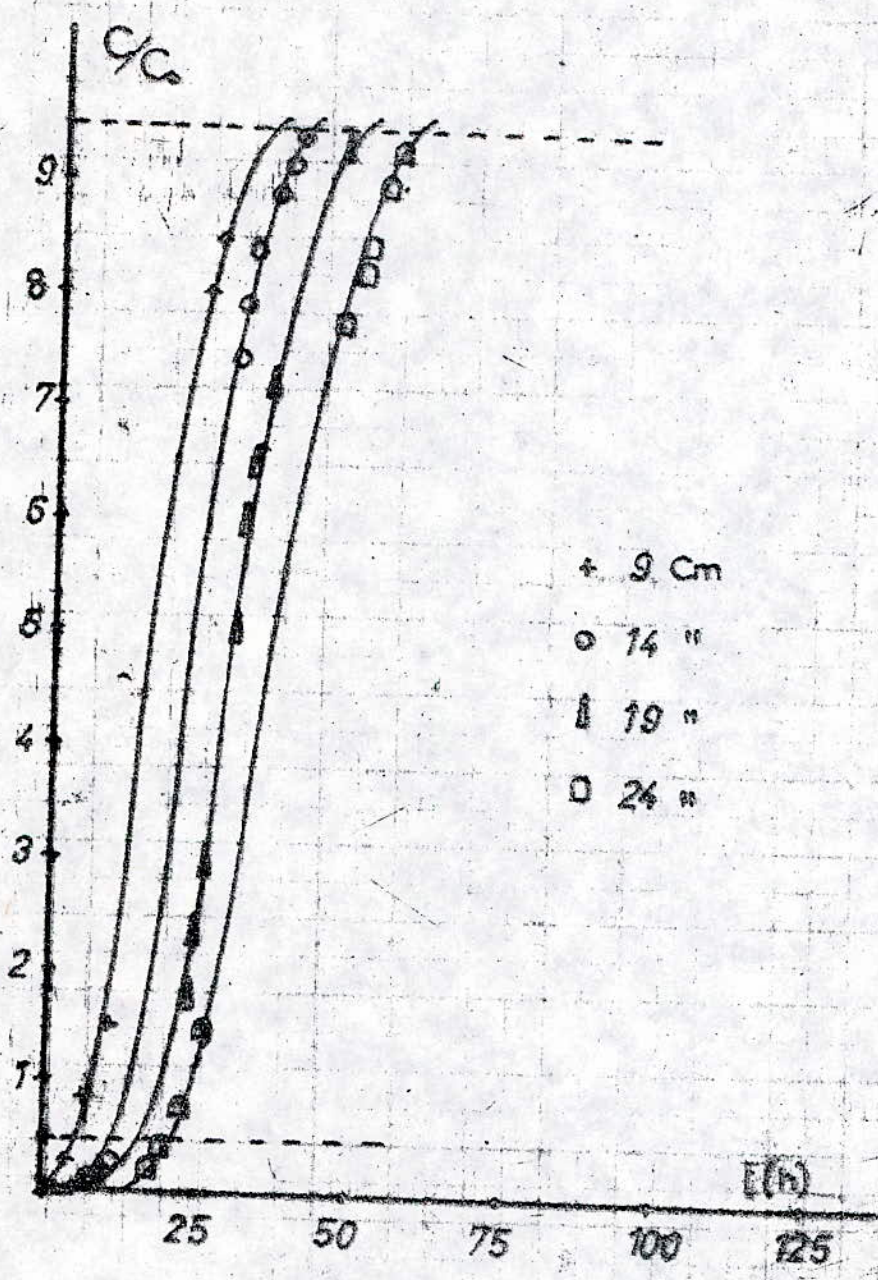
Fig III. 2.27



Courbe de Percée en fonction de la hauteur

$$Q = .72/h$$

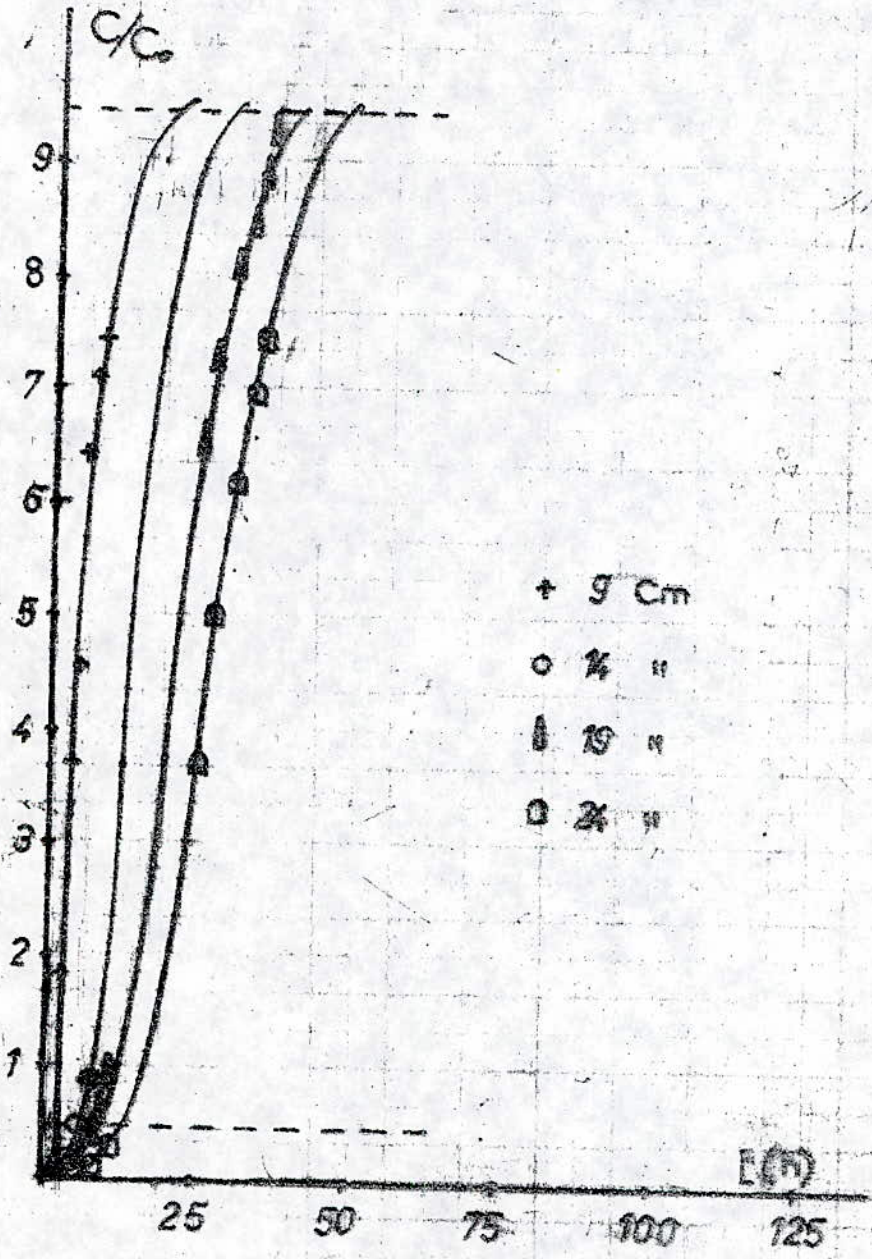
Fig III 2.2.5



Courbe de Percée en fonction de la hauteur

$$Q_c = .96 \sqrt{h}$$

Fig III.2.2.9



CHARBON - 2 -

Tableau (III.2.2.10)

H (1/h) H (cm)	C/Co	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
		0,18	9	9,2	9,8	10,8	11,4	11,9	12,5	13,1	13,7	14,6
	14	14,9	15,3	16,4	17,3	18,2	18,9	19,6	20,2	21,2	22,3	23,2
0,30	9	7,1	8,2	9,8	11,0	12,1	13,1	14,2	15,4	16,9	18,6	20,3
	14	12,6	13,5	15,1	16,2	17,3	18,4	19,5	21,0	22,5	24,6	26,7
	19	16,1	17,6	19,1	20,6	21,8	22,8	23,9	25,5	26,9	29,2	31,1
	24	20,9	21,7	23,4	24,6	26,0	27	28,5	30,2	32,2	34,5	36,8
0,48	9	6,3	7,8	9,0	10,1	10,7	11,6	13,1	14,3	16,4	19,0	21,6
	14	10,2	11,9	13,6	14,9	15,6	17,0	18,4	20,2	22,3	25,1	27,6
	19	13,2	15,3	17,8	19,0	21,2	22,5	23,7	25,2	27,3	29,8	32,4
	24	17,7	19,8	22,4	24,5	25,8	27,5	29,4	31,5	34,2	37,1	39,9
0,72	9	4,1	5,4	7,8	9,2	10,1	11,3	13,1	14,9	17,9	21,1	24,8
	14	8,1	10,1	12,6	14,0	15,3	16,2	18,0	19,8	21,6	25,9	29,3
	19	11,7	13,7	16,4	18,7	19,8	21,6	23,4	25,0	27,9	31,5	35,9
	24	15,7	17,8	20,3	22,5	24,1	26,1	28,1	30,6	33,8	38,0	42,3
0,96	9	2,4	2,5	2,8	3,6	4,0	4,8	5,4	7,2	9,6	13,3	18,5
	14	4,7	7,7	9,6	10,8	12,0	13,0	14,4	16,2	19,0	22,8	27,0
	19	8,4	11,6	14,6	16,8	18,2	20,4	22,6	25,0	28,8	33,6	37,6
	24	12,6	15,6	19,2	21,8	23,7	25,8	28,2	31,2	35,4	40,4	45,6

III-3-METHODES D'EXPRESSIONS DES DONNEES EXPERIMENTALES ET INTERPRETATIONS DES RESULTATS

Plusieurs caractéristiques des courbes de percée ont été utilisées pour déterminer l'influence de divers facteurs sur la dynamique d'adsorption, parmi eux, ceux qu'on va étudier maintenant à savoir:

III-3-1-La capacité fractionnaire -F-

La capacité fractionnaire mesure le rendement d'élimination du charbon, elle nous indique le pourcentage de charbon qui participe réellement au phénomène d'adsorption et ceci à l'intérieur de la zone de transfert de matière, c'est à dire, la zone où s'effectue le phénomène d'échange du soluté entre la phase mobile et stationnaire. Elle est donnée par la relation

$$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C_2) dV}{C_0 (V_s - V_p)}$$

ou C_0 : concentration de l'influent [mg/l]
 C_2 : concentration instantanée de l'effluent [mg/l]
 V_p : volume traité au point de percée [l]
 V_s : volume traité au point de saturation [l]

- V_p : volume au point de percée correspondant au volume quand la concentration de l'effluent est égale à 5% de la concentration de l'influent.

- V_s : représente le volume quand la concentration de l'effluent est égale à 95% de la concentration de l'influent.

Les différents calculs sont regroupés dans les deux tableaux.

Charbon-1-

Q(L/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	0,48	0,44	0,41	0,35	0,32
14	0,47	0,48	0,43	0,41	0,40
19	//	//	0,46	0,42	0,41
24	//	//	0,46	0,44	0,44

Charbon-2-

Q(L/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	0,49	0,42	0,40	0,36	0,34
14	0,52	0,46	0,42	0,38	0,36
19	//	0,47	0,44	0,41	0,39
24	//	0,49	0,46	0,44	0,41

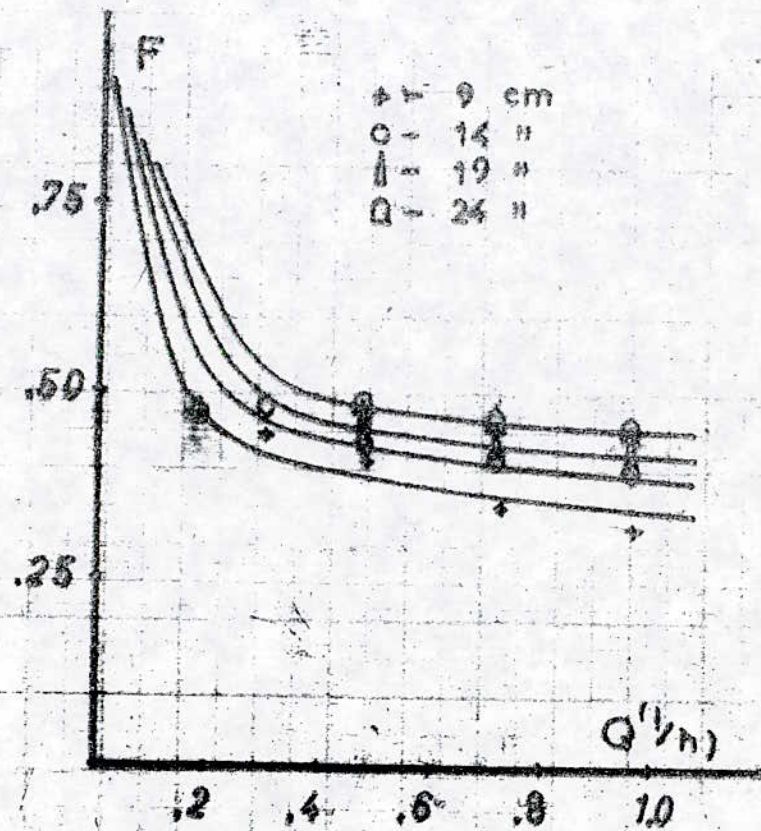
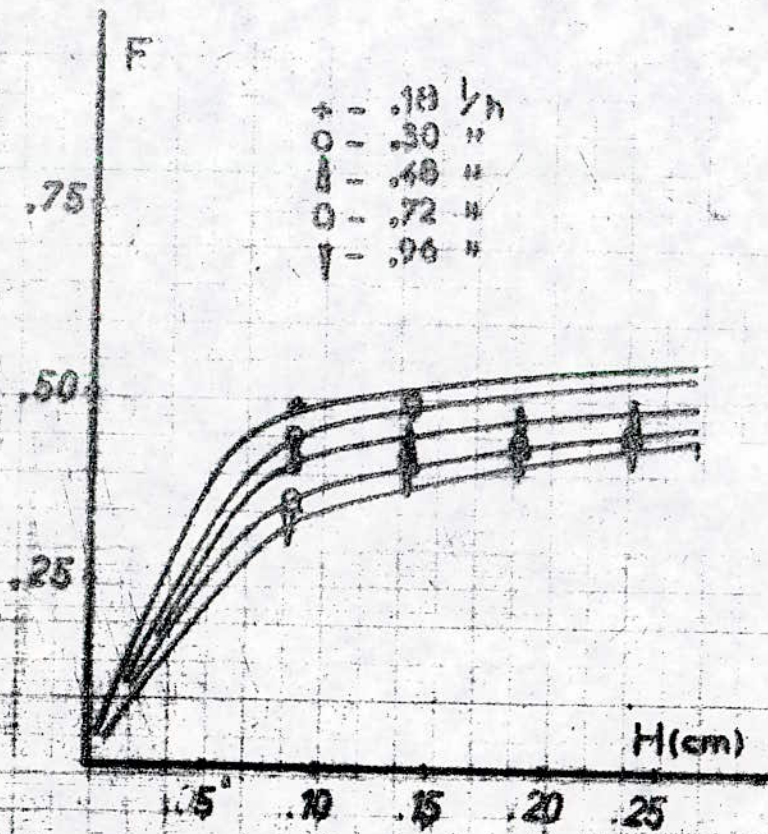
Les variations de F en fonction de H et Q sont représentées sur les figures [III-3-1-1,2]

Comme nous le voyons, la capacité fractionnaire augmente légèrement avec la hauteur et diminue de même avec le débit. Mais dans les deux cas elle tend vers une valeur limite. Ceci est dû au fait qu'en augmentant la hauteur du lit, on permet l'établissement de la Zone de Transfert de Matière (ce n'est pas le cas quand on accroît le débit) et donc on améliore le processus d'adsorption. Mais dès que la Z.T.M s'établit, la variation de la capacité fractionnaire avec les conditions hydrodynamiques est très faible. Et à la limite, on peut dire que, pour un système travaillant avec les conditions opératoires optimales, la capacité fractionnaire est une caractéristique physique de l'adsorbant.

