

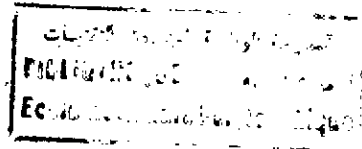
وزارة التعليم العالي

15/86<sup>1c</sup>

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

**THESE**



PRÉSENTÉE PAR M<sup>lle</sup> NADIA METTOUCHI  
INGÉNIEUR E.N.P.

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN GÉNIE - CHIMIQUE

**SUJET**

Etude cinétique d'adsorption d'une  
solution aqueuse de phénol sur le  
charbon actif

SOUTENUE LE 1<sup>er</sup> JUILLET 1986 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

- Monsieur Semche-Eddine : CHITOUR : Professeur E.N.P. Président.
- Monsieur Ramdan BELABBES : Professeur E.N.P. Examineur.
- Madame Ratiba DERRICHE Chargée de cours E.N.P. Examinatrice.
- Madame Thouria DJELLAS Chargée de cours E.N.P. Examinatrice.
- Monsieur Andrzej TYCZKOWSKI Maître de Conférences E.N.P. Rapporteur.

وزارة التعليم العالي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

**THESE**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

PRÉSENTÉE PAR M<sup>lle</sup> NADIA METTOUCHI  
INGENIEUR E.N.P.

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN GÉNIE - CHIMIQUE

SUJET

Etude cinétique d'adsorption d'une  
solution aqueuse de phénol sur le  
charbon actif

SOUTENUE LE 1<sup>er</sup> JUILLET 1986 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

- Monsieur Semche-Eddine : CHITOUR : Professeur E.N.P. Président
- Monsieur Ramdan BELABBES : Professeur E.N.P. Examineur.
- Madame Ratiba DERRICHE Chargée de cours E.N.P. Examinatrice.
- Madame Thouria DJELLAS Chargée de cours E.N.P. Examinatrice.
- Monsieur Andrzej TYCZKOWSKI Maître de Conférences E.N.P. Rapporteur.



## AVANT - PROPOS

---

La présente thèse a été préparée au département du génie-chimique, sous la direction de Monsieur A. TYCZKOWSKI.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur CHITOUR, Directeur de l'Ecole Nationale Polytechnique, de me faire l'honneur de présider ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur BELABBES, Directeur de la post-graduation à l'Ecole Nationale Polytechnique, Madame DERRICHE, Responsable du Département génie-chimique et Madame DJELLAS, Responsable de la recherche au département génie-chimique, d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mon amie, qui par ses conseils très sincères m'a fait profiter de sa grande expérience et m'a permis de mener à bien ce travail.

Je ne saurais oublier mes camarades du département génie-chimique avec lesquels j'ai pu m'entretenir des difficultés rencontrées au cours de cette étude, ainsi que tout le personnel du laboratoire de la direction Aviation-Marine de l'entreprise NAFTAL-ERDI pour leur grande aide, Monsieur ZIDANE plus particulièrement et Monsieur HADADI, Technicien au département infrastructure.

Je remercie enfin Mademoiselle MESSI, qui s'est acquittée de la frappe de ce mémoire, et ce avec beaucoup de sympathie et de patience, Mademoiselle Zahia et Monsieur Rachid qui en ont assuré le tirage.

P L A N

---

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
Introduction générale.....	2
<u>Première partie</u> - Eaux résiduaires et traitements.....	4
<u>Chapitre I.</u> Eaux résiduaires et traitements.....	5
1.1. Problèmes généraux concernant l'épuration des eaux résiduaires.....	6
1.2. Eléments ou composés générant la pollution.....	6
1.3. Les effets de la pollution.....	6
1.4. Procédés d'épuration des eaux résiduaires.....	7
<u>Deuxième partie</u> - Opération d'adsorption .....	9
<u>Chapitre II.</u> Opération d'adsorption.....	10
11.1. Introduction et définition.....	13
11.2. Aspects physico-chimiques de l'adsorption.....	13
11.3. Equilibre d'adsorption.....	15
11.4. Cinétique d'adsorption.....	19
11.5. Les adsorbants et leurs propriétés géométriques.....	36
11.6. Déphénolage.....	44
<u>Troisième partie</u> - Technique expérimentale.....	47
<u>Chapitre III.</u> Technique expérimentale.....	48
111.1. Méthode et technique de détermination des isothermes d'adsorption.....	49

III.2.	Technique expérimentale pour l'obtention de la cinétique d'adsorption.....	53
III.3.	Technique d'analyse .....	55
III.4.	Expériences et résultats obtenus....	55
<u>Quatrième partie</u>	- Calcul et interprétation des résultats.....	71
<u>Chapitre IV.</u>	Calcul et interprétation des résultats.....	72
IV.1.	Détermination des isothermes d'adsorption.....	73
IV.2.	<b>Exploitation des résultats et formulation des isothermes d'adsorption...</b>	<b>73</b>
IV.3.	Calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide $K_L$ .....	79
IV.4.	Distribution des concentrations.....	81
IV.5.	Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide $K_S$ .....	85
IV.6.	Calcul du coefficient effectif de diffusion.....	93
IV.7.	Evaluation de la vitesse d'adsorption $N_{Z,F,H}$ selon Zogorski, Faust et Hass.	97
IV.8.	Détermination du temps de demi-saturation.....	101
<u>Cinquième partie</u>	- Conclusion .....	102
<u>Chapitre V.</u>	Conclusion générale.....	103
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	.....	<b>107</b>
<u>ANNEXE - I -</u>	Techniques d'analyse.....	112
<u>ANNEXE - II -</u>	Tableaux + graphes.....	118

## TABLE DES SYMBOLES

---

$X$  = Quantité de gaz (en mg ou ml à T, P, N) adsorbée sur m grammes de solide.

$p$  = Pression à l'équilibre.

$k, n, a, d$  et  $c$  = Constantes.

$V_m$  = Volume nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur le même échantillon de substrat.

$P_0$  = Tension de vapeur de l'adsorbat liquide

$\dot{N}_s$  = Vitesse spécifique.

$m$  = Nombre de moles du corps pris comme indicateur.

$t$  = Temps

$K$  = Constante de vitesse.

$\dot{N}$  = Vitesse de transfert (g/s).

$X_0$  = Concentration initiale de la solution (mg/L).

$V$  = Volume de la solution (L)

$K_L$  = Coefficient de transfert de masse en phase liquide (m/s).

$K_S$  = Coefficient de transfert de masse en phase solide (m/s).

$K_G$  = Coefficient de transfert de masse en phase gazeuse.

$x$  = Fraction molaire au sein de la phase liquide.

$D_H$  = Coefficient de diffusion pour une particule homogène

$D_{pe}$  = Coefficient de diffusion dans le pore.

$E_p$  = Porosité de la particule.

$\bar{q}$  = Concentration moyenne du gel dans l'élément de volume.

$R$  = Rayon de la sphère.

$X_{oo}$  = Concentration du soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

$Y_{oo}$  = Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g).

$T$  = Température (°C).

$\phi$  = Diamètre des particules (mm).

$\sigma$  = Surface spécifique (g/cm<sup>3</sup>).

$N$  = Vitesse d'agitation (trs/mn).

$a_m$  = Aire moléculaire de l'adsorbat.

$M$  = Masse moléculaire de l'adsorbat.



I N T R O D U C T I O N

---

## INTRODUCTION GENERALE

Il y a quelques années, les techniques de traitement des eaux relevaient plus de l'art que d'une véritable science. Il n'en est plus ainsi aujourd'hui. On s'attache actuellement à l'élimination de polluants dits secondaires (telles que les matières organiques réfractaires) et aux possibilités de recyclage des eaux dans l'industrie ou l'agriculture. L'existence de ces composés organiques dans l'eau potable, dans les teneurs même très faibles, peut être ressentie de différentes manières. Le trait caractéristique mettant en évidence ces agents est l'odeur désagréable ainsi que le mauvais goût de l'eau provoqués par eux.

Ainsi dans le contexte de la lutte contre la pollution, l'adsorption constitue une technique de choix. Toutefois, l'examen des phénomènes d'adsorption de la matière organique contenue dans les effluents liquides soulève un certain nombre de difficultés inhérentes à la diversité des contaminants. Pour pallier à cette difficulté, il semble judicieux d'adopter une approche rationnelle du problème et de choisir dans un premier temps une **seule** espèce moléculaire représentative du phénomène de pollution.

Dans notre cas, nous avons retenu le phénol. Pour épurer des eaux chargées en phénol, on peut envisager l'utilisation de différents adsorbants, en ce qui nous concerne nous avons choisi le charbon actif, car c'est un produit susceptible de retenir également lors d'une opération industrielle, un nombre considérable d'autres contaminants organiques. De plus, l'adsorption des matières organiques par du charbon actif s'est avérée être parmi les plus économiques et efficaces des procédés pour l'élimination des composés indésirables à l'époque actuelle.

Cependant, bien que l'adsorption sur ce type d'adsorbant ne permette pas d'éliminer totalement les composés organiques réfractaires en solution aqueuse, une quantité appréciable est quand même éliminée.

Un système tel que eau plus phénol plus charbon actif, simple en apparence, doit faire l'objet d'une étude approfondie de manière à déterminer les mécanismes cinétiques qui régissent l'adsorption.

Notre travail qui s'inscrit dans ce domaine de recherche, a consisté tout particulièrement à étudier :

- . L'efficacité du charbon actif dans l'extraction d'une espèce spécifique parmi les composés organiques présents dans les eaux de rejet.
- . L'influence des paramètres physico-chimiques de l'adsorbant et du système expérimental sur la vitesse d'adsorption ainsi que sur les coefficients la régissant.

PREMIERE PARTIE

EAUX RESIDUAIRES ET TRAITEMENTS

## CHAPITRE I

### EAUX RESIDUAIRES ET TRAITEMENTS

- 1.1 - Problèmes généraux concernant l'épuration des eaux résiduaires.
- 1.2 - Eléments ou composés générant la pollution.
- 1.3 - Les effets de la pollution.
- 1.4 - Procédés d'épuration des eaux résiduaires.
  - 1.4.1. - Traitements préliminaires.
  - 1.4.2. - Traitements physico-chimiques.
  - 1.4.3. - Combinaison des procédés physico-chimiques et biologiques.
  - 1.4.4. - Elimination des boues.
  - 1.4.5. - Elimination de la pollution biodegradable.

## 1. EAUX RESIDUAIRES ET TRAITEMENTS

### 1.1. Problèmes généraux concernant l'épuration des eaux résiduaires.

Alors que les rejets urbains présentent des impuretés minérales et organiques dont la nature et la concentration sont assez semblables d'une ville à l'autre et font appel de ce fait à des chaînes de traitement analogues, l'extrême diversité des rejets industriels nécessite une investigation propre à chaque type d'industrie et le recours à des processus de traitements spécifiques.

La pollution industrielle possède en commun avec la pollution d'origine urbaine quelques facteurs principaux, ce qui facilite la conception d'une station d'épuration. Cependant, les voies d'épuration doivent le plus souvent être définies industrie par industrie.

### 1.2. Eléments ou composés générant la pollution.

Selon les éléments ou les composés contenus dans une eau résiduaire, urbaine ou industrielle, un traitement approprié doit être effectué. En effet, ceux-ci peuvent être :

- a) Des éléments organiques tels que les colorants, les détergents, composés phénolés etc... séparables par adsorption.
- b) Des éléments métalliques toxiques ou non à l'exemple du  $Ca$ ,  $Fe$  qui sont séparables par des méthodes chimiques ou par précipitation.
- c) Des éléments précipitables sous forme de sels insolubles de fer ou complexables (sulfures, phosphates etc...).
- d) Des éléments séparables par dégazage ou strippage ( $H_2S$ ,  $NH_4$ , alcools, phénols etc...).

### 1.3. Les effets de la pollution

Que ce soit une pollution d'origine urbaine ou industrielle, celle-ci se manifeste par une modification des conditions de vie du milieu récepteur. L'un des effets le plus fréquent est la désoxygénation de ce milieu. Celle-ci peut être suffisamment importante pour créer des conditions de vie anaérobie provoquant ainsi la mortalité et la disparition des espèces.

Dans le cas des polluants exerçant une activité inhibitrice plus ou moins intense sur différentes espèces microbiennes, nous pouvons en rencontrer même au sein d'une station d'épuration pouvant provoquer un ralentissement ou même un arrêt complet des processus d'épuration.

#### 1.4. - Procédés d'épuration des eaux résiduaires.

Dans tout traitement appliqué aux effluents aqueux, le but escompté est l'élimination des polluants dans une très large gamme, sinon en totalité.

En effet, il est indispensable d'obtenir un effluent épuré pour lequel le degré atteint ne crée aucune nuisance à la faune ni à la flore du milieu récepteur.

Ainsi, l'épuration d'un effluent urbain ou industriel nécessite séparément ou conjointement les procédés suivants :

##### 1.4.1. Traitements préliminaires

Dans le cas d'effluents concentrés ou toxiques, des traitements préalables de neutralisation, d'oxydation et de réduction ont lieu. En plus sont pratiquées des opérations de dégrillage, désablage et de déshuilage.

##### 1.4.2. Traitements physico-chimiques

Ceci correspond le plus souvent à un traitement appliqué aux eaux résiduaires brutes et comportant une floculation ou une précipitation suivie d'une séparation liquide-liquide par décantation ou flottation. Parfois la séparation a lieu par filtration ou par tamisage.

Il arrive que ces procédés soient utilisés seuls et dans ce cas ne permettent alors qu'une épuration partielle, mais peuvent être ainsi placés en amont d'une épuration biologique. En effet, lors d'une pollution organique, ils sont moins efficaces que le traitement biologique.

L'avantage dans ces types de traitements, réside essentiellement dans leur réponse pratiquement immédiate à toute variation importante de la charge.

Au cours de ces procédés, il y a également adjonction de réactifs pour obtenir une meilleure épuration (exemple de la déphosphatation).

#### 1.4.3. - Combinaison des procédés physico-chimiques et biologiques.

Un traitement physico-chimique très poussé présente de l'intérêt en le combinant à des lits bactériens. Ceci s'applique surtout dans le cas d'installation existantes surchargées.

Cependant le recours à l'épuration biologique dépend de la biodégradabilité des effluents et sa conception doit tenir compte des particularités propres aux eaux résiduaires industrielles ou urbaines.

#### 1.4.4. - Élimination des boues

En général, les boues provenant d'épurations physico-chimiques sont plus abondantes que celles issues d'épurations biologiques. Leur élimination s'obtient par un épaissement de ces boues puis par déshydratation de celles-ci.

Dans le premier cas, on a recours à une floculation poussée destinée à juger les matières normalement non décantable ;, alors que l'autre technique se fait par centrifugation ou filtration sous pression continue ou discontinue.

#### 1.4.5. - Élimination de la pollution non biodégradable

Pour fixer les molécules dissoutes non biodégradables, on peut utiliser l'adsorption sur du charbon actif en poudre ou en grains. Dans ce cas, il faut alors éliminer au préalable la quasi totalité de la pollution biodégradable pour éviter une prolifération bactérienne dans le lit de charbon actif. Ce type de traitement porte essentiellement sur les détergents et sur un certain nombre de molécules organiques existant en des teneurs très faibles.

Notre travail étant fondé sur ce mode d'élimination et en raison de la nature organique du polluant traité, nous approfondirons donc dans ce qui suit ce procédé de traitement.



DEUXIEME PARTIE

OPERATION D'ADSORPTION

## CHAPITRE II

### OPERATION D'ADSORPTION

- 11.1 - Introduction et définition.
- 11.2 - Aspects physico-chimiques de l'adsorption.
  - 11.2.1. - Interactions entre molécules et atomes.
  - 11.2.2. - Physisorption et chimisorption.
- 11.3. - Equilibre d'adsorption.
  - 11.3.1. - Différents types d'adsorption.
  - 11.3.2. - Informations fournies par les isothermes.
  - 11.3.3. - Formulation des différents types d'isothermes.
    - 11.3.3.1. - Adsorption par couches mono moléculaires.
      - A. Equation de Freundlich.
      - B. Equation de Langmuir.
    - 11.3.3.2. - Adsorption par couches polymoléculaires.
- 11.4 - Cinétique d'adsorption.
  - 11.4.1. - Description du processus d'adsorption.
    - 11.4.2.1. - Détermination de la constante cinétique.
      - A. Cas de la catalyse hétérogène.
      - B. Propositions de Pannetier et Souhay.
      - C. Méthode de Zogarski, Faust et Haas.

11.4.2.2. - Détermination des coefficients de transfert de matière.

A. Introduction.

B. Formulation.

11.4.2.3. - Détermination du coefficient effectif de diffusion

A. Introduction.

B. Mécanisme de transfert.

C. Expression du coefficient effectif de diffusion

1. Méthode de CARLOS COSTA et ALIRIO RODRIGUES.

2. Méthode de TIMOFEEV.

3. Méthode de CRANK.

11.5. Les adsorbants et leurs propriétés géométriques.

11.5.1. - Caractéristiques géométriques des adsorbants.

11.5.2. - Méthode d'obtention de la surface spécifique.

11.5.3. - Principaux types d'adsorbants industriels.

11.5.3.1. - Alumine activée.

11.5.3.2. - Silica - gel.

11.5.3.3. - Tamis moléculaires.

11.5.3.4. - Charbon actif.

A. Définition.

B. Fabrication du charbon actif.

C. Activation à la vapeur.

D. Activation chimique.

E. Action par les gaz.

F. **Capacité** d'adsorption.

G. Caractérisation physico-chimique.

11.6 - Déphénotage.

11.6.1. - Elimination des micropolluants.

11.6.2. - Action de l'azone.

11.6.3. - Action du charbon actif.

11.6.4. - Combinaison azone-charbon actif.

## II. OPERATION D'ADSORPTION

### II.1. - Introduction et définition

L'interface d'un système liquide, solide ou gaz-solide ayant des propriétés différentes de celles ou sein des phases elles-mêmes (liquide et solide.), il se produit alors des phénomènes particuliers qui sont à l'origine d'un grand nombre de méthodes de séparation. Quelque soit le système utilisé, l'interface est la fixation des molécules de la phase gazeuse ou liquide à la surface du solide.

Ce phénomène s'appelle "Adsorption". Ainsi l'adsorption qu'il ne faut pas confondre avec l'absorption dans laquelle interviennent des facteurs chimiques, est un phénomène purement physique (12).

L'application de l'adsorption à des fins de séparation doit tenir compte des divers aspects suivants :

- a - Le mécanisme selon lequel la molécule du gaz ou liquide s'adsorbe à la surface du solide
- b - Les propriétés géométriques de l'interface.
- c - Le mode de mise en contact entre les 2 phases ainsi que les conditions opératoires.

En outre, l'adsorption est le mode de rétention d'un corps pur, sans modification de son identité physique, par un milieu poreux au moyen d'un champ de forces d'interaction réciproque.

### II.2. - Aspects physico-chimiques de l'adsorption

#### II.2.1. Interactions entre molécules et atomes

A partir d'une certaine distance, les molécules ou atomes d'un milieu peuvent exercer entre elles les 4 types d'interactions suivantes :

- 1 - Interactions de nuages électroniques.
- 2 - Interactions électrostatiques entre particules chargées ou polaires.

- 3 - Interactions chimiques, covalentes ou électrovalentes.
- 4 - Interactions mécaniques de collision thermique.

### 11.2.2. Physisorption et chimisorption.

Vu les différents types d'interactions, ceci conduit donc à distinguer la physisorption de la chimisorption, en effet :

- La physisorption résulte des interactions des 2 premiers types (dispersion et électrostatique) et se caractérise de la manière suivante:
  - . Existence d'un champs de forces dérivant d'un potentiel.
  - . Les interactions entrant en jeu sont de même nature que celles associées aux changements de phase et on peut s'attendre donc à ce que les énergies mises en jeu soient du même ordre.
- La chimisorption correspond à la formation de liaisons de valence. Le processus d'adsorption dans ce cas est analogue à une réaction chimique, avec en particulier le phénomène d'activation.

La frontière entre la physisorption et la chimisorption n'est pas très nette et on ignore souvent le mécanisme mis en jeu. Outre le phénomène d'activation, les caractères mentionnés ci-dessous permettent en général de conclure. :

	<u>Physisorption</u>	<u>Chimisorption</u>
Effet à distance	Adsorption en plusieurs couches possibles.	Adsorption en monocouche
Thermicité	Exothermique, chaleurs de quelques kcal/mole	Exothermique en général, chaleurs en général plus élevées.
Domaine de T et P	Au dessous de la T d'ébullition ou encore à $\frac{P}{P_0} > 0,01$	même au dessus de la T d'ébullition et à faible pression.

Cinétique	En principe très grande. Pratiquement indépendante de La T. Mais cet effet est souvent marqué par des freinages diffusionnels (dans les solides poreux surtout).	Très lente au dessous de La T d'activation.
Spécificité	très faible (force de dispersion) moyenne (forces électrostatiques)	Souvent très forte.

### 11.3. - Equilibre d'adsorption

#### 11.3.1 - Différents types d'adsorption

Les performances d'un système donné Adsorbant/Adsorbé peuvent être décrites par 3 types de courbes dépendantes entre elles : Les isothermes, Les isobars et Les isostères.

Il est plus pratique de tracer les isothermes, c'est pourquoi au laboratoire l'étude de celles-ci est préférée par rapport aux deux autres.

L'isotherme est obtenue en traçant la quantité (exprimée en masse ou en volume à T, P, N) d'adsorbé retenue par unité de volume ou de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle (pour un gaz) ou de la concentration (pour un corps en solution) d'adsorbé.

Les isothermes d'adsorption sont classés selon cinq types, lesquels ont initialement été définis par Brunauer, Demming et Teller, auxquels s'ajoute un 6ème type décrit plus récemment. Ces 6 types d'isothermes sont schématisés dans la fig n°1.

#### 11.3.2. Informations fournies par les isothermes

- thermodynamiques : Les isothermes permettent d'obtenir des informations thermodynamiques (chaleur et entropie d'adsorption).

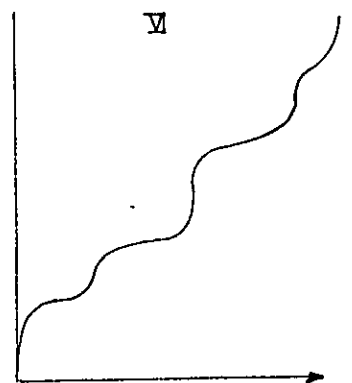
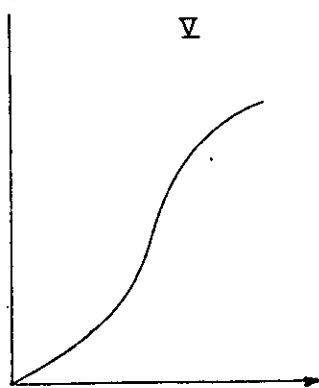
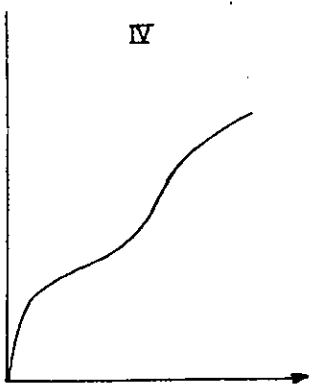
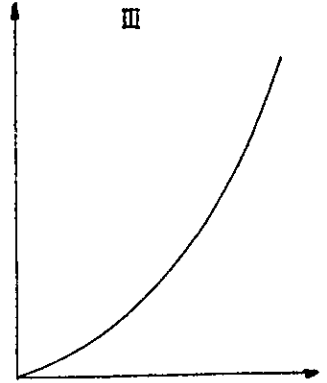
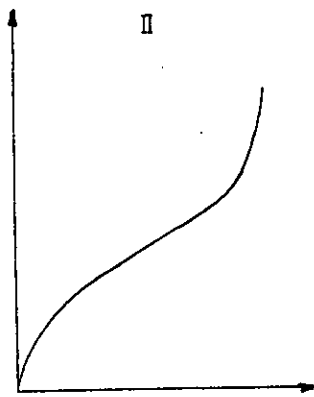
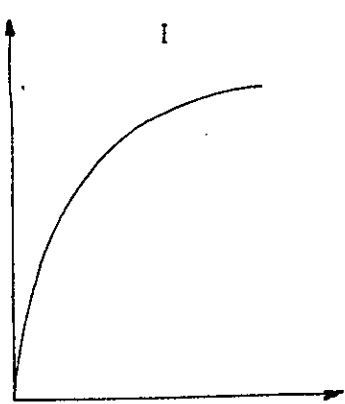


Fig - 1 - Types d'isothermes d'adsorption



- Structurales : Il est possible de déduire à partir de l'isotherme des données sur la surface spécifique du solide et la distribution de tailles de pores.

### 11.3.2. Formulation des différents types d'isothermes

#### 11.3.3.1. Adsorption par couches monomoléculaires

##### A. Equation de Freundlich

L'isotherme du type I représenté dans la fig.1 peut être exprimée à partir de la formule empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = K p^n$$

où X = quantité de gaz (en mg ou ml à T, P, N) adsorbée sur m grammes de solide :

P = pression à l'équilibre.

K et n sont des constantes expérimentales positives, fonction de la température et de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Cette relation proposée par BOEDKER (1859) et par KRUSTER (1894) est généralement appelée equation de Freundlich (1909) car il fut le premier à l'étudier et l'appliquer.

##### B. Equation de Langmuir

L'adsorption du type I peut être également représentée par l'équation proposée par Langmuir.

$$\frac{X}{m} = \frac{aP}{1+bP}$$

où a et b sont des constantes expérimentales dépendant de la nature du gaz et du solide et de la température.

Cette equation repose sur les hypothèses suivantes :

- on admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption a lieu sur des sites bien définis.
- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques.

Il est à remarquer que :

- aux basses pressions, l'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{X}{m} = \frac{aP}{1 + aP} \quad (3)$$

- aux pressions élevées :

$$\frac{X}{m} = \frac{a}{1 + aP} \quad (4)$$

- aux pressions intermédiaires, l'équation se réduit à :

$$\frac{X}{m} = kP^n$$

c'est à dire aussi similaire à celle de Freundlich.

### 11.3.3.2. Adsorption par couches polymoléculaires

A part les systèmes qui donnent des isothermes du type I, tous les autres donnent une adsorption par couches polymoléculaires.

Pour expliquer la forme des isothermes en S (voir fig 1), Brunauer, Emmett et Teller développent la théorie de Langmuir en considérant certaines hypothèses supplémentaires dont l'une d'elles fût la possibilité de coexistence de couches superposées. L'équation de B.E.T s'écrit :

$$V = \frac{V_m CP}{(P - P_0) [1 + (C-1) P/P_0]} \quad (5)$$

où  $V$  = volume à (T, P, N) de gaz adsorbé à la pression P sur le solide poreux donné. (L)

$V_m$  = Volume à (T, P, N) nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur le même échantillon de substrat. (L)

$P_0$  = Tension de vapeur de l'adsorbat liquide. (atm).

C = Constante.

#### 11.4. - Cinétique d'adsorption

Toutes les recherches antérieures dont celles de H. SPAHN et E.V Schlunder (2) faites sur l'adsorption ont montré que la vitesse d'adsorption se détermine à partir des isothermes d'adsorption. Dans le cas des isothermes du type Langmuir ou Freundlich, lesquels supposent tous deux la diffusion dans le pore ou dans les grains poreux homogènes, les courbes de perçage peuvent être obtenues par un simple calcul. Celui-ci, en effet, se trouve simplifié par l'introduction de coefficients de transfert de masse, lesquels sont indépendants de la concentration de l'adsorbant et ce afin de décrire le transfert de masse dans les pores des grains.

Cette notion de transfert de masse qui apparaît donc comme l'essentiel dans la détermination de la vitesse de transfert va être illustré par l'introduction d'un autre phénomène "Adsorption".

##### 11.4.1. Description du processus d'adsorption (8)

L'adsorption d'un composé sur un adsorbant poreux a lieu selon un processus comportant trois étapes.

- 1. Transfert de la molécule d'adsorbant sur la surface externe de l'adsorbant.
- 2. Transfert de l'adsorbant à l'intérieur des pores.
- 3. Adsorption de l'adsorbant sur la surface interne de l'adsorbant.

Il est généralement (3) admis que l'étape d'adsorption est la plus rapide et qu'elle ne représente donc pas la vitesse limitative du procédé. En ce qui concerne les 2 autres étapes, du point de vue transfert trois cas peuvent se présenter :

1er cas : Transfert externe  $>$  transfert interne.

2ème cas : Transfert externe  $<$  transfert interne

3ème cas : Transfert externe  $\approx$  transfert interne.

Dans les 2 premiers cas, tout le transfert de masse est gouverné par un transfert intraparticulaire et un transfert externe, respectivement. Dans le 3ème cas, les vitesses de transfert des 2 processus sont équivalentes.

Plusieurs caractéristiques de l'adsorbant, adsorbant et de la phase liquide ont leur importance dans la détermination de l'étape limitative de la vitesse.

Ces facteurs comprennent :

- . La taille de la particule de l'adsorbant.
- . La concentration de l'adsorbant.
- . La vitesse d'agitation.
- . L'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant.
- . Les coefficients de diffusion de l'adsorbant au sein de la solution et à l'intérieur des pores de l'adsorbant.

Habituellement, le transfert externe est l'étape limitative de la vitesse pour les systèmes qui présentent :

- a) Une faible agitation
- b) Une très faible concentration de l'adsorbant
- c) Une petite taille pour les particules de l'adsorbant
- d) Une grande affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant.

Par opposition, l'étape du transfert intraparticulaire limite le transfert total pour les systèmes présentant :

- a) Une bonne agitation
- b) Une grande taille des particules de l'adsorbant
- c) Une concentration de l'adsorbant élevée
- d) Une faible affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant.

Certaines propriétés de l'adsorbant et adsorbant peuvent être utiles indirectement dans la détermination de la nature de l'étape de la vitesse limitative.

#### 11.4.2. Formulation de la vitesse de transfert

L'ensemble des relations qui permettent de rattacher la vitesse d'évolution du système aux valeurs numériques ou algébriques des paramètres qui régissent cette évolution constitue ce que l'on appelle la cinétique formelle (8).

Pour un système chimique quelconque on peut définir la vitesse de réaction par le nombre de moles ou d'équivalents-gramme d'une substance indicatrice (réactif ou produit) qui disparaît ou apparaît par unité de temps dans l'ensemble du système : ceci est la vitesse globale de la réaction. En rapportant la vitesse à l'unité d'espace réactionnel, on obtient la vitesse spécifique de réaction. Celle-ci a l'avantage d'être générale, valable en toute circonstance, que le volume réactionnel soit constant ou non.

La vitesse d'une réaction s'exprime de façon générale selon la relation :

$$\dot{N}_s = - \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = f(\text{concentration, température, nature du milieu})$$

$\dot{N}_s$  = Vitesse spécifique (mole/L.h)

V = volume réactionnel (L)

n = nombre de moles du corps pris comme indicateur (mole).

t = temps (h)

La vitesse d'un grand nombre de réactions dépend de la concentration (ou des pressions partielles) des réactifs et des produits portés à certaines puissances entières ou fractionnaires positives ou négatives.

$$\dot{N}_s = - \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = K \frac{n_A^a n_B^b n_C^c}{V} \dots$$

a, b et c sont des ordres partiels de la réaction due à la présence des réactifs A, B et C.

La somme a + b + c est considérée comme étant l'ordre global de la réaction et K la constante de vitesse.

La vitesse de réaction ne peut pas toujours être mise sous cette forme, autrement dit toutes les réactions n'ont pas d'ordre fini. Ce qui est le cas de la catalyse hétérogène où l'on a une relation de la forme :

$$\dot{N}_s = K \left[ \frac{b_A X_A}{1 + b_i X_i} \right]^P$$

C'est l'équation de Langmuir-Hinshelwood dans laquelle  $K$  est la constante de vitesse,  $n$  l'ordre par rapport au réactif à la surface du catalyseur et  $b_A, b_i$  sont des coefficients d'adsorption des différents corps présents et  $X$  leur concentration.

De façon générale, il nous est toujours possible de relier la vitesse de réaction aux concentrations à l'aide d'équation découlant de l'une des équations (7) ou (8). Par une intégration qui peut être très laborieuse ou même impossible par calcul, on obtient une autre forme d'équation cinétique très importante ; les relations concentrations-temps. D'ailleurs, le plus souvent c'est sous cette forme que les données d'expériences sont disponibles et que l'on exploite les données cinétiques.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le paramètre  $K$  représente la constante de vitesse et celle-ci est invariable au cours d'une même expérience.

#### 11.4.2.1. Détermination de la constante cinétique

L'adsorption étant un phénomène de surface (13) par conséquent nous nous pencherons uniquement sur les cas étudiés dans le cadre des réactions en surface.

##### A. cas de la catalyse hétérogène

Dans le cas d'une réaction ne répondant pas à un ordre (8) tel que celui de la catalyse hétérogène assimilable à celui de l'adsorption, l'équation de vitesse s'exprimera dans le cas simple, par exemple

##### A. catalyseur, B

nous nous situons là dans le cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport à A, à la surface du catalyseur, aussi l'équation de départ (8) s'écrit de la manière suivante :

$$\dot{N}_S = - \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (9)$$

Cependant, bien que ce cas soit simple d'apparence, le problème devra être simplifié afin que les constantes  $K, b_A$  et  $b_B$  soient déterminées. Aussi, en utilisant la vitesse initiale mesurée sous différentes pressions de A, on obtient  $K$  puis  $b_A$  en considérant l'inverse de la forme simplifiée de l'équation (9).

$$\dot{N}_s = K \frac{b_a P_a}{1 + b_a P_a}$$

$$d'où : \frac{1}{\dot{N}_{s,0}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kb_a} \times \frac{1}{P_a}$$

A partir de là, connaissant K et  $B_A$ , nous pouvons alors déterminer  $b_B$

$b_A$  et  $b_B$  sont les constantes des réactifs A et produit B, et  $P_A$  et  $P_B$  leurs pressions respectives.

#### B. Propositions de Pannetier et Sovchay (14)

L'équilibre existant entre l'adsorption et la désorption a permis de classer l'opération d'adsorption parmi les réactions équilibrées. Afin d'aboutir à une relation tenant compte des différents paramètres régissant l'adsorption, Pannetier et Sovchay posent les hypothèses suivantes :

- La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration X et à la fraction libre (1-θ) ; θ étant la fraction de sites d'adsorption occupés.
- La vitesse de désorption est proportionnelle à θ.

et écrivent la relation suivante :

$$\dot{N} = K_1 X (1 - \theta) - K_2 \theta \quad (12)$$

En appelant  $\bar{X}_m$  la concentration d'adsorbant pour couvrir totalement les sites d'adsorption et  $\bar{X}$  la concentration adsorbée à l'instant t, nous avons alors :  $\theta = \bar{X}/\bar{X}_m$   
par conséquent :

$$\dot{N} = k \bar{X} (\bar{X}_m - \bar{X}) - k' \bar{X}$$

$$\text{avec } k = K_1/x_m, \quad k' = K_2/x_m \text{ et } \dot{N}_s = \frac{1}{m} \frac{dx}{dt} \quad (13)$$

$K_1$  et  $K_2$  étant les constantes des vitesses d'adsorption et de désorption et  $\dot{N}_s$  la vitesse spécifique.

Nous avons alors :

$$\frac{V}{m} \frac{dX}{dt} = k X (\bar{X}_m - \bar{X}) - k' \bar{X} \quad (14)$$

De plus en appelant  $X_e$  la concentration initiale de la solution, on a  $\bar{X} = X_c - X$ , d'où

$$\frac{V}{m} \frac{dX}{dt} = KX (\bar{X}_m - X_o + X) - K' (X_o - X) \quad (15)$$

A l'équilibre  $\dot{N}_s = 0$  et  $X = X_\infty$ , ceci nous permet donc d'avoir :

$$K' = K X_\infty \frac{(\bar{X}_m - X_o + X_\infty)}{X_o - X_\infty} \quad (16)$$

et la vitesse s'écrit alors :

$$\frac{V}{m} \frac{dX}{dt} = K (X - X_\infty) (X + a) \quad (17)$$

$$\text{avec } a = X_o \frac{(X_m - X_o + X_e)}{X_o - X_e}$$

L'intégration de cette équation (17) nous donne :

$$\log \frac{X - X_\infty}{X + a} = - (X_\infty + a) K \frac{m}{V} t + \log \frac{X_o - X_\infty}{X_o + a} \quad (18)$$

### C. Méthode de Zogorski, Foust et Hans (3)

Cette méthode repose sur des données expérimentales obtenues à partir de l'adsorption de composés organiques sur un milieu poreux. Ces données résultantes de plusieurs études ont amené à conclure que la vitesse est de l'ordre zéro, premier et second. Cependant, dans ce cas, les cinétiques ne peuvent être décrites à partir des formules conventionnelles.

De ce fait, un grand nombre de chercheurs dont (3) and al ont obtenu une bonne linéarisation à partir de données de l'adsorption sur des adsorbants poreux et ce en reproduisant sur un graphe la quantité de soluté adsorbée par unité de poids de l'adsorbant en fonction de la racine carrée du temps.

La pente de ce graphe présente les dimensions de molarité (ou masse) du soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la racine carrée du temps.



Autrement dit, la pente est exprimée en micromoles de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant, par la racine carrée de l'heure ( $\mu \text{ mole/g h}^{1/2}$ ) ou par grammes de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant par la racine carrée de l'heure ( $\text{g/g h}^{1/2}$ ). Ces unités ne sont pas celles habituellement utilisées pour la constante de vitesse d'une réaction chimique type, aussi plusieurs chercheurs ont caractérisé cette pente de constante de vitesse relative. Cette approche est donc d'un concept incorrect. Aussi, une meilleure approche s'obtient en considérant la quantité adsorbée cumulée en fonction de la racine carrée du temps et la pente de la courbe ainsi obtenue représente alors la vitesse d'adsorption.

Des données collectées (3) pour décrire la vitesse d'adsorption du phénol sur du charbon actif ont prouvé l'adhérence au concept de  $t^{1/2}$ .

La linéarisation de la portion intermédiaire de la courbe en forme de S a été obtenue pour tous les adsorbats utilisés. Confère fig n°2.

Aussi dans le cadre de la détermination de la vitesse d'adsorption, nous avons retenu cette méthode proposée par ZOGORSKI, FAUST et HAAS.

#### 4.2.2. Détermination des coefficients de transfert de masse

##### A - Introduction

De façon générale, le transfert de matière (8) désigne le passage d'un constituant d'une phase vers une autre séparée de celle-ci par une interface, et du fait de la résistance au transfert de masse ceci crée un gradient de concentration.

Dans le cas de l'absorption, par exemple, la vitesse transfert s'exprime selon l'équation de Higbie ou Daukwets qui considèrent que celle-ci est proportionnelle à la différence de concentration entre l'interface et au sein du liquide ou gaz (15),

$$N = K_L (x - x_c) = K_g (y_L - y) \quad (19)$$

où  $\dot{N}$  = Vitesse de transfert

$K_L$  = Coefficient de transfert de masse en phase liquide

$K_g$  = Coefficient de transfert de masse en phase gazeuse

$x$  = Fraction molaire au sein de la phase liquide

$x_i$  = fraction molaire en phase liquide à l'interface

$y$  = Fraction molaire au sein de la phase gazeuse

$y_i$  = Fraction molaire en phase gazeuse à l'interface

cette équation (19) peut être utilisée pour la détermination des concentrations à l'interface correspondant à des valeurs de  $x$  et  $y$  fixées, et ce moyennant la connaissance des coefficients individuels. Ainsi nous avons :

$$\frac{y_i - y}{x - x_i} = \frac{K_L}{K_g} \quad (20)$$

qui peut être résolue graphiquement en établissant le graphe des compositions à l'équilibre en phases vapeur et liquide, et en localisant un point représentant les concentrations au sein des phases  $x$  et  $y$  sur ce même diagramme, tel qu'il est illustré par le graphe de la fig n° 3.

### B. Formulation

Il a été établi (2) que la vitesse d'adsorption est gouvernée par une résistance au transfert de masse externe et interne. Ces deux mécanismes de transfert liés peuvent être décrits par le biais d'équations de transfert fondées sur des coefficients de transfert de masse, lesquels dépendent de la nature des substances chimiques en présence et des conditions hydrodynamiques dans lesquelles s'effectue le transfert.

Ces coefficients se définissent comme suit :

1° transfert de masse en phase liquide

$$\dot{N}(t) = AK_L (X_t - X^*) \quad (21)$$

où  $\dot{N}$  = vitesse de transfert (g/s)

$A$  = surface des particules ( $m^2$ )

$X^*$  = concentration du soluté à l'interface liquide-solide, en phase liquide (mg/L).

$X_t$  = concentration du soluté en phase liquide à l'instant  $t$  (mg/L).

$K_L$  = coefficient de transfert de masse en phase liquide (m/s)

2° transfert de masse dans la particule

$$\dot{N}(t) = A P_S K_S (Y^* - Y_t) \quad (22)$$

où  $P_S$  = masse volumique du solide ( $g/cm^3$ )

$K_S$  = coefficient de transfert de masse en phase solide (m/s).

$Y^*$  = quantité de soluté adsorbée à l'interface liquide-solide, en phase solide (mg/g).

$Y_t$  = quantité de soluté adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g), laquelle est obtenue à partir du bilan de masse, donc :

$$Y_t = \frac{V}{m} (X_0 - X_t) \quad (23)$$

où  $V$  = volume de la solution

$m$  = masse de solide

$X_0$  = Concentration initiale de la solution.

On suppose que les concentrations à la surface du grain ou particule ( $X^*$ ,  $Y^*$ ) restent en équilibre comme décrit par l'isotherme d'adsorption et ce durant toute la période d'adsorption. Confère fig n°4.

Les coefficients de transfert de masse  $K_L$  et  $K_S$  sont généralement fonction du système. Ils peuvent être déterminés à partir de valeurs obtenues au cours des expériences.

La vitesse d'adsorption peut être également formulée à partir du bilan de masse différentiel.

$$\dot{N}(t) = -V \frac{dX}{dt} = m \frac{dY}{dt} \quad (24)$$

A l'aide des équations (21) et (23) exprimant la vitesse d'adsorption  $\dot{N}(t)$ , les concentrations à l'équilibre ( $X^*$ ,  $Y^*$ ) peuvent être déterminées en les exprimant en fonction de  $(X, Y)$ .

En effet, nous avons :

$$\dot{N}(t) = A K_L (X_t - X^*) = -V \frac{dX}{dt} \quad (24)$$

$$d'où : X^* = X_t + \frac{V}{A K_L} \frac{dX}{dt}$$

$$\text{avec } \frac{dX}{dt} < 0$$

Ceci moyennant la connaissance du coefficient de transfert de masse externe  $K_L$ , lequel s'obtient comme suit :

au temps  $t = 0$ , toute la résistance au transfert de masse est réduite au film entourant la particule.

c'est à dire :

$$\dot{N}(t=0) = A K_L (X_t - X^*) = -V \frac{dX}{dt} \quad (26)$$

$$d'où : K_L = - \frac{V}{A X_t} \frac{dX}{dt} \quad t \rightarrow 0$$

Il a été déterminé expérimentalement (2) que le coefficient  $K_L$  est fonction de l'agitation.

Une fois donc la concentration à l'interface, en phase liquide,  $X^*$  connue, il est aisé de déduire la concentration à l'interface en phase solide  $Y^*$  en nous reportant à la courbe d'équilibre comme représenté dans la fig n°5.

Une fois les concentrations  $X$ ,  $Y$ ,  $X^*$  et  $Y^*$  connues à tout moment, le coefficient de transfert de masse interne  $K_S$  s'obtient à l'aide des équations (21) et (22), ainsi nous avons

$$\dot{N}(t) = A K_L (X_t - X^*) = P_S K_S (Y^* - Y_t) \quad (28)$$

$$d'où : K_S(t) = \frac{K_L (X_t - X^*)}{P_S (Y^* - Y_t)} \quad (29)$$

Le coefficient de transfert de masse en phase solide  $K_s$  est donc fonction du temps et l'allure de la courbe est donnée dans la fig n°6.

