



HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques

N'guessan Joachim Krou

► **To cite this version:**

N'guessan Joachim Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2010. Français. NNT: 2010INPT0013 . tel-04272164

HAL Id: tel-04272164

<https://theses.hal.science/tel-04272164v1>

Submitted on 6 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

Présentée et soutenue par *N'guessan Joachim KROU*
Le 12 Mars 2010

Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques

JURY

<i>M. Jordan NIKOV</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Christophe BENGOA</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme. Sabine SOCHARD</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme. Marie-Hélène MANERO</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme. Caroline ANDRIANTSIFERANA</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Pascal ROCHE</i>	<i>Invité</i>
<i>Mme. Carine JULCOUR</i>	<i>Invité</i>
<i>M. Jean-Stéphane PIC</i>	<i>Invité</i>
<i>M. Henri DELMAS</i>	<i>Directeur de Thèse</i>

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie civil Et Procédés (MEGEP)*

Unité de recherche : *Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Toulouse*

Directeur de Thèse : *Henri DELMAS*

Remerciements

Tout d'abord, une pensée spéciale à Madame Anne-Marie Wilhelm et à son mari décédés en nous laissant souvenirs et peine..... Toutes mes pensées vont à leurs filles.

J'ai été accueilli en mars 2006 au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) au sein de l'équipe « Réactions et Réacteurs polyphasiques » dirigée par Monsieur Henri DELMAS. Qu'il trouve ici l'expression de mon respect et de mes remerciements, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et m'avoir permis de réaliser ce travail de recherche dans d'excellentes conditions, tant sur le plan matériel que humain. En tant que directeur de thèse, je le remercie également pour son suivi attentif, ses réflexions pertinentes et sa rigueur. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour l'intérêt et l'attention qu'il a portés à mon travail

Que Madame Caroline ANDRIANTSIFERANA, Maître de Conférences et Madame Carine JULCOUR Chargée de Recherche, trouvent ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance pour m'avoir encadré et encouragé tout au long de ces années, pour leur disponibilité quotidienne et leur aide inestimable. La rigueur, la patience et la grande sérénité font d'elles des encadrantes irremplaçables. Je ne saurais autant les remercier pour les innombrables heures passées à mes côtés au cours de ces années.

Que Monsieur Iordan NIKOV, Professeur à l'Université Lille 1, et Monsieur Christophe BENGUA, Professeur à l'Université Rovira en Espagne, soient remerciés pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Madame Marie-Hélène MANERO, Professeur à l'Institut universitaire de technologie (IUT) pour m'avoir fait l'honneur de présider la soutenance, ainsi que Monsieur Jean-Stéphane PIC, Maître de Conférences à l'INSA Toulouse, Madame Sabine SAUCHARD, Maître de Conférences à Tarbes et Monsieur Pascal ROCHE, Ingénieur de Recherche à Anjou Recherche qui ont accepté d'être membre du jury. Leurs questionnements et remarques précieuses ont été fort utiles quant à la finalisation de ce travail. Qu'il me soit plus particulièrement permis de dire toute ma reconnaissance à ceux qui se sont déplacés, parfois de très loin, pour participer à ce jury.

Je n'oublie pas tous les membres de l'équipe « Réactions et réacteurs polyphasiques ». J'aimerais remercier très sincèrement et amicalement mes collègues de bureau pour l'ambiance conviviale du quotidien : Marianne LE BIGAUT, la petite bretonne toujours souriante, Abdoulaye SEYNI et Benjamin BONFILS et surtout Madame Elham MOHAMED qui m'a beaucoup aidé tant au niveau des résultats expérimentaux que pour la constitution de mon dossier de soutenance.

Que Messieurs les techniciens, en particulier Lucien POLLINI, Ignace COGHE, Franck DUNGLAS, Jean-Louis NADALIN, Lahcen FARHI, Alain PONTIER, Alain MULLER, Rafik TAIA soient remerciés pour leur disponibilité, leur aide et les conseils techniques précieux qu'ils ont pu me fournir sur la partie expérimentale. Je n'oublie pas Madame Marie-Line PERN pour son aide précieuse quant à l'utilisation de la chromatographie en phase liquide. Je tiens à remercier spécialement Alain PHILIP, gardien du laboratoire pour m'avoir permis de commencer mes manips très tôt le matin, avant l'ouverture du laboratoire.

J'aimerais remercier très sincèrement et amicalement Madame Christine TAURINES et Madame Danièle BOUSCARY alias Dany, pour tous les services quotidiens qu'elles ont pu m'apporter, pour leur gentillesse et leur sourire. Je ne saurais oublier Mesdames Claudine LORENZON et Maria ESCOBAR MUNOZ pour la résolution de tous les petits et grands tracas administratifs.

J'adresse mes remerciements à tous les doctorants du laboratoire de génie chimique pour l'ambiance exceptionnelle qu'ils ont su créer. Je voudrais remercier tout particulièrement le « Ivory Team » (Julien LEVEQUE, notre babiman naturalisé, Hubi et Adam's, les vieux-pères, Romain GERS, l'anti-toulousain et mon petit Watt) pour leur conseil et aide, surtout dans les moments difficiles. Un petit mot pour Noura FAHIMI, fille agréable et toujours de bonne humeur.

Je voudrais remercier Adrien GOMEZ, un grand ami rencontré sur un banc d'amphi à l'ENSIACET en septembre 2002. Merci pour toutes ces années passées ensemble. Je n'oublie pas ses parents, qui sont pour moi une seconde famille.

Que les diverses stagiaires (Carolina, Filipa et Ekin) qui m'ont aidé et contribué au travail de cette thèse soient également remerciées.

Mes dernières pensées vont pour mes amis, ceux que je côtoie au quotidien tout comme ceux pour qui la distance n'est qu'un nombre sans grande importance. Qu'ils soient tous remerciés pour leur soutien moral précieux.

Un grand merci à Muriel LOPEZ pour m'avoir supporté tout au long de ces années ainsi que pour sa précieuse aide et son soutien indéfectible. Un clin d'œil à ses parents pour leur soutien et conseil tout au long de cette thèse.

Je tiens enfin à remercier du fond du cœur les membres de ma famille, qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus chaleureux pour leur soutien et leur présence.

Résumé

Ce travail a pour objectif de concevoir, de mettre en œuvre et de modéliser, un petit pilote de traitement d'eau afin d'enchaîner un grand nombre de cycles du procédé séquentiel AD-OX (ADsorption-OXydation) sur Charbon Actif (CA). On étudie l'évolution, au cours des cycles, de la capacité d'adsorption de différents charbons actifs (commerciaux et issus de la pyrolyse de boue de station d'épuration) sur différents effluents : modèle (phénol), colorant (tartrazine) et effluent industriel.

L'étude des performances, en adsorption puis oxydation alternées, a précisé les caractéristiques fondamentales du procédé AD-OX. Après la première régénération, le charbon a perdu une grande partie de son pouvoir adsorbant (environ 80%). Ce résultat est d'ailleurs le principal point commun des divers essais (sur des charbons très différents et sur des polluants également très différents) : les charbons sont très dégradés en tant qu'adsorbants et catalyseurs lors de la première oxydation, puis évoluent très peu au cours des cycles suivants. De nombreuses mesures sur ces charbons neufs et usagés aident à mieux appréhender ce phénomène : surface BET, porosité, analyse thermogravimétrique, composition chimique globale (CHNSO, EDX, ICP/AES), fonctions de surface, pH au point de charge nulle... La désactivation de l'adsorption semble essentiellement résulter de la fixation sur le charbon d'oligomères difficilement oxydés et qui réduisent fortement la microporosité.

Pour mieux interpréter ces expériences, des simulations numériques sont décrites dans cette étude. On a modélisé la première étape du procédé, le perçage du phénol sur un charbon commercial neuf, qui montre le rôle prépondérant de la diffusion de surface, puis le perçage sur CA usagé. Pour finir, on a développé un modèle de l'étape d'oxydation catalytique batch, une fois l'activité du charbon stabilisée, qui approche bien les données expérimentales sans aucun ajustement de paramètre.

Mots clés : Charbon actif, charbon de boue, diffusion, adsorption, oxydation, catalyse, OCVH, régénération, lit fixe, modélisation.

Abstract

This study aims to design, implement and model a small fixed bed reactor so that to perform a large number of consecutive Adsorption-Oxidation cycles over Activated Carbon (AC) for water treatment. The evolution of the adsorption capacity of various activated carbons (commercial and issued from sewage sludges) is investigated during the cycles treating different wastewaters: model (phenol), dye (tartrazine) and industrial effluent.

The measurement of the adsorption and oxidation performances has allowed to precise the features of the AD-OX process. The activated carbon has lost most of its adsorption capacity (80%) after the first oxidative regeneration.

This conclusion can be drawn for all experiments (with very different activated carbons and also different pollutants): the adsorptive and catalytic properties of the carbons are very much reduced during the first oxidation, but then remain rather stable over the subsequent cycles. Physico-chemical characterisation of fresh and aged activated carbons helps to better understand this phenomenon: BET surface area, porosity, thermogravimetry analysis, global chemical composition (CHNSO, EDX, ICP/AES), surface functional groups, pH at the point of zero charge ... The loss of adsorption capacity seems mainly to result from the chemisorption of oligomers, poorly oxidized and that significantly reduce the microporosity.

To better interpret these experiments, numerical simulations are also described in this study. Breakthrough curves of phenol adsorption have been simulated first for fresh commercial activated carbon, showing the dominating role of surface diffusion, then for aged carbon. Finally, a model has been developed to describe the batch catalytic oxidation step when AC activity is stabilized, that fits the experimental data satisfactorily without any parameter adjustment.

Keywords: activated carbon, sewage sludge based carbon, diffusion, adsorption, oxidation, catalysis, CWAO, regeneration, fixed bed, modelling.

Tables des matières

Nomenclatures	11
Introduction générale	15
Chapitre I : Etude bibliographique.....	19
1. Présentation de l'étude bibliographique.....	21
2. Les différentes techniques de traitement de l'eau.....	22
2.1. Les traitements biologiques	22
2.2. Les traitements physico-chimiques	22
2.3. Les traitements thermiques	24
2.4. Les procédés hybrides	24
3. L'adsorption.....	24
3.1. Les différents types d'adsorption.....	25
3.2. Les caractéristiques physiques d'un adsorbant.....	26
3.2.1. Structure poreuse	26
3.2.2. Surface spécifique des adsorbants.....	27
3.3. Processus de transport dans les adsorbants	27
3.4. Les différents types d'adsorbants	28
3.4.1. Les zéolithes.....	28
3.4.2. Les alumines activées	28
3.4.3. Les gels de silice.....	29
3.4.4. Les argiles activées	29
3.4.5. Les charbons actifs.....	29
3.5. Le charbon actif.....	29
3.5.1. Fabrication du charbon actif	29
3.5.2. Structure interne du charbon actif.....	31
3.5.3. Les différentes formes de conditionnement des charbons actifs	32
3.5.4. Propriétés physico-chimiques du charbon actif.....	33
3.5.5. Adsorption sur charbon actif du phénol et de ses dérivés	35
a. Nature des interactions mises en jeu	35
b. Adsorption irréversible du phénol	36
c. Adsorption des phénols substitués.....	36
3.6. Isotherme d'adsorption	38
3.6.1. Généralités sur les isothermes d'adsorption.....	38
3.6.2. Les différents types d'isothermes et de modèles d'adsorption	39
3.6.3. Courbes de perçage	40
4. Oxydation de polluants organiques	41
4.1. Les différents procédés d'oxydation.....	41
4.1.1. Oxydation avancée	41
4.1.2. Oxydation en voie humide	42
4.1.3. Oxydation Catalytique en Voie Humide.....	43

4.2.	Oxydation catalytique en voie humide du phénol	43
4.3.	Oxydation catalytique en voie humide de dérivés du phénol	45
4.4.	Schémas réactionnels et intermédiaires de réactions.....	48
5.	Régénération du charbon actif.....	49
5.1.	Méthodes de régénération classiques	49
5.2.	Régénération par oxydation	50
6.	Le procédé AD-OX	51

Chapitre II : Moyens expérimentaux mis en œuvre 53

1.	Les effluents étudiés, les charbons et l'oxydant.....	55
1.1.	Le phénol.....	55
1.2.	La tartrazine	57
1.3.	Les effluents réels A et B	57
1.4.	Les charbons actifs	59
1.4.1.	<i>Les charbons actifs commerciaux</i>	60
1.4.2.	<i>Les charbons de boue : C_DMAD et Hardened SA_DRAW</i>	60
1.5.	L'oxydant.....	61
2.	Techniques analytiques	61
2.1.	Méthodes d'analyses des solutions liquides	61
2.1.1.	<i>Chromatographie Haute Performance en Phase Liquide ou HPLC.....</i>	61
2.1.2.	<i>Mesures globales de la pollution organique</i>	64
2.2.	Méthodes de caractérisation du charbon actif	67
2.2.1.	<i>Porosimétrie à gaz</i>	67
2.2.2.	<i>La pycnométrie à hélium</i>	69
2.2.3.	<i>La thermogravimétrie (ATG).....</i>	70
2.2.4.	<i>Analyses des propriétés physico-chimiques des charbons actifs utilisés</i>	70
2.3.	Méthode d'analyse des gaz.....	72
2.3.1.	<i>Principe de fonctionnement</i>	72
2.3.2.	<i>Opérations de réglage du zéro et de l'échelle.....</i>	73
3.	Approche expérimentale	74
3.1.	Principe du procédé AD-OX	74
3.2.	Dispositifs expérimentaux.....	75
3.3.	Conditions opératoires	78
3.4.	Description de la phase d'adsorption.....	79
3.5.	Description de la phase d'oxydation	80

Chapitre III : Etude des performances du procédé AD-OX pour traiter différents types d'effluents 82

1.	Caractérisation des différents charbons actifs utilisés	84
2.	Traitement d'un polluant aromatique modèle : le phénol.....	88
2.1.	Etape d'adsorption	89
2.1.1.	<i>Les isothermes d'adsorption des CA F22, L27, C_DMAD et Hardened SA_DRAW</i>	89
2.1.2.	<i>Le Procédé AD-OX - Cycles longs.....</i>	90

a.	Les courbes de percée : suivi de 5 cycles.....	91
b.	Evolution des quantités de phénol adsorbées au cours des cycles	93
c.	Evolution des propriétés structurales des charbons	95
d.	Analyse thermogravimétrique des charbons actifs F22 et C_DMAD	97
2.1.3.	<i>Procédé AD-OX avec le charbon F22 – Cycles courts</i>	98
a.	Etude préliminaire : perçage sur le charbon F22 ayant subi une oxydation préalable du charbon à l'eau distillée.....	98
b.	Procédé AD-OX réel - Cycles courts.....	100
c.	Evolution des propriétés structurales du charbon	103
d.	Analyse thermogravimétrique des charbons des deux procédés courts	104
2.2.	Etape d'oxydation : destruction de la pollution	106
2.2.1.	<i>Oxydation- Cycles longs</i>	106
a.	Evolution de la concentration de phénol au cours de l'oxydation	106
b.	Evolution de la DCO au cours des cycles d'oxydation sur le F22.....	109
2.2.2.	<i>Oxydations – Cycles courts</i>	110
3.	Traitement d'un colorant modèle : la tartrazine.....	115
3.1.	Etape d'adsorption	116
3.1.1.	<i>Isotherme d'adsorption de la tartrazine sur le F22</i>	116
3.1.2.	<i>Conditions opératoires des perçages</i>	117
3.1.3.	<i>Courbes de percée</i>	117
3.1.4.	<i>Evolution des quantités de tartrazine adsorbées au cours des cycles</i>	118
3.1.5.	<i>Evolution des propriétés structurales du charbon</i>	119
3.1.6.	<i>Analyse thermogravimétrique</i>	120
3.2.	Etape d'oxydation.....	120
4.	Application du procédé AD-OX à un effluent réel	122
4.1.	Etape d'adsorption	122
4.1.1.	<i>Isotherme d'adsorption de l'effluent réel sur le S23</i>	122
4.1.2.	<i>Conditions opératoires des perçages</i>	123
4.1.3.	<i>Courbes de percée</i>	124
4.1.4.	<i>Evolutions des propriétés structurales du charbon</i>	127
4.1.5.	<i>Analyse thermogravimétrique</i>	128
4.2.	Etapes d'oxydation	129
5.	Conclusion	131
Chapitre IV : Modélisation du procédé AD-OX		133
1.	Introduction	135
1.1.	Rappels sur le procédé AD-OX.....	135
1.2.	Problématique et démarche adoptée	135
2.	Modélisation de l'étape d'adsorption	136
2.1.	Hypothèses du modèle de perçage	136
2.2.	Equations du modèle	137
2.3.	Paramètres du modèle	138
2.4.	Méthode numérique	138
2.5.	Résultats des simulations	139
2.5.1.	<i>Validation de la méthode numérique</i>	139
2.5.2.	<i>Résultats préliminaires pour le charbon neuf</i>	140

2.5.3.	<i>Optimisation de la diffusivité effective sur CA neuf.....</i>	142
2.5.4.	<i>Optimisation des propriétés du CA usagé</i>	143
3.	Modélisation de l'étape d'oxydation.....	146
3.1.	Hypothèses du modèle d'oxydation	146
3.2.	Equations du modèle	147
3.3.	Résolution numérique du système complet	150
3.4.	Paramètres du modèle	152
3.4.1.	<i>Propriétés du charbon actif usagé</i>	152
3.4.2.	<i>Paramètres cinétiques.....</i>	152
3.4.3.	<i>Paramètres des isothermes d'adsorption</i>	153
3.4.4.	<i>Autres paramètres</i>	154
3.5.	Résultats et discussion	156
3.5.1.	<i>Simulation préliminaire : oxydation à température constante</i>	156
a.	<i>Réacteur parfaitement mélangé</i>	157
b.	<i>Réacteur piston-dispersion</i>	158
c.	<i>Interprétation des résultats préliminaires</i>	160
3.5.2.	<i>Simulation intégrant les variations de température en début d'oxydation ...</i>	161
a.	<i>Description du profil de température durant la période de chauffe</i>	161
b.	<i>Résultats du modèle et comparaison à l'expérience</i>	162
4.	Conclusion	166
	Conclusion générale	169
	Annexes	175
	Références bibliographiques	191

Listes des figures

Figure I-1 : Schéma de l'adsorption physique (Thèse Lemaire, 2004).	26
Figure I-2 : Représentation schématique des différents types de pores.....	26
Figure I-3 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption.....	28
Figure I-4 : Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b).....	32
Figure I-5 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif en fonction du pH de la solution aqueuse.....	34
Figure I-6 : Molécules étudiées par Garcia-Araya et coll. (2003).....	37
Figure I-7 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Giles et Smith, 1974)	39
Figure I-8 : Courbe de perçage pour un lit fixe ; C_{sortie} - concentration en sortie de lit fixe ; C_0 - concentration d'alimentation ; C_p - concentration de sortie maximale tolérée (perçage)	41
Figure I-9 : Schéma réactionnel de l'oxydation non catalytique du phénol	48
Figure I-10 : Schéma réactionnel de l'oxydation du phénol sur charbon actif.....	49
Figure II-1 : Molécules présentes dans les effluents réels.....	59
Figure II-2 : Schéma de principe de l'HPLC	62
Figure II-3 : Four Thermostat DRB 200 et spectrophotomètre DR/2500	65
Figure II-4 : Réacteur à DCO et matras munis de réfrigérants	66
Figure II-5 : Diagramme de fonctionnement simplifié du pycnomètre à hélium.....	69
Figure II-6 : Multi-Gas Analyzer (MGA3000)	72
Figure II-7 : Schéma du procédé AD-OX	76
Figure III- 1 : Isothermes d'adsorption du phénol à 25°C sur les charbons PICA F22, PICA L27, C_DMAD et Hardened SA_DRAW.....	89
Figure III- 2 : Courbes de perçage sur charbon PICA F22 frais puis après un à quatre cycles AD-OX - $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{CA} = 7,23 \text{ g}$ - $T = 298,15 \text{ K}$	92
Figure III- 3 : Courbes de perçage sur charbon C_DMAD frais puis après un à quatre cycles AD-OX - $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{CA} = 10,05 \text{ g}$ - $T = 298,15 \text{ K}$	92
Figure III- 4 : Comparaison des quantités de phénol adsorbées au cours des cycles pour les CA F22 et C_DMAD (: quantité totale de phénol adsorbée au cours du perçage 1 - : somme des quantités adsorbées du perçage 2 au perçage 5).....	94
Figure III- 5 : Comparaison des pourcentages de phénol adsorbé au cours des cycles par rapport à la quantité de phénol apportée par l'alimentation pour les F22 et le C_DMAD (: Pourcentage total adsorbé au cours du perçage 1)	95
Figure III- 6 : Analyse thermogravimétrique du charbon actif F22 après 5 cycles AD-OX.....	97
Figure III- 7 : Analyse thermogravimétrique du charbon actif C_DMAD après 5 cycles AD-OX.....	97

Figure III- 8 : Courbes de perçage $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 7,23 \text{ g}$ - $m_{cA}' = 7,31 \text{ g}$	99
Figure III- 9 : Courbes de perçage sur charbon F22 au cours de 8 cycles AD-OX $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 7,54 \text{ g}$	101
Figure III- 10 : Courbes de perçage sur charbon F22 au cours de 8 cycles AD-OX et oxydation préalable à l'eau - $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 7,31 \text{ g}$	101
Figure III- 11 : Comparaison des quantités de phénol adsorbées au cours des cycles pour le CA F22 sans oxydation préalable à l'eau (: quantité totale de phénol adsorbée au cours du perçage 1 - : somme des quantités adsorbées du perçage 2 au perçage 8)	102
Figure III- 12 : Comparaison des quantités de phénol adsorbées au cours des cycles pour le CA F22 avec ou sans oxydation préalable à l'eau (: quantités adsorbées correspondant aux perçages sans oxydation à l'eau - : quantités adsorbées correspondant aux perçages avec oxydation sans phénol)	103
Figure III- 13 : Analyse thermogravimétrique du charbon actif F22 après 8 cycles AD-OX sans oxydation préalable	104
Figure III- 14 : Comparaison des analyses thermogravimétriques du charbon actif F22 après 8 cycles AD-OX (avec ou sans oxydation du phénol)	105
Figure III- 15 : Evolution de la concentration du phénol lors de l'étape d'oxydation des 5 cycles longs (Charbon saturé) du procédé AD-OX sur le charbon F22 - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 7,23 \text{ g}$	107
Figure III- 16 : Evolution de la concentration du phénol lors de l'étape d'oxydation des 5 cycles longs (Charbon saturé) du procédé AD-OX sur le charbon C_DMAD - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 10,05 \text{ g}$	107
Figure III- 17 : Evolution sur 4 cycles la DCO maximale et finale en phase liquide lors de l'oxydation sur le F22. DCO Totale à 30 min DCO Totale à la fin de l'oxydation, 480min Contribution du phénol à la DCO finale	109
Figure III- 18 : Evolution de la DCO de la solution lors de l'étape d'oxydation des 5 cycles longs (Charbon saturé) sur le charbon F22 - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ (phénol)- $m_{cA} = 7,23 \text{ g}$	109
Figure III- 19 : Evolution de la concentration du CO_2 lors de l'oxydation avec et sans phénol (F22).....	111
Figure III- 20 : Evolution de la concentration du phénol (à gauche) et de la DCO (à droite) lors de l'étape d'oxydation des 8 cycles du procédé AD-OX réel (adsorption limitée) sur le charbon F22 - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ (phénol) - $m_{cA} = 7,54 \text{ g}$	112
Figure III- 21 : Evolution de la concentration du phénol (à gauche) et de la DCO (à droite) lors de l'étape d'oxydation des 8 cycles du procédé AD-OX réel (adsorption limitée) avec oxydation préalable sur le charbon F22 - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ (phénol)- $m_{cA} = 7,31 \text{ g}$	112
Figure III- 22 : Comparaison de la DCO entre le début de l'oxydation sur le F22 sans pré-oxydation et la fin (: DCO Totale au bout de 30 min - : DCO Totale à la fin de l'oxydation, 240 min - Contribution du phénol à la DCO finale)	114
Figure III- 23 : Evolution de la concentration de CO_2 lors de l'étape d'oxydation des 8 cycles du procédé AD-OX réel (adsorption limitée) sur le charbon F22 - $Q_{\text{air}} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 7,54 \text{ g}$	115

Figure III- 24 : Isotherme d'adsorption de la tartrazine à 25°C sur le charbon PICA F22.....	116
Figure III- 25 : Courbes de perçage sur charbon F22 frais puis après un et deux cycles AD-OX pour la tartrazine. $Q = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 0,94 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 25,63 \text{ g}$	117
Figure III- 26 : Comparaison de quantités de tartrazine adsorbées au cours des cycles pour le F22 (: quantité totale tartrazine adsorbée au cours du perçage 1 - : somme des quantités adsorbées des perçages 2 et 3).....	118
Figure III- 27 : Analyse thermogravimétrique du charbon actif F22 après 3 cycles AD-OX avec la tartrazine.....	120
Figure III- 28 : Evolution de la concentration de la tartrazine lors de l'étape d'oxydation des 3 cycles du procédé AD-OX - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 0,94 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 25,63 \text{ g}$	121
Figure III- 29 : Isotherme d'adsorption de l'effluent réel sur le charbon actif PICA S23.....	123
Figure III- 30 : Courbes de perçage sur charbon frais puis après un et 16 cycles AD-OX (adsorption de l'effluent réel) $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $\text{DCO}_0 = 290 \text{ mg.L}^{-1}$ - $m_{cA} = 7,76 \text{ g}$ - $m_{cA}' = 7,73 \text{ g}$	124
Figure III- 31 : Courbes des perçages 1 à 7- $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $\text{DCO}_0 = 290 \text{ mg.L}^{-1}$ - $m_{cA} = 7,76 \text{ g}$	125
Figure III- 32 : Courbes des perçages 8 à 17 - $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $\text{DCO}_0 = 290 \text{ mg.L}^{-1}$ - $m_{cA}' = 7,73 \text{ g}$	125
Figure III- 33 : Comparaison de quantités d'effluent adsorbées au cours des cycles pour le F22 (: somme des quantités adsorbées des perçages 2 à 17).....	127
Figure III- 34 : Analyse thermogravimétrique du charbon actif S23 après 17 cycles AD-OX avec l'effluent réel.....	128
Figure III- 35 : Production de CO_2 en fonction du temps lors de l'oxydation de l'effluent réel sur le charbon S23.....	130
Figure IV- 1 : Comparaison des résultats de simulation obtenus avec le programme Fortran et le logiciel COMSOL - Evolution de la concentration du polluant en sortie du lit fixe.....	140
Figure IV- 2 : Simulation du perçage sur le charbon neuf en ne considérant que la diffusivité poreuse - Comparaison à l'expérience.....	141
Figure IV- 3 : Simulation du perçage sur charbon neuf après optimisation de la diffusivité effective - Comparaison à l'expérience.....	142
Figure IV- 4 : Simulation du perçage sur charbon usagé après optimisation de ses propriétés - Comparaison à l'expérience.....	144
Figure IV- 5 : Isothermes d'adsorption du phénol sur le F22 neuf (exp) et usagé (modèle) à 25°C.....	144
Figure IV- 6 : Schéma simplifié du procédé AD-OX.....	146
Figure IV- 7 : Domaines Réacteur (a) et Particule (b) et frontières associées (en italique).....	151
Figure IV- 8 : Maillage des domaines « Réacteur » et « Particule ».....	152
Figure IV- 9 : Isotherme du phénol sur le CA usagé (PICA F22) à 150°C.....	154

Figure IV- 10 : Evolution des concentrations de phénol et d'oxygène en fonction du temps, respectivement dans le bac (C_{bac}) et le grain de catalyseur (CB) : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$; $Q_{air} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$; $(C_0)_{25^\circ\text{C}} = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$; $P_{totale} = 50 \text{ bar}$; $T = 423,15 \text{ K}$	158
Figure IV- 11 : Evolution de la concentration de phénol dans le bac (C_b) en fonction du temps (C_{exp} = profil de concentration expérimental - C_{mod} = profils simulés) : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$; $Q_{air} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$; $(C_0)_{25^\circ\text{C}} = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$; $P_{totale} = 50 \text{ bar}$; $T = 423,15 \text{ K}$	159
Figure IV- 12 : Profils axiaux de concentration de phénol dans le réacteur ($x = z/L_R$) à différents temps d'oxydation : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$; $Q_{air} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$; $(C_0)_{25^\circ\text{C}} = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$; $P_{totale} = 50 \text{ bar}$; $T = 423,15 \text{ K}$	159
Figure IV- 13 : Profils axiaux de concentration d'oxygène dissous dans le réacteur ($x = z/L_R$) à différents temps d'oxydation : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$; $Q_{air} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$; $(C_0)_{25^\circ\text{C}} = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$; $P_{totale} = 50 \text{ bar}$; $T = 423,15 \text{ K}$	160
Figure IV- 14 : Evolution de la température (expérimentale et modèle) durant la période de chauffe.....	162
Figure IV- 15 : Evolution de la concentration de phénol dans le bac lors de l'étape d'oxydation (C_{exp} = profil de concentration expérimental - C_{mod} = profil simulé) - m_{CA} (F22) = 7,23 g ; $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$; $Q_{air} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$; $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$; $P_{totale} = 50 \text{ bar}$; $T = 423,15 \text{ K}$	163
Figure IV- 16 : Profils de concentration de phénol dans le grain situé à la côte $x = 0,5$ du réacteur, pour différents temps d'oxydation ($R = r/r_p$, $x = z/L_R$) : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$; $Q_{air} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$; $(C_0)_{25^\circ\text{C}} = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$; $P_{totale} = 50 \text{ bars}$; $T = 423,15 \text{ K}$	164
Figure IV- 17 : Profils de concentration d'oxygène dans le grain situé à la côte $x = 0,5$ du réacteur, pour différents temps d'oxydation ($R = r/r_p$, $x = z/L_R$) : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$; $Q_{air} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$; $(C_0)_{25^\circ\text{C}} = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$; $P_{totale} = 50 \text{ bar}$; $T = 423,15 \text{ K}$	165

Liste des tableaux

Tableau I - 1 : Exemple de répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979)	27
Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques du phénol	56
Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques de la tartrazine.....	57
Tableau II-3 : Caractéristiques moyennes des effluents (données usine).....	58
Tableau II-4 : Principales caractéristiques des charbons actifs étudiés (données fabricant).....	60
Tableau II-5 : Méthodes de séparation HPLC pour le suivi des polluants	63
Tableau II-6 : Principaux éléments de l'installation du procédé AD-OX	77
Tableau II-7 : Conditions opératoires du procédé AD-OX avec les charbons C_DMAD et PICA S23.....	78
Tableau II-8 : Conditions opératoires du procédé AD-OX avec le charbon F22	79
Tableau III- 1 : Propriétés physiques des charbons actifs avant utilisation.....	84
Tableau III- 2 : Teneur en cendres des différents charbons actifs utilisés.....	85
Tableau III- 3 : Composition en métaux des charbons actifs, estimée à partir de l'analyse des lixiviats par ICP-AES.....	86
Tableau III- 4 : Analyses élémentaires de charbons actifs commerciaux et du SA_DRAW.....	87
Tableau III- 5 : Résultats de l'analyse EDX des charbons de boues C_DMAD et SA_DRAW.....	87
Tableau III- 6 : Groupements chimiques de surface et le pH au point de charge nulle des charbons actifs commerciaux.....	88
Tableau III- 7 : Quantités maximales adsorbées et constantes d'adsorption de Langmuir des charbons F22, C_DMAD et Hardened SA_DRAW.....	90
Tableau III- 8 : Conditions opératoires des perçages sur les charbons C_DMAD et PICA F22.....	91
Tableau III- 9 : Propriétés physiques de charbons F22 et C_DMAD neufs et usagés (après 5 oxydations)	96
Tableau III- 10 : Analyse EDX du charbon de boues C_DMAD neuf et usagé	96
Tableau III- 11 : Quantités adsorbées pour les cycles 1 et 2 du procédé AD-OX et du perçage sur F22 après oxydation à l'eau	99
Tableau III- 12 : Conditions opératoires des perçages sur le charbon F22 pour le procédé AD-OX réel avec ou sans oxydation à l'eau	100
Tableau III- 13 : Propriétés physiques du charbon F22 neuf et usagé après le procédé AD-OX réel (après 8 oxydations)	104
Tableau III- 14 : Conditions opératoires des oxydations du phénol sur les charbons PICA F22 et C_DMAD après saturation du charbon.....	106
Tableau III- 15 : Conditions opératoires des oxydations du phénol sur le charbon PICA F22 pour le procédé AD-OX cycles courts	110

