

وزارة التعليم و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1er

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

الدراسة الوطنية للتقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

TRANSFERT DE MATIÈRE PAR ADSORPTION
PHASE LIQUIDE DU PHÉNOL SUR LE CHARBON ACTIF

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

A TYCZKOWSKI

M. BELASLA

A. TYCZKOWSKI

PROMOTION :

JANVIER 1986

PROJET DE FIN D'ETUDES

-0-

Soutenu le 22 JANVIER 1986

MEMBRES DE JURY

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

PRESIDENT :

-0-0-0-0-0-0-

Monsieur S.E. CHITOUR. Docteur ES-Sciences
Professeur à l'ENPA, et Directeur de l'ENPA

EXAMINATEURS

-0-0-0-0-0-0-0-

- Madame DERRICHE, Chargée de cours et Chef de département du
Génie Chimique.

- Mademoiselle YAICI, Chargée de cours à l'ENPA.

- Monsieur TYCZKOWSKI, Maître de conférence à l'ENPA

-0-



D E D I C A C E S

-o-o-o-o-o-o-o-o-

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

/ -)

- Ma mère, Mon père
- Mes frères et soeurs
- Ma belle soeur
- Mes nièces
- Mes ami (es)
- A ma famille

Je dedie ce modeste travail

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

-°- R E M E R C I M E N T S -°-
-°-

Ce présent travail a été réalisé dans le cadre du projet de fin d'études, en vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Au terme de ce modeste travail, qu'il me soit permis de remercier très sincèrement :

Monsieur TYCZKOWSKI qui a bien voulu diriger cette oeuvre et pour les précieux conseils dont il m'a fait part.

Mes remerciements s'adressent également au Président et aux membres du Jury qui ont bien voulu juger ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

Que ceux qui ont contribué à l'élaboration de cette thèse et mes ami(es) trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

الموضوع: نقل المادة بالتدريس للفينول في محلول مائي على الفحم المنشط

الملخص: لقد توصلنا للحصول على معاميل نقل المادة الخارجي والداخلي باستعمال منحنيات زمنية تركيز استخرجت بطريقة تجريبية بواسطة تجارب متقاطعة في حالة تدريس الفينول في محلول مائي على الفحم المنشط. لقد تحضنا على معاميل نقل المادة الخارجي المتراوح بين $11 \cdot 10^{-5}$ و $5 \cdot 10^{-5}$ م/ث ومعاميل نقل المادة الداخلي المتروحة بين $14 \cdot 10^{-8}$ و 0 م/ث، ولقد درسنا أيضا تأثير مختلف العوامل على معاميل نقل المادة.

Sujet: Transfert de matière par adsorption en phase liquide du phénol sur le charbon actif.

Résumé: Nous avons déterminé les coefficients de transfert de matière externe et interne en utilisant des courbes temps-concentration établies expérimentalement (courbes cinétique) par ces essais discontinus pour le cas de l'adsorption du phénol en solution aqueuse sur le charbon actif.

Nous avons obtenu des coefficients de transfert de matière externe variant entre $11 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-5}$ m/s et de coefficients de transfert de matière interne variant entre $14 \cdot 10^{-8}$ et 0 m/s.

Nous avons aussi étudié l'influence de divers paramètres sur les coefficients de transfert de matière.

Subject: Mass transfer by adsorption of phenol from aqueous solution into activated carbon.

Abstract: We have determined mass transfer coefficients for external and internal transport using experimentally established time-concentration curves (Kinetic-Curves) in batch tests from water on activated Carbon.

We have obtained external mass transfer coefficients from $11 \cdot 10^{-5}$ to $5 \cdot 10^{-5}$ m/s and internal mass transfer coefficients from $14 \cdot 10^{-8}$ to 0 m/s.

We have studied also the influence of different parameters on mass transfer coefficients.

TABLES DES MATIERES

(Plan détaillé)



INTRODUCTION

CHAP. 1 : PARTIE THEORIQUE

1.1 GENERALITES SUR L'ADSORPTION

- DEFINITION

1.2. DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTIONS ET CARACTERISTIQUES

1.2.1 ADSORPTION PHYSIQUE

1.2.2 ADSORPTION CHIMIQUE

1.2.3 LA PERSORPTION

1.3 LES ABSORBANTS

1.3.1 CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES ADSORBANTS

1.3.1.1 Distribution de la porosité

1.3.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHARBON ACTIF ET
UTILISATION.

1.3.2.1 Introduction

1.3.2.2 Charbonactif-définition

1.3.2.3 Structure

1.3.2.4 Porosité

1.3.2.5 Types et caractéristiques

1.3.2.6 Préparation

1.3.2.7 Régénération

1.3.3 CLASSIFICATION DES PRINCIPAUX ADSORBANTS

1.4 ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE

1.4.1 GENERALITES

1.5 FACTEURS INFLUENCANTS L'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE

1.5.1 CONCENTRATION

1.5.2 GRANULOMETRIE

1.5.3 SURFACE SPECIFIQUE

1.5.4 LE PH DE LA SOLUTION

1.5.5 LA STRUCTURE MOLECULAIRE DU SOLUTE.

.../...

- 1.5.5.1 La taille des molécules du soluté.
- 1.5.5.2 Structure de la chaîne carbonnée des molécules.
- 1.5.5.3 Polarité des molécules.
- 1.5.5.4 Nature des groupements fonctionnels figurant dans la molécule du soluté.
- 1.5.5.5 Agitation.

1.6 EQUILIBRE D'ADSORPTION

1.6.1 ISOTHERME D'ADSORPTION

- Définition

1.6.2 CLASSIFICATIONS DES ISOTHERMES

1.6.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE

1.6.3.1 Isotherme de Freundlich

1.6.3.2 Isotherme de Langmuir

1.6.3.3 Isotherme de BET

1.7 CINETIQUE D'ADSORPTION

1.7.1 GENERALITES

1.7.2 PRINCIPAUX MODELES DE DIFFUSION

1.7.2.1 Généralités

1.7.2.2 Modèle de diffusion homogène

1.7.2.3 Modèle de diffusion à pores.

1.7.3 TRANSFERT DE MATIERE

1.7.3.1 Les hypothèses de base, du modèle de transfert de matière choisi.

1.7.3.2 Détermination des coefficients de transfert de matière.

1.8 NOTIONS GENERALES SUR L'AGITATION

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

1.8.1 INTRODUCTION

1.8.2 BUT DE L'AGITATION

1.8.3 AGITATION MECANIQUE EN PHASE LIQUIDE

1.8.3.1 Agitation mécanique dans un système solide li-
quide.

1.8.3.2 Types de suspensions des particules solides.

1.8.4 L'AGITATEUR

1.8.4.1 Dimensions des agitateurs utilisés dans l'agi-
tation liquide solide.

1.8.4.2 Dimensions standards d'agitateurs utilisés dans
l'agitation liquide solide.

1.9 PRINCIPALES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ADSORPTION

1.9.1 ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE

1.9.1.1 Percolation

1.9.1.2 Procédés de contact et filtration

1.9.1.3 Applications diverses

1.9.2 ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE

CHAP. 2 PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 PRODUITS UTILISES ET DETERMINATIONS DE LEURS CARACTERISTIQUES

2.1.1 PRODUITS UTILISES

2.1.2 CARACTERISATION DES CHARBONS UTILISES

2.1.2.1 Détermination de la densité réelle.

2.1.2.2 Détermination de la surface externe par unité
de masse du charbon.

2.1.2.3 Activation du charbon

.../...

2.2 METHODE D'ANALYSE

2.2.1 INTRODUCTION

2.2.2 DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE MESURE

2.2.3 PRINCIPE DE LA METHODE D'ANALYSE

2.2.3.1 Application de la Loi de Beer-Lambert

2.2.3.1 Précautions pratiques pour l'application de la Loi de Beer-Lambert.

2.2.4 DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE

2.2.5 CRITIQUES DE LA METHODE D'ANALYSE

2.3 ISOTHERME D'ADSORPTION

2.3.1 INTRODUCTION

2.3.2 MODE OPERATOIRE

2.3.3 RESULTATS ET CALCULS

2.3.3.1 Isotherme d'adsorption

2.3.3.2 Equation de l'isotherme et domaine d'application de l'équation BET (Charbon hollandais)

2.3.3.3 Application de la méthode du "Point B" pour la détermination de l'aire spécifique du charbon hollandais

2.4 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE DE L'ETUDE CINETIQUE

2.4.1 LE SYSTEME REGULATEUR DE LA TEMPERATURE

2.4.2 LE MELANGEUR.

2.5 CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ETUDE CINETIQUE

2.5.1 CONCENTRATION

2.5.2 TEMPERATURE

2.5.3 L'AGITATION

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

2.6 CINETIQUE D'ADSORPTION

2.6.1 INTRODUCTION

2.6.2 MODE OPERATOIRE

2.7 CALCUL DES COEFFICIENTS DE TRANSFERTS DE MATIERE

2.8 INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

2.9 CONCLUSION

2.10 ANNEXES

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



Pollution, Progré, Technologie, Urbanisation semblent aller de pair, et la ceinture de fortification qui entourait autrefois nos villes a fait place à une ceinture d'usines.

L'accroissement de la production, la nature des produits fabriqués et le spectre des dangers chimiques qu'ils représentent, rendent le problème des déchets industriels de plus en plus complexe et grave.

L'eau semble avoir été le premier milieu à montrer des signes visibles de pollution. En effet, le problème de pollution des eaux est devenu, un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel et pourrait constituer à long terme un réel danger pour l'avenir de l'humanité. Et pourtant l'homme continue de déverser des milliers de polluants dans les cours d'eau, que ce soit sous forme de déchets domestiques ou industrielles.

Ainsi dans le contexte de la lutte contre la pollution, le traitement physico-chimique, en l'occurrence l'adsorption constitue une technique de choix aussi bien pour le traitement des eaux que pour celui des gaz (1).

Toutefois, l'examen des phénomènes d'adsorption de la matière organique continue dans les effluents liquides soulève un certain nombre de difficultés inhérentes à la diversité des contaminants.

Pour pallier cette difficulté, il semble judicieux d'adopter une approche rationnelle du problème et de choisir dans un premier temps une seule espèce moléculaire représentative du phénomène de pollution.

On peut par exemple retenir le phénol pour épurer des eaux "chargées" en phénol on peut envisager d'utiliser du charbon actif produit susceptible de retenir également, lors d'une opération industrielle, un nombre considérable d'autres contaminants organiques.

.../...

Un système aussi simple en apparence, que eau + phénol + charbonactif, peut faire l'objet d'une étude systématique de façon à déterminer les mécanismes cinétiques et de transferts de matières.

Au stade de la définition de l'étude un problème se pose :

Quel procédé de mise en contact choisir ?

Nous avons opté pour le procédé basé sur des essais discontinus. (Batch. Test). Ces essais permettent en particuliers, de juger l'efficacité des différents charbons et d'estimer les concentrations résiduelles que l'on pourra atteindre en polluant .

En fait, ces résultats peuvent avoir un impact dans l'estimation "des temps de ruptures" (break-through) pour le cas d'un traitement en lit fixe (4).

Partie Théorique

1.1 GENERALITES SUR L'ADSORPTION

- DEFINITION

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène d'enlèvement des molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface du solide, dans ce cas le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface externe géométrique et la surface interne engendrée par les fissures, crevasse et capillaires.

On peut expliquer ce phénomène par le fait qu'en surface les atomes du solide ne sont pas dans un champ de force homogène analogue à celui existant à l'intérieur et qu'il reste en surface des forces résiduelles disponibles pour une interaction physique ou chimique avec les atomes du voisinage (2).

1.2 DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTIONS ET CARACTERISTIQUES

1.2.1 ADSORPTION PHYSIQUE

Il faut souligner que tout phénomène d'adsorption entraîne une diminution de l'énergie libre du système et est exothermique.

Lorsque la variation d'énergie est faible, on a une adsorption ou adsorption de Van-der-Waals et la chaleur développée est du même ordre que celle observée dans la liquéfaction des gaz.

D'autre part l'adsorption physique se caractérise par une réversibilité rapide non seulement le fluide est adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorbant.

1.2.2 ADSORPTION CHIMIQUE

Dans le cas où la variation d'énergie est très grande et la chaleur d'adsorption de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques (10^4 à 10^5 calories/mole de gaz) on a affaire à une adsorption chimique.

Elle est aussi caractérisée par une grande chaleur d'adsorption

.../...

/...

Ainsi, l'adsorption chimique met en jeu des liaisons chimiques de valence ; cette dernière est en général plus lente et très sensible à la température elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique.

1.2.3 LA PERSORPTION :

Il y a lieu de signaler un mode particulier d'adsorption désigné sous le nom de "persorption".

Certains adsorbants ont une microporosité telle que ne peuvent pénétrer à l'intérieur de leurs pores que des molécules dont la section critique est inférieure à celle de leur pores; les molécules de plus grandes dimensions ne pouvant être adsorbées, il en résulte un effet de tamisage des molécules qui est réalisé par les adsorbants du type connu sous le nom "de tamis moléculaire". (2)

Les chaleurs développées en persorption sont en général plus élevées que celles observées dans l'adsorption physique courante.

1.3 LES ADSORBANTS

1.3.1 CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES DES ADSORBANTS :

La structure poreuse est très complexe et très variée pour pouvoir être décrite par un simple modèle unique et simple, comportant peu de paramètres. On représente généralement le modèle diphasé réel par un modèle diphasé simplifié, donc d'une certaine régularité de texture (21)

On conserve dans le modèle certaines grandeurs physiques de l'adsorbant réel, à savoir : la surface interne des particules, la distribution des pores, la porosité etc...

.../...

/...

1.3.1.1 Distribution de la Porosité

A) Porosité moyenne

Le volume des pores est estimé par la quantité d'adsorbant exprimée en volume du liquide, qui se trouve fixé par l'adsorbat dans la région des pressions élevées de l'isotherme, zone de condensation capillaire ; ce volume est en général exprimé en (cm^3/g).

En supposant que les pores de l'adsorbant soient cylindriques de diamètre D et de profondeur, L; on peut calculer leur diamètre moyen D à partir de l'air de l'adsorbant S et de son volume V_p .

Exprimé en Å . Ce diamètre est :

$$D = \frac{V_p (\text{cm}^3/\text{g}) \cdot 4.0000}{S (\text{Å}^2/\text{g})}$$

B) Méthode de mesure de la répartition des Pores : (2)

Toutefois, on a plus souvent besoin, pour caractériser un adsorbant, de connaître la répartition des de sa porosité ; diverses méthodes permettent d'y parvenir, nous citons quelques unes :

- Méthode par adsorption et désorption du gaz ou de vapeur (l'azote de préférence, à basse température).
- Méthode du Porosimètre à mercure.
- Méthode par examen microscopique.

1.3.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHARBON ACTIF ET UTILISATION

1.3.2.1 Introduction

La diffusion intraparticulaire a été largement étudiée ; aussi bien du point de vue expérimental et modélisation mathématique. La plus part des travaux dans le domaine d'adsorption, ont été faits sur le charbon actif.

.../...

/...

La compréhension de la diffusion intraparticulaire nécessite dans certains cas, une parfaite connaissance de la structure poreuse de la particule, le charbon actif peut être grossièrement considéré comme ayant une structure biporeuse.

(Dubinnin et al, 1979, Peel et al, 1981).

Cependant sa structure est très complexe, du fait de la non uniformité de la forme des pores (12).

1.3.2.2 Le charbon actif-Définition :

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

Le qualificatif "actif" désigne qu'il s'agit d'un charbon possédant des propriétés spéciales.

Ainsi par la présence de pores de grandeurs diverses, le charbon actif possède des champs d'applications très étendus dans le domaine de la purification.

1.3.2.3. Structure :

Structuralement, le charbon actif peut être considéré comme formé de microcristaux de graphite plus ou moins bien reliés entre eux. Chaque microcristal comprend lui même un empilement de quelques feuillets cristallins, ayant la structure du graphite pur.

Les charbons actifs sont caractérisés par leur forte capacité d'adsorption, laquelle peut être aussi élevée que (0,6 - 0,7 cm³) de gaz condensé par gramme de solide.

.../...

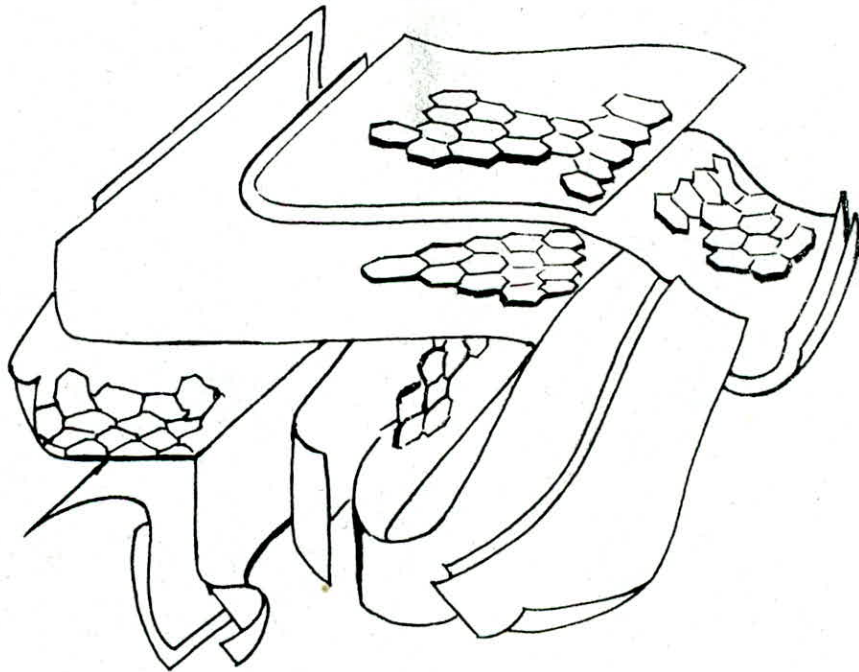


fig:1

Représentation schématique de la
microstructure du charbon actif.

/...

Jusqu'à présent une seule structure moyenne du charbon actif qui pu être postulée (fig 1) ; tout en étant en accord avec les observations directes obtenues par TEM (Transmission. Electron. Microscopy) ; sa représente en fait le cas limité proposé par Überlin (6).

1.3.2.4 Porosité :

La porosité du charbon actif est développée par oxydation ménagée. Elle se compose de pores de dimension très variées. Dans un souci de simplicité on distingue trois type de pores :

- les macro-pores : Ils constituent les pores les plus nombreux du charbon actif ; leur faible aire massique (0,5 à 2 m²/g) fait qu'ils n'ont pas un rôle important dans l'adsorption. En fait ils jouent le rôle de couloirs de passage des molécules, vers les mésopores et les micropores.

- les méso-pores : leur aire massique se trouve dans la fourchette (20 - 70 m²/g). Ils jouent un rôle négligeable dans l'adsorption, mais non dans la cinétique, car ce sont les pores d'accès des micropores.

- Les micro-pores : Ils constituent généralement 95 % de l'aire massique. Leur surface spécifique peut atteindre (600 à 1.500 m²/g) .

Cette porosité est intéressante lorsque les à éliminer sont de petites tailles, telle que les détergents, les chlorophénols, les hydrocarbures halogénés. C'est dans les micro-pores que se développe surtout, les vrais phénomènes d'adsorption. Un charbon activé à la vapeur possède relativement plus de micropores.

Un charbon activé chimiquement possède relativement plus de méso-pores.

.../...

/...

1.3.2.5 Types et caractéristiques :

Une des caractéristiques les plus importantes du point de vue mise en oeuvre du charbon actif est la granulométrie.

On distingue trois types de charbon actif :

a) charbon en poudre :

Il est deux à trois fois moins cher que le charbon granulé. Cinetiquement il adsorbe très rapidement ; ses surfaces étant directement accessibles.

Son principal inconvenient est du fait que dans la plus part des cas ; une fois saturé il est très difficile de le récupérer par régénération.

b) charbon granulé : *possède une granulométrie bien définie.*

L'utilisation du charbon granulé à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon en poudre malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption sur le premier cité.

Ainsi par exemple pour le cas du traitement des eaux très polluées, le charbon actif en grains ; utilisé en lit filtrant, est souvent préféré pour les raisons suivantes :

- La séparation du charbon de l'effluent n'est pas nécessaire.
- Le charbon est utilisé de façon plus rationnelle.
- La mise en oeuvre étant plus souple.

c) charbon en grains : *Il est caractérisé par une granulométrie quelconque*

1.3.2.6 Préparation :

Le charbon actif peut être préparé à partir de très nombreux corps combinés : bois, pâtes à papier, résidus ligneux, os, houille, charbon bitumeux, lignite, tourbe, déchets et coques (noix de coco). La préparation du charbon actif comprend deux stades :

- Le premier consiste en une pyrolyse du matériau de base de façon à le transformer en charbon de bois (carbonisation en milieu oxydant à 500° c) stade où l'on obtient déjà un matériaux adsorbant dont la surface spécifique est de l'ordre de 10 m²/g.

.../...

/...

- Le deuxième stade qui est la phase d'activation peut faire appel soit à des moyens thermiques soit à des moyens chimiques. Le procédé thermique consiste en une oxydation ménagée à 1000 °c dans une atmosphère dont le pouvoir oxydant est réduit par injection de gaz carbonique ou de vapeur d'eau. Ce traitement est relativement long (10 à 48 heures), il détruit toutes les matières volatiles résiduelles et développe la surface du charbon jusqu'à 600 et même 1500 m²/g, le procédé chimique consiste à carboniser les produits volatils résiduels restant dans le charbon de bois par chauffage en présence de réactifs tels que du chlorure de zinc ou l'acide phosphorique.

Le rendement en quantité de charbon actif produit à partir d'une même quantité de charbon est supérieur.

Le charbon actif est fourni sous forme de poudre soit sous forme de granulés (19).

1.3.2.7 Régénération :

Pour des raisons économiques, on a souvent intérêt à régénérer le charbon actif. La régénération a pour but d'éliminer de la structure poreuse du charbon, les composés préalablement adsorbés. La régénération peut s'effectuer de différentes façons :

- Traitement thermique ; *régénération par la vapeur d'eau*
- Extraction des adsorbés à l'aide de solvant.
- Régénération acide ou basique ou encore par oxydation chimique. Les dernières méthodes (régénération thermique exclue) sont généralement préférées-Lorsqu'elles sont applicables-car elles peuvent être conduites sur place. Le principal inconvénient de ces méthodes est qu'elles conduisent à de faibles taux de régénération lors de traitements d'eau résiduaires industrielles.

.../...

/...

- Les phénols font exception ; ils sont facilement élués en milieu alcalin par transformation des phénols en composés solubles, les phénates (18).

De même, les hydrocarbures chlorés sont facilement élués par un traitement à la vapeur. Dans la plupart des cas, cependant, une régénération par voie thermique est indispensable.

La régénération thermique consiste en un séchage, une désorption thermique des composés et un traitement à la température (650 à 980 °c) en présence de quantités limitées de vapeur d'eau, de gaz d'échappement et d'oxygène.

1.3.3. CLASSIFICATIONS DES PRINCIPAUX

ADSORBANTS

- Le tableau ci-dessus rassemble les principaux adsorbants solides, ainsi que leurs usages spécifiques (2).

ADSORBANTS	USAGES
Charbons actifs	
- Charbons décolorants	- Décoloration et raffinage des sucres, décoloration des huiles et graisses végétales, purification des produits alimentaires et pharmaceutiques, décoloration et purification de substances diverses inorganiques ou organique, purification de l'eau, purification des solvants pour nettoyage à sec, récupération des métaux précieux.
- Charbons adsorbants	- Récupération des solvants, dégazolinage, désodoration, purifications des gaz industriels, fractionnement des gaz et des liquides, protection contre les gaz et les vapeurs toxiques, piles à dépolariation par l'air, catalyse.
- Charbons médicaux	- Elimination des bactéries et des toxiques, addition aux aliments pour le bétail.
Gel de Silice	- Des hydratation et purification de l'air des gaz conditionnement de l'air, fractionnement des hydrocarbures.
Alumine activée	- Des hydratation de l'air, des gaz et des liquides catalyse.
Tamis moléculaires	- Deshydratation de l'air, des gaz et des liquides, fractionnement des gaz et des hydrocarbures.

°	°	°
° - Bauxite activée	° - Traitement par percolation de pétrolatum,	°
°	° deshydratation des gaz.	°
°	°	°
°	°	°
° Noir animal	° - Raffinage des sucres.	°
°	°	°
°	°	°
° Magnésie	° Traitement des essences, régénération des sol-	°
°	° vants pour nettoyage à sec.	°
°	°	°
°	°	°
° Terres décolorantes natu-	° - Décoloration des huiles minérales, végétales,	°
° relles.	° des huiles et graisses animales et des cires.	°
° Terres décolorantes	°	°
° activées.	°	°
°	°	°

1.4. ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE

1.4.1. - GENERALITES :

La théorie de l'adsorption en phase liquide sur les solides, est moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou vapeurs par les solides ; ceci est sans aucun doute, dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de ce phénomène plus difficile à l'interpréter avec certitude que l'adsorption en phase gazeuse (2).