Variation de F en fonction de la hauteur et du débit

Fig III. 3,1-1

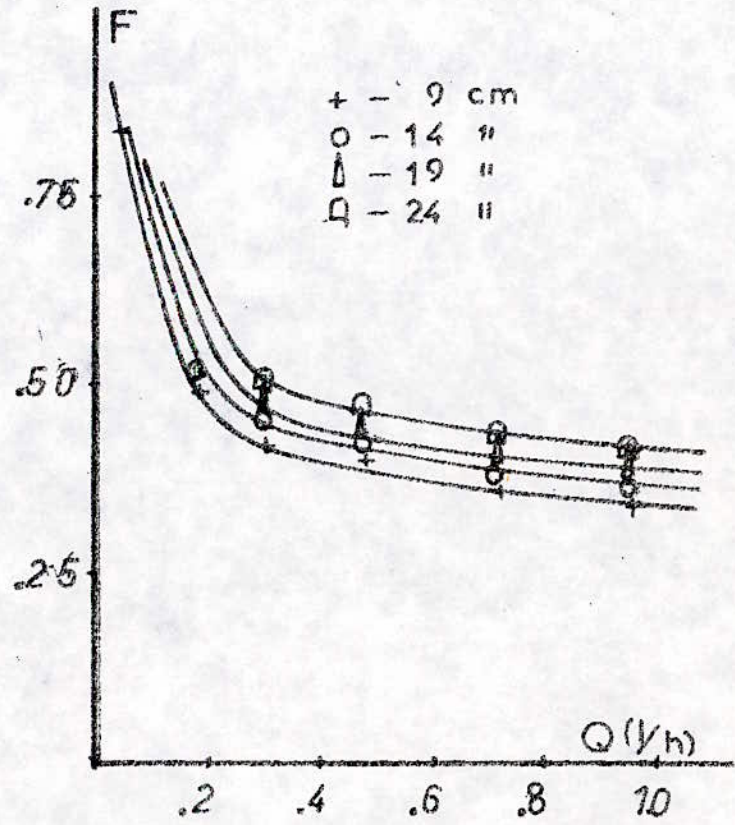
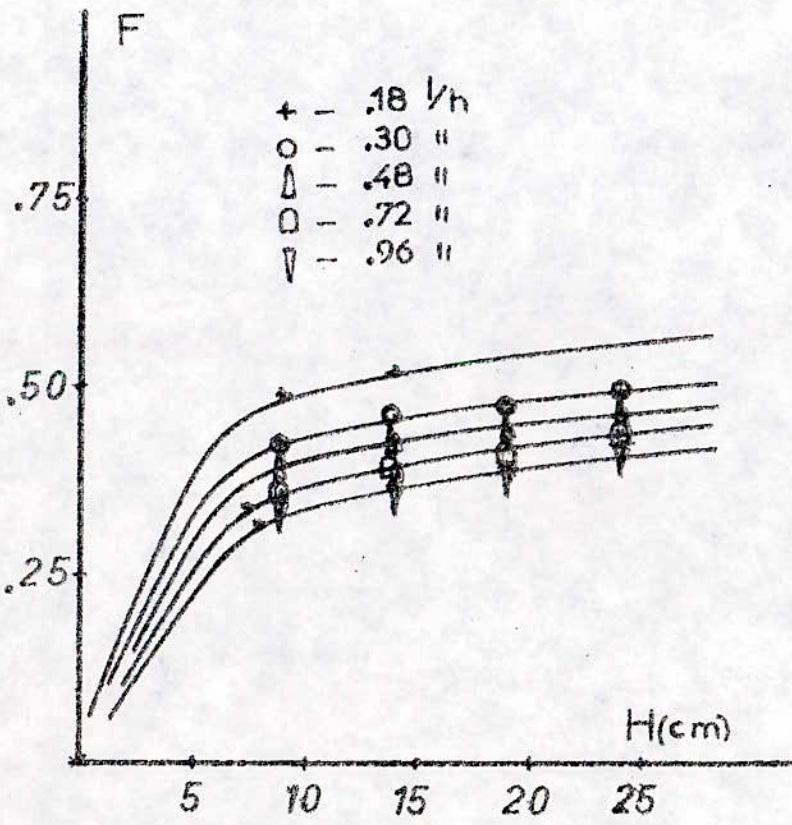
Charbon - 7 -



Variation de-F en fonction de la hauteur et du débit

Fig III.3.1.2

Charbon-2 -



III-3-2-La hauteur de la Z.T.M.-H_z

La hauteur de la Z.T.M est considérée comme une vitesse d'adsorption. Et plus faible est cette hauteur, et plus rapide est la vitesse d'échange. Elle est donnée par la relation

$$H_z = H \cdot \frac{(V_s - V_p)}{V_p + F \cdot (V_s - V_p)}$$

où: H est la hauteur du lit
H : [cm], H_z : [cm]

Les différents calculs sont regroupés dans les tableaux ci-dessous

Charbon-1

Q(L/h) H(CM)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	6	11	14	19	22
14	10	15	21	24	27
19	//	//	22	28	33
24	//	//	24	38	37

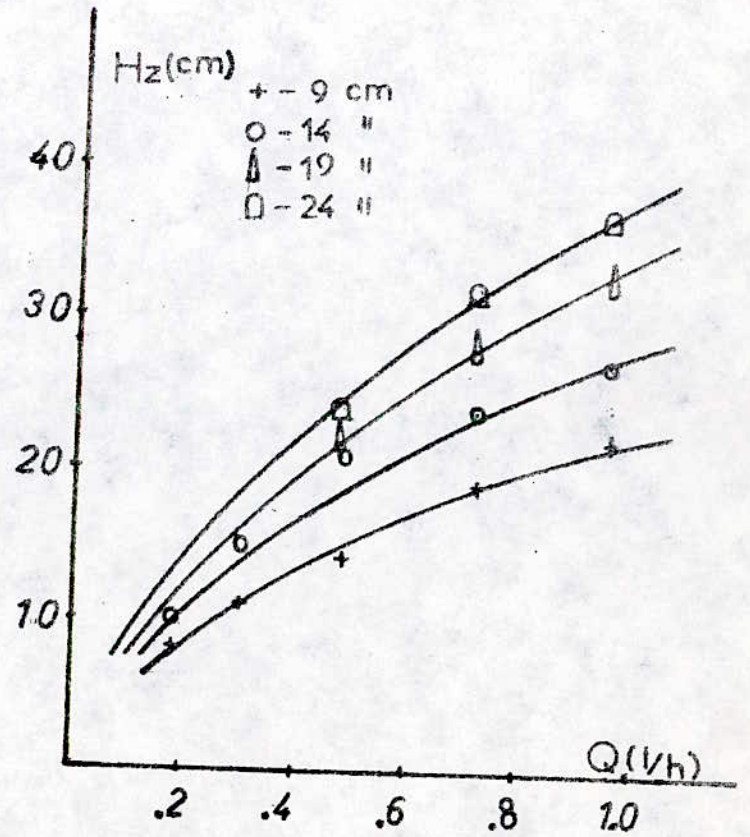
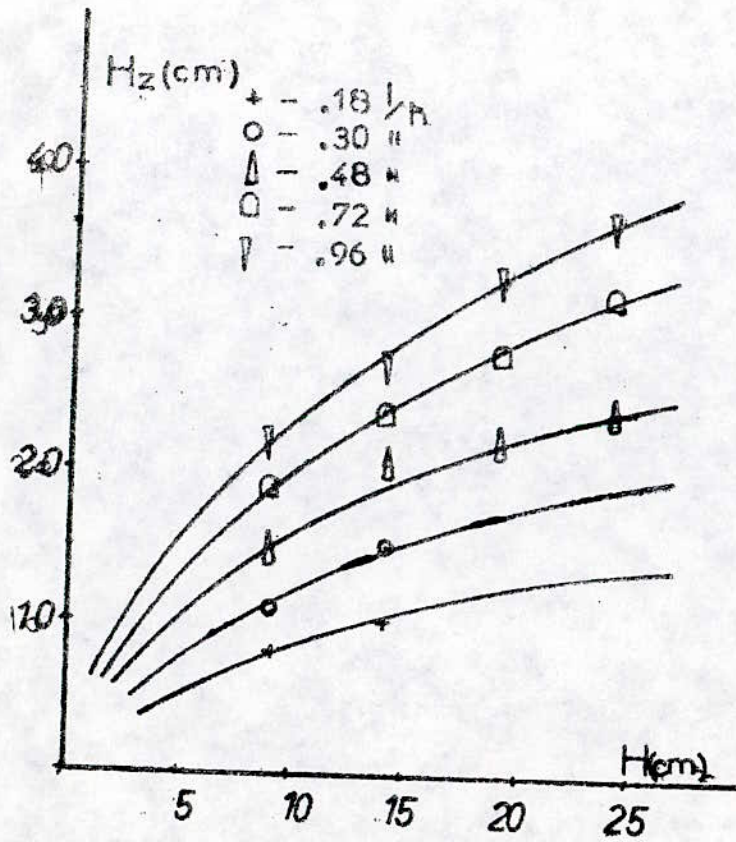
Charbon-2-

Q(L/h) H(CM)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	5	8	11	14	17
14	6	10	13	16	19
19	//	12	17	20	25
24	//	13	19	23	29

Variation de H_z en fonction de la hauteur et du débit

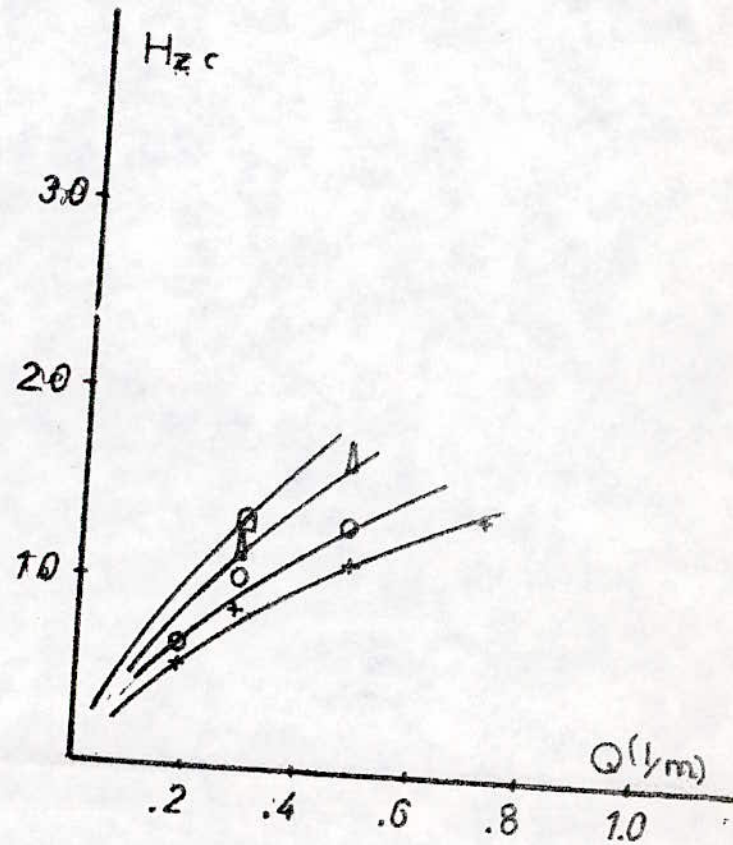
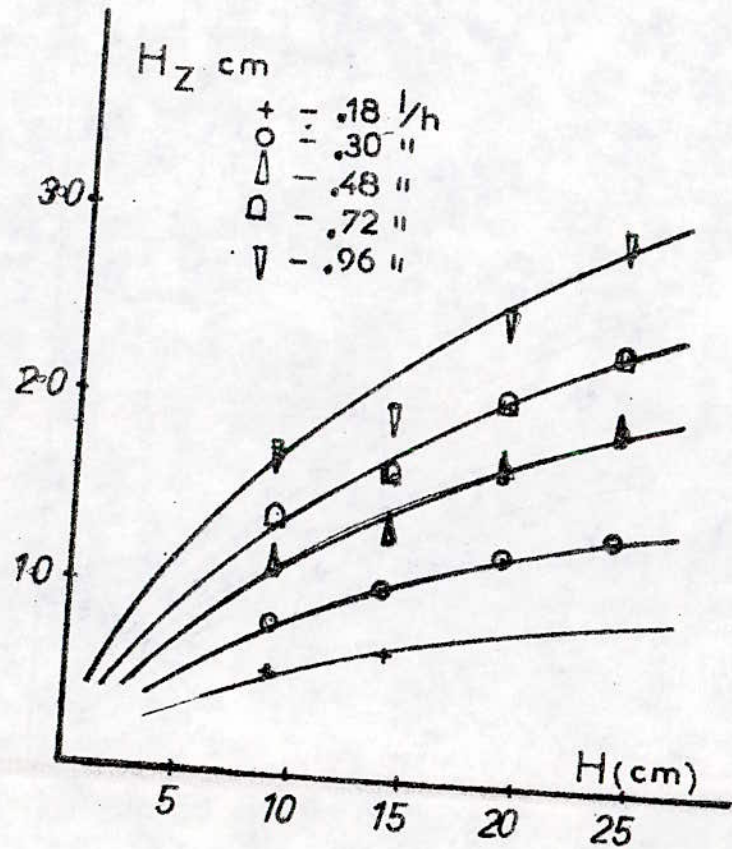
Fig III 3.2.1

Charbon - 1 -



Variation de η_z en fonction de la hauteur et du d_i

Fig III.3.2.2



Les variations de H_z en fonction de H et Q sont représentées sur les figures [III-3-2-1,2].

La hauteur de la Z.T.M est un des plus importants paramètres dans la dynamique d'adsorption. Elle mesure la vitesse d'échange du soluté entre phases et par conséquent plus rapide est cette vitesse, plus efficace est l'adsorption.

Comme on le voit, la hauteur de la Z.T.M augmente avec le débit et la hauteur. Ceci s'explique par le fait qu'en augmentant ces variables, on augmente le temps de séjour des molécules dans la colonne, soit par le choix d'un site préférentiel d'adsorption pour la hauteur, soit à cause de l'encombrement stérique quand il s'agit du débit. De plus, on remarque que la hauteur de la Z.T.M est très sensible aux conditions hydrodynamiques.

III-3-3-Vitesse de déplacement de la Z.T.M -R-

La vitesse de déplacement de la Z.T.M mesure la vitesse de saturation du lit et est directement lié à la hauteur de la Z.T.M. Elle est donnée par la relation:

$$R = \frac{Q \cdot H_s}{(V_s - V_p)}$$

Q: débit d'alimentation [l/h]
 R: [cm/h]

Les différents calculs sont regroupés dans les tableaux ci-dessous

Charbon-1-

Q(l/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	0,48	0,83	1,14	1,73	2,44
14	0,58	0,78	1,12	1,71	2,31
19	//	//	1,57	1,91	2,47
24	//	//	1,24	1,96	2,41

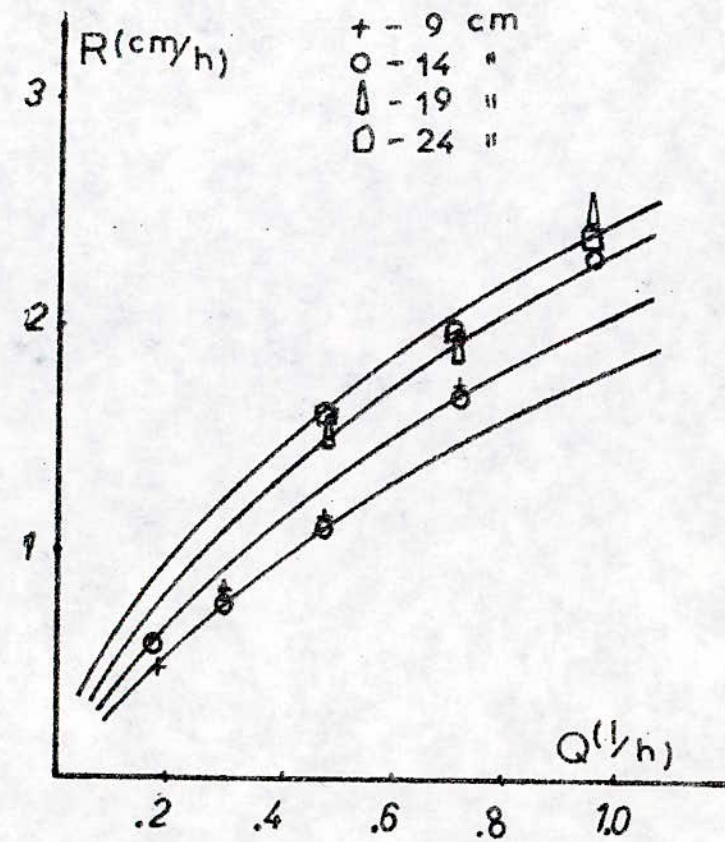
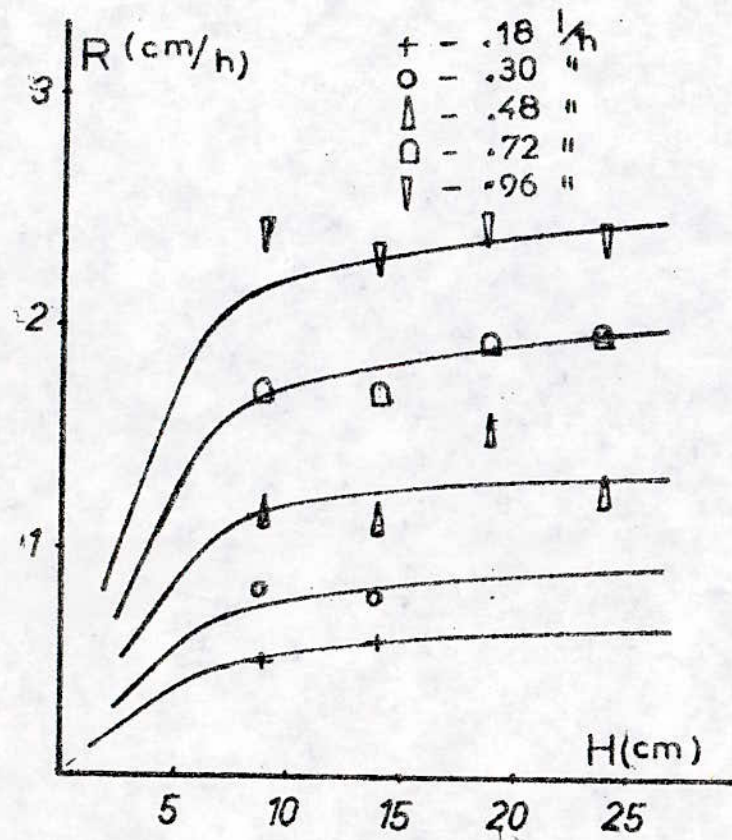
Charbon-2-

Q(l/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	0,15	0,20	0,38	0,54	0,76
14	0,14	0,21	0,36	0,62	0,85
19	//	0,25	0,42	0,59	0,79
24	//	0,25	0,40	0,60	0,80

Variation de R en fonction de la hauteur et du débit

Fig III.3.3-1

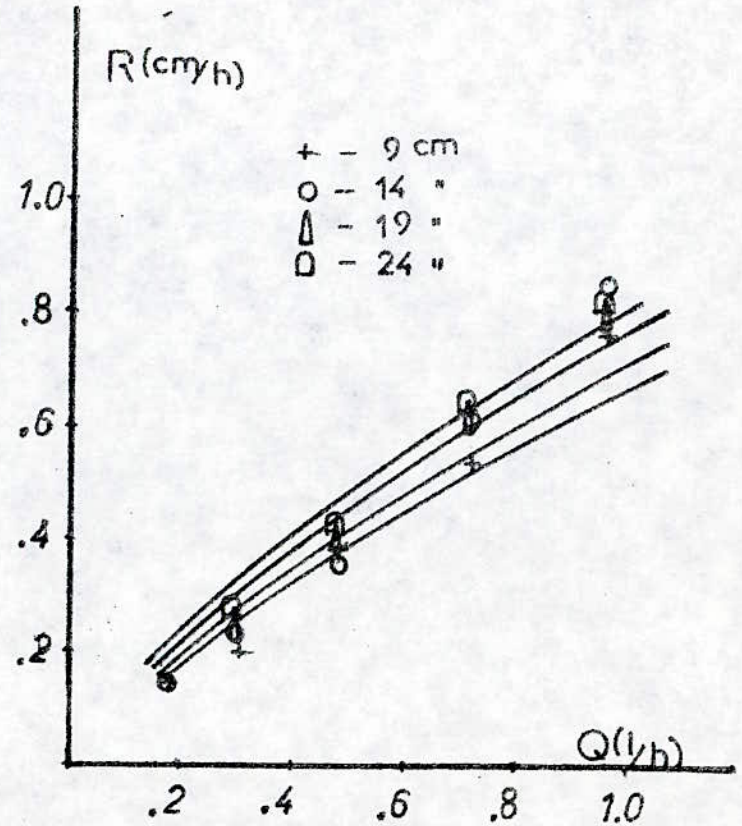
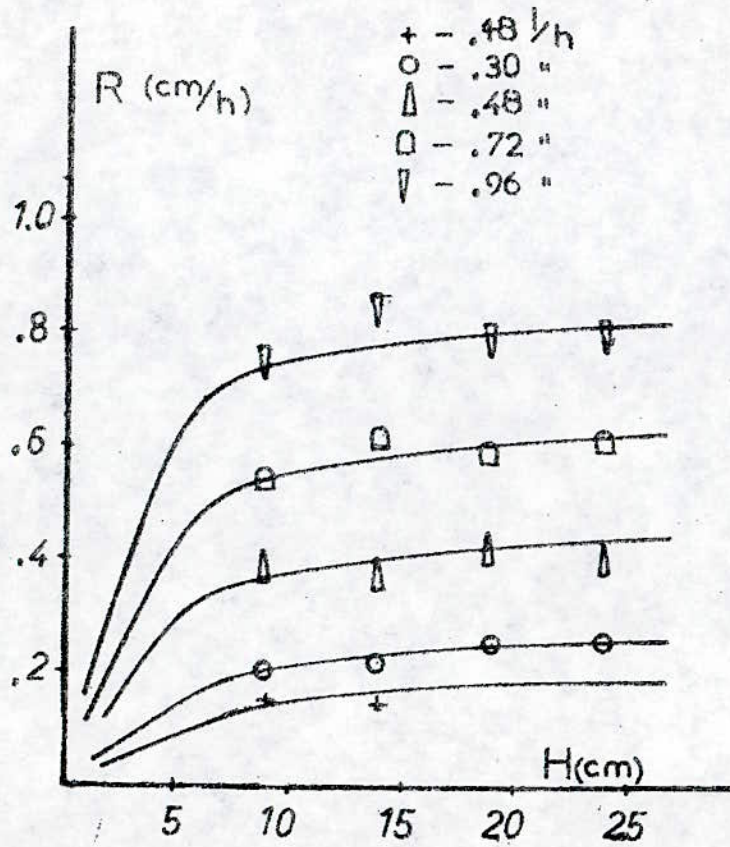
Charbon - 1 -



↓ Variation de R en fonction de la hauteur et du débit

Fig III .3.3.2

Charbon-2 -



Les variations de R en fonction de H et Q sont représentées sur les figures [III-3-3-1,2]

Une autre caractéristique des courbes de percées tout aussi importante que la hauteur de la Z.T.M dans l'exploitation d'unité d'adsorption est la vitesse de déplacement de la Z.T.M qui détermine le temps de fonctionnement du filtre.

