

8/04

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Ecole Nationale  
Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de  
l'Environnement

Mémoire de fin d'études

*Simulation des courbes de percée.  
« Cas de l'adsorption du phénol sur du  
charbon actif en grain. »*

Proposé par :  
Mr. A. Namane

Réalisé par :  
Mr. B. Djernine

Soutenu le 18 octobre 2004

Devant le jury :

M<sup>me</sup>. S. Bouchtaoui  
Mr. A. Mazighi  
M<sup>me</sup>. O. Kitous  
Mr. A. Namane

chargée de cours  
chargé de cours  
chargée de cours  
chargé de cours

présidente  
examinateur  
examinatrice  
rapporteur

## Résumé

Dans le but de rendre le dimensionnement des colonnes d'adsorption plus faciles et moins coûteux, nous avons pensé simuler le comportement de la concentration de la solution à épurer à l'intérieur d'une colonne d'adsorption remplie de charbon actif en grains.

On a testé trois modèles pour prévoir les courbes de percée du phénol, à partir desquelles on a déterminé certains paramètres de fonctionnement tels que la capacité fractionnaire du lit, la hauteur de la zone de transfert de matière, et la vitesse de déplacement de celle-ci et enfin de comparer les résultats obtenus avec ceux de l'expérimentation.

Mots clefs : adsorption, colonne, charbon actif, phénol, eaux usées.

## Abstract

With an aim of design adsorption columns to easier and less expensive , we have simulate the behaviour of the concentration of the solution to be purified inside a column of adsorption filled with granular activated carbon . We tested three models to envisage the breakthrough curves of phenol, from which we determined operating parameters such as the fractional capacity of the bed, the height of the mass transfer zone , and the rate of movement of this . Finally We compare the results obtained with those of the experimentation.

Keywords : adsorption, column, activated carbon, phenol, wastewaters.

## ملخص :

من أجل جعل معايرة أنابيب التفريق على أكثر سهولة و أقل ثمن فكرنا في تمثيل تغيرات تركيز المحلول المراد تطهيره في داخل أنبوب مملوء بالفحم الناشط الحبوبي. قمنا بتجريب ثلاث نماذج رياضية للتعرف على تغيرات تركيز محلول " الفينول ". من خلالهم ءاستخلصنا بعض وسائط التشغيل للأنبوب: الكفاءة الكسورية، إرتفاع منطقة التغيرات، سرعة التنقل لهذه الأخيرة. أخيراً، قارننا النتائج النظرية بالنتائج المحصل عليها تجريبياً.

**الكلمات المفتاحية:** أنبوب، فحم منشط، فينول، المياه القادرة.

# Remerciement

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*Je tiens à remercier :*

*Mr Namane pour son aide et ses précieux  
conseils.*

*Mme la presidente ainsi que les membres du jury  
d'avoir accepter d'examiner ce travail.*

*Mes parents et mes frères.*

*Sans oublier mes amis : Mohand, Hocine,  
Bitouche, Ravañ, Lotfi, Sidali, Karim, Nassim,  
Samir, Mounir, Walid, Zahir, Hanni....*

# DEDICACES

---



*À mes parents*

*À mes frères*

*À ma sœur*

*À ma grand-mère*

*À la mémoire de mes grands-pères*

*À Tracy*

*À mes amis*

*Je dédie ce modeste travail*

Nomenclature



- a : Constante de Freundlich [  $m^3/mol$  ]
- b : Constante de Langmuir [  $m^3/mol$  ]
- $b_1$  : Constante de Toth [  $m^3/mol$  ]
- $b'$  : Constante de B.E.T [  $m^3/mol$  ]
- C : Concentration dans la phase liquide [  $mol/m^3$  ]
- $C_0$  : Concentration initiale [  $mol/m^3$  ]
- $C_{st}$  : Concentration à la saturation [  $mol/m^3$  ]
- $d_p$  : Diamètre de la particule d'adsorbant [ m ]
- D : Coefficient de diffusion [  $m^2/s$  ]
- F : Capacité fractionnaire
- H : Hauteur du lit [ m ]
- H<sub>z</sub> : Hauteur de la zone de transfert de matière [ m ]
- k : Coefficient cinétique d'adsorption [  $s^{-1}$  ]
- $k'$  : coefficient de désorption [  $s^{-1}$  ]
- $M_t$  : Masse totale d'adsorbant [ g ]
- N : Nombre de cuves parfaitement agitées
- P : Nombre caractéristique de la colonne
- q : Concentration dans la phase solide [ mg/g ]
- $q_{max}$  : Capacité d'adsorption [ mg/g ]
- $\bar{q}$  : distribution de la concentration moyenne dans la particule [ mg/g ]
- Q : Débit d'alimentation [  $m^3/s$  ]
- r : Rayon de la particule d'adsorbant [ m ]
- U<sub>z</sub> : Vitesse de déplacement de la Z.T.M [ m/s ]
- v : Vitesse d'écoulement dans la colonne [ m/s ]
- $V_e$  : Volume d'épuisement [  $m^3$  ]
- $V_{lit}$  : Volume du lit [  $m^3$  ]
- $V_p$  : Volume de percée [  $m^3$  ]
- $\rho_p$  : Densité des particules d'adsorbant
- $\rho_t$  : Densité apparente
- $A_{ij}$  : Matrice de collocation, elle remplace le coefficient de gradient
- $B_{ij}$  : Matrice de collocation, elle remplace le coefficient de Laplacien

**Variables adimensionnelles**

$C^*, C_s^*, q^*, q_s^*, \bar{q}^*, T, R, \tau, \varphi$

### ***Nombres adimensionnels***

**Bi** : Nombre de Biot

**PeA** : Nombre de Peclet de grain

$\varepsilon$  : Porosité du lit

INTRODUCTION .....	1
<b>Chapitre I: Différentes techniques de traitement</b>	
I-1. Les procédés biologiques : .....	2
A/ Les lits bactériens : .....	3
B/ Les boues activées : .....	3
C/ Les disques biologiques : .....	3
I-2. Les procédés physico-chimiques : .....	3
A/ Oxydation : .....	4
B/ Traitement par les radiations U.V : .....	4
C/ Combinaison d'oxydants : .....	4
D/ Traitement par adsorption : .....	5
<b>Chapitre II: Adsorption</b>	
II-1 Les types d'adsorption : .....	8
A) Adsorption physique –physisorption- .....	8
B) Adsorption chimique –chimisorption- .....	8
II-2 Les adsorbants .....	9
II-2-1-Mises en forme des adsorbants .....	9
II-2-2-Principaux types d'adsorbants .....	9
A) Les zéolites .....	9
B) Les gels de silice .....	10
C) Les alumines activées .....	10
D) Les adsorbants à base de polymères .....	10
E) Les charbons actifs .....	10
II-3 Régénération du charbon actif .....	13
II-4-Facteurs influents sur l'adsorption des charbons actifs .....	13
II-5 Adsorption dynamique des corps dissous .....	14
II-6 Détermination des paramètres de fonctionnement .....	16
A) La capacité fractionnaire du lit .....	16
B) La hauteur de la ZTM : .....	17
C) La vitesse de déplacement de $H_2$ .....	17
<b>Chapitre III: Modélisation</b>	
III-1 Equilibre d'adsorption .....	18
III-2 Représentation morphologique d'une particule poreuse d'adsorbant .....	20
III-3 Modélisation des isothermes d'adsorption .....	21
III-3-1 Isotherme de Freundlich .....	21
III-3-2 Isotherme de Langmuir .....	21
III-3-3 Isotherme de B.E.T .....	21
III-3-4 Isotherme de Toth .....	22
III-4 Cinétique d'adsorption .....	22

<i>III-4-1- Modèle d'équilibre</i> .....	23
<i>III-4-2- Cinétique interne du premier ordre</i> .....	23
<i>III-4-3- Modèles de diffusion</i> .....	23
<i>III-5- Equation générale de l'adsorption en colonne</i> .....	24
<i>III-6 Modélisation de la courbe de percée</i> .....	25
<i>III-6-1 Modèle de Bohart-Adams</i> .....	25
<i>III-6-2 Modèle de diffusion de surface homogène</i> .....	26
<i>III-6-3 : Modèle de GARG-RUTHVEN</i> .....	29
<b>Chapitre IV: Résultats expérimentaux</b>	
<i>IV-1 Etude préliminaire</i> .....	32
<i>IV-2 Isotherme à'adsorption</i> .....	33
<i>IV-3 Cinétique d'adsorption</i> .....	36
<i>IV-4 Dynamique d'adsorption</i> .....	37
<b>Chapitre V: Résultats de la simulation</b>	
<i>V-1 Résultats de la simulation</i> .....	41
<i>V-2 : Comparaison</i> .....	48
<b>Chapitre VI: Exploitation des résultats</b>	
<i>VI-1- La capacité fractionnaire</i> .....	50
<i>VI-2 : Influence de la hauteur Hz</i> .....	51
<i>VI-3 : La vitesse de déplacement Uz</i> .....	52
<i>VI-4 : Détermination de la capacité d'élimination</i> .....	53
<i>VI-5 : comparaison</i> .....	56
<i>Conclusion générale</i> .....	57
<i>References bibliographiques</i> .....	58
<i>Annexe</i> .....	61

المدرسة الوطنية للتكنولوجيا  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# **INTRODUCTION**

# **GENERALE**

**INTRODUCTION**

المركز الوطني للدراسات والبحوث  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

En réalité, le problème de pollution de l'eau est plus persistant, les rejets intensifs de différentes substances toxiques sans contrôle constituent un vrai danger pour l'environnement et par conséquent pour l'humanité. Parmi ces substances toxiques, on trouve les phénols, qui sont produits de pétrole, de produits pétrochimiques et des industries du phénol. Ils sont considérés comme polluants prioritaires depuis qu'ils sont nocifs aux organismes même à basses concentrations à cause de leur toxicité aiguë.

L'implantation de diverses industries en Algérie donne naissance à de sérieux problèmes de pollution par des éléments toxiques. Les substances rejetées peuvent engendrer une menace pour l'environnement, ainsi un traitement préalable est nécessaire afin de réduire la concentration des polluants dans les eaux. Différents procédés de traitement des eaux ont été élaborés pour pallier à cette pollution de plus en plus grandissante. Parmi les techniques utilisées, l'adsorption sur charbon actif occupe une place privilégiée vue les avantages qu'elle présente.

Dans le but de rendre le dimensionnement des installations d'adsorption plus facile et moins coûteux, nous avons pensé simuler une colonne d'adsorption sur charbon actif en grain à l'aide de trois modèles mathématiques.

On a testé ces trois modèles pour prévoir les courbes de percée du phénol à partir desquelles on a déterminé certains paramètres de fonctionnement tels que la capacité fractionnaire, la hauteur de la zone de transfert de matière et la vitesse de déplacement de celle-ci et en fin de comparer les résultats obtenus par simulation avec ceux de l'expérience.

***Différentes  
Techniques  
de  
Traitements***

L'intérêt croissant porté à la protection des eaux, conduit à la recherche d'une gestion optimale des eaux. Au cours de ces dernières années, on a assisté à un développement spectaculaire des procédés conventionnels de traitement des eaux et à l'apparition de nouvelles techniques d'épuration [1].

Selon la nature ou l'importance de la pollution, différents procédés peuvent être mis en œuvre pour l'épuration des eaux en fonction des caractéristiques spécifiques de ces dernières et du degré d'épuration désiré. Il faut noter que pour un même type de pollution, on peut envisager des solutions d'épuration diverses. Le choix de celles à retenir doit faire intervenir non seulement des considérations d'ordre techniques, liées par exemple à l'efficacité relative des divers procédés possibles, mais aussi du point de vue économique portant sur l'estimation des frais d'investissement, de fonctionnement et d'exploitation. Enfin, la solution choisie doit être suffisamment souple pour permettre des aménagements ultérieurs qui tiendront compte de l'évolution rapide des techniques de dépollution et d'une réglementation plus sévère [2].

Les procédés de traitement des eaux résiduares phénoliques peuvent être divisés en deux grandes classes.

### **I-1. LES PROCÉDES BIOLOGIQUES :**

Les traitements biologiques constituent le mode classique d'épuration de la pollution organique des eaux. Les techniques d'épuration biologique reposent sur les conditions qui permettent à la flore bactérienne de se développer et d'assurer la dégradation de la matière organique polluante, qui est ainsi éliminée dans la mesure où elle sert d'aliment aux bactéries. Le recours à l'épuration biologique des eaux dépend de la biodégradabilité des polluants [3].

Un grand nombre de micro-organismes sont capables de métaboliser la matière organique et, par conséquent, de conduire à l'épuration des eaux chargées en matières organiques biodégradables. On peut grossièrement classer les micro-organismes en germes aérobies, facultatifs et anaérobies. Les micro-organismes anaérobies exigent de l'oxygène pour assurer leur métabolisme (aérobiose). Au contraire, les micro-organismes anaérobies tirent leurs besoins énergétiques de la matière organique en l'absence de l'oxygène. Par contre Les germes facultatifs ont un métabolisme aérobie en présence d'oxygène et un métabolisme anaérobie en l'absence d'oxygène (anaérobiose). La majorité des micro-organismes présents dans les procédés d'épuration biologique sont du type facultatif [1].

Et la mise en œuvre de ces procédés peut se faire de différentes façons à savoir :

### **A/ Les lits bactériens :**

Un lit bactérien est constitué d'une couche de matériau, dit garnissage, recouvert d'un biofilm sur lequel ruisselle l'eau à traiter. Au cours de la percolation de l'eau au travers du lit, les matières organiques sont éliminées par le biofilm : le substrat et l'oxygène diffusent au travers du biofilm où se produit la métabolisation, les métabolites et le  $\text{CO}_2$  diffusent en direction du liquide. Au cours de sa pénétration dans le biofilm, l'oxygène est consommé du fait de la respiration microbienne, définissant ainsi une zone à activité aérobie ; au-delà l'activité bactérienne est anaérobie.

### **B/ Les boues activées :**

Un bassin à boues activées est un réacteur biologique alimenté en continu dans lequel la biomasse est brassée et aérée en même temps que l'eau à traiter ; la biomasse est ensuite séparée dans un décanteur secondaire. Une partie de la boue épaissie est recyclée dans le bassin aérateur. L'élimination de la matière organique est totalement liée à la vitesse de la réaction biochimique, celle-ci déterminera le temps de séjour nécessaire pour atteindre la qualité d'eau désirée.

### **C/ Les disques biologiques :**

Le réacteur est constitué de disques en matière plastique, de diamètre élevé, et montés sur un axe horizontal. Un tambour, à demi-immersé tourne autour de cet axe. Un biofilm, dont l'épaisseur varie de 1 à 4 mm, se développe sur les disques. La rotation des disques assure à la fois l'oxygénation et le contact avec l'eau à traiter. L'efficacité du procédé dépend essentiellement de la vitesse de rotation des disques ; du temps de séjour ; du nombre d'étages et de la température.

## **I-2. Les procédés physico-chimiques :**

Un traitement physico-chimique peut être défini comme étant un traitement permettant l'élimination de matières polluantes non épurées par les procédés biologiques conventionnels.

Ces procédés visent essentiellement à l'élimination des matières en suspension, des composés organiques, des nutriments (azote et phosphore), des métaux lourds et des sels inorganiques [1]. On peut en citer :

**A/ Oxydation :**

L'oxydation est employée pour l'élimination totale de certains polluants ou pour les transformer en composés plus biodégradables ou plus facilement retenus par adsorption. Les principaux réactifs oxydants sont énumérés dans ce qui suit :

- **Ozone ( $O_3$ ) :**

L'ozone est parmi les oxydants les plus utilisés. Il est l'oxydant et le désinfectant le plus puissant que l'on connaisse, mais il disparaît rapidement de l'eau par décomposition spontanée, il peut donc être nécessaire de compléter la désinfection par une petite dose d'un autre oxydant. De même, lorsque l'ozone désinfecte un composé; ou détruit des bactéries dangereuses ou des polluants, il n'y a en général pas créations de sous-produits.

Les applications de l'ozonation se trouvent dans le domaine des micropolluants, des effluents textiles et agricoles.

- **Peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ):**

Le peroxyde d'hydrogène est un composé à fort pouvoir oxydant et trouve son utilisation dans différent type d'eaux résiduaires industrielles et urbaines. Son emploi est particulièrement intéressant car il agit comme décolorant, désodorisant et désinfectant.

**B/ Traitement par les radiations U.V :**

Le traitement par les radiations U.V consiste en l'activation du composé oxydé au moyen des photons introduits dans le milieu. Durant les 100 dernières années, la science a pu identifier les effets bactéricides du rayonnement UV du spectre électromagnétique. Le système de traitement UV des eaux usées utilise des lampes à mercure moyenne pression. Ce type de lampe permet l'utilisation de puissances variées, prolongeant ainsi leur durée de vie et optimisant l'utilisation de leur énergie (contrôle et dosage des UV émis). Le procédé de désinfection de l'eau par UV nécessite l'exposition de celle-ci au rayonnement UV, au sein d'une chambre d'irradiation où est placée la lampe.

**C/ Combinaison d'oxydants :**

De nombreuses sociétés ont conduit, et conduisent encore, des recherches sur la mise en œuvre de techniques d'oxydation avancées, surtout axées sur une efficacité accrue de l'ozone grâce au couplage de l'ozonation avec : un autre oxydant; un catalyseur; une photocatalyse, etc.

Il a été observé auprès des travaux effectués par plusieurs auteurs que l'association ozone + U.V est plus performante pour l'élimination des composés phénoliques que l'ozone seul [ 4].

De nombreux processus unitaires utilisés pour palier à la pollution de l'eau de plus en plus grandissante, qui ont été évalués, l'adsorption sur charbon actif a émergé comme processus le plus effectif et le plus utilisé du fait de la souplesse de la mise en œuvre du procédé, et le plus économique car le charbon actif peut être régénéré après son épuisement, ce qui minimise le coût du procédé.

### **D/ Traitement par adsorption :**

L'élimination de matière organique en phases aqueuse ou gazeuse avec du charbon actif en grain est communément prouvée pour le traitement des eaux. Les charbons activés ont prouvé leur efficacité dans l'enlèvement d'un grand nombre de molécules organiques [5].

Les procédés par adsorption sont généralement utilisés pour l'élimination des substances réfractaires (couleur), les goûts, les odeurs, les phénols, certaines substances toxiques non biodégradables, ... etc.

Dans ce procédé, les molécules sont fixées à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de types Van der Waals. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. C'est un traitement très efficace pour enlever les matières organiques, plus particulièrement quand la polarité de l'adsorbât est faible.

Le concept de l'adsorption de produits organiques sur charbon actif n'est pas nouveau et dès le début du siècle des filtres ont été utilisés pour remédier aux caractéristiques organoleptiques de l'eau, mais à ce jour, une compréhension complète du processus n'a pu être faite et une interprétation théorique de cette opération est très difficile [6,7]. En effet, la distribution du soluté (polluant) entre les phases mobile et stationnaire est une fonction complexe du temps et de l'espace [8].