Dans l'adsorption en phase liquide ; les molécules sont fixées à la surface du solide par l'intermédiaire de liaisons de type Van Der Waals, pour le cas de l'adsorption des molécules organiques en général. Le processus d'adsorption (le plus souvent supposé irréversible) se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspondant une concentration d'équilibre du soluté adsorbé avec la concentration résiduelle du soluté en solution.

1.5. FACTEURS INFLUENCANTS. L'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE

1.5.1. CONCENTRATION :

L'adsorption dépend énormément de la concentration, en effet, l'adsorption est d'autant plus intense que la concentration en soluté augmente.

1.5.2. GRANULOMETRIE :

La granulométrie influe considérablement sur la cinétique d'adsorption ; ainsi pour le cas du charbon actif , si nous considérons une même concentration initiale en soluté, le charbon en poudre présente une cinétique d'adsorption plus rapide que le charbon granulé.

1.5.3 - SURFACE SPECIFIQUE :

Elle constitue l'une des caractéristiques principales des adsorbants, en effet plus un adsorbant présente une surface spécifique élevée plus sa capacité d'adsorption est élevée.

1.5.4. - LE PH. DE LA SOLUTION :

Une variation du PH de la solution provoque une variation de la solubilité du soluté et par conséquent, une variation de la capacité d'adsorption.

1.5.5. - LA STRUCTURE MOLECULAIRE DE SOLUTE :

Nous nous intéressons principalement aux composés organiques qui sont généralement, les plus sollicités dans les traitements Physico-Chimiques.(18)

1.5.5.1. - LA TAILLE DES MOLECULES DU SOLUTE :

Les molécules de grande taille, provoquent un encombrement stérique, ce qui les empêche de pénétrer facilement dans les pores de l'adsorbant ; par contre pour les molécules de petites tailles, la pénétration dans les pores de l'adsorbant est facile et l'équilibre d'adsorption dans ce cas est rapidement atteint.

1.5.5.2. - STRUCTURE DE LA CHAÎNE CARBONNÉE DES MOLECULES :

Les chaînes carbonnées ramifiées sont généralement mieux adsorbées que les chaînes carbonnées linéaires ; en fait la solubilité diminue avec l'augmentation de la chaîne carbonnée.

1.5.5.3. - POLARITE DES MOLECULES :

Les molécules peu polaires sont facilement adsorbées d'une façon générale, les formes ioniques sont difficilement adsorbées. Les molécules non-dissociées seront donc mieux adsorbées.

../..

1.5.5.4. - NATURE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS FIGURANT
DANS LA MOLECULE DU SOLUTE.(18)

FONCTION	EFFET
Hydroxyle	: réduit généralement l'adsorption ; cette diminution est liée à la structure de la molécule de base.
Amine	: Influence analogue (mais plus prononcées) à celle des fonctions hydroxyles. La plupart des acides aminés ne sont pas adsorbés, du moins de façon appréciable.
Carboxyle	: Effet variable, selon la nature de la molécule. L'acide glyoxilique est plus adsorbé que l'acide acétique. cette effet particulier n'a pas été observé pour les acides à chaine carbonnée plus grande.
Doubles-liaisons	: Variable
Halogènes	: Variable
Sulfonique	: Diminue généralement l'adsorption.
Nitro	: Augmente généralement l'adsorption.

1.5.5.5. - L'AGITATION :

L'utilisation de l'agitation mécanique, diminue la résistance au transfert de matière externe, par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse d'adsorption.

../..

1.6. EQUILIBRE D'ADSORPTION

1.6.1. ISOTHERME D'ADSORPTION

- Définition :

Les performances d'un couple adsorbat/adsorbant peuvent être décrites par trois types de courbes représentatives dépendantes entre elles ; Les isothermes, les isobaves et les isostères.

En pratique, il est relativement simple, au laboratoire de tracer les isothermes ; pour ces raisons l'étude des isothermes est préférée à celles des autres caractéristiques d'un couple adsorbat/adsorbant.

Dans le procédé d'adsorption en phase liquide, les molécules du soluté sont retenues à la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire de liaisons généralement de type Van-Der-Waals pour le cas des adsorbats organiques.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté ; la quantité adsorbée est liée à la concentration résiduelle du soluté en solution.

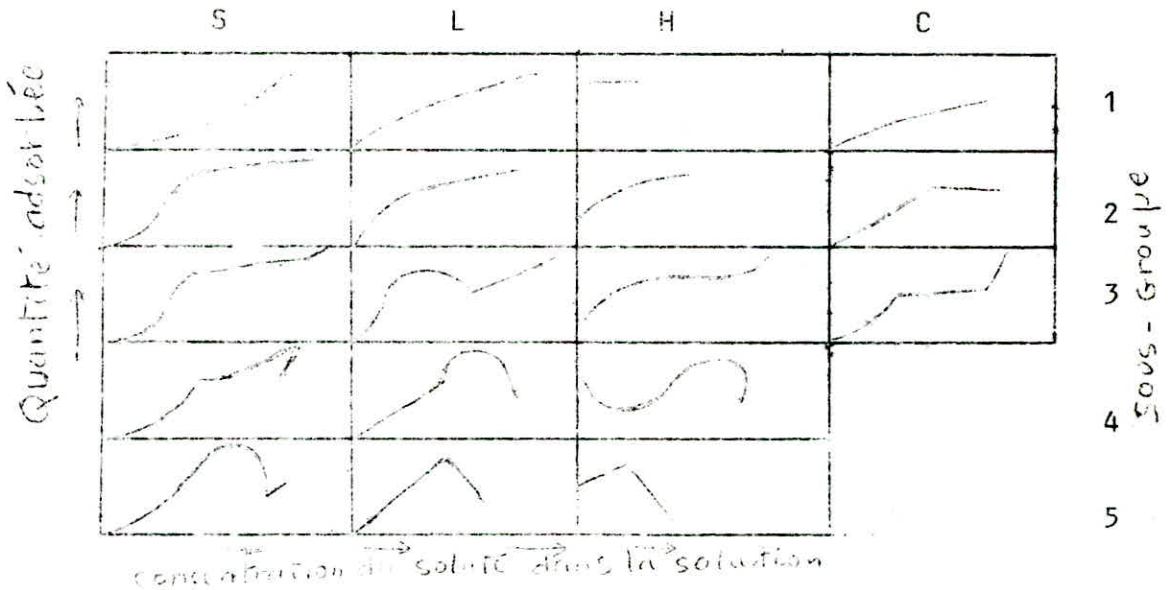
Si l'on représente respectivement les différentes quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles du soluté à l'équilibre, on obtient ainsi, ce que l'on appelle : "l'isotherme d'adsorption", qui est une caractéristique pour chaque couple adsorbat/adsorbant à une température donnée.

1.6.2. CLASSIFICATIONS DES ISOTHERMES

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par divers chercheurs, a permis à BRUNAUER, DEMING et TELLER (1940) de reconnaître qu'au températures inférieures à la température critique du gaz les isothermes rencontrées se divisent en cinq groupes . (16)

../..

Toutefois, nous donnons ici la classification des isothermes dans le cas de l'adsorption en phase liquide, élaborée par GILLES et ses collaborateurs (29).



a) - Isothermes du type "S" : elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption du solvant est appréciable.

b) - Isothermes du type "L" : elles sont plus fréquentes ; ici l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmenté.

c) - Isothermes du type "H" : elles existent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontrent dans l'adsorption des macromolécules, échanges d'ions et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques

d) - Isothermes du type "C" : elles sont caractérisées par un partage constant de soluté entre le solide et la solution ; on les rencontrent dans le cas d'adsorption sur les fibres de textiles, et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses.

..//..

1.6.3. - ISOTHERMES D'ADSORPTIONS EN PHASE LIQUIDE

1.6.3.1. - ISOTHERME DE FREUNDLICH :

L'isotherme d'adsorption de FREUNDLICH est la plus réaliste (elle a été établie d'une manière empirique) pour le cas de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuses diluées sur le charbon actif (8).

Elle s'exprime de la façon suivante :

$$Y = K (X)^{\frac{1}{n}} \quad Y : \text{quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant.}$$

X : concentration du soluté à l'équilibre en solution.

K et n : constantes.

Les constantes K et n dépendent de la nature du soluté et du charbon actif utilisé. De façon générale, K et n sont d'autant plus faibles qu'est complexe la composition de l'eau polluée.

Des valeurs élevées de K et n traduisent une forte adsorption des solutés dans l'intervalle des concentrations étudiées ; inversement de faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

1.6.3.2. - ISOTHERMES DE LANGMUIR :

L'utilisation de l'isotherme de LANGMUIR est moins fréquente que celle de FREUNDLICH.

Elle s'exprime de la façon suivante :

$$Y = \frac{a \cdot X}{1 + bX}$$

avec a, et b des constantes pour un adsorbant et un soluté données.

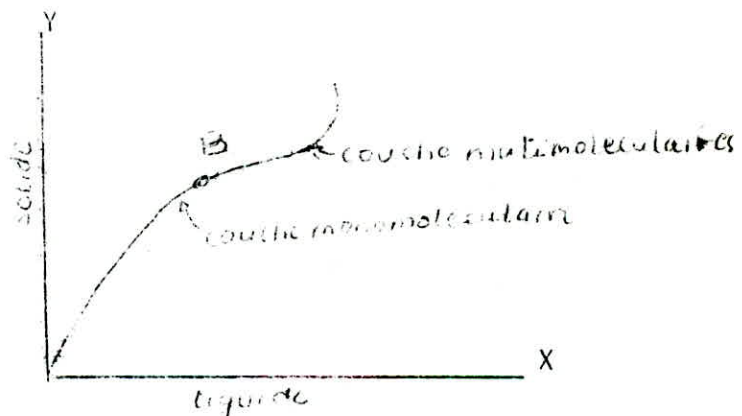
1.6.3.3. - ISOTHERMES DE BET

On rencontre les isothermes de type 2 en S, dans le cas de l'adsorption en multicouches.

A titre d'exemple ; c'est généralement le cas pour l'adsorption du phenol sur le charbon actif.

Pour expliquer la forme de ce type d'isotherme ; BRUNAUER, EMETT et TELLER, on développé une théorie (pour le cas de l'adsorption des gaz) basée sur l'hypothèse que l'adsorbant se recouvre de couches multimoléculaires sur la couche primaire postulée par LANGMUIR (2).

L'essai d'interprétation de ce type de courbes à la base de cette théorie (pour le cas de l'adsorption en phase liquide) est comme suit :



La partie linéaire, appelée point "B", représente l'achèvement de la formation d'une couche monomoléculaire, quant à la partie supérieure, elle peut correspondre à la formation de multicouche (2).

L'isotherme d'adsorption peut être appliquée en ce cas et s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{X^*}{Y^* (X_R - X^*)} = \frac{1}{Y_{m \cdot a}} + \frac{(a-1) X^*}{Y_{m \cdot a} \cdot X_R}$$

où X^* : Concentration du soluté en solution

\bar{Y}^* : Concentration moyenne du soluté dans l'adsorbant à l'équilibre

X_r : Concentration résiduelle en solution jusqu'à la saturation complète de l'adsorbant.

a : Constante de l'équation de BET.

\bar{Y}_m : Concentration du soluté dans l'adsorbant pour couvrir ce dernier d'une couche monomoléculaire.

En fait l'isotherme de BET ne décrit qu'une partie bien déterminée de l'isotherme globale.

Cette partie en question, est donnée pour la partie linéaire de la représentation.

$$\frac{X^*}{Y_* (X_r - X^*)} = \frac{1}{a} (X^*)$$

Entre autre, l'équation de BET offre la possibilité de déterminer la surface spécifique de l'adsorbant par la méthode dite " point B" qui est un point remarquable de l'isotherme d'adsorption (16).

1.7- CINETIQUE D'ADSORPTION

1.7.1- GENERALITES :

Dans l'adsorption en phase liquide, trois phases de vitesses contrôlant le processus d'adsorption, on été toujours considérées (11).

a) La résistance au transfert de matière dans le film entourant chaque particule de l'adsorbant.

b) La mécanisme diffusionnel avec lequel l'adsorbat pénètre dans les surfaces internes des particules.

d) La réaction d'absorption elle même, en effet l'adsorption physique est très rapide, ainsi cette troisième phase est toujours négligée et un équilibre est supposé établi entre la concentration de l'adsorbat en phase liquide et la concentration de l'adsorbat en phase solide.

1.7.2- PRINCIPAUX MODELES DE DIFFUSION.

1.7.2.1- GENERALITES :

Dans le cadre de l'étude des mécanismes de diffusions plusieurs modèles ont été présentés, la plupart de ces modèles déduits et résolus dans la littérature pour décrire les vitesses globales d'adsorption ont été appliqués pour le cas où une ou plusieurs de ces hypothèses simplificatrices suivantes ont été faites (9).

- La diffusion dans les pores à été négligée, en comparaison avec la diffusion superficielle dans les pores.

- L'accumulation du soluté dans le liquide remplissant les pores a été négligée.

../..

- La résistance externe au transfert de matière a été négligée.
- La distribution de la concentration du soluté dans l'adsorbant a été supposée uniforme, en considérant ainsi, une concentration moyenne du soluté dans l'adsorbant.

Deux modèles ont été souvent utilisés avec une égale fréquence pour décrire l'étape diffusionnelle.

L'un est le modèle homogène de diffusion dans un solide et le second le modèle de diffusion à pores.

1.7.2.2. MODELE DE DIFFUSION HOMOGENE :

Dans le modèle de diffusion dit homogène, la particule de charbon actif est assimilée à une sphère constituée d'une seule phase quasi-homogène de rayon R, définie seulement par ses propriétés macroscopiques (23)

La particule solide est caractérisée par un coefficient de diffusion effectif. De,ne dépendant pas du taux de saturation de la particule(diffusivité constante)

A la base de l'équation de diffusion (2ème Loi de FICK) à travers une particule sphérique homogène, on arrive à déterminer l'évolution de la concentration Y_i à une distance (r) du centre de la sphère en fixant les conditions aux limites (1).

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 Y_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right)$$

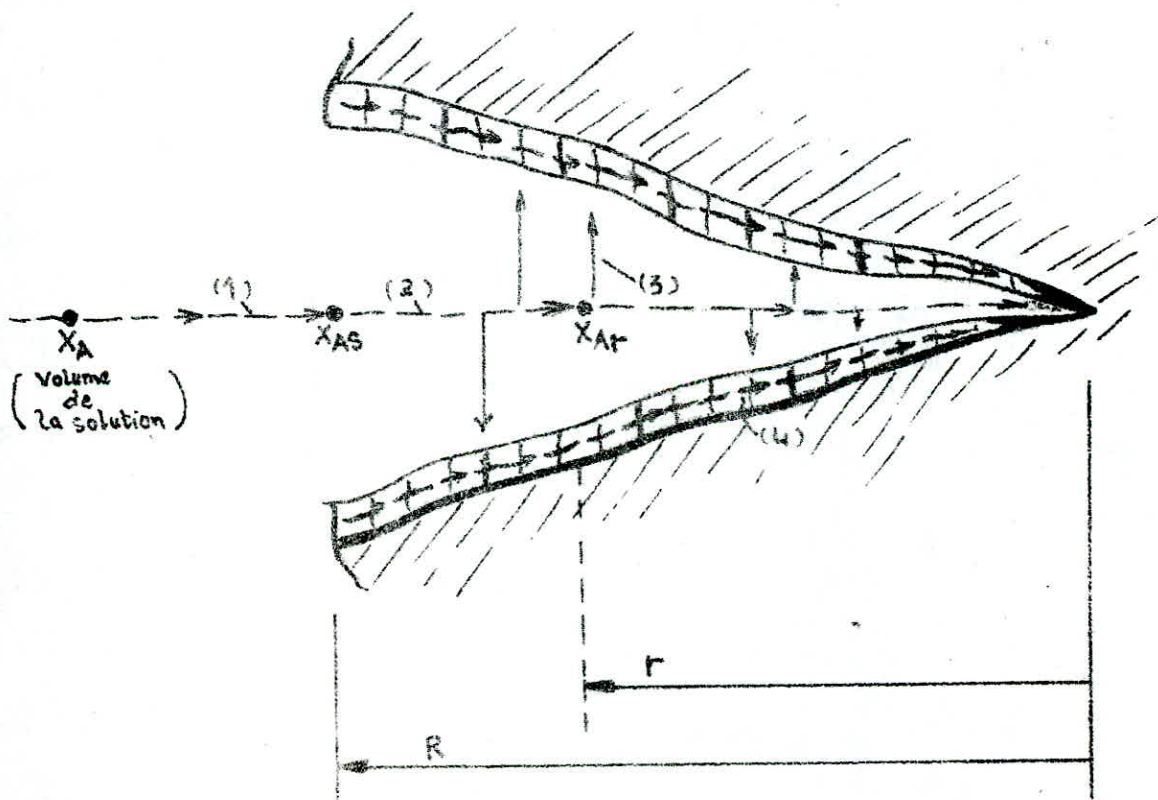
1.7.2.3- MODELE DE DIFFUSION A PORES :

Le modèle de diffusion à pores considère l'adsorption comme une matrice poreuse dans les pores de laquelle s'opère la diffusion.

La représentation schématique des différentes étapes de la diffusion et d'adsorption, est illustrée dans la figure-2, (9)

./.

fig 2. Représentation schématique des processus de transports



Soit une soluté A d'une solution aqueuse ; la concentration de celui-ci dans le volume de la solution est X_A

Dans l'étape (1) du processus de transfert global, le soluté est transporté à partir du volume de la solution ayant une concentration X_A par un transport convectif jusqu'à l'entrée du pore ayant une concentration $X_{A.S}$.

L'équation de transfert de masse est donnée par :

$$N_A = K (X_A - X_{A.S})$$

où :

K : coefficient de transfert de masse par convection.

N_A : flux massique du soluté, basé sur la surface totale externe (particule + ouverture du pore) de la particule.

Dans l'étape (2), on a la diffusion moléculaire dans le liquide de contenu dans le volume du pore qui s'effectue en série avec l'étape (1).

Dans la phase (3) le soluté est adsorbé sur la surface du pore. Il est supposé que la concentration X_{Ar} en soluté de la solution contenue dans le pore est en équilibre local avec la quantité adsorbé Y à une position donnée, c'est à dire que la vitesse d'adsorption dans l'étape (3) est très rapide et réversible.

L'isotherme d'adsorption est donnée par $Y = f(X_{Ar})$ et Y peut toujours être représenté par trois différents modèles :

L'isotherme linéaire utilisée souvent pour les cas des solutions très diluées.

$$Y = K \cdot X_{Ar}$$

L'isotherme de FREUNDLICH utilisée fréquemment pour le cas de l'adsorption sur le charbon actif.

$$Y = K (X_{Ar})^{1/n}$$

L'isotherme de LANGMUIR :

$$Y = \frac{Y_m \cdot b X_{Ar}}{1 + b X_{Ar}}$$

Dans l'étape (4) nous avons la diffusion superficielle du film formé par le soluté adsorbé sur la surface du pore qui se produit en parallèle avec la diffusion dans le volume du pore (étape (2)), cette diffusion est caractérisée par un coefficient de diffusion superficielle de S .

1.7.3- TRANSFERT DE MATIERE.

1.7.3.1.- Lés hypothésés de base, du modéle de transfert de matière choisi.

Dans notre étude, nous avons considéré le système suivant :

des particules du charbon actif ont été placées dans une solution de phénol bien agitée (le volume de la solution étant bien déterminé).

Pour analyser le processus d'adsorption et le mécanisme de transfert de masse externe et intra- particulaire, nous avons fait appel aux hypothésés simplificatrices suivantes :

- 1) Chaque granule de charbon actif est regardée comme étant de forme sphérique, de royon R
- 2) La particule de charbon actif est considérée de constitution isotropique, c'est à dire que les propriétés physiques à l'intérieur de la particule sont uniformes .
- 3) Le coefficient de diffusion effectif de est indépendant de la distance radiale de la particule.
- 4) Le processus d'adsorption est irréversible, c'est à dire que la vitesse de désorption est négligeable.
- 5) La vitesse d'adsorption est beaucoup plus rapide que la vitesse de transfert de matière.
- 6) La concentration du soluté dans la solution est supposée uniforme; la résistance externe au transfert de matière du film entourant chaque particule est prise en considération.

./.

4) Distribution de la concentration dans la particule :

- La concentration du soluté à l'intérieur de la particule est supposée uniforme on considère ainsi une concentration moyenne \bar{Y}

- Condition initiale :

$$\bar{Y} = 0 \text{ pour } t=0 \text{ et } 0 < r < R$$

- Condition au limite :

$$\bar{Y} = Y^* \text{ pour } t > 0 \text{ et } r = R$$

1.7.3.2. Détermination des coefficients de transfert de matière

a) Théorie :

On a supposé que la vitesse d'adsorption est contrôlée par une résistance au transfert de matière interne et externe.

Ce processus de mécanisme de transport peut être décrit en utilisant des équations de transfert de matière bien connues (22;23;24) avec l'aide des coefficients de transfert de matière.

Ces coefficients de transferts de matières sont définis comme suit voir figure (a) :

- Transfert de matière dans la couche superficielle externe :

$$\dot{N} = A \beta_L (X - X^*) \quad (1)$$

- Transfert de matière dans la particule du charbon

$$\dot{N} = A_i \beta_s (\gamma^* - \bar{\gamma}) \quad (2)$$

On suppose que les concentrations sur la surface du granule (X^* , Y^*) restent en équilibre, ainsi décrit par l'isotherme d'adsorption pendant la période totale d'adsorption.

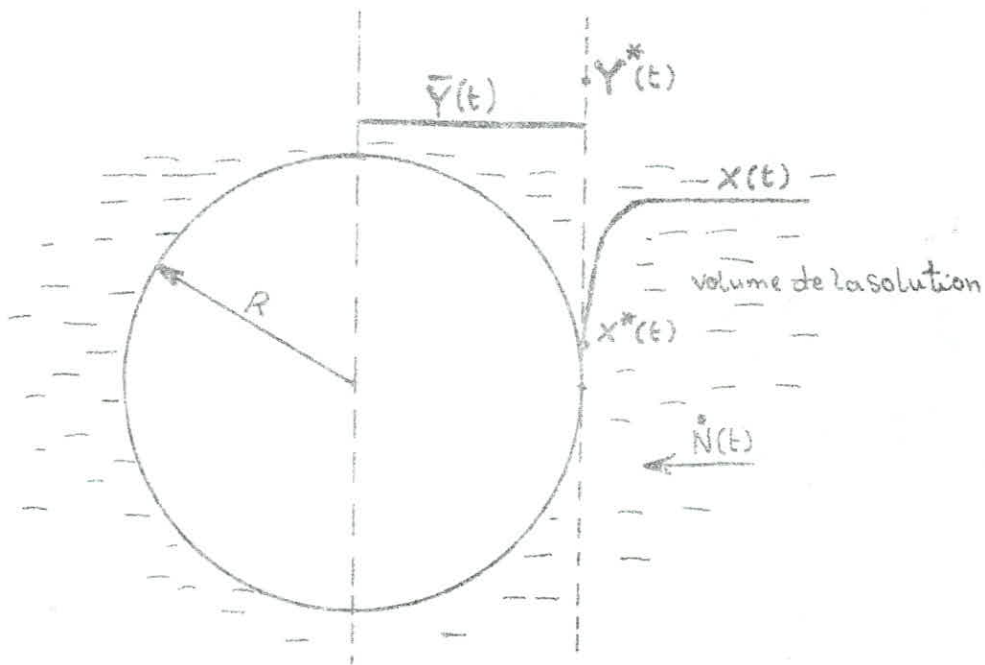
Les coefficients de transferts de matières β_L et β_s sont généralement fonction de tous les paramètres du système.

Ils peuvent être ainsi déterminés par l'évolution d'essais discontinus (batch- test évaluations)

Les essais ont été réalisés avec un adsorbat organique (le phénol) ayant des concentrations similaires à celles habituellement rencontrées dans la purification des eaux potables (0,01 à 0,1 m.mol /l) et aussi dans le traitement des eaux résiduaires (1 à 15 H.mol/l).

A $t = 0$, on a préparé une quantité (m) de charbon actif de dimension uniforme qu'on met en contact avec une quantité (V) de solution ayant une concentration initiale (X_0) en adsorbat dans un mélangeur bien agité.

./.



Distribution de la concentration sur la particule de charbon actif.

fig:(a)

Les variations de concentrations (X_F) de l'adsorbat sont mesurées à l'aide d'un spectrophomètre en uv; tandis que celles qui se produisent dans le charbon (\bar{Y}) sont mesurées à partir d'un bilan de matière :

$$X_0 V = X_F V + m \bar{Y} \quad (3)$$

- Une différenciation graphique de $X(t)$ donne $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ qui est proportionnelle à la vitesse d'adsorption $\dot{N}(t)$, puisque la bilan de matière différentiel est donné par :

$$\dot{N}(t) = -V \frac{dx}{dt} = m \frac{d\bar{y}}{dt} \quad (4)$$

A partir de la vitesse d'adsorption, les concentrations d'équilibres (X^*, Y^*) peuvent être déterminées en tant que fonction des concentrations (X, \bar{Y}) comme c'est indiqué dans la figure (b)

b) Méthode de détermination du coefficient de transfert de matière (β_L) :

On peut déterminer le coefficient de transfert de matière à l'aide d'une méthode similaire à celles publiées dans (25, 26, 27); en utilisant la vitesse $\dot{N}(0)$ à $t=0$.