Des expériences (2) élaborées à partir de divers adsorbats et charbons actifs ont amené à conclure que :

- a) Le coefficient de transfert de masse interne  $K_s$  dépend de la concentration initiale  $X_0$  en phase liquide.
- b) A la fin de chaque test,  $K_s$  tend soit vers zéro soit vers l'infini dépendamment du rapport  $V/m$  et de la concentration initiale  $X_0$ .
- c) Pour la plupart des essais la valeur initiale du coefficient  $K_s$  est pratiquement inversement proportionnelle à la racine carrée du temps d'adsorption.

Dans le cas où  $K_s$  est calculé en supposant l'ordinaire diffusion dans un grain homogène, on aboutit à l'équation approximative suivante valable pour la condition aux limites de la concentration à la surface du grain constante.

$$K_s = \frac{\delta}{R} \left[ \left( \frac{\pi^2}{3} \right)^2 + \frac{4}{\pi^2} \frac{R^2}{\tau \cdot t} \right]^{1/2} \quad (30)$$

Ainsi, l'interprétation de cette formule amènerait à conclure que :

- 1° La valeur  $K_s$  est indépendante de la concentration initiale  $X_0$
- 2°  $K_s$  tend vers une constante pour un temps de contact long
- 3° au début la valeur de  $K_s$  est inversement proportionnelle à la racine carrée du temps.

#### 11.4.2.3. Détermination du coefficient effectif de diffusion

##### A - Introduction

La vitesse d'adsorption dépend de la vitesse de transfert à la surface externe de la particule et de la vitesse de transfert à l'intérieure des particules. Le second processus est habituellement décrit comme l'étape de diffusion (27).

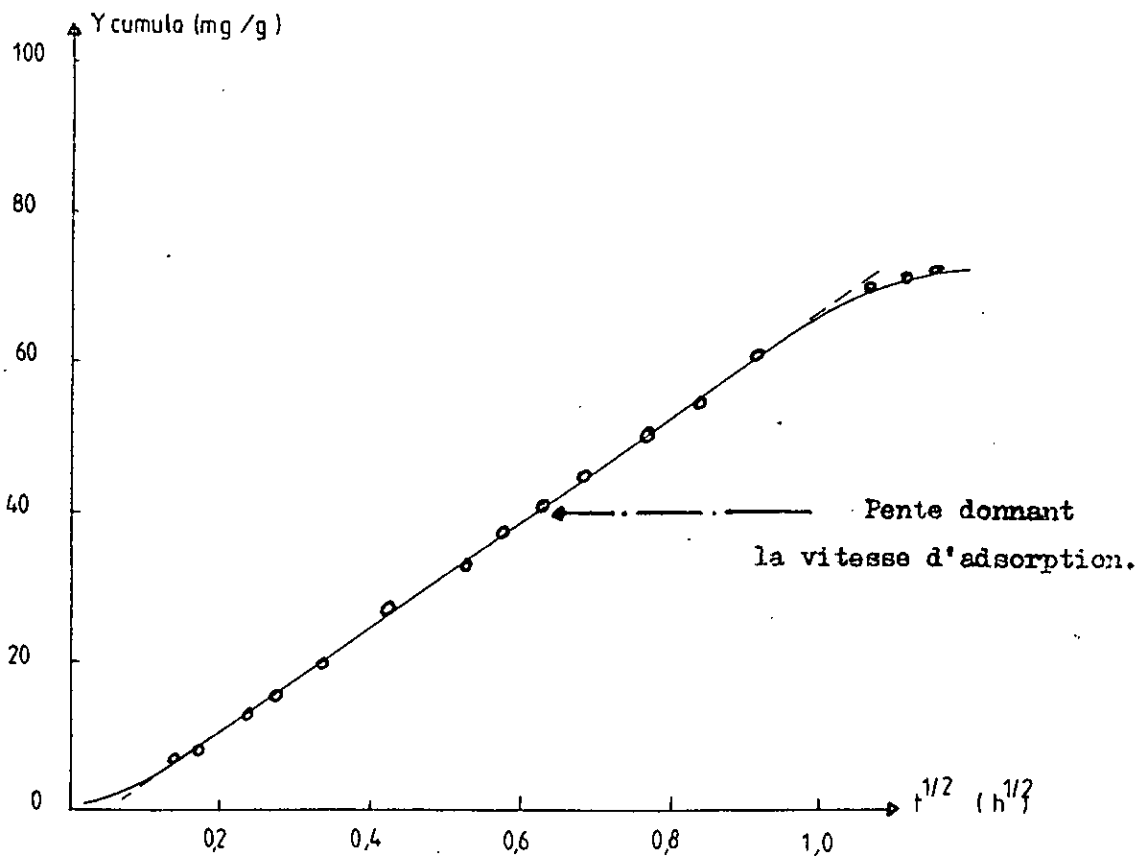


Fig - 2 - Quantité adsorbée cumulée en fonction de la racine carrée du temps.

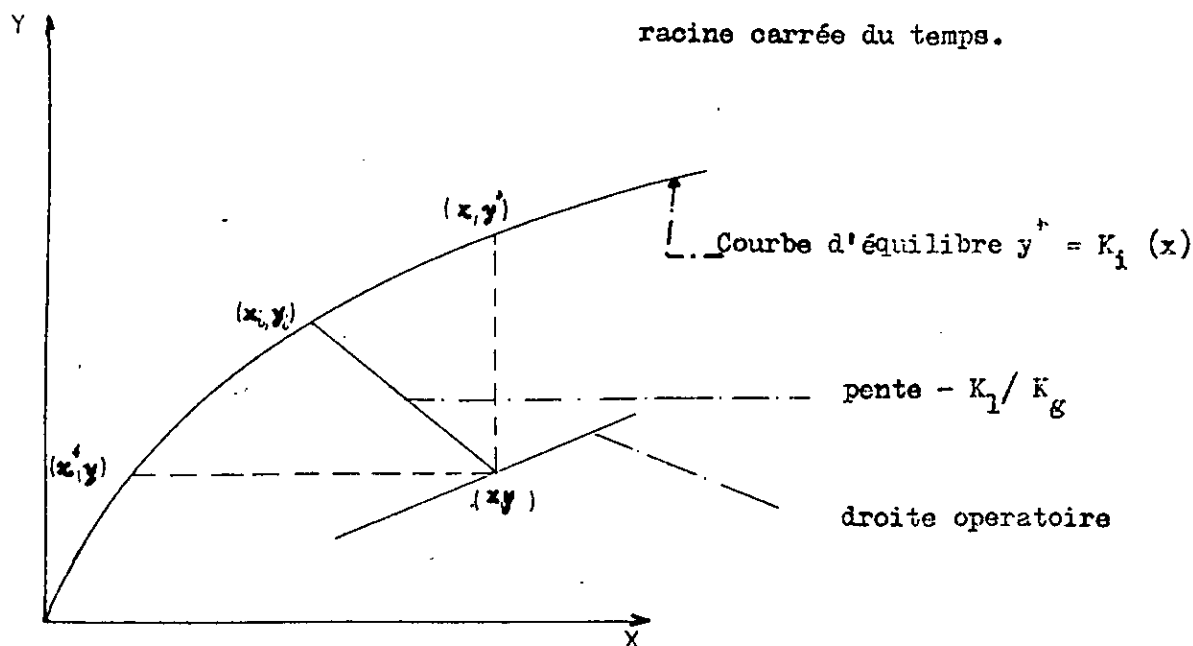


Fig - 3 - Courbe d'équilibre et distribution des concentrations dans le cas de l'absorption.

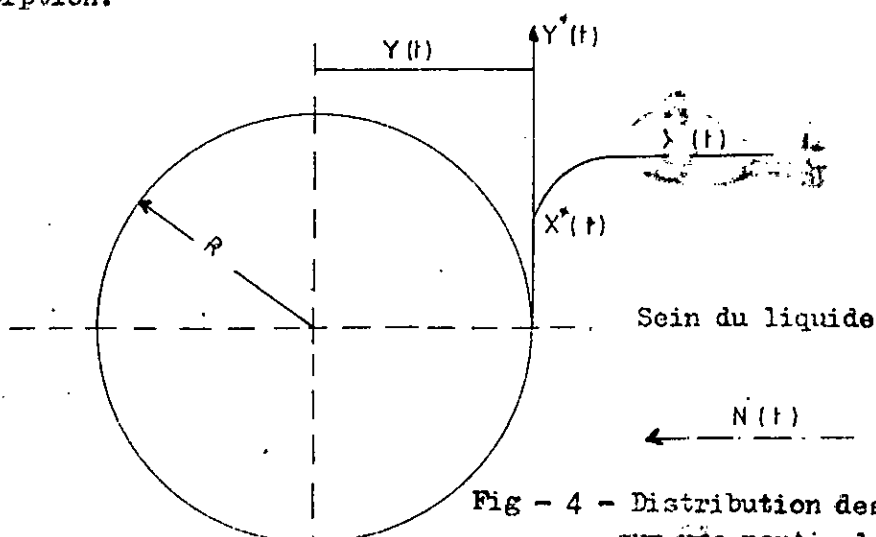


Fig - 4 - Distribution des concentrations sur une particule de charbon actif

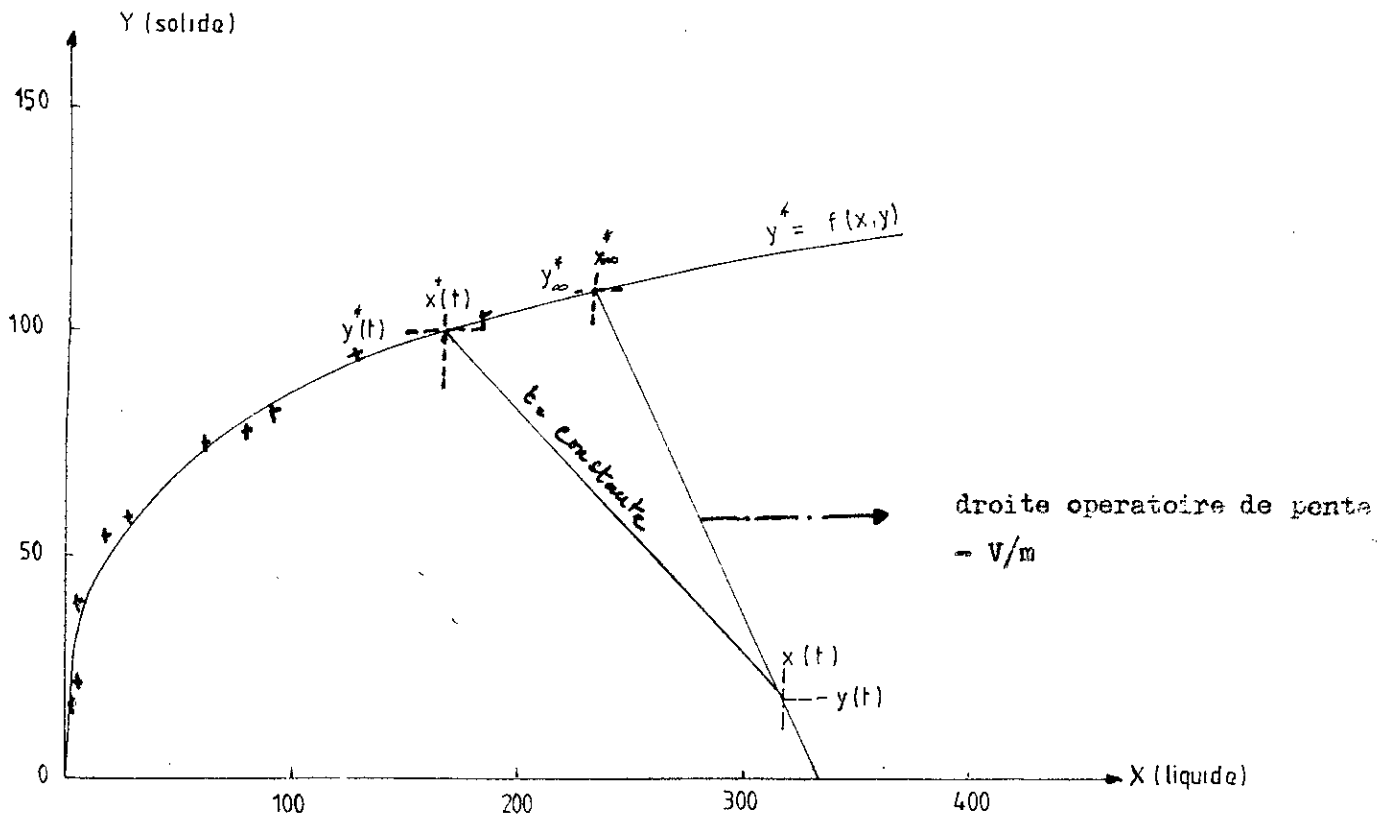


Fig - 5 - Distribution des concentrations sur l'isotherme d'adsorption.

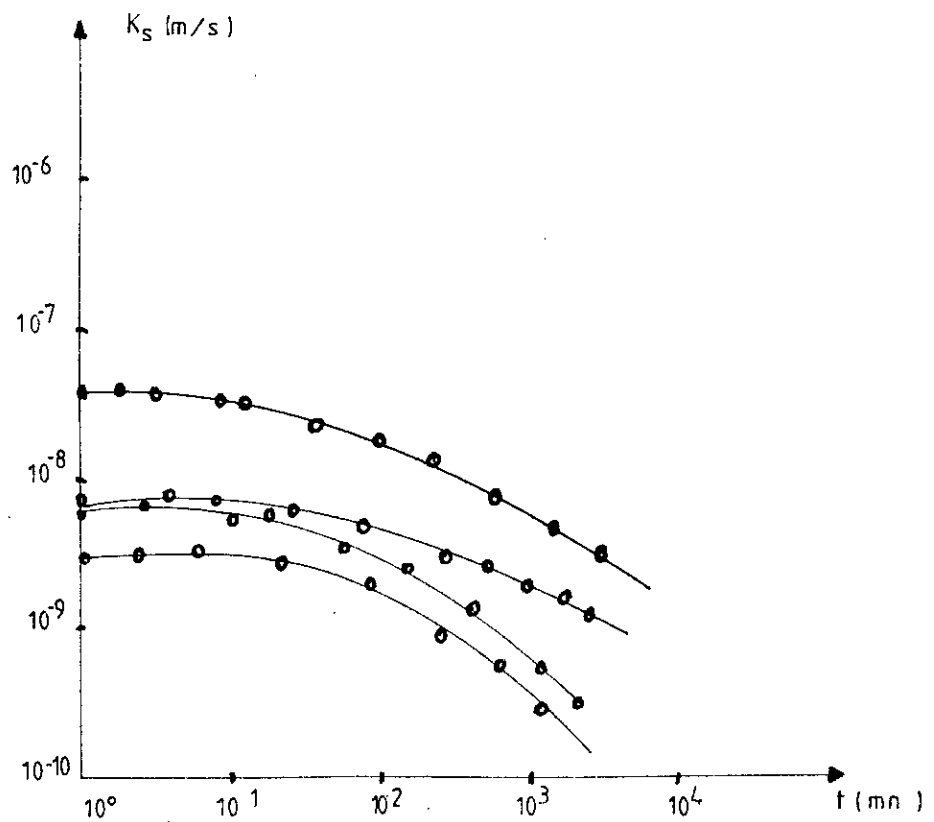


Fig - 6 - Variation du coefficient de transfert de masse en phase solide  $K_s$  en fonction du temps.

L'un ou les deux déterminent la vitesse totale d'adsorption. La vitesse de diffusion dans la particule peut à présent être déterminée pour chaque système. A partir de ces mesures, le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé et ce à l'aide d'un modèle mathématique. Des modèles basés sur la diffusion dans le pore et à la surface ont été proposés (28), aussi bien qu'un modèle pour la diffusion superficielle basée sur un coefficient dépendant de la concentration (29).

#### B. Mécanisme de transfert

L'adsorption d'un soluté sur un adsorbant est généralement décrite par un processus comprenant deux étapes :

1. Transfert de la phase liquide vers la surface externe
2. Diffusion au sein de la particule poreuse.

Le second transfert représente la diffusion dans la phase liquide contenue dans le pore ou la diffusion dans la phase adsorbée. Celle-ci est supposée être constituée d'une couche de molécules adsorbées sur la surface interne des particules, autrement dit paroi des pores (27). De plus les particules ont une structure de pores polydispersés et la vitesse de transfert dans des pores de différentes tailles peut ne pas être la même.

Dans les pores minuscules, de la taille des molécules adsorbées, le transfert aura lieu très lentement en raison des sinuosités. Beaucoup d'expériences sur l'adsorption ont été effectuées et les résultats exploités sur le modèle de diffusion dans le pore. Pour les petites molécules facilement adsorbées, les coefficients de diffusion calculés se sont avérés dans certains cas non constants et ce en faisant varier la concentration et ont donné des valeurs plus grandes que celles obtenues pour les coefficients de diffusion dans le solvant (27). Cela signifierait donc qu'il existe un mécanisme d'accélération.

Jusqu'à présent aucune explication tangible n'a pu être obtenue sur ce qui motive l'accélération de la diffusion dans le pore.

Par contre, si cette diffusion a lieu en surface ceci pourrait trouver son explication. Il a été alors suggéré que le coefficient de diffusion à la surface peut dépendre de la concentration aussi bien dans le cas des gaz que dans le cas des liquides (28).



Avec l'augmentation de concentration, les molécules deviennent moins mobiles, c'est à dire que l'énergie d'activation des molécules diminue.

C. Expression du coefficient effectif de diffusion

1. Méthode de Carlos Costa et Alirio Rodrigues (28)

Leurs travaux sont basés sur l'adsorbant macro-réticulaire, et ces derniers peuvent simuler le charbon actif dans les procédés d'adsorption. Les particules de cet adsorbant peuvent être prises comme un ensemble de microsphères poreuses (gel) de rayon R.

L'équation du bilan massique pour une particule sphérique et pour une distance comprise entre R et R+dr est la suivante :

$$\frac{\partial J_r}{\partial r} + \frac{2}{R} J_r + \frac{\partial X_{ve}}{\partial t} = 0 \quad (31)$$

où  $J_r$  = Flux massique spécifique de diffusion à travers la surface de la sphère de rayon R.

$X_{ve}$  = Concentration massique de soluté dans l'élément de volume

t = Temps

avec  $J_r = D_{pe} \frac{dX_p}{dr}$  selon Fick (32)

où  $X_p$  = concentration massique du soluté dans le pore.

De l'équation de Fick découlent quatre modèles de base illustrant la diffusion intraparticulaire.

a) Modèle homogène

Ce cas correspond à une particule de structure homogène.

Ici la concentration du soluté dans l'élément de volume (dans la phase gel seule)  $X_{ve}$  est égale à la concentration du soluté dans la phase gel q, donc  $X_{ve} = q$ .

Le flux de diffusion devient alors :

$$J_r = J_H = - D_H \frac{\partial q}{\partial r} \quad (33)$$

où  $D_H$  = Coefficient effectif de diffusion pour une particule homogène (gel).

### b) Modèle de diffusion dans le pore

Dans ce cas-ci, la diffusion a lieu au sein du pore de la particule et un équilibre instantané s'établit pour la distribution du soluté entre les pores et la phase gel pour toute la particule. Le flux massique de diffusion s'écrit comme suit :

$$J_r = J_p = - D_{pe} \frac{\partial X_p}{\partial r} \quad (34)$$

et la concentration du soluté dans l'élément de volume devient

$$X_{ve} = E_p X_p + Q \quad (35)$$

avec  $E_p$  la porosité de la particule.

### c) Modèle en parallèle

La diffusion peut avoir lieu soit dans les pores soit/et dans la phase gel (microsphères). Les deux mécanismes se produisent en parallèle et l'équilibre s'établit à l'interface pore/gel.

Le flux massique s'écrit donc :

$$J_r = - D_{pe} \frac{\partial X_p}{\partial r} - D_H \frac{\partial Q}{\partial r} \quad (36)$$

et la concentration du soluté dans l'élément de volume

$$X_{ve} = E_p X_p + Q \quad (37)$$

### d) Modèle en série

Dans ce modèle-ci, la diffusion est supposée avoir lieu dans le pore et puis dans la microsphère selon un mécanisme en série. Les flux de diffusion dans les pores et dans les microsphères sont donnés par ceux exprimés dans les cas (b) et (a) respectivement. Dans le bilan massique de l'élément de volume de la particule (macro-sphère), nous devons considérer la diffusion dans le pore donnée par l'équation du cas (b) et la concentration de l'élément de volume  $X_{ve} = E_p X_p + \bar{Q}$  avec  $\bar{Q}$  = concentration moyenne du gel dans l'élément de volume qui s'obtient en écrivant l'équation de conservation de masse pour l'élément de volume de la microsphère pour laquelle le flux massique de diffusion est donné par l'équation (33).

## 2. Méthode de TIMOFEEV (23)

Celle-ci s'applique aux grains cylindriques et sphériques.

### a) Cas d'un grain sphérique

$$D_e = 0,308 \frac{R^2}{\pi^2 t_{0,5}} \quad (38)$$

où  $D_e$  = coefficient effectif de diffusion

$R$  = rayon de la sphère

$t_{0,5}$  = temps de demi-saturation.

### b) cas d'un grain cylindrique

$$D_e = W \frac{R^2}{\pi t_{0,5}} \quad (39)$$

où le coefficient  $W$  est fonction du rapport  $L/R$  avec  $L$  = longueur du grain et obtenu à partir du tableau suivant

L/R	1	2	4	X
W	0,186	0,318	0,450	0,599

$t_{0,5}$  est déterminé à partir de la courbe cinétique expérimentale représentée dans la fig n° 7.

## 3. Méthode de CRANK (24)

Elle s'applique dans le cas des grains sphériques. Dans ce cas la seconde loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( D_e \frac{\partial X_s}{\partial r} \right) \right] \quad (40)$$

$X_s$  = Concentration du soluté

$r$  = distance radiale du centre de la sphère

$D_e$  = coefficient effectif de diffusion.

En admettant que le coefficient effectif de diffusion,  $D_e$ , soit constant et indépendant de la concentration, cette équation donne :

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = D_e \left[ \frac{\partial^2 X_s}{\partial r^2} + \frac{\partial X_s}{\partial r} \cdot \frac{2}{r} \right] \quad (41)$$

Le fait de considérer  $D_e$  indépendant de la concentration n'est valable que pour des faibles variations de la concentration.

La résolution de cette équation (41) est donnée sous la forme de 2 paramètres adimensionnels définis par  $D_e/R^2$  et  $\chi = Y_t / Y_\infty$

Lesquels sont obtenus graphiquement.

Ayant calculé  $E = 1 - \chi$  à partir de la fig n°8, donnant E en fonction de  $D_e t/R^2$  nous obtenons donc  $D_e t/R^2$  que nous portons ensuite en fonction de T. Ceci nous donne une droite dont la pente nous donne  $D_e/R^2$  donc  $D_e$ .

R = rayon du grain sphérique

$Y_t$  = quantité adsorbée au temps t.

$Y_\infty$  = quantité adsorbée à l'équilibre.

## 11.5. - Les adsorbants et leurs propriétés géométriques

### 11.5.1. Caractéristiques géométriques des adsorbants (11)

Ce qui caractérise un solide adsorbant, ce sont ses propriétés physico-chimiques ainsi que mécaniques et géométriques.

Seules les propriétés géométriques seront étudiées ici.

L'adsorption étant un phénomène superficiel, 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. Elle s'exprime en général en m<sup>2</sup>/g.

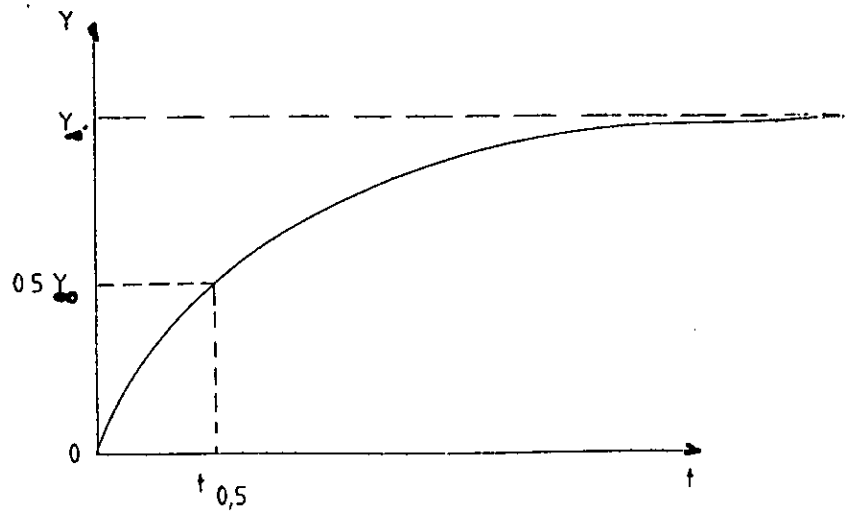


Fig - 7 - Obtention du temps de demi-saturation  $t_{0,5}$

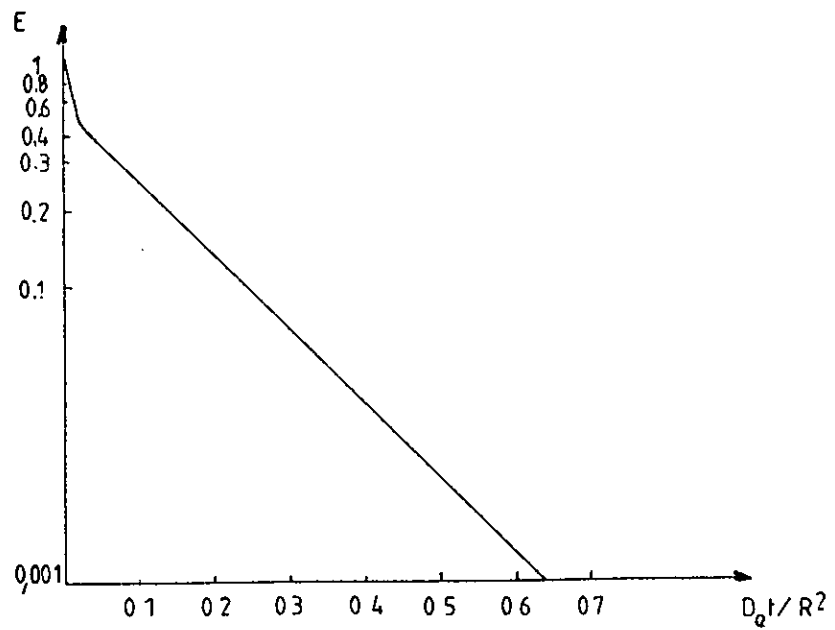


Fig - 8 - Variation de E en fonction de  $D_e t/R^2$

Il est clair qu'un solide a une surface spécifique d'autant plus grande qu'il est plus divisé, c'est à dire que les particules sont plus petites. Il apparaît que la distribution des tailles des particules est une caractéristique importante de l'adsorbant.

D'autre part, pour un volume donné de particules leur surface externe sera d'autant plus grande, que ces grains <sup>ont</sup> une forme plus irrégulière. On voit donc l'intervention d'un facteur de forme.

Nous avons mentionné plus haut la surface externe du solide, mais un adsorbant est en un corps poreux, et les parois des pores ouverts (c'est à dire ceux accessibles de l'extérieur) correspondent à une surface interne importante. Un adsorbant sera donc également caractérisé par une distribution de tailles de pores.

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités :

- . Surface spécifique
- . Distribution des tailles de grains
- . Facteur de forme ou de rugosité
- . Distribution des tailles de pores.

Ces quatre grandeurs ne sont pas indépendantes à priori, la surface spécifique par exemple est déductible des trois autres grandeurs. En pratique, la détermination de ces grandeurs, est relative et dépend de la méthode de mesure et par conséquent leurs relations sont assez approximatives.

D'ailleurs ces grandeurs donnent chacune une information de nature différente du point de vue pratique :

- . La surface spécifique est une mesure de la capacité de sorption de l'adsorbant.
- . La distribution de tailles de particules déterminé les facteurs technologiques telle que la perte de charge lors de l'écoulement du gaz au travers de l'adsorbant.

- . Le facteur de forme quant à lui, sera en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance à l'attrition.
- . La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

### 11.5.2. Mode d'obtention de la surface spécifique

La surface spécifique est une mesure de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. On la définit comme cité précédemment.

Si le solide est sous forme de particules régulières, il est possible de mesurer sa surface au moyen d'un microscope (optique ou électronique).

La méthode indirecte la plus courante pour mesurer la surface est fondée sur le phénomène d'adsorption si les molécules du film adsorbé sont bien tassées, et si l'on connaît l'aire occupée par une molécule et la capacité d'une couche monomoléculaire, la surface du solide s'obtient par un simple calcul. Connaissant  $X_m$ , la masse de gaz nécessaire pour recouvrir complètement la surface d'une couche monomoléculaire, l'aire spécifique du solide est donnée par :

$$\sigma = \frac{X_m}{M} N_a a_m \quad (18)$$

où  $M$  = aire moléculaire de l'adsorbant  
 $a_m$  = aire moléculaire de l'adsorbant  
 $N_a$  = nombre d'avogadro

Une équation analogue est utilisée dans le cas où la capacité de la couche monomoléculaire s'exprime en volume de gaz T.P.N

$$\sigma = n a_m = \frac{N V_m a_m}{22400} \quad (19)$$

La détermination des aires spécifiques par adsorption peut se faire par adsorption d'un corps dissous. Néanmoins, le soluté doit satisfaire à un certain nombre de conditions.

### 11.5.3. Principaux types d'adsorbants industriels (8)

#### 11.5.3.1. Alumine activée

Elle est obtenue par la déshydratation partielle de certaines alumines par voie thermique.

Cet adsorbant est stable jusqu'à 500°c, sa régénération se fait par voie thermique entre 200° et 250° c. Il est surtout utilisé pour le séchage dynamique des gaz. La chaleur d'adsorption de l'eau est d'environ de 1240 cal/mole.

#### 11.5.3.2. Silica-gel

On l'obtient en neutralisant une solution de silicate de soude par un acide minéral dilué. Il se forme un gel qui est ensuite lavé pour le débarrasser des sels minéraux formés au cours de la neutralisation, puis desséché et grillé. Le produit contient 92% de silice, 6% d'eau et 2% de sels minéraux résiduels et se présente généralement sous forme de grains translucides.

Le silica-gel est stable jusqu'à 400° c. On le régénère entre 100 et 120° c.

#### 11.5.3.3. Tamis moléculaires

Ce sont des cristaux poreux de silico-aluminates alcalins ou alcaline-terreux. Leur système cristallin est tel qu'après élimination de leur eau de cristallisation, à température élevée, il conserve une structure constituée par un réseau de cavités de même diamètre reliées entre elles par des pores de tailles uniformes. Le diamètre effectif des pores varie, suivant le type de tamis (il en existe actuellement cinq commerciaux) entre 3 et 10 angstrons.

#### 11.5.3.4. Charbon actif

Du fait de son utilisation tout au long de notre étude expérimentale, nous développerons plus particulièrement donc ce type d'adsorbant.

Comme il a été mentionné précédemment, la surface spécifique est l'une des caractéristiques déterminante de la qualité d'un adsorbant. Or l'on sait par des techniques appropriées (activation chimique ou thermique) et pour un coût raisonnable conférer à divers substrats carbonés des surfaces spécifiques très importantes.



### A. Définition

Le charbon actif est un terme général qui décrit une large gamme de substances amorphes carbonées préparées "activées" de façon à posséder un très haut degré de porosité.

Le qualificatif "actif" désigne qu'il s'agit d'un carbon possédant des propriétés spéciales. Aussi, par la présence des pores de grandeurs diverses, le charbon actif possède des champs d'action très étendus dans le domaine de la purification.

### B. Fabrication du charbon actif

Les matières premières servant à la fabrication du charbon actif sont entre autres : la tourbe, le bois, les écorces de coco, le lignite, le coke de pétrole, l'anhracite, les charbons gros ou bitumineux, ou toute autre matière végétale pouvant se carboniser.

Les charbons actifs sont obtenus par attaque (chimique ou thermique) d'une partie de la matière première, ce qui a pour conséquence de dégager le squelette carboné et de développer une importante porosité interne tout en conservant de bonnes caractéristiques mécaniques. Il existe en fait 2 modes d'activation.

### C. Activation à la vapeur

La matière première prétraitée est introduite dans un four, et progressivement transportée vers des zones de températures croissantes, pour aboutir finalement dans la zone d'activation proprement dite où régit une température de 1000°C, et l'on procède au dosage en vapeur.

### D. Activation chimique

L'activation chimique diffère principalement de l'activation à la vapeur du fait que l'on mélange la matière première avec du chlorure de zinc, de l'acide phosphorique, un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique ou autres combinaisons chimiques déshydratantes, l'activation se faisant à des températures très différentes. Après carbonisation, le carbone est séparé de la substance inorganique activante par dissolution de cette dernière par un lavage approprié.

L'activation chimique permet de modifier, voire même de détruire la structure initiale de la matière première, et de lui en substituer une autre.

#### E. Activation par les gaz

Le principe d'activation par les gaz est le suivant :

On part du charbon de bois grossier, tel qu'il est obtenu à la carbonisation. Il est broyé à une certaine granulométrie et mélangé intimement avec du goudron de viscosité connue. La masse pâteuse est extrudée sous une pression de 300 atm à travers les matrices. Les granulés obtenus sont envoyés par l'air comprimé dans un silo et de là dans un tambour de calcination. La carbonisation proprement dite se fait dans un four à cuve ou, de préférence, dans des fours tournant dans lesquels le produit à activer séjourne pendant près de trente (30) heures. Le charbon actif lavé est finalement séché dans un tambour à séchoir à 250-300° c avec des fumées, puis trié sur une cràbleuse selon la granulométrie désirée.

#### F. Capacité d'adsorption

Une des caractéristiques importantes du charbon est sa granulométrie. Le liquide (ou gaz à épurer) doit traverser la masse de charbon, le choix de la taille des grains est un compromis entre le désir d'assurer un bon contact entre le charbon et le liquide, ce qui demande une granulométrie fine et de permettre le passage du liquide avec le minimum de perte de charge. Les produits filés cylindriques de 3 à 5 m sont un bon choix pour la récupération de polivants en raison de la perte de charge plus favorable que celle des produits concassés.

La possibilité pour le charbon actif de retenir des produits volatils, résulte de l'adsorption qui dépend de sa surface spécifique et de la condensation capillaire, fonction des volumes et diamètres des pores créés dans le charbon par l'activation.

La capacité d'adsorption est liée à plusieurs facteurs dont les principaux sont les suivants :

- . La concentration du liquide : plus elle est élevée, plus la capacité est grande.
- . La température : La capacité diminue avec l'augmentation de température.
- . La vitesse de passage ou temps de contact.

### G. Caractérisation physico-chimique (23)

Les charbons actifs sont caractérisés par leur forte capacité d'adsorption qui peut atteindre 0,6 à 0,7 cm<sup>3</sup> de gaz condensé par gramme de solide. Ils se caractérisent également par :

- 1) Le volume du micropore  $W_0$ , lequel augmente avec l'écartement entre les groupes de feuilles d'aromatiques (jusqu'à 1,5nm) composant le charbon. Bien que toute la structure ne soit pas régulière, il existe localement un certain degré de parallélisme entre les parois tel que révéler par la technique du champ obscur. Le caractère en forme de fente de ces cavités est indiqué aussi dans certains cas par une plus rapide et plus grande adsorption des molécules plates (benzène) par opposition aux grosses molécules.
- 2) La surface réelle des micropores  $S_{me}$ , correspondant à leurs parois. Pour des micropores conçus en forme de fente, ayant une demi-largeur uniforme  $d$ , cette surface peut se calculer par la relation simple :  $S_{ml} = W_0 / d$   
  
Une autre relation est également proposée par Dubinin dans le cas où on a une distribution des tailles des micropores.
- 3) La surface externe ou surface non microporeuse  $S_e$ , qui peut atteindre 200m<sup>2</sup>/g. Celle-ci correspond essentiellement aux parois des méso et macropores. Elle peut être déterminée par méthode calorimétrique ou par soustraction de la contribution des micropores à partir de l'isotherme entière et soumettre la différence à la méthode standard B.E.T.

En raison des dimensions limitées des feuilles d'aromatiques, les arêtes apparaissent dans les structures jouant un rôle, dans l'adsorption.

Leur surface totale, à l'intérieur et à l'extérieur des micropores permettra aux groupements chimiques généralement présents dans les charbons actifs de résister aux températures 600-800°C. Les groupements les plus fréquents aux arêtes sont du type carbonyle, cependant d'autres peuvent être introduits par des traitements chimiques appropriés.

## 11.6. Déphenolage

### 11.6.1. - Élimination des micropolluants :

#### Phénols et composés phénolés

Les traitements examinés plus haut permettent l'élimination des polluants et micropolluants courants. Cependant, dans le cas des phénols leur destruction requiert un soin particulier.

Les procédés de traitement mécanique ou par coagulation sont sans effet. La filtration lente ne les élimine pas totalement. Le dioxyde de chlore est un premier moyen de lutte contre le goût du chlorophénol. La présence de doses variables ou importantes de phénol nécessiterait l'adoption, par sécurité, de doses excédentaires de dioxyde de chlore risquant d'introduire dans l'eau des teneurs trop importantes de chlorite de soude. Il faut avoir alors recours à l'azone ou au charbon actif.

### 11.6.2. - Action de l'azone

L'azone détruit le phénol et les composés phénolés à condition d'employer des doses adaptées aux traitements précédemment mis en oeuvre, au pH, à la nature de ces composés et à la concentration finale recherchée.

Le pH joue un rôle important dans la fixation de la dose d'azone à utiliser : Elle double quand le pH passe de 12 à 7.

Aux pH auxquels fonctionnent généralement les stations de traitement d'eau potable (7 à 8,5 au final), la consommation d'azone par gramme de phénol éliminé est maximale. Les doses d'azone à mettre en oeuvre varient suivant qu'on est en présence de phénol pur, ce qui est rare, de di ou tri-phénols, de crésols ou de naphthols et suivant que ces corps sont conjugués à d'autres composés tels que des thiocyanates, des sulfures etc...

Seuls l'essai permet de fixer la dose correcte à employer qui se situe le plus souvent à 4 fois la valeur exprimée en phénol pur des composés présents.

Le temps de contact n'a pas besoin d'être prolongé pour l'oxydation des phénols. L'utilisation de l'ozone permet de combiner leur destruction à la désinfection totale de l'eau à traiter tant que la concentration en phénol demeure faible.

#### 11.6.3. - Action du charbon actif

Le charbon actif en poudre, même après une préchloration, permet une réduction de la teneur en phénols plus ou moins importante suivant leur nature, la dose et le type de charbon et la concentration du milieu.

Quand on veut éliminer totalement les phénols, l'adsorption par filtration sur charbon actif en grains devient nécessaire.

En général les phénols sont aisément adsorbés par les différents charbons en grains, même épuisés vis à vis des matières organiques.

#### 11.6.4. - Combinaison ozone-charbon actif

La combinaison ozone-charbon actif n'est d'ordinaire à envisager qu'en cas de risque de pointes importantes de la teneur en phénol. Dans ce cas l'emploi de l'azone seul peut devenir insuffisant et il ne serait pas raisonnable de surdimensionner le poste d'azone alors qu'il suffit d'y adjoindre une injection plus ou moins importante de charbon actif en poudre dans le décanteur.

La combinaison ozone-charbon actif en grains n'est à retenir qu'en cas de présence, pendant des périodes relativement prolongées, de quantités importantes de phénol.

Lorsqu'une station de traitement comporte à la fois un poste de désinfection par l'azone et une installation d'affinage sur filtres à charbon actif, la place de ces filtres par rapport à l'azonation de désinfection ne peut être définie de façon générale.

On est tenté de placer les filtres à charbon actif après l'azonation pour retenir les éventuels produits d'oxydation résultants de l'action de l'azone et pour prolonger la durée de vie du charbon.

Cependant, il est plus raisonnable au point de vue de l'hygiène de placer l'azonation à la fin de la chaîne de traitement, en particulier lorsqu'on recherche une désinfection virulicide. Ce dilemme peut être résolu par l'interposition de la filtration sur charbon actif entre deux injections d'azone.

TROISIEME PARTIE  
TECHNIQUE EXPERIMENTALE

## C H A P I T R E    I I I

---

### III. Technique expérimentale

III.1. Méthode et technique de détermination des isothermes d'adsorption.

III.1.1. Appareillage.

III.1.2. Préparation du charbon actif et des solutions de phénol.

III.1.2.1. Le charbon actif

III.1.2.2. Solutions de phénol et courbe d'étalonnage.

III.1.2.3. Méthode expérimentale.

III.2. Technique expérimentale pour l'obtention de la cinétique d'adsorption.

III.2.1. Appareillage.

III.2.2. Méthode expérimentale.

III.3. Technique d'analyse.

III.4. Expériences et résultats obtenus

III.4.1. Cas de l'isotherme d'adsorption

III.4.3. Résultats expérimentaux dans le cas de la cinétique d'adsorption.



### III. Technique expérimentale

#### III.1. Méthode et technique de détermination des isothermes d'adsorption

Tracer une isotherme d'adsorption d'un liquide sur un solide nécessite la détermination de la quantité du soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre, à une température donnée.

##### III.1.1. Appareillage

Celui-ci est composé d'un bain thermostaté permettant de maintenir une température constante durant tout l'essai et de flacons bruns en verre, à large col de 250 ml. Dans lesquels nous versons la solution de phénol de concentration connue et la quantité de charbon appropriée.

##### III.1.2. Préparation du charbon actif et des solutions de phénol

###### III.1.2.1. Le charbon actif

Trois types de charbon actif ont été étudiés dont deux ( $A_2, A_3$ ) de type granulaire et le troisième ( $A_1$ ) sous forme de poudre. Afin d'avoir une granulométrie très peu dispersée, nous avons procédé à un travail préliminaire, qui est le tamisage.

De même, afin d'éliminer les impuretés (organiques ou autres), ainsi que l'humidité, nous avons après des lavages successifs à l'eau distillée portée à ébullition notre suspension (eau + charbon actif) pendant 2 heures.

Après filtration le charbon actif est placé dans une étuve à 105 - 110°C pendant 24 heures. Jusqu'à son utilisation le charbon actif est placé dans un dessiccateur.

Le tableau n°1 nous résume les propriétés physiques des différents types de charbon.

TABLEAU T.1. - CARACTERISTIQUES  
PHYSIQUES DU CHARBON ACTIF

TYPE DE CHARBON	Ø (PARTICULES) um	P g/cm <sup>3</sup>	σ <sup>r</sup> m <sup>2</sup> /g/	POROSITE
A <sub>1</sub>	36	1,523	933	0,40
A <sub>2</sub>	36, 90, 250, 315 et 1130.	0,915	887	0,48
A <sub>3</sub>	36, 250 et 315	1,194	785	0,45

III.1.2.2. Solutions de phénol  
et courbe d'étalonnage

Toutes les solutions de phénol ont été préparées à partir d'un phénol cristallisé et de l'eau distillée. La solution mère est préparée à partir d'une quantité précise de phénol que l'on dissout dans un volume correspondant d'eau distillée afin d'obtenir la concentration désirée. Celle-ci est contrôlée périodiquement à l'aide d'un spectrophotomètre ultra-violet visible et à une longueur d'onde de 510 nm.

Quelques heures avant chaque essai, nous diluons une certaine quantité de solution mère pour avoir la concentration requise (celle-ci appelée solution fille) que nous diluons ensuite dans des proportions différentes afin d'élaborer la courbe d'étalonnage (fig n°9).

Cette même solution fille sert à la préparation de celles pour les essais. Elles sont conservées dans des flacons bruns et à une température constante de 20°C. Toutes les expériences doivent être effectuées dans les quarante huit heures qui suivent la préparation des solutions.