Cela n'a pas empêché une utilisation devenue systématique ces dernières années, à cause de deux raisons majeures à savoir :

- ✓ Création d'une technologie performante d'activation du charbon ;
- ✓ Abaissement du coût de traitement de l'eau par une réutilisation du

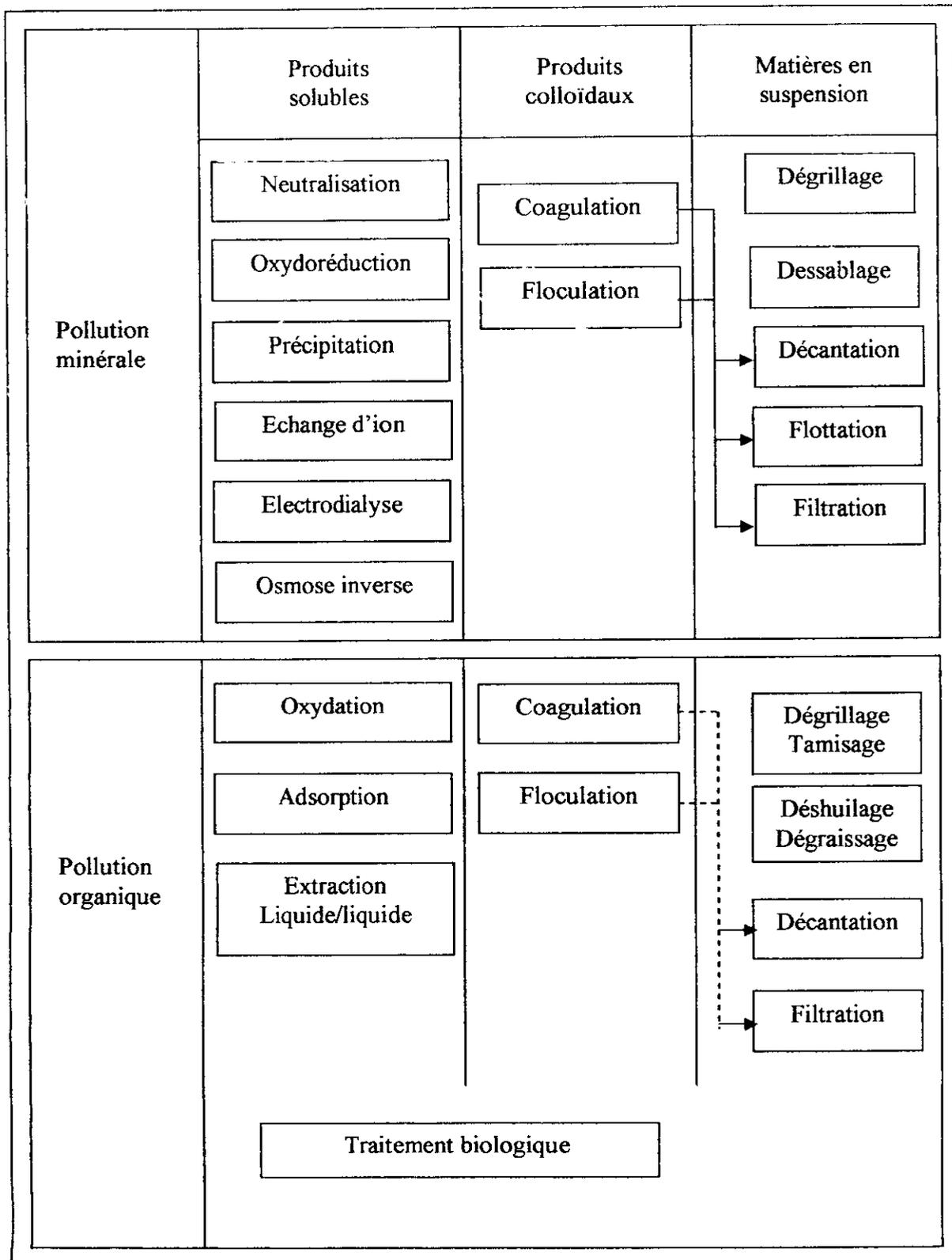
charbon après sa régénération.

A présent, l'utilisation des systèmes à charbon activé est très répandue dans le monde de traitement de l'eau, et leur conception est basée sur des critères tels le temps de contact, le débit d'alimentation, ... etc.

Ces facteurs sont des considérations importantes dans la conception, mais ne décrivent pas les phénomènes physiques impliqués dans le processus d'adsorption.

Les différents procédés de traitement selon la nature et la forme de la pollution ont été résumés dans le tableau *I-1*.

Tableau I-1 : Les différentes techniques de traitement selon la nature et la forme de la pollution.



*Adsorption*

Bien que certains phénomènes qui sont associés à l'adsorption sont connus dans les temps anciens, les premières observations quantitatives ont été rapportées par Scheele en 1773 [9].

De nombreux processus physiques, chimiques et biologiques ont lieu aux limites entre deux phases. Le changement dans la concentration, d'une substance donnée, à l'interface (solide-gaz, ou/et solide-liquide) est connu sous le nom d'adsorption [9]. C'est un phénomène de surface mettant en jeu un solide, l'adsorbant, qui présente une importante surface par unité de masse. La surface de ce solide contient des sites d'attraction pour les molécules adsorbées. Beaucoup de matériaux poreux tel que la charbon actif, satisfont à cette condition [10].

Les procédés d'adsorption sont utilisés depuis deux siècles pour la séparation des substances en phase liquide ou gazeuse. Introduite en 1890 dans la purification des eaux, l'adsorption a pour rôle l'enlèvement des matières organiques et de certains métaux [11].

## II-1 Les types d'adsorption :

L'adsorption peut résulter des interactions universelles de Van der Waals ou alors avoir le caractère d'un processus chimique [9]. On distingue alors, deux types de processus d'adsorption selon la nature de la fixation. Si l'adsorption conduit à la création d'une véritable liaison chimique entre le fluide et le solide, on parlera de chimisorption. Si la fixation est purement la résultante de forces d'interaction physiques, on emploiera le terme de physisorption [12-13] :

### **A) Adsorption physique –physisorption-**

Les forces mises en jeux sont des forces de Van der Waals de même type que celles qui assurent la cohésion des liquides. Ce phénomène est exothermique, et la chaleur d'adsorption libérée est de l'ordre de quelques kilocalories/mole. Ce type d'adsorption est réversible. L'équilibre est assez rapidement réalisé. La quantité adsorbée dépend davantage de la nature de l'adsorbât que de celle du solide. Le phénomène est essentiellement physique d'où son nom : adsorption physique.

### **B) Adsorption chimique –chimisorption-**

Elle implique des forces de la valence par suite du partage des électrons par le solide et la substance adsorbée. Elle se traduit par la formation de liaisons covalentes entre la molécule adsorbée et la surface du solide. La chaleur d'adsorption est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mole. Le phénomène dépend nettement à la fois de la nature de l'adsorbât et de celle du solide en présence. On est amené à

penser que le phénomène est essentiellement chimique d'où son nom : adsorption chimique.

En général, un adsorbant conduisant à une chimisorption d'une molécule sera employé pour effectuer des réactions catalytiques à la surface du solide. Les procédés de séparation de gaz sur charbon actif ou zéolite mettent en jeu, en général, un phénomène de physisorption.

## II-2 Les adsorbants

L'utilisation des adsorbants dans différents domaines doit son importance à leur structure et leur état de surface. Le développement des techniques d'adsorption a été basé sur plusieurs types d'adsorbants. Ainsi, les applications de l'adsorption ne peuvent pas être considérées séparément de la technologie de fabrication des adsorbants [9].

### II-2-1-Mises en forme des adsorbants

Les adsorbants sont rarement employés sous forme de poudres de faible dimension.

Généralement, ils doivent d'abord être agglomérés à l'aide de liant pour obtenir des grains de dimensions convenables (de l'ordre de millimètre), de bonne porosité et de résistance mécanique suffisante. Ces grains peuvent être cylindriques (obtenus par extrusion) ou sphériques (obtenus par granulation).

### II-2-2-Principaux types d'adsorbants

Les adsorbants sont utilisés pour retenir des substances souvent nocives. Ainsi, ils interviennent dans la purification des gaz et le traitement des eaux polluées [6].

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls ceux ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants [7] :

#### A) Les zéolites

Le nom de zéolithes lui-même est dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition. Quand les molécules d'eau sont libérées des cages de zéolithes, leur température est largement supérieure à  $100^\circ\text{C}$ , ainsi le cristal semble bouillir. Le nom de "zéolite" est ainsi tiré du grec "zein" – bouillir et "lithos" – pierre.

Ce sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . L'organisation cristalline en anneaux de plusieurs tétraèdres élémentaires confère au matériau des propriétés poreuses particulières. En effet, les anneaux ont des ouvertures de taille définie, jouant ainsi le rôle de barrière empêchant l'entrée aux cages à des molécules de taille trop importante. Le matériau est donc employé comme tamis moléculaire [14-15-16].

### **B) Les gels de silice**

Ils peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniformes comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation de composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc.

### **C) Les alumines activées**

Elles sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage.

### **D) Les adsorbants à base de polymères**

Ces adsorbants ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de bases sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mesoporeux.

### **E) Les charbons actifs**

Le charbon actif est historiquement parlant le premier matériau adsorbant utilisé.

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus utilisés. Ils sont issus de diverses origines (houille, lignite, anthracite, schistes bitumeux, noix de coco, tourbe, bois, etc.) et préparés par des procédés très élaborés (séchage, carbonisation à 500-600 °C sans air et oxydation ménagée à 850-1000 °C en présence de vapeur d'eau) ; sous l'influence de ce traitement, il ne subsiste que le squelette carboné et le matériau a acquis une très grande porosité, en présentant en outre une grande diversité dans la taille et la structure des pores [8].

ils sont en général durs, denses, résistants à la détérioration et suffisamment lourds pour se comporter comme un milieu filtrant.

Il se présente alors comme sous forme de poudre ou de grains très légers. La très grande porosité du charbon actif lui confère une grande surface spécifique qui de l'ordre de 500 à 1500 m<sup>2</sup> par gramme charbon, lui attribue un grand pouvoir d'absorption. Ce processus est utilisé dans les filières d'eau potable pour fixer les substances impossibles à éliminer par un traitement classique.

Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables de goûts, d'odeur et de couleur. Avec l'accroissement de la pollution, son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants et micropolluants tel que les phénols, les hydrocarbures, les pesticides, les détergents et même certains métaux lourds qui ne sont pas éliminés par les procédés de coagulation-floculation-décantation et filtration sur sable [17].

La structure du charbon actif est voisine de celle du graphite. Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers. La surface spécifique est la caractéristique essentielle pour permettre l'adsorption des solutés.

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes : en **poudre** ou en **grain**.

#### A/Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 µm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le PAC est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. L'utilisation des clarificateurs augmente le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter-oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

##### *Avantages*

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins chères que le charbon en granulé
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

## Inconvénients

- Le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

**B)Charbon actif en granulé (CAG):**

L'élimination des micropolluants organiques est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Comme le CAP, le CAG a ses avantages et ses inconvénients.

## Avantages :

Il est régénérable, donc les dépenses sont limitées au coût de la régénération et la quantité de charbon que l'on doit introduire pour compléter les pertes.

## Inconvénients :

Certains polluants sont fixés en plus grande quantité que d'autres et ont tendance à déplacer d'autres polluants d'où le problème de sélectivité.

*Tableau II-1-Principales caractéristiques physiques des adsorbants*

<i>Adsorbants</i>	<i>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Taille des pores (nm)</i>	<i>Porosité interne</i>	<i>Masse volumique apparente(kg/m<sup>3</sup>)</i>
<i>Charbons actifs</i>	<i>400 à 2000</i>	<i>1,0 à 4,0</i>	<i>0,4 à 0,8</i>	<i>300 à 600</i>
<i>Zéolites</i>	<i>500 à 800</i>	<i>0,3 à 0,8</i>	<i>0,3 à 0,4</i>	<i>600 à 750</i>
<i>Gels de silice</i>	<i>600 à 800</i>	<i>2,0 à 5,0</i>	<i>0,4 à 0,5</i>	<i>700 à 800</i>
<i>Alumines activées</i>	<i>200 à 400</i>	<i>1,0 à 6,0</i>	<i>0,3 à 0,6</i>	<i>800 à 950</i>
<i>Adsorbants base de polymère</i>	<i>100 à 700</i>	<i>4,0 à 20</i>	<i>0,4 à 0,6</i>	<i>400 à 700</i>

### II-3 Régénération du charbon actif

Pour des raisons économiques, on a souvent intérêt à régénérer le charbon actif ( produit relativement coûteux). La régénération a pour but d'éliminer, de la structure poreuse du charbon, les composés préalablement adsorbés [1]. Il existe plusieurs méthodes de régénérations et parmi elles:

✓ **La régénération à la vapeur :**

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.

✓ **La régénération thermique :**

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques absorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800 °C au sein d'une atmosphère contrôlée. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle a quelques désavantages: très coûteuse avec l'achat de plusieurs four, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7-10 %. L'utilisation de fours électriques réduit ces pertes.

### II-4-Facteurs influents sur l'adsorption des charbons actifs

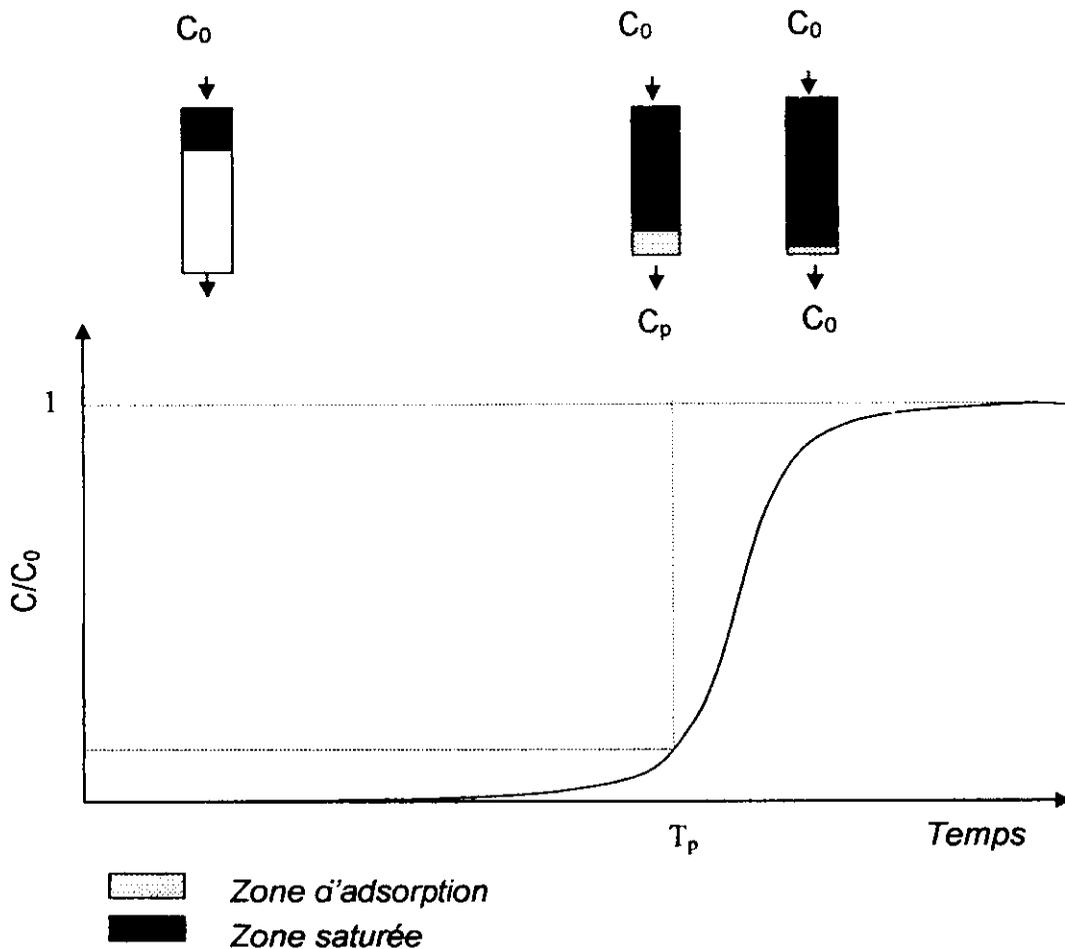
Le phénomène d'adsorption dépend de certains facteurs qui influent sur son évolution. Ces principaux paramètres sont :

- La température : L'adsorption est un phénomène exothermique, toute élévation de la température en dehors de la gamme 5-20 °C diminue l'efficacité de l'adsorption
- La solubilité : Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement
- La structure moléculaire : Les chaînes à ramifications sont plus facilement adsorbées que les chaînes plus "droites".
- La charge moléculaire : Les grosses molécules sont généralement mieux adsorbées que les plus petites.
- La polarité : Les molécules apolaires sont plus facilement adsorbables que les molécules polaires.
- La saturation de la chaîne carbonée : Les carbones insaturés sont plus facilement adsorbables que les carbones saturés.

**II-5 Adsorption dynamique des corps dissous**

On appelle adsorption dynamique, l'étude de l'évolution du phénomène d'adsorption dans un lit d'adsorbant traversé en continu par un courant d'adsorbat [11]. Du point de vue pratique, on cherchera à connaître l'évolution de la concentration de l'effluent en fonction du temps communément appelée courbe de percée.

En se basant sur le modèle de la Zone de transfert de matière, le principe de fonctionnement d'un filtre d'adsorption en continu est schématisé par la figure II-1



**Figure II-1 : Evolution de la concentration à la sortie du lit**

L'adsorption d'un soluté dans un filtre à charbon actif en lit fixe peut être considéré comme un processus au cours duquel le soluté est éliminé en quantité croissante pendant le passage de la solution à travers la couche de charbon. La

première couche d'adsorbant reçoit une solution de concentration initiale  $C_0$ , les couches suivantes reçoivent une solution appauvrie par l'adsorption dans les couche précédentes. Par suite, la concentration de la solution diminue quand on s'éloigne de l'entrée du fait de la saturation.

La zone où les concentrations varient s'appelle zone de transfert de matière, c'est dans cette région que s'effectuent les phénomènes d'échange entre le liquide et l'adsorbant [18]. A un moment quelconque du phénomène on observe trois zones [14], comme le montre la figure II-2.

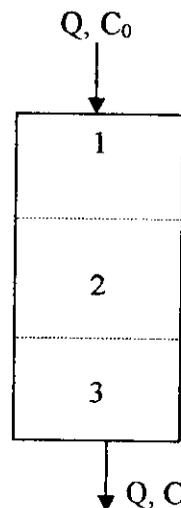


Figure II-2 Front d'adsorption

➤ **Zone saturée (1)**

En début de colonne, l'adsorbant a atteint son taux de chargement maximum.

➤ **Zone de transfert (2)**

La concentration de la phase liquide va en décroissant, c'est la zone de transfert (ZTM).

➤ **Zone vierge (3)**

L'adsorption n'a pas encore eu lieu, l'adsorbant est vierge. Après saturation d'une première tranche d'adsorbant, la ZTM va se déplacer dans le sens de l'écoulement jusqu'à atteindre la sortie de la colonne. Dans un système idéal, la

concentration de l'effluent est nulle tant que la ZTM est dans le lit. A sa sortie on a rupture, plus simplement percée. La concentration de percée ou temps de percée est définie comme étant la concentration instantanée ( donc pour un temps déterminée) de l'effluent ne dépassant pas une concentration préalablement fixée.

Le temps de fonctionnement d'un filtre [19] :

- ✓ augmente si la taille des grains diminue ;
- ✓ diminue si la vitesse d'écoulement à travers la colonne augmente et
- ✓ augmente si la hauteur de couche augmente.
- ✓ diminue si la concentration de la solution à épurer augmente

La durée de vie dépend également des composés à adsorber. Les produits peu polaires sont bien adsorbés. Les composés dont les molécules ont de grandes dimensions ont tendance à fermer les pores et à diminuer la durée de vie, car toute la surface n'est pas utilisée. La structure du charbon intervient donc : un charbon à pores de petites dimensions se saturera vite, même si sa capacité mesurée en laboratoire est élevée.