Comme nous l'avons écrit précédemment, la vitesse de déplacement de la Z.T.M est directement lié au débit d'alimentation et la hauteur de la Z.T.M.

Quand on augmente la hauteur (le débit est maintenu constant), la hauteur de la Z.T.M augmente de même que le volume épuré, l'effet conjugué de ces deux paramètres s'équilibre ce qui fait que la vitesse de déplacement de la Z.T.M reste pratiquement constante.

Où encore, l'augmentation de la hauteur, ne change pratiquement pas les caractéristiques hydrodynamiques du système, ou si peu, entraîne une constante de la vitesse de déplacement de la Z.T.M.

Par contre l'augmentation simultanée du débit et par la même occasion de la hauteur de la Z.T.M, entraînent un accroissement de la vitesse de déplacement de la Z.T.M.

Ces trois paramètres étant calculés et étudiés, on en déduit d'autres qui leurs sont directement ou indirectement liés à savoir:

III-3-4-Temps de perçée- t_p

Les 3 paramètres précédents étant calculé. On en calcule d'autres qui sont des paramètres opératoires et qui sont directement ou indirectement liés aux trois autres.

Le temps de perçée est directement lu sur les courbes de perçée et il correspond au temps quand la concentration de l'effluent atteint 5% de la concentration initiale. t_p : [h]

Les différentes valeurs relevées sont regroupées dans les tableaux ci-dessous

Charbon-1-

Q(l/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	13,3	7,3	3,7	2,0	0,7
14	19,6	11,7	5,7	2,7	1,3
19	//	//	8,0	5,0	2,3
24	//	//	10,3	6,3	3,4

Charbon-2-

Q(l/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	51,3	23,8	13,1	5,6	2,5
14	82,5	41,9	21,2	11,2	4,9
19	//	53,8	27,5	16,3	8,7
24	//	69,8	36,9	21,8	13,1

Les variations du temps de perçée en fonction de H et Q sont représentées sur les figures (III-3-4-1,2).

Le temps de perçée est directement lié à la hauteur du lit et au débit d'alimentation et indirectement à la hauteur de la Z.T.M et à son déplacement.

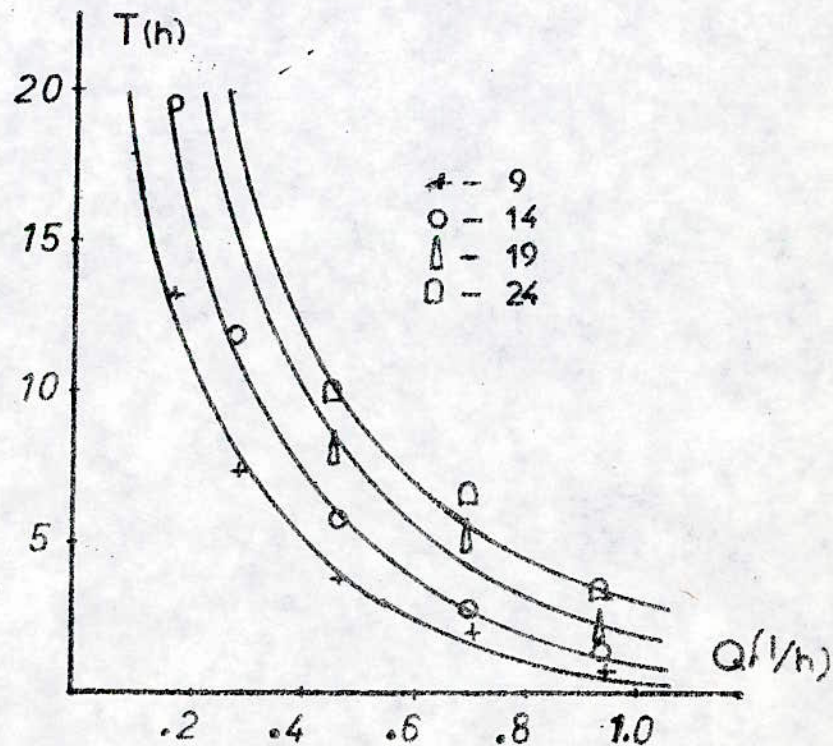
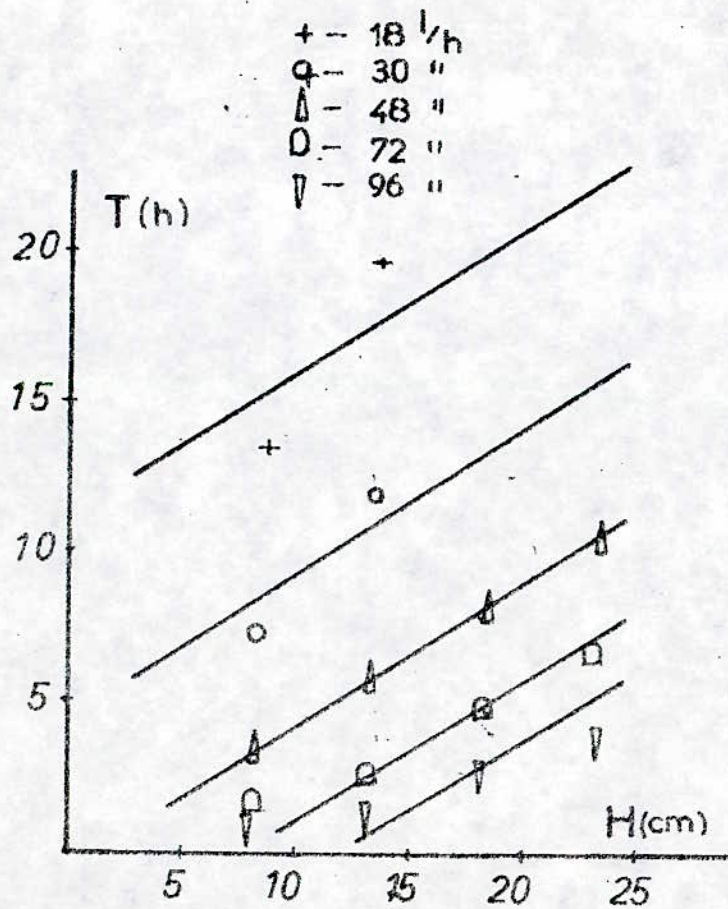
Plus faibles sont la hauteur de la Z.T.M et son déplacement plus grand est le temps de perçée or ces dernières augmentent avec le débit entraînant par conséquent sa diminution.

Avec la hauteur, la vitesse de la Z.T.M en étant indépendante, entraîne une augmentation du temps de perçée.

Variation du T_p en fonction de la hauteur et du debit

Fig III.3.4-1

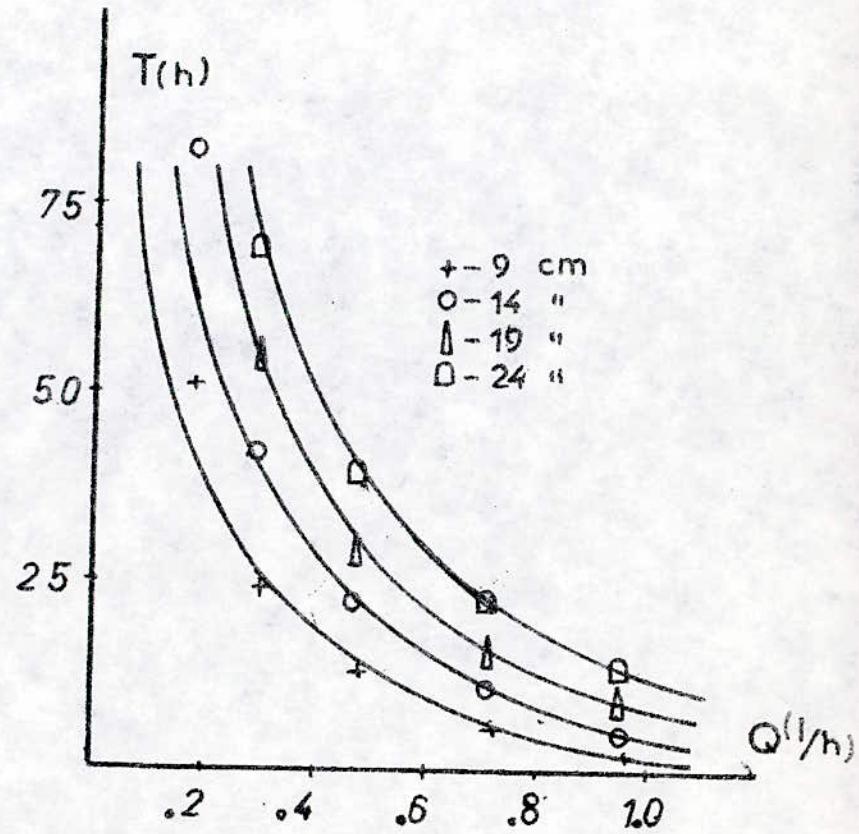
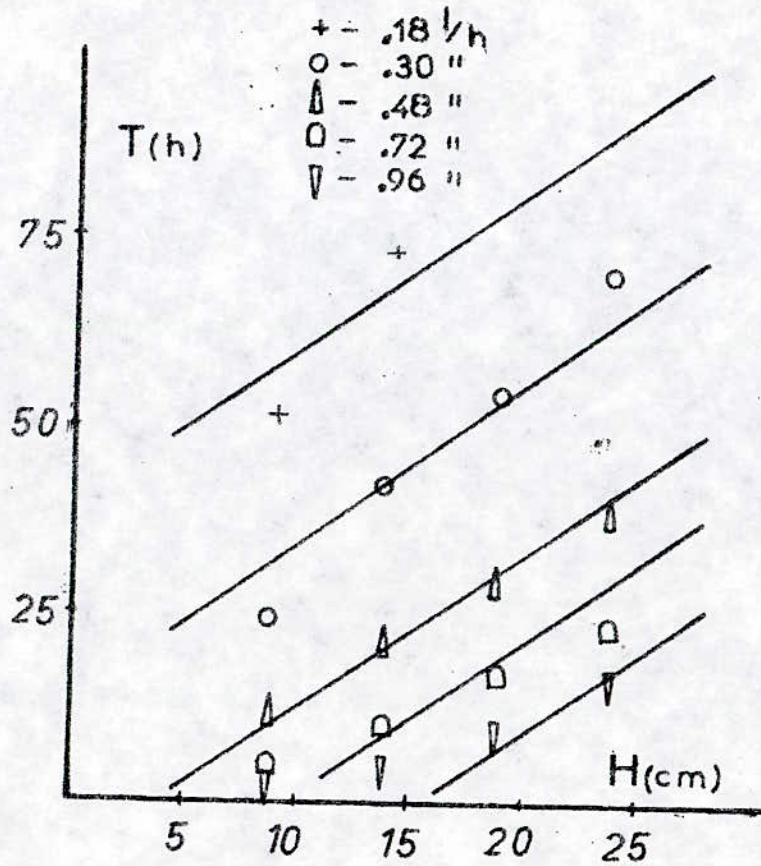
Charbon - 1 -



Variation de T_p en fonction de la hauteur et du débit

Fig III.3.4_2

Charbon -2-



III-3-4-1-Expressions mathématiques:

L'interprétation étant faite, nous avons tenté de traduire ceci mathématiquement à partir des graphes obtenus. Nous constatons que l'évolution du temps de percée est linéaire avec la hauteur, ce qui se traduit par les équations suivantes:

charbon-1-

$$t_{p0,10} = 11,2 + 0,51 H$$

$$t_{p0,30} = 4,2 + 0,51 H$$

$$t_{p0,40} = -0,8 + 0,51 H$$

$$t_{p0,72} = -3,5 + 0,51 H$$

$$t_{p0,96} = -5,8 + 0,51 H$$

charbon-2-

$$t_{p0,10} = 36 + 2,1 H$$

$$t_{p0,30} = 9 + 2,1 H$$

$$t_{p0,40} = -12 + 2,1 H$$

$$t_{p0,72} = -24 + 2,1 H$$

$$t_{p0,96} = -35 + 0,51 H$$

A partir de ces équations nous constatons que le temps de percée est aussi fonction du débit. Ceci se traduit par une variation de l'ordonnée à l'origine. Nous avons alors tenté de traduire ceci mathématiquement en traçant les variations de l'ordonnée à l'origine en fonction du débit et nous avons déduit une relation fonction du débit.

La somme des deux équations trouvées nous donne l'équation globale des variations du temps de percée en fonction du débit et de la hauteur.

Les équations globales pour les deux charbons sont:

$$t_{p1} = -12,4 + 0,51 H + 7,1/(Q + 0,15)$$

$$t_{p2} = -71,2 + 2,1 H + 46,5/(Q + 0,72)$$

III-3-5-Temps de saturation-t_s-

Comme le temps de perçée, le temps de saturation est lu directement sur les courbes de perçée. Il correspond au temps quand la concentration de l'effluent atteint 95% de la concentration initiale.

Les différentes valeurs relevées sont regroupées dans les tableaux ci-dessous

Charbon-1-

Q(l/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	26,3	20,7	17,0	12,7	10,3
14	36,7	30,7	22,5	16,3	13,3
19	//	//	25,0	19,3	16,0
24	//	//	30,3	22,3	19,0

Charbon-2-

Q(l/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	91,3	67,5	45,0	34,4	19,3
14	128,7	88,9	57,5	40,6	28,1
19	//	103,8	67,5	49,8	39,4
24	//	122,5	83,1	58,8	47,5

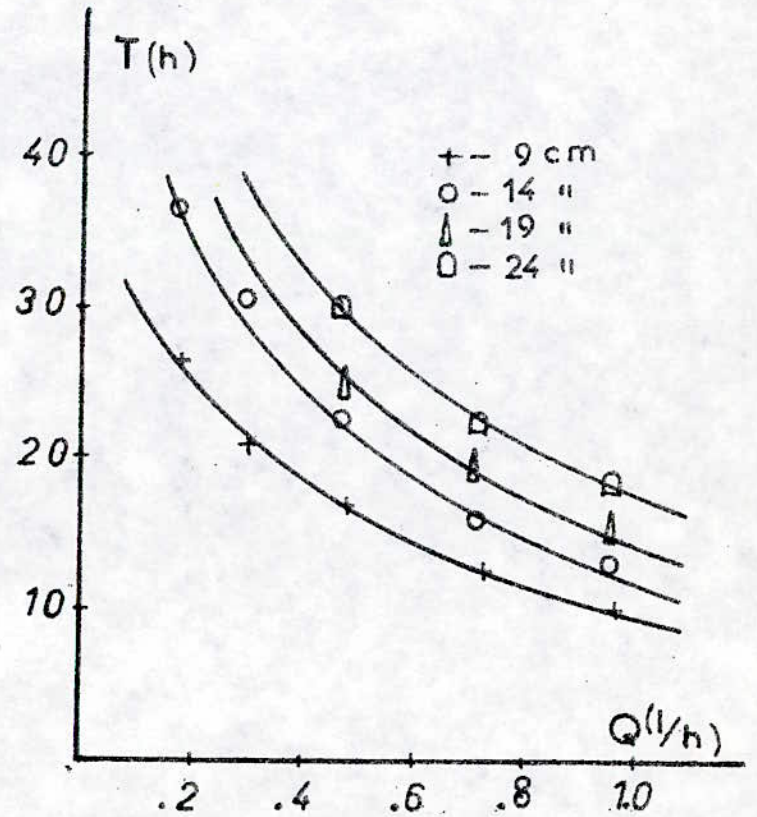
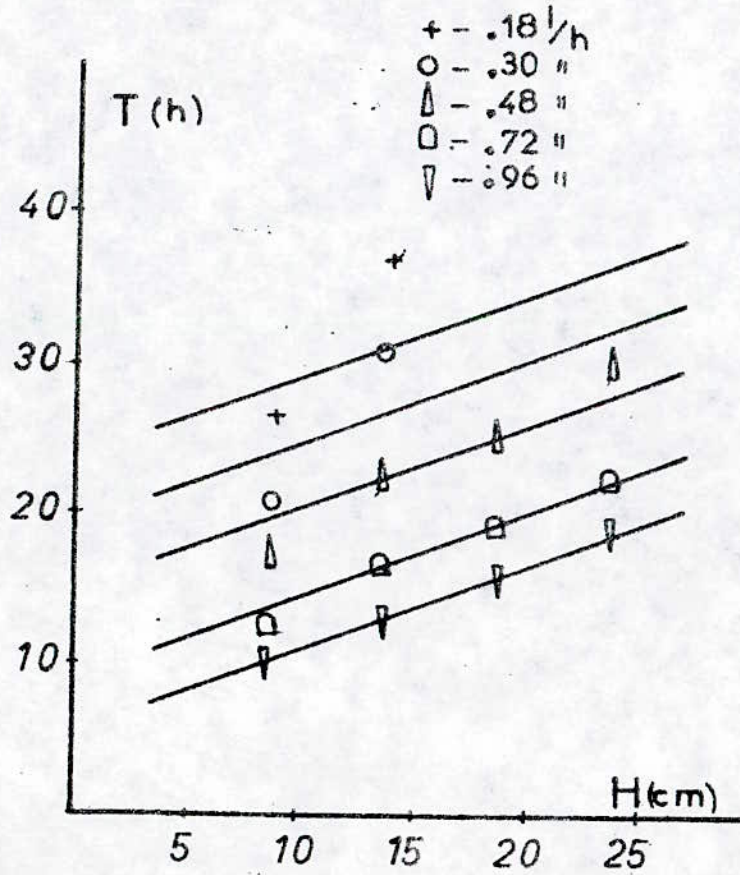
Les variations du temps de saturation en fonction de H et Q sont représentées sur les figures [III-3-5-1,2]

Comme prévu, le temps de saturation, pour les mêmes raisons précitées, évolue de la même façon que le temps de perçée.