Tableau III- 16 : Taux de conversion entre $t = 30$ min et $t = 240$ min.....	113
Tableau III- 17 : Conditions opératoires des perçages de la tartrazine sur le charbon PICA F22.....	117
Tableau III- 18 : Propriétés physiques de charbons F22 neuf et usagé (après 3 oxydations).....	119
Tableau III- 19 : Conditions opératoires des oxydations de la tartrazine sur le charbon PICA F22.....	121
Tableau III- 20 : Conditions opératoires des perçages de l'effluent réel sur le charbon PICA S23.....	123
Tableau III- 21 : Propriétés physiques du charbon S23 neuf et usagé (après 17 cycles adsorption-oxydation en effluent réel).....	127
Tableau III- 22 : Conditions opératoires des oxydations de l'effluent sur le charbon PICA S23.....	129
Tableau IV- 1 : Paramètres hydrodynamiques et de transfert dans le cas de référence étudié ($T=423,15$ K ; $P_{O_2} = 9,5$ bar ; $Q_L = 2,44$ L.h ⁻¹ ; $Q_{air} = 30$ NL.h ⁻¹).....	156
Tableau IV- 2 : Paramètres de modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur F22 neuf et F22 usagé à $T = 20$ °C et $T = 150$ °C.....	166

Nomenclatures

Symboles latins

C	Concentration (mol.m ⁻³)
C _A	Concentration du composé A dans le grain (mol.m ⁻³)
C _{alim}	Concentration d'alimentation (mol.m ⁻³)
C _B	Concentration du composé B dans le grain (mol.m ⁻³)
C _b	Concentration du phénol dans le bac (mol.m ⁻³)
C _{eq}	Concentration d'adsorbat en phase liquide à l'équilibre thermodynamique (mol.m ⁻³)
C _{LA}	Concentration du composé A dans la phase liquide (mol.m ⁻³)
C _{LAS}	Concentration du composé A en sortie de lit fixe (mol.m ⁻³)
C _{LB}	Concentration du composé B dans la phase liquide (mol.m ⁻³)
C _{LB,sat}	Concentration du composé B dissous à saturation (mol.m ⁻³)
C _{SA}	Concentration du composé A à la surface du grain (mol.m ⁻³)
C _o	Concentration initiale (mol.m ⁻³)
C _{SA}	Concentration du composé A à la surface de la particule (mol.m ⁻³)
d	Diamètre cinétique (Å)
D _{ax}	Coefficient de dispersion axiale basé sur la vitesse interstitielle (m ² .s ⁻¹)
d _p	Diamètre de la particule (m)
D _{e,A}	Diffusivité effective du composé A (phénol) (m ² .s ⁻¹)
D _{e,B}	Diffusivité effective du composé B (oxygène) (m ² .s ⁻¹)
D _{m,i}	Diffusivité moléculaire du composé i (m ² .s ⁻¹)
D _{i-j} ^m	Diffusivité moléculaire de i dans j (m ² .s ⁻¹)
D _{p,A}	Diffusivité poreuse (m ² .s ⁻¹)
D _R	Diamètre du réacteur (m)
D _{S,A}	Diffusivité de surface (m ² .s ⁻¹)
E _a	Energie d'activation (J.mol ⁻¹)
H _e	Constante de Henry (Pa)
k	Constante du modèle de Freundlich (mol.kg _{CA} ⁻¹ .(m ³ .mol ⁻¹) ^{1/n})
K	Constante du modèle de Langmuir (m ³ .mol ⁻¹)
k _{LA}	Coefficient volumétrique de transfert de matière gaz - liquide (côté liquide) (s ⁻¹)
k _{LS}	Coefficient de transfert de matière liquide-solide (m.s ⁻¹)
k ₀	Facteur préexponentiel de vitesse (m ³ .s ⁻¹ .m ⁻³ _{CA})
L _R	Longueur du réacteur (m)
M _i	Masse molaire du composé i (g.mol ⁻¹)
m _{CA}	Masse de charbon actif (kg _{CA})
n	Paramètre du modèle de Freundlich (-)
N _{cell}	Nombre de cuves
P ou P _T ou P _{totale}	Pression totale (bar)

P_C	Pression critique (atm)
P_e	Nombre de Péclet
P_{O_2}	Pression partielle d'oxygène (bar)
q_e	Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mol.kg_{CA}^{-1})
Q_{air}	Débit volumique d'air synthétique (NL.h^{-1})
Q_{ads}	Quantité d'activation (J.mol^{-1})
Q_G	Débit volumique de gaz (NL.h^{-1})
Q_L	Débit volumique de liquide (L.h^{-1})
q_{max}	Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mol.kg_{CA}^{-1})
$q_{max_adsorbable}$	quantité maximale adsorbable (mol.kg_{CA}^{-1})
r	Position dans la particule (m)
R	Constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
R_A	Vitesse d'oxydation du phénol ($\text{mol.m}_{CA}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
r_p	Rayon de la particule (m)
$S_{B.E.T.}$	Surface spécifique B.E.T. du solide ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
S_R	Surface du réacteur (m^2)
t	Temps (s)
T	Température (K)
T_C	Température critique (K)
t_p	Temps perçage (s)
u_{SL}	Vitesse superficielle d'écoulement du liquide ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
u_{SG}	Vitesse superficielle d'écoulement du gaz ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
V_b	Volume de liquide dans le bac (mol.m^{-3})
\tilde{V}_i	Volume molaire de i à son point normal d'ébullition ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
V_L	Volume de liquide (m^3)
V_R	Volume du réacteur (m^3)
x_B	Fraction molaire d'oxygène dissous
w	facteur acentrique (-)
z	Position dans le lit fixe (m)

Symboles grecs

α	Ordre de réaction par rapport à l'oxygène (-)
β	Ordre de réaction par rapport au phénol (-)
γ	Rapport des flux standards de réactifs (-)
ϵ_B	Degré de vide du lit (-)
ϵ_{Gext}	Rétention gaz externe (-)
ϵ_{Lext}	Rétention liquide externe (-)
ϵ_p	Porosité des particules (-)
μ	viscosité (cP)
ρ_p	Masse volumique apparente du charbon (kg.m^{-3})
τ_p	Tortuosité (-)
ϕ	Facteur d'association du solvant (2,6 pour l'eau)

Indices et exposants

0	Initial ou à l'entrée
A	Composé A (phénol)
ads	adsorbé
b	Bac
CA	Charbon actif
B	Composé B (O ₂)
e	Equilibre ou effectif
exp	Expérimental
G	Gaz
in	Initial
L	Liquide
mod	Modèle
ox	Oxydation
s	Seuil
S	Surface ou Solide

Abréviations

AD-OX	Procédé séquentiel adsorption - oxydation
ATG	Analyse thermogravimétrique
C_DMAD	Carbonised Dewatered Mesophilic Anaerobically sludge
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
BET	Brunauer, Emmet et Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
CIT	Carbone Inorganique Total
COT	Carbone Organique Total
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
ENSIACET	Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
LGC	Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse
MES	Matières En Suspension
OCVH	Oxydation Catalytique en Voie Humide
OVH	Oxydation en Voie Humide
SA_DRAW	Steam Activated Dewatered Raw sludge

Introduction générale

En un siècle, la consommation mondiale d'eau a plus que décuplé. D'environ 400 milliards de m³ en 1900, elle atteignait 7 000 milliard de m³ en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries sont estimés à plus de 30% du volume total prélevé sur la ressource en eau et les traitements industriels sont responsables de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel.

Depuis quelques années, dans une perspective de développement durable, des progrès sont réalisés : développement de procédés moins consommateurs d'eau, recyclage de l'eau dans les procédés existants, modernisation des systèmes d'exploitation, etc... Malheureusement, on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant directement évacué dans le milieu naturel.

La pollution des eaux par les matières organiques est de plus un problème mondial dont l'aspect crucial pour l'avenir, et les incidences actuelles sur les populations, sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays et la disponibilité de la ressource eau. La prévention de la pollution repose sur les 3 aspects suivants:

- *L'aspect réglementaire* qui consiste à fixer des normes,
- *L'aspect sanitaire* comporte en particulier le contrôle technique des installations,
- *L'aspect scientifique et technologique* enfin correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

C'est dans ce dernier aspect que s'inscrit notre travail et plus particulièrement ce qui concerne les effluents des industries. Ces rejets font partie des eaux usées les moins bien traitées et sont caractérisés par de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO), une faible biodégradabilité, voire une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries.

En effet, si le traitement biologique reste de loin l'arme principale du traitement d'eau, certains produits organiques sont réfractaires (produits non biodégradables) voire même toxiques pour la flore microbienne et donc très nuisibles au bon fonctionnement des stations d'épurations. Ils doivent donc être traités séparément. De très nombreux procédés de dépollution d'eau ont donc été imaginés pour l'abattement de la pollution organique peu biodégradable, dite DCO dure : citons par exemple les procédés haute température (oxydation hydrothermale ou oxydation en voie humide, simple - OVH) ou catalysée - OCVH), et tous les procédés d'oxydation avancée (PAO) comme l'ozonation, l'irradiation UV, la photocatalyse, les oxydations Fenton, photo-Fenton ou électrochimiques, et divers couplages de ces techniques, entre elles ou avec du peroxyde d'hydrogène ou avec des ultrasons.

A l'heure actuelle les solutions hydrothermales ne sont plus considérées comme rentables et aucune percée significative de ces AOP au niveau industriel n'est encore bien visible : devant les normes toujours plus contraignantes sur les niveaux de rejets, tant en DCO, qu'en nature des micropolluants, avec une liste de produits plus surveillés, les industries de traitement d'eau utilisent essentiellement l'incinération. Il s'agit d'une méthode radicale et toujours techniquement efficace pour des

polluants combustibles, mais qui peut transformer des pollutions liquides en pollutions atmosphériques, parfois plus dangereuses. Outre les aspects écologiques qui restent discutés, et dépendent beaucoup de la pollution traitée, l'incinération ne devrait concerner que les eaux très chargées ($\text{DCO} > 200 \text{ g.L}^{-1}$) et donc sans coût énergétique. Ainsi de plus en plus souvent, que ce soit en termes d'économie ou d'acceptation environnementale, ce procédé d'incinération est remis en cause. L'autre alternative est la réduction finale de DCO, en post traitement, par adsorption sur charbon actif.

Ce procédé est très efficace mais le polluant reste concentré sur la surface solide ; il faut donc une deuxième étape de régénération qui est beaucoup plus complexe et coûteuse et qui constitue donc la faiblesse principale du procédé de séparation par adsorption. Dans le cas de traitement d'eaux industrielles le procédé classique de régénération thermique qui consiste à transporter le charbon usagé sur des sites spécialisés où il est porté à 900°C n'est pas autorisé, et le charbon usagé devient lui-même un déchet à incinérer avec les précautions d'usage. Ainsi la consommation de charbon actif devient le coût limitant de l'adsorption qui reste réservée à des pollutions très peu concentrées : $\text{DCO} < 200 \text{ mg.L}^{-1}$.

C'est dans ce contexte que le procédé séquentiel AD-OX a été élaboré en proposant une épuration d'eau polluée par des composés organiques réfractaires ou toxiques en deux étapes : 1 - adsorption à température ambiante ; 2 - oxydation catalytique.

L'intérêt de ce procédé est que ces deux étapes se passent dans le même réacteur et surtout au moyen du même matériau, le charbon actif qui joue successivement le rôle bien connu d'adsorbant, mais aussi, après chauffage et pressurisation, de catalyseur d'oxydation des polluants qu'il a adsorbés. Cette deuxième étape d'oxydation catalytique a donc un double effet : dégradation des composés réfractaires et régénération du charbon actif comme adsorbant. Par rapport au procédé traditionnel d'adsorption, cette deuxième étape apporterait deux avantages importants : régénération in situ, contrairement aux techniques actuelles lourdes (transports, main d'œuvre et fours à 900°C ou, plus souvent, emport et incinération), mais aussi véritable dégradation des polluants plutôt que déplacement de pollution. Par rapport à l'oxydation continue, le procédé AD-OX réalise l'oxydation en batch avec une petite partie d'eau à chauffer par rapport à la totalité du flux traité à froid par l'adsorption.

Dans le cadre des projets PHARE (ANR precodd) et REMOVALS (6th PCRD) l'objectif de ce travail est de concevoir un pilote AD-OX de petite dimension afin d'enchaîner un grand nombre de cycle d'adsorption et d'oxydation. Le passage d'une étape à l'autre se fait par l'association de capteurs analytiques en ligne et d'un automate. Ce pilote après validation sur un polluant modèle sera utilisé, pour tester des effluents industriels fournis par Sarpl, partenaire du projet PHARE, et pour tester des charbons actifs issus de boues activées, fournis par l'Imperial College London, partenaire dans REMOVALS.

Nous allons dans un premier temps rappeler l'état de l'art sur l'adsorption et l'oxydation, très brièvement car ces opérations ont été déjà largement étudiées dans l'équipe.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des différents composés étudiés et aux techniques de mesure et d'analyses utilisées pendant ces travaux de thèse.

Dans un troisième chapitre sont exposées et détaillées les expérimentations réalisées sur le procédé AD-OX. On étudie de façon approfondie l'évolution, au cours des cycles adsorption-oxydation, de la capacité d'adsorption de différents charbons actifs (commerciaux et issus de la pyrolyse de boue) sur différents effluents : modèle (phénol), colorant (tartrazine) et effluent industriel).

Pour mieux interpréter ces expériences, des simulations numériques sont décrites dans le chapitre IV. On a modélisé la première étape, le perçage du phénol sur un charbon actif neuf, puis le perçage sur CA usagé et pour finir la deuxième étape du procédé, l'oxydation catalytique sur CA usagé.

Chapitre I

Etude bibliographique

Etude bibliographique

1. Présentation de l'étude bibliographique

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine etc.), les eaux vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, les commerces etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures... Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface : stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne cesse de s'accroître et les normes internationales, en particulier européennes, deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des eaux de rejets. Sont tout particulièrement visés les effluents issus des activités industrielles.

Le procédé PHARE (Procédé Hybride d'Adsorption et de Réaction pour le traitement de l'Eau et des effluents industriels), soutenu par l'ANR-programme PRECODD en partenariat avec VEOLIA Environnement et le Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, a pour objectif la conception et le développement de technologies innovantes de traitement des eaux. Il s'agit d'associer deux techniques, l'adsorption et l'oxydation, afin de concentrer des pollutions organiques relativement diluées et de les dégrader soit séquentiellement soit en continu par oxydation. Les procédés d'adsorption ou d'oxydation utilisés séparément sont confrontés aujourd'hui à des limitations d'ordre économique car l'adsorption nécessite une mise en œuvre de quantités d'adsorbants élevées à renouveler fréquemment, et l'oxydation avancée seule implique des coûts très élevés en milieu dilué, soit de réactifs (Ozone, peroxyde d'hydrogène..) soit en énergie pour l'oxydation à l'air (OVH, OCVH).

L'originalité de l'étude est constituée par l'hybridation des deux techniques dans un seul et même réacteur. Les effluents visés sont ceux contenant des micropolluants difficilement retenus par les procédés conventionnels (pesticides, solvants aromatiques, margines, colorants) ainsi que les déchets particuliers comme les effluents fortement salins. Deux techniques d'oxydation sont testées : l'ozone à froid, et l'air à chaud et sous pression. Notre contribution concerne le deuxième type d'oxydation, à l'air mais en bénéficiant de l'effet catalytique du charbon actif. Dans ce cas le charbon actif est le catalyseur de sa propre régénération en tant qu'adsorbant ! La mise au point de ce procédé s'appuie d'une part sur des travaux déjà initiés au Laboratoire de Génie Chimique sur l'adsorption et l'oxydation (Suwanprasop, 2005)

séparément et d'autre part sur quelques expériences préliminaires sur le procédé séquentiel AD-OX (Creangă, 2007, Ayrat, 2009).

2. Les différentes techniques de traitement de l'eau

2.1. Les traitements biologiques

Les procédés biologiques sont utilisés pour le traitement secondaire des eaux résiduaires urbaines et industrielles. Dans leur configuration de base, ils sont essentiellement employés pour l'élimination des composés carbonés présents sous forme soluble tels que sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les solutions par voie physico-chimique sont souvent peu efficaces, coûteuses ou difficiles à mettre en œuvre. Ces composés organiques sont nocifs pour l'environnement puisque leur dégradation implique la consommation de l'oxygène dissous dans l'eau et nécessaire à la survie des animaux aquatiques. Le but des traitements biologiques est d'éliminer la pollution organique soluble au moyen de micro-organismes, bactéries principalement. Les micro-organismes hétérotrophes, qui utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie, ont une double action :

- La matière organique est en partie éliminée sous forme gazeuse lors de la minéralisation du carbone avec production de CO_2 dans les procédés aérobies et de biogaz ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) dans les procédés anaérobies,
- et en partie transformée en particules solides constituées de micro-organismes issus de la multiplication bactérienne. Ces particules peuvent être facilement séparées de la phase liquide par des moyens physico-chimiques tels que la décantation par exemple.

Si nécessaire, la transformation des ions ammonium (NH_4^+) en nitrate (NO_3^-) ou nitrification peut être réalisée simultanément.

Ces procédés peuvent aussi permettre d'éliminer l'azote et le phosphore par voie biologique moyennant la mise en œuvre d'étapes supplémentaires dans la filière de traitement : mise en place d'un bassin d'anoxie, d'un bassin d'anaérobie,

2.2. Les traitements physico-chimiques

Les filières physico-chimiques utilisent des moyens physiques (décantation, flottation, filtres et membranes) et/ou des produits chimiques, notamment des coagulants (Chlorure ferrique, Sulfate d'aluminium...) et des floculants. On les utilise pour certains effluents industriels (toxiques) ou lorsque l'on doit gérer des variations rapides des flux à traiter (cas des stations d'épuration de communes touristiques, ou lorsqu'avec un réseau unitaire on veut faire face à l'arrivée d'eau de pluie). Dans l'état actuel des technologies, les membranes de microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration sont réservées à la potabilisation de l'eau.

Dans les installations complexes devant traiter plusieurs situations ou types de pollutions, on peut rencontrer les deux filières simultanément.

Classiquement une station d'épuration urbaine à boues activées comprend les étapes suivantes:

- prétraitement : dégrillage, dessablage, déshuilage
- traitement primaire : simple décantation avec récupération des boues et écrémage des flottants.
- traitement secondaire : aération et brassage, décantation secondaire (dite aussi clarification). À partir de ce dernier élément, l'eau clarifiée est rejetée (sauf traitement tertiaire) et les boues décantées sont renvoyées en plus grande partie vers le bassin d'aération, la partie excédentaire étant dirigée vers un circuit ou un stockage spécifique.
- éventuellement traitement tertiaire de coagulation-floculation ou de désinfection par le chlore ou l'ozone (pour éliminer les germes pathogènes).

Le traitement secondaire peut comporter des phases d'anoxie (ou une partie séparée en anoxie) qui permet de dégrader les nitrates.

Les filières de traitement de l'eau peuvent comporter une étape finale, dite "traitement tertiaire", incluant un ou plusieurs des processus suivants:

- désinfection par le chlore ou l'ozone (pour éliminer les germes pathogènes).
- Les métaux en solution dans l'eau peuvent être neutralisés : en faisant varier le pH de l'eau dans certaines plages, on obtient la précipitation puis la décantation de ces polluants.

Chaque étape produit à son tour des **sous-produits** qu'il faut également éliminer : déchets grossiers, sables et surtout les boues constituées de bactéries excédentaires.

Donc, en parallèle du circuit de traitement de l'eau, les usines de dépollution comportent également une chaîne de traitement des boues. Le but du traitement des boues est de stabiliser ces boues (les rendre inertes) par un moyen qui peut-être *physico-chimique* avec par exemple de la chaux, ou biologique en laissant séjourner la boue dans des "digesteurs" (gros stockeur chauffé et brassé en mode anaérobie). Le traitement comprenant ensuite des étapes de décantation (on parle alors d'épaississement), de stockage et de déshydratation (presse, filtre-presse, centrifugeuse), voire de séchage, la valorisation en biogaz, ou même d'incinération. La digestion des boues produit du méthane (CH₄), communément appelé biogaz, qui lorsqu'il est produit en assez grande quantité est utilisé comme énergie (production électrique, chaudière, etc.), et de l'hydrogène sulfuré (H₂S), qui peut provoquer des asphyxies en milieu confiné.

Lorsque les boues d'épuration sont exemptes de produits toxiques, on peut les recycler en agriculture moyennant un conditionnement propre à faciliter leur manutention et leur entreposage sur site (traitement à la chaux). Lorsqu'elles sont polluées, il est nécessaire de les mettre en décharge. Une solution élégante pour les collectivités locales est de les composter avec les résidus verts ou de réaliser une méthanisation pour produire du biogaz.

Enfin, un troisième circuit (facultatif) assure le traitement de l'air pollué et surtout malodorant. Il peut être lui aussi biologique ou chimique.

2.3. Les traitements thermiques

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération.

Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau.

Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises.

2.4. Les procédés hybrides

Comme vu précédemment, chaque traitement présente des avantages et des limites. Donc, un traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un mélange de polluants d'origines diverses. Aussi, l'hybridation de procédés existants peut permettre de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients. A titre d'illustration, nous détaillerons dans le chapitre III, paragraphe 3.1 le principe du procédé AD-OX, procédé hybride séquentiel adsorption-oxydation sur charbon actif conçu au Laboratoire de Génie Chimique, et qui est l'objet de ce travail.

3. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat.

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiées, par exemple), les traitements de l'air,

des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc.

3.1. Les différents types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : **adsorption physique** ou **physisorption** et **adsorption chimique** ou **chimisorption**.

L'**adsorption physique** est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparative étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (Figure I-1). Ce processus d'adsorption physique fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles (inférieures à 100 kJ.mol^{-1}). Ces forces se divisent en deux catégories :

- les interactions non spécifiques qui existent quelles que soient les molécules adsorbables et le solide (du type des forces de dispersion de London : forces de Van der Waals et forces de polarisation),
- les interactions spécifiques dues à une répartition particulière des charges de l'adsorbant et des espèces adsorbables (de type électrostatique, comme le moment dipolaire, le moment quadripolaire, les interactions entre sites chargés de l'adsorbant et le nuage électronique de l'adsorbat).

Dans le cas de l'**adsorption chimique**, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte (entre 100 et 400 kJ.mol^{-1}) que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Comme une seule couche au plus d'adsorbat peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques (pouvant modifier la nature de l'adsorbat puisque des ruptures de liaison peuvent se produire) a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif). Ce type d'adsorption est rencontré lors des réactions catalytiques à la surface du solide et lors du stockage de substances par immobilisation chimique des polluants par formation de composés moins solubles.

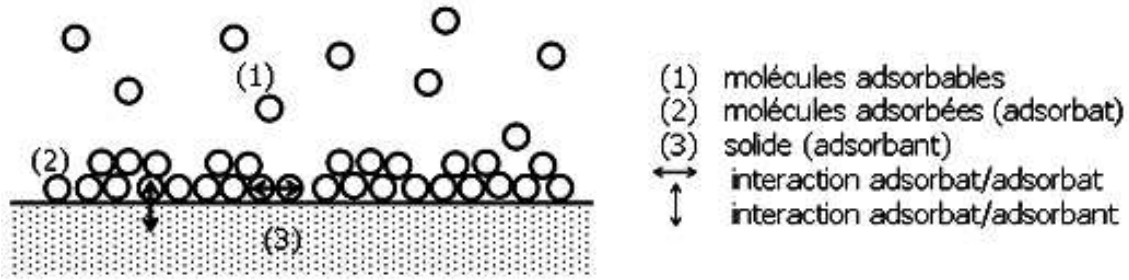


Figure I-1 : Schéma de l'adsorption physique (Thèse Lemaire, 2004).

3.2. Les caractéristiques physiques d'un adsorbant

3.2.1. Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure I-2).

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores (Tableau I - 1) sont réparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

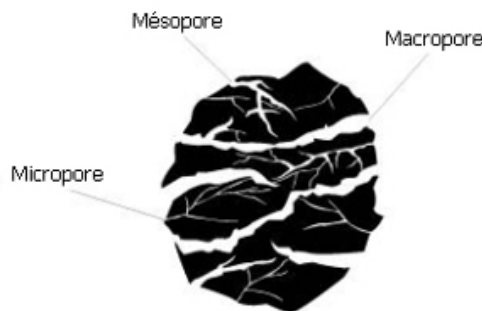


Figure I-2 : Représentation schématique des différents types de pores

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption.

Désignation	Rayon des pores (nm)	Volumes poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2 - 50	0,02 - 0,1	20 - 70
Macropores	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

Tableau I - 1 : Exemple de répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979)

3.2.2. Surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en m².g⁻¹) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant, toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise. La surface spécifique cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant.

La surface spécifique est calculée en mesurant à l'aide d'un porosimètre à gaz, la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on en déduit la surface d'adsorption. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbable est importante.

3.3. Processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère sur trois étapes (Figure I-3):

Étape 1 : Transfert de masse externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser une couche, dite de diffusion, autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physicochimiques du milieu. Le coefficient de transfert correspondant peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires par exemple.

Étape 2 : Transferts de masse internes : transfert de masse interne macroporeux et transfert de masse interne microporeux. Dans la phase de transfert de masse interne microporeux, les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores. Cette diffusion à l'intérieur du charbon se fait sous l'influence du gradient de concentration. En général on distingue la diffusion dans le volume des pores et la diffusion à la surface des pores pour les molécules déjà adsorbées.

Étape 3 : Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique.

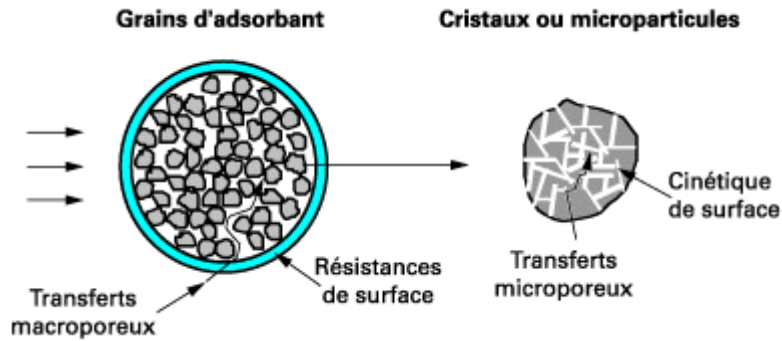


Figure I-3 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption

3.4. Les différents types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines et les argiles activées.

Il se fabrique environ $150\,000 \text{ t.an}^{-1}$ de zéolithes pour adsorption, $400\,000 \text{ t.an}^{-1}$ de charbons actifs, $75\,000 \text{ t.an}^{-1}$ d'alumines activées, $400\,000 \text{ t.an}^{-1}$ d'argiles et $25\,000 \text{ t.an}^{-1}$ de gels de silice.

3.4.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10^{10} V.m^{-1} , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

3.4.2. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

3.4.3. *Les gels de silice*

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sel de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter, ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

3.4.4. *Les argiles activées*

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

3.4.5. *Les charbons actifs*

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

3.5. Le charbon actif

3.5.1. *Fabrication du charbon actif*

Le charbon est un matériau peu coûteux, il peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [Rodriguez-Reinoso et coll., 1998]. Il est obtenu par pyrolyse de différents composés organiques : bois, coques de fruits (noix de coco), noyaux de fruits, bambous, charbon, lignite, tourbe et résidus pétroliers. Depuis quelques années, de nombreuses études ont pour objectif la fabrication de charbon actif à

partir de déchets : on peut citer, par exemple l'utilisation des résidus de la fabrication du café [Boonamnuyvitaya et al., 2004] ou les boues activées [Rio et coll., 2005]. L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [Colin-Cruz et coll., 2003].

Les matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation. La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres.

Le matériau est calciné en absence d'oxygène pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long des processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint) et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire. En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation les goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores.

Dans le cas de la production de charbon actif à partir de houille bitumineuse, la matière première est pulvérisée puis agglomérée et broyée. Une étape de cuisson précède l'activation.

L'activation consiste à augmenter son pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores.

Il existe **deux procédés d'activation**, l'activation physique et l'activation chimique :

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisat obtenu à haute température (900 à 1 000 °C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits. Ce procédé est limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisat reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine.

En ce qui concerne le procédé chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc (interdit pour les applications agroalimentaires), sels de cuivre, potasse... Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis ce mélange est chauffé. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.

Le **degré d'activation** (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « **burn-off** » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Le degré d'activation augmente avec la durée de l'activation.

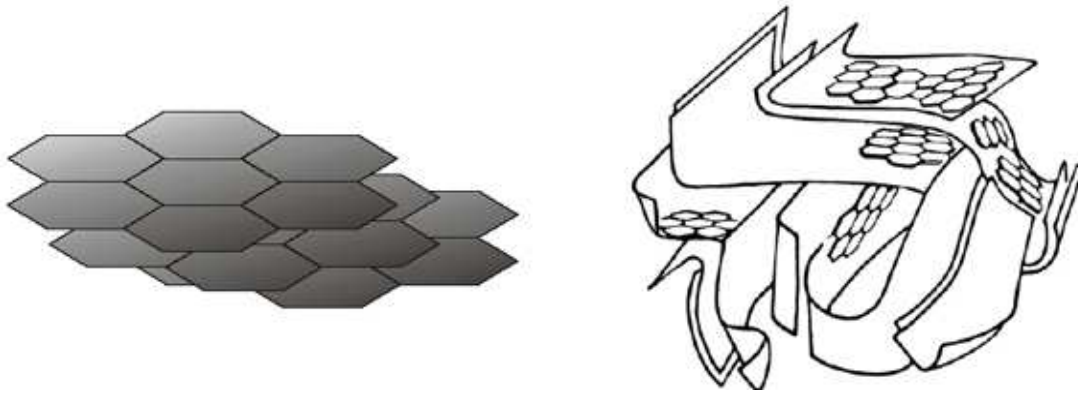
$$\text{Burn-off}(\%) = \frac{\text{Masse initiale} - \text{Masse finale}}{\text{Masse initiale}} \cdot 100$$

Equation I - 1

La fabrication des charbons actifs s'achève par un lavage à l'eau pure ou avec des acides minéraux pour éliminer les cendres. Ensuite ont lieu des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement. Leurs caractéristiques et performances sont déterminées ou vérifiées par des tests en laboratoire.

3.5.2. *Structure interne du charbon actif*

La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » polyaromatiques, appelés Unités Structurales de Base (USB), composés de d'empilement de graphènes (Figure I-4a). Comme l'ordre dans lequel les graphènes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (Figure I-4b), on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillettes constitue la microporosité du matériau.



(a)

(b)

Figure I-4 : Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b)

(Schéma de droite selon Stoekli, « Microporous carbons and their characterization: the present state of the art », Carbon 28-1, 1990, p 1-6)

3.5.3. Les différentes formes de conditionnement des charbons actifs

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée.



Le Charbon Actif en Grain (GAC) - ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



Le Charbon Actif en Poudre (PAC) - pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.



Le Charbon Actif Extrudé - de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Le charbon Actif extrudé est principalement utilisé 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 poussières.

Depuis quelques années, les fibres de carbone suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (Moreno-Castilla, 2004).

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituants variés à des fins catalytiques (Piccione, 1966), recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores (Fennimore, 1978) ou mise en œuvre sous forme de tissus (Suzuki, 1990).

3.5.4. *Propriétés physico-chimiques du charbon actif*

Les caractéristiques physiques des particules de charbon actif permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif.

Ainsi, la **granulométrie** conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert diffusionnel vers le centre est rapide car le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible).

La **dureté** du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

Le **taux de cendre** est aussi à déterminer. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendres est bas, meilleur est le charbon actif.

Les **fonctions de surface**. Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels, tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des graphène de charbon (Figure I-5). Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau : leur présence a un effet marqué sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces hétéroatomes peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires.

La méthode de dosage de Boehm (Boehm, 1966) est utilisée afin de connaître les fonctions de surface basiques et acides en présence.

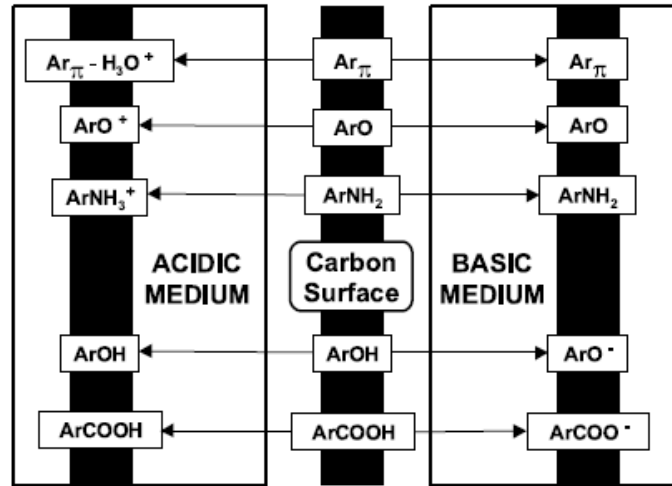


Figure I-5 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif en fonction du pH de la solution aqueuse.