## II-6 Détermination des paramètres de fonctionnement

Le dimensionnement et l'optimisation des paramètres de fonctionnement sont basés sur la méthode de la zone de transfert de matière (Z.T.M) [20,21]. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- Un lit uniforme ;
- Débit et concentration uniforme pour la phase liquide ;
- Pas de changement de phase ;
- Une énergie d'adsorption négligeable et
- Pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Une fois la courbe de percée obtenue, on peut caractériser le système en utilisant les différentes relations suivantes :

### A) La capacité fractionnaire du lit

Elle mesure l'efficacité d'élimination du charbon. Notée  $F$ , elle est définie comme étant la quantité de soluté effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle du charbon à l'intérieur de la Z.T.M, zone où s'effectue le phénomène de transfert. Elle est donnée par la relation :

$$[II-1] F = \int [(C_0 - C_i) \cdot dV] / [C_0 \cdot (V_e - V_p)]$$

L'intégration se fera entre les volumes de percée et d'épuisement ( $V_e$  et  $V_p$ ).

Le volume de percée est défini comme étant le volume correspondant à une concentration instantanée définie au préalable. La dite concentration étant une norme de rejet de l'effluent, ou encore une concentration admissible de rejet. Le volume d'épuisement correspond à une concentration instantanée de sortie de l'effluent supérieure ou égale à 80% de la concentration initiale. Le choix de cette concentration est arbitraire.

### **B) La hauteur de la ZTM :**

Elle mesure la vitesse d'élimination de l'adsorbât par l'adsorbant, autrement dit, elle nous renseigne sur la vitesse d'adsorption.

Plus rapide est cette vitesse, plus faible est la hauteur de la zone de transfert de matière.

La hauteur de la Z.T.M, notée  $H_z$ , est calculée comme suit :

$$[11-2] \quad H_z = H \cdot [(V_e - V_p) / (V_p + F(V_e - V_p))]$$

### **C) La vitesse de déplacement de $H_z$**

Notée  $U_z$ , elle nous renseigne sur la vitesse de déplacement de la Z.T.M, ou encore, nous indique la vitesse de saturation du lit. Elle est directement liée à  $H_z$ , et plus petites est  $H_z$ , plus rapide est la vitesse de transfert, plus rapide est la vitesse de saturation du lit. Elle est donnée par la relation :

$$[11-3] \quad U_z = H_z \cdot Q / (V_e - V_p)$$

En pratique, la plus grande partie des opérations consistent à faire passer le liquide dans une colonne remplie d'adsorbant et de récolter à la sortie de la colonne un liquide traité. En général, la dynamique d'adsorption est beaucoup plus complexe, du fait que l'adsorbant est usuellement en contact avec le liquide s'écoulant à travers la colonne, contrairement à l'adsorption en batch où le système est de composition uniforme.

*Modélisation*

Dans ce présent chapitre, on essaiera d'établir les relations mathématiques décrivant le phénomène de transfert de matière entre la phase liquide et la phase solide qui nous permettent de simuler l'adsorption en colonne.

La simulation est la reproduction fidèle d'un phénomène sur ordinateur. Elle n'est donc pas une méthode de calcul, mais plutôt une méthode de vérification. Elle n'évitera pas les phases préliminaires de calcul mais elle remplacera les diverses phases d'expérimentation par un traitement sur machine [22].

De manière à représenter le phénomène sur ordinateur, on a recours à des modèles mathématiques. Ces derniers, expriment par des expressions mathématiques l'évolution de la concentration à la sortie de la colonne en fonction du temps ( ou en fonction du volume)

### III-1 Equilibre d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un rapport d'équilibre entre la concentration dans la phase liquide et la concentration des particules adsorbées à une température donnée [18].

La nature générale du front d'adsorption ou zone de transfert de masse est déterminée par l'isotherme d'équilibre tout à fait bien que la forme du profil de la concentration puisse être considérablement modifiée par les effets cinétiques. Trois cas généraux peuvent être distingués selon le rapport d'équilibre est linéaire, favorable ou défavorable sur la gamme de la concentration [23], comme le représente la figure III-1.

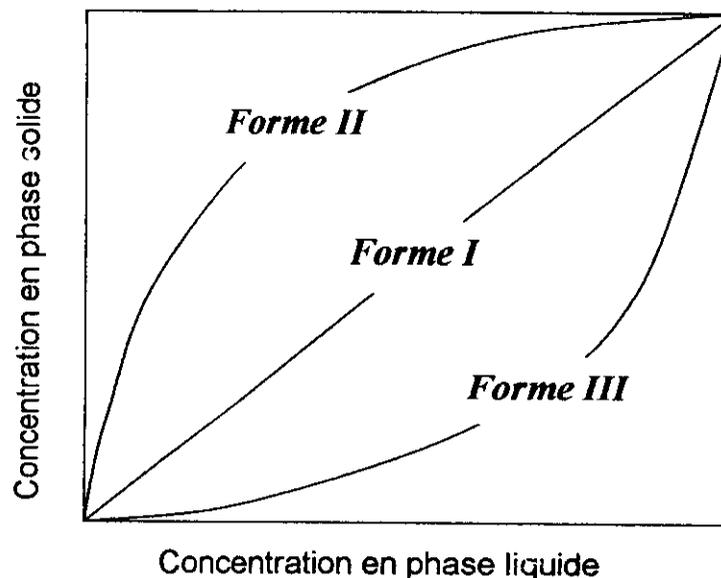
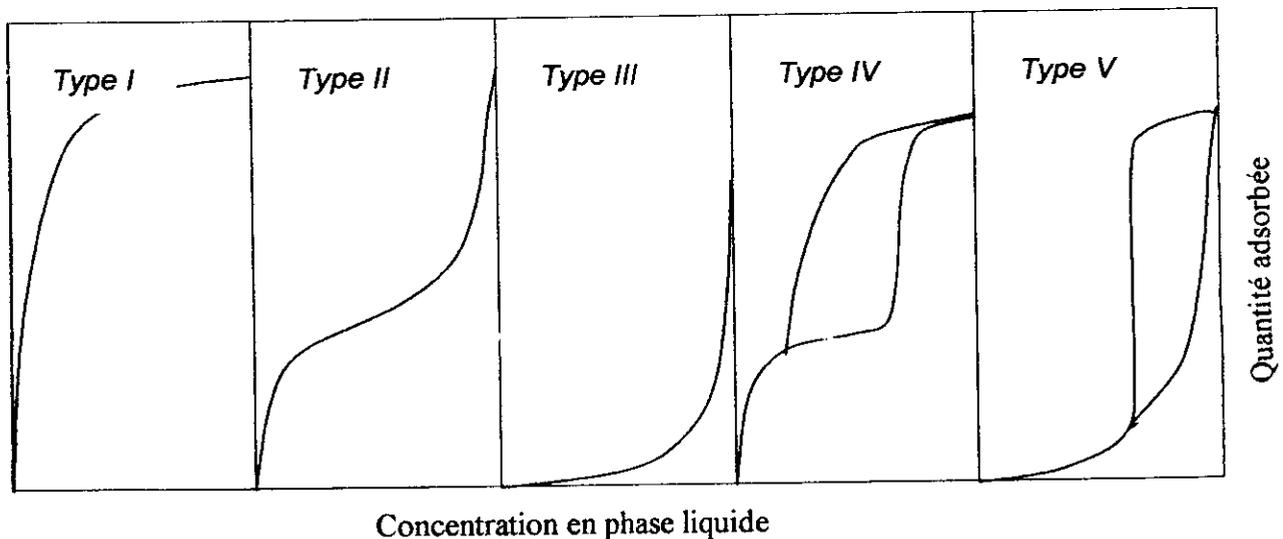


FIGURE III-1- Les différents équilibres d'adsorption

Pour caractériser l'adsorption elle-même, nous avons besoin de connaître une grandeur plus que toutes autres. Il s'agit de la loi décrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en présence à une température donnée. Cette loi peut prendre plusieurs formes. A pression constante, il peut s'agir d'un réseau d'isobares indiquant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la température. De manière équivalente, à température constante, la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration est appelée isotherme d'adsorption. En général, cette dernière est plus utilisée que la forme isobare. C'est la source fondamentale de renseignements sur le processus d'adsorption [24].

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est, par conséquent, essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption [7].

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être largement différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq catégories selon leur allure globale [25].



**Figure III-2- Classification des isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques [23]. Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques

qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentration à une température donnée.

Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents. Les isothermes de types II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions large des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire. Une isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est pratiquement complète. Enfin, l'isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. Les interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide sont faibles [7].

### III-2 Représentation morphologique d'une particule poreuse d'adsorbant

L'association des microcristallites conduit à la particule d'adsorbant représentée sur la figure III-3.

Le volume poreux extérieur aux microcristallites rapporté au volume extérieur de la particule représente la macroporosité. De même, le transfert diffusionnel dans cette macroporosité est caractérisé par une diffusivité apparente. La dimension des micropores est très différente de celle des macropores. Ces derniers ont une dimension suffisante pour qu'un écoulement convectif se superpose au transfert diffusionnel au sein des macropores. Enfin, à la surface du grain, il existe une résistance diffusionnelle de transfert entre le fluide en écoulement et la surface du grain d'adsorbant [26].

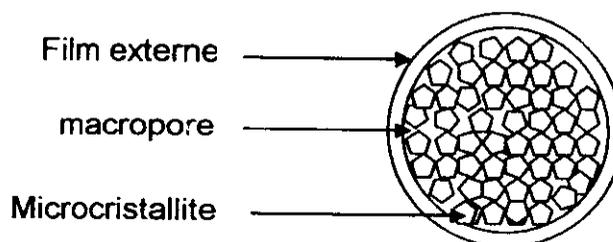


Figure III-3 : représentation schématique d'une particule d'adsorbant

### III-3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Des plus importantes représentations de comportement isothermique d'équilibre sont les équations de Freundlich, Langmuir et Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T).

#### III-3-1 Isotherme de Freundlich

L'équation empirique de Freundlich propose [27]:

$$[\text{III-1}] \quad q_e = a \cdot C_e^n$$

$a$  et  $n$  sont fonction de la température et de la nature de l'adsorbé et de l'adsorbant.

#### III-3-2 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été établie en émettant les hypothèses citées ci-dessous [27,28]:

- Chaque molécule est adsorbée sur un site actif d'adsorbant ;
- L'adsorption est un phénomène réversible et
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'adsorbant.

L'équation de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$[\text{III-2}] \quad q_e = q_{\max} \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

A une température donnée, correspond une valeur de ces deux paramètres  $q_{\max}$  et  $b$  [29,30,31].

#### III-3-3 Isotherme de B.E.T

La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) a étendu le résultat de Langmuir à l'adsorption en multicouches en émettant les hypothèses suivantes [24]:

- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles ;
- La coexistence de diverses couches de différentes épaisseurs est possible ;
- Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement.

L'isotherme de BET est donc un modèle qui admet la formation de multicouches et rend compte du phénomène de saturation.

L'équation de l'isotherme s'écrit alors comme suit :

$$[\text{III-3}] \frac{q}{q_{\max}} = \frac{b \cdot C}{(C_{st} - C) \left[ 1 + (b-1) \cdot \frac{C}{C_{st}} \right]}$$

Les centres actifs du charbon rivalisent avec le solvant pour s'associer avec la substance dissoute pour briser l'association « substance dissoute-solvant » au profit d'une association « substance dissoute-substance solide ».

### III-3-4 Isotherme de Toth

Cette isotherme fait intervenir un paramètre ( $p$ ) supplémentaire par rapport à l'isotherme de Langmuir [32,33]. L'expression ainsi obtenue est la suivante :

$$[\text{III-4}] q_e = q_{\max} \cdot \frac{C_e}{(b + C_e^p)^{1/p}}$$

L'exposant ( $p$ ) est fonction de la température.

La détermination des isothermes d'adsorption bien que donnant énormément d'information sur le système adsorbant-adsorbé, est insuffisante sans l'étude de la cinétique, c'est pourquoi il est impératif de connaître cette dernière.

## III-4 Cinétique d'adsorption

La dépendance du temps d'adsorption sur les surfaces solides est nommée cinétique d'adsorption [9].

La connaissance de la cinétique d'adsorption et son optimisation présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant. La cinétique la plus rapide est la plus intéressante. La vitesse d'adsorption est d'autant plus élevée que la granulométrie du charbon est faible et que la taille des molécules est petite.

Le transfert de matière entre la phase liquide et la phase adsorbée suit plusieurs étapes ; il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbé vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en trois étapes :

- Diffusion externe, passage dans la couche limite entourant le grain ;
- Diffusion interne dans le cristal
- Adsorption proprement dite.

Plusieurs modèles simplifiés représentent la cinétique de transfert de matière global entre la phase liquide et la phase adsorbée. Citons par exemple les modèles suivants :

### III-4-1- Modèle d'équilibre

Le premier modèle de description de la cinétique est de considérer celle-ci comme étant infiniment rapide ( instantanée ). C'est le cas lorsque la vitesse diffusionnelle dans les pores est assez élevée [34,35]. Dans ce cas, on peut écrire qu'à chaque instant, la quantité de matière adsorbée  $q(t)$  par la phase solide est donnée par :

$$[\text{III-5}] \quad q(t) = q_e$$

### III-4-2- Cinétique interne du premier ordre

En supposant que la cinétique n'est plus instantanée mais est dépendante du gradient de concentration existant entre la concentration actuelle de la phase adsorbée et celle à l'équilibre, l'équation régissant la cinétique est celle –ci :

$$[\text{III-6}] \quad \frac{dq}{dt} = k [q_e - q(t)]$$

En général, une approche simplifiée est utilisée pour la détermination de la constante ( $k$ ). Elle est déterminée par la relation suivante [23] :

$$[\text{III-7}] \quad k = \frac{15 \cdot \varepsilon \cdot D}{r^2}$$

### III-4-3- Modèles de diffusion

Beaucoup d'adsorbants sont constitués de grains, petits cristaux microporeux formés dans une particule macroporeuse. Chaque adsorbant offre deux résistances diffusionnelles différentes au transfert de matière :

- Résistance diffusionnelle due aux micropores du cristal ( microparticule ) ;
- Résistance diffusionnelle due aux macropores de la particule d'adsorbant.

Le processus d'adsorption dans la particule d'adsorbant peut être, donc, contrôlé soit par la résistance diffusionnelle due aux micropores ou par celle due aux macropores, soit à la fois par les deux résistances.

#### A) Diffusion dans les micropores

Les micropores constituent une conduite pour le transport du soluté de l'extérieur vers l'intérieur de la particule. Si la résistance au transfert de matière est due uniquement aux micropores alors l'équation de diffusion s'écrit sous la forme suivante :

$$[III-8] \frac{\partial q(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^s} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( D \cdot r^s \cdot \frac{\partial q(r,t)}{\partial r} \right)$$

s : est le facteur de forme.

**B) Diffusion dans les macropores**

Dans le cas où le processus d'adsorption serait dominé par la résistance au transfert de matière due aux macropores, la concentration à travers une microparticule est uniforme, mais il existe un profil de concentration à travers les microparticules. Dans ce cas la forme appropriée de l'équation de diffusion peut s'écrire sous la forme suivante :

$$[III-9] (1-\varepsilon) \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = \varepsilon \cdot D \cdot \frac{1}{r^s} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^s \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

Si on considère que le processus d'adsorption est contrôlé par les deux résistances, alors on doit tenir compte des deux équations précédentes.

**III-5- Equation générale de l'adsorption en colonne**

Les équations de bilan de masse pour un élément de la colonne et pour une particule d'adsorbant à l'intérieur de chaque élément fournissent le point de développement de modèles mathématique décrivant le comportement dynamique du système.

On considère un élément de la colonne, comme le montre la figure III-4, à travers lequel s'écoule un liquide de concentration c(z,t) en adsorbât.

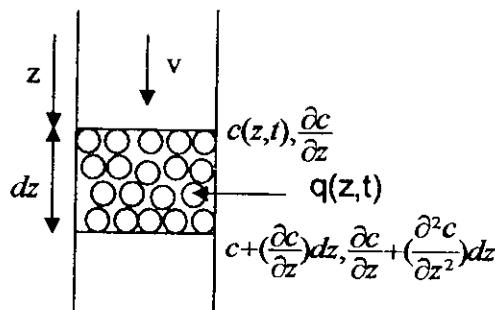


Figure III-4 : élément de la colonne

En considérant un écoulement piston à dispersion axial, le bilan de masse dans une tranche  $dz$  de la colonne dans la phase liquide donne :

$$[\text{III-10}] \quad D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + v \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \left[ \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right] \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0$$

Le bilan de masse pour une particule d'adsorbant donne l'expression de la vitesse d'adsorption qui peut être écrite comme suit :

$$[\text{III-11}] \quad \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(c, t)$$

Cette dernière équation représente un système d'équations comprenant une ou plusieurs équations de diffusion avec des conditions initiale et aux limites

La réponse dynamique de la colonne est donnée par la solution  $c(z, t)$  des deux équations précédentes en tenant compte des conditions initiales et aux limites imposées à la colonne.

### III-6 Modélisation de la courbe de percée

Le but principal de la modélisation de la colonne d'adsorption est de prévoir, ou de corréler le comportement des adsorbants qui peut être décrit par les courbes de percées qui donnent la concentration en polluant à la sortie de la colonne d'adsorption en fonction du temps (ou en fonction du volume traité) et, à partir de ces courbes, on peut déterminer un temps critique au bout duquel la concentration du polluant en sortie devient supérieure à la valeur maximale autorisée pour le rejet. Ainsi, nous pouvons examiner les effets des conditions et des paramètres opératoires sur le comportement de la colonne.

De nombreux modèles mathématiques décrivant le phénomène de transfert de matière dans le milieu poreux (charbon actif), en se basant sur un certain nombre d'hypothèses, ont été établis pour simuler l'adsorption.

#### III-6-1 Modèle de Bohart-Adams

C'est l'un des premiers modèles de prédiction établis [6]

De la loi de Thomas [36] :

$$[\text{III-12}] \quad \frac{\partial q}{\partial t} = k \cdot c \cdot (q_{\max} - q) - k' \cdot q$$

Bohart et Adams estiment que le plus souvent la désorption est très faible. Leur modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'isotherme d'adsorption est irréversible
- La cinétique de l'adsorption est de la forme :

$$[\text{III-13}] \quad \frac{\partial q}{\partial t} = k \cdot c \cdot (q_{\max} - q)$$

Le modèle de Bohart-Adams admet une solution analytique qui est donnée par :

$$[\text{III-14}] \quad \frac{c}{c_0} = \frac{\exp(\tau)}{\exp(\tau) + \exp(\xi) - 1}$$

$\tau$  et  $\xi$  sont des paramètres adimensionnels définis comme suit :

$$[\text{III-15}] \quad \tau = \frac{k \cdot c_0}{\rho} \left( t - \frac{H}{v} \right)$$

$$[\text{III-16}] \quad \xi = k \cdot q_0 \cdot \frac{H}{v} \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)$$

### III-6-2 Modèle de diffusion de surface homogène

Ce modèle est basé sur une isotherme d'adsorption non linéaire associé à une résistance non négligeable au transfert de matière. Il suppose les hypothèses suivantes [37,38]:

- Isotherme d'adsorption de type Langmuir ;
- Les particules d'adsorbant sont entourées d'un film mince de liquide immobile à travers lequel molécules de polluant doivent diffuser et
- L'équilibre est instantané à la surface externe du grain entre le polluant dans la phase liquide et adsorbée.

En outre, la colonne d'adsorption est assimilée à une série de  $N$  réacteurs parfaitement agités identiques en cascade. La valeur minimale de  $N$  pour obtenir une description satisfaisante est déterminée par le nombre caractéristique  $p$  de la colonne. Il est donné par la relation suivante :

$$[\text{III-17}] \quad p = \frac{P_{eA} \cdot H}{d_p} = 2 \cdot (N - 1)$$

Le nombre de Peclet de grain est calculé par :

$$P_{eA} = \frac{v \cdot d_p}{D}$$

D'où on déduit le nombre de cuves agitées nécessaires à décrire le comportement de la colonne.