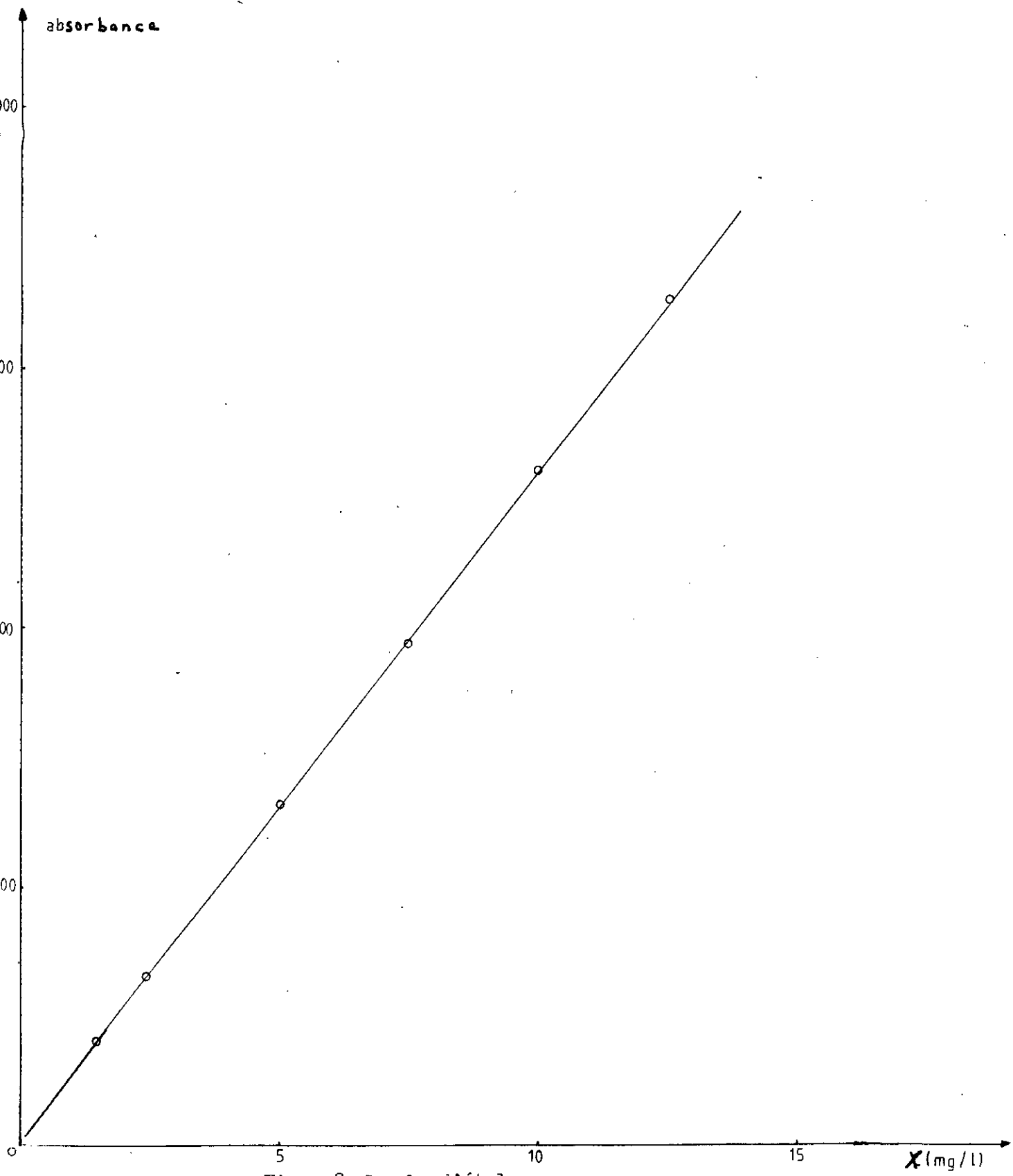


Fig - 9 - Courbe d'étalonnage.

### 111.1.2.3. Méthode expérimentale

Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour. La méthode retenue par nous consiste à maintenir la concentration du soluté constante et à faire varier la masse de l'adsorbant. Une solution mère de 1 g/L a été préparée et de laquelle sont déduites celles à 600 mg/L et 300 mg/L qui serviront aux essais.

Nous prélevons plusieurs fois 100 ml de chacune de ces deux solutions que nous versons successivement dans une série de flacons bruns de 250 ml, lesquels sont aussitôt placés dans le bain porté à 30°C, et laissés 20 à 30 mn jusqu'à avoir atteint cette température. Une fois cela obtenu, nous procédons au rajout successif des différentes pesées de charbon actif dans les flacons, nous les agitons bien et les laissons 3 à 4 semaines dans le bain jusqu'à obtention de l'équilibre.

Les flacons sont agités régulièrement; celui-ci étant atteint, les flacons sont retirés du bain. Le mélange est filtré et nous passons aussitôt le filtrat au spectrophotomètre ultra-violet visible et nous nous reportons à la courbe d'étalonnage pour y lire les concentrations correspondantes.

La quantité adsorbée est ensuite calculée à partir de la concentration initiale du soluté et celle à l'équilibre dans la solution.

Les conditions opératoires se trouvent consignées dans le tableau n°2.

TABLEAU T.2. CONDITIONS OPERATOIRES  
POUR LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

TYPE DE CHARBON	m (g)	X <sub>0</sub> (mg/L)	V.10 <sup>3</sup> (L)	T °C	t (jours)
A <sub>1</sub>	0,25-2*	300et600	100	30	20
A <sub>2</sub>	0,25-2*	300et600	100	30	30
A <sub>3</sub>	0,25-2*	300	100	30	30

\* Intervalle de travail.

## III.2. Technique expérimentale pour l'obtention de la cinétique d'adsorption

### III.2.1. Appareillage (fig n°10)

Le système expérimental choisi pour l'évaluation de la cinétique d'adsorption du phénol sur du charbon actif consiste en un mélangeur cylindrique en verre d'une capacité de 2 l, de diamètre  $\varnothing = 120$  mm, de hauteur  $h = 120$  mm. Celui-ci a été sélectionné pour sa simplicité et la possibilité de déterminer les paramètres influençant le processus d'adsorption. Dans ce mélangeur plonge un agitateur à Helice de diamètre extérieur  $\varnothing = 50$  mm et le tout est plongé dans un bain thermostaté maintenu à une température constante  $T = 30^\circ \text{C}$ .

### III.2.2. Méthode expérimentale

Pour chaque expérience, nous avons préparé deux litres de solution à la concentration désirée et seuls 1350 ml sont utilisés pour le besoin de l'essai. Ceux-ci sont introduits dans le mélangeur et le tout dans le bain porté à  $30^\circ\text{C}$ . Avant chaque expérience, l'agitateur fixé à la vitesse désirée est introduit dans le réacteur et mis en marche pendant 30 mn, afin de permettre à la température de la solution de s'équilibrer. Un échantillon de la solution de phénol est pipeté avant rajout d'une masse connue de charbon, afin de s'assurer une fois de plus de la concentration initiale, puis nous arrêtons l'agitation afin de verser rapidement le charbon et la redémarrons aussitôt. A des temps choisis, des échantillons sont prélevés, filtrés puis passés au spectrophotomètre ultra violet et visible à une longueur d'onde de 510 nm.

Le tableau n° 3 résume les conditions opératoires.

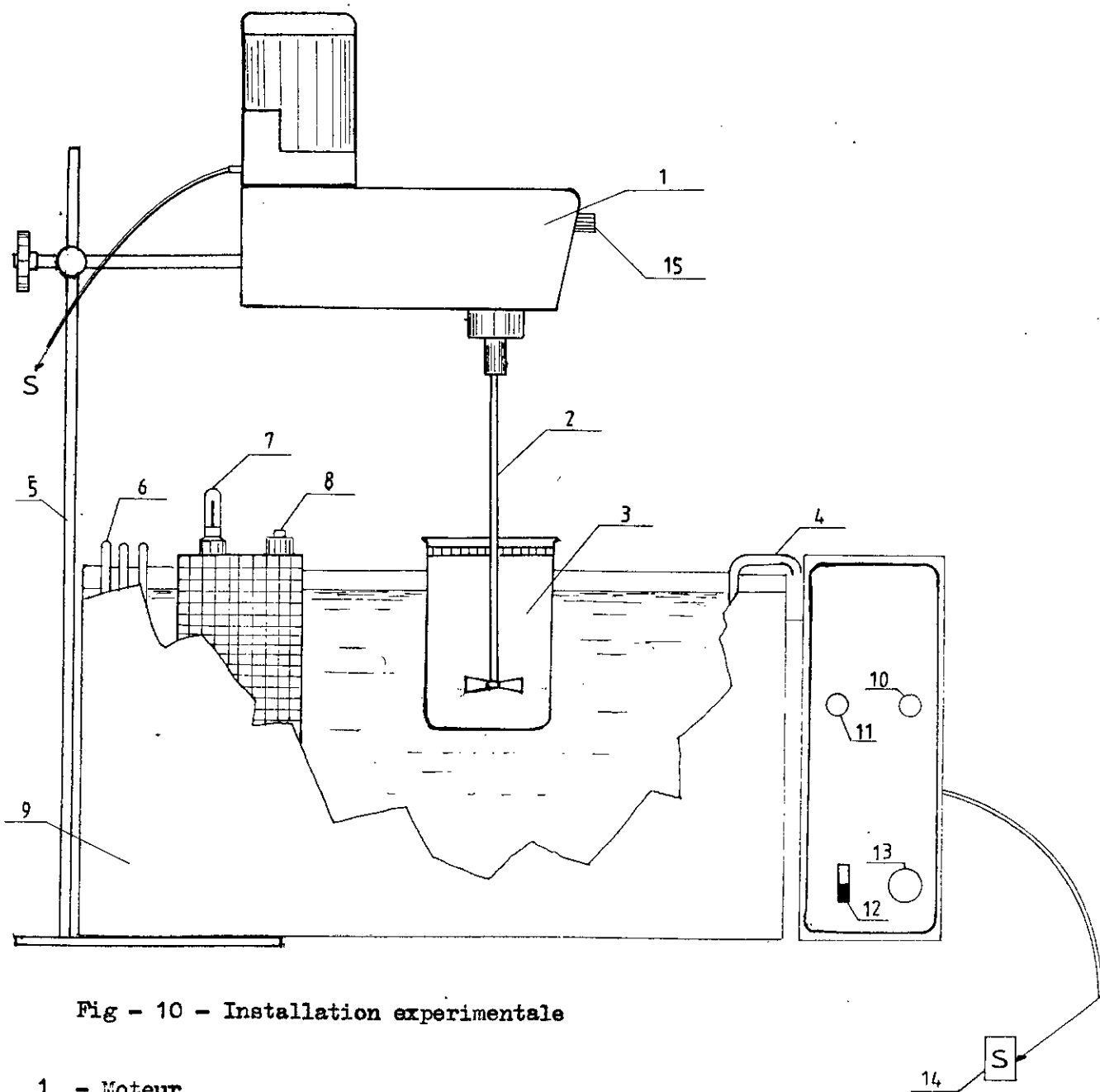


Fig - 10 - Installation experimentale

- 1 - Moteur
- 2 - Agitateur
- 3 - Réacteur
- 4 - Résistance chauffante
- 5 - Statifs
- 6 - Alimentation d'eau
- 7 - Thermomètre
- 8 - Thermostat
- 9 - Bain
- 10 - Fusible
- 11 - Lampe témoin
- 12 - Interrupteur
- 13 - Potentiomètre
- 14 - Source

PARAMETRES TYPE DE CHARBON	V ( L )	T °C	X <sub>0</sub> mg/L <sup>0</sup>	m g	N (trs/mn)
A <sub>1</sub>	1,350	30	200	2,7-10,8*	250-750*
A <sub>2</sub>	1,350	30	100-500*	2,7-13,5*	250-750*
A <sub>3</sub>	1,350	30	200	2,7-10,8*	500et750

\* domaine de travail

### III.3. Technique d'analyse

Parmi celles décrites en annexe I, nous avons retenu dans notre cas la méthode de l' amino-4 antipyrine.

### III.4. Expériences et résultats obtenus

#### III.4.1. Cas de l'isotherme d'adsorption

Les résultats obtenus relatifs aux 3 types de charbon A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> se trouvent consignés dans les tableaux T.4 et T.5.

TABLEAU T.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX  
DANS LE CAS OU  $X_0 = 300$  mg/L et  $T = 30^\circ\text{C}$ .

TYPE DE CHARBON	m (g)	$X_0$ (mg/L)	$Y_{\infty}$ (mg/g)
A <sub>1</sub>	0,20	33,50	131
	0,21	30,80	127,50
	0,22	28	122,50
	0,24	21,90	115,50
	0,25	19,60	111
	0,27	17,20	105
	0,30	12	95
	0,33	9,90	89
	0,40	5,80	73
	0,45	4,30	66
	0,50	2,90	59
0,75	0,80	40	
A <sub>2</sub>	0,20	38,80	128,50
	0,21	36,50	125
	0,22	32,40	120
	0,24	29,20	114,50
	0,25	25,75	109,70
	0,27	22,40	102,50
	0,30	19,50	96



	0,33	14	96
	0,40	9,50	76
	0,45	6,60	65
	0,50	4,35	59,13
	0,75	1,50	39,80
	1	0,70	29,93
	2	0,10	14,99
A <sub>3</sub>	0,21	67,10	110
	0,22	62	106
	0,24	44,30	105
	0,25	38,50	104,60
	0,27	31,80	98,50
	0,30	27,20	93
	0,33	20,50	84
	0,40	12	71,50
	0,45	9,60	64,50
	0,50	7,55	58,50
	0,75	5,30	39,60
	1	2	29,80
	2	0,5	15
		/	

TABLEAU T.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

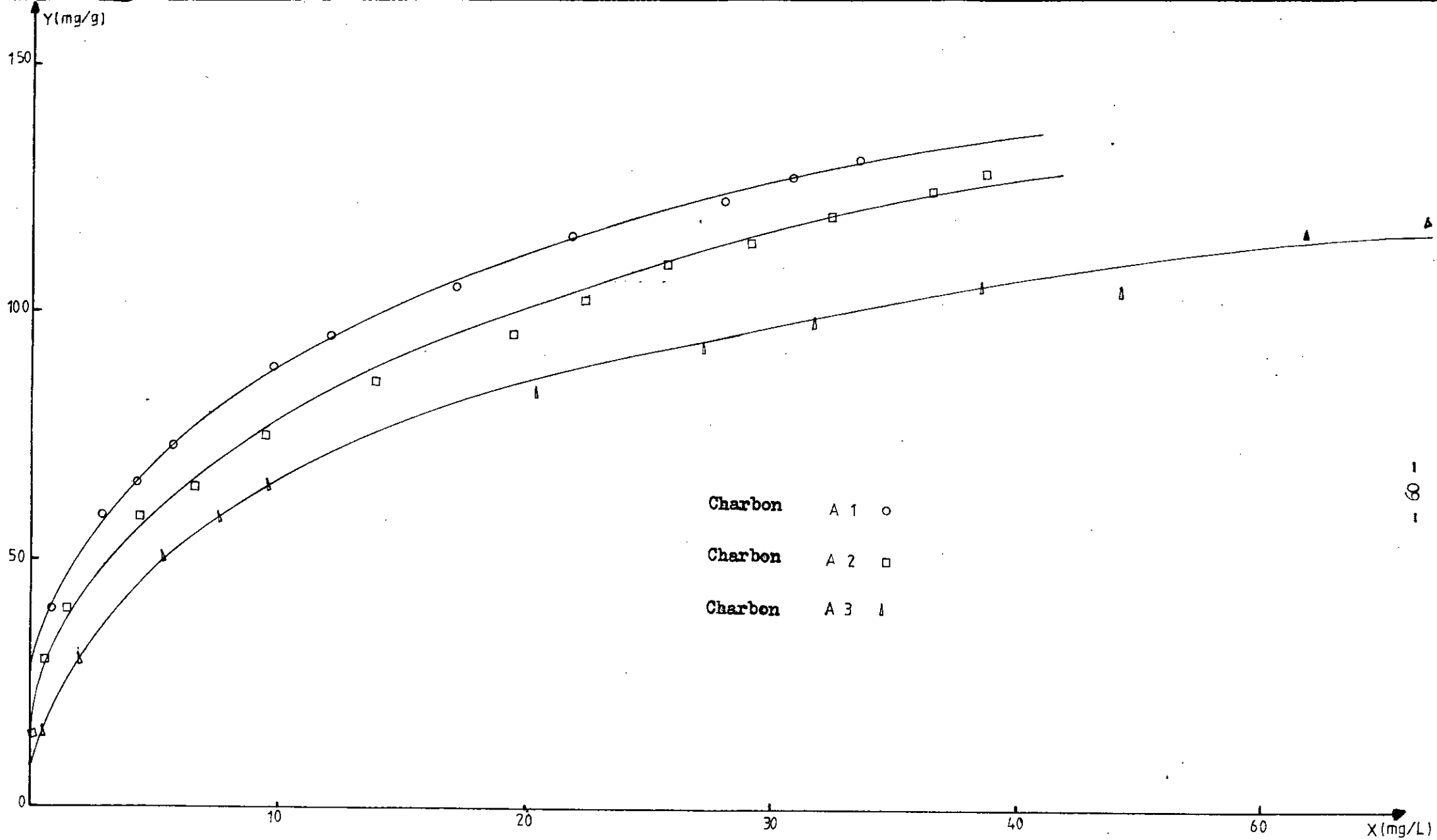
DANS LE CAS OU  $X_0 = 600 \text{ mg/L}$  et  $T = 20^\circ\text{C}$

TYPE DE CHARBON	$X_{m_0}$ g	$X_{\infty}$ (mg/L)	$Y_{\infty}$ (mg/g)
A <sub>1</sub>	0,10	418	180
	0,15	336,5	178,50
	0,20	246	172,75
	0,25	196	161,60
	0,30	150	150
	0,35	81,50	138
	0,40	58,50	134,25
	0,45	53	124,50
	0,50	24	115,20
	0,75	1	79,87
	1	0,9	59,91
A <sub>2</sub>	2	0	30
	0,10	426	169,50
	0,15	358	162
	0,20	284	159
	0,25	223	150,80
	0,30	162	154,60
	0,35	123	136
	0,40	81,50	127,50
0,45	67,50	118,50	

	0,50	45	110,20
	0,75	9,05	78,80
	1	6	59,40

Les courbes d'équilibre résultantes de ces résultats expérimentaux sont représentées dans les fig n° 11 et fig n° 12

Nous constatons que l'adsorption est la plus forte dans le cas du charbon actif A<sub>1</sub> et l'allure des courbes obtenues répond au type L de la classification de GILES et ses collaborateurs (11) faisant apparaître une adsorption très rapide au début puis la courbe devient presque horizontale montrant qu'on approche de la saturation.



$X_0 = 100 \text{ mg/l}$  et  $T = 30^\circ \text{ C}$ .

Fig - 11- Isothermes d'adsorption pour les 3 types de Charbon.

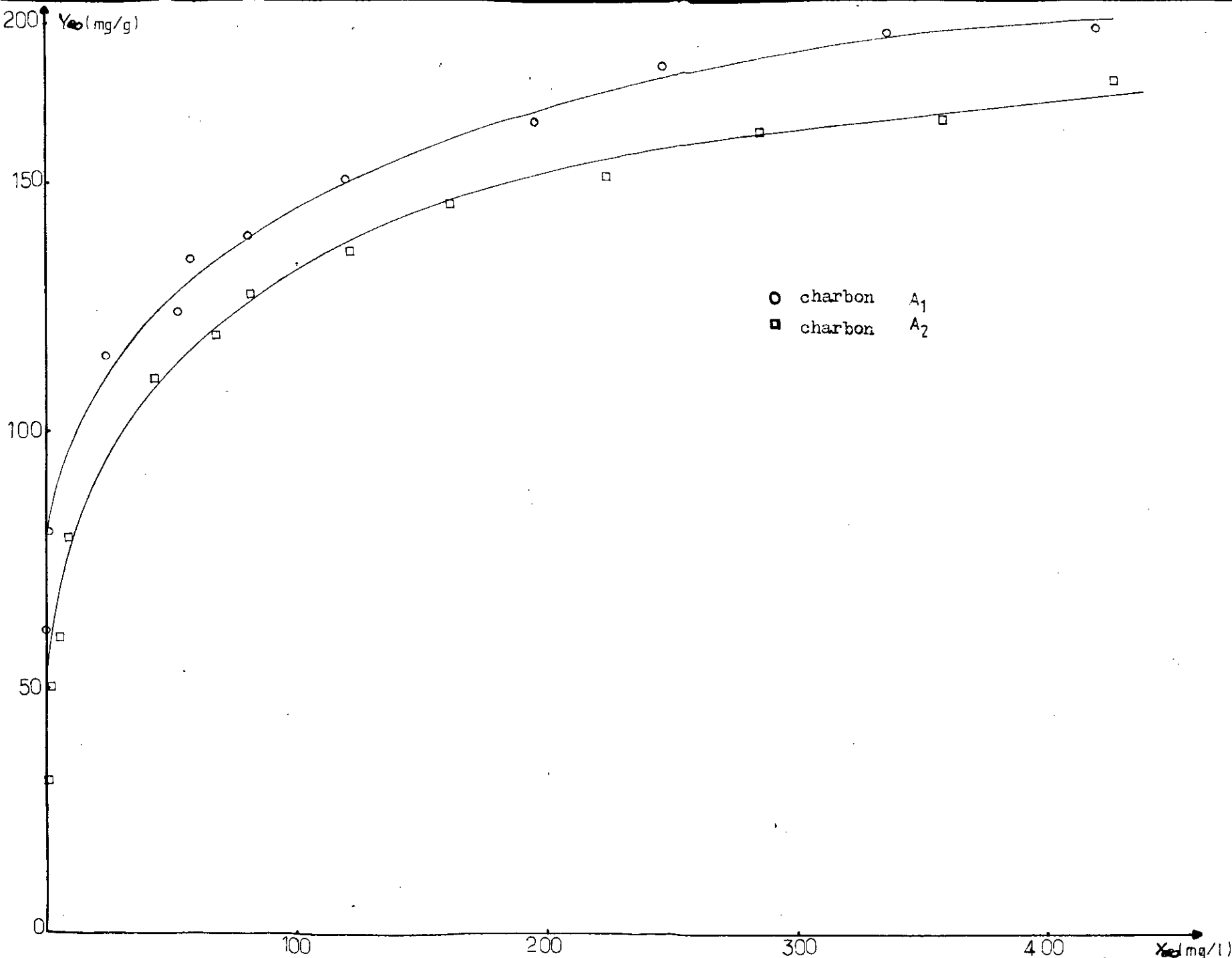


Fig - 12 · Isothermes d'adsorption pour  $X_0 = 500 \text{ mg/l}$  et  $T = 30^\circ \text{C}$ .

TABLEAU T.6. EXPERIENCES ET CONDITIONS

OPERATOIRES

EXPE- RIEN- CES.	TYPE DE CHARBON	X0 (mg/L)	m (g)	N (trns/mn)	∅ (μ.m)	A.10 <sup>2</sup> m <sup>2</sup>
E <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	500	2,70	500	1130	1,14
E <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	500	3,40	500	1130	1,43
E <sub>3</sub>	A <sub>2</sub>	500	4,50	500	1130	1,90
E <sub>4</sub>	A <sub>2</sub>	500	5,40	500	1130	2,288
E <sub>5</sub>	A <sub>2</sub>	500	6,75	500	1130	2,85
E <sub>6</sub>	A <sub>2</sub>	500	7,70	500	1130	3,25
E <sub>7</sub>	A <sub>2</sub>	500	9	500	1130	3,80
E <sub>8</sub>	A <sub>2</sub>	500	13,50	500	1130	5,70
E <sub>9</sub>	A <sub>2</sub>	500	5,4	500	153	23,15
E <sub>10</sub>	A <sub>2</sub>	200	2,7	250	1130	1,14
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	200	2,7	500	1130	1,14
E <sub>12</sub>	A <sub>2</sub>	200	2,7	750	1130	1,14
E <sub>13</sub>	A <sub>2</sub>	400	2,7	500	1130	1,14
E <sub>14</sub>	A <sub>2</sub>	300	2,7	500	1130	1,14
E <sub>15</sub>	A <sub>2</sub>	100	2,7	500	1130	1,14
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	200	2,7	750	315	5,11

E <sub>17</sub>	A <sub>2</sub>	200	5,4	750	315	10,22
E <sub>18</sub>	A <sub>2</sub>	200	10,8	750	315	20,44
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	200	2,7	750	250	8,33
E <sub>20</sub>	A <sub>2</sub>	200	5,4	750	250	16,66
E <sub>21</sub>	A <sub>2</sub>	200	10,8	750	250	33,32
E <sub>22</sub>	A <sub>2</sub>	200	2,7	750	90	27,81
E <sub>23</sub>	A <sub>2</sub>	200	2,7	750	36	35,86
E <sub>24</sub>	A <sub>1</sub>	200	5,4	750	36	71,72
E <sub>25</sub>	A <sub>1</sub>	200	2,7	500	36	36,95
E <sub>26</sub>	A <sub>2</sub>	200	2,7	500	36	35,86
E <sub>27</sub>	A <sub>3</sub>	200	2,7	500	36	34,56
E <sub>28</sub>	A <sub>1</sub>	200	2,7	250	36	36,95
E <sub>29</sub>	A <sub>1</sub>	200	2,7	350	36	36,95
E <sub>30</sub>	A <sub>1</sub>	200	2,7	750	36	36,95
E <sub>31</sub>	A <sub>1</sub>	200	5,4	750	36	36,95
E <sub>32</sub>	A <sub>1</sub>	200	10,8	750	36	36,95
E <sub>33</sub>	A <sub>3</sub>	200	2,7	750	36	69,12
E <sub>34</sub>	A <sub>3</sub>	200	2,7	750	250	4,81
E <sub>35</sub>	A <sub>3</sub>	200	2,7	750	250	4,81
E <sub>36</sub>	A <sub>3</sub>	200	5,4	750	250	9,62

E <sub>37</sub>	A <sub>3</sub>	200	2,7	750	315	3,56
E <sub>38</sub>	A <sub>3</sub>	200	5,4	750	315	7,12
E <sub>39</sub>	A <sub>3</sub>	200	10,8	750	315	14,24

III.4.3. Résultats expérimentaux dans le cas de la cinétique de l'adsorption

La majorité des résultats obtenus sont consignés en annexe dans le tableau A.II. Nous présentons dans ce point un exemple de résultats pour quelques essais, ainsi que les graphes exprimant ces résultats. Voir fig n°13 à 16.





y (mg/l)

Charbon A<sub>1</sub>

○ E<sub>16</sub> - φ = 315 μm

□ E<sub>19</sub> - φ = 250 μm

△ E<sub>22</sub> - φ = 90 μm

× E<sub>23</sub> - φ = 36 μm

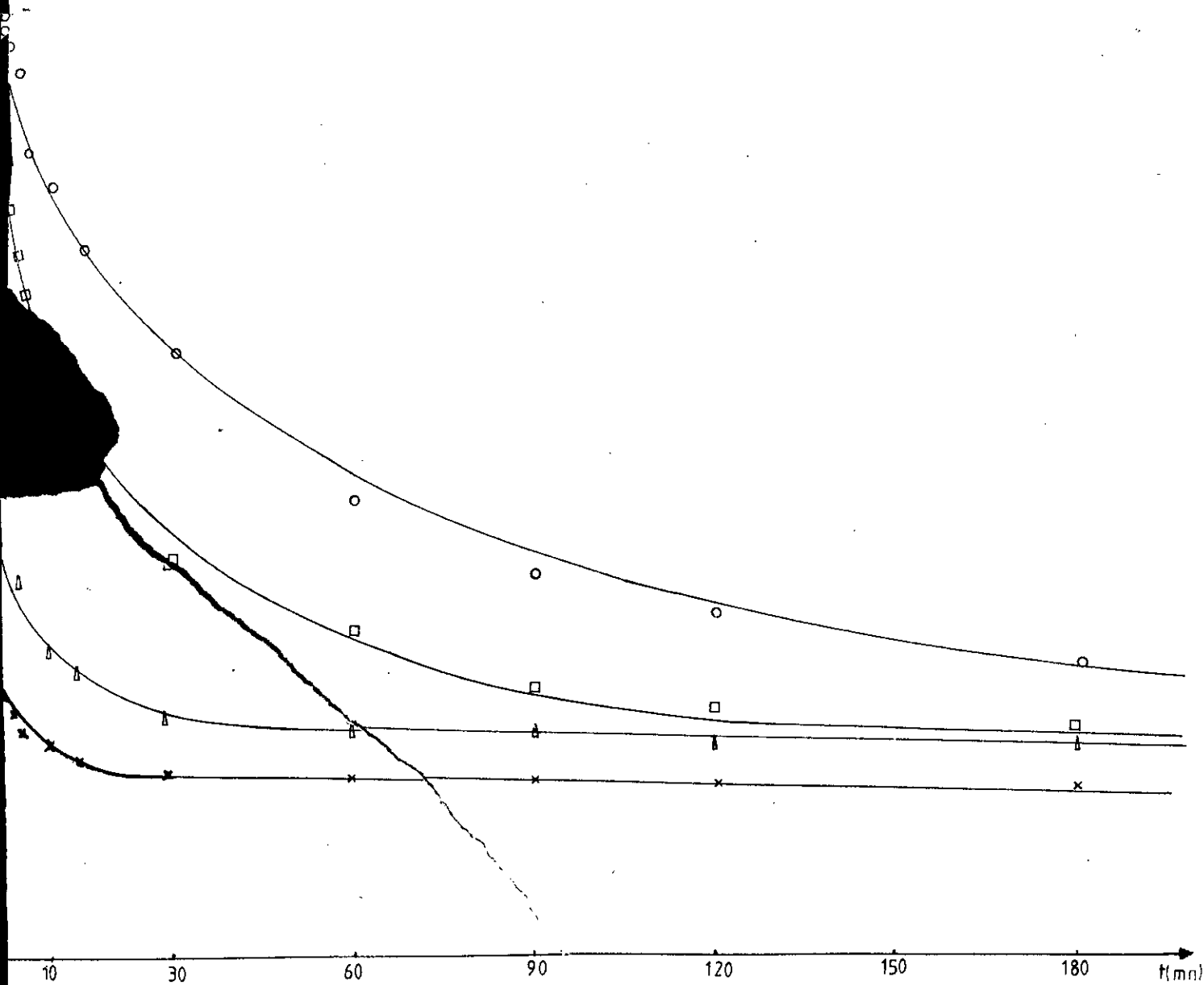


Fig - 13 - Influence de la granulométrie sur la cinétique d'adsorption  
 $X = f(t)$ .

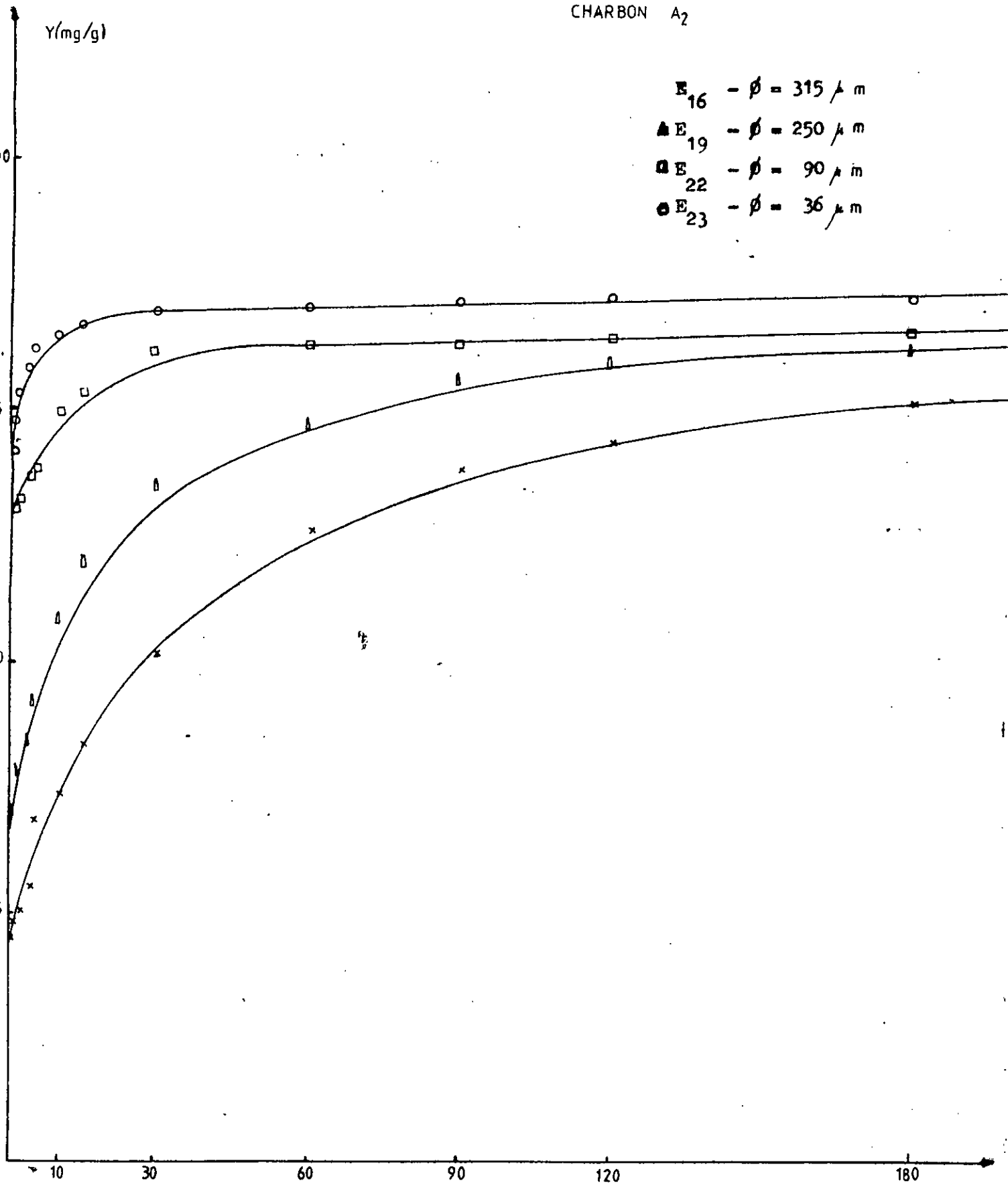


fig. 14: Influence de la granulométrie sur la cinétique d'adsorption  $Y = f(t)$

t(mn)

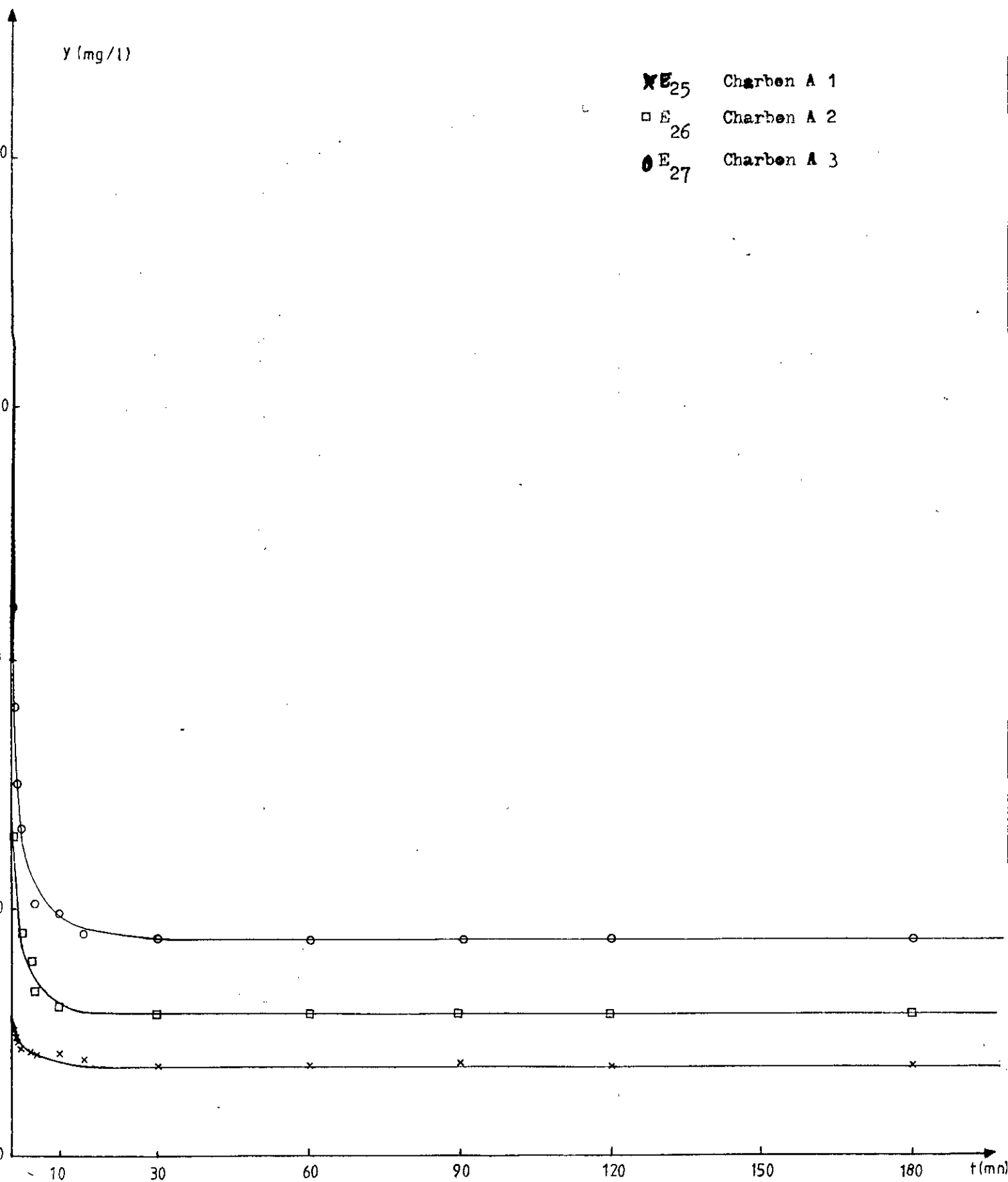


fig. 15 - Influence du type de charbon sur la cinétique d'adsorption  $X = f(t)$ .

- E<sub>25</sub> - Charbon A 1
- E<sub>26</sub> - Charbon A 2
- × E<sub>27</sub> - Charbon A 3

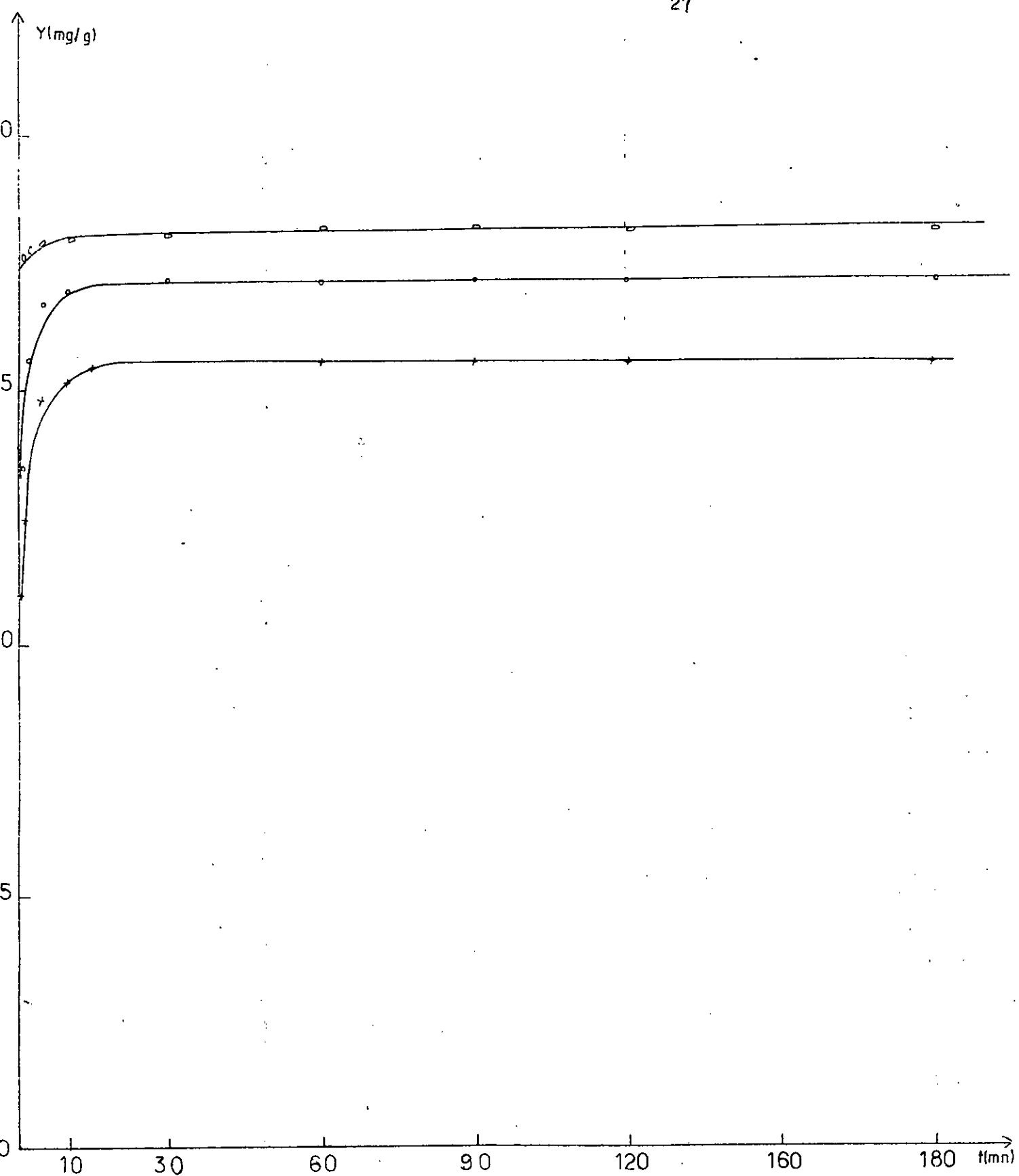


Fig-16- Influence du type de charbon sur la cinétique d'adsorption  $Y = f(t)$

L'allure des courbes obtenues dans le cadre des expériences E<sub>16</sub>, E<sub>19</sub>, E<sub>22</sub> et E<sub>23</sub> montrent que la vitesse d'adsorption est d'autant plus rapide que la taille des particules est plus fine. Quant au graphe de la fig n° 15, nous constatons que l'adsorption est plus rapide dans le cas du charbon du type A<sub>1</sub>.

QUATRIEME PARTIE

CALCUL ET INTERPRETATION DES RESULTATS

## C H A P I T R E   I V

- IV. Calcul et interprétation des résultats.
  - IV.1. Détermination des isothermes d'adsorption.
  - IV.2. Exploitation des résultats et formulation des isothermes d'adsorption.
    - IV.2.1. Dans le cas du charbon A<sub>1</sub>
    - IV.2.2. Dans le cas du charbon A<sub>2</sub>
  - IV.3. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide :  $K_L$
  - IV.4. Distribution des concentrations
    - IV.4.1. Calcul de la concentration en phase liquide à l'interface liquide-solide :  $X^*$ .
    - IV.4.2. Détermination de la concentration en phase solide, à l'interface :  $Y^*$
  - IV.5. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase solide  $K_S$
  - IV.6. Calcul du coefficient effectif de diffusion.
    - IV.6.1. Calculs intermédiaires.
    - IV.6.2. Obtention du coefficient effectif de diffusion
  - IV.7. Evaluation de la vitesse
    - IV.7.1. Calculs intermédiaires.
    - IV.7.2. Exemples de calcul.
  - IV.8. Détermination des temps de demi-saturation.



