

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ELIMINATION DU PHENOL
DES SOLUTIONS
ACQUEUSES

Proposé par : A.TYCZKOWSKI Etudié par : T.GUENDOUZI Dirigé par :



PROMOTION : Janvier 1984

-oOo- /) rojet de FF in D' FF tudes -oOo-

SOUTENU LE 21 JANVIER 1984.

DEVANT.

LES MEMBRES DU JURY.

Président :

/)/)me NEZZAL

Maitre de Conférence à l'E.N.P.A.

Examineurs :

/)/)me YAGOUB

Maitre assistante à l'E.N.P.A

/)/)me ABBAS-TURKI

Maitre assistante à l'E.N.P.A

/)/)r LYAKOV

Maitre de conférence à l'E.N.P.A

/)/)r TYCZKOWSKI

Maitre de conférence à l'E.N.P.A



 EDICACES -
-○-○-○-○-○-○-○-

- A mes parents.
- A mon mari.
- A mes frères et soeurs.

Je dedie ce modeste travail

Tounès



-o- *R* E M E R C I E M E N T S -o-

Au terme de cette étude qui a été réalisée 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, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur TYCZKOWSKI qui a bien voulu diriger ce travail, et pour les précieux conseils dont il m'a fait part.

Mes remerciements s'adressent aussi au président du jury aussi bien que pour les examinateurs qui ont bien voulu m'honorer de leur présence dans ce jury.

Ma profonde reconnaissance va également à Mme IGUERTSIRAL responsable du laboratoire de développement et de recherche de la P.C.A. et tout le personnel du laboratoire pour leur contribution dans les analyses.

Enfin, que tous mes amis, mes camarades trouvent dans ce présent travail ma profonde sympathie.

--o-- **II** TABLE DES MATIERES --o--

INTRODUCTION

- I- Partie Théorique.
 - I-1. Généralités sur l'adsorption.
 - 1.1. Définition.
 - 1.2. Types d'adsorption.
 - 1.3. Propriétés des deux types d'adsorption.
 - 1.4. Facteurs influant les phénomènes d'adsorption.
 - 1.5. Les Adsorbants.
 - I-2. Equilibre d'adsorption.
 - 2.1. Définition.
 - 2.2. Equilibre d'adsorption en phase gazeuse.
 - 2.3. Equilibre d'adsorption en phase liquide.
 - 2.4. Equations des différentes isothermes.
 - I.3. Cinétique d'Adsorption.
 - 3.1. Généralités.
 - 3.2. Loi cinétique d'adsorption.
 - 3.3. Deuxième loi cinétique d'adsorption.
 - 3.4. Procédus de transfert de matière : Diffusion.
 - I.4. Adsorption en phase liquide.
 - 4.1. Isotherme apparente.
 - 4.2. Isotherme individuelle.
 - 4.3. Relations mathématiques des isothermes d'adsorption en phase liquide.
 - I.5. Etude de l'agitation.
 - 5.1. But de l'agitation.
 - 5.2. L'Agitateur.
 - 5.3. Type d'agitation.
 - 5.4. Facteurs intervenant lors d'une agitation.

- I.6. Les méthodes d'analyse.
 - 6.1. Les différentes méthodes d'analyse.
 - 6.2. Choix d'une méthode d'analyse.
- II.-- Partie Expérimentale.
 - I-1. Produits utilisés.
 - 1.1. Charbon actif.
 - 1.2. Phénol.
 - II.2. Technique d'analyse.
 - 2.1. Technique d'analyse pour l'adsorption du phénol sur charbon actif.
 - II.3. Préparation des produits utilisés.
 - 3.1. Préparation des solutions de phénol.
 - 3.1. Charbon actif.
 - II.4. Caractéristiques du Charbon actif.
 - 4.1. Densité réelle.
 - 4. 2. Densité apparente.
 - 4.3. Volume poreux total.
 - 4.4. Surface spécifique.
 - 4.5. Diamètre des grains.
 - II.5. Etude expérimentale.
 - 5.1. Description de l'appareillage.
 - II.6. Etude de l'équilibre d'adsorption.
 - 6.1. Etude de l'équilibre d'adsorption en conditions statiques.
 - 6.2. Etude de l'équilibre d'adsorption dans le mélangeur.
 - II.7. Etude de la cinétique d'adsorption.
 - 7.1. Mode opératoire.
 - 7.2. Résultats expérimentaux.
 - 7.3. Calculs et résultats.
 - 7.4. Interprétation des résultats.
 - II.8. Conclusions générales.
 - II.9. Propositions pour l'avenir.

RESUME

Le travail est d'étudier l'influence de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale des solutions sur le paramètre caractérisant la cinétique d'adsorption.

Nous avons fait nos expériences dans un mélangeur à la température 30°C et pour les concentrations initiales de 200 à 1000 mg/l.

Nous avons calculé les constantes de vitesse K et les coefficients effectifs de diffusion De a différentes condition opératoires par les trois méthodes CRANK, TIMOFEEV et KORTA.

The subject of presented work is the study of the influence of the mass of activated carbon and of the initial concentration of the phenol in the water on the parameters of the kinetics of adsorption.

the tests have been carried out in the agitated tank at temperature 30°C with concentration of phenol from 200 to 1000 mg/l.

The calculations of the rate constant and of the effective diffusion coefficient for various operating conditions were based on the method of CRANK, TIMOFEEV AND KORTA.

ملخص

الهدف الرئيسي من خلال هذه الأعمال هو دراسة تأثير كتلة المادة المعينة والتركيز الابتدائي للمحاليل على قيمة تعيين تسرع هذه المادة . وقمنا بالأعمال التجريبية تحت درجة حرارة 30 ، وبتركيز ابتدائي يتراوح من 200 الى 1000 ملغ على لتر . وأخيرا استطعنا حساب ثوابت السرعة والعوامل الدالة للانتشار بطريقة كرانك ، وتيموفاف ، وكورتا .

INTRODUCTION

-o- II INTRODUCTION -o-

La pollution, aussi bien de l'eau que de l'atmosphère, par les produits chimiques est un des problèmes actuels majeurs des écologistes et des chercheurs

Parmi les polluants industriels le phénol représente un élément important et dont la concentration dans les eaux résiduaires doit obéir à des spécifications précises suivant les normes adoptées (Norme CADAT : Teneur en phénol inférieure à 0,05 mg/l).

Pour l'élimination de ces produits toxiques, on a recouru à de nombreux procédés étudiés du point de vue rentabilité et économie du pays/

Parmi les procédés classiques de séparation, on a la distillation, l'extraction et l'adsorption, cette dernière est une des méthodes les plus utilisées dans les industries chimiques, notamment dans les domaines de traitement des eaux polluées désulfuration des gaz industriels, les industries alimentaires et pharmaceutiques, la récupération des solvants, ect....

L'eau, élément indispensable tant pour l'économie que pour la vie elle-même, est le domaine de prédilection de toutes les recherches et analyses permettant d'augmenter les quantités d'eau potable et de récupérer certains produits organiques.

L'adsorption, technique donc la plus utilisée est également importante pour éliminer les vapeurs toxiques de l'atmosphère.

Il semble qu'un traitement sur charbon actif pourrait être une méthode excellente pour l'épuration des eaux résiduaires avant leur rejet dans les cours d'eau.

Des recherches dans ce domaine sont nécessaires afin de développer un procédé pouvant combattre le manque d'eau d'une part et la récupération des produits éliminés qui constituent une économie importante d'autre part.

De ce fait les charbons actifs sont parmi les adsorbants les plus demandés sur le haut pouvoir adsorbant qu'ils possèdent.

Leur préparation connaît à l'heure actuelle un intérêt croissant, des recherches continuent dans le but d'élargir leur pouvoir adsorbant qui dépend d'une surface interne très étendue et une texture poreuse particulièrement développée.

Le charbon actif peut être préparé à partir de diverses matières premières dont l'origine est, soit animale, soit végétale dont le bois, la houille, la coque de la noix de coco, la tourbe et le charbon minéral.

On peut réaliser une opération d'adsorption de deux façons séparées : soit dans un mélangeur, soit dans une colonne.

Nous avons réalisé l'adsorption dans un mélangeur avec une agitation mécanique.

Le but de notre travail est d'étudier l'influence de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale des solutions sur le paramètre caractérisant la cinétique d'adsorption.

Nous avons fait nos expériences à la température ambiante et pour les concentrations initiales de 200 à 1000 mg/l.

En pratique, on peut rencontrer les concentrations suivantes en phénol dans les eaux résinaires : selon SPAHN - SCHLUNDER, la concentration varie de 94 à 1410 mg/l, dans la raffinerie d'Alger la concentration varie entre 50 et 112 mg/l.

PARTIE THEORIQUE

I. ARTIE THEORIQUE -o-

I-1. GENERALITES SUR L'ADSORPTION :

Les molécules ions atomes formant la surface d'une solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Le champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques \AA°), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface.

Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface ! ce phénomène est appelé adsorption.

L'adsorption phénomène de surface est donc à distinguer de l'adsorption phénomène de profondeur dans laquelle interviennent des facteurs chimiques. Donc, on peut dire que l'adsorption se passe à l'interface de deux constituants. Il existe quatre types d'interfaces :

- Gaz - Solide.
- Gaz - Liquide.
- Liquide - liquide.
- Liquide - Solide.

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

1.1. Définition :

L'adsorption se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et la phase fluide. C'est un phénomène qui peut être physique ou chimique et qui se passe à l'interface de deux constituants.

Elle est utilisée en pratique dans les cas suivants :

- Séparation des mélanges.
- Récupération des produits organiques.
- Elimination des contaminants de l'air de l'eau.
- Récupération des constituants coûteux.
- Séchage des gaz.

1.2. Types d'adsorption :

Il existe deux types d'adsorption :

L'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption : La différence entre l'adsorption physique et chimique se ramène à une différence entre les types de forces, donc de liaisons qui retiennent les molécules de gaz ou du liquide à la surface du solide.

Dans l'adsorption physique, nous avons des forces faibles de type VANDER WAALS ; l'adsorption chimique est caractérisée par des liaisons chimiques de type covalent avec un caractère isonique plus ou moins marqué.

1.3. Propriétés de deux types d'adsorption :

Tout phénomène d'adsorption entraîne une diminution de l'énergie libre du système et est exothermique.

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 on augmente la température et on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorbant.

L'adsorption chimique est en général plus lente et plus sensible à la température, elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique.

Donc la différence entre l'adsorption physique et chimique se ramène à une différence entre les types de forces, donc de liaisons qui retiennent les molécules de gaz ou de liquide à la surface du solide.

Le tableau suivant résume les différences principales entre les deux types d'adsorption des gaz.

PROPRIETES	ADSORPTION PHYSIQUE	ADSORPTION CHIMIQUE
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	$< 5 \text{ Kcal. mole}^{-1}$	$> 10 \text{ Kcal. mole}^{-1}$
Liaison entre G-S	Physique	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile.

1.4. Facteurs influençant les phénomènes d'adsorption :

Comme tous les autres problèmes de transfert de matière, les phénomènes d'adsorption dépendent de :

1.4.1. Nature des adsorbants :

Généralement les adsorbants se divisent en deux groupes.

a - Les adsorbants polaires tels que : gel de silice, l'alumine, etc...

Ce sont des adsorbants énergiques de l'eau et des alcools.

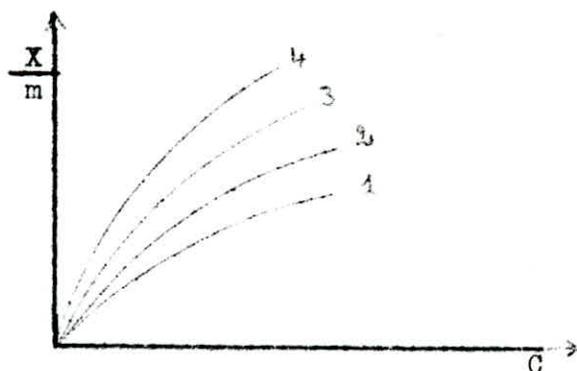
b - Les adsorbants non polaires : ils adsorbent de préférence des substances non polaires.

1.4.2. Nature des adsorbats :

L'affinité de l'adsorbat avec l'adsorbant joue un très grand rôle dans l'évolution de l'adsorption.

En effet, l'adsorbat possédant, soit des groupements non polaires ou polaires se fixe sur le solide selon son affinité pour ce dernier. Par exemple pour le cas des acides carboxyliques, l'affinité croît avec la longueur de la chaîne d'où on peut énoncer la règle de Traube suivante :

"l'adsorption croît avec la longueur de la chaîne c'est à dire la quantité du soluté adsorbée sur un solide croît avec la masse moléculaire".



- 1) Acide acétique.
- 2) Acide propionique.
- 3) Acide n butyrique.
- 4) Acide valérique.

La figure suivante représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'acide.

1.4.3. Température :

La température est un facteur très important. Elle influe sur le degré de déplacement des particules. Plus température est faible, plus la quantité adsorbée est élevée.

L'augmentation de la température abaisse non seulement le taux de saturation, mais également l'efficacité et, en outre, elle agit sur le point de rupture qui devient moins prononcé quand la température s'élève.

1.5. Les adsorbants :

Les adsorbants industriels sont caractérisés par leur grande surface spécifique qui s'étend de moins de 1 m²/g à plus de 1000 m²/g et par leur activité qui n'est autre chose que l'aptitude de fixer une quantité de substance par unité de masse ou de volume.

Pour les bons adsorbants, cette surface pouvant aller de 600 à 1500 m²/g provient de la fragmentation intérieure et de la structure capillaires des corps.

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous plusieurs formes. Ils sont représentés par les charbons actifs, les oxydes métalliques, le silicagel, alumine activée, tamis moléculaires, adsorbants naturels (bentonite), la nature, la structure des pores déterminent le processus d'adsorption.

1.5.1. Les principaux types d'adsorbants :

Ils sont représentés par le tableau n°1 avec leur mode de préparation leur utilisation, les diamètres moyens des pores et la surface spécifique.

TABLEAU N° 1 - ADSORBANTS -o-

MATÉRIEL	PRÉPARATION	USAGES	Ø MOYEN DES PORES (Å)	SURFACE SPÉCIFIQUE (m ² /g)
Alumine activée ou non	Deshydratation à 400°C d'alumine hydratée	Sechage des gaz (catalyse chromatographie lits mobiles.	30 - 50	200 - 400
Alumino-silicates	Deshydratation	Adsorption selective par effets tamis.	3,4,5 ou > 10	600 - 800
Silices, terre de diatomée, silicagel.	Chauffage à 360° du gel formé par acidification d'une solution de silicate de sodium.	Chromatographie sechage des gaz, séparation des hydrocarbures.	20 - 40	300 - 500
Carbones. Charbon actif	Carbonisation à 600°C de bois, Os, coque de noix de coco, activation par la vapeur d'eau (oxydation sélective de certains composés à partir de charbon ou pétrole ; activation chimique par $ZnCl_2$, H_2SO_4 OU H_3PO_4 .	Traitement des eaux purification des gaz Récupération des solvants décoloration des huiles.	3 à 60 (très divers)	600 - 1600
Organiques synthétiques polygène réticulé, résines phénoliques etc...	Réticulation du Polystyrène avec des divinylbenzène.		50 - 500	20 - 400

I.2. EQUILIBRE D'ADSORPTION :

2.1. Définition :

Les isothermes d'adsorption correspondent à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase gazeuse et l'adsorbant fixé sur le solide, l'équilibre est atteint quand la concentration de la solution reste constante lorsque le temps augmente indéfiniment.

2.2. Equilibre d'adsorption en phase gazeuse :

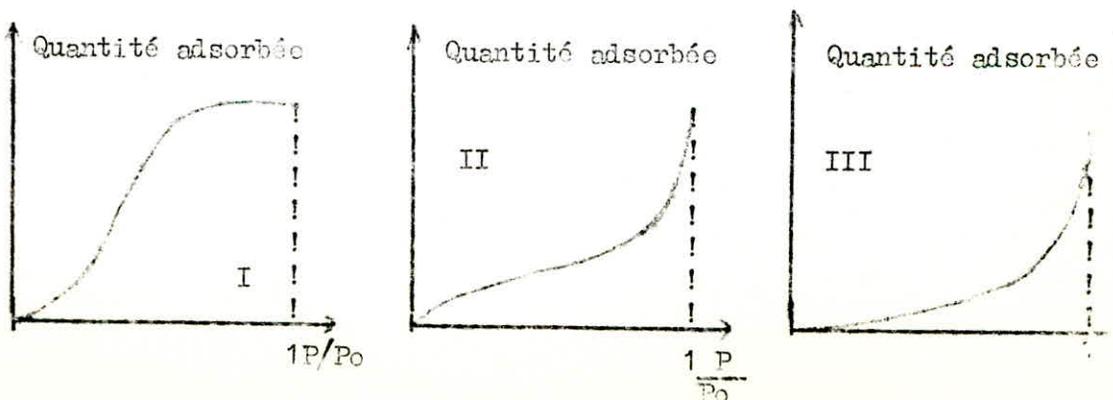
Les courbes d'adsorption isotherme indiquent le volume de gaz ou de vapeur adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la pression partielle (concentration) à température constante donnée. Les équilibres d'adsorption peuvent être encore exprimés d'autre façon, c'est ainsi que les courbes isobanes représentent la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée en fonction de la température pour une pression partielle constante donnée. Les courbes isostères d'adsorption donnent la variation de la pression partielle d'équilibre en fonction de la température pour une quantité constante de gaz ou de vapeur adsorbée.

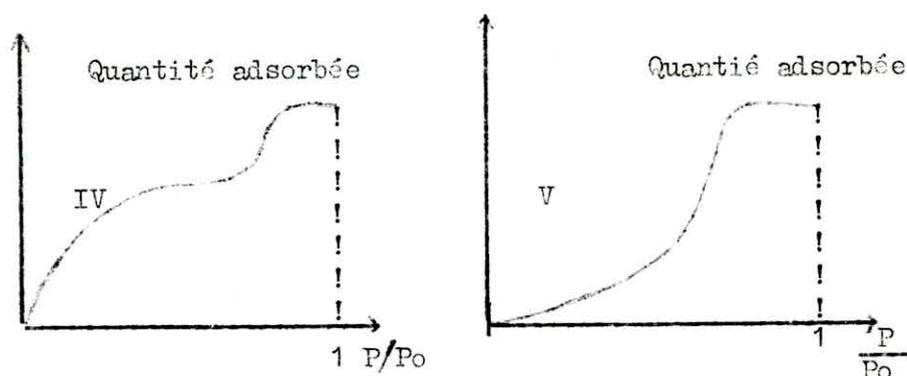
Les isothermes d'adsorption s'apparentent à l'un des cinq types suivants : (Fig 41-) C'est l'étude d'un grand nombre de résultats publiés par divers chercheurs et qui a permis à BRAUNER, EMMETT et TELLER de reconnaître qu'au-dessous des températures inférieures à la température critique du gaz, les isothermes se divisent en cinq groupes.

L'isotherme du type I représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux.

L'isotherme du type II, III, IV et V impliquent la formation de couches polymoléculaires.

L'adsorption de la première couche peut être physique ou chimique, mais les suivantes sont adsorbées physiquement.





(Fig - 1 -)

2.3. Equilibre d'adsorption en phase liquide :

GILES et ses collaborateurs (en 1960) ont classé les isothermes en phase liquide en quatre groupes principaux (Fig n° 2). Les courbes du type "S" 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. L'effet coopératif explique le fait que l'adsorption devient progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes à cause d'une attraction latérale. Ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

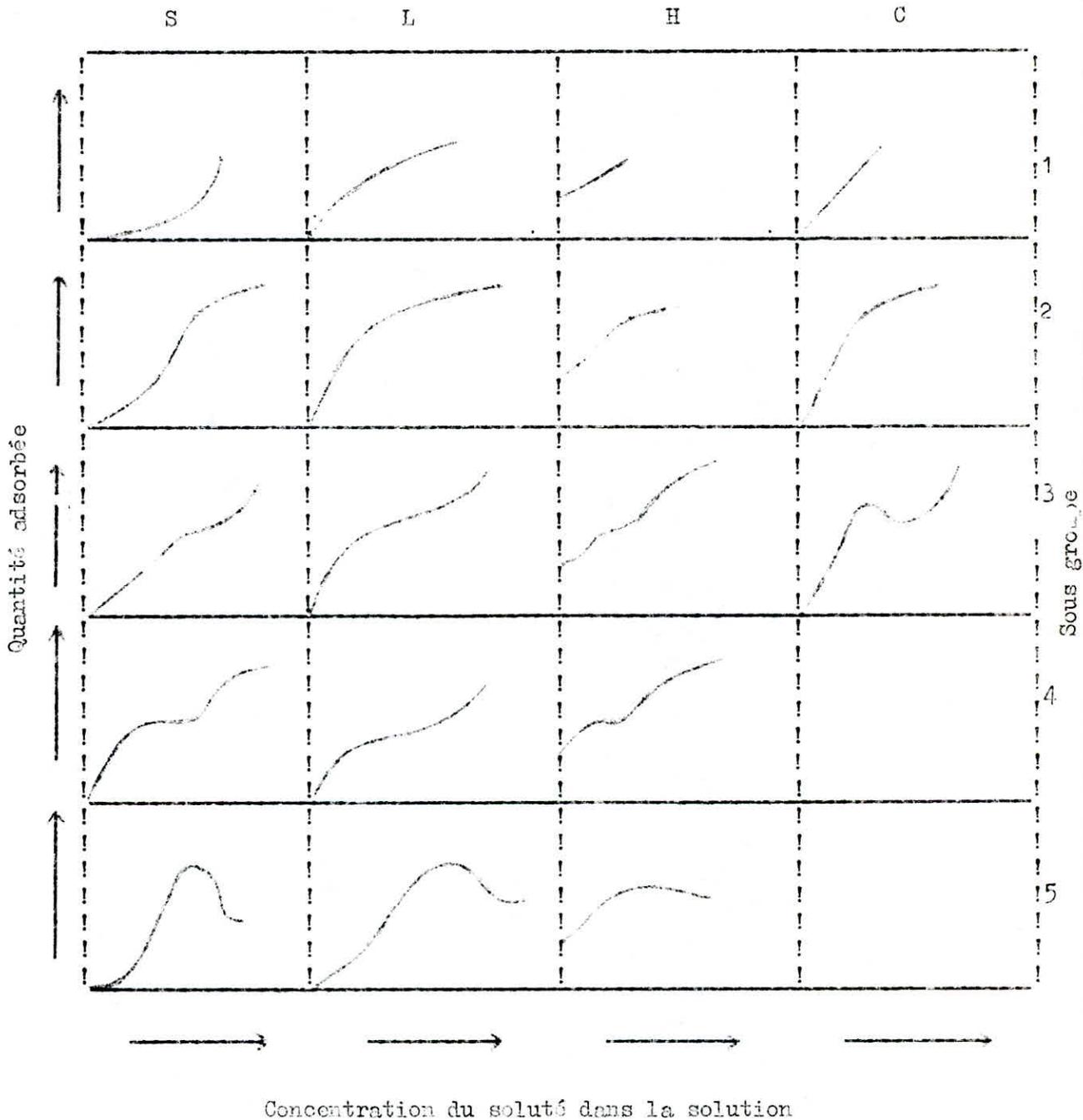
Les courbes du type "L" ou langmuir sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Les courbes "H" ou hautes affinités existent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre aussi dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécules et lorsque le soluté s'agglomère en icelles ioniques.