(Radovic et coll., 2000)

Le pH au point de charge nulle. Selon Bolger (1983), le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point de charge nulle (PCN) ou PZC (Point of Zero Charge). Il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si à la fois le charbon et la molécule sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée [Franz et coll., 2000 ; Canizares et coll., 2006].

- Si $\text{pH} < \text{PZC}$ alors la charge nette est positive
- Si $\text{pH} > \text{PZC}$ alors la charge nette est négative

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles (Bansal, 1988 ; Leon et coll., 1992). Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse (Villacanas et coll., 2006 ; Alvarez et coll., 2005 ; Daifullah et coll., 2003 ; Franz et coll., 2000 ; Li et coll., 2002 ; Nevskaia et coll., 2004 ; Salame, 2003).

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons (Moreno-Castilla, 2004). D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O_2^{2-}). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques (Nimali, 1996).

3.5.5. Adsorption sur charbon actif du phénol et de ses dérivés

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA est capable d'adsorber toutes sortes de composés organiques et inorganiques. Cependant, comme le précisent Dabrowski et coll. [Dabrowski et coll., 2005], l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

La plupart des auteurs considèrent que l'adsorption du phénol se fait « à plat » sur les couches de graphène. Seuls quelques auteurs proposent un mécanisme différent à forte concentration, avec une orientation verticale des molécules par des interactions latérales entre les molécules de phénol (Terzyk, 2003). La nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption sur charbon actif a été l'objet de nombreuses études. Globalement, trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'adsorption du phénol sur charbon actif : la formation d'un complexe donneur - accepteur, les interactions dites π - π et l'effet de solvant.

a. Nature des interactions mises en jeu

Mattson *et coll.* (1969) ont montré que l'adsorption du phénol serait due à la **formation d'un complexe donneur - accepteur**. Le noyau aromatique du phénol, déficitaire en électrons, forme un complexe donneur - accepteur entre le noyau aromatique de la molécule et la surface du CA. Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi la présence de fonctions carbonyles sur un charbon favorise l'adsorption alors que les groupements de type carboxyliques et hydroxyles ont tendance à la diminuer. Les groupements carbonyles jouent le rôle de donneurs d'électrons et le noyau aromatique du phénol le rôle d'accepteur. D'autres travaux ont montré que les groupements carboxyliques et hydroxyles inhibent l'adsorption du phénol en augmentant l'affinité du charbon pour l'eau [Villacanas *et coll.*, 2006 ; Alvarez *et coll.*, 2005 ; Daifullah *et coll.*, 2003 ; Franz *et coll.*, 2000 ; Li *et coll.*, 2002 ; Nevskaja *et coll.*, 2004 ; Salame, 2003 ; Leng et Pinto, 1997]. Ces groupements ont en effet tendance à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau favorisant leur adsorption compétitive et conduisant à la formation de véritables agrégats qui bloquent l'accès des micropores aux molécules de polluants.

D'autres interactions ont été mises en évidence lors de l'adsorption de molécules aromatiques sur le CA : **les interactions π - π** ont lieu entre les électrons π du noyau aromatique (déficient en électrons) et les électrons π en surface du charbon actif (riche en électrons). Certains auteurs pensent que ce mécanisme est favorisé dans les micropores de petites dimensions (Terzyk, 2003). Compte tenu de la nature des interactions, ce mécanisme est réversible. La présence des groupements attracteurs d'électrons (carboxyliques et hydroxyles) a tendance à attirer les électrons du système π du charbon : il devient moins concentré en électrons, les interactions π - π sont moins fortes (Coughlin et Ezra, 1968). Le même phénomène se retrouve suite à

l'oxydation d'un charbon actif : sa capacité d'adsorption en phénol diminue. Les fonctions carbonyles sont oxydées en fonctions carboxyliques qui ne favorisent pas l'adsorption (Coughlin et Ezra, 1968 ; Nevskaia *et coll.*, 1999).

Un autre mécanisme longtemps négligé est **l'effet de solvant**. D'après certains auteurs l'influence de l'eau serait même prépondérante dans le mécanisme d'adsorption du phénol en solution aqueuse (Moreno-Castilla, 2004 ; Leng et Pinto, 1997). L'effet de solvant concerne des interactions de nature électrostatique entre les fonctions carboxyliques acides situées sur le charbon et les molécules d'eau formant ainsi des liaisons hydrogène. Les molécules d'eau sont elles aussi adsorbées, certains sites ne sont plus accessibles au phénol (Laszlo *et coll.*, 1999, cité par Dabrowski *et coll.*, 2005 ; Terzyk, 2003). Certains auteurs précisent que la nature des interactions est la même pour l'eau et le phénol : une liaison hydrogène entre le proton de chacune de ces molécules et l'oxygène de la fonction acide sur le charbon (Garcia-Araya, 2002). Cette compétition entre l'eau et le phénol a été mise en évidence par Moreno-Castilla (2004).

b. Adsorption irréversible du phénol

Une partie du phénol adsorbée sur charbon actif ne peut être désorbée ni avec l'eau ni par traitement à des températures supérieures à 800°C (Coughlin et Ezra, 1968 ; Mattson *et coll.*, 1969 ; Snoeyink *et coll.*, 1969 ; Magne et Walker, 1986). Grant et King (1990) ont montré que le phénol est en partie polymérisé par une réaction radicalaire. Les produits de réaction d'oxydation du phénol par une réaction appelée couplage oxydant en présence d'oxygène libre dissous sont habituellement des dimères et polymères. Ce phénomène est confirmé par Terzyk (2003), Vidic *et coll.* (1992, cité par Sorial *et coll.*, 1993), qui montrent une diminution de l'adsorption irréversible dans les solutions aqueuses sans oxygène dissous. L'adsorption irréversible du phénol ne peut pas être éliminée par régénération thermique sous atmosphère inerte : au cours de ce traitement, d'autres polymères se forment réduisant ainsi la capacité d'adsorption du phénol (Moreno-Castilla, 2004). Suzuki et al. (1978).

c. Adsorption des phénols substitués

La présence de substituants supplémentaires sur le cycle du phénol aura une influence sur les capacités d'adsorption du charbon. La plupart des auteurs mettent en évidence l'influence de quatre paramètres qui peuvent présenter des effets antagonistes : la solubilité de la molécule, son hydrophobicité (pour les solutions aqueuses), l'influence des substituants sur la densité électronique du noyau aromatique et le *pH* de la solution.

Les études montrent que la capacité d'adsorption va en général diminuer lorsque la solubilité de la molécule augmente. Ce phénomène est dû à la compétition entre deux phénomènes : l'adsorption et la solubilisation. Garcia-Araya *et coll.* (2003) ont

comparé l'adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque (solubilité = 5 g.L⁻¹ à 25°C), de l'acide syringique (1 g.L⁻¹) et de l'acide gallique (15 g.L⁻¹) à différentes températures (20°C, 30°C et 40°C) (Figure I-6).

Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités : la capacité d'adsorption la plus forte est obtenue avec l'espèce la moins soluble (acide syringique) et la plus faible est obtenue avec l'espèce la plus soluble (acide gallique). La même tendance a été observée par Singh et Yenkie (2006) : plus l'adsorbat est soluble dans l'eau, comme le phénol (95 g.L⁻¹) ou l'o-crésol (27 g.L⁻¹), moins il est adsorbé ; par contre, les composés à faible solubilité, comme l'acide salicylique (2,5 g.L⁻¹) ou le p-nitrophénol (18 g.L⁻¹) sont adsorbés en plus grande quantité.

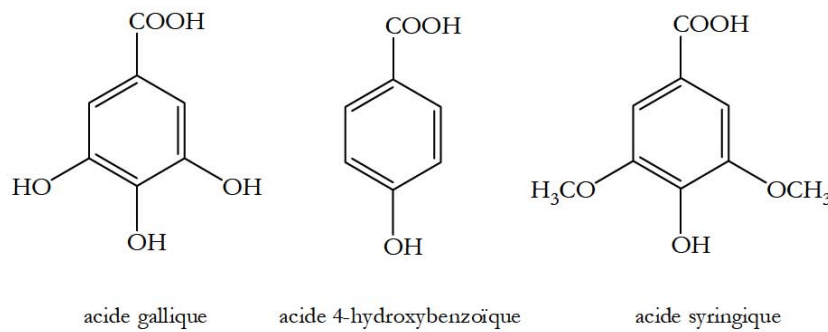


Figure I-6 : Molécules étudiées par Garcia-Araya et coll. (2003)

En solution aqueuse, l'hydrophobicité des substituants présents sur le noyau aromatique augmente les capacités d'adsorption sur le charbon actif. Singh *et coll.* (2006) montrent qu'un substituant hydrophobe situé près du substituant -OH d'une molécule phénolique empêche la formation de liaison hydrogène avec l'eau et augmente donc la capacité d'adsorption. D'après Moreno-Castilla *et coll.* (1995, cité par Dabrowski *et coll.*, 2005) la meilleure adsorption du p-nitrophénol, du m-chlorophénol et du p-crésol par rapport au phénol serait due au caractère hydrophobe des substituants. Cependant, après avoir comparé l'influence de la solubilité et de l'hydrophobicité (LogK_{ow}) pour trois espèces - le phénol (solubilité = 95 g.L⁻¹ à 25°C ; LogK_{ow} = 1,5), l'acide benzoïque (solubilité = 2,9 g.L⁻¹ ; LogK_{ow} = 1,87) et le p-chlorophénol (solubilité = 28 g.L⁻¹ ; LogK_{ow} = 2,39) - Monneyron *et coll.* (2002) ont conclu que les capacités d'adsorption ne dépendent pas exclusivement de la solubilité et de l'hydrophobicité.

Lu et Sorial [Lu et Sorial, 2007] ont montré que l'effet donneur ou attracteur d'électrons du substituant a une influence sur la capacité d'adsorption sur le charbon actif. La présence de groupements attracteurs d'électrons (-Cl, -NO₂) favorise l'adsorption sur le charbon actif en diminuant la densité électronique du noyau aromatique, tandis que des groupements donneurs (-CH₃, -CH₂CH₃) la limitent.

Enfin, le pH de la solution peut favoriser l'adsorption d'une molécule par rapport à une autre lorsque des interactions électrostatiques entrent également en jeu. Les conditions de pH vont avoir une influence sur l'adsorption de ses dérivés substitués et sur la nature des interactions mises en jeu (Moreno-Castilla, 2004). Lorsque le pH est inférieur au pKa, les interactions sont de nature dispersive (interactions π-π,

complexe π). Lorsque le pH est supérieur au pKa , les espèces à caractère acide prennent alors leur forme anionique : les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes. Dans le cas de charbons actifs acides (dont les fonctions de surface prennent aussi la forme anionique, cf. Figure I-5) les effets de répulsion ont tendance à diminuer la capacité d'adsorption (Dabrowski *et coll.*, 2005).

3.6. Isotherme d'adsorption

3.6.1. Généralités sur les isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat - adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec du charbon actif, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat - adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse du charbon actif (q_e) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre (C_{eq}). Ainsi chaque point d'une isotherme est obtenu par la formule suivante (Equation I - 2) :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m_{CA}}$$

Equation I - 2

- q_e est la quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mol (ou g)/g_{CA})
- C_{eq} est la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol (ou g)/L)
- C_0 est la concentration initiale de l'espèce (mol (ou g)/L)
- V est le volume de solution introduit au départ (L)
- m_{CA} est la masse de charbon actif (g)

Ainsi en faisant varier la concentration initiale de la solution introduite et en conservant une masse de charbon et un volume de liquide fixe (ou inversement), on obtiendra une courbe représentative de l'efficacité de l'adsorption pour chaque espèce. Il s'agit ensuite de trouver des modèles mathématiques qui permettront de bien représenter les isothermes obtenues dans la plupart des cas expérimentalement.

3.6.2. Les différents types d'isothermes et de modèles d'adsorption

Il existe plusieurs façons de distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz (Balbuena *et al.*, 1992) tandis que Giles et Smith (1974) en ont répertorié 4 dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide (Figure I-7).

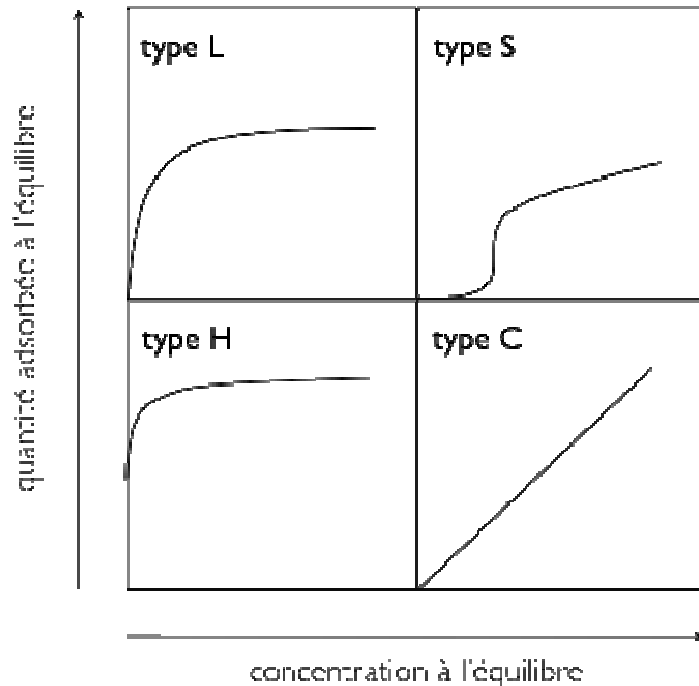


Figure I-7 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Giles et Smith, 1974)

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Modèle de Langmuir

La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouche. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents : l'adsorption est homogène. Une isotherme de type L est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé les pores sont de dimension trop faible pour permettre la formation d'une couche supplémentaire. Cette forme d'isotherme est à rapprocher du modèle de Langmuir.

Le modèle de Langmuir est caractérisé par le fait que l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents. Ces sites ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'isotherme peut être modélisée par l'Equation I - 3:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

Equation I - 3

Avec :

- q_e est la quantité adsorbée par masse d'adsorbant en (mol/kg_{CA}) de charbon actif
- C_e est la concentration à l'équilibre dans la phase fluide en (mol.m⁻³)
- K est une constante qui décrit l'énergie d'adsorption, c'est la constante de Langmuir (m³.mol⁻¹). Elle dépend de la température et donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée et plus l'affinité est forte.
- q_{\max} est la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption (mol/kg_{CA}).

Modèle de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich :

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n}$$

Equation I - 4

Où k et n sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

3.6.3. Courbes de perçage

Le charbon actif en grains est utilisé sous forme de lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. Le charbon va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est le front d'adsorption. La courbe de perçage (Figure I-8) correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C_{sortie} , alimenté en continu par une solution de concentration C_0 . L'examen d'une courbe de perçage doit se baser sur des caractéristiques particulièrement importantes :

- le temps t_1 correspond au temps à partir duquel on détecte de l'adsorbat en sortie de lit : c'est le début du perçage;
- le temps de perçage t_p , qui correspond au temps à partir duquel la concentration de sortie atteint la limite fixée par l'utilisateur ; le lit est alors partiellement saturé.
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale

En effet, la meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de perçage qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical.

La forme des courbes de perçage dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de perçage est vertical.

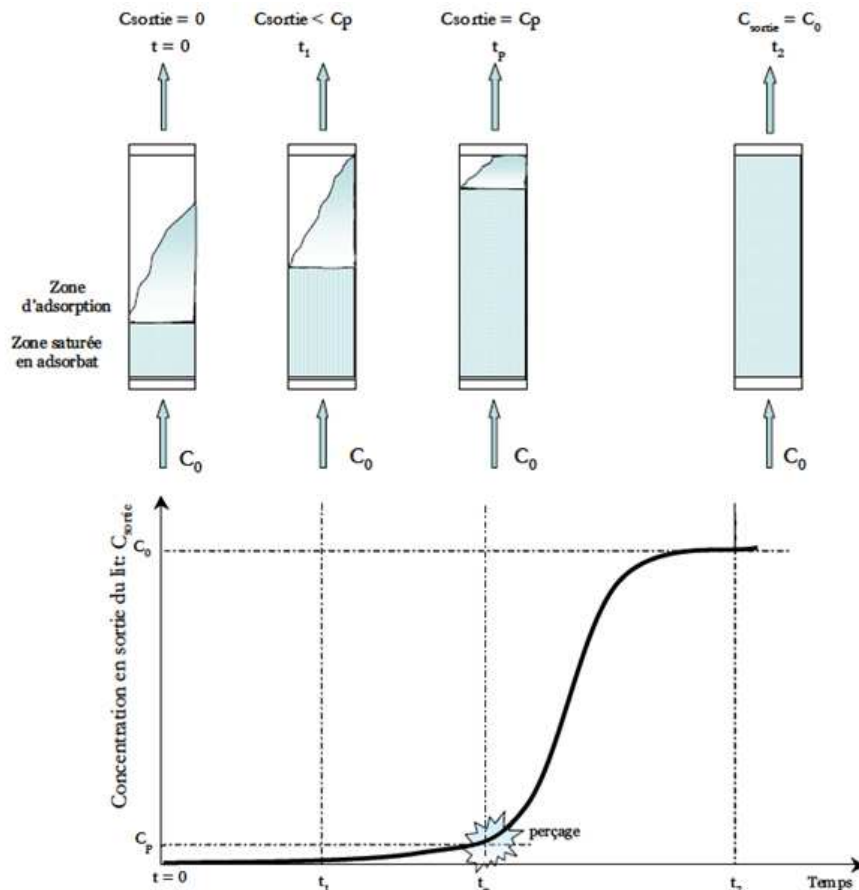


Figure I-8 : Courbe de perçage pour un lit fixe ; C_{sortie} - concentration en sortie de lit fixe ; C_0 - concentration d'alimentation ; C_p - concentration de sortie maximale tolérée (perçage)

4. Oxydation de polluants organiques

4.1. Les différents procédés d'oxydation

4.1.1. Oxydation avancée

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les

procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) à température ambiante. Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

- *Les procédés d'oxydation homogène* : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
- *La photolyse homogène UV* : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $\text{HO}\cdot$.
- *La photocatalyse hétérogène* : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- *La radiolyse* : Des espèces $\text{HO}\cdot$, $\text{H}\cdot$, sont produites par irradiation à forte énergie des solutions à traiter.
- *Les procédés électrochimiques d'oxydation* : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

Cependant, les procédés d'oxydation avancée demandent souvent un investissement et/ou des coûts opérationnels plus élevés que pour un traitement biologique. Ils sont donc réservés aux polluants non biodégradables.

4.1.2. Oxydation en voie humide

L'oxydation par voie humide (OVH) consiste à chauffer une solution aqueuse à haute température et sous pression avec un gaz oxydant dans le but de transformer par oxydation une partie de ses composés organiques. Le traitement par voie humide permet d'éliminer le polluant grâce à un chauffage à haute température (250° à 300°) mais sous haute pression pour permettre de détruire la matière organique. La pression élevée est nécessaire pour maintenir l'eau à l'état liquide. Le traitement donne de l'eau, du dioxyde de carbone et un résidu minéral. Cette oxydation est connue depuis les années 1950, avec les travaux de F.J. Zimmermann qui débouchèrent sur la création du procédé Zimpro d'oxydation par l'oxygène de polluants organiques en phase liquide, dans les domaines suivants de température : $150 < T < 325^\circ\text{C}$, et de pression : $2 < P < 20$ MPa [Copa et Gitchel, 1988 ; Lei et Wang, 2000 ; Luck, 1999].

Bien que le degré d'oxydation dépende des conditions du procédé (temps de rétention et composition d'alimentation), les composés de faible masse molaire s'accumulent souvent, en ayant tendance à être plus réfractaires à l'oxydation (Portela-Miguel et coll., 1997).

Un avantage de l'OVH est que la majorité des contaminants reste dans la phase aqueuse. Les effluents de l'OVH sont habituellement traités biologiquement, permettant ainsi à la majorité des composés organiques produits d'être dégradés. La plupart des unités d'OVH installées sont utilisées pour le traitement des boues de stations d'épuration. L'OVH a été aussi utilisée avec succès pour traiter des eaux résiduelles industrielles y compris les résidus de papeteries (Heimbuch et coll., 1985).

Cependant, les fortes températures et pressions, et la difficulté à récupérer directement l'énergie, font que le procédé n'est pas rentable économiquement. La réponse à ces impératifs est souvent d'utiliser un catalyseur, on parle alors d'oxydation catalytique en voie humide (OCVH) (PhamMinh, 2006).

4.1.3. Oxydation Catalytique en Voie Humide

L'efficacité de l'OVH peut être améliorée par l'utilisation de catalyseurs solubles (métaux de transition : sels de Cu, Fe, Co, Zn) ou hétérogènes (oxydes métalliques, métaux nobles supportés sur carbone ou oxyde, charbons actifs, CeO₂) car ils permettent d'abaisser la température et la pression et donc les coûts d'investissement.

Dans ce nouveau procédé (en anglais : *Catalytic Wet Air Oxydation*), les composés organiques sont oxydés en dioxyde de carbone et eau, à des températures et pressions relativement basses : moins de 200°C et 100 bar (Polaert *et coll.*, 2002) et des composés inorganiques oxydables, tels que le cyanure et l'ammoniaque, peuvent être détruits.

L'OCVH présente une efficacité bien plus grande que l'OVH. A titre d'exemple, Gomez *et coll.* (2004) ont étudié l'oxydation de l'aniline et trouvé une conversion totale de l'aniline après 60 min en présence d'un catalyseur platine supporté, mais seulement d'environ 40% après 120 min sans catalyseur, dans les mêmes conditions réactionnelles. Une autre étude sur l'oxydation d'effluents de papeterie fait état d'un abattement plus grand du COT en présence de catalyseur ruthénium supporté qu'en absence de catalyseur (Pintar, 2001).

L'intérêt de ce type de traitement est triple. D'une part ce procédé part des boues épaissies et non des boues séchées ou déshydratées, ce qui évite un prétraitement. D'autre part, le produit final est extrêmement réduit : une tonne de boues à 4 % de siccité soit 40 kg de matières sèches donne 10 kg de « technosable ». Enfin, il a un prix compétitif, comparable, voire légèrement moins cher que celui de l'incinération.

4.2. Oxydation catalytique en voie humide du phénol

Les propriétés catalytiques du CA ont été mises en évidence il y a plusieurs dizaines d'années. Dans sa revue, Coughlin [Coughlin, 1969] indique que le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant. Le rôle de catalyseur joué par les charbons actifs a été aussi mis à profit dans différentes réactions d'oxydation, réduction, décomposition ou de combinaison. Une étude détaillée de ces applications illustrées par de nombreux exemples a fait l'objet d'une synthèse bibliographique (Bansal, 1988).

Le charbon actif a été en effet utilisé le plus souvent comme un support de catalyseur pour les métaux actifs en OCVH (Atwater *et coll.*, 1997 ; Oliviero *et al.*, 2000). Mais, récemment, plusieurs études ont démontré que le CA seul peut se comporter avec succès comme un vrai catalyseur pour l'oxydation de plusieurs composés, comme le

phénol, l'o-crésol, le 2- chlorophénol et d'autres composés organiques réfractaires (Tukac, 1996 ; Fortuny *et coll.*, 1998 ; Perreira *et coll.*, 1999 ; Suarez-Ojeda *et coll.*, 2005). En 1998, Fortuny *et coll.* [Fortuny *et coll.*, 1998] et Tukac *et coll.* [Tukac *et coll.*, 1998] ont proposé d'utiliser le CA en tant que catalyseur direct d'oxydation du phénol en voie humide.

Fortuny *et al.* (1998) ont travaillé avec différents types de catalyseurs, en lit fixe pour étudier la stabilité de l'activité. Ils ont trouvé que le charbon actif de bois (Merck) et l'oxyde de cuivre supporté (Harshaw Cu0803 T1/8) étaient convenables pour le traitement d'eau résiduaire contenant du phénol en conditions douces de pression d'air (< 5 MPa) et température (< 160°C). Cependant, le catalyseur à base de cuivre subit une désactivation rapide en perdant ses espèces actives. En effet, ce catalyseur n'est pas très stable dans un milieu acide chaud. À son tour, le charbon actif, sans la présence d'un métal actif, a prouvé qu'il a un effet catalytique sur l'oxydation par voie humide du phénol dans des conditions douces de pression (pression partielle d'oxygène 0,9 MPa), et de température (140°C). Toutefois, une baisse continue de la conversion du phénol a été observée lors des essais. Elle est passée de 100% à l'instant initial à 48% après 10 jours d'expériences. En dépit des conditions douces, il a été constaté que 33% (en masse) du charbon actif initial avait été consommé par combustion pendant les expériences d'oxydation et que sa surface avait diminué d'un facteur trois. Ainsi, la diminution de l'activité catalytique du charbon actif pourrait être due à la consommation du charbon et à la perte de sa surface.

Fortuny *et al.* (1999c) ont réalisé l'OCVH du phénol dans un réacteur à lit fixe ruisselant avec trois types de charbons actifs commerciaux (PJ 20, GH -12132 et Merck) en tant que catalyseur. La principale différence entre tous les charbons vient de la matière première et de la teneur en minéraux. Le réacteur a fonctionné à 140 ° C et avec une pression partielle d'oxygène comprise entre 0,1 et 0,9 MPa. D'abord, une analyse de l'effet de la pression partielle d'oxygène dans l'oxydation du phénol a été effectuée en utilisant le charbon actif commercial Merck. Plusieurs observations intéressantes ont été faites à partir des résultats obtenus. Pendant les 24 premières heures de fonctionnement, le processus est dominé par une étape d'adsorption initiale puisque aucun phénol n'est observé en sortie de lit. Au-delà de 24 heures, la conversion apparente du phénol a considérablement diminué pour des pressions partielles d'oxygène de 9 et 4 bar. Ceci indiquerait que la consommation de charbon est importante pendant l'opération. Au contraire, une conversion constante de phénol a été trouvée pour des pressions de 1 et 2 bar, ce qui indique une faible consommation du charbon. À la fin de chaque essai, la variation de la masse du CA a été mesurée, en obtenant la variation la plus faible en fonctionnement à 2 bar : 3% d'augmentation. Cette augmentation de la masse finale du CA pourrait être due au dépôt de polymères issus de produits de réactions de couplage oxydant qui se déroulent à l'intérieur du réacteur. Une autre observation intéressante est que, malgré les baisses de conversion de phénol et la diminution de la pression partielle d'oxygène, la sélectivité en CO₂ dans tous les cas était d'environ 73%. La différence entre la conversion du phénol obtenu à 9 bar et 2 bar n'était que de 10% (45% vs 35% respectivement). Pour cette raison, la comparaison des performances des trois

charbons actifs commerciaux a été faite en fonctionnant avec une pression partielle d'oxygène de 2 bar. Pendant les 24 premières heures, il y avait une apparente conversion de 100% en raison de l'adsorption du phénol sur le charbon actif. Une fois l'équilibre atteint, une conversion du phénol constante a été obtenue. Les conversions finales obtenues avec les trois charbons actifs commerciaux sont radicalement différentes.

Tukac et al. (1998) ont travaillé dans des conditions similaires à celles de Fortuny et al. (1998), c'est à dire à 2,5 MPa de pression totale, et dans la fourchette 110-160 ° C, avec un tissu de charbon actif et un charbon actif de bois. Les deux catalyseurs testés présentaient une activité catalytique. Le taux de disparition de la substance était proportionnel à sa concentration. Ils ont également établi une relation de proportionnalité entre le taux de réaction de l'oxydation du phénol et de la concentration d'oxygène.

Singh *et coll.* (2004) ont analysé l'OCVH du phénol sur catalyseur CuO/Al₂O₃ dans un lit fixe ruisselant de 2,54 cm diamètre et de 60 cm de long. Ils ont obtenu de meilleures conversions en phénol avec le catalyseur sous forme de trilobes (forme conçue par simulation) que sous forme d'extrudés en réduisant les effets de parois du lit. La conversion du phénol a diminué avec un débit croissant du liquide, alors que le débit du gaz (dans la gamme 0,03 – 0,07 kg.m⁻².s⁻¹) avait plutôt un effet marginal. La conversion a augmenté avec l'augmentation de la température et de la pression, la température ayant un effet plus important sur la conversion. Un modèle à dispersion axiale supposant le mouillage total du catalyseur explique leurs résultats expérimentaux avec un écart de ± 15%.

Dans sa thèse, Creangă (2007) a étudié en autoclave semi-batch l'OCVH du phénol seul ou mélangé à l'acide 4-hydroxybenzoïque sur un charbon actif commercial (Merck). Elle a montré que le charbon actif se stabilise après 2 à 3 oxydations, pour ensuite se maintenir à une activité sensiblement constante permettant l'étude des divers paramètres opératoires : pression, température et concentrations.

4.3. Oxydation catalytique en voie humide de dérivés du phénol

A l'échelle du laboratoire, les études d'OCVH ont porté sur différents composés phénoliques modèles comme les chlorophénols, les nitrophénols, les acides carboxyliques substitués et différents effluents réels comme ceux de la production d'huile d'olives, de la pétrochimie, des papeteries, des eaux usées domestiques, des boues des stations d'épuration etc.

Dec *et coll.* (2003) en utilisant des composés test marqués au ¹⁴C à trois emplacements différents (groupement carboxyle, noyau aromatique ou chaîne aliphatique) ont démontré que l'évolution du ¹⁴CO₂ était principalement associée à la libération de groupes carboxyles. En conclusion, les déhalogénéation, décarboxylation et déméthoxylation des substrats phénoliques paraissent être contrôlées par un

mécanisme commun dans lequel plusieurs substituants sont libérés s'ils sont attachés à des atomes de carbone impliqués dans un couplage oxydant. Un substituant attracteur d'électrons, tel que $-\text{COOH}$ et $-\text{Cl}$, est plus susceptible d'être libéré qu'un donneur d'électrons, tel que $-\text{OCH}_3$ et $-\text{CH}_3$. Les mécanismes de libération des substituants ne sont cependant pas bien compris.

Les composés organiques chlorés et surtout les chlorophénols représentent une classe importante de polluants de l'eau (Keith *et coll.*, 1979). Les chlorophénols ont une biodégradabilité faible, et, par conséquent, sont des polluants persistants, posant des risques sérieux à l'environnement. Le 4-chlorophénol pourrait être dans certaines conditions complètement converti en produits écologiquement inoffensifs, CO_2 , H_2O et acides minéraux par oxydation catalysée par NiO (Stoyanova *et coll.*, 2003).

Suarez-Ojeda *et coll.* (2005) ont étudié l'OCVH comme un prétraitement avant le traitement biologique d'eau résiduelle industrielle contenant des dérivés du phénol (o-crésol, 2-chlorophénol et p-nitrophénol) et d'autres polluants comme aniline, sulfolane, nitrobenzène ou dodécylbenzène-sulfonate de sodium (DBS). Des expériences sur 72 h ont été effectuées dans un réacteur à lit fixe en régime ruisselant en utilisant comme catalyseur un charbon actif commercial (Merck #102518). La température et la pression totale étaient de 140°C et 13,1 bars. La surface du CA chargée positivement présenterait par conséquent une grande affinité pour les anions ou les formes ionisées des composés. Les conversions étaient entre 30 et 55% pour le phénol, le 2-chlorophénol, le DBS et l'o-crésol. En revanche, les conversions étaient au-dessous de 5% pour l'aniline, le p-nitrophénol, le sulfolane et le nitrobenzène. L'ordre de la réactivité est donc : 2-chlorophénol > phénol > DBS > o-crésol > aniline, sulfolane, et paraît correspondre à un mécanisme de *substitution aromatique nucléophile*. D'autres facteurs pouvant influencer les performances de l'OCVH comme l'adsorption, les réactions de couplage oxydant, l'obstruction des pores, ont été étudiés sans amener d'explication satisfaisante à l'ordre de réactivité obtenu précédemment. Les constantes cinétiques apparentes suggèrent que plus la masse de charbon actif (CA) augmente en cours de réaction (et donc que l'aire spécifique du catalyseur diminue), plus basse est la conversion. Cependant ce n'est vrai que pour le phénol, l'o-crésol et le DBS, mais pas pour le 2-chlorophénol qui présente la plus haute conversion et la plus grande augmentation de masse de CA. Le gain en masse du CA est encore expliqué par la présence de polymères phénoliques adsorbés sur le CA, et produits par les réactions de couplage oxydant, comme le montrent les résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) et les isothermes d'adsorption d'azote.