#### IV. Calcul et interprétation des résultats

##### IV.1. Détermination des isothermes d'adsorption

Les divers travaux faits sur le système phénol-charbon actif ont montré que l'allure des isothermes obtenues répond à l'équation de Freundlich. Ce qui est par ailleurs notre cas.

Nous rappelons que celle-ci s'écrit :

$$\frac{Y}{m} = k X^n \quad \text{avec } Y = \text{Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre} = Y_{\infty}$$

$X = \text{concentration à l'équilibre, en phase liquide de} = X_{\infty}$

et en passant à la formule logarithmique nous obtenons :

$$\log \frac{Y}{m} = \log k + n \log X$$

en traçant  $\log \frac{Y}{m}$  en fonction de  $\log X$  nous devons obtenir une droite prouvant que l'équation de Freundlich est bien applicable.

##### IV.2. Exploitation des résultats et formulation des isothermes d'adsorption

###### IV.2.1. Dans le cas du charbon A<sub>1</sub>

$$X_0 = 300 \text{ mg/L et } T = 30^\circ \text{ c.}$$

TABLEAU T.8. ÉTABLISSEMENT DE LA TRANSFORMÉE  
DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION

m (g)	$X_{\infty}$	$Y_{\infty}$	$Y_{\infty}/m$	$\text{Log } Y_{\infty}/m$	$\text{Log } X_{\infty}$
0,20	33,50	131	655	2,82	1,52
0,21	30,80	127,50	607,14	2,78	1,49
0,22	28	122,50	556,82	2,74	1,45
0,24	21,90	115,50	481,25	2,68	1,34
0,25	19,60	111	444	2,65	1,29
0,27	17,20	105	388,89	2,59	1,23
0,30	12	95	316,67	2,50	1,07
0,33	9,90	89	269,70	2,43	0,99
0,40	5,80	73	182,50	2,26	0,76
0,45	4,30	66	146,70	2,17	0,63
0,50	2,90	59	118	2,07	0,46
0,75	0,80	40	53,33	1,73	-0,097

En traçant  $\log (Y_{\infty}/m) = f (\log X_{\infty})$  nous obtenons la droite préconisée plus haut, ayant pour pente :

$$n = \frac{2,78 - 2,07}{1,49 - 0,46} = 0,69$$

et pour ordonnée à l'origine :

$$\log k = \log (Y_{\infty}/m) = 1,76 \quad \text{avec } \log X_{\infty}$$

$$k = (10)^{1,76} = 57,54$$

ainsi l'équation de Freundlich s'écrit dans ce cas-ci comme suit :

$$\frac{Y}{m} = 57,54 X^{0,69}$$

#### IV.2.2. Cas du charbon A<sub>2</sub>

$$X_0 = 300 \text{ mg/L et } T = 30^{\circ}\text{C.}$$

TABLEAU T.9. ETABLISSEMENT DE LA TRANSFORMEE  
DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION

m (g)	$X_{\infty}$ (mg/l)	$Y_{\infty}$ (mg/g)	$Y_{\infty}/m$		Log $X_{\infty}$
0,20	38,80	128,50	642,50	2,81	1,59
0,21	36,50	125	595,24	2,77	1,56
0,22	32,40	120	545,45	2,74	1,51
0,24	29,20	114,50	477,08	2,68	1,46
0,25	25,75	109,70	438,80	2,64	1,41
0,27	22,40	102,50	379,63	2,58	1,35
0,30	19,50	96	320	2,50	1,29
0,33	14	86	260,61	2,43	1,15
0,40	9,50	75	187,50	2,27	0,98
0,45	6,60	59,13	118,26	2,07	0,54
0,50	4,35	59,13	118,26	2,07	0,64
0,75	1,50	39,80	53,07	1,72	0,18
1	0,70	29,93	29,93	1,48	-0,15
2	0,10	14,99	7,49	0,87	-1

En traçant toujours  $\log (Y_{\infty}/m) = f(\log X_{\infty})$  nous avons une droite pente :

$$n = \frac{2,68 - 2,16}{1,46 - 0,82} = 0,81$$

et avec une ordonnée à l'origine donnée par :

$$\log k = \log (Y_{\infty}/m) = 1,50 \text{ pour } \log X_{\infty} = 0$$

$$\text{d'où : } k = (10)^{1,50} = 31,62$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors :

$$\frac{Y}{m} = 31,62 X^{0,81}$$

#### IV.2.3. Cas du charbon A<sub>3</sub>

$$X_0 = 300 \text{ mg/l et } T = 30^{\circ}\text{C.}$$

TABLEAU T.10. ETABLISSEMENT DE LA TRANSFORMEE  
DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION

m (g)	$X_{\infty}$ (mg/L)	$Y_{\infty}$ (mg/g)	$Y_{\infty}/m$		Log $X_{\infty}$
0,21	67,10	110	523,81	2,72	1,83
0,22	62	106	481,82	2,68	1,79
0,24	44,30	105	437,50	2,64	1,65
0,25	38,50	104,60	418,40	2,62	1,58
0,27	31,80	98,50	364,81	2,56	1,50
0,30	27,20	93	310	2,49	1,43
0,33	20,50	84	254,54	2,40	1,31
0,40	1-2	71,50	178,75	2,25	1,08
0,45	9,50	64,50	143,33	2,16	0,98
0,50	7,55	58,50	117	2,07	0,88
0,75	5,30	39,60	52,80	1,72	0,72
1	2	29,80	29,80	1,47	0,30
2	0,50	15	0,99	-0,0044	-0,30

\*

En traçant  $\text{Log } (Y_{\infty}/m) = f(\text{Log } X_{\infty})$  nous obtenons une droite de pente :

$$n = \frac{2,62 - 1,47}{1,58 - 0,30} = 0,94$$

et une ordonnée à l'origine :

$$\text{Log } k = \text{Log } (Y_{00}/m) = 1,21 \text{ avec } \text{Log } X_{\infty} = 0$$

$$\text{d'où : } k = (10)^{1,21} = 16,22$$

L'équation de Freundlich s'écrit :

$$\frac{Y}{m} = 16,22 X^{0,94}$$

Ces résultats montrent que notre système répond bien à l'équation proposée par Freundlich, que  $n < 1$  pour les 3 charbons et que cette constante  $n$  est la plus petite pour le charbon A<sub>1</sub>, ce qui prouve bien que sa capacité d'adsorption est la plus grande.

Pour chacun de ces trois cas, de l'équation de Freundlich est représentée dans la fig n° 17

#### IV.3. Calcul du coefficient de transfert de masse en phase liquide : $K_L$

Celui-ci s'obtient à l'aide de la formule donnée par SPAHN et SCHLÜNDER (2)

$$K_L = - \frac{V}{AX_0} \left( \frac{dX}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}$$

Ici, nous nous bornerons à ne donner que quelques exemples de résultats obtenus pour ce coefficient  $K_L$ . Quant aux autres, ils seront portés en annexe! Nous signalons également que ceci sera appliqué pour tous les autres types de calculs.

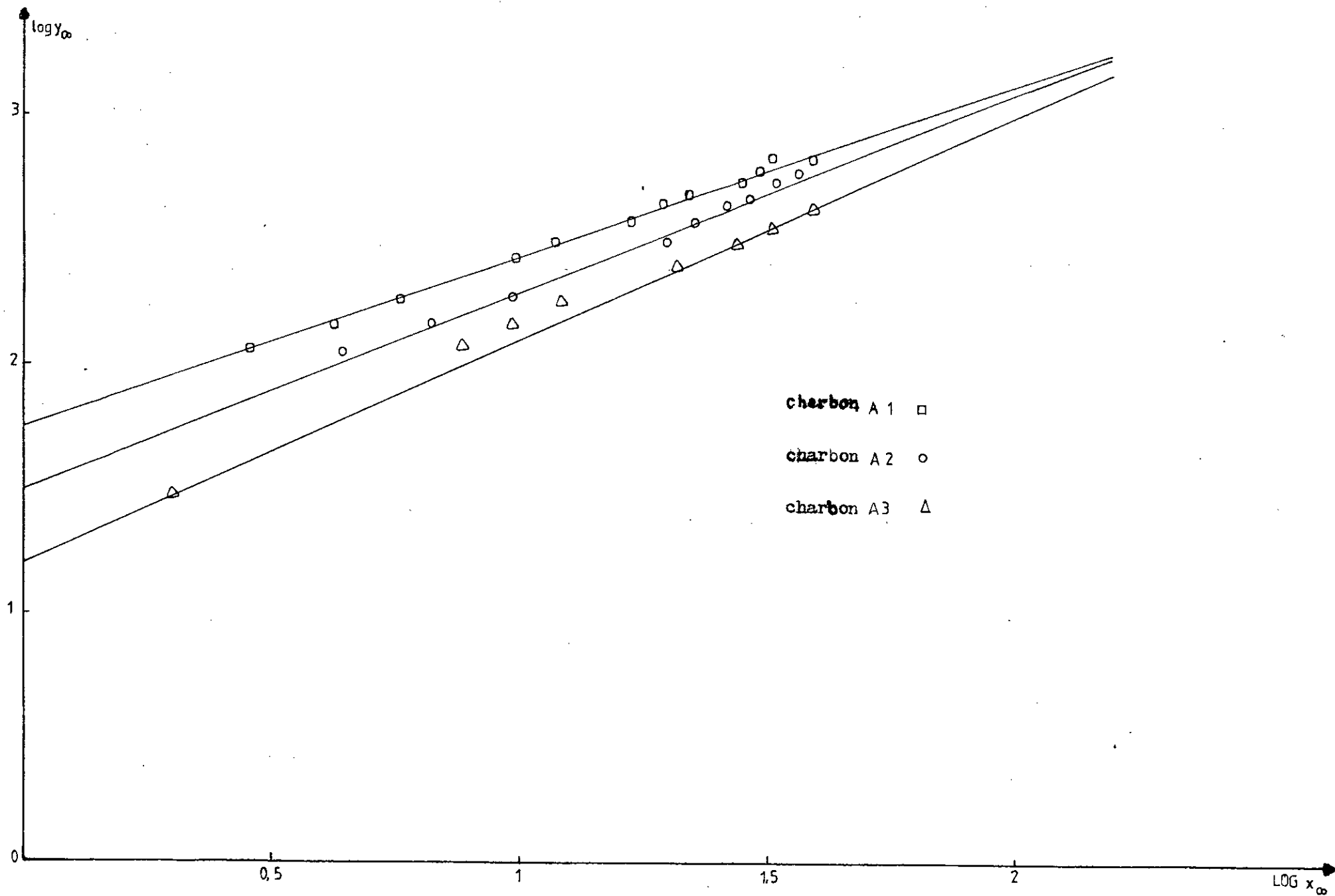


Fig-17-Transformation de l'isotherme de granules pour les 3 types de charbon  $X_0=300 \text{ mg/l}$  et  $T=30^\circ \text{ C}$ .



TABLEAU T.11. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LE  
COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE EN PHASE LIQUIDE  $K_L$

EXPE- RIENCES	TYPE DE CHARBON	$X_0$ (mg/L)	N (trs/mn)	$\phi$ ( $\mu$ m)	V/m (L/g)	$\frac{1}{A} \left( \frac{dX}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}$	$K_L X \cdot 10^5$ (m/s)
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	200	750	315	0,50	0,2935	19,81
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	200	750	250	0,50	0,2005	13,53
E <sub>22</sub>	A <sub>2</sub>	200	750	90	0,50	0,1499	10,12
E <sub>23</sub>	A <sub>2</sub>	200	750	36	0,50	0,1414	9,54

Pour calculer  $\left( \frac{dX}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}$ , nous avons considéré la pente au point  $t = 30$  s. Ceci en raison de la décroissance très rapide de la courbe  $X = f(t)$  dans les premières minutes.

#### IV.4. Distribution des concentrations

##### IV.4.1. Calcul de la concentration en phase

Liquide à l'interface liquide-solide :  $X^*$

Celle-ci s'obtient à partir des expressions suivantes (2)

$$\dot{N}(t) = A K_L (X_t - X^*)$$

$$\text{et } \dot{N}(t) = -V \frac{dX}{dt}$$

$$\text{nous avons : } A K_L (X_t - X^*) = -V \frac{dX}{dt}$$

$$\text{d'où } X^* = X_t + \frac{V}{A K_L} \frac{dX}{dt} \text{ avec } \frac{dX}{dt} < 0$$

TABLEAU T.12. EXEMPLES DE RESULTATS SUR LA CONCENTRATION  
A L'INTERFACE EN PHASE LIQUIDE

EXPE- RIENCES	TYPE DE CHARBON	t (mn)	X <sub>t</sub> (mg/L)	$\frac{dX}{dt}$	$\frac{V}{A K_L} \cdot 10^{-4}$	X* (mg/L)
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	1	152	-0,094	0,013	139,78
		2	144	-0,080	0,013	133,60
		15	115	-0,026	0,013	111,62
		30	98	-0,015	0,013	96,05
		60	78,5	-0,0086	0,013	77,38

E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	1	130	-0,120	0,012	115,60
		2	123	-0,095	0,012	110,60
		10	92,5	-0,041	0,012	87,58
		30	69	-0,016	0,012	67,08
		60	49	-0,0060	0,012	48,28
E <sub>22</sub>	A <sub>2</sub>	1	70	-0,150	0,0052	62,20
		2	68	-0,120	0,0052	61,24
		10	52	-0,030	0,0052	50,44
		20	44	-0,010	0,0052	43,48
		30	40	-0,005	0,0052	39,74
E <sub>23</sub>	A <sub>2</sub>	1	56	-0,11	0,0042	51,38
		2	50	-0,07	0,0042	47,06
		10	37	-0,0080	0,0042	36,66
		15	33	-0,6039	0,0042	32,84
		20	29	-0,0014	0,0042	28,94

1V.4.2. Détermination de la concentration  
en phase solide, à l'interface :  $Y^*$

Connaissant  $X^*$ , la concentration à l'interface, en phase liquide, nous déterminons  $Y^*$  en nous reportant sur l'isotherme d'adsorption, puisqu'en ce point les deux concentrations sont à l'équilibre.

TABLEAU T.13. EXEMPLES DE RESULTATS

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	$t$ (mn)	$X_t$ (mg/L)	$X^*$ (mg/L)	$Y^*$ (mg/g)
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	1	152	139,38	142
		2	144	133,60	140,75
		15	145	111,62	135,25
		30	98	96,05	131
		60	78,5	77,38	124,5
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	1	130	115,60	136,5
		2	123	111,60	135
		10	92,5	87,58	128,5
		30	69	67,08	120,5
		60	49	48,28	111,25

E <sub>22</sub>	A <sub>2</sub>	1	70	62,20	118,5
		2	68	61,24	118
		10	52	50,44	112,5
		20	44	43,48	108
		30	40	39,74	106,5
E <sub>23</sub>	A <sub>2</sub>	1	56	41,71	107,5
		2	50	41,49	107,25
		10	37	35,69	101,5
		15	33	32,35	101
		20	29	30,45	99,75

IV.5. Calcul du coefficient de transfert  
de masse en phase solide .K<sub>s</sub> (2)

La vitesse de transfert étant donnée par :

$$1) \dot{N} (t) = AK_L (X_t - X^*)$$

et 2)  $\dot{N} (t) = AP_S K_S (Y^* - Y_t)$

Connaissant K<sub>L</sub>, et différentes concentrations, nous déterminerons K<sub>s</sub> comme suit :

$$\dot{N} (t) = AK_L (X_t - X^*) = P_S K_S (Y^* - Y_t)$$

d'où 
$$K_S = \frac{K_L}{P_S} \frac{(X_t - X^*)}{(Y^* - Y_t)}$$

TABLEAU T.14. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE  
SUR LE COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASS' EN  
PHASE SOLIDE  $K_s$

EXPE- RIENCES	TYPE DE CHARBON	t (mn)	$X_t$ (mg/L)	$X^*$ (mg/L)	$Y^*$ (mg/g)	$Y_t$ (mg/g)	$K_s 10^8$ (m/s)
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	1	152	139,78	142	24	2,24
		2	144	133,60	140,75	28	2
		15	115	111,62	135,25	42,50	0,78
		30	98	96,05	131	51	0,53
		60	78,50	77,32	124,50	60,75	0,38
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	1	130	115,60	136,60	35	2,10
		2	123	111,60	135	38,5	1,74
		10	92,5	87,58	128,5	65,50	0,52
		30	69	67,08	120,5	65,50	0,30
E <sub>22</sub>	A <sub>2</sub>	1	70	62,20	118,5	65	1,48
		2	68	61,24	118	66	1,32
		10	52	50,44	112,5	78,50	0,46
		20	44	43,48	108	78	0,35
		30	40	39,74	106,5	80,50	0,18

$E_{23}$	$A_2$	1	56	41,71	107,5	72	1,11
		2	50	41,49	107,25	76,50	1,06
		10	37	35,69	103,5	82,50	0,36
		15	33	32,35	101	83,50	0,31
		20	29	30,45	99,45	85	0,12

Les courbes correspondant à ces résultats sont données dans la fig n° 22.

Conclusion :

Nous constatons que le coefficient de transfert de masse en phase liquide  $K_L$  augmente avec l'augmentation de la taille des particules car la surface externe des particules diminuant celle-ci, il en ressort selon la formule que  $K_L$  augmente.

Par ailleurs, le coefficient de transfert de masse en phase solide  $K_s$  augmente avec la taille des particules et ceci pouvant s'expliquer par le fait que  $K_L$  augmente dans ce cas, et que le rapport des gradients des concentrations varie légèrement.

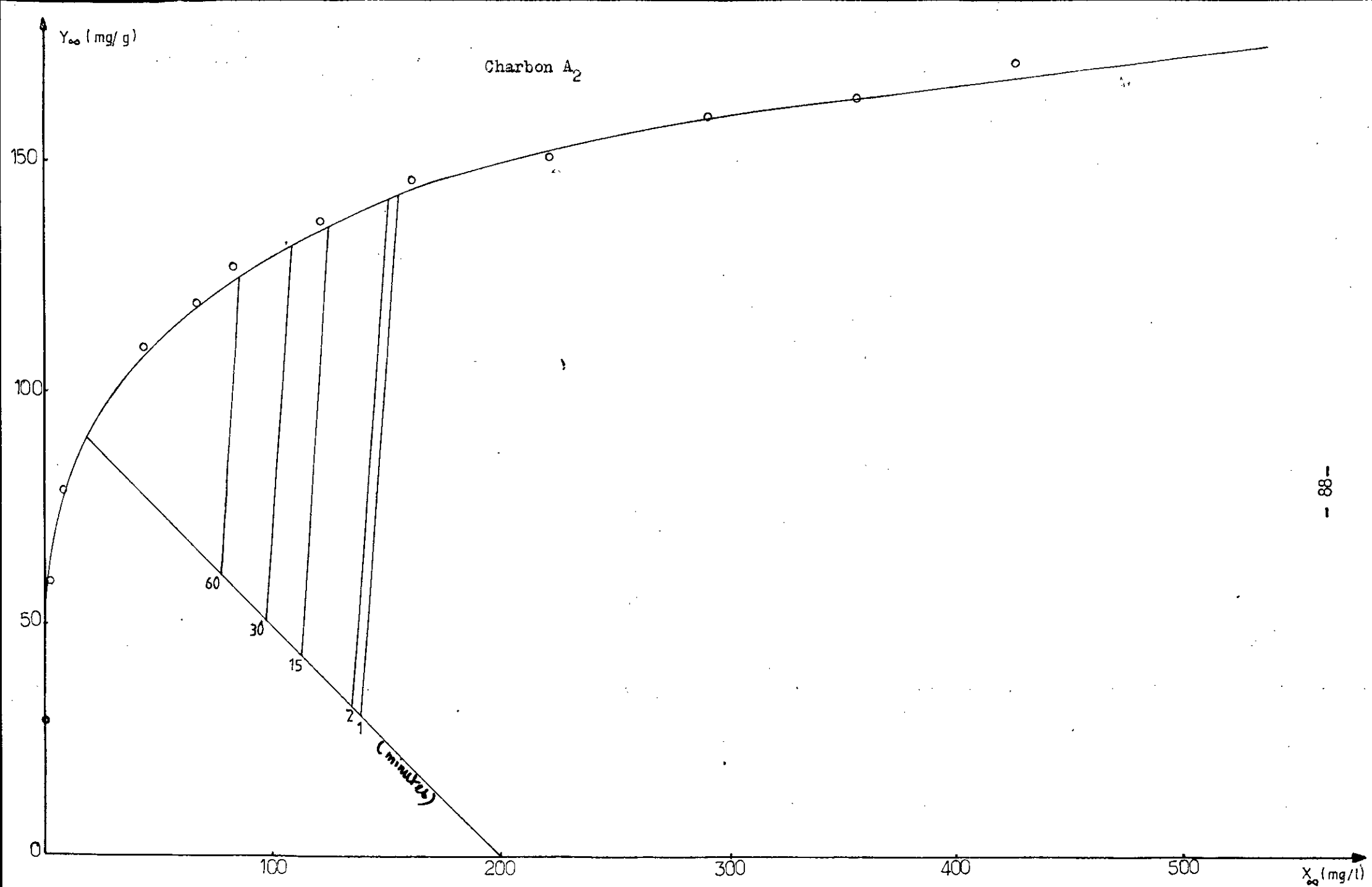
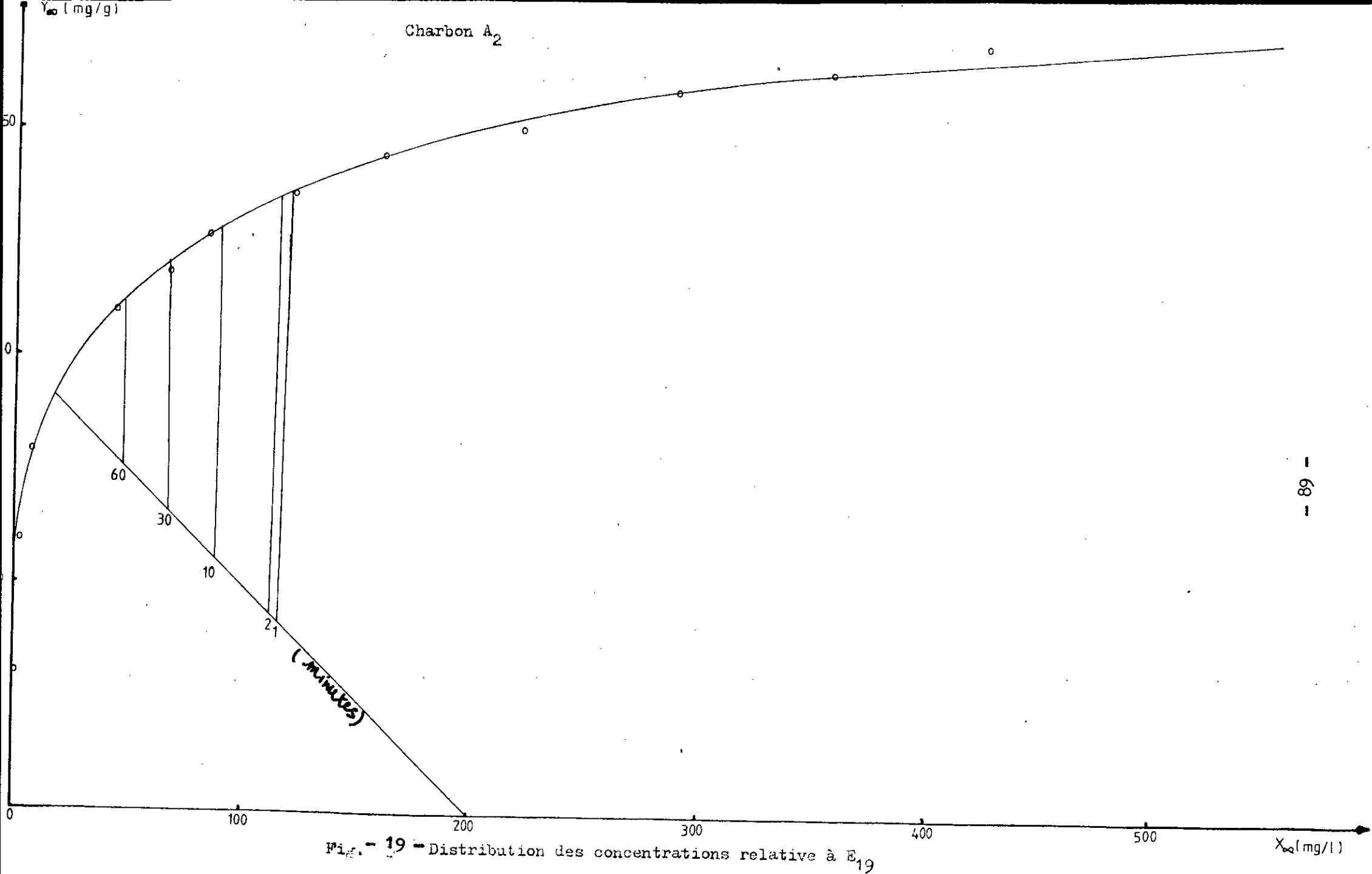


Fig. - 18 - Distribution des concentrations relative à E<sub>16</sub>.





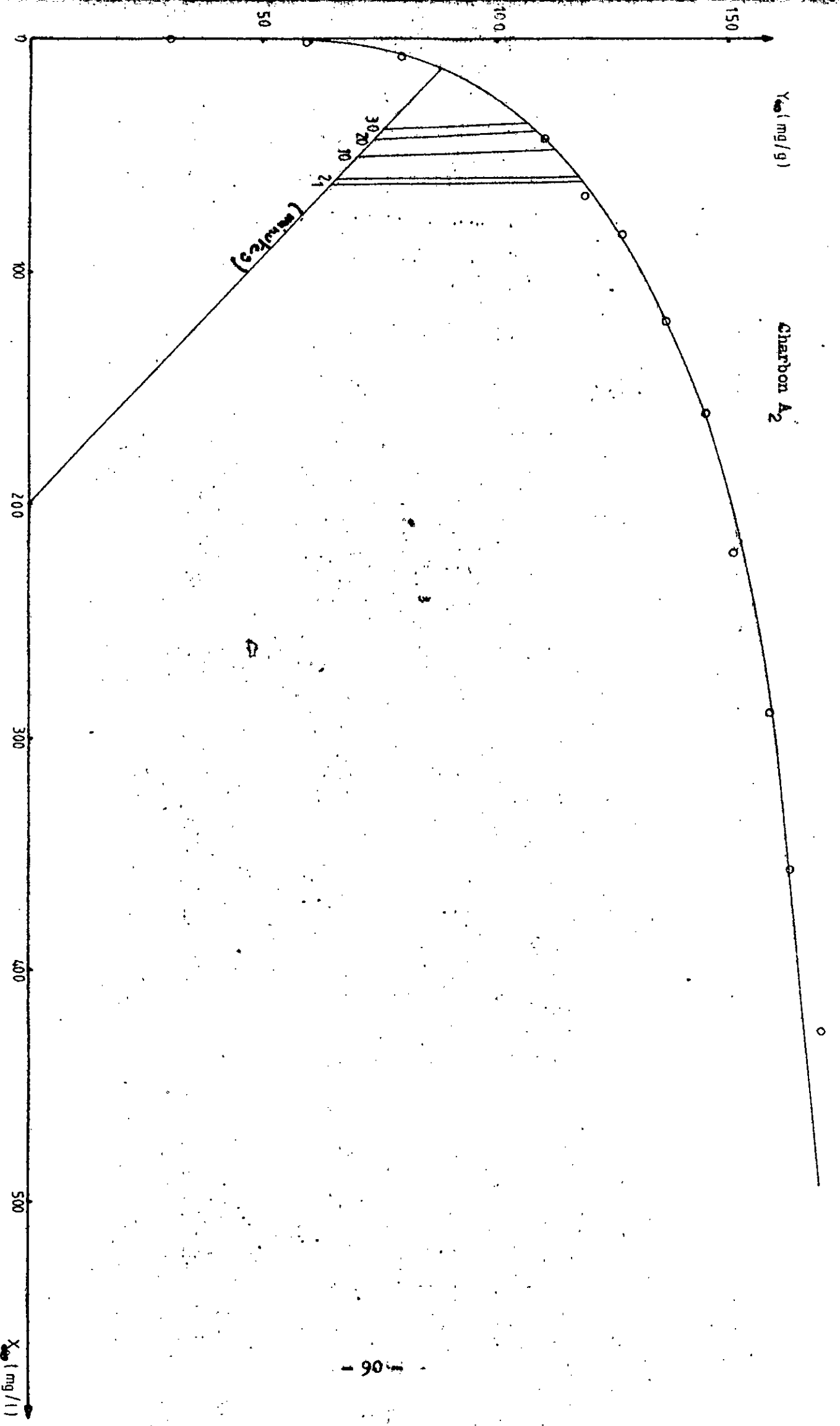


Fig. 20 - Distribution des concentrations relative à  $H_{22}$ .

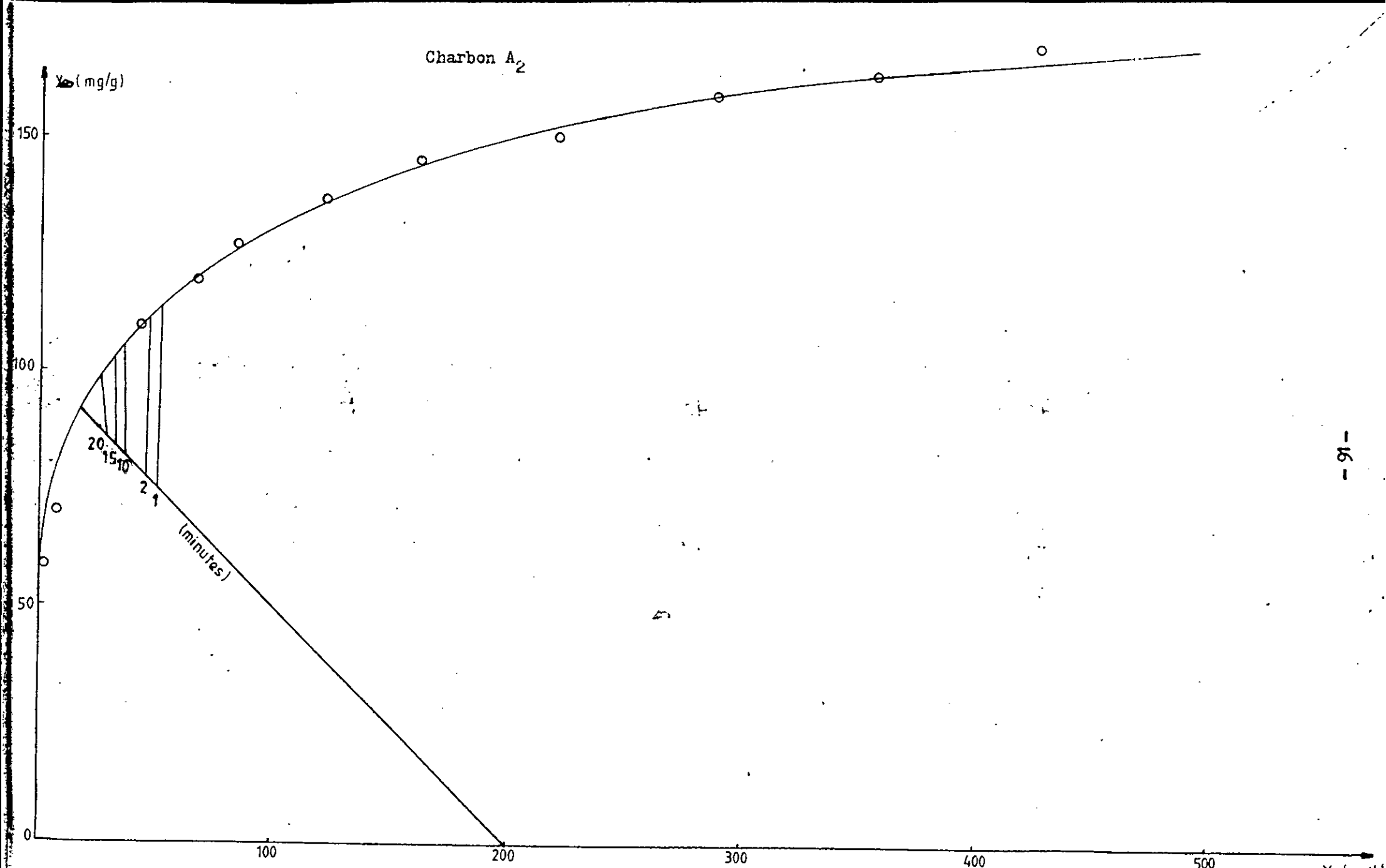


Fig.-21- Distribution des concentrations relative à E<sub>23</sub>

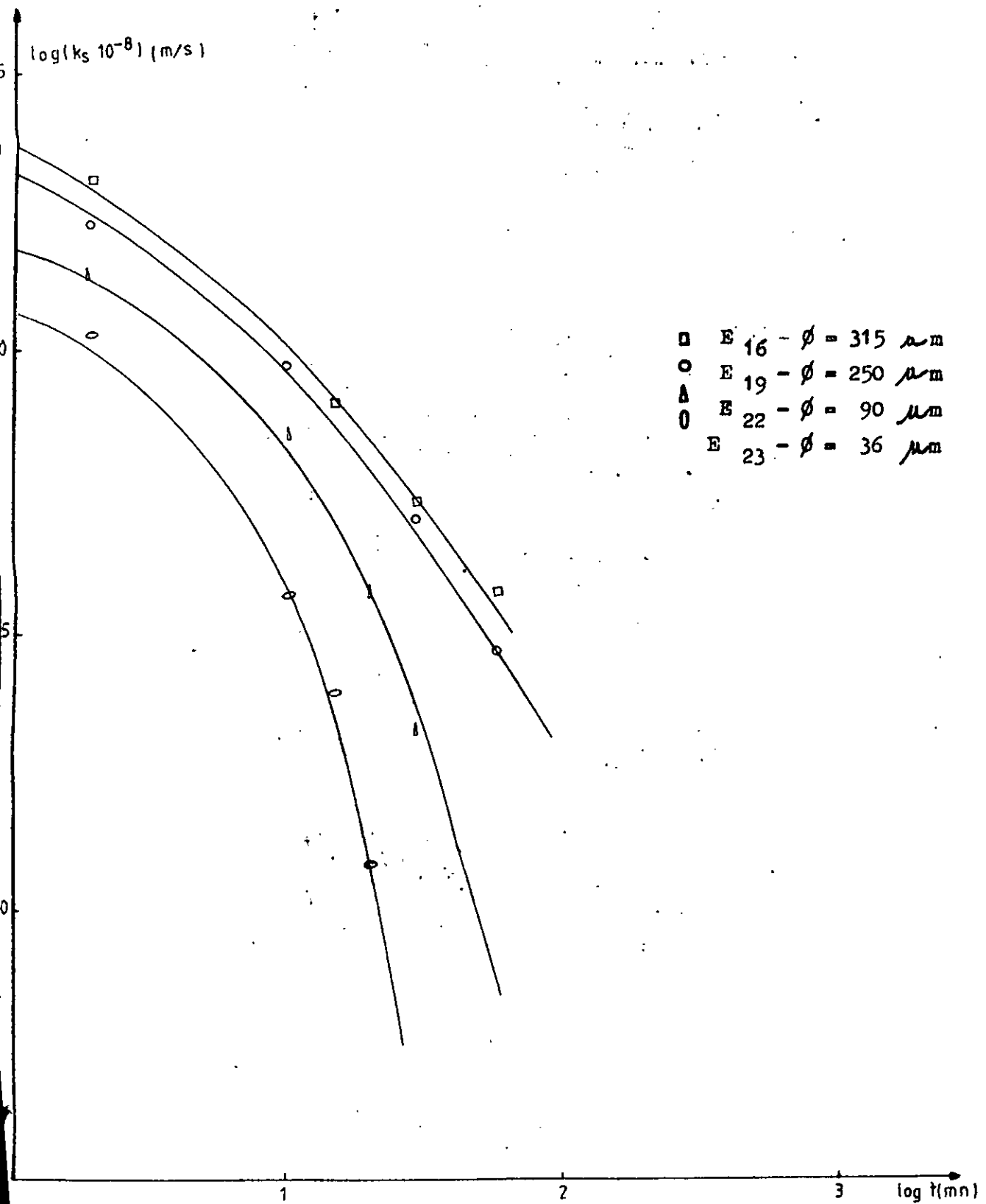


Fig -22- Influence de la granulometrie sur le coefficient de transfert de masse en phase solide  $K_S$

#### IV.6. Calcul du coefficient effectif de diffusion

Nous avons déterminé celui-ci à l'aide de la méthode proposée par CRANK (24) valable pour les grains sphériques.

##### IV.6.1. Calculs intermédiaires

Nous calculons  $E = 1 - \bar{\sigma}$  avec  $\bar{\sigma} = Y_t / Y_{\infty}$ , et en nous reportant à la fig n° nous déduisons  $D_e t / R^2$

TABLEAU T.15 - DETERMINATION DE  $D_e t / R^2$

EXPE- RIENCES	TYPE DE CHAR- BON	t (mn)	$Y_t$ (mg/g)	$Y_{\infty}$ (mg/g)	$\bar{\sigma} = Y_t / Y_{\infty}$	$E = 1 - \bar{\sigma}$	$D_e t / R^2$
E <sub>25</sub>	A <sub>1</sub>	0,5	87,50	102	0,858	0,142	0,140
		1	88,50	102	0,868	0,132	0,150
		2	89	102	0,872	0,128	0,160
		4	89,25	102	0,875	0,125	0,165
		5	89,50	102	0,877	0,123	0,170
		10	90	102	0,882	0,118	0,180
		15	90,50	102	0,887	0,113	0,185
		30	91	102	0,892	0,108	0,187

E <sub>26</sub>	A <sub>2</sub>	0,5	55	98	0,561	0,439	0,030
		1	67,50	98	0,689	0,311	0,070
		2	77,75	98	0,793	0,207	0,095
		4	80,50	98	0,821	0,179	0,120
		5	83,50	98	0,852	0,148	0,140
		10	85	98	0,867	0,133	0,150
		15	85,25	98	0,870	0,130	0,160
		30	85,75	98	0,875	0,125	0,170
E <sub>27</sub>	A <sub>2</sub>	0,5	45	91	0,494	0,506	0,020
		1	62,50	91	0,687	0,313	0,060
		2	67	91	0,736	0,264	0,090
		4	72,50	91	0,797	0,203	0,110
		5	74,50	91	0,819	0,181	0,120
		10	75,50	91	0,830	0,170	0,130
		15	77,50	91	0,852	0,148	0,140
		30	78	91	0,857	0,143	0,150
	60	78,25	91	0,860	0,140	0,150	

#### IV.6.2. Obtention du coefficient effectif

de diffusion :  $D_e$

En traçant  $D_e t/R^2$  en fonction du temps, nous obtenons alors une droite de pente  $D_e/R^2$ . Connaissant le rayon R nous en déduisons le coefficient  $D_e$ .

EXPE- RIENCES.	TYPE DE CHARBON	V/m (L/g)	$X_0$ mg/L	N trs/mn	$\emptyset$ um	$D_e \cdot 10^9$ $m^2/s.$
E <sub>25</sub>	A <sub>1</sub>	0,50	200	500	36	0,0018
E <sub>26</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	200	500	36	0,0014
E <sub>27</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	200	500	36	0,0009

Ces résultats sont portés dans le graphe de la fig n° 23

#### Conclusion

A travers les résultats, il est à remarquer que le coefficient effectif de diffusion  $D_e$  dépend du type d'adsorbant.

Dans notre cas, nous déduisons qu'il est le plus grand pour le charbon A<sub>1</sub> et ceci doit trouver son explication dans la surface spécifique de l'adsorbant et de la structure poreuse.

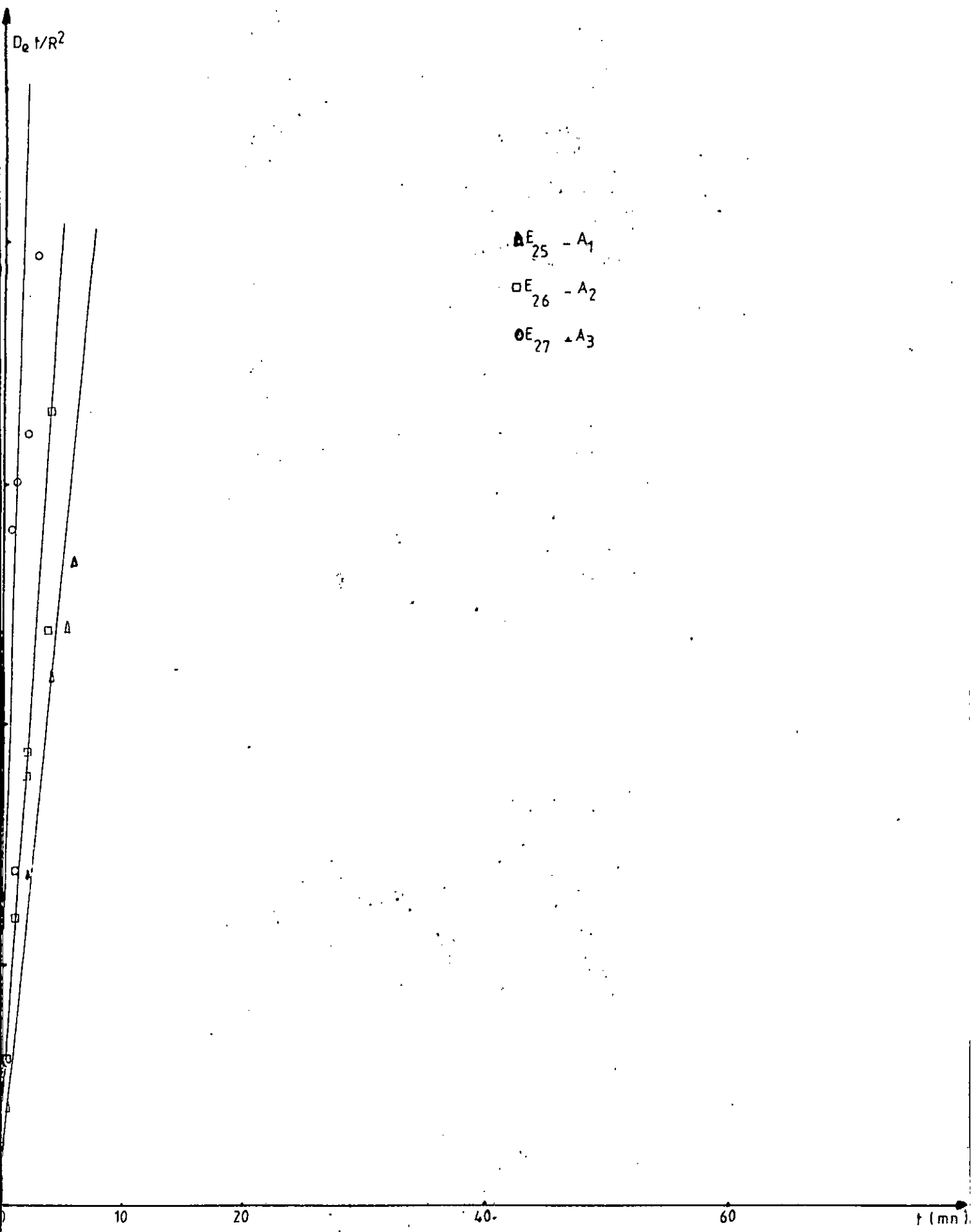


Fig. - 23 - Influence de type de charbon sur le coefficient effectif de diffusion  $D_e$



#### IV.7. Evaluation de la vitesse d'adsorption

$N_{Z,F,H}^0$  selon Zogorski, Faust et Haas (3)

##### IV.7.1. Calculs intermédiaires

Cette méthode, comme il a été spécifié dans un des chapitres cités en théorie, consiste à calculer la quantité adsorbée cumulée que l'on trace sur un graphe en fonction de la racine carée du temps. Ceci nous donne alors une courbe en S dont la partie intermédiaire est une droite et le calcul de la pente de celle-ci correspond à la vitesse d'adsorption selon Zogorski, Faust et Haas. (3).

