

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DES UNIVERSITES ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

11/96

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

*SIMULATION DE L'ADSORPTION SUR  
COLONNE DE CHARBON ACTIF*

PROPOSE PAR :

*M. NAMANE*

REALISE PAR :

*M. TOUATI MOURAD*

---

ENP /1996

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DES UNIVERSITES ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

*SIMULATION DE L'ADSORPTION SUR  
COLONNE DE CHARBON ACTIF*

PROPOSE PAR :

*M. NAMANE*

REALISE PAR :

*M. TOUATI MOURAD*

---

ENP /1996

# DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*A mes parents*

*A ma soeur et mon frère*

*A ma famille*

[BAI]

*A mes amis*

*A la mémoire de mon ami MISSOUM*

*Je dédie ce travail*

# **Remerciement**



## **Je tiens à remercier ici**

Mr NAMANE pour son aide et ses précieux conseils.

Mme la présidente ainsi que Mrs les membres du jury.

Ma mère et mon père pour toute leur aide pendant mes années d'études.

Mr BOUKARI HALIM pour sa précieuse aide .

Mes cousins SID AHMED et KARIM pour leurs compassions.

SALAH et KRIMO de la bibliothèque.

Mes amis HALIM , YOUCEF , OUIZA , AMAL , LYES ,

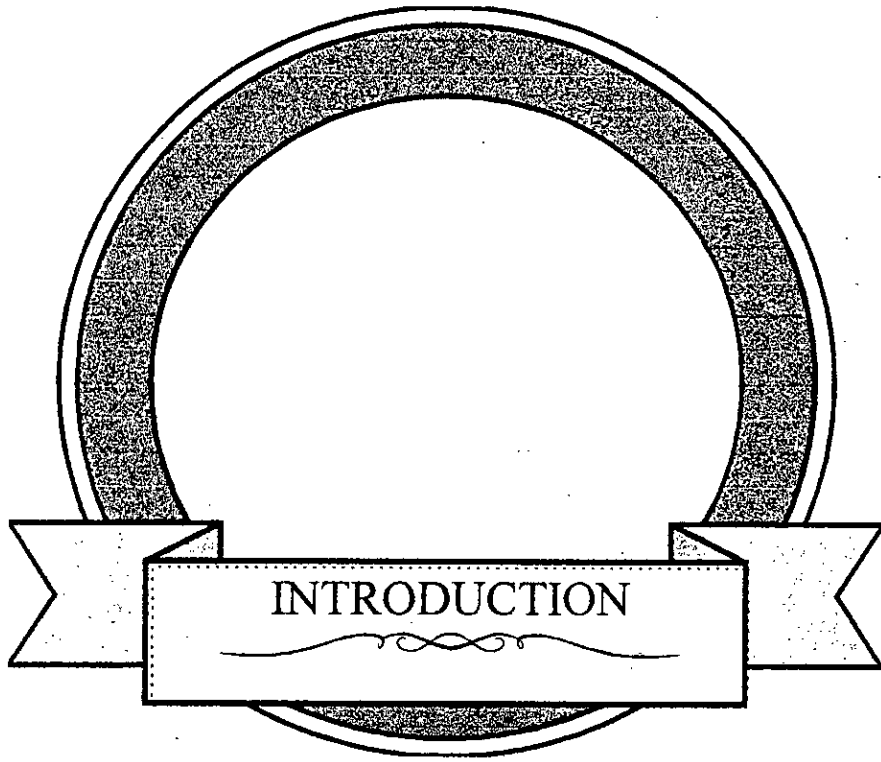
CHAFIKA HAKIMA , NIDHAL et tous les copains de SIDI

FREDJ , LA MADRAGUE et LES SOURCES.

## SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PARTIE THEORIQUE</u>	
<i>Généralités sur l'adsorption</i>	
Introduction	2
Les types d'adsorption	2
Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption	3
L'équilibre d'adsorption	4
Les isothermes d'adsorption	5
<i>L'adsorption sur le charbon actif</i>	
Introduction	7
Structure du charbon actif	8
Mécanismes d'adsorption sur le charbon actif	9
L'adsorption dynamique	10
<i>Modélisation mathématique de l'adsorption sur charbon actif</i>	
Introduction	16
Equation générale de l'adsorption sur colonne	16
Classification des modèles mathématiques	17
Modèle de BOHART-ADAMS	20
Modèle de GARG-RUTHVEN	20
Modèle de BRAUCH-SCHLUNDER	24
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
<i>Etudes préliminaires</i>	30
<i>Isothermes d'adsorption</i>	32
<i>Cinétique d'adsorption</i>	36
<i>L'adsorption dynamique</i>	39
<u>CONCLUSION</u>	52

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique



## *Introduction:*

---

Une des préoccupations majeure de cette dernière décennie est la lutte contre la pollution en regard des nuisances notables engendrées par cette dernière sur l'environnement.

Le traitement des eaux revêt de nos jours, une importance considérable dans la lutte contre la pollution.

Différents procédés de traitement des eaux ont été élaborés durant ce dernier siècle, pour palier à cette pollution de plus en plus grandissante, une d'entre elles est l'adsorption sur le charbon actif.

Dans le but de rendre le dimensionnement des installations d'adsorption plus facile et moins coûteux, nous avons pensé simuler une partie du comportement de ces installations à l'aide de deux modèles mathématiques fréquents utilisés. Ces modèles reposent sur des hypothèses qu'on peut rencontrer dans certains cas pratiques, notamment dans les rejets d'industrie utilisant des molécules de petites dimensions.

Nous avons testé ces modèles en effectuant des études d'adsorption sur un colorant utilisé dans l'industrie textile et nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux de la simulation.



PARTIE THEORIQUE



---

## Généralités sur l'adsorption

---

### 1. Introduction

Les opérations d'adsorption exploitent la capacité de certains solides à concentrer des substances spécifiques à leur surface; de cette manière un constituant d'une phase liquide ou gazeuse peut être séparé des autres constituants [ 14 ].

Les procédés d'adsorption sont utilisés depuis deux siècles pour la séparation des substances en phase liquide ou gazeuse; récemment introduite dans le domaine de la purification des eaux, l'adsorption a pour rôle l'enlèvement des matières organiques et de certains métaux et la réduction de la turbidité en phase aqueuse.

Outre les applications liées au traitement des eaux, les opérations d'adsorptions sont aussi utilisées dans différents domaines, nous citerons comme exemples:

- La déshumidification de l'air et d'autres gaz.
- Le fractionnement des hydrocarbures gazeux.
- La décoloration des produits pétroliers.

### 2. Les types d'adsorptions

On distingue entre deux types d'adsorptions différentes [ 1 ]:

#### 2.1 l'adsorption physique

Ce type d'adsorption est due aux liaisons de "Van Der Waals». elles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaires entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles. Ce type d'adsorption est réversible.

#### 2.2 l'adsorption chimique

C'est le résultat des liaisons chimiques entre le solide et la substance adsorbée. Les forces d'adhésion dans ce cas sont assez grandes par rapport aux forces de liaisons de VDW ,et le processus est généralement irréversible; il n'y a donc pas de désorption. Les molécules adsorbées subissent généralement des changements dans leurs structures chimiques.

### 3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Comme pour la plupart des phénomènes de transfert de masse les paramètres influant l'adsorption sont [ 15 ] :

#### 3.1 La nature de l'adsorbant

En règle générale les solides de nature polaire, tel que l'alumine et le silicagel, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Les solides de nature non polaire tel que le charbon actif adsorbent de préférence des substances non polaires.

#### 3.2 Type de l'adsorbant

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, ses caractéristiques sont :

- La surface spécifique.
- Le volume des pores et leur distributions.
- Les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

#### 3.3 Nature des substances en présence

Comme pour l'adsorbant la nature polaire ou non polaire, ainsi que le poids et la structure moléculaire des substances à adsorber jouent un grand rôle.

#### 3.4 Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépendent en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables.

#### 3.5 Les facteurs physiques

La température ainsi que le PH jouent un rôle très important dans le phénomène d'adsorption.

#### 3.6 Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange

La vitesse relative entre les deux phases ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption.

#### 4. l'équilibre d'adsorption

L'adsorption atteint après un certain temps un état d'équilibre où les concentrations de l'adsorbât dans la phase solide ne varient plus. Cet état d'équilibre peut être décrit par une isotherme d'adsorption où l'on représente la concentration de l'adsorbât dans la phase solide en fonction de sa concentration dans la phase liquide à l'état d'équilibre.

Ces isothermes d'équilibre peuvent prendre différentes formes comme le montre la figure 1 [ 12 ].

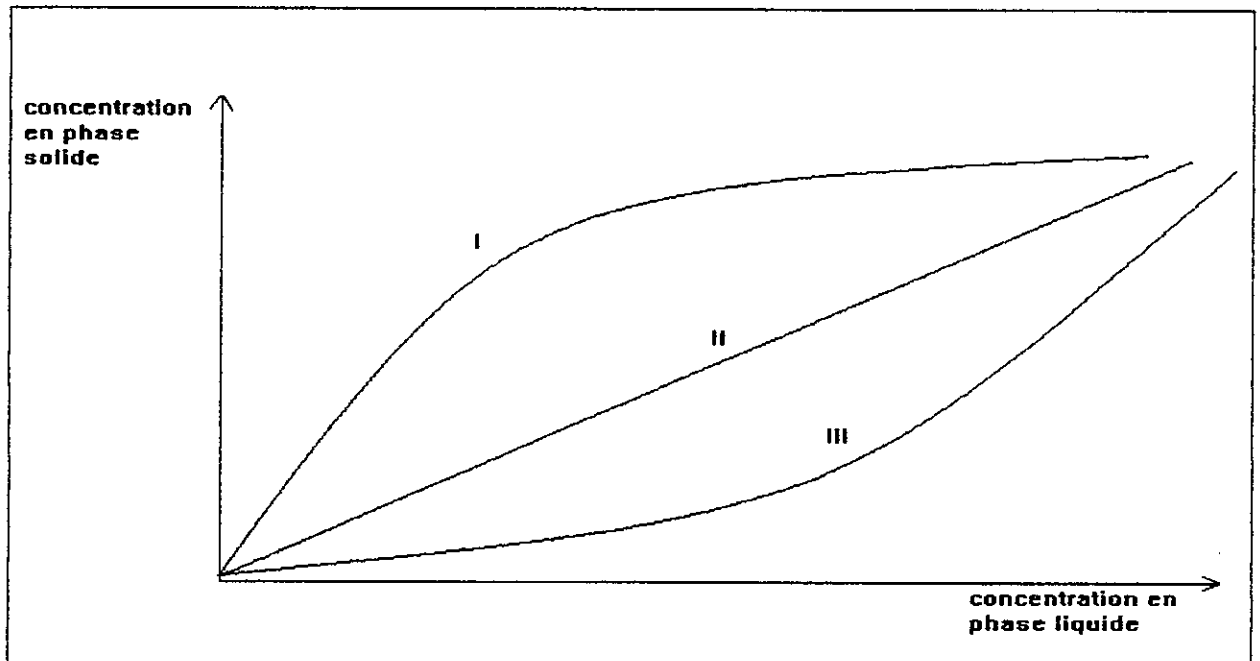


figure-1-

- forme I: C'est la forme où on a une isotherme convexe en bas. Cette adsorption est dite favorable.
- forme II: C'est la forme linéaire, où la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration dans le fluide. Cette adsorption est dite linéaire.
- forme III: C'est la forme où on a une isotherme concave en bas. Cette adsorption est dite défavorable.

## 5. Les isothermes d'adsorption

Plusieurs équations mathématiques ont été proposées pour décrire l'équilibre d'adsorption.

### 5.1 Loi de HENRY

Lors d'une adsorption physique il n'y a pas de changement moléculaire de la substance adsorbée. Il s'ensuit que si les concentrations sont assez faibles pour que les molécules adsorbées sur une surface uniforme soient isolées les unes des autres; alors l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide est linéaire. Cette relation est exprimée par la loi de HENRY.

$$q_e = Kc$$

où

- $q_e$  et  $c$  : sont les concentrations à l'équilibre de l'adsorbât dans la phase solide et liquide respectivement.
- $K$  : une constante de proportionnalité.

Il est à noter que cette loi est rarement utilisée vu que les conditions de la loi de HENRY sont rarement respectées.

### 5.2 isotherme de LANGMUIR

L'isotherme de LANGMUIR est un modèle théorique d'adsorption monocouche basé sur les hypothèses suivantes:

- Les molécules sont adsorbées en nombre fixe sur des sites localisés et chaque site ne peut être occupé que par une molécule.
- Tous les sites sont énergiquement équivalents.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules de sites adjacents.

L'isotherme s'exprime par:

$$q_e = q_s \frac{bC}{1+bC}$$

où

- $q_e$  : la concentration adsorbée à l'équilibre.
- $q_s$  : " de saturation.
- $C$  : " en phase liquide.
- $b$  : constante de l'isotherme déterminée expérimentalement.

En général l'isotherme de LANGMUIR décrit mieux l'adsorption chimique que physique car dans ce dernier cas, la couche est mobile cependant à faibles concentration l'utilisation de l'isotherme de LANGMUIR fournis une bonne appréciation du phénomène d'adsorption.

### 5.3 isotherme de FREUNDLICH

L'isotherme de FREUNDLICH est une isotherme semi-empirique qui, contrairement à l'isotherme de LANGMUIR tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites. L'isotherme de FREUNDLICH repose sur l'hypothèse que le nombre des sites existants associés à une énergie libre donnée décroît exponentiellement avec l'augmentation de l'énergie libre.

L'isotherme s'écrit alors :

$$q_e = KC^n$$

où

- $C$  : la concentration en phase solide.
- $q_e$  : " " liquide.
- $K$  &  $n$  : constantes d'isotherme.

L'isotherme de FREUNDLICH est largement utilisée, quoiqu'elle ne se réduise pas à la loi de HENRY aux faibles concentrations.

#### 5.4 isotherme de REDLICH-PETERSON:

Proposé par REDLICH et PETERSON en 1959 [ 6 ], elle s'écrit sous la forme:

$$q_e = \frac{aC}{1 + bC^p}$$

où :

- $q_e$  : la concentration en phase solide.
- $C$  : la concentration en phase liquide.
- $a, b, p$  : constantes d'isotherme.

Cette équation a la faculté d'être réduite dans différents cas :

1. pour  $p = 1$  l'équation de REDLICH-PETERSON se résume à équation de LANGMUIR.
2. Pour de faible concentrations, c.à.d,  $1 > bC^p$  .cette équation suit la loi de HENRY.
3. Pour  $1 < bC^p$  . cette équation se réduit à équation de FREUNDLICH.

## *L'adsorption sur le charbon actif*

---

### *I. introduction*

Le charbon actif possède la faculté d'adsorber une multitude de composé organique ou inorganique se trouvant dans l'eau; cette faculté est due principalement à la structure des pores et à la grande surface spécifique de ce charbon. Il est de par ce fait largement utilisé dans le domaine du traitement des eaux.

Le charbon actif se présente sous forme de poudre ou de grain. Le charbon actif en poudre a été utilisé pour la première fois pour le traitement de l'eau à CHICAGO en 1920 alors que le charbon actif en grain c'est en 1929 et en ALLEMAGNE qu'il a été utilisé pour la première fois [ 1 ].

Le charbon actif en poudre ou en grain sont encore tous deux utilisés. Le premier sert surtout au contrôle des problèmes occasionnels de goûts et d'odeurs, on l'ajoute à l'eau lors d'une étape précédant la filtration.

Pour le charbon actif en grain, il est généralement utilisé en lits filtrants en écoulement gravitaire ou forcé à contre-courant. Le dimensionnement des filtres au charbon actif granulaire est une opération très complexe et implique des études plus poussées.