L'OCVH de phénol, o-crésol, p-crésol, o-nitrophénol et p-nitrophénol sur un autre CA commercial (Industrial React FE01606A), en milieu acide et basique, a également présenté des résultats prometteurs pour l'élimination de ces polluants (Santos *et coll.*, 2006). Le réacteur était un lit fixe à écoulement co-courant ascendant, fonctionnant à 160°C et 16 bars d'oxygène. Les intermédiaires produits étaient différents suivant le milieu, acide ou basique, le *pH* basique étant plus favorable à la

diminution de la toxicité des effluents. L'ordre de réactivité: o- et p-crésol > phénol > o-nitrophénol > p-nitrophénol- est expliqué par un mécanisme d'*addition électrophile*.

Une autre étude d'OCVH a porté sur des solutions aqueuses de phénol, 2-chlorophénol et 4-nitrophénol avec comme catalyseur : Cu/CeO₂ avec 4% de cuivre, à 160°C et 1 MPa. Le catalyseur Cu/CeO₂ est efficace pour l'OCVH. Pour évaluer la biodégradabilité des composés finaux d'oxydation, le rapport DBO₅/DCO a été calculé : son augmentation, par rapport aux conditions initiales pour les trois composés étudiés, indique une biodégradabilité améliorée (Posada *et coll.*, 2005).

Suarez-Ojeda *et coll.* (2007b) ont examiné l'association de l'OCVH sur CA et du traitement biologique aérobie pour traiter un effluent riche en o-crésol. Dans un travail antérieur Suarez-Ojeda *et coll.* (2007a) avaient analysé l'influence de la pression partielle d'oxygène (2 et 9 bars) et de la température (140 et 160°C) sur l'OCVH d'eaux résiduelles contenant du phénol, du o-crésol et du 2-chlorophénol, afin d'établir la distribution des intermédiaires et d'améliorer la biodégradabilité. Les résultats montrent que la disparition du polluant, la diminution de la DCO, la diminution du COT et l'amélioration de la biodégradabilité, sont très sensibles à la température, mais dépendent peu de la pression partielle d'oxygène (pO_2). Pour l'OCVH du phénol à 2 bar de pO_2 , quand la température augmente de 140 à 160°C, la conversion du phénol augmente de 45% à 78%, la conversion de la DCO de 33% à 65% et la diminution du COT de 21% à 62%. Au contraire, la stabilité du catalyseur CA a été fortement influencée à la fois par la température et la pression d'oxygène.

Ayral (2005) a étudié l'OCVH sur charbon actif de quatre polluants phénolés modèles (phénol, 4-chlorophénol, 4-nitrophénol et acide 4-hydroxybenzoïque) en réacteur batch. La procédure adoptée (pré-saturation du charbon à chaud avant oxydation et recyclage du CA sur plusieurs expériences successives) permet ainsi d'obtenir des données relatives à l'adsorption initiale puis à la ré-adsorption de ces molécules en plus de la désactivation du charbon comme catalyseur d'oxydation. Elle a remarqué que la désactivation du CA comme catalyseur d'oxydation est très marquée pour le chlorophénol, plus réactif. Cette désactivation serait en partie liée à l'évolution des propriétés du CA après l'OCVH qui diffère un peu selon la molécule traitée : dans tous les cas, la surface BET ainsi que le volume microporeux diminuent, mais dans une moindre mesure avec le 4-nitrophénol qui présente le potentiel d'oxydation critique le plus élevé, limitant les réactions de couplage oxydant. Les phénols substitués étudiés (4-nitrophénol, acide 4-hydroxybenzoïque et 4-chlorophénol) sont adsorbés de façon assez similaire sur le charbon, la présence d'un substituant électro-attracteur supplémentaire favorisant leur fixation par rapport au phénol. Par contre leurs réactivités en oxydation sont très différentes avec un rapport de constantes de vitesse pratiquement de 1 à 10, entre le 4-chlorophénol très réactif et le 4-nitrophénol réfractaire.

Deux mécanismes de réaction différents, substitution nucléophile ou addition électrophile, ont été cités pour expliquer les différences de conversion obtenues selon le polluant aromatique étudié. Cependant, le CA peut aussi agir comme un

promoteur dans la génération de radicaux oxygénés capables de réagir avec le polluant.

4.4. Schémas réactionnels et intermédiaires de réactions

Le schéma réactionnel de l'oxydation des polluants sur le charbon actif est encore mal connu. Cependant, dans le cas de l'oxydation du phénol, le schéma réactionnel proposé par Devlin et Harris (1984) (Figure I-9) en l'absence de catalyseur est souvent pris comme référence.

Tous les travaux s'accordent à dire que l'oxydation du phénol forme tout d'abord des composés aromatiques oxydés avant que le cycle aromatique ne s'ouvre et que ces molécules ne soient transformées en acides carboxyliques à courtes chaînes carbonées. Cependant, il existe des différences entre ces travaux. Dans tous les cas, le phénol n'est pas totalement minéralisé ; il reste de petits acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables.

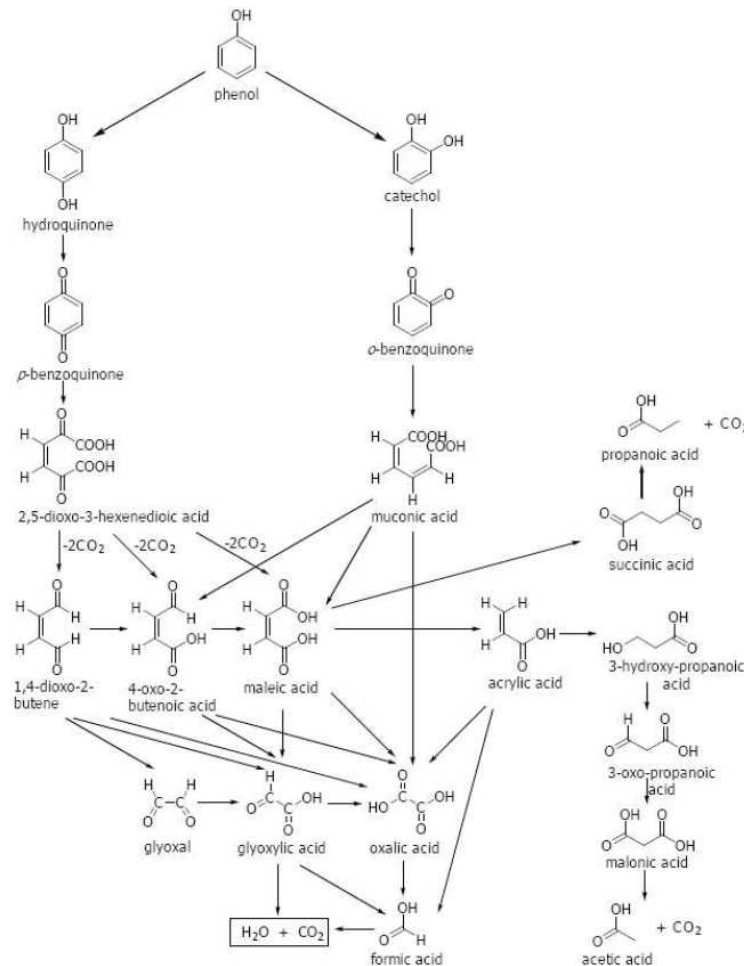


Figure I-9 : Schéma réactionnel de l'oxydation non catalytique du phénol

[Devlin et Harris, 1984]

Eftaxias et coll. [Eftaxias et coll., 2006] ont identifié les cinétiques des réactions décrites dans la Figure I-10. Un modèle, composé de réactions successives ou parallèles, a été élaboré et ses paramètres ajustés à partir des données expérimentales. La meilleure adéquation a été obtenue pour des expressions de type Langmuir-Hinshelwood, sauf pour les premières réactions de consommation du phénol. Ainsi grâce à ce modèle, il a été possible de décrire l'évolution de chaque intermédiaire réactionnel observée en faisant varier le temps de séjour dans le lit fixe.

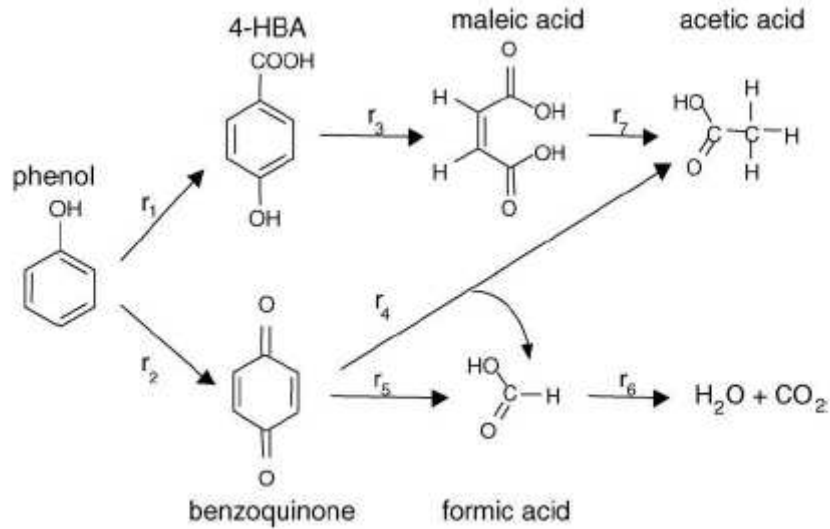


Figure I-10 : Schéma réactionnel de l'oxydation du phénol sur charbon actif

[Eftaxias et coll., 2006]

5. Régénération du charbon actif

Une fois tous les sites d'adsorption occupés, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le charbon actif ne pourra plus jouer son rôle : d'une part, l'épuration n'aura pas lieu et, d'autre part, une désorption pourra même se produire lorsque le matériau est mis en contact avec une solution moins concentrée, ou que la température ou l'hygrométrie varie. Il faut donc changer le matériau adsorbant saturé et devenu inefficace ou le rendre de nouveau actif pour une nouvelle application. Il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Elle est de plus en plus courante dans une démarche environnementale soucieuse de recyclage et de réduction des déchets. Plusieurs procédés existent.

5.1. Méthodes de régénération classiques

Régénération à la vapeur d'eau : Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont seulement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de

charbons et désinfecter le charbon. Par cette méthode, le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés désorbés.

Régénération thermique : La méthode la plus courante est de chauffer à environ 900°C le charbon actif sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer. Cette opération se fait dans des fours verticaux à plateaux où le temps de séjour est de 90 minutes. Le charbon actif est alors refroidi à l'eau via un trommel (pas de contact direct) tandis que les fumées subissent un traitement d'épuration humide. Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant, elle a quelques désavantages. En effet, elle est très coûteuse car nécessite l'achat de plusieurs fours et le transport du CA sur des centaines de km, voire plus. De plus, il y a une perte de charbon de l'ordre de 10 %.

Régénération par tirage au vide : Il est possible de tirer sous vide le lit ou la colonne de charbon actif. Cette méthode est réservée à certaines applications où la concentration en espèces adsorbées est très élevée (vapeur pure sans gaz inerte) et s'utilise sur des charbons actifs adaptés. Il s'agit essentiellement de filtrer le ciel (volume gazeux au-dessus du liquide) de réservoirs de stockage d'essences au moment du remplissage.

Régénération chimique : Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température de 100°C et à pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon actif (environ 1 %). Les polluants sont ensuite détruits par incinération. L'inconvénient principal de l'incinération est qu'elle transforme des pollutions liquides en pollutions atmosphériques souvent plus dangereuses.

Régénération biologique : Elle consiste à utiliser des bactéries. Les bactéries sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluants. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative. De plus, la dégradation d'un mélange d'hydrocarbures peut faire apparaître des phénomènes de compétition ou de co-métabolisme entre les différents composés.

5.2. Régénération par oxydation

Plusieurs travaux font référence à l'oxydation (catalytique ou non) comme technique de régénération des charbons actifs saturés par des polluants organiques.

Cette oxydation peut se faire après désorption préalable partielle des molécules [Levec et Pintar, 1995] ou directement sur le charbon [Matatov-Meytal et Sheintuch, 1997 ; Polaert et coll., 2002]. Elle utilise soit des oxydants puissants - réactif Fenton [Toledo et coll., 2003 ; Huling et coll., 2005], ozone [Alvarez et coll., 2004, Merle, 2009]

- soit l'oxygène de l'air [Polaert et coll., 2002]. Pour accélérer la décomposition des molécules adsorbées, le charbon peut également être imprégné par un catalyseur métallique [Matatov-Meytal et coll., 1998].

Un procédé séquentiel adsorption-oxydation utilisant le charbon sans prétraitement et l'oxygène de l'air est décrit par Polaert et coll. [Polaert et coll., 2002]. Dans un premier temps, l'adsorption à température ambiante élimine en continu les polluants des eaux à traiter. Puis, la seconde étape sous pression d'air tire profit des propriétés catalytiques du charbon dans l'oxydation de molécules organiques (en particulier aromatiques) pour effectuer la régénération de l'adsorbant à des températures modérées (autour de 150°C). Par rapport au procédé d'oxydation continue sur charbon, seule une petite partie du flux à traiter doit être chauffée et il n'est pas nécessaire de réaliser une minéralisation poussée des polluants, puisque c'est l'étape d'adsorption qui réalise la purification de l'eau. Par ailleurs, un drainage/rinçage peut être réalisé entre les deux étapes, permettant le traitement d'effluents salins en milieu moins corrosif.

6. Le procédé AD-OX

Le LGC (Laboratoire de Génie Chimique) a proposé un nouveau procédé pour combiner les avantages respectifs de l'adsorption et de l'oxydation catalytique en voie humide (Delmas et coll., 2002 ; Polaert et coll., 2002). Ce procédé séquentiel est une hybridation des deux techniques (adsorption et oxydation) dans un seul et même réacteur. Par rapport à l'OCVH classique tout l'effluent ne doit pas être porté en continu à hautes température et pression, la purification de l'eau étant réalisée par adsorption aux conditions ambiantes. La dépollution par oxydation catalytique batch est aussi la régénération du CA, réalisée in situ. Ce procédé qui n'a pas de visée universelle en traitement d'eau peut s'envisager préférentiellement en post-traitement, si les produits non biodégradables qu'il faut éliminer ne sont pas trop toxiques à leur concentration dans l'effluent. Dans ce cas, les effluents visés sont ceux contenant des micropolluants non / difficilement éliminés par les procédés biologiques conventionnels (DCO dure : pesticides, solvants aromatiques, margines). A l'opposé AD-OX peut aussi être envisagé en prétraitement pour des déchets particuliers contenant des produits toxiques en concentration modérée ne justifiant donc pas l'incinération ou l'OCVH. La mise au point de ce procédé dans le cadre du projet PHARE (ANR-Precodd) s'appuie sur des travaux déjà initiés dans les deux laboratoires partenaires (LISBP - Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés et LGC) sur l'adsorption et l'oxydation (notamment, Suwanprasop, 2005 ; Creangă, 2007 ; Ayrat, 2009 et Mohamed, 2010).

Comme l'a montré Creangă dans sa thèse (Creangă, 2007), la capacité d'adsorption diminue fortement après une première oxydation. Il serait intéressant de connaître l'évolution de cette capacité d'adsorption sur plus cycles (adsorption et oxydation).

Afin de compléter ces travaux, nous allons étudier les performances du procédé AD-OX pour traiter différents types d'effluents en comparant les capacités d'adsorption et de régénération de charbons actifs d'origines variées.

Chapitre II

Moyens expérimentaux mis en œuvre

Moyens expérimentaux mis en œuvre

Ce chapitre débute par une présentation des caractéristiques des composés modèles choisis, de l'effluent réel, des charbons actifs et de l'oxydant. Les techniques d'analyse des solutions aqueuses sont ensuite détaillées, suivies de la caractérisation des solides et de la description du pilote conçu au cours de cette étude. Le mode de fonctionnement séquentiel du pilote est explicité en attachant une attention particulière aux conditions de prélèvement des échantillons au cours des étapes d'adsorption et d'oxydation.

1. Les effluents étudiés, les charbons et l'oxydant

Les études ont été faites sur un polluant organique (le phénol), un colorant alimentaire (la tartrazine) et sur un effluent industriel (fourni par la société SARP INDUSTRIES) que nous nommerons effluent réel.

1.1. Le phénol

Le phénol est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols. Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses. Il est aussi l'un des polluants aromatiques les plus rencontrés dans la littérature, c'est la molécule modèle des aromatiques choisie depuis des années au sein de notre laboratoire (Suwanprasop, 2005 ; Creangă, 2007 ; Ayrar, 2009).

Le phénol a été acheté chez Sigma Aldrich avec une pureté de 98,5%

Les propriétés physico-chimiques du phénol sont rassemblées dans le Tableau II-1:

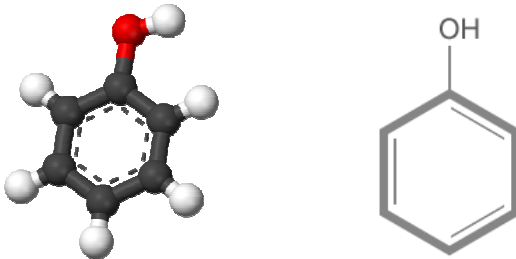
Formule brute	C ₆ H ₆ O
Masse molaire (g.mol⁻¹)	94,11
pKa	9,99 à 20°C
Point de fusion (°C)	40,9
Température d'ébullition (°C)	181,8
Solubilité	A 25 °C, il est soluble dans l'eau (environ 80 g.L ⁻¹) et en toutes proportions à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle....
Densité (D₄²⁰) (g.cm⁻³)	1,07
Densité de vapeur (air = 1)	3,24
Diamètre cinétique (Å) (*)	5,23
Structure chimique	

Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques du phénol

(*) : Le diamètre cinétique des molécules est calculé par la corrélation de Reid et al. (1977) (Equation II-1) et présentée dans la thèse de Merle (2009).

$$d = (2,3551 - 0,087 \cdot w) \cdot \left(\frac{T_c(K)}{P_c(atm)} \right)^{1/3}$$

Equation II-1

Avec : d : diamètre cinétique (Å), w : le facteur acentrique, T_c : la température critique (K) et P_c : la pression critique de la molécule (atm).

Pour le phénol, w = 0,44346 ; T_c = 694,25 K et P_c = 60,4984 atm.

Les expériences d'adsorption et d'oxydation ont été réalisées avec des solutions à 5,31 mol.m⁻³.

1.2. La tartrazine

La tartrazine est un composé azoïque choisi dans cette étude pour représenter la famille des colorants. C'est un colorant de synthèse utilisé dans les industries alimentaire (E102 - Yellow 5 aux USA), cosmétique (CI 19140) et pharmaceutique. La représentation en 3D de la molécule de tartrazine permet d'estimer ses dimensions : sa longueur est de l'ordre de 1,5 nm et sa plus grande largeur de l'ordre de 0,8 nm (Annexe 1).

Le Tableau II-2 rassemble les propriétés physico-chimiques de la tartrazine.

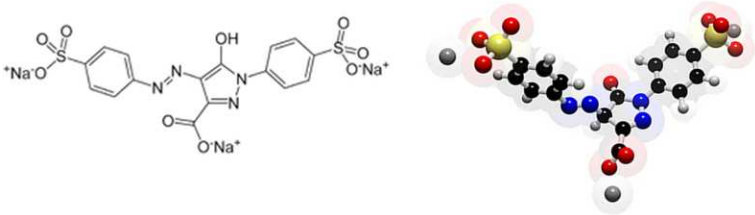
Formule brute	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$
Nom IUPAC	Trinatrium-3-carboxy-5-hydroxy-1-p-sulfophenyl- 4-p-sulfophenylazo-pyrazol
Masse molaire (g.mol⁻¹)	534,36
pKa	pKa1 = 1,8 ; pKa2 = 8,3 ; pKa3 = 10,8
Point de fusion (°C)	350
Température d'ébullition (°C)	870
Solubilité	Soluble dans l'eau
Structure chimique	

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques de la tartrazine

Les expériences d'adsorption et d'oxydation ont été réalisées avec des solutions à 0,94 mol.m⁻³.

1.3. Les effluents réels A et B

Des études ont été conduites avec deux effluents industriels issus d'un traitement biologique et fournis par Sarp Industries. Les principales caractéristiques de ces effluents mesurées par SARP industrie sont présentées dans le Tableau II-3.

	Effluent A	Effluent B
pH	7,6	8,2
Conductivité (ms.cm ⁻¹)	13	73
MES (150°C)	8,5	63
DCO (mgO ₂ .L ⁻¹)	500 - 730	3200
COT (mgC.L ⁻¹)	100 - 120	170 - 176
CIT (mgC.L ⁻¹)	85	4
Métaux		
Fe (mg.L ⁻¹)	1,6	0,2
Mn (mg.L ⁻¹)	0,36	
Zn (mg.L ⁻¹)	0,5	
Ba (mg.L ⁻¹)	-	1,8
Mo (mg.L ⁻¹)	-	0,5
Cations		
Na ⁺ (g.L ⁻¹)	1,9	8,9
K ⁺ (g.L ⁻¹)	0,7	4,1
Ca ²⁺ (g.L ⁻¹)	0,4	9,3
Anions		
Cl ⁻ (g.L ⁻¹)	3,6	38,8
NO ₃ ⁻ (g.L ⁻¹)	0,2	1,2
SO ₄ ²⁻ (g.L ⁻¹)	0,6	1,2

Tableau II-3 : Caractéristiques moyennes des effluents (données usine)

MES : Matières En Suspension
 DOC : Demande Chimique en Oxygène
 COT : Carbone Organique Total
 CIT : Carbone Inorganique Total

Une analyse qualitative des molécules présentes dans l'effluent réel met en évidence la présence de molécules phénolées tels que des crésols, des chlorophénols, des nitrophénols ... mais aussi des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques H.A.P. de grande dimension (Figure II-1).

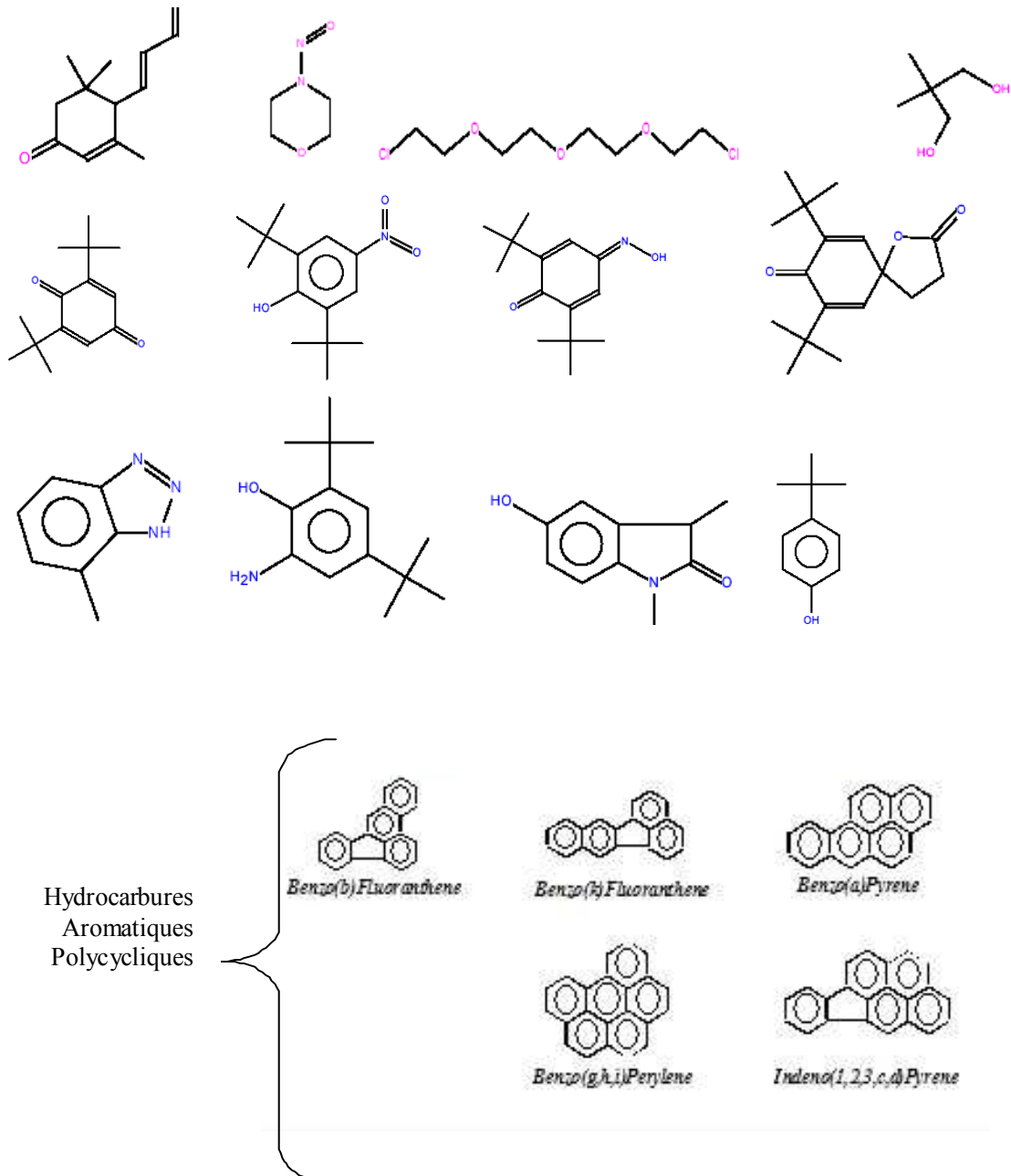


Figure II-1 : Molécules présentes dans les effluents réels

(Données Sarp Industries)

1.4. Les charbons actifs

Le catalyseur (et adsorbant) utilisé est le charbon actif. Lors des expériences, nous avons utilisé différents types de charbons actifs : des charbons actifs commercialisés par la société PICA et des charbons actifs issus de la pyrolyse des boues de station d'épuration.

1.4.1. Les charbons actifs commerciaux

Les charbons utilisés sont des charbons commercialisés par la société PICA, partenaire du projet Phare. Les données du fabricant de ces charbons sont rassemblées dans le Tableau II-4. Ces données seront à nouveau mesurées dans notre laboratoire et commentées dans le chapitre III, paragraphe 1.

		F22	S23	L27
Origine		houille	Noix de coco	bois
surface spécifique	m ² .g ⁻¹	985	1230	1860
volume microporeux	cm ³ .g ⁻¹	0,41	0,49	0,77
volume mésoporeux	cm ³ .g ⁻¹	0,11	0,04	0,48
diamètre moyen des pores	Å	20	17	25
diamètre des grains	mm	≈ 1,00	1,46	1,79

Tableau II-4 : Principales caractéristiques des charbons actifs étudiés (données fabricant)

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de ces valeurs :

- Le charbon L27 présente les valeurs de surface BET et de volume poreux les plus élevées. Il est à la fois micro et mésoporeux.
- Les charbons F22 et S23 sont essentiellement microporeux.

Avant d'utiliser ces charbons actifs commerciaux, un broyage suivi d'un tamisage sont nécessaires. Le charbon est broyé dans un mortier à l'aide d'un pilon, ou bien à l'aide d'un broyeur électrique. Un premier contrôle visuel permet de savoir si le broyage est suffisant. La poudre ainsi obtenue est ensuite tamisée à l'aide d'une tamiseuse équipée d'un tamis de 0,8 mm et superposé d'un tamis de 1 mm. Les vibrations de la tamiseuse permettent le passage des grains entre les tamis. On récupère ainsi des grains ayant un diamètre compris entre à 0,8 et 1 mm.

1.4.2. Les charbons de boue : C_DMAD et Hardened SA_DRAW

Deux charbons issus de la pyrolyse de boues ont été utilisés pour les études : Le C_DMAD (Carbonised Dewatered Mesophilic Anaerobically sludge) et le Hardened SA_DRAW (Steam Activated Dewatered Raw sludge Hardened) synthétisés par l'équipe de Nigel Graham et Geoff Fowler à l'Imperial College de Londres.

La fabrication de ces charbons à partir de boues suit les mêmes étapes que la production des charbons actifs commerciaux.

Dans un premier temps la pyrolyse permet d'éliminer les matières volatiles pour ne conserver que le carbone fixe. La boue préalablement séchée est donc placée dans un four sous atmosphère inerte (azote) à une température comprise entre 600 et 1000°C. La rampe de température varie entre 5 et 10°C/min et le temps de maintien à température constante entre 0 et 2 heures. Cette carbonisation est éventuellement complétée par une étape d'activation (physique ou chimique) pour développer la structure poreuse.

Le charbon C_DMAD est carbonisé alors que le charbon Hardened SA_DRAW a été obtenu après activation à la vapeur à 838°C (80 min d'activation sous un débit de 0,7 g.min⁻¹ de vapeur d'eau (mélangé à l'azote) et après une montée en température de 10°C.min⁻¹), puis 5% (en masse) de PVA ont été incorporés pour augmenter sa dureté.

1.5. L'oxydant

Un seul oxydant a été utilisé pour réaliser les oxydations. Il s'agit d'air synthétique fourni par la société Linde Gas.

2. Techniques analytiques

2.1. Méthodes d'analyses des solutions liquides

2.1.1. *Chromatographie Haute Performance en Phase Liquide ou HPLC*

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC en anglais) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative (Figure II-2).

Dans cette technique, un fluide appelé phase mobile parcourt un tube appelé colonne. Cette colonne peut contenir des "granulés" poreux (colonne remplie) ou être recouverte à l'intérieur d'un film mince (colonne capillaire). La colonne est appelée phase stationnaire. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange, appelés généralement les solutés, sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé rétention il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés.

Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme. En effet, il dirige sur un enregistreur un signal

constant appelé ligne de base en présence du fluide porteur seul ; au passage de chaque soluté séparé il conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic. Dans des conditions chromatographiques données, le "temps de rétention" (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté), caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

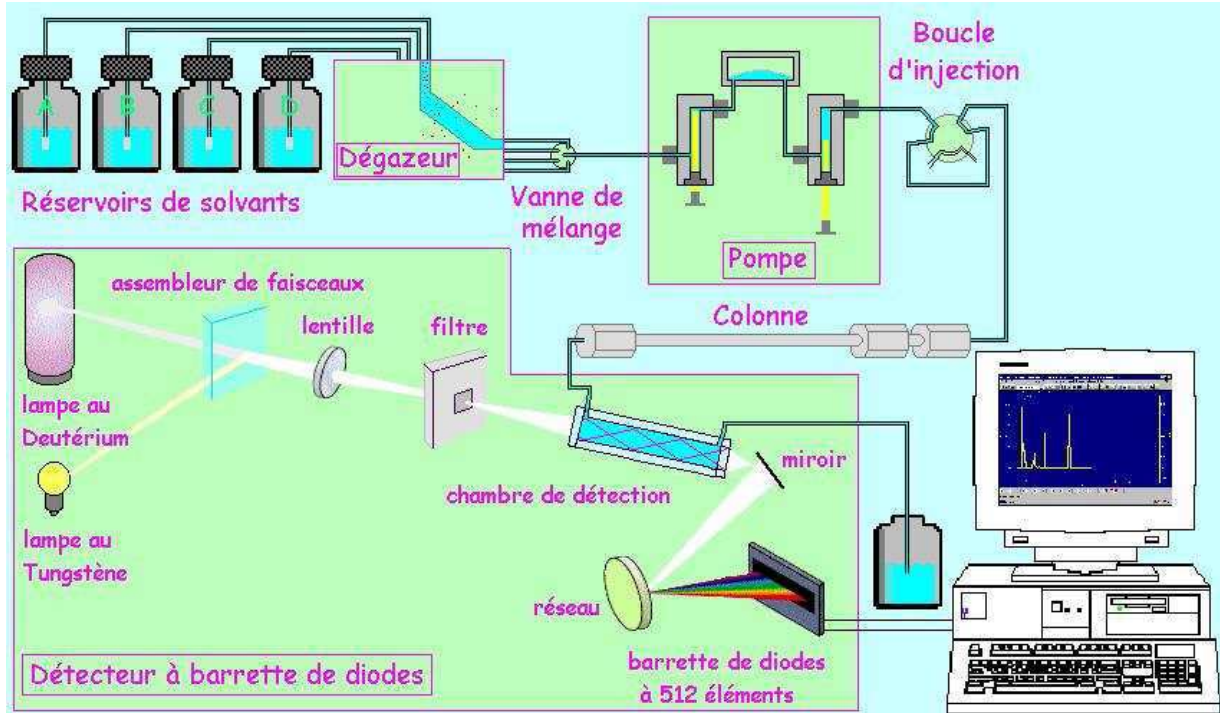


Figure II-2 : Schéma de principe de l'HPLC

Les analyses HPLC ont été effectuées à l'aide d'une chaîne chromatographique composée de :

- Dégazeur : **SpectraSystem SCM1000**
- Pompes d'injection : **SpectraSystem P1000XR quaternaire** équipées d'une boucle d'injection. Elle est munie d'un système de gradient permettant d'effectuer une programmation de la nature du solvant. Elle permet de travailler:
 - en mode isocratique, c'est-à-dire avec un éluant de composition constante tout au long de l'analyse.
 - en mode gradient, c'est-à-dire avec une variation de la concentration des constituants du mélange d'éluants.
- Colonne chromatographique : **ProntoSIL C18, AQ de dimensions 250 x 4**. Cette colonne, thermostaté à 30°C, est constituée de microparticules sphériques (5 µm) de silice greffées avec des chaînes alkyles à 18 carbones.
- Injecteur : **SpectraSystem AS3000**, c'est un injecteur à boucles d'échantillonnage. Il existe des boucles de différents volumes, nous utiliserons une boucle de 20 µL. Le choix du volume de la boucle se fait en fonction de la taille de la colonne et de la concentration supposée des produits à analyser. Le

système de la boucle d'injection permet d'avoir un volume injecté constant, ce qui est important pour l'analyse quantitative.