TABLEAU T.17. CALCUL DE LA QUANTITE ADSORBEE CUMULEE :

$Y_t$ , cumulée

EXPE- RIENCES	TYPE DE CHARBON	$\sqrt{t}$ (h <sup>1/2</sup> )	$Y_t$ cumulée (mg/g)
E <sub>25</sub>	A <sub>1</sub>	0,09	87,50
		0,13	176
		0,18	265
		0,26	354,25
		0,29	443,75
		0,41	533,75
		0,50	624,25
		0,71	715,25
		1	806,25
		1,23	897,25

E <sub>26</sub>	A <sub>2</sub>	0,09	55
		0,13	122,50
		0,18	200,25
		0,26	280,75
		0,29	364,25
		0,41	489,25
		0,50	534,50
		0,71	620,25
		1	706
	1,23	791,75	
E <sub>27</sub>	A <sub>3</sub>	0,09	45
		0,13	107,50
		0,18	174,50
		0,26	247
		0,29	321,50
		0,41	397
		0,50	474,50
		0,71	552,50
		1	630,75
	1,23	709	

L'allure de ces courbes est représentée dans la fig n°24

IV.7.2. Exemples de calcul de  $\dot{N}_{Z,F,H}$  (3)

TABLEAU T.18. INFLUENCES DU TYPE DE CHARBON SUR LA VITESSE D'ADSORPTION

EXPE- RIENCES	TYPE DE CHARBON	V/m L/g	$X_0$ mg/L	N trs/mn	$\emptyset$ $\mu$ m	$\dot{N}_{Z,F,H}$ g/g.h <sup>1/2</sup> $\cdot 10^3$
E <sub>25</sub>	A <sub>1</sub>	0,50	200	500	36	1400
E <sub>26</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	200	500	36	1160
E <sub>27</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	200	500	36	1030

Conclusion

Pour des conditions hydrodynamiques identiques, il apparaît donc que pour le charbon actif A<sub>1</sub> la vitesse d'adsorption est la plus grande, ceci s'expliquant par le fait que la méthode repose sur la quantité adsorbée qui augmente plus rapidement dans le cas du charbon actif A<sub>1</sub>.

Y cumule (mg/g)

- E<sub>25</sub> - Charbon A 1
- E<sub>26</sub> - Charbon A 2
- △ E<sub>27</sub> - Charbon A 3

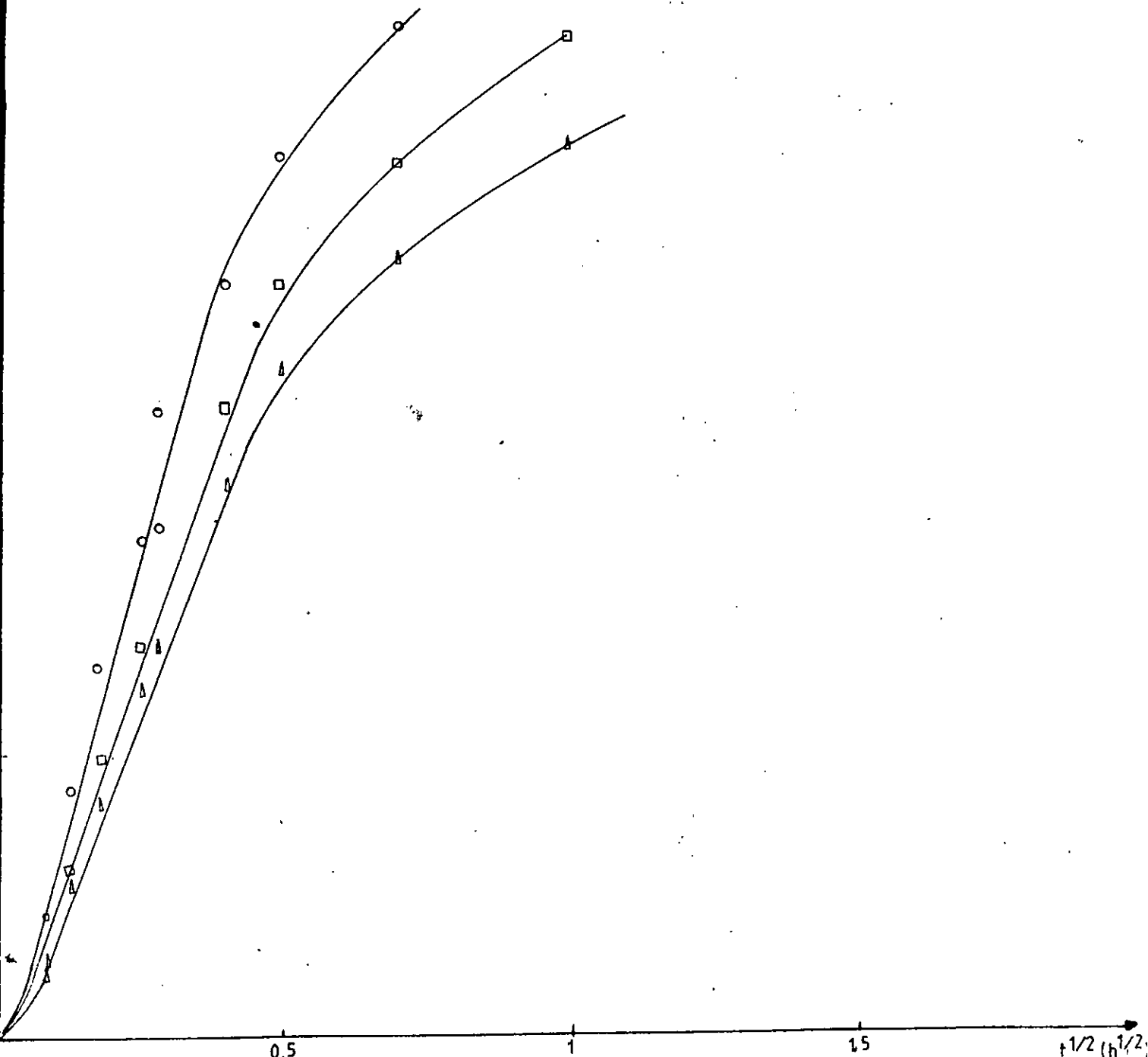


Fig 24 - Influence du type de charbon sur la vitesse d'adsorption  $\frac{dY}{dt}$

#### IV.8. Détermination du temps de demi-saturation

Celui-ci s'obtient à partir de la courbe cinétique représentée par  $Y = f(t)$  et il correspond au temps mis pour atteindre 50% de la quantité adsorbée à l'équilibre. (conféré fig n°7)

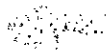
TABLEAU T.19. RESULTATS RELATANT L'INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LE TEMPS DE DEMI-SATURATION  $t_{0,5}$

EXPE-RIENCES	TYPE DE CHARBON	$X_0$ (mg/L)	N trsmmn	V/m (L/g)	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	$t_{0,5}$ (mn)
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	200	750	0,50	315	24
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	200	750	0,50	250	7,5
E <sub>22</sub>	A <sub>2</sub>	200	750	0,50	90	< 0,5
E <sub>23</sub>	A <sub>2</sub>	200	750	0,50	36	≤ 0,5

#### Conclusion

Il en ressort d'après ces résultats que le temps de demi-saturation  $t_{0,5}$  augmente avec la taille des particules, ceci en raison de la résistance au transfert en phase solide qui est d'autant plus grande que la taille augmente.

Pour les granulométries très faibles, c; a; d  $\phi = 90 \mu\text{m}$  et  $\phi = 36 \mu\text{m}$ , il n'a pas été possible de déterminer exactement le temps de demi-saturation car plus de 50 % de la saturation a lieu entre zéro et trente secondes.



CINQUIEME PARTIE

CONCLUSION

## CHAPITRE V

V. Conclusion générale.

## V. Conclusion générale

Ce travail concernant l'adsorption de phénol en solution aqueuse sur du charbon actif a permis de mettre en évidence les résultats suivants :

- 1) Les isothermes d'adsorption obéissent à l'équation de Freundlich, chacune avec ses propres coefficients. De plus, après établissement de cette équation, il est confirmé que le charbon actif  $A_1$  est celui pour lequel la capacité d'adsorption est la plus grande, ceci étant montré par les constantes des équations, soit :

$$\frac{Y}{m} = 57,54 X^{0,69} \quad \text{pour le charbon } A_1$$

$$\frac{Y}{m} = 31,62 X^{0,81} \quad \text{pour le charbon } A_2 \quad \text{et} \quad \frac{Y}{m} = 16,22 X^{0,94}$$

pour charbon  $A_3$ .

- 2) Les essais cinétiques réalisés ont permis de mettre en évidence l'existence de deux mécanismes de transfert :
  - un mécanisme de transfert par diffusion externe
  - un mécanisme de transfert par diffusion interne.

Le mécanisme par diffusion externe est le seul qui prévaut au tout début de l'adsorption. Les valeurs des coefficients de transfert que nous avons estimées par calcul, sont tout à fait compatibles avec celles fournies par les corrélations de la littérature. La résistance interne offerte à la diffusion du soluté au cœur de la particule ou grain d'adsorbant, n'est ensuite plus négligeable devant la résistance externe.



En outre, nous avons constaté que les paramètres cinétiques subissent une influence de la part des paramètres opératoires, à savoir donc que :

- a) Le coefficient de transfert de masse en phase liquide  $K_L$  (diffusion externe) diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant car les conditions hydrodynamiques changent avec le rapport  $V/m$  qui diminue.
- $K_L$  diminue quand la concentration initiale du soluté augmente, ceci pouvant trouver son explication dans le fait que le nombre de molécules augmentant, le transfert en phase liquide se trouve ralenti alors.
- b) Le coefficient de transfert de masse en phase solide  $K_S$  (diffusion interne) diminue avec le temps, ceci en raison de la saturation progressive de l'adsorbant provoquant une diminution dans la disponibilité des sites, ce qui ralentit le transfert.
- Il diminue en augmentant la masse car le rapport des gradients de concentration demeure sensiblement constant, alors que  $K_L$  diminue.
  - Il augmente avec la concentration initiale du soluté, ceci trouvant son explication dans le gradient de concentration.
- c) Le coefficient effectif de diffusion augmente avec la concentration initiale de la solution car le transfert en phase liquide est accéléré.
- Il diminue en augmentant la masse, car les vitesses de transfert en phases liquide et solide diminuent.

Dans le cas de l'influence de la granulométrie, nous constatons que pour une dispersion de granulométrie très grande, le coefficient  $D_e$  diminue avec la taille des particules, alors que pour une petite dispersion, celui-ci augmente plus la taille diminue. Ce cas-ci s'expliquant par l'apport d'une plus grande surface des particules donc un meilleur contact. Aussi il serait intéressant d'approfondir la conclusion de la grande dispersion.

d) Le temps de demi-saturation diminue avec l'augmentation de masse, ceci étant dû à un apport supplémentaire de sites activant le processus d'adsorption et donc diminuant la durée de saturation et par la même de demi-saturation.

- Il diminue quand la concentration initiale du soluté augmente, ceci pouvant s'expliquer par le fait que le nombre de molécules de soluté étant plus grand, le flux se trouve supérieur et la saturation a lieu plus rapidement.

e) L'interprétation de la vitesse d'adsorption rejoint directement celle proposée pour le temps de demi-saturation  $t_{0,5}$ .

Cependant, il est à noter que dans le cas de l'influence de la masse sur  $\dot{N}_{Z,F,H}$ , plus la masse augmente plus la vitesse d'adsorption diminue alors que le contraire devait se produire. Cela est dû à la méthode de calcul qui est basée sur la quantité adsorbée, laquelle diminue quand la masse augmente.

f) En matière d'influence du type de charbon, nous convenons que le charbon actif  $A_1$  est celui qui offre les meilleures performances.

Par ailleurs, compte tenu des différences des conditions expérimentales, nature des expériences, dimension et formes des particules, précision dans les mesures, nos résultats semblent respecter l'ordre de grandeur proposé par la littérature.

En outre, à la base des résultats obtenus, il serait intéressant d'approfondir cette étude en procédant au calcul du dimensionnement d'une installation à l'échelle industrielle. Parallèlement, la même étude menée dans ce travail pourrait être conduite sur une colonne en lit fixe et la dimensionner toujours à l'échelle industrielle.

BIBLIOGRAPHIE



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

---

1. L.PRADERE et J.LAUTIER. "Raffinage du pétrole et traitement du gaz naturel".  
Rev. de L'A.F.T.P. 206, 44-70 (1971)
2. H.SPAHN et E.U.SCHLUNDER. "The scale up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch test -I-".  
Chem. Eng. 30, 429-437 (1975).
3. J.S.ZOGORSKI, S.D.FAUST et J.H.HAAS. "The kinetics of adsorption of phenol by granular activated carbon".  
Journ. of coll. and inf. Sci. 55 (2), 329-341 (1976).
4. S.J.GREGG, K.S.W.SING. "Adsorption, surface area and porosity".  
Chap. I et VII, academic Press London and New York (1967).
5. THEODORET et A.TYCZKOWSKI. "Cinetique d'adsorption d'une solution par un charbon actif".  
Proj. de fin d'ET, E.N.P.A (1982).
6. R.GANHO, H.GILBERT et H.ANGELINO. "Cinetique d'adsorption du phenol en couche fluidisée de charbon actif".  
Chem.Eng. Sci.30,1231-1238 (1975).
7. R.E.TREYBAL. "Mass transfer operations".  
Ed.Mc.GRAW HILL book co New York (1955).
8. P.WUITHIER. "Raffinage et Génie-chimique".  
Tome I. (1965).
9. S.E.CHITOUR. "Chimie des surfaces, introduction à la catalyse".  
2ème Ed. E.N.P.A. (1981).

10. DEGREMONT. "Memento technique de L'eau".  
8ème Ed. (1978).
11. D.TONDEUR. "Adsorption des gaz, conception des adsorbants".  
Cycle de conf. E.N.P.A (1982).
12. J.M.SMITH. "Chemical engineering kinetics".  
Ed. Mc GRAW HILL, 2ème édition.
13. C.L.MANTELL. "Adsorption".  
Mc GRAW HILL book Co New York (1951).
14. G.PANNETIER et SOUCHAY. "Chimie générale, cinétique chimique".  
Masson et Cie, ed. (1964).
15. R.H.PERRY et C.H.CHILTON. "Chemical engineers hand book".  
8ème Ed. (1973).
16. V.L.SNOEYINK, W.J.WEBER et H.B.MARK. "Sorption of phenol  
and nitrophenol by active carbon."  
Exp.Sci and techn. 3(10), 918-925 (1969).
17. J.S.ZOGORSKI. "Removal of phenol from polluted waters".  
Nat.Techn. Inf.Serv. (1974).
18. R.G.PEEL et A.BENEDEK. "Attainment of equilibrium in  
activated isotherm studies".  
Env. Sci and techn. 14 (1), 66-71 (1980).
19. R.G.PEEL. "A. Simplified driving force model for activated  
Carbon adsorption".  
Can.Journ. Of chem.Eng. 59,688-691 (1981).
20. A.SEIDER, E.TZSCHENTSCHLER, K.H.RADEKE et D.GELBINI  
"Adsorption équilibre of aqueous phenol and indol solutions  
activated carbons".  
Chem.Eng.Sci. 40 (2), 215-222 (1985).

21. S.EAGLE et J.W.SCOTT. " Liquid phase adsorption : équilibre and kinetics".  
Ind and Eng.Chem. 42 (7), 1287-1294 (1950).
22. R.BLIN, GOHIN, POULENC et G.PALLIER. "L'adsorption au service du génie-chimique".  
Inf.Chim. 135,149-160 (1974).
23. D.P.TIMOFEEV. "Kinetics adsorption".  
Oxford Univ.Press (1956).
25. F.STOECKLI, F.KRACHENBUCHL, A.LAVANCHY et U.HUBER.  
"The physical and chemical caractérisation of active carbons by adsorption and immersion techniques".
26. D.ATKINSON, A.I. Mc.LOAD et K.S.W.SING. "Adsorption properties of microporous carbons : primary and secondary micropore filling".  
Journ. de chim. Phys 81. (11 et 12), 791-794 (1984).
27. R.G.PEEL, A.BENEDEK et C.F.GROVE. " A branched pore kinetic model for activated carbon adsorption".  
Alch. Journ. 16 (2), 169-172 (1970).
28. I.NERETNICKS. " Analysis of some adsorption experiments With activated carbon".  
Chem.Eng. Sci. 31,1029-1035 (1976).
29. C.COSTA et A.RODRIGUES. "Intraparticle diffusion of phenol in macroreticular adsorbants : modelling experimental studies of batch and es adsorbents".  
Chem.Eng.Sci. 40 (6), 983-993 (1985).
30. N.S.TAVARE et M.R.CHEVASTE. "Concentration dependance of effective surface diffusion coefficient inaqueous phase adsorption on activated carbon".  
Chem. Eng. Sci. 33 (91).1287-1290 (1978).

31. W.W.ECKENFELDER. 'Gestion des eaux usées urbaines et industrielles .  
Techn. et doc LAVOISIER, Paris (1982)
32. R.BLIN, GOHIN et POULEN. " L'utilisation des adsorbants régénérables dans L'industrie chimique".  
Inf.Chim. 109,91-99 (1972).

A N N E X E - I -

TECHNIQUE D'ANALYSE



## A N N E X E I

### TECHNIQUES D'ANALYSE

#### I. Techniques expérimentales

Diverses méthodes existent pour la détermination de la teneur en phénol, cependant dépendamment des teneurs présentés dans le milieu l'une ou l'autre pourra être utilisée et ce en fonction de la sensibilité de la méthode.

Dans cette annexe, seule la méthode utilisée tout au long de notre travail sera décrite en détail, à savoir donc celle correspondant à l' amino-4 antipyrine.

#### I.1. Méthode à l' amino-4 Antipyrine

##### Principe

Les phénols donnent avec l' amino-4 antipyrine à PH 9,1, et en présence de ferricyanure de potassium, une coloration susceptible d'un dosage colorimétrique.

##### Réactifs :

- Eau distillée exempte de phénol et de chlore
- Solution tampon PH 9,5

. Chlorure d'ammonium	34 g
. Tartrate double de Na et de K	200 g
. Hydroxyde d'ammonium (d=0,92)	15 mL
. Eau distillée	q.s.p 1000 mL

Ajuster le PH à 9,5 au **pHmètre** par addition d'hydroxyde d'ammonium.

- Solution d' amino-4 antipyrine

- . Amino-4 antipyrine . . . . . 20 g
- . Eau distillée . . . . . q.s.p . . . . . 1000 mL

Conserver la solution dans un flacon brun.

- Solution de Ferricyanure de potassium

- . Ferricyanure de potassium . . . . . 2 g
- . Eau distillée . . . . . q.s.p . . . . . 100 mL

La solution doit être préparée quotidiennement.

- Solution mère étalon de phénol à 1 g/L

- . Phénol . . . . . 1 g
- . Eau distillée . . . . . q.s.p . . . . . 100 mL

conserver cette solution à l'obscurité et à 4°C.

- Solution fille étalon de phénol à 5 mg/L.

Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de béchers de 150 mL numérotés, introduire successivement

Numéro des béchers	Blanc	I	II	III	IV	V	VI
Solution étalon 5 mg/L (mL)	0	10	20	30	40	50	60
Eau distillée (mL)	100	90	80	70	60	50	40
Solution tampon (mL)	5	5	5	5	5	5	5
Solution d'amine- 4 antipyrine (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Solution de ferri- cyanure de K (mL)	2	2	2	2	2	2	2
Correspondance en mg/L de phénol	0	0,5	1	2	3	4	5

et attendre 5 mn à la température ambiante. Puis passer au spectromètre visible à la longueur d'onde de 510 nm. Tenir compte de la valeur lue pour le blanc. Tracer la courbe d'étalonnage.

#### Mode opératoire

Prélever 100 mL de solution à analyser, les introduire dans une bécher et poursuivre comme pour la courbe d'étalonnage. Effectuer les lectures au spectromètre à 510 nm en tenant compte de la valeur lue pour le blanc. Ensuite se reporter à la courbe d'étalonnage.

Cette méthode s'adapte aux teneurs supérieures à 0,5 mg/L.

## 1.2. Méthode au réactif de Millon

Introduire dans un ballon de distillation surmonté d'une colonne de Liebig 100 ml d'eau à analyser, acidifiée par 5 ml d'acide sulfurique dilué au demi. Puis distiller pour recueillir 10 ml de distillat auxquels on ajoute 0,5 ml d'acide acétique et 1 ml de réactif de Millon. Le tout est ensuite porté à ébullition. En présence de composés phénoliques, le liquide se colore du rose jaunâtre au rouge foncé selon la teneur.

Remarque : La sensibilité de la méthode est de 0,5 mg/L.

## 1.3. Méthode à la paranitraniline

Dans un tube colorimétrique introduire 100 ml d'eau à analyser, 5 ml de solution saturée de paranitraniline, 2 gouttes d'acide chlorhydrique et 0,60 ml de solution saturée de nitrite de potassium. Laisser reposer 10 mn, puis ajouter 5 gouttes d'une solution de potasse à 20 %. En présence des phénols, la solution prend une coloration jaune orangé plus ou moins foncée.

Remarque : La sensibilité de la méthode est à 0,05 mg/L.

## 1.4. Méthode à la 2,6 dichromequinone chloralimide

Dans une ampoule à décanter, traiter 500 ml d'eau à analyser par 2 fois avec 100 ml d'éther éthylique. La totalité des phénols passe dans la phase étherée qui est décantée puis additionner de 50 ml d'hydroxyde de sodium N. Agiter. La solution aqueuse contient des phénols sous forme de phénatés. Introduire 5 ml d'une solution tampon et 2 ml d'indicateur. Agiter puis laisser reposer 2 heures et faire ensuite la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 625 nm.

### 1.5. Méthode par spectrométrie infra-rouge

Prelever 3 l d'eau à analyser dans un flacon. Ajouter 300 g de Bromure de potassium, 75 ml de solution de bromate de potassium à 1,2 % et 240 ml de solution d'acide chlorhydrique. Agiter quelques minutes et ajouter 90 ml de tétrachlorure de carbone. Transvaser le tout dans une ampoule à décanter et extraire la phase organique puis faire la lecture du spectromètre infrarouge à 2,84  $\mu$ .

A b

...

A N N E X E II -

TABLEAUX + GRAPHES

TABLEAU A.II.1. RESULTATS DES EXPERIENCES RELATIVES

A LA CINETIQUE D'ADSORPTION

EXPERIENCES	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>1</sub>	X (mg/L)	470	478	472	-	478	426	416	374	345	327,5	303	312	-
	Y (gm/g)	3	11	14	-	26	57	42	63	77	86,5	93	94	-
E <sub>2</sub>	t (mn)	0,5	1	2	-	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X (mg/L)	430	476	469,8	-	449,6	420,7	400,5	338	317,4	293	285	277,5	-
E <sub>3</sub>	Y (mg/g)	4,76	7,6	12	-	20	31,5	39,8	55,5	72,5	81,4	83,4	90	-
	t (mn)	0,5	1	2	-	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>4</sub>	X (mg/L)	483,5	472,5	465	-	445	410	381,7	322,5	270	246,5	225	210	-
	Y (mg/g)	4,35	8,25	10,5	-	16,5	27	35,5	50,25	69	76	82,5	87	-
E <sub>5</sub>	t (mn)	0,5	1	2	-	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X (mg/L)	484	471	464	-	442	400	376	315	244	210	200	185	-
E <sub>6</sub>	Y (mg/g)	4	7,25	9	-	14,5	23	31	45,25	64	72,5	75	119,5	-
	t (mn)	0,5	1	2	-	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>7</sub>	X (mg/L)	482	467,5	461,25	-	440	402,5	372,5	290	205	170	152	147,5	-
	Y (mg/g)	3,60	6,5	7,75	-	12	19,5	25,5	42	59	66	69,60	76,5	-
E <sub>8</sub>	t (mn)	0,5	1	2	-	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X (mg/L)	480,25	466	460	-	438,5	400,25	366	286	180	145	125	95	-
E <sub>9</sub>	Y (mg/g)	3,40	6,96	7,04	-	10,80	17,5	23,5	37,52	56,10	62,24	65,75	74	-

EXPERI- ENCES	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>7</sub>	X(mg/L)	478,5	463	456,5	-	436,5	396	363	271,70	167	116,5	80	73	-
	Y(mg/g)	3,22	5,55	6,58	-	9,52	15,60	20,55	34,25	50	57,5	63	64	-
E <sub>8</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	471,5	454	445	-	435	371,5	320	237,5	100	42,5	30	15	-
	Y(mg/g)	2,85	4,60	5,50	-	6,5	12,75	18	26,25	40	45,75	47	48,5	-
E <sub>9</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	334	320	314	312	308	278	266	242	204	192	184	178	-
	Y(mg/L)	41,5	45	46,5	47	48	55,5	58,5	64,5	74	77	79	80,5	-
E <sub>10</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	196	194	190	185	180	170	154	132	112	98	85	71	60
	Y(mg/g)	2	3	5	7,5	10	15	23	34	44	51	57,5	64,5	70
E <sub>11</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	194	188	183	178	170,5	154,25	142	126	100	85,50	74	55	51
	Y(mg/g)	3	6	8,5	11	14,75	22,87	29	37	50	57,25	63	72,5	74,5
E <sub>12</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	190	180	178	173	160	144	132	107	83	65	53	40,5	34,5
	Y(mg/g)	5	10	11	13,5	20	28	34	46,5	58,5	67,5	73,5	79,75	82,70
E <sub>13</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	392	334	376	-	360	343	323	300	263	246	234	213	212
	Y(mg/g)	4	8	12	-	20	28,5	36	50	68,5	77	83	91	94



EXPERI- ENCES	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>14</sub>	X (mg/L)	293	236,5	278	-	262	243	233	205	173,5	160	142,5	130	124
	Y (mg/g)	3,5	6,75	11	-	19	26	33,50	47,5	63,25	70	78,75	85	88
E <sub>15</sub>	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X (mg/L)	96	92	36	-	33	77	71	53	45	31	25	22,5	13,5
	Y (mg/g)	2	4	7	6	8,5	11,5	14,5	21	27,5	34,5	37,5	38,75	40,75
E <sub>17</sub>	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X (mg/L)	120	117	106	105	104	77	64	23	27,5	17	10	9,25	8
	Y (mg/g)	20	20,75	23,50	23,75	24	32	34	43	43,12	45,75	47,5	47,68	43
E <sub>18</sub>	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X (mg/L)	115	110	95	36	30	27	20,75	10,5	5,30	4,60	3,70	3,20	2,3
	Y (mg/g)	10,62	11,25	14,06	20,5	21,25	21,62	22,41	23,69	24,27	24,42			
E <sub>20</sub>	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X (mg/L)	122	38	80	73	60	53	42	30	9	6	3	4,5	4
	Y (mg/g)	19,50	29,25	30	30,5	35	36,75	39,5	42,5	47,75	48,75	48,75	48,87	49
E <sub>21</sub>	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X (mg/L)	73	40	35	26	20	16	10	5	3,5	2	2	2	2
	Y (mg/g)	15,25	20	20,62	21,75	22,50	23	23,75	23,37	24,59	24,75	24,75	24,75	24,75
E <sub>24</sub>	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X (mg/L)	10,1	9,6	5	3,75	7	56,75	5,75	5,60	4,10	3,65	3,60	3,5	3,5
	Y (mg/g)	47,47	47,5	9	47,3	48,37	48,337	48,56	48,60	49,09	49,09	49,10	49,12	49,12

EXPERI- ENCES	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>28</sub>	X (mg/L)	43	46	44	42	40	35	33	30	27	27	27	27	27
	Y (mg/g)	70	77	73	79	30	82,5	83,5	85	85,5	86,5	86,5	86,5	86,5
	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>29</sub>	X (mg/L)	40	30	34	31	23	23	23	22	22	22	22	22	22
	Y (mg/g)	30	31	33	34,5	35,5	38,50	39	39	39	39	39	39	39
	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>30</sub>	X (mg/L)	23	22	21	19	18	17,5	17	17	17	17	17	17	17
	Y (mg/g)	38,5	39	39,50	40,5	41	41,25	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5
	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>31</sub>	X (mg/L)	9	8,1	7,3	6	5,4	4,6	4,3	3,35	3,55	3,35	3,35	3,35	3,35
	Y (mg/g)	47,75	47,97	43,17	43,5	43,65	48,35	48,92	49,04	49,11	49,16	49,16	49,16	49,16
	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>32</sub>	X (mg/L)	1,65	1,50	1,1	0,3	0,70	0,60	0,50	0,35	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
	Y (mg/g)	24,79	24,71	24,36	24,9	24,92	24,92	24,94	24,96	24,97	24,97	24,97	24,97	24,97
	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>33</sub>	X (mg/L)	38	54,5	52	50	49	43	46,5	45,5	45,25	45	44,5	44,5	-
	Y (mg/g)	71	72,75	74	75	75,5	76	76,75	77,25	77,37	77,50	77,75	77,75	-
	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
E <sub>34</sub>	X (mg/L)	17	15	14	13	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	Y (mg/g)	45,75	46,25	46,5	46,75	47	47	47	47	47	47	47	47	47
	t (mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240

EXPERI ENCES E <sub>35</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	178	167	148	142	132	110	103	80	61	55	50	49	46
	Y(mg/g)	11	16,5	26	29	33	45	48,5	60	49,5	72,50	75	75,5	77
E <sub>36</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	171	144	110	92	85	62	57	37	21	11,5	9	8	7,5
	Y(mg/g)	7,25	14	22,5	27	28,75	34,50	5,75	40,75	44,75	47,12	47,75	48	43,4
E <sub>37</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	182	170	164	156	142	130	126	110	84	76	53	58	54
	Y(mg/g)	9	15	18	22	29	35	37	45	58	62	68,5	71	73
E <sub>38</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	174	149	130	122	144	93	79	57	67	24	11	16,5	11
	Y(mg/g)	6,50	12,75	17,5	19,5	21,5	26,75	30,25	35,75	40,75	44	45,5	45,87	47,24
E <sub>39</sub>	t(mn)	0,5	1	2	4	5	10	15	30	60	90	120	180	240
	X(mg/L)	147	144	108	175	72	60	59	40	22	15,5	10	7	2,1
	Y(mg/g)	4,12	7	11,50	5,62	16	17,5	18	20	22,25	23,06	23,75	24,12	24,74

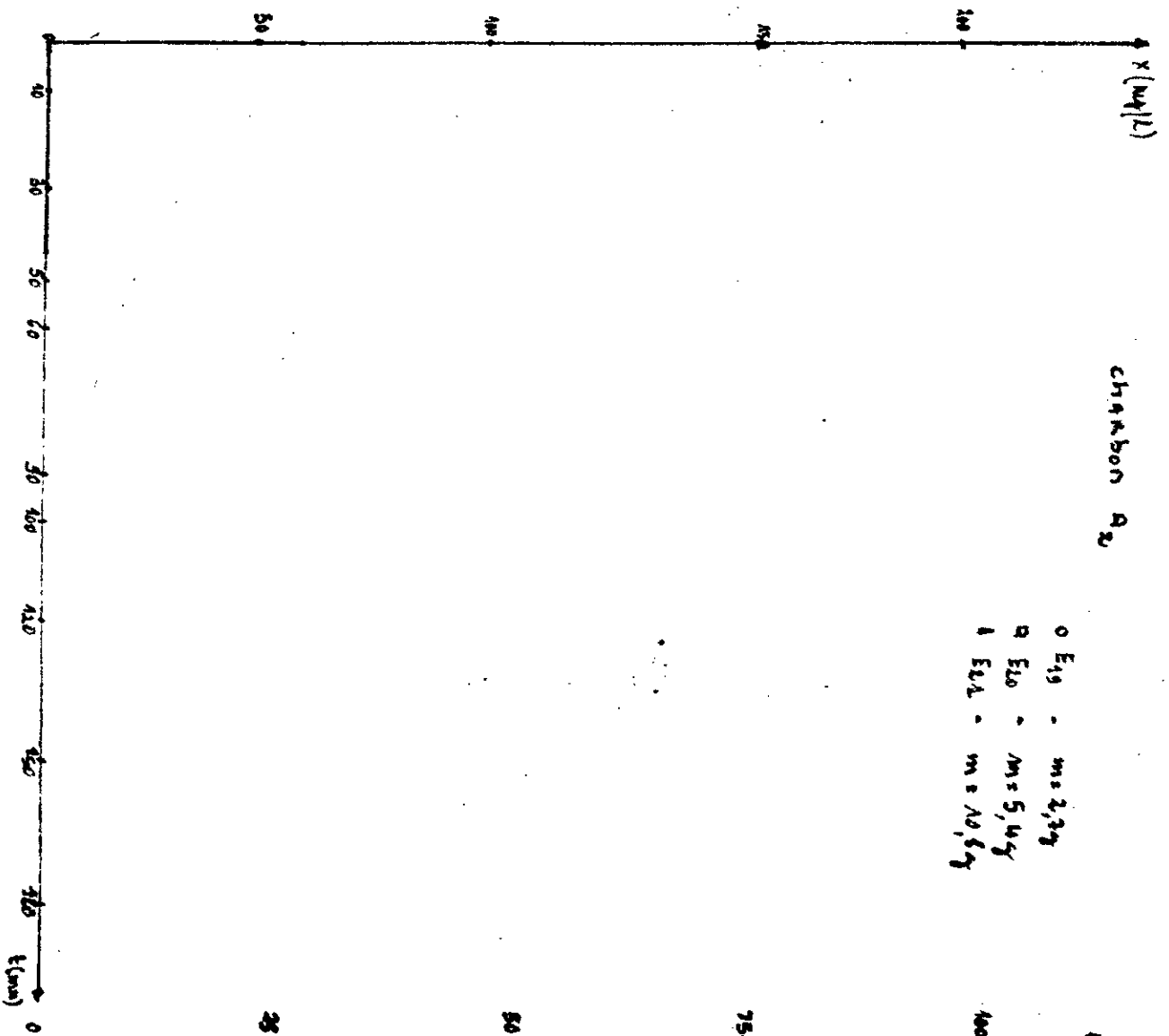


Fig-25- Influence de la masse sur la cinétique d'adsorption  $x = f(t)$

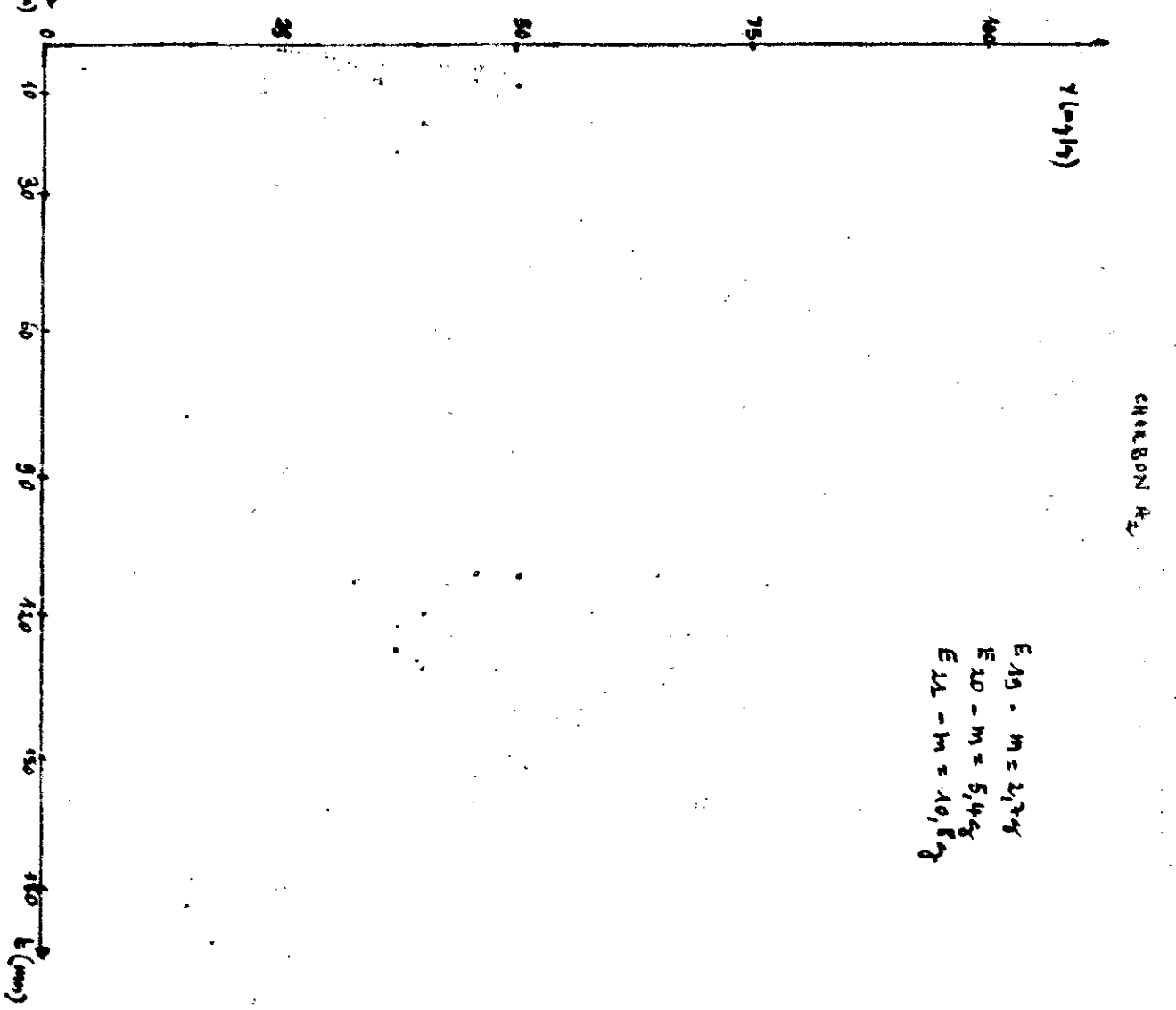


Fig-26- Influence de la masse sur la cinétique d'adsorption  $y = f(t)$

CHARBON A<sub>1</sub>  
 $0E_{30} - m = 2,7g$   
 $0E_{34} - m = 5,4g$   
 $1E_{32} - m = 10,8g$

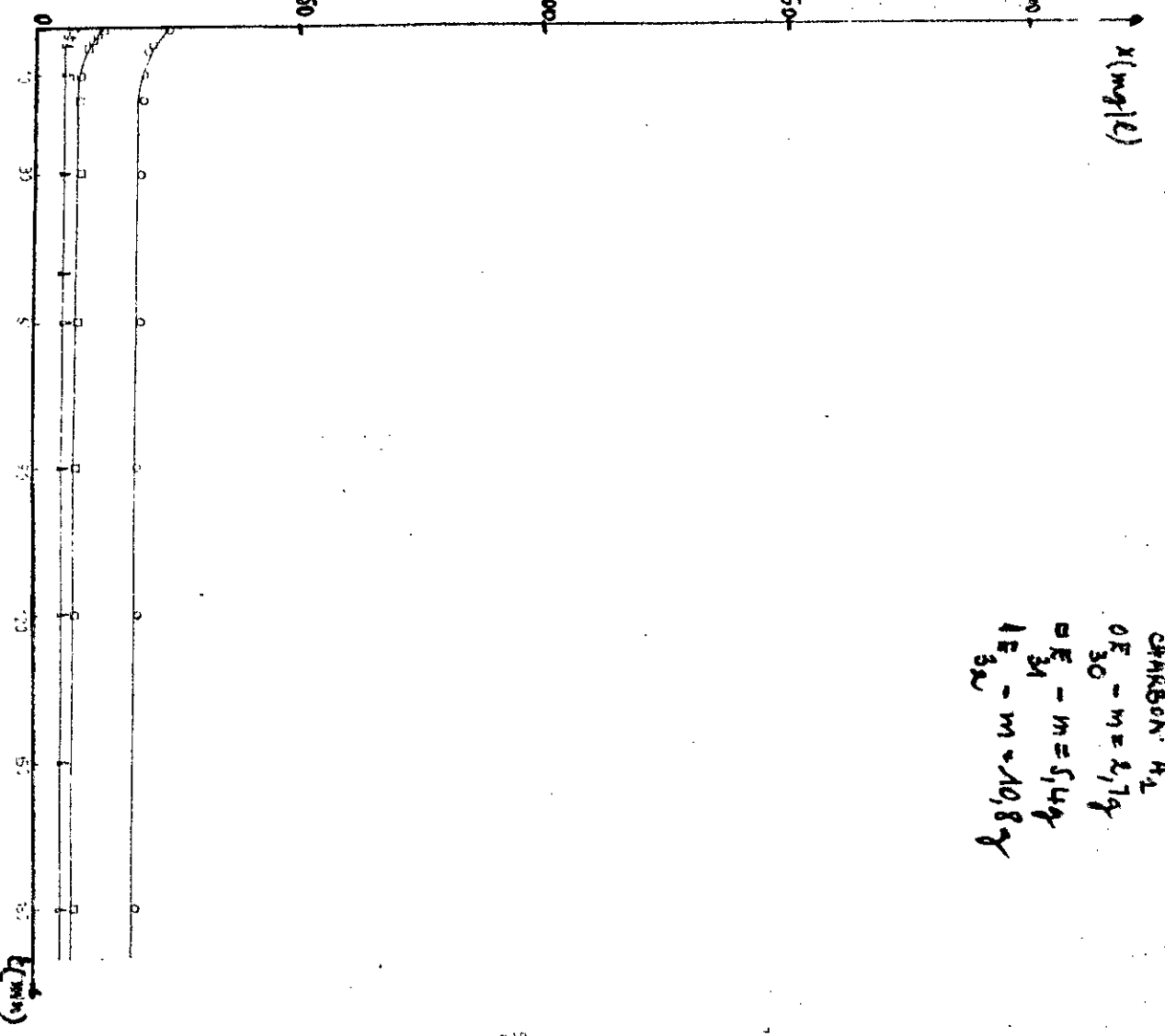


Fig-21- Influence de la masse sur la cinétique d'adsorption  
 $X = f(t)$

CHARBON A<sub>2</sub>  
 $0E_{30} - m = 2,7g$   
 $0E_{34} - m = 5,4g$   
 $1E_{32} - m = 10,8g$