➤ **La mise en équation et la résolution**

Les différentes équations traduisant le phénomène physique sont les suivantes, elles font intervenir :

❖ **La conservation de la matière**

$$[\text{III-18}] \quad Q \cdot (C_{i-1} - C_i) = \frac{M_t}{N} \cdot \frac{d\bar{q}_i}{dt} + \varepsilon \cdot \frac{V_{lit}}{N} \cdot \frac{dC_i}{dt}, \quad i=1, N$$

$$[\text{III-19}] \quad \bar{q}_i(t) = \frac{3}{(r_p)^3} \int_0^{r_p} q_i(r, t) \cdot r^2 \cdot dr$$

❖ **La diffusion intraparticulaire**

$$[\text{III-20}] \quad \frac{\partial q_i(r, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial q_i(r, t)}{\partial r} \right)$$

❖ **L'équilibre à l'interface liquide-solide**

$$[\text{III-21}] \quad \frac{q_{s,i}(t)}{q_{\max}} = \frac{b \cdot C_{s,i}(t)}{1 + b \cdot C_{s,i}(t)}$$

❖ **Les conditions initiales**

$$[\text{III-22}] \quad q_i(r, 0) = C_i(0) = C_{s,i}(0) = 0$$

❖ **Les conditions aux limites**

$$[\text{III-23}] \quad \left. \frac{\partial q_i(r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

$$[\text{III-24}] \quad \rho_p \cdot D \cdot \left( \frac{\partial q_i(r, t)}{\partial r} \right)_{r=r_p} = k_m \cdot (C_i - C_{s,i})$$

Pour résoudre ce problème et obtenir C(t), il est nécessaire d'introduire des variables adimensionnelles ;

$$C^* = \frac{C}{C_0}$$

$$C_s^* = \frac{C_s}{C_0}$$

$$\bar{q}_i^*(r,t) = \frac{\bar{q}_i(r,t)}{q_{\max}}$$

$$T = \frac{4 \cdot D \cdot t}{d_p^2}$$

$$R = \frac{2 \cdot r}{d_p}$$

qui conduisent au système d'équations aux dérivées partielles suivant :

$$[\text{III-25}] \quad Q \cdot C_0 (C_{i-1}^* - C_i^*) = \frac{M_i \cdot q_{\max}}{N} \cdot \frac{d\bar{q}_i^*}{dt} + \frac{\varepsilon \cdot C_0 \cdot V_{lit}}{N} \cdot \frac{dC_i^*}{dt}$$

$$[\text{III-26}] \quad \bar{q}_i^*(R,T) = 3 \cdot \int_0^1 q_i^*(R,T) \cdot R^2 \cdot dR$$

$$[\text{III-27}] \quad \frac{\partial q_i^*(R,T)}{\partial T} = \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left[ R^2 \cdot \frac{\partial q_i^*(R,T)}{\partial R} \right]$$

$$[\text{III-28}] \quad q_{s,i}^*(t) = \frac{b \cdot C_{s,i}^*(t)}{\frac{1}{C_0} + b \cdot C_{s,i}^*(t)}$$

$$[\text{III-29}] \quad q_i^*(R,0) = 0$$

$$[\text{III-30}] \quad \frac{\partial q_i^*(0,T)}{\partial R} = 0$$

$$[\text{III-31}] \quad \frac{\partial q_i^*(1,T)}{\partial R} = B_i (C_i^* - C_{s,i}^*)$$

avec le nombre de Biot

$$B_i = \frac{k_m \cdot d_p \cdot C_0}{2 \cdot D \cdot \rho_p \cdot q_{\max}}$$

qui ne peut se résoudre analytiquement .

La méthode d'intégration numérique utilisée est celle dite des « collocation orthogonales » développée par Villadsen et Stewart [39].

Cette méthode, dans le cas de la résolution d'équations aux dérivées partielles, permet de transformer cette équation en un système d'équations différentielles ordinaires plus facile à résoudre et la technique de résolution ultérieure fait appel aux méthodes d'intégration classiques.

Il s'agit de résoudre le problème de la diffusion dans la particule. Pour cela on doit transformer notre équation [10] par la méthode des collocations orthogonales.

$$[\text{III-32}] \quad \frac{\partial q_{1,i}^*}{\partial t} = \frac{(4 \cdot D)}{d_p^2} \cdot (B_{11} \cdot q_{1,i}^* + B_{12} \cdot q_{2,i}^* + B_{13} \cdot q_{3,i}^* + B_{14} \cdot q_{4,i}^*)$$

$$[\text{III-33}] \quad \frac{\partial q_{2,i}^*}{\partial t} = \frac{(4 \cdot D)}{d_p^2} \cdot (B_{21} \cdot q_{1,i}^* + B_{22} \cdot q_{2,i}^* + B_{23} \cdot q_{3,i}^* + B_{24} \cdot q_{4,i}^*)$$

$$[\text{III-34}] \quad \frac{\partial q_{3,i}^*}{\partial t} = \frac{(4 \cdot D)}{d_p^2} \cdot (B_{31} \cdot q_{1,i}^* + B_{32} \cdot q_{2,i}^* + B_{33} \cdot q_{3,i}^* + B_{34} \cdot q_{4,i}^*)$$

Nous n'avons pas besoin d'écrire l'équation correspondant au point de collocation orthogonale 4 parce que dans les conditions aux limites, l'équation [III-31] nous permet d'écrire :

$$[\text{III-35}] \quad A_{41} \cdot q_{1,i}^* + A_{42} \cdot q_{2,i}^* + A_{43} \cdot q_{3,i}^* + A_{44} \cdot q_{4,i}^* = B_i \cdot (C_i^* - C_{s,i}^*)$$

$$[\text{III-36}] \quad q_{4,i}^*(t) = q_{s,i}^*(t) = \frac{b \cdot C_{s,i}^*(t)}{\frac{1}{C_0} + b \cdot C_{s,i}^*(t)}$$

et comme :

$$[\text{III-37}] \quad \frac{dq_i^*}{dt} = \frac{6 \cdot k_m \cdot C_0}{d_p \cdot \rho_p \cdot q_{\max}} \cdot (C_i^* - C_{s,i}^*)$$

En combinant [III-25], [III-35] et [III-37] ainsi que [III-35] et [III-36], il vient :

$$[\text{III-38}] \quad \frac{dC_i^*}{dt} = \frac{N \cdot Q}{\varepsilon \cdot V_{lit}} \cdot (C_{i-1}^* - C_i^*) - \frac{12 \cdot \rho_t \cdot D \cdot q_{\max}}{\varepsilon \cdot d_p^2 \cdot C_0} \cdot \sum_{j=1}^4 A_{ij} \cdot q_{j,i}^*$$

$$[\text{III-39}] \quad \frac{dq_{4,i}^*}{dt} = \frac{1}{\Omega} \left[ B_i \cdot \frac{dC_i^*}{dt} - \sum_{j=1}^3 (A_{ij} \cdot \frac{dq_{j,i}^*}{dt}) \right]$$

$$\text{avec } \Omega = A_{44} + \frac{B_i}{(1 - q_{4,i}^*)^2 \cdot b \cdot C_0}$$

Les équations [III-32], [III-33], [III-34], [III-38] et [III-39] constituent pour chaque cuve agitée du modèle un système de cinq équations à cinq inconnues.

### III-6-3 : Modèle de GARG-RUTHVEN

Le modèle de GARG-RUTHVEN repose sur les hypothèses suivantes [23] :

- ❖ Résistance au transfert de matière due aux micropores ;
- ❖ Isotherme d'adsorption de type Langmuir
- ❖ Ecoulement piston sans dispersion axiale

Les différentes équations traduisant le phénomène physique sont les suivantes :

➤ **Dans la phase liquide :**

En négligeant le terme de la dispersion axiale, l'équation générale de l'adsorption en colonne s'écrit comme suit :

$$[\text{III-40}] \quad v \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \left[ \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right] \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0$$

➤ **Dans la phase solide :**

En supposant que les particules d'adsorbant ont une forme sphérique, l'équation de diffusion s'écrit sous la forme :

$$[\text{III-41}] \quad \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( D \cdot r^2 \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right)$$

avec les conditions initiales et aux limites :

$$[\text{III-42}] \quad q\left(\frac{d_p}{2}, t - H/v\right) = q_{\max} \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

$$[\text{III-43}] \quad \frac{\partial q(0, t - H/v)}{\partial r} = 0$$

$$[\text{III-44}] \quad q(r, 0) = 0$$

La concentration moyenne dans la particule est donnée par :

$$[\text{III-45}] \quad \bar{q} = \frac{3}{(r_p)^3} \int_0^{r_p} q(r, t) \cdot r^2 \cdot dr$$

En introduisant les variables adimensionnelles suivantes :

$$C^* = \frac{C}{C_0}$$

$$q^*(r, t - H/v) = \frac{q(r, t)}{q_{\max}}$$

$$T = \frac{4 \cdot D \cdot (t - H/v)}{d_p^2}$$

$$\bar{q}^*(r, t) = \frac{\bar{q}(r, t)}{q_{\max}}$$

$$R = \frac{2 \cdot r}{d_p}$$

$$X = \frac{D \cdot b \cdot q_{\max} \cdot (1-\varepsilon)}{r^2 \cdot v} \cdot z$$

l'équation de diffusion [III-41] devient :

$$[\text{III-46}] \quad \frac{\partial q^*(R,T)}{\partial T} = \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left[ R^2 \cdot \frac{\partial q^*(R,T)}{\partial R} \right]$$

avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$[\text{III-47}] \quad q^*(1,T) = \frac{b \cdot c^*}{1 + b \cdot c^*}$$

$$[\text{III-48}] \quad \frac{\partial q^*(0,T)}{\partial R} = 0$$

$$q^*(R,0) = 0$$

La concentration moyenne dans la particule s'écrira sous la forme suivante :

$$[\text{III-49}] \quad \bar{q}^*(R,T) = 3 \int_0^1 q^*(R,T) \cdot R^2 \cdot dR$$

L'équation d'adsorption [III-1] en colonne devient :

$$[\text{III-50}] \quad b \cdot q_{\max} \cdot c_0 \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial c^*}{\partial X} + c_0 \cdot \frac{\partial c^*}{\partial T} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_p \cdot q_{\max} \cdot \frac{\partial \bar{q}^*}{\partial T} = 0$$

comme :

$$[\text{III-51}] \quad \frac{d\bar{q}^*}{dt} = \frac{6 \cdot k C_0}{d_p \cdot \rho_p \cdot q_{\max}} \cdot (C^* - C_e^*)$$

alors

$$[\text{III-52}] \quad b q_{\max} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial c^*}{\partial X} + \frac{\partial c^*}{\partial T} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{3rk}{D} (c^* - c_e) = 0$$

La résolution de cette équation différentielle se fait sur matlab, en utilisant la fonction PDEPE.

**Résultats**

**Expérimentaux**

### IV-1 Etude préliminaire

On a utilisé un charbon actif en grain, préalablement lavé ( bouilli dans de l'eau distillée pendant trois heures puis rincé plusieurs fois), et séché dans une étuve à 105°C.

A partir d'une solution phénolée à 100 mg/l, on a préparé des échantillons de différentes concentrations. Ces derniers sont analysés par une méthode spectrale U-V visible.

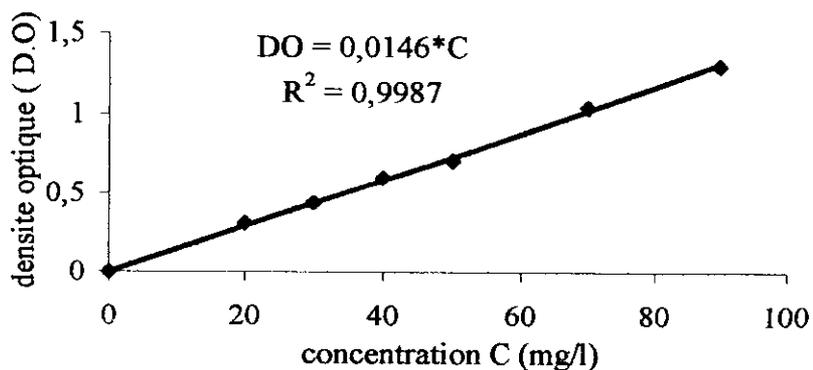
L'appareil utilisé est un spectrophotomètre U-V visible de marque « SHIMADZU » (U-V mini 1240). Avant de faire l'analyse, un balayage du spectre a été fait pour déterminer la longueur d'absorption maximale du phénol. Elle a été trouvée égale à  $\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$ .

Les résultats de l'analyse sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau IV-1 : résultats**

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Concentration (mg/l)	20	30	40	50	70	90
Densité optique	0.31	0.44	0.60	0.71	1.04	1.30

A partir de ces résultats, on établit une courbe d'étalonnage en traçant la variation de la densité optique en fonction de la concentration du phénol dans la solution.



**Figure IV-1 : courbe d'étalonnage**

Cette courbe nous permet de déterminer la concentration des échantillons analysés par extrapolation.

### IV-2 Isotherme d'adsorption

Nous avons déterminé, à température constante, l'isotherme d'adsorption du phénol sur du charbon actif en grain comme suit :

Dans des flacons contenant chacun 100 ml de solution phénolée à 94 mg/l, nous introduisons des masses croissantes de charbon actif. Ces flacons sont agités afin de permettre une bonne homogénéisation du système.

Après 24 heures ( temps jugé suffisant pour que l'équilibre soit atteint), la solution dans chaque flacon est analysée sur le spectrophotomètre U-V visible. Les différents résultats et calculs sont regroupés ci-dessous :

**Tableau IV-2** : résultats et calculs

échantillons	1	2	3	4	5	6	7
m (g)	0.5	0.8	1.0	1.3	1.7	2.0	2.2
$C_e$ (mg/l)	14.3	6.5	4.8	3.4	2.6	2.1	1.8
$x=(C_0-C_e).V$ (mg)	7.97	8.75	8.92	9.06	9.14	9.19	9.21
$x/m$ (mg/g)	15.94	10.95	8.92	6.97	5.38	4.59	4.18
$\ln(C_e)$	2.66	1.87	1.57	1.21	0.95	0.76	0.60
$\ln(x/m)$	2.77	2.39	2.19	1.93	1.68	1.52	1.43
$1/C_e$ (l/mg)	0.07	0.15	0.21	0.30	0.39	0.47	0.55
$1/(x/m)$ (g/mg)	0.063	0.091	0.112	0.146	0.186	0.218	0.239

A partir de ces résultats, on pourra vérifier le type d'isotherme d'adsorption en traçant la courbe  $x/m$  en fonction de  $C_e$ .

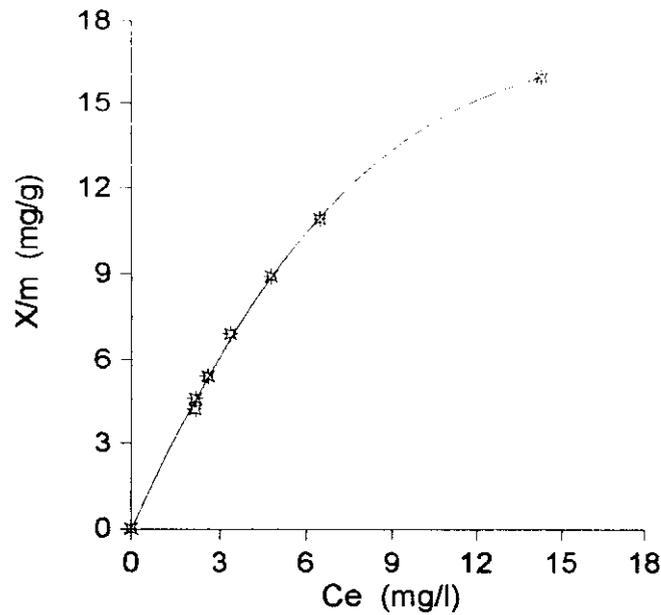


Figure IV-2 : isotherme d'adsorption du phénol sur du charbon actif en grain.  $C_o = 94$  mg/l ; température  $T=20$  °C

On remarque bien que c'est une isotherme de type I.

Pour déterminer le modèle d'isotherme suivit, nous allons appliquer les modèles de Freundlich et de Langmuir.

❖ **Modèle d'isotherme de Freundlich**

Pour le modèle de Freundlich, on trace le graphe  $\ln(x/m)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ .

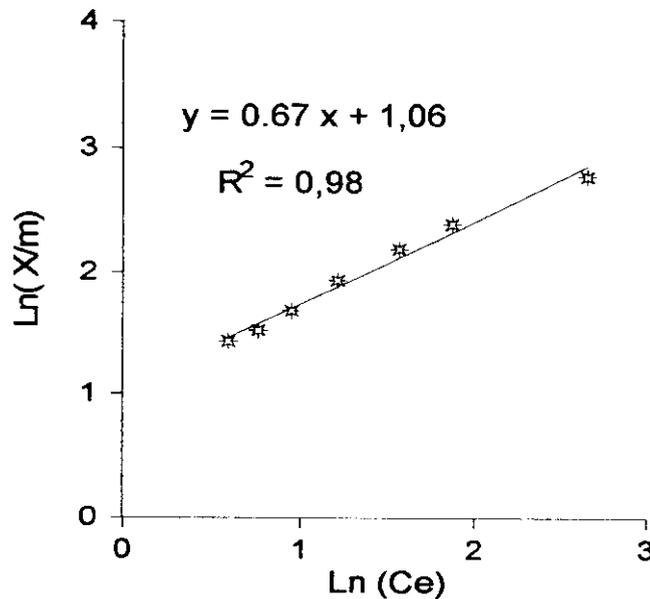


Figure IV-3 : Modèle de Freundlich

La courbe obtenue est une droite de pente égale à 0.67 et d'ordonnée à l'origine égale à 1.06. D'où on déduit les valeurs de  $a$  et  $n$ .

On trouve :

$$a=2.88 \quad \text{et} \quad n=0.67$$

#### ❖ Modèle de Langmuir

Pour le modèle de Langmuir, on trace le graphe de  $1/(x/m)$  en fonction de  $1/C_e$ .

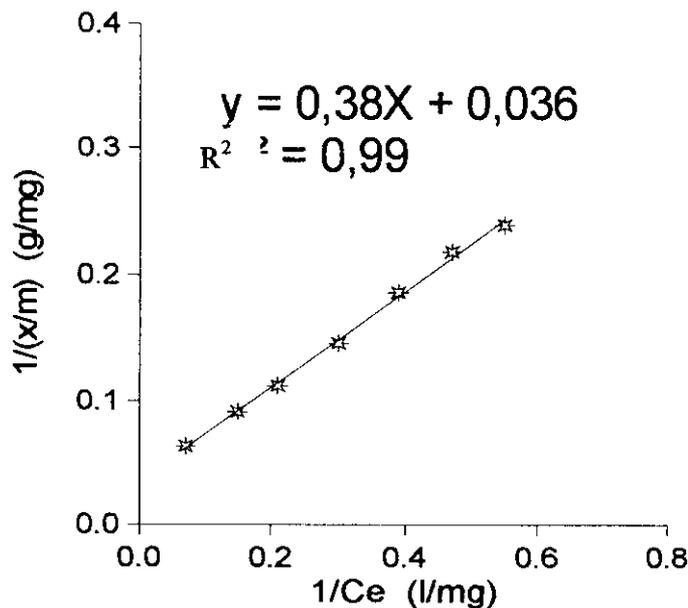


Figure IV-4 : Modèle de Langmuir

On voit bien que l'isotherme d'adsorption suit bien le modèle de Langmuir. Du graphe, on déduit les valeurs de  $b$  et  $q_{\max}$ . On trouve :

$$q_{\max}=29.7 \text{ mg/l} \quad \text{et} \quad b=0.1 \text{ l/mg}$$

On remarque bien que les deux modèles théoriques s'accordent avec les résultats expérimentaux.