Variation du t_s en fonction de la hauteur et du débit

Fig III 3.5-1

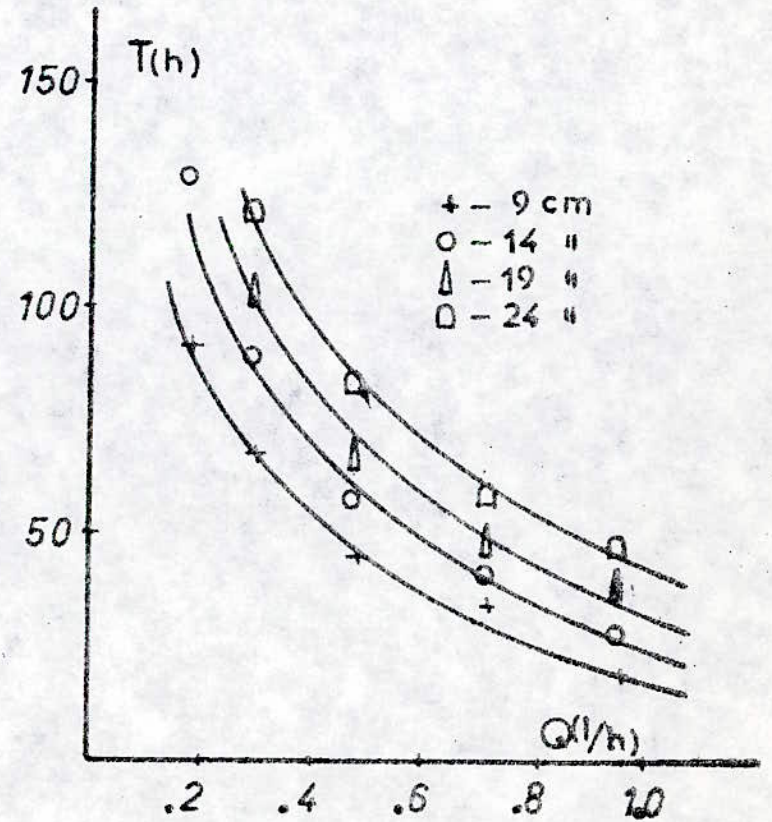
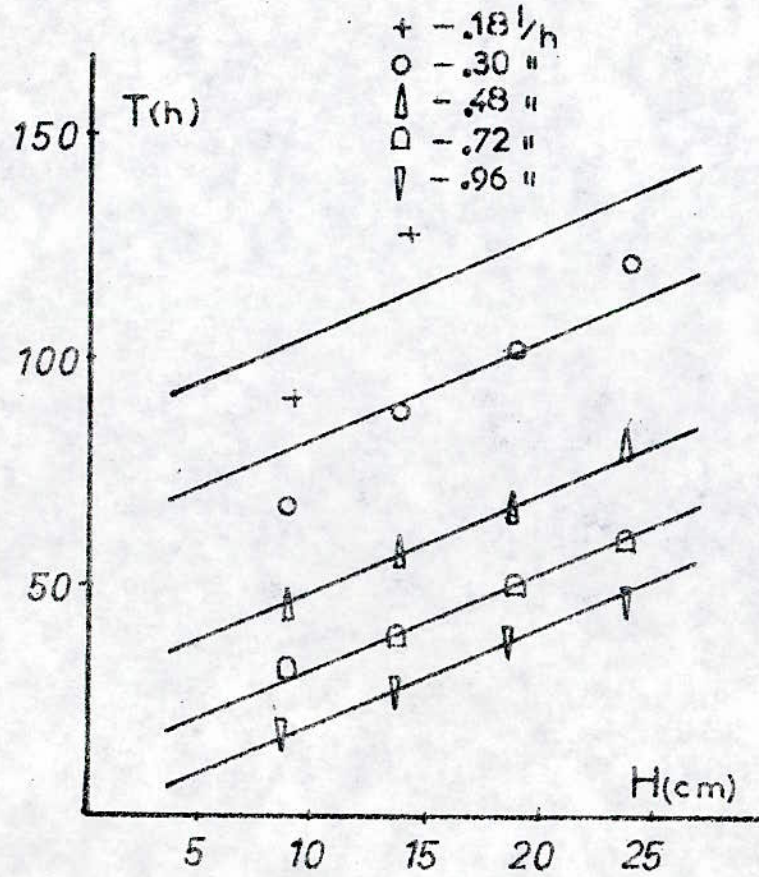
Charbon - 1 -



Variation de T_s en fonction de la hauteur et du débit

Fig III .3.5_2

Charbon-2-



III-3-5-1-Expressions mathématiques

Nous avons appliqué le même traitement mathématique pour trouver les relations traduisant l'évolution du temps de saturation en fonction de la hauteur et du débit.

-Equations partielles:

Charbon-1-

$$t_{20,18} = 23,5 + 0,5 H$$

$$t_{20,30} = 19,0 + 0,5 H$$

$$t_{20,48} = 15,0 + 0,5 H$$

$$t_{20,72} = 9,0 + 0,5 H$$

$$t_{20,96} = 5,5 + 0,5 H$$

Charbon-2-

$$t_{20,18} = 85 + 2,1 H$$

$$t_{20,30} = 62 + 2,1 H$$

$$t_{20,48} = 28 + 2,1 H$$

$$t_{20,72} = 11 + 2,1 H$$

$$t_{20,96} = -2 + 2,1 H$$

-Equations globales

$$t_{2-1-} = -16,2 + 0,5 H + 37,3/(Q + 0,70)$$

$$t_{2-2-} = -79,5 + 2,1 H + 132,6/(Q + 0,72)$$

III-3-6-Volume de perçée - V_p -

Connaissant le temps de perçée et le débit d'alimentation il est aisé de déterminer le volume au point de perçée à savoir

$$V_p = t_p \cdot Q$$

$$t_p : [h] ; \quad Q : [l/h] ; \quad V_p : [l]$$

Les différents résultats sont regroupés dans les tableaux ci-dessous:

$\frac{Q(l/h)}{H(cm)}$	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	2,4	2,2	1,8	1,4	0,7
14	3,6	3,5	2,7	1,9	1,2
19	//	//	3,8	3,6	2,2
24	//	//	4,9	4,5	3,3

$\frac{Q(l/h)}{H(cm)}$	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	9,2	7,1	6,3	4,1	2,4
14	14,9	12,6	10,2	8,1	4,7
19	//	16,1	13,2	11,7	8,4
24	//	20,9	17,7	15,7	12,6

Les variations du volume de perçée en fonction de H et Q sont représentées sur les figures [III-3,6-1,2]

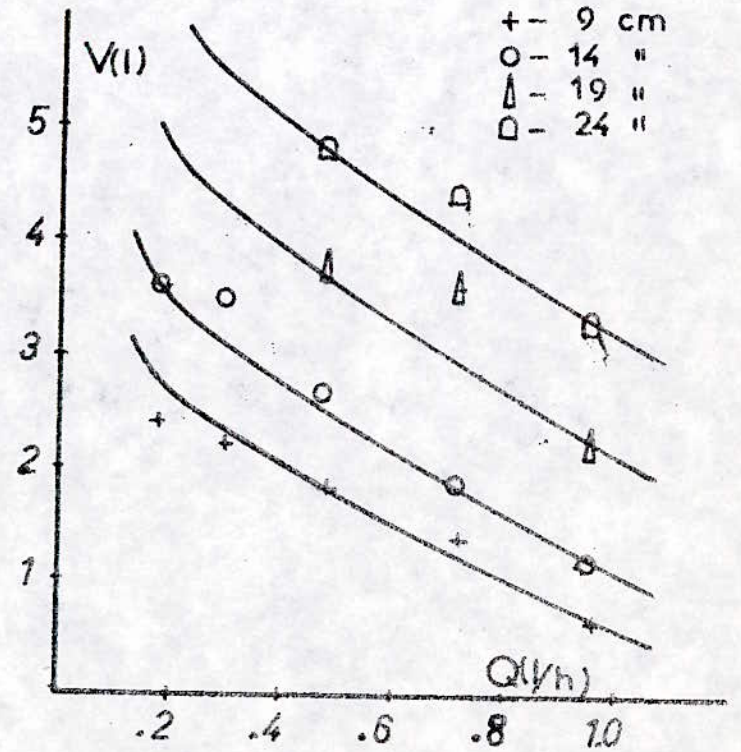
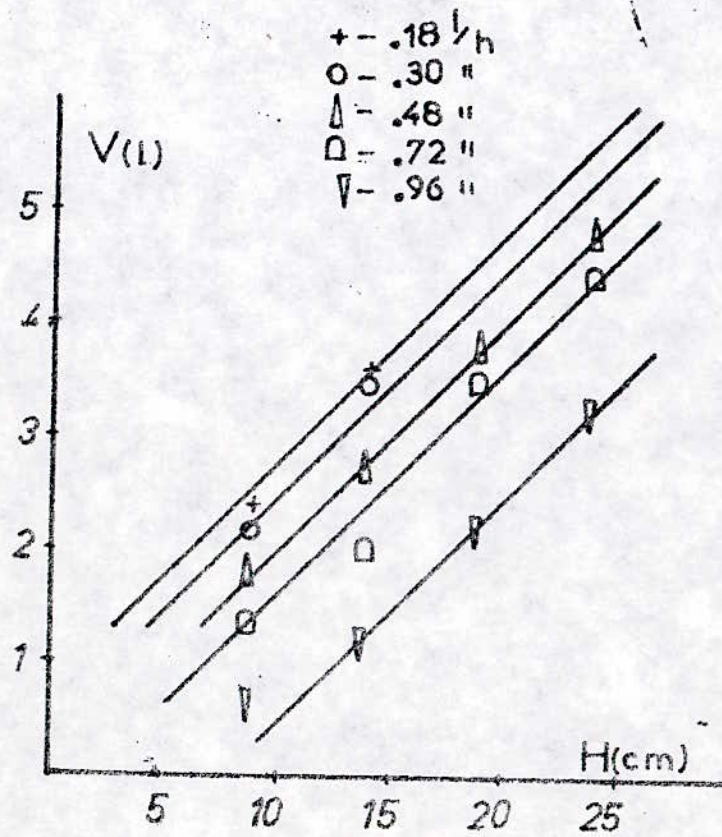
Le volume au point de perçée évolue de la même manière que le temps de perçée.

A noter que le volume au point de perçée, correspond au volume de solution traitée jusqu'à ce que sa concentration atteint 5% de la concentration initiale. Ce volume est important puisqu'il nous renseigne sur la capacité volumétrique de traitement du filtre. L'atteinte de la concentration 5%, elle nous indique à quel instant doit être orienté sur un autre filtre. En sachant qu'on ne travaille jamais avec un filtre mais une batterie de filtres montés en série, ou en parallèle, ou en une combinaison de deux selon le débit et la charge de l'influent.

Variation de V_p en fonction de la hauteur et du débit

Fig III .3.6_1

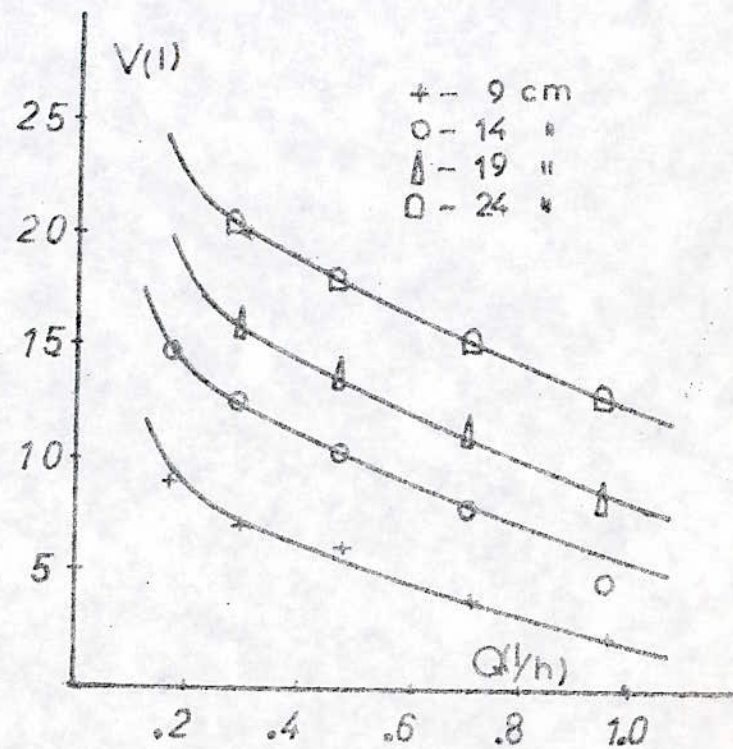
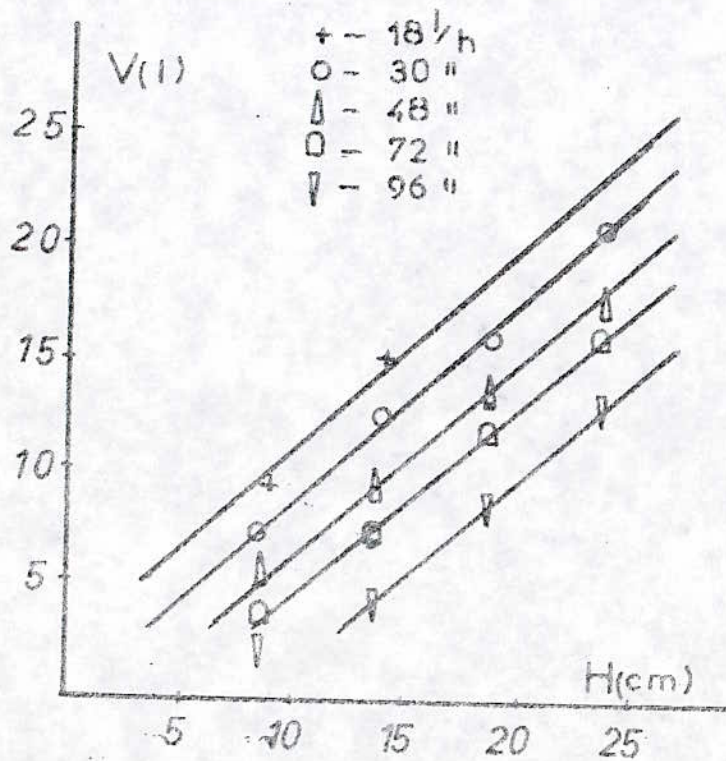
Charbon - 1 -



Variation de $-V_p$ en fonction de la hauteur et du débit

Fig III.3.6.12

Charbon -2-



III-3-6-1-Expressions mathématiques

Des graphes précédents nous déduisons les:

-Equations partielles:

Charbon-1-

$$V_{p0,18} = 0,8 + 0,2 H$$

$$V_{p0,30} = 0,5 + 0,2 H$$

$$V_{p0,42} = 0 + 0,2 H$$

$$V_{p0,72} = -0,4 + 0,2 H$$

$$V_{p0,96} = -1,5 + 0,2 H$$

Charbon-2-

$$V_{p0,18} = 2,3 + 0,9 H$$

$$V_{p0,30} = -0,2 + 0,9 H$$

$$V_{p0,42} = -2,3 + 0,9 H$$

$$V_{p0,72} = -4,0 + 0,9 H$$

$$V_{p0,96} = -7,0 + 0,9 H$$

-Equations globales:

$$V_{p-1-} = -2,4 + 0,2 H + 2,9/(0,72 + Q)$$

$$V_{p-2-} = -9,4 + 0,9 H + 5,3/(0,28 + Q)$$

III-3-7-Volume de saturation- V_s -

De même que le volume de percée, le volume de saturation est obtenu à partir de la relation $V_s = t_s \cdot Q$ avec V_s : [l] ; t_s : [h] ; Q : [l/h]

Les différents résultats sont regroupés dans les tableaux ci-dessous

Charbon-1-

Q (l/h) H (cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	4,7	6,2	8,2	9,1	9,9
14	6,6	9,2	10,8	11,7	12,8
19	//	//	12,0	13,9	15,4
24	//	//	14,5	16,1	18,2

Charbon-2-

Q (l/h) H (cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	16,4	20,3	21,6	24,8	18,5
14	23,2	26,7	27,6	29,2	27,0
19	//	31,1	32,4	35,9	37,8
24	//	36,8	39,9	42,3	45,6

Les variations du volume de saturation en fonction de H et Q sont représentées sur les figures [III-3-7-1,2]

Le volume de saturation correspond au volume de solution traité jusqu'à ce que sa concentration atteigne 95% de la concentration initiale. A ce moment on considère que le filtre est totalement épuisé et qu'il faudrait procéder à son remplacement.