### *II. Structure du charbon actif*

Structurellement le charbon actif peut être considéré comme formé de microcristaux de graphite plus ou moins bien reliés entre eux. Chaque microcristal comprend lui même un empilement de quelques feuillet cristallins ayant la structure du graphite pur. Le bord des feuillets, comme chaque fois qu'il y a discontinuité de la matière, porte des groupes fonctionnels. La surface des feuillets, par contre, ne porte pas de charges [ 1 ].

Lors de la fabrication du charbon actif, celui-ci subit une pyrolyse de la matière première de façon à produire un résidu carboné, ensuite la porosité du charbon est développée par oxydation ménagée.

La porosité du charbon actif se compose de pores de dimensions très variées. Dans un souci de simplification, on distingue deux types de pores comme le montre la figure 2 [ 1 ]

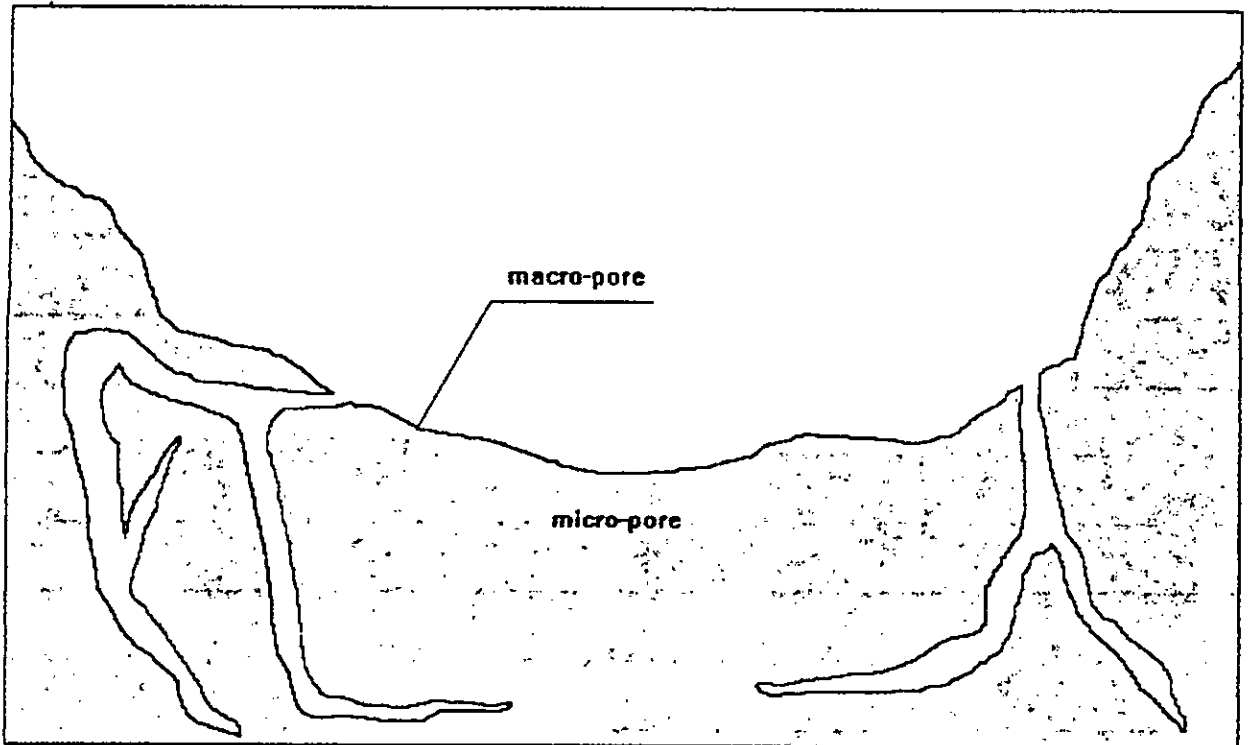


figure-2-

### II.1 Les macropores

Ils constituent les pores les plus nombreux du charbon actif. Leurs rayons varient de 100 à 2000 Å et leurs faibles aires massiques ( 0.5 à 2 m<sup>2</sup>/g ) fait qu'ils n'ont pas un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. Ils jouent, en fait, le rôle de couloirs de passage pour les molécules.

### II.2 Les micropores

Ils constituent généralement 95 % de l'aire massique. Leurs rayons varient de 5 à 20 Å. Leurs surface spécifique peut atteindre 200 à 1500 m<sup>2</sup>/g. C'est dans ces micropores que se développent les phénomènes d'adsorption vrais.

## III. Mécanisme d'adsorption sur charbon actif

Elle se déroule en trois étapes principales [ 9 ] [ 12 ] [ 13 ] [ 15 ] :

1. Transport de la substance depuis la solution jusqu'à la surface de la particule à travers la couche limite; la résistance associée est appelée *la résistance externe*. Ce transport est régi par une expression linéaire qui stipule que la force motrice étant le gradient de concentration; le flux est donné par :



$$N_a = k_f (C - C_e)$$

2. L'adsorption proprement dite à la surface de la particule. C'est un mécanisme très rapide qui ne limite pas la vitesse d'enlèvement; ceci est dû à une résistance au transfert faible.

3. La diffusion dans les milieux poreux ; ceci étant un processus de diffusion qui suit la loi de FICK ; ça loi s'exprime en coordonnées polaires comme suit :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 D \frac{\partial q}{\partial r} \right]$$

#### IV. L'adsorption dynamique

La plus grande partie des opérations d'adsorption se font en continu, soit en lit fixe, soit en lit mobile. Ces opérations consistent à faire passer le liquide dans une colonne garnie de charbon actif et de récolter à la sortie de la colonne un liquide traité.

Pour mieux cerner le phénomène, des études en laboratoire doivent être effectuées à l'aide de mini-colonne; on pourra ainsi voir les différents phénomènes qui entrent en jeu.

Il est, communément, admis dans ce genre d'étude de réaliser une courbe montrant les caractéristiques de l'influent en fonction de paramètres tels que le temps ou le volume de l'effluent. Cette courbe est dite *courbe de percée* ; elle représente une combinaison spécifique des facteurs d'équilibres et de cinétiques.

La dynamique d'adsorption peut être visualisée en terme de zone d'adsorption active qui se déplace le long de la colonne en laissant derrière elle une zone de saturation comme le montre la figure 3. [ ]

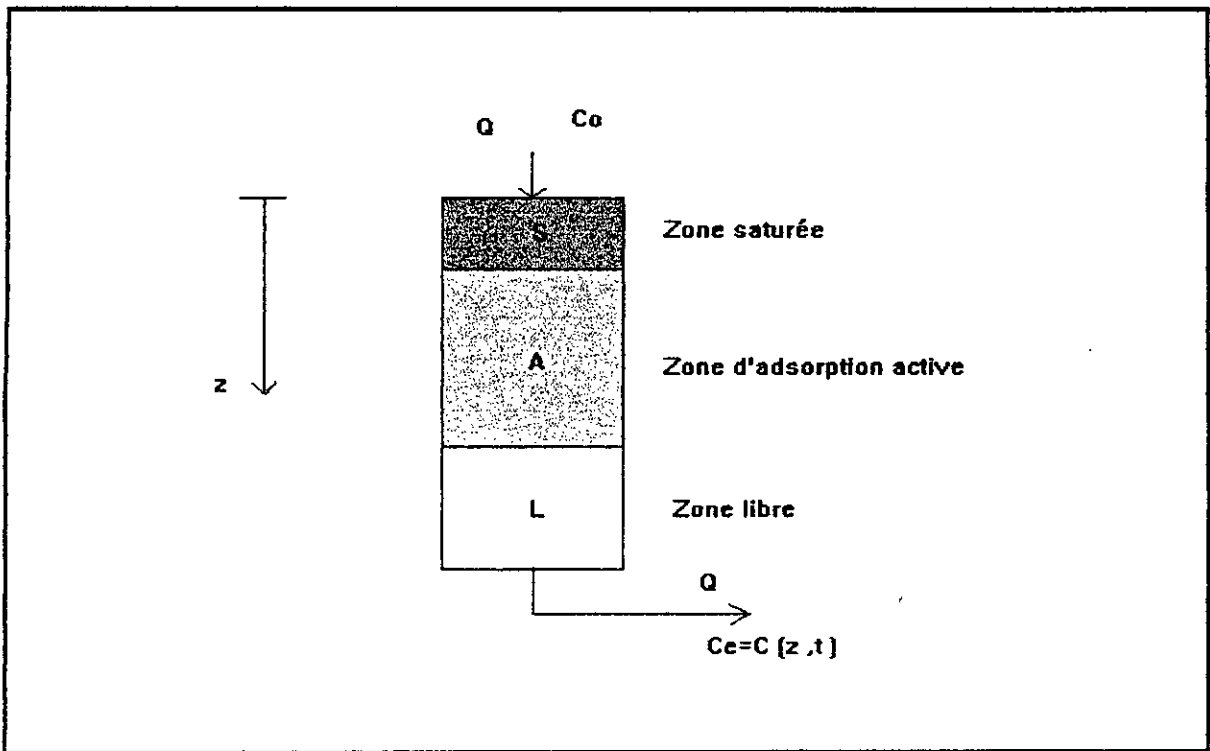


figure-3-

Ce déplacement de la zone d'adsorption active nous permet d'avoir une courbe de percée comme le montre la figure 4.

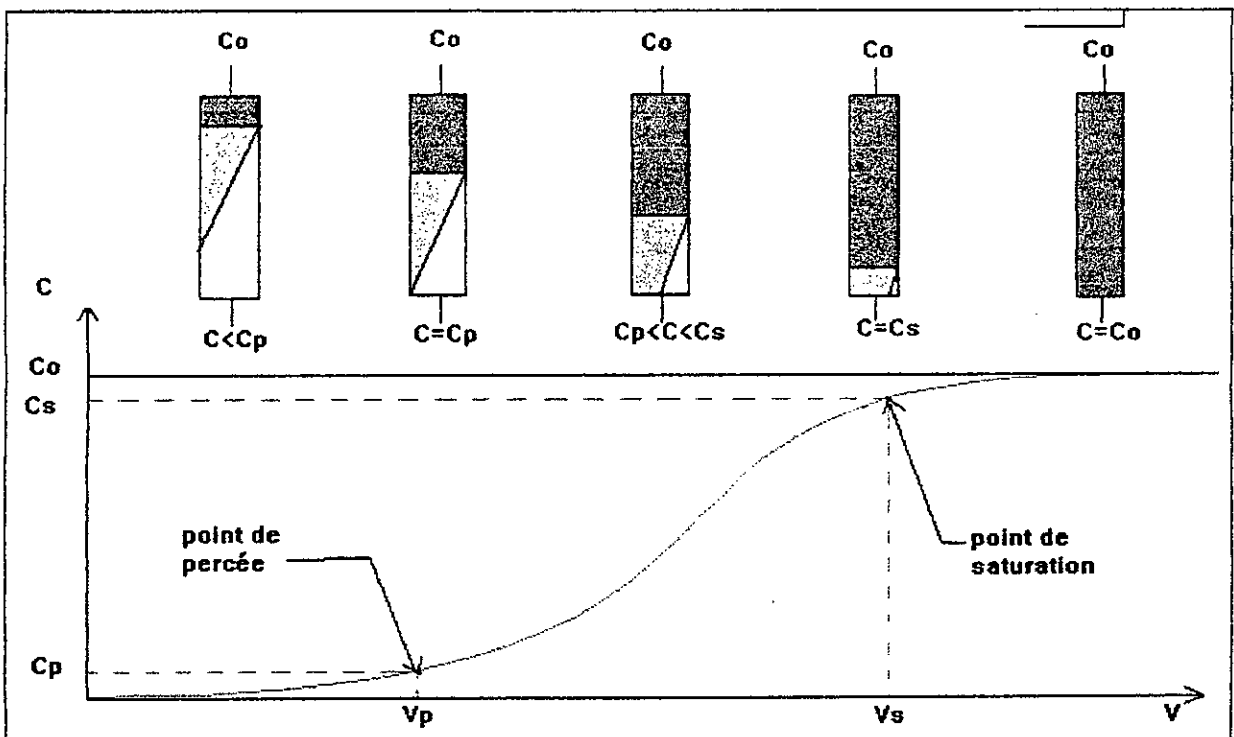


figure-4-

Cette méthode, appelée *méthode de la zone de transfert de matière*, est certes assez simple mais repose sur certaines hypothèses qui doivent être vérifiées au préalable [ 5 ]. Ces hypothèses sont :

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

Une fois la courbe de percée obtenue, on peut caractériser notre système en utilisant différentes relations. Les plus importantes caractéristiques sont la capacité fractionnaire du lit et la hauteur de la zone de transfert ( ZTM ).

#### IV.1 La capacité fractionnaire

La capacité fractionnaire d'un lit mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Elle indique quelle est la fraction du solide qui participe au phénomène d'adsorption. On la définit comme étant la quantité d'adsorbât effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la ZTM [ 5 ].

#### Calcul de la capacité fractionnaire

Soit la figure suivante :

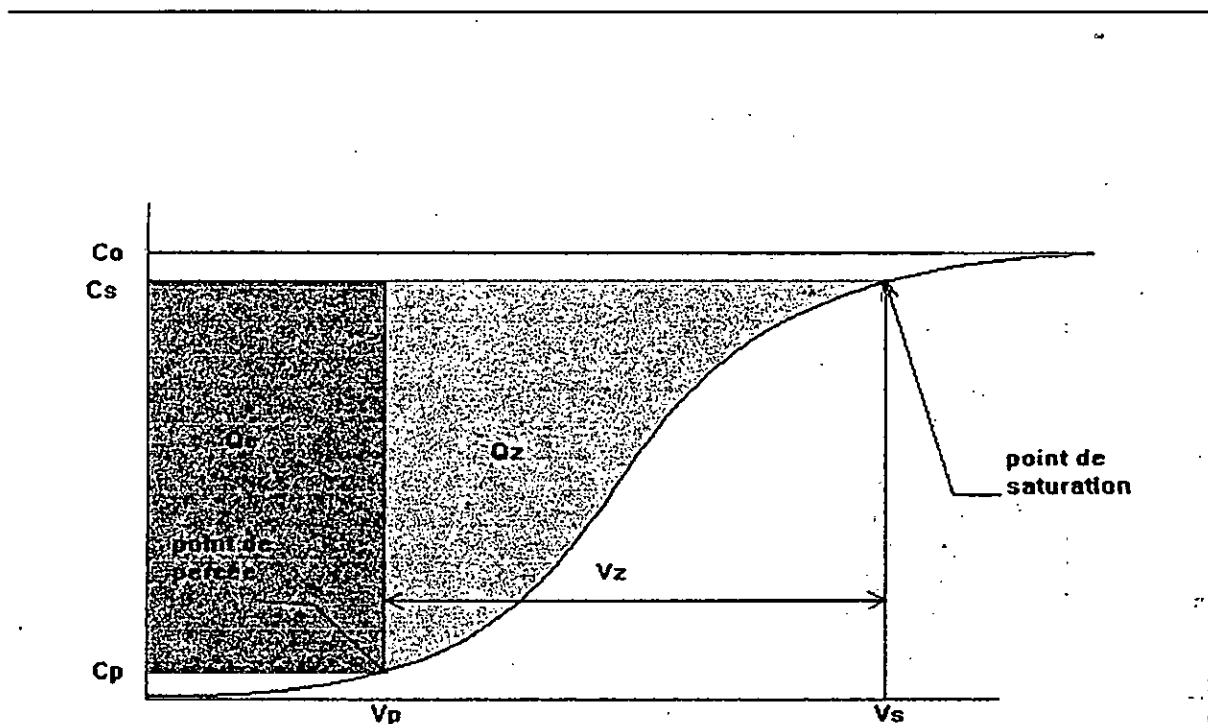


figure-5-

La quantité de produit éliminée par la ZTM,  $Q_m$ , entre le point de percé ( $V_p, C_p$ ) et le point de saturation ( $V_s, C_s$ ) est déterminée graphiquement.

$$Q_m = \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV$$

Dans la cas idéal, ç a d, qu'il n'y a pas de résistance au phénomène d'adsorption, la concentration passe instantanément de 0 à  $C_0$  et la quantité de produit éliminée est maximale.

$$Q_{\max} = C_0 V_s$$

Par conséquent la fraction d'adsorbât à l'intérieur de la ZTM qui participe effectivement au phénomène de transfert est:

$$F = \frac{Q_m}{Q_{\max}} = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV}{C_0 V_s}$$

#### IV.2 hauteur de la ZTM

Elle mesure la vitesse d'élimination du soluté par le lit, c'est la zone du lit où s'effectue l'adsorption et où la concentration de l'influent passe de la concentration de percée  $C_p$  à celle de la saturation  $C_s$  [ 5 ].