En effet au temps $t=0$ la résistance au transfert de matière est restreinte sur la film externe entourant chaque particule. Et le coefficient de transfert de matière externe peut être évalué à l'aide de la formule suivante :

$$\beta_L = - \frac{V}{A \cdot X_0} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}$$

où $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$: étant la tangente à l'origine de la courbe $X=X(t)$.

Une fois β_L est connu les équations (1) et (4) peuvent être utilisées pour déterminer la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide (X^*) sur la surface de la granule

$$\dot{N} = A \beta_L (X - X^*) \quad (1)$$

$$-V \frac{dx}{dt} = m \frac{d\bar{y}}{dt} = \dot{N}(t) \quad (4)$$

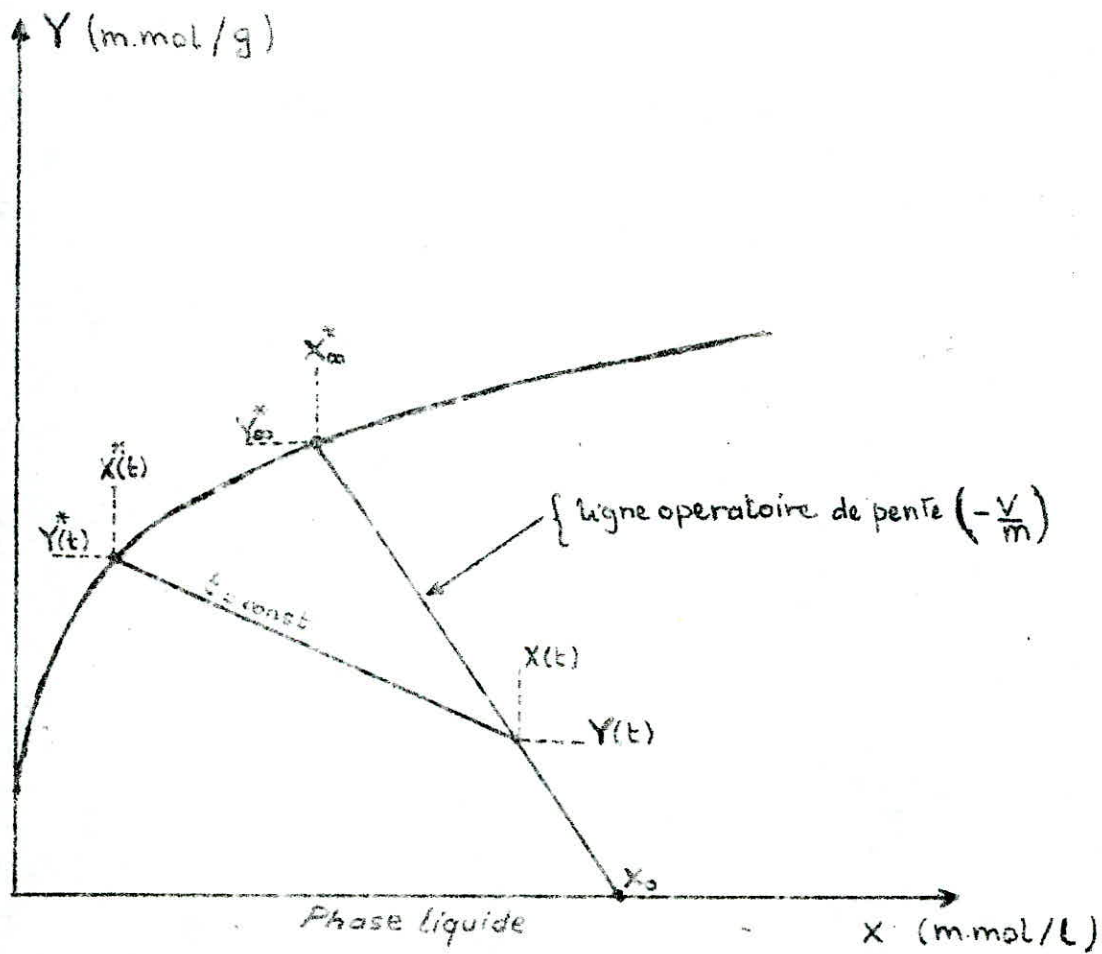
En égalisant les deux équations on obtient

$$\dot{N}(t) = -V \frac{dx}{dt} = A \beta_L (X - X^*)$$

$$\text{d'où } X - X^* = - \frac{V}{\beta_L A} \left(\frac{dx}{dt} \right)_t$$

En détermine à chaque instant la valeur de $X - X^* = F(t)$;

la quantité variable étant la pente $\left(\frac{dx}{dt}\right)_t$



Relation entre les concentrations en volume et en surface
durant les processus d'adsorption périodique.

Fig: (b)

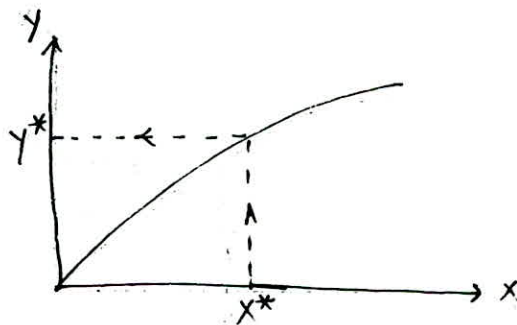
Connaissant les valeurs de $x(t)$ (déterminées expérimentalement), on en déduit les valeurs

$$X^*(t) = X(t) + \frac{V}{A \cdot \beta_L} \left(\frac{dx}{dt} \right)_t$$

Les valeurs de $X^*(t)$ ainsi trouvées nous permettent de déduire les valeurs de concentrations $Y^*(t)$ dans la phase solide lesquelles sont supposées en équilibre avec les valeurs respectives $X^*(t)$.

Ces équilibres sont décrits pour les deux cas faibles et moyennement élevées valeurs de concentrations d'adsorbant en solution aqueuse par l'équation de FREUNDLICH (28)

Par conséquent à partir de l'isotherme d'équilibre on a déterminé (Y^*) par extrapolation sur la courbe d'équilibre.



Après quoi, on aura déterminé à tout instant

$$Y^* = Y^*(t) \quad \text{et} \quad X^* = X^*(t)$$

C) Méthode de détermination du coefficient de transfert de matière interne (β_s)

Par le biais de la connaissance des concentrations X, \bar{Y}, X^* et Y^* en fonction du temps; on peut ainsi déterminer le coefficient de transfert de matière interne (β_s) qui dépend lui aussi du temps, à l'aide des équations (1) et (2)

$$\dot{N}(t) = A \cdot \beta_L (X - X^*) \quad (1)$$

$$\dot{N}(t) = A \cdot \rho_s \cdot \beta_s (Y^* - \bar{Y}) \quad (2)$$

En égalisant ces deux équations on aura

$$A \cdot \beta_L (X - X^*) = A \cdot \rho_s \cdot \beta_s (Y^* - \bar{Y})$$

d'où

$$\beta_s = \frac{\beta_L}{\rho_s} \left(\frac{X - X^*}{Y^* - \bar{Y}} \right)$$

1.8. NOTIONS GÉNÉRALES SUR L'AGITATION

1.8.1. - INTRODUCTION :

Le mélangeage est une opération commune au génie chimique et aux industries diverses.

C'est une opération qui dépend totalement du mécanisme du mouvement du fluide.

La combinaison du mouvement physique du fluide et la diffusion engendre le mélangeage ou le transport de masse et la chaleur dans le fluide.

D'autre part, le mouvement du fluide cause des cisaillements ou des forces d'inertie dans le fluide, accompagnées d'effets de variations mécaniques du fluide.

Vu à l'échelle microscopique, le mélangeage est le résultat de la diffusion moléculaire ou le déplacement répété des petites particules adjacentes aux autres particules.

Vu à l'échelle macroscopique le mélangeage est le résultat du mouvement des masses du fluide constitué d'une ou plusieurs phases (20).

1.8.2. - BUT DE L'AGITATION :

Comme l'agitation naturelle par diffusion est trop faible dans la plus part des cas; on fait appel à des moyens d'agitation mécanique.

Dans un mélangeur, l'agitation mécanique a pour objet de mélanger les différentes phases mises en jeu, afin de favoriser leur contact et surtout de réaliser une turbulence locale ou généralisée qui accélère le transfert de masse et de chaleur

../..

1.8.3. - AGITATION MECANIQUE EN PHASE LIQUIDE

Un mélangeur ne peut fonctionner dans de bonnes conditions que si certains mouvements sont créés dans le liquide.

Parmi ces mouvements on peut citer :

- Le mouvement par rapport aux parois du mélangeur.
- L'agitation du liquide pour le rendre homogène.
- L'agitation désordonnée locale qui améliore la cinétique.

Toute fois si l'agitation est nécessaire, il existe des cas où elle doit être modérée sous peine d'être nuisible.

Par exemple une agitation violente peut provoquer des efforts mécaniques et réduire la granulométrie de l'adsorbant dans le cas de l'adsorption.

1.3.3.1. AGITATION MECANIQUE DANS UN SYSTEME SOLIDE - LIQUIDE

Les principaux objectifs de l'agitation dans les systèmes solides liquides peuvent être classés en deux catégories (20) PP 249 - 260 :

- a) La suspension uniforme des particules solides dans le liquide.
- b) La réduction de la résistance diffusionnelle autour des particules solides. La suspension uniforme des particules solides n'est pas facile à atteindre ; aussi, elle n'est pas toujours exigée, cependant le dernier objectif (b) est généralement le plus important en l'occurrence dans les phénomènes d'adsorption. Aussi il est très important de déterminer la vitesse critique d'agitation qui permet la fluidisation des particules solides dans le liquide ; cependant cette vitesse varie largement avec la dimension et le modèle d'agitateur utilisé et (30).

1.8.3.2. - TYPES DE SUSPENSIONS DES PARTICULES SOLIDES

Pour le cas d'un mélangeur cylindrique, le dépôt des particules solides est observé au fond de ce dernier, si l'on opère avec une faible vitesse d'agitation, et si l'on augmente graduellement la vitesse d'agitation on arrive à une valeur de vitesse critique (N_{c}) pour laquelle la totalité des particules sont fluidisées.

Deux types de fluidisations des particules sont observées : (voit fig. A et B).

- Quand la densité des particules solides est petite et que la distance entre le fond du mélangeur et la base de l'agitateur est supérieur à 30 % de la hauteur du liquide ($C \gg B$), le modèle N° 1 est observé.

- Quand la base de l'agitateur est plus près du fond du mélangeur ($C \ll 1$) le modèle n°2 est observé.

1.8.4. - L'AGITATEUR

a) Rôle de l'agitateur :

La principale fonction de l'agitateur est d'approvisionner les particules solides en fluide et d'assurer la suspension de ces dernières dans le mélangeur.

b) Les divers types d'agitateurs :

Il existe deux principaux types d'agitateurs :

- 1) Agitateurs classiques : l'agitateur à feuille, l'agitateur à pâles, l'agitateur à turbine et l'agitateur à hélice.
- 2) Agitateurs moins classiques : Agitateur à vis, agitateur à disque etc....

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisis un agitateur à turbine à six pâles plates.

Fig: A

modèle (1)

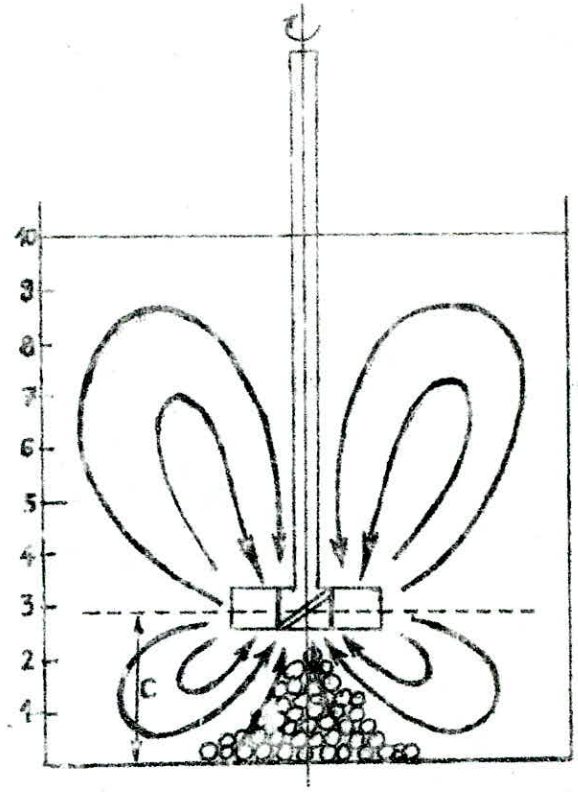
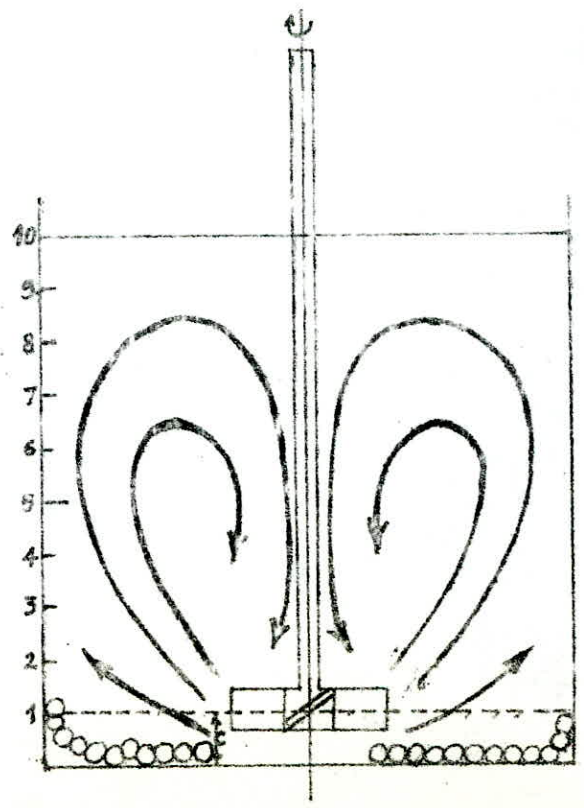


Fig: B

modèle (2)



1.8.4.1. DIMENSIONS DES AGITATEURS UTILISES DANS L'AGITATION
" LIQUIDE - SOLIDE "


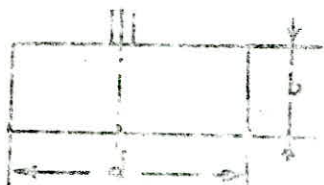



Quand le diamètre de l'agitateur est petit, les particules solides restent en suspension près des parois sans se déposer au centre du mélangeur.

Quand le diamètre est trop grand, les particules ont tendance à se regrouper au centre et au fond du mélangeur ; pour cela, il est nécessaire de déterminer le diamètre optimum de l'agitateur, qui puisse assurer la fluidisation des particules au centre comme sur les parois du mélangeur.

Pour un mélangeur cylindrique à fond plat

$$d_p = 0,45 \text{ à } 0,5 D$$

DIMENSIONS STANDARDS D'AGITATEURS UTILISES DANS
L'AGITATION: LIQUIDE - SOLIDE

TYPE D'AGITATEUR	d	b	a	c	e
2 PALES - A -  $H = D$	$\frac{D}{2} \div \frac{D}{3}$	$0.25d$	—	—	—
2 PALES - B -  $H = D$	$\frac{D}{2} \div \frac{D}{3}$	$0.885d$	—	—	—
4 PALES - A -  $H = D$	$\frac{D}{2} \div \frac{D}{3}$	$0.25d$	—	—	—
4 PALES - B -  $H = D$	$\frac{D}{2} \div \frac{D}{3}$	$0.25d$	—	—	$60 \div 45$
TURBINE 6 PALES PLATES  $H = D$	$\frac{D}{2} \div \frac{D}{3}$	$0.2d$	$0.25d$	$\frac{H}{3} \div \frac{H}{6}$	—

c: distance entre le fond du mélangeur et la base de l'agitateur
 H: hauteur du liquide dans le mélangeur
 D: diamètre du mélangeur

1.9. PRINCIPALES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ADSORPTION

1.9.1 ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE :

Deux méthodes de travail peuvent être mises en œuvre pour le traitement des liquides par un adsorbant solide :

La percolation et le contact, ou le mélangeage suivi de filtration.

1.9.1.1 PERCOLATION :

Dans ce procédé, le liquide à traiter s'écoule à travers un lit épais de l'adsorbant. Ce dernier est en général granulé et doit avoir une résistance mécanique suffisante et une granulométrie convenable, afin d'éviter la formation des canaux (2).

La vitesse d'adsorption en milieu liquide étant relativement lente, il faut adopter un temps de contact suffisant et régler en conséquence le débit du liquide.

L'écoulement du liquide se fait généralement par pesanteur, on arrête l'adsorption lorsque l'effluent n'a plus la qualité requise. On procède alors à la régénération de l'adsorbant.

Cette opération comporte plusieurs phases successives :

- Vidange de l'adsorbant pour récupérer le liquide restant.
- Lavage de l'adsorbant avec un liquide approprié pour éliminer les dernières fractions du liquide à traiter.
- Élimination par évaporation du liquide de lavage.
- Révivification de l'adsorbant ; par exemple pour le cas du noir animal par lavage acides et à l'eau suivis de calcinations.

La percolation peut être rendue continue par l'utilisation de plusieurs adsorbants.

1.9.1.2 PROCÉDE DE CONTACT ET FILTRATION :

Cette méthode permet d'augmenter la vitesse d'adsorption par l'emploi de grains plus fins (3).

Dans ce cas, l'adsorbant, à l'état pulvérulent, est mélangé avec le liquide ou la solution à traiter portés à une température convenable, agité et séparé après un temps de contact suffisant, par filtration ou par sédimentation et filtration.

L'opération peut être discontinue ou continue.

1.9.13 APPLICATIONS DIVERSES

Les applications de l'adsorption en phase liquide sont nombreuses et on peut citer entre autres :

- Epurations des eaux.
- Décoloration des jus sucrés et des sirops.
- Décoloration des huiles, graisses et cires minérales, végétales et ou animales.
- Décoloration des produits chimiques, pharmaceutiques ou alimentaires divers.
- Désodorisation des liquides.
- Récupération des solvants en solution aqueuses.
- Récupération de l'iode et des métaux divers.
- Purification des bains d'électrolyse.
- Dèssiccation des solvants.
- Fractionnement des liquides (chromatographie).

1.9.2. ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE

Les applications des adsorbants dans l'industrie chimique connaissent un développement important pour résoudre différents problèmes que nous allons citer quelques uns : détails (nous renvoyons les lecteurs aux ouvrages spécialisés).

a) - Le séchage de l'air comprimé :

C'est évidemment l'application la plus connue des adsorbants et la deshydratation de l'air d'instrumentation sur des appareils en général automatiques garantissant un point de rosée largement en dessous de (0°) sous pression est habituellement prévue dans les usines chimiques. En effet, les adsorbants notamment l'alumine et le gels de silice permettant aisément d'atteindre des points de rosée de (-20°) sous pression, soit (-40°) en détendu pour l'air à 7 bars, assurant une protection totale contre les condensations et le gel ce qui est nécessaire dans des installations en général extérieures et soumises aux intempéries.

b) - Séchage de l'hydrogène :

Ce séchage est nécessaire soit en vue de l'utilisation de l'hydrogène dans des atmosphères contrôlées ou la teneur résiduelle doit être aussi basse que possible et de l'ordre de ppm, soit dans les usines de productions de l'hydrogène devant mettre à la disposition de leurs clients du gaz en bouteille d'une très grande pureté, soit surtout en haute pression pour des transports à

longue distance par gazoduc à des pressions pouvant atteindre 100 ou 150 bars.

c) - Séchage du gaz carbonique :

Le gaz carbonique doit être séché avant liquéfaction dans les usines de production pour éviter la formation de la glace hydrique dans les unités de liquéfaction, ce qui entrainerait un arrêt du circuit-gazuex (3).

Il doit être également séché lorsqu'il doit être transporté par gazoduc pour éviter principalement la formation d'hydrâte et accessoirement de poches d'eaux, voir de bouchons de glace dans le gazoduc.

d) - Séchage de l'oxygène :

Suivant son utilisation et son stockage, l'oxygène doit être plus ou moins débarassé de sa vapeur d'eau (industrie métallurgique, chimique, Défense Nationale, Marine, Aviation).

e) - Séchage du butane et propane :

Ils sont généralement séchés avant stockage pour pouvoir fournir un produit répondant aux normes commerciales.

f) - Séchage du gaz naturel :

Le gaz naturel doit être séché soit pour son transport par gazoduc, soit avant le traitement par liquéfaction, celle-ci ayant pour but d'éliminer une certaine quantité excédentaire d'azote contenue dans le gaz naturel, lorsque cette quantité est excessive.

g) - Séchage de l'éthylène :

Le séchage de l'éthylène est nécessaire à la sortie des stockages souterrains. Dans ce cas, le séchage s'opère soit aux environs de 100 bars, soit à l'extrémité des gazoducs amenant le gaz de l'usine productrice à l'usine utilisatrice.

h) - Purification des gaz :

D'une façon générale, les produits adsorbants fixent d'autant mieux les gaz que ceux-ci sont plus près de la saturation.

Ce phénomène est utilisé pour effectuer de façon économique des purifications poussées, par exemple :

La récupération d'un gaz vecteur tel que de l'azote ayant servi à des opérations de couverture ou de réaction.

En conclusion on peut dire que tous les hydrocarbures saturés ou non saturés sont susceptibles d'être débarassés de leur eau ou de certains de leurs composants par des installations d'adsorption mettant en oeuvre selon les cas les tamis moléculaires sous différentes formes, l'alumine activée ou gel de silice. Certains acides peuvent être traités particulièrement sur le gel de silice.

Partie Expérimentale

- NOTATIONS UTILISEES -

A: surface totale externe d'une couche de charbon
(M^2 , cm^2)

M: masse de charbon (g)

N: vitesse d'adsorption (mmol/S)

N_f : vitesse de rotation de l'agitateur (tr/min)

t: temps (min, s)

T: température (de c)

X: concentration de l'adsorbat en phase liquide (mmol/l)

\bar{Y} : concentration de l'adsorbat en phase solide (mmol/g)

X_0 : concentration de l'adsorbat en phase liquide à $t=0$ (mmol/l)

X^* : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mmol/l)

Y^* : concentration de l'adsorbat en phase solide à l'équilibre (mmol/g)

X_{∞} : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'infini (mmol/l)

Y_{∞} : concentration de l'adsorbat en solide à l'infini (mmol/g)

Lettres grecques :

β_L : coefficient de transfert de matière en phase liquide (m/s)

β_S : coefficient de transfert de matière en phase solide (m/s)

ρ_s : densité du charbon (g/cm^3)

2.1. PRODUITS UTILISES ET DETERMINATIONS DE LEURS CARACTERISTIQUES.

2.1.1. Produits utilisés.

Phénol : (M.E.R.C.K) pour analyse à l'état constallisé

- masse molaire : 94,11g

- pureté 99%

Solutions: Les préparations des solutions de phénol ont été faites avec de l'eau bidistillée.

Charbons :

- Charbon hollandais en grains :

d_p : diamètre moyen des grains = 1,326 mm

a_s : surface spécifique = 933 cm^2/g
(DET, N_2)

: densité réelle = 1,332 g/cm^3

(avec pycnomètre et méthanol)

- charbon allemand granulé :

d_p : diamètre moyen des grains = 1,854 mm

a_s : surface spécifique = \ cm^2/g

: densité réelle = 1,1513 g/cm^3

(avec pycnomètre et methanol)

2.12- CARACTERISATION DES CHARBONS UTILISES :

- Introduction :

Dans cette partie nous nous sommes limités(pour les deux charbons) uniquement aux calculs des paramètres dont nous avons besoins dans les calculs :

- La densité structurale ou densité réelle (ρ_s)

- La surface totale externe par unité de masse (S)

./.

2.121- Détermination de la densité réelle :

- mode opératoire :

Pour chaque type de charbon on prend un échantillon, ce dernier étant préalablement tamisé afin d'obtenir des grains ayant approximativement même granulométrie et placer à l'étuve à 100°C afin d'éliminer les traces d'humidités.

Cette détermination a été faite à l'aide d'un picnomètre et du méthanol (le méthanol a la propriété de ne pas mouiller le charbon).

Il faut ainsi, suivre les étapes suivantes :

1- tirer le picnomètre (m_1)

2- Déterminer la masse m_2 = masse (picnomètre + eau)

3- $m_3 = (M_2 - M_1)$ = volume du picnomètre (V_0)

4- déterminer la masse M_4 = masse (picnomètre + méthanol)

5- $M_5 = (M_4 - M_1)$ = masse du méthanol remplissant le picnomètre.