### IV-3 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption a été réalisée dans un erlène contenant deux litre d'une solution phénolée à 160 mg/l a laquelle on a rajouté 10 g de charbon actif. La solution a été soumise à une agitation continue pour maintenir le charbon en suspension pendant toute la durée de la cinétique ( faible agitation pour éviter le phénomène de désorption ).

Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps avec des quantités de solution de l'ordre de 3 à 4 mg à chaque fois.

La cinétique d'adsorption est représentée sur la figure suivante :

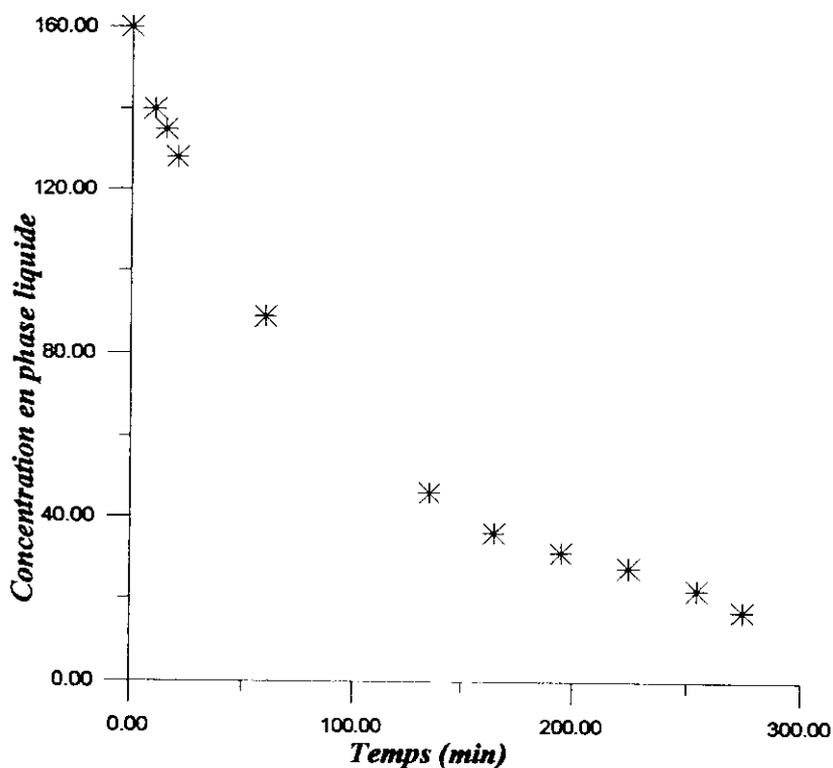
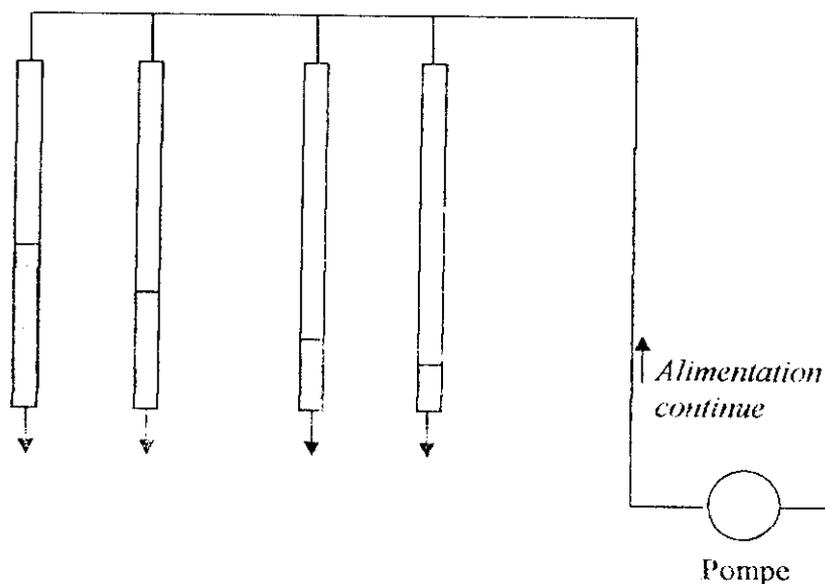


Figure IV-5 : Cinétique d'adsorption du phénol

#### IV-4 DYNAMIQUE D'ADSORPTION

Pour réaliser cette étude, on dispose de quatre colonnes en verre, d'une pompe péristaltique et d'un spectrophotomètre.

Le dispositif expérimental est représenté dans la figure suivante :



**Figure IV-6 :** Dispositif expérimental

On remplit les quatre colonnes avec du charbon actif en grain jusqu'à des hauteurs bien déterminées puis on fait passer la solution phénolée à travers ces colonnes avec un débit constant le long de l'opération.

On récupère à la sortie des colonnes des échantillons, de la solution, à des intervalles de temps, puis on détermine leur densité optique à l'aide du spectrophotomètre.

En traçant pour chaque débit et pour chaque hauteur, la variation de la concentration, en sortie de la colonne, en fonction du temps on aboutit à la courbe de la densité optique du phénol pour les conditions expérimentales bien déterminées.

Les quelques résultats expérimentaux exposés ci-dessous sont tirés d'un projet de fin d'études réalisé par R. Taib & Y. Chergui [40]:

$C_0$	H <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	.07	.07	.14	.18	.14	.18	.23	.27	.32	.34	.41	.66	.68	.75	.78	.91
	H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.01	.07	.07	.10	.17	.34	.57	.84

**Tableau IV-4 Résultats expérimentaux pour  $C_0=100$  mg/l et  $Q=0.3$  l/h**

Temps (h)		0	1	2	3	4	5	6	7	15	18	17	18	20	22	25	40	45
$\frac{C}{C_0}$	H <sub>1</sub>	0.0	0.0	0.0	.03	.07	.10	.15	.21	.68	.69	.73	.75	.78	.78	.86	.89	.94
	H <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.07	.48	.54	.55	.61	.65	.70	---	.88	.91
	H <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.03	.11	.14	.20	.27	.32	.42	.77	.81	.86
	H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.03	.05	.07	.11	.49	.62

**Tableau IV-5 Résultats expérimentaux pour  $C_0=200$  mg/l et  $Q=0.3$  l/h**

Temps (h)		0	1	2	3	6	7	8	22	23	24	30
$\frac{C}{C_0}$	H <sub>1</sub>	0.0	0.0	0.03	0.09	0.55	0.63	0.71	0.96	0.96	0.97	0.99
	H <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.01	0.03	0.24	0.37	0.47	0.91	0.94	0.95	0.97
	H <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.03	0.08	0.12	0.87	0.91	0.94	0.94
	H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.65	0.77	0.80	0.85

$C_0$	H <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.04	.06	.12	.15	.26	.85	.90	.96
	H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.01	.02	.04	.63	.67	.68

**Tableau IV-7 Résultats expérimentaux pour  $C_0=200$  mg/l et  $Q=0.43$  l/h**

Temps (h)		0	1	2	3	4	5	6	7	23	24	25	26	27	28
$\frac{C}{C_0}$	H <sub>1</sub>	0.0	0.0	.10	.25	.37	.51	.65	.71	.95	---	---	---	---	---
	H <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	.02	.11	.21	.34	.45	.89	.86	.92	.92	.93	.93
	H <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.02	.14	.26	.86	.88	.86	.88	.89	.9
	H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.02	.08	.85	.87	.88	.89	.90	.91

**Tableau IV-8 Résultats expérimentaux pour  $C_0=200$  mg/l et  $Q=0.6$  l/h**

Temps (h)		0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	23	23.5	24
$\frac{C}{C_0}$	H <sub>1</sub>	0.0	.16	.17	.29	.43	.47	.62	.76	.77	.78	.85	.89	.91	.92	.91	.95	.95
	H <sub>2</sub>	0.0	.02	.04	.12	.26	.31	.48	.5	.60	.64	.65	.74	.76	.81	.91	.90	.95
	H <sub>3</sub>	0.0	0.0	.05	.16	.31	.42	.48	.57	.59	.63	.67	.73	.76	.79	.89	.91	.91
	H <sub>4</sub>	0.0	.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.04	.10	.13	.80	.84	.89

Tableau IV-9 Résultats expérimentaux pour  $C_0=200$  mg/l et  $Q=0.8$  l/h

Temps (h)		0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
$\frac{C}{C_0}$	H <sub>1</sub>	0.0	.10	.21	.60	.62	.65	.74	.80	.89	.90	.93	.93	.95	.95
	H <sub>2</sub>	0.0	.03	.08	.19	.31	.42	.52	.59	.72	.77	.84	.86	.86	.89
	H <sub>3</sub>	0.0	0.0	.01	---	---	.05	.18	.27	.43	.52	.66	.64	.74	.80
	H <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.02	.06	.21	.27	.43	.43	.54	.62

# *Résultats*

## *De La*

# *Simulation*

Le programme réalisé sous MATLAB version 6.5 nous donne l'évolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour les trois modèles utilisés.

### V-1 Résultats de la simulation

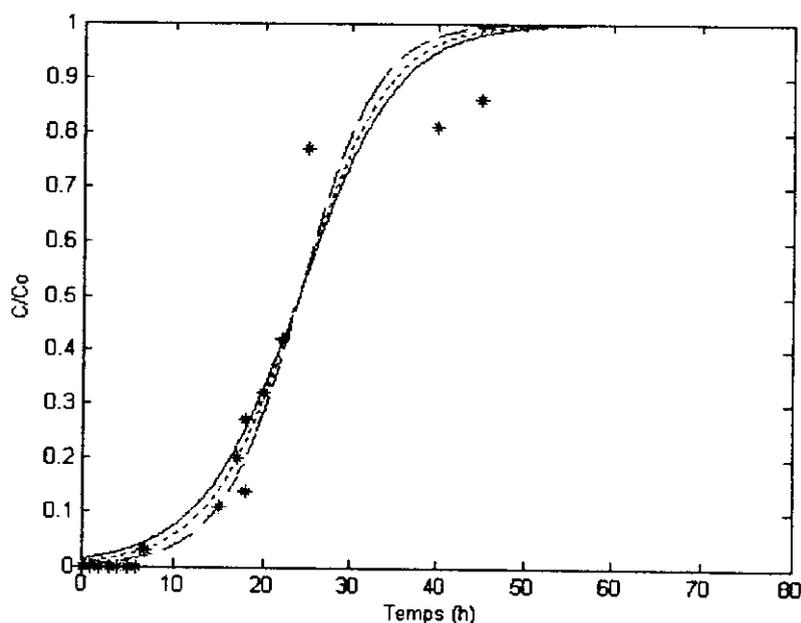
Dans ce qui suit, on représente les différents résultats obtenus par simulation pour différentes concentrations, hauteurs et différents débits.

Le modèle de Bohart-Adams est représenté par : ———

Le modèle de Garg-Ruthven est représenté par : .....  
 Le modèle de surface homogène est représenté par : - - -

A)  $Q=0.3$  l/h ;

