

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de master

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Présenté par :

M^{elle} AKKOUCHE Soria

M^{elle} AMOUCHAS Katia

Thème

Etude comparative de la cinétique d'adsorption de BM
sur le charbon actif entre un lit fluidisé et un réacteur
batch

Soutenu le : 04/07/2017 devant le jury composé de :

M ^{me} . BOUROUINA. S	U.A.M, BEJAIA	Présidente
M ^r . TIGHZERT. H	U.A.M, BEJAIA	Examinateur
M ^{me} . HAMAIDI. N	U.A.M, BEJAIA	Promotrice
M ^{me} . KECHROUD. N	U.A.M, BEJAIA	Co-promotrice

Promotion 2017

Remerciements

En guise de reconnaissance, on tient à témoigner nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de notre mémoire de fin d'étude.

Nos sincères gratitudee à M^{me} HAMAIDI Nassima et M^{me} Kechroud Nassima pour la qualité de leur enseignement, leur patience et l'intérêt incontestable qu'elles portent à tous les étudiants.

Nos profonds remerciements s'adressent aussi à M^r Tighezert pour sa disponibilité, ces précieux conseils et son aide durant toute la période de travail.

Nous le remerciant également lui et M^{me} Bourouina pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger et d'examiner ce modeste travail.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.

Figure I.1 : Structure chimique du bleu de méthylène

Figure I.2 : Schéma d'un grain poreux

Figure I.3 : Charbon actif en poudre

Figure I.4 : Charbon actif en grain

Figure I.5 : Charbon actif extrudé

Figure II.1 : Présentation schématique de l'adsorption physique

Figure II.2 : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption

Figure II.3 : Classification de Giles et al

Figure III.1 : Variation de la chute de pression du fluide à travers la couche solide en fonction de la vitesse superficielle du fluide

Figure IV.1 : Schéma générale de l'installation expérimentale

Figure IV.2 : Installation expérimentale

Figure IV.3 : Réacteur batch

Figure IV.4 : Schéma du réacteur batch

Figure V.1 : Evolution des pertes de charge en fonction de la vitesse superficielle du liquide ($d_p=1\text{mm}$)

Figure V.2 : Spectre de perte de charge et vitesse minimale de fluidisation ($d_p=1\text{mm}$)

Figure V.3 : Spectre de perte de charge et vitesse minimale de fluidisation ($d_p=1.6\text{mm}$)

Figure V.4 : Variation de la porosité en fonction de la vitesse de liquide

Figure V.5 : Porosité en fonction de la vitesse superficielle du liquide

Figure V.6 : Porosité en fonction de la vitesse superficielle et comparaison à la corrélation de Richardson & Zaki (1954)

Figure V.7 : Détermination du temps d'équilibre : $dp=1,6\text{mm}$,
 $w=600\text{tr/min}$; $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $[Ac]=4\text{g/L}$ (réacteur batch)

Figure V.8 : Détermination du temps d'équilibre : $Q=15,5\text{L/min}$, $dp=1,6\text{mm}$,
 $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $[Ac]=4\text{g/L}$ (Lit fluidisé)

Figure V.9 : Influence de l'agitation sur le taux d'adsorption : $[BM]=10\text{mg/L}$, $[Ac]=4\text{g/L}$,
 $dp=1,6\text{mm}$

Figure V.10 : Influence du débit d'alimentation sur le taux d'adsorption : $[BM]_0=10\text{mg/L}$,
 $[Ac]=4\text{g/L}$, $dp=1,6\text{mm}$

Figure V.11 : Influence de $[BM]_0$ sur la quantité adsorbée : $Q=15,5\text{L/min}$, $[Ac]=4\text{g/L}$,
 $dp=1,6\text{mm}$

Figure V.12 : Influence de $[BM]_0$ sur le taux d'adsorption : $w=600\text{tr/min}$, $dp=1,6\text{mm}$,
 $[Ac]=4\text{g/L}$

Figure V.13 : Influence de dp sur le taux d'adsorption : $Q=2,5\text{L/min}$, $[Ac]=4\text{g/L}$,
 $[BM]_0=10\text{mg/L}$

Figure V.14 : Influence du diamètre des particules sur le taux d'adsorption : $w=600\text{tr/min}$,
 $[BM]=10\text{mg/L}$, $[Ac]=4\text{g/L}$

Figure V.15 : Modèle de Lagergren : $w=600\text{tr/min}$, $[Ac]=4\text{g/L}$, $dp=1,6\text{mm}$

Figure V.16 : Modèle de Lagergren : $[Ac]=4\text{g/L}$, $w=600\text{tr/min}$, $[BM]=10\text{mg/L}$

Figure V.17 : Modèle de Lagergren : $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $[Ac]=4\text{g/L}$, $dp=1,6\text{mm}$

Figure V.18 : Modèle de Lagergren : $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $[Ac]=4\text{g/L}$, $dp=1,6\text{mm}$

Figure V.19 : Modèle de Lagergren : $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $Q=15,5$, $[Ac]=4\text{g/L}$

Figure V.20 : Modèle du second ordre : $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $[Ac]=4\text{g/L}$, $dp=1,6\text{mm}$

Figure V.21 : Modèle du second ordre : $[Ac]=4\text{g/L}$, $w=400\text{tr/min}$, $dp=1,6\text{mm}$

Figure V.22 : Modèle du second ordre : $[Ac]=4\text{g/L}$, $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $w=400\text{tr/min}$

Figure V.23 : Modèle du second ordre : $Q=15,5\text{L/min}$, $[Ac]=4\text{g/L}$, $[BM]_0=10\text{mg/L}$

Figure V.24 : Modèle du second ordre : $[Ac]=4\text{g/L}$, $dp=1,6\text{mm}$, $Q=15,5\text{L/min}$

Figure V.25 : Modèle de diffusion : $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $[Ac]=4\text{g/L}$, $dp=1,6\text{mm}$

Figure V.26 : Modèle de diffusion : $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $w=400\text{tr/min}$, $dp=1,6\text{mm}$

Figure V.27 : Modèle de diffusion : $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $[Ac]=4\text{g/L}$, $w=400\text{tr/min}$

Figure V.28 : Modèle de diffusion : $[BM]_0=10\text{mg/L}$, $[Ac]=4\text{g/L}$, $Q=15,5\text{L/min}$

Figure V.29 : Modèle de diffusion : $dp=1,6\text{mm}$, $Q=15,5\text{L/min}$, $[Ac]=4\text{g/L}$

Tableaux II.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption

Tableaux III.1 : Corrélations de la littérature pour prédire U_{mf}

Tableaux IV.1 : Caractéristiques physiques du charbon actif utilisé

Tableaux V.1 : Domaine d'investigation du présent travail

Tableaux V.2 : Comparaison des prédictions des corrélations de littérature avec les résultats expérimentaux

Tableaux V.3 : Valeur expérimentales de U_t et Z

Tableaux V.4 : Constantes du modèle de Lagergren

Tableaux V.5 : Constantes du modèle du second ordre

Tableaux V.6 : Constantes du modèle de diffusion

Tableaux V.7 : Valeurs de la diffusivité apparente

Introduction générale	1
Chapitre I : généralités sur le bleu de méthylène et le charbon actif	
I. Bleu de méthylène	
I.1.Définition	2
I.2.Propriétés physiques du bleu de méthylène	2
I.3.Dosage du bleu de méthylène.....	2
I.4.Utilisation.....	2
I.5.Dangers.....	3
II. Charbon actif.....	3
II.1.Définition.....	3
II.2.Caractéristique du charbon actif	3
II.3.Différentes formes de charbon actif	4
II.4.Activation	6
CHPITRE II : ADSORPTION	
II.1.Définition.....	7
II.2.Types d'adsorptions	7
II.3. Mécanisme d'adsorption.....	8
II.4. Les facteurs influent sur l'adsorption.....	9
II.5. Isothermes d'adsorption.....	10
II.6. Types d'isothermes d'adsorption	10
II.7.Modélisation de la l'adsorption.....	12
CHAPITRE III : GENERALITE SUR LA FLUIDISATION	
III.1.Définition.....	15
III.2.Description du phénomène.....	15
III.3.Avantages et inconvénients.....	15
III.4.Régime de fluidisation	16
III.5.Limite du domaine de fluidisation	17
III.6.Diagramme de perte de charge	17
III.7.Vitesse minimale de fluidisation	18
III.8.Vitesse terminale de chute	20
III.9.Porosité globale du lit fluidisé	21

Chapitre IV : technique et mise en œuvre expérimentale

IV.1. Introduction.....	23
IV.2.Présentation des installations	23
IV.2.1.Réacteur à lit fluidisé	23
IV.2.2.Réacteur batch.....	26
IV.3.Préparation du charbon actif.....	27
IV.4.Préparation des solutions.....	28
IV.5.Conditions opératoires et choix des paramètres à étudier.....	29
IV.6.Méthode d'analyse.....	29

Chapitre V : Résultats et interprétations

V.1.Etude hydrodynamique.....	30
V.1.1.Evolution des pertes de charges	30
V.1.2.Vitesse minimale de fluidisation.....	31
V.1.3.Porosité du lit.....	34
V.2.Etude cinétique	37
V.2.1.Etude des facteurs influents sur le taux d'adsorption.....	37
V.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	41
Conclusion générale.....	51

L'eau est une des ressources les plus importantes dans la planète, c'est un élément indispensable à la vie, elle est devenue de manière directe ou indirecte, la première cause de mortalité et de maladie au monde, d'après l'organisation mondiale de la santé (OMS) 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau. Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, de la faune et de la flore, nous contribuons par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité.

Les matières organiques ont longtemps été les principaux polluants des milieux aquatiques, elles proviennent des déchets domestiques, agricoles et industriels, certaines substances sont facilement biodégradable et peuvent donc être décomposées et éliminées grâce aux capacités naturelles d'auto-épuration, tandis que d'autres sont difficilement biodégradables.

La réduction voir l'élimination de ces polluants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux, durant les dernières décennies beaucoup de recherches se sont intéressées aux nouvelles méthodes de décontamination et de traitements opérationnelles à l'échelle laboratoire et industriel, tel que le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées.

Le présent travail, est une modeste contribution à l'étude de l'élimination d'un polluant organique (colorant bleu de méthylène) en milieu aqueux par le charbon actif dans un lit fluidisé et un réacteur batch.

La progression de cette étude s'étale sur trois parties :

- La première partie regroupe les trois premiers chapitres qui comportent les notions de base sur le bleu de méthylène et le charbon actif, le phénomène d'adsorption et de fluidisation.
- La deuxième partie (chapitre IV) est consacrée à la technique et la mise en œuvre expérimentale
- La dernière partie rassemble les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

I. Bleu de méthylène

I.1 Définition :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice C .I.52015, sa formule est $C_{16}H_{18}ClN_3S$. C'est une molécule organique appartenant à la famille de Xanthines. Il est utilisé dans plusieurs applications, par exemple, usage de laboratoire, analyse, recherche et chimie fine pour (M. Med Amine, 2014). Sa structure est donnée par la figure I.1.

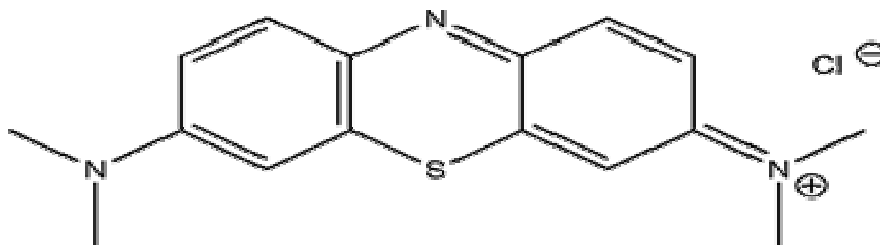


Figure I.1 : Structure chimique du bleu de méthylène.

I.2 Propriétés physique du bleu de méthylène:

- Masse molaire : 319,85g/mol.
- Solubilité : 1% dans l'eau.
- Longueur d'onde d'absorption par UV/ Visible $\lambda=664,3$ nm.
- Aspect : poudre verdâtre, couleur bleu claire dans l'eau.

I.3 Dosage du bleu de méthylène

Les concentrations en bleu de méthylène sont déterminées à partir de l'absorbance en U.V. à une longueur d'onde $\lambda=664,3$ nm, sur un spectrophotomètre de type (UV /Visible).

I.4 Utilisation

Le bleu de méthylène est utilisé en médecine comme antiseptique et pour soigner les maux de gorge. C'est un colorant utilisé aussi en biologie : il est utilisé pour des tests de viabilité cellulaire: après application du colorant, les cellules vivantes restent incolores, alors que les cellules mortes deviennent bleues.

I.5 Dangers

Le bleu de méthylène en solution aqueuse est peu ou pas toxique, mais ne doit pas être utilisée comme colorant alimentaire .il tache facilement la peau et les vêtements. Il se conserve dans un flacon bien fermé, il peut être utilisé pendant 4 ans depuis son ouverture.

II. Charbon actif

II.1 Définition

Le charbon actif est un produit carboné doté d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. C'est l'un des adsorbants les plus utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles.

II.2 Caractéristiques du charbon actif

Les caractéristiques du charbon sont définies par deux aspects principaux : la surface spécifique et la porosité (F. Bounamroui, 2014; F.Boudrahem, 2007; M. Chenine, 2012):

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un adsorbant est la surface totale par unité de masse, exprimée souvent par m^2/g . Plus la surface spécifique d'un corps est grande, plus sa capacité d'adsorption augmente, cette surface comprend la surface interne et la surface externe d'un adsorbant :

- La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois internes des micropores.
- La surface externe est la surface non microporeuse, comprise entre les parois des micropores et macropores. Ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

- **Porosité**

La porosité est l'ensemble des vides du charbon (solide), qui sont remplis par le fluide, c'est une grandeur physique qui joue un rôle très important pour la détermination de la capacité d'écoulement et la rétention du substrat. La taille et la distribution des pores affectent les propriétés d'adsorption du matériau.

D'après L'IUPAC (l'union internationale de chimie pure et appliquée) les pores peuvent être classés en trois catégories :

- Macropores : largeur supérieure à 50 nm.
- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Mésopores : largeur comprise entre 2nm et 50nm.

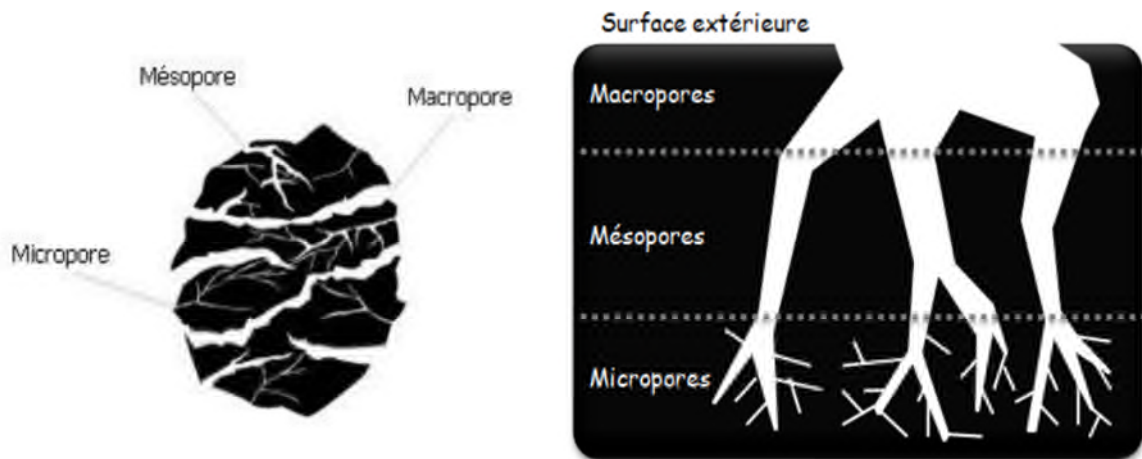


Figure I.2 : Schéma d'un grain poreux.

II.3 Différents formes de charbon actif

Le charbon actif peut être utilisé sous plusieurs formes (N. Yahiaoui, 2012) :

- **Charbon actif en poudre**

Le charbon actif en poudre (CAP) présente une granulométrie intérieure égale à 100 micromètres avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25 μm . Il a une large surface externe et une faible profondeur des pores, ce qui résulte d'une vitesse d'adsorption très rapide.

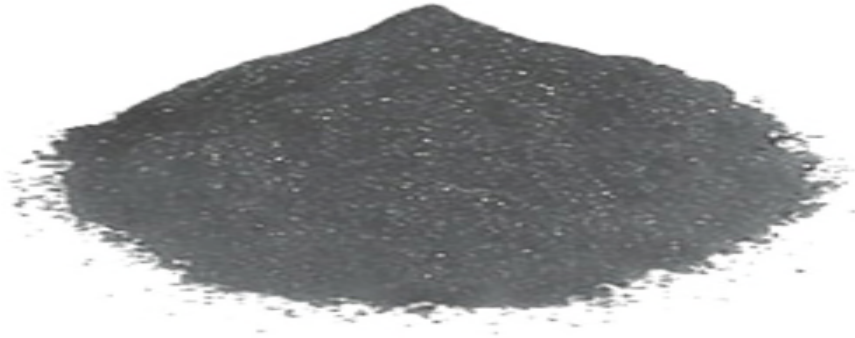


Figure I.3 : Charbon actif en poudre.

- **Charbon actif en grain**

Le charbon actif en grain présente une taille des particules supérieure à 1 mm, il est caractérisé par un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible.

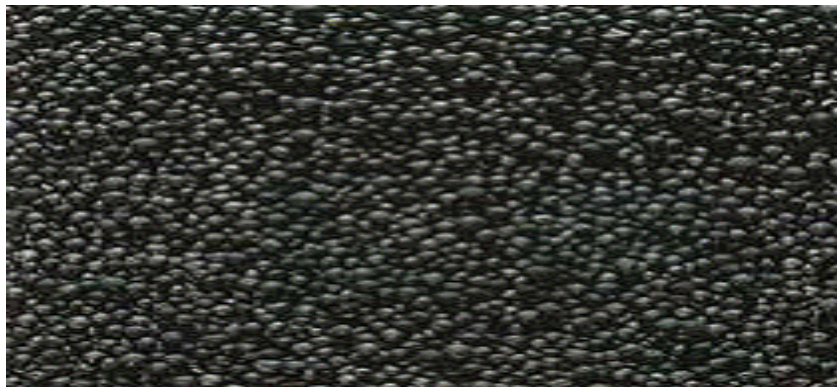


Figure I.4 : Charbon actif en grain.

- **Charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé présente une forme cylindrique avec un diamètre allant de 0,8 à 5 mm, il est utilisé généralement pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussière.



Figure I.5: Charbon actif extrudé.