6- Déterminer la masse

$$M_6 = \text{masse (picnomètre + échantillon de charbon)}$$

7- Après avoir mis l'échantillon de charbon dans le picnomètre on complète celui-ci avec le méthanol.

$$M_7 = \text{masse (picnomètre + échantillon de charbon+ méthanol ajouté)}$$

8- masse du méthanol ajouté pour remplir le picnomètre

$$M_8 = (M_7 - M_6)$$

9- masse de l'échantillon de charbon utilisé.

$$M_9 = (M_6 - M_1)$$

10- volume du méthanol ajouté

$$V_1 = \frac{M_8}{\rho_{\text{méthanol}}}$$

11- volume de l'échantillon = $V_0 - V_1$

12- d'où la densité réelle du charbon

$$\rho_s = \frac{m_g}{V_0 - V_1}$$

./.

2.122 Détermination de la surface externe pour unité de masse de charbon

Connaissant la masse volumique réelle pour chaque type de charbon on peut déterminer facilement la surface externe (S) par unité de masse de charbon. Soit (N) le nombre de particule contenus dans un gramme de charbon et (ρ_s) la densité réelle.

Le volume d'une particule est donné par :

$$V_{\text{particule}} = \frac{1}{\rho_s \cdot N} \text{ CM}^3$$

En assimilant les grains de charbons à des sphères, on peut déduire le rayon d'un grain

$$R = \left(\frac{3}{\rho_s \cdot N \cdot 4\pi} \right)^{1/3} \text{ CM}$$

et par la suite la surface externe d'un grain

$$S_p = 4 \pi \left(\frac{3}{\rho_s \cdot N \cdot 4\pi} \right)^{2/3} \text{ cm}^2$$

d'où la surface externe par gramme de charbon

Se qui nous permettra de déduire la surface externe offerte par une couche de charbon de masse (M)

$$A = (S \cdot m) \text{ cm}^2$$

2.12.3. Activation du charbon :

mode opératoire :

Le charbon doit être activé avant son utilisation.

./.

Le procédé d'activation est comme suit :

- Porter le charbon à ébullition pendant une heure environ.
- Après filtration, le mettre à l'étude à une température de 110°C, jusqu'à ce que la masse du charbon ne varie plus.
- Le mettre dans le dessiccateur

Le charbon est devenu ainsi activé et prêt à l'utilisation.

/...

2.2 METHODE D'ANALYSE

2.2.1 INTRODUCTION :

Le phénol est un composé aromatique ; présentant un déficit électronique dû à la présence de groupements auxochromiques et du groupement hydroxylique, est ainsi le siège d'une absorption en U.V , par conséquent l'analyse en U.V est possible.

Les longueurs d'ondes données par la littérature correspondant à une absorption maximale sont : $\lambda_{\max} = 270$, $\lambda_{\max} = 271$ nm et $\lambda_{\max} = 272$ nm (14, 15).

D'autre part, nous avons déterminé expérimentalement que le phénol manifeste une absorption intense de la quantité d'énergie rayonnante à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 271,8$ nm.

2.2.2 DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE MESURE UTILISE :

Le spectrophotomètre utilisé est de type BECKMAN, modèle 35 à double faisceaux ; il peut travailler dans un domaine de longueur d'onde allant de 190 à 700 nanomètres.

Ainsi le domaine du visible (350 - 700 nm) est engendré par une lampe à Tungstène rayonnant dans le visible ; et le domaine de l'ultraviolet (U.V) se situe entre (190 - 350) ; le rayonnement est engendré par une lampe à Deutérium.

2.2.3 PRINCIPE DE LA METHODE D'ANALYSE

Ce phénomène est régi par la Loi de Beer-Lambert ; en effet quand une solution d'un solvant transparent est traversée par un faisceau incident d'intensité I_0 , le faisceau émergent aura une intensité I (avec $I_0 > I$).

Cette diminution de l'intensité lumineuse du faisceau incident est due à l'absorption de la solution (en fait, il existe une fraction qui est réfractée ou absorbée par les parois de la cellule renfermant la solution, mais elle est très négligeable par rapport à celle absorbée par la solution).

.../...

/...

Ainsi cette absorbance de la solution peut être traduite par la formule suivante :

$$A.B.S = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

A.B.S : L'absorbance de la solution

I_0 : L'intensité du rayant lumineux incident.

I : " " " émergent.

2.2.3.1 Application de la Loi de Beer-Lambert :

A chaque corps correspond une longueur d'onde donnée, l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur de la couche du liquide traversée par le faisceau lumineux et à la concentration C du soluté de la solution.

$$A.B.S = \log_{10} \frac{I_0}{I} = K.l.c$$

K : constante caractérisant le soluté ; c : concentration de la solution en soluté et l : épaisseur de la cellule.

Quand la concentration (c) est exprimée en mol/l et la longueur (l) en cm ; la relation devient

$$A.B.S = \epsilon l.c.$$

Avec ϵ coefficient d'extinction molaire, est une propriété intrinsèque du composé. Les longueurs d'onde d'absorption maximale, λ_{max} , et les ϵ_{max} correspondants sont des propriétés spécifiques utilisées pour identifier les composés.

2.2.3.2 Précautions pratiques pour l'application de la Loi de Beer-Lambert :

- La Loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que pour les solutions très diluées c'est à dire pour les faibles valeurs de concentrations; (13)

.../...

/...

En vertu de cette considération ; on été obligé dans nos analyses de diluer à chaque fois avant de passer à l'analyse afin de se situer dans le domaine à faibles concentrations.

- elle n'est valable qu'en lumière monochromatique.
- les solutions utilisées doivent présenter la grande pureté possible.
- on doit faire les mesures au voisinage des maxima et des minima des spectres; où l'influence de la polychromaticité de la lumière est beaucoup moins sensible que dans les parties du spectre présentant de brusques variations de la longueur d'onde

2.2.4 DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE :

Une fois les conditions de validité de la Loi de Beer-Lambert sont remplies ; on procède à la détermination de la courbe d'étalonnage en premier lieu de la façon suivante :

On fait passer à l'analyse des solutions étalons préalablement préparées, à diverses concentrations.

L'allure de la courbe obtenue $A.B.S = f(c)$ par la méthode "des moindres carrés" est une droite (voir graphe n° 1).

$$A.B.S = 1,4 c$$

Et par le biais de cette courbe d'étalonnage, on arrive à déterminer les concentrations inconnues.

2.2.5 CRITIQUES DE LA METHODE D'ANALYSE

- Estimation des sources d'erreurs :

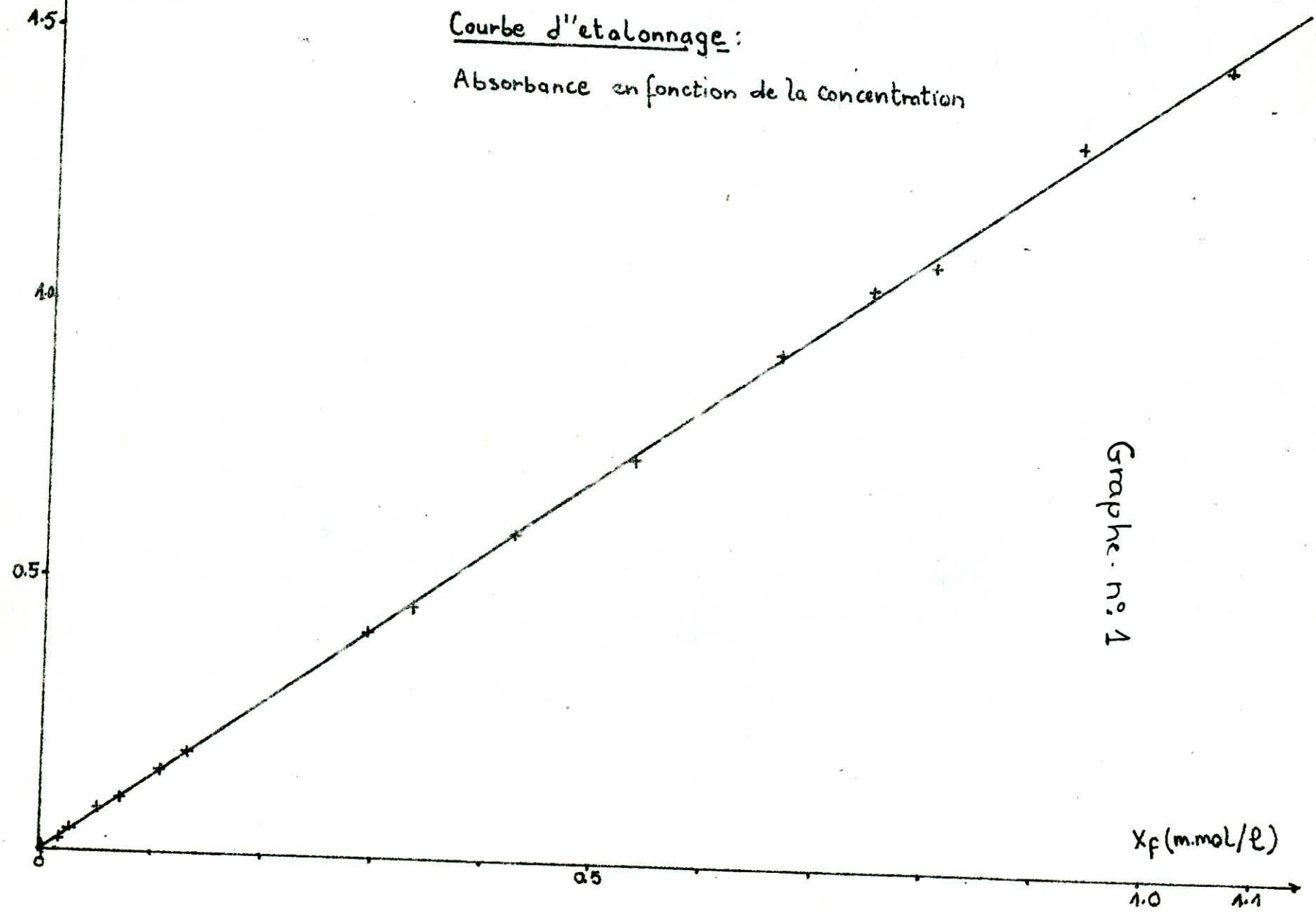
- a) Déjà, la précision de l'appareil est de l'ordre de 2 à 3 %.
- b) L'erreur commise lors des préparations des solutions, en effet il est très difficile de préparer avec exactitude une solution à une concentration donnée.

.../...

$\text{Abs} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$

Courbe d'etalonnage:

Absorbance en fonction de la concentration



Graphique n° 1

X_f (mmol/l)

/...

c) L'erreur due à la dilution, en fait chaque échantillon doit être dilué avant son analyse.

d) L'erreur due à l'absorption des cellules à U.V et aux impuretés existantes dans la solution.

En conclusion, on peut dire que l'erreur maximale qu'on a pu commettre est de l'ordre de 5 %.

on estime que cette erreur est appréciable.

En dehors de cette méthode d'analyse, on peut citer d'autres méthodes d'analyses qui sont utilisées :

- réfractométrie.
- chromatographie en phase gazeuse etc...

2.3. ISOTHERME D'ADSORPTION

2.3.1. - INTRODUCTION :

La désignation de l'équipement pour un processus d'adsorption exige une connaissance de l'équilibre thermodynamique dans le système en question.

A cause de la faible dépendance de la température de l'équilibre d'adsorption en phase aqueuse et de l'étroit domaine de température obtenu lors des relevés techniques des températures dans la purification des eaux, (7)

On estime que l'isotherme d'adsorption à 25°C est la plus appropriée pour la description de l'équilibre.

2.3.2. - MODE OPERATOIRE :

L'isotherme d'adsorption a été obtenu à 25°C, en plaçant des quantités variables d'adsorbants dans des flacons erlen-meyer contenant chacun un volume de 100 cm³ de solution aqueuse de phénol de concentration donnée ($X_0 = 500$ mg/l).

Les flacons ont été bien bouchés afin d'éviter l'évaporation éventuelle du phénol.

Avant de les faire passer à l'analyse ; ces derniers ont été laissés pendant une durée de neuf jours, tout en les agitant périodiquement.

Cette période de séjour a été jugée suffisante pour atteindre l'équilibre.

- Méthode d'analyse des concentrations :

La quantité résiduelle en solution du soluté à l'équilibre dans chaque flacon a été obtenue par analyse en UV et la quantité adsorbée a été déduite par bilan de matière.

../..

2.3.3. RESULTATS ET CALCULS

2.3.3.1. ISOTHERME D'ADSORPTION :

La courbe représentant l'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon actif est de type II en "S" ; selon la classification de Giles et ses collaborateurs (29).

Elle est caractérisée par un point d'inflexion "B" (voir figure N°2) ; la partie de la courbe située à gauche du point d'inflexion correspondant aux faibles concentrations, est relative à la formation d'une couche monomoléculaire et la partie située à droite du point d'inflexion correspondant aux concentrations supérieures est relative à la formation de couches multimoléculaires (2), voir partie théorique paragraphe 1.6:3.3.

Cette isotherme d'adsorption présente un point d'inflexion "B" (voir figure N°2) ; la partie de la courbe située à gauche du point d'inflexion correspondant aux faibles concentrations, est relative à la formation d'une couche monomoléculaire et la partie située à droite du point d'inflexion correspondant aux concentrations supérieures est relative à la formation de couches multimoléculaires (2), voir partie théorique paragraphe 1.6:3.3.

L'isotherme est donc de type BET, elle s'écrit en phase liquide de la façon suivante :

$$\frac{X^*}{\bar{V}^* (X_R - X^*)} = \frac{1}{\bar{V}_{m,a}} + \frac{(a-1) X^*}{\bar{V}_{m,a} X_R} \quad (1)$$

2.3.3.2. EQUATIONS DE L'ISOTHERME ET DOMAINE D'APPLICATION DE L'EQUILIBRE BET (charbon hollandais)

Si l'on prend l'exemple du phénol, l'équation de BET ne décrit qu'une partie de la courbe d'équilibre globale. (10) et c'est la partie nécessaire pour la détermination de l'aire spécifique (a_s) du phénol.

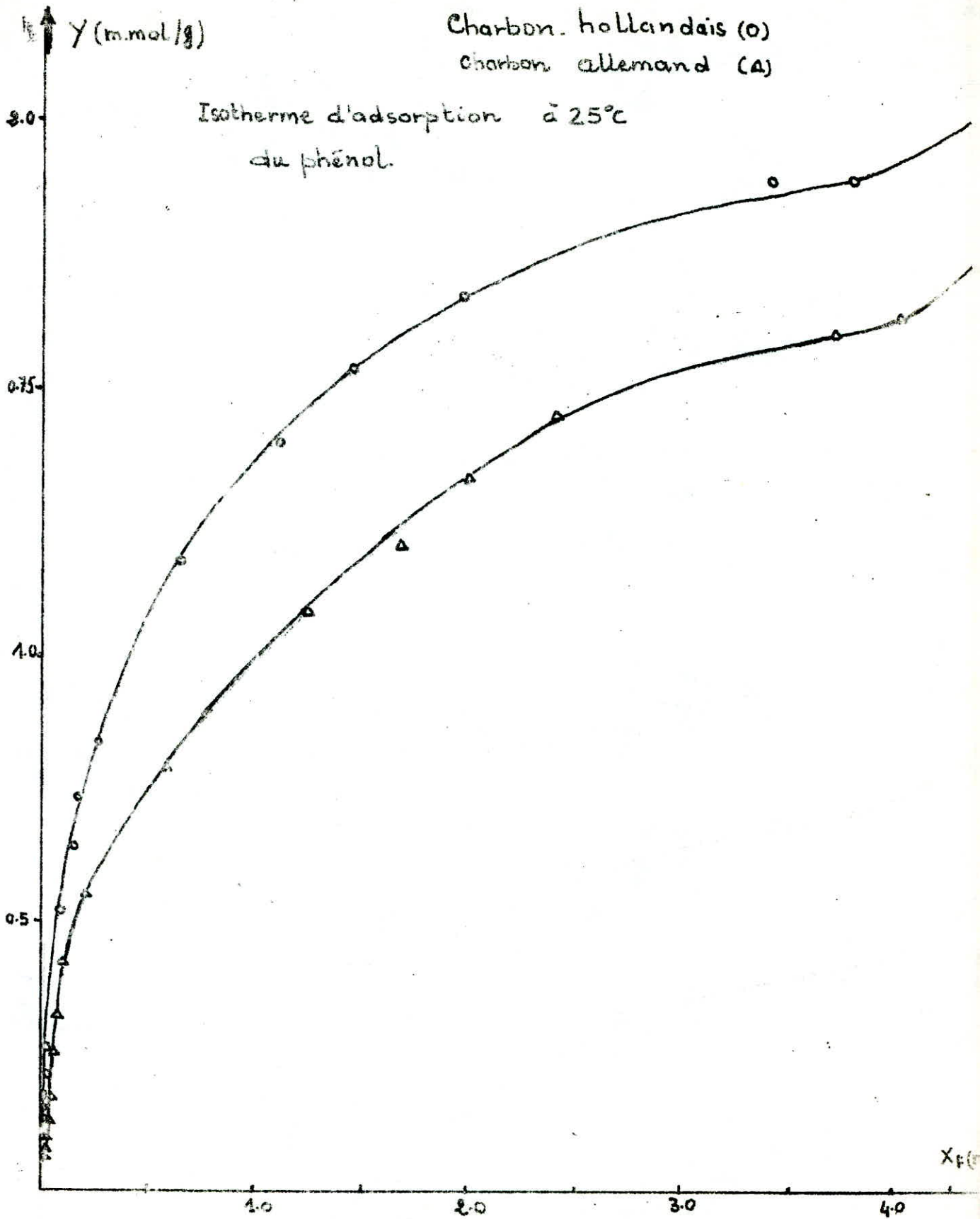
../..

Isothermes d'adsorption

Type de charbon	charbon hollandais		charbon allemand	
	masse du charbon (g)	x_f (mmol/l)	y (mmol/g)	x_f (mmol/l)
0,04	4,5000	2,0536	4,5800	1,8323
0,08	3,8071	1,8929	4,0000	1,6412
0,1	3,4286	1,8928	3,7000	1,6130
0,2	1,9743	1,6736	2,4000	1,4565
0,25	1,4715	1,5400	1,9807	1,3332
0,3	1,1215	1,4000	1,6751	1,2120
0,4	0,6500	1,1679	0,9802	1,0830
0,6	0,2715	0,8417	0,5750	0,7897
0,7	0,1714	0,7353	0,2025	0,6053
0,8	0,1643	0,6446	0,9980	0,5394
1,0	0,0929	0,5229	0,0812	0,5232
2,0	0,0214	0,2650	0,0800	0,2617
2,0	0,0286	0,2117	0,0525	0,2104
3,0	0,0143	0,1769	0,0375	0,1750
3,5	0,0072	0,1518	0,0313	0,1510
4,0	0,0072	0,1329	0,0250	0,1322
4,5	0,072	0,1181	0,0238	0,1175

Charbon. hollandais (O)
Charbon. allemand (Δ)

Isotherme d'adsorption à 25°C
du phénol.



A lors que les équations décrivant toute la courbe d'équilibre peuvent être écrites sous les formes suivantes selon le domaine de concentrations, en utilisant la méthode " des moindres carrés" :

Pour $0 < X^* < 3,4286$:

$$Y^* = 1,281165 (X^*)^{0,444059} \text{ (équation de FREUNDLICH)}$$

Pour $3,4286 < X^* < 4,5000$:

$$Y^* = 0,143398 X^{*2} - 0,962736 X^* + 3,481769.$$

2.3.3.3. - APPLICATION DE LA METHODE DU "POINT B" POUR LA DETERMINATION DE L'AIRES SPECIFIQUE DU CHARBON HOLLANDAIS

La connaissance de l'aire moléculaire σ (σ phénol = $41,2 \text{ \AA}^2$) de la molécule du soluté adsorbée permet de déduire la surface spécifique a_s de l'adsorbant.

D'après l'équation (1), si on trace la courbe

$$\frac{X^*}{\bar{Y}_* (X_T - X^*)} = f(X^*)$$

La partie linéaire de cette courbe, correspond à l'intervalle de concentrations de validité de l'équation BET.

A partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite, on détermine \bar{Y}_m et a .

La surface spécifique est calculée à partir de l'équation

$$a_s = \bar{Y}_m \cdot V \cdot \sigma \quad (2)$$

.../...

N_A : nombre d'AVOGADRO = $6,02310^{26}$ molécules / mmol

X_r : Concentration résiduelle en solution jusqu'à la saturation complète de l'adsorbant (899,5 mmol/l).

- Calculs

l'ordonnée à l'origine de la droite ainsi obtenue (figure n°3) est :

$$K = 3,310^{-4} \text{ (mmol/g)}^{-1}$$

La pente de la droite est :

$$P = 4,98810^{-4} \text{ (mmol}^{-2} \cdot \text{l.g)}$$

Nous obtenons un système deux équations :

$$P = \frac{(a-1)}{\bar{Y}_m a X_r} = 4,98810^{-4} \text{ (mmol. l.g)}$$

$$K = \frac{1}{\bar{Y}_m \cdot a} = 3,310^{-4} \text{ (mmol/g)}^{-1}$$

D'où l'on déduit :

$$a = \frac{P X_r}{K} + 1$$

$$Y_m = \frac{1}{K \cdot a}$$

- Applications numériques :

$$a = 596,1 \quad \text{et} \quad \bar{Y}_m = 3,3632 \text{ (mmol/g)}$$

D'où l'aire spécifique du charbon actif

$$a_s = Y_m \cdot V \cdot N_A$$

$$a_s = 3,3632, 6,02310^{20} \cdot 41,210^{-20}$$

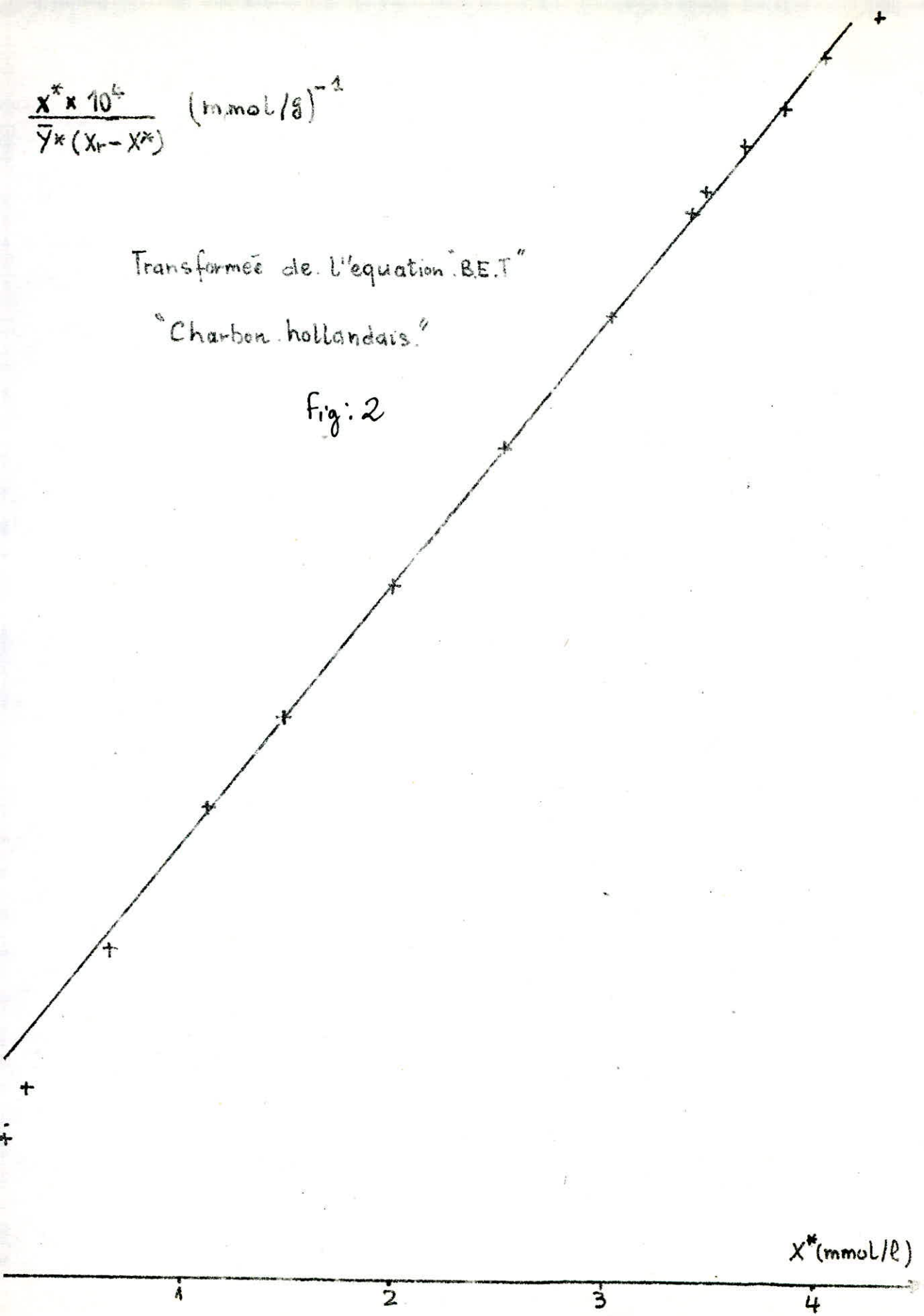
$$a_s = 834,58 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$\frac{X^* \times 10^4}{\bar{Y}^* (X_r - X^*)} \quad (\text{m.mol/g})^{-1}$$

Transformées de l'équation "B.E.T"

"Charbon hollandais."