- Détecteur : **SpectraSystem UV2000**, il mesure l'absorption de la lumière par le produit à la sortie de la colonne. Il opère à longueur d'onde constante, celle-ci ayant été fixée par l'opérateur. La lampe Deutérium est utilisée pour des longueurs d'ondes variant de 190-350 nm. Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut que :
 - le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur d'onde accessible à l'appareil;
 - la phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur.

L'acquisition et le traitement de chromatogrammes sont réalisés à l'aide du logiciel CHROMQUEST 4.2.

Les analyses ont été conduites dans des conditions différentes selon la molécule traitée et l'étape étudiée. Ces conditions sont rassemblées dans le Tableau II-5. La phase mobile utilisée est l'eau, dont la polarité est modulée par de l'acétonitrile ou du méthanol. L'eau ultra pure est acidifiée pour avoir un pH de l'ordre de 2,2 (pour les analyses sur le phénol) et de l'ordre de 1,4 (pour la tartrazine).

	PHENOL		TARTRAZINE	
	Adsorption	Oxydation	Adsorption	Oxydation
Phase mobile (Aqueux/Organique)	Eau ultra pure acidifiée par H ₃ PO ₄ (pH=2,2)/ Acétonitrile		Eau ultra pure acidifiée par H ₂ SO ₄ (pH=1,4)/ Méthanol	
Méthode utilisée : composition volumique (Aqueux/Organique)	Isocratique : 60/40	Gradient : 0 - 3min : 100/0 3 - 16 min : 60/40 16 - 25 min : 60/40	Isocratique : 60/40	Gradient : 0 - 3min : 100/0 3 - 7 min : 60/40 7 - 12 min : 60/40 12 - 25 min : 100/0
Température Colonne (°C)	30°C	30°C	30°C	30°C
Débit (mL.min ⁻¹)	1	1	0,5	0,5
Longueur d'onde (nm)	254	254	317	317

Tableau II-5 : Méthodes de séparation HPLC pour le suivi des polluants

Afin de procéder à l'analyse chromatographique, les échantillons prélevés pendant les expériences ont été dilués avec de l'eau osmosée pour ne pas saturer le détecteur et rester dans le domaine de linéarité de la réponse.

Pour la préparation des flacons d'analyse, approximativement 0,25 g de solution du milieu réactionnel ont été pesés et dilués pour obtenir 1,5 g de solution finale.

Les produits intermédiaires de réaction d'oxydation n'ont pas été détectés par cette technique analytique, seuls les suivis de la concentration en phénol et tartrazine ont été obtenus au cours de cette étude.

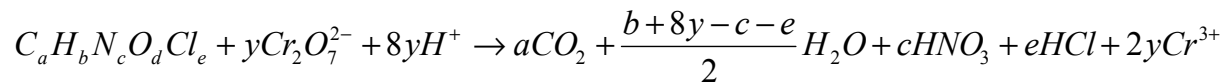
2.1.2. Mesures globales de la pollution organique

Pour l'effluent réel, il est nécessaire de faire une mesure globale de pollution pour le suivi du procédé de traitement car on ne connaît pas la nature de tous les composés qui sont dans cette solution. Pour les autres effluents oxydés, en plus du suivi de la concentration de la molécule traitée par HPLC, nous avons aussi choisi de mesurer la pollution organique globale plutôt que les produits intermédiaires formés, dont les études précédentes (Creanga, 2007, Ayrat, 2009) n'ont pas pu faire l'inventaire exhaustif. Nous avons utilisé un type d'analyse : la Demande Chimique en Oxygène

Demande Chimique en Oxygène : DCO

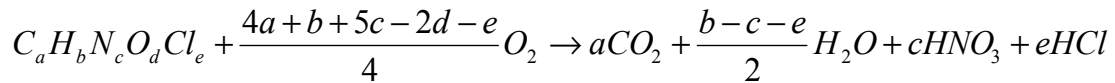
La Demande Chimique en Oxygène (DCO) représente la quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation totale des substances organiques et minérales par les oxydants chimiques forts. Cette méthode est souvent utilisée dans les laboratoires municipaux et industriels pour mesurer le niveau global de contamination organique des eaux résiduaires. Cette quantité est exprimée en mg d'O₂ par litre d'échantillon.

La DCO se mesure en oxydant la matière organique au moyen de bichromate de potassium en excès ; l'équation bilan de la réaction est illustrée ci-dessous :



Equation II-2

Pour estimer la quantité nécessaire d'oxygène pour oxyder totalement un polluant organique donné, il suffit d'écrire la réaction d'oxydation totale correspondante



Equation II-3

La DCO (en mgO₂.L⁻¹) s'exprime alors de la façon suivante :

$$DCO_{C_aH_bN_cO_dCl_e} = \frac{4a+b+5c-2d-e}{4} \cdot M_{O_2} \cdot C'_{C_aH_bN_cO_dCl_e} \cdot 1000$$

Equation II-4

$C'_{C_aH_bN_cO_dCl_e}$: Concentration massique du composé $C_aH_bN_cO_dCl_e$

M_{O_2} : Masse molaire de l'oxygène (g.mol⁻¹)

$M_{C_aH_bN_cO_dCl_e}$: Masse molaire du composé $C_aH_bN_cO_dCl_e$ (g.mol⁻¹)

Méthode colorimétrique de mesure de la DCO (Méthode Hach 8000)

Cette méthode (appelée aussi Méthode de Digestion par réacteur) est en particulier utilisée pour l'analyse de l'eau de mer et des eaux résiduaires. L'oxydation s'effectue à chaud, en milieu acide et en présence d'un excès d'oxydant puissant, le dichromate de potassium. Les composés organiques oxydables réduisent l'ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en ion chrome (Cr^{3+}) de couleur verte (Equation II-2).

Les tubes à DCO (Hach) contiennent les réactifs en quantité nécessaire selon la gamme utilisée. Le réactif DCO comprend aussi des sels d'argent et de mercure : L'argent est un catalyseur et le sel de mercure est utilisé pour empêcher, en le complexant, l'interférence de l'ion chlorure. Les gammes 0-150 et 0-1500 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ont été choisies pour notre étude.

Dans la méthode colorimétrique et pour la gamme considérée, la quantité de Cr^{+3} produite est mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV à une longueur d'onde de 620 nm qui affiche directement la valeur de la DCO (Standard Methods, 1997).

Pour déterminer la DCO par cette méthode, certains échantillons ont dû être dilués pour obtenir une concentration en DCO correspondant à la gamme des tubes standards.

Protocole Opératoire



Figure II-3 : Four Thermostat DRB 200 et spectrophotomètre DR/2500

Le four Thermostat DRB 200 (Figure II-3) est préchauffé à 150°C . 2 ml d'échantillon, dilué ou non, sont introduits dans le tube DCO. Une fois refermé, le tube est retourné plusieurs fois pour mélanger son contenu, puis placé dans le four à 150°C pendant 2 heures. Généralement, plusieurs échantillons différents sont préparés en même temps car nous avons deux fours disposant de 45 (15 + 30) emplacements, un blanc à l'eau déminéralisée est toujours préparé dans les mêmes conditions.

Après les 2 heures, on laisse refroidir les tubes pendant 20 minutes dans le four jusqu'à 120°C environ. Puis les tubes sont retirés, retournés encore plusieurs fois, laissés refroidir à température ambiante et décantés.

Après avoir fait le réglage du zéro de l'appareil avec le blanc, les tubes sont placés dans le spectrophotomètre DR/2500 un à un : la valeur de la DCO correspondant à l'échantillon analysé est directement lue sur l'afficheur numérique (en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Pour

vérifier la précision de la méthode, nous avons analysé des solutions standards de concentrations connues.

Méthode normalisée de mesure de la DCO (Ayrat, 2009)

Afin de valider nos mesures de DCO par colorimétrie, des analyses de DCO par la méthode normalisée ont été effectuées.

La norme AFNOR NFT90-101 [AFNOR, 1988] préconise la détermination de la DCO dans les eaux par un dosage au sel de Mohr.

Cette méthode, assez lourde de mise en œuvre, a été appliquée pour l'analyse des eaux de rejet industriel car elle utilise un volume d'échantillon plus conséquent (10 mL contre 2 mL pour les tubes) et permet donc une mesure plus significative de ces effluents hétérogènes. Par ailleurs, la quantité de mercure peut être facilement ajustée en fonction des chlorures présents et la mesure n'est pas perturbée par la coloration éventuelle de la solution.

Les essais sont réalisés dans des matras (verreries spécifiques) surmontés d'un réfrigérant à air (cf. Figure II-4). Parmi les six matras disponibles pour les analyses DCO, deux sont nécessaires pour faire un blanc (préparé avec de l'eau distillée) et un témoin (préparé avec une solution de référence de hydrogénéphthalate de potassium à $2,08 \text{ mmol.L}^{-1}$, soit une DCO = $500 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$).



Figure II-4 : Réacteur à DCO et matras munis de réfrigérants

10 mL d'échantillon (préalablement dilué ou non, correspondant à une gamme de DCO de l'ordre de $350\text{-}700 \text{ mg.L}^{-1}$) sont prélevés à l'aide d'une pipette jaugée et introduits dans le matras. 5 mL de solution de dichromate de potassium

($0,04 \text{ mol.L}^{-1}$) ainsi que quelques billes de verres sont ajoutés et l'ensemble est soigneusement homogénéisé. On additionne ensuite lentement et avec précaution 15 mL de solution de Ag_2SO_4 (à 10 g.L^{-1} dans H_2SO_4), en agitant soigneusement le matras. Le sulfate d'argent joue le rôle de catalyseur de l'oxydation. Enfin, on peut rajouter le sulfate de mercure (II) qui permet de complexer les ions chlorures.

Les matras sont ensuite placés dans le réacteur Prolabo où les échantillons sont portés à ébullition avec reflux (150°C pendant 2h). On les laisse refroidir, puis la

paroi interne de chaque réfrigérant à air est rincée à l'eau distillée. L'ensemble des eaux de lavage est recueilli dans les matras.

Enfin, une solution titrée de sel de Mohr ou $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,12 \text{ mol.L}^{-1}$) permet de doser l'excès de dichromate. Dès l'obtention d'une coloration turquoise, 2 à 3 gouttes de la solution de ferroïne (indicateur coloré) sont ajoutées. La solution vire du vert émeraude au marron lorsque l'équivalence est atteinte.

Enfin, le calcul de la DCO est réalisé à partir de la quantité de dichromate de potassium réduite.

La demande chimique en oxygène exprimée en $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ est donnée par la formule suivante :

$$DCO_{\text{normalisée}} = \frac{1,5 \cdot C \cdot (V_1 - V_2) \cdot M_{\text{O}_2}}{6V_0} \cdot 1000$$

Equation II-5

- V_0 : volume de la prise d'essai avant dilution éventuelle (mL) ;
- V_1 : volume de solution de sel de Mohr utilisée pour doser le dichromate dans l'essai à blanc (mL) ;
- V_2 : volume de solution de sel de Mohr utilisée pour doser l'excès de dichromate dans l'échantillon après réaction (mL) ;
- C : concentration de la solution de sel de Mohr (mol.L^{-1})

(Le coefficient 6 correspond à la stœchiométrie de la réaction de dosage du dichromate par le sel de Mohr et le coefficient 1,5 à l'équivalence entre dichromate et O_2).

2.2. Méthodes de caractérisation du charbon actif

(D'après la thèse de Creangă, 2007)

2.2.1. Porosimétrie à gaz

La mesure de la surface spécifique s'effectue avec un porosimètre multi gaz ASAP 2010 M commercialisé par la société Micromeritics. La mesure est basée sur l'application de la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller) (Brunauer *et al.*, 1938). Elle repose sur l'adsorption physique d'un gaz sur un solide et sur les caractéristiques thermodynamiques de ce phénomène, à savoir son exothermicité et sa réversibilité. Cette technique consiste à laisser entrer un gaz (l'adsorbant) dans une cellule contenant l'échantillon de solide de masse connue (l'adsorbé).

Préalablement, un dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans le système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide.

Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbé sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide.

L'équation générale pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est :

$$V = \frac{V_m \cdot C' \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 + (C'-1) \cdot \frac{p}{p_0}\right)}$$

Equation II-6

où p est la pression d'équilibre d'adsorption (Pa) ;

p_0 - la pression de vapeur de l'adsorbat à la température de l'adsorption (Pa) ;

V - le volume adsorbé de gaz (m^3) ;

V_m - le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche complète sur la surface (m^3) ;

C' - la constante d'adsorption du gaz utilisé (-).

L'équation B.E.T. peut être mise sous une forme linéaire pour des valeurs de pression relative $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ comprises entre 0,05 et 0,3 :

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C'} + \left(\frac{C'-1}{V_m \cdot C'}\right) \cdot \frac{p}{p_0}$$

Equation II-7

Cette équation est appelée transformée linéaire B.E.T. de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs de V_m et de C' sont obtenues à partir de la pente de la droite

$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$ et de son ordonnée à l'origine. Si l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz, A_{gaz} , est connue (16,2 Å² pour l'azote), la surface spécifique du solide, $S_{B.E.T.}$, est obtenue grâce à la relation :

$$S_{B.E.T.} = \frac{N_A \cdot A_{gaz} \cdot V_m}{V_{mol} \cdot m_{solide}}$$

Equation II-8

où N_A est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}) ;

V_{mol} - le volume molaire du gaz ($m^3 \cdot mol^{-1}$) ;

m_{solide} - la masse de l'échantillon solide (kg).

La mesure du volume poreux total repose sur la mesure du volume d'azote adsorbé jusqu'à $p/p_0 = 0,98$. Le modèle de calcul DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) permet de déterminer la distribution de taille de pores, et donc les volumes micro et mésoporeux. Le volume mésoporeux peut également être obtenu par application du modèle B.J.H. (Barrett, Joyner et Halenda).

Le diamètre moyen des pores est donné par l'équation suivante : $d = \frac{4 \cdot V}{S_{B.E.T.}}$

2.2.2. La pycnométrie à hélium

La mesure de la **densité vraie** des particules s'effectue à l'aide d'un pycnomètre à hélium ACCUPYC 1330TC. Le principe de la mesure est basé sur la détermination du volume de l'objet solide possédant ou non une surface régulière. Un diagramme simplifié de l'appareillage est présenté dans la Figure II-5.

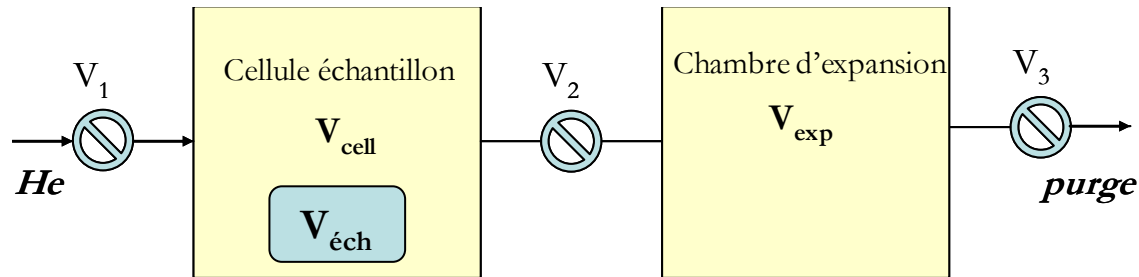


Figure II-5 : Diagramme de fonctionnement simplifié du pycnomètre à hélium

Préalablement aux mesures, la cellule échantillon et la chambre d'expansion sont étalonnées en volume à l'aide d'une bille de calibration (bille métallique étalon de volume connu). Une masse connue d'échantillon est introduite dans la chambre de mesure puis un cycle de purge est lancé permettant d'éliminer les vapeurs pouvant se dégager de l'échantillon. Lorsque la pression dans la chambre n'évolue plus (signe que le dégazage de l'échantillon est terminé), la série de mesures (environ 20 mesures) est activée.

La cellule échantillon et la chambre d'expansion sont initialement à la même pression (la pression ambiante P_A), à la même température T_A avec la vanne V_2 ouverte (les vannes V_1 et V_3 fermées). La cellule échantillon est chargée avec de l'hélium en ouvrant V_1 (les vannes V_2 et V_3 fermées). La pression augmente pour se stabiliser à une nouvelle valeur P_1 . Quand la vanne V_2 est ouverte (V_1 fermée), la pression chute et s'équilibre à une valeur intermédiaire P_2 . L'évolution des pressions est enregistrée et le volume réel de l'échantillon est calculé à partir de l'équation :

$$V_{éch} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

Equation II-9

2.2.3. *La thermogravimétrie (ATG)*

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

Pour comprendre le comportement du charbon actif et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres.

La thermobalance SDT Q600 (TA Instruments) mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou gains de masse associés à des événements thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique (chauffe ou refroidissement).

L'analyse thermique simultanée mesure à la fois les flux de chaleur et la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée. Le solide à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1500°C suivant une rampe de 10°C par minute. Cette technique permet de détecter les événements thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10°C.

2.2.4. *Analyses des propriétés physico-chimiques des charbons actifs utilisés*

(Ayrat, 2009)

Le charbon actif peut être caractérisé par différentes propriétés physico-chimiques influençant ses performances en tant qu'adsorbant et/ou catalyseur. Ces propriétés sont liées à sa structure ou sa composition élémentaire (C, H, N, S, O). Les analyses complémentaires suivantes seront effectuées : teneur en cendres, présence de métaux et formes métalliques (oxydes) et fonctions de surface.

Le taux de cendre. Il correspond au résidu après combustion à 600 ou 650°C. Cette donnée est fournie par le fabricant.

La teneur en métaux. Nous nous sommes intéressés ici à certains métaux non nobles qui peuvent être présents sous forme d'oxyde et dont l'activité catalytique en oxydation de polluants a été reportée : Zn, Ni, Co, Mn et surtout Fe et Cu.

Dans un premier temps, des analyses qualitatives ont été réalisées en mesurant les quantités présentes dans des lixiviats acides (eau régale) ayant été en contact avec les charbons (en poudre) 4-5 jours sous agitation à température ambiante, puis pendant 2h à 95°C (minéralisateur). Après filtration, ces lixiviats ont été analysés par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) permettant d'identifier et de quantifier chaque élément métallique.

Une autre méthode permet de déterminer cette teneur en métaux. Il s'agit de la pré-combustion qui a été faite à l'IRCELYon. Une combustion préalable des charbons actifs a d'abord été réalisée dans des creusets en quartz à 600°C pour ne conserver

que la partie minérale à dissoudre. L'attaque acide ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) du résidu n'ayant pas permis sa dissolution, les échantillons ont été de nouveau calcinés, mais cette fois à 1000°C . Les cendres ont été une nouvelle fois reprises avec un mélange de H_2SO_4 et HNO_3 et quelques gouttes d'acide fluorhydrique (HF), mais dans certains cas il est encore resté une partie insoluble qui a donc été filtrée. Comme précédemment, les solutions ont été analysées par ICP-AES.

Analyse CHNSO. Pour les charbons de boue, une analyse complémentaire des charbons a été réalisée par microsonde à dispersion d'énergie de rayons X (EDX) associée à un microscope électronique à balayage. Cet instrument conduit plutôt à une analyse en surface des grains de poudre à cause de la faible épaisseur de pénétration des électrons incidents (de l'ordre du micron). Par ailleurs, il s'agit surtout d'une analyse qualitative du fait des défauts de surface (aspérités, pores) et de l'hétérogénéité des grains de poudre.

Analyses chimiques de surface : les fonctions de surface. Des mesures ont été effectuées selon la méthode de Boehm [Boehm, 1966] pour déterminer les quantités de groupements basiques et acides de surface, et plus précisément pour ces derniers la proportion de groupements phénols, lactones et carboxyliques. NaHCO_3 dose uniquement les fonctions acides carboxyliques ($\text{pK}_a = 4-5$), Na_2CO_3 dose à la fois les fonctions acides carboxyliques et les fonctions lactones (pK_a autour de 6) et enfin NaOH dose l'ensemble des fonctions acides. La quantité de groupements phénols ($\text{pK}_a = 8-11$) a été ici attribuée à la différence entre les fonctions acides totales et les fonctions carboxyliques et lactones.

Des solutions de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et HCl (0,1 N) ont été préparées en utilisant de l'eau osmosée. 1 g de CA est mélangé à 20 mL de chaque solution pour les CA F22 et à 40 mL pour les CA S23 et L27. En effet, les CA S23 et L27 se sont révélés plus riches respectivement en fonctions basiques et acides, il a été nécessaire d'augmenter les quantités de solutions pour une bonne précision des mesures. Les mélanges sont préparés en trois exemplaires, puis subissent un barbotage à l'azote pour éliminer le CO_2 dissous. Les flacons sont ensuite placés sur un banc d'agitation, à température ambiante pendant 3 jours. A la fin de cette période, les solutions sont filtrées à l'aide d'un filtre nylon à $0,2 \mu\text{m}$. 10 mL de chacun des filtrats sont titrés par une solution de HCl à 0,1 N pour doser les bases restantes et de NaOH à 0,1 N pour l'acide restant. Les analyses sont répétées 3 fois sur un titrateur Mettler Toledo DL50. Rappelons que pour les calculs, on considère que NaOH neutralise tous les groupements acides du CA (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), que Na_2CO_3 neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques, que NaHCO_3 neutralise seulement les groupes carboxyliques, et enfin que HCl neutralise l'ensemble des groupes basiques de surface.

Analyses chimiques de surface : le pH au point de charge nulle. Le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) a été déterminé pour l'ensemble des charbons actifs commerciaux. La méthode utilisée est inspirée des travaux de Lopez-Ramon et coll. [Lopez-Ramon et coll., 1999].

Cinq solutions à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl et de pH compris entre 4 et 10 (ajusté par ajout de NaOH ou HCl et contrôlé par un pHmètre Metler Toledo MP220) ont d'abord été préparées. 0,1 g de CA est mis en contact avec 20 mL de chacune de ces solutions. Les suspensions sont barbotées à l'azote, puis laissées 3 jours sous agitation à température ambiante. Chaque échantillon est ensuite filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre nylon à $0,2\mu\text{m}$ et une nouvelle mesure du pH est effectuée.

Les solutions qui ont été en contact avec un même charbon présentent des valeurs de pH qui se rapprochent. Le pH pour lequel il n'y a pas eu d'évolution après contact avec le charbon correspond au pH au point de charge nulle.

On a donc affiné la valeur du pH_{pzc} de chaque CA en utilisant ensuite des solutions de pH plus resserré en fonction des résultats de la première série.

2.3. Méthode d'analyse des gaz

Pour mesurer la quantité de CO_2 produite pendant la réaction d'oxydation, nous utilisons un analyseur multi-gaz MGA3000 MULTI-GAS ANALYSER commercialisé par la société GRUTTER & MARCHAND (Figure II-6) fonctionnant dans deux gammes de concentration en CO_2 : 0 - 1000 ppm et 0 - 15000 ppm en volume. 1000 ppm correspondant à 0,1% du volume de gaz. C'est un taux de mélange par volume : 1000 ppm de CO_2 équivalent à $1829,5 \text{ mg/m}^3$.



Figure II-6 : Multi-Gas Analyzer (MGA3000)

2.3.1. Principe de fonctionnement

Tous les gaz comportant des hétéroatomes absorbent de l'énergie lumineuse dans le domaine de l'infrarouge à des longueurs d'onde spécifiques dépendant de la composition chimique de chaque type de gaz. Le niveau d'absorption est de plus proportionnel à la masse de gaz présent. Cette propriété peut être mise à profit pour déterminer la quantité d'un gaz donné dans un effluent gazeux.

Cet analyseur comprend les éléments suivants :

- **Une source d'énergie infrarouge** équipée d'un **monochromateur** de type non dispersif afin de sélectionner la partie du spectre de rayonnement qui correspond à bande d'absorption du dioxyde de carbone.
- **Un détecteur pyroélectrique** est utilisé pour mesurer la différence d'absorption du rayonnement infrarouge dans une cellule de mesure entre un état de référence 'zéro' (pas d'absorption) et celui correspondant à la présence de l'effluent gazeux chargé en CO₂.

Le niveau d'absorption mesuré est relatif, la mesure n'est donc pas une mesure absolue car elle est effectuée par rapport à des gaz de référence 'zéro' et des gaz de 'réglage d'échelle' :

- L'air synthétique, qui nous sert d'oxydant est utilisé comme gaz 'zéro', car il ne contient aucune concentration détectable du dioxyde de carbone que l'on veut mesurer.
- Le gaz de réglage d'échelle contient une concentration connue du gaz mesuré et sert à régler le gain (ou l'étendue) de l'analyse dans la région à mi-échelle. Dans des conditions normales, la concentration est équivalente à environ 80% de la lecture à pleine échelle affichée. Le gaz de réglage d'échelle ou étalon utilisé est du CO₂ de concentration 750 ppm au maximum. Le CO₂ est généralement tiré d'une bouteille équipée d'un régulateur de pression à deux étages, avec une pression de sortie indiquant 0 - 0,3 bar. Le régulateur de pression doit être réglé de façon à délivrer une pression nominale de 0,2 bar à l'entrée du détecteur. On obtient ainsi généralement un débit de gaz approprié pendant l'opération de réglage. Si nécessaire, un petit ajustement de pression fournira un débit correct. L'application de pressions de gaz supérieures à 0,3 bar endommagerait l'appareil.

Les performances de l'analyse sont compromises par la présence de gaz 'parasites' dans l'échantillon. Ces gaz, dont le plus connu est la vapeur d'eau, ont une réponse infrarouge noyant celle du gaz mesuré ; leurs effets sont minimisés par un filtrage et un choix de la bande d'absorption soigneux.

Le détecteur utilise un produit chimique pour éliminer certains gaz de l'air (dont le CO₂) pour les réglages du zéro, ou pour purger l'optique afin que l'air ambiant ne fausse pas les lectures. Dans notre cas, « la chaux sodée » témoin est utilisée. Elle comprend environ 80% d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂), 4% d'hydroxyde de sodium (NaOH) et 0,2% d'un indicateur (passant du vert au marron). Dans la pratique, la chaux sodée passe du vert au marron et doit être changée quand le vert n'est plus visible. Elle n'est pas régénérable.

2.3.2. *Opérations de réglage du zéro et de l'échelle*

Les gaz servant au réglage du zéro et de l'échelle arrivent par les orifices d'entrée situés au dos de l'appareil et des vannes à commande électrique sont mises en œuvre pour remplacer automatiquement l'échantillon par le gaz approprié lorsque le

réglage du zéro ou de l'échelle a été sélectionné par le biais des commandes du panneau frontal.

La fréquence du réglage du zéro ou de l'échelle varie avec chaque appareil. Il nous a été conseillé de faire le réglage du zéro au moins une fois par semaine et l'échelle, une fois par mois.

L'étalonnage de routine est important, non seulement pour vérifier la précision des mesures mais aussi pour détecter des variations dans le temps, susceptibles de révéler des dysfonctionnements de l'appareil.

3. Approche expérimentale

3.1. Principe du procédé AD-OX

Le procédé AD-OX est un procédé séquentiel de traitement de composés organiques réfractaires ou toxiques en deux étapes :

1 - la première étape est l'adsorption sur charbon actif à température ambiante. Dans cette étape, l'eau polluée traversant le réacteur à lit fixe de charbon actif est épurée, le polluant étant retenu sur le charbon: c'est l'étape de production d'eau à rejeter en milieu naturel ou à réutiliser.

2 - la seconde étape est une oxydation catalytique en température ($T = 150\text{ °C}$) et pression ($P = 50\text{ bar}$). Cette deuxième étape d'oxydation catalytique a donc un double effet : dégradation des composés organiques adsorbés qui correspond aussi à la régénération du charbon actif comme adsorbant. Cette régénération « in situ » du charbon actif comme adsorbant, catalysée par ce même charbon est l'originalité essentielle du procédé.

L'objectif premier de ce projet était de concevoir un pilote AD-OX de petite dimension afin d'enchaîner un grand nombre de cycle d'adsorption et d'oxydation. Le passage d'une étape à l'autre se fait par l'association de capteurs analytiques en ligne :

- La fin de l'adsorption se fait par détection par spectrophotométrie UV-visible particulièrement adaptée pour l'analyse de molécules de type aromatique. L'effluent traité à température ambiante et pression atmosphérique traverse une cellule équipée d'une fibre optique d'émission et d'une fibre optique de transmission. Ces deux fibres sont connectées à un spectrophotomètre. La diminution de transmission à une longueur d'onde caractéristique traduit la présence de molécules en sortie d'adsorption : le charbon est saturé.
- La fin de l'oxydation se fait par détection du CO_2 produit au cours de la réaction d'oxydation ($50\text{ bar} - 150\text{ °C}$). L'effluent gazeux (air, CO_2 et H_2O) passe dans une cellule de détection calorifugée traversée par un faisceau infrarouge.

Expérimentalement, on commence par établir une droite d'étalonnage $A = f(C)$ à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser. A partir de ces

droites d'étalonnage, on obtient les courbes de perçage qui nous permettent de fixer l'absorbance limite et la concentration limite pour passer à l'étape d'oxydation. Cependant, nous avons été confrontés à un problème analytique. En effet, la cellule s'encrasse lors du passage de la solution à traiter, ce qui ne nous a pas permis la mise en œuvre de ce protocole.

Pour éviter ce problème, nous nous sommes fait dans un premier temps des cycles AD-OX longs, c'est-à-dire que nous avons dépassé les seuils de concentration désirés en sortie de lit, pour mieux connaître les capacités d'adsorption du lit de charbon neuf ou régénéré. Nous nous sommes ensuite servis de ces études pour déterminer les temps d'adsorption pour mettre en œuvre un procédé AD-OX plus réaliste.

3.2. Dispositifs expérimentaux

La Figure II-7 représente le pilote AD-OX et le Tableau II-6, les principaux éléments de ce pilote.