I.8 Activation

La réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation), celui-ci augmente avec la durée de la réaction d'activation. Ce traitement sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant son volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores. Ces pores sont créés par élimination sélective d'atomes de carbone ce qui permet ainsi d'accéder à la structure interne de la CA. Il existe deux types différents d'activation :

- Activation physique qui consiste à oxyder un matériau déjà carbonisé à l'aide d'un agent oxydant.
- Activation chimique peut se faire après l'étape de carbonisation ou simultanément. Le matériau brut est imprégné d'un agent chimique activant comme l'acide nitrique ou phosphorique, chlorure de zinc, hydroxyde de potassium (M. Chenine, 2012).

II.1 Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface, qui s'explique par le dépôt de molécules ou d'atomes libres appelées adsorbats à l'interface du solide qui est l'adsorbant (F. Benamroui, 2007; M. Bouvet, 2004).

II.2 Types d'adsorption

Selon les énergies mises en jeux, on distingue deux types d'adsorption; adsorption physique et l'adsorption chimique.

- **Adsorption physique**

L'adsorption physique ou la physisorption est la fixation des molécules adsorbats sur la surface d'un solide (adsorbant) grâce à l'attraction mutuelle des molécules de l'adsorbant et l'adsorbant sous l'action des forces de Van Der Waals. Ce processus est favorisé par un abaissement de la température, et une faible énergie qui est de l'ordre de quelques kilocalories par mole (H. Ourari et all, 2003).

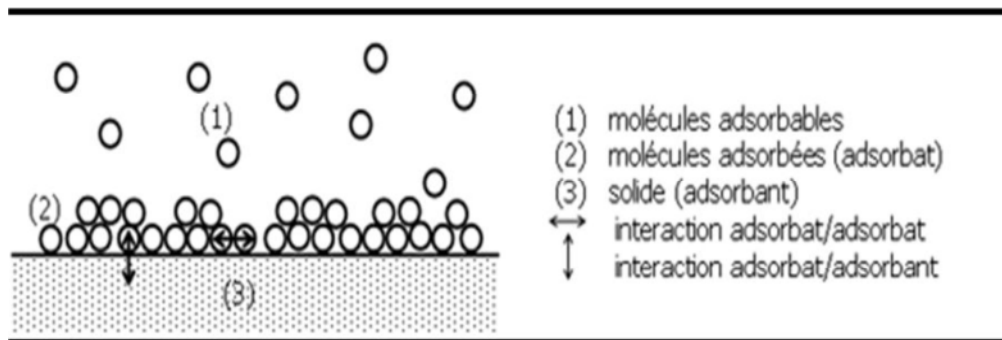


Figure II.1 : Présentation schématique de l'adsorption physique.

- **Adsorption chimique**

Pour ce type d'adsorption, il y a création de liaisons (ioniques ou covalentes) entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbant, contrairement à la physisorption les énergies d'interaction sont élevées et le processus est favorisé par un accroissement de la température. On peut dire que la chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établis une liaison avec les molécules de l'adsorbant (D. Charrière, 2009).

Tableau II.1: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	<40 kJ/mole	>40 kJ/mole
Vitesse du processus	En général rapide	Appréciable
Effet de la température sur la capacité de fixation	diminution de la capacité d'adsorption	Complexe
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	Spécifique
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Nature de la couche	Mono et multicouches	Monocouche seulement
Transfert d'électrons	Pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation de l'adsorbât peut se produire	Transfert d'électrons, formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant

II.3 Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption au cours duquel s'effectue un transfert de matière entre l'adsorbât et l'adsorbant se déroule suivant les étapes suivantes (L. Khenniche, 2008):

1. Diffusion des molécules d'adsorbât vers l'interface.
2. Transfert externe à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Transfert des molécules d'adsorbâts à l'intérieur du volume poreux (diffusion interne).

4. Adsorption en surface.
5. Possibilité de diffusion des molécules d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.
6. Dégagement de la chaleur due à l'exothermicité du processus.
7. Transfère d'énergie à travers le film et le liquide.

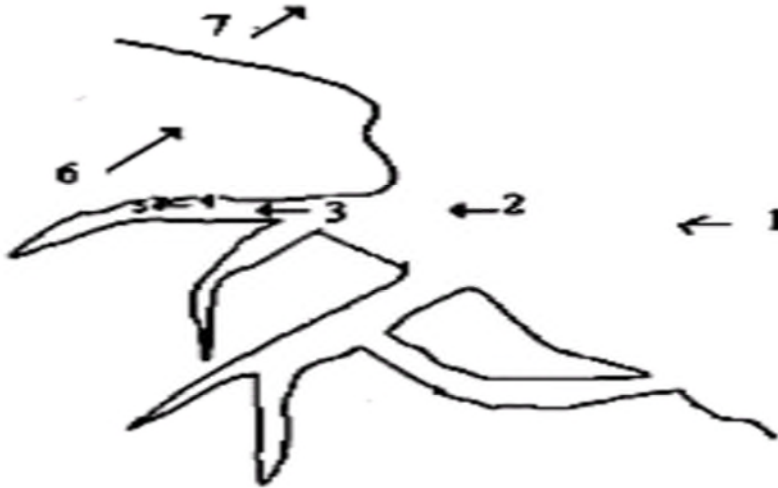


Figure II.2 : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption.

II.4 Les facteurs influent sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont susceptibles d'avoir une influence sur le phénomène d'adsorption, on peut alors distinguer les facteurs lié à (B. Djazia et all, 2009; S. Yous et all, 2003):

- **La microstructure de l'adsorbant**

Les propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques caractérisent le solide adsorbant et jouent un rôle principal dans le phénomène de l'adsorption.

La surface spécifique et la distribution des pores sont des paramètres très important puisque l'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface interne des pores ouverts, l'irrégularité et la forme externe des particules, la nature et la concentration des groupements fonctionnels de surface.(N. Hamaidi, 2012)

- **La solubilité**

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue, plus la solubilité est grande plus les forces reliant le soluté au solvant sont forte et plus faible sera l'adsorption (S. Meski, 2007).

- **La polarité**

Une solution polaire aura plus d'affinité pour le solvant (ou pour l'absorbant) le plus polaire. L'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite un non- polaire (H. Ourari et all, 2003).

- **La température de la solution**

La température joue un rôle très important dans le processus d'adsorption, puisque c'est un phénomène exothermique. L'augmentation de la température permet d'accroître le pouvoir d'adsorption des composés organiques dans le cas de la chimisorption. L'accélération du processus d'adsorption associée à l'augmentation de la température s'explique par une diminution de la viscosité de la solution ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant (K. Bourai et all, 2014).

- **Effet de la suspension**

La surface de contact entre l'adsorbant et la solution ainsi que le nombre de sites actifs participant au processus d'adsorption de polluants sur un adsorbant, jouent un rôle déterminant dans le phénomène d'adsorption. La dépollution de la solution augmente avec l'accroissement de la concentration en adsorbant. Cette augmentation est due à celle de la surface d'adsorption et donc un plus grand nombre de sites actifs ou de groupements fonctionnels de surface participant au processus d'adsorption (K. Bourai et all, 2014).

- **Le pH**

Le pH de la solution joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. Généralement les composés acides s'adsorbent à faible pH et les composés basiques à un pH plus élevé. (M. Seghier Abdelkarim, 2009).

II.5 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente à température constante la courbe $q_e = f(C_e)$ liant entre la quantité de produit adsorbée par masse d'adsorbant (q_e en mg/g) à la concentration restante en phase fluide après l'équilibre d'adsorption (C_e en g/L).

L'isotherme d'adsorption a pour but de décrire le processus d'adsorption. Son allure peut représenter certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouche, interaction latérale entre molécules ou non (H. Ourari et all, 2003; N.Hamaidi, 2012).

II.6 Types d'isothermes d'adsorption

Selon Giles, Brunauer et all, les isothermes d'adsorption ont été répertoriées en quatre classes nommées par convention : S, L, H et C (N. Hamaidi, 2012; S. Meski, 2007). (Figure II.3).

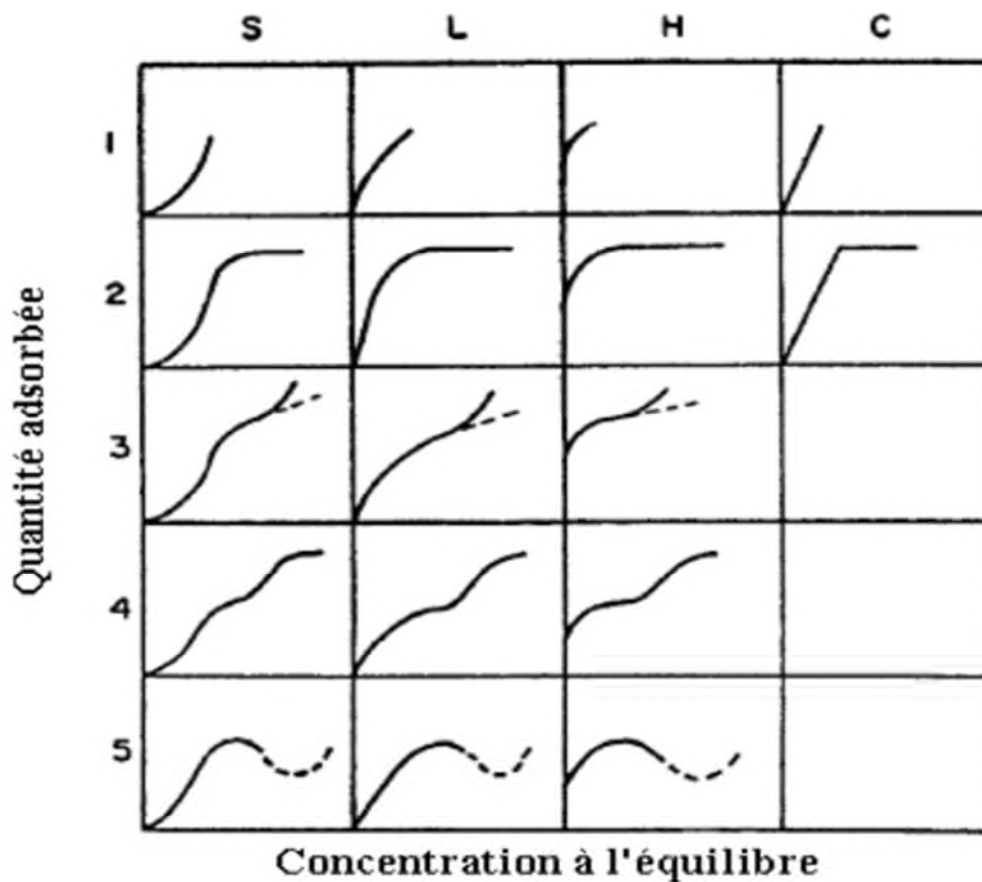


Figure II.3 : Classification de Giles et al.

- **Les courbes de type S**

Les isothermes de types S sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée augmente. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption (N. Hamaidi, 2012; S. Meski, 2007).

- **Les courbes de type L**

Les isothermes de type L, aussi appelées isothermes de Langmuir sont les plus fréquentes. La présence d'un palier indique que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré du recouvrement augmente et est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles (F. Boudrahem, 2007).

- **Les courbes de type H**

Les isothermes de type H (high affinity) ne débutent pas par zéro mais à une valeur positive sur l'axe de la quantité adsorbée, ce qui signifie qu'il y a une haute affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant. Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption du soluté et lorsque les micelles adsorbées sur la surface de l'adsorbant sont en opposition de signe avec celle qui se trouve en solution (F. Boudrahem, 2007; S. Meski, 2007).

- **Les courbes de type C**

On rencontre ce type d'isotherme lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même coefficient de partage. Dans ce cas, les molécules flexibles de soluté peuvent pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant (H. Ourari et al, 2003; S. Meski, 2007).

II.7 Modélisation de l'adsorption

- **Equilibre d'adsorption**

Le choix du modèle est déterminant pour mieux décrire les isothermes. Plusieurs modèles sous forme d'équation peuvent être utilisés, mais le modèle de Langmuir et Freundlich restent les plus appropriés pour l'étude de l'adsorption.

- **Cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption peut fournir plusieurs informations concernant le mécanisme de l'adsorption, et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétique d'adsorption dépendent de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter (K. Bourai et al, 2014; N. Hamaidi, 2012) :

- **Modèle de pseudo-premier ordre (Lagergren)**

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (II - 1)$$

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et q_t de 0 à q_t conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (II - 2)$$

q_e : Quantité de soluté adsorbée (mg.g^{-1}) à l'équilibre.

q_t : Quantité de soluté adsorbée (mg.g^{-1}) à l'instant t .

K_1 : La constante de vitesse (mn^{-1}), dont la valeur est déterminée en traçant :

$$\ln(q_e - q_t) = f(t).$$

La valeur de q_t est obtenue par la relation :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (II - 3)$$

C_t : Concentration résiduelle de la solution (mg.L^{-1}) à l'instant t .

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

V : Volume de la solution (L).

m : Quantité d'adsorbant en solution (g).

- Modèle du second ordre

Le modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas de fixation rapide des solutés sur les sites les plus actifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergies faibles .

Son équation différentielle est donnée sous la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (II - 4)$$

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et q_t de 0 à q_t conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (II - 5)$$

K_2 : la constante de vitesse d'adsorption ($\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$), dont la valeur est déterminée en traçant $\frac{t}{q_t} = f(t)$.

- Modèle de diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particulaire est utilisé quand la diffusion dans les pores est l'étape limite.

Il est basé sur la théorie proposée par Weber et Morris (1963) qui est formulée comme suit :

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (II - 6)$$

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg.g^{-1}).

K_d : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{0.5}$), dont la valeur est déterminée en traçant $q_t = f(t^{0.5})$.

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction $t^{0.5}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra particulaire. Toute fois, si on observe plusieurs tronçons de droites, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. Dans la théorie, on admit quatre régions à savoir le transfert de masse externe suivi de la diffusion intra particulaire dans les macro, méso, et micropores.

La diffusivité apparente dans les particules est donnée par l'équation suivant :

$$D_{app} = \frac{0.03R_p^2}{t_{0.5}} \quad (II - 7)$$

D_{app} : Diffusivité apparente dans les particules ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

$t_{0.5}$: Temps de demi adsorption (s).

R_p : Rayon des particules d'adsorbant (cm).

Selon Michelson et all (1975), si le coefficient D_{app} est de l'ordre 10^{-11} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) c'est que la diffusion intra particulaire représente l'étape limitante du processus.

III.1 Définition

La fluidisation est une technique qui consiste à mettre des particules solides en mouvement dans un écoulement de fluide ascendant.

III.2 Description du phénomène

Dans la fluidisation, on considère une couche (lit) de particules solides, fines reposant sur une grille poreuse horizontale (distributeur) à l'intérieur d'une colonne assimilable à un cylindre vertical.

Le lit initialement stationnaire, est apporté à un état fluidisé par l'écoulement ascendant du fluide (éventuellement du liquide ou du gaz) qui circule à travers la couche. Avec l'augmentation progressive du débit de fluide, on réalise que pour les plus faibles vitesses, la couche de solide reste sur la grille sans mouvements visibles, les particules forment un lit fixe. A partir d'une certaine vitesse, les forces de frottement deviennent suffisantes pour équilibrer le poids du solide par unité d'aire de section droite, la couche de particules se dilate légèrement mais le lit reste fixe : c'est le point initial de fluidisation. La vitesse correspondant est désignée par la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}). Au delà de ce seuil, le lit se soulève, les particules se décollent légèrement les unes des autres et sont soumises à des mouvements dans toutes les directions, on note une expansion de la couche en atteignant ainsi la transition entre l'état fixe et l'état fluidisé du lit de particules. La hauteur du lit augmente, la couche est alors fluidisée. A débit encore plus important, on observe toujours la fluidisation, mais accompagnée d'une expansion progressive du lit qui peut aller jusqu'à l'entraînement des particules (Di-Felice, 1995).

III.3 Avantages et inconvénients

Les lits fluidisés présentent, grâce à la mise en contact des particules solides avec un fluide, de nombreux avantages (Bounaceur, 2008):

- Une température homogène au sein du lit, du fait d'un bon mélange des particules en régime fluidisé (grande surface d'échange entre le fluide et les particules solides).
- Un coefficient de transfert de chaleur très élevé solide/liquide.
- La vidange et le nettoyage du lit de particules se font très facilement.
- La phase solide du système peut être aisément renouvelée.
- sur un grand choix de propriétés des particules et sur un taux élevé de mélange de solides, à cet effet les opérations peuvent être contrôlées de façon simple et sécurisée.

Cependant, ces applications possèdent également des inconvénients, dont certains sont cités si dessous :

- L'entraînement des particules de faible diamètre par le fluide, ce qui a pour conséquence de polluer l'aval du système et nécessite un équipement très coûteux pour séparer le fluide des particules à l'extérieur du lit.
- La diminution du diamètre des particules au court du processus de fluidisation, ceci à cause du frottement qu'elles exercent les unes sur les autres.
- La présence de bulles (zone dépourvue de particules) nuit à l'efficacité des réactions car les temps de séjour des particules dans le lit peuvent varier fortement.
- Les tuyauteries et les réacteurs peuvent être érodés par le passage des particules.
- La fluidisation nécessite une consommation d'énergie pour maintenir les particules en suspension.

III.4 Régime de fluidisation

Dans la description classique de la fluidisation, on distingue deux comportements différents correspondant aux systèmes liquide/solide et gaz/ solide, il s'agit respectivement de la fluidisation particulaire (ou homogène) et agrégative (ou hétérogène).

- **Régime homogène :**

La fluidisation homogène ou particulaire est réalisée lorsque les particules solides sont dispersées d'une façon homogène et uniforme dans le lit fluidisé. Cet état de fluidisation est généralement observé dans les lit fluidisés liquide/solide. Cependant les travaux relevés de la littérature ont montré que dans une suspension fluidisée liquide/solide, un état de fluidisation particulaire où toutes les particules solides sont distribuées d'une façon uniforme n'est pas toujours réalisable (Bascoul, 1988). En effet, à travers un écoulement fluidisé peuvent s'établir des mouvements organisés du solide en forme de boucles, ce phénomène appelé 'passages préférentiels' ou 'Channeling' a été observé par Handley et al. (1966). Ces auteurs ont constaté que ces passages préférentiels sont provoqués par une mauvaise distribution du liquide à la base de la couche de fluidisation, un mouvement ascendant des particules solide est observé là où les vitesses du liquide sont élevées et une circulation vers le bas s'effectue pour des vitesses plus faibles du liquide. Handley et al. (1966) précisent que ce phénomène

peut être supprimé en améliorant la distribution du liquide sur toute la section droite de la colonne.

- **Régime hétérogène :**

Les lits fluidisés gazeux sont caractérisés par un comportement hétérogène, dans ces systèmes, dès que la vitesse minimale de fluidisation est atteinte, des bulles se développent dans le lit dont la taille augmente avec la vitesse débitante. C'est le régime à *bulles*, avec l'augmentation du débit, pour des petits diamètres de la colonne, ces bulles peuvent occuper toute la section du lit fluidisé, formant ainsi des *bouchons* (ou slugs). A forte vitesse d'écoulement, la transition vers le régime *turbulent* s'effectue alors (Herman, 1982).