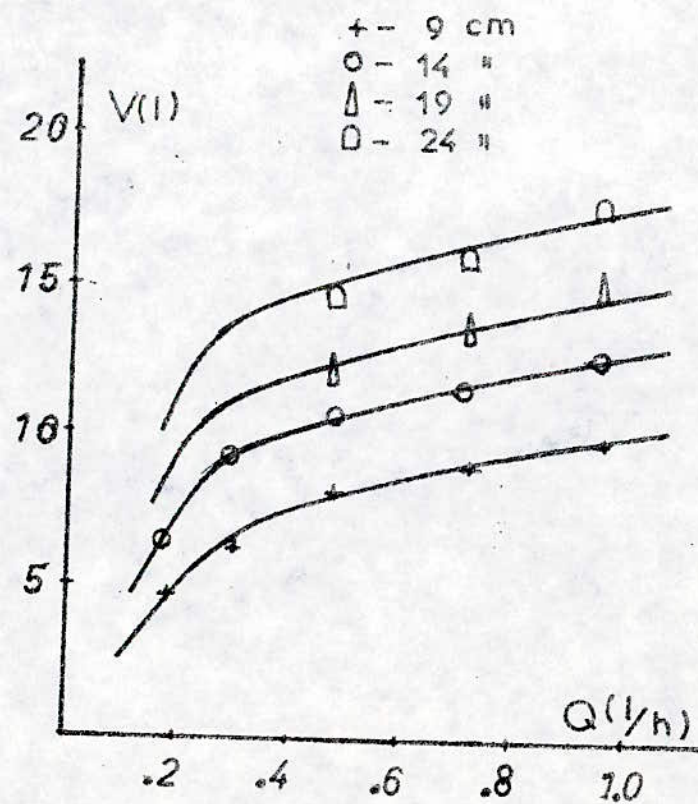
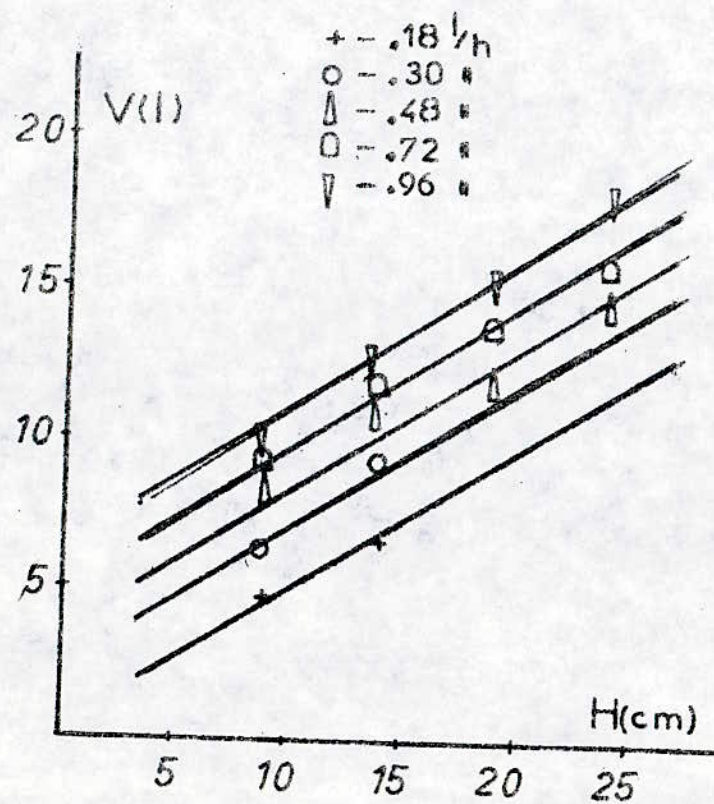
-Comme on le voit, le volume de saturation à l'inverse du volume de percée augmente aussi avec le débit.

Cela est dû au fait que pratiquement dans toutes les expériences la Zone de Transfert de Matière ne s'étant pas établie dans les filtres, la saturation n'a pas eu lieu, et par conséquent le filtre continue à adsorber du soluté d'où un volume traité plus important.

Variation de $-V_s$ - en fonction de la hauteur et du débit

Fig III.3.7.1

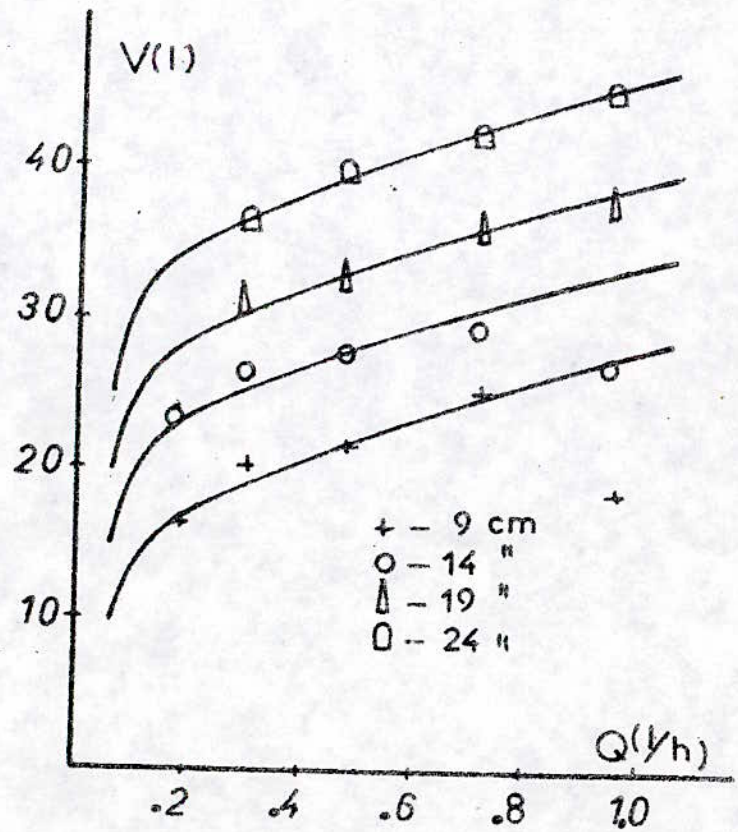
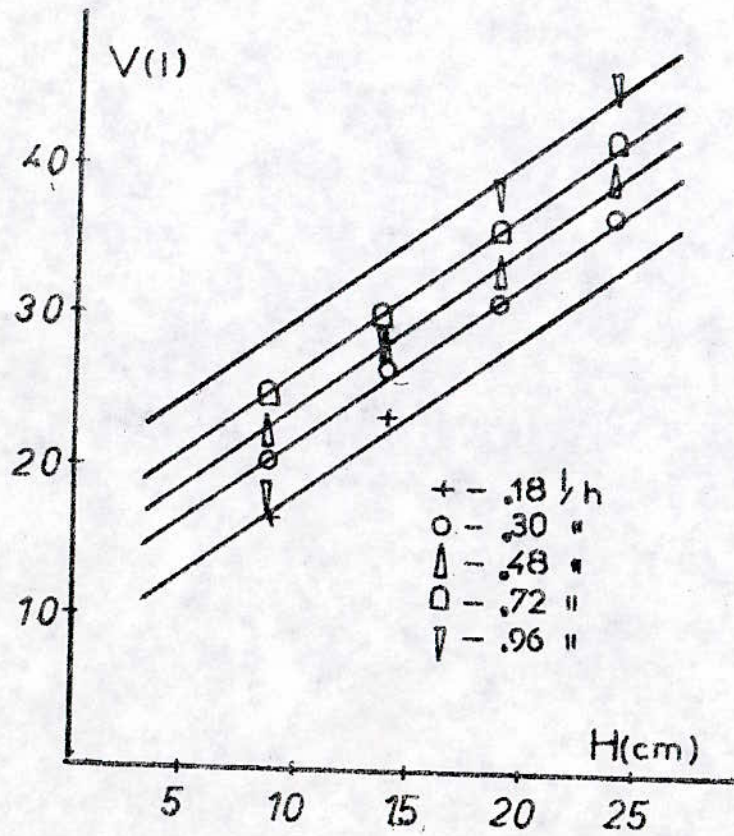
Charbon -1-



Variation de $-V_s$ - en fonction de la hauteur et du débit

Fig III.3.7.2

Charbon -2-



III-3-7-1-Expressions mathématiques:

Des graphes précédents nous déduisons les:

-Equations partielles:

Charbon-1-	Charbon-2-
$V_{20,18} = 0,5 + 0,46 H$	$V_{20,18} = 8 + 1,7 H$
$V_{20,30} = 2,5 + 0,46 H$	$V_{20,30} = 11,5 + 1,7 H$
$V_{20,48} = 3,8 + 0,46 H$	$V_{20,48} = 13 + 1,7 H$
$V_{20,72} = 5,3 + 0,46 H$	$V_{20,72} = 19 + 1,7 H$

-Equations globales:

$$V_{-1-} = 6,0 + 0,46 H - 0,95/Q$$

$$V_{-2-} = 18,5 + 1,1 H - 2,2/Q$$

III-3-8-Quantité de produit éliminé au point de perçée:

La quantité de produit éliminé au point de perçée par gramme de charbon est calculée graphiquement à partir de la relation:

$$X_p = \frac{\int_0^{V_p} (C_0 - C_1) dV}{m}$$

où m : [g] et X_p : [mg/g]

Les différents résultats sont regroupés dans les tableaux ci-dessous

Charbon-1-

Q(l/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	44,6	40,9	34,2	26,0	12,8
14	43,6	43,6	33,1	23,4	14,8
19	//	//	35,3	33,4	20,3
24	//	//	36,4	33,2	24,4

Charbon-2-

Q(l/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	171,8	131,8	120,7	76,1	44,3
14	182,3	155,0	125,5	99,6	57,8
19	//	148,5	121,8	107,9	74,8
24	//	155	129,9	115,1	93

Les variations de la quantité de produit éliminée au point de perçée en fonction de H et Q sont représentées sur les figures [III-3-8-1,2].

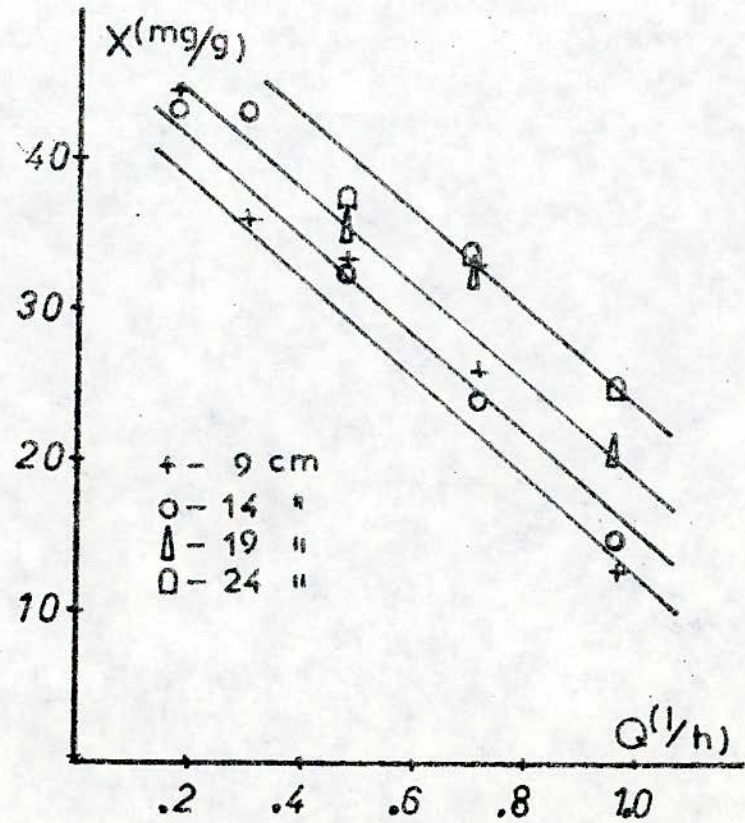
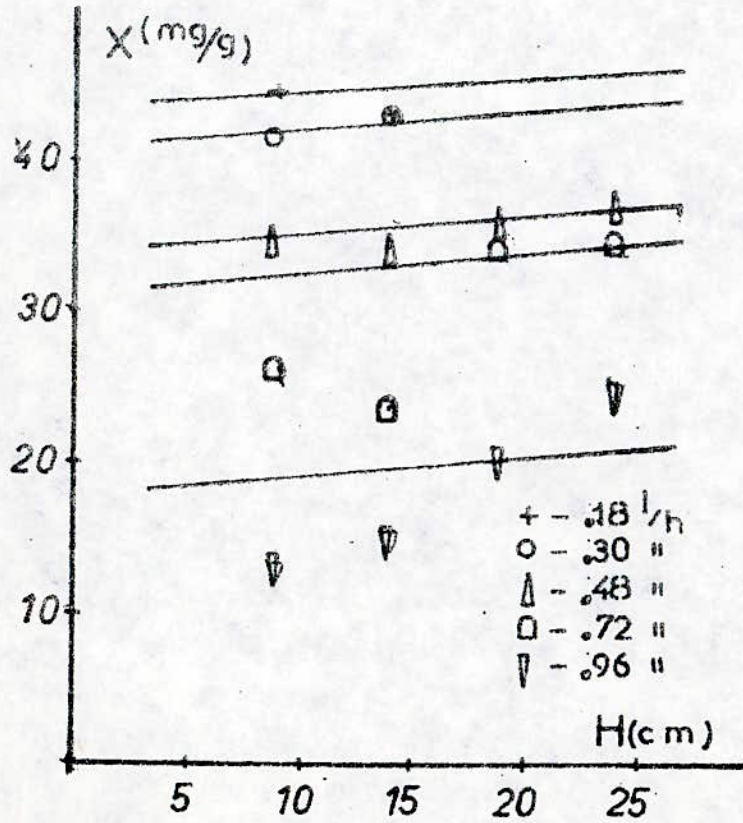
Nous avons calculé cette valeur pour voir quel est l'impact de la hauteur et du débit sur elle. A prime abord, la quantité éliminée par gramme de charbon est indépendante des variables opératoires or nous constatons qu'elle augmente légèrement avec la hauteur

mais diminue notablement avec le débit. En fait, en augmentant la hauteur, on améliore l'efficacité d'élimination (par l'établissement de la Z.T.M) d'où augmentation de la quantité de produit éliminée. Par contre l'augmentation du débit, fait augmenter la hauteur de la Z.T.M et sa vitesse de déplacement et par conséquent, on a une diminution importante de la quantité de produit éliminée par gramme de charbon.

Variation de $-X_p$ - en fonction de la hauteur et du débit.

Fig III.3.8.1

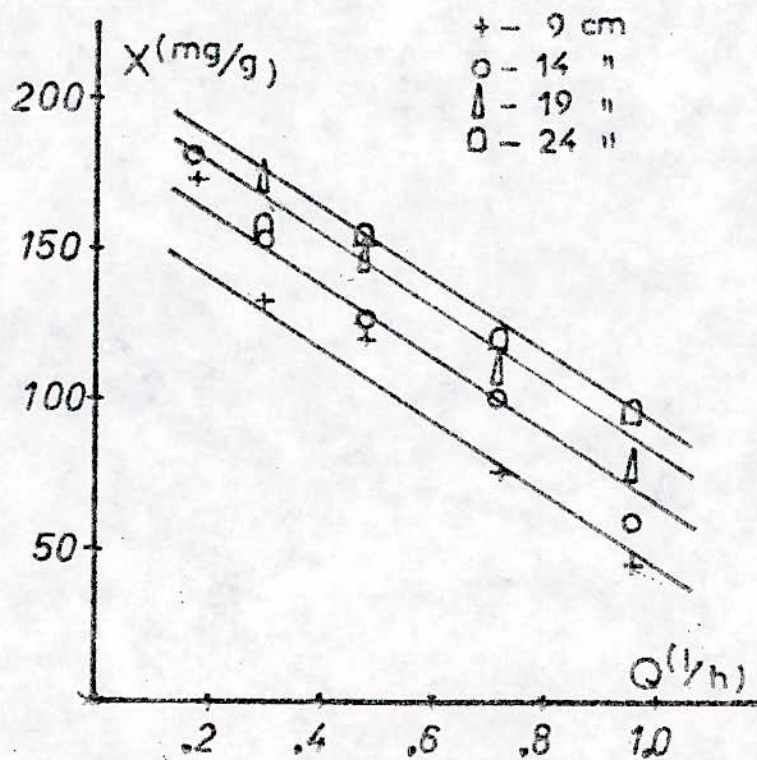
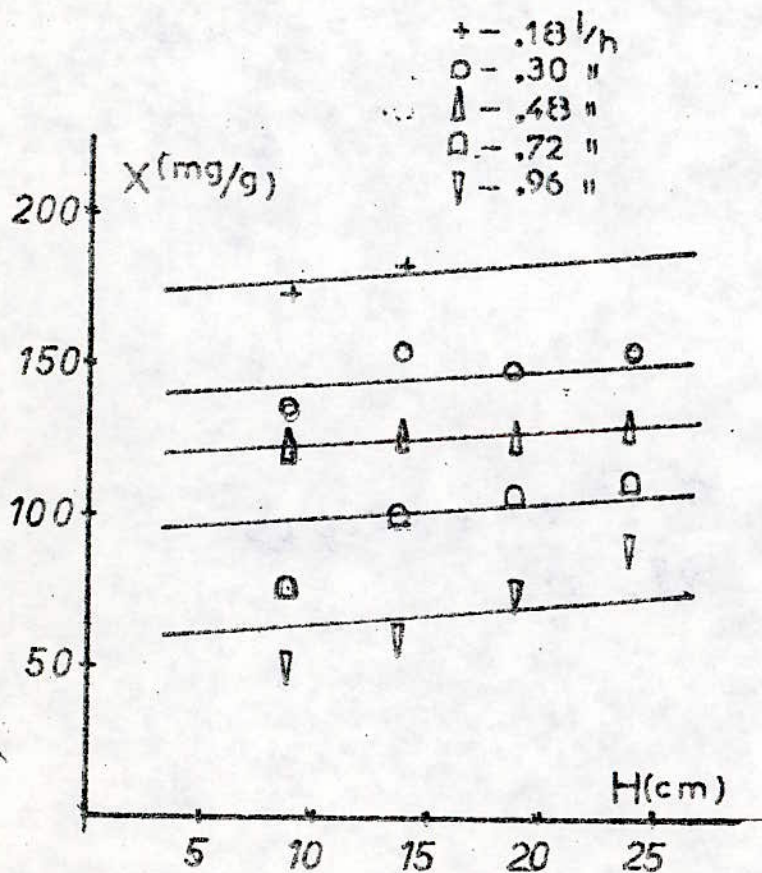
Charbon - 1 -



Variation de $-X_p$ - en fonction de la hauteur et du débit

Fig III. 3.8 - 2

Charbon - 2 -



III-4-8-1-Expressions mathématiques

Equations partielles

Charbon-1-

$$X_{p0,10} = 43,5 + 0,12 H$$

$$X_{p0,30} = 41,0 + 0,12 H$$

$$X_{p0,40} = 34,0 + 0,12 H$$

$$X_{p0,72} = 31,0 + 0,12 H$$

$$X_{p0,90} = 18,0 + 0,12 H$$

Charbon-2-

$$X_{p0,10} = 174 + 0,55 H$$

$$X_{p0,30} = 140 + 0,55 H$$

$$X_{p0,40} = 120 + 0,55 H$$

$$X_{p0,72} = 95 + 0,55 H$$

$$X_{p0,90} = 59 + 0,55 H$$

Equations globales

$$X_{p-1-} = 59,6 + 0,12 H - 33 Q$$

$$X_{p-2-} = 173,6 + 0,55 H - 117 Q$$

III-3-9-Quantité de produit éliminée au point de saturation

La quantité de produit éliminée par gramme de charbon est calculée graphiquement à partir de la relation

$$X_s - X_p + \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C_1) dV}{m}$$

X_s : [mg/g]

Les différents résultats sont regroupés dans les tableaux ci-dessous

Charbon-1-

Q(l/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	73,2	98,2	91,5	86,0	81,7
14	62,1	99,1	81,4	80,6	78,1
19	//	//	73,4	79,9	75,3
24	//	//	71,1	82,4	78,1

Charbon-2-

Q(l/h) H(cm)	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	238,1	249,1	245,1	241,7	210,8
14	233,0	237,4	223,5	219,5	180,1
19	//	218,8	208,6	209,5	202,3
24	//	211,9	210,1	203,4	202,6

Les variations de la quantité de produit éliminée au point de saturation par gramme de charbon sont représentées sur les figures [III-3-9-1,2].