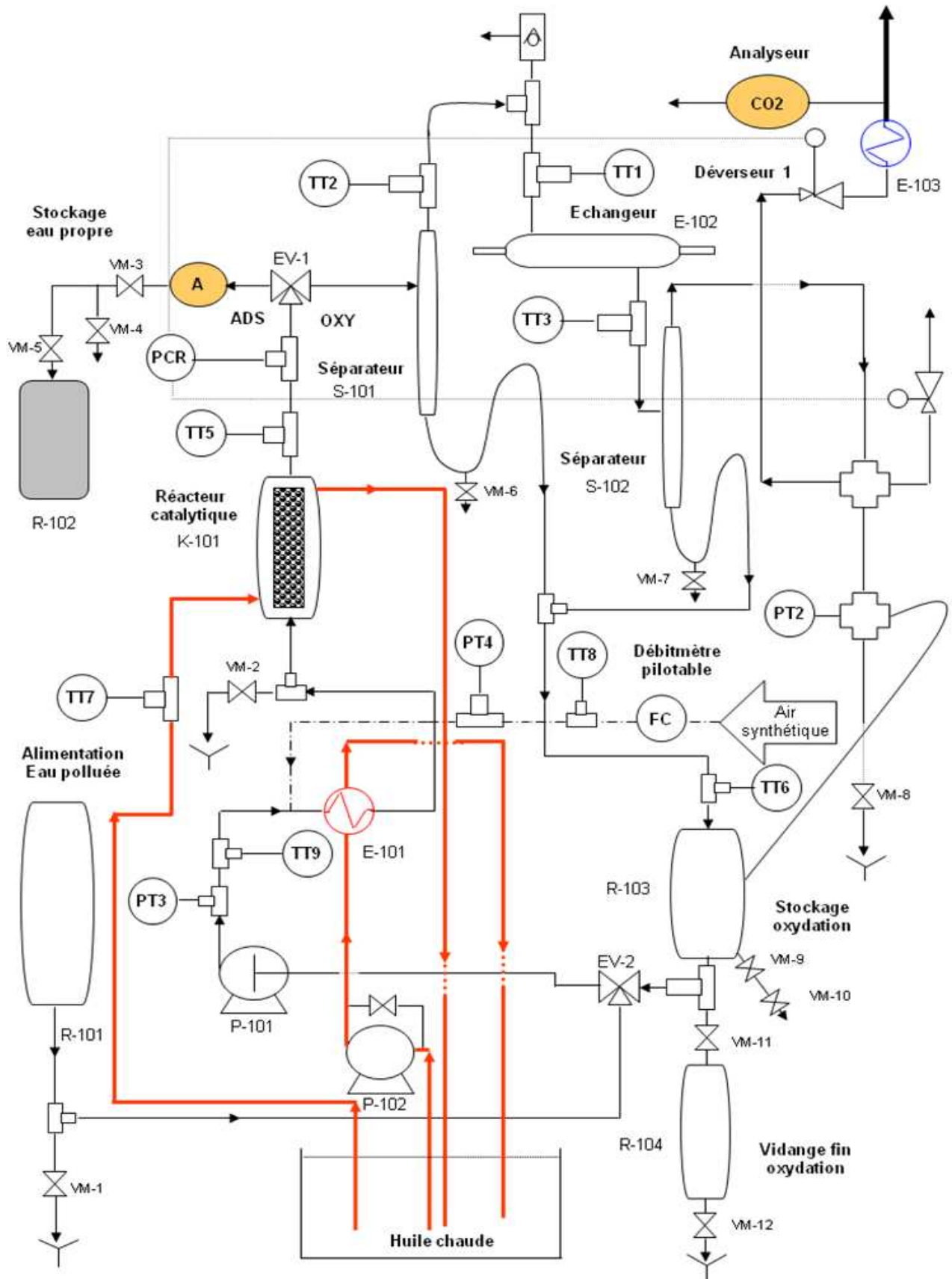


Figure II-7 : Schéma du procédé AD-OX

Equipement	Spécifications
Réacteur catalytique à double enveloppe (K-101)	Dimensions : hauteur : 18 cm. Diamètre : 1 cm Section transversale : $7,85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$. Volume : $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$. Matériel : Acier inoxydable. Lit : charbon actif en grains
Séparateurs liquide - gaz (S-101 et S-102)	
Echangeur double enveloppe E-102	Dimensions : hauteur : 18 cm. Diamètre : 1 cm Matériel : Acier.
Système de chauffage	Compatible Control CC3, 230 V, [-50°C ; 200°C]
Système de refroidissement	Huber Ministat 240, 220 V, [-50°C ; 200°C]
Réservoir d'alimentation (R-101)	Capacité : 2,4 L. Agitateur hélice Bioblock Scientific (vitesse maximale 507 tour/min)
Réservoir d'oxydation (R-103)	Capacité : 500 mL
Pompe d'alimentation (P-101)	Pompe piston modèle : IZ Leroy Somer. Alimentation: 230 - 400 V. 50 HZ.
Echangeur de chaleur	E-101
Analyseur de CO ₂	MGA3000 MULTI-GAS ANALYSER

Tableau II-6 : Principaux éléments de l'installation du procédé AD-OX

Les étapes d'adsorption et d'oxydation se passent dans le réacteur catalytique à double enveloppe K-101. Ce réacteur, d'une capacité de $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ est en acier inoxydable et résiste à la corrosion dans les conditions de l'oxydation du phénol. La double enveloppe est alimentée en thermofluide chaud (150°C) lors de l'oxydation.

Les 2 séparateurs S-101 et S-102 permettent de séparer les phases liquide et gaz. Le séparateur S-101, sépare le mélange réactionnel sortant du réacteur et le S-102 permet la séparation de la phase gaz après condensation de la vapeur, afin d'éviter que le gaz entrant dans le détecteur de CO₂ ne contienne de trop d'humidité et l'endommagement en conséquence.

L'échangeur E-102 permet de s'assurer que l'eau évaporée est bien recondensée. Le fluide utilisé est de l'eau glycolée à 2°C.

L'installation dispose aussi d'un système d'instrumentation pour :

- Gérer les opérations : Adsorption, oxydation, et opérations intermédiaires. On dispose des électrovannes (EV-i) pour coordonner la direction du fluide dans la conduite.
- Réguler et mesurer la pression du procédé : A l'aide des déverseurs et du débitmètre gaz (débitmètre pilotable : FC), on peut réguler la pression du système (déverseur 1). Le déverseur 1 permet de stabiliser la pression à sa valeur de consigne soit 50 bar. Le déverseur 2 permet de passer de 50 bar à 0 bar c'est à dire de l'étape d'oxydation à l'étape d'adsorption. On dispose des indicateurs de pression (PTi) pour le suivi du procédé.

Pour mesurer la température on dispose de thermocouples (TTi) sur l'installation. Les températures mesurées sur le pilote sont TT5 en sortie du réacteur et TT7 sur le fluide caloporteur.

3.3. Conditions opératoires

L'ensemble des conditions opératoires étudiées est récapitulé dans les tableaux suivants, le volume intermédiaire servant pour l'oxydation catalytique est de $V_L = 400$ mL.

	C_DMAD	PICA S23
Solution traitée	Phénol ($C_{\text{phénol}} = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$)	Effluent A
Caractéristiques du charbon actif	$m_{AC} = 10,05 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1,6 \text{ mm}$	$m_{AC} = 7,76 \text{ g adsorptions 1-7}$ $m_{AC'} = 7,73 \text{ g adsorptions 8-17}$ $0,8 \leq d_p \leq 1 \text{ mm}$
ADSORPTION	$T = T_{\text{ambiante}}, Q_L = 0,23 \text{ L/h}, P = P_{\text{atm}}, \text{opération en continu}$	
	Durée des opérations	
	Perçage 1 : 540,5 min Perçages 2 à 5 : 90,5 min	Perçage 1 : 542,5 min Perçages 2, 5, 6 : 152,5 min Perçages 3, 4, 7-17 : 122,5 min
OXYDATION	$T = 150^\circ\text{C}, Q_L = 2,44 \text{ L/h}, Q_{\text{gaz}} = 30 \text{ NL/h}, P = 50 \text{ bar} (P_{O_2} = 9,5 \text{ bar}), \text{opération boucle fermée}$	
	Durée des opérations	
	420 min	300 min

Tableau II-7 : Conditions opératoires du procédé AD-OX avec les charbons C_DMAD et PICA S23

PICA F22				
Solution traitée	Phénol (5 cycles AD- OX avec saturation du charbon)	Phénol (8 cycles AD- OX réels)	Phénol (8 cycles AD- OX réels avec du charbon pré-oxydé)	Tartrazine (3 cycles AD- OX)
Caractéristiques du charbon actif	$m_{AC} = 7,23 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1 \text{ mm}$	$m_{AC} = 7,54 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1 \text{ mm}$	$m_{AC} = 7,31 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1$ mm	$m_{AC} = 28,83 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1 \text{ mm}$
ADSORPTION	$C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $Q_L = 0,23 \text{ L/h}$, $P = P_{\text{atm}}$, opération en continu			
	Durée des opérations			
	Perçage 1 : 960,5 min Perçages 2 à 5 : 540,5 min	Perçage 1 : 660,5 min Perçage 2 : 95,5 min Perçages 3 à 8 : 60,5 min		Perçage 1 : 1920,5 min Perçages 2 à 3 : 480,5 min
OXYDATION	$C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = 150^\circ\text{C}$, $Q_L = 2,44 \text{ L/h}$, $Q_{\text{gaz}} = 30 \text{ NL/h}$, $P = 50$ bar ($P_{O_2} = 9,5 \text{ bar}$), opération boucle fermée			
	Durée des opérations			
	480	240 min	240 min	1800 min

Tableau II-8 : Conditions opératoires du procédé AD-OX avec le charbon F22

3.4. Description de la phase d'adsorption

L'eau polluée qui sort du réservoir R-101 traverse le réacteur à double enveloppe K-101 du bas vers le haut. L'effluent traité à température ambiante et pression atmosphérique est prélevé régulièrement puis analysé pour déterminer la quantité de polluant restant sur le charbon actif. Le prélèvement se fait à partir de la vanne manuelle VM-4. La prise d'échantillon en sortie d'adsorption se fait à température ambiante et pression atmosphérique. Aucune précaution particulière ne doit être prise. La durée du prélèvement dépend de la quantité de solution dont on a besoin pour les analyses.

3.5. Description de la phase d'oxydation

L'oxydation est faite dans un système fermé puisque c'est un procédé sous hautes pressions et températures (50 bar et 150°C). On remplit d'abord le réservoir d'oxydation R-103 à pression atmosphérique et température ambiante (400 mL de solution). La solution dans ce réservoir R-103 va servir de solution pendant l'oxydation. Dans le cas de l'effluent réel, à la fin de l'adsorption on vide complètement le lit et le remplissage du réservoir se fait avec de l'eau distillée pour limiter la concentration en chlorures responsables de la corrosion du réacteur durant la phase d'oxydation. Ce remplissage se fait dans un délai très court afin de limiter la désorption par passage d'eau. Le circuit est ensuite fermé et on fait circuler la solution en boucle dans le système. On monte en pression avec de l'air synthétique et en température avec un système de chauffe. Ce chauffage dure environ 45 min. A la pression légèrement supérieure à 50 bar, on ouvre le déverseur 1 qui permet de stabiliser la pression à $P = 50$ bar dans le système. Les polluants adsorbés sur le charbon pendant l'adsorption, sont oxydés, l'eau et le dioxyde de carbone produits sont entraînés par l'air apporté en excès. Le mélange liquide/gaz passe par un premier séparateur gravimétrique : la partie liquide revient dans le bac d'oxydation R-103 et la partie gaz traverse le condenseur E-102, puis passe dans un second séparateur S-102 afin d'éliminer la vapeur d'eau. Le mélange gazeux contenant de l'air et du CO_2 est analysé par un détecteur de CO_2 placé en sortie gaz du pilote.

La prise d'échantillon liquide se fait au niveau du bac d'oxydation R-103. Cette prise d'échantillon est une opération plus complexe et doit être faite en 2 temps :

- Ouverture de la vanne manuelle VM-9 pour faire passer un faible échantillon de liquide
- Fermeture de la vanne VM-9
- Prélèvement à l'aide de la vanne manuelle VM-10.

Le protocole opératoire sera détaillé en annexe 2.

Chapitre III

**Etude des performances
du procédé AD-OX pour
traiter différents types
d'effluents**

Etude des performances du procédé AD-OX pour traiter différents types d'effluents

Rappelons tout d'abord que le procédé AD-OX est un procédé séquentiel qui enchaîne des cycles alternant une étape d'adsorption et une étape d'oxydation. Un cycle est constitué des deux opérations principales suivantes :

- L'étape d'adsorption sur charbon actif. Elle est réalisée en continu à température ambiante. C'est l'étape de production d'eau à rejeter en milieu naturel ou à réutiliser ; l'eau polluée traversant le lit fixe de charbon actif se purifie et les polluants se fixent sur le charbon activé. Lorsque la concentration de sortie d'adsorption atteint le seuil de pollution, l'alimentation en solution à traiter est arrêtée et une deuxième étape débute c'est l'étape d'oxydation.
- L'étape d'oxydation en voie humide à l'air se produit sous pression ($P = 50$ bars, P_{O_2} (pression partielle de l'oxygène) = 9,5 bars) et température ($T = 150^\circ\text{C}$). Cette deuxième étape a un double effet : la dégradation partielle des composés organiques adsorbés qui conduit aussi à la régénération du charbon actif comme adsorbant. Cette régénération « in situ » du charbon actif comme adsorbant, catalysée par ce même charbon est l'originalité essentielle de ce procédé.

Pour étudier les performances effectives de ce nouveau procédé nous avons conçu et mis en œuvre un mini pilote décrit au chapitre précédent, pouvant réaliser de nombreuses fois ces deux opérations, successivement. La dimension de ce réacteur a été minimisée afin de réduire la durée de l'étape d'adsorption et ainsi pouvoir multiplier le nombre de cycles. L'objectif est de suivre l'évolution des performances des charbons étudiés à la suite de leurs réutilisations. Les effluents visés sont ceux contenant des micropolluants difficilement éliminés par les procédés conventionnels. Dans le cadre de ce travail, les études ont été faites sur un polluant organique (le phénol), un colorant alimentaire (la tartrazine) et des effluents réels (effluents A et B) issus de traitement biologique, fournis par Sarp Industries.

Après avoir décrit au chapitre précédent les moyens expérimentaux mis en œuvre, les différents résultats sur le procédé AD-OX seront présentés dans cette partie. Les aspects abordés dans cette étude ont non seulement concerné divers types d'effluents mais aussi l'influence de la nature des charbons, en testant 3 charbons commerciaux, et la possibilité d'utiliser des charbons issus de la valorisation de boues de station d'épuration. Par souci de clarté, nous avons regroupé les résultats par type d'effluent étudié et nous avons traité séparément, dans chaque cas, les étapes d'adsorption et d'oxydation.

1. Caractérisation des différents charbons actifs utilisés

Lors des expériences, trois types de charbons actifs ont été utilisés : les charbons actifs commerciaux (PICA F22, PICA S23 et PICA L27) commercialisés par la société PICA et deux charbons actifs issus de la pyrolyse des boues de station (C_DMAD : Carbonised Dewatered Mesophilic Anaerobically sludge et Hardened SA_DRAW : Steam Activated Dewatered Raw sludge Hardened) synthétisés par l'équipe de Nigel Graham et Geoff Fowler à l'Imperial College de Londres.

Le charbon F22 est fabriqué à partir de la houille, le S23 a pour origine la noix de coco et le L27 est produit à partir du bois. Le charbon Hardened SA_DRAW est obtenu à partir du matériau SA_DRAW en incorporant 5% en masse de P.V.A. (acétate de polyvinyle) pour augmenter sa dureté.

Le charbon actif est affecté lors de son utilisation en tant qu'adsorbant et/ou catalyseur. Il est donc intéressant de caractériser ses différentes propriétés physico-chimiques avant et après son utilisation afin de déterminer les effets sur sa performance. Ces propriétés sont liées à sa structure ou sa composition.

Les caractéristiques physiques des charbons actifs commerciaux et des charbons actifs issus de la pyrolyse des boues sont présentées dans le Tableau III- 1 ci-dessous. Ces propriétés concernent la surface BET des charbons, leur volume micro- et mésoporeux, le diamètre moyen de leurs pores ainsi que leur densité apparente. Cette dernière qui correspond à la masse par unité de volume de particule est calculée à partir de la densité structurale du matériau (ou densité vraie) mesurée par pycnométrie à hélium, et de sa porosité.

Charbon actif	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (Å)	Densité apparente (kg.m ⁻³)	Taille des particules (maille des tamis (mm))
L27	1860	0,77	0,48	25	552	0,8...1
S23	1230	0,49	0,04	17	1023	0,8...1
F22	985	0,41	0,11	20	993	0,8...1
C_DMAD	125	0,05	0,11	44	1837	0,8...1,6
Hardened SA_DRAW	201	0,08	0,16	37	1519	0,8...1,6

Tableau III- 1 : Propriétés physiques des charbons actifs avant utilisation

D'après ce tableau, les charbons commerciaux ont une surface spécifique bien supérieure (entre 5 et 15 fois) à celle des charbons issus de la pyrolyse de boue. Le charbon L27 a une surface BET très supérieure à celle des charbons F22 et S23 et est à

la fois micro- et mésoporeux. Les charbons S23 et F22 sont plutôt microporeux contrairement aux charbons de boue C_DMAD et Hardened SA_DRAW qui sont mésoporeux. Les charbons de boue ont des diamètres de pores moyens (37 et 44 Å) très supérieurs aux diamètres des charbons commerciaux (17, 20 et 25 Å). Beaucoup moins poreux, les charbons de boue ont donc une plus grande densité apparente par rapport aux charbons commerciaux. C'est le C_DMAD qui a une plus grande densité apparente (1871 kg.m⁻³) et le L27, la plus faible densité apparente (552 kg.m⁻³).

A la vue de ces différentes propriétés, le charbon L27 apparaît comme étant potentiellement le meilleur adsorbant car ayant une surface BET et un volume poreux bien supérieurs aux autres charbons et donc la capacité d'adsorber un plus grand nombre de molécules dans ses pores.

Un des paramètres pouvant influencer les propriétés d'adsorption et surtout de catalyse d'un charbon est son taux de cendres. Pour que le charbon soit un bon adsorbant, son taux de cendres ne doit pas être trop élevé. Par contre les cendres peuvent contenir des métaux qui catalysent la réaction d'oxydation.

Le Tableau III- 2 reprend les teneurs massiques données par les fournisseurs (résidus après combustion à 600 ou 650°C) :

Charbon actif	Taux de cendres
L27	8,3%
S23	3,2%
F22	12%
C_DMAD	79%
Hardened SA_DRAW	65%

Tableau III- 2 : Teneur en cendres des différents charbons actifs utilisés

De façon générale, les charbons commerciaux ont des teneurs en cendres relativement faibles, contrairement aux charbons de boue C_DMAD et Hardened SA_DRAW. En effet, d'après le Tableau III- 2, les charbons de boue contiennent un fort taux de cendre (65 et 79% pour le Hardened SA_DRAW et C_DMAD) par rapport aux charbons commerciaux, S23 (3,2%) L27 (8,3%) et F22 (12%).

On peut donc prédire que les charbons de boue seront de moins bons adsorbants que les charbons commerciaux, surtout en raison de leur surface très réduite. Par contre, leur fort taux de cendre peut être intéressant en oxydation catalytique.

Il est intéressant à présent d'étudier plus précisément la composition en métaux de ces cendres. Nous nous sommes intéressés ici à certains métaux non nobles qui peuvent être présents sous forme d'oxydes et dont l'activité catalytique en oxydation de polluants a été reportée : Zn, Ni, Co, Mn et surtout Fe et Cu.

Deux types d'analyses réalisés donnent des résultats assez similaires: le procédé de dissolution par lixiviation simple au LGC et la pré-combustion à l'IRCELyon.

Les teneurs en métaux ont été obtenues à partir des analyses par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) des lixiviats acides.

Ces lixiviats ont été mis en contact avec les charbons (en poudre) pendant 4-5 jours sous agitation à température ambiante, puis pendant 2h à 95°C (minéralisateur).

Ces analyses ont ensuite été complétées en procédant à une combustion préliminaire des charbons de façon à n'avoir à dissoudre que des cendres. Les calcinations sont réalisées à 600 et 1000°C. Pour la mise en solution, un mélange d'acides (H_2SO_4 et HNO_3) a été ajouté, ainsi quelques gouttes d'acide fluorhydrique. Cependant, une dissolution totale n'a été possible que pour les charbons S23 et L27.

Ces deux types d'analyses réalisés donnent des résultats assez similaires. Les teneurs sont rapportées à la masse de charbon initialement mise en contact sont données dans le Tableau III- 3 ci-dessous.

Charbon actif	Procédé de dissolution	Zn	Ni	Co	Mn	Fe	Cu	Observations
		(ppm) massique						
L27	Lixiviation simple	31	25	0	57	84	111	-
	Pré-combustion	20	30	< 1	90	70	90	Solution limpide
S23	Lixiviation simple	13	3	0	5	116	74	-
	Pré-combustion	< 1	< 1	< 1	10	50	15	solution limpide
F22	Lixiviation simple	13	24	0	6	578	28	-
	Pré-combustion	10	35	< 1	10	700	6	Insoluble
C_DMAD	Lixiviation simple	1140	48	1	583	$5,44.10^4$	722	-
Hardened SA_DRAW	Lixiviation simple	655	28	1	158	$4,97.10^4$	726	-

Tableau III- 3 : Composition en métaux des charbons actifs, estimée à partir de l'analyse des lixiviats par ICP-AES

D'après le Tableau III- 3, les charbons contenant le plus de cendres, les charbons de boue, sont également plus chargés en métaux, en particulier en fer, très majoritaire, et dans une moindre mesure en zinc et en cuivre.

Lors de la précombustion du F22, il apparaît que ce dernier n'est pas totalement solubilisé. Ceci est dû à son fort de taux de cendre par rapport aux autres charbons commerciaux et à son contenu. En effet, il contient beaucoup plus de fer que les autres charbons commerciaux

Le dernier point que nous abordons dans le cadre des analyses chimiques globales des charbons concerne leur composition en éléments carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène. Ces analyses ont été réalisées à l'Ecole des Mines de Nantes (CHNS) et au laboratoire de contrôle de l'ENSIACET. La proportion de chacun de ces éléments, en particulier la teneur en oxygène, fournit en effet une idée plus précise sur les fonctions de surface du charbon. Comme il a été vu dans le chapitre 1, les

groupements riches en oxygène sont principalement des groupements acides, si bien qu'il est possible de corrélérer le caractère acide d'un charbon à sa teneur en oxygène [Lopez-Ramon et coll., 1999 ; Carrott et coll., 2001]. Le soufre et l'azote semblent quant à eux contribuer à la basicité du charbon [Valix et coll., 2006].

Charbon actif	% O	% C	% H	% N	% S
L27	19,30	71,10	2,53	0,34	-
S23	2,34	92,28	0,59	0,30	-
F22	1,10	84,37	0,53	0,5	0,73
Hardened SA_DRAW	10,3	27,9	0,6	1,4	0,8

Tableau III- 4 : Analyses élémentaires de charbons actifs commerciaux et du SA_DRAW

Les analyses CHNSO du Tableau III- 4 montrent, si l'on excepte l'oxygène, que la quantité d'hétéroatomes mesurée est relativement faible pour tous les charbons. Le L27 a une teneur en oxygène 10 à 20 fois plus importante que les autres charbons commerciaux. Sa teneur en hydrogène est aussi élevée. Il devrait donc être riche en groupements acides de surface. Le charbon de boue Hardened SA_DRAW contient beaucoup moins de carbone que les charbons commerciaux ce qui est cohérent avec son très fort taux de cendres. Il contient une proportion importante d'oxygène par rapport aux charbons commerciaux excepté le L27. L'oxygène contenu dans le Hardened SA_DRAW se retrouve au niveau des fonctions organiques de surface mais aussi sous forme d'oxydes métalliques constitutifs de la forte proportion de cendres dans ce charbon.

Pour les charbons de boue, une analyse complémentaire des charbons a été réalisée par microsonde à dispersion d'énergie de rayons X (EDX) associée à un microscope électronique à balayage. Cette métrologie conduit plutôt à une analyse en surface des grains de poudre à cause de la faible épaisseur de pénétration des électrons incidents (de l'ordre du micron). Par ailleurs, il s'agit surtout d'une analyse qualitative du fait des défauts de surface (aspérités, pores) et de l'hétérogénéité des grains de poudre. Les résultats de l'analyse sont dans le Tableau III- 5.

Charbon actif	% C	% O	% Mg	% Al	% Si	% P	% S	% K	% Ca	% Fe
C_DMAD	30,5	30,5	0,6	4,2	6,9	6,4	1,1	0,3	7,9	11,1
Hardened SA_DRAW	31,3	30,7	0,7	2,1	4,8	6,6	0,5	1,0	10,5	11,2

Tableau III- 5 : Résultats de l'analyse EDX des charbons de boues C_DMAD et SA_DRAW

Dans ce tableau, on remarque que la teneur en carbone du Hardened SA_DRAW est du même ordre de grandeur que celle donnée par l'analyse CHNSO. A la vue des deux tableaux, il apparaît que la teneur en oxygène des charbons de boue est très supérieure à la teneur en oxygène des charbons commerciaux. Les minéraux les plus importants sont le silicium, le potassium et le calcium. Le fer est aussi en quantité très importante dans ces charbons et cette estimation donne le même ordre de grandeur que l'analyse ICP.

Des mesures ont été effectuées selon la méthode de Boehm [Boehm, 1966] pour déterminer les quantités de groupements basiques et acides de surface, et plus précisément pour ces derniers la proportion de groupements phénols, lactones et carboxyliques. Les valeurs pH_{PZC} ont été aussi obtenues selon les procédures expérimentales et les calculs présentés au chapitre II.

Les quantités des groupements fonctionnels et les valeurs pH_{PZC} sont reportées dans le Tableau III- 6.

Concernant les fonctions acides, il apparaît que les groupements phénols sont les plus nombreux pour chacun des charbons étudiés. Le charbon L27 est donc nettement acide, propriété qui n'est pas favorable à l'adsorption, alors que le S23 et le F22, dans une moindre mesure, sont basiques.

Comme attendu d'après sa forte teneur en oxygène le charbon actif L27 présente un pH_{PZC} acide, alors que les deux autres charbons sont basiques.

Il y a une certaine cohérence entre les valeurs de pH_{PZC} et les proportions en fonctions acides et basiques : les premières sont bien plus nombreuses pour le L27 (acide), tandis que les autres charbons contiennent plutôt des groupements basiques.

Charbon actif	Groupements (mmol.g ⁻¹)					pH_{PZC}
	Acides				Basiques	
	Phénols	Lactones	Carboxyliques	Total	Total	
L27	1,51	0,24	0,10	1,85	0,59	6,2
S23	0,21	0,09	0,00	0,30	0,98	9,7
F22	0,18	0,01	0,05	0,24	0,51	9,0

Tableau III- 6 : Groupements chimiques de surface et le pH au point de charge nulle des charbons actifs commerciaux

2. Traitement d'un polluant aromatique modèle : le phénol

Au cours de cette première étude, nous avons choisi de comparer dans un premier temps, les performances du charbon commercial PICA F22, PICA L27 et des charbons de boue C_DMAD et Hardened SA_DRAW. Comme annoncé nous nous étudierons d'abord l'adsorption sur ces charbons d'origine puis l'influence des oxydations successives sur l'adsorption.

2.1. Etape d'adsorption

2.1.1. Les isothermes d'adsorption des CA F22, L27, C_DMAD et Hardened SA_DRAW

Les isothermes ont été déterminées par E. Mohamed (2010). La Figure III- 1 donne les isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons actifs commerciaux (F22 et L27) et sur les charbons actifs issus de la pyrolyse de boues (C_DMAD et Hardened SA_DRAW). Le meilleur modèle, de Langmuir ou de Freundlich, correspondant à chaque isotherme y est aussi représenté.

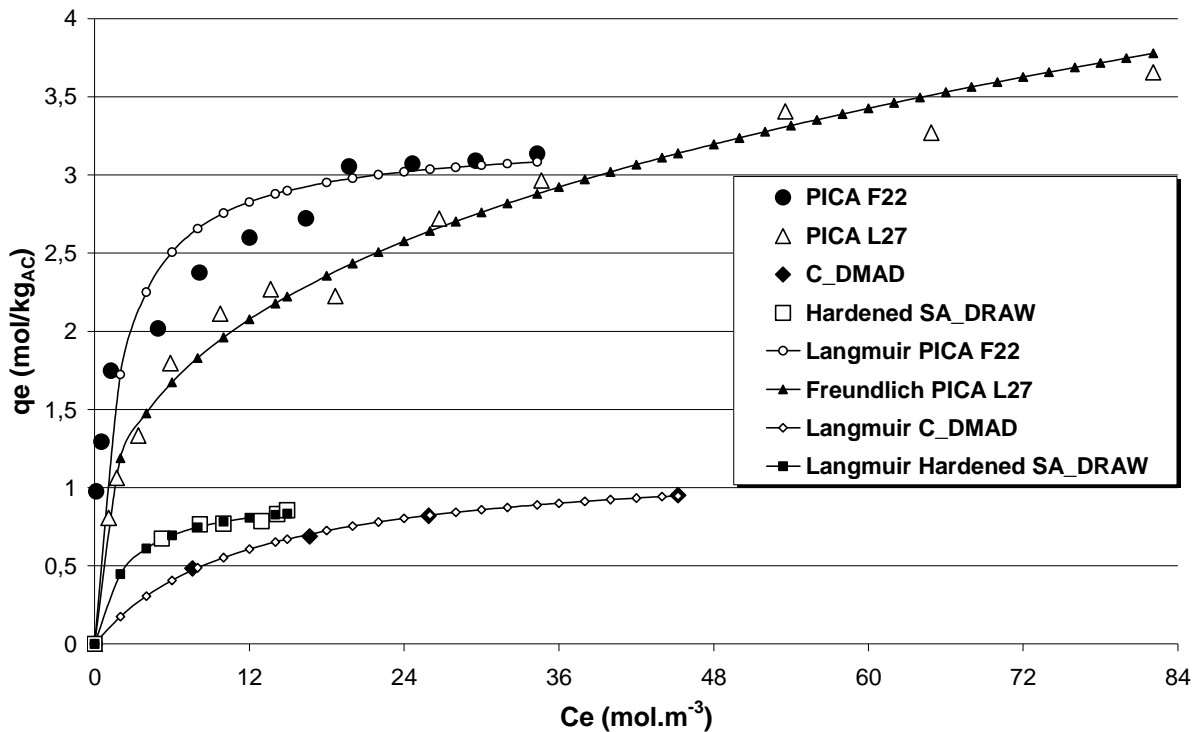


Figure III- 1 : Isothermes d'adsorption du phénol à 25°C sur les charbons PICA F22, PICA L27, C_DMAD et Hardened SA_DRAW

D'une manière générale, les charbons commerciaux sont de bien meilleurs adsorbants que les charbons issus de la pyrolyse de boues. Comme nous l'avions suggéré au vu des analyses préalables sur ces matériaux, ce résultat n'est pas étonnant car les charbons de boues ont un fort taux de cendre et une surface spécifique très inférieure à celle des charbons commerciaux. Notons cependant que la capacité d'adsorption maximale est loin d'être proportionnelle à la surface spécifique : pour une concentration donnée, les rapports de capacité n'excèdent pas 4 alors que les rapports de surfaces spécifiques sont compris entre 5 et 15 (Tableau III- 1).

Si l'on compare uniquement les charbons commerciaux, on remarque que le F22 a une plus grande capacité d'adsorption par rapport au L27 aux petites concentrations alors qu'aux très grandes concentrations, c'est le L27 qui adsorbe le plus, ce qui confirme qu'il n'y a pas un simple rapport entre la capacité d'adsorption et la surface spécifique [Moreno-Castilla, 2004]. Dans l'hypothèse d'adsorption classique où la concentration de coupure est faible c'est donc le F22 qui serait le plus indiqué.

Quand aux charbons de boues, c'est le Hardened SA_DRAW qui a la plus grande capacité d'adsorption.

Toutes les isothermes étudiées suivent le modèle de Langmuir à l'exception du charbon commercial L27 qui suit mieux le modèle de Freundlich. Les capacités maximales adsorbées et les constantes d'adsorption du modèle de Langmuir sont regroupées dans le tableau suivant :

Charbon actif	Quantité maximale adsorbée (mol.kg ⁻¹ CA)	Constante d'adsorption (m ³ .mol ⁻¹)
F22	3,24	0,567
C_DMAD	1,19	0,087
Hardened SA_DRAW	0,96	0,43

Tableau III- 7 : Quantités maximales adsorbées et constantes d'adsorption de Langmuir des charbons F22, C_DMAD et Hardened SA_DRAW

D'après l'analyse du Tableau III- 7, le charbon commercial a une capacité d'adsorption supérieure (environ 3 fois) à celle des charbons de boues. La constante d'adsorption du CA F22 est grande par rapport à celle des charbons de boues ; le F22 a une plus grande affinité avec le phénol. Les constantes du modèle de Freundlich du charbon L27 sont $K_F = 0,96$ et $n = 3,21$.

2.1.2. Le Procédé AD-OX - Cycles longs

Dans cette partie, les courbes de perçage ne correspondent pas exactement à la phase d'adsorption du procédé AD-OX puisque nous avons dépassé les seuils de concentrations désirés en sortie de lit pour mieux connaître les capacités d'adsorption du lit de charbon neuf ou régénéré. Nous nous servons de ces études pour déterminer les temps d'adsorption pour le procédé AD-OX réel.

Malgré sa grande capacité d'adsorption, le charbon L27 n'a pas été retenu car il se désagrège dès la première oxydation et donc devient inutilisable pour la suite du procédé. Ceci est probablement lié à sa faible densité apparente (552 kg.m⁻³). Contrairement au CA L27, le Hardened SA_DRAW a une très grande densité. Cependant, lors de son utilisation dans l'étape d'oxydation, il s'est produit de la mousse qui a empêché la continuation du procédé. En effet, le gaz a entraîné cette mousse dans le débitmètre du détecteur de CO₂, et l'a endommagé.

Finalemment, les études ont été faites avec un charbon commercial F22 et un charbon de boue C_DMAD.