III.5 Limite du domaine de fluidisation :

La fluidisation est un phénomène intermédiaire entre l'état fixe et le transport, elle se produit dans une gamme de vitesses comprises entre la vitesse au minimum de fluidisation (U_{mf}) et la vitesse terminale de chute (U_t) des particules (Jimenez Mungula, 2007).

III.6 Diagramme des pertes de charge :

La fluidisation est une méthode de mise en contact entre un fluide et un solide. Ce contact peut se faire en lit fixe, fluidisé ou transporté (Di-Felice, 1995) :

- ❖ **Lit fixe (A-B) :**

Le passage d'un courant ascendant de liquide à travers la couche de particules solides produit une perte de charge. Lorsque la vitesse d'écoulement du fluide est faible, le lit reste fixe, on a une simple percolation, la perte de charge (Δp) augmente avec l'augmentation de la vitesse.

- ❖ **Lit fluidisé (B-C) :**

Lorsque la vitesse du liquide atteint une valeur correspondant à une chute de pression égale au poids apparent du lit par unité de surface, les particules bougent légèrement et s'éloignent les unes des autres, mais le lit reste fixe. C'est le point initial de fluidisation, la vitesse et la porosité correspondant sont désignés respectivement par la vitesse minimale de fluidisation, U_{mf} et la porosité au minimum de fluidisation ϵ_{mf} .

Au delà de la valeur de U_{mf} , le lit va se soulever et les particules sont désormais soumises à des mouvements dans toutes les directions, la hauteur du lit va donc augmenter, on a alors un lit fluidisé.

❖ **Lit transporté ou entraîné (au-delà du point C):**

A partir de ce point, les particules sont transportées et commencent à quitter la colonne. Le phénomène d'entraînement se traduit par une diminution de perte de charges (Δp).

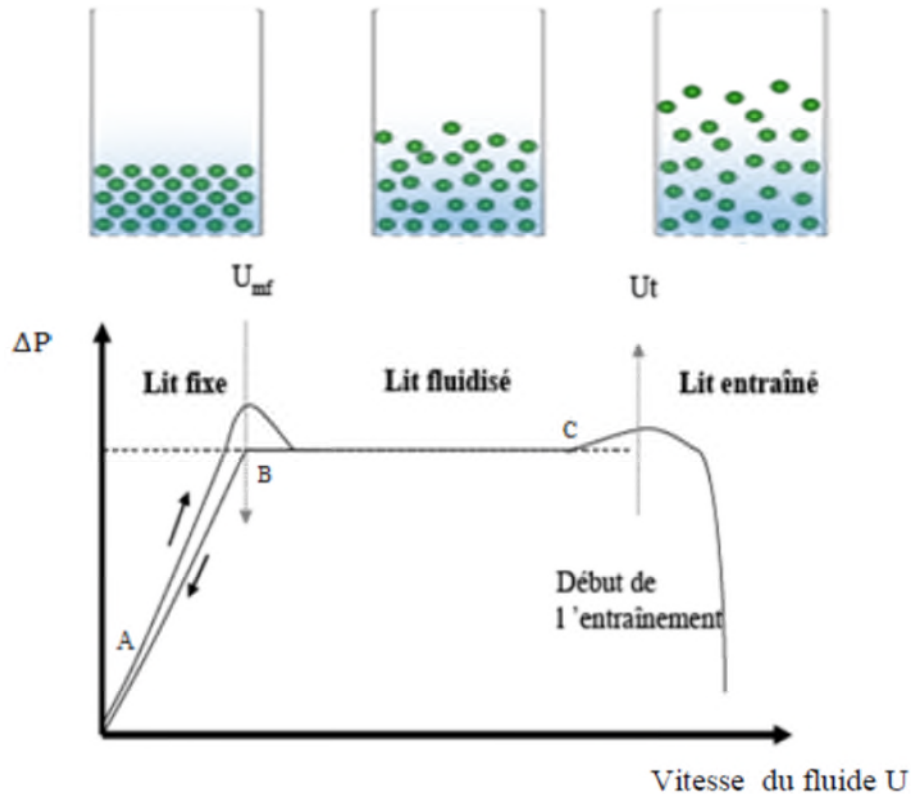


Figure III.1 : Variation de la chute de pression du fluide à travers la couche solide en fonction de la vitesse superficielle du fluide.

III.7 Vitesse minimale de fluidisation :

La vitesse au minimum de fluidisation est un paramètre fondamental très important pour caractériser le procédé de fluidisation, elle représente la limite minimale de la vitesse d'écoulement des lits fluidisés, autrement dit c'est l'intermédiaire entre l'état fluidisé et l'état fixe du lit, elle peut être influencée par des paramètres expérimentaux et géométriques.

Diverses méthodes sont employées pour sa détermination, parmi les quelle on pourrait citer la méthode classique de Richardson (1971) qui consiste en la mesure des pertes de charges totales à travers le lit à débit décroissant.

On trouve dans la littérature de nombreuses relations permettant de calculer la vitesse minimale de fluidisation. Les auteurs proposent, pour la plus part, des corrélations dérivées de l'équation d'Ergun (1952). Cette dernière permet de calculer la perte de charge subie par un fluide à travers un lit fixe de particules identiques. En utilisant les nombres adimensionnelles de Reynolds et d'Archimède, la relation d'Ergun au minimum de fluidisation peut être exprimée par (Tannous, 1994):

$$Ar = 150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \varphi^2} Re_{mf} + 1,75 \frac{1}{\varepsilon_{mf}^3 \varphi} Re_{mf}^2 \quad (\text{III-1})$$

avec :

$$Re_{mf} = \frac{\rho_f d_p U_{mf}}{\mu_f} \quad (\text{III-2})$$

$$Ar = \frac{d_p^3 (\rho_s - \rho_f) \rho_f g}{\mu^2} \quad (\text{III-3})$$

où :

U_{mf} : la vitesse minimale de fluidisation (m/s).

ε_{mf} : la porosité du lit au minimum de fluidisation.

φ : le facteur de sphéricité.

μ : la viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

ρ_f : la masse volumique du fluide (kg/m³).

ρ_s : la masse volumique du solide (kg/m³).

d_p : le diamètre des particules (m).

g : l'accélération de la pesanteur (m/s²)

La connaissance de la porosité au minimum de fluidisation ε_{mf} , et le facteur de sphéricité φ doivent être connus pour une bonne précision dans le calcul de U_{mf} .

Parmi les auteurs qui ont utilisé l'équation d'Ergun pour estimer la vitesse minimale de fluidisation, nous pouvons citer Noda et al. (1986). Ces auteurs ont étudié des systèmes fluidisés contenant des mélanges binaires de solides de différentes tailles et densités. Dans ce cas, la vitesse minimale de fluidisation déterminée expérimentalement correspond à la vitesse

pour laquelle toutes les particules sont mises en fluidisation (aussi bien les fines que les grosses particules).

D'autres auteurs considèrent que la vitesse minimale de fluidisation est une propriété intrinsèque de l'état fluidisé et que ce paramètre dépend fortement des propriétés physico-chimiques des deux phases constituant le lit fluidisé (masse volumique du solide et fluide, viscosité du fluide, diamètre des particules...) Parmi ces auteurs, Coltters & Rivas (2004), ont rassemblé six séries de données de la littérature relatives au charbon et en les testant, ces auteurs ont proposé une corrélation très simple dans laquelle ne figure ni le facteur de sphéricité ni la porosité au minimum de fluidisation. Ces corrélations sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Corrélations de la littérature pour prédire U_{mf} .

Auteurs	Corrélations
Coltters et Riva (2004)	$U_{mf} = (8,5557 \times 10^{-3})X^{(0,46093 \mp 0,28872)}$
K. Noda et al (1986)	$U_{mf} = (0,114^2 + 0,0605 * Ar)^{1/2} - 0,114$

avec :

$$X = \frac{dp^2(\rho_s - \rho_f)g}{\mu} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right)^{1,23} \quad \left[\frac{m}{s}\right] \quad (\text{III-4})$$

$$1000 \mu m \leq dp \leq 3578 \mu m.$$

III.8 Vitesse terminale de chute :

La vitesse terminale de chute des particules est la vitesse maximale de fluidisation (U_t), au delà de cette vitesse d'écoulement, les particules sont entraînées par le fluide et commencent à quitter la colonne de fluidisation. Cette vitesse peut être exprimée par la relation suivante (N.Kecheroud, 2012):

$$U_t = \left(\frac{4gd_p(\rho_s - \rho_f)}{3\rho_f C_d}\right)^{1/2} \quad (\text{III-5})$$

avec :

C_d : coefficient de trainée qui peut s'exprimer en fonction de Reynolds.

III.9 Porosité globale de lit fluidisé :

Les deux termes porosité ou taux de vide représentent le rapport entre le volume de vide et le volume total du lit.

La mesure de la hauteur d'expansion nous permet de déterminer la porosité globale du lit fluidisé à partir de la relation suivante (Riba & Couderc, 1977) :

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_p}{H\rho_p S} \quad (\text{III-6})$$

avec :

m_p : masse des particules en (kg).

H : hauteur de la couche fluidisé en (m).

S : section de la colonne en (m²).

ρ_p : masse volumique des particules en (kg/m³).

Une recherche bibliographique effectuée sur l'expansion des couches fluidisées a montré que deux types de corrélations permettent de prédire le phénomène d'expansion. Dans le premier type, les auteurs font intervenir la vitesse terminale de chute des particules, parmi ces corrélations, nous pouvons citer celle Richardson & Zaki (1954). Un autre type d'approche est basé sur l'établissement d'une liste de variables indépendantes intervenant dans le phénomène, et en les regroupant au sein de nombres adimensionnels, les auteurs les relient par des corrélations tirées du traitement statistiques de données expérimentales. Ce type d'approche qui ne fait pas intervenir la vitesse de chute des particules a été utilisé par plusieurs auteurs, comme par exemple, Riba et al. (1977).

- **Corrélation de Richardson & Zaki (1954)**

Malgré l'absence de toute justification physique, la corrélation de Richardson & Zaki (1954) reste jusqu'à présent la base des analyses empiriques et théoriques. Ces auteurs ont montré que pour des particules uniformes, le comportement de l'expansion des lits fluidisés est souvent représenté par une corrélation entre la porosité du lit et le rapport entre la vitesse superficielle du liquide U et la vitesse limite de chute U_t qu'atteindrait une des particules constituant la couche si elle était isolée :

$$U = U_t \varepsilon^z \quad (\text{III. 7})$$

La détermination de la valeur du coefficient Z , appelé indice de fluidisation ou coefficient de Richardson et Zaki, dépend du régime étudié. Les auteurs ont montré que Z est fonction de Re_t et du rapport (d_p/D) :

$$Z = 4,65 + 20 \left(\frac{d_p}{D} \right) \quad \text{pour } Re_{t\infty} \leq 0,2 \quad (\text{III.8})$$

$$Z = \left(4,4 + 18 \left(\frac{d_p}{D} \right) \right) Re_{t\infty}^{-0,03} \quad \text{pour } 0,2 \leq Re_{t\infty} \leq 1 \quad (\text{III.9})$$

$$Z = \left(4,4 + 18 \left(\frac{d_p}{D} \right) \right) Re_{t\infty}^{-0,1} \quad \text{pour } 1 \leq Re_{t\infty} \leq 200 \quad (\text{III.10})$$

$$Z = 4,4 Re_{t\infty} \quad \text{pour } 200 < Re_{t\infty} < 500 \quad (\text{III.11})$$

$$Z = 2,4 \quad \text{pour } 500 < Re_{t\infty} \quad (\text{III.12})$$

d_p est le diamètre des particules solides fluidisées et D est le diamètre de la colonne de fluidisation.

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'unité de fluidisation utilisée pour notre étude expérimentale ainsi la méthodologie employée pour déterminer les caractéristiques hydrodynamiques du lit fluidisé et du charbon, le mode de préparation de nos solutions, et les techniques de mesures employées.

IV.2 Présentation des installations

IV.2.1 Réacteur à lit fluidisé

- **Description de l'appareillage**

Notre montage expérimental présenté sur la figure (IV.1), est composé d'un ensemble d'éléments différents fixé sur une structure métallique. Cette installation comporte une colonne cylindrique en verre (1) de diamètre interne égal à 3,3 cm et d'une hauteur de 60 cm où se déroule les phénomènes de fluidisation et d'adsorption du charbon actif (2). Ce dernier est supporté par un distributeur (3) de solution (grille à mailles fines), qui sépare la colonne de la section d'homogénéisation (4). grâce à une pompe centrifuge (5) Le liquide est aspiré à partir du réservoir (6) d'alimentation de forme rectangulaire en plastique de 12L, dans lequel est plongé un agitateur (7) qui assure l'homogénéisation de la solution et un thermostat (8) qui permet le contrôle de la température. La vitesse d'écoulement du liquide qui traverse la colonne est fixée à l'aide d'un débitmètre (9). Le liquide est récupéré dans le réservoir, en passant par une section de sortie de forme conique collecteur (10) pour éviter la formation de bulles d'air lors du refoulement du liquide dans le réservoir.

Pour assurer une distribution plus ou moins uniforme du liquide, la section d'homogénéisation est du même diamètre que la colonne qui repose sur une partie de forme conique collecteur (11).

L'installation comporte un système de mesure de pression à travers le lit fluidisé, c'est un tube manométrique (12) de forme U en verre de longueur de 1200 et de diamètre de 10 mm, derrière ou se trouve une règle métallique qui est fixée aux deux cotés du tube, les extrémités de ce dernier sont branchées au prises de pression (13) par un tuyau.

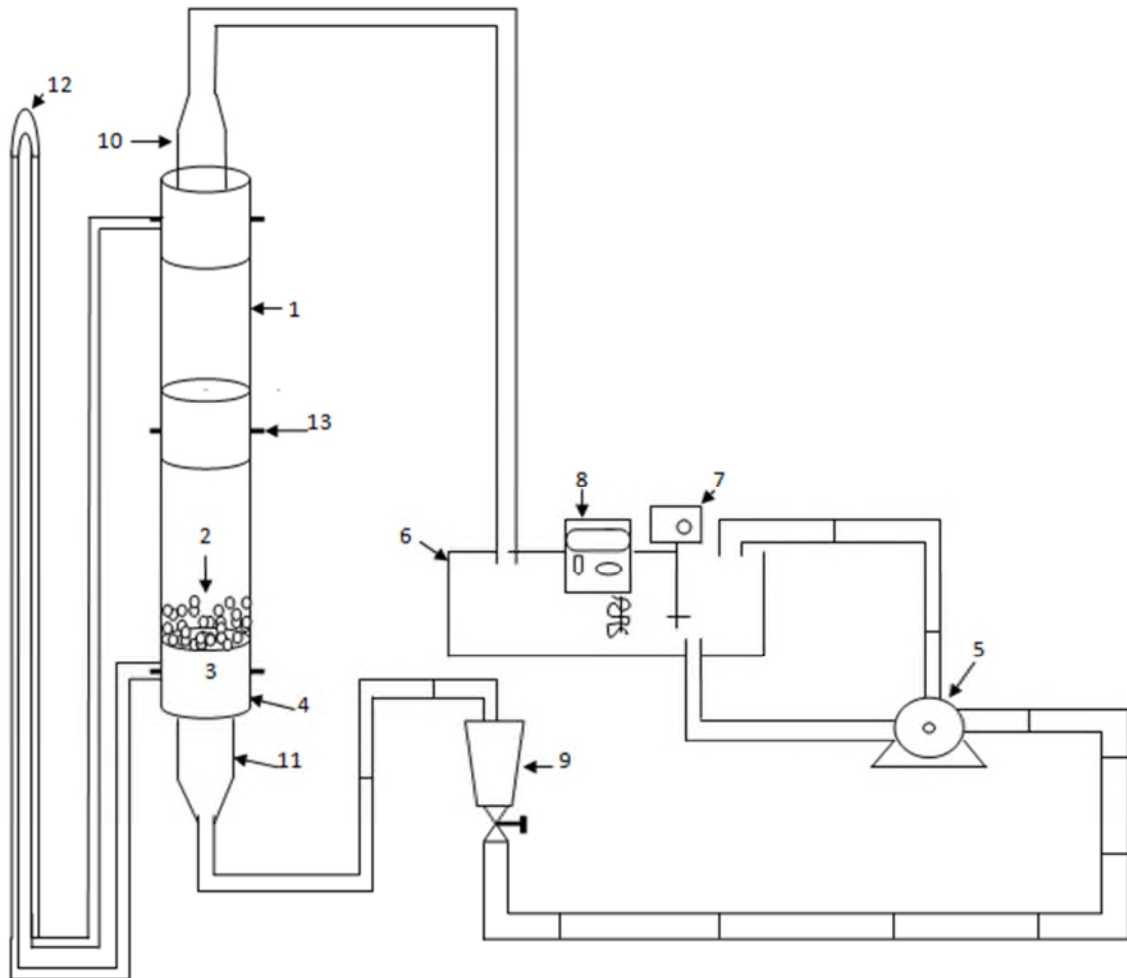


Figure IV.1 : schéma générale de l'installation expérimentale.

- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| 1- Colonne de fluidisation | 8- Thermostat |
| 2- Charbon actif | 9- Débitmètre |
| 3- Distributeur | 10- Collecteur de sortie |
| 4- Section d'homogénéisation | 11- Collecteur d'entrée |
| 5- Pompe | 12- Manomètre |
| 6- Réservoir | 13- Prise de pression |
| 7- Agitateur | |



Figure IV.2 : Installation expérimentale.

- **Mise en marche**

Pour s'assurer du bon fonctionnement de notre installation, il est impératif de suivre certaines instructions de mise en marche :

- Remplir le réservoir d'alimentation en solution, pour éviter que la pompe ne tourne à vide.
 - Vérifier la jonction des tubes.
 - S'assurer que le bay passe de la pompe est bien ouverte.
 - Garder la vanne du débitmètre fermer avant d'actionner la pompe, à fin d'éviter l'entraînement de certaines particule du charbon actif qui s'échappe de la colonne.
 - Actionner la pompe et attendre le remplissage total de la colonne, en ouvrant la vanne du débitmètre.
- **Inconvénients rencontrés lors de la mise en marche**
 - La présence des bulles d'air dans les tubes de prise de pression et le manomètre.
 - La recharge et la décharge de la colonne par le charbon actif est délicate, difficile et nécessite du temps.
 - La diversité des matériaux fait que l'assemblage des différentes parties de l'installation est difficile.
 - Le problème de fuites.
 - Problème d'étanchéité.

IV.2.2 Réacteur Batch

La deuxième installation comporte un ballon à fond plat utilisé comme réacteur batch dans lequel on introduit un barreau magnétique, la solution de bleu de méthylène et du charbon actif. Le tout est introduit dans un cristalliseur contenant de l'eau ; puis posé sur une plaque chauffante munie d'agitation magnétique afin de régler l'agitation de la solution et de vérifier la température de travail.