Fig: 2



2.4. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE DE L'ETUDE CINETIQUE

L'appareillage utilisé pour l'étude de la cinétique d'adsorption est schématisé pour la figure N° 1.

2.4.1. LE SYSTEME REGULATEUR DE LA TEMPERATURE :

Il est constitué d'un bain thermostatique (12) maintenu à une température de 25° C, par un système de régulation constitué des éléments suivants :

- Un bloc régulateur de température (1) alimenté par une source électrique.

- Une résistance chauffante (2), reliée à (1).

- Un thermomètre de contact (3) (relié à (1)), qui permet d'arrêter le chauffage dès que la température désirée est atteinte, ceci peut être visualisé ; en effet tant que la lampe témoin (4) du bloc régulateur reste allumée, la température fixée n'est pas atteinte et elle s'éteint dès que celle est franchie.

- Un agitateur métallique à hélice (5) (plongé dans (12)) actionné par un moteur électrique (6) ; le rôle de cet agitateur est d'uniformiser le chauffage.

2.4.2. LE MELANGEUR :

Le mélangeur (7) est agité mécaniquement ; il est constitué d'une cuve cylindrique en verre à fond plat.

La hauteur du liquide dans celui-ci est toujours choisie égale à son diamètre : $D = H = 125 \text{ mm}$.

Soit le volume de la solution contenue dans le mélangeur.

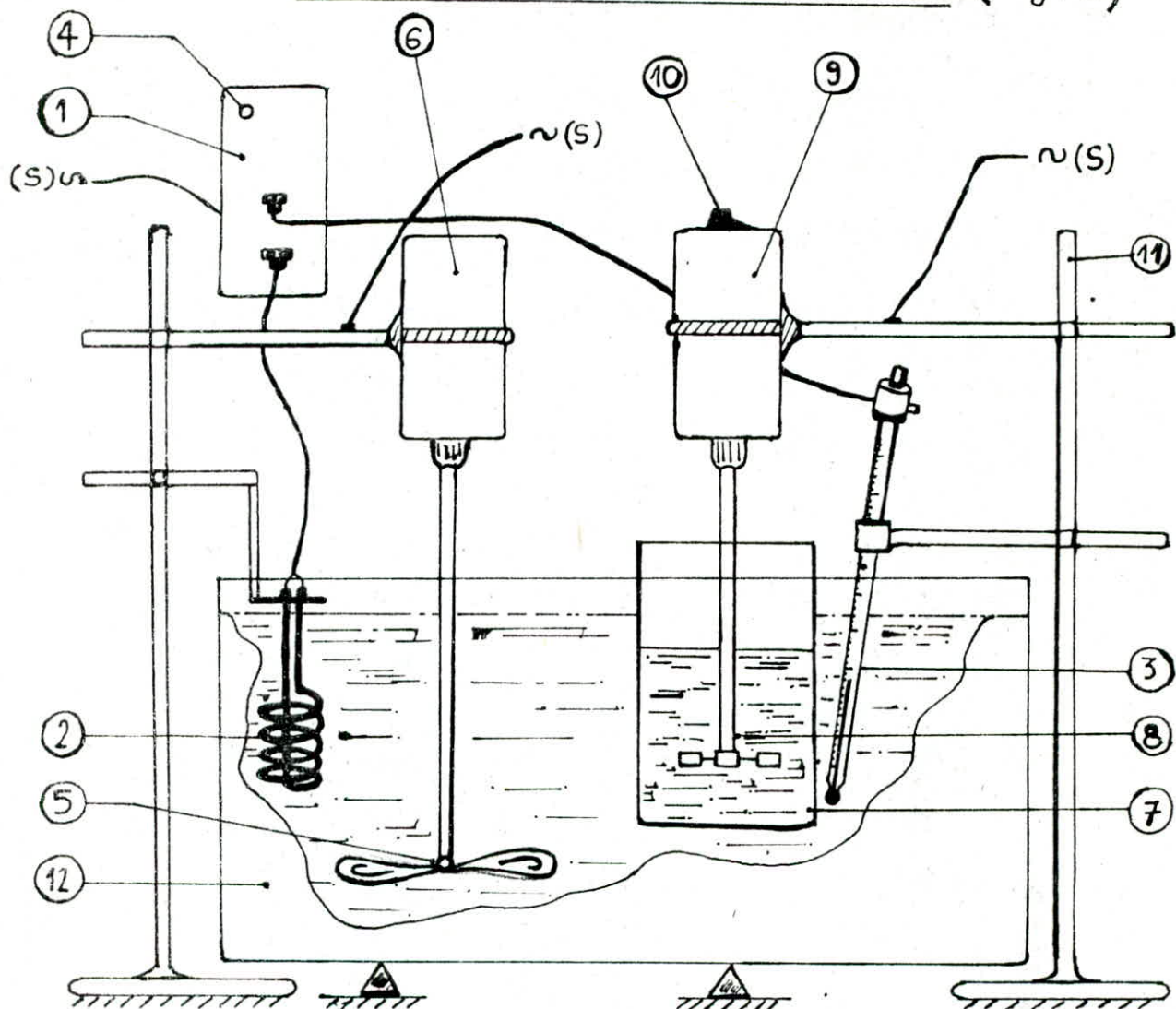
$$V = 1,530 \text{ litre.}$$

Ces dimensions ont été choisies suivant les conditions standards normalisées, données par la littérature (17).

Voir figure N°2.

../..

SCHEMA DE L'APPAREILLAGE UTILISE (Fig: 1)



- 1- Bloc régulateur
- 2- Résistance chauffante
- 3- Thermomètre de contact
- 4- Lampe Témoin
- 5- Agitateur à hélice
- 6- Moteur électrique

- 7- Mélangeur
- 8- Agitateur à turbines
- 9- Moteur électrique
- 10- Bouton réglant les vitesses d'agitations
- 11- STATIFS
- 12- Bain thermostatique

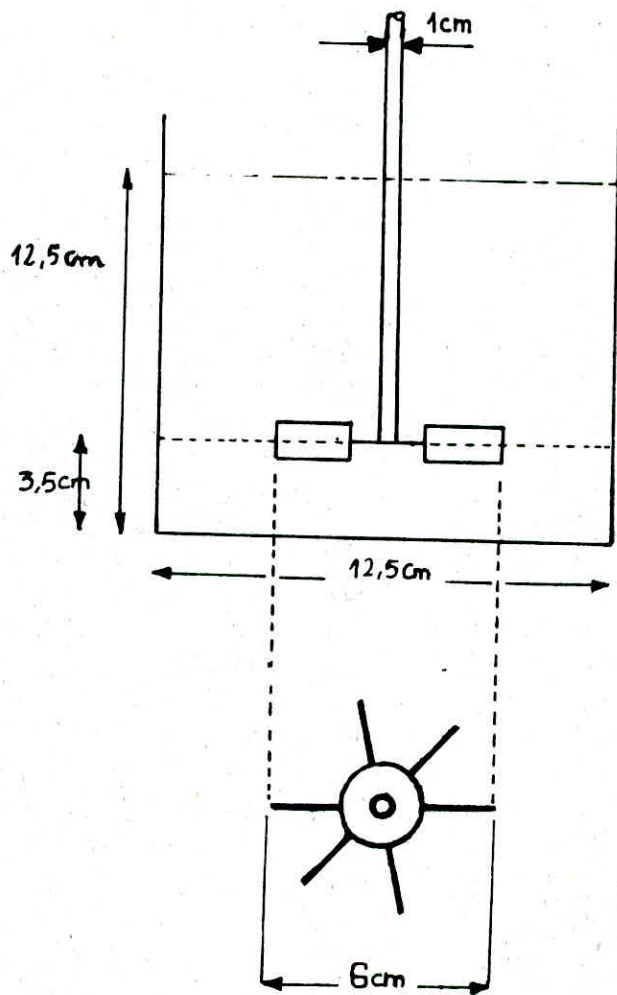


Fig:2. DIMENSIONS DU MELANGEUR ET DE L'AGITATEUR
UTILISÉS

../..

- Le mélangeur est muni d'un système d'agitation, comportant un agitateur à turbines à 6 pâles plates (8) fixé à l'arbre d'un moteur électrique (9), celui-ci est muni d'un bouton (10) qui permet le réglage de la vitesse d'agitation.

- Une charpente constituée de barres métalliques (11) et de statifs a été réalisée pour assurer la fixation des éléments constituant l'appareillage utilisé.

2.5. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ETUDE CINETIQUE

2.5.1. CONCENTRATIONS :

Les expériences ont été faites dans le domaine de concentrations (100 à 300 mg/l) en phénol.

Ces concentrations ont été choisies de telle manière qu'elles soient similaires aux valeurs de concentrations des corps organiques habituellement rencontrées dans le domaine de purification des eaux potables (0,01 à 1 mmol/l), et aussi dans les traitements des eaux polluées (1 à 15 mmol/l) (4).

2.5.2. TEMPERATURE :

Toutes les courbes cinétiques ont été déterminées à 25°C, du fait que les conditions d'équilibres ont été préalablement déterminées à la même température (voir paragraphe 2.3.).

2.5.3. L'AGITATION :

Pour toutes les expériences cinétiques effectuées, nous avons travaillé avec une même vitesse d'agitation $N_{ij} = 370$ rpm.

La lecture de cette vitesse d'agitation a été faite à l'aide d'un "Tachymètre" placé sur l'arbre du moteur d'agitation.

- Choix de la vitesse d'agitation :

Il faut souligner que la vitesse d'agitation critique est fonction des dimensions et des types des mélangeurs et d'agitateurs utilisés.

Ainsi le choix de la vitesse d'agitation a été fait d'une manière expérimentale ; à la base des dimensions et des types du mélangeur et de l'agitateur dont on dispose et des études précédentes qui ont été faites sur l'agitation (30).

../.

Expérimentalement nous avons opéré comme suit :

En augmentant la vitesse d'agitation graduellement, on a constaté qu'il existe une certaine vitesse pour laquelle l'homogénéisation du système liquide solide est assurée, sans formation de bulles d'air.

D'autre part on a constaté que si l'on se place à une vitesse plus grande que celle-ci, l'agitation devient violente avec une apparition de bulles d'air ; le choix d'une telle vitesse risque de diminuer d'avantage la résistance au transfert de matière en phase liquide (externe) ; en d'autres termes on tend à éliminer la résistance du film liquide entourant chaque particule et ce n'est pas l'objet de notre étude du fait que nous voulons prendre en considération la résistance au transfert de matière externe.

2.6. CINETIQUE D'ADSORPTION

2.6.1. INTRODUCTION :

Les vitesses d'adsorptions des solutés en solutions aqueuses dans les solides poreuses tel que le charbon actif, en systèmes discontinus, sont grandement influencées par la résistance au transfert de matière à l'extérieur des particules, de la résistance diffusionnelle dans les pores et des types d'isothermes d'adsorption.

Aussi, si la diffusion superficielle dans les pores est présentée, celle-ci peut avoir un effet important sur l'augmentation de la vitesse globale d'adsorption qui peut augmenter de 20 fois ou plus ; ainsi l'influence de transfert de matière externe devient plus important pendant que la résistance diffusionnelle intraparticulaire décroît (9).

Par conséquent, la détermination des courbes cinétiques en systèmes discontinus s'avère très important, pour la spécification des processus de transferts de matières à l'intérieure et à l'extérieure des particules de charbon actif.

2.6.2. MODE OPERATOIRE :

Dans chaque expérience, la température du bain thermostatique est réglée préalablement à 25°C.

On verse dans le mélangeur la solution de phénol ayant un volume $V = 1,53$ litres (ce volume est conservé pour toutes les séries d'expériences effectuées), et une concentration donnée (X_0) relative à chaque expérience on déclanche le système d'agitation (la vitesse d'agitation a été minutieusement choisie $N = 370$ r/min). On attend quelques minutes pour que l'équilibre thermique et le régime d'agitation soient atteints. Au temps $t = 0$, on met la quantité de charbon (m) nécessaire.

Au début les prélèvements des échantillons ont été effectués pour des intervalles de temps de 30 secondes pour les quatre premières minutes ; afin de permettre un calcul précis du coefficient de transfert de matière dans le film externe entourant chaque particule (5).

Par la suite, les prélèvements ont été faits en augmentant graduellement, les intervalles de temps des prélèvements jusqu'à la fin de l'expérience qui dure environ deux heures.

REMARQUE :

Pour chaque expérience on fait 20 (vingt) prélèvements de cinq ml chacun ; le volume réactionnel initial étant de $V = 1,530$ litres.

On peut ainsi considérer que le volume réactionnel initial est invariable par la suite des prélèvements successifs effectués au cours du temps ; en effet la plus grande erreur qu'on peut commettre (c'est celle qui correspond au dernier prélèvement) est de 6,5 %.

X_f (m.mol/l)

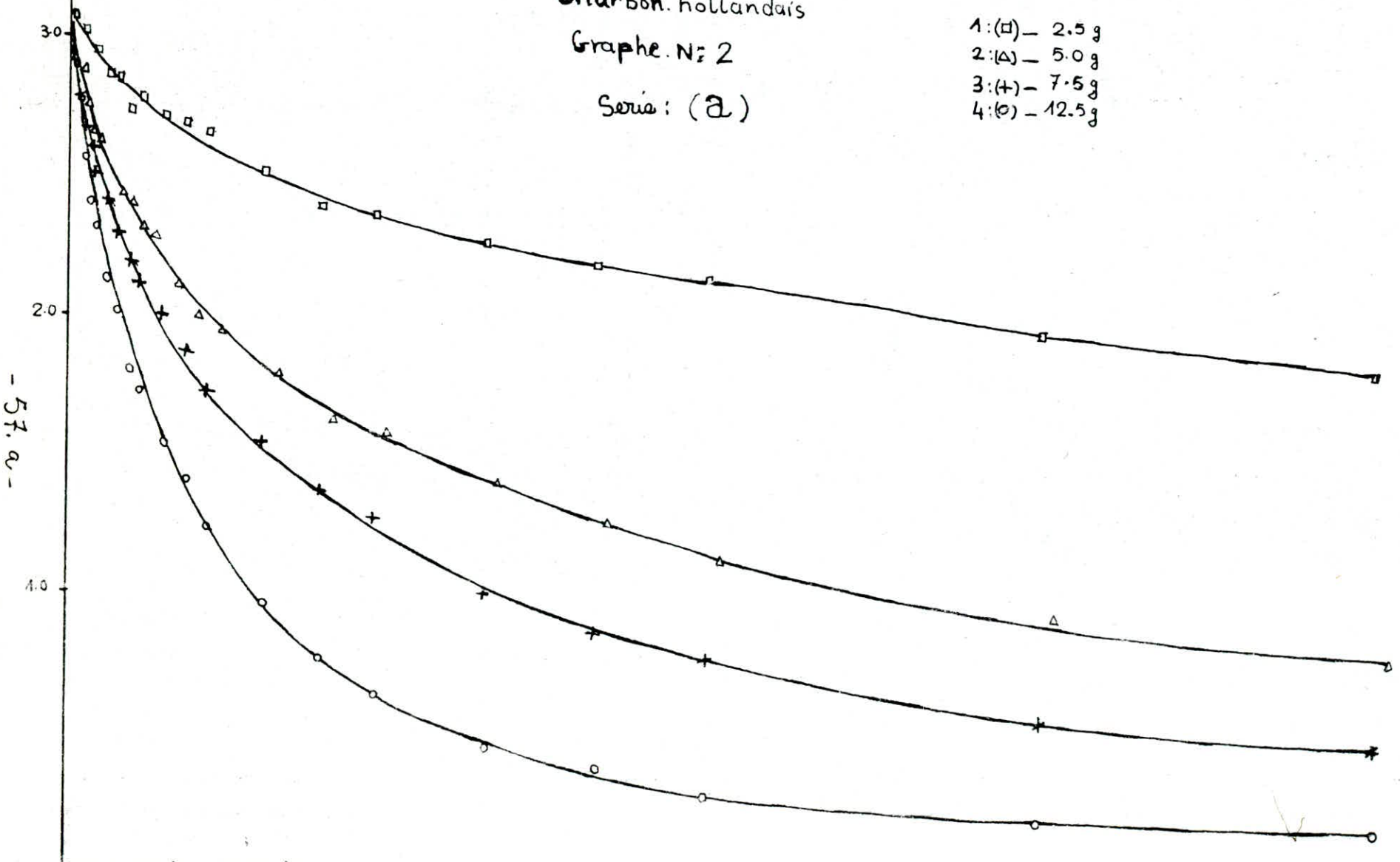
Courbe cinétique du phénol à 25°C

Charbon. hollandais

Graphe. N° 2

Serie: (a)

- 1: (□) - 2.5 g
- 2: (△) - 5.0 g
- 3: (+) - 7.5 g
- 4: (○) - 12.5 g



-57.2-

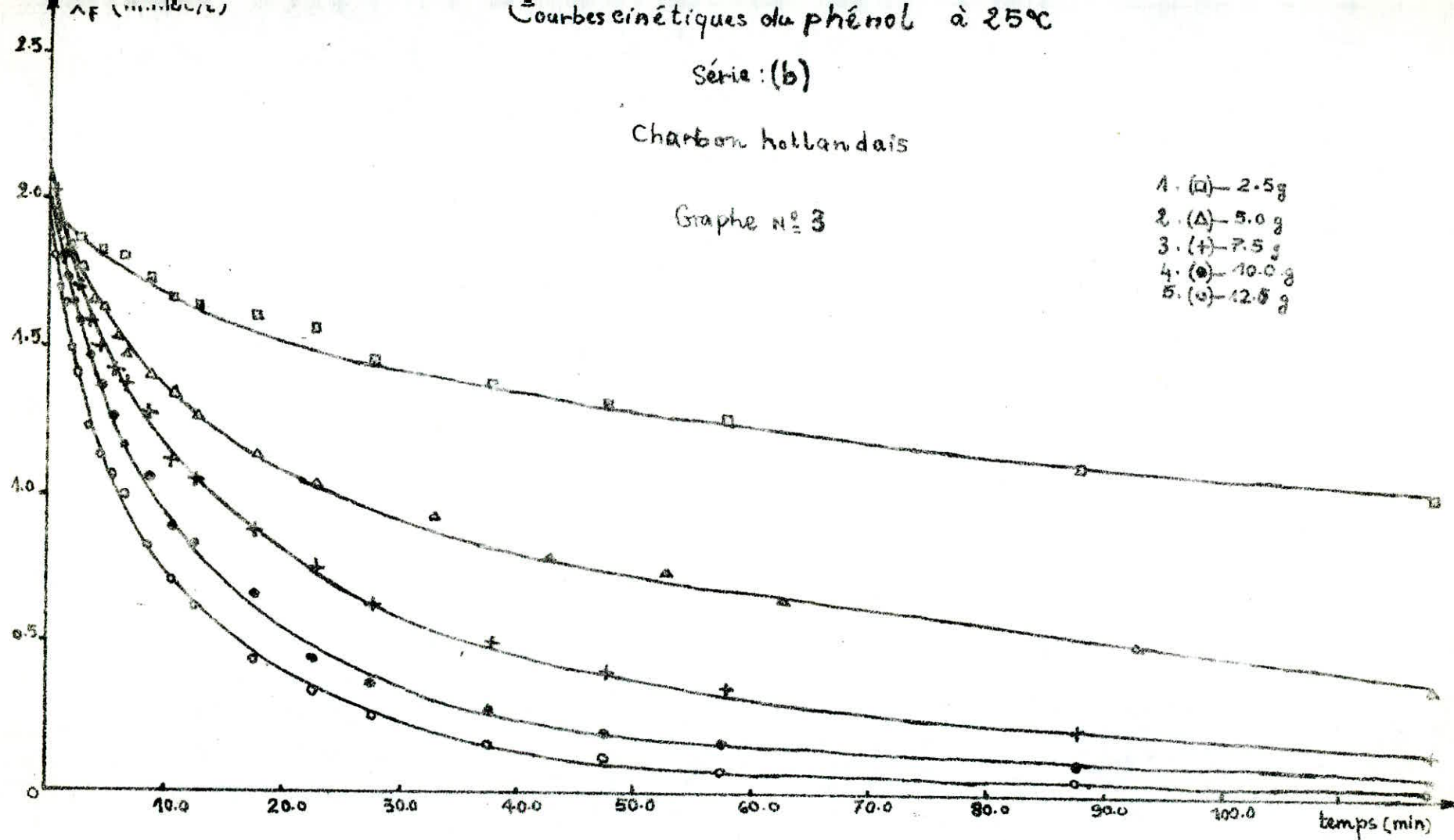
Courbes cinétiques du phénol à 25°C

Série (b)

Charbon hollandais

Graphé N° 3

- 1. (□) - 2.5 g
- 2. (Δ) - 5.0 g
- 3. (+) - 7.5 g
- 4. (●) - 10.0 g
- 5. (○) - 12.5 g



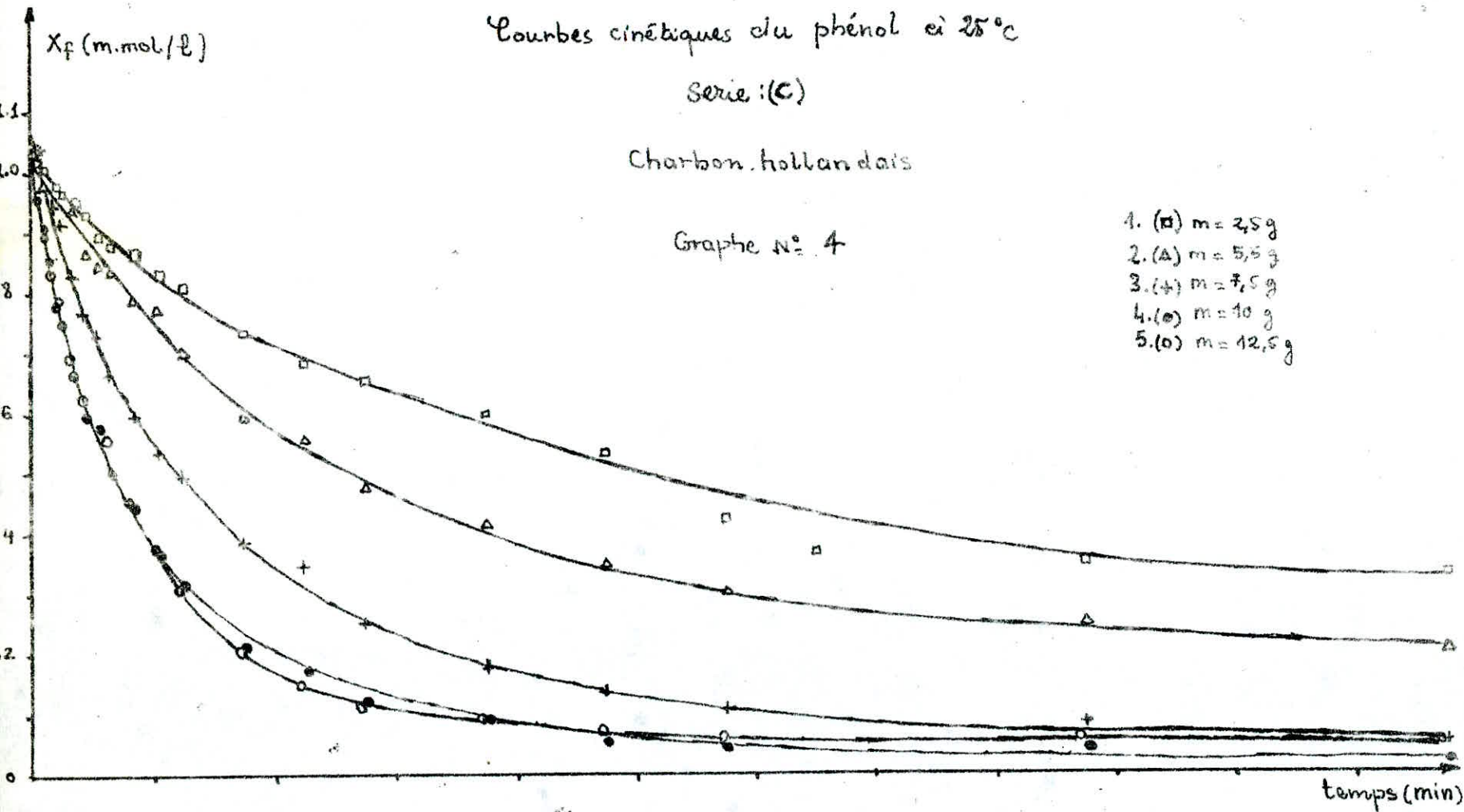
Courbes cinétiques du phénol à 25°C

Serie: (C)