Les conditions opératoires des différentes adsorptions sont présentées dans le tableau suivant :

	PICA F22	C_DMAD
Caractéristiques du charbon actif	$m_{CA} = 7,23 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1 \text{ mm}$	$m_{CA} = 10,05 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1,6 \text{ mm}$
ADSORPTION	$C_{\text{phenol}} = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $Q_L = 0,23 \text{ L/h}$, $P = P_{\text{atm}}$, opération en continu	
	Durée des opérations	
	Perçage 1 : 960,5 min Perçages 2 à 5 : 540,5 min	Perçage 1 : 540,5 min Perçages 2 à 5 : 90,5 min

Tableau III- 8 : Conditions opératoires des perçages sur les charbons C_DMAD et PICA F22

Tous les perçages ont été faits avec une solution de phénol de concentration initiale $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$, à la température ambiante et pression atmosphérique avec un débit liquide $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$. Les masses de charbons utilisés pour les perçages sur le F22 et C_DMAD sont respectivement 7,23 g et 10,5 g et les diamètres compris entre 0,8 et 1 mm pour le F22 et de 0,8 à 1,6 mm pour le C_DMAD. La gamme de diamètre du charbon de boue est plus grande car on n'avait pas assez de charbons pour le tamisage. Le lit avec le charbon de boue a été complété par des billes de verre pour avoir un lit fixe suffisamment compact. Les perçages de 2 à 5 sont faits après oxydation du polluant se trouvant sur le charbon suite au perçage précédent. Les perçages 1 ont une durée de 960 min pour le F22 et de 540 min pour le C_DMAD. Les perçages suivants sont plus courts puisque les charbons ont beaucoup perdu de leur capacité d'adsorption et ont une durée de 540 min pour le F22 et de 90 min pour le C_DMAD.

a. Les courbes de percée : suivi de 5 cycles

La Figure III- 2 et la Figure III- 3 présentent l'évolution de la concentration du phénol lors d'adsorption en lit fixe sur les charbons actifs PICA F22 et C_DMAD.

Les débuts de perçage commencent à un temps $t = 0,5 \text{ min}$ car, nous faisons des prélèvements d'une durée de 1 minute pour avoir assez de solution pour les analyses. On prend donc la moitié de ce temps comme étant le temps initial.

Seule la première adsorption est mise en œuvre sur une très longue durée pour obtenir une percée complète, les courbes de percée suivantes sont arrêtées au bout de 540 minutes pour le PICA F22 et 90 minutes pour le C_DMAD.

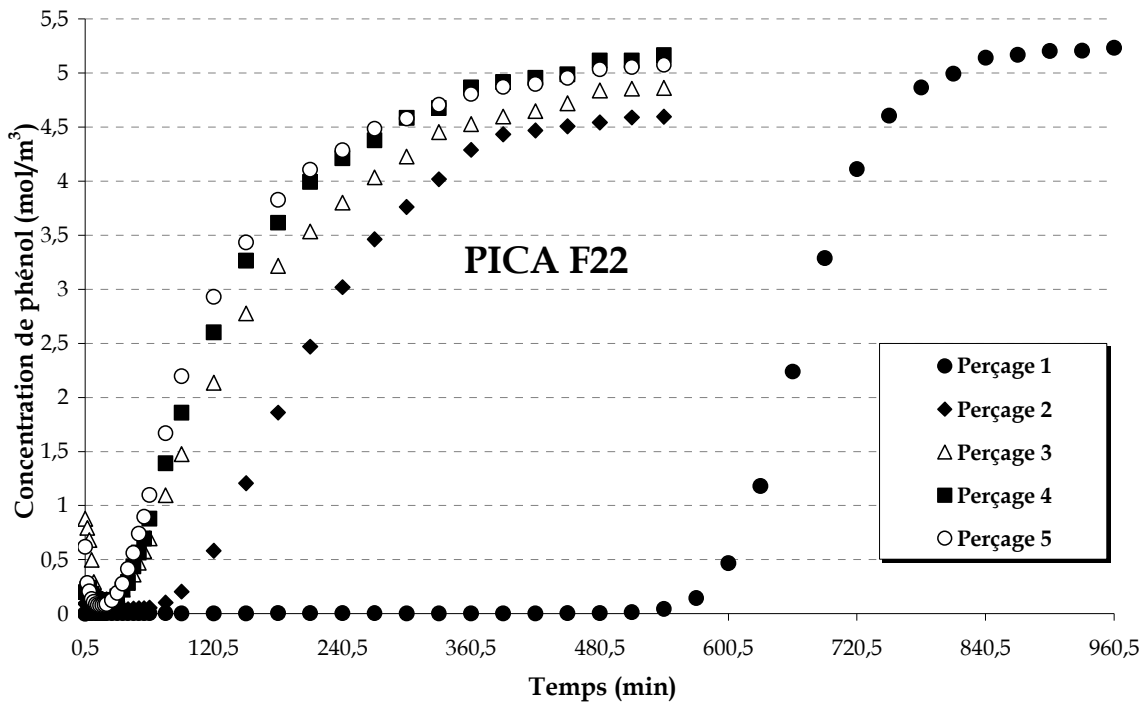


Figure III- 2 : Courbes de percée sur charbon PICA F22 frais puis après un à quatre cycles AD-OX - $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{CA} = 7,23 \text{ g}$ - $T = 298,15 \text{ K}$

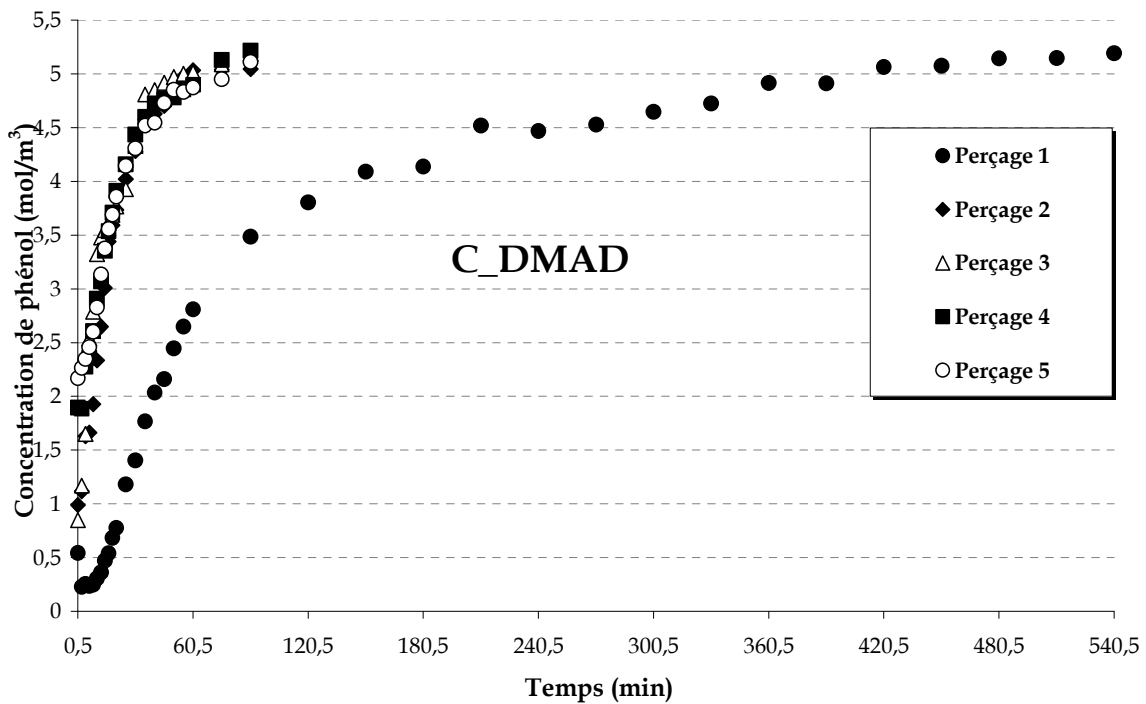


Figure III- 3 : Courbes de percée sur charbon C_DMAD frais puis après un à quatre cycles AD-OX - $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{CA} = 10,05 \text{ g}$ - $T = 298,15 \text{ K}$

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de perçage qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical (Creanga, 2007). Sur les figures III-2 et III-3, la forme en S des courbes de percée est peu marquée, surtout après oxydation, et le front de perçage n'est pas vertical. Les perçages n'ont donc pas été faits dans des conditions optimales. Soit le lit n'était peut être pas bien compacté ou soit les conditions opératoires ne sont pas très satisfaisantes (vitesse = 0,81 mm.s⁻¹ et temps de séjour = 221 s : ce temps est très inférieur à la préconisation industrielle de 2h). Il n'y a donc pas assez de temps pour permettre une bonne diffusion du phénol dans les pores. Les perçages auraient dû être conduits avec des débits beaucoup plus faibles pour améliorer cette diffusion dans les pores ou il aurait fallu diminuer la taille des particules de charbon, ce qui ne correspond pas à notre cahier des charges stipulant l'emploi de charbon granulaire. Il faut seulement signaler qu'un pilote de taille industrielle, de plusieurs mètres de long n'aurait pas cet inconvénient puisque le temps de séjour serait très supérieur.

Les courbes de perçage 2 à 5 montrent que les performances des deux charbons actifs utilisés sont très affectées par l'étape de régénération. Le charbon F22, semble se stabiliser au 4eme cycle alors que le C_DMAD n'évolue plus dès le second cycle.

b. Evolution des quantités de phénol adsorbées au cours des cycles

Les quantités adsorbées au cours de chaque cycle sont calculées comme suit :

$$q_{i,t_j} = \int_0^{t_j} \frac{Q_L}{m_{CA}} (c_0 - c_{t,AD}) dt$$

Equation III-1

Avec q_{i,t_j} , la quantité adsorbée au cours du cycle i pendant la durée t_j , Q_L , le débit volumique du liquide dans le lit, m_{CA} la masse de charbon actif, C_0 la concentration initiale de la solution et $C_{t,AD}$ la concentration en sortie de lit à un instant donné.

La Figure III-4 compare les quantités de phénol adsorbées durant les phases d'adsorption de chaque cycle pour les deux charbons. Pour le premier cycle, deux quantités apparaissent : celle correspondant à la durée réelle de l'opération (en blanc) soit 16 h (F22) et 9 h (C_DMAD) puis la quantité qu'a adsorbé ce même charbon (en gris) pour une durée de 9 h (F22) et 1,5 h (C_DMAD), durée des adsorptions des cycles suivants. Dans cette figure apparait aussi la quantité maximale adsorbable q_{max} pour chaque type de charbon : elle est donnée par l'isotherme (Mohamed, 2010) pour la concentration initiale de notre solution, $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$. Enfin, le dernier histogramme représente la quantité totale de phénol adsorbée au cours de la réutilisation du charbon saturé (du cycle 2 au cycle 5)

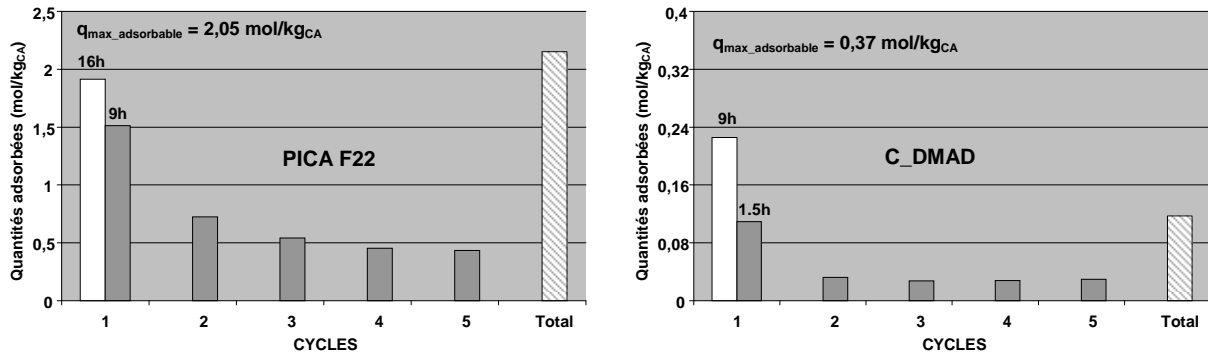


Figure III- 4 : Comparaison des quantités de phénol adsorbées au cours des cycles pour les CA F22 et C_DMAD (□ : quantité totale de phénol adsorbée au cours du perçage 1 - ▨ : somme des quantités adsorbées du perçage 2 au perçage 5)

La comparaison des quantités maximales adsorbables données par les isothermes et des quantités adsorbées au cours de la première adsorption de chacun des charbons montre qu'à la fin des premières adsorptions, les charbons ne sont pas complètement saturés : la quantité adsorbée au cours de la première adsorption est proche de la valeur maximale donnée par l'isotherme d'adsorption pour le F22 (93%), par contre, pour le C-DMAD, la saturation n'est pas atteinte (60%). Ce résultat est très surprenant car le C_DMAD est peu microporeux, la dynamique de diffusion aurait dû être plus forte. Cependant lors de la modélisation et l'optimisation du perçage sur le C_DMAD, la diffusivité effective obtenue est très faible ($D_{\text{eff}} = 1,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) par rapport à celle obtenue avec le perçage sur le PICA F22 ($D_{\text{eff}} = 3,47 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ceci est peut-être dû à la faible porosité du C_DMAD ($\varepsilon_p = 0,29$). On pourrait aussi attribuer cette différence de diffusivité effective à des valeurs très différentes de la diffusivité de surface, qui doit dépendre de la nature chimique du matériau adsorbant, contrairement à la diffusion dans les pores qui ne dépend que des caractéristiques de porosité.

Comme nous l'avons déjà signalé, les performances d'adsorption des charbons actifs sont très altérées par l'oxydation régénérative. Pour chaque charbon, sur des durées d'adsorption identiques (F22 : 540 min / C-DMAD : 90 min) les quantités adsorbées ont chuté de près de 70% (dès le 4^{ème} cycle pour le F22 et dès le 2^{ème} cycle pour le C_DMAD). Pour les cycles suivants, les capacités d'adsorption des charbons restent quasiment stables (environ 0,45 mol/kg_{CA} pour le F22 et 0,028 mol/kg_{CA} pour le C_DMAD) soit autour de 23% pour le F22 et 13% pour le C_DMAD par rapport à la quantité totale adsorbée au cours du premier perçage. Le calcul du cumul des quantités de phénol adsorbé au cours des cycles de réutilisation montre que les 4 cycles permettent d'augmenter les quantités adsorbées. En cumulé, le pourcentage de phénol adsorbé au cours des 4 derniers cycles est de 113% pour le F22 et seulement 52% pour le C_DMAD par rapport au premier perçage. Des essais qui seront présentés plus loin ont montré que pour un effluent industriel, le charbon actif peut être régénéré au moins une vingtaine de fois avec des capacités d'adsorption qui ne varient plus, à la précision des mesures, à partir du 3^{ème} cycle. En multipliant les cycles, le procédé AD-OX permettrait donc de doubler, voire tripler, la quantité de phénol adsorbée par le charbon actif.

La Figure III- 5 compare cette fois les pourcentages de phénol retenu par rapport à la quantité apportée par l'alimentation (quantité totale à traiter). Pour le premier cycle, deux pourcentages apparaissent : celui correspondant à la durée réelle de l'opération (en blanc) soit 16 heures (F22) et 9 heures (C_DMAD) puis le pourcentage qu'a adsorbé ce même charbon (en gris) pour une durée de 9 heures (F22) et 1,5 heure (C_DMAD), durée des adsorptions des cycles suivants.

Quand on compare les valeurs des pourcentages de phénol retenu au cours de ce premier perçage sur toute la durée de l'opération et les pourcentages aux temps ($t = 9\text{h}$ pour le F22 et $t = 1,5\text{h}$ pour le C_DMAD), comme attendu, une plus grande fraction de matière organique est traitée quand le temps est faible (99 contre 71% pour le F22 et 60 contre 21% pour le C_DMAD). L'intérêt de ce calcul réside dans la comparaison des deux charbons : 99% de taux d'adsorption juste avant le perçage du F22 est une valeur très convenable alors que 60% pour le charbon de boues est très médiocre et réduit encore leur intérêt comme adsorbants : plus encore que leur faible capacité d'adsorption c'est la dynamique d'adsorption très lente qui les pénalise. Il faudrait travailler avec des temps de contacts très élevés ce qui conduirait à des lits beaucoup plus grands qu'avec des charbons commerciaux.

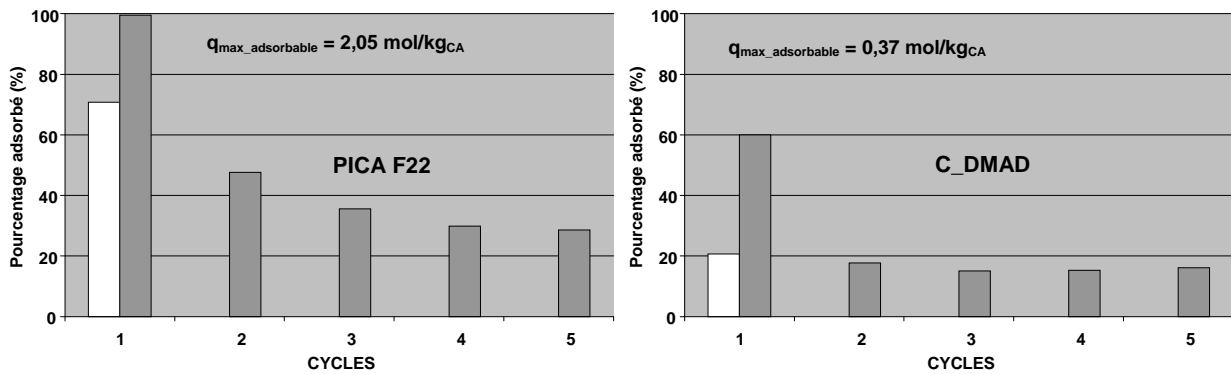


Figure III- 5 : Comparaison des pourcentages de phénol adsorbé au cours des cycles par rapport à la quantité de phénol apportée par l'alimentation pour les F22 et le C_DMAD (□ : Pourcentage total adsorbé au cours du perçage 1)

c. Evolution des propriétés structurales des charbons

L'analyse des propriétés structurales des charbons après ces 5 cycles montre que leurs propriétés physiques ont été irréversiblement modifiées (Tableau III- 9) : la surface BET du F22 a chuté de 49% (F22 : $S_{\text{BET,usagé}} = 505 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); mais celle du C_DMAD n'a pratiquement pas évolué ($S_{\text{BET,usagé}} = 120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et seulement 4% de perte). La modification de la surface spécifique du F22 peut être attribuée à la formation de polyphénols qui bouchent les pores diminuant ainsi la surface spécifique du charbon (Creangă, 2007). Ces polyphénols se forment par couplage oxydant à la surface du charbon actif. Cette polymérisation est irréversible et les oligomères obtenus ne peuvent être désorbés par l'eau ni dégradés par l'oxydation ultérieure. Les analyses thermogravimétriques présentées plus loin ont montré que des composés de grandes masses moléculaires ont été déposés sur le CA. Dans le cas

du C_DMAD, ce phénomène ne semble pas marqué car la surface spécifique n'a pas diminué.

Pour le F22, le volume microporeux a diminué de près de 63 %, le volume mésoporeux a légèrement diminué de 18% et le diamètre moyen des pores a augmenté de près de 15%. Pour le C_DMAD le volume microporeux a diminué de 80%, le volume mésoporeux a augmenté de près de 45% et le diamètre moyen a augmenté de 16%.

Dans le cas du F22, le diamètre moyen des pores varie peu alors que le volume microporeux a fortement diminué. Sachant que le diamètre moyen des pores est calculé uniquement à partir des micropores et mésopores, on peut supposer qu'une partie des macropores présents dans le charbon neuf et non pris en compte dans ce calcul, est devenue, des mésopores suite à la formation de polyphénols : globalement, entre la disparition des micropores et l'apparition des ces mésopores, le diamètre moyen peut ne pas évoluer.

En ce qui concerne le C_DMAD, l'augmentation du volume mésoporeux peut être due à une consommation du charbon dans les pores. En effet, le Tableau III- 10, comparant l'évolution de la composition du C_DMAD avant et après les 5 cycles montre une diminution de la proportion de carbone qui passe de 30,5 % à 26,7 % : une partie du charbon a été oxydé.

Charbon actif		Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (Å)
F22	neuf	985	0,41	0,11	20
	usagé	495	0,19	0,09	23
C_DMAD	neuf	125	0,05	0,11	44
	usagé	120	0,03	0,16	51

Tableau III- 9 : Propriétés physiques de charbons F22 et C_DMAD neufs et usagés (après 5 oxydations)

Les pertes de capacité des charbons peuvent aussi s'expliquer par la perte de l'activité du charbon. En effet, l'oxydation a endommagé les fonctions de surface du charbon à l'origine des interactions charbon/molécules aromatiques (Creanga, 2007, Quintanilla et al, 2007) augmentant ainsi la quantité de fonctions de surfaces acides défavorable à l'adsorption. L'analyse de la composition du C_DMAD neuf et usagé (Tableau III- 10) montre une augmentation de la proportion de l'oxygène qui passe de 30,5 % à 38,2 %.

Charbon actif	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
C_DMAD neuf	30,5	30,5	0,6	4,2	6,9	6,4	1,1	0,3	7,9	11,1
C_DMAD usagé	26,7	38,2	0,4	3,9	8,2	5,4	0,4	0,2	5,5	10,1

Tableau III- 10 : Analyse EDX du charbon de boues C_DMAD neuf et usagé

d. Analyse thermogravimétrique des charbons actifs F22 et C_DMAD

Les résultats d'ATG des charbons neufs et usagés (après les 5 cycles AD-OX) sont présentés sur les Figure III- 6 et Figure III- 7. L'analyse thermogravimétrique confirme la présence de produits lourds sur les charbons actifs usagés (surtout sur le F22).

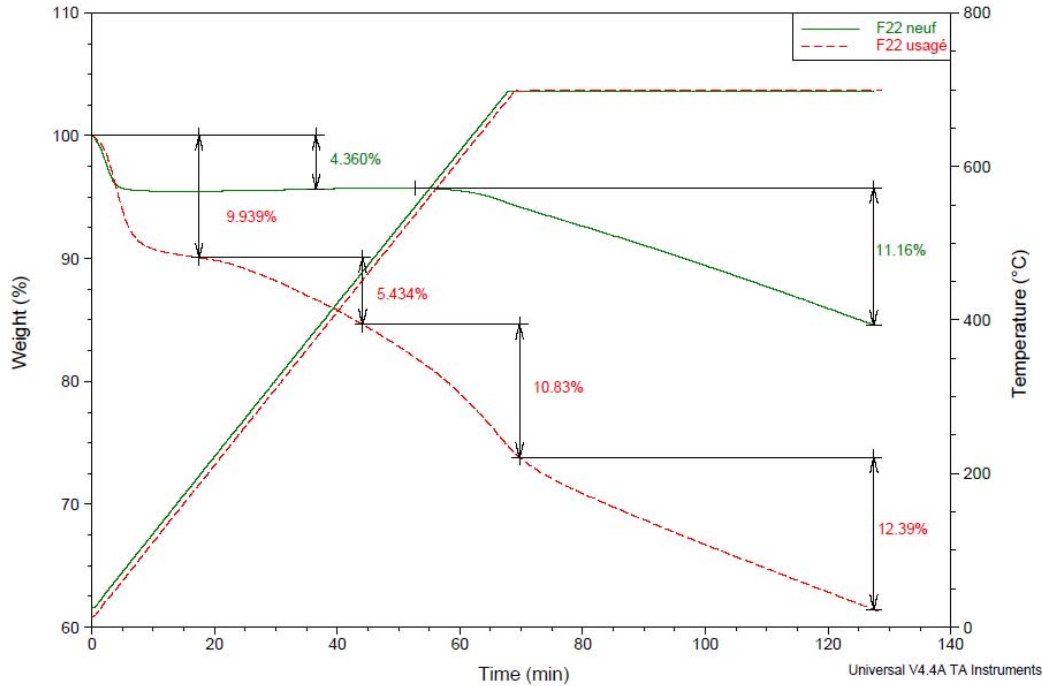


Figure III- 6 : Analyse thermogravimétrique du charbon actif F22 après 5 cycles AD-OX

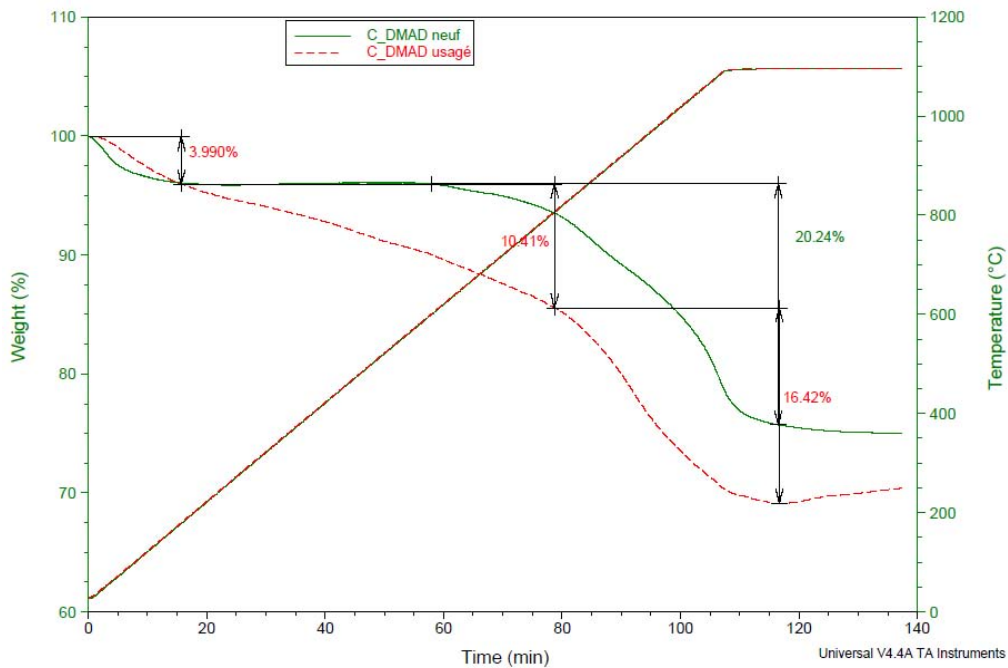


Figure III- 7 : Analyse thermogravimétrique du charbon actif C_DMAD après 5 cycles AD-OX

Pour le charbon actif F22 neuf, il ya une perte de masse très faible et très progressive (4,30%) jusqu'à environ 387°C. Puis, il y a un point d'inflexion et une autre perte de masse un peu plus importante (11,16%). Elle correspond à la calcination des fonctions de surfaces formées pendant l'activation du charbon.

Pour le F22 usagé, nous observons deux points d'inflexion. À 182°C (perte de masse de 9,94%), la perte de masse correspond à la désorption des petites molécules (phénol et produits de l'oxydation du phénol) et de l'humidité contenue dans les charbons. Entre 200 et 700°C (perte de masse de 28,65%), la perte de masse correspond à la décomposition des polyphénols lourds (oxidative coupling) et des fonctions de surfaces acides. Entre 200 et 454°C (perte de masse de 5,43%), les fonctions de surfaces sont les groupements carboxyliques et entre 454 et 700°C, on a les groupements lactones (Merle, 2009).

Pour le C_DMAD neuf, on a les mêmes résultats que pour le F22 neuf. A 179°C, la perte de masse (3,99%) qui correspond au taux d'humidité du charbon. Jusqu'à 400°C, la perte de masse n'évolue plus. De 400°C à 1096°C, la perte de masse (20,24%) correspond à la calcination des fonctions de surface.

L'analyse du charbon C_DMAD usagé donne les mêmes résultats que le C_DMAD neuf mais à avec des pertes de masses plus fortes qui confirme une fois de plus la présence de composés lourds.

2.1.3. Procédé AD-OX avec le charbon F22 - Cycles courts

Dans cette partie, nous nous sommes basés sur les résultats précédents (procédé AD-OX - cycles longs) pour limiter la durée de chaque cycle. En effet, nous avons fixé une DCO seuil $DCO_s = 250 \text{ mg.L}^{-1}$; ce qui correspond à une concentration limite en sortie de lit de $C_{limite} = 1,17 \text{ mol.m}^{-3}$. Rappelons que le protocole initialement conçu prévoyait une mesure en ligne de l'absorbance en sortie de lit pour déterminer la durée d'adsorption, mais que l'encrassement de la cellule n'a pas permis cette mise en œuvre. Pour éviter ce problème, nous nous sommes basés sur les résultats de perçage du procédé AD-OX, cycles longs. Ainsi, nous avons fixé une durée de 11h pour le premier perçage et de 1h pour les perçages suivants.

a. Etude préliminaire : perçage sur le charbon F22 ayant subi une oxydation préalable du charbon à l'eau distillée

Pour évaluer l'impact des conditions de traitement par oxydation en voie humide sur le charbon nous avons effectué une expérience préliminaire à blanc : la solution de phénol est remplacée par de l'eau distillée avec du charbon F22 neuf traité pendant la même durée et dans les mêmes conditions de débit d'air, de température et pression. Ce charbon sera ensuite utilisé pour effectuer plusieurs cycles courts AD-OX.

Dans la Figure III-8, la courbe de percée (perçage 1') mesurée suite à l'oxydation de l'eau distillée est comparée à la celle obtenue avec le charbon neuf (perçage 1) ainsi qu'à celle obtenue avec du charbon F22 ayant subi une première régénération

(perçage 2) (résultat précédent). Avec Le CA oxydé à l'eau distillée, le perçage se produit à $t = 450$ min, alors que neuf, le perçage se produisait à $t = 570$ min. Les quantités adsorbées par ces types de charbon sont dans le tableau suivant :

	Perçage 1	Perçage 1'	Perçage 2
Quantités adsorbées (mol.kg ⁻¹ CA)	1,75	1,57	0,25

Tableau III- 11 : Quantités adsorbées pour les cycles 1 et 2 du procédé AD-OX et du perçage sur F22 après oxydation à l'eau

Sur la Figure III- 8, on remarque que le charbon oxydé à l'eau a une capacité d'adsorption inférieure à celle du charbon neuf mais très supérieure à la capacité d'adsorption du charbon ayant subi une seule régénération. Les fonctions de surfaces ont été oxydées, ce qui est néfaste ensuite à l'adsorption. Ce résultat montre à nouveau que la chute des capacités d'adsorption après oxydation n'est pas seulement due à la formation des polyphénols qui ne font que modifier les propriétés physiques des charbons. On remarque aussi que les perçages 1' et 2 ne paraissent pas devoir converger vers la valeur de la concentration d'entrée dans le réacteur ($C_0 = 5,31$ mol.m⁻³). Ceci ne peut s'expliquer que par une très lente montée vers la concentration d'entrée due à la diffusion beaucoup plus lente en charbon usagé (en accord avec la première partie du perçage 2, moins pentu), ou bien par une petite contribution de réaction, qui n'aurait pas cours sur charbon neuf mais semble peu probable à basse température.

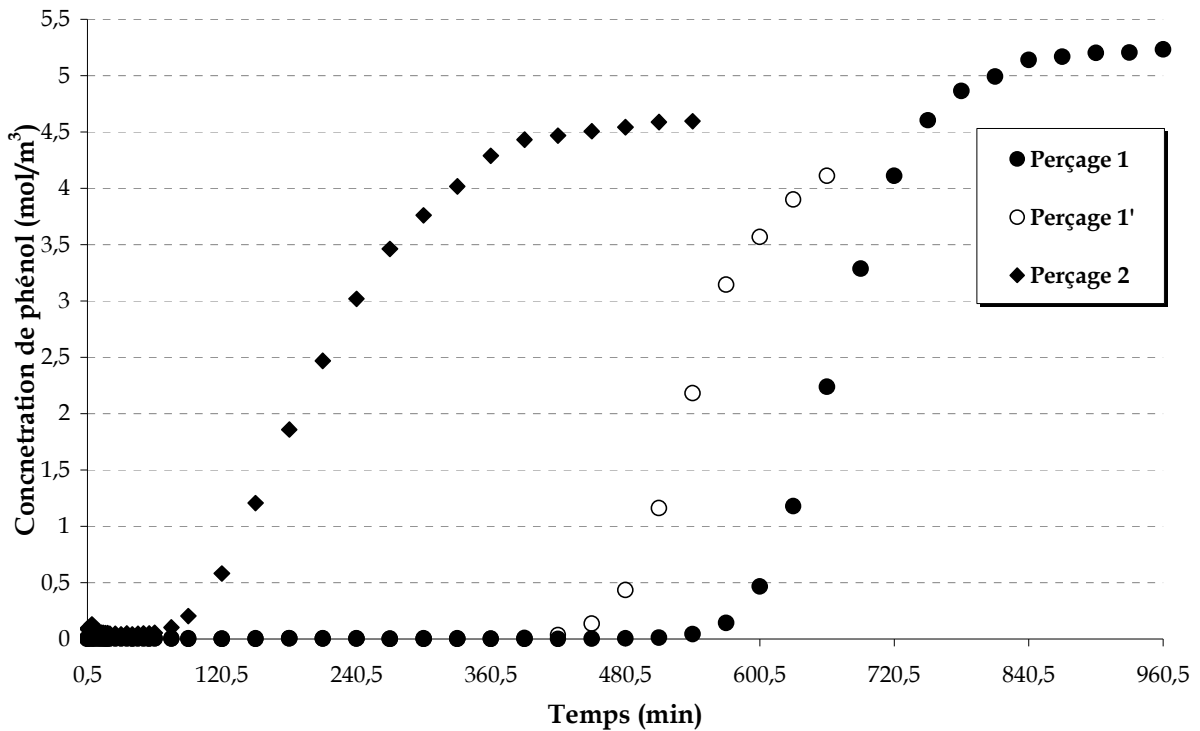


Figure III- 8 : Courbes de perçage $Q_L = 0,23$ L.h⁻¹ - $C_0 = 5,31$ mol.m⁻³ - $m_{cA} = 7,23$ g - $m_{cA}' = 7,31$ g

L'évolution de la concentration de CO₂ produit lors de l'oxydation du charbon à l'eau sera présentée dans le paragraphe 2.2.2 Figure III- 19.

b. Procédé AD-OX réel - Cycles courts

Les conditions opératoires des différentes adsorptions sont présentées dans le tableau suivant :

	Avec oxydation préalable à l'eau	Sans oxydation préalable à l'eau
Caractéristiques du charbon actif	$m_{CA} = 7,31 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1 \text{ mm}$	$m_{CA} = 7,54 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1 \text{ mm}$
ADSORPTION	$C_{\text{phenol}} = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $Q_L = 0,23 \text{ L/h}$, $P = P_{\text{atm}}$, opération en continu	
	Durée des opérations	
	Perçage 1 : 660,5 min Perçage 2 : 95,5 min Perçages 3 à 8 : 60,5 min	

Tableau III- 12 : Conditions opératoires des perçages sur le charbon F22 pour le procédé AD-OX réel avec ou sans oxydation à l'eau

Tous les perçages ont été faits avec une solution de phénol de concentration initiale $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$, à la température ambiante et pression atmosphérique avec un débit liquide $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ et avec une masse de charbon de 7,31 g pour le procédé avec oxydation préalable à l'eau et de 7,54 g pour le procédé réel, les diamètres compris entre 0,8 et 1 mm. Le perçage 1 a une durée de 660 min, le perçage 2, 95 min et les perçages 3 à 8 ont une durée de 60 min. Rappelons que nous n'avons pu stopper les adsorptions au seuil de concentration de sortie comme souhaité car l'automatisation basée sur l'analyse en ligne n'a pu être réalisée car la cellule s'encrassait lors du passage de la solution.