Figure IV.3 : Réacteur batch.

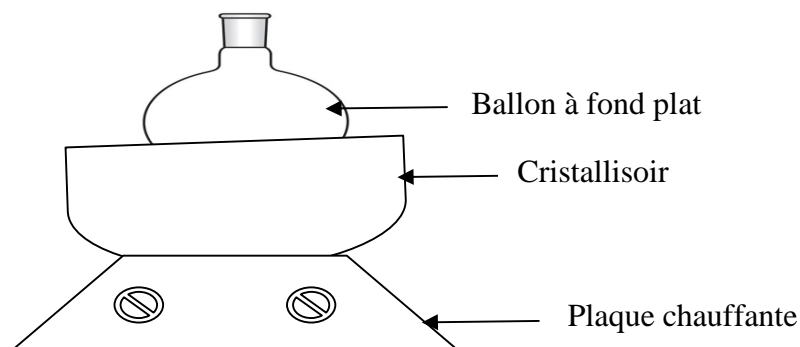


Figure IV.4 : Schéma du réacteur batch

IV. 3 Préparation du charbon actif

Le charbon actif utilisé dans nos expériences est un charbon actif industriel UP07 fourni par l'entreprise nationale des corps gras de Bejaia. Il se présente à l'origine sous forme de granules de diamètre moyen supérieur à 2 mm. Afin d'obtenir les granulométries désirées le charbon est introduit dans une série de tamis de différents diamètres, en suite chaque granulométrie est rincée et bouillie dans de l'eau distillée pendant 30 minutes, pour se débarrasser de toutes les impuretés pouvant obstruer les pores. En fin il est filtré et séché dans une étuve à 110°C pendant 24 heures et conservé dans des flacons hermétiques.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physiques du charbon actif utilisé.

Caractéristique du charbon actif.	Diamètre moyen (dp=1 mm)	Diamètre moyen (dp=1,6 mm)
Masse volumique apparente (kg /m ³).	480	528
Masse volumique réelle (kg /m ³).	1258	1184
Taux d'humidité (%)	5	4
Volume poreux total (m ³ /kg)	0,0012	0,0010
Porosité (%)	0,61	0,55
Surface spécifique (m ² /g)	556,230	683,546

IV.4 Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées en dissolvant une quantité du colorant commercial de bleu de méthylène qui est commercialisé par Biochem Chemopharma dans l'eau de robinet acidulé à pH=6 avec l'acide chlorhydrique.

❖ Mesure de débit

La mesure et le contrôle du débit de la solution de bleu de méthylène sont assurés à l'aide d'un débitmètre préalablement étalonné, disposé entre la pompe et l'entrée de la colonne. L'étalonnage du débitmètre est obtenu comme suit : on recueille avec une éprouvette, un volume de solution fixée, pour chaque graduation indiquant une position stable de flotteur, après avoir enclenché le chronomètre, on note le temps nécessaire à l'obtention de ce volume. Le débit est calculé par la relation suivante :

$$Q_v = \frac{V}{t} \quad (\text{IV} - 1)$$

Q_v : débit volumique (m³/s).

V : volume recueilli (m³).

t : temps(s).

La courbe d'étalonnage est représentée par $Q_v = f(I)$. (voir l'annexe B.1, B.2)

I : indice du flotteur.

❖ Mesure des pertes de charge

La variation des pertes de charges le long de la colonne est mesurée en utilisant un manomètre à eau, branché à deux prises de pressions, dont l'une est placée à la base de la colonne et la seconde à la sortie.

❖ Mesure de la hauteur du lit : expansion

Pour chaque débit, on relève la hauteur moyenne (H) du charbon à partir des niveaux maximal et minimal, atteints par le lit de particules. On utilise les valeurs trouvées pour calculer la porosité suivant cette équation :

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_1}{\rho_c HS} \quad (IV - 2)$$

m_1 : masse de charbon actif (kg).

S : section de la colonne (m^2).

ρ_c : masse volumique de charbon actif.

IV.5 Conditions opératoires et choix des paramètres à étudier

Durant toutes les expériences la température et le pH seront fixés respectivement à 25°C et 6. Le volume réactionnel est de un litre dans le réacteur batch et dix litres en lit fluidisé.

Notations

- Diamètre des particules de charbon actif : d_p
- Concentration en bleu de méthylène : [BM]
- Concentration de la suspension en charbon actif [Ac]
- Agitation : w
- Débit : Q
- Hauteur du lit : H

Paramètres à étudier

Nos expériences consistent à étudier l'influence sur le taux d'adsorption de la variation de la concentration [BM], celle du charbon actif [Ac], du diamètre : d_p et la vitesse d'agitation. Les mêmes paramètres sont variés dans les deux modes (en lit fluidisé et en mode batch), seul l'agitation qui est remplacée par le débit en lit fluidisé.

IV.6 Méthode d'analyse

Les échantillons prélevés à différents temps sont filtré à l'aide de filtres à seringues de diamètre égale à 0,45 μ m. Les mesures d'absorbances ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible à une longueur d'onde $\lambda = 664,3$ nm, correspondant au maximum d'absorption de bleu de méthylène (voir courbe d'étalonnage en annexe B.3).

A

A. Belattaf <<Modélisation et optimisation par les plans d'expériences de l'adsorption des ions Pb^{2+} par un résidu de fermentation>>, mémoire d'ingénieur d'état en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2010).

A. Bounaceur <<Interaction lit fluidisé de particules solide -rayonnement solaire concentré pour la mise au point d'un procédé de chauffage de gaz à plus de 1000 K>>, thèse de doctorat en Energétique, école nationale supérieure des mines- paris (2008).

B

B. Djazia, M. Ghania <<Utilisation de bioadsorbants lignocellulosiques (noyaux de dattes et roseau) pour la dépollution de solutions aqueuses chargées en Pb^{2+} >>, mémoire d'ingénieur d'état en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2009).

D

D. Charrière <<Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon>>, thèse doctorat en sciences des agroressources, université-Toulouse (2009).

D. Tadjia <<Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels>>, mémoire de magister en chimie industrielle, université M. Boudiaf-Oran (2011).

F

F. Benamraoui <<Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture>>, mémoire de magister en génie chimique, université F. Abbas-Sétif (2014).

F. Boudrahem <<Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur agité fermé>>, mémoire de magister en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2007).

H

H. Ourari, S. Karim <<Modélisation du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif valorisation d'un déchet solide pour la dépollution des eaux phénolique>>, mémoire d'ingénieure d'état en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2003).

H. Beraza, I. Bouyahia <<L'effet du comportement rhéologique du fluide sur quelque caractéristique hydrodynamique d'un lit fluidisé solide-liquide>>, mémoire de master en génie chimique, univ A. Mira-Bejaia (2016).

H. Miura, T. Takahashi, J. Ichikawa, Y. Kawase <<Bed expansion in liquid-solid two-phase fluidized beds with Newtonian and Non-Newtonian fluids over the wide range of Reynolds numbers>>, Powder Technology, 117 239-246, Toyo university, Kawagoe, saitama 350-8585, Japan (2000).

J

J.F. Richardson <<Fluidization>>, Academic press, London, (cité par J.F. Davidson et D. Harrisson) (1971).

K

K. Bourai, N. Bouguellid <<Etude cinétique, modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du Jaune Bézacryl sur le déchet de semelles de chaussures>>, mémoire de master en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2014).

K. Tannous, M. Hemati, C. Languerie <<Caractéristique au minimum de fluidisation et expansion des couches fluidisées de particules de la catégorie D de Geldart>>, laboratoire de Powder Technology, 80 55-72 (1994).

K. Noda, S. Uchida, T. Makino, H. Kamo <<Minimum fluidization velocity of binary of particules with large size ration>>, Powder Technology, 46 149 _154 (1986).

L

L. Khenniche <<Adsorption de composes aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café>>, mémoire de magister en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2008).

L. Bouchelaghem, Ch. Ait Amraoui <<Caractéristique au minimum de fluidisation et expansion d'une couche fluidisée du charbon actif>>, mémoire de master en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2015).

M

M. Med Amine <<Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite)>>, mémoire de master en génie chimique, université M. khaidar-Biskra (2014).

M. Chenine <<Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant)>>, mémoire de master en génie chimique, université K. Merbah-Ourgla (2012).

M. Gueye <<Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie>>, mémoire de master en énergie et procédés industriels, Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement (2008).

M. Seghier Abdelkarim <<Synthés d'un charbon actif à base grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées>>, mémoire de magister en contrôle et gestion de l'environnement, université M. Boudiaf-Oran (2009).

M. Bouvet <<Transfert dans des sols routiers de métaux lourd issus de l'utilisation de déchets>>, thèse doctorat en sciences agronomiques, institut national polytechnique-Lorrain (2004).

M. Zarrouki <<Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif>>, thèse de doctorat en génie des procédé, école national supérieure des mines- Saint-Etienne (1990).

M. Teresa jimenez Munguia <<Agglomération de particules par voie humide en lit fluidisé>>, thèse de doctorat en génie des procédés, école national supérieure des industries agricoles et alimentaires –France (2007).

N

N. Yahiaoui <<Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif>>, mémoire de magister en génie de l'environnement université M. Mammeri-Tizi-Ouzou (2012).

N. Hamaidi <<Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un réacteur batch par les plans d'expériences>>, thèse de doctorat en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2012).

N. Bouguerra <<Etude de quelques caractéristiques hydrodynamique globales de la fluidisation de particules sous l'effet de la variation de la viscosité du fluide>>, mémoire de magister en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2011).

N. Kechroud <<Caractérisation du comportement dynamique de la phase continue d'un lit fluidisé liquide-solide par anémométrie laser et analyse temps-fréquence>>, thèse de doctorat en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2012).

R

R. Coltters, A.L. Rivas <<Minimum fluidation velocity correlations in particulate systems>>, Powder Technology, 147, 34-38 (2004).

S

S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi <<Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellusique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes>>, revue des énergies renouvelables ICRES-07 186-192 Tlemcen, université B. Mokhtar-Annaba (2007).

S. Meski <<Comparaison des performances de charbon actif pour l'adsorption de polluants organique>>, mémoire de magister en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2007).

S. Yous, D. Djerroud <<Modélisation de procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif par la méthode de planification des expériences>>, mémoire d'ingénieur d'état en génie chimique, université A. M-Bejaia (2003).

Z

Z. Khittouche, S. Meski <<Modélisation de l'adsorption du phénol sur le charbon actif industriel par la planification des expériences>>, mémoire de magister en génie chimique, université A. Mira-Bejaia (2004).

Lettres latin

d_p : diamètre des particules [m]

D : diamètre de la colonne [m]

g : accélération de la pesanteur [m/s^2]

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre [mg/g]

C_e : concentration de soluté à l'équilibre [g/L]

q_m : quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche [mg/g]

q_t : quantité de soluté adsorbée à l'instant t [mg/g]

K_1 : constante de vitesse [mn^{-1}]

K_2 : constante de vitesse [g /mg.mn]

C_t : concentration résiduelle de la solution à l'instant t [g/L]

C_0 : concentration initiale de la solution [g/L]

V : concentration de la solution [L]

m : quantité d'adsorbant en solution [g]

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite [mg/g]

K_d : constante de vitesse de diffusion intra particulaire [$mg.mn^{0.5}/g$]

D_{app} : diffusivité apparente dans les particules [$m^2.s^{-1}$]

$t_{0.5}$: temps de demi adsorption [s]

R_p : rayon des particules d'adsorbat [m]

C_d : coefficient de traînée [-]

m_p : masse des particules [g]

H : hauteur de la couche fluidisé [m]

S : section de la colonne [m²]

V.P.T : volume poreux total [m³/g]

m_1 : masse de charbon actif [g]

m_2 : masse de méthanol [g]

m_t : masse total (charbon +méthanol) [g]

V_t : volume total du pycnomètre [L]

V_m : volume du méthanol utilisé [L]

V_c : volume réel du charbon [L]

m_i : masse du charbon avant étuvage [g]

m_f : masse de charbon séchée à 110°C pendant 24 heures

Q_v : débit volumique [m³/s]

V : volume recueilli [m³]

t : temps [s]

I : indice du flotteur

E : l'écart relatif [%]

$U_{mf,exp}$: valeur expérimental de la vitesse minimal de fluidisation [m/s]

$U_{mf,the}$: valeur théorique de la vitesse minimal de fluidisation [m/s]

U_t : vitesse limite de chute des particules [m/s]

Z : indice de Richardson et Zaki [-]

N : nombre de point de mesure [-]

[BM] : Concentration en bleu de méthylène [g/L]

[AC]: Concentration de la suspension en charbon actif [g]

W : Agitation [tr /s]

Lettres grecques

ε : porosité du lit [%]

ε_{mf} : porosité du lit au minimum de fluidisation [%]

$\rho_{réel}$: masse volumique réel [g/m^3]

ρ_C : masse volumique du charbon actif [g/m^3]

ρ_{app} : masse volumique apparente [g/m^3]

ρ_f : masse volumique du fluide [g/m^3]

ΔP : perte de pression [Pa]

μ : viscosité dynamique du fluide [Pa.s]

φ : facteur de sphéricité [-]

Nombres adimensionnels

Nombre de Reynolds terminal : $Re_t = \frac{\rho_f U_{mf} dp}{\mu_f}$

Nombre de Reynolds au minimum de fluidisation : $Re_{mf} = \frac{\rho_f dp U_{mf}}{\mu_f}$

Nombre d'Archimède : $Ar = \frac{dp^3 (\rho_s - \rho_l) \rho_f g}{\mu^2}$

A.1 Caractéristiques physiques du charbon actif

❖ Masse volumique réelle

On introduit dans un pycnomètre taré de volume V_t une quantité de charbon actif connue (m_1), ensuite on remplit le reste du pycnomètre avec une solution de méthanol de masse volumique connue (ρ), en connaissant la masse totale (m_t) du pycnomètre (charbon + méthanol), on calcule la masse volumique réelle ($\rho_{réel}$) du charbon actif.

Soit :

m_1 : masse de charbon actif.

m_2 : masse de méthanol.

m_t : masse totale (charbon + méthanol).

V_t : volume total du pycnomètre.

V_m : volume du méthanol utilisé.

V_c : volume réel du charbon.

Soit :

$$V_m = \frac{m_2}{\rho_m} \quad (\text{A-1})$$

$$V_c = V_t - V_m \quad (\text{A-2})$$

$$\rho_{réel} = \frac{m_1}{V_c} \quad (\text{A-3})$$

❖ Masse volumique apparente

On introduit dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité de charbon actif correspondant à un volume apparent quelconque et on secoue l'ensemble (éprouvette + charbon) pour bien tasser les grains et éviter leur adhésion sur les parois de l'éprouvette.

La connaissance de la masse de charbon (m_1) et du volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) du charbon.

$$\rho_{app} = \frac{m_1}{V_{app}} \quad (A-4)$$

❖ **Volume poreux total**

Le volume poreux total du charbon que nous avons exprimé par V.P.T est calculé à partir des masses volumiques apparentes et réelles.

$$V.P.T = \left(\frac{1}{\rho_{app}} \right) - \left(\frac{1}{\rho_{réel}} \right) \quad (A - 5)$$

❖ **Porosité :**

La porosité du charbon actif est calculée à partir des masses volumiques apparente et réel comme suit :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réel}} \quad (A - 6)$$

❖ **Taux d'humidité**

Le taux d'humidité du charbon est déterminé en faisant séjourner pendant 24 heures les échantillons du charbon de masse connus dans une étuve à 110 °C. Au bout de 24 heures, les échantillons sont pesés et le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité \%} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad (A - 7)$$

Soit :

m_1 : masse du charbon avant étuvage.

m_2 : masse du charbon séchée à 110°C pendant 24 heures.

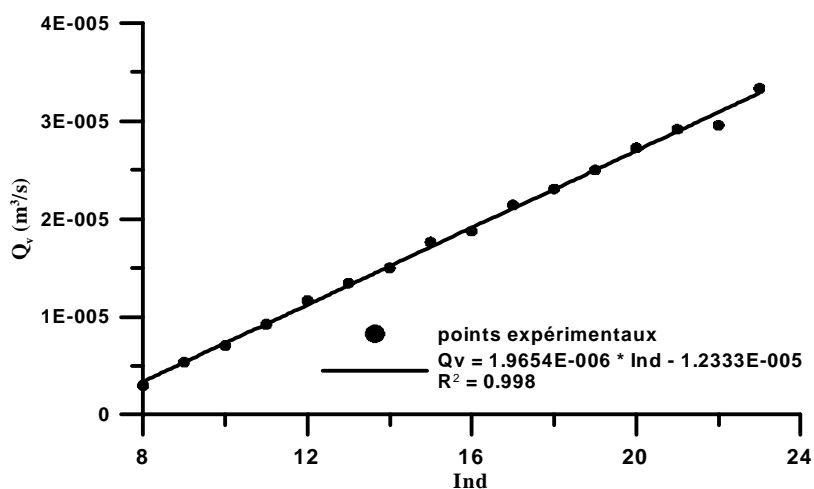


Figure B.1 : Courbe d'étalonnage du débitmètre ; $d_p = 1$ mm

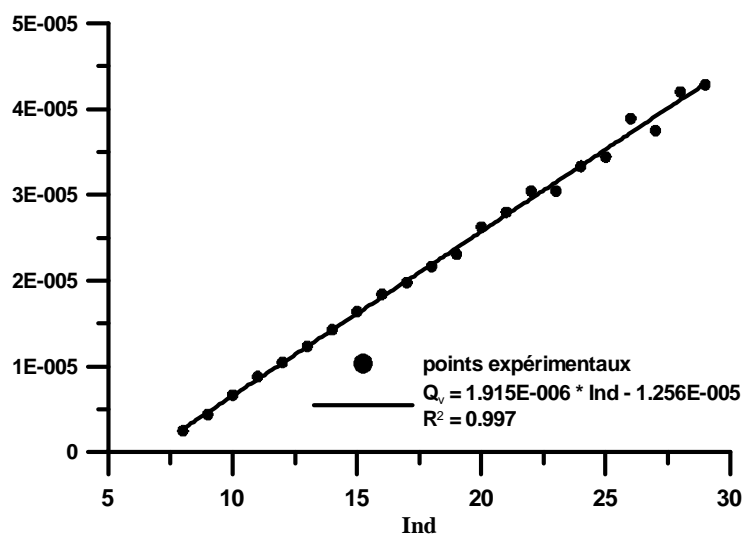


Figure B.2 : Courbe d'étalonnage du débitmètre ; $d_p = 1,6$ mm

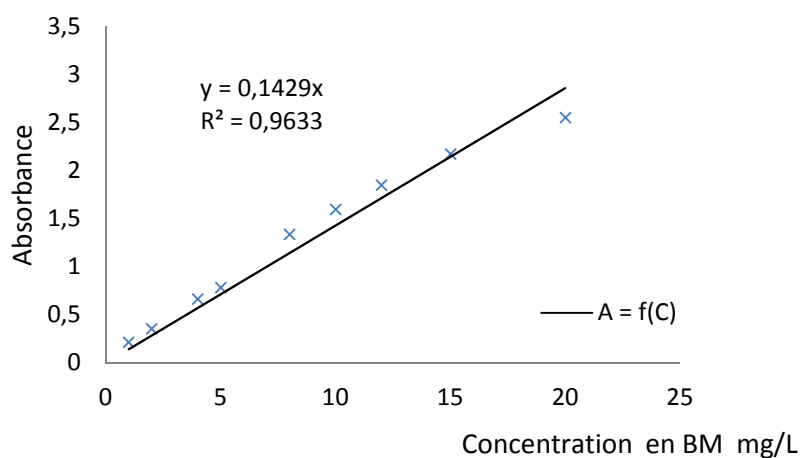


Figure B.3: Courbe d'étalonnage de BM à pH=6
 et $\lambda = 664,3$ nm

Résultats et interprétations

V.1 Etude hydrodynamique

Nous présentons dans cette partie l'ensemble des résultats expérimentaux auxquels nous avons abouti. Pour deux granulométries différentes du charbon actif (1,6 mm et 1 mm), nous avons déterminé la chute de pression ΔP subie par le liquide (l'eau à $25 \pm 1^\circ\text{C}$), la vitesse minimale de fluidisation ainsi que l'expansion (ou la porosité) du lit fluidisé.