La hauteur de la ZTM notée  $H_z$  peut être déterminée par la relation:

$$H_z = U_z t_z$$

où

$U_z$  : la vitesse de déplacement de la ZTM.

$t_z$  : le temps requis par la ZTM pour se déplacer de sa propre profondeur, il est proportionnel au volume  $V_z$ .

Avec

$$t_z = \frac{V_z}{UA}$$

où

$U$  : vitesse de l'effluent.

$A$  : aire de la section droite.

A part sa période de formation la ZTM se déplace le long de la colonne avec une vitesse  $U_z$  tel que :

$$U_z = \frac{H_t}{t_s - t_f}$$

$t_f$  : temps de formation de la ZTM

$t_s$  : temps pour atteindre la saturation.

Le temps de formation de la ZTM peut être estimé de la manière suivante :

- si la capacité fractionnaire est nulle,  $F=0$ , cela veut dire que l'adsorbant est entièrement saturé et  $t_f = t_s$ .
- Si la capacité fractionnaire est égale à l'unité,  $F = 1$ , cela veut dire que  $t_f \approx 0$

On en déduit une relation simple qui vérifie ses deux conditions et qui permet d'estimer le temps  $t_f$  tel que :

$$t_f = (1 - F) t_s$$

d'où

$$H_z = H_t \frac{t_z}{t_s - (1 - F)t_z} = H_t \frac{V_z}{V_s - (1 - F)V_z}$$

et comme

$$t_z = t_s - t_p$$

on aura

$$H_z = \frac{t_s - t_p}{t_s - (1-F)(t_s - t_p)} = \frac{t_s - t_p}{t_p + F(t_s - t_p)}$$

Il est clair que pour le choix de  $C_s$  et  $C_p$  est arbitraire, mais il est admis que pour  $C_p$ , elle doit être la concentration admise maximale ou la concentration détectable minimale [ 14 ].

## Modélisation mathématique de l'adsorption sur charbon actif

### I. introduction

Le dimensionnement des filtres de charbon actif est très complexe et réclame des études en laboratoire sur colonnes pilotes. Ces études sont très longues et nécessitent beaucoup d'argent. On comprend alors que la prévision du comportement des procédés d'adsorption en filtres aient fait l'objet de nombreuses recherches.

Les premiers modèles de prévisions reposaient sur des solutions analytiques simples et omettaient généralement beaucoup de paramètres. Ces modèles sont peu satisfaisants et ne décrivent pas correctement les comportements observés.

Plus tard, on a pu élaborer des modèles mathématiques plus complexes dont les équations seront alors résolues numériquement. Ces modèles ont pour objectif de prévoir le comportement de l'adsorbant en conditions contrôlées de façon à planifier et à interpréter adéquatement les études sur colonnes pilotes.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter les théories de base de l'adsorption et les principales étapes de développement des modèles mathématiques.

### II. Equation générale de l'adsorption en colonne

Pour décrire l'adsorption de substances dans une colonne ou un filtre de charbon actif à travers lequel s'écoule une solution par gravité. On utilise une relation entre la concentration en phase solide ou liquide, le temps et la profondeur  $z$  de l'entrée de la colonne, et on note alors  $C(z, t)$  ou  $q(z, t)$ .

Soit une colonne de charbon actif illustrée par la figure 6. Si on effectue le bilan de masse dans une tranche de la colonne  $dz$  pour un effluent  $C(z, t)$ .

On aura

quantité entrante + quantité dispersée = quantité sortante + quantité accumulée

ou bien

- quantité accumulée + quantité dispersée + (quantité entrante - quantité sortante)=0

d'où

$$-D_L \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} + \frac{\delta}{\delta z}(vc) + \frac{\delta c}{\delta t} = 0 \quad \text{EQUATION I}$$

On introduisant la cinétique d'adsorption qui est décrite par la formule générale

$$\frac{\delta \bar{q}}{\delta t} = f(q, c)$$

On aboutis à l'équation générale de l'adsorption sur colonne.

$$-D_L \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} + \frac{\delta}{\delta z}(vc) + \frac{\delta c}{\delta t} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\delta \bar{q}}{\delta t}$$

$\varepsilon$  étant la porosité du lit

La réponse dynamique de la colonne est déterminée par la solution  $[c(z, t), q(z, t)]$  au équations I et II. Ces solutions sont gouvernées par les conditions imposées à la colonne ( conditions initiales et aux limites ) [ 15 ].

### III. Classification des modèles mathématiques

On peut classifier les modèles mathématiques qui décrivent l'adsorption dynamique suivant la nature du transfert de masse ainsi que de la complexité du modèle proposé.

La classification suivante peut être très utile dans notre démarche [ 15 ].

#### III.1 Nature de l'isotherme

##### isotherme linéaire



Les modèles pour ce genre d'isotherme sont assez simples et des solutions analytiques sont souvent suffisantes pour tracer la courbe de réponse.

### Isotherme favorable

C'est le cas le plus répandu, il est préférable dans ce cas d'utiliser des modèles plus complexes que précédemment. Les solutions dans ce genre de cas sont généralement obtenues par résolutions numériques.

### III.2 Modèle d'écoulement

#### sans dispersion axiale

Dans ce cas l'équation I s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial z}(vc) + \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$$

#### avec dispersion axiale

Dans ce cas l'équation I garde sa forme générale.

### III.3 Complexité du modèle cinétique

#### résistance au transfert négligeable

la zone de transfert de matière se forme instantanément, c'est le cas où l'on considère l'adsorption idéale.

#### Une seule résistance au transfert

- Dans le cas où l'adsorption est régie par une résistance au transfert de masse dans le film (résistance externe), alors le terme d'adsorption s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q_e - q) = \bar{k}(c - c_e)$$

- Dans le cas où l'adsorption est régie par une résistance au transfert due à la diffusion intraparticulaire on aura :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 D \frac{\partial q}{\partial r} \right]$$

Deux résistance au transfert de masse:

La résistance au transfert de masse se divise en transfert de masse externe et au transfert de masse interne.

### III.4 Modèle de BOHART - ADAMS:

C'est un des premiers modèle de prédiction réalisé. Il repose sur les hypothèses suivantes [ 15 ]:

- l'isotherme d'adsorption est irréversible, et atteint un palier noté  $q_s$ .
- le terme d'adsorption s'écrit sous la forme :

$$\frac{dq}{dt} = kc(q_s - q)$$

A partir de ces hypothèses BOHART et ADAMS ont élaborés leur modèle comme suit :

on posant :

$$\tau = kC_0 \left(1 - \frac{z}{v}\right)$$

et

$$\xi = \frac{kq_0z}{v} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}\right)$$

on aura

$$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{-\tau}}{e^{-\tau} + e^{-\xi} - 1}$$

Ce modèle est généralement pris comme modèle de comparaison, car ces prédictions ne sont justes que dans certains cas.

### III.5 Modèle de GARG-RUTHVEN:

C'est un modèle très utilisé et qui donne de très bonne prédictions dans la plupart des cas. Ce modèle repose sur une résistance de transfert interne due aux microspores [ 3 ] [ 4 ].

Si on suppose que les particules de charbon sont sphériques, alors l'équation de diffusion s'écrit sous la forme:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right)$$

Si d'autre part, le coefficient de diffusion  $D$  n'est pas constant, alors il s'écrit sous la forme de l'équation de DARKEN:

$$D = D^* \frac{\partial L n a}{\partial L n q}$$

Si on a une isotherme d'adsorption qui suit la loi de LANGMUIR, alors:

$$D = D^* (1 - q/q_s)^{-1}$$

$D^*$  étant la diffusion de la solution libre d'adsorbat dans le charbon actif.

On aura donc une équation de diffusion de la forme:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{D^* r^2}{1 - \frac{q}{q_s}} \frac{\partial q}{\partial r} \right)$$

avec les conditions suivantes:

- $q(r_c, t - z/v) = q_c = q_s b C / (1 + b C)$

- $\frac{\partial q}{\partial r}(0, t - \frac{z}{v}) = 0$

- $q(r, 0) = 0$

la distribution de la concentration dans la particule s'exprime comme suit:

$$\bar{q} = \frac{3}{r_c^3} \int_0^{r_c} q r^2 dr$$

Pour la résolution de ces équations, il est préférable d'introduire les paramètres adimensionnels suivant:

$$\Psi = q / q_0$$

$$\lambda = q_0 / q_s = b C_0 / (1 + b C_0)$$

$$T = D^* / r_c^2 (t - z/v)$$

$$D_p = D / D^* = 1 / (1 - \lambda \Psi)$$

$$\eta = r / r_c$$

$$\phi = C/C_0$$

en introduisant le terme d'intégration suivant

$$s = \frac{\int_0^{\psi} D_e d\psi}{\int_0^a D_e d\psi} = \frac{Ln(1 - \lambda \psi)}{Ln(1 - \lambda)}$$

on aura

$$\mu = s \eta$$

$$\beta = -Ln(1 - \lambda)$$

L'équation de diffusion s'écrit donc sous la forme:

$$\frac{\partial u}{\partial T} = e^{\beta \mu / \eta} \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}$$

avec les conditions aux limites:

$$(\eta, 0) = 0$$

$$(0, T) = 0$$

$$(1, T) = -1 / \beta Ln(1 - (1 + b C_0) / (1 + b C_0))$$

et la concentration de l'adsorbât dans le charbon

$$\bar{\psi} = \frac{3}{\lambda_0} \int_0^1 (1 - e^{-\beta u / \eta}) \eta^2 d\eta$$

En utilisant l'équation générale de l'adsorption en colonne, et en introduisant la variable adimensionnelle  $X$  tel que:

$$X = D^* b q_s / (m v v_0^2) z \quad \text{avec } m = \varepsilon / (1 - \varepsilon)$$

cette équation devient

$$\frac{\partial \phi}{\partial X} + (1 - \lambda) \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial T} = 0$$

avec les conditions aux limites:

$$\psi(X, 0) = 0$$

$$\phi(X, 0) = 1$$

La simulation de la courbe de percée passe donc par la résolution simultanée de des trois équations décrites précédemment en tenant compte des conditions initiales et aux limites. la solution de ses équations ainsi le programme de résolution est disponible en annexe.

### III.6 Modèle de diffusion dans les pores:

Parmi les modèles d'adsorption reposant sur le principe d'une combinaison des deux résistances au transfert. Le modèle le plus utilisé est le modèle de diffusion dans les pores proposé par BRAUCH et SCHUNDLER [ 16 ] [ 9 ]. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- L'absorbât est transféré vers les pores par le biais de la diffusion moléculaire.
- La vitesse de déposition des molécules à la surface du charbon est supérieur à la vitesse de diffusion.
- L'adsorption est irréversible.
- Les particules de charbon sont sphériques.
- Pas d'activités biologiques.

A partir de ces hypothèses, BRANCH et SHUNDLER ont déterminé la vitesse d'adsorption comme suit:

- La concentration d'équilibre  $q_e(c)$  peut être remplacée par une concentration d'équilibre hypothétique  $q_e^* = \text{cste}$ .

1. Le transfère de masse s'écrit sous la forme:

$$N = 4 \pi R^2 k_f (c - c_d)$$

2. La diffusion dans les pores suit la première loi de FICK:

$$N = 4 \pi D / (1/r - 1/R) c_e(t)$$

3. Le front de concentration pour un élément sphérique s'écrit:

$$\dot{N} = - 4 \pi r^2 q_e^* \rho_s \frac{d r}{d t}$$

4. La concentration dans la particule de charbon est donnée par:

$$\bar{q} = q_e^* \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^3 \right]$$

En introduisant les paramètres adimensionnels suivant, on a:

$$\tau = D C_0 / (\rho_s q_e^* R^2) t$$

$$\frac{\bar{q}}{q_e^*} = \psi$$

$$C / C_0 = \phi$$

on utilisant le nombre de BIOT tel que:

$$Bi = k_f R / D$$

on aura la vitesse d'adsorption suivante:

$$\frac{d\psi}{dt} = \phi \frac{3(1-\psi)^{1/3}}{1 - \left[1 - \frac{1}{Bi}\right] (1-\psi)^{1/3}}$$

où bien:

$$\frac{d\psi}{\partial\tau} = \phi f(\psi)_{Bi}$$

La vitesse d'adsorption est donc une fonction de la concentration en phase liquide  $\phi$  et du nombre de Biot. L'équation générale dans la colonne s'écrit donc:

$$\frac{\partial\phi}{\partial X} + \frac{\partial\psi}{\partial\tau} = 0$$

et

$$\frac{\partial\psi}{\partial\tau} = \phi f(\psi)$$

On aboutit à une équation différentielle de la forme:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial\tau\partial X} \frac{f'(\psi)}{f(\psi)} \frac{\partial\psi}{\partial\tau} \frac{\partial\psi}{\partial X} + \frac{\partial\psi}{\partial\tau} f(\psi) = 0$$

Une solution partielle s'écrit sous la forme:

$$\frac{1}{f(\psi)} \frac{\partial\psi}{\partial X} + \psi = P(X)$$

avec la condition initiale suivante:

$$\psi(X, 0) = 0$$

d'où:



$$\frac{1}{f(\psi)} \frac{\partial \psi}{\partial X} + \psi = 0$$

$$\Rightarrow \int \frac{\partial \psi}{\psi f(\psi)} = - \int \partial X$$

Pour intégrer cette équation, il est préférable de diviser le domaine d'intégrale en deux régions séparées par un temps  $\tau_1$ .

Le temps  $\tau_1$  correspond au temps de saturation de la première couche de charbon, c'est-à-dire  $z = 0$ . D'où :

$$\psi(z = 0, \tau \leq \tau_1) = 1.$$

On a pour  $\psi = y$ .

$$\int \frac{dy}{yf(y)} = -\frac{1}{6} \operatorname{Ln} \left( \frac{y^2 \left[ \sqrt[3]{(1-y)^2} + \sqrt[3]{1-y} + 1 \right]}{1 - \sqrt[3]{(1-y)^2}} \right)$$

avec

$$B = 1 - 1/Bi$$

### solution analytique:

Les limites inférieures de l'intégrale:

**section 1:**

$$0 \leq \tau \leq \tau_1 \quad y = y(0, \tau) \text{ et } z = 0$$

**section 2:**

$$\tau_1 \leq \tau \quad y = 1 \quad \text{et } z = z_1$$

La concentration de l'adsorbât entrant  $y(0, \tau)$  en considérant que  $c(z=0, \tau) = 1$ .