Charbon hollandais

Graphe N° 4

- 1. (□) m = 2,5 g
- 2. (Δ) m = 5,5 g
- 3. (+) m = 7,5 g
- 4. (●) m = 10 g
- 5. (○) m = 12,5 g



X_f (m.mol/l)

Courbes cinétiques du phénol à 25°C

Serie : (d)

Charbon: ALlemand

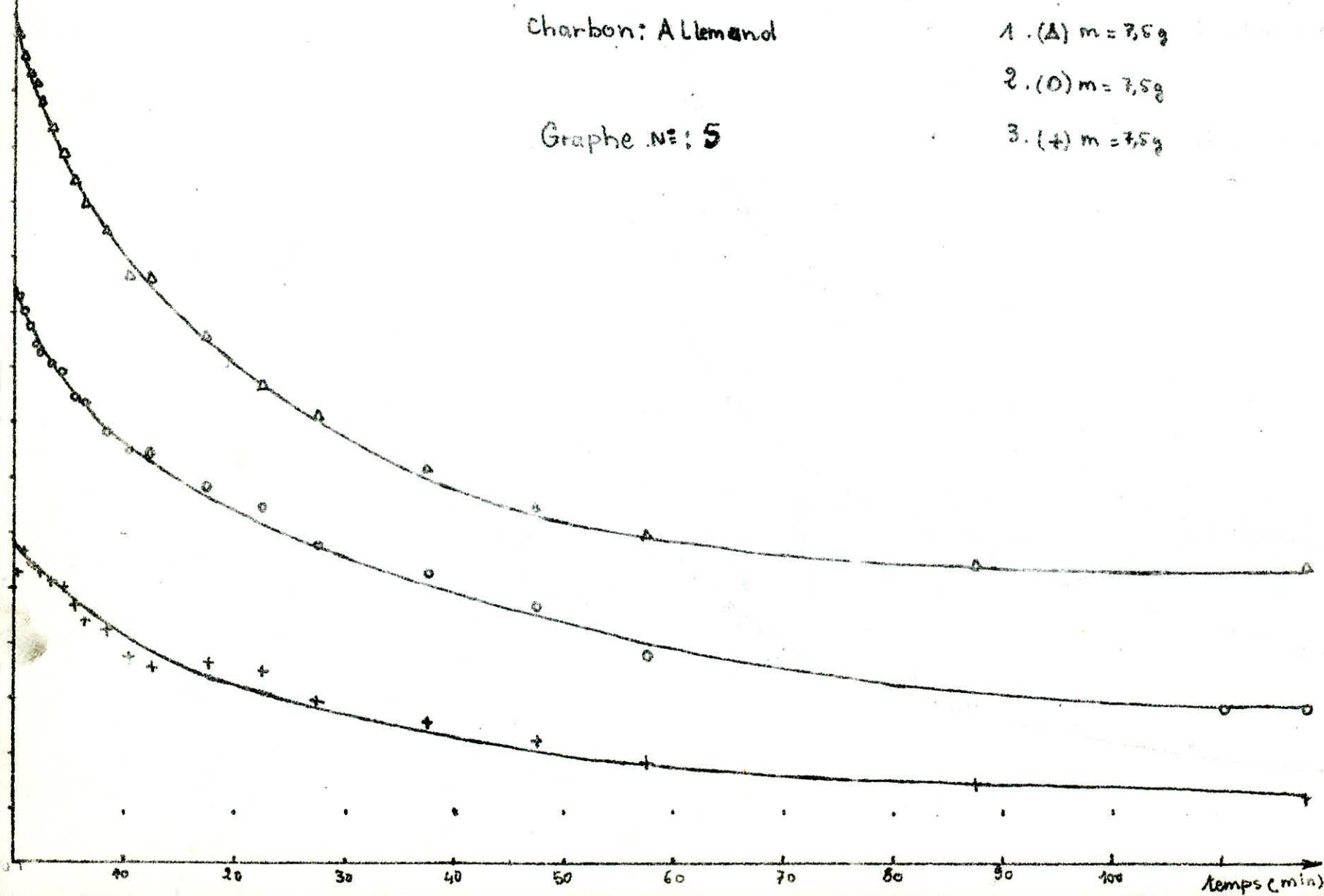
Graphe N°: 5

1. (Δ) $m = 7,5g$

2. (O) $m = 7,5g$

3. (+) $m = 7,5g$

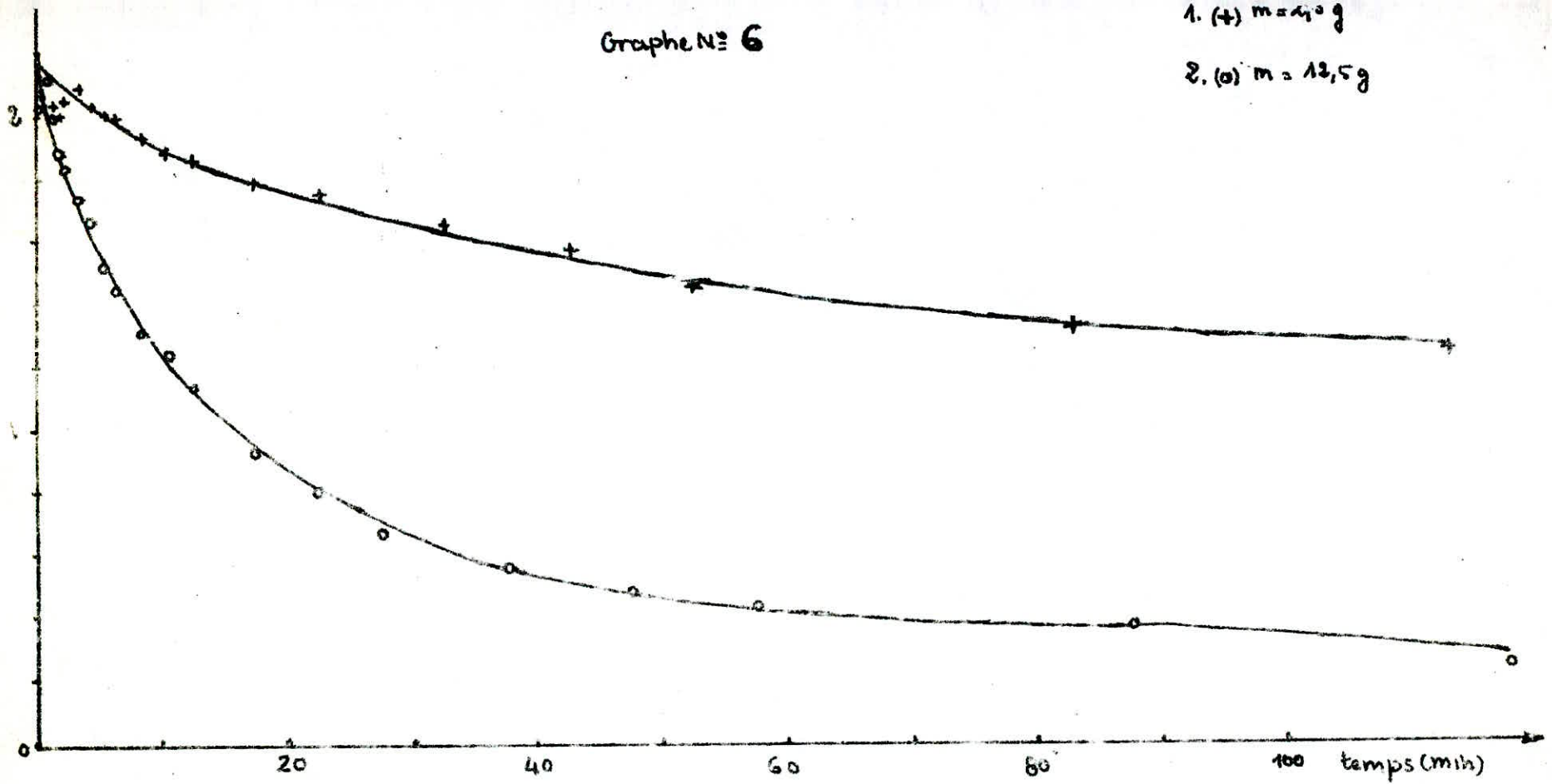
-57.d-



Graphe N° 6

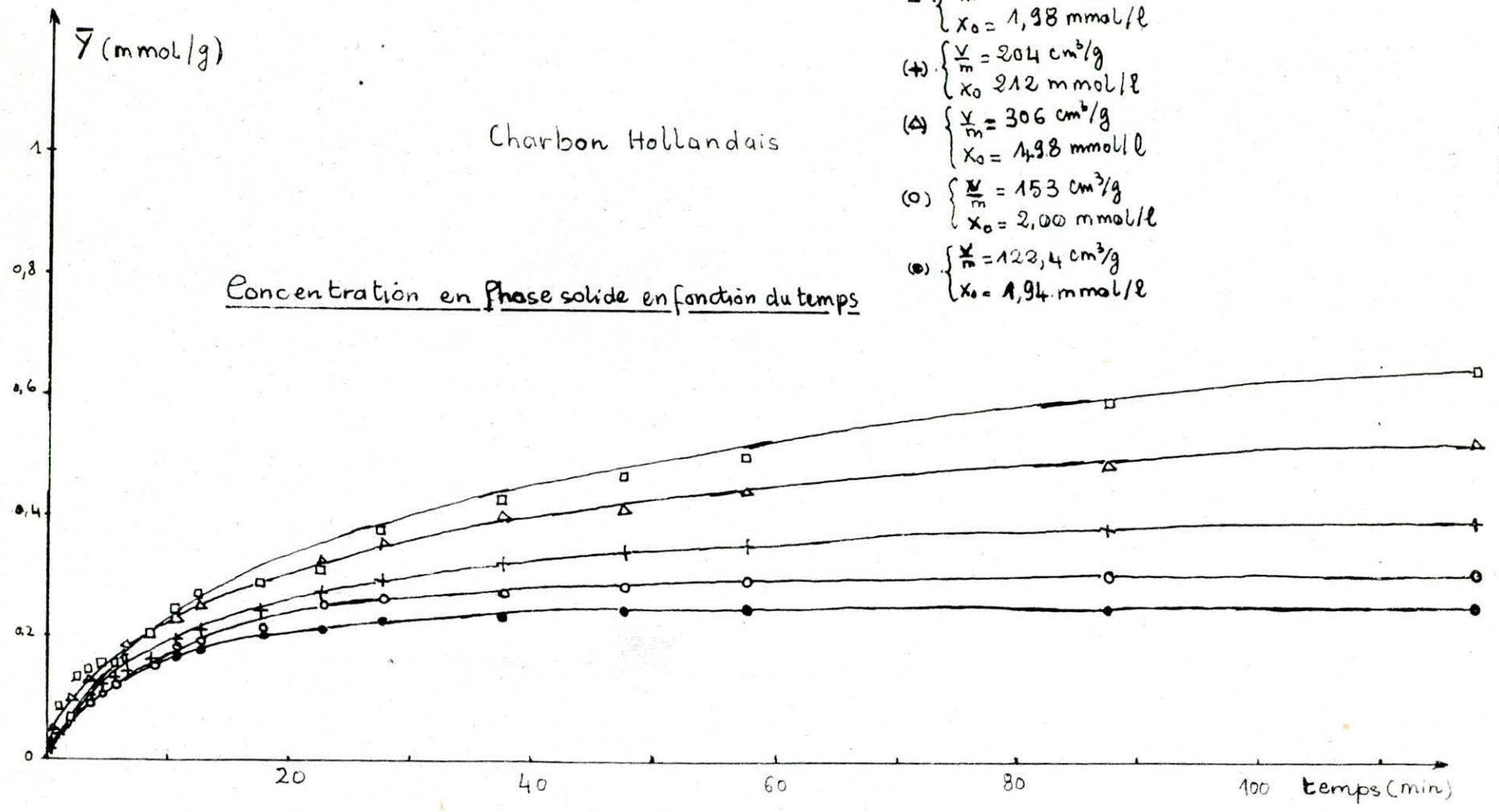
1. (+) $m = 41^0 \text{ g}$

2. (o) $m = 12,5 \text{ g}$



Charbon Hollandais

Concentration en phase solide en fonction du temps

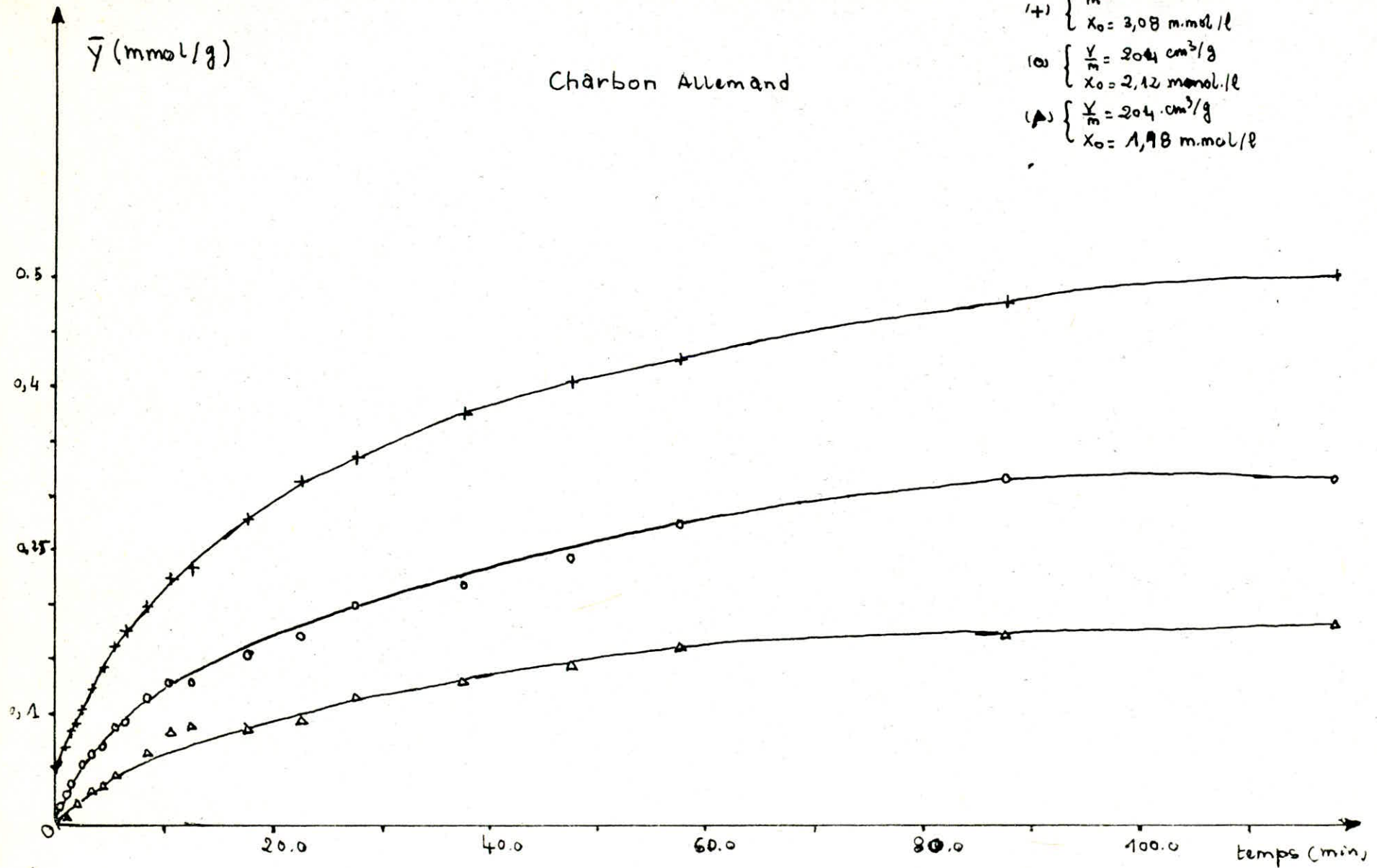


-57.f-

Concentration de la solution en fonction du temps

- (+) $\begin{cases} \frac{V}{m} = 204 \text{ cm}^3/\text{g} \\ X_0 = 3,08 \text{ m.mol/l} \end{cases}$
- (o) $\begin{cases} \frac{V}{m} = 204 \text{ cm}^3/\text{g} \\ X_0 = 2,12 \text{ m.mol/l} \end{cases}$
- (Δ) $\begin{cases} \frac{V}{m} = 204 \text{ cm}^3/\text{g} \\ X_0 = 1,18 \text{ m.mol/l} \end{cases}$

Charbon Allemand



* 57.9 -

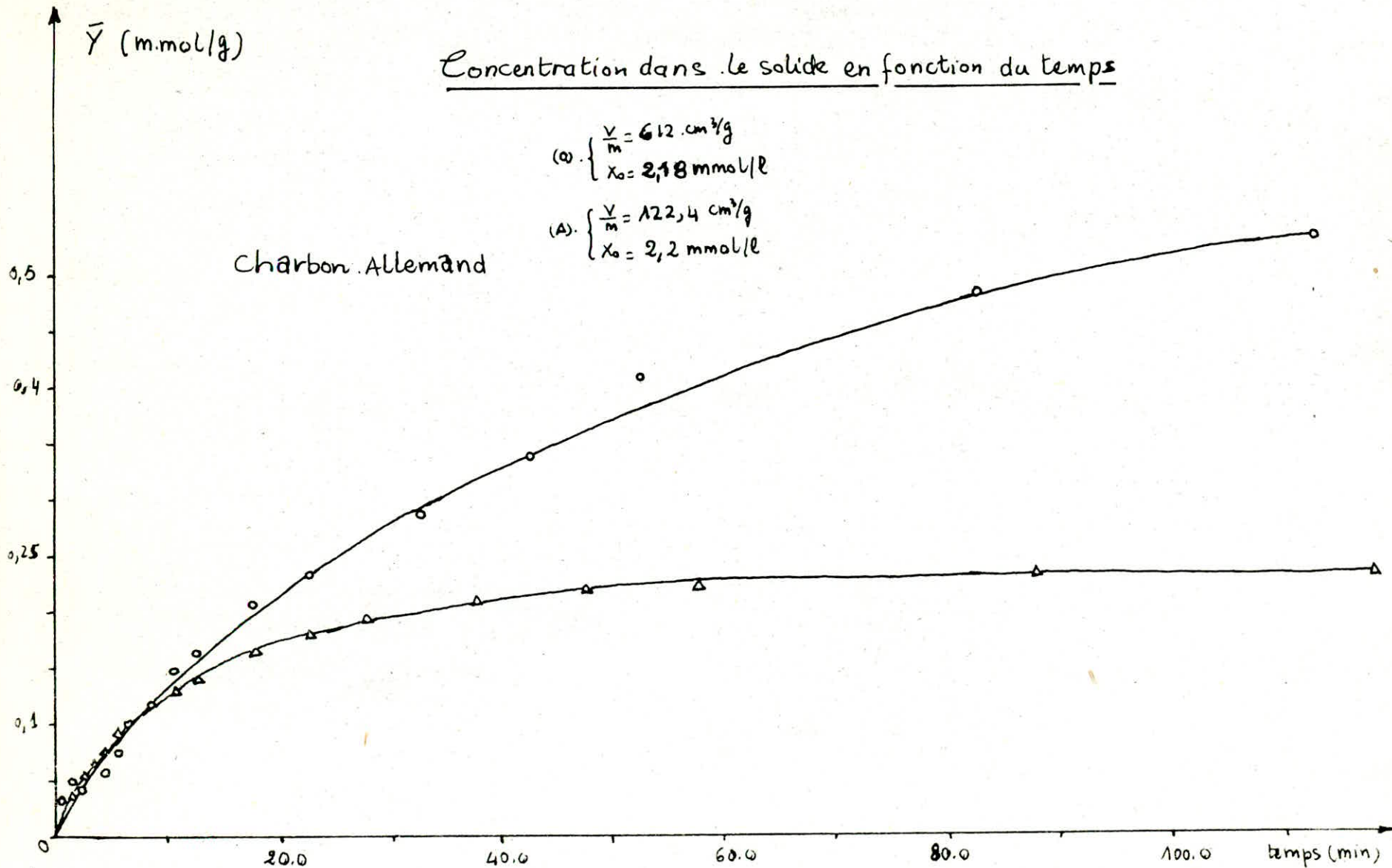
\bar{Y} (m.mol/g)

Concentration dans le solide en fonction du temps

$$(A) \begin{cases} \frac{V}{m} = 612 \text{ cm}^3/\text{g} \\ X_0 = 2,18 \text{ mmol/l} \end{cases}$$

$$(B) \begin{cases} \frac{V}{m} = 122,4 \text{ cm}^3/\text{g} \\ X_0 = 2,2 \text{ mmol/l} \end{cases}$$

Charbon Allemand



CALCUL DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE

a) Coefficient de transfert de matiere interne (β_L)
(charbon hollandais)

X_0 (mmol/l)	$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{t=0}$ mmol.l ⁻¹ .s ⁻¹	$\left(\frac{V}{m}\right)$ (cm ³ .g ⁻¹)	β_L (m/s) $\times 10^8$
3,10	-0,07513	612	7,51
3,02	-0,16450	306	8,10
2,96	-0,22890	204	7,68
3,04	-0,40430	122,4	7,92
1,98	-0,06103	612	9,20
1,98	-0,11682	306	8,80
2,12	-0,21176	204	9,92
2,00	-0,20421	153	7,61
1,94	-0,31636	122,4	9,72
1,04	-0,03692	612	10,58
1,03	-0,07533	306	10,80
1,08	-0,09043	204	9,32
1,03	-0,15333	153	11,09
1,06	-0,20000	122,4	11,25

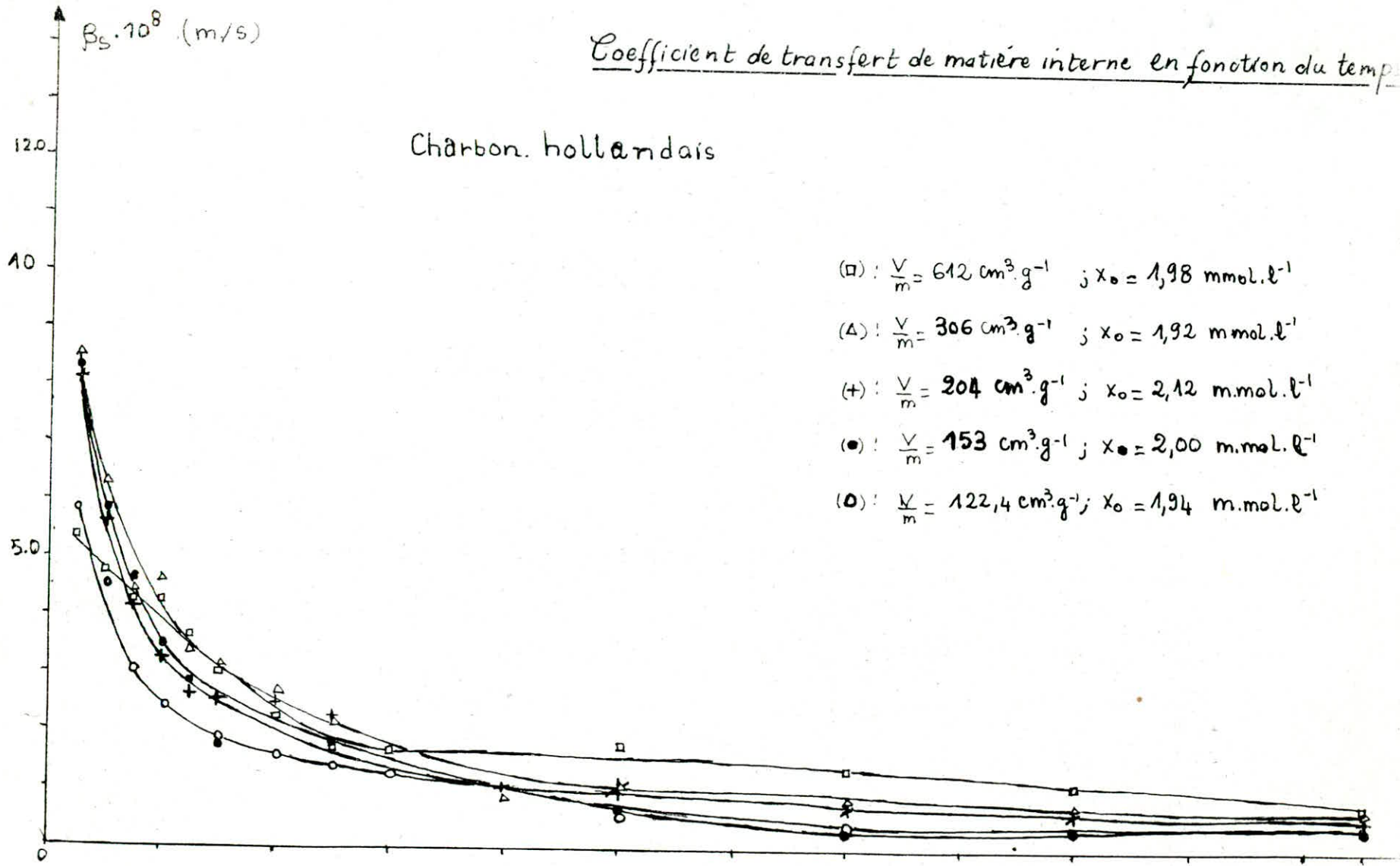
Charbon Allemand

X_0 (mmol/l)	$\frac{dX}{dt}_{t=0}$. mmol.l ⁻¹ .s ⁻¹	$\frac{V}{m}$. (cm ³ .g ⁻¹)	$\beta_L \cdot 10^5$. (ml/s)
3,08	- 0,14714	204,0	5,78
2,12	- 0,11692	204,0	6,67
1,18	- 0,04923	204,0	5,04
2,18	- 0,39330	612,0	6,55
2,20	- 0,19400	122,4	6,46

Coefficient de transfert de matière interne en fonction du temps

Charbon. hollandais

- 0.09 -



Charbon Allemand

X_0 (mmol/l)	$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{t=0}$. mmol.l ⁻¹ .s ⁻¹	$\frac{V}{m}$. (cm ³ .g ⁻¹)	$\beta_L \cdot 10^5$. (ml/s)
3,08	- 0,14714	204,0	5,78
2,12	- 0,11692	204,0	6,67
1,18	- 0,04923	204,0	5,04
2,18	- 0,39330	612,0	6,55
2,20	- 0,19400	122,4	6,40

temps. (mn)	X	(dz/dt)	X - X*	X*	Y*	\bar{Y}	Y* - \bar{Y}	$\beta_s = \frac{\beta_L}{\beta_s} \left(\frac{X - X^*}{Y^* - \bar{Y}} \right) \cdot 10^8 \text{ (m/s)}$
2,5	1,73	0,1133	1,1348	0,5951	1,110	0,090	1,050	8,10
5	1,48	0,0790	0,7910	0,6889	1,200	0,135	1,065	5,60
7,5	1,30	0,0580	0,5808	0,7192	1,220	0,170	1,050	4,15
10	1,16	0,0443	0,4439	0,7236	1,230	0,200	1,030	3,23
12,5	1,06	0,0350	0,3505	0,7095	1,245	0,220	0,995	2,63
15	0,97	0,0319	0,3198	0,6501	1,280	0,240	0,940	2,55
20	0,82	0,0280	0,2804	0,5396	1,195	0,265	0,840	2,50
25	0,68	0,0224	0,2247	0,4553	1,040	0,290	0,750	2,25
30	0,59	0,0163	0,1638	0,4261	1,040	0,302	0,707	1,73
40	0,46	0,0090	0,0905	0,3769	1,360	0,330	0,630	1,07
50	0,38	0,0079	0,0794	0,3006	0,880	0,347	0,532	1,07
70	0,27	0,0040	0,0400	0,2349	0,800	0,375	0,425	0,70
90	0,2	0,0026	0,0268	0,1732	0,710	0,390	0,320	0,63
115	0,11	0,0018	0,0184	0,1285	0,625	0,400	0,225	0,62

Exemple de calcul du coefficient de transfert de matière interne (β_s) correspondant à $\frac{V}{m} = 204$ et $X_0 = 200 \text{ mmol/l}$
(charbon hollandais)

$\beta_3 \cdot 10^8$ (m/s)

Coefficient de transfert de matiere interne en fonction du temps.