Nous avons calculé cette valeur pour voir quelle était l'évolution globale de notre filtre. On constate que l'augmentation de la hauteur du débit n'ont pratiquement pas d'effet sur la quantité de produit éliminée.

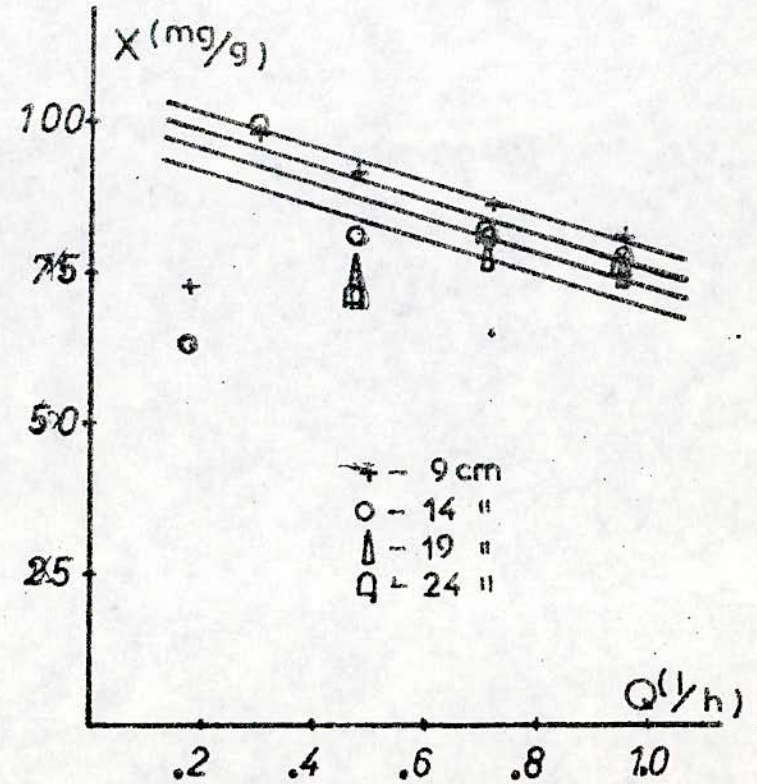
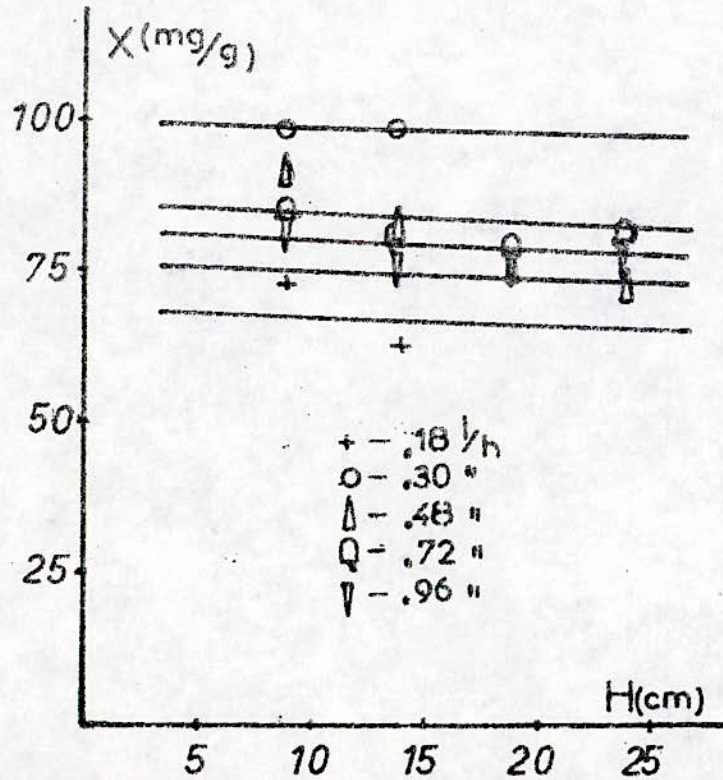
Alors que l'accroissement du débit entraîne une légère

diminution. Pour un débit donné, la vitesse de déplacement de la Z.T.M étant constante avec la hauteur, on a donc une saturation uniforme du charbon, d'où une quantité de produit éliminée par gramme de charbon au point de saturation pratiquement constante. Par contre, en augmentant le débit, on augmente cette vitesse et par conséquent on diminue la quantité de produit éliminée.

Variation de $-X_s$ - en fonction de la hauteur et du débit

Fig III .3.9_1

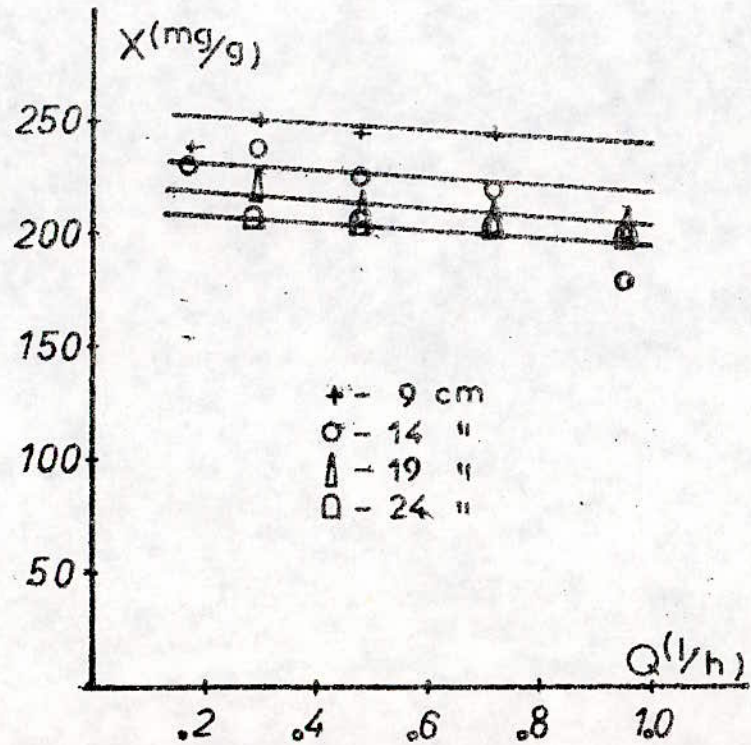
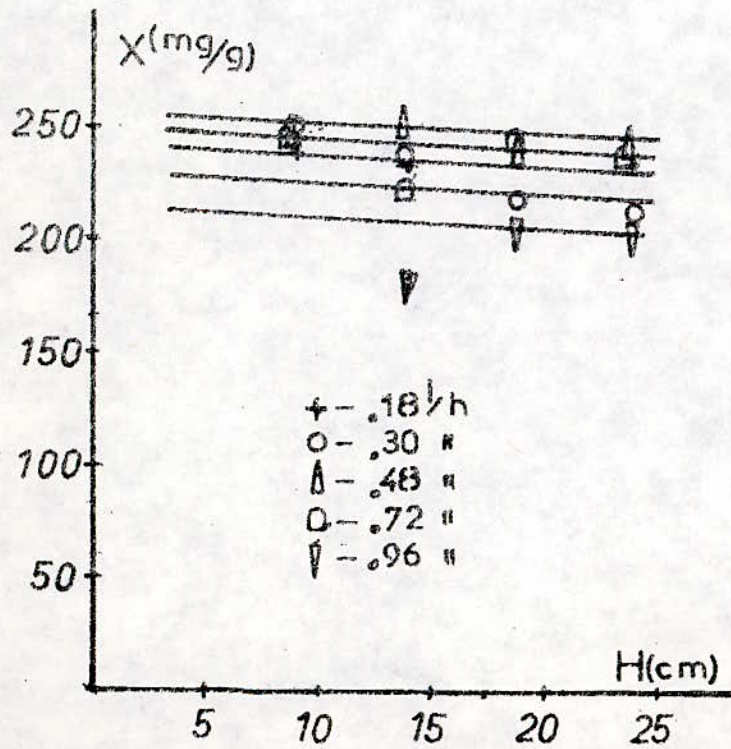
Charbon -1-



Variation de $-X_s$ - en fonction de la hauteur et du débit

Fig III.3.9-2

Charbon -2-



III-3-9-1-Expressions mathématiques

Equations partielles

Charbon-1-

$$X_{20,30} = 100 - 0,12 H$$

$$X_{20,48} = 86,2 - 0,12 H$$

$$X_{20,72} = 82,3 - 0,12 H$$

$$X_{20,96} = 76,3 - 0,55 H$$

Charbon-2-

$$X_{20,18} = 256,7 - 0,55 H$$

$$X_{20,30} = 248,3 - 0,55 H$$

$$X_{20,48} = 243,3 - 0,55 H$$

$$X_{20,72} = 230,0 - 0,55 H$$

$$X_{20,96} = 214 - 0,55 H$$

Equations globales

$$X_{2-1-} = 98 - 0,12 H - 23,2 D$$

$$X_{2-2-} = 264 - 0,55 H - 50,8 D$$

IV-DETERMINATION D'UNE ZONE OPTIMALE DE FONCTIONNEMENT

Des différentes expériences et analyses faites, nous déduisons que plus petite était la hauteur de la Z.T.M, plus performant était le lit de charbon.

Pour déterminer une zone optimale d'expérimentation, nous avons étudié le rapport: hauteur de la Z.T.M sur hauteur du lit, qui doit être le plus petit possible et au pire égale à l'unité. Si cette hauteur de Z.T.M est supérieure à la hauteur du lit, le lit est dans ce cas inadapté à l'emploi pour lequel il est destiné. C'est pour cela que nous avons étudié l'évolution de ce rapport en fonction de la hauteur et du débit.

Les différents calculs de H_z/H sont consignés dans les tableaux:

$Q(l/h)$ $H(cm)$	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	0,88	1,22	1,55	2,11	2,44
14	0,71	1,07	1,50	1,71	1,93
19	//	//	1,15	1,47	1,74
24	//	//	1,00	1,33	1,54

$Q(l/h)$ $H(cm)$	0,18	0,30	0,48	0,72	0,96
9	0,61	0,92	1,21	1,53	1,90
14	0,46	0,71	0,94	1,16	1,38
19	//	0,63	0,90	1,08	1,31
24	//	0,55	0,79	0,97	1,21

Les variations de H_z/H en fonction de la hauteur et du débit sont représentées sur les figures [IV-1-2]

Nous constatons que ce rapport diminue avec la hauteur et augmente avec le débit.

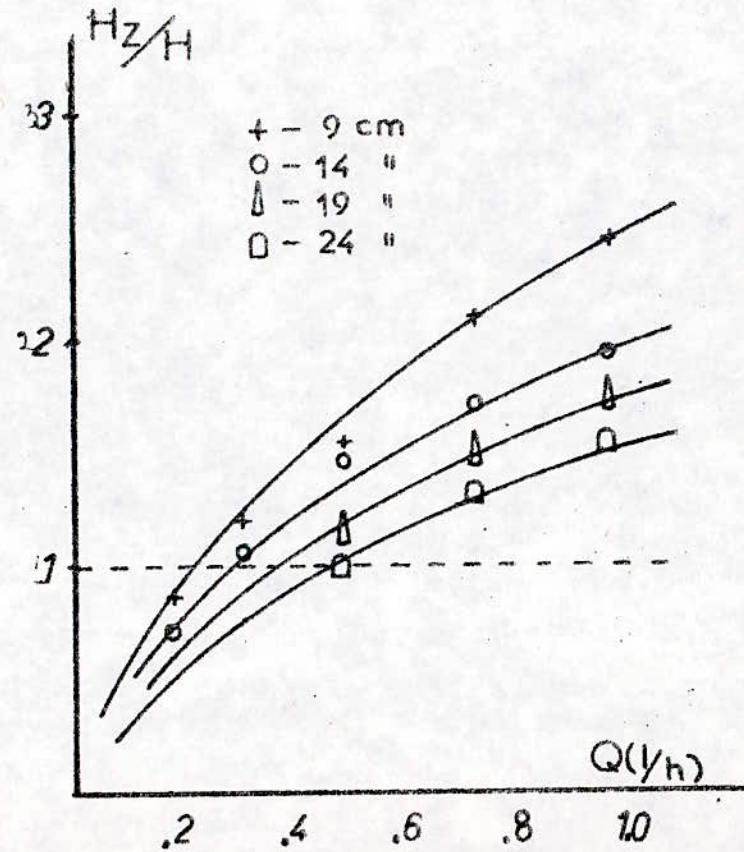
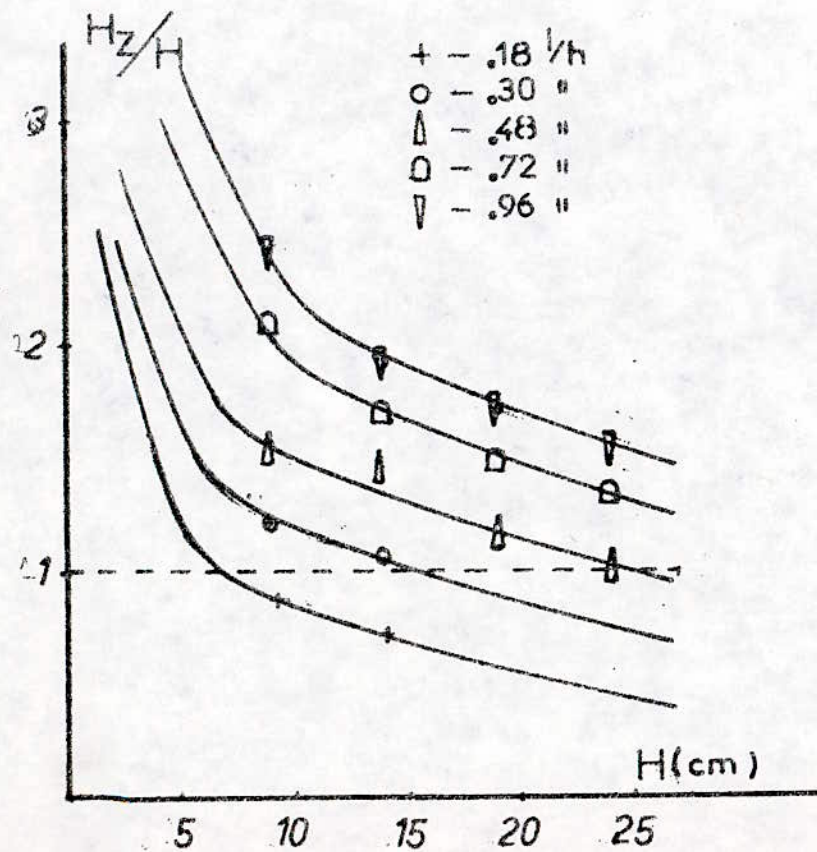
En augmentant le débit, on ne permet pas à la Z.T.M de s'établir, la vitesse d'adsorption diminue et la hauteur de la Z.T.M augmente par conséquent. Par contre en augmentant la hauteur, on améliore le processus d'adsorption et le rapport diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale correspondant à une hauteur optimale du lit.

Nous avons considéré que le lit de charbon travaille dans des conditions optimales limites quand le rapport H_z/H est égal à

Variation de $\frac{H_z}{H}$ - en fonction de la hauteur et du débit

Fig IV.1

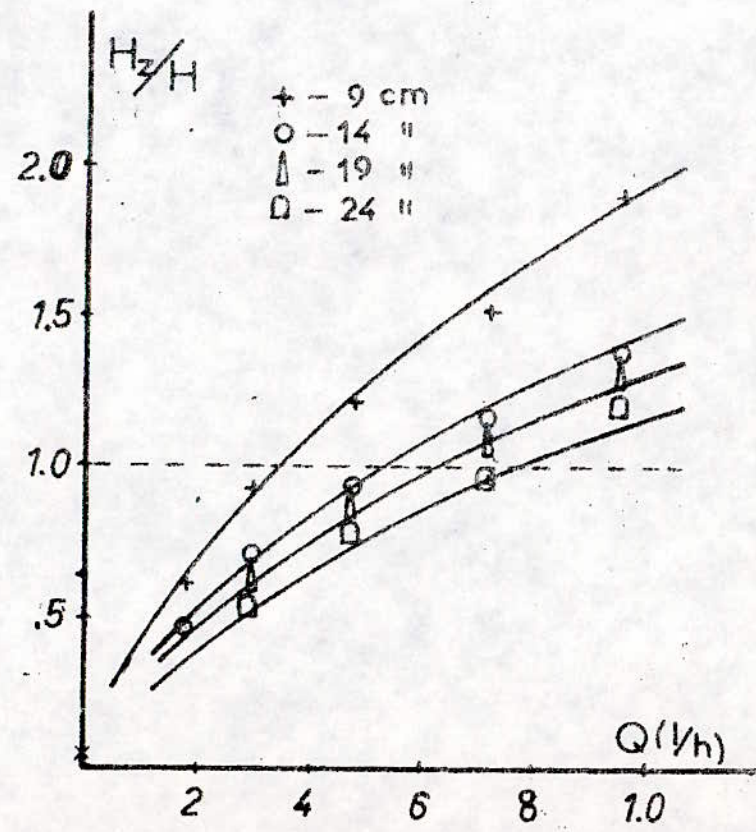
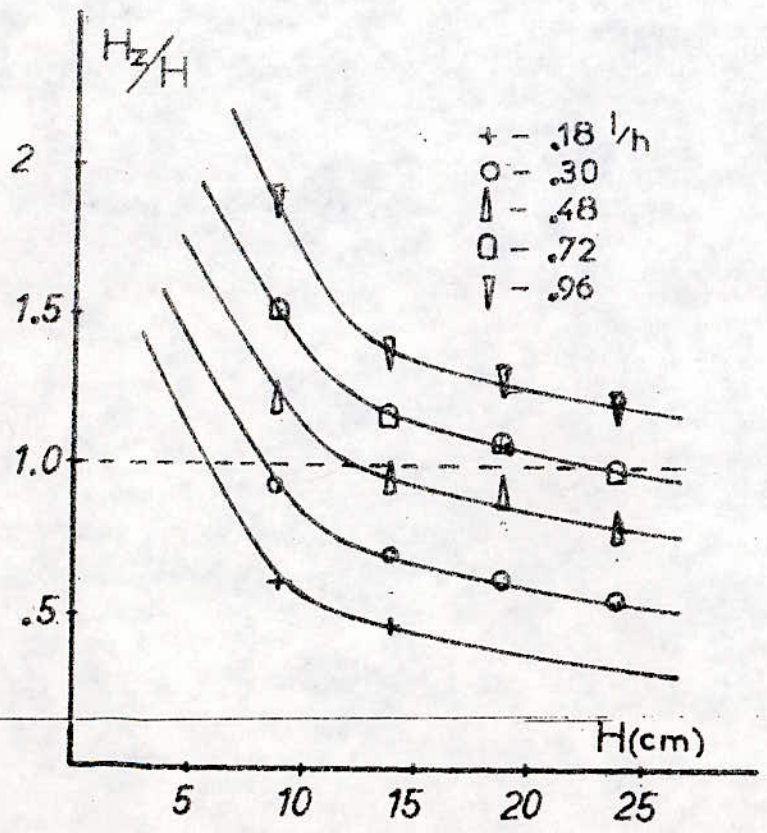
Charbon - 1 -



Variation de $\frac{H_z}{H}$ - en fonction de la hauteur et du debit

Fig IV.2

Charbon-2-



l'unité.