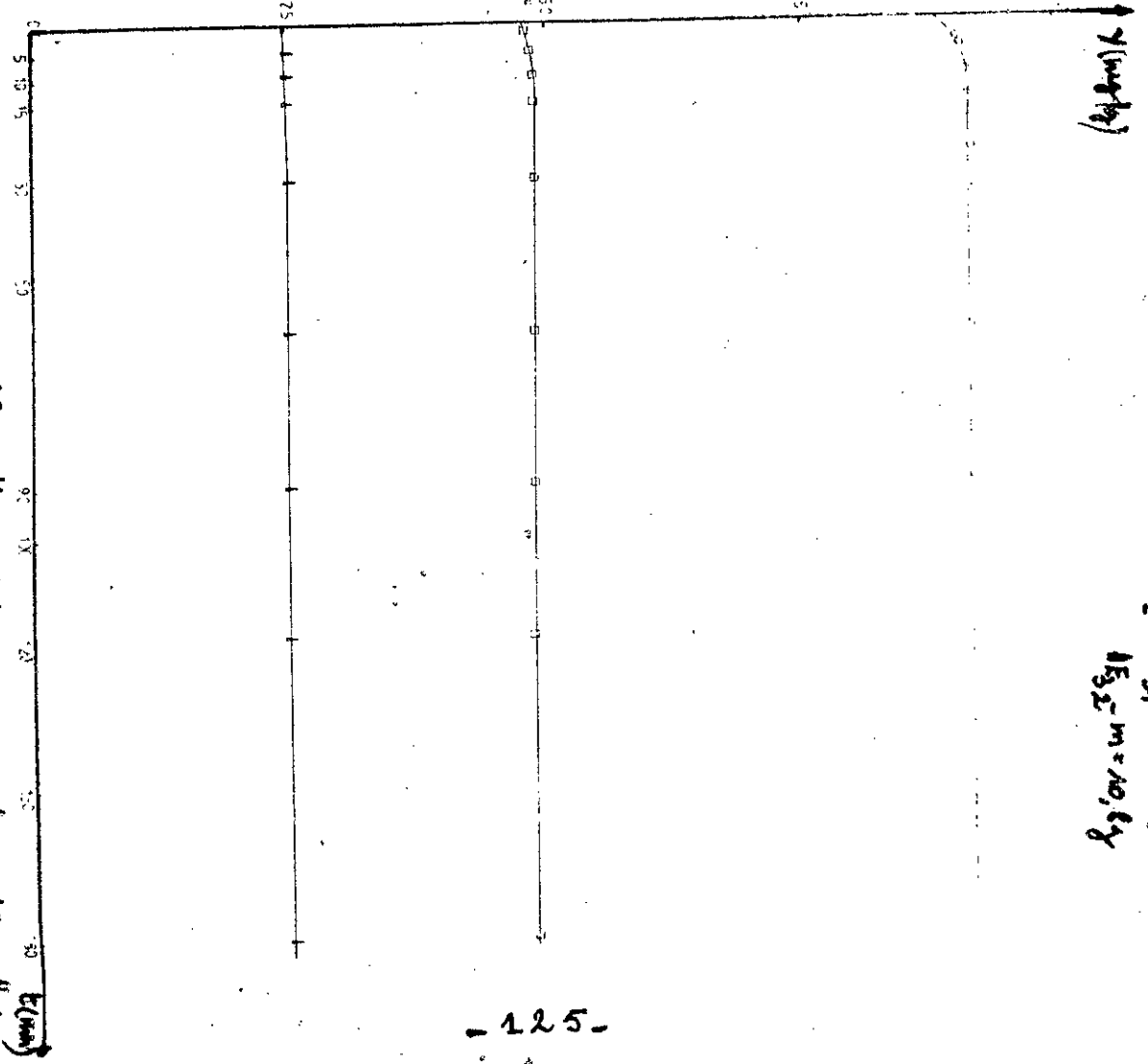


Fig-22- Influence de la masse sur la cinétique d'adsorption.  
 $Y = f(t)$

$0E_{37} - m = 2,3g$   
 $0E_{38} - m = 5,4g$   
 $1E_{39} - m = 10,8g$

$0E_{37} - m = 2,3g$   
 $0E_{38} - m = 5,4g$   
 $+ E_{39} - m = 10,8g$

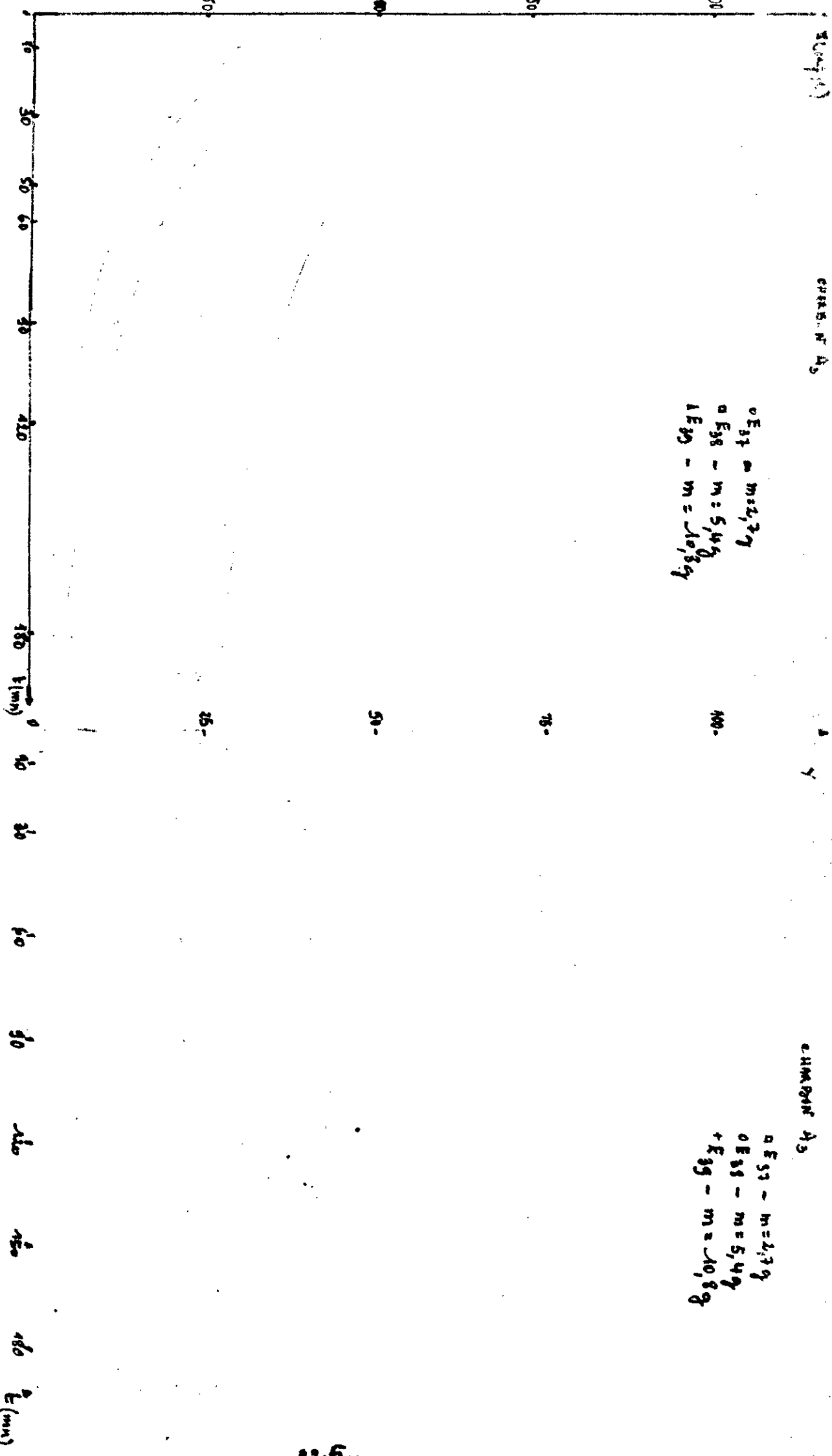
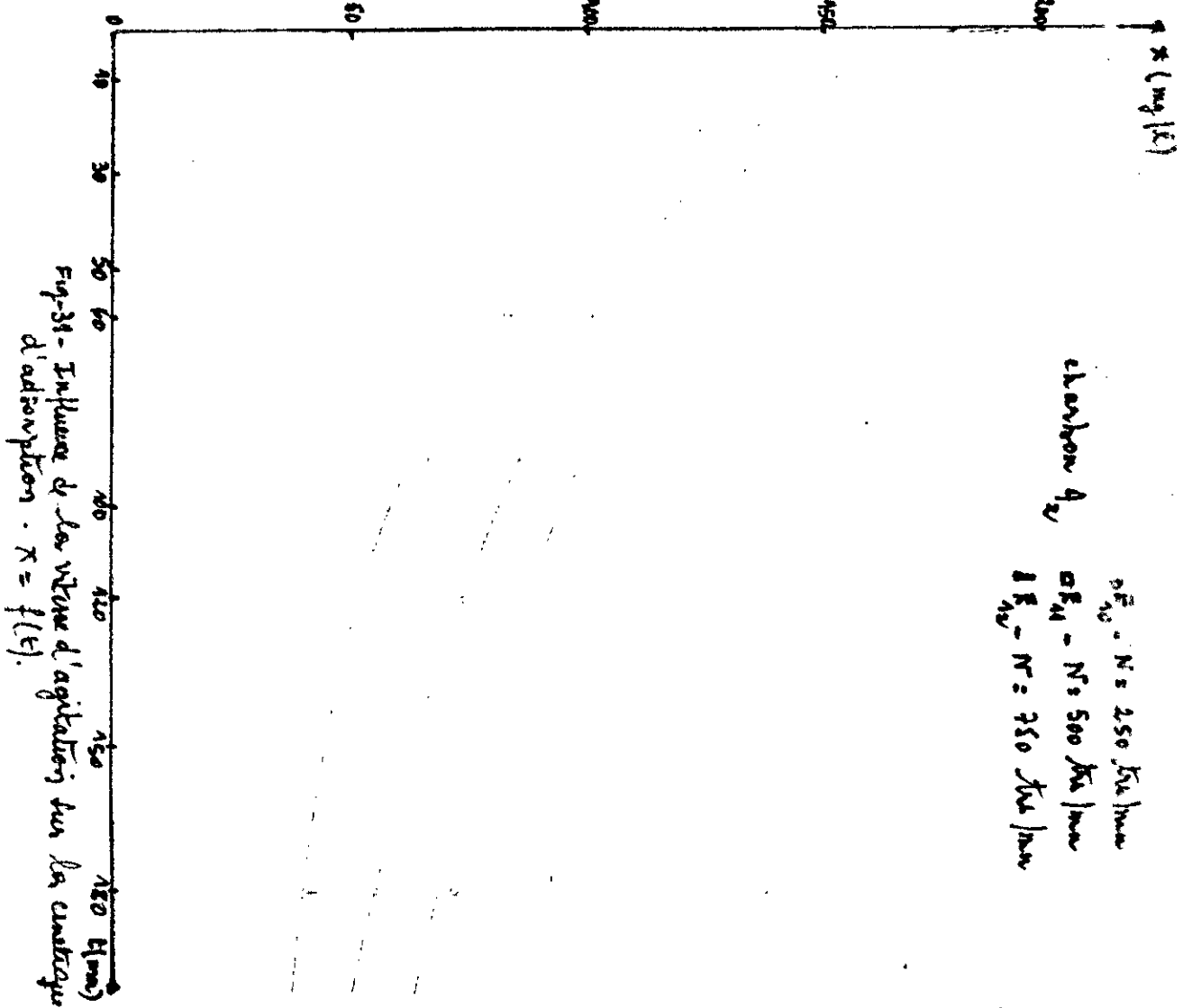


Fig-28- Influence de la masse sur la cinétique d'adsorption  
 $X = f(t)$ .

Fig-30- Influence de la Masse sur la cinétique d'adsorption  $Y = f(t)$ .

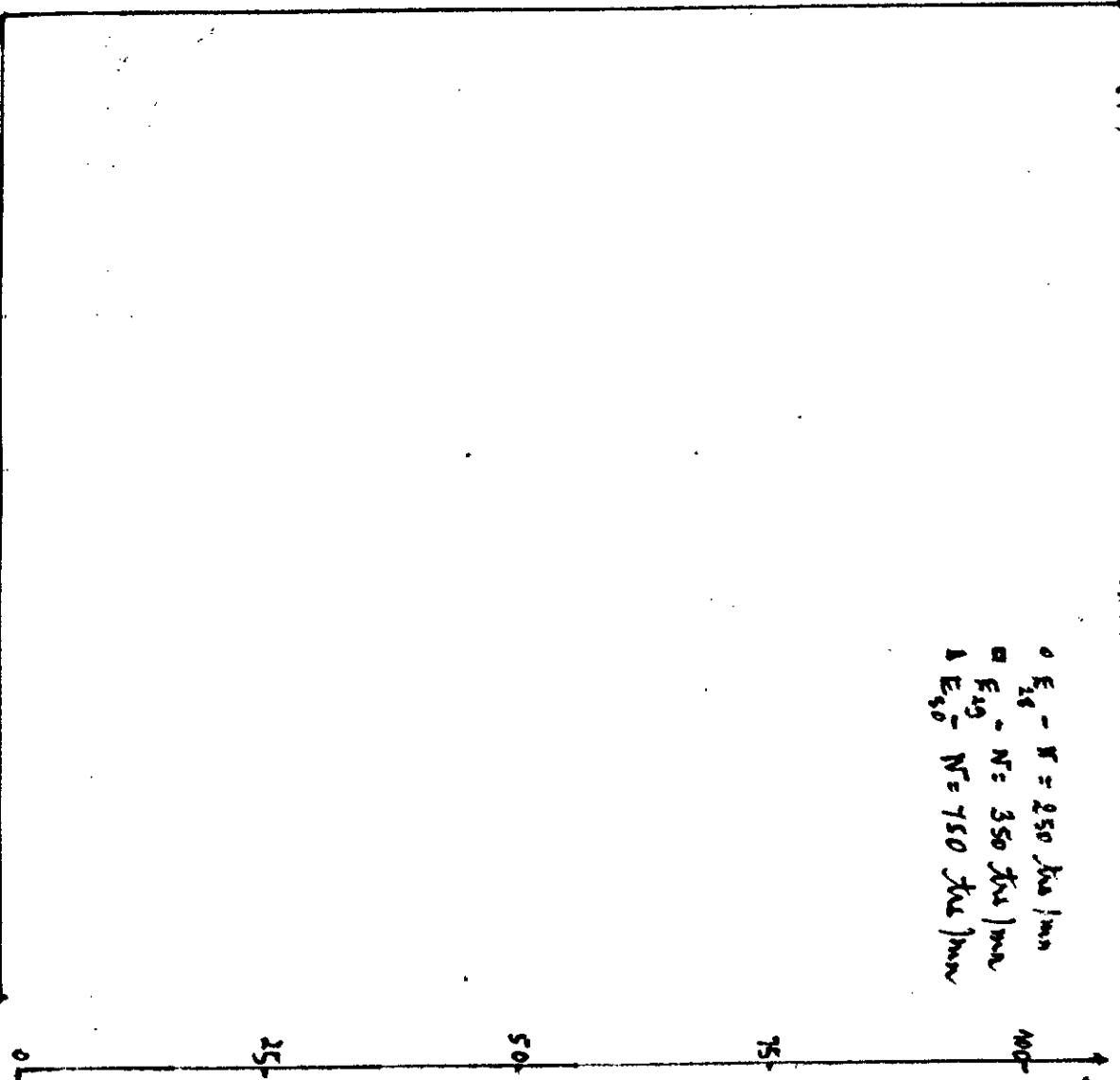


x (mg/L)

CHARBON A<sub>1</sub>

○ E<sub>18</sub> - N = 250 J/s/m<sup>2</sup>  
 □ E<sub>19</sub> - N = 350 J/s/m<sup>2</sup>  
 △ E<sub>30</sub> - N = 750 J/s/m<sup>2</sup>

Fig-33- Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'adsorption, x = f(t).

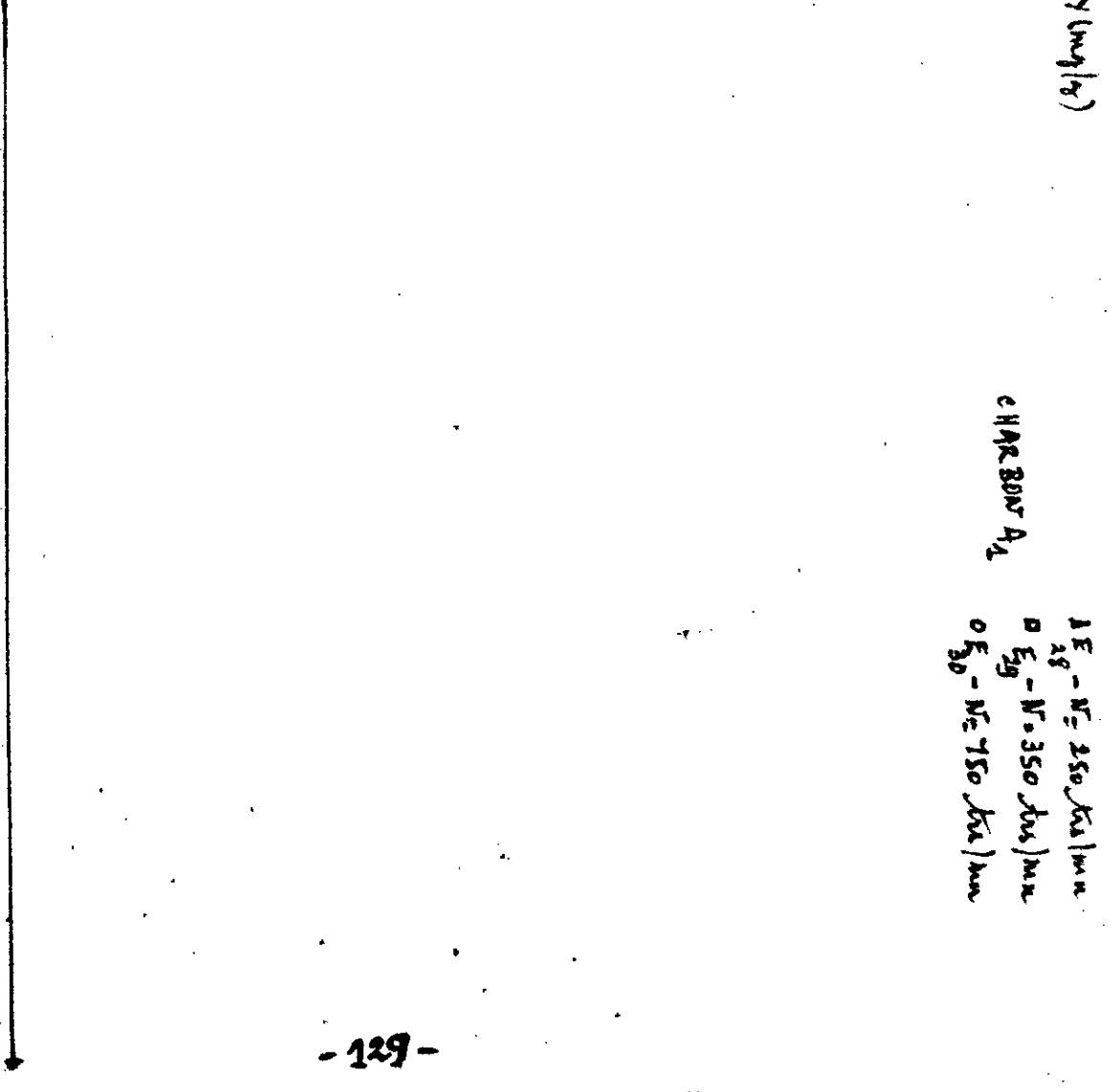


y (mg/g)

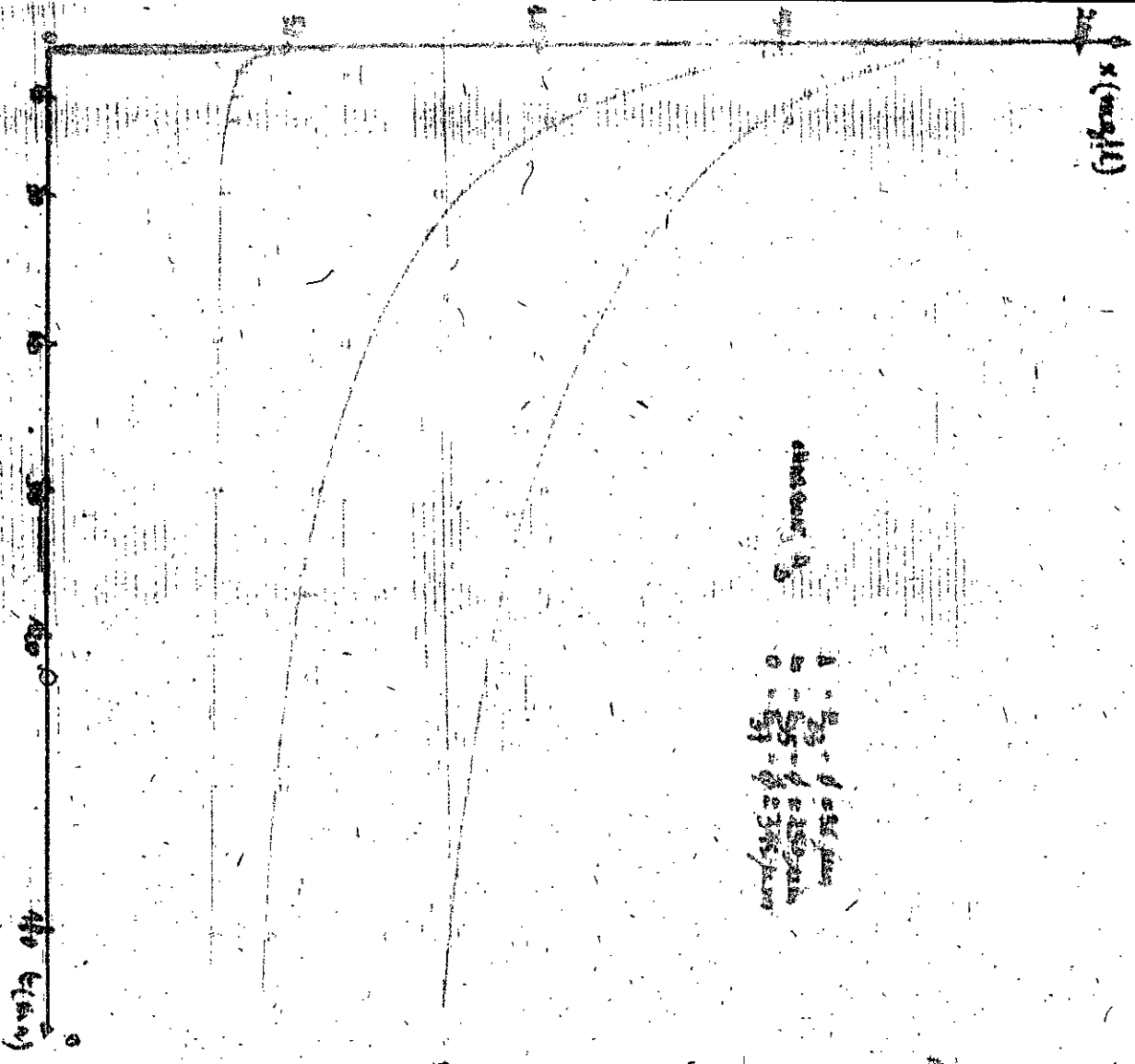
CHARBON A<sub>1</sub>

△ E<sub>18</sub> - N = 250 J/s/m<sup>2</sup>  
 □ E<sub>19</sub> - N = 350 J/s/m<sup>2</sup>  
 ○ E<sub>30</sub> - N = 750 J/s/m<sup>2</sup>

Fig-34- Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'adsorption, y = f(t).

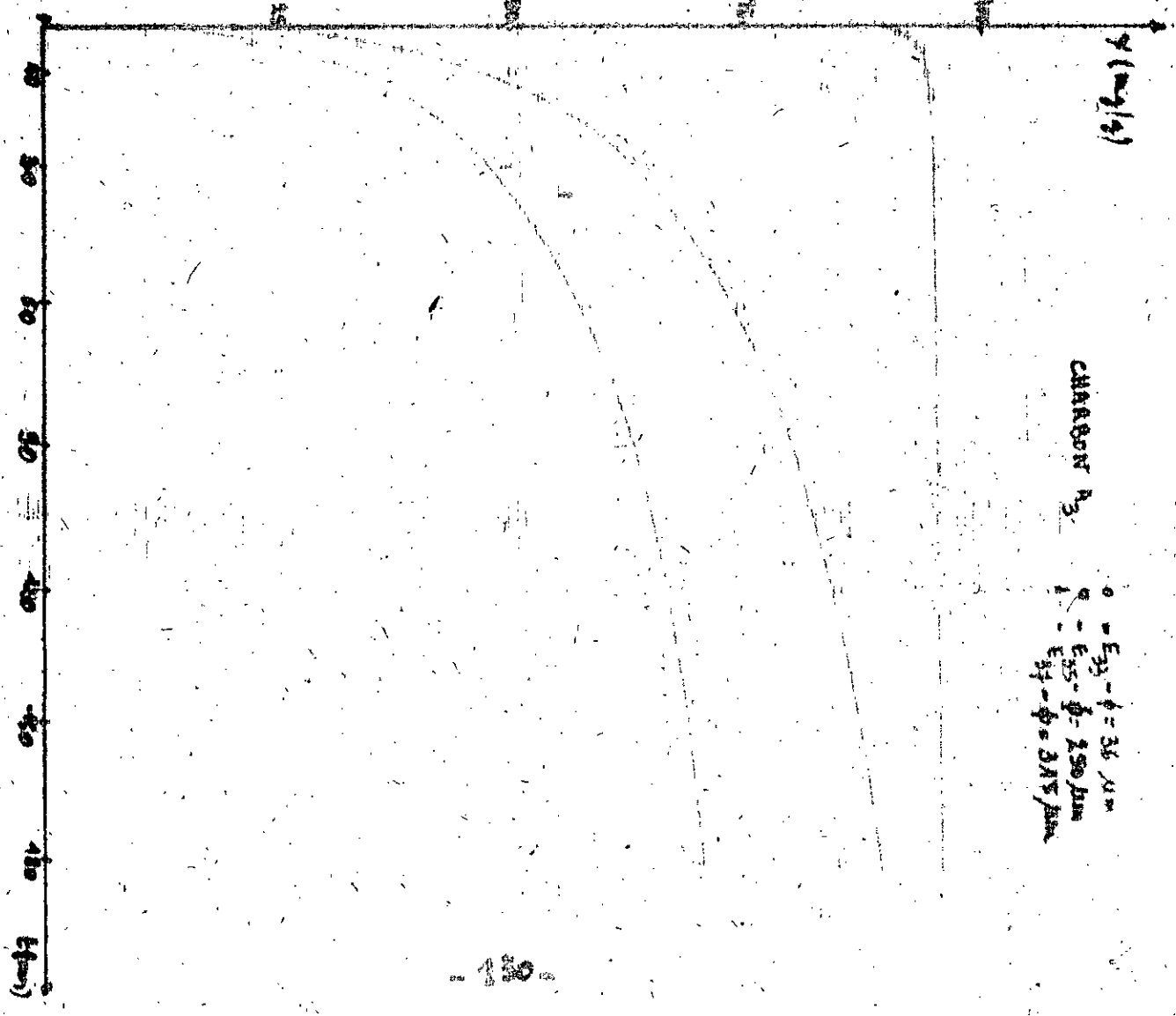






Charbon A3  
 1 -  $d = 36 \mu m$   
 2 -  $d = 150 \mu m$   
 3 -  $d = 315 \mu m$

Fig-27 - Influence de la granulométrie sur la cinétique d'adsorption  $x = f(t)$ .



Charbon A3  
 1 -  $d = 36 \mu m$   
 2 -  $d = 150 \mu m$   
 3 -  $d = 315 \mu m$

Fig-28 - Influence de la granulométrie sur la cinétique d'adsorption  $y = f(t)$ .

TABLEAU A.II.2. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION  
SUR LE TEMPS DE DEMI-SATURATION.  $t_{0,5}$

EXPE- RIENCES	TYPE DE CHARBON	N (trs/mn)	$\varnothing$ ( $\mu$ m)	$X_0$ (mg/L)	V/m (L/g)	$t_{0,5}$ mn
E <sub>10</sub>	A <sub>2</sub>	250	1130	200	0,50	79
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	500	1130	200	0,50	65
E <sub>12</sub>	A <sub>2</sub>	750	1130	200	0,50	33

TABLEAU A.II.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE  
SUR LE TEMPS DE DEMI-SATURATION  $t_{0,5}$

EXPE- RIENCES	TYPE DE CHARBON	$X_0$ (mg/L)	$\varnothing$ ( $\mu$ m)	N (trs/mn)	V/m (L/g)	$t_{0,5}$ mn
E <sub>13</sub>	A <sub>2</sub>	400	1130	500	0,50	43,5
E <sub>14</sub>	A <sub>2</sub>	300	1130	500	0,50	46
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	200	1130	500	0,50	65

TABLEAU A.11.4. INFLUENCE DE LA MASSE SUR LE TEMPS  
DE DEMI-SATURATION  $t_{0,5}$

EXPE- RIENCES	TYPE DE CHARBON	V/m (L/g)	$\phi$ ( $\mu$ m)	$X_0$ (mg/L)	N (trs/mn)	$t_{0,5}$ mn
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	315	200	750	24
E <sub>17</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	315	200	750	4,5
E <sub>18</sub>	A <sub>2</sub>	0,125	315	200	750	0,5
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	250	200	750	7,5
E <sub>20</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	250	200	750	1
E <sub>21</sub>	A <sub>2</sub>	0,125	250	200	750	0,5
E <sub>35</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	250	200	750	13
E <sub>36</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	250	200	750	13
E <sub>37</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	315	200	750	33
E <sub>38</sub>	A <sub>3</sub>	0,25	315	200	750	9
E <sub>39</sub>	A <sub>3</sub>	0,125	315	200	750	2

TABLEAU A.11.5. INFLUENCE DE LA MASSE SUR LE  
COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE EN PHASE LIQUIDE  $K_L$

EXPE- RIENCES	TYPE DE CHARBON	N (bros/mm)	$X_c$ (mg/L)	$\phi$ ( $\mu$ m)	v/m (L/g)	$K_L \cdot 10^5$ (m/s)
E <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	500	500	1130	0,50	7,81
E <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	500	500	1130	0,40	7,55
E <sub>3</sub>	A <sub>2</sub>	500	500	1130	0,30	6,92
E <sub>4</sub>	A <sub>2</sub>	500	500	1130	0,25	6,28
E <sub>5</sub>	A <sub>2</sub>	500	500	1130	0,20	5,68
E <sub>6</sub>	A <sub>2</sub>	500	500	1130	0,17	5,48
E <sub>7</sub>	A <sub>2</sub>	500	500	1130	0,15	5,11
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	315	0,50	19,81
E <sub>17</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	315	0,25	17,63
E <sub>18</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	315	0,125	9,34
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	250	0,50	13,53
E <sub>20</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	250	0,25	10,53
E <sub>21</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	250	0,125	8,22
E <sub>24</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	36	0,50	9,54
E <sub>24</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	36	0,25	4,96

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARB.	N (trs/mn)	X <sub>0</sub> (mg/L)	∅ (um)	V/m (L/g)	K <sub>L</sub> .10 <sup>5</sup> (m/s)
E <sub>30</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	36	0,50	10,78
E <sub>31</sub>	A <sub>1</sub>	750	200	36	0,25	5,82
E <sub>32</sub>	A <sub>1</sub>	750	200	36	0,125	2,90
E <sub>33</sub>	A <sub>3</sub>	750	200	36	0,50	6,24
E <sub>34</sub>	A <sub>3</sub>	750	200	36	0,25	4,31
E <sub>35</sub>	A <sub>3</sub>	750	200	250	0,50	7,59
E <sub>36</sub>	A <sub>3</sub>	750	200	250	0,25	6,81
E <sub>37</sub>	A <sub>3</sub>	750	200	315	0,50	11,38
E <sub>38</sub>	A <sub>3</sub>	750	200	315	0,25	8,25
E <sub>39</sub>	A <sub>3</sub>	750	200	315	0,125	5,21

TABLEAU A.11.6. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION  
INITIALE SUR LE COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE  
EN PHASE LIQUIDE K<sub>L</sub>

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	X <sub>0</sub> (mg/L)	N (trs/mn)	∅ (um)	V/m (L/g)	K <sub>L</sub> .10 <sup>5</sup> (m/s)
E <sub>13</sub>	A <sub>2</sub>	400	500	1130	0,50	7,99
E <sub>14</sub>	A <sub>2</sub>	300	500	1130	0,50	9,08
E <sub>14</sub>	A <sub>2</sub>	200	500	1130	0,50	11,84
E <sub>15</sub>		100	500	1130	0,50	15,39

TABLEAU A.11.7. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION  
SUR LE COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE EN PHASE  
LIQUIDE  $K_L$

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	N (trs/mn)	$X_0$ (mg/L)	$\phi$ ( $\mu$ m)	V/m (L/g)	$K_L \cdot 10^5$ (m/s)
E <sub>10</sub>	A <sub>2</sub>	250	200	1130	0,50	7,70
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	500	200	1130	0,50	11,84
E <sub>12</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	1130	0,50	19,54
E <sub>28</sub>	A <sub>1</sub>	250	200	36	0,50	9,26
E <sub>29</sub>	A <sub>1</sub>	350	200	36	0,50	9,74
E <sub>30</sub>	A <sub>1</sub>	750	200	36	0,50	10,78

TABLEAU A.11.8. INFLUENCE DU TYPE DE CHARBON SUR LE  
COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE EN PHASE LIQUIDE  $K_L$

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	X (mg/L)	N (trs/mn)	$\phi$ $\mu$ m	V/m L/g	$K_L \cdot 10^5$ m/s
E <sub>25</sub>	A <sub>1</sub>	200	500	36	0,50	10,65
E <sub>26</sub>	A <sub>2</sub>	200	500	36	0,50	6,91
E <sub>27</sub>	A <sub>3</sub>	200	500	36	0,50	5,86

TABLEAU A.11.9. DISTRIBUTION DES CONCENTRATION A  
L'INTERFACE LIQUIDE-SOLIDE, EN PHASES LIQUIDE ET SOLIDE

EXPERI- ENCES.	TYPE DE CHARBON	t (mn)	X* (mg/L)	Y* (mg/L)
E <sub>10</sub>	A <sub>2</sub>	1	109	154,50
		2	107,50	134
		15	103	133
		60	91,60	130
		90	83,57	127
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	1	121	137,5
		15	114	136
		30	100	132,5
		60	80	126,
		90	70	121,75
E <sub>12</sub>	A <sub>2</sub>	1	130,98	140
		2	123,42	138,50
		30	86,70	128
		60	69,02	121,50
		90	57,18	115
E <sub>13</sub>	A <sub>2</sub>	1	233,5	156
		2	235	155,5
		10	224	154,75
		15	222,5	154,50
		30	221	154,25

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	t (mn)	X* (mg/L)	Y* (mg/L)
E <sub>14</sub>	A <sub>2</sub>	1	182,5	150
		2	179,4	149,50
		15	173,9	148,50
		30	163,2	147,50
		60	144,7	143
E <sub>15</sub>	A <sub>2</sub>	1	55,81	116,50
		5	53,74	114,50
		15	49,98	112,50
		30	41,30	107,50
		60	29	98,50
E <sub>17</sub>	A <sub>2</sub>	1	105,75	134
		2	97	131,50
		15	63,83	119
		60	25,83	110
		90	17,72	105,25
E <sub>18</sub>	A <sub>2</sub>	1	95,80	131
		5	87,06	128
		10	32,87	102
		15	19,86	90
		30	10,79	79
E <sub>20</sub>	A <sub>2</sub>	1	71,45	122
		5	57,30	116
		10	49,15	112
		15	41,15	107
		30	25,38	95



EXPERI- ENCES.	TYPE DE CHARBON	t (mn)	X* (mg/L)	Y* (mg/L)
E <sub>21</sub>	A <sub>2</sub>	1	35,92	103,50
		5	18,99	90
		10	15,27	85
		15	10,94	79,50
		30	4,78	68
E <sub>24</sub>	A <sub>2</sub>	1	7,01	72
		2	6,90	72
		5	5,94	68
		10	5,50	68
		15	5,47	68
E <sub>25</sub>	A <sub>1</sub>	1	22,08	111,50
		2	21,24	114
		5	20,49	110,75
		10	19,19	108
		15	18,26	107
E <sub>26</sub>	A <sub>2</sub>	1	39,60	117,50
		2	42,30	107,50
		5	33,81	102,50
		10	30,41	99,50
		15	28,60	99
E <sub>27</sub>	A <sub>2</sub>	1	61,57	117,50
		2	56,52	115,50
		5	48,02	111
		10	43,84	109
		15	43,03	108

EXPERI- FNCES	TYPE DE CHARBON	t (mn)	X* (mg/L)	Y* (mg/L)
E <sub>28</sub>	A <sub>1</sub>	1	44,71	122
		2	42,83	121,50
		10	35,45	118
		15	32,64	117
		30	28,77	115
E <sub>29</sub>	A <sub>2</sub>	1	36,52	118,50
		2	32,82	117
		4	30	115,50
		10	22,56	111
		15	21,79	110,50
E <sub>30</sub>	A <sub>1</sub>	1	20,86	110
		2	20,09	109
		5	17,93	107,25
		7	17,54	107
		10	16,62	106,25
E <sub>31</sub>	A <sub>1</sub>	1	7,51	97
		5	4,97	92
		10	4,32	91
		15	4,11	90,50
		30	3,73	90

TABLEAU A.II.10. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION  
SUR LE COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE EN PHASE  
SOLIDE  $K_s$

EXPERI- ENCES.	TYPE DE CHARBON	N (trs/mn)	$X_0$ (mg/L)	$\phi$ um	V/m (L/g)	t (mn)	$K_s \cdot 10^3$ (m/s)
E <sub>10</sub>	A <sub>2</sub>	250	200	1130	0,50	1	4,76
						2	4,69
						15	3,12
						60	1,77
						90	1,33
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	500	200	1130	0,50	1	6,58
						15	4,28
						30	3,63
						60	2,75
						90	2,12
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	1130	0,50	1	8,26
						2	8,26
						30	4,90
						60	3,84
						90	3,34
E <sub>28</sub>	A <sub>1</sub>	250	200	36	0,50	1	0,17
						2	0,16
						10	0,09
						15	0,06
						30	0,05

EXPERIENCES.	TYPE DE CHARBON	N (Lrs/mr)	$\lambda_D$ (mg/L)	$\phi$ un	V/m (L/g)	$\tau$ (min)	$K_S \cdot 10^8$ (m/s)
E <sub>29</sub>	A <sub>1</sub>	350	200	36	0,50	1	0,25
						2	0,22
						4	0,21
						10	0,11
						15	0,062
E <sub>25</sub>	A <sub>1</sub>	500	200	36	0,50	1	0,29
						2	0,25
						5	0,18
						10	0,12
						15	0,10
E <sub>30</sub>	A <sub>1</sub>	750	200	36	0,50	1	0,38
						2	0,33
						5	0,24
						7	0,22
						10	0,18

TABLEAU A.II.11. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE  
SUR LE COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE EN PHASE SOLIDE  $K_s$

EXPERIENCES	TYPE DE CHARB.	$X_0$ mg/L	N (trcs/mm)	$\phi$ ( $\mu$ m)	V/m (L/g)	t (mn)	$K_s \cdot 10^8$ (m/s)
E <sub>13</sub>	A <sub>2</sub>	400	500	1130	0,50	1	7,56
						2	7,56
						10	7,20
						15	6,80
						30	5,65
E <sub>14</sub>	A <sub>2</sub>	300	500	1130	0,50	1	7,17
						2	7,05
						15	5,20
						30	4,26
						60	3,41
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	200	500	1130	0,50	1	6,58
						15	4,28
						30	3,63
						60	2,75
						90	2,12
E <sub>15</sub>	A <sub>2</sub>	200	500	1130	0,50	1	5,41
						5	4,64
						15	3,45
						30	2,74
						60	1,94

TABLEAU A.11.12. INFLUENCE DE LA MASSE SUR LE COEFFICIENT  
DE TRANSFERT DE MASSE EN PHASE SOLIDE  $K_s$

EXPERI ENCES	TYPE DE CHARB.	Y/m (L/g)	$X_o$ (mg/L)	N (trs/mn)	$\emptyset$ ( $\mu$ m)	t (mn)	$K_s \cdot 10^8$ (m/s)
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	200	750	315	1	2,24
						2	2
						15	0,78
						30	0,53
						60	0,38
E <sub>17</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	200	750	315	1	1,91
						5	1,60
						10	0,49
						15	0,28
						30	0,09
E <sub>18</sub>	A <sub>2</sub>	0,125	200	750	315	1	1,21
						5	0,88
						10	0,33
						15	0,17
						30	0,04
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	200	750	250	1	2,10
						2	1,74
						10	0,97
						30	0,52
						60	0,30
E <sub>20</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	200	750	250	1	1,43
						5	1,08
						10	0,44
						15	0,31
						30	0,14

EXPERI ENCES.	TYPE DE CHARB.	Y/m (L/g)	X <sub>0</sub> (mg/L)	N (trs/mn)	∅ (um)	t (mn)	K <sub>s</sub> · 10 <sup>8</sup> (m/s)
E <sub>21</sub>	A <sub>2</sub>	0,125	200	750	200	1	0,50
						5	0,45
						10	0,12
						15	0,10
						30	0,05
E <sub>23</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	200	750	36	1	1,11
						2	1,06
						10	0,36
						15	0,31
						20	0,12
E <sub>24</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	200	750	36	1	0,66
						2	0,47
						5	0,33
						10	0,079
						15	0,041
E <sub>30</sub>	A <sub>1</sub>	0,50	200	750	36	1	0,38
						2	0,33
						5	0,24
						7	0,22
						10	0,18
E <sub>31</sub>	A <sub>1</sub>	0,25	200	750	36	1	0,045
						5	0,038
						10	0,025
						15	0,017
						30	0,011

EXPERIENCES	TYPE DE CHARBON	Y/m (L/g)	X (mg/l)	N trs/mn)	∅ (um)	t (mn)	$K_s \cdot 10^8$ (m/s)
E <sub>32</sub>	A <sub>1</sub>	0,125	200	750	36	1	0,022
						2	0,020
						4	0,016
						10	0,013
						15	
E <sub>33</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	200	750	36	1	1,30
						2	1,20
						4	0,96
						10	0,74
						15	0,34
E <sub>34</sub>	A <sub>3</sub>	0,25	200	750	36	1	1,53
						2	1,36
						4	0,71
						5	0,37
E <sub>35</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	200	750	36	1	2,18
						2	2,09
						10	1,51
						15	1,23
						30	0,93
E <sub>36</sub>	A <sub>3</sub>	0,25	200	750	250	1	1,85
						2	1,70
						10	1,24
						15	0,94
						30	0,73



EXPERI ENCES	TYPE DE CHARBON	$X_0$ (mg/L)	$\varnothing$ ( $\mu\text{m}$ )	N (trs/mn)	V/m (L/g)	t (mn)	$K_s \cdot 10^8$ (m/s)
E <sub>37</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	200	750	315	1	2,63
						2	2,57
						5	2,11
						10	1,80
						15	1,50
E <sub>38</sub>	A <sub>3</sub>	0,25	200	750	315	30	1,10
						1	2,35
						5	1,60
						10	1,45
						15	1,11
E <sub>39</sub>	A <sub>3</sub>	0,125	200	750	315	30	0,75
						1	1,85
						4	1,23
						10	0,84
						20	0,49
						30	0,31

TABEAU A.11.13. INFLUENCE DU TYPE DE CHARBON SUR LE  
COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MASSE EN PHASE SOLIDE  $K_s$

EXPERIENCES	TYPE DE CHARBON	$X_0$ (mg/L)	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	N (trs/mn)	V/m (L/g)	t (mn)	$K_s \cdot 10^3$ (m/s)
E <sub>25</sub>	A <sub>1</sub>	200	36	500	0,50	1	0,29
						2	0,25
						5	0,18
						10	0,12
						15	0,10
E <sub>26</sub>	A <sub>2</sub>	200	36	500	0,50	1	0,81
						2	0,68
						5	0,45
						10	0,30
						15	6,22
E <sub>27</sub>	3	200	36	500	0,50	1	1,01
						2	0,81
						5	0,55
						10	0,40
						15	0,25

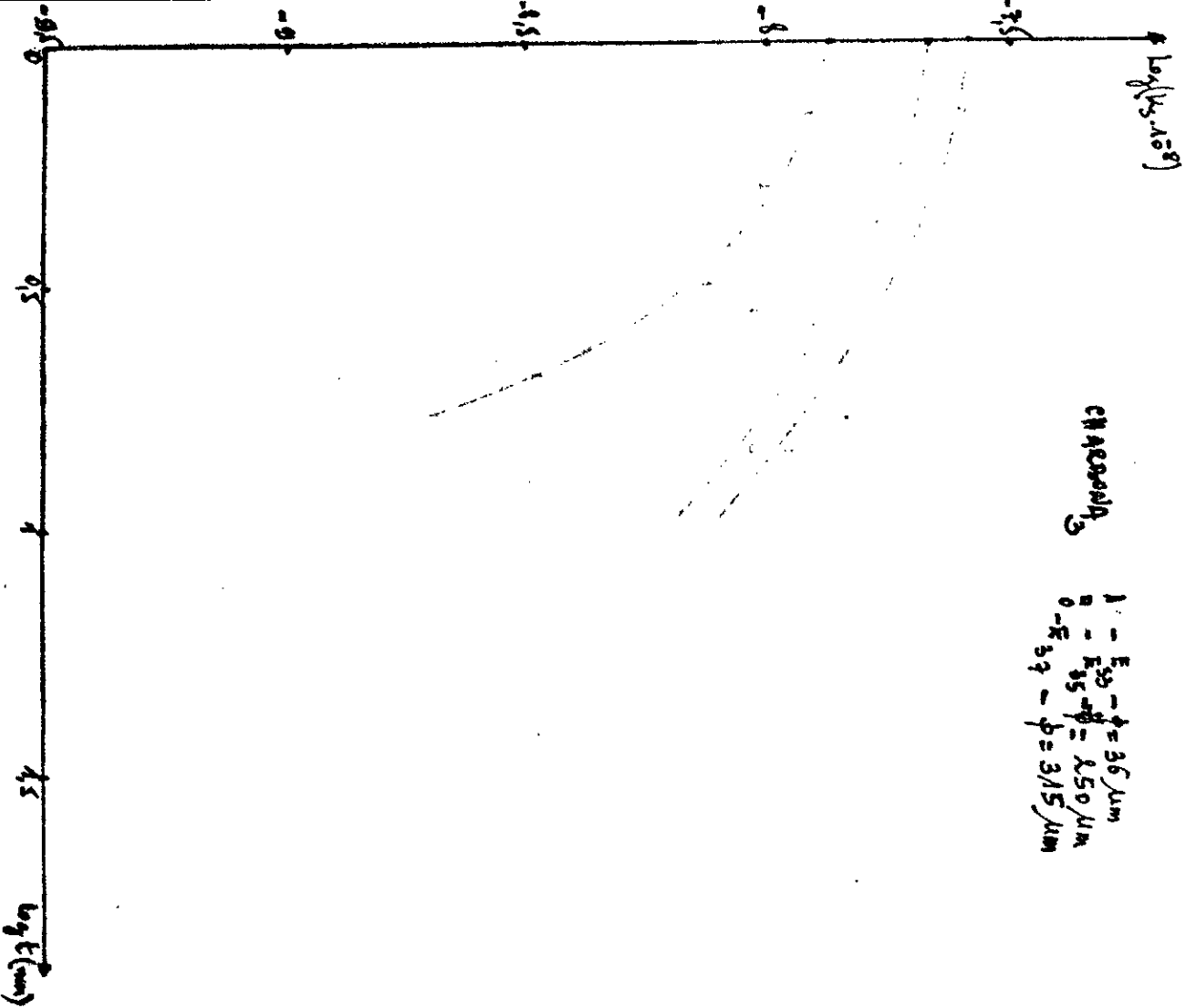


Fig-38 - Influence de la granulométrie sur le coefficient de transfert de masse en phase solide  $K_s$ .