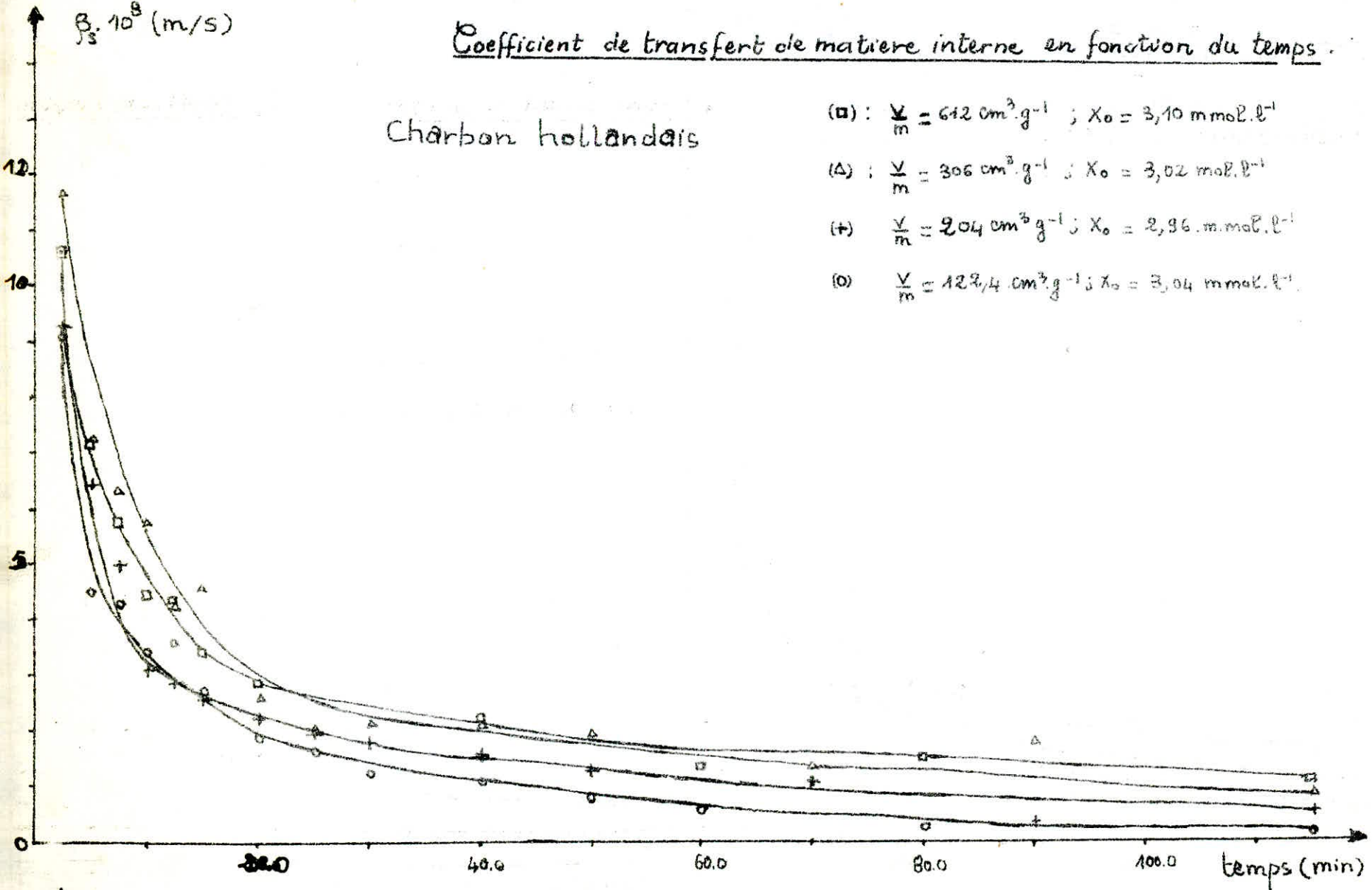
Charbon hollandais

(□) : $\frac{V}{m} = 642 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 3,10 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

(△) : $\frac{V}{m} = 306 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 3,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

(+) : $\frac{V}{m} = 204 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 2,96 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

(○) : $\frac{V}{m} = 122,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 3,04 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$



$\beta_s \cdot 10^8$ (m/s)

Coefficient de transfert de matiere interne en fonction du temps

Charbon hollandais.

(■) : $\frac{V}{m} = 642 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 1,04 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

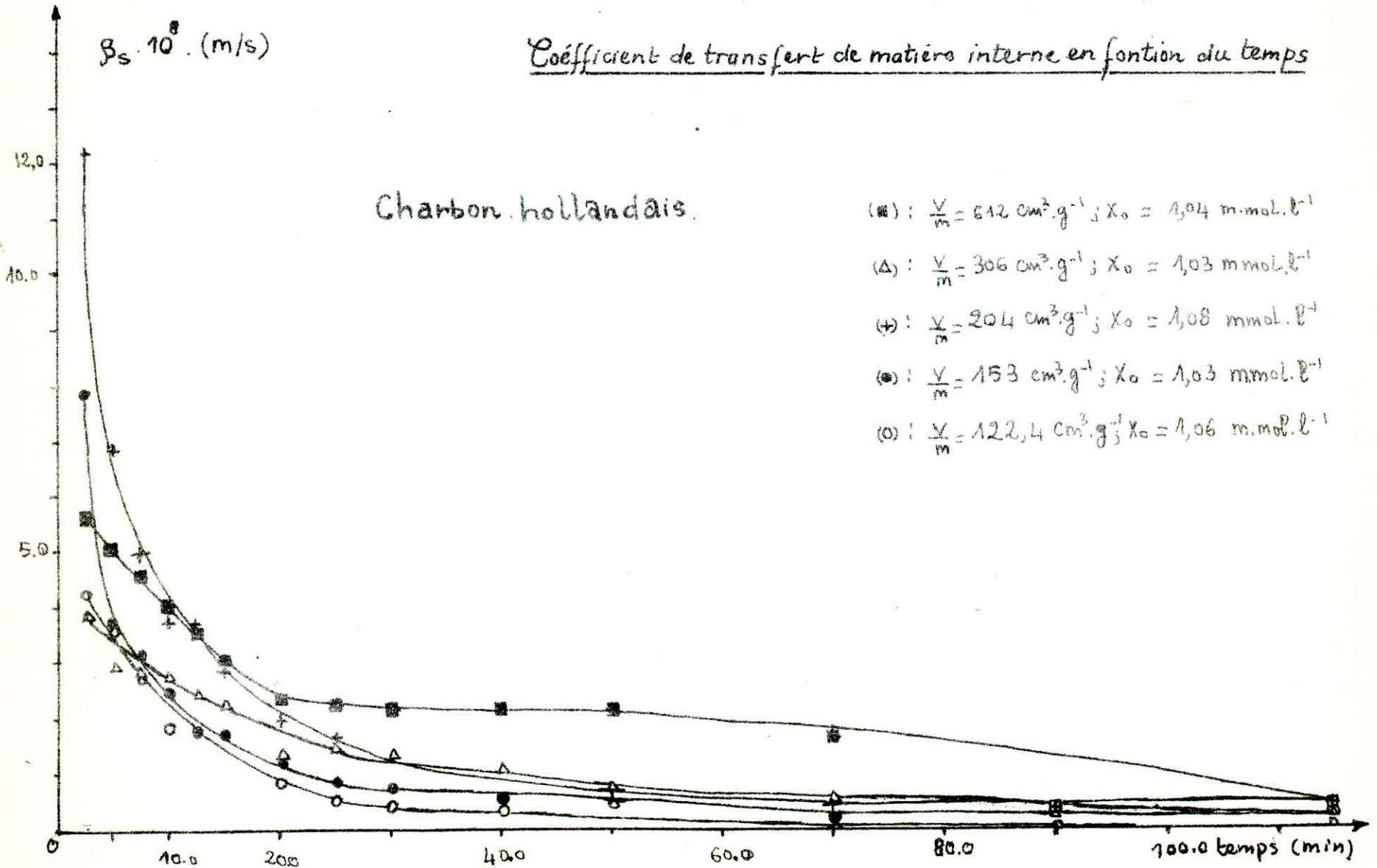
(Δ) : $\frac{V}{m} = 306 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 1,03 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

(+) : $\frac{V}{m} = 204 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 1,08 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

(●) : $\frac{V}{m} = 153 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 1,03 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

(○) : $\frac{V}{m} = 122,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 1,06 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

- 60°C -



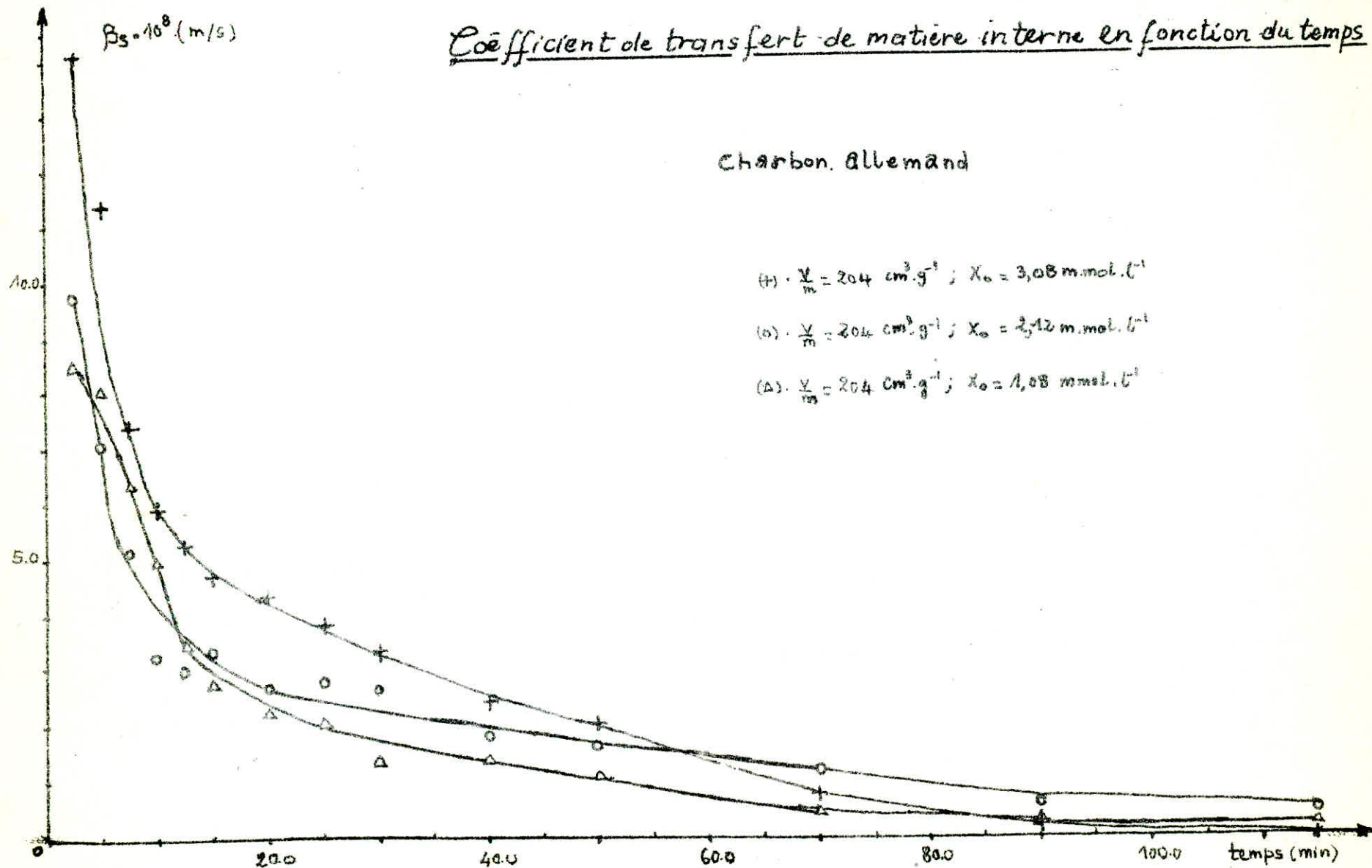
Coefficient de transfert de matiere interne en fonction du temps

Charbon allemand

(+) $\frac{V}{m} = 204 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 3,08 \text{ m.mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(o) $\frac{V}{m} = 204 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 2,12 \text{ m.mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(Δ) $\frac{V}{m} = 204 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 1,08 \text{ m.mol} \cdot \text{L}^{-1}$



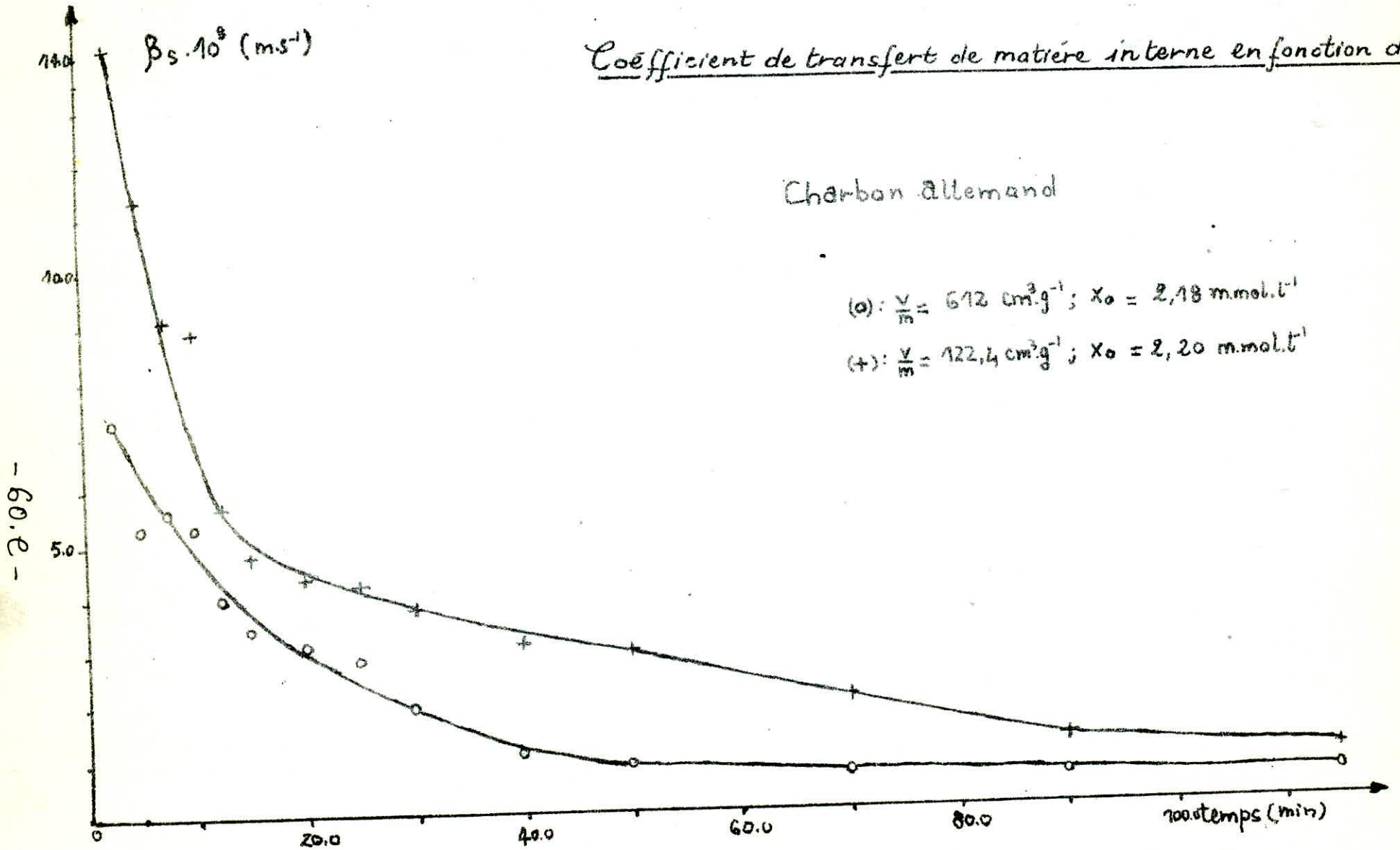
- 60.d -

Coefficient de transfert de matière interne en fonction du

Charbon allemand

(o): $\frac{V}{m} = 612 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 2,18 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

(+): $\frac{V}{m} = 122,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; $X_0 = 2,20 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$



2.8- INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

1- Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues à 25°C et pour les deux charbons, Hollandais et Allemand elles sont de type II en "S".

L'analyse de deux isothermes nous permet de conclure que le charbon hollandais présente une capacité d'adsorption plus grande que celle du charbon allemand.

D'autre part nous soulignons que seule la première partie montante de chacune des deux isothermes a été sollicitée dans les différents calculs effectués (partie obéissant à l'équation de Freundlich)

2- Cinétiques d'adsorptions.

L'analyse des différentes courbes cinétiques nous permet de tirer conclusions suivantes :

- Toutes les courbes cinétiques sont décroissantes en fonction du temps.
- Pour chaque essai cinétique, la vitesse d'adsorption est intense pour les premières minutes, puis, décroît graduellement en fonction du temps jusqu'à s'annuler à l'équilibre d'adsorption.
- Pour une concentration initiale donnée, la quantité du phénol éliminée croît avec l'accroissement du rapport $(\frac{V}{m})$, et ceci est vérifié pour les deux types de charbons.
- La cinétique d'adsorption du charbon hollandais est plus rapide que celle du charbon allemand.

./.

3- JUSTIFICATION DU MECANISME DIFFUSIONNEL

- Le bilan de matière dans le film liquide entourant les particules de charbon actif est donné par :

$$-V \frac{dx}{dt} = \beta_L A_s (X-X^*)$$

L'intégration de cette équation différentielle nous permet d'aboutir à l'équation suivante :

$$\ln (X-X^*) = - \beta_L \frac{A_s}{V} t + \ln (X_0)$$

car pour $t=0$ $x^*=0$ et $X=X_0$

D'autre part pour les premières minutes (X^*) est négligeable devant (X) et l'équation ci-dessus devient :

$$\ln (X) = - \beta_L \frac{A_s}{V} t + \ln (X_0)$$

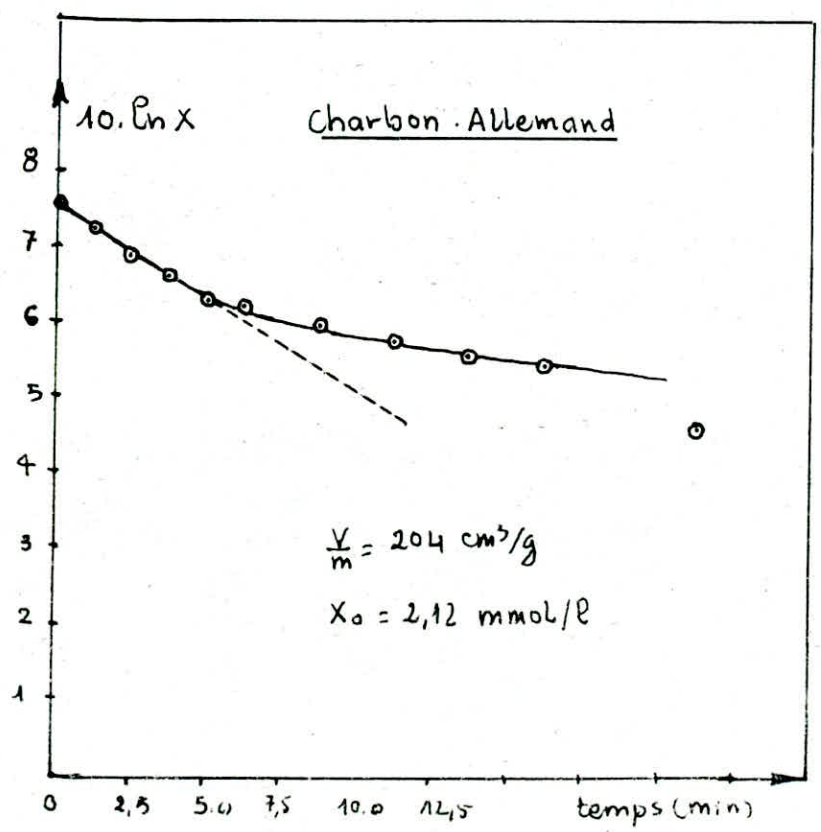
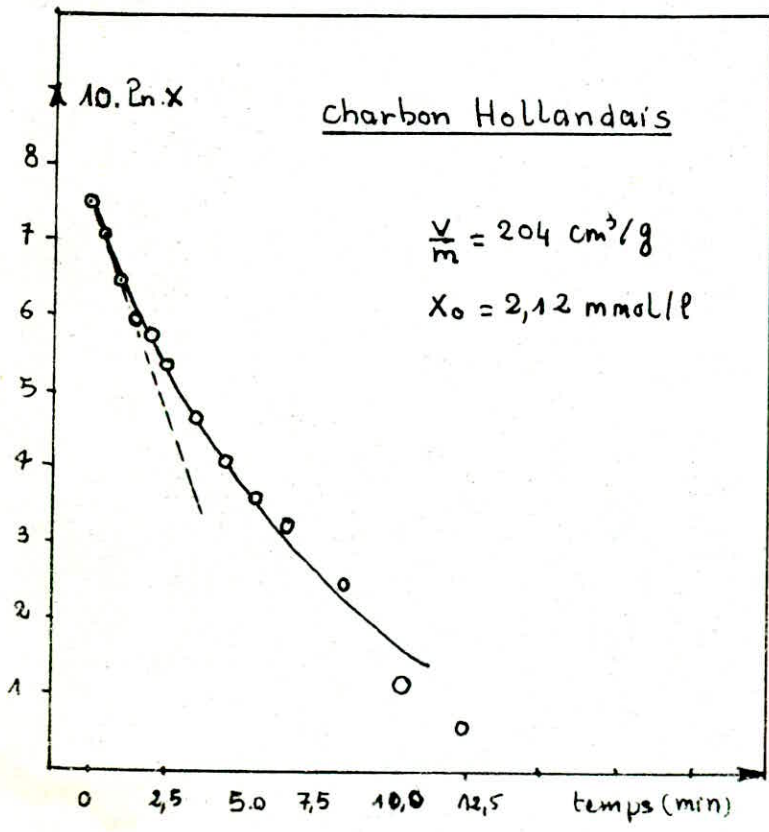
Les graphes donnés par la page suivante fournissent une représentation de $\ln (X) = F(t)$ pour chaque charbon, relative à une concentration initiale et une quantité de charbon moyenne.