$C_0=100$  mg/l



**Figure V-1:** Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 11.7$  cm

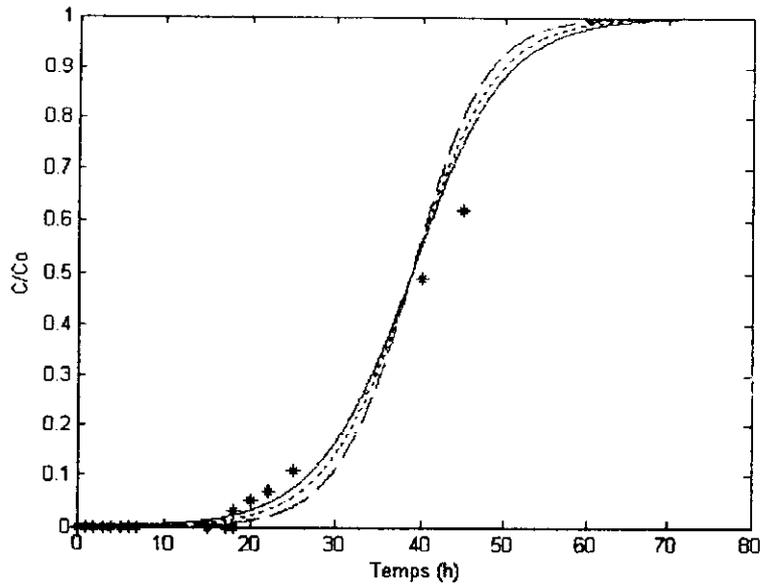


Figure V-2: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 17.5$  cm

$C_0 = 200$  mg/l

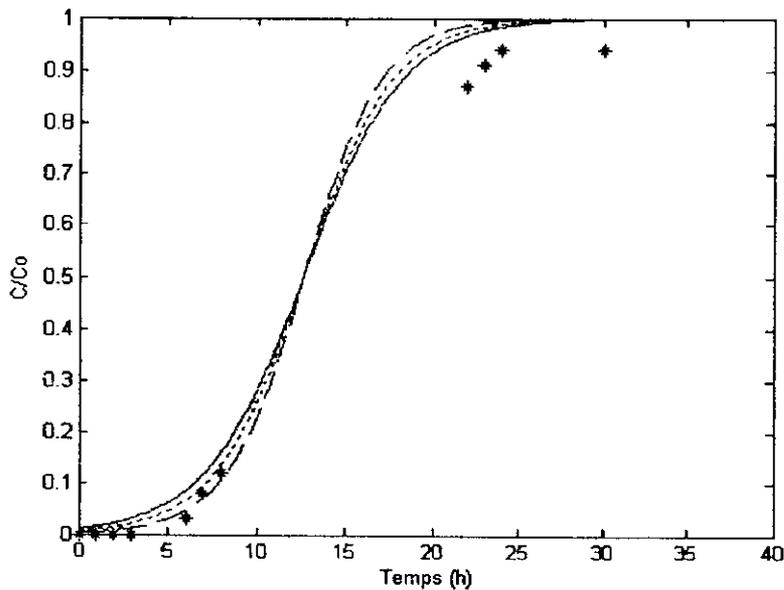


Figure V-3: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 11.7$  cm

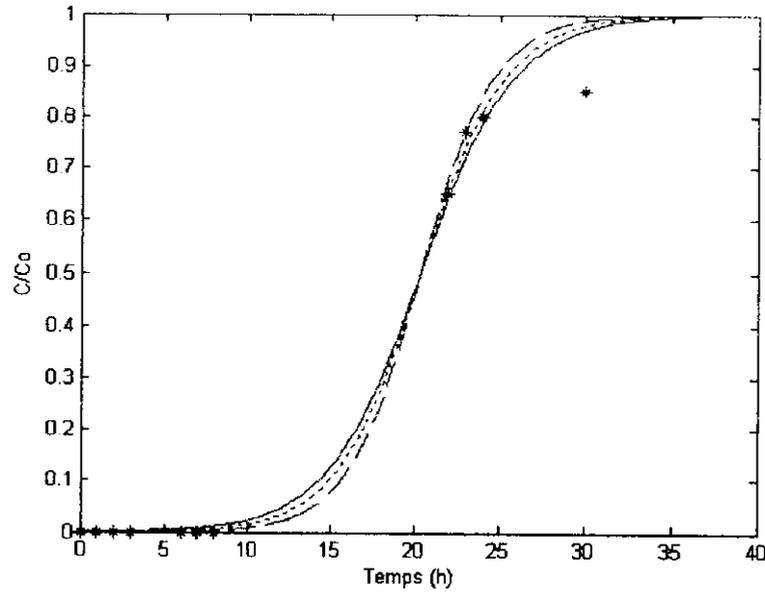


Figure V-4: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 17.5$  cm

$C_0 = 300$  mg/l

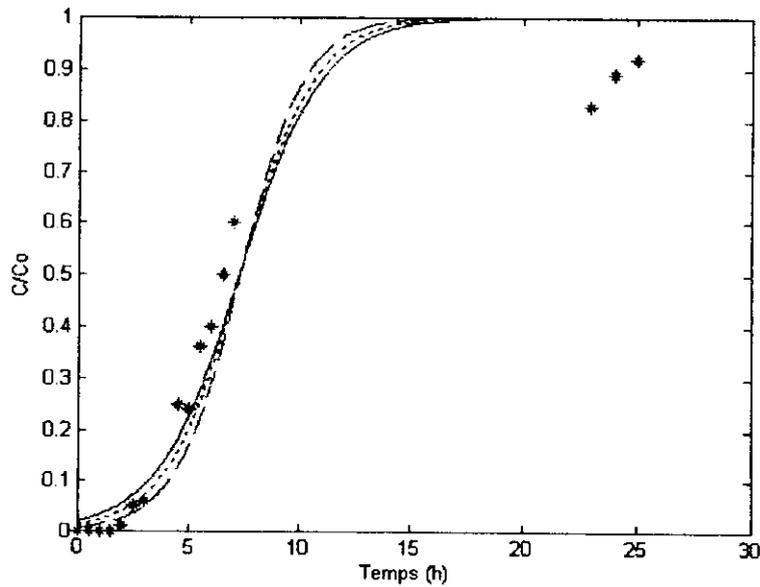


Figure V-5: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 9.2$  cm

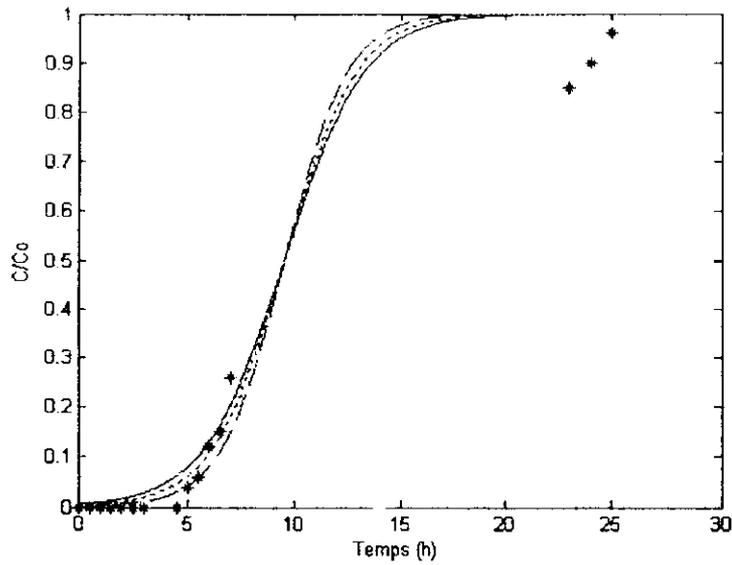


Figure V-6: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 11.7$  cm

B)  $Q=0.43$  l/h et  $C_0 = 200$ mg/l

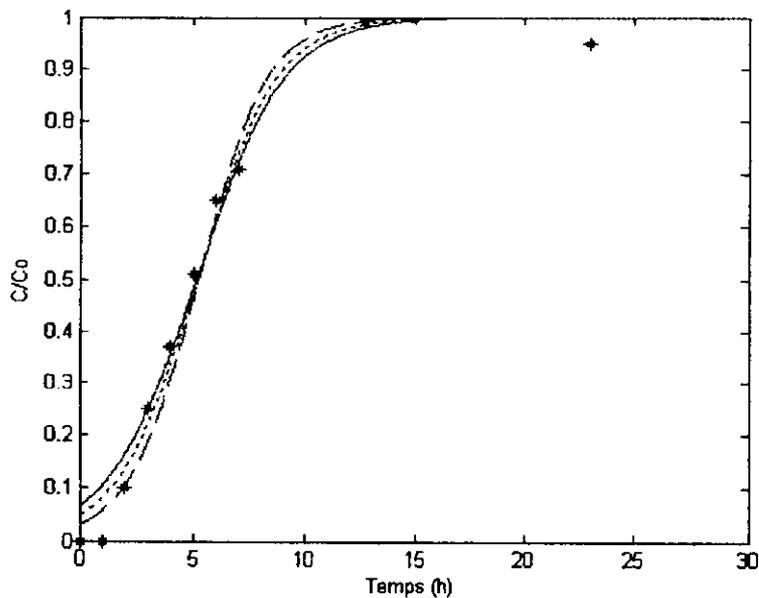


Figure V-7: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 5.7$  cm

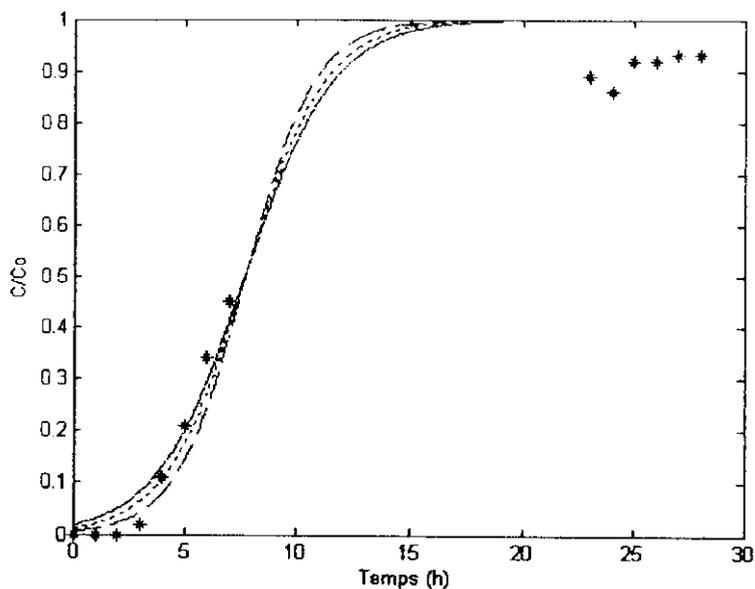


Figure V-8: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 9.2 \text{ cm}$

C)  $Q=0.6 \text{ l/h}$  et  $C_0 = 200 \text{ mg/l}$

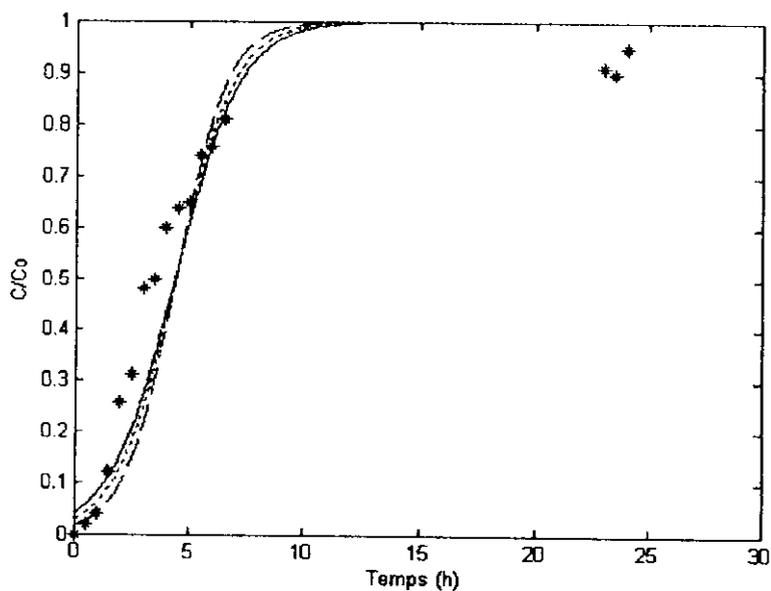


Figure V-9: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 9.2 \text{ cm}$

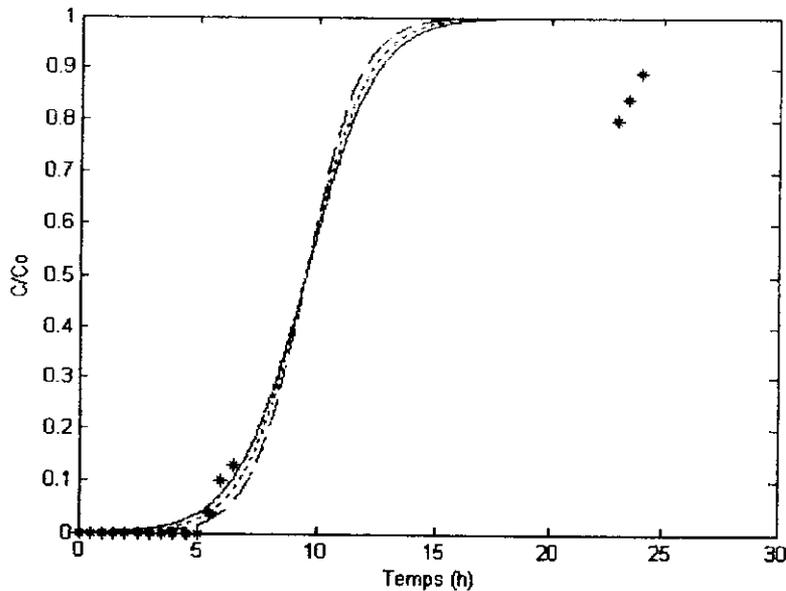


Figure V-10: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 17.5$  cm

D)  $Q=0.8$  l/h et  $C_0 = 200$  mg/l

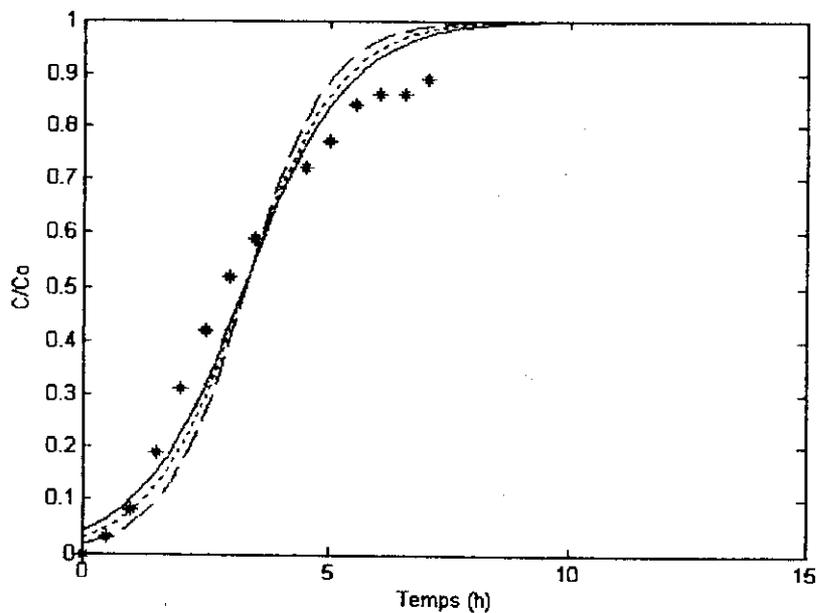


Figure V-11: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 9.2$  cm

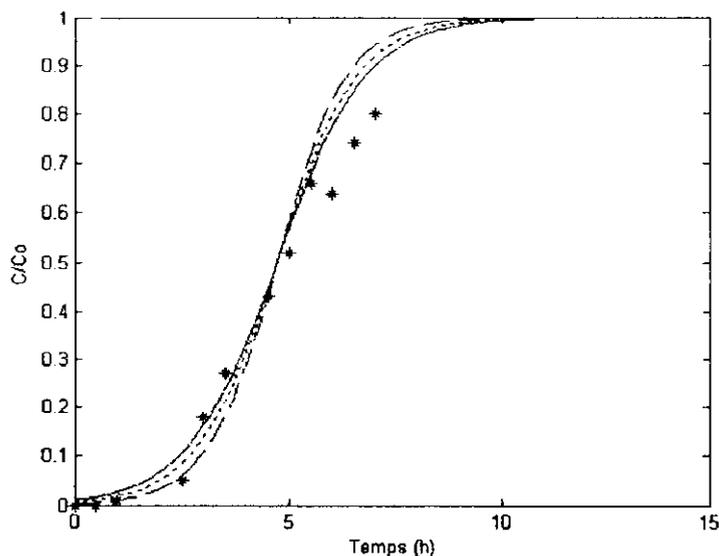


Figure V-12: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 11.7$  cm

E)  $Q=0.3$  l/h et  $C_0 = 50$  mg/l

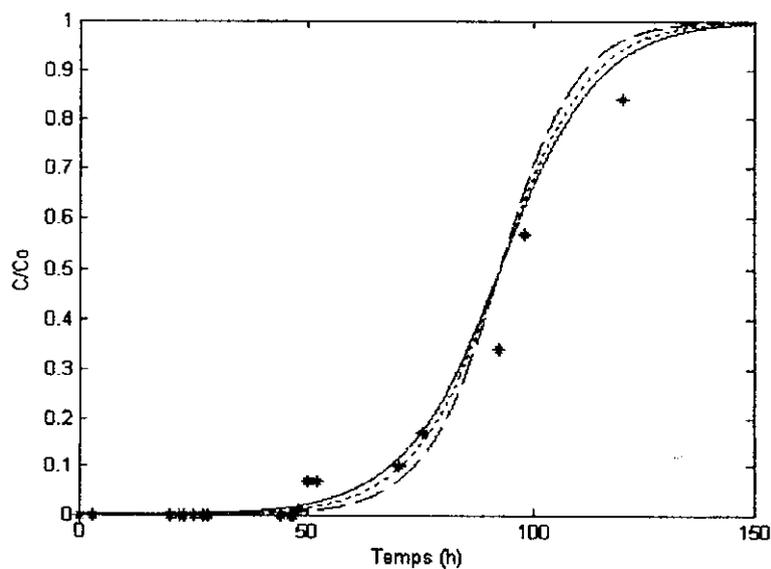
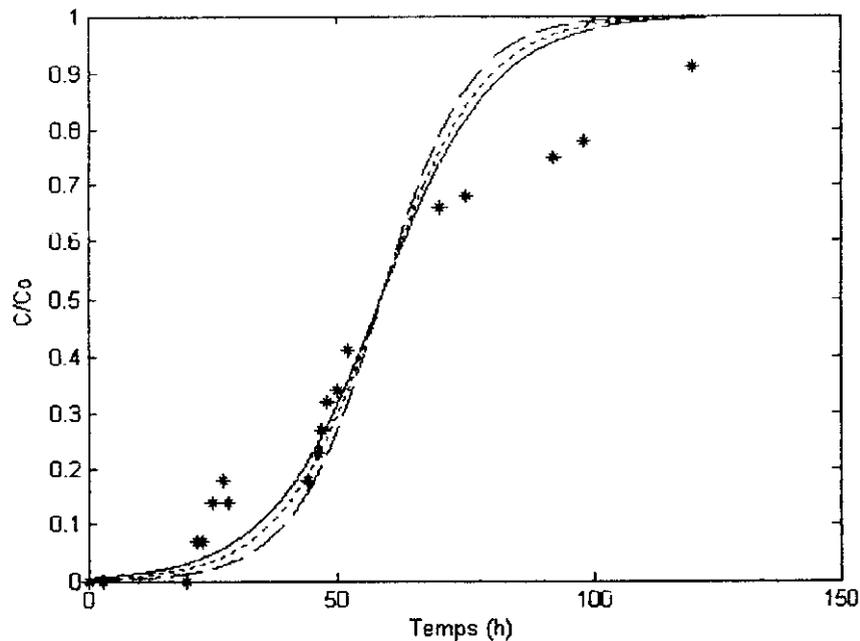


Figure V-13: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 17.5$  cm



**Figure V-13:** Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 11.7$  cm

## V-2 : COMPARAISON

En comparant les résultats expérimentaux avec les courbes de simulation obtenues de ces trois modèles, on peut dire que :

- Les trois modèles testés ont pu prédire de manière satisfaisante les résultats obtenus expérimentalement
- L'écart entre les trois modèles est très peu significatif du au fait que les trois modèles ne tiennent pas compte de la diffusion axiale, bien que minime dans notre cas, a quand même une certaine influence sur le processus d'adsorption en rajoutant une résistance au transfert par la diffusion axiale c'est à dire une dispersion du soluté donc une perte.
- De plus les écarts constatés entre les données expérimentales et les modèles théoriques peuvent être interprétés par le fait que la résistance au transfert est considérée constante dans les modèles théoriques, alors qu'en réalité, elle varie en fonction de la saturation du lit ( elle augmente), à laquelle s'ajoute le phénomène de colmatage et d'encombrement stérique.

# *Exploitation des Résultats*

A partir des courbes de percée, on détermine certains paramètres influençant la dynamique d'adsorption tels que la capacité fractionnaire (F), la hauteur de la zone de transfert de matière (Hz) et la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière (Uz)

Dans ce qui suit, les paramètres de fonctionnement calculés à partir des résultats expérimentaux sont représentés par \*  $\triangle$  et ceux tirés des résultats de la simulation sont représentés par  $\square$  ,  $\circ$  .

### VI-1- La capacité fractionnaire

Les performances d'élimination d'un adsorbant peuvent être connues grâce au calcul de la capacité fractionnaire. Les figures VI-1-a et VI-1-b représentent la variation de la capacité fractionnaire en fonction de la hauteur du lit pour chaque débit.

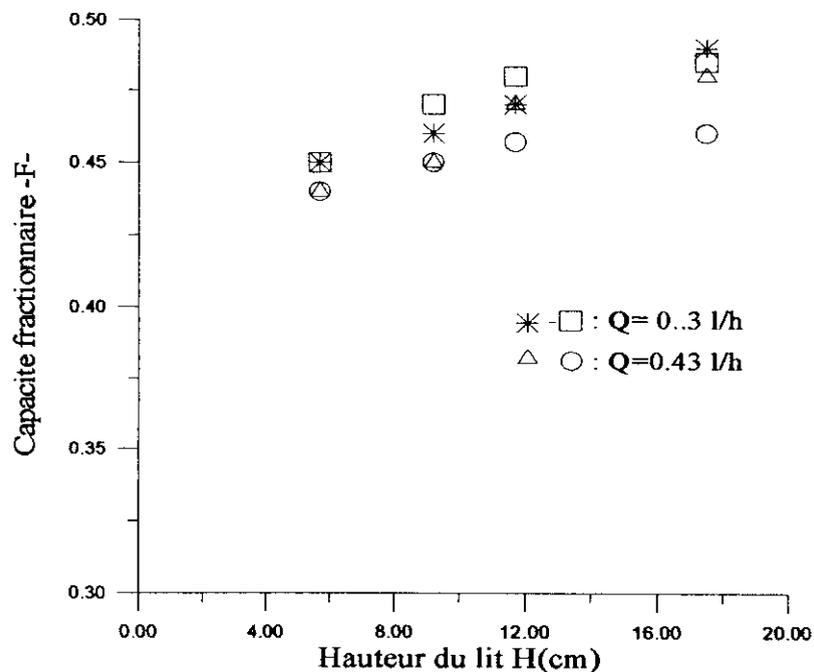


Figure VI-1-a : Variation de la capacité fractionnaire en fonction de la hauteur du lit.

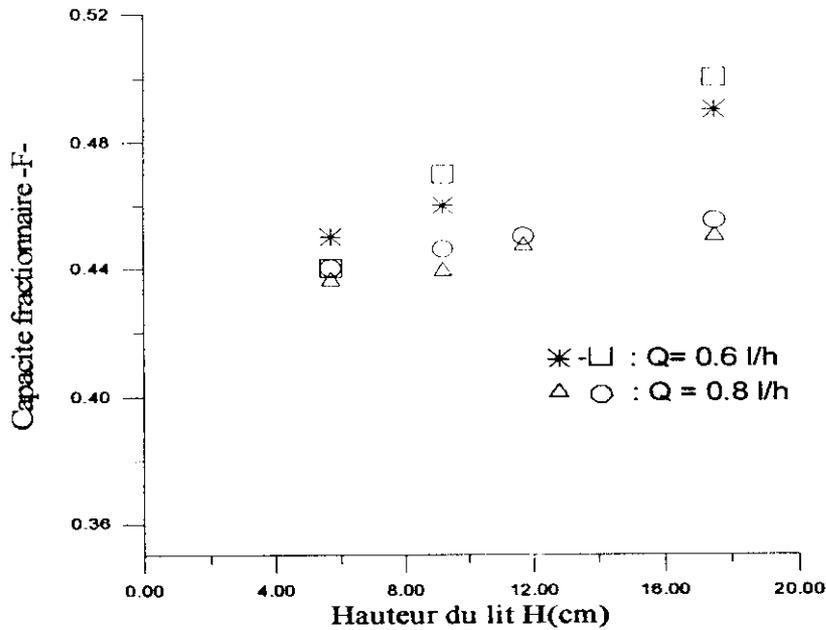


Figure VI-1-b : Variation de la capacité fractionnaire en fonction de la hauteur du lit.

D'après ces figures, on constate que la capacité fractionnaire augmente légèrement avec la hauteur pour chaque débit. D'autre part, on remarque que l'augmentation du débit affaiblit la valeur de la capacité fractionnaire. En augmentant la hauteur du lit, la ZTM s'établit progressivement et donc, le transfert de matière et le processus d'adsorption s'améliore. Au-delà de cette zone, la variation de la capacité fractionnaire ne croit plus.

### VI-2 : Influence de la hauteur Hz

La hauteur (Hz) est un paramètre très important dans la dynamique d'adsorption. Les résultats sont illustrés sur la figure VI-2. On remarque que la hauteur de la ZTM (Hz) augmente avec l'accroissement du débit et la hauteur du lit. Ceci s'explique par le fait qu'en augmentant la hauteur du lit, le temps de séjour des molécules dans la colonne devient plus important.

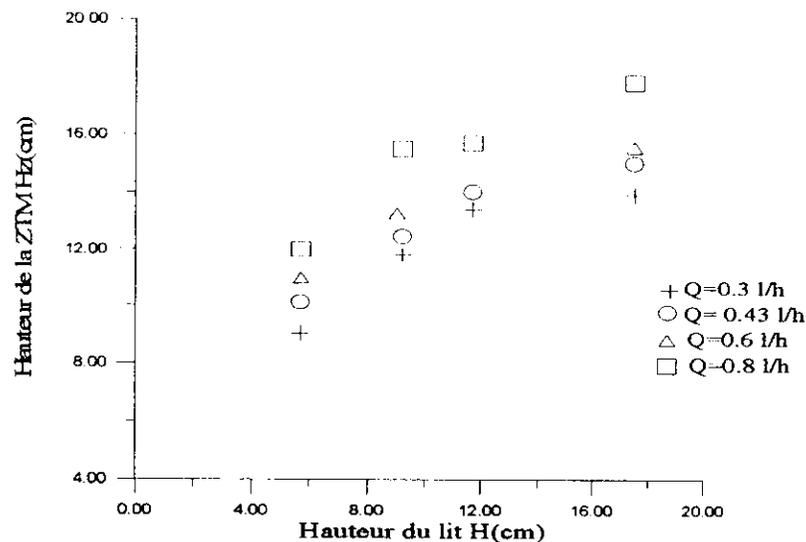


Figure VI-2 : Variation de la hauteur Hz en fonction de la hauteur du lit tirée à partir des résultats de la simulation

**VI-3 : La vitesse de déplacement Uz**

Ce paramètre important dans l'exploitation d'une unité d'adsorption, permet de déterminer la vitesse de déplacement de la ZTM qui donne le temps optimal de fonctionnement d'un lit fixe. Les figures VI-3-a et VI-3-b montrent la variation de la vitesse de déplacement ( $U_z$ ) en fonction du débit pour chaque hauteur.