Les résultats expérimentaux ainsi obtenus sont comparés à ceux prédits par certaines corrélations de la littérature. Les paramètres d'écoulement de cette étude sont regroupés dans le tableau V.1

Tableau V.1 Domaine d'investigation du présent travail

dp (m)	ρ_p (kg/m ³)	U(m/s)	ε	Ar
0,001	1258	0,0035 – 0,039	0,46 – 0,85	2531
0,0016	1184	0,0029 – 0,05	0,44 – 0,84	7393

V.1.1. Evolution des pertes de charge

La figure V.1 montre l'évolution des pertes de charge en fonction de la vitesse superficielle du liquide qu'on a mené à débit croissant (aller) jusqu'à la limite maximale, puis une défluidisation (retour) Jusqu'à la limite minimale.

A faibles vitesses d'écoulement, on remarque que les pertes de charges des particules augmentent proportionnellement avec le débit, tandis que la hauteur reste constante c'est ce qu'on appelle un lit fixe. Pour une valeur caractéristique du débit, les particules de charbon sont mises en suspension. Toute augmentation du débit entraîne une expansion de ces dernières et une élévation de la hauteur de la couche, à partir de c'est valeurs de débit, la perte de charge tend à se stabiliser.

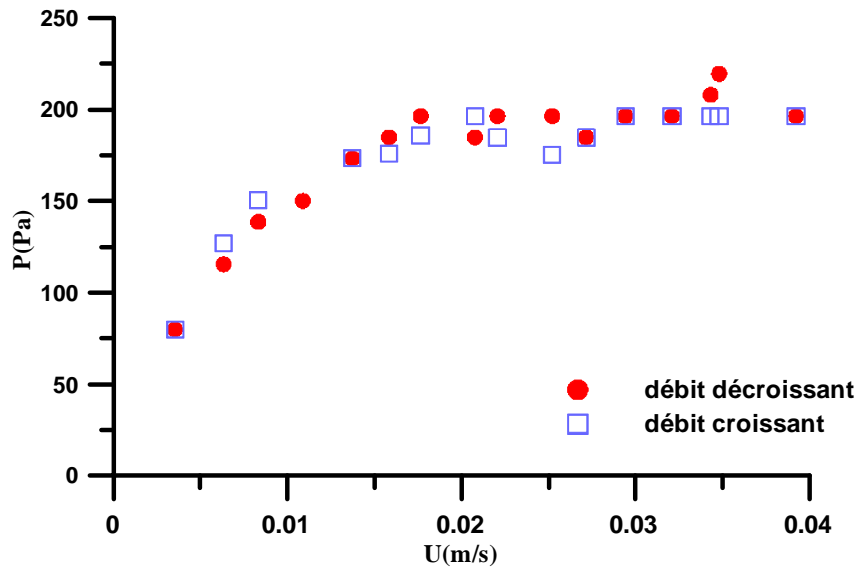


Figure V.1 : évolution des pertes de charge en fonction de la vitesse superficielle du liquide ($d_p = 1$ mm).

V.1.2 Vitesse minimale de fluidisation

Le lit est fluidisé grâce à une vitesse superficielle de liquide égale ou supérieure à la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} , avec laquelle on atteint la transition entre l'état fixe et l'état fluidisé du lit de particules. Celle-ci est déterminée suivant la méthode classique de Richardson (J.F. Richardson, 1971), qui consiste à tracer l'évolution de la variation de pression en fonction de la vitesse U du liquide, dans le domaine correspondant au lit fixe, puis de déterminer son intersection avec la droite qui correspond à la chute de pression qui est plus ou moins constante dans le lit fluidisé. L'interpolation de ce point d'intersection sur l'abscisse des vitesses nous donne la valeur expérimentale de la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} .

Les valeurs de U_{mf} obtenues pour les deux granulométries du charbon actif étudiées sont représentées sur les figures V.2 et V.3.

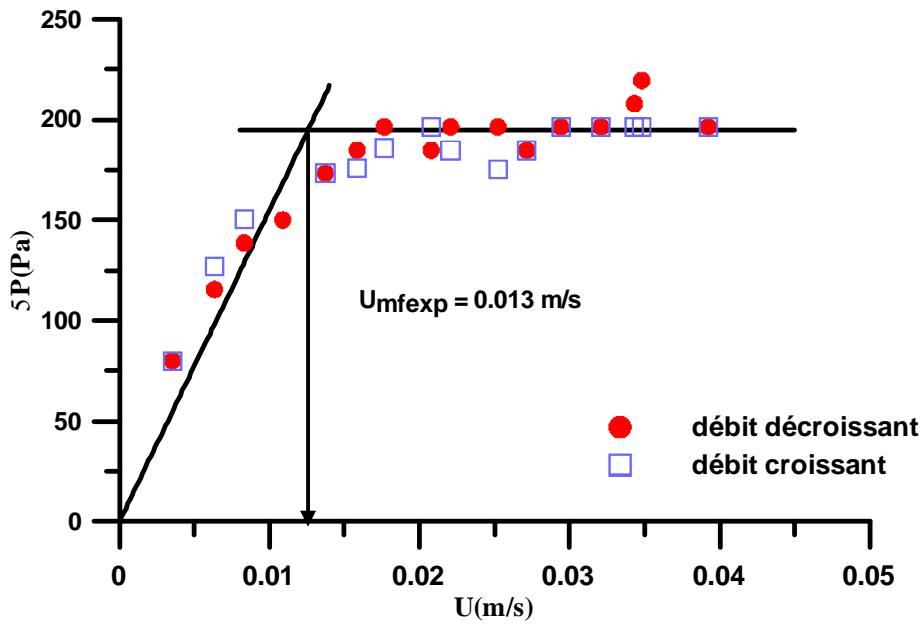


Figure V.2 : Spectre de perte de charge et vitesse minimale de fluidisation ($d_p = 1 \text{ mm}$)

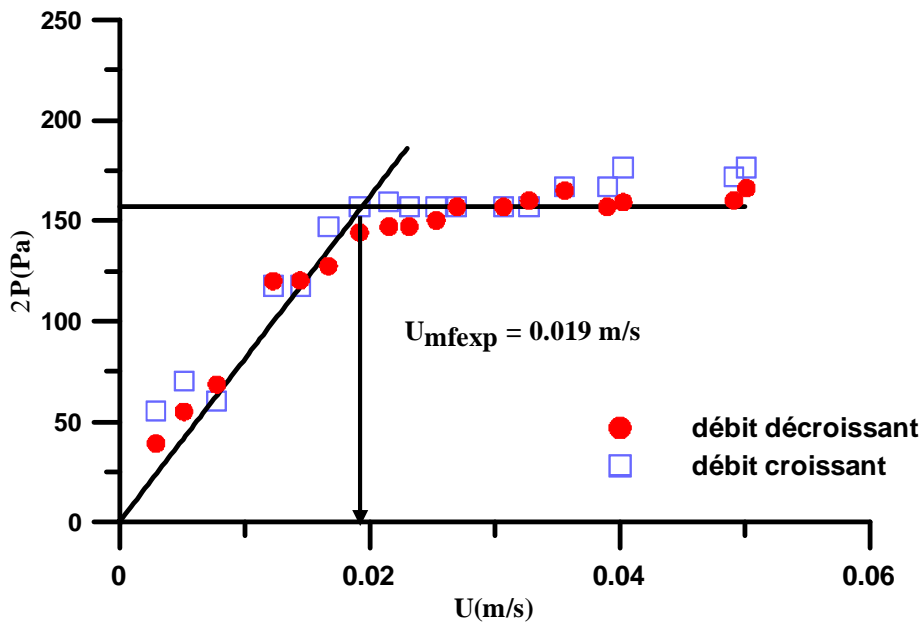


Figure V.3 : Spectre de perte de charge et vitesse minimale de fluidisation ($d_p = 1,6 \text{ mm}$)

On note que le profil de pression obtenu à débit décroissant, c'est-à-dire par diminution progressive du débit, est parfaitement reproductible. C'est pourquoi, il est utilisé pour définir les conditions minimales de fluidisation.

➤ **Comparaison aux corrélations de la littérature**

Nous avons comparé nos valeurs expérimentales de U_{mf} aux valeurs théoriques calculées à partir des corrélations de Coltters & Rivas (2004) et Noda et al (1986).

Ces prédictions sont confrontées à nos résultats expérimentaux, en évaluant les écarts (E) relatif entre les valeurs de U_{mf} calculées à partir des équations et les valeurs expérimentales :

$$E(\%) = \frac{|U_{mf,exp} - U_{mf,the}|}{U_{mf,exp}} * 100 \quad (V - 1)$$

avec :

$U_{mf,exp}$: la valeur expérimentale de la vitesse minimale de fluidisation.

$U_{mf,the}$: la valeur théorique de la vitesse minimale de fluidisation.

Tableau : V .2 : comparaison des prédictions des corrélations de la littérature avec les résultats expérimentaux.

dp (m)	$U_{mf,exp}$ (m/s)	Coltters & Rivas (2004)		Noda et al. (1986)	
		U_{mf} (m/s)	E (%)	U_{mf} (m/s)	E (%)
0,001	0,013	0,014	8	0,012	8
0,0016	0,019	0,021	10	0,013	32

Les résultats de cette comparaison montrent que les prédictions de la corrélation de Coltters & Rivas (2004) donnent des écarts relatifs moyens qui ne dépassent pas 10%, ces prédictions sont donc en bon accord avec l'expérience et elles sont nettement meilleures que

celles de la corrélation de Noda et al. (1986), pour lesquelles des écarts de 32% sont enregistrés.

Rappelons que Colters & Rivas (2004) ont établie leur corrélation en utilisant les données de la littérature concernant uniquement les particules de charbon, et que les granulométries de charbon actif utilisées dans notre cas, sont dans le champ d'application de leur corrélation.

Contrairement à la corrélation de Noda et al. (1968) qui a été établie par les auteurs pour prédire les conditions minimales de fluidisation pour des systèmes fluidisés contenant des mélanges binaires de solides de différentes tailles et densités. Dans ce cas, la vitesse minimale de fluidisation déterminée expérimentalement correspond à la vitesse pour laquelle toutes les particules sont mises en fluidisation (aussi bien les fines que les grosses particules). Un tel comportement est à rapprocher de celui de la couche de charbon de particules de forme irrégulière et de taille non uniforme utilisée dans le présent travail.

VI.1.3 Porosité du lit

Pour les deux systèmes étudiés, nous avons tracé les variations du degré de vide (ou porosité) en fonction de la vitesse superficielle du liquide (voir figure V.4).

La porosité reste relativement constante jusqu'au seuil de mise en fluidisation (U_{mf}), au-delà de cette valeur, la porosité augmente avec la vitesse d'écoulement, ce qui entraîne une augmentation de la hauteur du lit, c'est le phénomène d'expansion.

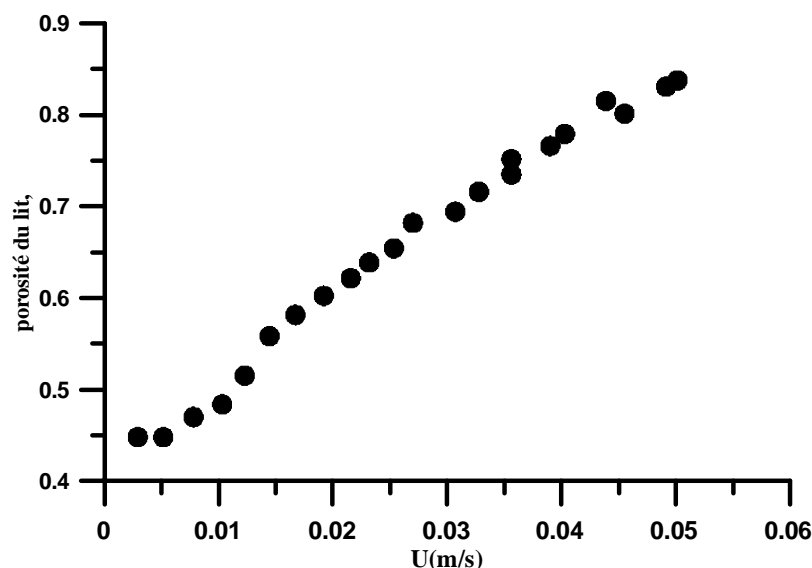


Figure V.4 Variation de la porosité en fonction de la vitesse du liquide

➤ Comparaison avec la littérature

Le comportement de l'expansion des lits fluidisés est souvent représenté par une corrélation entre la porosité du lit et le rapport entre la vitesse superficielle du liquide U et la vitesse limite de chute U_t qu'atteindrait une des particules constituant la couche si elle était isolée. Cette relation, généralement associée aux travaux de Richardson & Zaki (1954) est décrite par une expression de la forme :

$$\frac{U}{U_t} = \varepsilon^Z \quad (\text{V-2})$$

où :

U_t est la vitesse terminale de chute des particules et Z est l'indice de fluidisation (ou indice de Richardson et Zaki)

Pour pouvoir confronter les prédictions de cette corrélation aux valeurs expérimentales de notre étude, nous avons évalué pour chaque granulométrie du charbon actif utilisée, les valeurs de U_t et Z .

Pour ce faire, nous avons tracé la variation de la vitesse superficielle du liquide en fonction de la porosité (voir figure V.5). La vitesse de chute des particules est obtenue par extrapolation linéaire de la valeur de la vitesse U à $\varepsilon = 1$ et Z correspond à la pente de la droite obtenue après linéarisation.

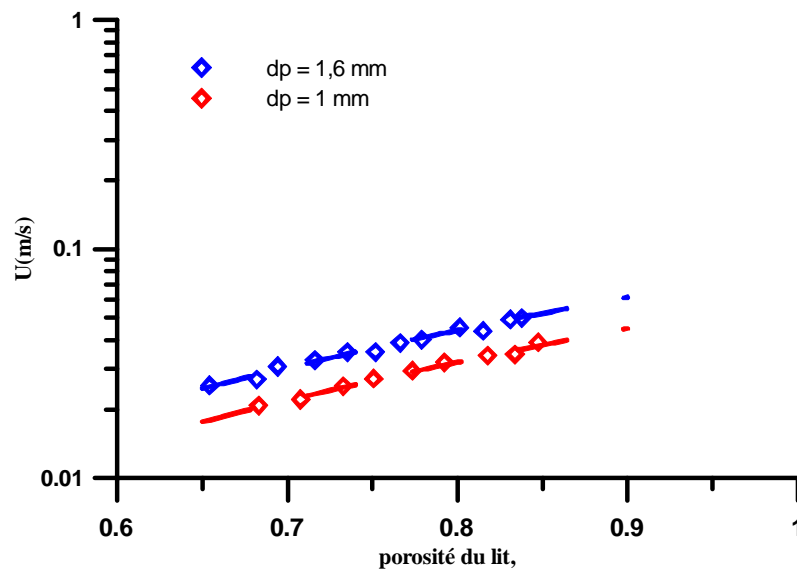


Figure V.5 : La vitesse superficielle du liquide en fonction de la porosité

Les valeurs ainsi obtenues sont portées dans le tableau suivant.

Tableau V.3 : valeurs expérimentales de U_t et Z

dp (m)	U_t (m/s)	Re_t	Z_{exp}	Z_{cal}
0,0016	0,083	133	2,82	2,70
0,001	0,061	61	2,88	2,91

Nous avons ensuite comparé les valeurs expérimentales de Z avec celle obtenues par la corrélation de Richardson & Zaki (1954). Sachant que Re_t dans notre cas est compris entre 1 et 200, Z sera calculé en utilisant la formule suivante :

$$Z = \left(4,4 + 18 * \left(\frac{dp}{D} \right) \right) Re_t^{-0,01} \quad (V - 3)$$

Les valeurs de Z calculées sont très proches de celles obtenues expérimentalement.

Nous avons présenté sur la figure VI.6 les valeurs expérimentales de U en fonction de la porosité pour les deux granulométries de charbons étudiées. Sont également présentée sur cette figure, les prédictions de la corrélation de Richardson & Zaki (1954).

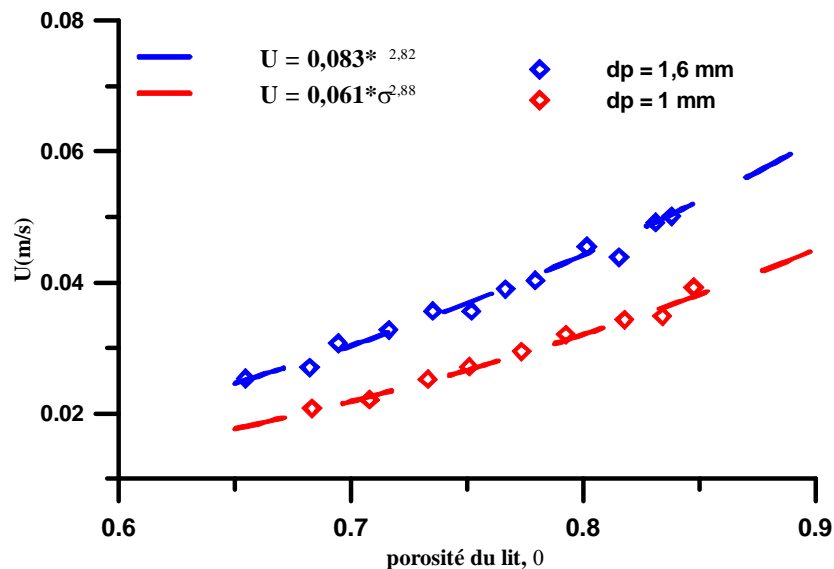


Figure V.6 : La vitesse superficielle en fonction de la porosité et comparaison à la corrélation de Richardson & Zaki (1954)

Au regard de ces courbes, on constate une très bonne adéquation de nos points expérimentaux et les courbes définissant la corrélation de Richardson & Zaki (1954). Les écarts moyens relatifs entre les valeurs expérimentales et celles prédites par cette corrélation sont quantifiés par cette formule :

$$E\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{U_{exp} - U_{cal}}{U_{exp}} \right| \quad (V-4)$$

où :

U_{exp} : valeur de la vitesse expérimentale.