D'où :

$$\int_0^{y(0, \tau)} \frac{\partial y(0, \tau)}{3 \sqrt[3]{1 - y(0, \tau)}} - \int_0^{y(0, \tau)} \frac{z}{3} \partial y(0, \tau) = \tau$$

d'où

$$\frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt[3]{1 - y(0, \tau)^2} - \frac{B}{3} y(0, \tau) \right) = \tau$$

$\tau_1$  peut être tiré de cette équation car

$$y(0, \tau_1) = 1 \text{ et } \tau \leq \tau_1$$

$$\tau_1 = 1/2 - B/3$$

on aura:

$$y(0, \tau) = 1 - \frac{1}{B^3} \left\{ \frac{1}{2} + \cos \left[ \frac{1}{3} \left( \pi + \arccos \left[ (12B^2[\tau_1 - \tau] - 1) \right] \right) \right] \right\}^3$$

Dans la deuxième section:

on a  $z_1 = \tau - \tau_1$

En connaissant les limites d'intégration, la distribution de la concentration en phase solide est obtenue à partir de:

$$z = g_1(y) - g_{2i}(\tau) \quad i = 1, 2.$$

Avec:

$$g_1(y) = \frac{1}{6} \operatorname{Ln} \frac{(1-x_1^3)^{2B} (x_1^2 + x_1 + 1)}{(1-x_1)^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2x_1 + 1}{\sqrt{3}}$$

avec:

$$x_1 = \sqrt[3]{1-y}$$

dans la section 1:

$$g_{21}(\tau) = \frac{1}{6} \operatorname{Ln} \frac{(1-X_0^3)^{2B} (X_0^2 + X_0 + 1)}{(1-X_0)^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2X_0 + 1}{\sqrt{3}}$$

avec:

$$X_0 = \sqrt[3]{1-y(0, \tau)}$$

dans la section 2:

$$g_{22}(\tau) = \tau_1 - \tau - \frac{\pi}{18} \sqrt{3}$$

on aura donc les équations suivantes:

section 1:

$$z = h_{11}(c, \tau) - h_{21}(\tau)$$

avec:

$$h_{11}(c, \tau) = \frac{1}{6} \text{Ln} \frac{(1 - X_2^3)^{2B} (X_2^2 + X_2 + 1)}{(1 - X_2)^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \text{arctg} \frac{2X_2 + 1}{\sqrt{3}}$$

$$X_2 = \sqrt[3]{1 - y(0, \tau)c}$$

et

$$h_{21} = \frac{1}{6} \text{Ln} \frac{(1 - X_0^3)^{2B} (X_0^2 + X_0 + 1)}{(1 - X_0)^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \text{arctg} \frac{2X_0 + 1}{\sqrt{3}}$$

avec

$$X_0 = \sqrt[3]{1 - y(0, \tau)}$$

section 2:

$$z = h_{12}(c) - h_{22}(\tau)$$

$$h_{12}(c) = \frac{1}{6} \text{Ln} \frac{(1 - X_2^3)^{2B} (X_2^2 + X_2 + 1)}{(1 - X_2)^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \text{arctg} \frac{2X_2 + 1}{\sqrt{3}}$$

$$X_2 = \sqrt[3]{1 - c}$$

$$h_{22}(\tau) = \tau_1 - \tau - \frac{\pi}{18} \sqrt{3}$$

La distribution dans la phase liquide peut être tiré du travail précédent:

de (q, 1) et (14) on a:

$$\frac{1}{c} \frac{dy}{d\tau} + \frac{1}{y} \frac{dy}{dz} = 0$$

Dans la section 1:

$$\int \frac{dc}{c} = \int \frac{dy}{y(0, \tau)}$$

d'où:

$$c(c, \tau) = y(z, \tau) / y(0, \tau)$$

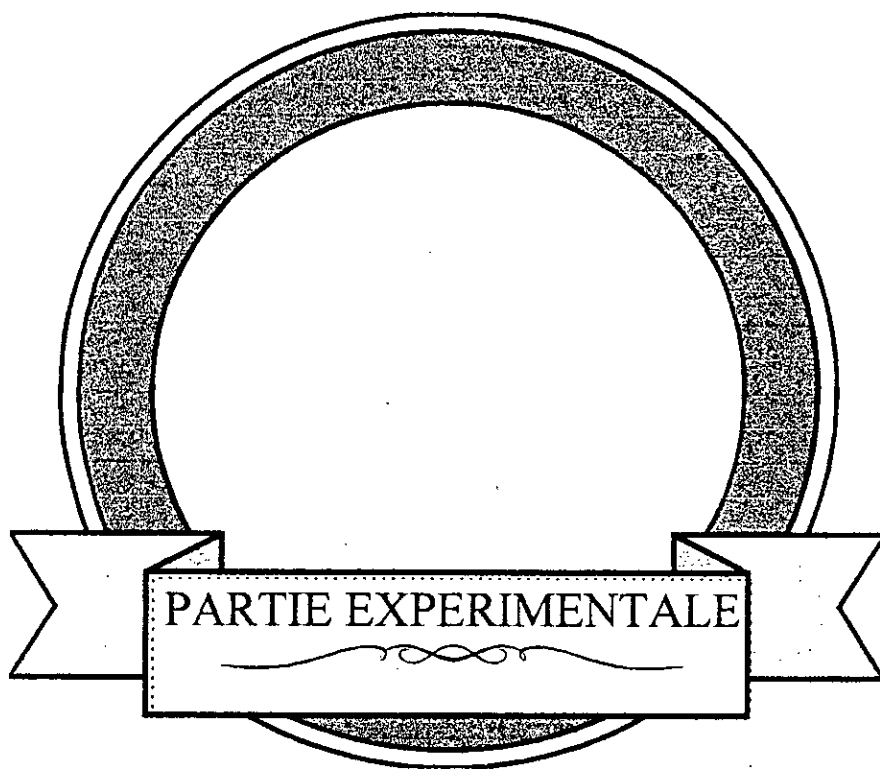
Dans la section 2:

$$\int \frac{dc}{c} = \int \frac{dy}{y}$$

d'où

$$c(z, \tau) = y(z, \tau)$$

Malgré l'apparente complexité du modèle, la résolution de ses équations est assez simple. Elles reposent sur des solutions analytiques simples. Ces solutions sont disponibles en annexe.



PARTIE EXPERIMENTALE

## I. Etudes préliminaires

### 1 L'adsorbant

Le charbon utilisé est un charbon actif de type granulaire fabriqué à partir de bitume par la firme Calgon sous le nom de FILTRASORB 300. Les caractéristiques de ce charbon fournies par la firme sont spécifiées dans le tableau suivant [1].

Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	950 - 1050
Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0.48
Densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )	2.1
Coefficient d'uniformité	≤ 1.9
Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	0.85
Diamètre moyen des particules (mm)	1.5 - 1.7
Nombre d'Iode	900
Densité des particules (g/cm <sup>3</sup> )	1.3 - 1.4

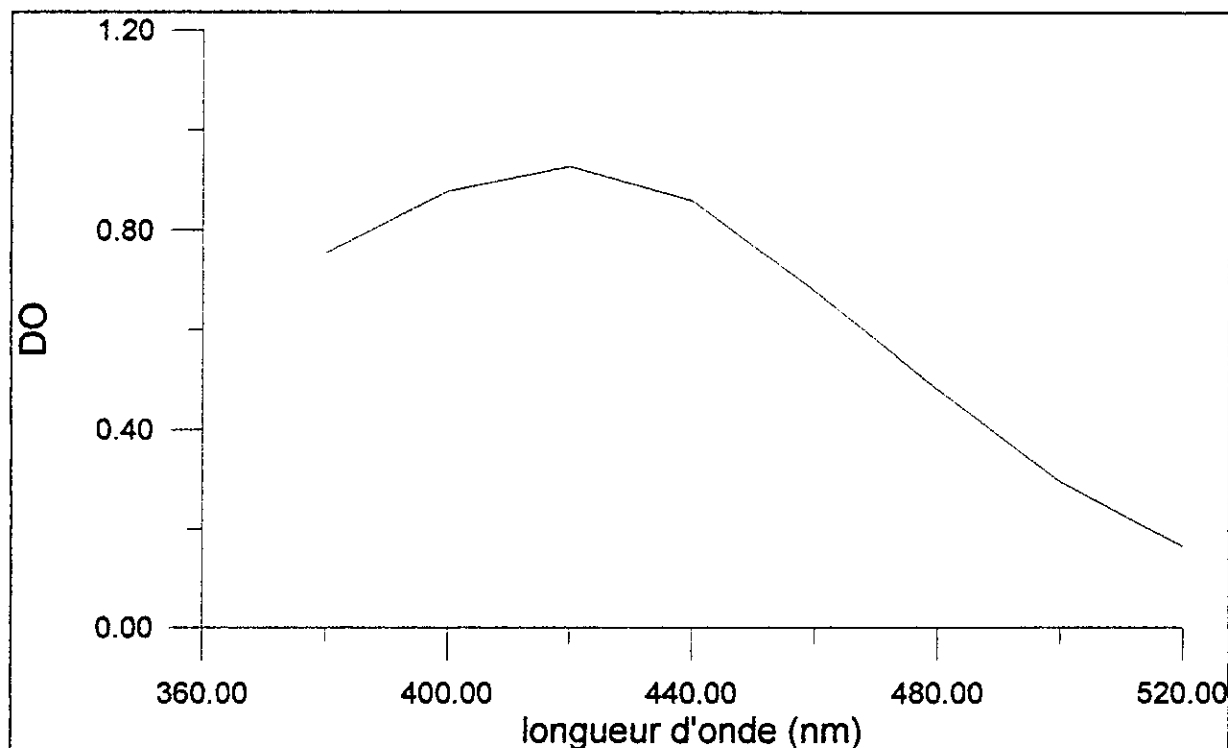
Pour avoir une bonne adsorption, le charbon actif doit être réactivé et ceci en le faisant bouillir dans de l'eau distillée pendant une durée de 3 heures. Après cela on doit le sécher dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Pour garder ces caractéristiques intactes, il est préférable de ranger le charbon dans une enceinte hermétique.

### 2 L'absorbât

Nous avons utilisé dans notre expérimentation un colorant utilisé dans l'industrie textile. Ce colorant est un colorant basique de poids moléculaire égale à 250 g. On a réalisé pour se colorant un balayage de spectre afin de déterminer sa longueur d'onde d'adsorption. les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant.

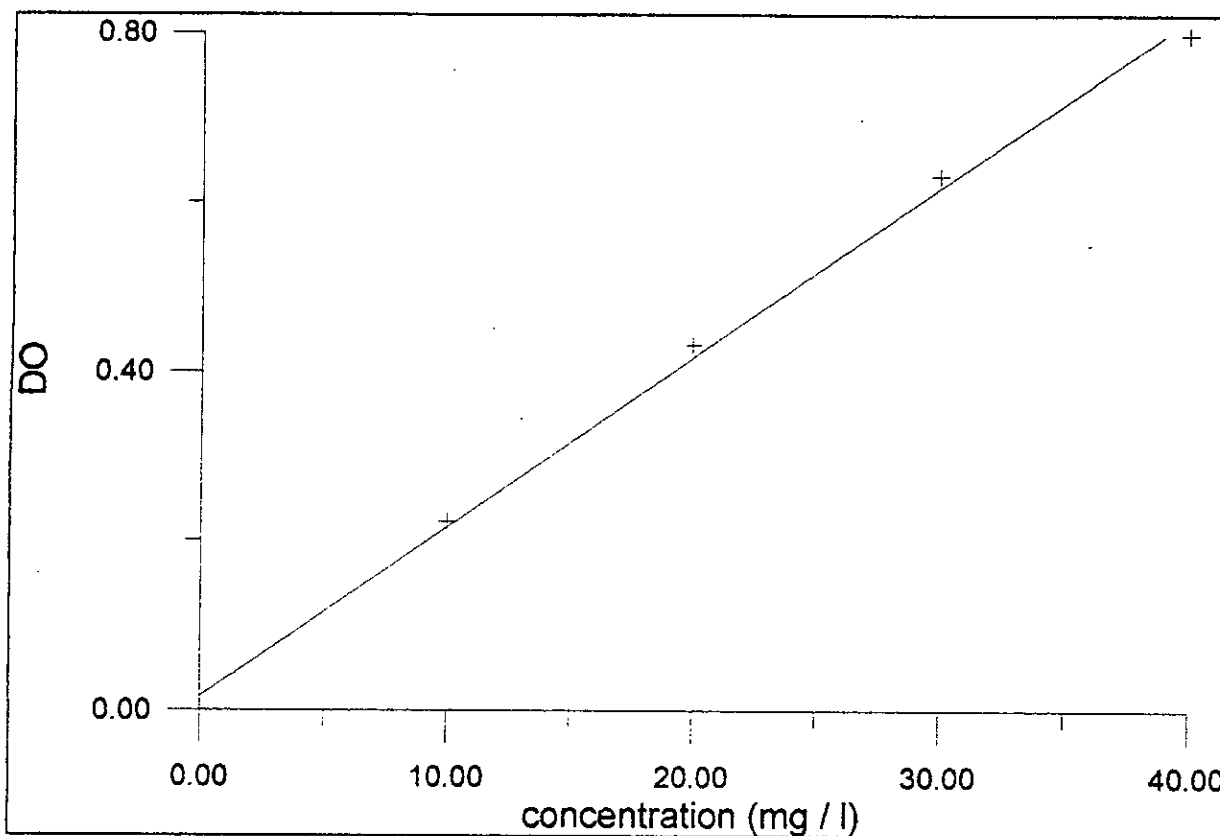
Longueur d'onde (nm)	DO	Longueur d'onde (nm)	DO
380	0.553	460	0.648
400	0.718	480	0.517
420	0.879	500	0.432
440	0.805	520	0.387

En traçant le variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde, on obtiens le spectre d'adsorption de se colorant d'où on tire la longueur d'onde d'adsorption qui est, d'après la figure suivante, égale à 420 nm.



SPECTRE D'ADSORPTION DU COLORANT

A partir de là, on réalise la courbe d'étalonnage de ce colorant et cela on traçant la variation de la DO en fonction de la concentration de notre colorant dans l'eau.



COURBE D'ETALONNAGE



## II. L'isotherme d'adsorption

### 1 mode opératoire

A partir d'une solution mère de notre colorant de concentration  $C_0 = 800$  mg/l on prépare une série de solution qu'on met dans des erlenes avec une quantité déterminé de charbon actif qu'on a préalablement réactivé.

Ses solutions sont laissées pendant une durée de temps assez longue afin de permettre l'obtention de l'équilibre une durée de 6 jours a été juger suffisante pour que l'équilibre soit atteint.

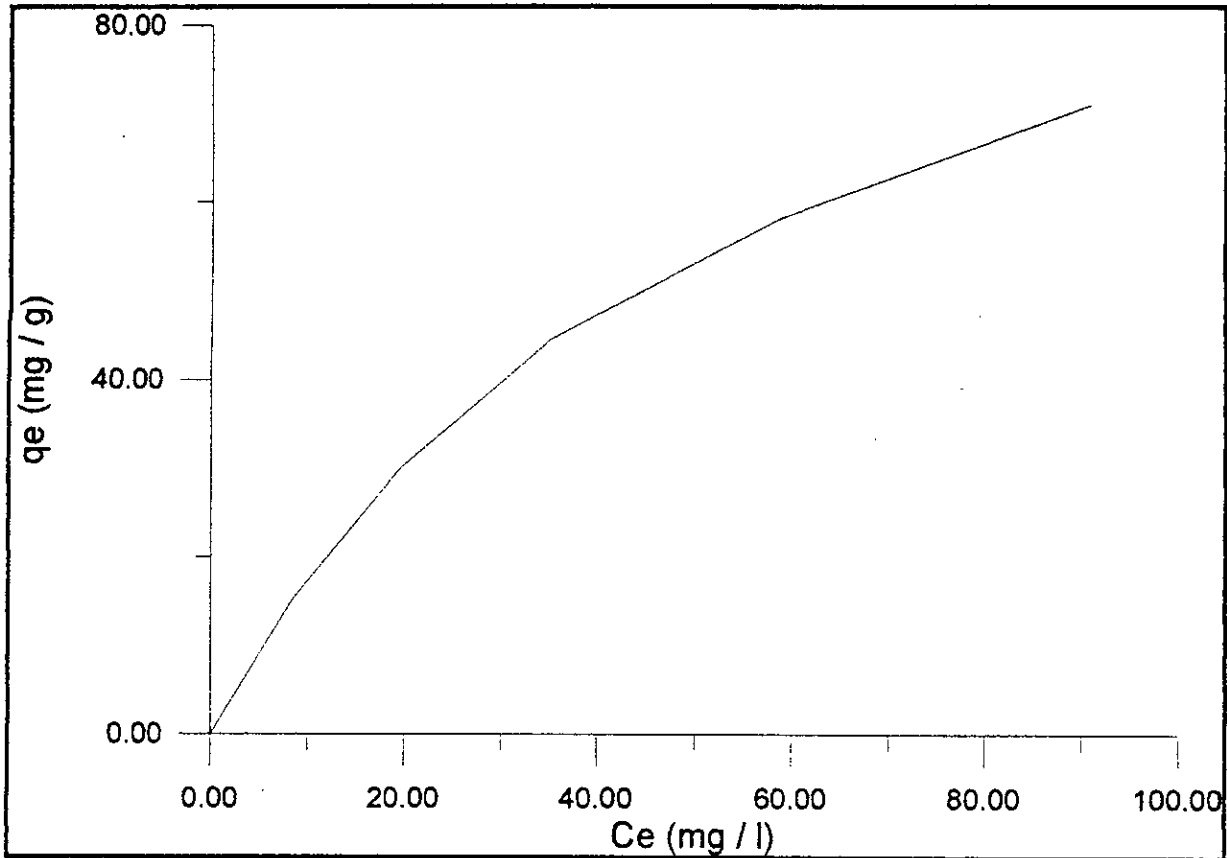
Les concentration dans la phase liquide sont déterminées par spectrophotométrie. Celles dans la phase solide sont déterminées par bilan de masse.