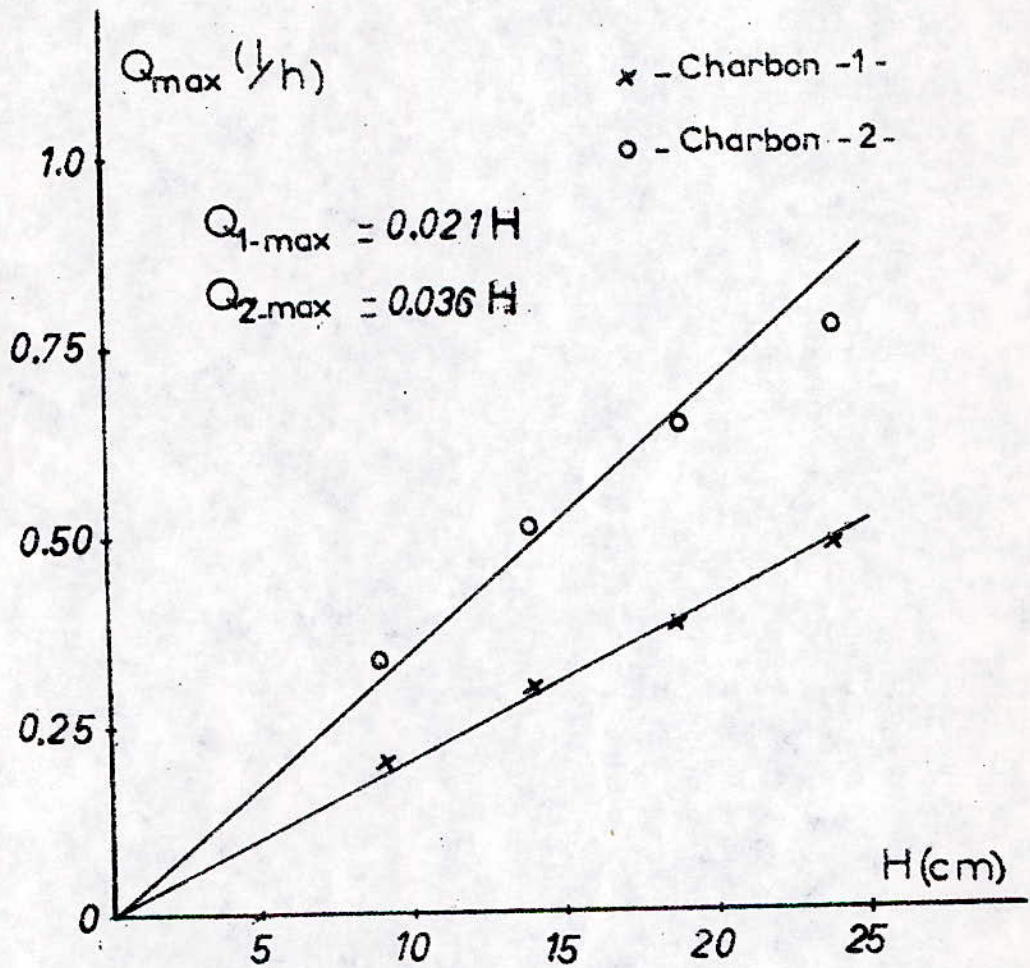
Des graphes précédents nous déduisons pour une hauteur donnée le débit maximal (ou inversement pour un débit donné, la hauteur minimale).

hauteur(cm)		9	14	19	24
charbon-1-	$Q_{max}(l/h)$	0,20	0,30	0,37	0,48
charbon-2-	$Q_{max}(l/h)$	0,35	0,53	0,63	0,76

Nous avons ensuite tracé Q_{max} en fonction de la hauteur et délimiter une zone opératoire optimale pour les deux charbons. Voir figure [IV-3].

La zone opératoire est la zone sous la droite (pour chaque charbon).

Détermination d'une Zone Opératoire



CONCLUSION

Historiquement, le dimensionnement d'unités de charbon actif ne dépendait que de considérations hydrodynamiques. Actuellement, les personnes qui s'en occupent se sont rendues compte de la nécessité d'évaluation des aspects physico-chimiques inhérent au processus d'adsorption.

Le dimensionnement et les opérations de fonctionnement ne peuvent être optimisés que si ces aspects sont clairement élucidés.

Le but de la présente recherche était justement, la compréhension et l'évaluation de l'influence de certains paramètres intervenant dans le processus de l'adsorption dynamique du phénol sur le charbon actif.

Des résultats des investigations faites, les conclusions suivantes ont été déduites à savoir:

-Avant toute chose, une étude cinétique doit être faite au préalable avec différents charbons afin de trouver celui possédant la plus grande affinité pour l'adsorbant.

-Le fait d'augmenter le débit entraîne un abaissement de l'efficacité d'élimination, ainsi que du volume traité au point de perçée. (augmentation de la hauteur de la Zone de Transfert de Matière et de sa vitesse de déplacement). De plus la capacité adsorptive du lit diminue rapidement.

-L'augmentation de la hauteur du lit, n'a que peu d'effet sur les caractéristiques du système (augmentation sensible de la capacité fractionnaire, mais la quantité de produit éliminée par gramme de charbon est pratiquement la même).

-L'étude des variations des différents paramètres avec le débit et la hauteur nous a permis d'établir des corrélations assez concordantes-moins de 10% d'écart-avec les résultats expérimentaux:

$$Y = A + B H + C / (D + Q)$$

où: Y: paramètres : de fonctionnement, temps, volumes traités, et quantités éliminées aux points de perçée et saturation.

H: hauteur du lit [cm]

Q: débit d'alimentation [l/h]

A, B, C, D: constants caractérisant le système

-De plus nous avons déterminé une relation liant le débit à ne pas dépasser pour une hauteur donnée.

Toutes ces relations peuvent être ajoutés aux différents critères de dimensionnement pour optimiser le système.

Nous espérons que ces résultats ouvrent ainsi la voie à de nouvelles investigations (telle que l'étude de l'influence des paramètres chimiques...) et serviront utilement d'autres travaux dans le domaine du génie chimique et du génie de l'environnement à savoir tout traitement et affinage des eaux usées par le charbon actif.

ANNEXE:

Etude de l'influence de la granulométrie.

Lors de cette étude, nous avons voulu savoir quelle était l'influence des dimensions des grains sur la dynamique d'adsorption. Pour cela, nous avons utilisé deux charbons de dimensions différentes pour lesquels nous avons tracé pour un même débit et une même hauteur, la variation de la concentration de l'effluent en fonction du temps.

Les différents résultats sont représentés sur les figures [A-1,2,3,4,5].

Nous constatons d'après ces graphes que le charbon-2- est plus performant quant à l'élimination du phénol, que le charbon-1-. En considérant la quantité globale de produit éliminée par gramme de charbon, on constate que le charbon-2- élimine 3 fois plus de phénol que le charbon-1-.

Si de plus on se réfère au rapport H_z/H , on constate que la zone de transfert de matière a pu s'établir plus de 10 fois sur les vingt expériences faites pour le charbon-2- (alors qu'elle ne l'est que de 6 fois pour le charbon-1-)

Mais tout ceci ne nous permet pas de dire pour autant que le fait de diminuer la granulométrie entraîne une meilleure adsorption, vu la nature différentes des charbons, leurs textures et surfaces spécifiques entre autre.

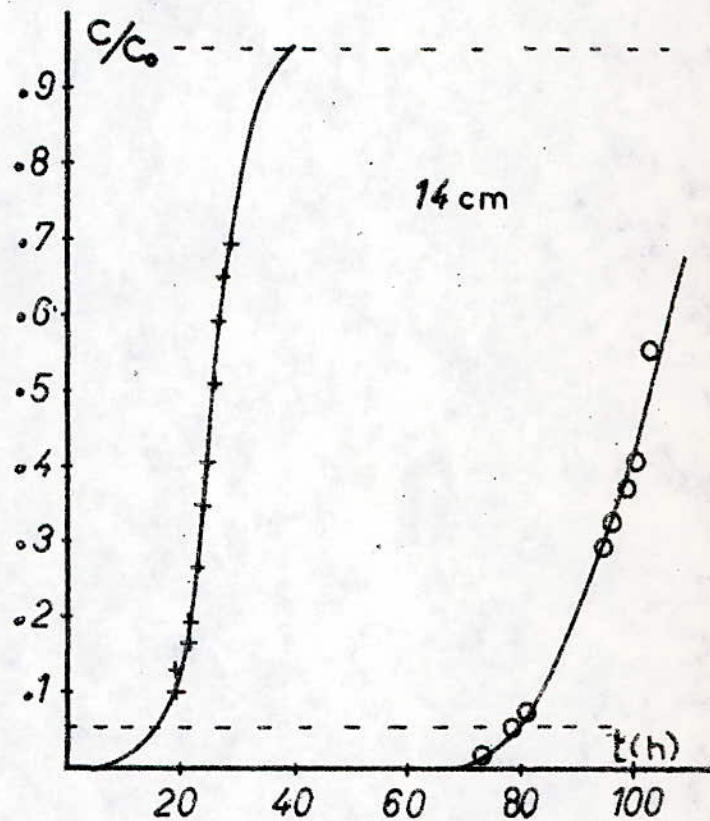
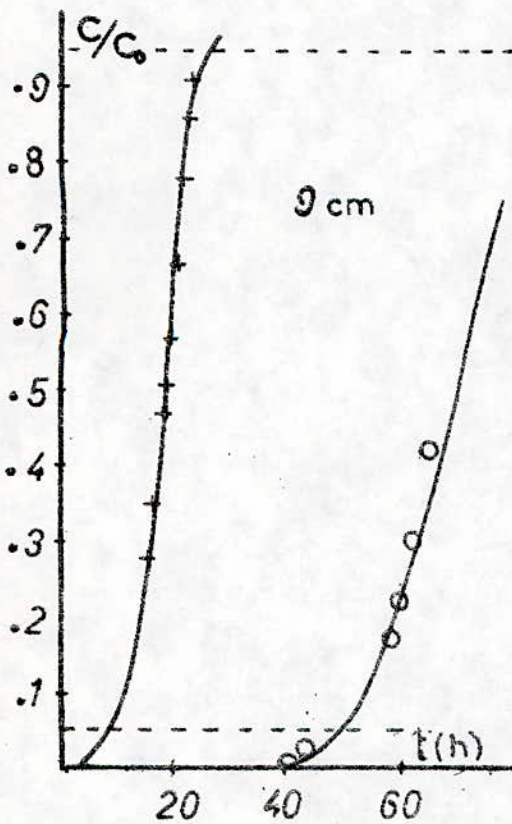
Des résultats obtenus, on ne peut que conclure: le charbon-2- a une meilleure affinité pour le phénol que le charbon-1-.

Variation de la courbe de Percée en fonction
de la Hauteur pour un débit de $0,18 \text{ l/h}$

$C_0 : 94 \text{ mg/l}$ $T : 24^\circ\text{C}$

Fig V.1

+ - Charbon -1 -
o - Charbon -2 -

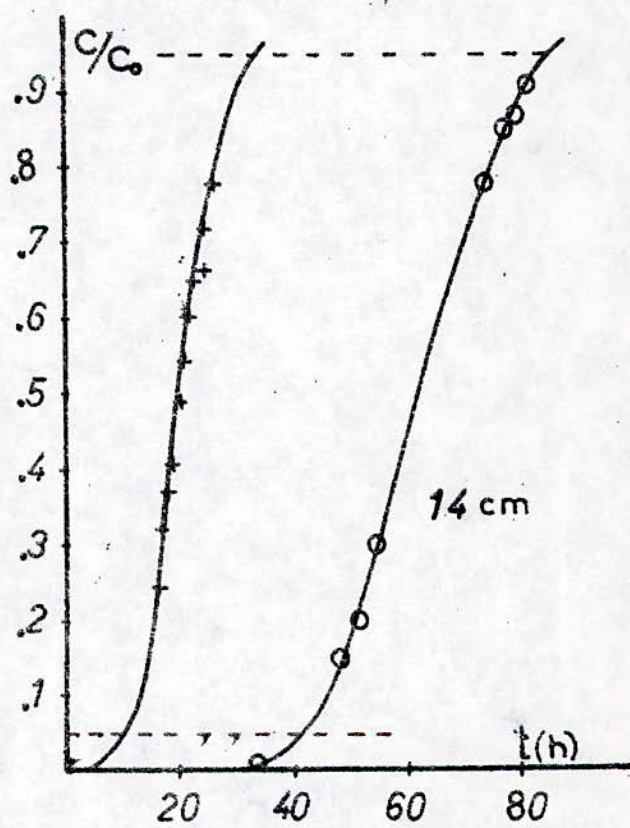
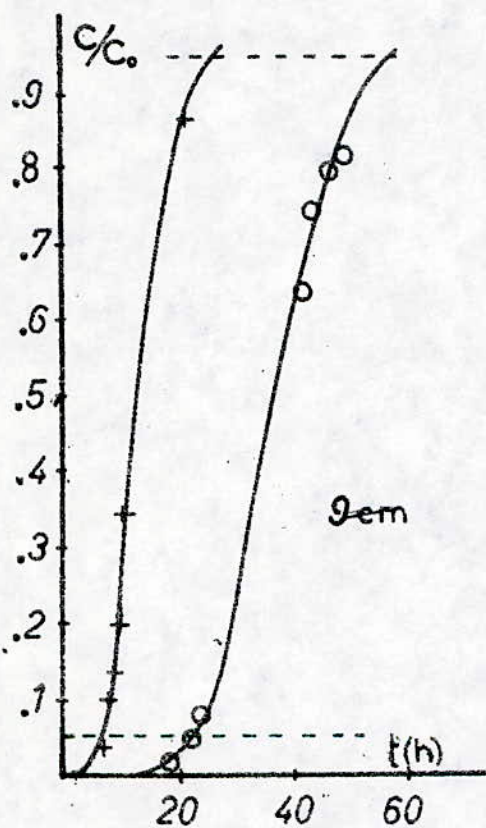


Variation de la courbe de Percée en fonction
de la Hauteur pour un débit de 0,30 l/h

$C_0 : 94 \text{ mg/l}$ $T : 25^\circ \text{C}$

Fig VII.2

+ - Charbon - 1 -
o - Charbon - 2 -

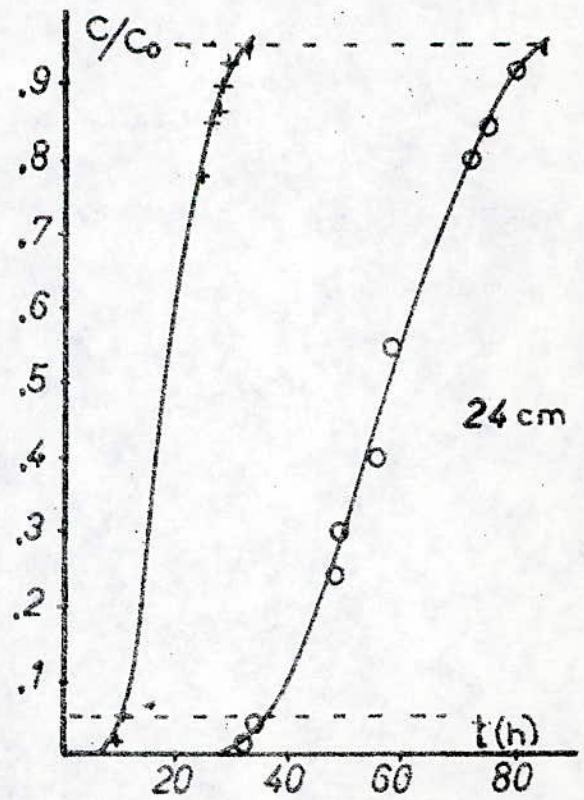
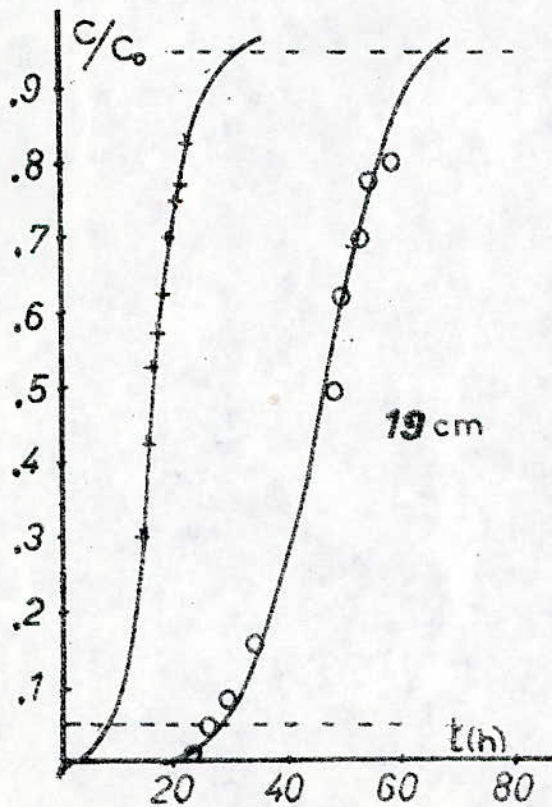
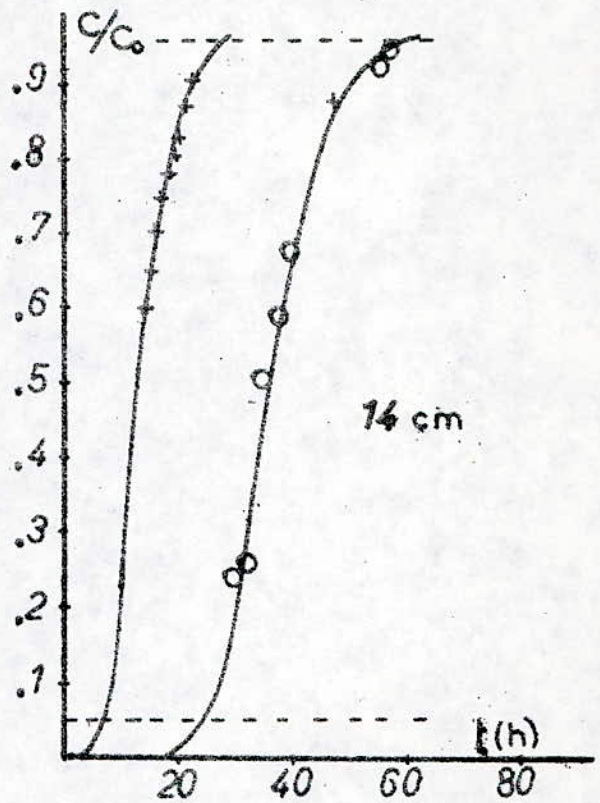
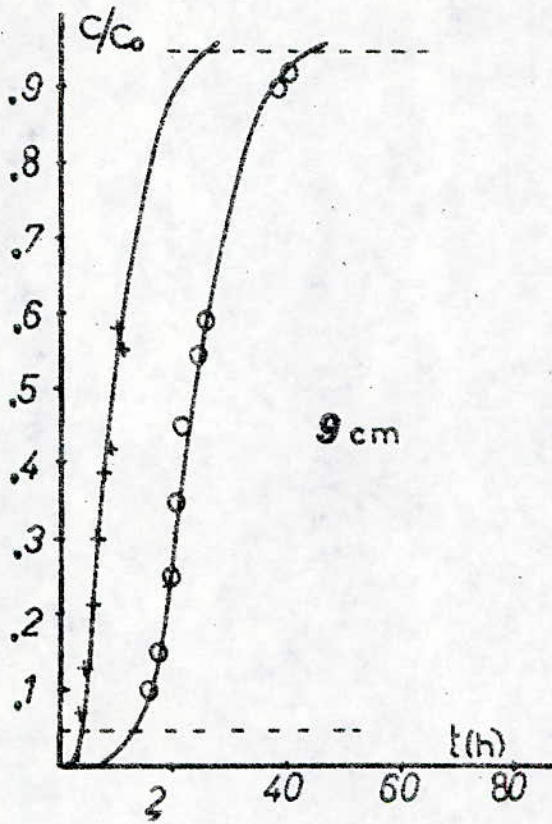