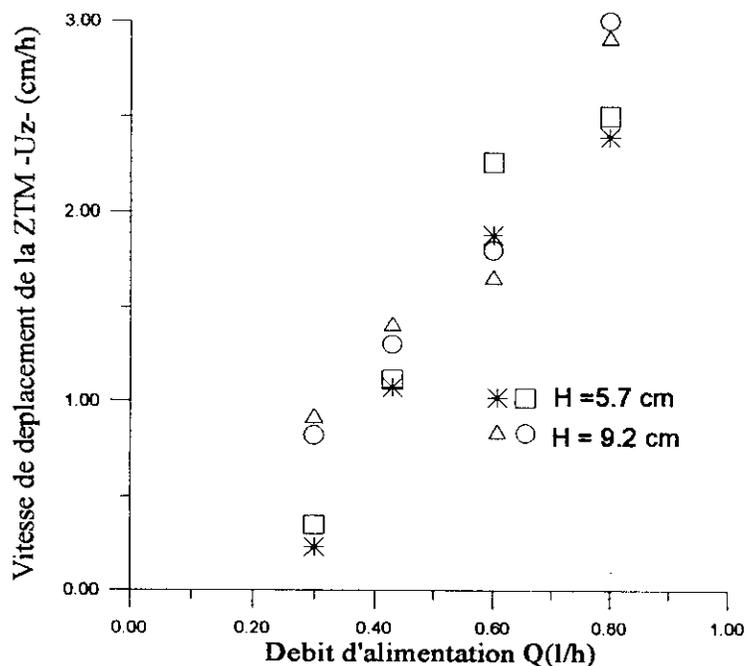
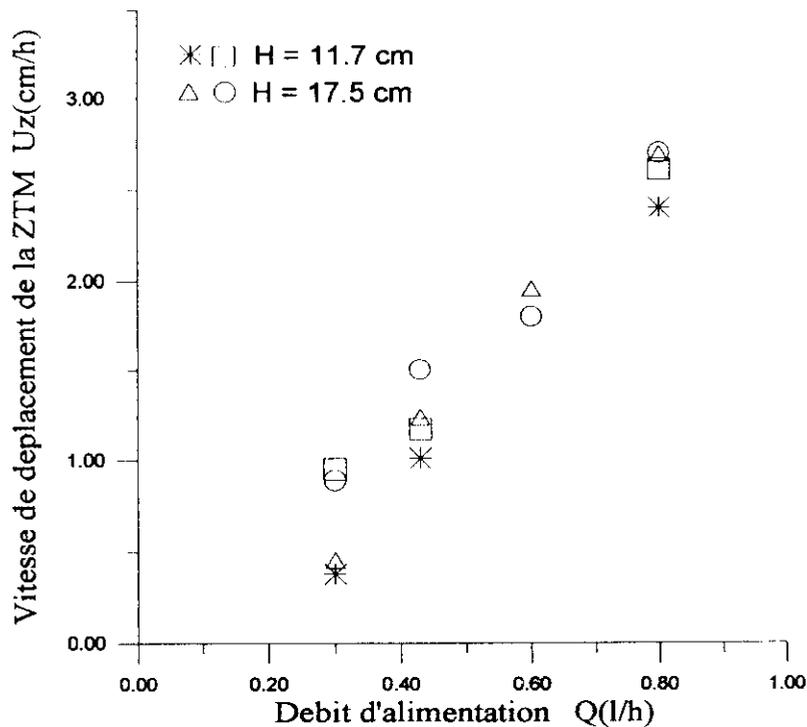


Figure VI-3-a : Variation de la vitesse de déplacement  $U_z$  en fonction du débit d'alimentation



**Figure VI-3-b :** Variation de la vitesse de déplacement  $U_z$  en fonction du débit d'alimentation

Les courbes montrent que les vitesses de déplacement de la ZTM évoluent considérablement avec le débit.

#### **VI-4 : Détermination de la capacité d'élimination**

La capacité d'élimination d'un lit fixe est obtenue en déterminant les quantités d'adsorbat éliminé au point de percée par gramme d'adsorbat. Le calcul de cette valeur permet de constater l'influence de la hauteur et du débit sur les quantités éliminées.

La variation de la quantité éliminée au point de percée ( $X_p$ ) en fonction du débit est représentée par les figures VI-4-a et VI-4-b.

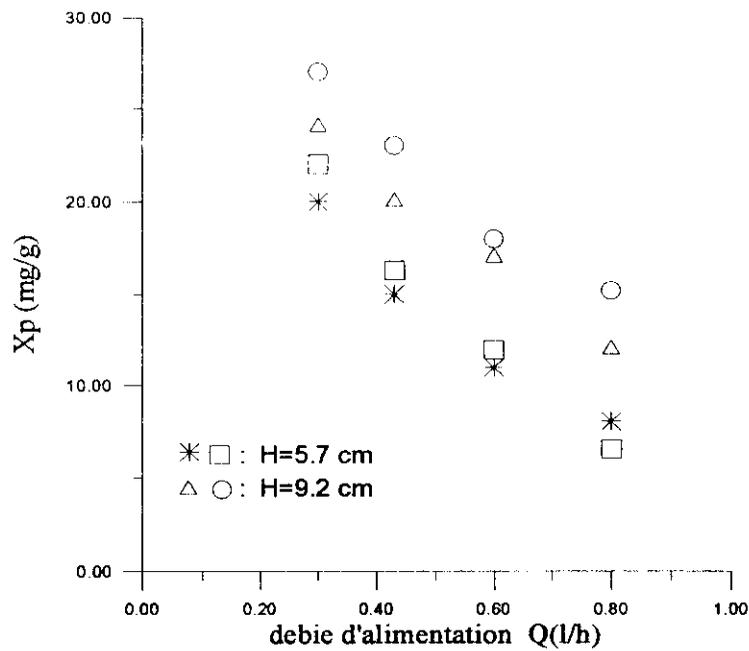


Figure VI-4-a : Variation de la quantité éliminée  $X_p$  en fonction du débit d'alimentation

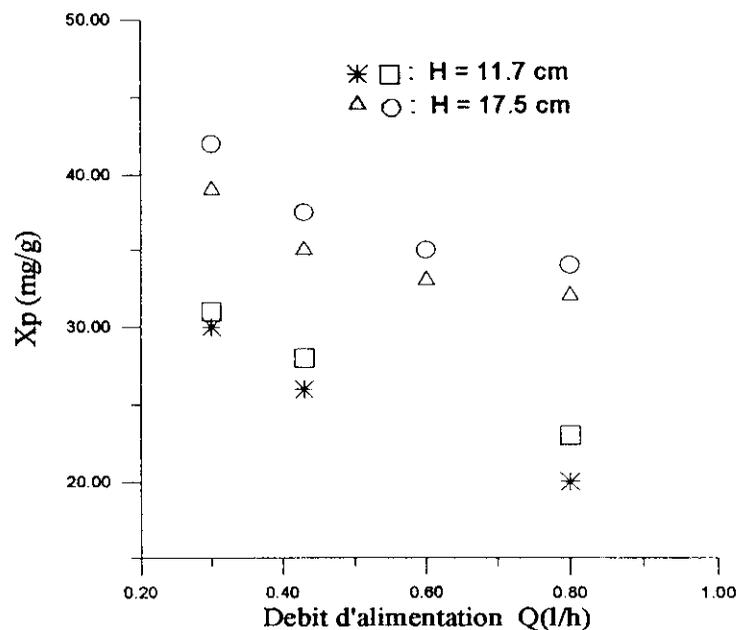


Figure VI-4-b : Variation de la quantité éliminée  $X_p$  en fonction du débit d'alimentation

Les résultats obtenus mettent en évidence que l'augmentation du débit entraîne une diminution notable de la quantité éliminée ( $X_p$ ). En effet,

l'accroissement du débit conduit à une augmentation de la hauteur de la ZTM et de la vitesse de déplacement ( $U_z$ ), ce qui provoque une diminution dans la quantité retenue par le charbon.

Les figures VI-4-c et VI-4-d illustrent la variation de la quantité éliminée  $X_p$  en fonction de la hauteur.

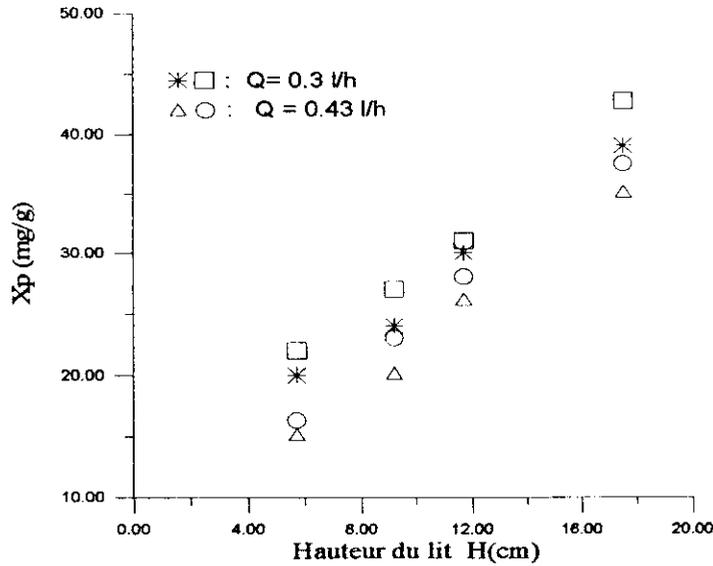


Figure VI-4-c : Variation de la quantité éliminée  $X_p$  en fonction de la hauteur du lit.

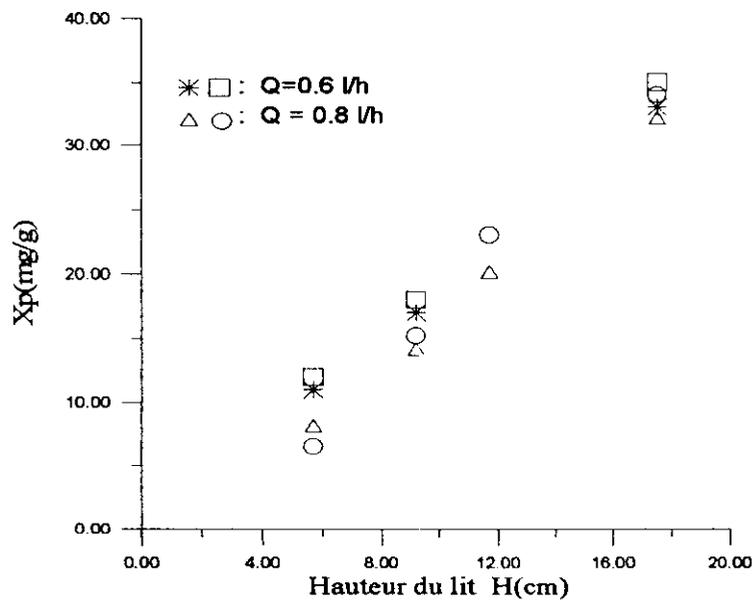


Figure VI-4-d : Variation de la quantité éliminée  $X_p$  en fonction de la hauteur du lit.

On constate que l'augmentation de la hauteur entraîne une augmentation de la quantité éliminée. Ceci s'explique par le fait qu'en augmentant la hauteur, on améliore le processus d'adsorption.

**VI-5 : comparaison**

En comparant les paramètres opératoires théoriques et pratiques, on remarque bien qu'entre les valeurs calculées à partir des résultats expérimentaux et celles tirées des courbes de simulation, les écarts ne sont pas considérables. Ceci peut s'expliquer par le fait que les modèles testés vérifient de manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

*Conclusion*

*Générale*

## **CONCLUSION GENERALE**

La simulation d'une opération d'adsorption passe par l'étude de l'isotherme d'adsorption, la cinétique et la dynamique d'adsorption.

Le travail que nous avons eu à réaliser est la suite logique de celui fait par R. Taib & Y. Chergui [40]. Il a consisté en la modélisation des courbes de percée dans l'étude des procédés d'adsorption du phénol par le charbon actif en grain.

Reprenons les résultats expérimentaux, nous avons testé des modèles de simulations pour :

1. Vérifier que les courbes de percées obtenues expérimentalement étaient régies par des modèles existants.
2. Tenter d'expliquer les éventuels écarts entre les courbes expérimentales et théoriques.

Les courbes de simulation obtenues, comparées aux résultats expérimentaux nous ont permis de conclure que finalement les résultats expérimentaux étaient régis par des modèles mathématiques.

Dans des perspectives futures, pour améliorer les modèles, il serait préférable de tenir compte de la variation de la résistance au transfert de matière comme fonction du temps et de prendre en considération les effets de la diffusion axiale que nous avons négligés dans ce travail.

Nous avons aussi calculé les paramètres opératoires théoriques et nous les avons comparés aux valeurs tirées des résultats expérimentaux. Ce qui nous a permis de constater que les écarts entre les paramètres opératoires pratiques et théoriques ne sont pas considérables. Ces paramètres sont nécessaires et servent en pratique pour mieux dimensionner une installation d'adsorption.

**Références**

**Bibliographiques**

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : W. W. Eckenfelder : gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Technique et documentation, Lavoisier, 1989.
- [2] : J. C. Boeglin : Lutte contre la pollution de l'eau - inventaire des traitements. Technique de l'ingénieur, G125 (2000) pp.1-7.
- [3] : F. Meinck, M. Stoof, M. Kohlschutter: Les eaux résiduaires industrielles. Masson et C<sup>ie</sup>, 1970.
- [4] : A. P. Davis, C. P. Huang. removal of phenols from water by a photocatalytic oxydation process. Wat. Sci. Tech; **21**, (1989), pp.455-463.
- [5] : M. K. Clark & B. W. Lykins : granular activated carbon. Lewis Publication, (1989), pp.257-291.
- [6] : N. Belhaneche-Bensemra, A. Namane et al: caractérisation d'un charbon actif préparé à partir du marc de café. AJOT, International Publication, **A15**, (2002), pp.86-89
- [7] : A. Lian-Ming Sun, et F. Meunier. Adsorption. Technique de l'ingénieur, J2730, (2000) pp 3-6,.
- [8] : P. Mouchet : traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes. Technique de l'ingénieur, G1171, (2000), pp.8-10,
- [9] : A. Dabrowski. : adsorption – from theory to practice. Advanced in colloid and interface science. **93**, (2001), pp 135-224.
- [10] : N. C. Srivastava, et I. W. Eames. A review of development in solid-vapour adsorption refrigeration and heat pumps systems. Journal of the Institute of Energy, **70**, (1997), pp116-117.
- [11] : F. Edeline. L'épuration physico-chimique des eaux; théorie et technologie. 2<sup>ème</sup> Edition, John Wiley & Sons, (1993)
- [12] : N. Oscik : adsorption. Polish Scientific Publishers PWN - Warszawa 1982, p28.
- [13] : M. Destriau et G. Dorthé : cinétique et dynamique chimique. Edition Technip-Paris 1981.
- [14] : P. L. Cen & R. T. Yang. Separation of binary gas mixture into high-purity products by a new pressure swing adsorption cycle. Sep Science and Technology, **21**, (1986), pp 845-864.
- [15] : M. H. Chahbani. séparation de gaz par adsorption modulé en pression. Thèse de doctorat INPL, Nancy, (1996).
- [16] : D. S. Abrams et J. M. Prausnitz. statistical thermodynamics of liquid mixtures , a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. A.I.Ch.E. J, **21**, (1975), pp116-128.

## Références bibliographiques

- [17] : Iren. M. C. L, et P. A. Alok. computer simulation of activated carbon for multi-component systems. *Environnemental International*, **22**, (1996), 239- 252.
- [18] : W. L. McCabe, J. C. Smith et P. Harriot. Unit operation of chemical engineering. Fifth Edition; McGraw-Hill Inc. International Edition, 1993, pp.814-816.
- [19] : W. Abrach et S. Mark: activated sludge to a phenol transient. *Journal of Water Pollution Control Federation*. **62**, (1990), pp 684-691.
- [20] : G. M. Lukchis. Adsorption system-Design by mass transfer concept. *Chemical Engineering*, **80**, (1973), pp 111-116.
- [21] : A. S. Michaels. Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange. *Industrial Engineering Chemical* **44**, (1952), pp 1922-1930.
- [22] : J. P. Pelletier . Techniques numériques appliquées au calcul scientifique. 2<sup>ème</sup> tirage. Edition Masson, 1996, pp 280-281.
- [23] : D. M. Ruthven: principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, New York 1984.
- [24] : A. Wolborska . External film control of the fixed bed adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **73**, (1999), pp 85-92.
- [25] : S. Brunauer, P.H. Emmet , et E .Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*; **60** (1938), pp 309-319.
- [26] : André Zoulalian: transfert de matière et de chaleur au sein de particules interactives poreuses. ( cas des adsorbants). *Technique de l'ingénieur*. J1302, (2000), pp.2-6 ;
- [27] : Fromherz : physico-chemical calculation in science and technology. 2<sup>ème</sup> Edition , Butterworth, 1964, pp.267-269.
- [28] : I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum . *J of Amer Chem Soc* ; **40**, (1918), pp 1361-1403.
- [29] : D. K. Friday et M. D. LeVan : solute condensation in adsorption beds during thermal aeration; *A.I.Ch.e. J.*,**28**,(1982), pp 86-91.
- [30] : C. Peiling et R. T. Yang : separation of a five-component gas mixture by pressure swing adsorption; *Sep. Sci. Tech.***20**, (1985), pp725-745.
- [31] : J. A. Ritter & R. T. Yang : equilibrium adsorption of multicomponent gas mixtures at elevated pressures; *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, (1987) , pp1679-1686).
- [32] : W. Sievers et A. Mersmann .single and multicomponent adsorption equilibria of carbon dioxide, nitrogen, carbon monoxide and methane in hydrogen purification processes. *Chem. Eng. Tech.* **17**, (1994), pp 327-337.
- [33] : J. Toth : isotherm equations for monolayer adsorption of gases on heterogeneous surfaces. *Proc. Of the 1<sup>st</sup> Int. Conf. on fd. of adsorption*, 1983.

- [34] : Y.N.I Chang, F. B. Hill et Y. W. Wong: equilibrium theory for PSA process. Chem. Eng. Sci.; Vol.36; (243-251), 1981
- [35] : R. Eluard et G. Simonet : la purification de l'hydrogène à température ambiante. Chimie et Industrie. ; Vol. 103,n°15 (1970), pp 3-8.
- [36] : C. Brasquet & P. Leclourec : adsorption onto activated carbon, application to water and air treatment . Carbon. **35**, (1997), pp 1307-1313.
- [37] : G. Galleja, J. Sema et J. Rodriguez. Kinetic of adsorption of phenolic compound from wastewater onto activated carbon. Carbon. **31**, (1993), pp 691-697.
- [38] : U. K. Traegner, et M. T. Suidan. Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption. Water Research. **23**, (1989), pp 267-273.
- [39] : J. V. Villadsen et W. E. Stewart. Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. Chemical Engineering Science. **22**, (1967), pp1483-1501.
- [40] : R. Taib & Y. Chergui : Etude de l'adsorption du phénol sur du charbon actif en grain. « Isothermes et courbes de percée ». Projet de fin d'études, USTHB ( 2002).