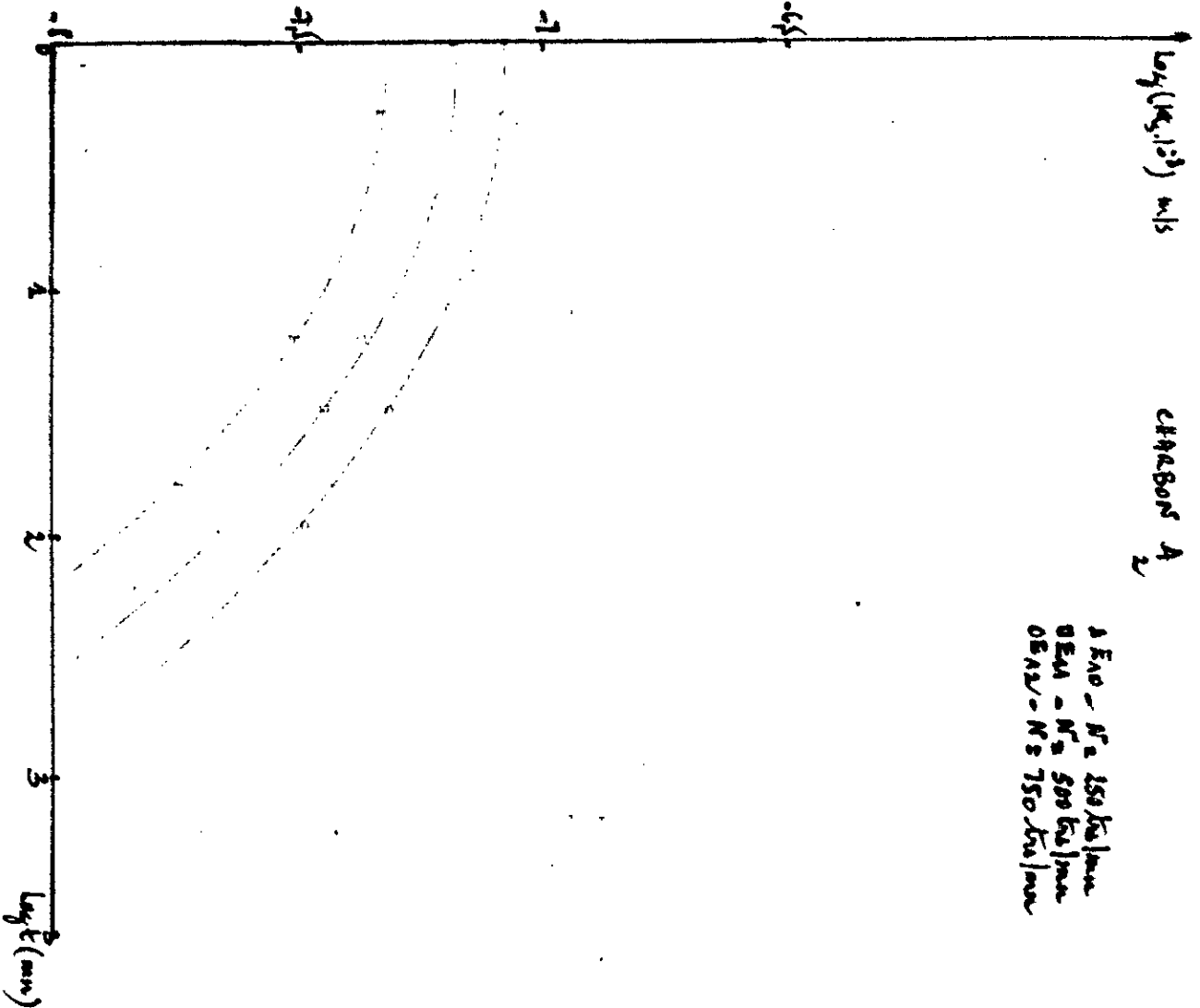


Fig-40 - Influence de la vitesse de rotation sur le coefficient de transfert de masse en phase solide  $K_s$ .

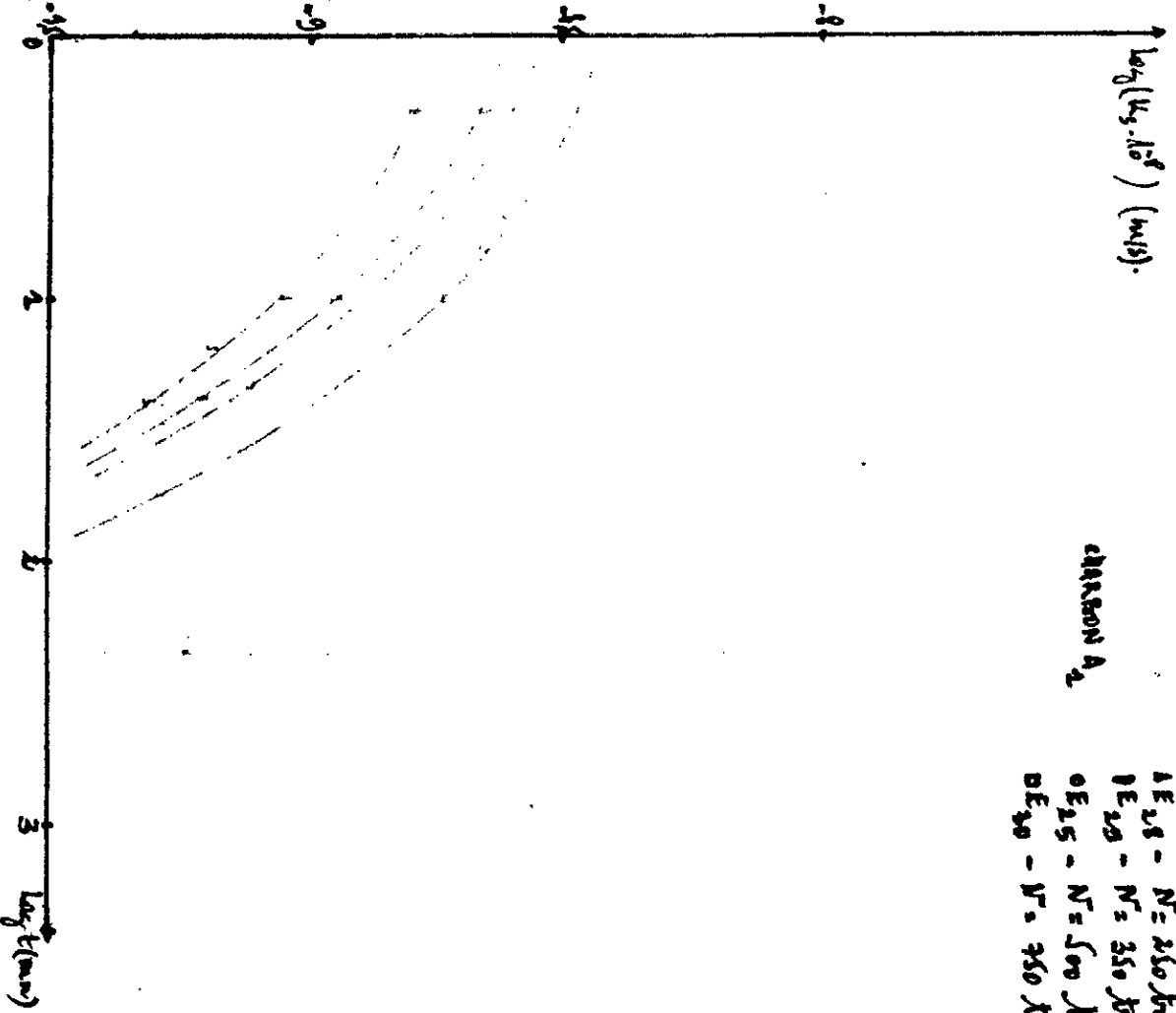


Fig-41 - Influence de la vitesse d'agitateur sur le coefficient de transfert de masse en phase solide K<sub>s</sub>.

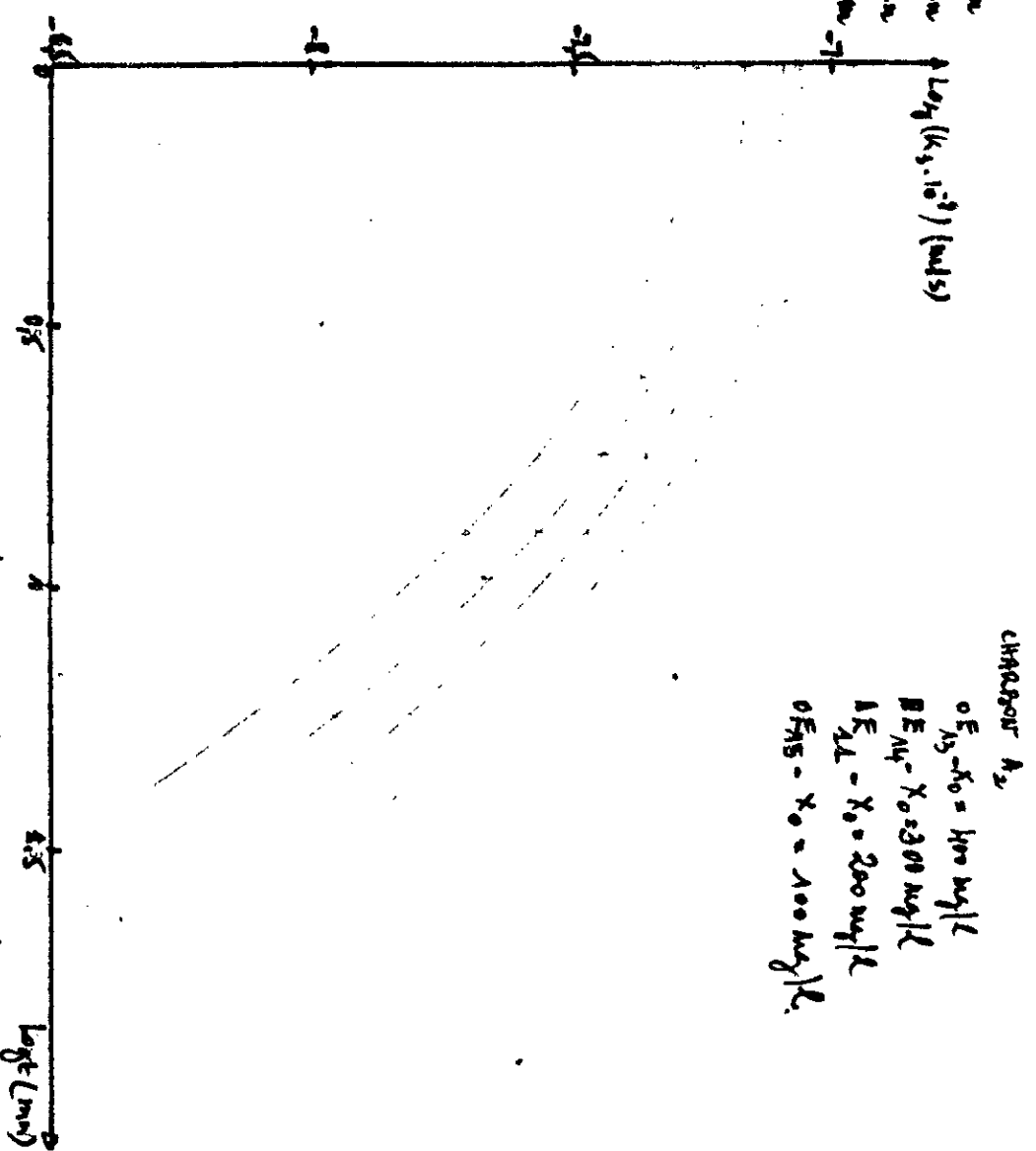
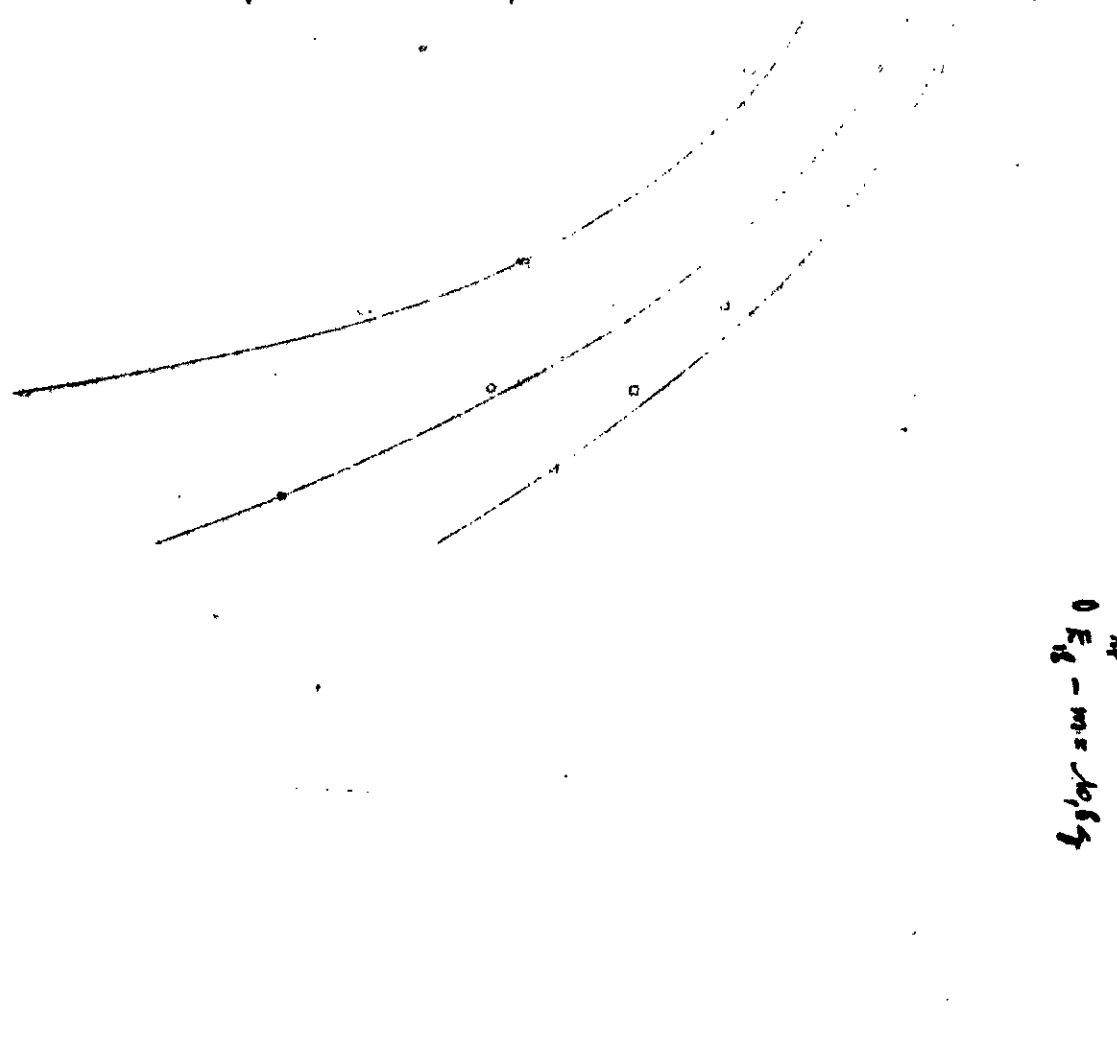


Fig-42 - Influence de la concentration initiale sur le coefficient de transfert de masse en phase solide K<sub>s</sub>.

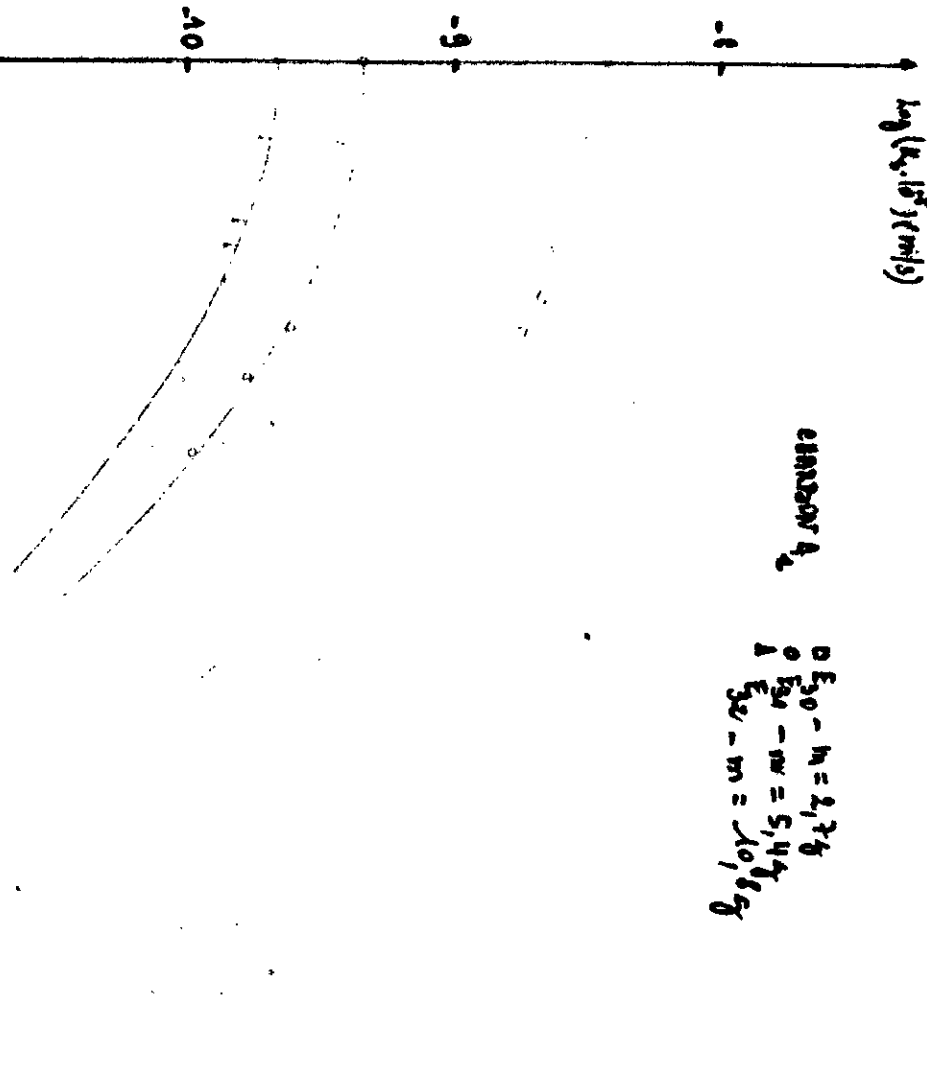
$\log(K_s \cdot 10^5) \text{ (ml/s)}$



CHAPON A<sub>2</sub>  
 D E<sub>45</sub> - m = 2,7 g  
 O E<sub>47</sub> - m = 4,4 g  
 Δ E<sub>48</sub> - m = 10,8 g

Fig. 43 - Influence de la masse sur le coefficient de diffusion pour le verre en phase solide K<sub>s</sub>.

$\log(K_s \cdot 10^5) \text{ (ml/s)}$



CHAPON A<sub>2</sub>  
 D E<sub>30</sub> - m = 2,7 g  
 O E<sub>34</sub> - m = 5,4 g  
 Δ E<sub>36</sub> - m = 10,8 g

Fig. 44 - Influence de la masse sur le coefficient de transmission pour le verre en phase solide K<sub>s</sub>.

$\log(K_s \cdot 10^3) \text{ (ml/s)}$

CHARBON A3

- DE37 - m = 2,77g
- DE38 - m = 6,44g
- DE39 - m = 10,8g

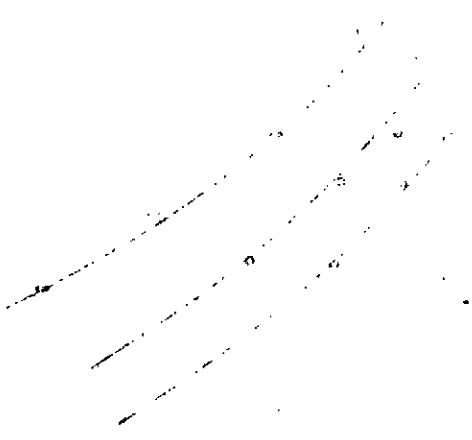


Fig. 41: Influence de la masse sur le coefficient de transport de masse pour le charbon A3.

$\log(K_s \cdot 10^3) \text{ (ml/s)}$

- AE15 - CHARBON A1
- AE16 - CHARBON A2
- AE17 - CHARBON A3

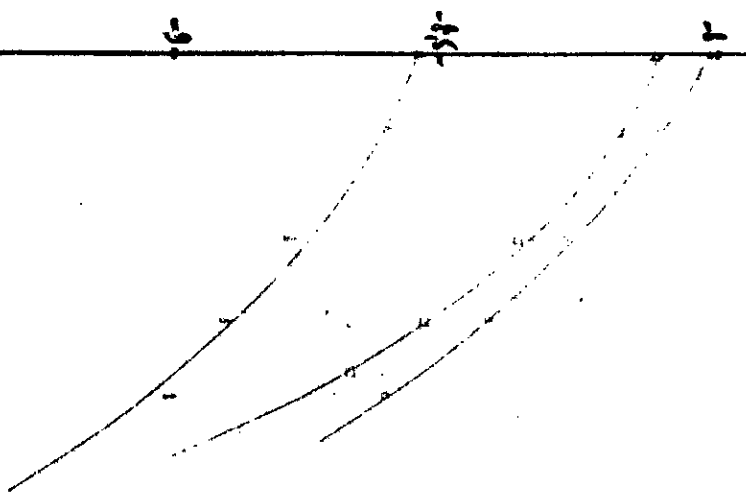


Fig. 42: Influence du type de charbon sur le coefficient de transport de masse en phase solide Ks.

TABLEAU A.II.14. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION SUR LA VITESSE D'ADSORPTION  $\overset{\circ}{N}_{Z,F,H}$

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	N (trs/mn)	$X_o$ (mg/L)	$\emptyset$ ( $\mu$ m)	V/m (L/g)	$\overset{\circ}{N}_{Z,F,H} \cdot 10^3$ (g/g.h $\frac{1}{2}$ )
E <sub>10</sub>	A <sub>2</sub>	250	200	1130	0,50	200
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	500	200	1130	0,50	224
E <sub>12</sub>	A <sub>2</sub>	750	200	1130	0,50	274
E <sub>28</sub>	A <sub>1</sub>	250	200	36	0,50	1093
E <sub>29</sub>	A <sub>1</sub>	350	200	36	0,50	1200
E <sub>30</sub>	A <sub>1</sub>	750	200	36	0,50	1460

TABLEAU A.II.15. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR LA VITESSE D'ADSORPTION  $\overset{\circ}{N}_{Z,F,H}$

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	$X_o$ (mg/L)	N (trs/mn)	$\emptyset$ ( $\mu$ m)	V/m (L/g)	$\overset{\circ}{N}_{Z,F,H}$ (g/g.h $\frac{1}{2}$ )
E <sub>13</sub>	A <sub>2</sub>	400	500	1130	0,50	274
E <sub>14</sub>	A <sub>2</sub>	300	500	1130	0,50	242
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	300	500	1130	0,50	224
E <sub>15</sub>	A <sub>2</sub>	100	500	1130	0,50	130

TABLEAU A.II.16. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LA  
VITESSE D'ADSORPTION  $N_{Z,F,H}^0$

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	$\phi$ / ( $\mu\text{m}$ )	$X_0$ ( $\text{mg/L}$ )	$N$ ( $\text{hrs, mn}$ )	$V/m$ ( $\text{L/g}$ )	$N_{Z,F,H}^0 \cdot 10^3$ ( $\text{g/g.h\%}$ )
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	315	200	750	0,50	370
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	250	200	750	0,50	615
E <sub>22</sub>	A <sub>2</sub>	90	200	750	0,50	1002
E <sub>23</sub>	A <sub>2</sub>	36	200	750	0,50	1200
E <sub>33</sub>	A <sub>3</sub>	36	200	750	0,50	1150
E <sub>35</sub>	A <sub>3</sub>	250	200	750	0,50	392
E <sub>37</sub>	A <sub>3</sub>	315	200	750	0,50	256

TABLEAU A.II.17. INFLUENCE DE LA MASSE SUR LA  
VITESSE D'ADSORPTION  $N_{Z,F,H}^0$

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	$V/m$ ( $\text{L/g}$ )	$X_0$ ( $\text{mg/L}$ )	$N$ ( $\text{hrs/mn}$ )	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	$N_{Z,F,H}^0$
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	200	750	315	370
E <sub>17</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	200	750	315	310
E <sub>18</sub>	A <sub>2</sub>	0,125	200	750	315	240



EXPERI - ENCES	TYPE DE CHARBON	V/m (L/g)	X <sub>O</sub> (mg/L)	N (trns/mn)	Ø (µm)	N <sub>Z, F, H</sub>
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	200	750	250	615
E <sub>20</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	200	750	250	500
E <sub>21</sub>	A <sub>2</sub>	0,125	200	750	250	350
E <sub>23</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	200	750	36	1200
E <sub>24</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	200	750	36	613
E <sub>30</sub>	A <sub>1</sub>	0,50	200	750	36	1460
E <sub>31</sub>	A <sub>1</sub>	0,25	200	750	36	764
E <sub>32</sub>	A <sub>1</sub>	0,125	200	750	36	359
E <sub>33</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	200	750	36	1150
E <sub>34</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	200	750	36	627
E <sub>35</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	200	750	250	392
E <sub>36</sub>	A <sub>3</sub>	0,25	200	750	250	264
E <sub>37</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	200	750	315	256
E <sub>38</sub>	A <sub>3</sub>	0,25	200	750	315	214
E <sub>39</sub>	A <sub>3</sub>	0,125	200	750	315	164

CHARTON A<sub>2</sub>

1 E<sub>10</sub> - N = 250 kts/min  
DE<sub>M</sub> - N = 500 kts/min  
0 E<sub>12</sub> - N = 750 kts/min

Y<sub>remade</sub> (mg/ls)

Y<sub>remade</sub> (mg/ls)

CHARTON A<sub>2</sub>

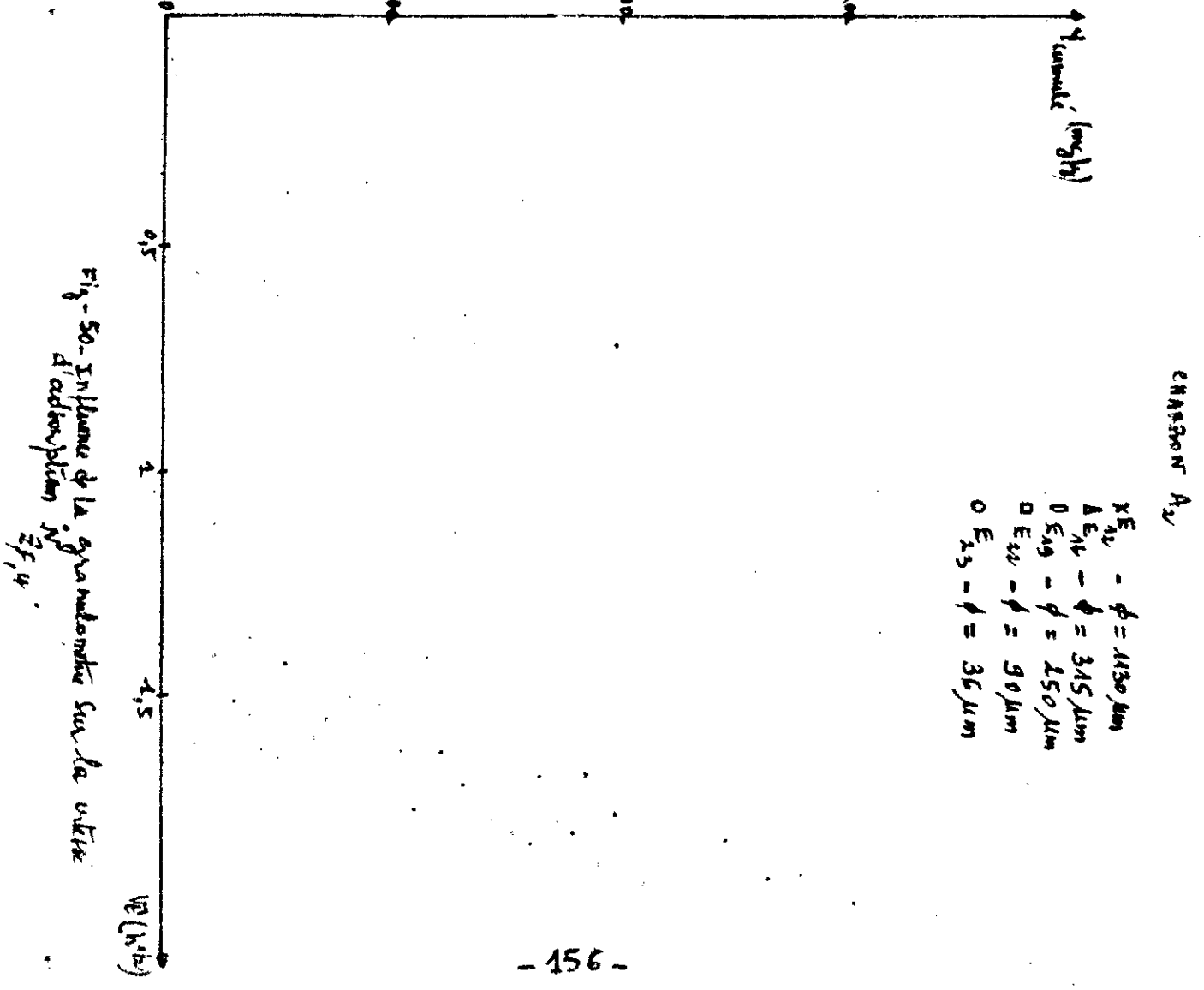
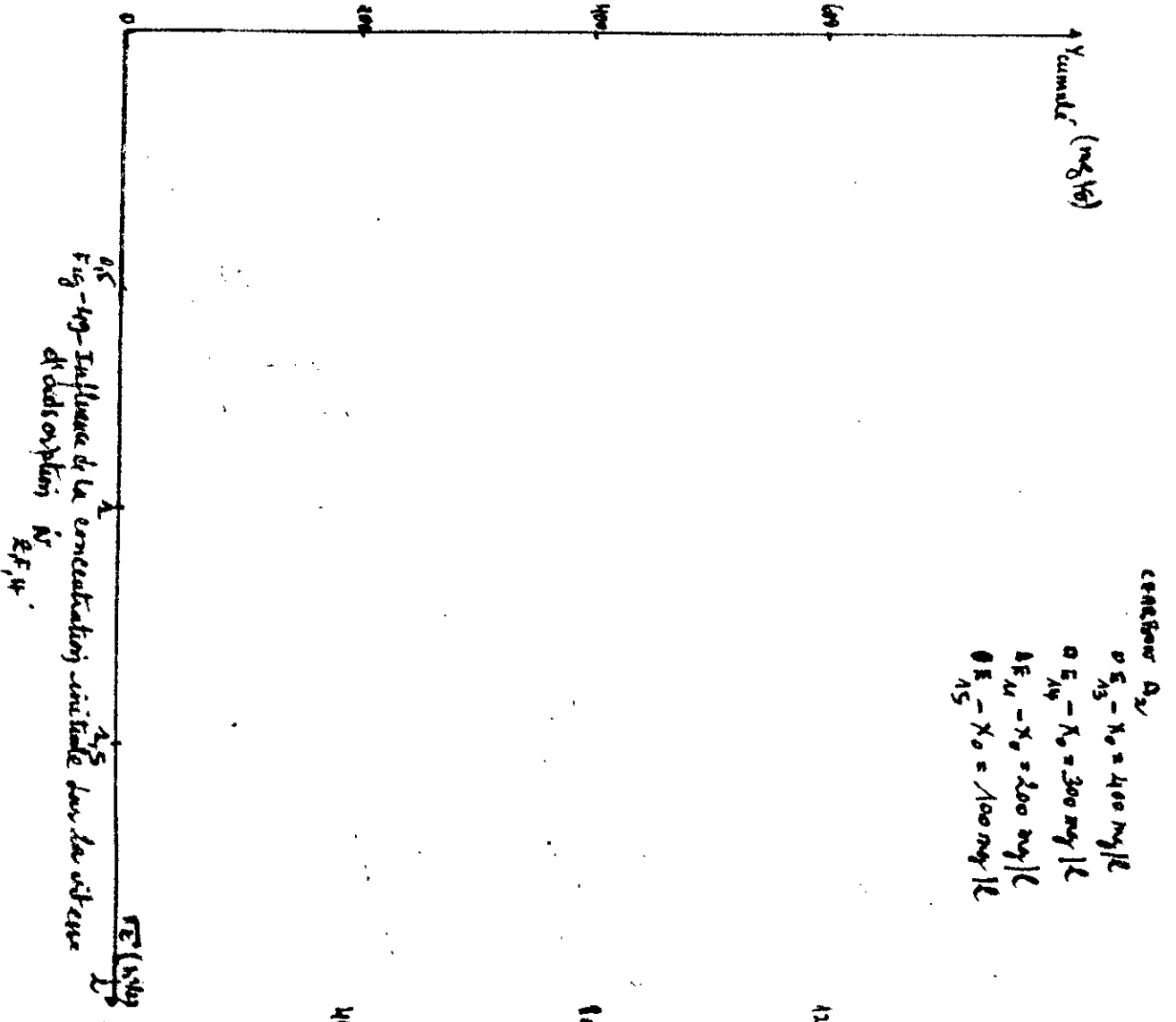
1 E<sub>18</sub> - N = 250 kts/min  
0 E<sub>20</sub> - N = 350 kts/min  
□ E<sub>30</sub> - N = 750 kts/min

Fig. 49 - Influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse d'absorption R<sub>2, F, U</sub>

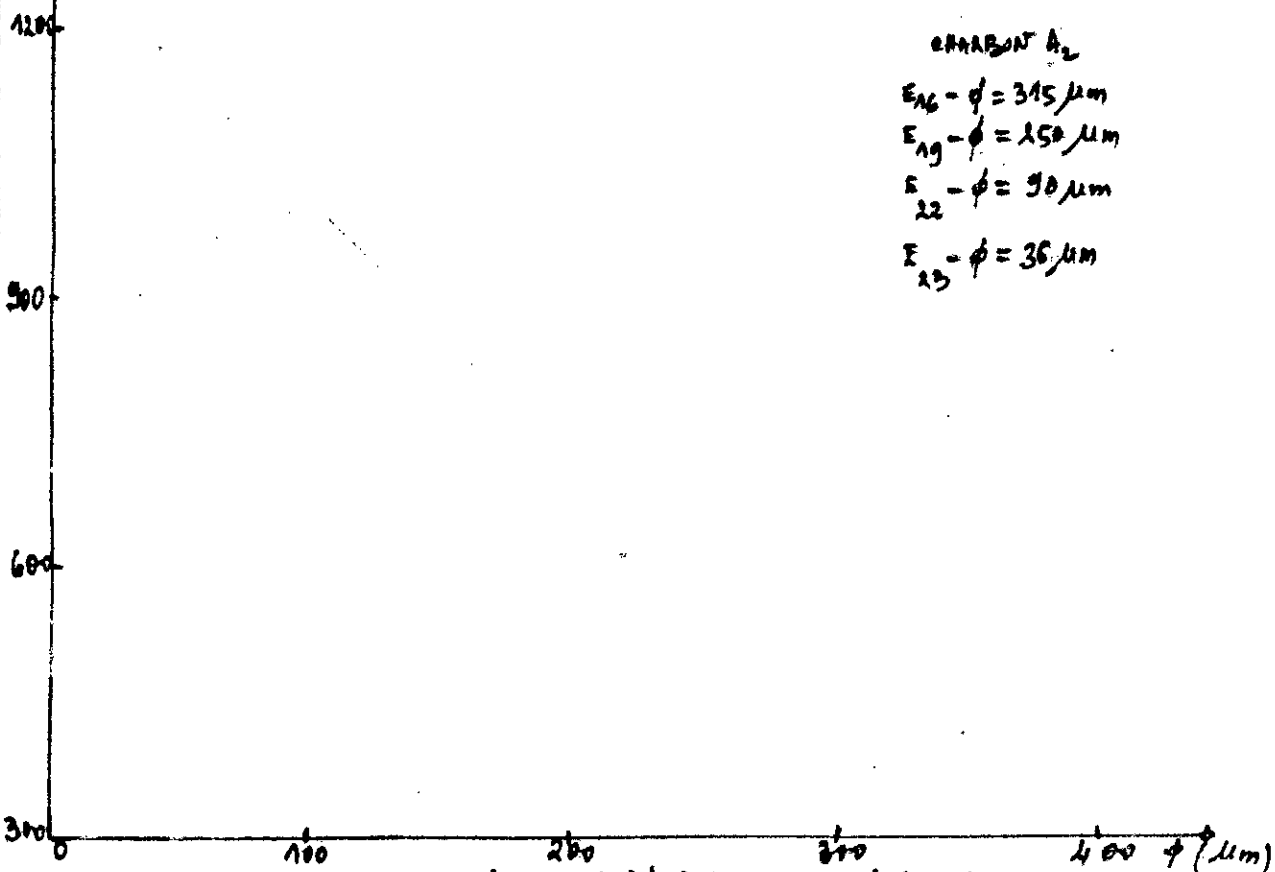
VE (1/2)

Fig. 48 - Influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse d'absorption R<sub>2, F, U</sub>

VE (1/2)



$N \cdot 10^3 (g/g \cdot h^{1/2})$   
R.F. 4



CHARBONS A<sub>2</sub>  
 $E_{26} - \phi = 315 \mu m$   
 $E_{19} - \phi = 250 \mu m$   
 $E_{22} - \phi = 90 \mu m$   
 $E_{23} - \phi = 36 \mu m$

Fig-51 - Variation de la vitesse d'adsorption en fonction du diamètre des particules.