### 2 Résultats expérimentaux

Les concentrations initiales dans la phase liquide ainsi que les concentrations d'équilibre dans les deux phases sont récapitulées dans le tableau suivant:

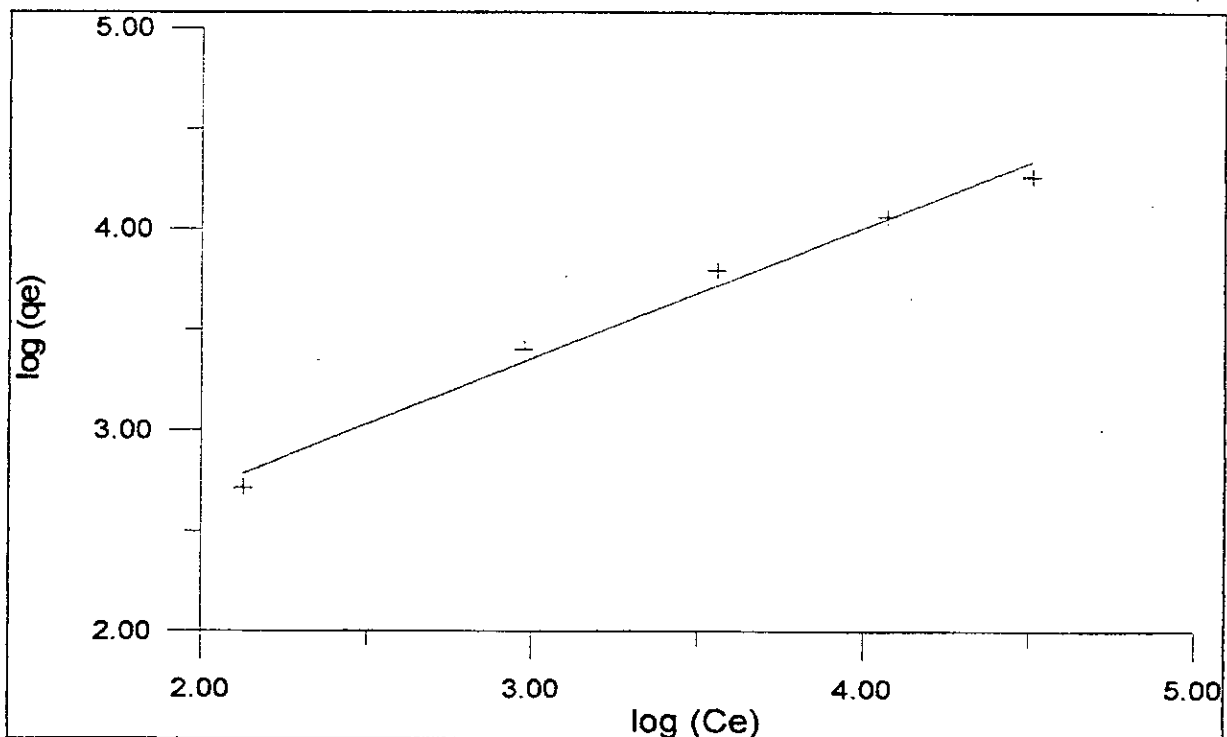
solution mère (ml)	20	40	60	80	100
eau (ml)	80	60	40	20	0
concentration initiale (mg/l)	160	320	480	640	800
DO $10^3$ (dilution à 1/20)	0.132	0.261	0.403	0.621	0.894
$C_e$ (mg/l)	8.39	19.62	35.08	58.62	90.91
$q_e$ (mg/l)	15.1	30.02	44.49	58.14	71.04

A partir de ses résultats on pourra tracer la concentration en phase solide en fonction de la concentration en phase liquide comme l'indique la figure suivante:



### ISOTHERME D'ADSORPTION DU COLORANT

En traçant  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_e$  on tire du graphe les valeur de  $n$  &  $k$ .

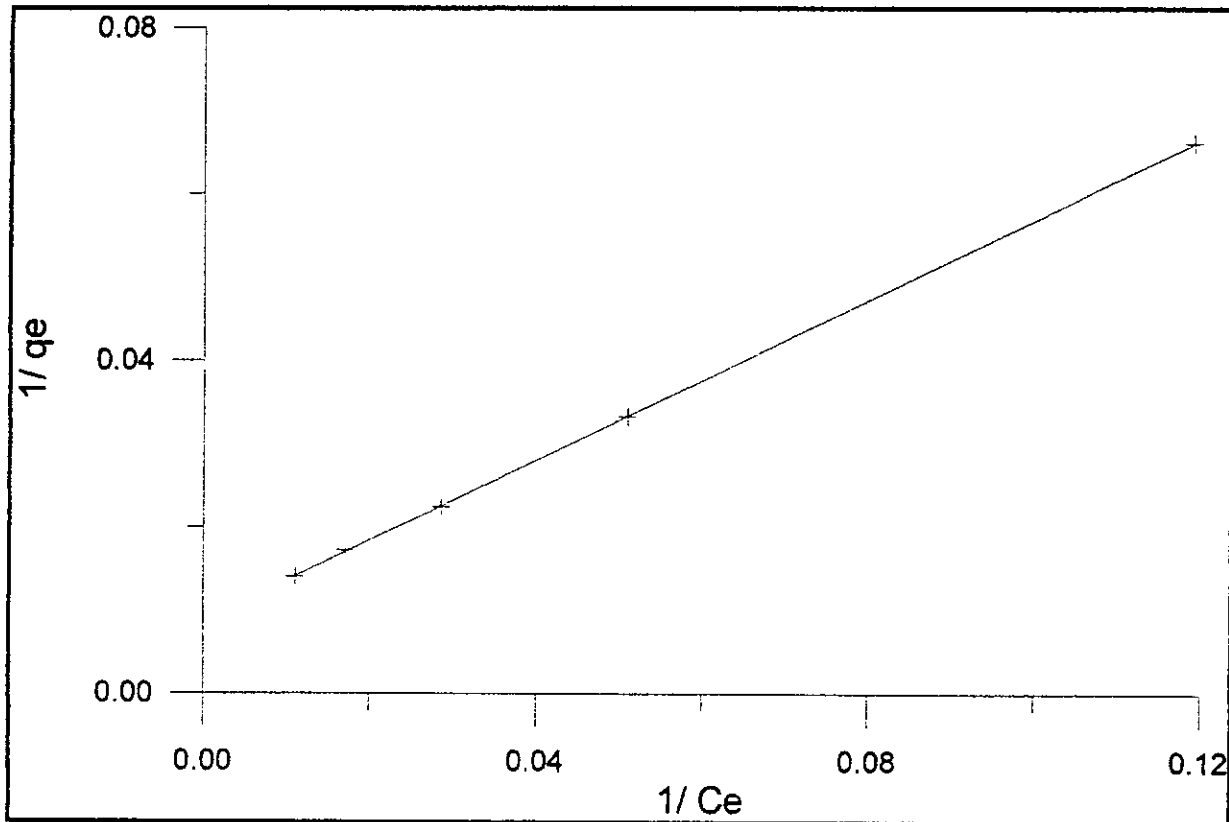


A partir du graphe on a

$$n = 0.65.$$

$$\log(k) = 1.40 \text{ d'où } k = 4.06.$$

En traçant  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$ . On tire du graphe les valeurs de  $q_s$  et  $b$ .



Du graphe on tire les valeur de  $q_s$  et  $b$ .

On trouve

$$b = 0.0184.$$

$$q_s = 113.14.$$

On remarque que l'isotherme suit aussi bien la loi de LANGMUIR que la loi de FREUNDLICH.

### *III. cinétique d'adsorption*

---

#### *1 mode opératoire*

La cinétique d'adsorption a été réalisée dans un erlène de 2 litres contenant une solution de colorant de concentration égale à 200 mg/l et une quantité de charbon égale à 20 g.

Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps régulières avec des quantités de solution prélevées de l'ordre de 3 ml à chaque fois afin de minimiser l'influence de la diminution du volume initiale.

Pour accélérer le processus, la solution a été soumise à une agitation continue pendant toute la durée de la cinétique. Cette agitation a été de l'ordre de 50 tr/mn afin de palier à la cassure des particules de charbon.

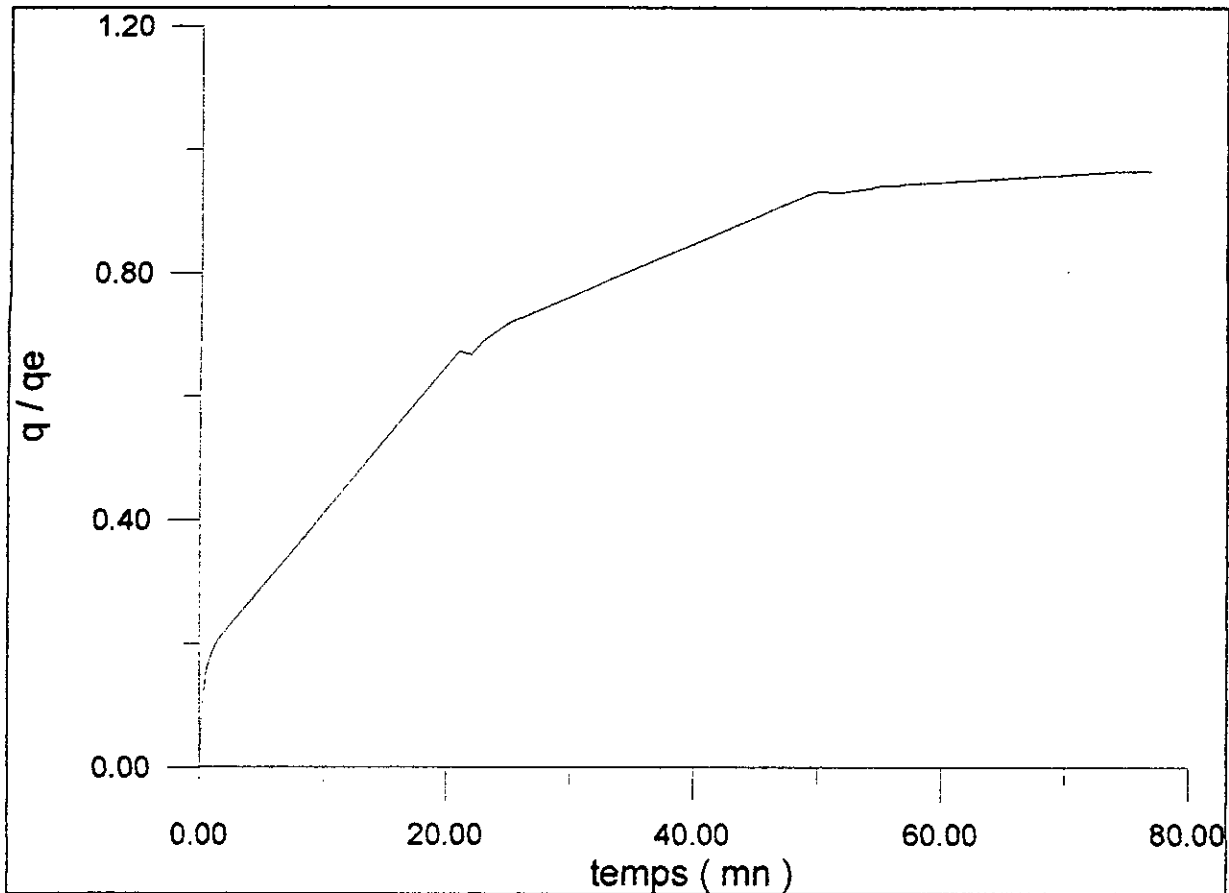
#### *2 Résultats expérimentaux*

les résultats de la cinétique figurent dans la tableau suivant:

temps ( heure )	DO		C ( mg / l )	q ( mg / g )
0.25	0.711	a	179.1	2.09
0.5	0.669	a	168.9	3.11
1	0.645	a	163.0	3.70
1.5	0.616	a	158.4	4.16
2	0.602	a	152.5	4.75
3	0.548	a	139.4	6.06
21	0.244	a	65.3	13.47
22	0.248	a	66.3	13.37
23	0.230	a	61.9	13.81
24	0.207	a	56.3	14.37
25	0.281		14.87	14.51
49	0.253		13.5	18.65
50	0.264		13.94	18.61
51	0.260		13.84	18.62
52	0.246		13.16	18.68
53	0.238		12.77	18.72
54	0.213		11.55	18.84
55	0.217		11.74	18.83
56	0.207		11.26	18.87
57	0.128		7.41	19.26
73	0.122		7.12	19.28
74	0.124		7.22	19.30
75	0.118		6.93	19.27
76	0.124		7.22	19.30

a : dilution à 1/5.

En traçant la variation de la concentration en fonction du temps, on pourra déterminer le coefficient de diffusion dans la phase liquide  $k_f$  comme suit:



### CINETIQUE D'ADSORPTION DU COLORANT

Il est clair qu'au début de la manipulation la résistance au transfert de masse est due exclusivement à la résistance externe.

La flux d'adsorption s'écrit alors sous la forme :

$$N = A k_f (q - q_s).$$

$A$  : la surface de la particule.

D'autre part on peut écrire que :

$$N = -V(dq/dt)$$

D'où la formule

$$k_f = - \frac{V}{A q_0} \left( \frac{dq}{dt} \right)_{t=0}$$

on trouve

$$k_f = 6,63.10^{-5} \text{ m / s}$$

## IV. La dynamique d'adsorption

### 1 Mode opératoire

Pour réaliser cette étude on a disposé d'une colonne de verre d'un diamètre de 2 cm. Ce diamètre est jugé suffisamment grand pour annuler les effets de la paroi sur l'effluent.

le dispositif expérimental comprend la colonne précédente, une pompe péristaltique pour avoir de faibles débits ainsi qu'un d'un spectrophotomètre.

le dispositif expérimental est représenté dans la figure suivante.

On remplit la colonne avec du charbon actif jusqu'à une hauteur bien déterminée puis on fait passer notre solution de colorant à travers cette colonne avec un débit constant.

On récupère à la sortie de la colonne un échantillon de notre solution à des intervalles de temps régulières, et on détermine sa densité optique à l'aide du spectrophotomètre.

En traçant pour chaque débit et pour chaque hauteur la variation de la concentration de sortie en fonction du temps on aboutit à la courbe de percé de notre colorant pour les conditions expérimentales bien déterminer.

### 2 Résultats expérimentaux

Nous exposons ici les résultats obtenus expérimentalement pour les différents hauteurs et débits.