# *Annexes*

## Annexe

### A) Présentation de la méthode de résolution:

La méthode de résolution utilisée est celle dite des collocations orthogonales. Elle permet de passer d'une équation aux dérivées partielles à un système d'équations différentielles ordinaires. C'est une méthode très utilisée dans le domaine des biotechnologies et du génie chimique et elle est très performante comparée aux autres méthodes numériques.

Considérons l'équation suivante :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \dots)$$

avec :

$x \in [x_0, x_i]$  domaine de l'espace

$t \in [0, t_f]$  domaine du temps

La solution de cette équation est approximée par la série suivante :

$$u(x, t) = \sum_{j=1}^N \alpha_j(x) \cdot u_j(t)$$

Avec  $\alpha_j$  sont des bases orthogonales tel que :

$$\alpha_j(x_i) = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

Comme bases orthogonales, on considère le polynôme d'interpolation de Lagrange défini comme suit :

$$\alpha_j(x) = \frac{P_{N+2}(x)}{(x - x_j) \cdot P'_{N+2}(x_i)}$$

Les points  $x_i$  sont les points d'interpolation et les polynômes  $P_{N+2}$  et  $P'_{N+2}$  sont donnés par :

$$P_{N+2}(x) = \prod_{i=0}^{N+1} (x - x_i)$$

$$P'_{N+2}(x) = \frac{d}{dx} \cdot P_{N+2}(x)$$

Avec cette méthode, les dérivées partielles sont approximées comme suit :

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \sum_{j=0}^{N+1} \alpha_j(x) \cdot \frac{du_j(t)}{dt}$$

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial x} = \sum_{j=0}^{N+1} \frac{d\alpha_j(x)}{dx} \cdot u_j$$

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = \sum_{j=0}^{N+1} \frac{d^2 \alpha_j(x)}{dx^2} \cdot u_j$$

Alors, aux points  $x_i$ , on peut écrire :

$$\left. \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} \right|_{x=x_i} = \frac{\partial u_i(t)}{\partial t}$$

$$\left. \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right|_{x=x_i} = \sum_{j=0}^{N+1} A_{ij} \cdot u_j(t)$$

$$\left. \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} = \sum_{j=0}^{N+1} B_{ij} \cdot u_j(t)$$

Avec :

$$A_{ij} = \left. \frac{d\alpha_j(x)}{dx} \right|_{x=x_i}$$

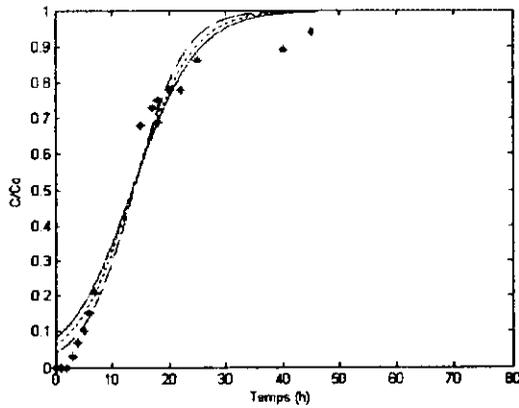
$$B_{ij} = \left. \frac{d^2 \alpha_j(x)}{dx^2} \right|_{x=x_i}$$

La méthode des collocations orthogonales ne nécessite que peu de points de discrétisation or que les autres méthodes numériques nécessitent un nombre élevé de points de discrétisation, ce qui rend le temps de calcul avec ces méthodes plus long.

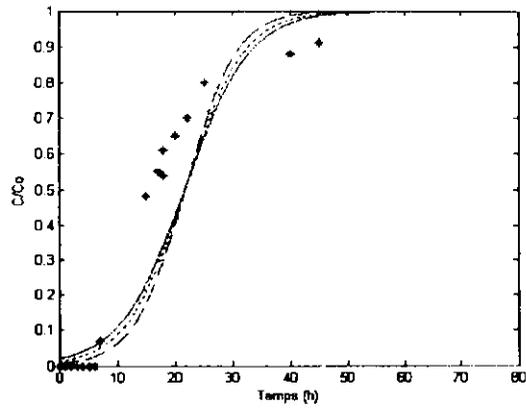
**B) Quelques résultats de la simulation**

**Débit  $Q = 0.3$  l/h**

**$C_0 = 100$  mg/l**

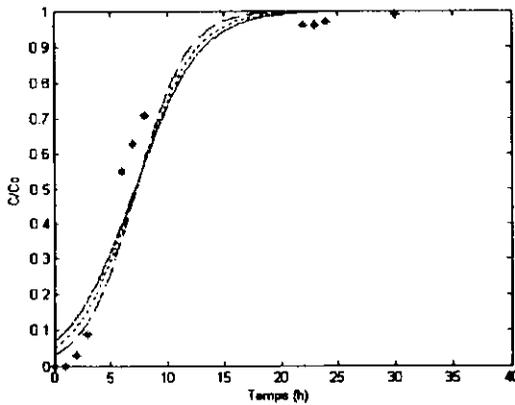


**Figure 1 : évolution de la concentration  
 $H = 5.7$  cm**

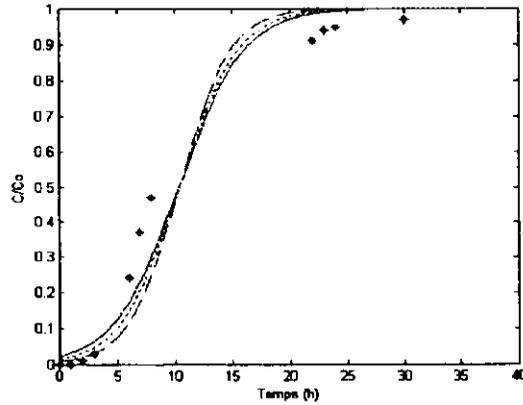


**Figure 2 : évolution de la concentration  
 $H = 9.2$  cm**

**$C_0 = 200$  mg/l**



**Figure 3 : évolution de la concentration  
 $H = 5.7$  cm**



**Figure 4 : évolution de la concentration  
 $H = 9.2$  cm**

$C_0 = 300 \text{ mg/l}$

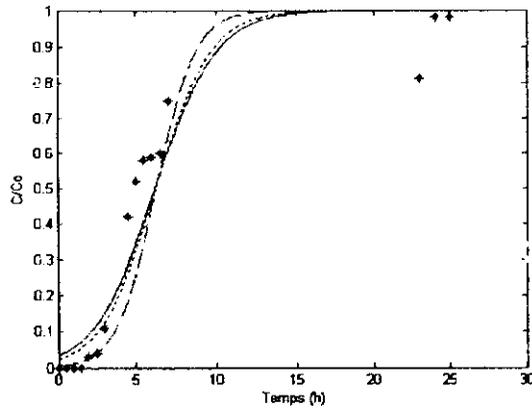


Figure 5 : évolution de la concentration  
 $H = 5.7 \text{ cm}$

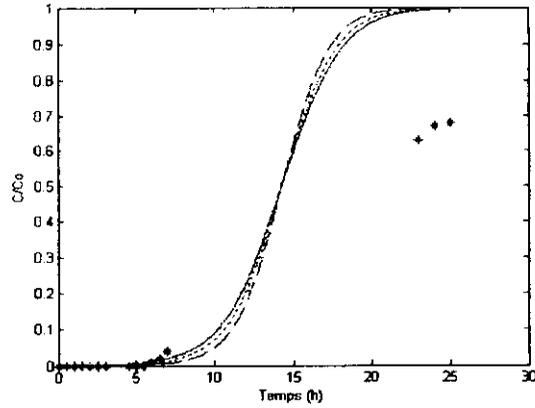


Figure 6: évolution de la concentration  
 $H = 17.5 \text{ cm}$

$C_0 = 50 \text{ mg/l}$

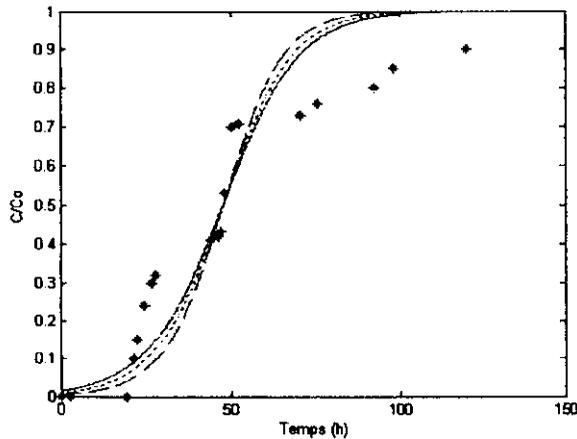


Figure 7 : évolution de la concentration  
 $H = 5.7 \text{ cm}$

$C_0 = 200 \text{ mg/l}$

Débit  $Q = 0.43 \text{ l/h}$

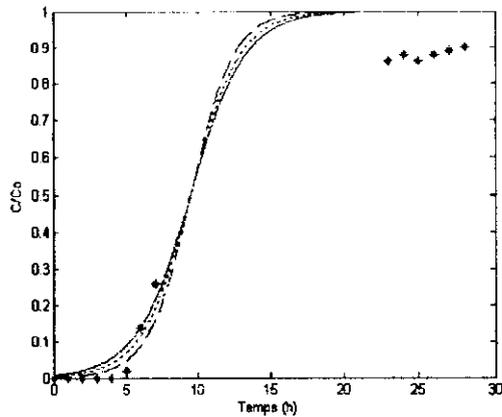


Figure 8 : évolution de la concentration  
 $H = 11.7 \text{ cm}$

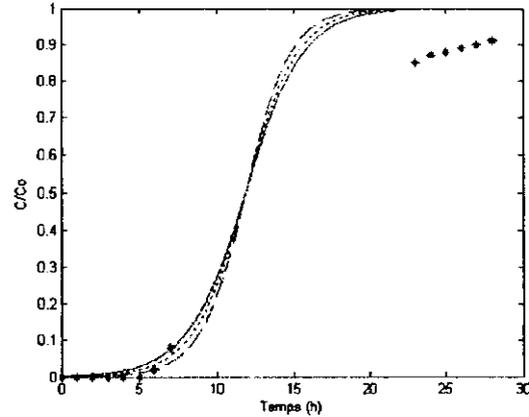


Figure 9 : évolution de la concentration  
 $H = 17.5 \text{ cm}$

Débit  $Q = 0.6 \text{ l/h}$

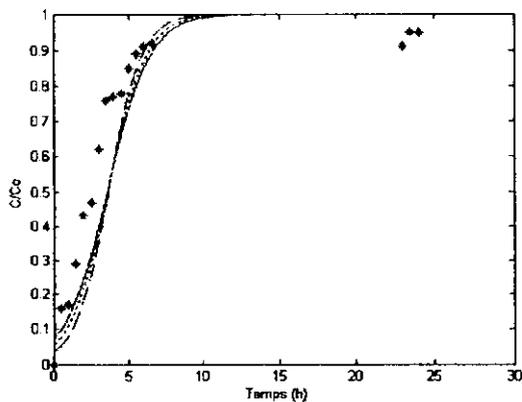


Figure 10 : évolution de la concentration  
 $H = 5.7 \text{ cm}$

Débit  $Q = 0.8$  l/h

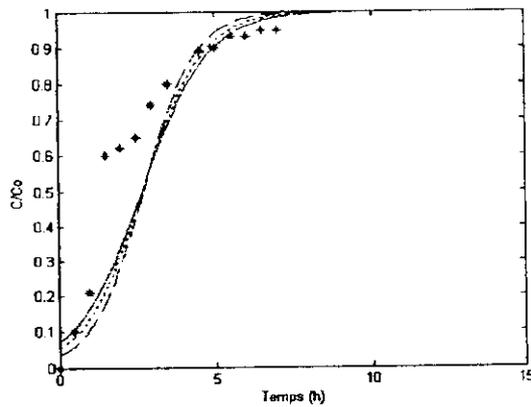


Figure 11 : évolution de la concentration  
 $H=5.7$  cm

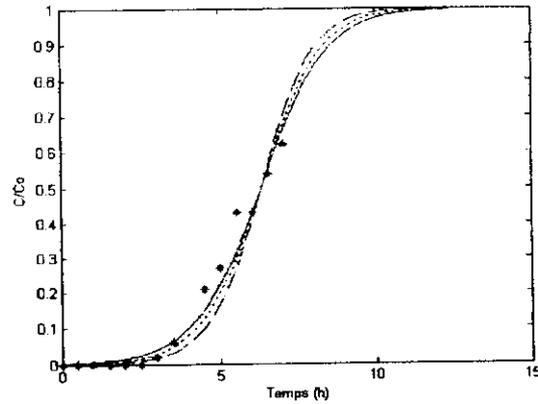


Figure 12 : évolution de la concentration  
 $H=17.5$  cm

## Annexe C

La valeur du coefficient de diffusion du phénol a été tirée de la littérature [24]

$$D = 6.14 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

La constante cinétique d'adsorption  $k$  est calculée par la relation de Bohart-Adams-Thomas [36] :

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot c \cdot (q_{\max} - q) - k' \cdot q$$

A la phase initiale, quand  $t \rightarrow 0$ , alors :

$$q \rightarrow 0 \text{ et } C \rightarrow C_0$$

l'équation précédente donne :

$$k = \frac{V}{C_0 \cdot m \cdot q_{\max}} \left( \frac{dC}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}$$

Avec :

$V$  : Volume de la solution ( L )

$C_0$  : Concentration initiale de la solution ( mg / L )

$m$  : Masse de charbon actif ( g )

$k$  : constante cinétique d'adsorption ( L / mg . s )

$q_{\max}$  : Capacité d'adsorption [ mg/g ]

Le modèle de Bohart-Adams admet une solution analytique, donc on peut tracer directement la courbe de la variation de la concentration du phénol à la sortie de la colonne en fonction du temps.

Pour le modèle de diffusion de surface homogène, on a le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial q_{1,i}^*}{\partial t} = f(t, q_{1,i}^*, q_{2,i}^*, q_{3,i}^*, q_{4,i}^*, C_i^*) \\ \frac{\partial q_{2,i}^*}{\partial t} = g(t, q_{1,i}^*, q_{2,i}^*, q_{3,i}^*, q_{4,i}^*, C_i^*) \\ \frac{\partial q_{3,i}^*}{\partial t} = l(t, q_{1,i}^*, q_{2,i}^*, q_{3,i}^*, q_{4,i}^*, C_i^*) \\ \frac{\partial q_{4,i}^*}{\partial t} = p(t, q_{1,i}^*, q_{2,i}^*, q_{3,i}^*, q_{4,i}^*, C_i^*) \\ \frac{\partial C_i^*}{\partial t} = r(t, q_{1,i}^*, q_{2,i}^*, q_{3,i}^*, q_{4,i}^*, C_i^*) \end{cases}$$

$i=1,2,\dots,N$  ( $N$  : nombre de réacteurs parfaitement agités identiques en cascade, il est calculé par la relation III-17)

On a utilisé l'algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4 décrit ci-après :

$$q_{1,i,j+1}^* = q_{1,i,j}^* + \frac{h}{6} (f_1 + 2 \cdot f_2 + 2 \cdot f_3 + f_4)$$

$$q_{2,i,j+1}^* = q_{2,i,j}^* + \frac{h}{6} (g_1 + 2 \cdot g_2 + 2 \cdot g_3 + g_4)$$

$$q_{3,i,j+1}^* = q_{3,i,j}^* + \frac{h}{6} (l_1 + 2 \cdot l_2 + 2 \cdot l_3 + l_4)$$

$$q_{4,i,j+1}^* = q_{4,i,j}^* + \frac{h}{6} (p_1 + 2 \cdot p_2 + 2 \cdot p_3 + p_4)$$

$$C_{i,j+1}^* = C_{i,j}^* + \frac{h}{6} (r_1 + 2 \cdot r_2 + 2 \cdot r_3 + r_4)$$

avec

$$f_1 = f(t_j, q_{1,i,j}^*, q_{2,i,j}^*, q_{3,i,j}^*, q_{4,i,j}^*, C_{i,j}^*)$$

$$f_2 = f\left(t_j + \frac{h}{2}, q_{1,i,j}^* + \frac{h}{2} \cdot f_1, q_{2,i,j}^* + \frac{h}{2} \cdot g_1, q_{3,i,j}^* + \frac{h}{2} \cdot l_1, q_{4,i,j}^* + \frac{h}{2} \cdot p_1, C_{i,j}^* + \frac{h}{2} \cdot r_1\right)$$

$$f_3 = f\left(t_j + \frac{h}{2}, q_{1,i,j}^* + \frac{h}{2} \cdot f_2, q_{2,i,j}^* + \frac{h}{2} \cdot g_2, q_{3,i,j}^* + \frac{h}{2} \cdot l_2, q_{4,i,j}^* + \frac{h}{2} \cdot p_2, C_{i,j}^* + \frac{h}{2} \cdot r_2\right)$$

$$f_4 = f\left(t_j + h, q_{1,i,j}^* + h \cdot f_3, q_{2,i,j}^* + h \cdot g_3, q_{3,i,j}^* + h \cdot l_3, q_{4,i,j}^* + h \cdot p_3, C_{i,j}^* + h \cdot r_3\right)$$

$$j=1 \rightarrow \lfloor (t_f - t_0) / h \rfloor$$

h : pas de temps

t<sub>f</sub> : temps final

t<sub>0</sub> : temps initial

Les paramètres g<sub>1</sub>, g<sub>2</sub>, g<sub>3</sub>, g<sub>4</sub>, l<sub>1</sub>, l<sub>2</sub>, l<sub>3</sub>, l<sub>4</sub>, p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub>, p<sub>3</sub>, p<sub>4</sub>, r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, r<sub>3</sub> et r<sub>4</sub> sont calculés de la même manière que les f<sub>i</sub>

Pour le modèle de GARG-RUTHVEN, on a utilisé la fonction PDEPE qui est une fonction propre à matlab

Pour les conditions opératoires suivantes, imposées à la colonne :

- Débit d'alimentation Q=0.3 l/h
- Concentration de la solution C<sub>0</sub> = 200 mg/l
- Hauteur de la colonne H = 17.5 cm

Intervalle de temps t (heure) = [0 30] avec un pas de h = 2

On obtient la figure suivante :

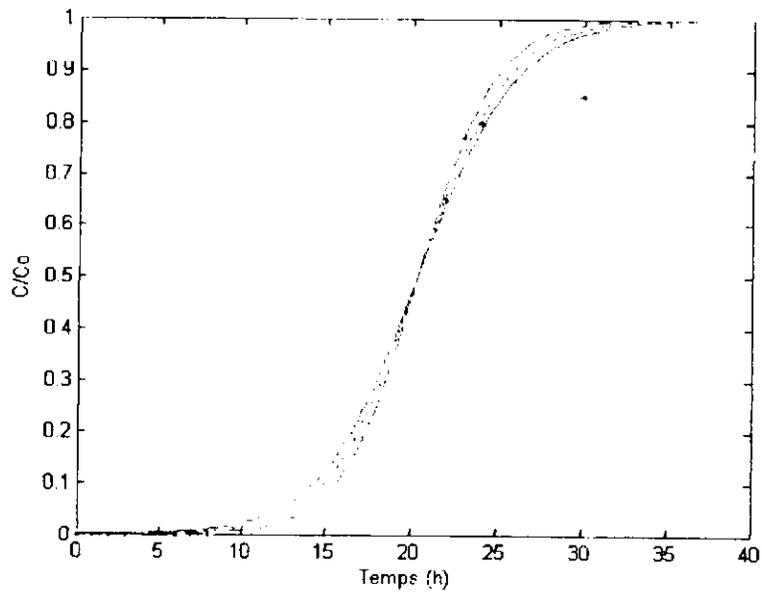


Figure 13: Evolution de la concentration en sortie de la colonne en fonction du temps pour  $H = 17.5$  cm,  $Q = 0.3$  l/h et  $C_0 = 200$  mg/L