L'isotherme du type "C" est caractérisée par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire.

Une augmentation de l'adsorption au delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, (pour former un film plus compact), ou bien la formation des polycouches.



(Fig N° 12)

2.4. Equations des différentes isothermes :

1.4.1. Equation de FRIEDLICH :

Elle concerne le cas d'adsorption en monocouche localisée et sans interaction.

Elle peut être représentée par la formule empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = K P^n \quad (\text{en phase vapeur}).$$

où X est la quantité de gaz (en mg ou ml à T.P.N) adsorbé pour m grammes de solide, P la pression à l'équilibre, K et n des constantes expérimentales positives, fonction de la température et de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant. Pour des solutions diluées, l'adsorption d'un constituant donné suit la même relation :

$$\frac{X}{m} = K C^n \quad (\text{en phase liquide})$$

généralement n varie de 0,3 --- 0,5 et l'adsorption est d'autant plus forte que n est petit.

2.4.2. Théorie de Langmuir :

Selon cette théorie les substances collectrices forment des couches monomoléculaires à la surface des particules solides. Pour certains systèmes, l'adsorption du type I est mieux représentée par l'équation proposée par Langmuir.

$$\frac{X}{m} = \frac{a P}{1 + b P} \quad \text{ou} \quad m = m_0 \frac{b P}{1 + b P}$$

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

L'équation repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.
- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques, il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.
- On notera qu'aux basses températures, l'équation de Langmuir se réduit à :

$$m = m_0 b P$$

Une relation assimilable à la loi d'HENRY.

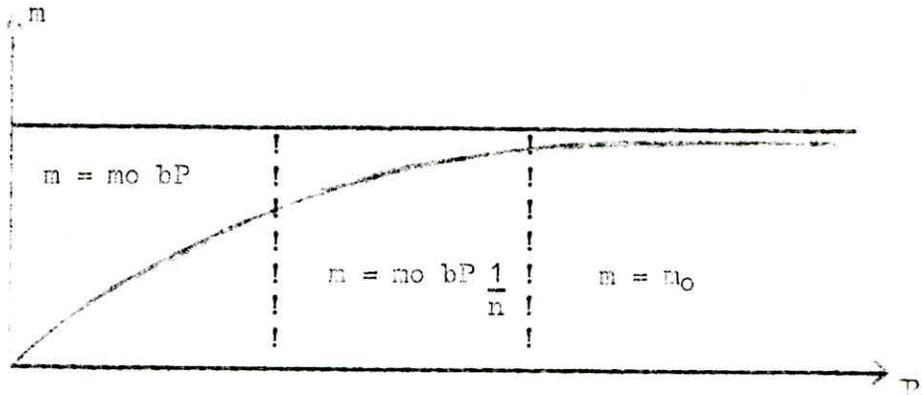
- Aux pressions élevées :

$$m = m_0 \frac{b P}{b P} = m_0$$

Aux pressions intermédiaire, l'équation se réduit à :

$$\frac{X}{m} = KP^n \text{ ou } m = m_0 bP \frac{1}{n}$$

C'est à dire assimilable à l'équation de FREUNDLICH.



5 (Fig - 3 -)

2.4.3. Equation du B.E.T. :

L'adsorption s'effectue en couche polymoléculaires.

A part les systèmes qui donnent les isothermes du type I, tout autre processus d'adsorption donne des couches polymoléculaires.

La polycouche sera d'autant plus épaisse que l'affinité adsorbant- adsorbé est plus importante.

Pour expliquer la forme des isotherme en S, BRUNAUER, EMMETT et TELLER, développèrent la théorie de Langmuir pour permettre sur application dans le cas d'adsorption polymoléculaire. Une des hypothèses supplémentaires fut la possibilité de coexistence des couches superposées.

L'équation du B.E.T. est comme suit :

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

où V est le volume à (T.P.N) de gaz adsorbé à la pression P sur le solide donné.

V_m le volume à (T.P.N) nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur le même échantillon de substrat.

P_0 : La tension de vapeur de l'adsorbé liquide.

C : Constante.

2.4.4. Théorie du potentiel de Polanyi :

Cette théorie a l'avantage de ne pas reposer sur un modèle théorique bien défini de la couche adsorbée.

selon la théorie du potentiel, la couche adsorbée a les caractères diffusionnels, c'est à dire sa densité change avec la distance de la surface du solide. Par exemple :



La couche adsorbée n'est pas informe.

La théorie de POLANYI est basée sur deux fonctions.

- Le potentiel molaire adsorbant (ξ).

- Le volume de gaz adsorbé dans une couche superficielle (ϕ).

Les forces qui s'exercent sur une molécule gazeuse au voisinage d'un solide diminuent lorsque la distance s'accroît.

Nous pouvons mesurer cette force par un potentiel d'adsorption défini comme étant le travail de cette force lorsque la molécule est amené depuis la phase gazeuse au point P.



L'équation est la suivante :

$$\xi_X = RT \ln \frac{P_0}{P_X}$$

ξ_X : Potentiel d'adsorption pour une masse X de gaz.

P_X : Pression d'équilibre d'adsorption pour une masse X de gaz.

Le processus de construction de la couche adsorbée est représenté par une courbe caractéristique :

$$\xi = f(\phi)$$

ξ : Potentiel molaire adsorbant.

ϕ : Volume du gaz adsorbé dans une couche superficielle.

Le volume adsorbé à l'équilibre est défini par :

$$\phi_X = \frac{X}{PL}$$

ρ_L : Densité d'adsorbant en phase liquide.

POLANYI a trouvé que pour l'adsorption d'un gaz sur un solide donne l'allure des courbes caractéristiques ne dépend pas de la température.

2.4.5. Equation de D.R.K. (DUBININ, RADUSKI, H, KAGANER). :

DUBININ et ses collaborateurs, utilisant la théorie du potentiel de POLANYI ont proposé une équation tenant compte de la fonction du volume de remplissage.

L'équation est de la forme :

$$\text{Log } \theta = D \left(\text{Log } \frac{P_0}{P} \right)^2$$

Où θ est la surface couverte, D une constante pour un système donné.

Toutes ces équations citées trouvent leur application dans divers domaines.

Les théories de FREUNDLICH et LANGMUIR sont utilisées pour la mesure des couches monomoléculaires, mais les théories de B.E.T, POLANYI et D.R.K. sont applicables en couches polymoléculaires.

Ces équations sont valables pour l'adsorption en phase gazeuse. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, on peut utiliser pratiquement ces même équations après une simple transformation et de les contrôler avant leur applications.

I-3-CINETIQUE D'ADSORPTION :

3.1. Généralité :

La capacité d'adsorption et la vitesse d'adsorption sont les deux facteurs les plus importants qui déterminent une marche de processus d'adsorption et son résultat.

En revanche la cinétique d'adsorption s'occupe de la dépendance entre la vitesse de processus et la structure des adsorbants, le type du solide et les conditions opératoires

3.2. Loi cinétique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est classé parmi les réactions équilibrées du moment qu'il y a un équilibre entre les processus d'adsorption et de désorption.

L'équation cinétique s'établit à partir des hypothèses suivantes :

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

Pour cela, nous aurons

$$V = KC (1 - X) - K'X$$

En appelant C_m la concentration d'adsorbant pour couvrir totalement les sites d'adsorption.

\bar{C} : la concentration adsorbée à l'instant t , nous aurons $X = \frac{\bar{C}}{C_m}$

par conséquent : $V = KC (C_m - \bar{C}) - K' \bar{C}$

avec : $K = \frac{k}{C_m}$ et $K' = \frac{k'}{C_m}$

Où la vitesse spécifique est donnée par : $V = -\frac{1}{m} \cdot \frac{dN}{dt} = -\frac{V}{m} \cdot \frac{d\bar{C}}{dt}$

Nous pouvons alors écrire : $-\frac{V}{m} \frac{d\bar{C}}{dt} = KC (C_m - \bar{C}) - K' \bar{C}$

En appelant C_0 la concentration initiale de la solution, on a :

$$\bar{C} = (C_0 - C)$$

d'où : $\frac{V}{m} \frac{dC}{dt} = KC (C_m - C_0 + C) - K' (C_0 - C)$

à l'équilibre : $V = 0$ et $C = C_e$, on pourra calculer la valeur de K'

$$K' = \frac{K C_0 (C_m - C_0 + C_e)}{C_0 - C_e}$$

La vitesse devient : $-\frac{V}{m} \frac{d\bar{e}}{dt} = K (C - C_e) (C + b)$. (1)

avec $b = C_0 \frac{(\bar{C}_m - C_0 + C_e)}{C_0 - C_e}$

En intégrant l'équation (1), on obtient.

$$\text{Log} \frac{C - C_e}{C + b} = - \frac{(C_e + b) K m}{v} t + \text{Log} \frac{C_0 - C_e}{C_0 + b} \text{ ou } C = X \text{ (par convention)}$$

$$\text{Log} \frac{X - X_e}{X + b} = - \frac{(X_e + b) K m}{\bar{v}} t + \text{Log} \frac{X_0 - X_e}{X_0 + b}$$

3.3.2^e Loi cinétique d'adsorption :

Cette loi a été énoncée par "WEBER". son équation est de la forme :

$$C_0 - C = A \cdot C.$$

Où C_0 = Concentration du soluté à l'instant initial

C = Concentration du soluté à l'instant t .

A = Paramètre caractéristique de l'adsorbant.

q = Quantité d'adsorbant mise en jeu.

3.4. Procédus de transfert de matière : Diffusion :

3.4.1. La diffusion dans le processus d'adsorption :

Le transfert de matière est la migration d'un constituant d'un système depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée vers une autre région où sa concentration est moindre. Cette migration peut avoir lieu sous l'influence du mouvement brownien (on dit que l'on a affaire à la diffusion moléculaire), soit sous l'influence des turbulences à l'intérieur du fluide (on dit que l'on a affaire à la diffusion turbulente).

Le phénomène d'adsorption se compose de trois étapes distinctes :

- La diffusion extérieure, qui est le transfert des molécules adsorbées vers la surface extérieure du grain.

- La diffusion intérieure, qui est le transfert d'adsorbé vers l'intérieur des granules.

- L'adsorption qui consiste en la condensation des molécules du fluide à la surface intérieure de l'adsorbant.

- Diffusion à travers un film.

En analysant la vitesse totale du processus, on peut négliger la 3^e étape car le temps d'adsorption n'est pas plus grand que 10^{-9} à 10^{-8} secondes. On peut exprimer la vitesse de diffusion extérieure par le coefficient volumique de transfert coefficient effectif de diffusion "De en (cm^2/s)

3.4.1.1. Diffusion dans le solide :

a) Diffusion dans les pores d'adsorbant en phase gazeuse :

Dans ce cas, il existe 2 Possibilités.

- Diffusion normale liée à l'écoulement en régime laminaire.
- Diffusion du type KNUDSEN liée à l'écoulement en régime moléculaire.

a-1) Diffusion de KNUDSEN :

On peut admettre qu'il n'existe qu'un seul type de diffusion dans les pores, c'est la diffusion moléculaire.

Cette équation générale nous permet de calculer le coefficient de diffusion de KNUDSEN

$$D_4 = 9,7 \times 10^3 \times r \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

r = Rayon moyen du capillaire.

T = La température absolue.

M = La masse moléculaire d'adsorbat.

a-2) Diffusion normale :

Dans ce cas les 2 lois de FICK sont valables pour faire le calcul de la vitesse de diffusion.

La première loi de FICK se rapporte à la situation où la distribution de la concentration du corps diffusant le long du capillaire, ne varie pas pendant le processus

$$U = D_g \text{ grad } C$$

U : Vitesse du transfert des molécules par unité de section et de temps ($\text{g. cm}^2. \text{s}^{-1}$)

Dg : Coefficient cinématique de diffusion en phase gazeuse ($\text{cm}^2. \text{s}^{-1}$).

C : Concentration du corps qui diffuse (g. cm^{-3}).

La deuxième loi de FICK est appliquée quand le gradient de la concentration change durant le processus.

t : exprime le temps

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} (D_g \text{ grad } C)$$

3.4.1.2. Diffusion superficielle :

Ce phénomène est lié au transfert de matière dans une couche adsorbée à la surface d'adsorbant.

Le coefficient de diffusion superficielle se calcule par la formule suivante.

$$D_s = \frac{1}{2} \bar{v}_s \lambda_s \exp \left(- \frac{E}{RT} \right)$$

- D_s : Coefficient de diffusion superficielle.
- \bar{v}_s : La vitesse moyenne des molécules du gaz.
- λ_s : Le libre parcours moyen en phase superficielle.
- E : Energie d'activation de la diffusion superficielle.
- R : Constante des gaz parfaits.
- T : Température absolue en degrés kelvin.

3.4.1.3. Diffusion intérieure :

Le transfert total des molécules dans les grains d'adsorbant est donc le résultat de la diffusion en phase gazeuse dans les pores (D_g) et de la diffusion superficielle (D_s) à la surface des pores.

Le coefficient effectif (D_e) définit le transfert total. Il est fonction de E , (D_g) et (D_s). On peut le calculer d'après les 2 équations suivantes :

$$D_e = D_s + \epsilon \frac{D_s}{H}$$
$$D_e = D_g \cdot \epsilon \left(1 + H \cdot \frac{D_s}{D_g} \right)$$

- D_e : Coefficient effectif de diffusion.
- D_g : Coefficient de diffusion en phase gazeuse.
- D_s : Coefficient de diffusion superficielle.
- ϵ : Porosité du granulé.
- H : Gradient de l'isotherme d'adsorption

3.4.1. Détermination du coefficient effectif de diffusion :

3.4.2.1. Méthode de CRANK :

Elle concerne les grains sphériques. Dans ce cas la 2^e loi de FICK et utilisée sous la forme

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left(\text{Der}^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \right)$$

Où : C_s : la concentration d'adsorbat.

r : La distance radiale du centre de la sphère.

t : Le temps.

Si on admet que (De) est constant et indépendant de la concentration, l'équation précédente devient.

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = De \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} - \frac{r}{t} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right)$$

La résolution de cette équation est donnée sous la forme de deux paramètres adimensionnels : $\frac{De}{R^2}$ et $\zeta = \frac{rt}{M_{\infty}}$

R : Rayon du grain sphérique.

M_t : La masse adsorbée jusqu'à l'instant t

M_{∞} : La masse adsorbée jusqu'à l'équilibre, c'est à dire, $t = \infty$

La résolution se fait graphiquement. :

On se base sur la courbe $E = 1 - \zeta = f\left(\frac{De}{R^2} t\right)$ (Tirée de TREYBAL)

On porte graphiquement les valeurs $\frac{De}{R^2} t = f(t)$. On obtient une droite de pente $\frac{De}{R^2}$

et connaissant le rayon du grain, on tire De .

3.4.2.2. Méthode de TIPOFEEV :

a - Cas d'un grain sphérique.

$$De = 0,308 \frac{R^2}{\pi^2 t + 0,5}$$

R : Rayon de la sphère.

$t_{0,5}$: temps nécessaire à la saturation de l'adsorbant jusqu'à la moitié de sa capacité.

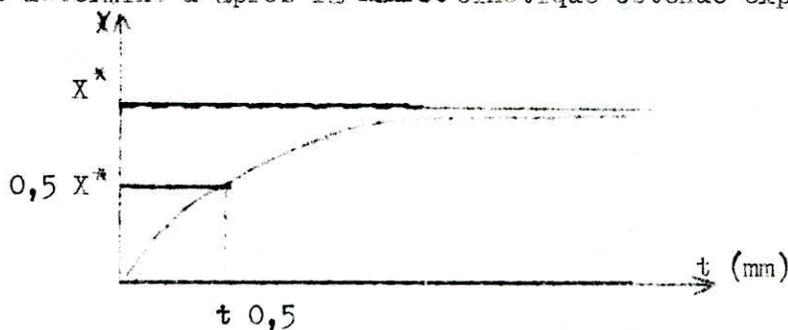
b - Cas d'un grain cylindrique :

$$De = K \cdot \frac{R^2}{\pi^2 t + 0,5}$$

Le coefficient K est fonction de la longueur du cylindre L et de son rayon, il dépend du rapport $\frac{L}{R}$ de la façon suivante :

L/R	1	2	4	∞
K	0,186	0,318	0,450	0,599

t 0,5 est déterminé d'après la **courbe** cinétique obtenue expérimentalement.



3.4.2.3. Méthode de Korta :

Cette méthode est utilisée pour les grains sphérique et cylindrique. Elle est basée sur l'équation suivante :

$$D e = K_g \cdot \frac{R^2}{t}$$

De : coefficient effectif de diffusion.

R : Rayon de la sphère ou du cylindre.

La valeur du coefficient (K_g) dépend de β et du rapport ($\frac{L}{R}$) dans le cas d'un cylindre.

Les valeurs de K sont données par le tableau n° 2.

TABLEAU N° 2

Valeurs de K_{γ} dans le cas d'un cylindre et d'une sphère :

γ	K		
	SPHERE	CYLINDRE	
		L/R = 2	L/R = 4
0.10	0.00909	0.0091	0.0128
0.20	0.0386	0.03913	0.0569
0.30	0.0928	0.0955	0.1365
0.40	0.1775	0.1854	0.2615
0.50	0.3015	0.3195	0.4450
0.60	0.4788	0.5161	0.7098
0.70	0.7340	0.8050	0.0920
0.80	1.1205	1.2533	1.6718
0.85	1.4031	1.5870	2.0966
0.90	1.8060	2.0660	2.7040
0.95	2.4980	2.8920	3.7540
0.97	3.0089	3.5024	4.5330
0.99	4.1074	4.8167	6.2176

A

I.4. ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE :

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz des vapeurs par les solides, cela est sans aucun doute du à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à interpréter avec certitude que l'adsorption en phase gazeuse.

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide (y compris le solvant) manifeste une tendance d'adsorption sur la surface solide. Il y a donc concurrence entre les divers constituants pour le substrat. La quantité de chaque composé adsorbé dépend de sa nature chimique, de sa concentration et de la température.

Si X représente la quantité de soluté adsorbé par une masse m de solide, les résultats peuvent être représentés en portant $\frac{X}{m}$ en fonction de la concentration à l'équilibre de la solution.

Il est important de se rendre compte que $\frac{X}{m}$ n'est pas la vraie quantité de soluté adsorbé car en principe une adsorption du solvant a lieu en même temps, par conséquent l'isotherme que nous obtenons n'est qu'une isotherme d'adsorption apparente.

4.1. Isotherme apparente :

Pour mettre en évidence l'adsorption apparente, nous considérons l'adsorption sur un solide d'un mélange de deux constituants miscibles en toutes proportions.

Dans ce cas, il est commode d'utiliser comme unité de concentration la fraction molaire de l'un des deux constituants, soit X_2 . (Fig 4).

L'isotherme (a) indique qu'aux faibles valeurs de X_1 , il y a une adsorption préférentielle du constituant 1, mais lorsque X_1 croît, l'adsorption du constituant 2 augmente progressivement.

Au point Z, les 2 constituants s'adsorbent en proportions égales à la composition de la solution. Au delà de Z l'adsorption du constituant 2 l'emporte sur celle du constituant 1 et l'adsorption apparente de ce dernier devient négative.

L'isotherme (b) représente un système moins fréquent, où le constituant 1 est adsorbé positivement dans toute la gamme de concentration.

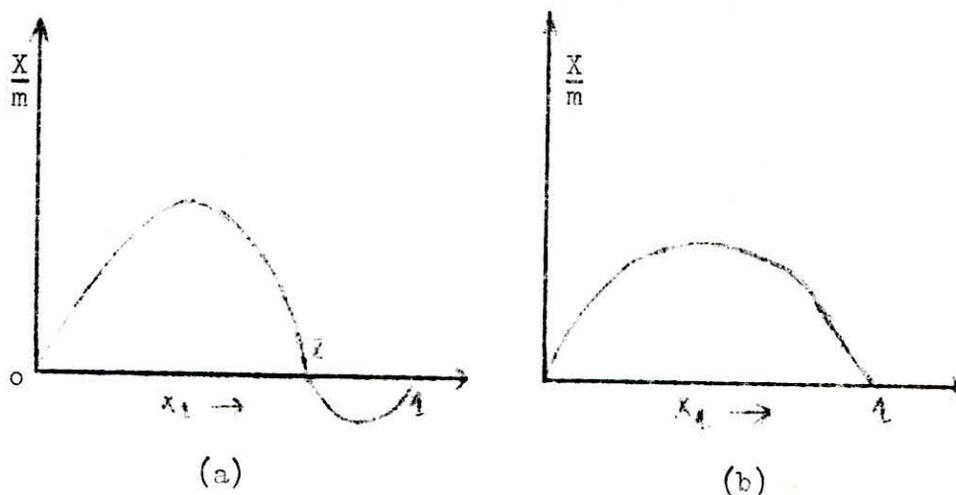


Fig - 4 -

4.2. Isothème individuelle :

La véritable valeur de l'adsorption d'un corps dissous s'obtient par un calcul basé sur l'isothème d'adsorption apparente. La figure (5) représente les isothèmes individuelles (courbes pointillées) obtenues par une méthode de calcul dans le cas de l'adsorption d'un mélange benzène - éthanol sur le charbon à 20° C. La courbe non interrompue représente l'adsorption apparente de l'éthanol.