U_{cal} : valeur de la vitesse calculée par la corrélation.

N : nombre de points de mesures.

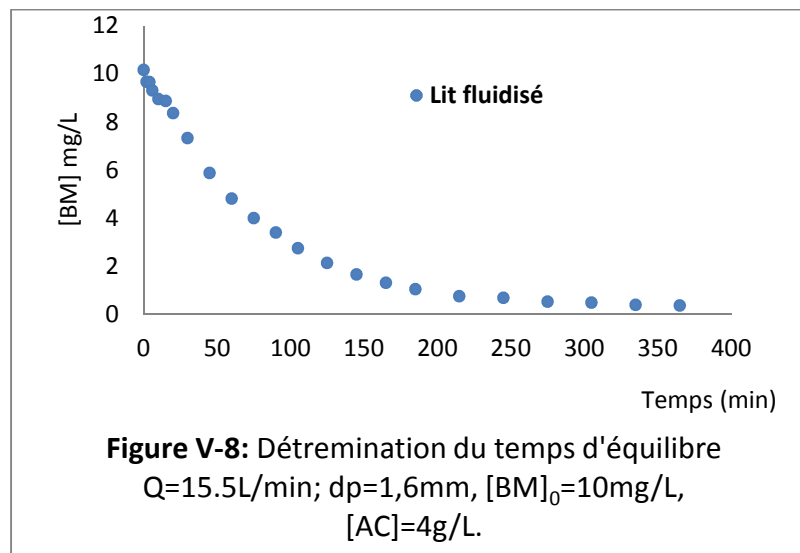
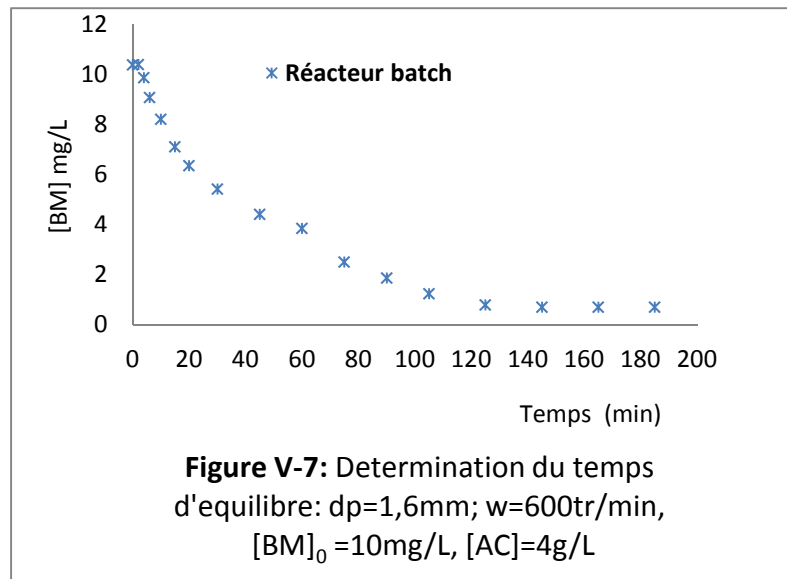
Ces écarts évalués sur l'intervalle de porosité compris entre ε_{mf} et 0,84 ne dépassent pas 2%.

V.2 Etude cinétique

V.2.1 Etudes des facteurs influents sur le taux d'adsorption

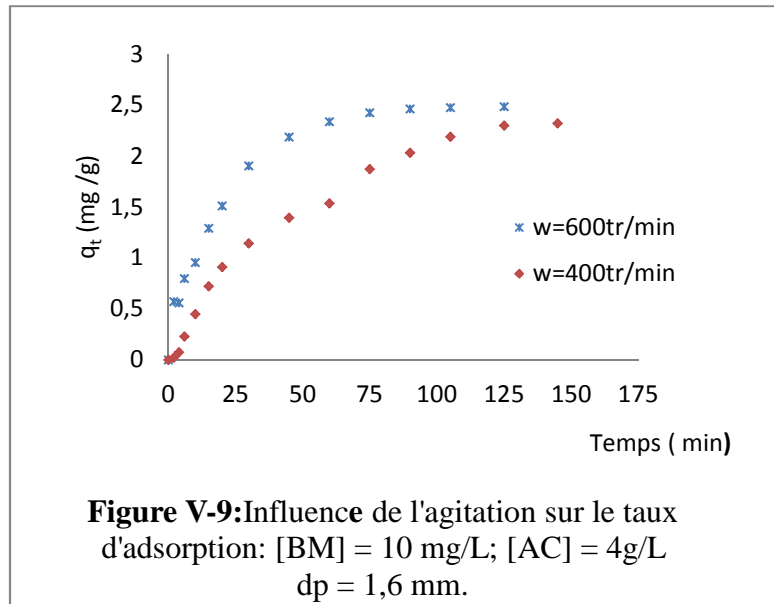
- **Détermination du temps d'équilibre**

Afin de déterminer le temps d'équilibre, des expériences ont été réalisées sur chaque installation utilisée que ça soit en lit fluidisé ou en réacteur batch et cela jusqu'à ce que la valeur de l'absorbance reste constante pendant un temps suffisamment long afin de s'assurer qu'il n'y est pas désorption. D'après les courbes ci-dessous on conclut que le temps d'équilibre est de l'ordre de 150 minutes pour le réacteur batch et de 300 minutes dans le cas du lit fluidisé. Ce temps est indépendant de la concentration initiale en BM, tandis que pour une granulométrie plus petite ($d_p=1\text{mm}$), on a constaté que ce temps est réduit à 120 et à 260min. Dans ce qui suivra on adoptera 150 et 300 min comme temps d'équilibre.



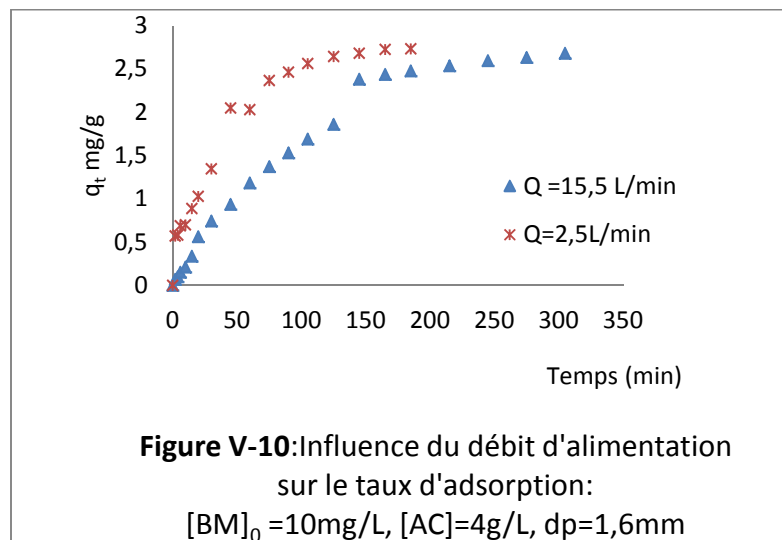
- **Influence de l'agitation (cas du réacteur batch)**

La quantité adsorbée croît avec l'augmentation de la vitesse d'agitation « w » la figure ci-dessous illustre cette tendance. L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions hydrodynamiques plus favorables au transfert de matière vers le grain. Si ce transfert s'effectue à travers le film d'épaisseur δ cette épaisseur de diffusion diminue quand la vitesse d'agitation augmente. Par ailleurs à l'équilibre, la vitesse d'agitation ne présente aucun effet sur la quantité adsorbée.



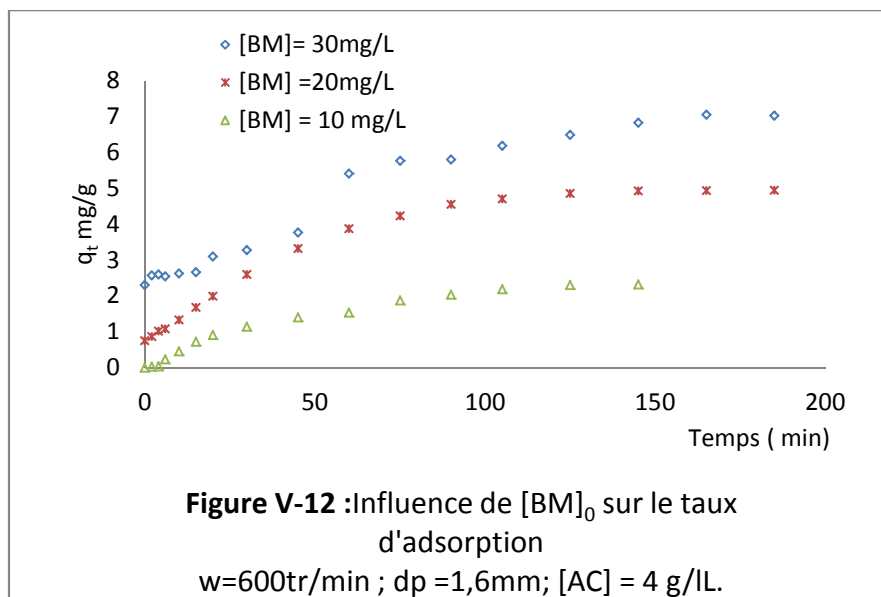
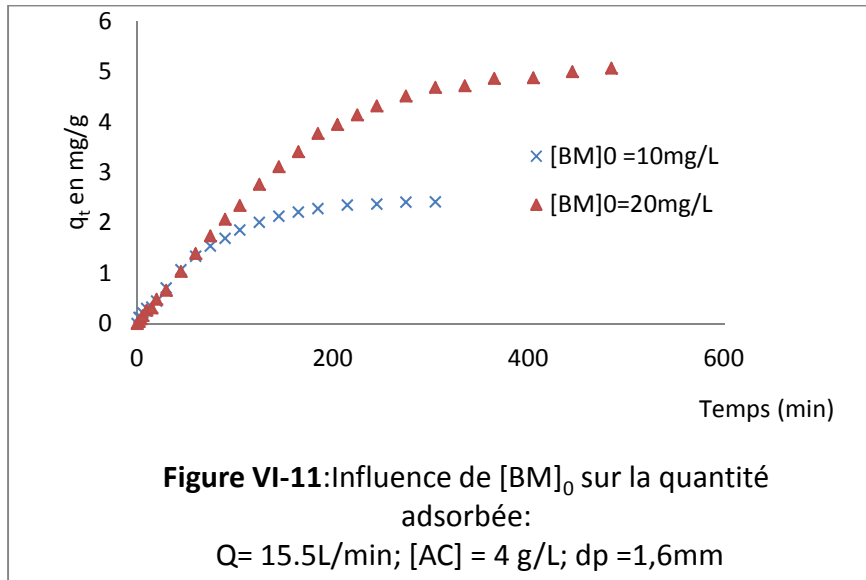
- **Influence du débit d'alimentation (cas du lit fluidisé)**

Sur la figure V-10, on remarque que l'augmentation du débit d'alimentation fait diminuer le taux d'adsorption du BM sur le charbon actif. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un grand débit engendre une grande hauteur de fluidisation donc plus d'agitation au sein de la solution ce qui favorise l'éloignement des particules de charbon des molécules de BM à adsorber donc diminution du temps et de surface de contact entre l'adsorbant (charbon actif) l'adsorbât (BM) d'où faible taux d'adsorption.



- **Influence de la concentration initiale de BM : $[BM]_0$**

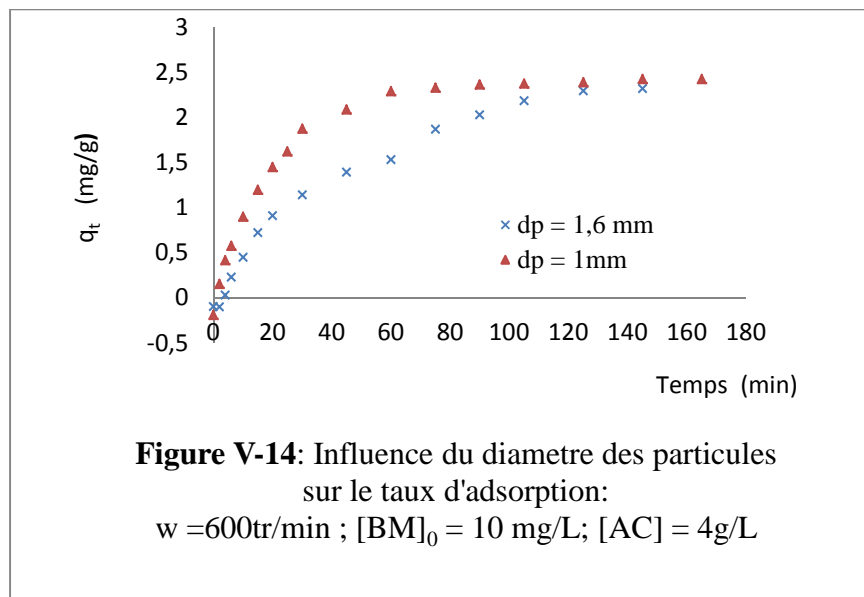
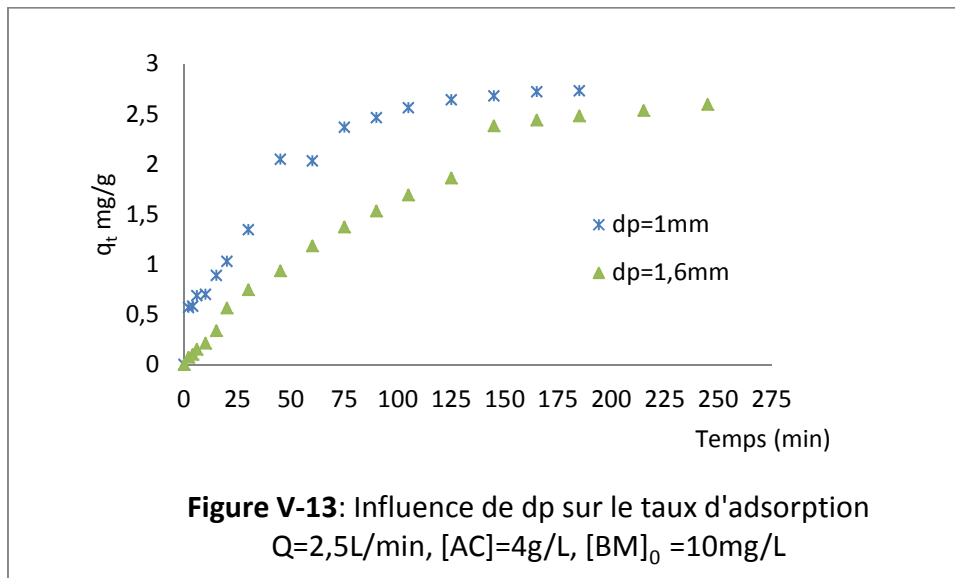
Le taux d'adsorption est plus important dans le cas de solutions concentrées en BM, ceci est illustré sur les figures V-11 et V-12. Cela est peut être du à la présence de sites actifs sur l'adsorbant non encore saturés.



- **Influence de la granulométrie**

Pour les deux modes de fonctionnement (figure V-13 et V-14), le taux d'adsorption est meilleur et encore plus rapide dans le cas de la petite granulométrie, ce qui en rapport avec la surface spécifique. En effet plus le diamètre des particules est petit plus sa surface spécifique est grande ce qui fait augmenter la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Tout de

même, on remarque qu'au temps d'équilibre, les taux adsorbés sont très proches cela est peut être du au fait que les deux granulométries sont du même ordre de grandeur.

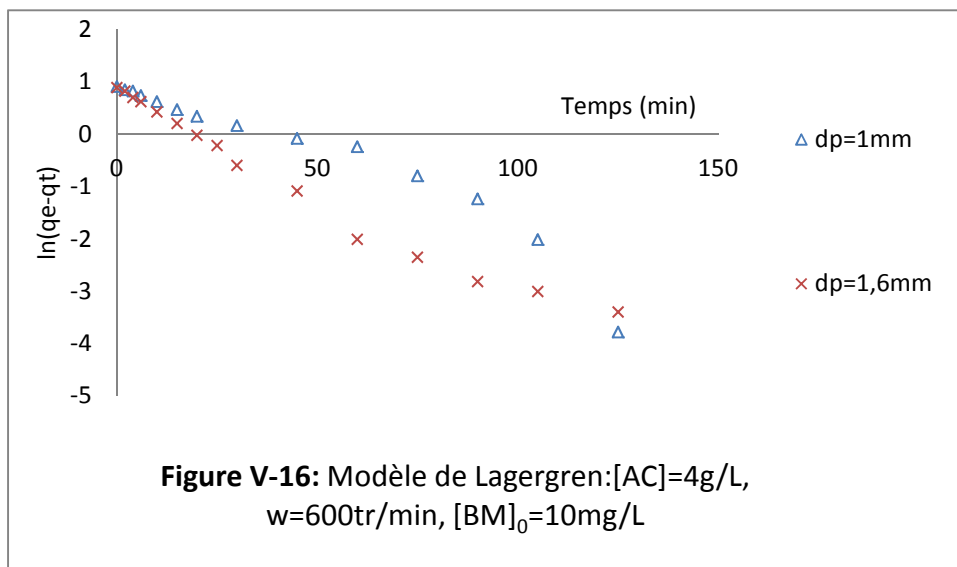
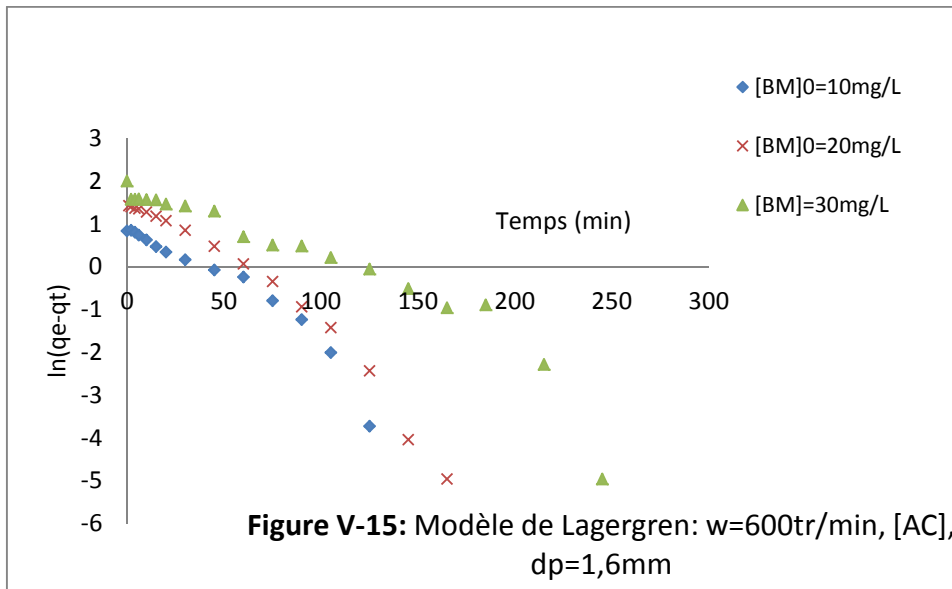