#### première expérience

$Q = 10 \text{ ml / mn}$

$h = 8 \text{ cm}$

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

temps (mn)	DO	C	C/C <sub>0</sub>
10	0.021	1.25	0.025
20	0.050	3.02	0.060
30	0.102	6.25	0.125
40	0.203	12.45	0.249
50	0.301	18.25	0.365
60	0.360	21.90	0.438
70	0.403	24.60	0.492
100	0.580	35.40	0.708

120	0.627	38.25	0.765
140	0.697	42.50	0.850
160	0.742	45.25	0.905
180	0.752	45.85	0.917
200	0.749	45.65	0.913
220	0.785	47.88	0.957
240	0.761	46.88	0.937

*REMARQUE*

Dans se qui suit les courbes de simulations des différents modeles sont représentées comme suit :

Modele de BOHART-ADAMS

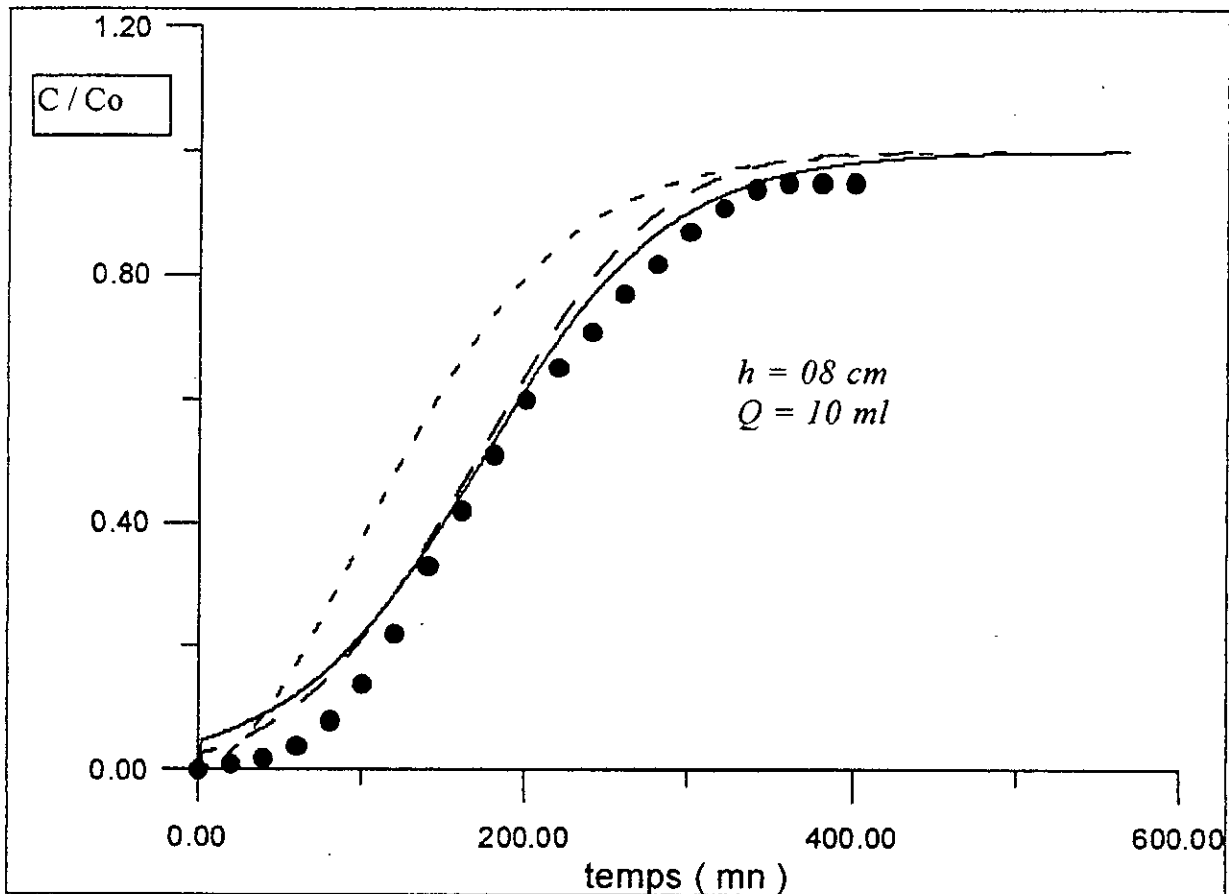
.....

Modele de GARG-RUTHVEN

-----

Model de BRAUCH-SCHLUNDER

—————



*deuxième expérience*



Q = 10 ml / mn

h = 12 cm

C<sub>0</sub> = 50 mg / l

temps ( mn )	DO	C	C/C <sub>0</sub>
20	0.021	1.28	0.02
40	0.033	2.01	0.04
60	0.100	6.10	0.12
80	0.172	10.51	0.21
100	0.316	19.26	0.38
120	0.570	34.75	0.70
140	0.572	34.75	0.70
160	0.690	42.12	0.84
180	0.722	44.07	0.88
200	0.748	45.58	0.91
220	0.755	46.04	0.92
240	0.754	45.98	0.92

*REMARQUE*

Dans se qui suit les courbes de simulations des différents modeles sont représentées comme suit :

Modele de BOHART-ADAMS

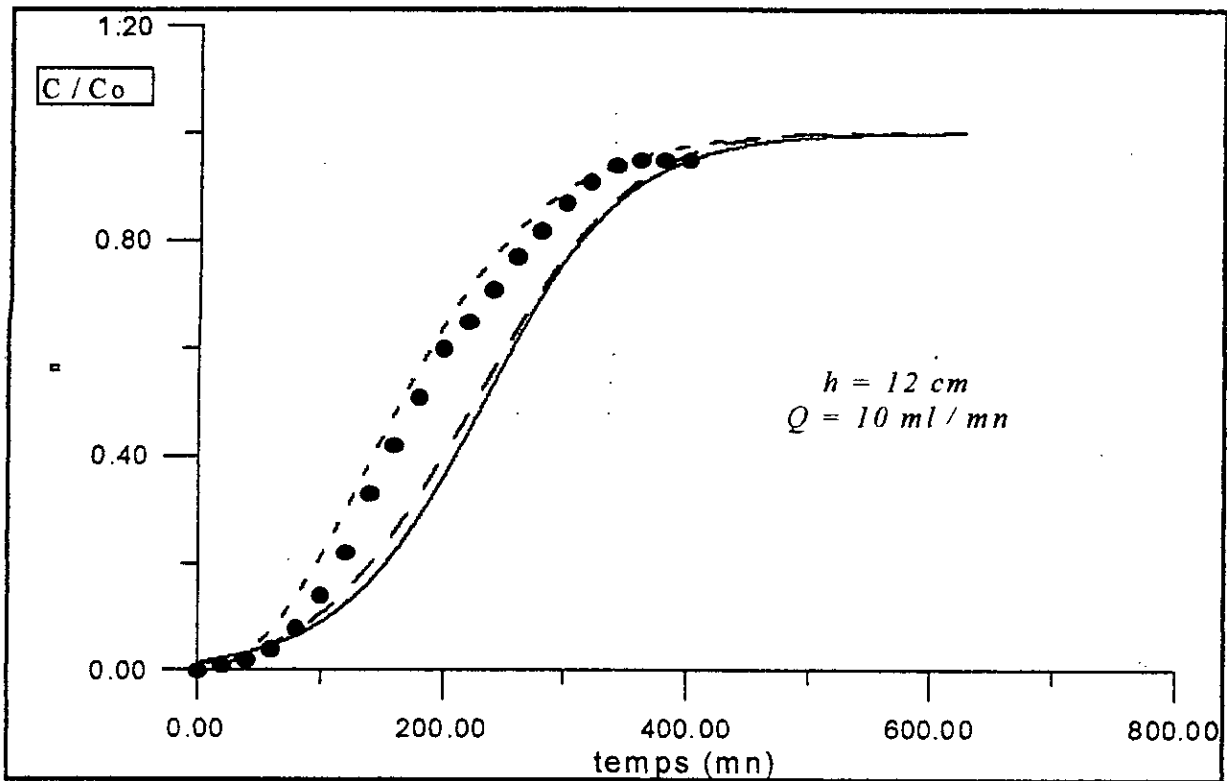
\_\_\_\_\_

Modele de GARG-RUTHVEN

.....

Model de BRAUCH-SCHLUNDER

-----

troisième expérience $Q = 10 \text{ ml / mn}$  $h = 16 \text{ cm}$  $C_0 = 50 \text{ mg / l}$ 

temps ( mn )	DO	C	C/C <sub>0</sub>
20	0.007	0.31	0.01
40	0.016	0.89	0.02
60	0.030	1.71	0.04
80	0.067	4.08	0.08
100	0.113	6.93	0.14
120	0.182	11.11	0.22
140	0.272	16.63	0.33
160	0.344	25.00	0.42
180	0.417	25.43	0.51
200	0.495	30.21	0.60
220	0.633	32.53	0.65
240	0.582	35.48	0.71
260	0.627	38.24	0.77

280	0.674	41.13	0.82
300	0.713	43.47	0.87
320	0.746	45.50	0.91
340	0.771	47.10	0.94
360	0.777	47.47	0.95
380	0.781	47.63	0.95
400	0.786	47.96	0.96

**REMARQUE**

Dans se qui suit les courbes de simulations des différents modeles sont représentées comme suit :

Modele de BOHART-ADAMS

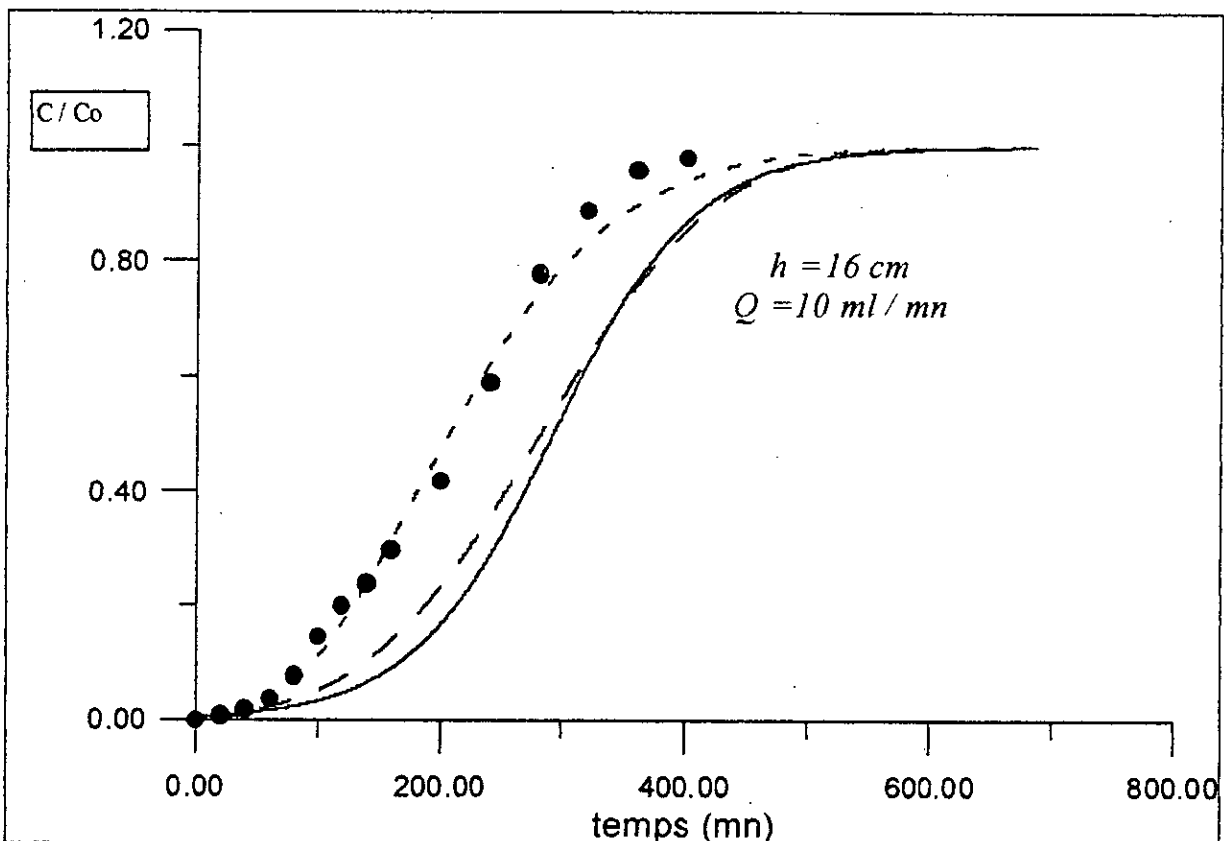
\_\_\_\_\_

Modele de GARG-RUTHVEN

.....

Model de BRAUCH-SCHLUNDER

-----

**Quatrième expérience**

$Q = 10 \text{ ml / mn}$

$h = 20 \text{ cm}$

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

temps ( mn)	DO	C	C/C <sub>0</sub>
20	0.003	0.2	0.01
40	0.010	0.6	0.01
60	0.021	1.3	0.03
80	0.039	2.4	0.05
100	0.049	3.02	0.06
120	0.073	4.47	0.09
140	0.106	6.51	0.13
160	0.148	9.04	0.18
180	0.180	10.98	0.22
200	0.229	13.96	0.28
220	0.271	16.54	0.33
240	0.320	19.50	0.39
260	0.359	21.89	0.44
280	0.428	26.09	0.52
300	0.499	30.43	0.61
320	0.556	33.91	0.68
340	0.623	38.00	0.76
360	0.674	41.07	0.82
380	0.734	44.21	0.88
400	0.747	45.53	0.91
420	0.770	46.98	0.94
440	0.778	47.46	0.95
460	0.793	48.37	0.97
480	0.795	48.47	0.97

*REMARQUE*

Dans se qui suit les courbes de simulations des différents modeles sont représentées comme suit :

Modele de BOHART-ADAMS

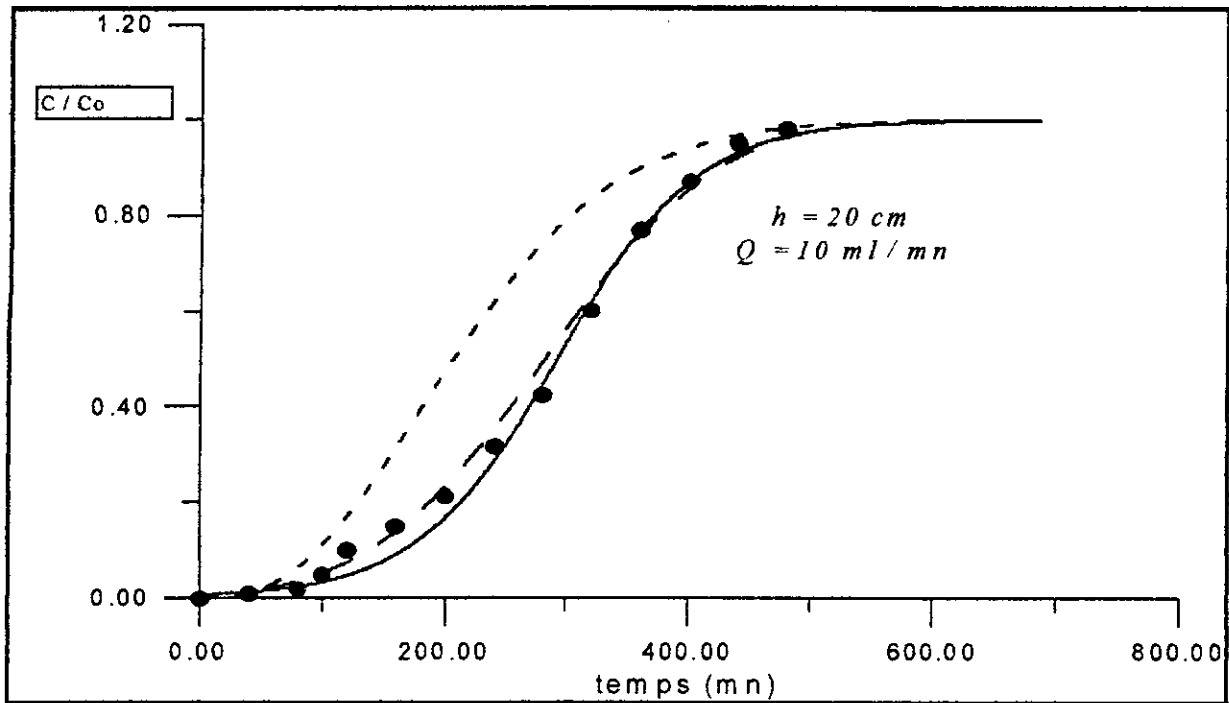
.....