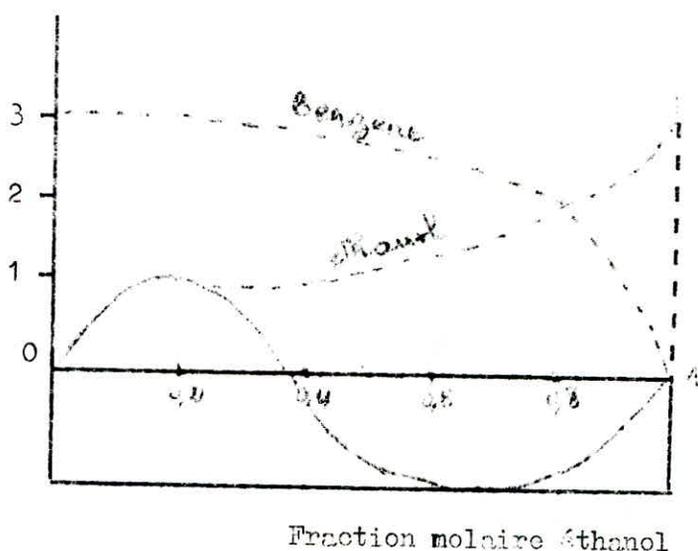


Fig - 5 -

4.2.1. Cas des solutions diluées :

Dans une solution diluée, l'adsorption apparente se confond avec l'adsorption vraie du soluté, même si l'adsorption du solvant est marquée. L'isothème d'adsorption du soluté est généralement obtenue en portant $\frac{X}{m}$ en fonction de la concentration à l'équilibre.

Dans de nombreux cas la courbe ~~possède~~ se rapproche de près à l'isotherme du type I pour l'adsorption d'un gaz.

On peut représenter les isothermes de cette sorte, en utilisant des équations analogues à celles de FRIEUNDLICH et LANGMUIR, où la pression P a été remplacée par la concentration C à l'équilibre.

$$\text{équation de FRIEUNDLICH} : \frac{X}{m} = K C^n$$

$$\text{équation de LANGMUIR} : \frac{X}{m} = \frac{ac}{1 + bc}$$

4.3. Relations mathématiques des isothermes d'adsorption en phase liquide :

4.3.1. Equation de FRIEUNDLICH :

L'équation de FRIEUNDLICH s'écrit :

$$X = K Y^n$$

Où X : concentration du soluté dans l'adsorbant à l'équilibre (mole/g).

Y : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mole/l).

n et K sont des constantes expérimentales positives.

4.3.2. Equation de LANGMUIR :

L'équation de LANGMUIR est applicable pour une monocouche et s'écrit :

$$X = m_0 \frac{bY}{1 + bY}$$

Où X : Concentration du soluté dans l'adsorbant à l'équilibre. -(mole/g)!

Y : Concentration du soluté en solution à l'équilibre (mole/l).

m₀: Quantité du soluté quand toute la surface est recouverte _____

b : Constante expérimentale.

4.3.3. Equation du B.E.T. :

Pour l'adsorption en phase liquide, l'équation du B.E.T. peut s'écrire :

$$\frac{C^*}{\bar{C}^* (C_r - C^*)} = \frac{1}{\bar{C}_m a} + \frac{(a - 1) C^*}{\bar{C}_m a C_r}$$

Où C* : Concentration du soluté en solution à l'équilibre (mole/l).

\bar{C}_m : Concentration du soluté dans l'adsorbant pour couvrir une couche monomoléculaire (mole/g).

C_r : Concentration restante en solution jusqu'à la saturation complète de l'adsorbant (mole/l)

C* : Concentration du soluté dans l'adsorbant à l'équilibre (mole/g).

a : Constante de l'équation de B.E.T.

C_m : se calcule par la pente et l'ordonnée à l'origine de l'équation ci dessus.

Si on porte $\frac{C}{C^* (C_m - C^*)}$ en fonction de C^*

La surface spécifique a_s de l'adsorbant est donnée par l'expression :

$$a_s = \frac{C_m \cdot N \cdot T^2}{C^*}$$

Où a_s : Surface spécifique (m²/g).

N : Nombre d'Avogadro (6,023.10²³ molécules/molés).

T : Aire moléculaire de la molécule adsorbée (Å²).

I.5. ETUDE DE L'AGITATION :

5.1. But de l'agitation :

L'agitation sert à créer dans un fluide un état de mouvement qui peut avoir pour but non seulement le mélangeage, mais aussi l'amélioration ~~de charge thermique de réaction chimique~~, ~~car le l'agitation naturelle~~ ~~par diffusion est trop faible~~, dans la plus part des cas, on fait appel à des ~~moyens d'agitation mécanique~~. Pour un mélangeur, l'agitation mécanique a pour objet de mélanger les différentes phases mise en jeu afin de favoriser leur contact et surtout de réaliser une turbulence locale ou généralisée qui accélère le transfert de masse ou de chaleur.

5.2. L'agitateur :

Le rôle principal de l'agitateur est d'approvisionner les particules solides en fluide et assurer la suspension de ces particules dans le mélangeur.

5.2.1. Types d'agitateurs :

Il existe plusieurs types d'agitateurs.

On peut citer : L'agitateur feuille, l'agitateur à pâles, l'agitateur à hélice, l'agitateur turbine, l'agitateur à vis, l'agitateur à disque, ect...

5.2.2. Dimensions des agitateurs utilisés dans l'agitation liquide-solide :

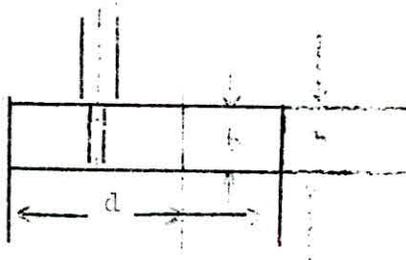
Quand le diamètre de l'agitateur est petit, les particules solides restent en suspension près des parois sans se déposer au centre du mélangeur.

Quand le diamètre de l'agitateur est trop grand, les particules solides 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 avec une vitesse d'agitation constante.

Pour un mélangeur à fond plat :

$$D_{op} = 0,45 \text{ --- } 0,50 D$$

Les dimensions standards de l'agitateur utilisé dans l'agitation liquide-solide sont les suivantes :



$$H = D$$

$$d = \frac{D}{2} \text{ --- } \frac{D}{3}$$

$$b = 0,25 d$$

$$C = 1,5 \text{ Cm.}$$

C : Distance entre le fond du mélangeur et la base de l'agitateur.

H : Hauteur du liquide dans le mélangeur.

D : Diamètre du mélangeur.

Ce travail a été effectué avec un seul type d'agitateur qui est l'agitateur à 4 pâles inclinées.

Cet agitateur a été classé comme étant le plus performant parmi les autres (Projet de Fin d'études : KESRAOUI).

5.3. Type d'agitation :

Pour qu'un mélangeur peut fonctionner dans les bonnes conditions, il faut créer des mouvements 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.

On peut avoir, une agitation douce, moyenne ou violente. C'est l'expérience qui a conduit à qualifier une agitation douce, moyenne et violente.

Pour donner une idée plus précise de ce qu'il faut entendre par là disons que pour un liquide de propriétés voisines de celle de l'eau, une vitesse périphérique de 1,8 m/s correspond d'une agitation douce et qu'une vitesse périphérique de 2,7 m/s correspond à une agitation violente. (La vitesse périphérique dépend du rapport du diamètre de l'agitateur et du réacteur utilisé).

5.3.1. Agitation mécanique dans un système solide liquide :

Il existe 2 objectifs principaux pour l'agitation dans les systèmes solide liquide.

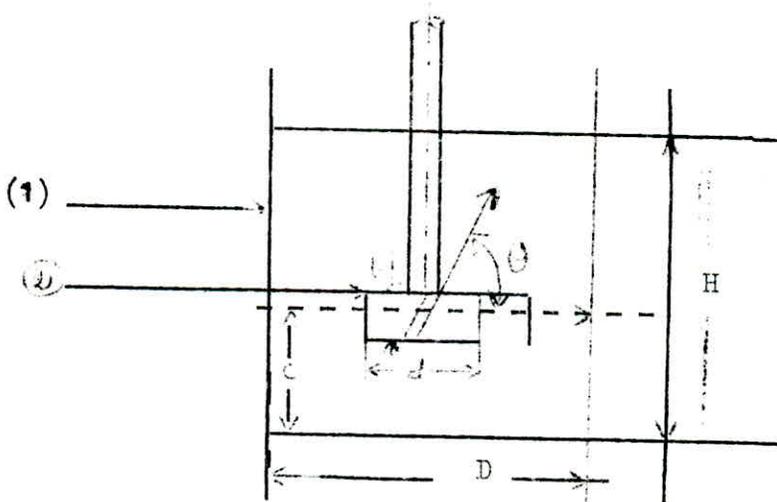
- 1 - La suspension uniforme des particules solides dans le liquide
- 2 - La réduction de la résistance diffusionnelle autour des particules solides.

La suspension uniforme n'est pas facile à atteindre, aussi, elle n'est pas toujours exigée !

Cependant le deuxième objectif est généralement plus important dans la dissolution, les réactions chimiques concernant le solide dans les liquides et surtout l'adsorption. Il est important de déterminer la vitesse critique d'agitation qui permet la fluidisation des particules solides dans le liquide, cette vitesse critique varie largement avec la dimension et le modèle de l'agitateur utilisé.

C'est pour cela que ce travail a été effectué avec l'agitateur optimum.
(Projet de fin d'études KESRAOUI).

5.3.2. Installation utilisée :



L'installation où a eu lieu l'agitation se compose :

- 1 - D'un mélangeur.
- 2 - D'un agitateur.

5.3.3. Vitesse critique d'agitation pour la fluidisation des particules solides :

La vitesse critique N_f dépend essentiellement des dimensions de l'agitateur utilisé. Les facteurs qui influencent la vitesse critique sont :

D : Diamètre du mélangeur.

dp: Diamètre des particules.

Ps: Densité du solide.

PL: Densité du liquide.

np: nombre de pâles

g : Accélération due à la gravité.

La relation liant tous ces facteurs est la suivante :

$$\frac{D^2 n^3 \rho_L}{\mu} = K \left(\frac{d_p n^2}{g} \right)^p \left(\frac{\rho_s - \rho_L}{\rho_L} \right)^q \left(\frac{d_p}{D} \right)^r$$

La corrélation empirique pour le calcul de la vitesse critique d'agitation dans un mélangeur proposé par "Nagata".

$$N_F = K D^{-2/3} d_p^{1/3} \left(\frac{\rho_s - \rho_L}{\rho_L} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu}{\rho_L} \right)^{-1/9}$$

μ : Viscosité du liquide.

5.4. Facteurs intervenant lors d'une agitation !

L'agitation fait intervenir un certain nombre de variables parmi lesquelles on peut citer.

- Trois caractéristiques des corps à agiter : la masse volumique, la viscosité et la tension superficielle.

- Trois caractéristiques cinématiques et dynamiques : La vitesse de l'agitateur, l'accélération de la pesanteur et la puissance absorbée pour vaincre les forces de résistance.

- Deux caractéristiques aussi bien l'agitateur lui-même que le mélangeur dans lequel il fonctionne.

Un phénomène d'agitation sera donc représenté par un certain nombre d'invariants de similitude.

Pour caractériser les deux régimes d'écoulements, laminaire et turbulent on cite :

Le nombre de Reynolds : Re.

Représentant l'action des forces de viscosité.

$$Re = \frac{\rho N d^2}{\mu}$$

ρ : Masse volumique du fluide (Kg/m³).

d : Diamètre d'agitateur (m)

N : Vitesse de rotation (tr/mn).

μ : Viscosité absolue (dapo).

- Pour - $Re < 10$ on a un régime laminaire.
- $10 < Re < 10^3$ - 10^4 on a un régime transitoire.
- $Re > 10^3$ - 10^4 on a un régime turbulent.

Cette limitation de domaine nous permet à son tour la détermination de la puissance nécessaire à l'entraînement de l'agitateur.

a - En régime laminaire.

$P = K \rho N^2 d^3$: Puissance consommée ne dépend pas de la masse volumique du produit agité.

b - En régime turbulent :

$P = K' \rho^3 N^3 d^5$: puissance absorbée ne dépend pas de la viscosité.

I.6. Les méthodes d'analyse :

6.1. Les différentes méthodes d'analyse :

Il existe plusieurs techniques d'analyse, et parmi ces techniques, on peut citer.

- La méthode colorimétrique.
- La méthode iodométrique.
- La chromatographie en phase gazeuse.
- La réfractométrie.
- L'Infra-rouge.
- L'ultraviolet.

6.2. Choix d'une méthode d'analyse :

Notre étude a été basée sur l'analyse avec l'**ultraviolet** (l'appareil est un **PYE - UNICAM** qui se trouve à la pharmacie ~~centrale~~ **Alger à l'Algérie**).

6.2.2. Spectrophotométrie :

L'un des buts de la spectrophotométrie est de déterminer quantitativement les valeurs de K caractérisant l'absorption du rayonnement monochromatique par une substance donnée.

Conformément à la division du spectre électromagnétique, selon les longueurs d'onde, en domaines déterminés, on pratique la spectrophotométrie en I.R. dans le visible et en U.V.

L'U.V. et le visible permettent le développement des spectres électroniques des molécules, l'IR celui des spectres de vibrations.

L'appareillage utilisé de nos jours permet de mesurer les spectres ultraviolets dans le domaine 200 à 400 nm, les spectres visibles 400 à 700 nm, et les spectres IR de 700 à 30.000 nm.

6.2.2. Spectrophotométrie en U.V. et dans le visible :

Les déterminations opérées dans l'U.V et le visible ne peuvent intéresser que les substances présentant certaines particularités de structure (composés aromatiques, composés à liaisons conjuguées multiples, composés de plusieurs métaux, etc....).

Bien que la spectrophotométrie puisse porter sur les substances en état gazeux, liquide, solide ou dissous, le plus grand nombre de ces mesures concerne les solutions.

Pour déterminer la concentration des solutions par méthode spectrophotométrique, on fait appel à la loi de BEER - LAMBERT sous la forme :

$$D = \epsilon_{\lambda} l C$$

6.2.3. Appareillage et technique d'analyse :

Le spectrophotomètre permet la mesure de la densité optique et la transmission, il comprend :

- Une source d'intensité I_0 (exp : Lampe de tungstène, lampe à hydrogène, à Xéron ou à mesure).
- Un monochromateur (filtres, prismes, réseaux).
- Une cuve d'épaisseur l .
- Un détecteur (oeil, cellule photoélectrique, photomultiplicateur).

La détermination s'effectue :

1°) Par une courbe d'étalonnage $D = f(C)$ déterminée à λ constante avec des solutions de concentrations connues. La concentration C_x d'une solution inconnue correspondant à la densité optique D_x est déterminée graphiquement.

2°) Par étalon externe.

On compare D_x d'une solution inconnue C_x , à D_e d'une solution étalon C_e . Si la loi de BEER-LAMBERT est respectée :

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon_{\lambda} l C_x \\ D_e &= \epsilon_{\lambda} l C_e \end{aligned} \Rightarrow C_x = C_e \frac{D_x}{D_e}$$

Il n'est donc pas nécessaire de connaître ϵ_{λ} .

3°) Par étalon interne.:

On mesure D_x de la solution inconnue C_x et D_{x+a} à laquelle on a ajouté une concentration connue C_a d'où :

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon_{\lambda} l C_x \\ D_{x+a} &= \epsilon_{\lambda} l (C_x + C_a) \end{aligned} \Rightarrow \frac{D_{x+a} - D_x}{D_{x+a}} = \frac{C_a}{C_x + C_a}$$

6.2.4. Spectrophotométrie d'absorption moléculaire :

Principe :

Une cuve de 1 Cm, renfermant une solution de la substance à doser, de concentration C (mole/l) est traversée par un rayon incident monochromatique d'intensité I_0 ; après absorption, l'intensité de ce rayon est I .

$$D = \epsilon_{\lambda} l C = \log \frac{I_0}{I} \quad T = \frac{I}{I_0}$$

ϵ_{λ} : Coefficient d'extinction moléculaire à la longueur d'onde .

D : Densité optique (Donnée par l'appareil).

T : Transmission.

Cette expression (loi de BEER-LAMBERT) est très favorable à un dosage puisque D est proportionnelle à C.

ϵ_{λ} est déterminée expérimentalement à l'aide d'une solution connue de la substance à doser et aussi c'est une constante caractéristique de la substance absorbante pour une température et une longueur d'onde données.

La densité optique peut aussi s'écrire :

$$D = \epsilon_{\lambda} l C + \Delta$$

L'incrément Δ rend compte de l'absorption des substances étrangères, y compris celle du solvant.

On évalue Δ en mesurant l'intensité I' transmise à travers la cuve contenant tous les corps sauf celui à doser (essai à blanc).

$$\Delta = \log \frac{I_0}{I'}$$

PARTIE EXPERIMENTALE

II. ARTIE - XPÉRIMENTALE -o-

II.1. PRODUITS UTILISES :

1.1. Charbon actif :

- Charbon Hollandais STORK.

* Produit industriel :

Densité apparente = 0,412 g/Cm³
Densité réelle = 2,138 g/Cm³
Volume poreux total = 1,959 Cm³/g
Diamètre équivalent = 0,8528 mm (déterminé par analyse granulométrique par tamissage).

1.2. Phénol :

Formule : C₆ H₅ OH
Masse molaire: 94,11g
Densité : 1,071
Pureté : Supérieure à 99%

II.2. TECHNIQUE D'ANALYSE :

2.1. Technique d'analyse pour l'absorption du phénol sur charbon actif :

Pour étudier l'adsorption du phénol sur le charbon actif, nous avons utilisé la méthode ultraviolet.

Pour cette méthode nous avons étalonné le spectrophotomètre par des concentrations connues et avoir la courbe d'étalonnage $D = \frac{1}{l} (X)$, déterminé à λ constante (Fig - 8 -).

C X est la concentration de la solution aqueuse et D la densité optique. La concentration Xx d'une solution inconnue correspondant à la densité optique Dx est déterminée graphiquement.

II.3. PRÉPARATION DES PRODUITS UTILISES :

3.1. Préparation des solutions de phénol :

Nous avons préparé une solution concentrée de phénol et on procède à des dilutions pour avoir les autres solutions de concentrations voulues ; mais il faut tenir compte de la solubilité maximale du phénol dans l'eau. Cette valeur ne doit pas dépasser 87,80 g/l, soit 0,932 moles/l.

3.2. Charbon actif :

Nous avons fait bouillir le charbon actif dans de l'eau distillé pendant au moins une heure pour évaporer les produits volatils susceptibles d'exister. Ensuite nous avons séparé le charbon de l'eau par filtration.

Enfin, le charbon est séché dans une étuve à la température de 110° C environ et mis dans un dessiccateur pour enlever l'humidité qu'il peut renfermer. Nous avons travaillé avec un seul type de charbon actif : charbon actif Hollandais que nous disposons en grande quantité, nous avons pu étudier l'influence de la masse, de la concentration et de la température.

II.4. CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF :

Avant d'aborder l'étude de l'équilibre et la cinétique d'adsorption, nous allons déterminer les caractéristiques physiques et chimiques du charbon actif utilisé.

Les propriétés physico-chimiques qui peuvent caractériser le charbon actif sont :

- La densité réelle ou densité structurelle.
- La densité apparente ou densité du grain.
- Le volume poreux total.
- La surface spécifique.
- Diamètre moyen des grains.

4.1. Densité réelle :

Les charbons actifs se mouillent irrégulièrement et tendent facilement à emprisonner de l'air.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons adopté la méthode suivante pour mesurer la densité réelle de notre échantillon.

On met l'échantillon à analyser dans l'étuve à 100° C dans le but d'éliminer le maximum d'humidité, nous mettons ensuite une quantité du produit à analyser dans un pycnomètre taré que nous remplissons par la suite de méthanol, ce dernier a la propriété de ne pas mouiller le charbon actif. Nous ajoutons la quantité de méthanol nécessaire pour remplir le pycnomètre. Nous pesons le tout. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au poids du charbon actif utilisé.

Soit : m_1 : La masse du produit à analyser (en g)

P_1 : Le poids du méthanol ajouté à m_1 pour remplir le pycnomètre.

P_2 : Le poids de méthanol remplissant le pycnomètre.

d : Densité du méthanol = 0,7917 g/cm³.

La densité réelle (d_{Re}) de notre échantillon est donnée par :

$$d_{Re} = \frac{m_1}{P_2 - P_1} d$$

4.2. Densité apparente :

4.2.1. Mode opératoire :

Dans une éprouvette préalablement lavée et séchée, on met une quantité de charbon actif correspondant à un volume connu. Il est nécessaire de secouer l'ensemble afin de bien tasser les grains. La connaissance de la tare et du poids de (l'éprouvette + Charbon actif) nous permet de connaître le poids de l'échantillon.

La densité apparente est alors.

$$d_{app} = \frac{P}{V} \quad (g/cm^3)$$

P : Poids de l'échantillon (en g)

V : Volume occupé par l'échantillon (cm³).

4.3. Volume poreux total :

Il est exprimé par :

$$V.P.T. = \left[\frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_{Re}} \right] \quad (cm^3/g)$$

Où d_{app} : Densité apparente (en g/cm³).

d_{Re} : Densité réelle (en g/cm³).

Les résultats sont groupés dans le tableau n° 3 :

4.4. Surface spécifique :

La surface spécifique joue un rôle important sur l'équilibre d'adsorption car elle détermine la capacité d'adsorption de l'adsorbant. On la définit comme étant la surface accessible à un adsorbant donné par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m²/g.

La relation donnant la surface spécifique est :

$$S = \bar{C}_m \cdot N \cdot V'$$

Où \bar{C}_m : Concentration du soluté dans l'adsorbant pour couvrir une couche monomoléculaire.

N : Nombre d'Avogadro.

\bar{V}^1 : Aire moléculaire de la molécule adsorbée.

Il est intéressant de comparer les résultats déterminés par calcul avec ceux déterminés par la méthode de B.E.T., mais malheureusement nous ne pouvons pas faire cette expérience.

4.5. Détermination du diamètre moyen des grains :

Nous n'avons pas les spécifications de ce charbon actif Hollandais STORK en grains.