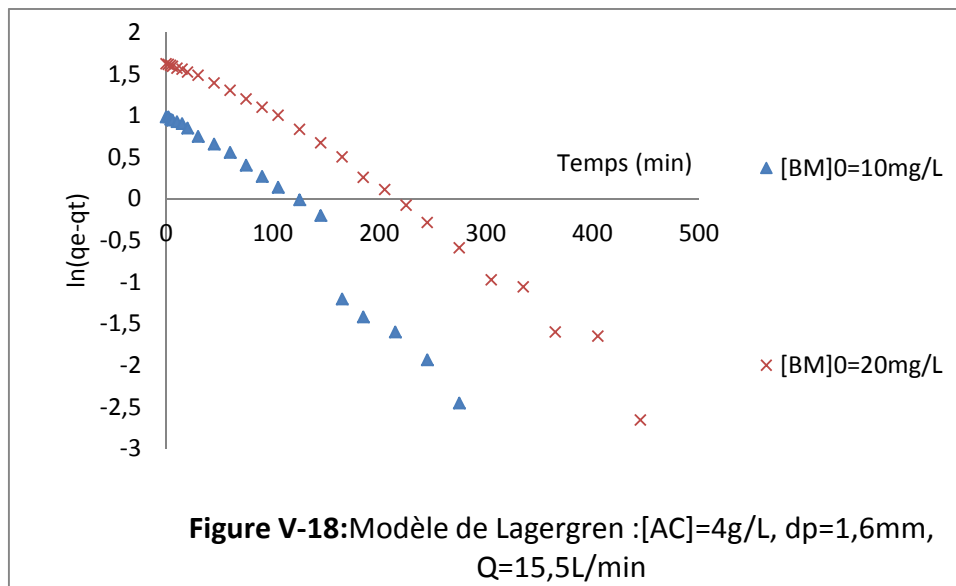
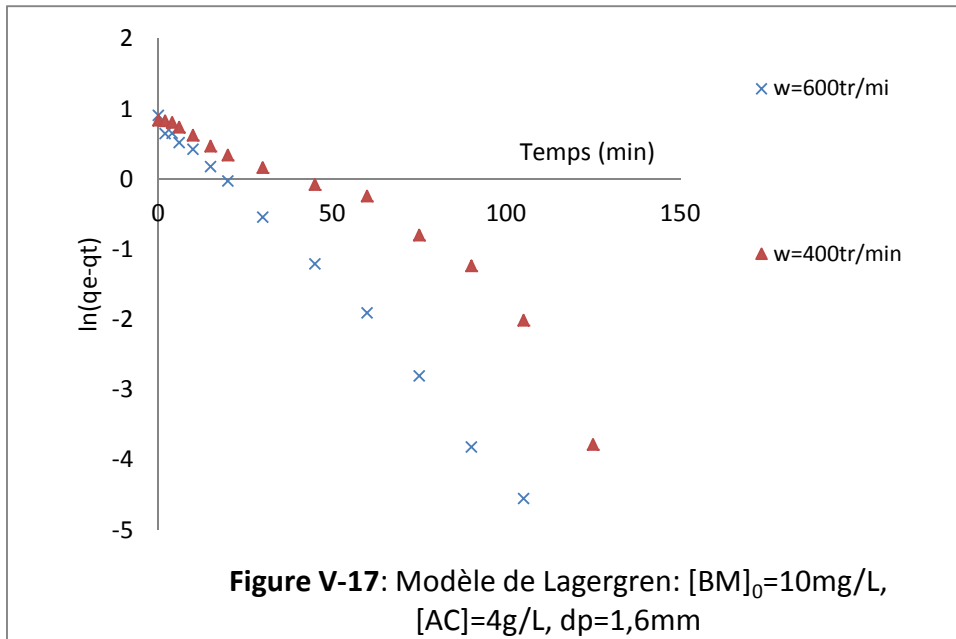
V.2.2 Etude cinétique

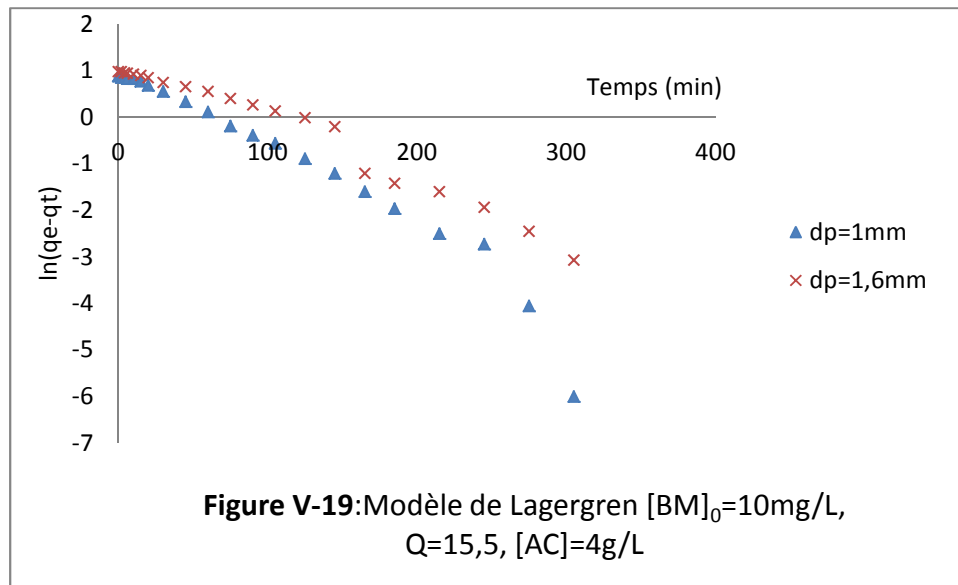
La vitesse d'une réaction ou d'un processus donné dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la concentration en réactifs, la nature du solvant, la température...etc. ici l'influence de $[BM]_0$, de la granulométrie et de la vitesse d'agitation ont été étudiés afin de déterminer l'étape limitante. Pour ce faire nous avons testé les trois modèles décrits dans le chapitre II.

• Cinétique du premier ordre (Modèle de Lagergren)

Pour examiner le mécanisme de sorption, nous avons déterminé les constantes de vitesse K_1 , la capacité de sorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélations (R^2) des droites obtenues en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps.







En observant les valeurs portées dans le tableau V-4, on remarque que la valeur de K_1 varie du sens inverse du diamètre des particules de charbon actif pour les deux modes de fonctionnement (batch et lit fluidisé). Dans le cas d'une petite agitation K_1 est plus important. La variation de K_1 est aléatoire en fonction de $[BM]_0$. Pour ce modèle, la plus grande quantité adsorbée à l'équilibre q_e est obtenue pour une grande concentration $[BM]_0$ et pour le réacteur à lit fluidisé. Dans la majorité des cas, les valeurs du coefficient de corrélation R^2 indique que la cinétique est du premier ordre.

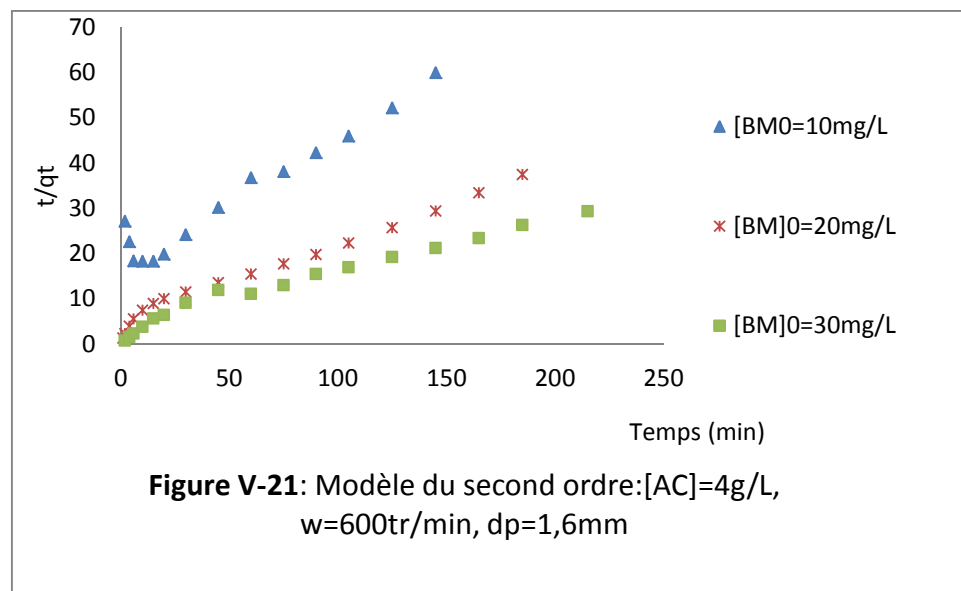
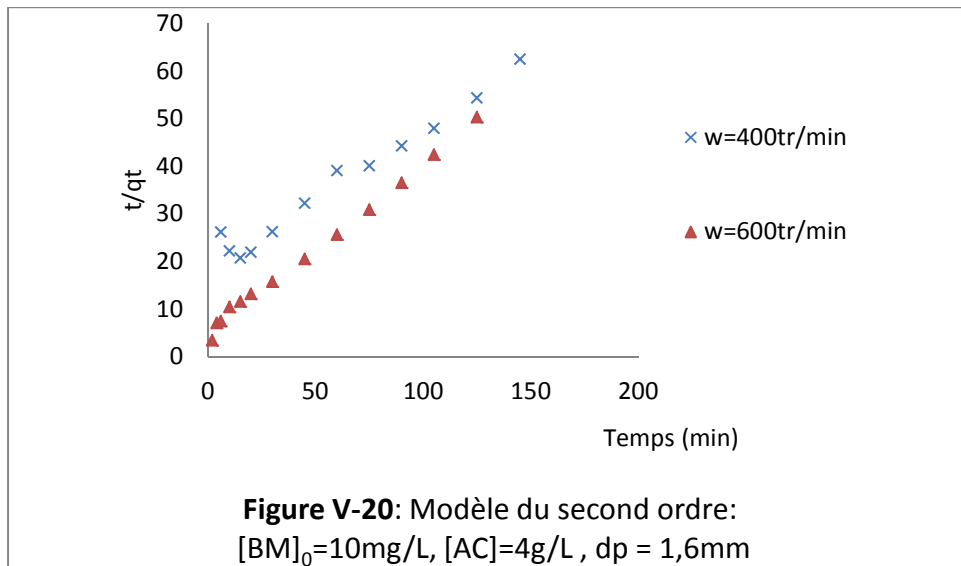
Tableau V-4 : Constantes du modèle de Lagergren

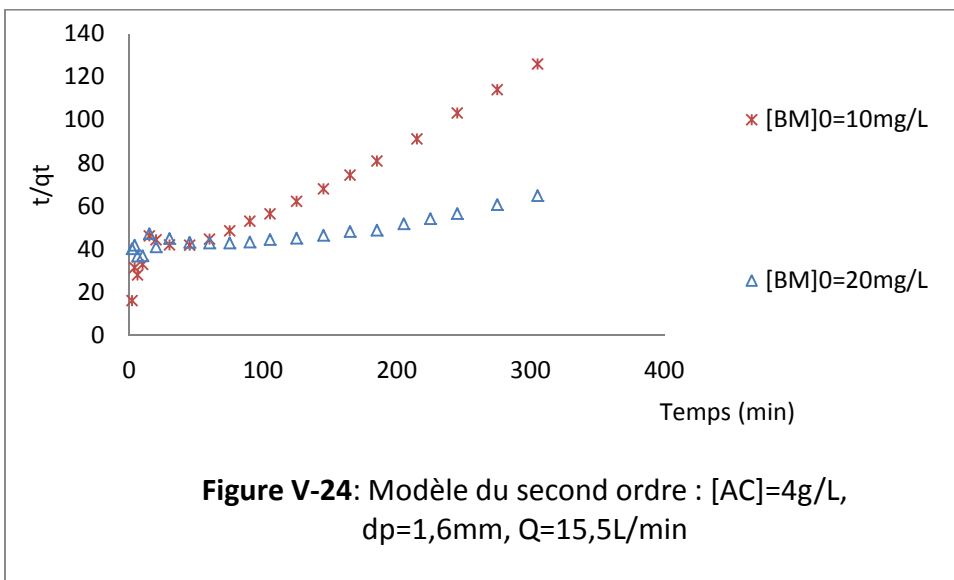
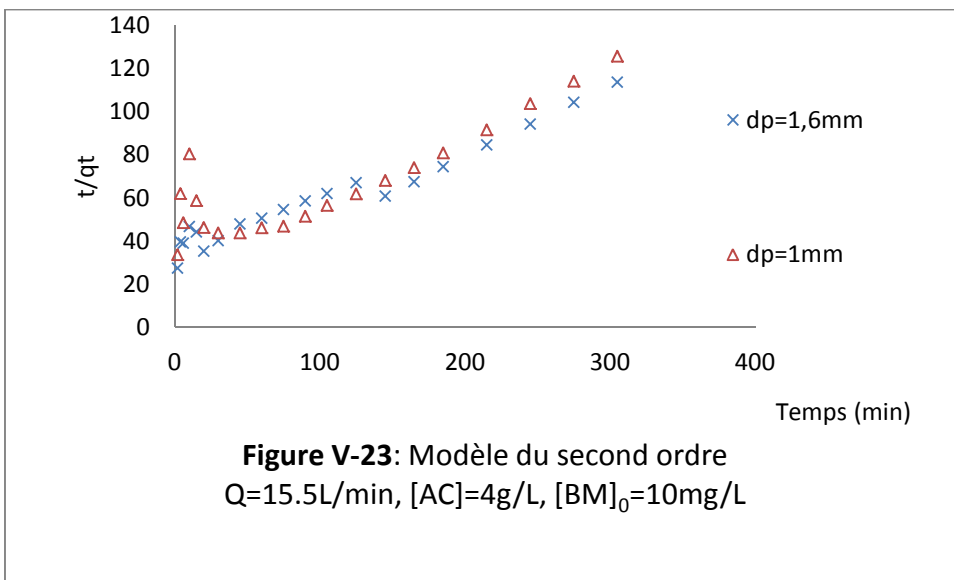
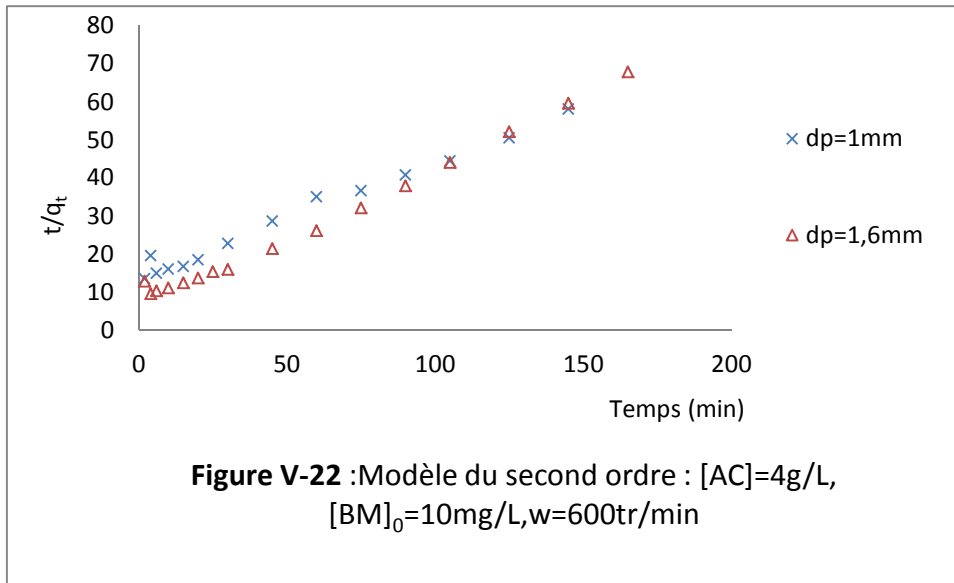
Paramètres	Batch					Lit fluidisé				
$[BM]_0$: mg/L	$K_1 \text{ min}^{-1}$	$R^2 \%$	q_{eexp}	q_{eth}	$\Delta q_e/q_e$	$K_1 \text{ min}^{-1}$	$R^2 \%$	q_{eexp}	q_{eth}	$\Delta q_e/q_e \%$
10	0,030	96,9	2,41	2,51	3,98	0,012	96,3	2,42	2,32	4,31
20										
30										
dp : mm	0,020	88,7	7,69	7,44	3,36					
1	0,037	94,8	2,85	2,49	14,45	0,018	91,8	2,68	3,17	15,45
1,6	0,030	96,9	2,41	2,51	3,98	0,012	96,3	2,42	2,32	4,31
W : tr/min	0,030	96,9	2,41	2,51	3,98					
600										
400	0,050	91,6	2,50	2,32	7,75					

$$\frac{\Delta q_e}{q_e} \% = \frac{|q_{eexp} - q_{eth}|}{q_{eth}} \times 100 \quad (V-5)$$

• **Modèle du second ordre**

Le modèle du second ordre est aussi testé pour l'étude de cette cinétique pour les deux modes (batch et lit fluidisé). Sur les figures V-20 à V-24 sont représentés les modèles du second ordre pour les différents paramètres que ça soit en lit fluidisé ou en réacteur batch.





Sur le tableau V-5, on remarque que la constante de vitesse K_2 diminue quand la concentration $[BM]_0$ et le diamètre des particules augmentent et cela est constaté pour les deux modes de fonctionnement. Tandis qu'une grande agitation diminue la valeur de K_2 .