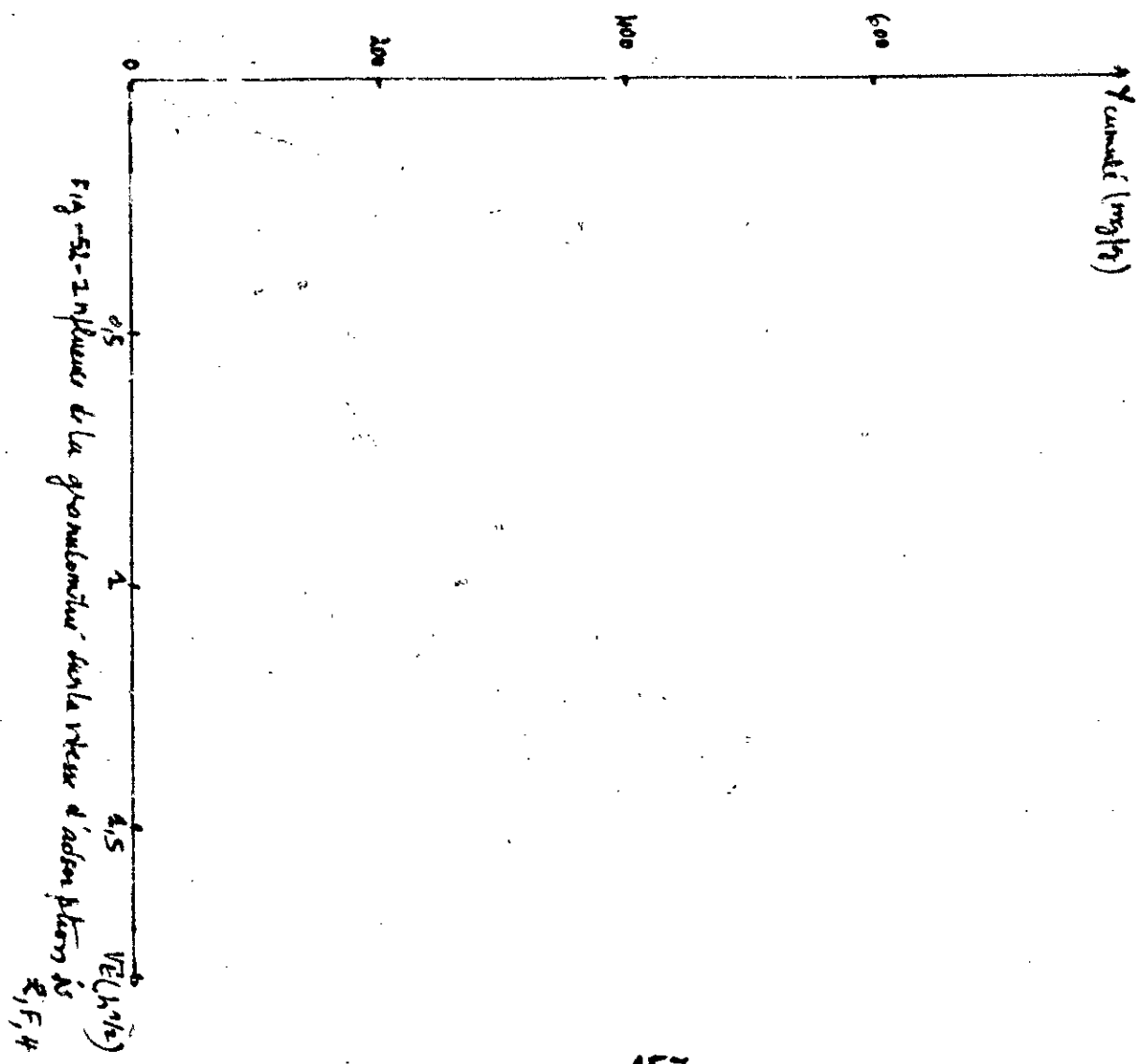


Fig-52 - Influence de la granulométrie sur la vitesse d'adsorption

CHARBONS A<sub>3</sub>  
 $E_{33} - \phi = 26 \mu m$   
 $E_{35} - \phi = 250 \mu m$   
 $E_{37} - \phi = 315 \mu m$

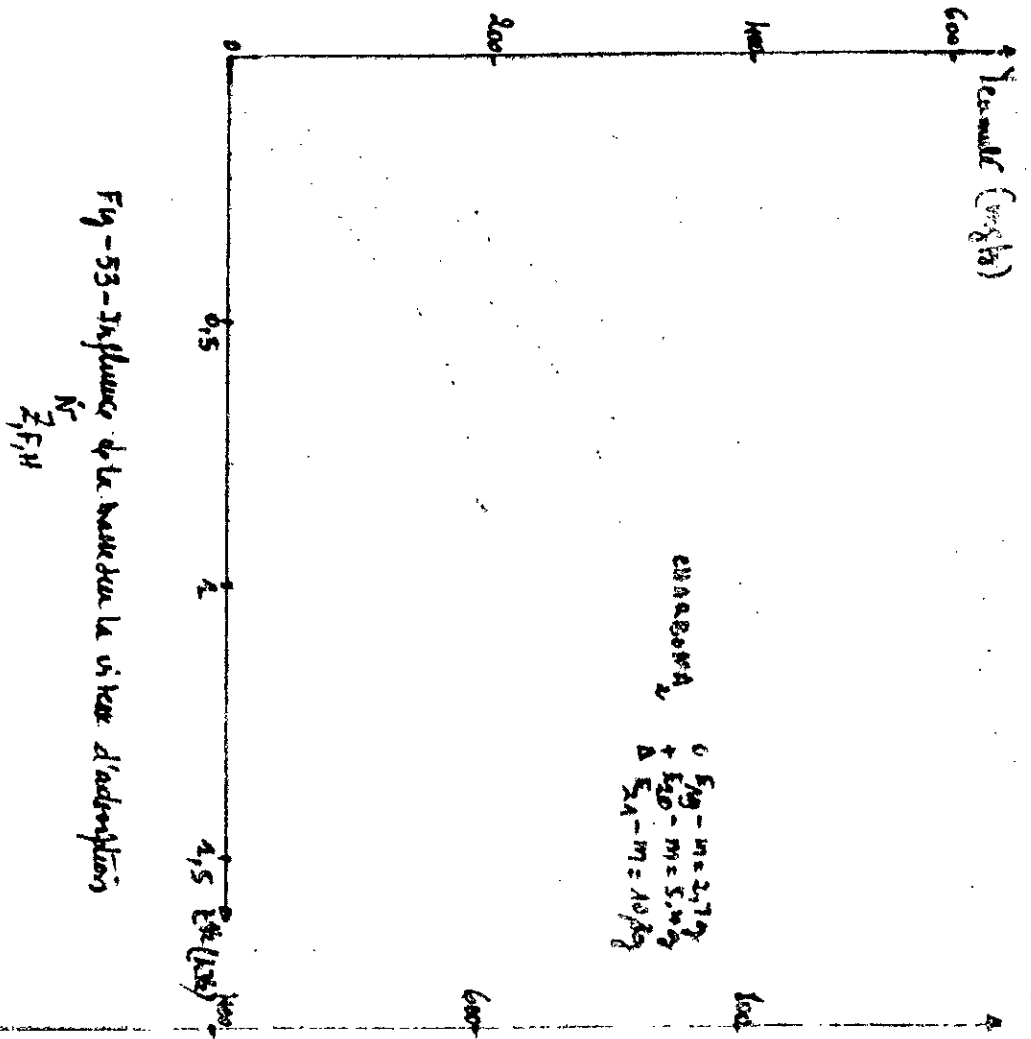


Fig-53 - Influence de la masse de la tête d'absorption sur  $N_2$ ,  $F_{11}$

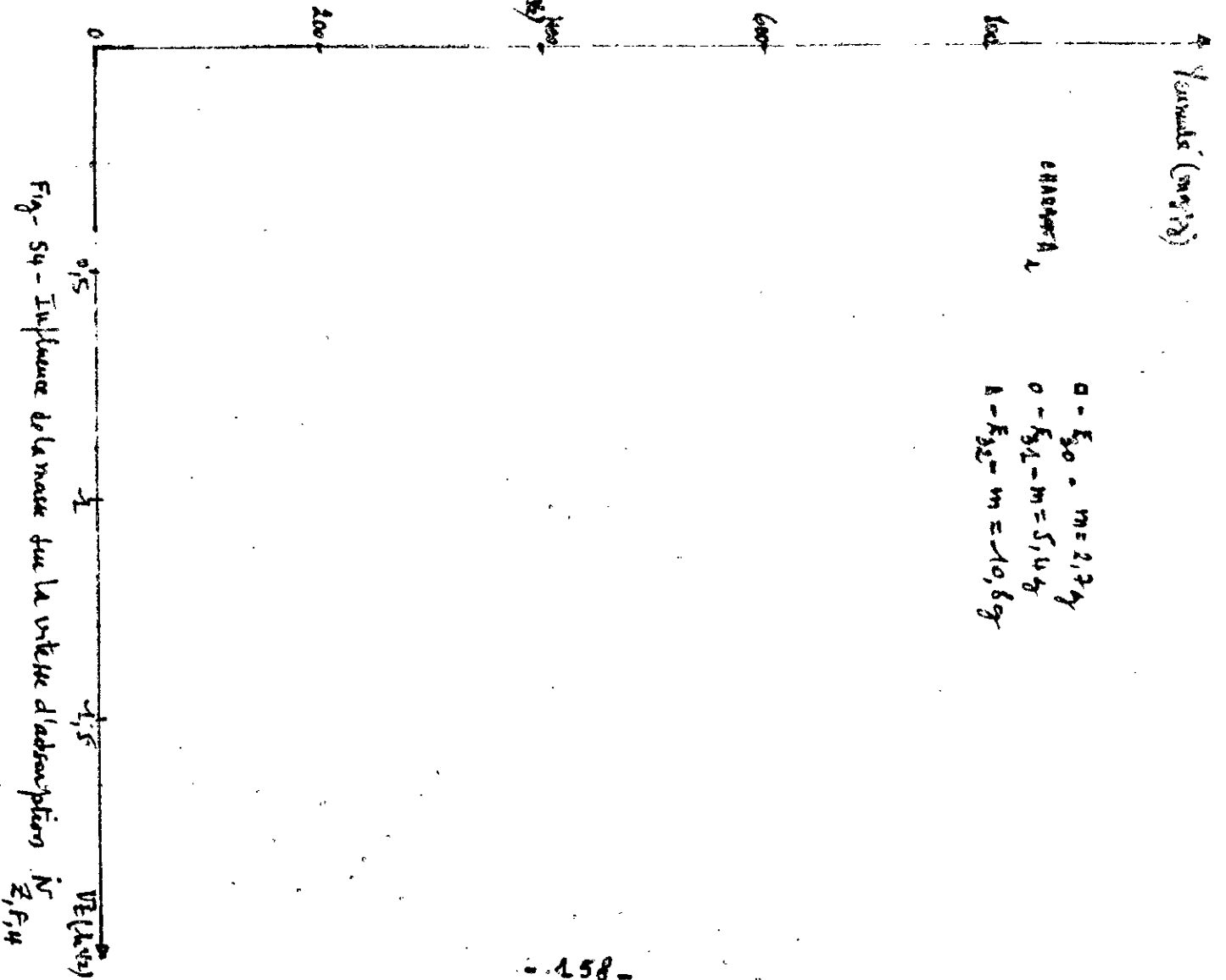


Fig-54 - Influence de la masse de la tête d'absorption sur  $N_2$ ,  $F_{14}$

carbon 13

0.15 - n = 2.8g

0.35 - n = 5.4g

0.50 - n = 19g

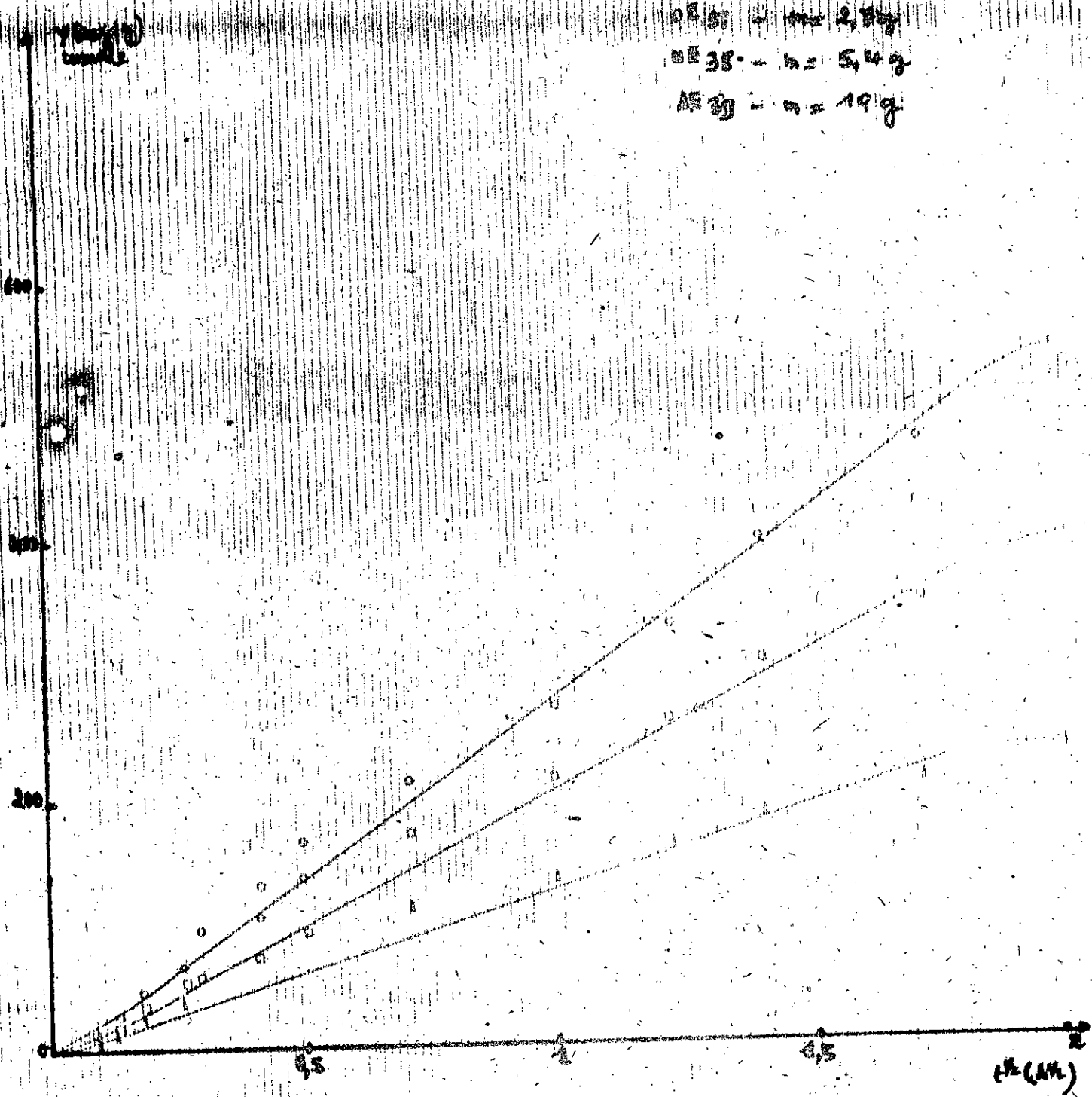


Fig. 25. Influence of the mass of the carbon-13 on the intensity of absorption. N, E, F, H

TABLEAU A.II.18. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR LE COEFFICIENT EFFECTIF DE DIFFUSION  $D_e$

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	$X_0$ (mg/L)	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	N (trs/mn)	V/m (L/g)	$D_e \cdot 10^9$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
E <sub>13</sub>	A <sub>2</sub>	400	1100	500	0,50	0,2170
E <sub>14</sub>	A <sub>2</sub>	300	1130	500	0,50	0,1790
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	200	1130	500	0,50	0,1340
E <sub>15</sub>	A <sub>2</sub>	100	1130	500	0,50	0,1080

TABLEAU A.II.19. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION SUR LE COEFFICIENT EFFECTIF DE DIFFUSION  $D_e$

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	N (trs/mn)	$X_0$ (mg/L)	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	V/m (L/g)	$D_e \cdot 10^9$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
E <sub>10</sub>	A <sub>2</sub>	250	200	1130	0,50	0,1230
E <sub>11</sub>	A <sub>2</sub>	500	200	1130	0,50	0,1340
E <sub>12</sub>	A <sub>2</sub>	750	<b>200</b>	1130	0,50	0,2520
E <sub>28</sub>	A <sub>1</sub>	250	200	36	0,50	0,0014
E <sub>29</sub>	A <sub>1</sub>	350	200	36	0,50	0,0026
E <sub>30</sub>	A <sub>1</sub>	750	200	36	0,50	0,0087

TABLEAU A.II.20. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LE  
COEFFICIENT EFFECTIF DE DIFFUSION  $D_e$

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	$X_o$ (mg/L)	N (trs/mn)	V/m (L/g)	$D_e \cdot 10^9$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
E <sub>12</sub>	A <sub>2</sub>	1130	200	750	0,50	0,2530
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	315	200	750	0,50	0,0250
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	250	200	750	0,50	0,0550
E <sub>22</sub>	A <sub>2</sub>	90	200	750	0,50	0,0140
E <sub>23</sub>	A <sub>2</sub>	36	200	750	0,50	0,0050

TABLEAU A.II.21. INFLUENCE DE LA MASSE SUR LE COEFFICIENT  
EFFECTIF DE DIFFUSION  $D_e$

EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	V/m (L/g)	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	$X_o$ (mg/L)	N (trs/mn)	$D_e \cdot 10^9$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
E <sub>16</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	315	200	750	0,0250
E <sub>17</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	315	200	750	0,0460
E <sub>18</sub>	A <sub>2</sub>	0,125	315	200	750	0,0820
E <sub>19</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	250	200	750	0,0550
E <sub>20</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	250	200	750	0,0690
E <sub>21</sub>	A <sub>2</sub>	0,125	250	200	750	0,1200



EXPERI- ENCES	TYPE DE CHARBON	V/m (L/g)	∅ (um)	X <sub>c</sub> (mg/L)	N (trs/mn)	D <sub>e</sub> · 10 <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> /s)
E <sub>23</sub>	A <sub>2</sub>	0,50	36	200	750	0,0050
E <sub>24</sub>	A <sub>2</sub>	0,25	36	200	750	0,0130
E <sub>30</sub>	A <sub>1</sub>	0,50	36	200	750	0,0087
E <sub>31</sub>	A <sub>1</sub>	0,25	36	200	750	0,0019
E <sub>32</sub>	A <sub>1</sub>	0,125	36	200	750	0,0110
E <sub>33</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	36	200	750	0,0019
E <sub>34</sub>	A <sub>3</sub>	0,25	36	200	750	0,0032
E <sub>35</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	250	200	750	0,030
E <sub>36</sub>	A <sub>3</sub>	0,25	250	200	750	0,056
E <sub>37</sub>	A <sub>3</sub>	0,50	315	200	750	0,025
E <sub>38</sub>	A <sub>3</sub>	0,25	315	200	750	0,052
E <sub>39</sub>	A <sub>3</sub>	0,125	315	200	750	0,092

Fig. 1

CHARGON A

$0 E_{10} - X_0 = 1000 \text{ mg/l}$   
 $0 E_{10} - X_{10} = 300 \text{ mg/l}$   
 $0 E_{10} - X_{20} = 2000 \text{ mg/l}$   
 $0 E_{10} - X_{30} = 1000 \text{ mg/l}$

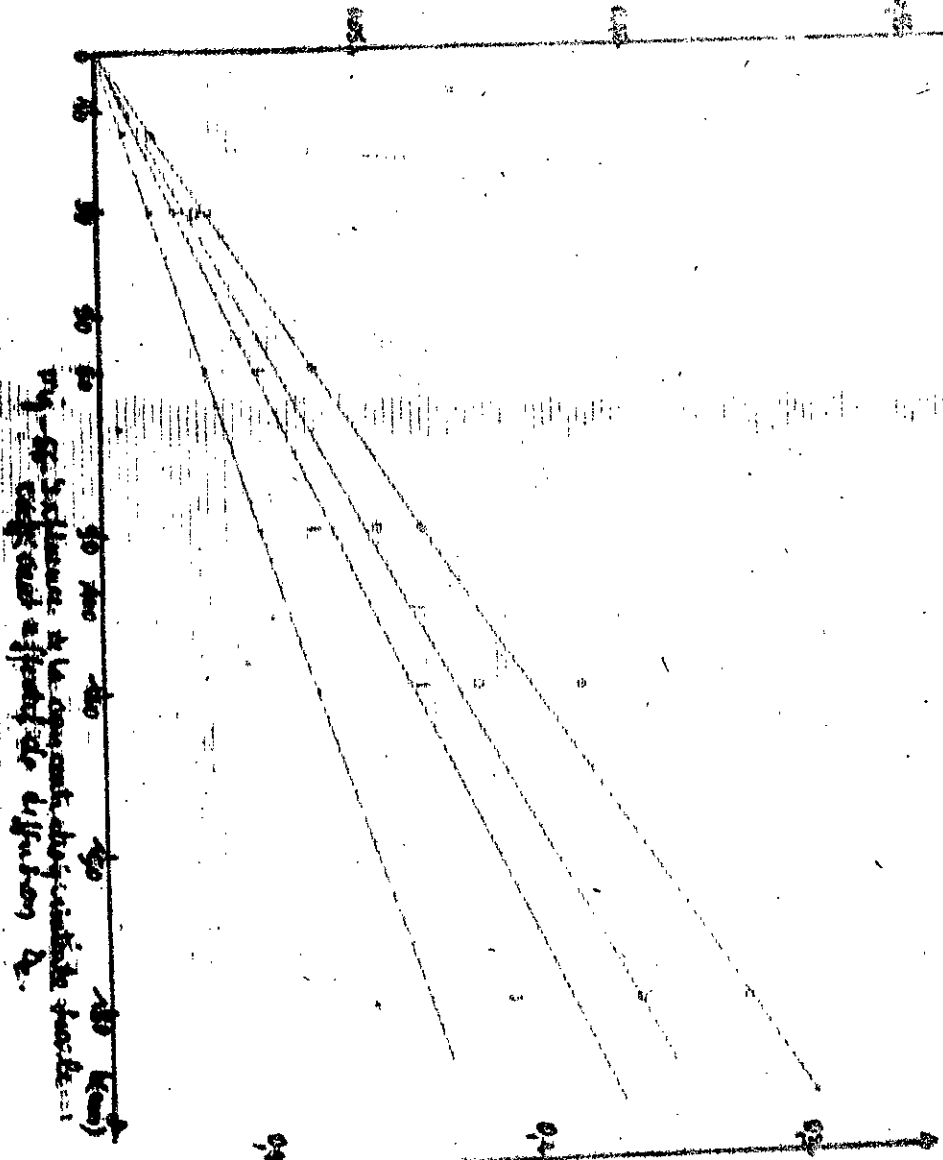


Fig. 1 - Influence de la concentration initiale  $X_0$  sur l'évolution de la concentration  $C$  en fonction de la distance  $x$ .

Fig. 2

CHARGON B

$0 E_{10} - X_0 = 250 \text{ mg/l}$   
 $0 E_{10} - X_{10} = 500 \text{ mg/l}$   
 $0 E_{10} - X_{20} = 450 \text{ mg/l}$

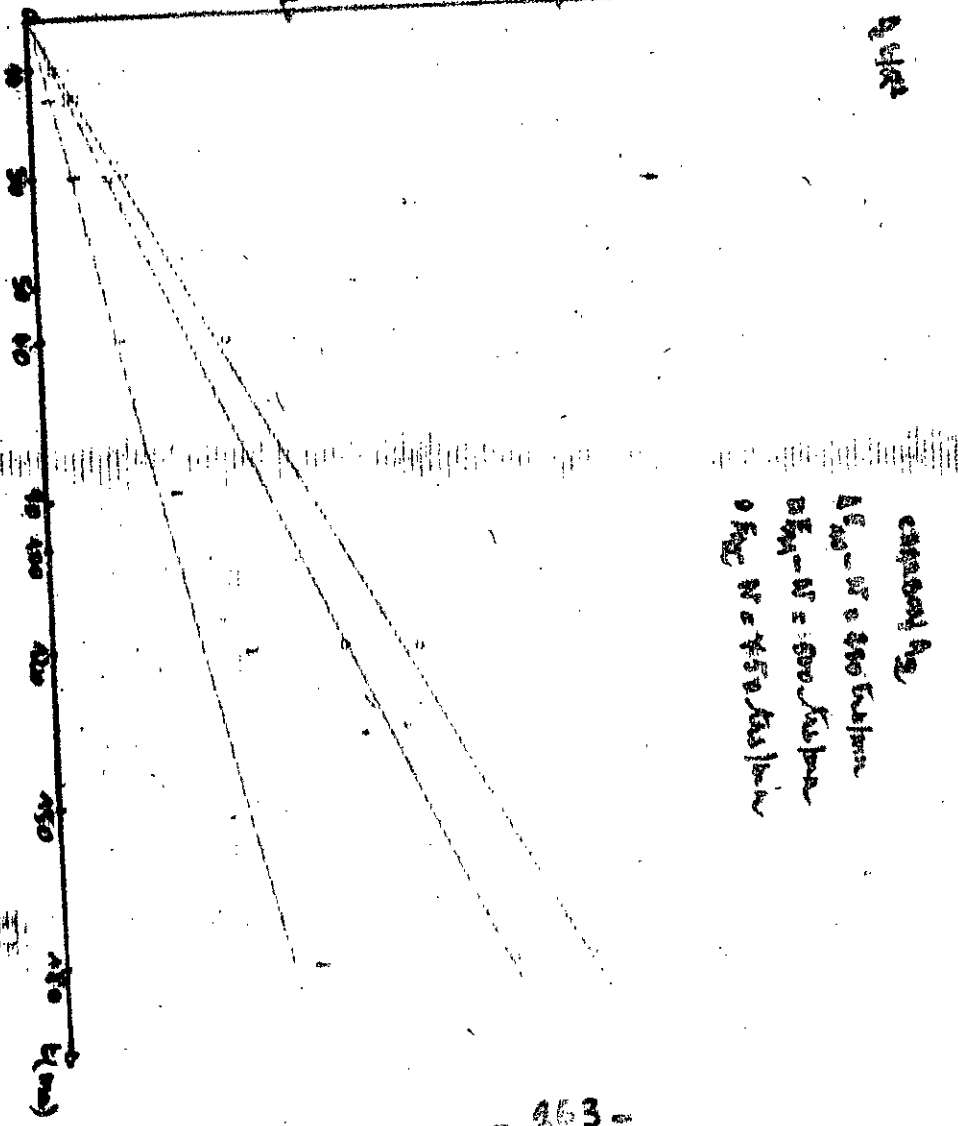
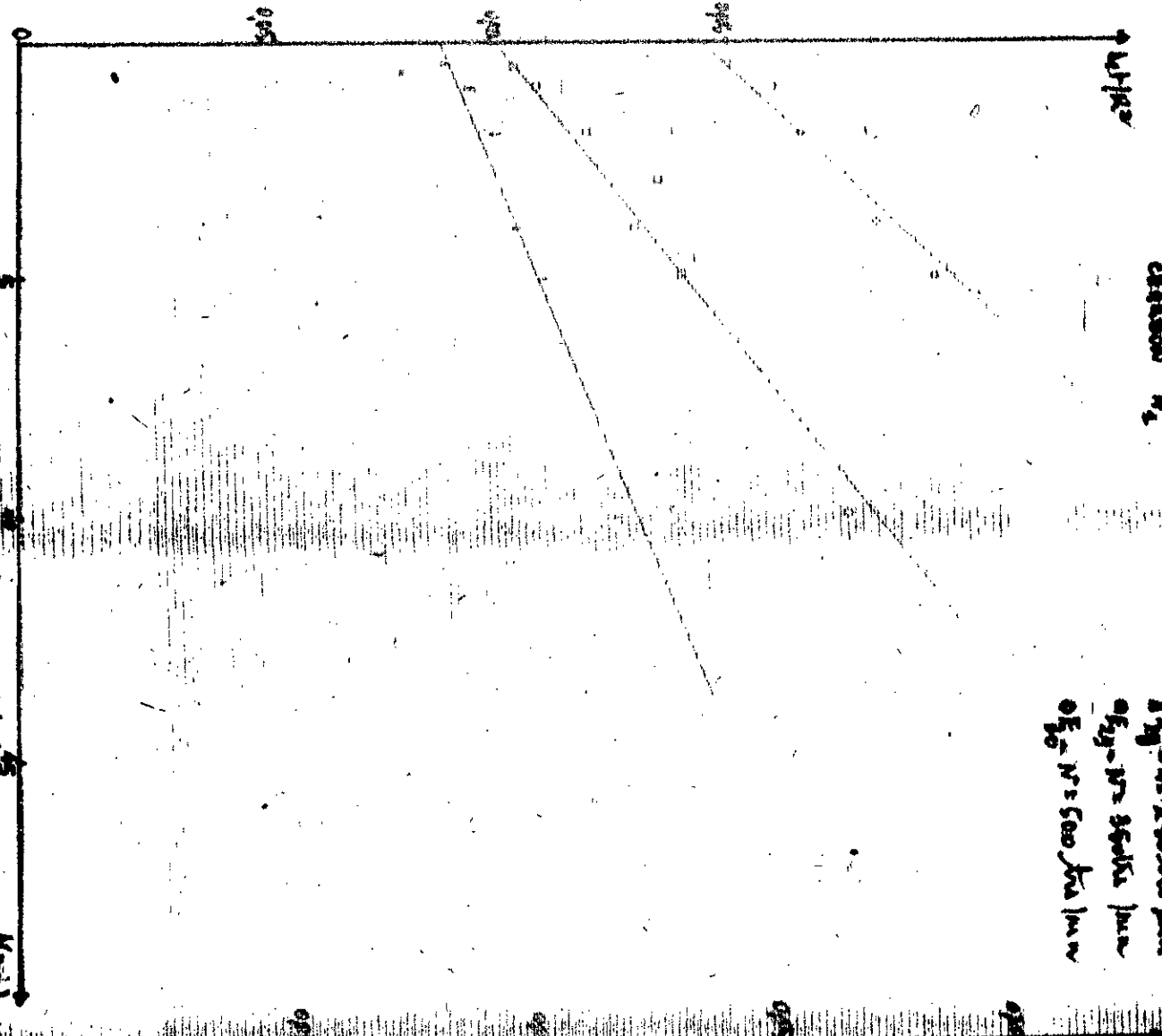


Fig. 2 - Influence de la valeur initiale  $X_0$  sur l'évolution de la concentration  $C$  en fonction de la distance  $x$ .

Carbon  $A_2$

$1E_0 - 10.250 \text{ km}$   
 $0E_0 - 10.250 \text{ km}$   
 $0E_0 - 10.250 \text{ km}$

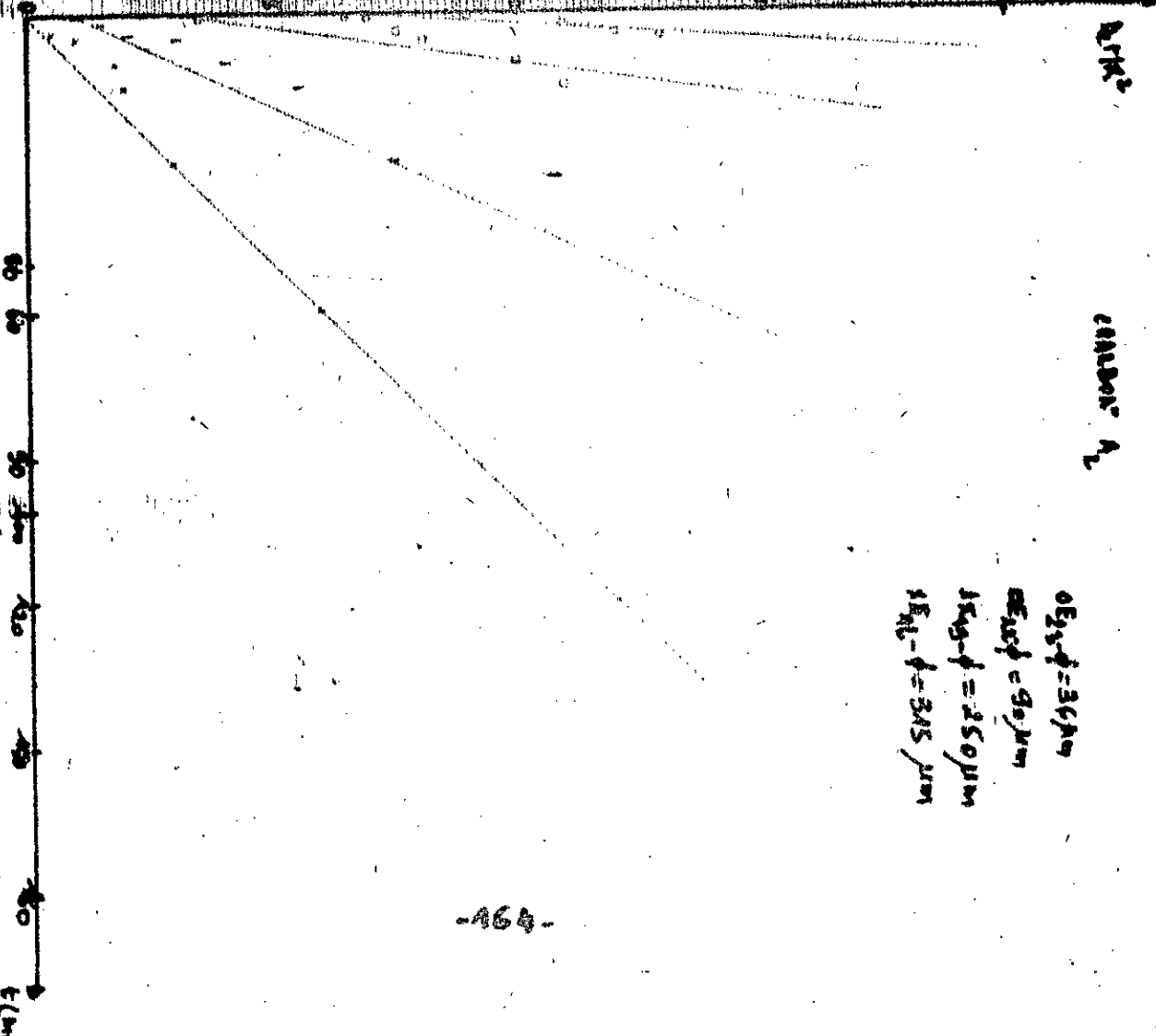
Fig. - 58 - Influence of  $1E_0$  on the coefficient of expansion  $\alpha$



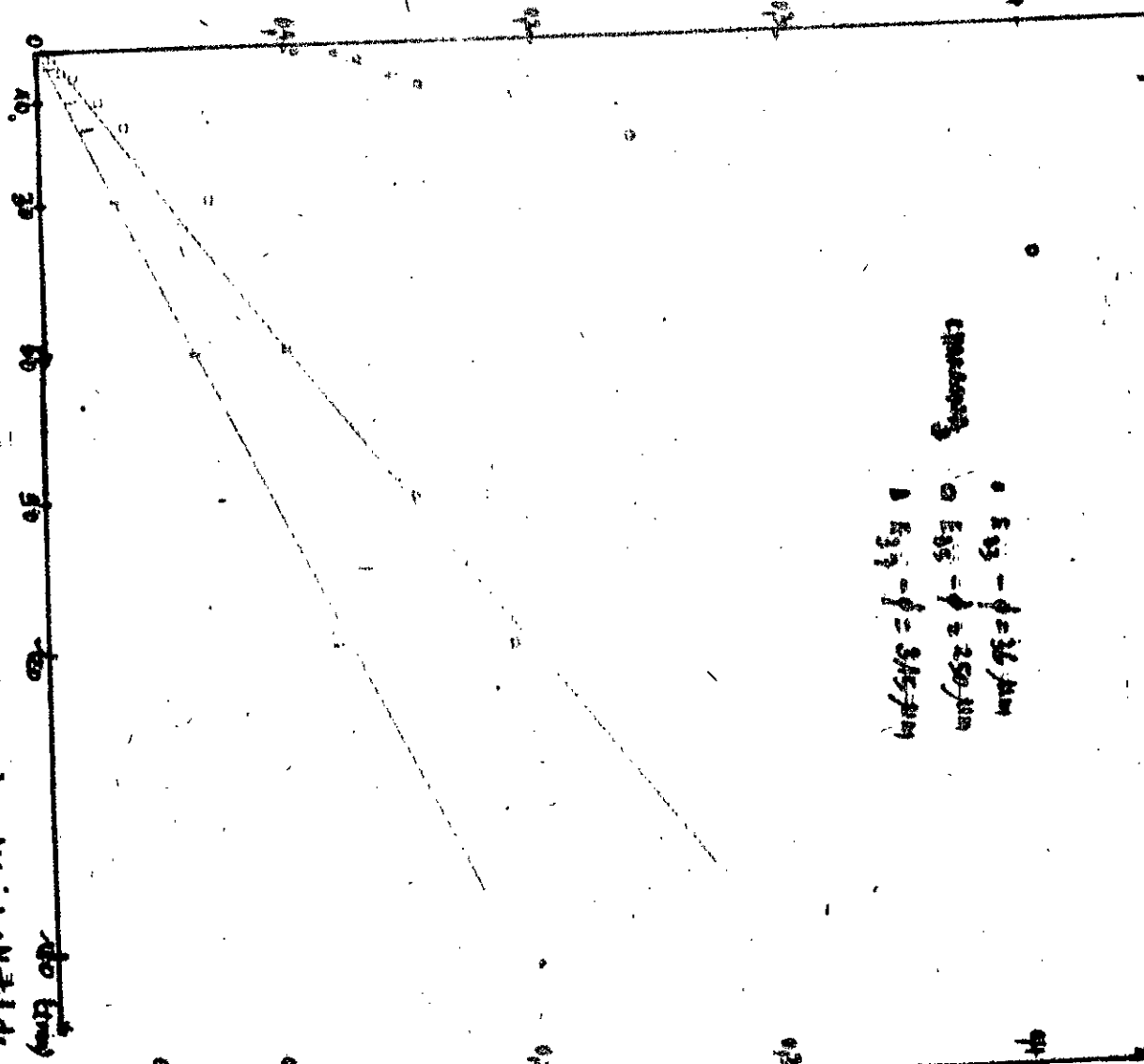
Carbon  $A_2$

$0E_0 - \phi = 36 \mu\text{m}$   
 $1E_0 - \phi = 30 \mu\text{m}$   
 $1E_0 - \phi = 315 \mu\text{m}$

Fig. - 59 - Influence of  $1E_0$  on the coefficient of expansion  $\alpha$



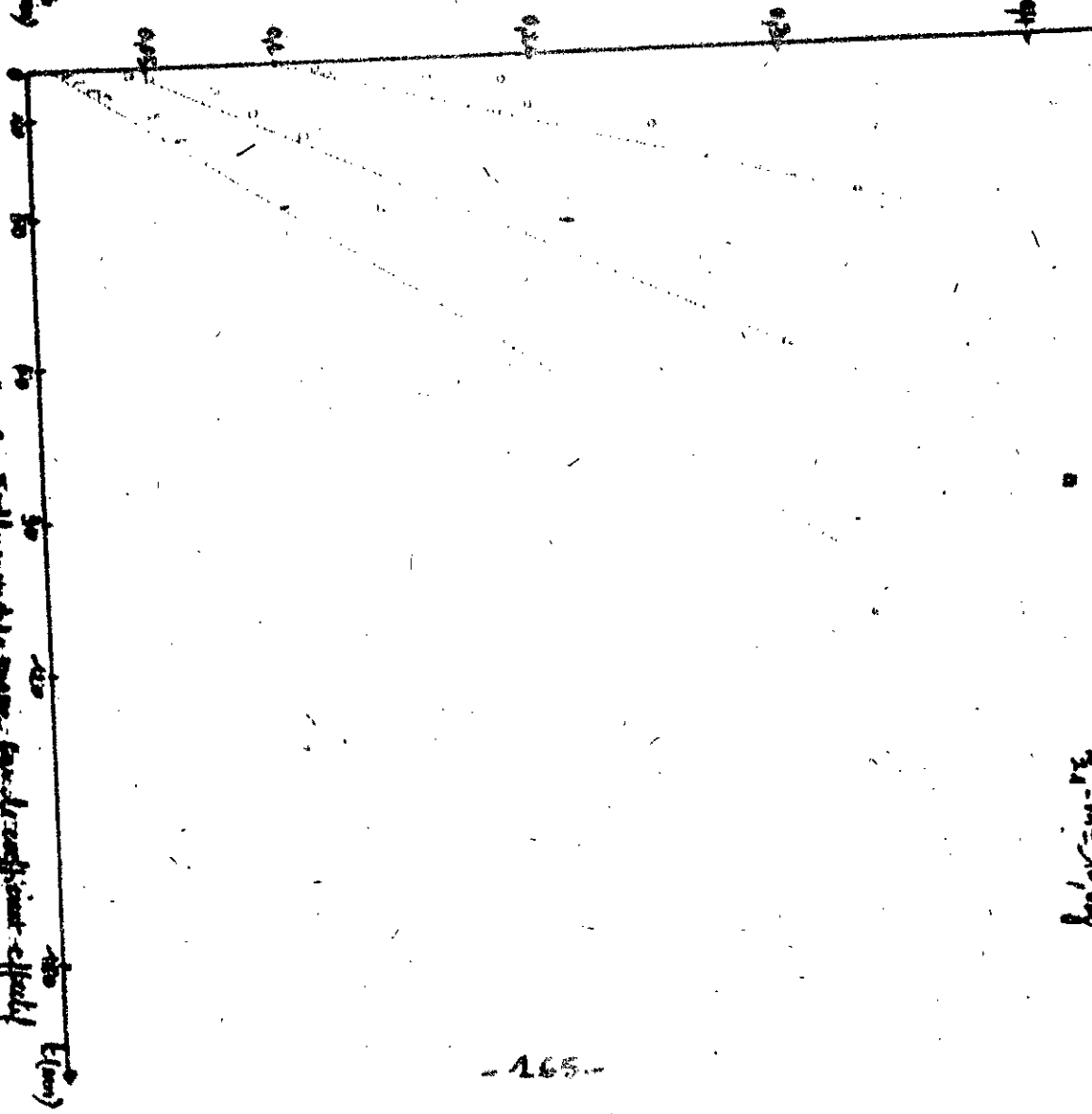
$\sigma_{\text{act}} / \mu\text{N}$



$E_{33} - \phi = 250 \mu\text{m}$   
 $E_{33} - \phi = 250 \mu\text{m}$   
 $E_{33} - \phi = 315 \mu\text{m}$

Fig. 6a - Influence de la grandeur du pas de la structure effilée de la déformation  $\Delta L$ .

$\Delta L / \mu\text{m}$



$E_{33} - m = 270 \text{ nm}$  CMMOOR A<sub>2</sub>  
 $E_{33} - m = 5.14 \mu\text{g}$   
 $E_{33} - m = 10.6 \mu\text{g}$

Fig. 6a - Influence de la norme de la structure effilée de la déformation  $\Delta L$ .

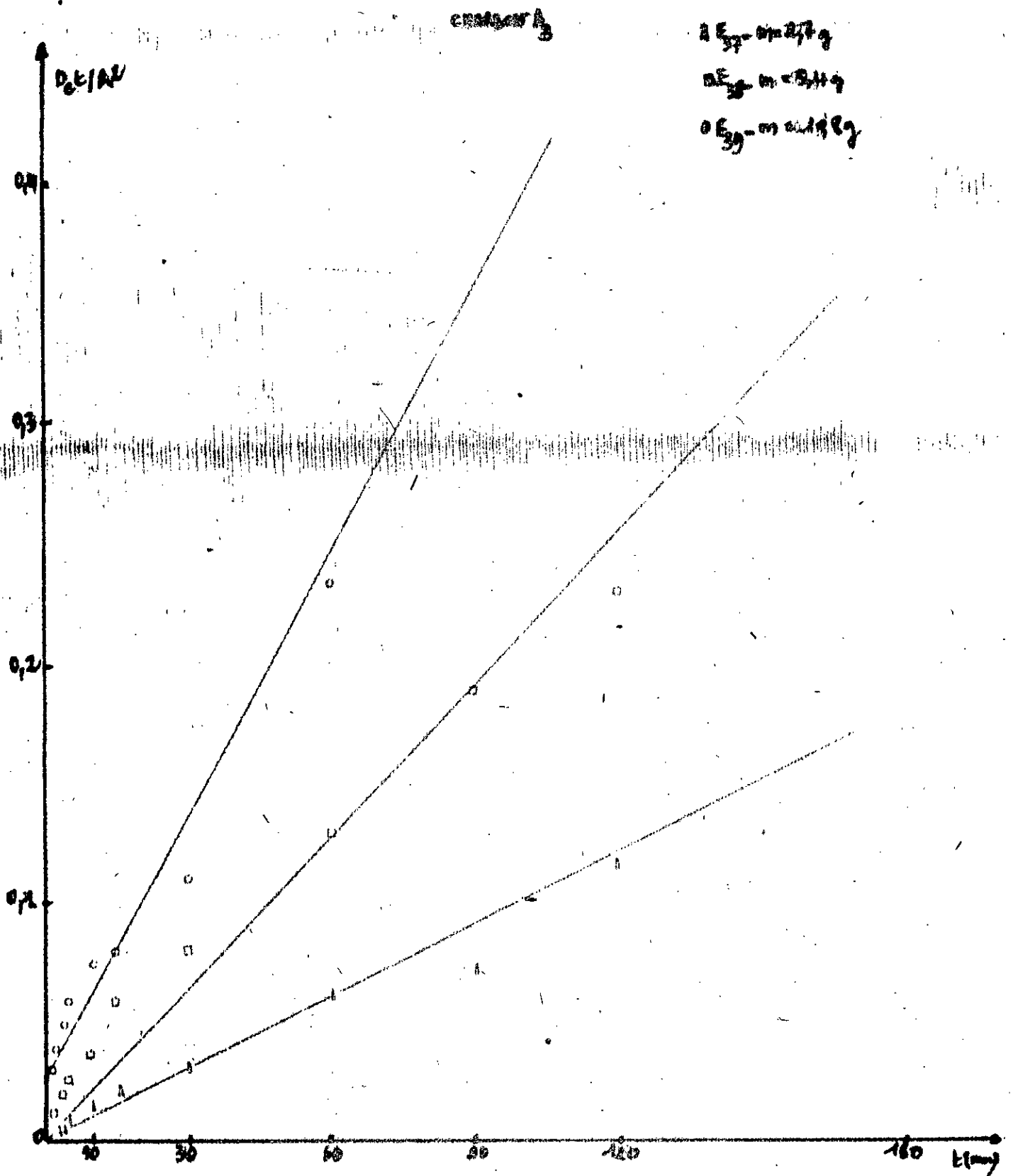


Fig. - 62 - Influence de la surface sur le coefficient effectif de diffusion  $D_e$