Nous avons déterminé son diamètre par l'analyse granulométrique par tamisage.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

d_i (mm)	m (g)	% X_i	X_i / d_i
1,8000	0,1138	0,0057	0,0031
1,4250	4,2338	0,2132	0,1496
1,0750	6,0459	0,3348	0,3114
0,8050	4,0459	0,2038	0,2531
0,6050	3,1124	0,1568	0,2591
0,4500	1,4066	0,0708	0,1573
0,3775	0,2910	0,0146	0,0386
	$m_i = 19,8494$	$\sum X_i = 0,9997$	$\sum \frac{X_i}{d_i} = 1,1722$

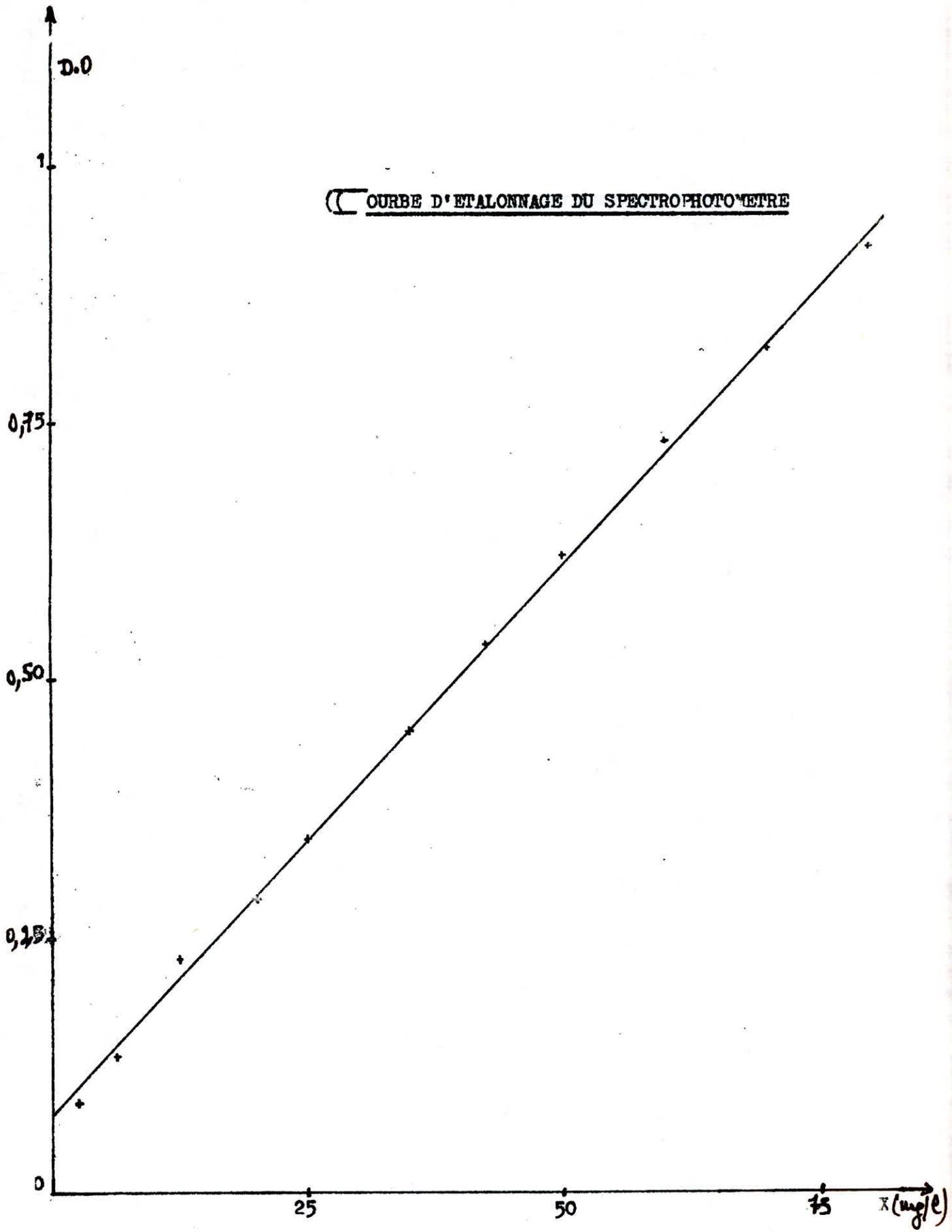
$$\% X_i = \frac{m}{m_i}$$

$$d_p = \frac{\sum X_i}{\sum \frac{X_i}{d_i}}$$

$$d_p = 0,8528 \text{ mm. (diamètre moyen des particules).}$$

Tableau n° 3

Charbon	d_{Re} (g/cm ³)	d_{app} (g/cm ³)	V.P.T. (cm ³ /g)	d_p (mm)
Hollandais STORK	2,412	0,412	1,959	0,8528
en grains				

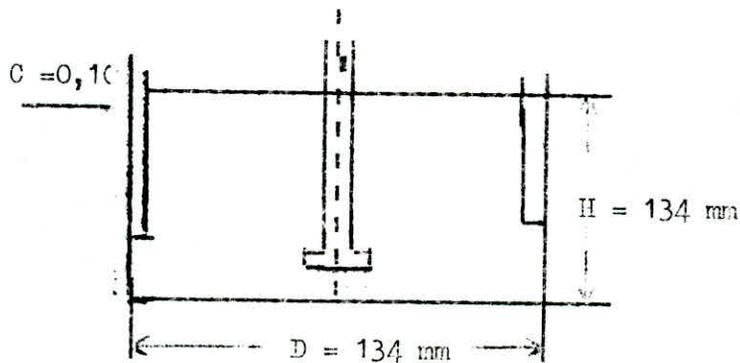


II.5. ETUDE EXPERIMENTALE :

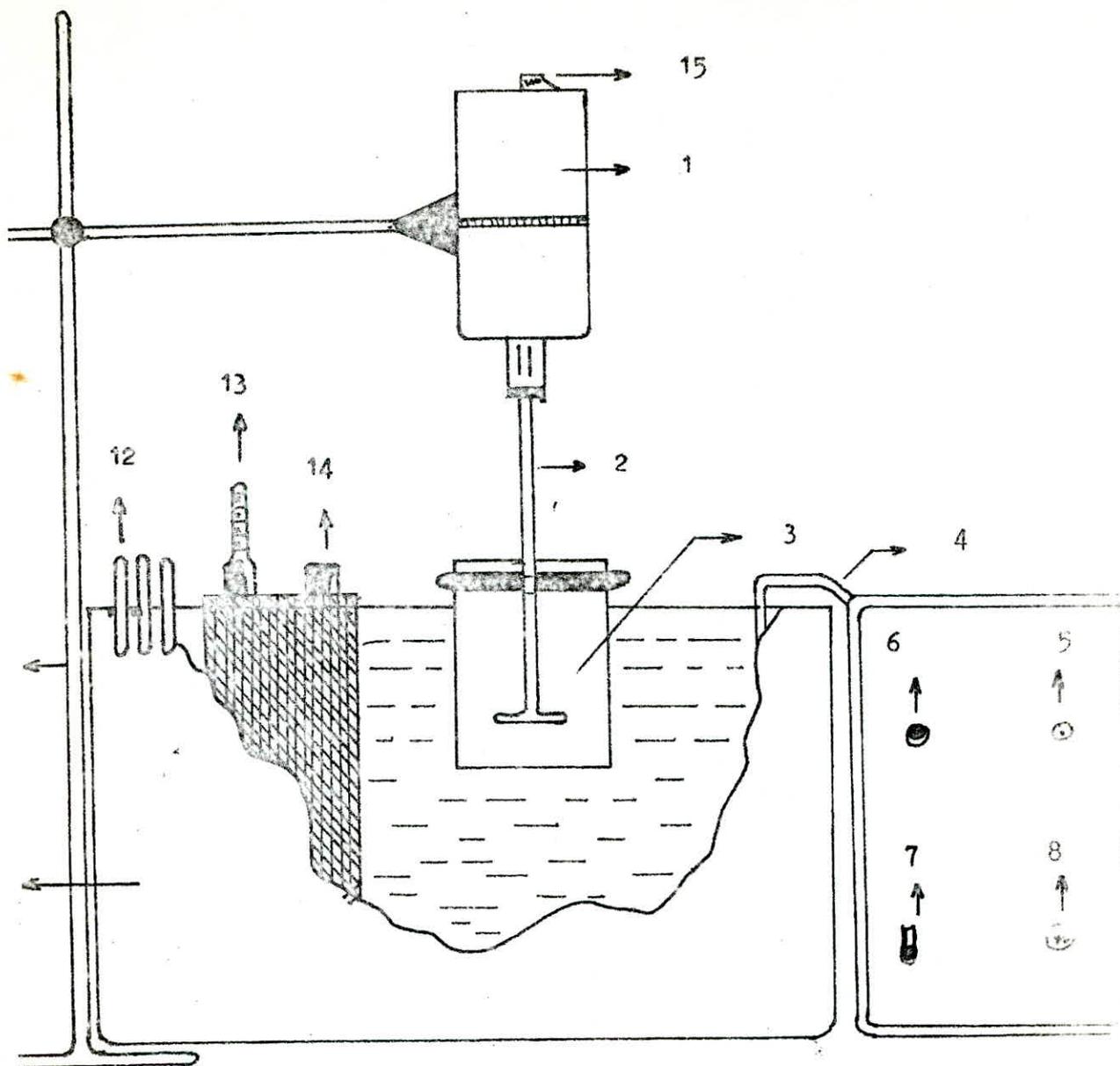
5.1. Description de l'appareillage :

L'appareillage utilisé aussi bien pour l'étude de l'équilibre d'adsorption que pour la cinétique, est représenté par la figure n°1. Il est composé des éléments suivants :

- 1°) Un bac d'eau de chauffage (10), alimenté par la source d'eau (12).
- 2°) Des résistances chauffantes alimentées par la source électrique (9). Le chauffage de ces résistances est régulé à l'aide d'un potentiomètre (8).
- 3°) Un thermomètre (13) et un thermostat (14) arrête le chauffage quand la température désirée est atteinte. Dans ce cas la lampe témoin (6), allumée, s'éteint.
- 4°) Le mélangeur (3) cylindre à fond plat en verre. La hauteur du liquide est toujours choisie égale au diamètre de ce mélangeur ; c'est à dire $D = H = 134 \text{ mm}$. Le volume du liquide est égale à 1,8 litres. Les dimensions ont été choisies suivant les conditions standards normalisées données par la littérature (technique de l'ingénieur).

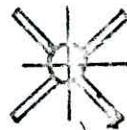
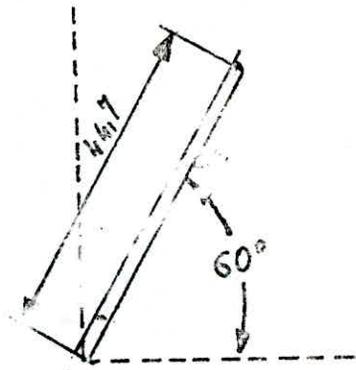
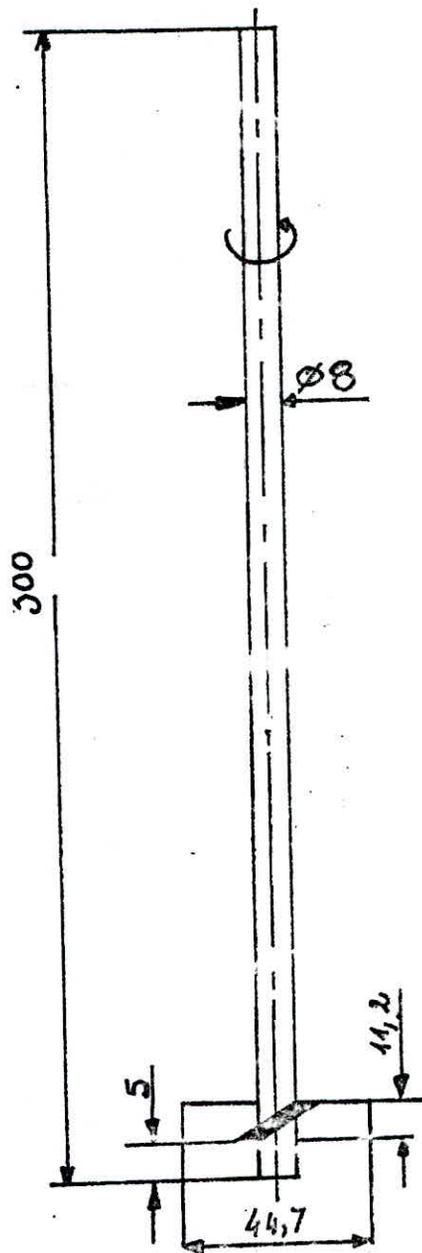


- 5°) Le moteur électrique (1) muni de plusieurs vitesses que l'on peut régler à l'aide du bouton (15)
- 6°) Des statifs (11) sont utilisés pour le maintien du moteur ainsi que le mélangeur afin d'assurer leur fixation (Fig - 6 -)



- | | |
|-------------------|----------------------------------------------------|
| 1. MOTEUR. | 9. SOURCE ELETRIQUE. |
| 2. AGITATEUR. | 10. BAC. |
| 3. BACNET. | 11. STATIFS |
| 4. ELEVA. | 12. ALIMENTATION D'EAU. |
| 5. FUSIBLE. | 13. THERMOMETRE. |
| 6. LAMPE TEOIN. | 14. THERMOSTAT. |
| 7. INTERRUPTEUR. | 15. BOUTON DE REGLAGE DES VITESSES
D'AGITATION. |
| 8. POTENTIOMETRE. | |

S →



II-2) CITATEUR A 6 PALES INCLINEES

II.6. ETUDE DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION :

6.1. Etude de l'équilibre d'adsorption en conditions statiques :

Dans cette première partie, nous allons étudier l'influence de la température.

6.1.1. Mode opératoire.:

Notre bac est préalablement étalonné, on fixe la température de travail, cette température sera contrôlée de temps en temps.

La manipulation comprend les étapes suivantes :

- Dans des erlens de 100 ml, préalablement lavés et séchés dans l'étuve, après refroidissement verser séparément la quantité de solution et de charbon utilisée.
- Bien boucher les erlens avec un bouchon entouré de matière plastique.
- Les laisser dans le bain thermostatique pendant environ 20 mn pour qu'ils prennent la température de bain.
- Verser ensuite la quantité de solution utilisée, boucher et agiter un peu, de temps en temps.
- Attendre l'équilibre d'adsorption tout en agitant tous les 10 mn.
- Prendre ensuite une quantité de solution pour faire l'analyse.

Nous donnons ci-dessous les paramètres que nous avons utilisés durant le processus d'équilibre d'adsorption.

Volume de solution $V = 50$ ml.

Masse de charbon $m = 10$ g

Temps de contact $t = 2$ h

6.1.2. Résultats expérimentaux :

Les résultats sont donnés dans les tableaux (4,5,6).

Nous allons donner le mode de calcul de la quantité Y (ng/g)

Le bilan de matière donne :

$$VX_0 = VX + mY$$

$$mY = V (X_0 - X)$$

$$Y = \frac{V}{m} (X_0 - X) \text{ (ng/g)}.$$

X_0 : Concentration initiale dans la phase liquide (ng/l).

X : Concentration dans la phase liquide à un instant t , à l'équilibre.

Y : Concentration du soluté dans l'adsorbant à l'équilibre (ng/g).

m : Masse de charbon utilisé (10g).

V : Volume de la solution (50 ml).

L'isotherme d'adsorption est obtenue en portant Y en fonction de la concentration à l'équilibre en phase liquide (Fig - 9 -).

TABLEAU N° 4

Equilibre d'adsorption du phénol sur charbon actif hollandais en grain.

T = 25 °C

X ₀ (mg/l)	X (mg/l)	Y (mg/g)
4000	3,6	19,9
9000	14,0	44,9
10000	14,9	49,9
13000	23,0	64,9
16000	32,0	79,8
19000	42,1	94,7
22000	51,0	109,7
25000	60,0	124,7
28000	67,0	139,6
32000	71,0	159,6
40000	76,1	199,6
45000	79,0	224,6
50000	80,0	249,6

TABLEAU N° 5

Equilibre d'adsorption du phénol sur charbon actif Hollandais en grain

T = 30°C

X ₀ (mg/l)	X(mg/l)	Y (mg/g)
4000	3,6	19,9
6000	7,5	29,9
9000	12,5	44,9
10000	15,6	49,9
13000	26,0	64,8
16000	36,0	79,8
19000	46,0	94,7
22000	54,0	109,7
25000	65,0	124,6
28000	70,0	129,6
32000	74,0	159,6
40000	79,6	199,6
45000	83,3	224,5
50000	85,0	249,5

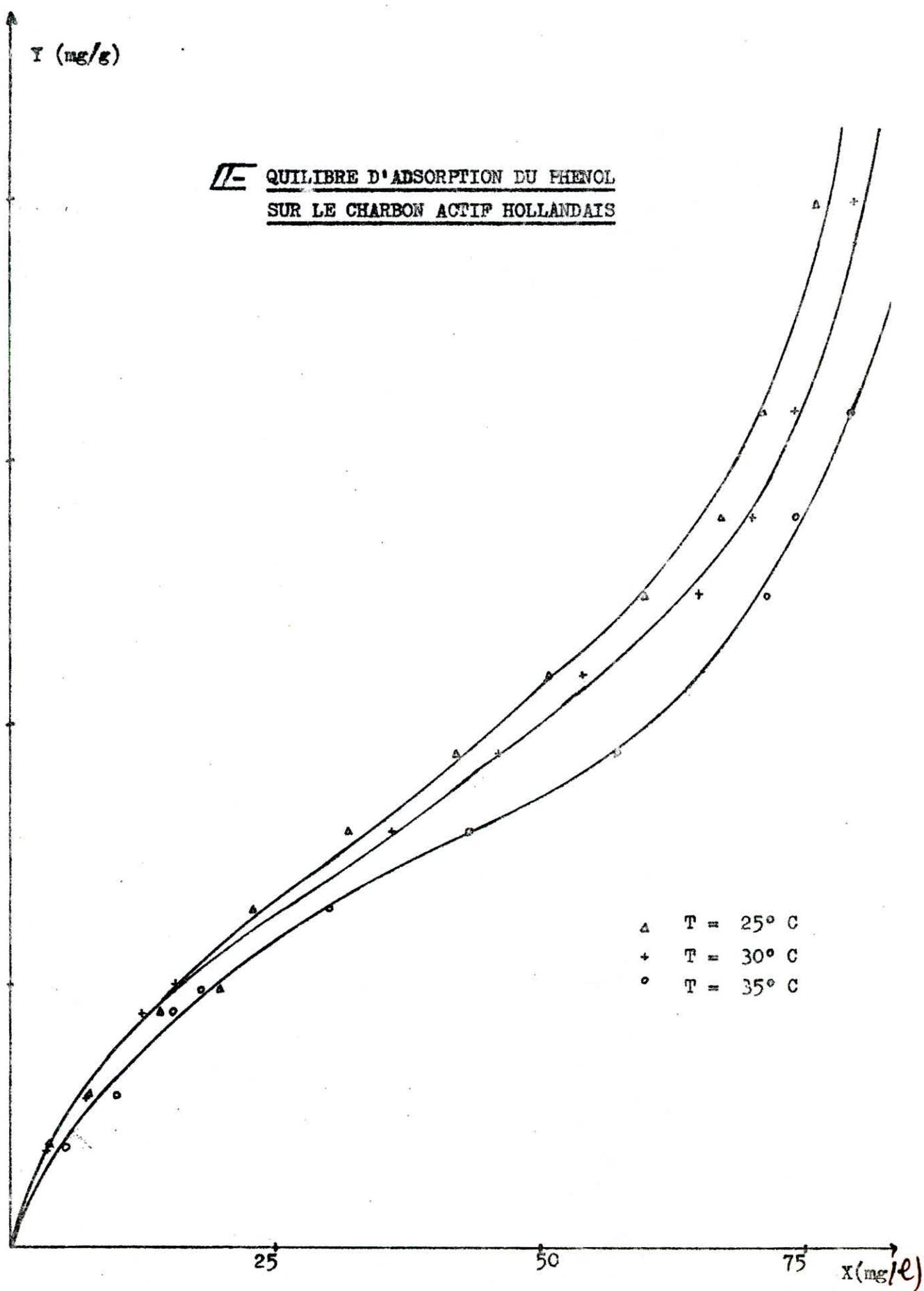
TABLEAU N° 6

Equilibre d'adsorption du phénol sur charbon actif Hollandais en grain

T = 35° C

X° (mg/l)	X(mg/l)	Y (mg/g)
4000	5,10	19,9
6000	10,00	29,9
9000	15,2	44,9
10000	17,9	49,9
13000	30,0	64,8
16000	43,2	79,7
19000	57,1	94,7
22000	65,0	109,6
25000	71,2	124,6
28000	74,0	139,6
32000	79,3	159,6
40000	86,0	199,5

Fig - 9 -



6.1.3. Interprétation des résultats :

Les courbes représentant l'isotherme d'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon actif Hollandais STORK en grains sont du type "S" selon la classification de GILES et ses collaborateurs. Les courbes de type "S" 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. Pour le phénol, c'est le groupement - OH qui se fixe à l'adsorbant parce qu'il est hydrophile. Le fait qu'on obtient des isothermes du type "S" nous permet de dire qu'on obtient tout d'abord une couche monomoléculaire, les couches polymoléculaires se forment par la suite. Cela nous permet de déterminer la surface spécifique de l'adsorbant et aussi la quantité maximale du soluté pour couvrir une couche monomoléculaire. L'influence de la température apparaît légèrement dans le cas de l'adsorption du phénol par le charbon actif Hollandais. La théorie semble vérifiée car la figure n° 9 montre que l'adsorption est importante pour la plus faible température ($T = 25^{\circ} \text{C}$). Ces distinctions n'apparaissent pourtant qu'à partir d'une certaine concentration, la figure n° 9 montre cela pour une concentration supérieure à 16 mg/l environ pour les températures 25°C et 30°C car normalement les eaux résiduaires sont à la température ambiante. La température favorise la désorption, c'est pourquoi la quantité adsorbée devient plus faible aux hautes températures.

6.2. Etude de l'équilibre d'adsorption dans le mélangeur :

6.2.1. Conditions opératoires :

Cette isotherme est obtenue à partir de la cinétique d'adsorption, avec cela nous avons un résultat plus exact.

Température : 30°C

Volume de la solution : 1,8 l

Nous allons calculer la vitesse d'agitation par la formule empirique proposée par "NAGATA".

$$N_F = K D^{-2/3} \frac{1}{\varphi_L} \frac{1}{\varphi_L} (\varphi_S - \varphi_L)^{2/3} \left(\frac{\mu}{\varphi_L}\right)^{-1/9}$$

On a un agitateur à 4 pâles $\Rightarrow K = 191$ (NAGATA P.271)

μ : Viscosité du liquide ; dans notre cas, on a une solution très diluée

en phénol dont la densité est voisine de celle de l'eau (1,071 g/cm³).
On peut l'assimiler à la viscosité de l'eau $\mu = 0,85 \cdot 10^{-3}$ Kg/m.A à 30°C
(PERRY).

$$\begin{aligned} \rho_S &= 2138 \text{ Kg/m}^3 \\ \rho_L &= 1000 \text{ Kg/m}^3 \\ d_p &= 0,8528 \cdot 10^{-3} \text{ m} \\ D &= 134 \cdot 10^{-3} \text{ m} \end{aligned}$$

$$N_F = 356,12 \text{ t / mn}$$

On a travaillé avec une vitesse d'agitation supérieure à N_F pour assurer une suspension complète des particules dans le mélangeur.