Modele de GARG-RUTHVEN

-----

Model de BRAUCH-SCHLUNDER

—————

cinquième expérience $Q = 15 \text{ ml/mn}$  $h = 20 \text{ cm}$  $C_0 = 50 \text{ mg/l}$ 

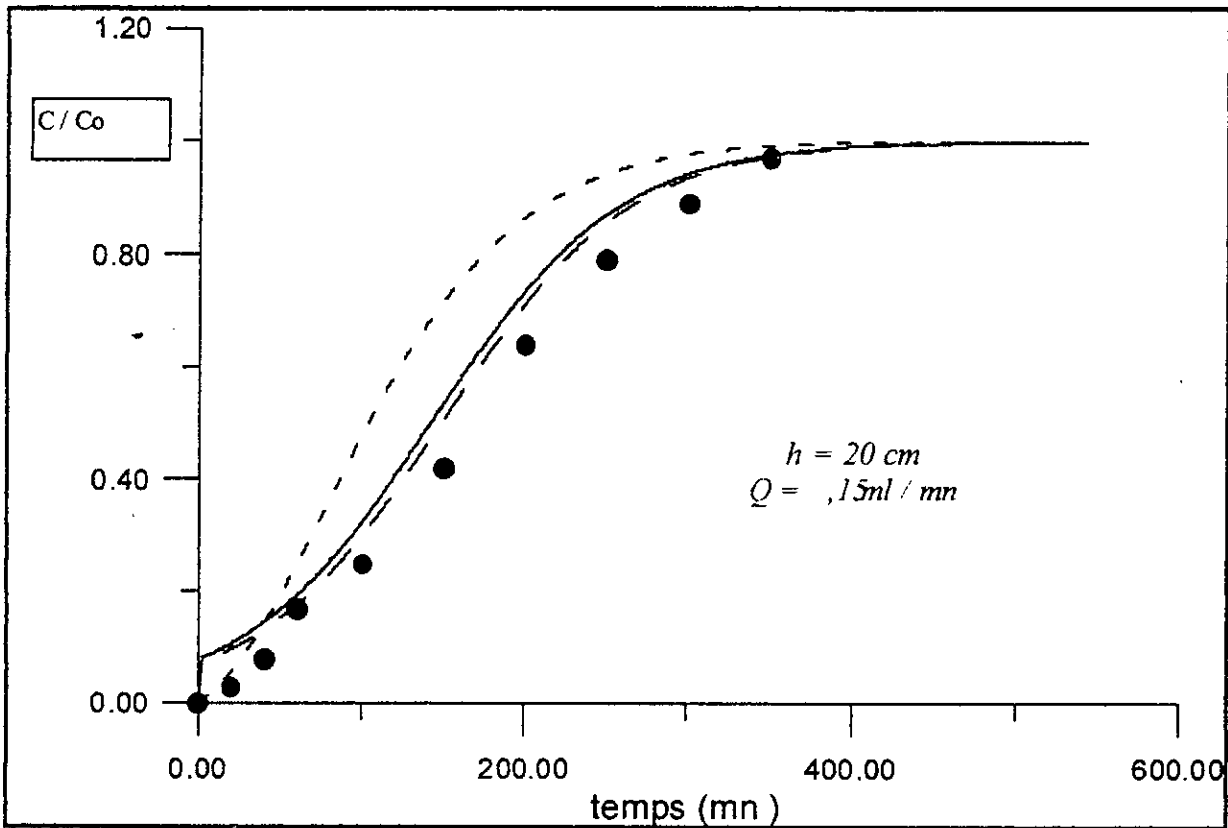
temps ( mn )	DO	C	$C/C_0$
20	0.052	2.5	0.05
40	0.103	5.5	0.11
60	0.161	8.5	0.17
80	0.208	12.0	0.24
100	0.296	15.5	0.31
120	0.332	18.5	0.37
140	0.371	21.0	0.42
160	0.483	26.5	0.53
180	0.569	30.5	0.61
200	0.694	37.0	0.74
220	0.723	38.5	0.77
240	0.774	40.5	0.81
260	0.791	42.0	0.84
280	0.804	43.5	0.87
300	0.838	45.5	0.91
320	0.846	46.5	0.93

340	0.861	47.5	0.95
360	0.873	48.0	0.96
380	0.876	48.0	0.96

REMARQUE

Dans se qui suit les courbes de simulations des différents modeles sont représentées comme suit :

- Modele de BOHART-ADAMS ..... (dotted line)
- Modele de GARG-RUTHVEN \_\_\_\_\_ (solid line)
- Model de BRAUCH-SCHLUNDER - - - - - (dashed line)



sixieme experience

$Q = 20 \text{ ml / mn}$        $h = 20 \text{ cm}$        $Co = 50 \text{ mg / l}$

temps ( mn )	DO	C	C/C <sub>0</sub>
--------------	----	---	------------------

20	0.056	2.5	0.05
40	0.093	4.5	0.09
60	0.143	8.12	0.16
80	0.223	10.53	0.201
100	0.241	11.73	0.235
120	0.287	14.03	0.281
140	0.317	15.18	0.305
160	0.404	20.16	0.398
180	0.523	26.33	0.516
200	0.648	32.48	0.648
220	0.726	36.87	0.732
240	0.819	41.28	0.812
260	0.884	44.16	0.886
280	0.930	46.23	0.923
300	0.953	47.51	0.951

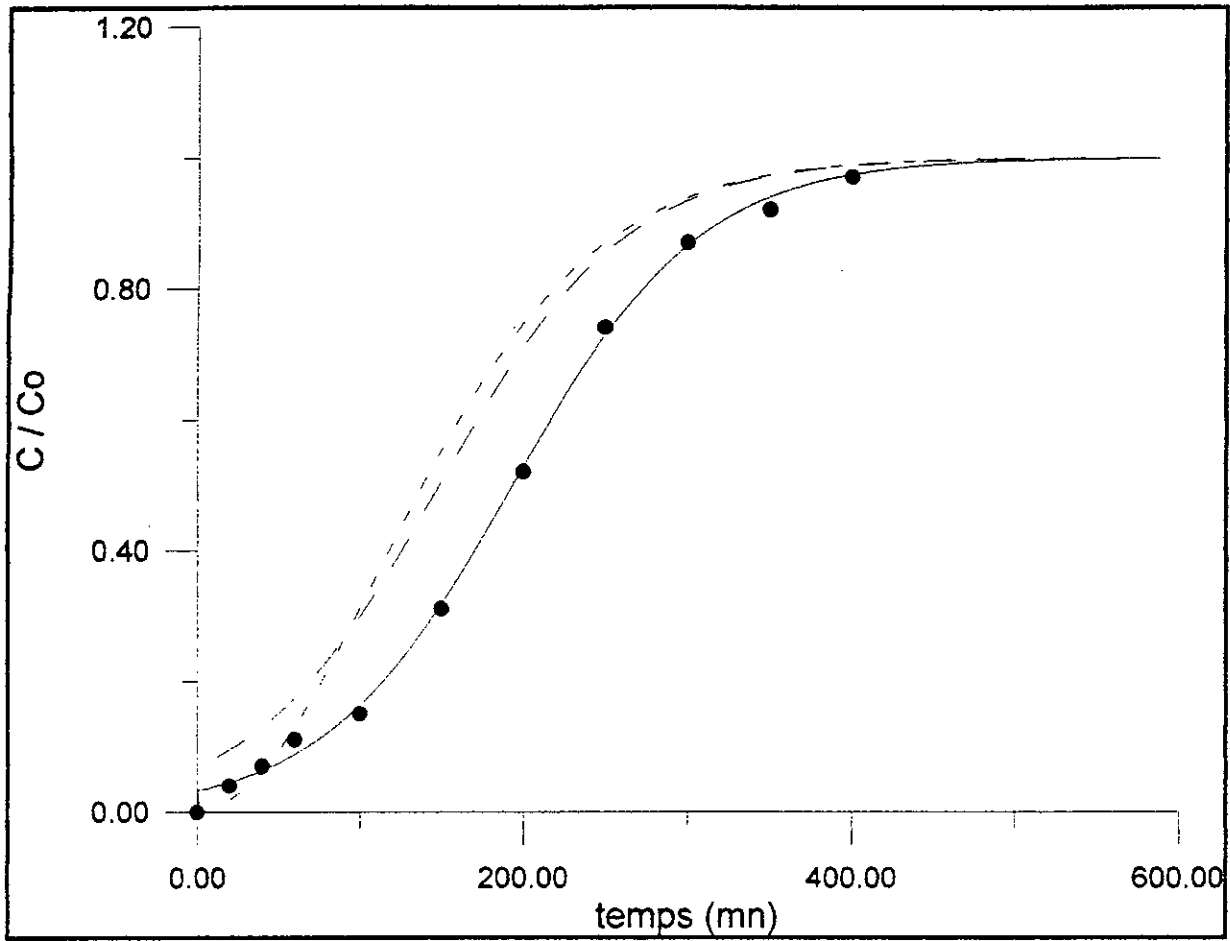
*REMARQUE*

Dans se qui suit les courbes de simulations des différents modeles sont représentées comme suit :

Modele de BOHART-ADAMS .....

Modele de GARG-RUTHVEN \_\_\_\_\_

Model de BRAUCH-SCHLUNDER - - - - -





## V. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTEAUX

On a vu, d'après les résultats de l'isotherme d'adsorption que celle-ci est une isotherme irréversible et qu'elle atteint un palier qu'on a calculé auparavant ( $q_s = 118 \text{ mg/g}$ ).

Cette valeur de  $q_s$  est assez élevée. Ceci s'explique par la nature de notre adsorption qui remplit beaucoup de conditions pour une bonne adsorption (nature, polarité, poids moléculaire assez faible, géométrie linéaire de la molécule ...etc.).

On peut s'attendre donc à une bonne adsorption on a remarqué que le rapport  $q/q_s$  atteint un palier aux alentours de (0,9). Ceci prédispose à une bonne adsorption.

À partir de cette cinétique on a pu déterminer le coefficient de résistance de la phase fluide ( $k_f = 6,63 \cdot 10^{-5}$ ). Cette valeur de  $k_f$  est assez faible comparée aux valeurs trouvées dans la littérature.

Il est donc probable que la résistance au transfert de masse se situe dans la phase solide.

Malheureusement la valeur du coefficient de diffusion dans la phase solide  $D$  n'a pu être déterminé expérimentalement par faute de moyen, on l'a donc pris une valeur approximative tirée de la littérature  $D = 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Les autres paramètres nécessaires à la simulation de nos modèles ont été pris du tableau spécifique à notre charbon actif.

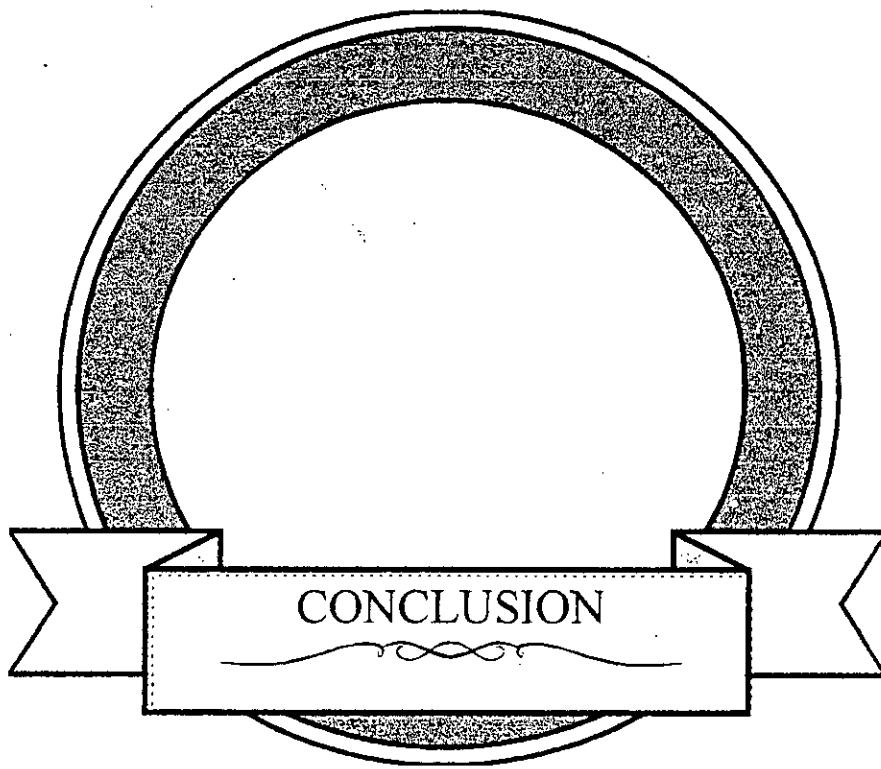
En comparant les résultats expérimentaux avec les courbes de simulation de nos trois modèles on peut dire que :

\* aucun des modèles testés n'a pu prédire d'une manière sûre et constante les résultats obtenus expérimentalement.

\* le modèle de GARG-RUTHVEN fournis de bonne prédiction dans le cas ou on augmente la hauteur ou on diminue le débit .C'est a dire dans les cas ou perturbations hydrodynamiques de font le moins sentir.

\* le modèle de BOHART ADAMS fait ressortir de grands écarts avec les résultats expérimentaux .Il ne peut donc être pris que comme modèle de comparaison.

\* en comparant les résultats expérimentaux avec ceux du modèle de BRAUCH-SCHUNDLER, on remarque que l'écarts des résultats ne varie pas vraiment avec la variation des paramètres hydrodynamiques ( hauteur , débit ).



## CONCLUSION

---

En conclusion on peut dire que pour bien simuler une opération d'adsorption, il faut maîtriser trois opérations et déterminer les paramètres relatifs à ses opérations. Ces opérations sont l'isotherme d'adsorption, la cinétique d'adsorption et la dynamique d'adsorption.

Si pour l'isotherme d'adsorption on a vu que les paramètres régissant l'opération sont parfaitement calculables, il en est autrement pour les deux autres opérations.

Pour la cinétique d'adsorption, on a vu que celle-ci différée pour chaque modèle étudié. Cette différence est due aux différents mécanismes régissant l'adsorption. Le calcul des paramètres de la cinétique ( coefficients de diffusions dans les phases ) n'étant pas déterminés d'une manière stricte car généralement ce calcul s'effectue à l'aide d'équations empiriques ou par le biais de manipulations assez longues.

Dans le cas de la dynamique d'adsorption le terme de la diffusion axiale est assez floue et les méthodes de détermination de celui-ci sont nombreuses et reposent sur des relations qui diffèrent d'un auteur à un autre.

Dans le travail qu'on a réalisé, on a constaté les difficultés liées à la détermination des paramètres régissant l'adsorption (surtout pour le coefficient de diffusion dans la phase solide 'D'). Ces paramètres ont été déterminés expérimentalement, dans le cas du  $k_f$ , ou par le recours à la bibliographie, dans le cas du  $D$ .