Variation de la courbe de Percee en fonction de la Hauteur

pour un debit de 0.48 l/h
 $C_0 : 94 \text{ mg/l}$ $T : 24^\circ \text{C}$

✦ - Charbon - 1 -
 ○ - Charbon - 2 -

Fig VII.3

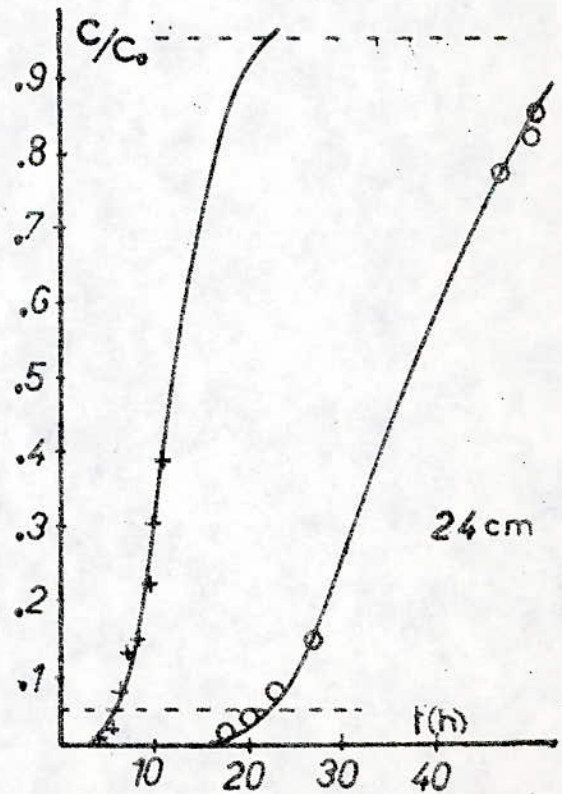
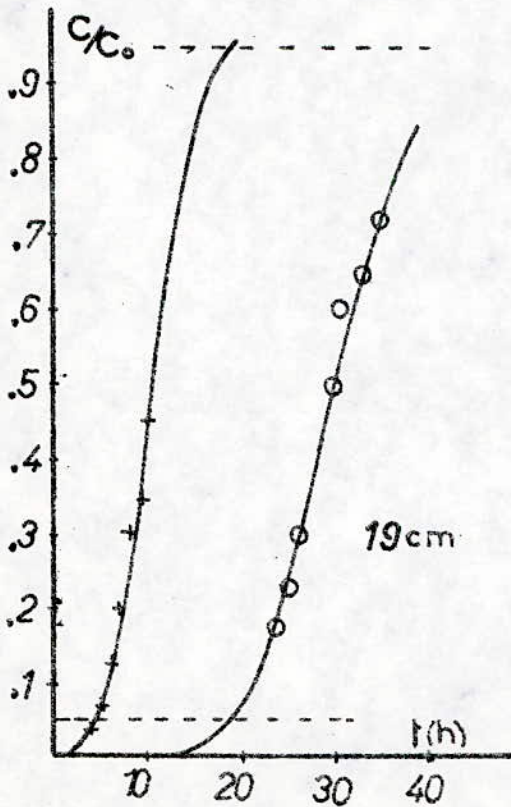
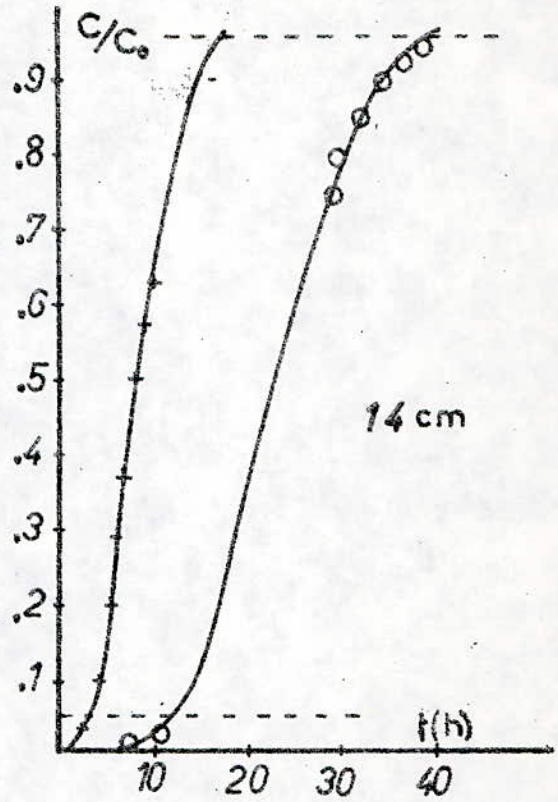
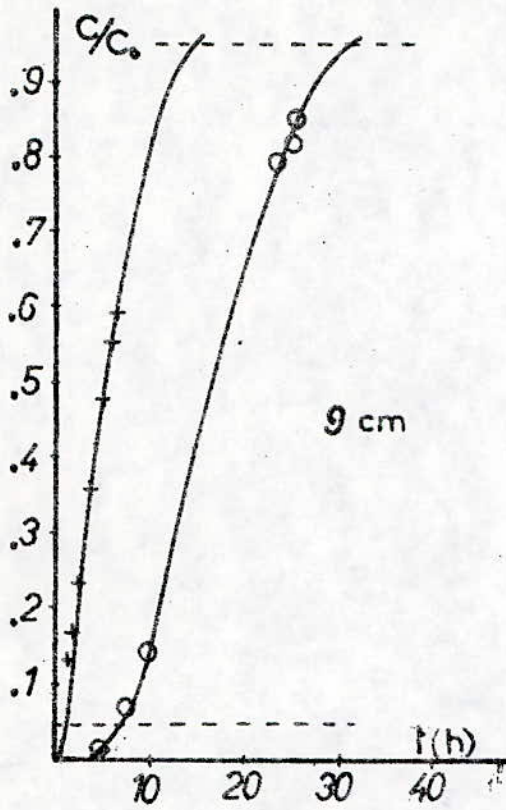


Variation de la courbe de Percée en fonction de la Hauteur

Fig VI.4

pour un débit de 0.72 l/h
 $C_0 : 94 \text{ mg/l}$ $T : 26^\circ \text{C}$

+ - Charbon-1 -
 o - Charbon-2 -



-Variation de la courbe de Percée en fonction de la Hauteurs

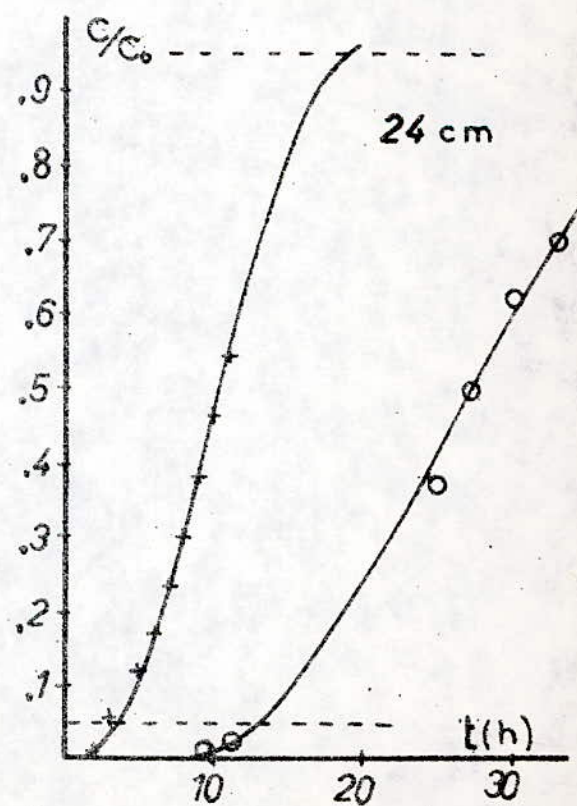
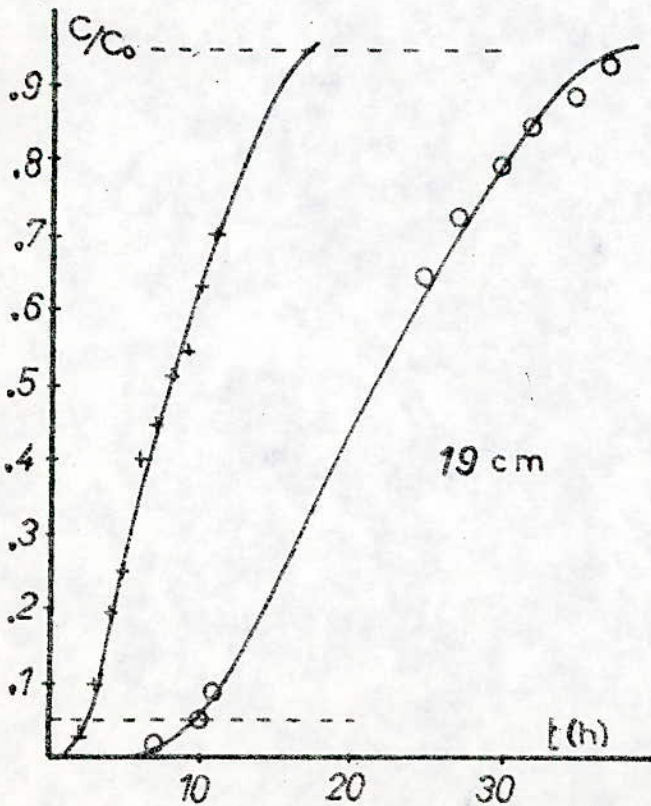
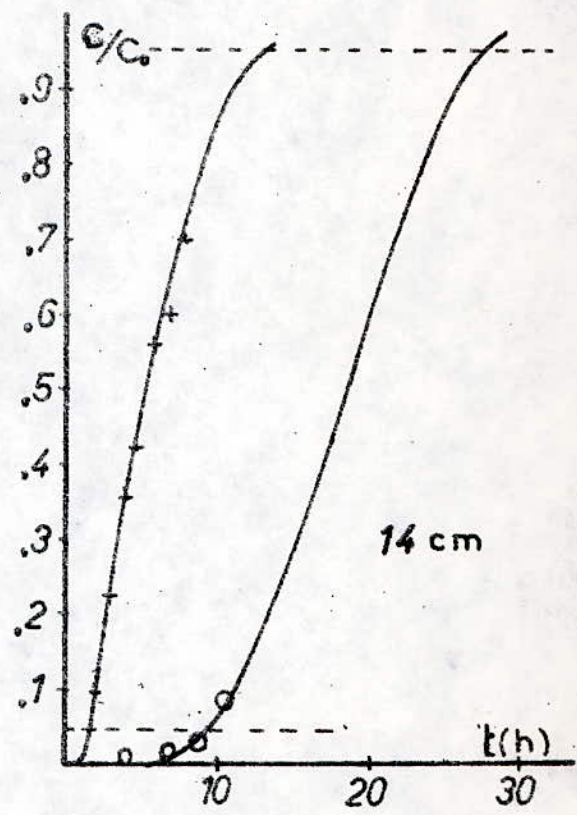
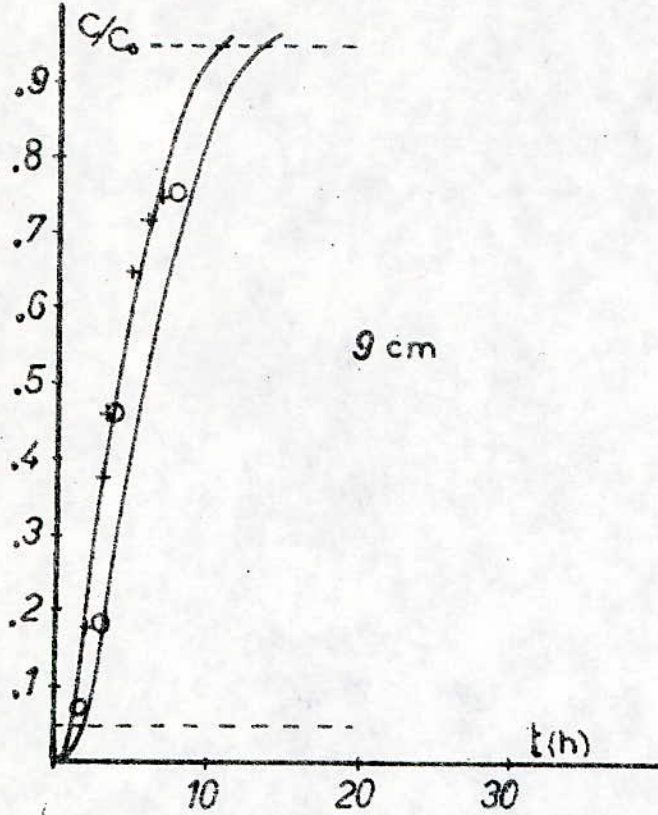
- pour un debit de 0.96 l/h

- $C_0 : 94 \text{ mg/l}$ $T : 24^\circ \text{C}$

+ - Charbon-1 -

o - Charbon-2 -

Fig V.5



B I B L I O G R A P H I E

- 1/S.D.Faust, H.Stutz and O.M.Aly "Separation and Identification of Phenolic Componds from Polluted Waters" Rutgers University-1971-
- 2/J.S.Zogorski and S.D.Faust "Removal of Phenol from Polluted Waters" Water Ressource Institute N.V-1972-
- 3/J.S.Zogorki and S.D.Faust "Feasibility of Removing Phenol from Surface Waters by Carbon Adsorption" LRO-of Sd World Congress on Water Ressources. NEW DELHI - INDIA - Vol II. 89 -1975-
- 4/O.M.Aly and S.D.Faust - J.Amer Water Works Assoc.57,221 -1965-
- 5/C.W.Chambers, H.H.Tabok and P.W.Kabler - J.Water Pollut.Contr. Fed-35,1527 -1963-
- 6/Comittee Report On "Research on Taste and Odors" J.A.W.W.A> -62,59 -1979-
- 7/Booklet on Taste and Ordor Control in Water Purification Published Westvaco Corp -1970-
- 8/A.H.Romano and R.S.Safferman -J.A.W.W.A.-55,169 -1963-
- 9/F.M.Middleto and Al -J.A.W.W.A.-44,458 -1964-
- 10/S.D.Faust -Clin Pharmacol Thera-5,677 -1964-
- 11/R.A.Baker -J.A.W.W.A.-55,913 -1963-
- 12/J.M.Cohen and Al -J.A.W.W.A.-53,233 -1961-
- 13/L.L.Davies -Food Technol-2,303 -1948-
- 14/J.F.Erdei -J.A.W.W.A.-55,853 -1963-
- 15/M.B.Ettinger -J.A.W.W.A.-52,689 -1960-
- 16/S.D.Faust and O.M.Aly -J.A.W.W.A.-56,256 -1964-
- 17/E.A.Sigwozth -J.A.W.W.A.-57,1016 -1965-
- 18/F.M.Middleton and J.J.Lichtenberg -Ind.Eng.Chem-52,994 -1960-
- 19/J.W.Smith and S.G.Grigoropoulos -J.A.W.W.A.-60,969 -1968-
- 20/J.R.Baylis -J.A.W.W.A.-21,787 -1929-

- 21/W.J.JR.Weber "Physiochemical Process for Water Quality Control" Wiley Interscience N.Y. -1972-
- 22/G.Valencia and E.F.Gloyna "On Synthesis of Activated Carbon Design Column Data" -Research Report- University of Texas at Autin -1972-
- 23/A.E.Cover and L.J.Pieroni "Appraisal of Granular Carbon Contrating Phase I and II" -Advanced Waste Water Research Laboratory. Publication Nr T.W.R.C. 11 Cincinatti -1969-
- 24/J.W.David -Sep.Sci and Tech-14,415 -1979-
- 25/Spath and E.U.Schlunder -Chem Eng Sci-37,529 -1975-
- 26/R.W.Coughlin and F.S.Ezra -Env.Sci.Tech-2,291 -1968-
- 27/A.S.Mikaels -Ind Eng Chem-44,1922 -1952-
- 28/G.M.Lukchis -Chem.Eng-80(6),111 -1952-
- 29/H.Ganhor Cribert and H.Angelino -Chem.Eng.Sci-8,1231 -1975-
- 30/Chakravorti and Al -Aiche Symp.Ser.-71,151 -1975-
- 31/Huang,Ju-Chang,Steffens anr T.Charles -Proc.Ind.Waste.Conf.-31,107 -1976-
- 32/ L.Jossens,J.W.Prausnitz and Fritz -Chem.Eng.Sci.-33,1097 -1978-
- 33/Martin Robert Jr -Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.-19,437 -1980-
- 34/W.Merk,W.Fritz and E.U.Schlunder -Chem.Eng.Sci._36,743 -1981-
- 35/J.F.Barek -J.Phys.Chem.-72,2755 -1968-
- 36/J.C.Whitaker -Brit.Chem.Eng>-13,229 -1968-
- 37/Miller and Al -J.Aiche-16,169 -1970-
- 38/Kenneth and Al -I.E.C.Eng.-5,212 -1966-
- 39/S.F.Miller -I.E.C.Eng.-12,765 -1966-
- 40/H.Brenner -Chem.Eng.Sci.-17,229 -1962-
- 41/Mattson,S.James,B.Jr.-J.Colloid Int.Sci.-31,116 -1969-
- 42/M.J.Sparnaay_Surf.Sci.-9,400 -1968-
- 43/M.M.Dubinini -Adv.Colloid.Int.Sci.-2,217 -1968-