Vitesse d'agitation $N = 500 \text{ t / mn}$

6.2.2. Résultats expérimentaux

les résultats sont groupés dans le tableau n° 7.

TABLEAU N° 7

m (g)	X ₀ (mg/l)	X _e (mg/l)	Y _e (mg/g)
13,2	100	1,14	13,48
17,5	250	2,10	25,49
35	1000	2,25	51,31
13,2	200	2,40	26,94
13,2	500	4,30	40,32
17,5	500	5,10	50,90
6,2	200	6,50	56,17
50,9	1000	7,50	35,37
17,5	1000	12,50	101,57
3	200	20,25	107,85
12,5	1000	24,75	140,43
10	1000	36,95	173,35
7,5	1000	55,90	226,59

L'isotherme d'adsorption est obtenue en portant Y_e en fonction de X_e Fig n° 10
L'allure de cette isotherme montre qu'on a une courbe de type "S".

Le fait d'avoir une isotherme de type "S" suggère qu'on a obtenu une couche monomoléculaire et des couches polymoléculaires.

On détermine la quantité maximale d'adsorbat (m_0) pour avoir une monocouche que l'on utilisera dans l'établissement de l'équation cinétique.

Pour cela, on calcule (m_0) à partir de la première partie de notre isotherme qui a l'allure d'une isotherme de LANGMUIR et qui correspond à la formation d'une couche monomoléculaire (Fig n° 11).

L'équation de LANGMUIR est de la forme :

$$Y = \frac{m_0 X}{1 + b X}$$

Après transformation : $\frac{X}{Y} = \frac{1}{m_0} X + \frac{1}{m_0 b}$

En traçant $\frac{X}{Y}$ en fonction de X , on obtient une droite de pente $\frac{1}{m_0}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{m_0 b}$ (Fig n° 12).

L'équation obtenu est : $Y = \frac{12,417 X}{1 + 0,050 X}$

L'isotherme de LANGMUIR nous a donné : $m_0 = 0,248 \text{ g/g}$

6.2.3. Calcul de la surface spécifique :

La surface spécifique est donnée par la formule suivante :

$$a_s = \bar{C}_m \cdot N \cdot V$$

N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ molécules/moles).

V : Aire moléculaire de la molécule adsorbée (pour le phénol $V = 41,2 \text{ \AA}^2$).

\bar{C}_m : Concentration du soluté dans l'adsorbant pour couvrir une couche monomoléculaire.

Ici $\bar{C}_m = m_0 = 0,248 \text{ g/g}$.

$$a_s = \frac{0,248}{94,11} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 41,2$$

$$a_s = 653,92 \text{ m}^2/\text{g}$$

6.2.4. Conclusion :

Nous avons constaté que dans un mélangeur le temps de contact suffisant est vers 2 heures environ.

La formation de la monocouche s'arrête au point d'inflexion de la courbe, c'est à dire quand l'isotherme change de courbure, donc l'équation de LANGMUIR est valable pour la première partie de notre isotherme. La surface spécifique calculée est de l'ordre de $650 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui semble un résultat correct.

Fig - 10 -

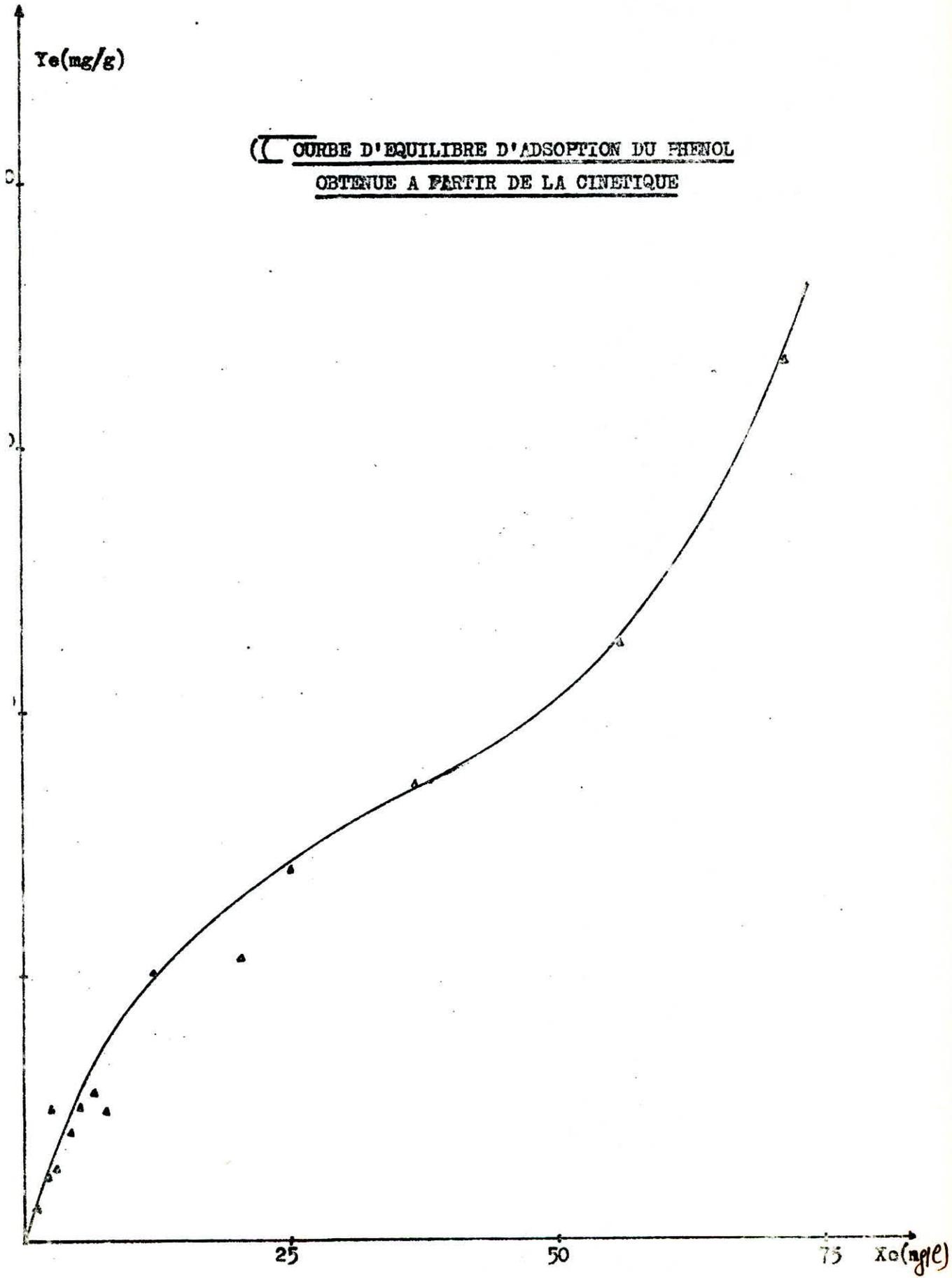
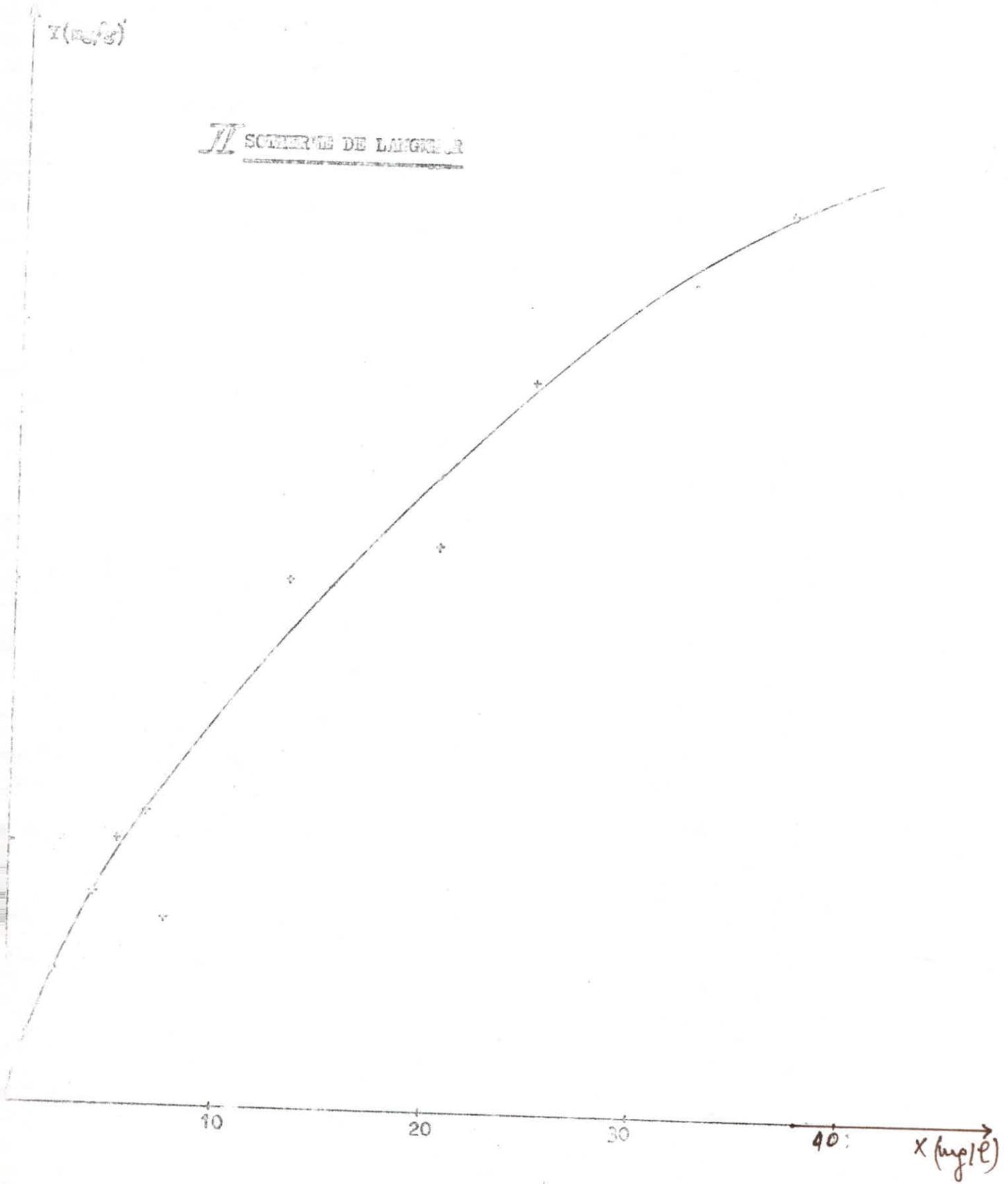
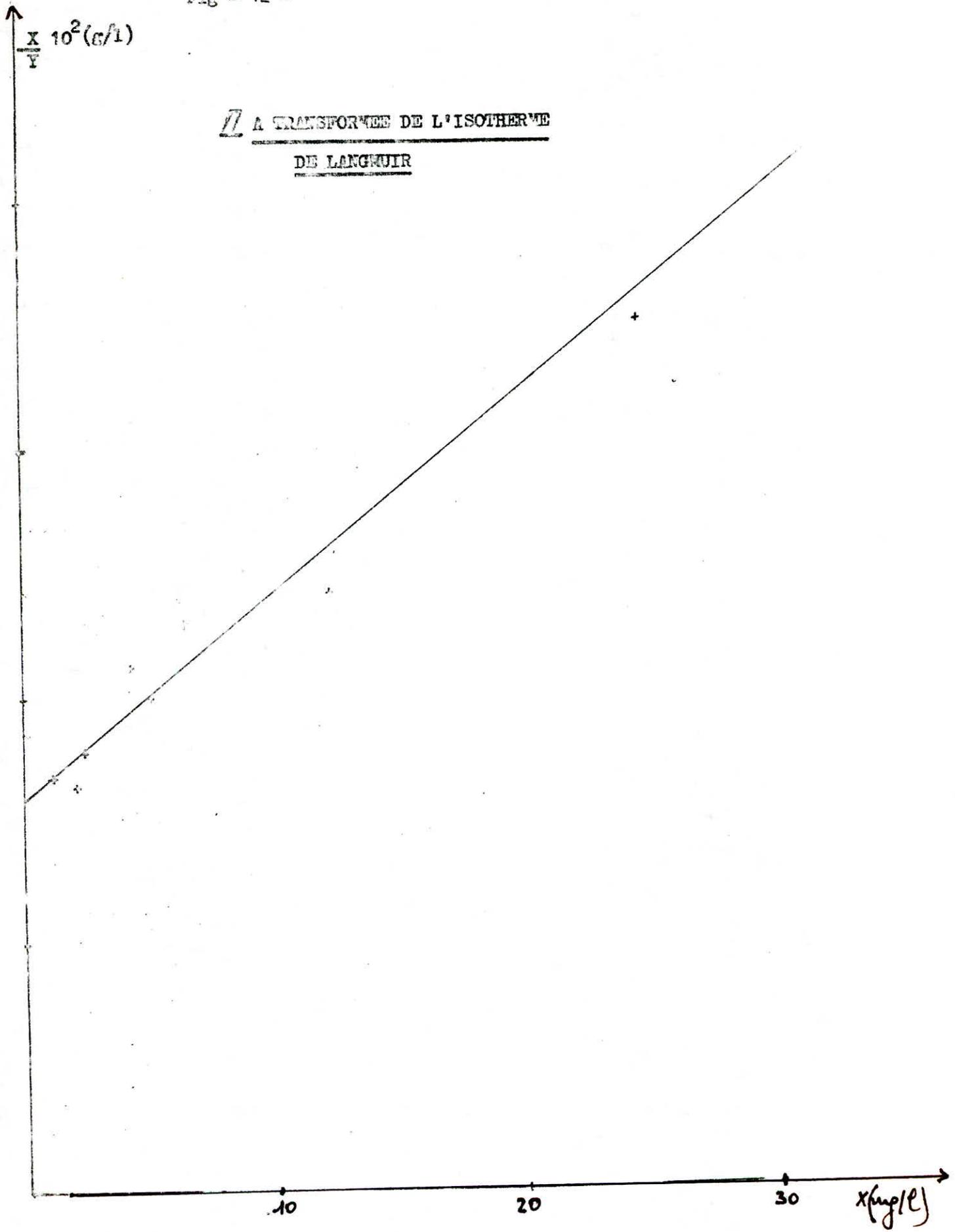


Fig - 11 -





II A TRANSFORMÉE DE L'ISOTHERME
DE LANGMUIR

II.7. ETUDE DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION :

7.1. Mode opératoire :

La manipulation comprend les étapes suivantes :

- Fixer la température de travail.
- Nettoyer le réacteur et mettre à sa position.
- Dans un erlen bien bouché mettre la solution à utiliser dans le bain pendant environ 20 mn.
- Prendre le volume nécessaire et verser dans le réacteur.
- Demarrer l'agitation et aussitôt verser le charbon tout en déclenchant le chronomètre.
- Pour récupérer la solution à analyser, on utilise une seringue de 10 ml.
- Faire successivement les prélèvements jusqu'à l'équilibre.

Les paramètres utilisés pour cette étude sont les suivants :

- Température : 30°C, vitesse d'agitation. $N = 500 \text{ t/mn}$
- Volume de la solution : 1,8 l, distance entre le fond du mélangeur et l'agitateur : $h = 1,5 \text{ cm}$.
- Cette procédure est la même pour toutes les masses de charbon et toutes les concentrations utilisées.
- Les conditions opératoires sont indiquées en tête de chaque série de résultats obtenus expérimentalement.

7.2. Résultats expérimentaux.

Nous avons donné dans un même tableau les résultats de l'étude de l'évolution de la concentration en fonction du temps, nécessaire au calcul du coefficient de diffusion et des constantes de vitesse. Ces tableaux se trouvent dans les pages suivantes :

Etude de l'influence de la masse sur la cinétique d'adsorption

Conditions opératoires :

Serie 1 (Tableau X, 8, 9, 10).

T = 30° C
 V = 1,8 l
 N = 500 t/min
 h = 1,5 Cm
 m = masse du charbon

$$\frac{V}{m} = 0,6 \text{ l/g}$$

TABLEAU N° 3

t (mn)	X (mg/l)	Y (mg/g)	$\log \frac{X - X_e}{X + X_e}$	δ	E = 1 - δ	$\frac{De, t}{R^2}$
0	200,00	0	0,405	0	1	0
1	180,00	12,00	0,437	0,111	0,888	0
2	165,50	20,70	0,463	0,191	0,808	0
3	150,00	30,00	0,496	0,278	0,721	0,005
4	134,50	39,30	0,535	0,364	0,635	0,012
5	162,25	44,25	0,558	0,410	0,589	0,014
10	100,00	60,00	0,650	0,556	0,443	0,038
15	90,50	65,70	0,694	0,609	0,390	0,045
20	77,25	73,65	0,767	0,682	0,317	0,070
40	51,20	89,28	0,996	0,827	0,172	0,135
60	38,05	97,17	1,214	0,900	0,099	0,180
80	28,05	103,17	1,555	0,956	0,043	0,270
100	20,25	107,85	-	1	0	-
110	20,25	107,85	-	1	0	-

$$\frac{V}{m} = 0,24 \text{ l/g}$$

TABLEAU N° 9

t (mn)	X (mg/l)	Y (ng/g)	$-\log \frac{X-X_e}{X-b}$	δ	$E = 1 - \delta$	$\frac{De \cdot t}{R^2}$
0	200,00	0	0,658	0	1	0
1	157,50	12,33	0,745	0,219	0,780	0
2	153,75	13,42	0,754	0,238	0,761	0,006
3	142,50	16,69	0,782	0,297	0,702	0,009
4	126,50	21,34	0,828	0,379	0,620	0,011
10	80,50	34,69	1,013	0,617	0,382	0,052
15	66,25	38,83	1,097	0,691	0,308	0,073
20	51,20	43,20	1,215	0,769	0,230	0,110
30	33,25	48,41	1,427	0,861	0,138	0,162
40	18,50	52,69	1,766	0,938	0,062	0,230
50	12,50	54,43	2,063	0,969	0,031	0,300
60	6,50	56,17	-	1	0	-
70	6,50	56,17	-	1	0	-

$$\frac{V}{m} = 0,136 \text{ l/g}$$

TABLEAU N° 10

t (mn)	X (mg/l)	W (mg/g)	$-\log \frac{X-X_e}{X+b}$	δ	$E = 1 - \delta$	$\frac{De \cdot t}{R^2}$
0	200,00	0	0,969	0	1	0
1	151,25	5,28	1,054	0,195	0,804	0
2	127,50	9,88	1,150	0,366	0,633	0,012
3	100,00	13,63	1,251	0,505	0,494	0,036
4	86,50	15,47	1,312	0,574	0,425	0,040
5	80,25	16,32	1,344	0,605	0,394	0,046
10	46,25	20,96	1,584	0,778	0,222	0,108
15	36,52	22,29	1,691	0,827	0,172	0,135
20	24,75	23,89	1,872	0,886	0,113	0,160
30	9,50	25,97	2,366	0,963	0,036	0,260
40	2,50	26,93	4,215	0,999	0	-
45	2,40	26,94	-	1	0	-
50	2,40	26,94	-	1	0	-

Fig - 13 -

Y (mg/g)