A l'équilibre la plus grande quantité adsorbée (q_{eth}) est obtenue pour le réacteur batch et dans le cas de solution concentrée

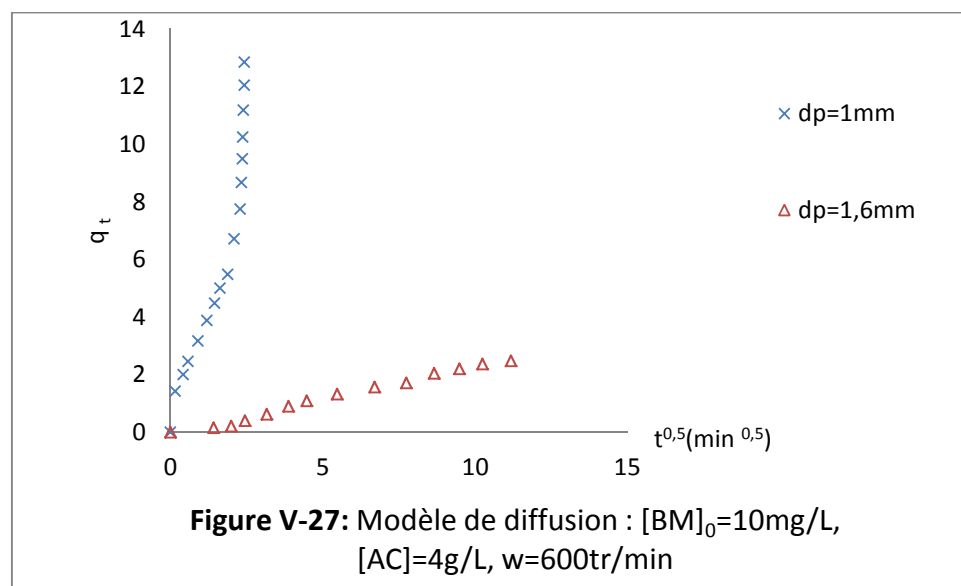
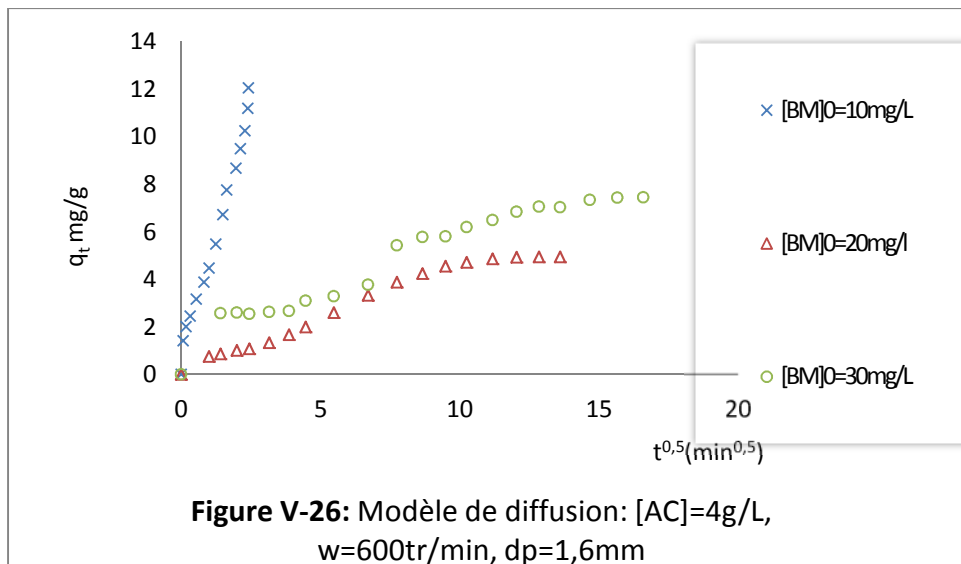
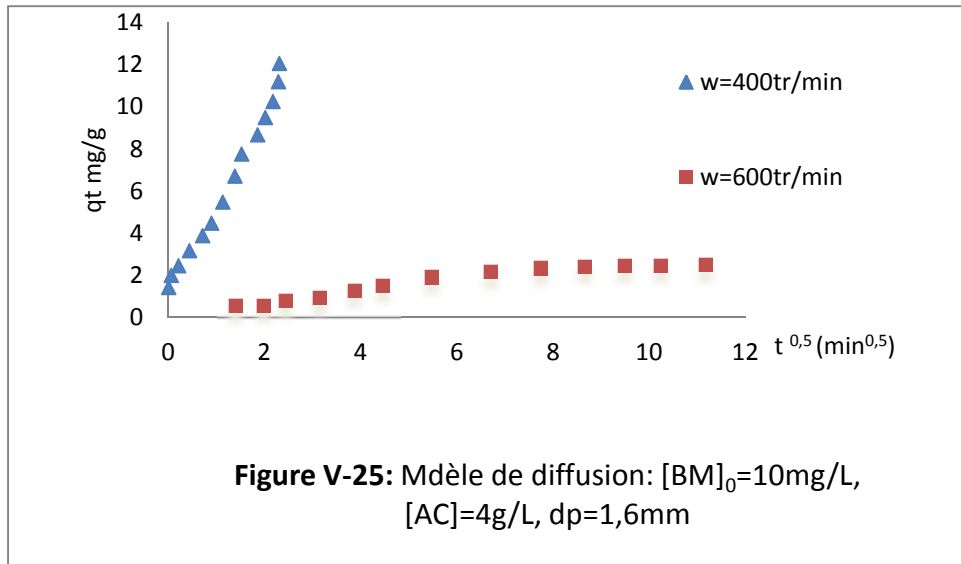
Tableau V-5 : Constantes du modèle du second ordre

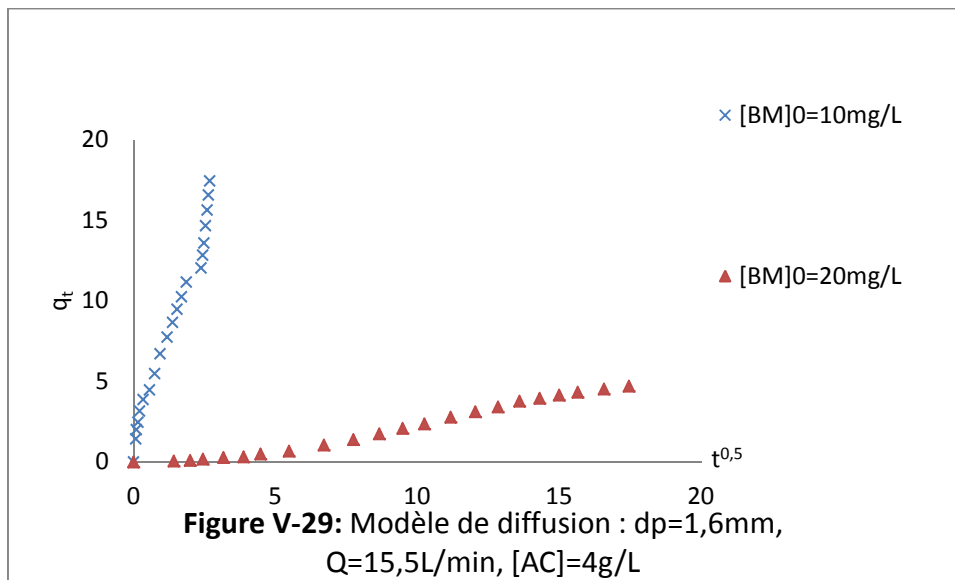
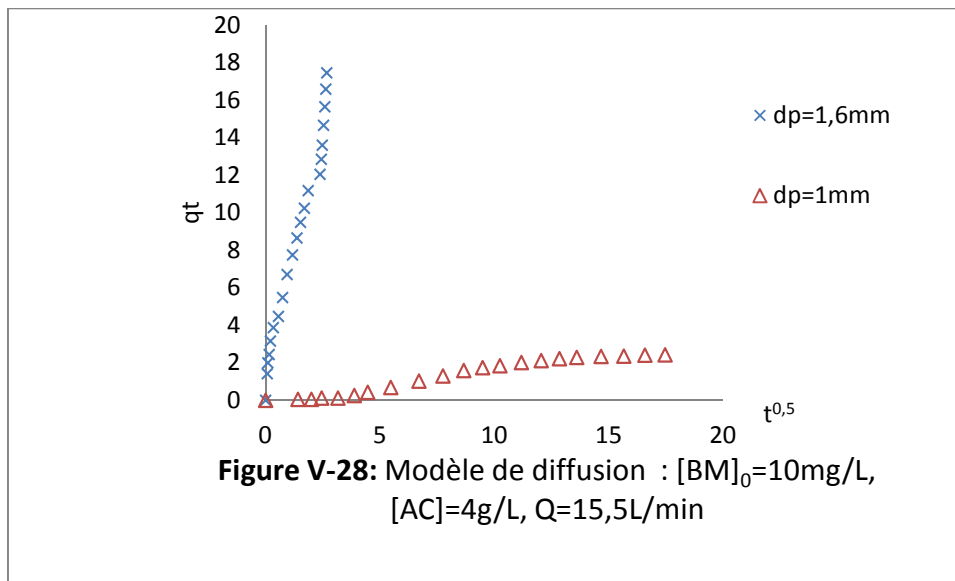
Paramètres	Batch					Lit fluidisé				
	$K_2 \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$R^2 \%$	q_{eexp}	q_{eth}	$\Delta q_e/q_e$	$K_2 \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$R^2 \%$	q_{eexp}	q_{eth}	$\Delta q_e/q_e$
$[BM]_0$: mg/L										
10	1,358	94,3	2,41	3,64	33,79	2,566	96,4	2,42	3,33	27,30
20	0,137	98,2	4,94	5,68	13,03	0,181	85,2	5,07	14,70	65,51
30	0,050	97,4	7,69	7,93	3,03					
dp : mm										
1	2,21	95,5	2,85	2,82	14,67	2,21	75,8	2,68	4,23	36,64
1,6	1,358	75,4	2,41	3,64	33,79	2,566	95,7	2,42	3,33	27,30
W : tr/min										
600	1,358	94,5	2,41	3,64	33,79					
400	1,595	97,7	2,50	3,49	28,37					

- **Modèle de diffusion : Modèle de Weber et Morris**

Le transport des molécules de BM du sein de la solution jusqu'à la surface du charbon actif se déroule en plusieurs étapes. L'ensemble du processus d'adsorption peut être contrôlé soit par la diffusion externe ou à travers le film de liquide qui entoure les particules d'adsorbant, la diffusion dans les pores, la diffusion sur la surface des pores ou par combinaison de deux ou plusieurs étapes.

L'application du modèle de diffusion pour les deux modes et par la variation de certains paramètres peut être vérifiée en examinant la linéarité des courbes obtenues en portant $q_t = f(t^{0.5})$.





Les figures V-25 à V-29 représentant les courbes $q_t = f(t^{0.5})$ liées au modèle de diffusion sont toutes sous forme d'un seul segment de droite ce qui laisse à dire que la diffusion des molécules de BM s'effectue en grande partie à la surface des grains de charbon actif (diffusion externe et non dans la microporosité), et cela quelque soit le mode de fonctionnement que ça soit en réacteur batch ou en lit fluidisé. Comme on a aussi observé que dans tous les cas la valeur de la constante « C » du modèle de diffusion est négligeable, on en conclue ainsi que la résistance au sein de la couche limite entourant les grains de charbon actif est très faible.

Que ça soit en lit fluidisé ou en mode batch, la valeur de la constante de vitesse K_d est plus importante (tableau V-6):

- Dans le cas de solutions diluées.
- De gros diamètres des particules de charbon.
- Dans le cas de bonne agitation (cas batch).

Tableau V-6 : Constantes du modèle de diffusion

Paramètres	Batch		Lit fluidisé	
	$K_d \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	$R^2 \%$	$K_d \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	$R^2 \%$
$[BM]_0$: mg/L				
10	4,295	98,4	5,297	97,3
20	0,396	96,2	0,253	97,8
30	0,422	93,6		
dp : mm				
1	0,171	95	0,171	95
1,6	4.295	97,3	5,297	97,3
W : tr/min				
400	4,228	98,3		
600	4.295	98.4		

- **Diffusivité apparente D_{app}**

Pour les deux modes de fonctionnement, on a calculé la valeur de D_{app} (en utilisant la relation II-7) et cela pour chaque granulométrie utilisée, bien sur en supposant que les grains de charbon sont de forme sphérique. Les résultats sont portés sur le tableau V-7.

Tableau V-7 : Valeurs de la diffusivité apparente

	Lit fluidisé		Batch	
	dp=0,1cm	dp=0,16cm	dp=0,1cm	dp=0,16cm
Temps d'équilibre (s)	15600	18000	7200	9000
$D_{app} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$9,61 \times 10^{-9}$	$2,13 \times 10^{-8}$	$2,08 \times 10^{-8}$	$4,26 \times 10^{-8}$

Une fois encore pour les deux modes de fonctionnement, les valeurs de la diffusivité apparente D_{app} qui sont toutes supérieures à $10^{-11} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ confirment que dans notre cas les deux résistances au transfert de matière externe et interne ont une égale importance dans la détermination du processus global.

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène BM sur charbon actif industriel a été effectuée dans un réacteur batch et dans un lit fluidisé en maintenant constants :

- Le pH de la solution : 6.
- La température de la solution : $25\pm 1^\circ\text{C}$.
- La concentration de l'adsorbant $[\text{AC}] = 4\text{g/L}$
- Volume de la solution à traiter : 1L (cas du réacteur batch).

L'équilibre est obtenu à :

- 300min : cas du réacteur à lit fluidisé.
- 150min : cas du réacteur batch.

L'étude des facteurs influents sur le taux d'adsorption révèle que :

- L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions hydrodynamiques plus favorables au transfert de matière vers le grain.
- L'augmentation du débit d'alimentation fait diminuer le taux d'adsorption du BM sur le charbon actif.
- La quantité de BM adsorbée est meilleure dans le cas de solutions concentrées, ce qui s'explique par la présence d'une quantité importante de sites actifs non saturés (importante concentration en adsorbat).
- Pour les deux modes de fonctionnement, le taux d'adsorption est meilleur et encore plus rapide dans le cas de la petite granulométrie, ce qui en rapport avec la surface spécifique.
- Le meilleur taux d'adsorption à l'équilibre ($5,07\text{mg/g}$) est obtenu dans le cas du réacteur à lit fluidisé pour $[\text{BM}]_0 = 20\text{mg/L}$.

La cinétique d'adsorption est modélisée en utilisant les trois modèles les plus utilisés dans la littérature.

La cinétique du premier ordre (Lagergren) nous révèle que :

- La constante de vitesse du modèle de Lagergren K_1 varie du sens inverse du diamètre des particules de charbon actif pour les deux modes de fonctionnement (batch et lit fluidisé).
- Dans le cas d'une grande agitation K_1 est plus important.
- La variation de K_1 est aléatoire en fonction de $[\text{BM}]_0$.

- Dans la majorité des cas, les valeurs du coefficient de corrélation R^2 indique que la cinétique est du premier ordre.

Modèle du pseudo second ordre

- Une grande agitation augmente la valeur de la constante de vitesse K_2 .
- K_2 diminue quand $[BM]_0$ et « dp » augmentent et cela est constaté pour les deux modes de fonctionnement.

Modèle de diffusion : Modèle de Weber et Morris

- La linéarité des courbes obtenues montre que la diffusion s'effectue sur la surface externe et la macroporosité non dans la microporosité.
- Que ça soit en lit fluidisé ou en mode batch, la valeur de la constante de vitesse K_d est plus importante :
 - Dans le cas de solutions diluées.
 - De gros diamètres des particules de charbon.

Les valeurs de la diffusivité apparente D_{app} sont toutes loin de 10^{-11} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour les deux modes de fonctionnement, ce qui veut dire que la diffusion intraparticulaire ne représente pas l'étape limitante du processus (Michelson et Cool (1975)).

Avantages et inconvénients des installations utilisées

- Montage de l'installation du lit fluidisé difficile à mettre en œuvre par rapport au réacteur batch.
- Présence fréquente de fuites dans la tuyauterie et les raccords
- Le temps d'équilibre est plus important en lit fluidisé presque le double qu'en réacteur batch.
- Dans le cas du lit fluidisé, à chaque fois qu'il faut changer les conditions de travail, il faut tout démonter et remonter.
- Surveillance permanente du débit d'alimentation qui tend toujours à varier.
- Dans le lit fluidisé le prélèvement des solutions nécessite pas la filtration contrairement au réacteur batch.

Perspectives

Comme perspectives il est souhaitable que ce travail se poursuive afin d'étudier l'influence d'autres paramètres pour mieux choisir l'installation la plus adéquate selon les besoins et les conditions de travail.

Ce travail, s'inscrivant dans le cadre des travaux développés sur le traitement des eaux par adsorption sur charbon actif au sein du laboratoire de Réacteurs, a été consacré à l'étude comparative de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur le charbon actif entre un lit fluidisé et un réacteur batch.

Pour ce faire, un montage expérimental a été conçu et réalisé au sein de notre laboratoire et ce travail expérimental avait un double objectif, puisqu'il a concerné à la fois une étude hydrodynamique du lit fluidisé et une étude comparative de la cinétique d'adsorption du BM sur le charbon actif entre un lit fluidisé et un réacteur batch.

L'étude hydrodynamique, réalisée dans le réacteur à lit fluidisé pour deux granulométries de charbon actif fluidisées par de l'eau de robinet à $25\pm 2^\circ\text{C}$, montre que la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) augmente avec la taille des grains de charbon actif. Nous avons procédé à une comparaison de ces valeurs expérimentales avec celles prédites par les corrélations de Noda et al. (1986) et Coltters & Riva (2004). Les résultats de cette comparaison montrent que les prédictions de la corrélation de Coltters & Rivas (2004) sont en bon accord avec l'expérience ($E\% \leq 10\%$) et sont nettement meilleures que celles de la corrélation de Noda et al. (1986), pour lesquelles des écarts de 32% sont obtenus. La porosité enregistrée dans le lit fluidisé augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement du fluide. On constate par ailleurs que la corrélation de Richardson & Zaki (1954) qui fait intervenir la vitesse de chute des particules permet de caractériser l'expansion des systèmes étudiés avec des prédictions très satisfaisantes et des écarts relatifs moyens qui ne dépassent pas 2%.

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I

Généralités sur le bleu de méthylène et charbon actif

Chapitre II

Adsorption

Chapitre III

Généralités sur la fluidisation

Chapitre IV
Techniques et mise en œuvre
expérimentale

Chapitre V

Résultats et interprétations

Conclusion

Références bibliographiques

Liste des figures

Nomenclature

Sommaire

Liste des annexes

Résumé

L'objectif de cette étude est le traitement des eaux usées chargées en bleu de méthylène par le procédé d'adsorption sur charbon actif dans un réacteur batch et un lit fluidisé.

Après la détermination des conditions opératoires appropriées, l'influence de la granulométrie de la concentration initiale en bleu de méthylène, du débit ainsi que la concentration en charbon actif est étudiée. L'étude cinétique a été effectuée en utilisant le modèle du premier ordre (Lagergren), du second ordre ainsi que de diffusion qui semble le plus adéquat. Comme nous avons effectué aussi une étude hydrodynamique pour déterminer la porosité du lit et la vitesse minimale de fluidisation.

La comparaison des performances de chacun des deux réacteurs utilisés montre que le réacteur à lit fluidisé est sensiblement meilleur que le réacteur batch.

Mots clé : Bleu de méthylène, adsorption, fluidisation, cinétique, vitesse minimal de fluidisation, porosité, hydrodynamique.