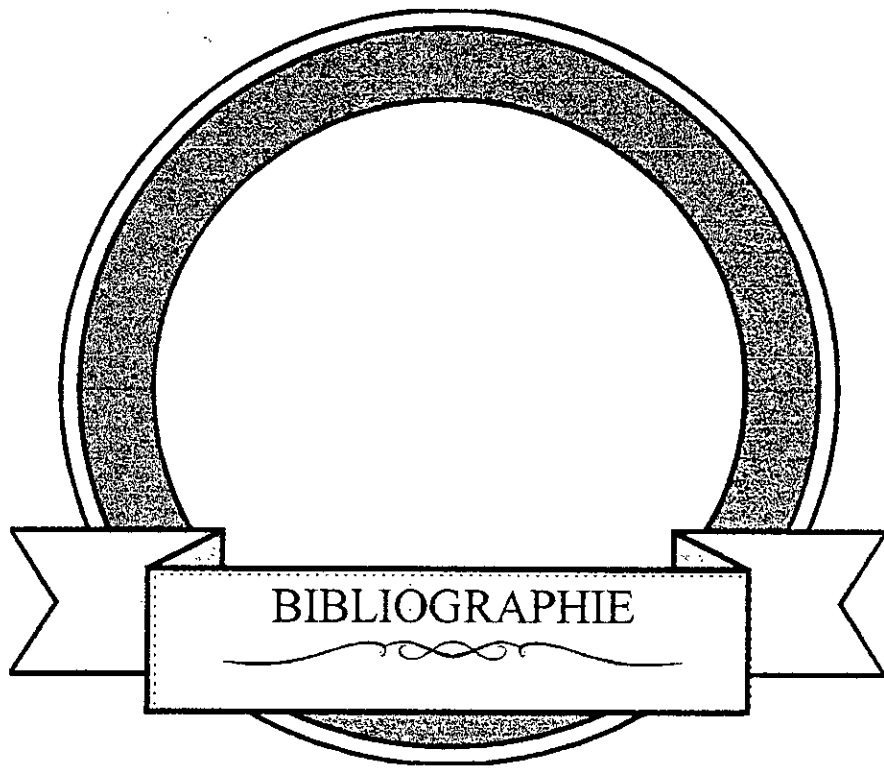
Les modèles testés ont été choisis de telle manière à ce que le plus grand nombre de mécanismes puissent être mis en évidence.

Il s'est avéré que le modèle le plus apte à prédire notre adsorption est le modèle de GARG-RUTHVEN. Ceci s'explique par la faible valeur de  $k_f$ . Ceci suppose que le mécanisme d'adsorption dans notre cas est régi par la résistance au transfert due aux microspores.

Ce modèle par contre dévie des valeurs expérimentales dans le cas où les perturbations hydrodynamiques se font plus pressentes, c-à-d, dans les cas où la hauteur diminue et où le débit augmente.

Ces déviations auraient pu être évitées si on avait pris en considération le terme de la diffusion axiale. Mais malheureusement, comme on l'a dit auparavant, ce terme est assez délicat à calculer et nécessite des études hydrodynamique de l'écoulement de notre effluent.

A la fin, on peut dire que la simulation de l'adsorption dynamique présente de bonne perspective dans notre cas, à condition que tous les paramètres soit pris en considération. Nous recommandons à la fin l'utilisation du modèle de GARG-RUTHVEN dans le cas de notre couple charbon-colorant, tout en essayant d'introduire le terme de la dispersion axiale qui nécessite des études spécifiques à l'échelle du laboratoire.



## Bibliographie

---

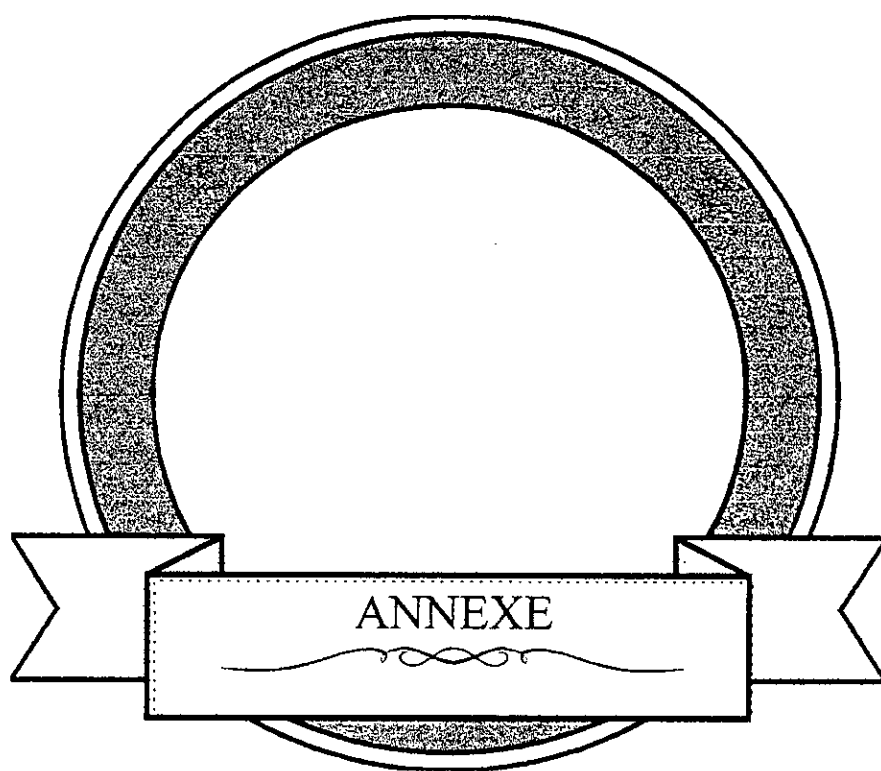
- [1] - CULP : Handbook of adventure wastewater treatment.
- [2] - FETTIG: Kinetics of adsorption on activated carbon: I. Single solute systems. *Journal of Environnement Engineering* 1987. N°4. P 764.
- [3] - GARG : Theoretical prediction of breakthrough curves for molecular sieve adsorption columns. *Chemical Engineering Science*. 1973. P 791.
- [4] - GARG : Performance of molecular sieve adsorption columns: combined effects of mass transfer and longitudinal diffusion. *Chemical Engineering Science*. 1975. P 1192.
- [5] - MICHAELS : Simplified methods of interpreting Kinetic Data in fixed bed Ion Exchange. *Industrial and Engineering Chemistery*. 1952. P 1922.
- [6] - SEIDEL : Adsorption Equilibria of Aqueous Phenol and Indol Solutions on Activated Carbon.
- [7] - ZOGORSKI : The Kinetics of Adsorption of Phenol by Granular Activated Carbon. *Journal of coll and interf science*. 1976. P 329.
- [8] - NERETNIEKS : Analysis of some adsorption experiments with activated carbon. *Chemical engineering science*. 1976. P 1029.
- [9] - SPAHN : The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests. *Chemical engineering science*. 1975. P 519.
- [10] - NOWA KOWSKI : Méthodes de calcul numérique.
- [11] - W.J. WEBER : A microscale system for estimation of model parameters for fixed bed adsorbers. *Environmental science and technologie*. 1987. P 1096.
- [12] - W.J. WEBER : Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental science and technologie*. 1987. P 1040.
- [13] - M.C. CARTER : Modeling adsorption of TCE by activated carbon proloaded background organic matter. *Environmental science and technologie*. 1994. P 614.

[14] - J. TREYBAL : Mass transfer operation.

[15] - D.M. RUTHVEN : Principles of adsorption and adsorption processes.

[16] - V. BRAUCH : Theoretical and experimental determination of breakthrough curves in activated carbon columns. *Chemical Engineering Science*. 1975. P 539.





## MODELE DE GARG - RUTHVEN

Pour résoudre le système d'équation décrit dans le modèle de **GARG** et **RUTHVEN** on doit passer par la résolution numérique.

L'équation générale est écrite sous la forme d'équation de différences finies.

L'équation de diffusion est résolue par la méthode de **CRANK-NICHOLSON**.

L'équation donnant  $\phi$  est résolue à l'aide de l'intégral de **SIMPSON**.

L'équation générale s'écrit alors [ 10 ]:

$$\phi_{k+1,j+1} = \phi_{k,j+1} - (1-\lambda) \Delta X / \Delta T (\Psi_{k+1,j+1} - \Psi_{k+1,j})$$

où

$$\phi(X,T) = \phi(k \Delta X, j \Delta T) = \phi_{k,j}$$

$$\Psi(X,T) = \Psi(k \Delta X, j \Delta T) = \Psi_{k,j}$$

avec

$$j = 1, 2, \dots, n \quad \text{index temps}$$

$$k = 1, 2, \dots, l \quad \text{index de longueur}$$

L'équation de diffusion s'écrit sous la forme:

$$u_{i,j} - r/4 \exp(B_i \cdot u_{i,j+1}) \cdot (A_{i,j} - 2 u_{i,j+1}) + r/2 \exp(B_i \cdot u_{i,j}) \cdot u_{i,j-1} - r/4 \exp(B_i \cdot u_{i,j}) \cdot A_{i,j} - u_{i,j} = 0.$$

avec

$$r = \Delta T / (\Delta \eta)^2$$

$$B_i = B / ((i-1) \Delta \eta)$$

$$A_{i,j} = u_{i-1,j+1} + u_{i+1,j+1} + u_{i,j+1} + u_{i-1,j} - 2 u_{i,j}$$

$$u_{i,j} = u(\eta, T) = u(i \Delta \eta, j \Delta T)$$

$$j = 1, 2, \dots, n$$

avec

$$r = \Delta T / (\Delta \eta)^2 \quad B_i = B / ((i-1) \Delta \eta)$$

$$A_{i,j} = u_{i+1,j+1} + u_{i-1,j+1} + u_{i-1,j} + u_{i+1,j} - 2 u_{i,j}$$

$$u_{i,j} = u(\eta, T) = u(i \Delta \eta, j \Delta T)$$

$$j = 1, \dots, n$$

$$i = 2, \dots, m$$

Nous présentons dans ce qui suit le programme de résolution de ce modèle. Cette résolution a été réalisée sur le **MATLAB** version 4.0 sous windows, cela sur un micro ordinateur muni d'un processeur PENTIUM 100 MHZ. Le temps de résolution pour des intervalles de  $\Delta X=0.1$ ,  $\Delta \eta=0.1$  et  $\Delta T=0.01$  a été d'environ 2mn.

```
clear
disp(' Ce programme nous permet de réaliser des courbes de percée dans le cas d'une')
disp(' d'une adsorption dans la phase liquide suivant le modele de GARG-RUTHVEN: ')

disp('          PARTIE INITIALISATION')

disp(' entrez la concentration initiale en mg/l ')
c=input(' c=')

disp(' entrez le debit en ml:mn')
c=input(' Q=')

disp(' entrez la section de la colonne en cm2')
A=input(' section=')

disp(' entrez la hauteur de la colonne en cm')
z=input(' z=')

disp(' entrez la porosité du lit')
e=input(' porosité=')

disp(' entrez le coefficient de diffusion en m2/s')
D=input(' D=')

disp(' entrez le rayon de la particule en cm')
R=input(' R=')

disp(' entrez la concentration de saturation en mg/g')
q=input(' qs=')

disp(' entrez la constante de langmuir')
b=input(' b=')

disp(' ATTENTION !!')

disp(' Ce programme nous donne la courbe de percée avec des parametres adimensionnels')
disp(' Cette courbe de percée peut être obtenue en paramètres réels en consultant la thèse')
disp(' de Mr TOUATI MOURAD /DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT/ENP 1996')

disp(' Apuyez sur une touche pour commencer'),pause
```

```

lambda=(b*c)/(1+b*c);
V=Q/A;
h=-log(1-lambda);
M=(1-e)/e;
X=10E7*(D*b*z*q)/(M*V*(R^2));
l=fix(100*X);
u=zeros(100,51);PSI=zeros(100,51);FI=zeros(100,51);

    FI(1,2)=1;PSI(2,1)=0;
    for j=1:50,
        for k=1:l,
            u(2,1)=0;
            %*****
            %calcul de u par Cranck-nichelson
            %*****

            u(2,j)=(-1/h)*log(1-(LA*(1+b*c)*FI(k,j+1))/(eps+1+b*c*FI(k,j+1)));
            for i=2:101,
                be(i)=(10*h)/(i-1);
                u(1,2)=0;

u(i+1,j+1)=(40*(u(i,j+1))-2*u(i,j+1)*(exp(be(i)*u(i,j+1))*exp(be(i)*u(i,j))))/(exp(be(i)*u(i,j-1))+exp(be(i)*u(i,j)))-u(i-1,j+1)-u(i+1,j)-u(i-1,j)-2*u(i,j);

            %*****
            %calcul ce PSI par Simpson
            %*****

            PSI(k+1,j+1)=(0.25*LA)*((1-exp(-be(i)*u(i+1,j+1)))+(0.25*(1-exp(-4*be(i)*u(i+1,j+1))))-(0.5*(1-exp(-2*be(i)*u(i+1,j+1))))+(9/4*(1-exp(-4/3*be(i)*u(i+1,j+1)))));

            %*****
            %calcul de Fi
            %*****

            FI(k+1,j+1)=FI(k,j+1)-(1-LA)*0.1*(PSI(k+1,j+1)-PSI(k+1,j));

        end;
    end;
end;

```

## MODELE DE BRAUCH-SCHUNDLER

```
clear
```

```
disp(' Ce programme nous permet de réaliser des courbes de percée dans le cas')
```

*disp(' d'une adsorption dans les pores suivant le modele de BRAUCH- SCHUNDLER.')*

*disp('')*

*disp(' PARTIE INITIALISATION')*

*disp(''),pause(1)*

*disp(' entrez la concentration initiale en mg/l')*

*c=input(' c=')*

*disp(' entrez le debit en ml/mn')*

*c=input(' Q=')*

*disp(' entrez la section de la colonne en cm<sup>2</sup>)*

*A=input(' section=')*

*disp(' entrez la hauteur de la colonne en cm')*

*z=input(' z=')*

*disp(' entrez la porosité du lit')*

*e=input(' porosité=')*

*disp(' entrez le coefficient de diffusion en m<sup>2</sup>/s')*

*D=input(' D=')*

*disp(' entrez le rayon de la particule en cm')*

*R=input(' R=')*

*disp(' entrez la concentration de saturation en mg/g')*

*q=input(' qs=')*

```

disp(' entrez la densité du charbon')

ρ=input(' ρ=')

disp(' ')

disp('          !! ATTENTION !!')

disp(' ')

disp(' Ce programme nous donne la courbe de percée avec des paramètres ')

disp(' adimensionnels')

disp(' Cette courbe de percée peut être obtenue en paramètres réels en

disp(' consultant la these de ')

disp(' Mr TOUATI MOURAD /DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT /ENP 1996'),pause(4)

disp(' Appuyez sur une touche pour commencer'),pause

BIOT=k*R/D;
b=1-(1/BIOT);
t1=0.5-(b/3);
z= v*D*h'(Q*(R^2)*ρ);

global t t1 c b z
t=0;
c=0;
cout=0;

while c<0.999

if t<t1
cout=fzero('nabila1',c);

```

```

c=cout;
coutt=cout;
coutt=[cout;cout];
t=t+0.1;
end;

else
cout=fzero('nabila2',c);
c=cout;
coutt=cout;
coutt=[cout;cout];
t=t+0.1;
end;
end;
plot (coutt);

function q=nabila1(c)
global t1 b z 1
y=mourad(t);
x2=(1-y*c)^(1/3);
h11=halim(x2);
x0=(1-y)^(1/3);
h21=halim(x0);
q=h11-h21-z;
end;

function q=nabila2(c)
global t1 1 c
y=mourad(t);
x3=(1-c)^(1/3);
h12=y(x3);
q=h12-t1+t+(pi*(3^0.5)/18);
end

function y=mourad(t)
global b t1 t
y=1-(1/(b^3))*(0.5+cos((1/3)*(pi+acos((12*(b^2)*(t1-t))-1)))));
end

```

```
function h=halim(x)
global b
h=1/6*log(((1-x^3)^(2*b))*(x^2+x+1)/((1-x)^2)-(3)^(-0.5))*atan((2*x+1)/(3^0.5));
end
```