INETIQUE D'ADSORPTION DU PHENOL
SUR LE CHARBON HOLLANDAIS

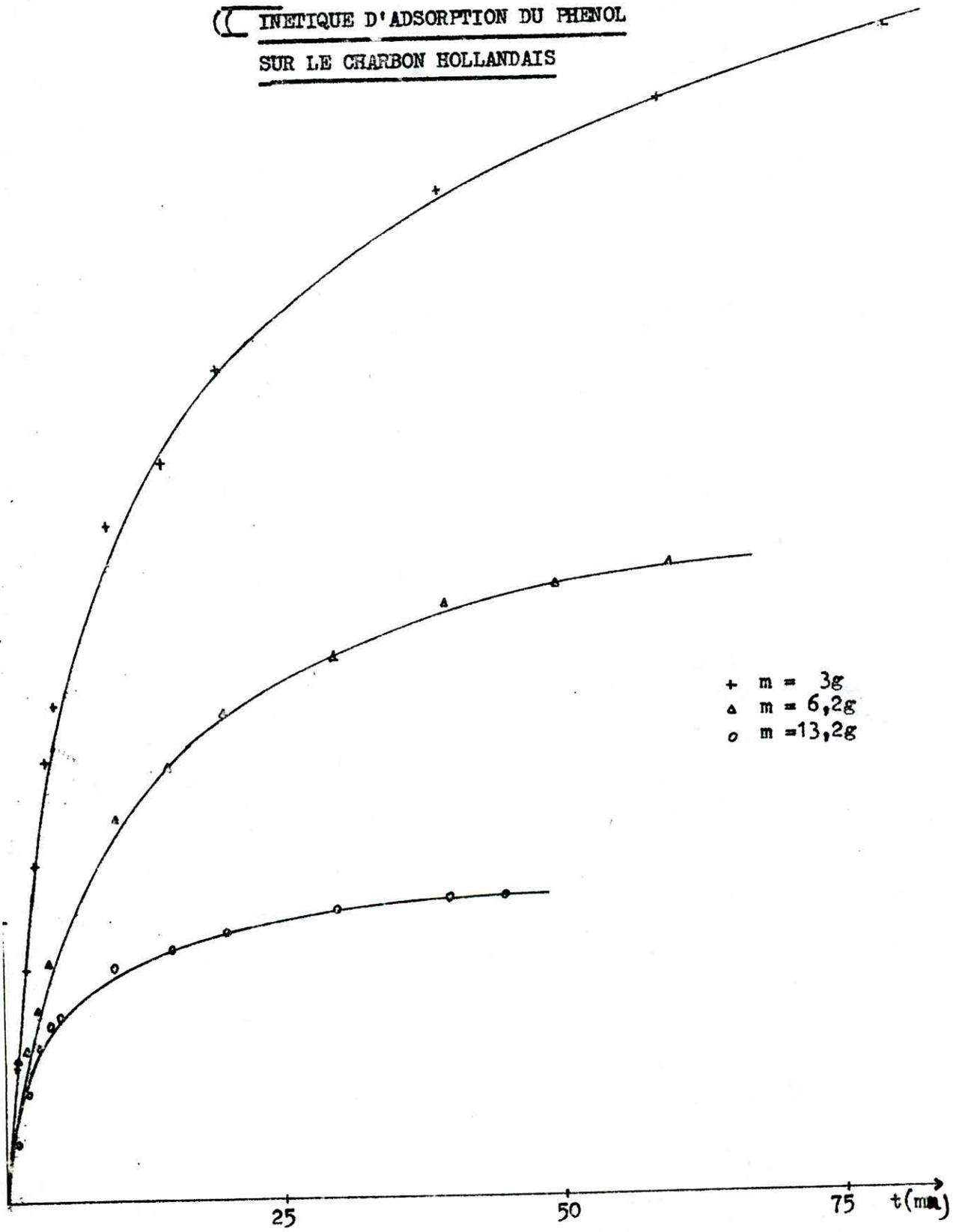
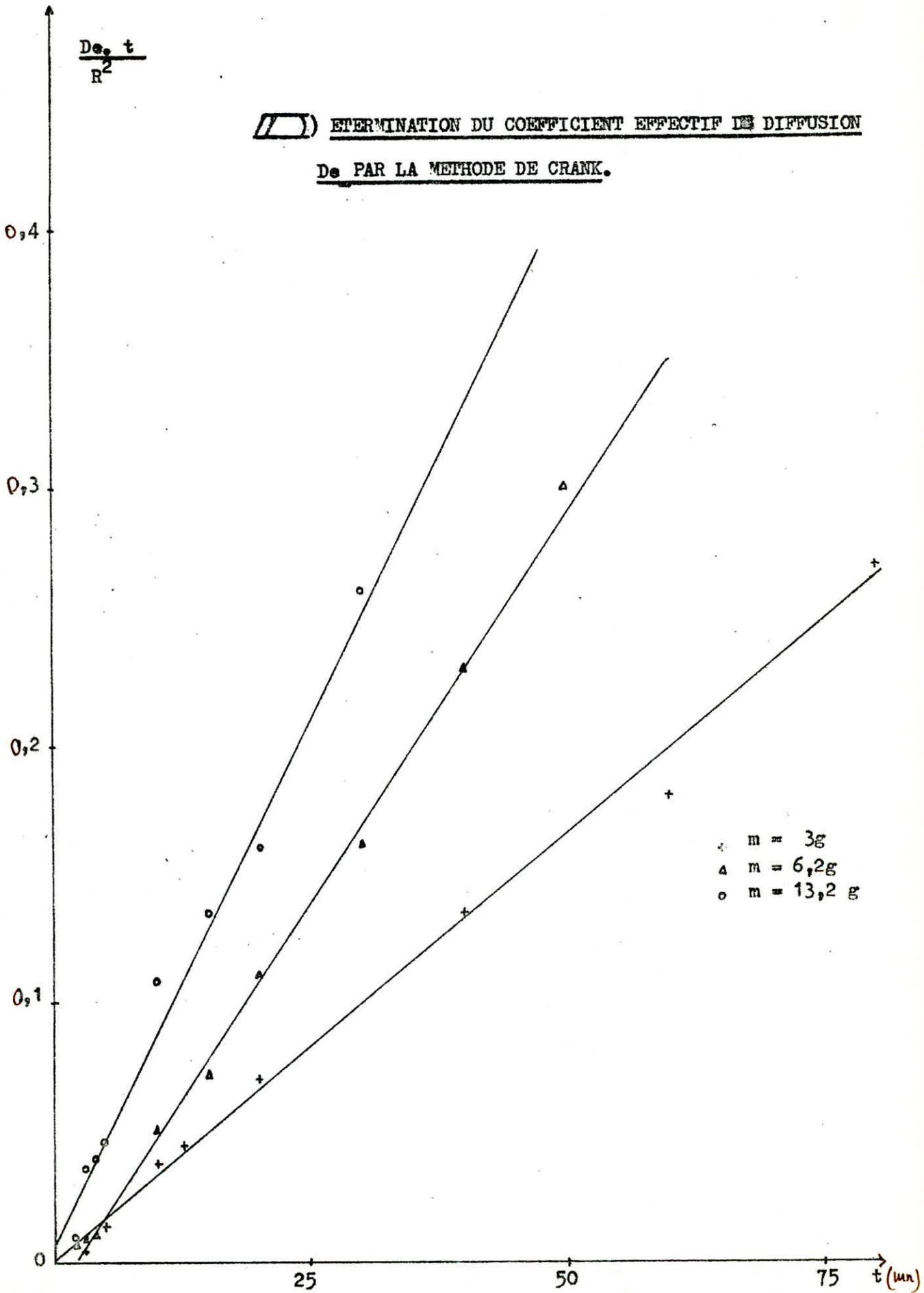


Fig - 19 -



Serie 2 (Tableaux, 11, 12, 13, 14, 15).

$$\frac{V}{m} = 0,24 \text{ l/g}$$

TABLEAU N° 11

t (mn)	X (mg/l)	Y (mg/g)	$-\log \frac{X - X_e}{X + b}$	δ	$E = 1 - \delta$	$\frac{De t}{R^2}$
0	1000,00	0	0,063	0	1	0
5	945,75	13,08	0,067	0,057	0,942	0
10	875,25	29,94	0,073	0,132	0,867	0
20	794,50	49,32	0,080	0,217	0,782	0
30	676,25	77,70	0,093	0,342	0,657	0,010
45	550,72	107,82	0,114	0,475	0,524	0,022
60	450,09	131,97	0,139	0,582	0,417	0,042
90	288,59	170,73	0,215	0,753	0,246	0,100
105	220,00	187,20	0,281	0,826	0,173	0,140
120	176,25	197,70	0,351	0,872	0,127	0,171
150	95,75	217,02	0,677	0,957	0,042	0,270
180	55,90	226,59	-	1	0	-
200	55,90	226,59	-	1	0	-

$$\frac{V}{m} = 0,18 \text{ l/g}$$

TABLEAU N° 12

t(mn)	X(mg/l)	Y(mg/g)	$-\log \frac{X-X_c}{X-b}$	\bar{x}	$E = 1 - \bar{x}$	$\frac{D_c \cdot t}{R^2}$
0	1000,00	0	0,171	0	1	0
5	975,73	15,16	0,184	0,087	0,912	0
10	850,25	26,95	0,196	0,155	0,844	0
20	725,75	49,36	0,224	0,284	0,715	0,008
30	600,05	71,99	0,261	0,415	0,584	0,018
45	475,05	94,49	0,314	0,545	0,454	0,035
60	345,75	117,76	0,399	0,679	0,320	0,075
75	278,24	129,91	0,467	0,749	0,250	0,100
90	186,56	146,42	0,614	0,844	0,155	0,150
120	100,50	161,91	0,920	0,934	0,065	0,220
150	56,75	179,78	1,389	0,979	0,020	0,345
165	36,95	173,35	-	1	0	-
180	36,95	173,35	-	1	0	-

$$\frac{V}{m} = 0,144 \text{ l/g}$$

TABLEAU N° 13

t (mn)	X (mg/l)	Y (ng/g)	$-\log \frac{X-X_e}{X+b}$	ξ	$E = 1 - \xi$	$\frac{D_e \cdot t}{R^2}$
0	1000,00	0	0,257	0	1	0
1	970,5	4,24	0,263	0,030	0,969	0
3	850,25	21,56	0,291	0,153	0,846	0
5	750,75	35,89	0,319	0,255	0,744	0,004
10	649,95	50,40	0,354	0,358	0,641	0,015
15	523,82	68,56	0,412	0,488	0,511	0,022
30	325,50	97,12	0,559	0,691	0,308	0,068
45	195,50	115,84	0,750	0,824	0,175	0,140
60	135,25	124,52	0,911	0,886	0,113	0,180
75	85,75	131,65	1,144	0,937	0,062	0,230
90	42,50	137,88	1,657	0,981	0,018	0,350
105	24,75	140,43	-	1	0	-
120	24,75	140,43	-	1	0	-

$$\frac{V}{m} = 0,051 \text{ l/g}$$

TABLEAU N° 14

t(mn)	X(mg/l)	Y(mg/g)	$-\log \frac{X - X_e}{X + b}$	ξ	$E = 1 - \xi$	$\frac{De \cdot t}{R^2}$
0	1000,00	0	0,685	0	1	0
1	960,00	2,05	0,699	0,040	0,959	0
2	898,50	5,22	0,722	0,102	0,898	0
5	789,00	10,85	0,768	0,211	0,788	0
10	500,00	25,71	0,939	0,501	0,498	0,027
20	307,50	35,61	1,132	0,694	0,305	0,075
30	198,75	41,20	1,212	0,802	0,197	0,117
40	90,00	46,80	1,650	0,912	0,087	0,198
60	63,75	48,15	1,801	0,938	0,061	0,235
80	2,25	51,31	-	1	0	-
90	2,25	51,31	-	1	0	-

$$\frac{V}{m} = 0,035 \text{ l/g}$$

TABLEAU N° 15

t(mn)	X(mg/l)	Y(mg/g)	$-\log \frac{X - X_e}{X + b}$	ξ	$E = 1 - \xi$	$\frac{De \cdot t}{R^2}$
0	1000,00	0	0,849	0	1	0
1	832,50	5,97	0,918	0,168	0,831	0
2	682,50	11,31	0,996	0,319	0,680	0,010
3	540,00	16,39	1,090	0,463	0,536	0,021
4	453,75	19,47	1,161	0,550	0,449	0,029
5	315,00	24,41	1,313	0,690	0,309	0,075
10	165,00	29,76	1,593	0,841	0,158	0,140
15	75,00	32,97	1,955	0,932	0,067	0,231
20	22,50	34,84	2,604	0,985	0,015	0,378
30	7,50	35,37	-	1	0	-
40	7,50	35,37	-	1	0	-

Fig - 14 -

$Y(\text{mg/g})$

INETIQUE D'ADSORPTION DU PHENOL
SUR LE CHARBON HOLLANDAIS.

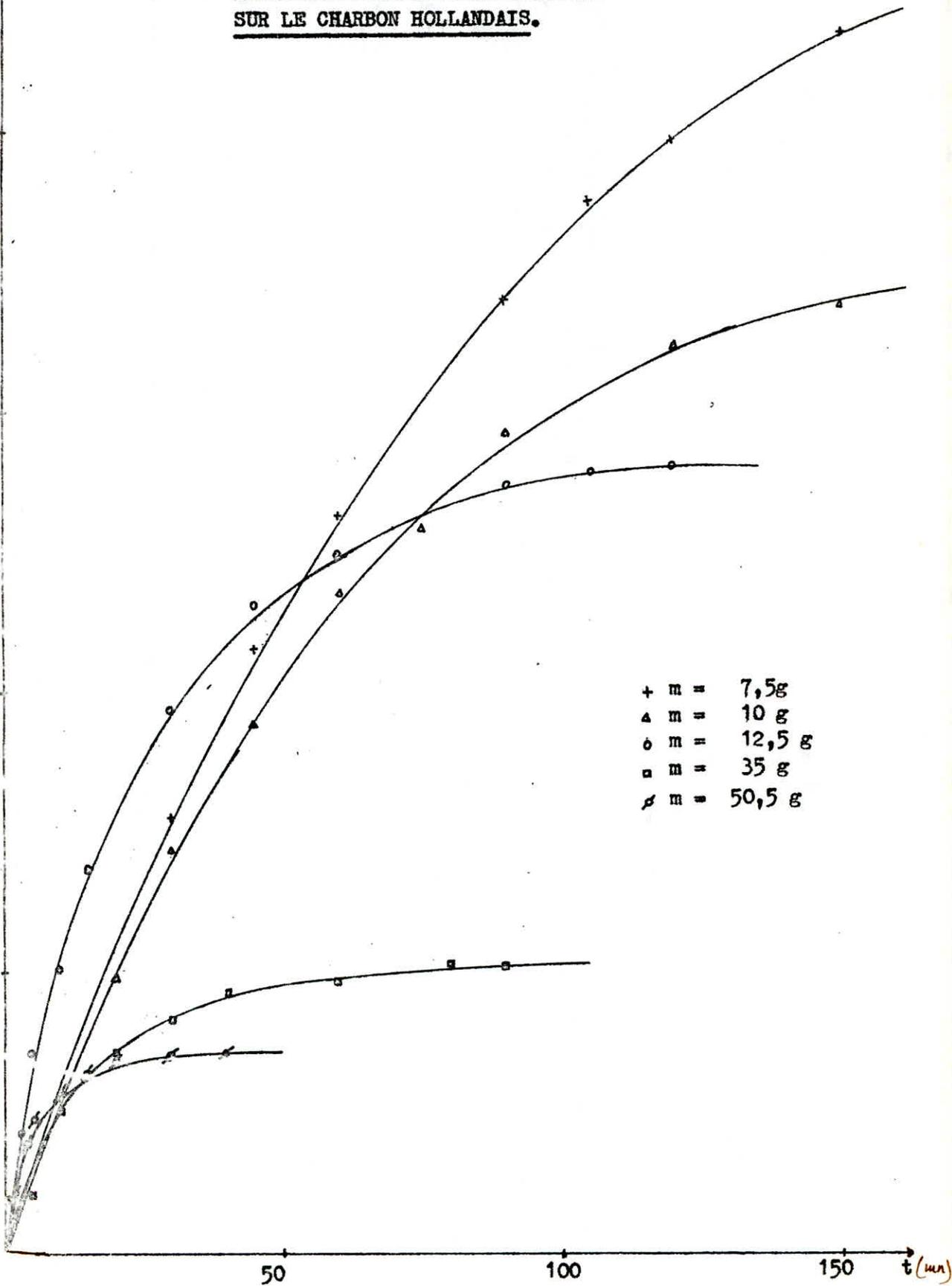
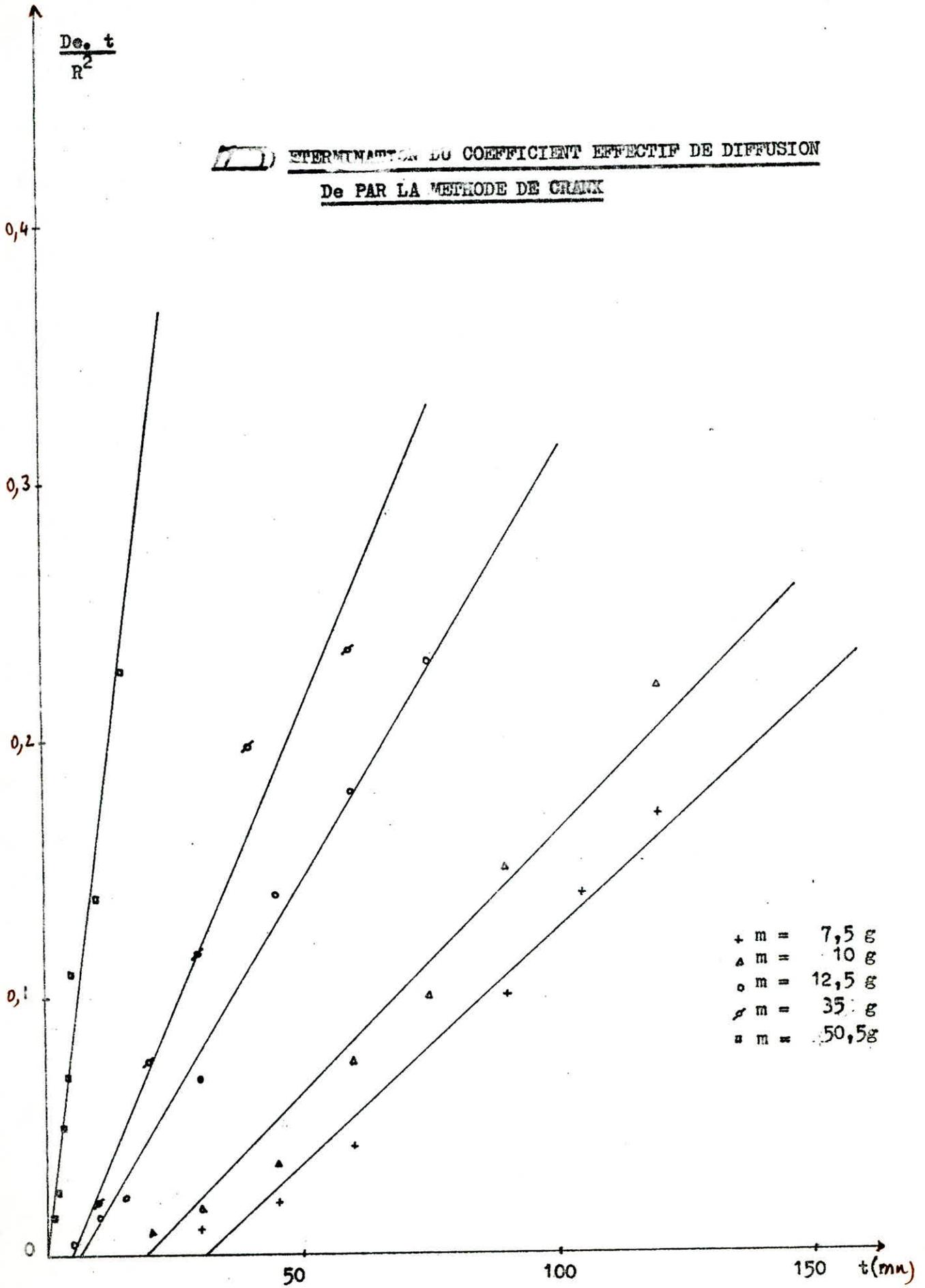


Fig - 20 -



Etude de l'influence de la concentration sur la cinétique
d'adsorption

1°) Conditions opératoires :

Serie 3 (Tableaux, 16, 17, 18)

T	=	30° C
V	=	1,8 l
N	=	500 t/min
h	=	1,5 cm
m	=	13,2 g
$\frac{V}{m}$	=	0,136 l/g

TABLEAU N° 16

t (mg/l)	X (mg/l)	Y (mg/g)	$-\log \frac{X - X_0}{X + b}$	δ	$E = 1 - \epsilon$	$\frac{D_0 \cdot t}{R^2}$
0	100,00	0	1,269	0	1	0
1	80,00	2,72	1,362	0,201	0,798	0
2	70,00	4,09	1,419	0,303	0,696	0,005
3	60,20	5,42	1,483	0,402	0,597	0,015
4	54,50	6,20	1,526	0,459	0,540	0,020
5	46,15	7,34	1,598	0,544	0,455	0,035
10	28,04	9,81	1,817	0,727	0,272	0,090
15	12,50	11,93	2,187	0,885	0,115	0,180
20	10,13	12,25	2,288	0,908	0,091	0,190
30	1,15	13,47	5,240	0,999	0	-
40	1,14	13,48	-	1	0	-
50	1,14	13,48	-	1	0	-

TABLEAU N° 17

t (mn)	X (ng/l)	Y (ng/g)	$-\log \frac{X-X_e}{X+b}$	\bar{x}	$E = 1 - \bar{x}$	$\frac{D_e \cdot t}{R^2}$
0	200,00	0	0,969	0	1	0
1	161,25	5,28	1,054	0,195	0,804	0
2	127,50	9,88	1,150	0,366	0,633	0,014
3	100,00	13,63	1,251	0,505	0,494	0,025
4	86,50	15,47	1,312	0,574	0,425	0,040
5	80,25	16,32	1,344	0,605	0,394	0,042
10	46,25	20,96	1,585	0,778	0,221	0,115
15	36,52	22,29	1,691	0,827	0,172	0,140
20	24,75	23,89	1,872	0,886	0,113	0,180
30	9,50	25,97	2,366	0,963	0,036	0,290
40	2,50	26,93	4,215	0,999	0	-
45	2,40	26,94	-	1	0	-
50	2,40	26,94	-	1	0	-

TABLEAU N° 18

t (mn)	X (ng/l)	Y (ng/g)	$-\log \frac{X-X_e}{X-b}$	\bar{x}	$E = 1 - \bar{x}$	$\frac{D_e \cdot t}{R^2}$
0	300,00	0	0,794	0	1	0
1	272,25	3,78	0,831	0,093	0,906	0
3	225,00	10,22	0,903	0,253	0,746	0,004
4	210,00	12,27	0,930	0,304	0,695	0,006
5	187,50	15,34	0,975	0,380	0,619	0,015
10	127,50	23,52	1,132	0,583	0,416	0,042
15	75,00	30,68	1,359	0,760	0,239	0,100
20	45,00	34,77	1,591	0,862	0,137	0,160
30	27,50	37,15	1,830	0,921	0,078	0,215
40	15,25	38,82	2,153	0,962	0,037	0,275
45	14,50	38,93	2,184	0,965	0,034	0,285
55	4,50	40,29	3,888	0,999	0	-
60	4,30	40,32	-	1	0	-
65	4,30	40,32	-	1	0	-