Chaque courbe est au début linéaire et à partir d'un temps $t = 2$ min environ, elle présente une déviation par rapport à la tangente à l'origine.

La partie linéaire veut dire que pour les deux premières minutes la résistance au transfert de matière dans le film externe contrôle le processus de transfert de matière.

Et la déviation de la courbe après ces deux premières minutes par rapport à la tangente à l'origine traduit le développement de la résistance diffusionnelle intra particulaire.

./.



62.2

4- COEFFICIENTS DE TRANSFERTS DE MATIERE (β_L)

- Les valeurs de (β_L) trouvées sont de même ordre de grandeur celles données par la littérature.

- L'examen des résultats obtenus montre que pour une concentration donnée et avec un rapport ($\frac{V}{\Omega}$) variable, les (β_L) sont constants; ceci peut être justifié théoriquement, du fait que les conditions hydrodynamiques sont invariables pour toutes les expériences cinétiques effectuées.

- on a opéré avec une même vitesse d'agitation

$$N_F = 370 \text{ tr/min}$$

- le volume de la solution est toujours de la même
va 1,53 litres

En effet le régime d'écoulement est régi par le nombre de Reynolds pour le cas d'un système agité.

le nombre de Reynolds est donné par :

$$Re = \frac{D \cdot N \cdot \rho}{\eta}$$

D : diamètre de l'agitateur

N_F : vitesse d'agitation

η : viscosité absolue

ρ : densité du liquide

Dans notre cas tous les paramètres dont dépend le nombre de Reynolds sont constants, même la densité du liquide et sa viscosité peuvent être considérés comme constants, du fait que nous avons travaillé à de faibles domaines de concentrations et avec de faibles quantités de charbon, par conséquent les variations de (ρ) et (η) sont négligeable

- Les (β_L) trouvés pour le cas du charbon hollandais sont un peu plus élevés que ceux concernant le charbon allemand.

On peut ainsi dire que la cinétique de transfert externe est plus rapide pour le charbon hollandais et ces résultats sont confirmés par les résultats cinétiques.

5- COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE INTER (β_s)

- Les valeurs de (β_s) trouvés sont de même ordres de grandeurs que ceux données par la littérature.
- Toute fois les coefficients (β_s) ont été calculés dans le même intervalle d'étude que celui des courbes cinétiques.
- Toutes les courbes cinétiques de (β_s) décroissent avec le temps.
- Pour le charbon hollandais: les valeurs de (β_s) varient de 1210^{-8} à 0 m/s
- Pour le charbon allemand: les valeurs de (β_s) varient de $11 \cdot 10^{-8}$ à 0 m/s
- Les variations de (β_s) avec ($\frac{V}{\eta}$) et le temps sont dans notre cas très faible, puisque on a travaillé dans un faible domaine de concentrations.

1.9. CONCLUSION

- Nous avons obtenu pour deux types différents de charbons actifs, l'équilibre obéissant à la Loi de Freundlich.
- on a calculé les coefficient de transfert de masse en phase liquide en phase solide.
- les résultats obtenus sont comparables avec ceux données par la littérature.
- Nous avons trouvé qu'il n'y a pas d'influence du rapport ($\frac{V}{\eta}$) sur dans notre domaine d'étude pour un régime d'écoulement constant.
- Les coefficients (β_s) diminuent toujours avec le temps, pour les deux types de charbons utilisés.

Pour l'avenir on propose de développer ce travail, en utilisant un p. large domaine de variations des paramètres opératoires.

—▷ *A*nnedges ▷—

temps (mn)	x_f (m.mol/l)	\bar{y} (m.mol/g)
0	3,1000	0
0,5	3,0714	0,0306
1	3,0571	0,0394
1,5	3,0143	0,0655
2	2,9514	0,1040
2,5	2,9500	0,1049
3,5	2,8683	0,1534
4,5	2,8571	0,1618
5,5	2,7286	0,2404
6,5	2,7857	0,2055
8,5	2,7071	0,2536
10,5	2,6929	0,2622
12,5	2,6500	0,2885
17,5	2,5071	0,3760
22,5	2,3857	0,4502
27,5	2,3643	0,4633
37,5	2,2571	0,5290
47,5	2,1790	0,5770
57,5	2,1286	0,6076
87,5	1,9286	0,7300
117,5	1,7357	0,8175

tableau. N° 1.2
charbon hollandais
 $m = 2,5 \text{ g}$

temps (min)	X _f (mmol/l)	Y (mmol/g)
0	3,0200	0
0,5	2,9214	0,0048
1	2,8786	0,1079
1,5	2,7571	0,1450
2	2,6643	0,1735
2,5	2,6286	0,1844
3,5	2,0000	0,3767
4,5	2,4357	0,2434
5,5	2,3929	0,2565
6,5	2,3071	0,2827
7,5	2,2786	0,2915
9,5	2,1143	0,3417
11,5	1,9571	0,3898
13,5	1,9429	0,3942
18,5	1,7857	0,4423
23,5	1,6143	0,4947
28,5	1,5714	0,5079
38,5	1,3857	0,5647
48,5	1,2500	0,6062
58,5	1,1143	0,6477
88,5	0,9000	0,7133
118,5	0,7500	0,7592

tableau N° 2.2

Charbon hollandais

m = 5.g

temps(min)	x_t (m.mol/l)	\bar{y} (m.mol/g)
0	2,9600	0
0,5	2,9143	0,0379
1	2,7857	0,0641
1,5	2,6714	0,0874
2	2,6000	0,1020
2,5	2,5000	0,1224
3,5	2,4071	0,1414
4,5	2,2857	0,1661
5,5	2,1929	0,1850
6,5	2,7071	0,2026
8,5	1,9643	0,2317
10,5	1,8571	0,2536
12,5	1,7214	0,2812
14,5	1,5429	0,3176
22,5	1,3571	0,3556
27,5	1,2571	0,3760
37,5	0,9786	0,4328
47,5	0,8500	0,4590
57,5	0,7643	0,4765
87,5	0,5286	0,5246
117,5	0,4214	0,5464

tableau N° 3.a

Charbon hollandais

$m = 7,5$

Temps (min)	x_f (mmol/l)	\bar{y} (mmol/g)
0	3,0400	0
0,5	2,8929	0,0350
1	2,7429	0,0533
1,5	2,5500	0,0769
2	2,3857	0,0971
2,5	2,3000	0,1075
3,5	2,1071	0,1311
4,5	1,9929	0,1451
5,5	1,7929	0,1696
6,5	1,7143	0,1792
8,5	1,5214	0,2028
10,5	1,3857	0,2194
12,5	1,2214	0,2397
17,5	0,9429	0,2736
22,5	0,7500	0,2973
27,5	0,6214	0,3130
37,5	0,4286	0,3366
47,5	0,3643	0,3444
57,5	0,2643	0,3567
87,5	0,1714	0,3681
117,5	0,1214	0,3742

Tableau. N° 4.2

Charbon hollandais

$m = 12,5$

temps (min)	X_p (mmol/g)	\bar{V} (mmol/g)
0	1,9800	0
0,5	1,9500	0,0734
1	1,9360	0,0820
1,5	1,9643	0,0647
2	1,9629	0,0655
2,5	1,8571	0,1303
3,5	1,8357	0,1434
4,5	1,8214	0,1521
5,5	1,8213	0,1521
6,5	1,8000	0,1652
8,5	1,7357	0,2045
10,5	1,6643	0,2483
12,5	1,6286	0,2701
14,5	1,6071	0,2833
22,5	1,5043	0,3096
27,5	1,4571	0,3751
37,5	1,3726	0,4231
47,5	1,3071	0,4669
57,5	1,2570	0,4976
87,5	1,1071	0,5893
117,5	1,0294	0,6417

tableau N° 1, b
Charbon hollandais
 $m = 2,5$

temps (mn)	x_f (m.mol/l)	\bar{y} (m.mol/g)
0	1,9800	0
0,5	1,9360	0,0459
1	1,8843	0,0678
1,5	1,8500	0,0722
2	1,7850	0,0918
2,5	1,7786	0,0947
3,5	1,6643	0,1290
4,5	1,6357	0,1378
5,5	1,5357	0,1684
6,5	1,4786	0,1859
8,5	1,4071	0,2077
10,5	1,3500	0,2252
12,5	1,2714	0,2493
17,5	1,1429	0,2886
22,5	1,0357	0,3214
27,5	0,9357	0,3520
37,5	0,8000	0,3935
47,5	0,7429	0,4110
57,5	0,6500	0,4394
87,5	0,5071	0,4831
117,5	0,3786	0,5225

tableau N° 2.b
Charbon. hollandais

$m = 5.g$

temps (mn)	X_f (m.mol/l)	\bar{V} (m.mol/g)
0	2,1200	0
0,5	2,0286	0,0146
1	1,9071	0,0394
1,5	1,8071	0,0598
2	1,7786	0,0656
2,5	1,7071	0,0801
3,5	1,5857	0,1049
4,5	1,4986	0,1227
5,5	1,4286	0,1369
6,5	1,3786	0,1472
8,5	1,2790	0,1675
10,5	1,1214	1,1936
12,5	1,0571	0,2228
14,5	0,8929	0,2462
22,5	0,7571	0,2740
27,5	0,6351	0,2988
37,5	0,5071	0,3250
47,5	0,4071	0,3454
57,5	0,3571	0,3556
87,5	0,2214	0,3832
117,5	0,1429	0,3992

tableau N° 3.6
 charbon hollandais
 $m = 7,5 \text{ g}$

temps (min)	x_f (m.mol/l)	\bar{y} (m.mol/g)
0	2,0000	0
0,5	1,9071	0,0285
1	1,8000	0,0448
1,5	1,7357	0,0547
2	1,6429	0,0639
2,5	1,5929	0,0765
3,5	1,4714	0,0957
4,5	1,3714	0,1104
5,5	1,2571	0,1279
6,5	1,1643	0,1421
8,5	1,0571	0,1585
10,5	0,8929	0,1836
12,5	0,8357	0,1924
14,5	0,6643	0,2186
22,5	0,4500	0,2514
27,5	0,3643	0,2645
37,5	0,2786	0,2776
47,5	0,2000	0,2896
57,5	0,1714	0,2970
87,5	0,1071	0,3038
117,5	0,0786	0,3082

Tableau N° 4.b

Charbon. hollandais

$m = 10,0 \text{ g}$

Temps (mn)	X_f (m.mol/l)	\bar{Y} (m.mol/g)
0	1,9400	0
0,5	1,8443	0,0340
1	1,7000	0,0480
1,5	1,6429	0,0560
2	1,5000	0,0725
2,5	1,4143	0,0830
3,5	1,2286	0,1057
4,5	1,1357	0,1171
5,5	1,0715	0,1249
6,5	1,0000	0,1337
8,5	0,8274	0,1556
10,5	0,7143	0,1682
12,5	0,6214	0,1800
17,5	0,4429	0,2019
22,5	0,3729	0,2141
27,5	0,2571	0,2246
37,5	0,1643	0,2360
47,5	0,1214	0,2412
57,5	0,0786	0,2465
87,5	0,0571	0,2491
117,5	0,0286	0,2525

Tableau N° 5. b
 Charbon. hollandais
 m = 12,5g

temps (mn)	X_f (mmol/g)	\bar{Y} (mmol/g)
0	1,0400	0
0,5	1,0214	0,0350
1	1,0041	0,0438
1,5	1,0000	0,0481
2	0,9786	0,0612
2,5	0,9643	0,0670
3,5	0,9500	0,0787
4,5	0,9286	0,0918
5,5	0,8929	0,1136
6,5	0,8786	0,1224
8,5	0,8643	0,1312
10,5	0,8286	0,1530
12,5	0,8070	0,1662
17,5	0,7357	0,2099
22,5	0,6857	0,2405
27,5	0,6571	0,2580
37,5	0,6000	0,2929
47,5	0,5357	0,3323
57,5	0,4246	0,3978
87,5	0,3547	0,4416
114,5	0,3357	0,4547

tableau N° 1.C

Charbon hollandais

$m = 2,5g$

temps (mn)	X_f (m.mol/g)	\bar{Y} (m.mol/g)
0	1,0300	0
0,5	1,0143	0,0120
1	0,9786	0,0230
1,5	1,0071	0,0143
2	0,9714	0,0252
2,5	0,9926	0,0186
3,5	0,9500	0,0318
4,5	0,8643	0,0580
5,5	0,8429	0,0645
6,5	0,8357	0,0667
8,5	0,7857	0,0820
10,5	0,7714	0,0864
12,5	0,7000	0,1082
17,5	0,5929	0,1410
22,5	0,5571	0,1520
27,5	0,4786	0,1760
37,5	0,4143	0,1957
47,5	0,3500	0,2153
57,5	0,3000	0,2306
87,5	0,2500	0,2460
117,5	0,2071	0,2591

tableau N°: 2.C

charbon hollandais

$m = 5 \text{ g}$

temps (mn)	x_f (m.mol/l)	\bar{y} (m.mol/g)
0	1,0300	0
0,5	1,0500	0,0402
1	1,0429	0,0416
1,5	0,9786	0,0248
2	0,9429	0,0320
2,5	0,9143	0,0379
3,5	0,8286	0,0554
4,5	0,7643	0,0685
5,5	0,7286	0,0758
6,5	0,6643	0,0889
8,5	0,5929	0,1035
10,5	0,5357	0,1151
12,5	0,4929	0,1239
17,5	0,3857	0,1457
22,5	0,3429	0,1544
27,5	0,2500	0,1734
37,5	0,1786	0,1880
47,5	0,1357	0,1967
57,5	0,1071	0,2026
87,5	0,0857	0,2069
117,5	0,0500	0,2142

tableau N°: 3.C

charbon hollandais.

$$m = 7,5g$$

Temps (mn)	x_f (mmol/l)	\bar{y} (mmol/g)
0	1,0300	0
0,5	0,9571	0,0077
1	0,8930	0,0221
1,5	0,8571	0,0230
2	0,7786	0,0350
2,5	0,7500	0,0394
3,5	0,6643	0,0525
4,5	0,5929	0,0634
5,5	0,5786	0,0656
6,5	0,5000	0,0776
8,5	0,4429	0,0864
10,5	0,3643	0,0984
12,5	0,3143	0,1060
17,5	0,2143	0,1213
22,5	0,1714	0,1279
27,5	0,1214	0,1355
37,5	0,0929	0,1399
47,5	0,0571	0,1454
57,5	0,0429	0,1475
87,5	0,0429	0,1475
117,5	0,0214	0,1508

Tableau N°: 4.C

charbon hollandais.

$$m = 10 \text{ g}$$

temps (mn)	x_f (m.mol/l)	\bar{V} (m.mol/g)
0	1,0600	0
0,5	1,0000	0,0149
1	0,9500	0,0210
1,5	0,9071	0,0262
2	0,8286	0,0358
2,5	0,7867	0,0410
3,5	0,6929	0,0524
3,5	0,6214	0,0612
6,5	0,5571	0,0691
8,5	0,4500	0,0821
10,5	0,3714	0,0918
12,5	0,3071	0,0997
17,5	0,2071	0,1120
22,5	0,1500	0,1189
27,5	0,1143	0,1233
37,5	0,0929	0,1259
47,5	0,0714	0,1285
57,5	0,0643	0,1294
67,5	0,0643	0,1294
127,5	0,0571	0,1303

Tableau NE : 5.C

Charbon hollandais.

$$m = 12,5 \text{ g}$$

temps (mn)	X_f (mmol/g)	\bar{Y} (mmol/g)
0	3,0800	0
0,5	3,0000	0,0539
1	2,9214	0,0699
1,5	2,8571	0,0830
2	2,8214	0,0903
2,5	2,7571	0,1034
3,5	2,6571	0,1238
4,5	2,5714	0,1413
5,5	2,4714	0,1617
6,5	2,3930	0,1777
8,5	2,2857	0,1996
10,5	2,1643	0,2243
12,5	2,1214	0,2331
17,5	1,9071	0,2768
22,5	1,7357	0,3118
27,5	1,6214	0,3357
37,5	1,4286	0,3744
47,5	1,2857	0,4036
57,5	1,1857	0,4240
87,5	1,0286	0,4764
117,5	1,8000	0,5027

tableau N°: 1.d
 charbon allemand.
 $m = 7,5 \text{ g}$

Temps (min)	X_f (m.mol/g)	\bar{y} (m.mol/g)
0	2,1200	0
0,5	2,0571	0,0131
1	2,0000	0,0250
1,5	1,9500	0,0350
2	1,8786	0,0496
2,5	1,8571	0,0540
3,5	1,8143	0,0626
4,5	1,7786	0,0700
5,5	1,6929	0,0874
6,5	1,6714	0,0918
8,5	1,5571	0,1151
10,5	1,5000	0,1268
12,5	1,4857	0,1297
17,5	1,3643	0,1544
22,5	1,2857	0,1705
27,5	1,1571	0,1967
37,5	1,0500	0,2186
47,5	0,9357	0,2419
57,5	0,7786	0,2740
110,5	0,5714	0,3162
117,5	0,5726	0,3147

tableau n°: 2.d

charbon allemand.

$m = 7,5 \text{ g}$

temps(mn)	X_f (m.mol/l)	γ (m.mol/g)
0	1,1800	0
0,5	1,0571	0,0190
1	1,1357	0,0030
4,5	1,0928	0,0117
2	1,0756	0,0146
2,5	1,0643	0,0175
3,5	1,0214	0,0262
4,5	1,0071	0,0291
5,5	0,9357	0,0437
6,5	0,8786	0,0554
8,5	0,8429	0,0626
10,5	0,7500	0,0816
12,5	0,7143	0,0889
17,5	0,7357	0,0845
22,5	0,7000	0,0918
27,5	0,5857	0,1151
37,5	0,5142	0,1297
47,5	0,4429	0,1442
57,5	0,3643	0,1603
87,5	0,3000	0,1134
117,5	0,2500	0,1836

tableau N°: 3.d

charbon l'allemarid.

$m = 7,5g$

temps (mn)	X_t (m.mol/l)	\bar{Y} (m.mol/g)
0	2,1800	0
0,5	2,0714	0,0306
1	2,0357	0,0525
1,5	2,0357	0,0525
2	2,0000	0,0743
2,5	2,0571	0,0394
3,5	2,0929	0,0174
4,5	2,0286	0,0568
5,5	2,0000	0,0743
6,5	1,9571	0,1006
8,5	1,9286	0,1180
10,5	1,8786	0,1486
12,5	1,8571	0,1617
17,5	1,7857	0,2054
22,5	1,7429	0,2316
32,5	1,6500	0,2885
42,5	1,5714	0,3366
52,5	1,4571	0,4066
82,5	1,3357	0,4808
112,5	1,2429	0,5376

tableau N°: 1.e

charbon allemand
 $m = 2,5 \text{ g}$

temps (mn)	x_f (m.mol/l)	\bar{y} (m.mol/g)
0	2,2000	0
0,5	2,0286	0,0280
1	2,1214	0,0166
1,5	1,9786	0,0341
2	1,8714	0,0472
2,5	1,8286	0,0524
3,5	1,7357	0,0638
4,5	1,6571	0,0734
5,5	1,5214	0,0900
6,5	1,4500	0,0988
8,5	1,3071	0,1163
10,5	1,2214	0,1263
12,5	1,1357	0,1372
17,5	0,9286	0,1626
22,5	0,8071	0,1775
27,5	0,6786	0,1932
37,5	0,5571	0,2081
47,5	0,4786	0,2177
57,5	0,4429	0,2205
87,5	0,3714	0,2308
117,5	0,3429	0,2343

Tableau N°: 2.e

charbon allemand.

$m = 12,5$ g

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

- 1 - R. GANHO., H.GIBERT et H.ANGELINO - Chem.Engng.Sci. 1975
Vol. 30. pp.1231-1238
- 2 - M. R. PAPIN. Informations. Chimie Mar. 1973
Vol. 118. pp. 83-89
- 3 - R. BLIN, GOHIN, POULENC. Informations Chimie. Spécial Juin 1972
Vol. 109. pp. 91-99
- 4 - H. SPAHN, E.U. SCHLUNDER and BRAUCH. Chem. Engng. Sci. 1975
Vol. 30 pp. 529-548
- 5 - RUSSELL G. PEEL, ANDERW BENEDEK. AICHE Journal. Janvier 1981
and CAMEROUN M. CROWE Vol. 27, n° 1 pp. 26-32
- 6 - F. STOECKLI, F. KRAEHENBUEL, A. LAVANCHY Journal de Chimie physique 1984
and U. HUBER Vol. 81, n° 11/12, pp. 785-790
- 7 - ANDREA. SEIDEL et al Chem. Engng. Sci 1985
Vol 40, n° 2, pp. 215-222
- 8 - MURAKI. M, and HAYAKAWA T. Journal of chem. Engng 1982 of JAPAN
Vol. 15 n° 1 pp. 34-39
- 9 - R. LEYVA. RAMOS and C.J GEANKOPLIS Chem. Engng Sci 1985
Vol. 40, n° 5, pp 799-807

.../...

/...

- 10 - MILLER. C.O and CLUMP C.W AICHE Journal 1970
Vol 16, n° 2, 169-172
- 11 - THOMAS W.WEBER The Canadian Journal of Chem. Engng 1978
Vol. 56, pp. 187-196
- 12 - CARLOS. COSTA and ALIRIC RODRIGUES Chem. Engng Sci 1985
VOL. 40, n° 5 pp 983-993
- 13 - J.P WOLFF . "Manuel d'analyse de corps gras" édition. Azoulay-Paris 68
- 14 - WALKER. STRAW "Spectroscopy" vol 2 the Mc Millan compagny
New-York (1972)
- 15 - JHON WILEY and SONS "Spectrometric identification of organic compounds"
Second édition New-York 1967
- 16 - S.E CHITOUR "Chimie des surfaces, introduction à la catalyse"
2ème édition ENPA 1981
- 17 - M. ROUSTAN et J.C PHARAMOND Tech de l'ing. Tom 7
Généralités A. 5.900
- 18 - W.W ECKENFELDER "Gestions des eaux usées Urbaines et industrielles"
Technique et documentation Paris 1982.
- 19 - CYRIL. GOMELLA "Traitements des eaux publiques industrielles et
privées".
2ème édition Eyrolles PARIS 1978

.../...

/...

- 20 - SHINJI. NAGATA "MIXING Principles and applications"
KODANSHA L.T.D 1975
- 21 - PAPIN Tech. Tech. de l'ing Tom : 2 ; J. 2730
Génie chimique.
- 22 - VERMEULEN. Th, KLEING and HIESTER N.K
"Adsorption and Ion. exchange, sect. 16 chemical. En gineers" Handbook
(Edited by PERRY R.H and C.H CHILTON) Mc GRAW. HILL New.York 1973
- 23 - VERMEULEN TH "Séparation by adsorption Methods Advances in. Chem. Engng
(Edited by DREW, Th B. and HOOPES. JR, J.W)
Academic. Press, New York 1958
- 24 - SCHLUNDER E.U, Einfurung in die Warme - Und Stoffubertragung Fr.
Vieweg, Braunschweig 11972
- 25 - TIEN. C and THODOS. G, Chem. Engng Sci 1960
Vol. 13, pp. 120
- 26 - FURUSAWA T. and SMITH J.M Ind & Engng Chem. Fund
Vol. 12. pp. 127 1973
- 27 - DI GIANO, F.A and WEBER W.J Jr, Water. Poll Contr. Fed
Vol. 45 pp. 713 1973
- 28 - FREUNDLICH H, Z Phys Chem. 1906
Vol. 57 pp. 385

.../...

/...

29 - H. DEBELLEFONTAINE, C. BONNEAU Journal de chimie physique 1982
et J. BESOMBES, VAILHE Tom. 79 n° 5 pp. 435

30 - Projets de fin d'études :

THÉODORÉ : "Cinétique d'adsorption pour un charbon actif"
ENPA Juin 1982

31 - S. KESRAOUI " Influence de l'agitation sur la cinétique d'adsorption"
ENPA Juin 1983