Fig - 15 -

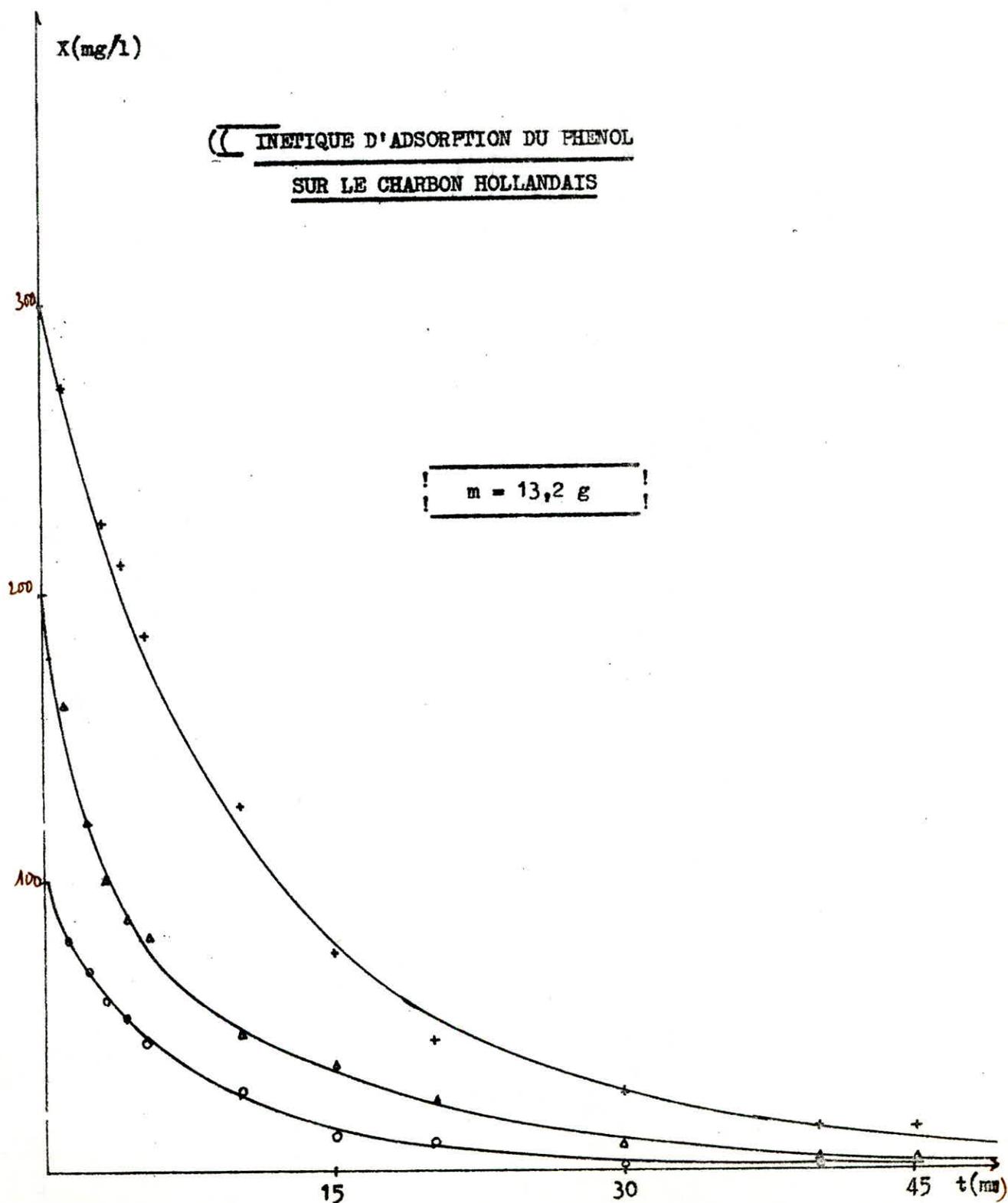


Fig - 17 -

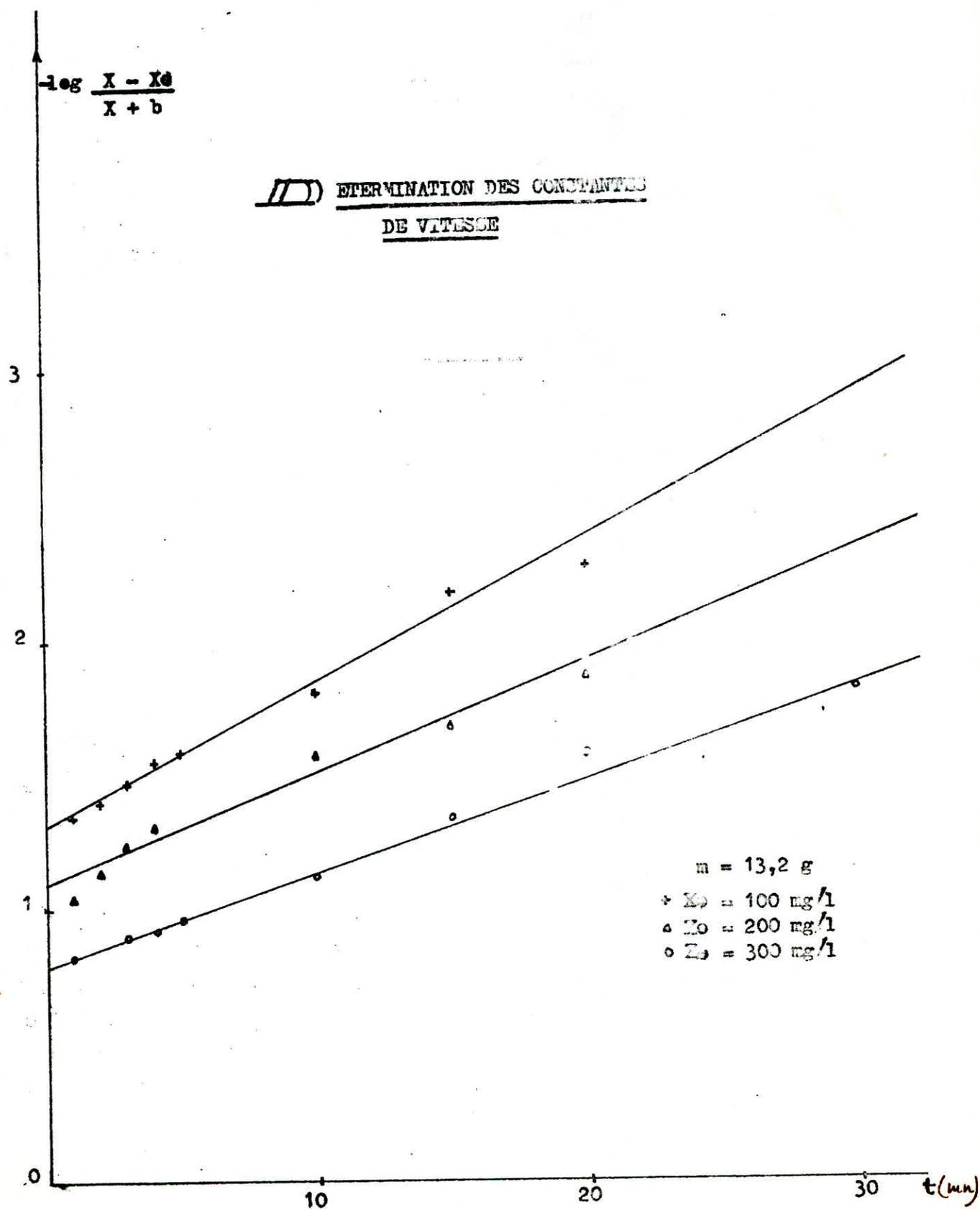
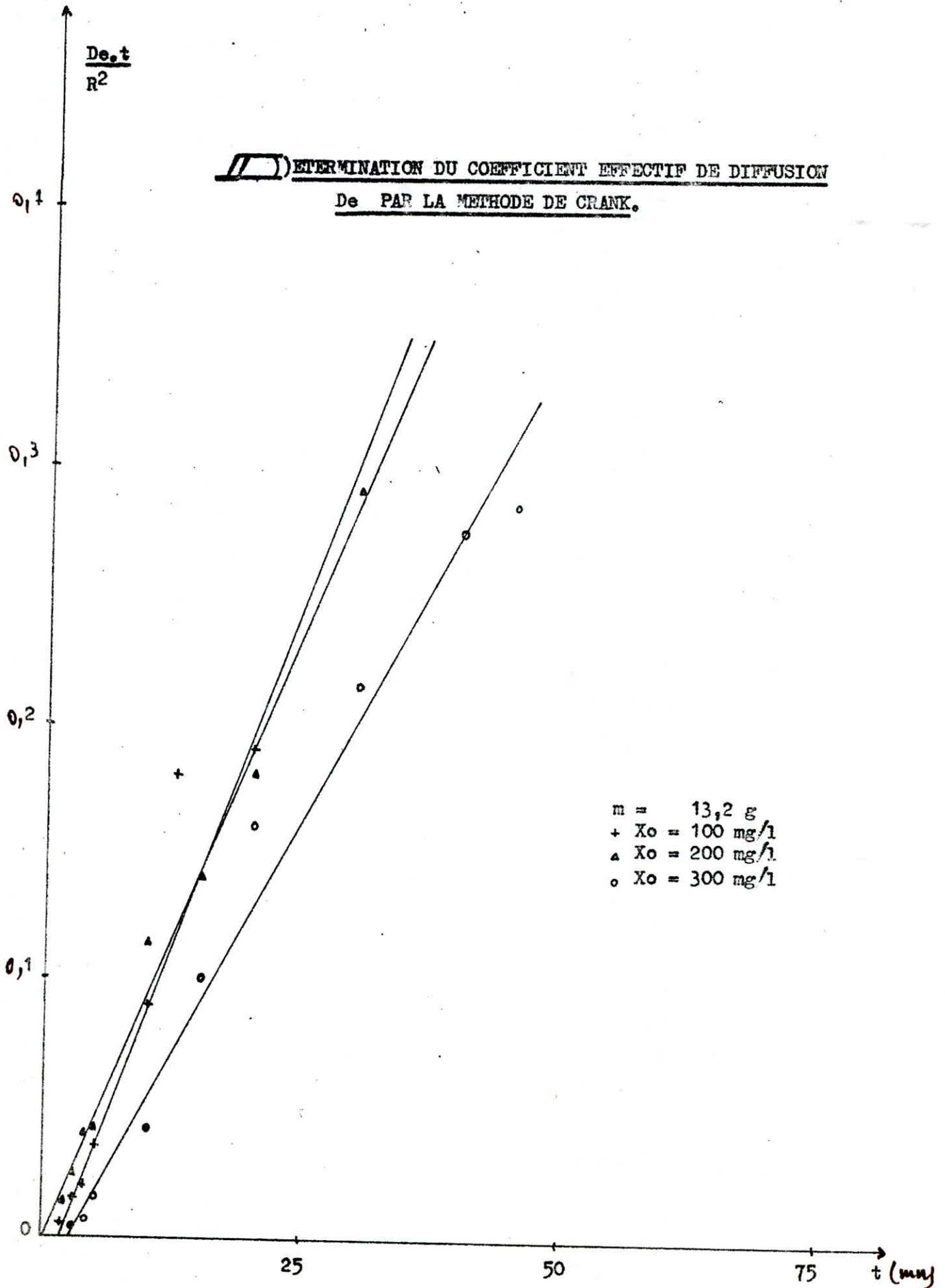


Fig - 21 -



2°) Conditions opératoires :

Serie 4 (Tableaux, 19,20, 21).

$T = 30^{\circ} C$
$V = 1,8 l$
$N = 500 t/mn$
$h = 1,5 Cm$
$m = 17,5 g$
$\frac{V}{n} = 0,102 l/g$

TABLEAU N° 19

$t(mn)$	$X(ng/l)$	$Y(ng/g)$	$-\log \frac{X - X_0}{X + b}$	\bar{y}	$E = 1 - 6$	$\frac{D_0 \cdot t}{R^2}$
0	250,00	0	0,991	0	1	0
1	225,50	2,52	1,032	0,098	0,901	0
2	190,25	6,14	1,100	0,240	0,759	0,008
3	161,15	9,13	1,168	0,358	0,642	0,011
4	145,20	10,78	1,211	0,422	0,577	0,019
5	130,50	12,29	1,255	0,482	0,517	0,022
10	95,75	15,86	1,385	0,622	0,377	0,056
15	66,12	19,53	1,586	0,766	0,233	0,100
20	49,75	20,59	1,670	0,807	0,192	0,113
30	23,25	23,32	2,017	0,914	0,085	0,200
40	12,50	24,42	2,324	0,958	0,042	0,275
50	2,20	25,48	4,339	0,999	0	-
60	2,10	25,49	-	1	0	-
70	2,10	25,49	-	1	0	-

TABIEAU N° 20

t(mn)	X(mg/l)	Y(mg/g)	$-\log \frac{X - X_e}{X + b}$	$\%$	$E = 1 - \frac{Y}{X}$	$\frac{D_c \cdot t}{R^2}$
0	500,00	0	0,691	0	1	0
1	462,50	3,85	0,719	0,075	0,924	0
2	400,25	10,26	0,771	0,201	0,798	0
3	351,12	15,31	0,819	0,300	0,699	0,009
4	330,50	17,43	0,842	0,342	0,657	0,010
5	300,50	20,52	0,878	0,403	0,596	0,020
10	235,25	27,23	0,974	0,534	0,465	0,035
15	170,50	33,89	1,104	0,665	0,334	0,070
20	125,25	38,54	1,234	0,757	0,242	0,095
40	52,50	46,02	1,622	0,904	0,095	0,190
60	11,25	50,27	2,500	0,987	0,012	0,410
80	5,20	50,89	4,287	0,999	0	-
90	5,10	50,90	-	1	0	-
100	5,10	50,90	-	1	0	-

TABIEAU N° 21

t(mn)	X (mg/l)	Y(mg/g)	$-\log \frac{X - X_e}{X + b}$	$\%$	$E = 1 - \frac{Y}{X}$	$\frac{D_c \cdot t}{R^2}$
0	1000,00	0	0,392	0	1	0
0,5	952,50	4,88	0,405	0,048	0,951	0
2	775,50	23,09	0,463	0,227	0,772	0
3	685,50	32,34	0,499	0,318	0,681	0,010
4	611,25	39,98	0,534	0,393	0,606	0,017
5	555,00	45,77	0,565	0,450	0,549	0,020
10	423,73	59,27	0,656	0,583	0,416	0,042
20	284,50	73,59	0,802	0,724	0,275	0,080
40	185,50	83,77	0,972	0,824	0,175	0,139
60	95,25	93,06	1,267	0,916	0,083	0,200
80	64,50	96,22	1,460	0,947	0,052	0,250
100	12,50	101,57	-	1	0	-
120	12,50	101,57	-	1	0	-

Fig - 16 -

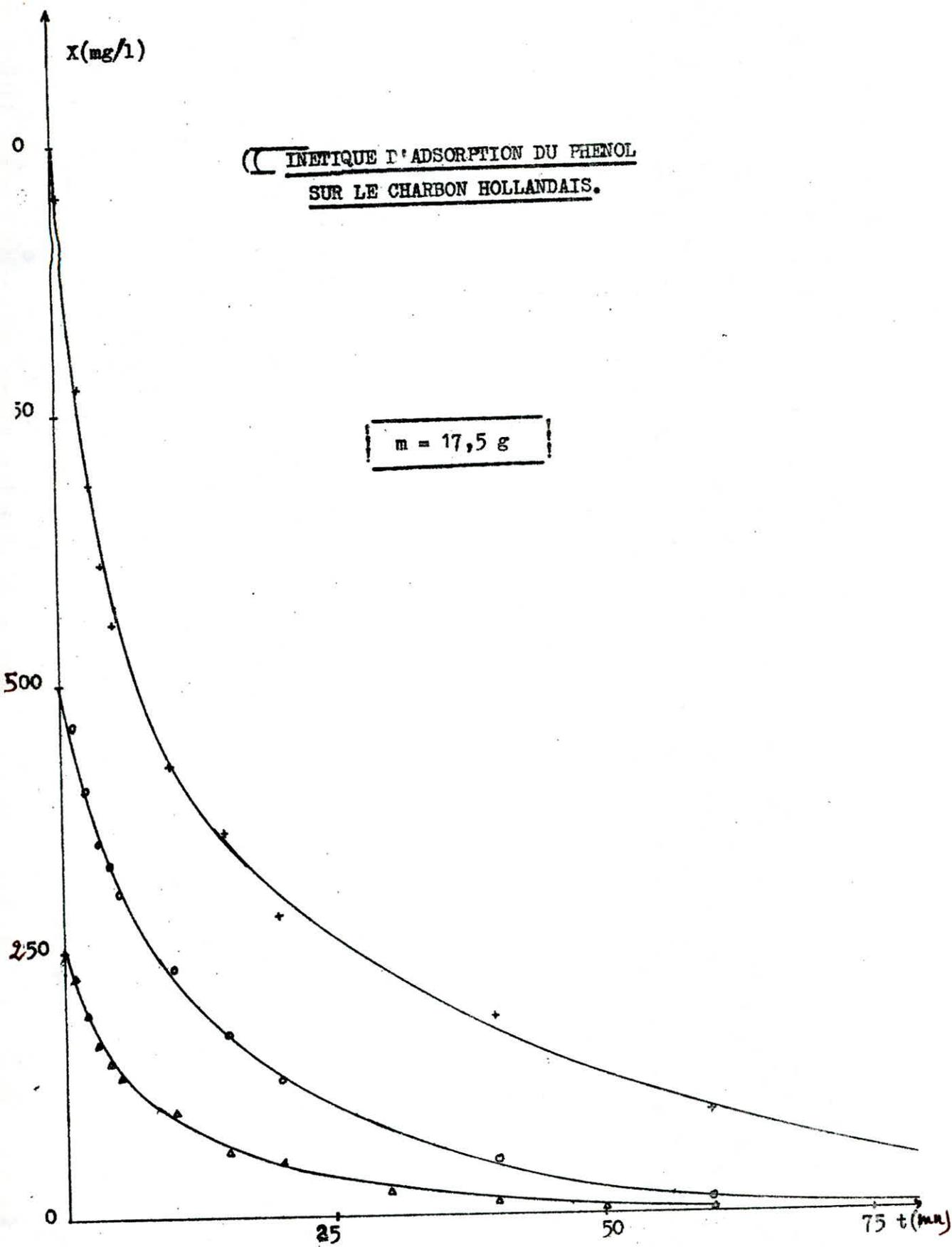


Fig - 18 -

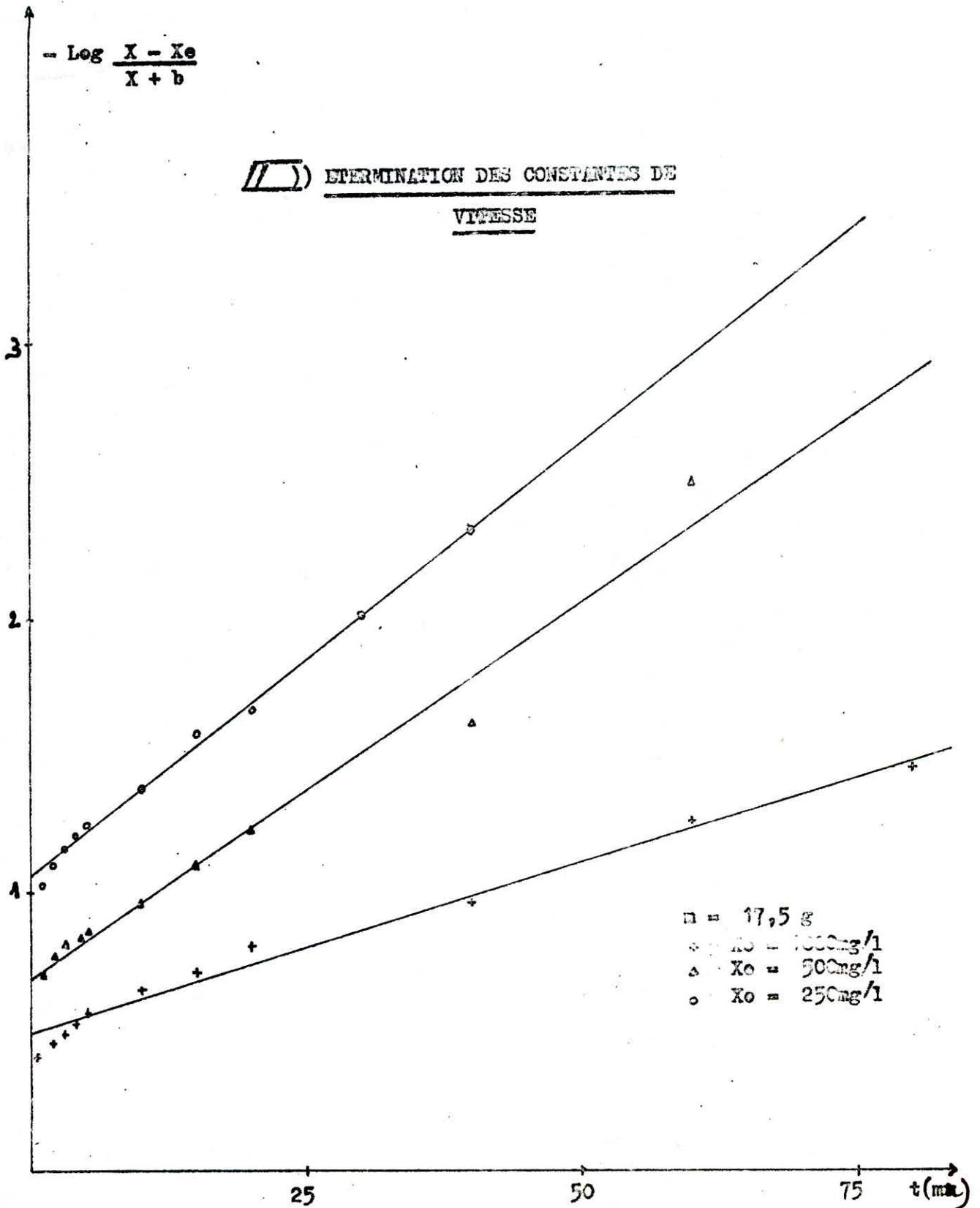
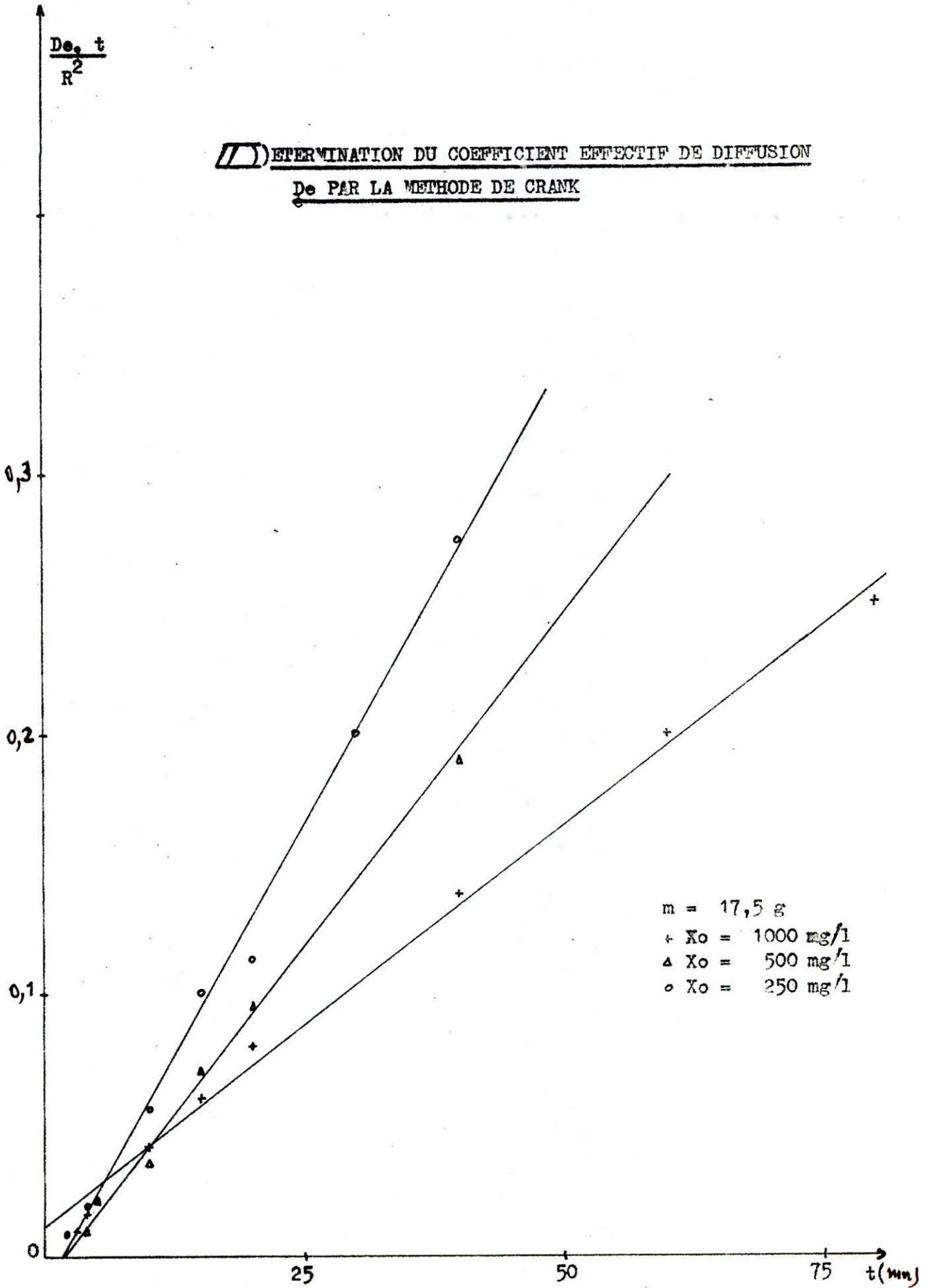


Fig - 22 -



7.3. Calculs et résultats.

7.3.1. Détermination des constantes de vitesse :

Méthode de calcul

On trace la courbe $-\log \frac{X - X_e}{X - b}$ en fonction du temps.

On obtient une droite de pente $K(X_e + b) \frac{m}{V}$, d'où la connaissance de la constante de vitesse K .

La pente de cette droite, dans tous les cas, sera déterminée par la méthode d'analyse numérique des moindres carrés.

Connaissant K , on peut calculer K' .

$$K' = K \frac{X_e (X_m - X_0 + X_e)}{X_0 - X_e}$$

$$b = \frac{X_0 (X_m - X_0 + X_e)}{X_0 - X_e}$$

X_e = Concentration à l'équilibre en g/l

X_0 = Concentration initial en g/l

m = Masse de charbon en g

V = Volume réactionnel = 1,8 l

t = Temps

K et K' constantes de vitesse.

X_m = Concentration d'adsorbant pour avoir une monoechue.

En effet nous avons vu que $Y = \frac{V}{m} (X_0 - X)$.

Ici, X_m joue le rôle de $(X_0 - X)$ et m joue le rôle de Y .

donc $X_m = \frac{m}{V} m_0$

L'isotherme de LANGMUIR nous a donnée : $m_0 = 0,248 \text{ g/g}$.

On a travaillé avec un seul type de charbon qui est le charbon Hollandais STORK en grain, un seul type d'agitateur et avec une vitesse d'agitation constante qui est de 500 t/mn

1° - Série 1

$X_0 = 0,2 \text{ g/l}$

m (g)	X_m (g/l)	X_e (g/l)	b (g/l)
3	0,413	0,020	0,258
6,2	0,854	0,006	0,682
13,2	1,818	0,002	1,640

Nous avons obtenue les valeurs suivantes pour les constantes de vitesse.

TABLEAU N° 22

masse de charvon en g.	$K(L^2/g^2 \text{ mn})$	$K' (1/g \text{ mn})$
3	$28,402 \cdot 10^{-3}$	$0,735 \cdot 10^{-3}$
6,2	$7,564 \cdot 10^{-3}$	$0,167 \cdot 10^{-3}$
13,2	$5,503 \cdot 10^{-3}$	$0,108 \cdot 10^{-3}$

2° - Série 2.

$$X_0 = 1g/l$$

m (g)	$X_m (g/l)$	$X_e (g/l)$	b (g/l)
7,5	1,033	0,055	0,094
10	1,377	0,036	0,429
12,5	1,722	0,024	0,765
35	4,822	0,002	3,832
50,5	6,960	0,007	6,012

Nous obtenons ainsi les valeurs suivantes pour la constante de vitesse

TABLEAU N° 23

$m_0 (g)$	$K_0 (l^2/g^2 \text{ mn})$	$K'_0 (1/g \text{ mn})$
7,5	$5,603 \cdot 10^{-3}$	$0,029 \cdot 10^{-3}$
10	$2,963 \cdot 10^{-3}$	$0,045 \cdot 10^{-3}$
12,5	$2,508 \cdot 10^{-3}$	$0,046 \cdot 10^{-3}$
35	$0,267 \cdot 10^{-3}$	$0,002 \cdot 10^{-3}$
50,5	$0,407 \cdot 10^{-3}$	$0,017 \cdot 10^{-3}$

3°) Série 3

$M = 13,2 \text{ g}$

$X_m = 1,318 \text{ g/l}$

$X_0 \text{ (g/l)}$	$X_e \text{ (g/l)}$	$b \text{ (g/l)}$
0,1	0,001	1,738
0,2	0,002	1,543
0,3	0,004	1,544

Nous obtenons ainsi les valeurs suivantes pour la constante de vitesse

TABLEAU N° 24

$X_0 \text{ (g/l)}$	$K \text{ (l}^2/\text{g}^2 \cdot \text{mn)}$	$K' \text{ (l/g} \cdot \text{mn)}$
0,1	$8,793 \cdot 10^{-3}$	$0,174 \cdot 10^{-3}$
0,2	$5,467 \cdot 10^{-3}$	$0,107 \cdot 10^{-3}$
0,3	$3,922 \cdot 10^{-3}$	$0,086 \cdot 10^{-3}$

4°) Série 4

$m = 17,5 \text{ g}$

$X_m = 2,411 \text{ g/l}$

$X_0 \text{ (g/l)}$	$X_e \text{ (g/l)}$	$b \text{ (g/l)}$
0,25	0,002	2,181
0,50	0,005	1,935
1	0,012	1,441

Nous obtenons les valeurs suivantes pour les constantes de vitesse.

TABLEAU N° 25

$X_0 \text{ (g/l)}$	$K \text{ (l}^2/\text{g}^2 \cdot \text{mn)}$	$K' \text{ (l/g} \cdot \text{mn)}$
0,25	$2,442 \cdot 10^{-3}$	$0,044 \cdot 10^{-3}$
0,50	$2,060 \cdot 10^{-3}$	$0,040 \cdot 10^{-3}$
1	$1,737 \cdot 10^{-3}$	$0,030 \cdot 10^{-3}$

7.3.2. Détermination du coefficient effectif de diffusion :

Les méthodes utilisées sont décrites dans la partie théorique. Nous rappelons brièvement les formules appliquées et nous résumons les résultats sous forme de tableau.

7.3.3.1. Méthode de CRANK :

La courbe $E = 1 - \delta$ en fonction de $\frac{D_e \cdot t}{R^2}$, (tirée de Treybal), nous permet de tracer $\frac{D_e \cdot t}{R^2}$ en fonction du temps, on obtient une droite de pente $\frac{D_e}{R^2}$.

Cette méthode n'est appliquée qu'à une sphère, nous utiliserons le diamètre équivalent des grains pour le calcul de D_e .

Le diamètre équivalent étant égal à 0,8528 mm, déterminé par analyse granulométrique par tamisage.

7.3.3.2. Méthode de KORTA :

On considère quelques valeurs de t , donc de K_g pour faire le calcul de D_e et on fera la moyenne des valeurs trouvées.

K_g est donné suivant les valeurs de δ (tableau n°2) pour une sphère

$$D_e = K_g \frac{R^2}{\pi^2 t}$$

7.3.3.3. Méthode de TIMOFEEV :

Les grains sont supposés sphériques, on applique la formule suivante :

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

$t_{0,5}$ est déterminée à partir de la courbe cinétique $Y = f(t)$

$a - \text{Sérial } 1$

$X_0 = 200 \text{ mg/l}$

Masse de Charbon (g)	Méthode de CRANK $D_e \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$	Méthode de KORTA $D_e \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$	Méthode de TIMOFEEV $D_e \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$
3	0,100	0,092	0,110
6,2	0,183	0,184	0,131
13,2	0,242	0,294	0,270

b - Série 2

$X_0 = 1000 \text{ mg/l.}$

Masse de Charbon (g)	Méthode de CRANK $De \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$	Méthode de KORTA $De \cdot 10^6 \text{ Cm}^2/\text{s)}$	Méthode de TIHOPEEV $De \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$
7,5	0,055	0,015	0,019
10	0,062	0,061	0,024
12,5	0,101	0,075	0,058
35	0,143	0,114	0,094
50,5	0,635	0,544	0,472

c - Série 3

$m = 13,2 \text{ g.}$

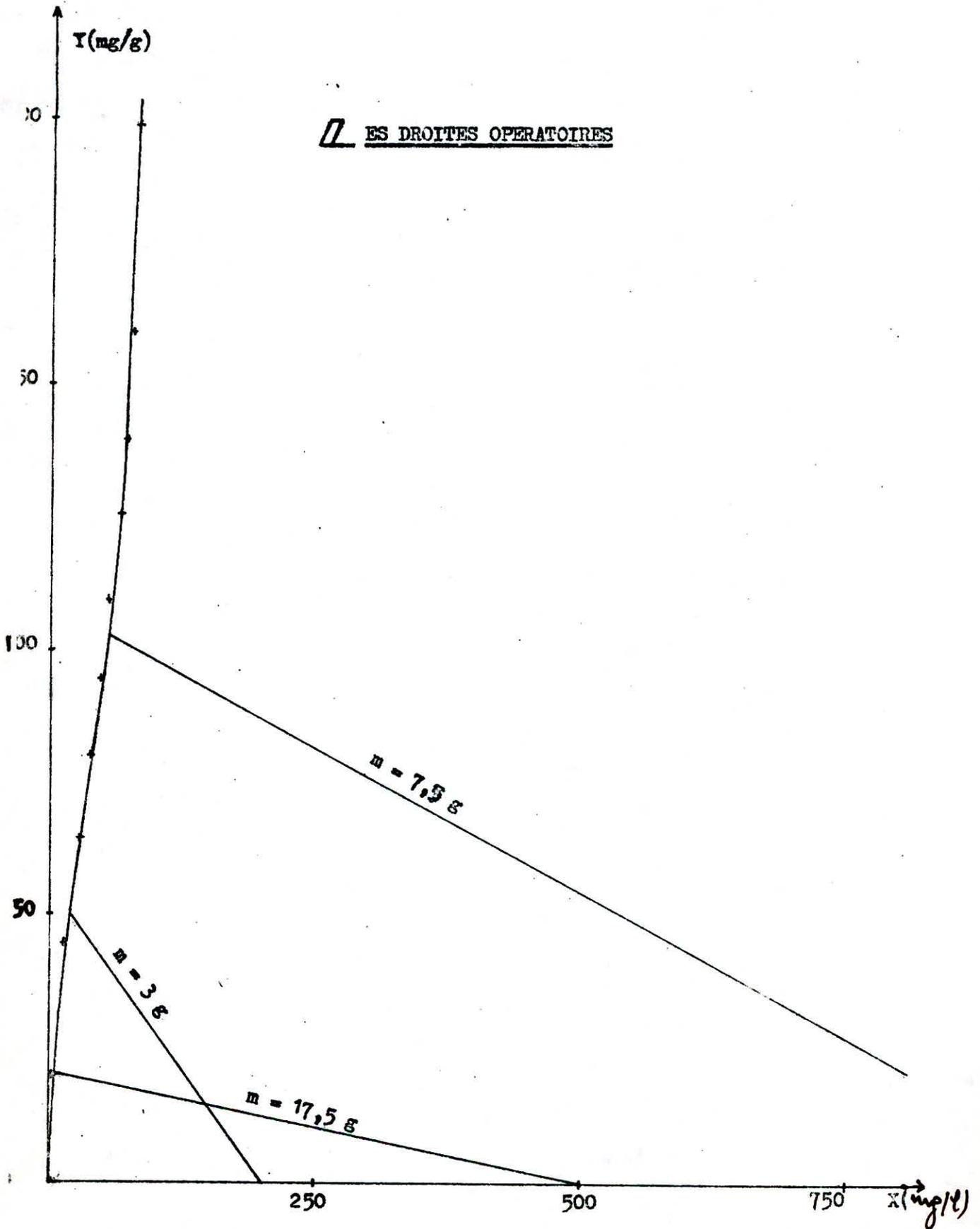
X_0 (mg/l)	Méthode de CRANK $De \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$	Méthode de KORTA $De \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$	Méthode de TIHOPEEV $De \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$
100	0,318	0,277	2,370
200	0,289	0,259	2,199
300	0,221	0,127	0,714

d - Série 4

$m = 17,5 \text{ g}$

X_0 (mg/l)	Méthode de CRANK $De \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$	Méthode de KORTA $De \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$	Méthode de TIHOPEEV $De \cdot 10^6 \text{ (Cm}^2/\text{s)}$
250	0,215	0,172	5,253
500	0,157	0,094	4,546
1000	0,095	0,092	3,940

Fig - 23 -



7.3.3. Les Droites opératoires :

On peut représenter chaque résultat cinétique par une droite opératoire.

On opère dans le diagramme d'équilibre $Y = f(X)$

La courbe opératoire traduit le bilan en soluté, elle relie les concentrations initiales X_0 en phase liquide avec celles à l'équilibre (X_e, Y_e)

L'équation des courbes opératoires s'établit à l'aide du bilan de matière :

$$VX_0 = VX + mY$$

$$\text{donc : } Y = \frac{V}{m} X + \frac{V}{m} X_0 \quad (\text{équation de la droite opératoire})$$

La pente est définie par $-\frac{V}{m}$

V : Volume réactionnel

m : Volume de charbon utilisé.

Une construction graphique permet de tracer la droite opératoire.

L'isotherme d'équilibre étant connue, il suffit de tracer la droite passant par X_0 (concentration initiale : Pour $Y = 0, X = X_0$) en mg/l, et de pente $\frac{V}{m}$ (V et m étant connues) /

Cette droite coupe l'isotherme d'équilibre au point (X_e, Y_e).

La droite opératoire est très importante, elle nous permet de vérifier si l'équilibre est atteint pour la cinétique d'adsorption pour une concentration initiale donnée.

7.4. Interprétation des résultats :

À la base des résultats obtenus à partir des expériences que nous avons fait, nous avons constaté que :

Pour la série n° 1 dans laquelle on a fait varier la masse d'adsorbant tout en gardant la concentration initiale de notre solution constante et égale à 200 mg/l, quand le rapport $\frac{V}{m}$ diminue, c'est à dire la masse de charbon augmente (étant constant), la constante de vitesse K diminue, le coefficient de diffusion D_e augmente et le temps de demi-saturation $t_{0,5}$ diminue. Pour la série n° 2 dans laquelle on fait toujours varier la masse d'adsorbant tout en gardant la concentration initiale constante et qui est égale à 1000 mg/l, on constate que les trois paramètres K, D_e et $t_{0,5}$ varient dans le même sens que la série n° 1, c'est à dire la diminution du rapport $\frac{V}{m}$ entraîne la diminution de la constante de vitesse K , l'augmentation du coefficient effectif de diffusion D_e et la diminution du temps de demi-saturation $t_{0,5}$.

A partir de ces deux séries d'expériences, on peut dire que le rapport $\frac{V}{t_{0,5}}$ est approximativement, proportionnel à la constante de vitesse K et au temps de demi-saturation $t_{0,5}$, inversement proportionnel au coefficient effectif de diffusion D_e .

Pour la série n° 3 dans laquelle cette fois-ci on a fait varier la concentration initiale X_0 , le rapport $\frac{V}{t_{0,5}}$ est constant et égale à $0,135 \text{ l/g}$, l'augmentation de concentration initiale entraîne, la diminution de la constante de vitesse K , la diminution du coefficient de diffusion D_e et l'augmentation du temps de demi-saturation $t_{0,5}$.

Dans la série n° 4, la concentration initiale X_0 varie de 250 à 1000 mg/l, le rapport $\frac{V}{t_{0,5}}$ est constant et égale à $0,102 \text{ l/g}$, nous constatons que les trois paramètres D_e, K et $t_{0,5}$ varient aussi dans le même sens que la série n° 3, c'est à dire quand la concentration initiale X_0 augmente, la constante de vitesse K diminue, le coefficient effectif de diffusion diminue et le temps de demi-saturation $t_{0,5}$ augmente.

Donc, à la base de séries d'expériences 3 et 4, on peut conclure que la concentration initiale est approximativement, proportionnelle au temps de demi-saturation $t_{0,5}$, inversement proportionnelle au coefficient de diffusion D_e et à la constante de vitesse, K .

Nous avons évalué les coefficients de diffusion avec une vitesse d'agitation de 500 t/mn, vitesse que nous supposons suffisante.

Nous avons utilisé trois méthodes de calcul : les méthodes de CRANK de KORTI et de TIMOFEEV ; les deux premières méthodes ont donné des résultats semblables.

Pour la méthode de TIMOFEEV, les valeurs sont trop écartées des valeurs des deux premières méthodes, nous suggérons à l'avenir de prendre plusieurs mesures au début de l'opération car $t_{0,5}$ est trop court en général.

Dans la 2^e série de notre expérience (Tableau n° 26), on a les $t_{0,5}$ qui sont un peu plus long que les $t_{0,5}$ de la 1^{er}, 3^e, et 4^e série, c'est pour cela que les valeurs de D_e sont proches pour les trois méthodes.

TABLEAU N° 26

Détermination des temps de demi-saturation :

Série	Xo (mg/l)	m (g)	t 0,5 (mn)
1	200	3	8,8
	200	6,2	7,2
	200	13,2	3,5
2	1000	7,5	49,5
	1000	14,5	37,5
	1000	12,5	16,2
	1000	35	11
	1000	50,5	4
3	100	13,2	3,6
	200	13,2	4,6
	300	13,2	7
4	250	17,5	6,6
	500	17,5	7,0
	1000	17,5	9,2

II.8. CONCLUSION GÉNÉRALES :

Équilibre d'adsorption :

1° - L'élimination du phénol des eaux résiduaires par le charbon actif est possible à température ambiante.

Cette conclusion est à la base de l'allure de l'isotherme obtenue.

2° - L'isotherme d'adsorption du phénol en solution aqueuse sur le charbon actif STORK peut être représentée approximativement sous la forme de l'isotherme de LANGMUIR, dans le domaine de concentration zéro jusqu'au point d'inflexion, c'est à dire, là où l'isotherme change de courbure. L'équation de LANGMUIR obtenue à partir de cette isotherme est la suivante :

$$Y = \frac{12,417 X}{1 + 0,050 X}$$

Cinétique d'adsorption :

1° - On a trouvé pour le système solution aqueuse du phénol-charbon actif STORK que la constante de vitesse K est de l'ordre de $10^{-3} (l^2/g^2 \text{ mn})$ et la vitesse K' est de l'ordre de $10^{-3} (l/g \text{ mn})$ et les coefficients effectifs de diffusion D_e sont de l'ordre de $10^{-6} (cm^2/s)$.

2° - On a trouvé que la diminution du rapport $\frac{V}{m}$ produit la diminution de la constante de vitesse, l'augmentation du coefficient effectif de diffusion et la diminution du temps de demi-saturation $t_{0,5}$.

3° - L'augmentation de la concentration initiale X_0 , (le rapport $\frac{V}{m}$ est constant), produit la diminution de la constante de vitesse K , la diminution du coefficient effectif de diffusion D_e et l'augmentation du temps de demi-saturation $t_{0,5}$.

4° - Si la vitesse d'agitation est constante, la vitesse d'adsorption dans un système étudié est fonction de la masse d'adsorbant, de la concentration initiale et dépend du rapport $\frac{V}{m}$

Pour avoir des conditions opératoires optimales, il faut continuer le travail en prenant en considération l'influence du rapport $\frac{V}{m}$

II.9. PROPOSITION POUR L'AVENIR :

Plusieurs études ont été faites sur les possibilités d'élimination d'un grand nombre d'agents polluants tels que les phénols. Le phénol, substance tensio-active, est parmi les premières polluants produits par les industries, il est intéressant de pour suivre l'étude de L'adsorption du phénol en prenant en considération l'influence de la masse et de la concentration.

Nous avons obtenu des résultats qui permettent de prévoir approximativement des conditions opératoires, mais il est nécessaire de continuer le travail et surtout ~~de faire un rapport sur ce sujet dans le cadre de la~~
adsorption.

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

- 1°/ - P. WUITHIER : Raffinage et Génie chimique, tomes 1
édition technip, 2è édition 1972.
- 2°/ - R.E. TREYBAL : Mass transfer opérations.
chapitre 1, édition Mc GRAW-HILL, 2è édition.
- 3°/ - S.E. CHITOUR : Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse.
2è édition avec complément E.N.P.A. 1981
- 4°/ - C. MONTPELL : Technique de l'ingénieur,
tome 2 J 2730 - 2734
- 5°/ - J.M. SMITH : Chemical Engineering Kinetics
édition Mc. GRAW-HILL, 2è édition.
- 6°/ - G. PANNETIER et P. SOUCHAY : Chimie générale, cinétique chimique.
Mason et Cie, éditeur 1964
- 7°/ - J.M. COULSON et J.F. RICHARDSON : Chemical engineering
volume III, 2è édition.
- 8°/- SHINJI NAGATA : "Fixing principales and applications".
- 9°/- GEERG GENEV : Chimie analytique "application aux méthode instru-
mentales, radio-chimique et à la chimie de l'environ-
nement.
- 10°/ - C.O.F. MILLER, CW. CLUMP : A liquid-phase adsorption study of the rate
of diffusion of phénol from aqueous solu-
tion into activated carbon.
A.I.C.H.E Journal vol. n) 16 (2) 1970.
- 11°/ - D. TONDEUR : Aspects physico-chimiques de l'adsorption.
cycle de conférence E.N.P.A
2è semestre 81 -82
- 12°/ - H. SPAHN, U. SCHLUNDER : The scale up of activated carbon columns
for water purification, based on results
from batch tests. I.

- 13°/ - M. BILLY : Introduction à la chimie analytique.
- 14°/ - STEVAN - JANKOVIC : Manuel de chimie de l'environnement.
- 15°/ - PHARMACOPEE D'etat de l'U.R.S.S.
2è édition, Ministère de la santé publique de l'U.R.S.S.
- 16°/ - S. KESRAOUI : Influence de l'agitation sur la cinétique d'adsorption
Jui 1983.
- 17°/ - SOLOMIRABENY : Equilibre d'adsorption des solutions aqueuses sur
charbon actif.
Juin 1983.
- 18°/ - F.Z. MEDEDJEL, S. MESSAOUDI : Traitement de l'effluent aqueux de la
raffinerie d'Alger par adsorption
Janvier 1983.