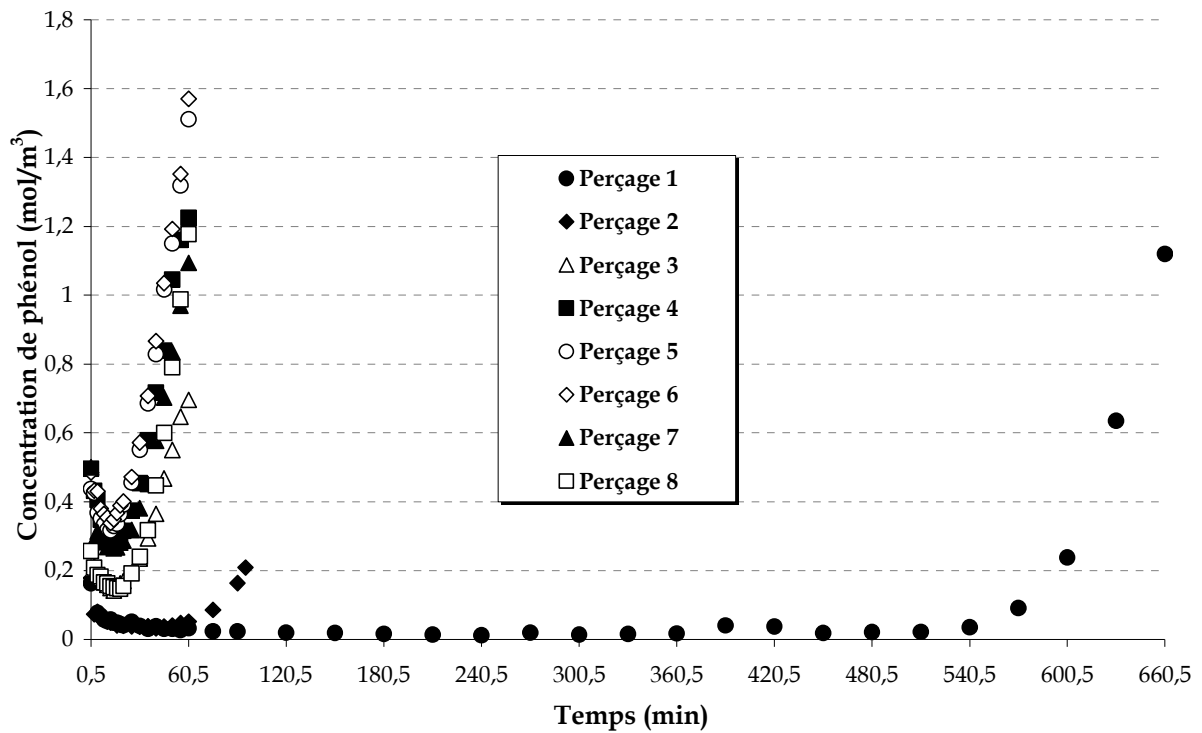


Figure III- 9 : Courbes de perçage sur charbon F22 au cours de 8 cycles AD-OX $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 7,54 \text{ g}$

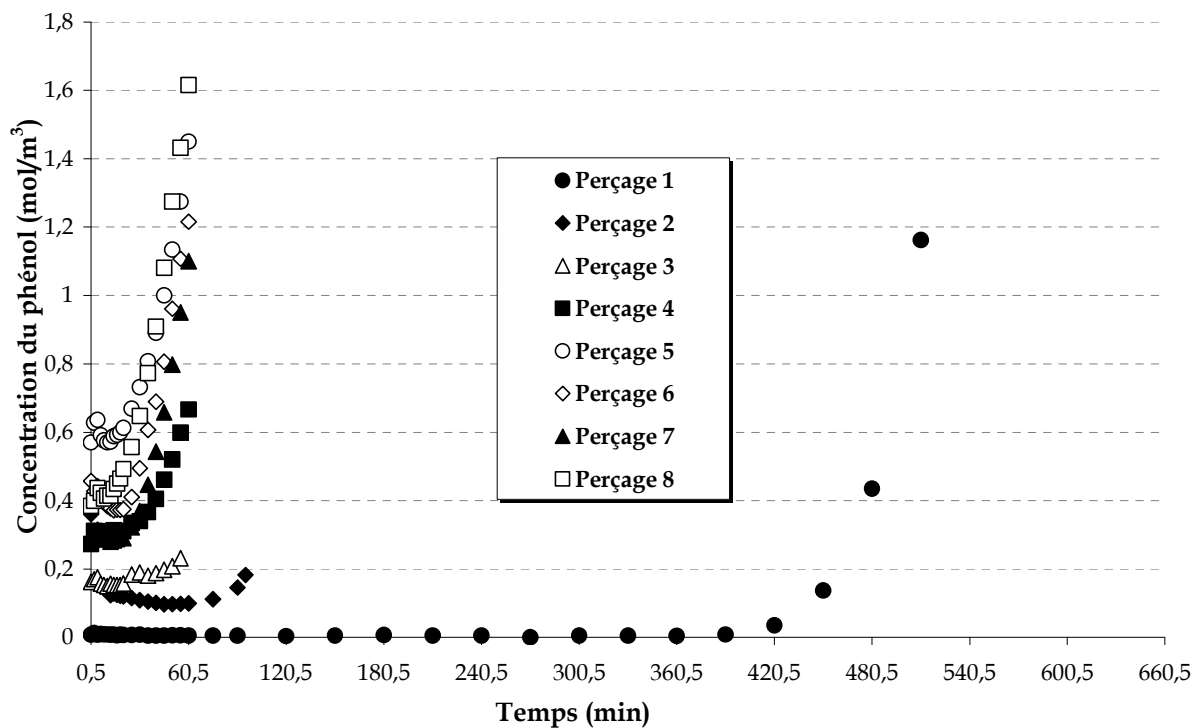


Figure III- 10 : Courbes de perçage sur charbon F22 au cours de 8 cycles AD-OX et oxydation préalable à l'eau - $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 7,31 \text{ g}$

La Figure III- 9 et la Figure III- 10 donnent l'évolution de la concentration du phénol lors d'adsorption en lit fixe pour les huit adsorptions effectuées. Ces deux types de courbes de perçage ont les mêmes allures à part le temps de perçage qui diffère pour le premier perçage. On notera également une plus forte concentration de sortie au perçage 2 avec oxydation préalable. Ce charbon a subi deux oxydations contre une seule pour le perçage 2 « normal » et pourrait donc être plus dégradé. Par la suite les différences sont plus faibles et de l'ordre de grandeur de la reproductivité puisque les courbes ne se rangent pas parfaitement dans l'ordre chronologique. Ces courbes de percée confirment que le charbon actif perd beaucoup de sa capacité d'adsorption dès le premier cycle AD-OX puis se stabilise à peu près au troisième cycle comme dans le cas du cycle long avec perçage complet.

Evolution des quantités de phénol adsorbées au cours des cycles

La Figure III- 11 compare les quantités de phénol adsorbées durant les phases d'adsorption de chaque cycle du procédé sans oxydation préalable. Pour le premier cycle, deux quantités apparaissent : celle correspondant à la durée totale de l'opération (en blanc) soit 11 heures puis la quantité qu'a adsorbé ce même charbon (en gris) pour une durée de 1 heure, durée des adsorptions des cycles suivants. Le dernier histogramme représente la quantité totale de phénol adsorbée au cours de la réutilisation du charbon saturé (du cycle 2 au cycle 8). Rappelons que le perçage 2 a été fait sur une durée de 95 min, ce qui explique que la quantité adsorbée est plus élevée pour ce cycle.

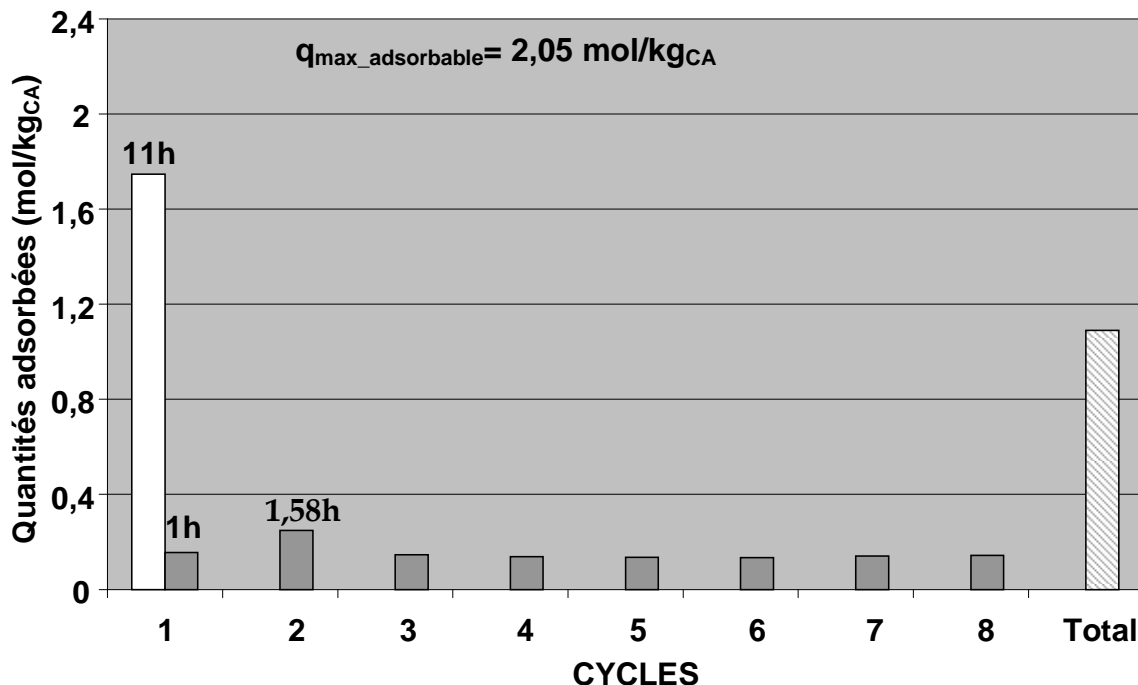


Figure III- 11 : Comparaison des quantités de phénol adsorbées au cours des cycles pour le CA F22 sans oxydation préalable à l'eau (□ : quantité totale de phénol adsorbée au cours du perçage 1 - ▨ : somme des quantités adsorbées du perçage 2 au perçage 8)

La quantité adsorbée chute fortement puis se stabilise autour de 8% à partir du troisième cycle AD-OX. Cette valeur est logiquement plus faible que dans la série précédente avec des cycles longs. En effet, si on limite cette comparaison sur une durée de 60 min, les performances du charbon F22 régénéré affichent des capacités de près de 90% de la capacité du charbon neuf. La régénération du charbon saturé permet d'adsorber au total 63% en plus de phénol si on s'arrête à 8 cycles. La diminution des performances du charbon au cours des cycles de régénération est très lente, on peut envisager une réutilisation sur un plus grand nombre de cycles.

La Figure III- 12 compare les quantités adsorbées lors des deux types d'expériences (oxydation avec ou sans phénol). La quantité correspondant au procédé réel est en blanc alors que le gris est la quantité adsorbée lors des perçages après oxydation à l'eau. Sur cet histogramme, on remarque que à part le perçage 1, la quantité de phénol adsorbé est la même pour tous les autres. Ceci confirme que l'oxydation à l'eau n'a eu un effet sensible que sur le premier perçage.

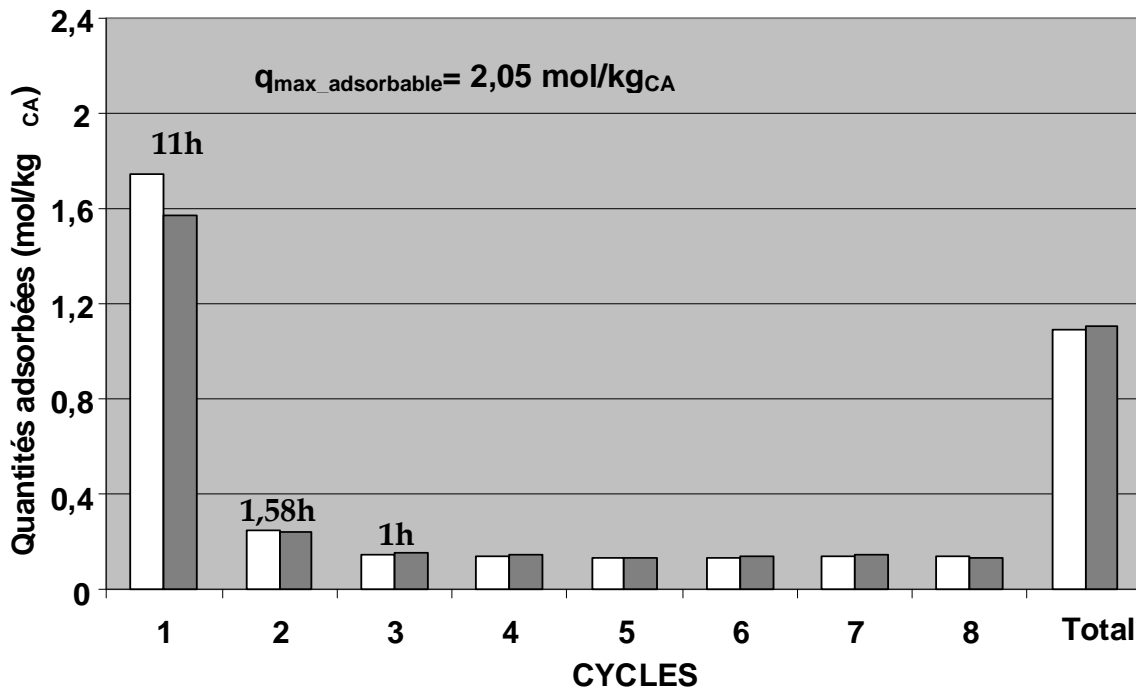


Figure III- 12 : Comparaison des quantités de phénol adsorbées au cours des cycles pour le CA F22 avec ou sans oxydation préalable à l'eau (□ : quantités adsorbées correspondant aux perçages sans oxydation à l'eau - ■ : quantités adsorbées correspondant aux perçages avec oxydation sans phénol)

c. Evolution des propriétés structurales du charbon

L'analyse des propriétés structurales des charbons après ces 8 cycles montre que ses propriétés physiques ont été modifiées de la même manière pour les deux types d'expériences (Tableau III- 13) : les surfaces BET du F22 ont chuté; les volumes microporeux ont diminué de 63% mais le volume mésoporeux a quant à lui augmenté et le volume total des pores a globalement diminué. Comme dans le cas des cycles longs, les volumes microporeux diminuent et les diamètres moyens

augmentent : ce résultat peut être dû à une modification complète de la structure poreuse comme proposé précédemment.

Charbon actif		Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (Å)
F22	neuf	985	0,41	0,11	20
	usagé (oxydation avec phénol)	551	0,15	0,18	22
	usagé (oxydation sans phénol)	571	0,15	0,15	21

Tableau III- 13 : Propriétés physiques du charbon F22 neuf et usagé après le procédé AD-OX réel (après 8 oxydations)

d. Analyse thermogravimétrique des charbons des deux procédés courts

Les résultats d'ATG des charbons neufs et usagés (après les 8 cycles AD-OX) sont présentés sur la Figure III- 13. Comme dans le cas du cycle long, cette analyse confirme la présence de produits lourds sur les charbons actifs usagés.

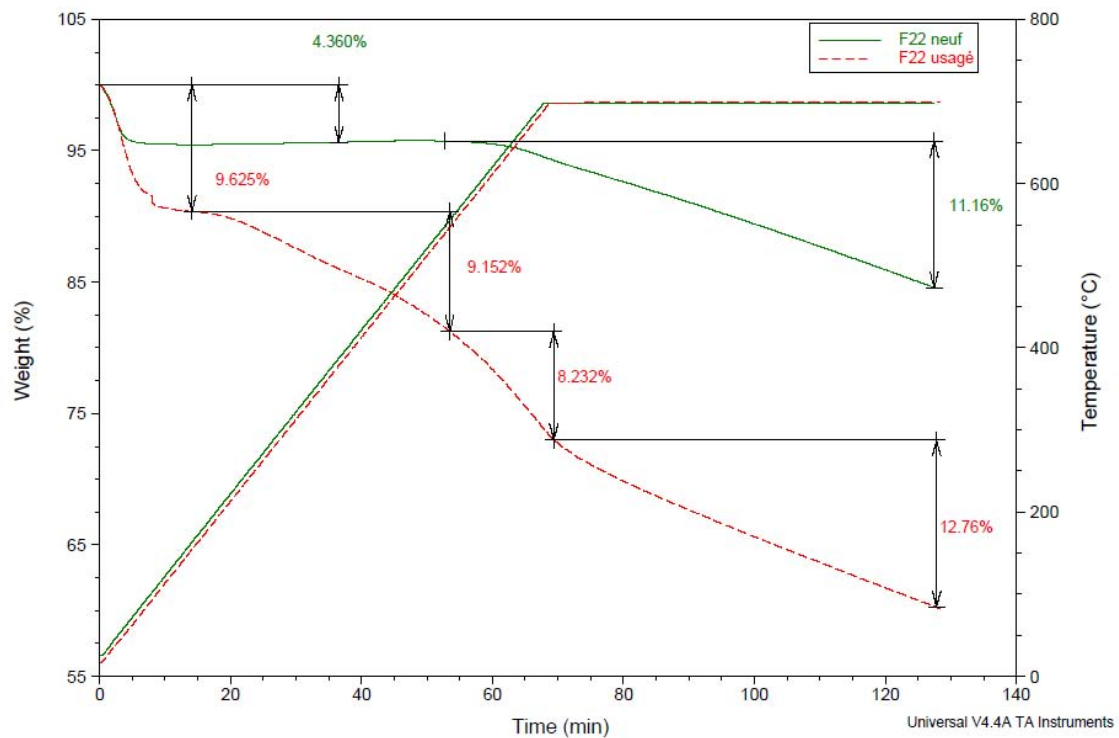


Figure III- 13 : Analyse thermogravimétrique du charbon actif F22 après 8 cycles AD-OX sans oxydation préalable

La Figure III- 14 compare les analyses ATG des deux charbons utilisés pour le procédé cycle court après 8 cycles. Le F22 usagé 1 correspond à l'ATG du charbon n'ayant subi que les 8 cycles et le F22 usagé 2 est l'ATG du charbon ayant subi une oxydation préalable sans phénol.

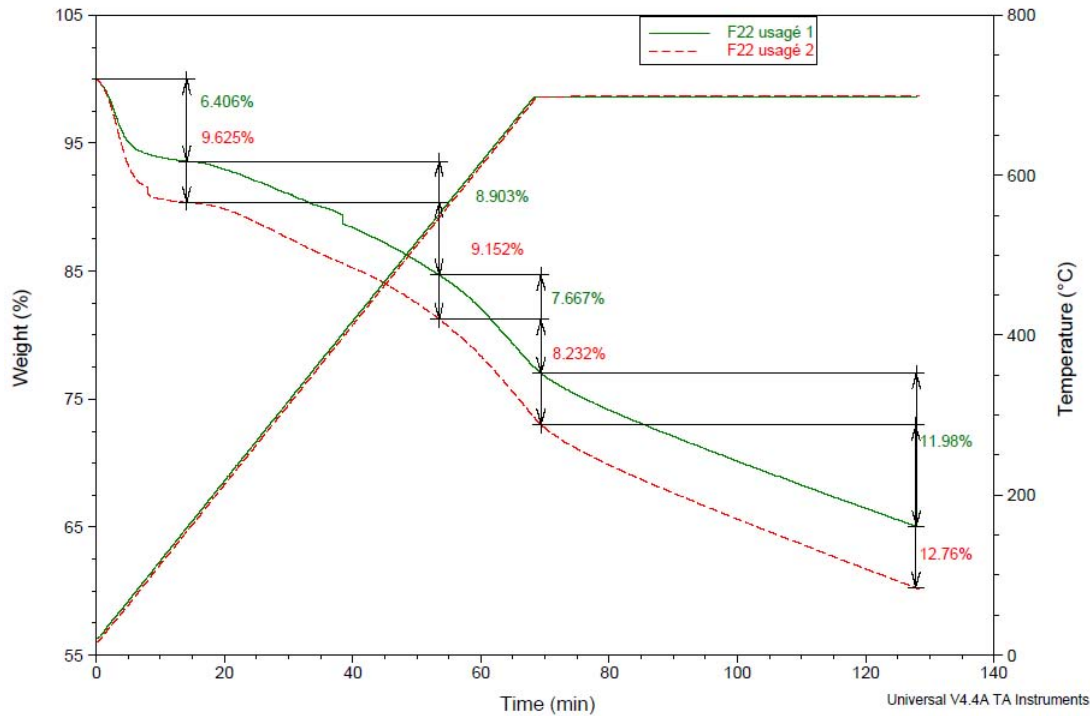


Figure III- 14 : Comparaison des analyses thermogravimétriques du charbon actif F22 après 8 cycles AD-OX (avec ou sans oxydation du phénol)

L'analyse du charbon non pré-oxydé à l'eau se situe au-dessus de celle du CA pré-oxydé, par contre elle présente la même allure générale. Ce décalage est observé dès les faibles températures : la quantité de molécules de petite taille désorbées est plus élevée (entre 0 et 200°C). Les petites molécules présentes sur le CA sont essentiellement des molécules d'eau et les sous-produits de l'oxydation du phénol. La dernière étape d'oxydation des deux charbons n'a pas été conduite exactement dans les mêmes conditions. En effet, même si la durée du 8^{ème} cycle est la même, l'analyse des derniers échantillons prélevés montre qu'il y a deux fois plus de phénol en solution avec le CA pré-oxydé (Figure III- 20 et Figure III- 21), on peut alors supposer qu'il y en a plus sur le charbon pré-oxydé. Comme il y a plus de molécules de petites tailles sur le CA pré-oxydé, la perte de masse (9,63%) à basse température est plus grande que le charbon non pré-oxydé (6,41%). Cet écart se conserve pour les températures plus élevées mais ne s'accroît pas : les petites molécules désorbées, les deux charbons se comportent ensuite de manière identique.

2.2. Etape d'oxydation : destruction de la pollution

L'oxydation s'opère à 150°C, sous une pression totale de 50 bar ($P_{O_2} = 9,5$ bars), avec un balayage d'air de 30 NL.h⁻¹. Ce débit permet d'assurer une pression partielle d'oxygène constante malgré la formation du dioxyde de carbone et la consommation du dioxygène. Cette étape d'oxydation catalytique a donc un double effet : dégradation des composés organiques adsorbés qui correspond aussi à la régénération du charbon actif comme adsorbant.

2.2.1. Oxydation- Cycles longs

Dans cette partie, il s'agit d'étudier les oxydations successives lors du cycle long (saturation du CA) avec le F22 et C_DMAD.

Les conditions opératoires des différentes oxydations sont présentées dans le tableau suivant :

	PICA F22	C_DMAD
Caractéristiques du charbon actif	$m_{CA} = 7,23$ g $0,8 \leq d_p \leq 1$ mm	$m_{CA} = 10,05$ g $0,8 \leq d_p \leq 1,6$ mm
OXYDATION	$C_0 = 5,31$ mol.m ⁻³ , $T = 150^\circ\text{C}$, $Q_L = 2,44$ L/h, $Q_{gaz} = 30$ NL/h, $P = 50$ bars ($P_{O_2} = 9,5$ bars), opération en boucle fermée, Air en continu, $V_L = 400$ mL	
	Durée des opérations	
	480 min	420 min

Tableau III- 14 : Conditions opératoires des oxydations du phénol sur les charbons PICA F22 et C_DMAD après saturation du charbon

Les oxydations ont été faites après saturation du charbon. Après saturation, on rajoute 400 mL de solution à 5,31 mol.m⁻³ pour remplir le réservoir de la boucle d'oxydation. Le tout est chauffé à la température de 150°C sous une pression de 50 bars alimenté en continu par de l'air synthétique avec un débit d'air de 30 NL h⁻¹. La durée de la chauffe peut varier d'un cycle à l'autre à cause des conditions extérieures de température. Le liquide circule en boucle fermée dans le système avec un débit liquide $Q_L = 2,44$ L h⁻¹

a. Evolution de la concentration de phénol au cours de l'oxydation

La Figure III- 15 et la Figure III- 16 représentent les évolutions de la concentration en phénol au cours des oxydations successives avec les charbons C_DMAD et F 22. Chacune de ces oxydations a été effectuée après perçage jusqu'à saturation du lit de charbon actif par une solution de phénol C_0 à 5,31 mol.m⁻³ soit une DCO_{in} de 1190 mgO₂ L⁻¹. La valeur de la concentration à $t = 0$ correspond à l'instant où la température se stabilise à 150 °C. La durée de cette mise en température peut varier

d'un cycle à l'autre à cause de l'influence de la température extérieure sur la température dans le réacteur non calorifugé. Ces conditions expliquent que la concentration initiale de chaque cycle soit différente car le temps de désorption n'est pas le même.

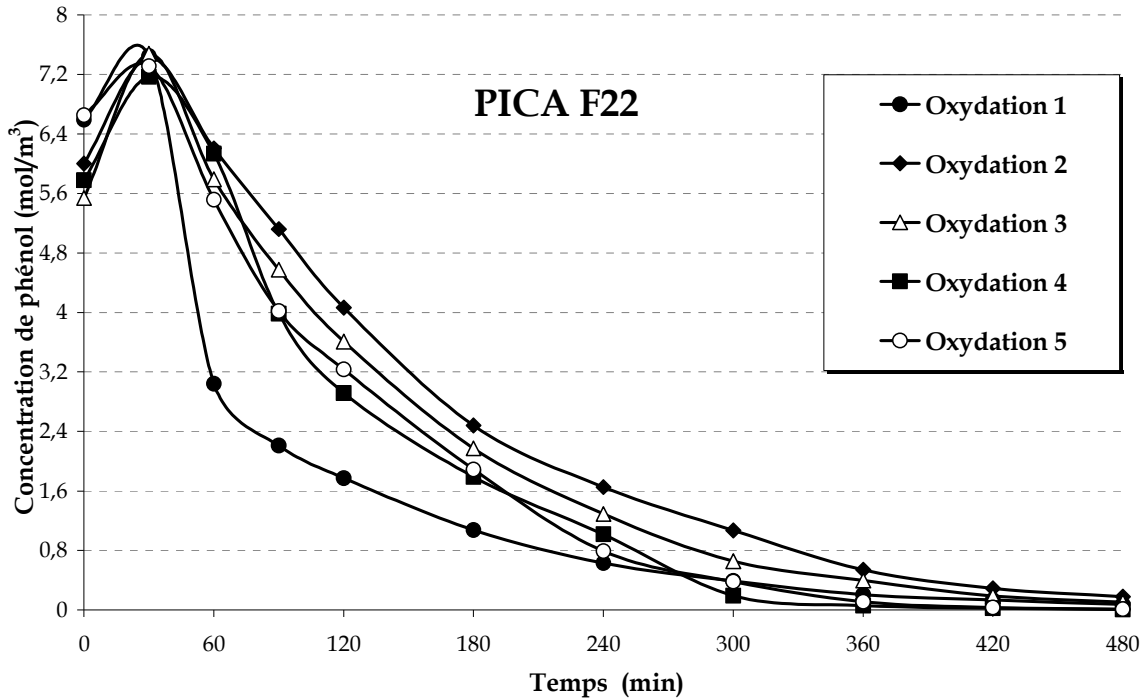


Figure III- 15 : Evolution de la concentration du phénol lors de l'étape d'oxydation des 5 cycles longs (Charbon saturé) du procédé AD-OX sur le charbon F22 - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 7,23 \text{ g}$

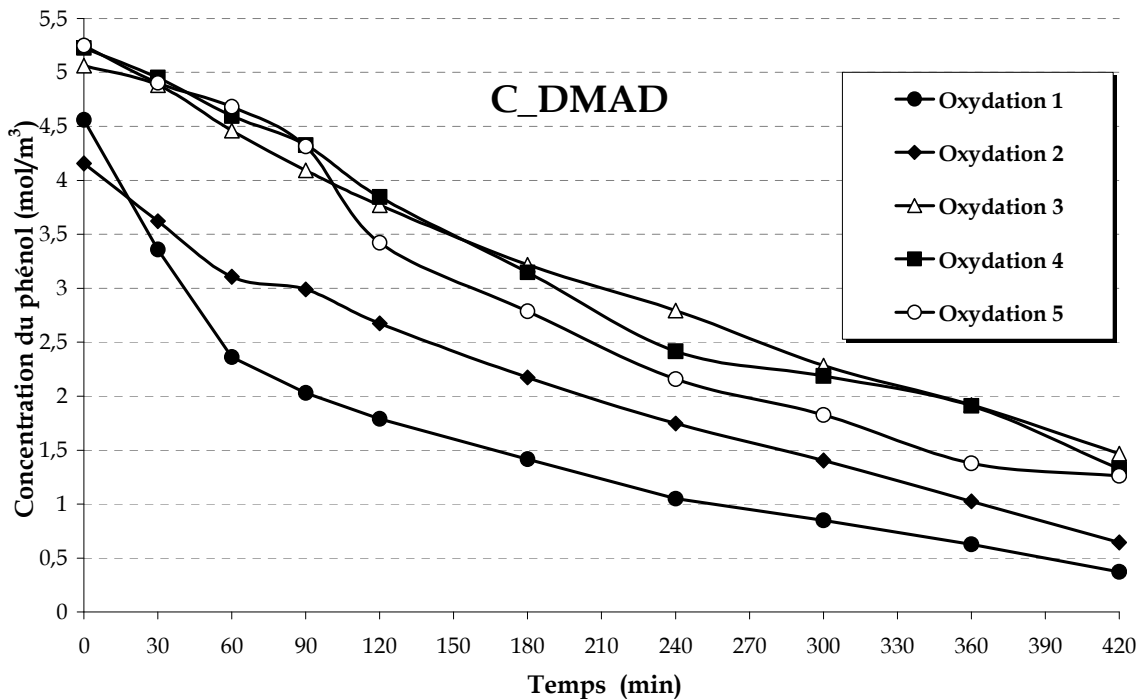


Figure III- 16 : Evolution de la concentration du phénol lors de l'étape d'oxydation des 5 cycles longs (Charbon saturé) du procédé AD-OX sur le charbon C_DMAD - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{cA} = 10,05 \text{ g}$

Les cinétiques d'oxydation dans le cas du charbon PICA F22, sont composées d'une première phase durant laquelle la concentration en phase liquide augmente traduisant la désorption du phénol sous l'effet de l'augmentation de température de 25°C à 150°C, puis d'une phase de décroissance due à l'oxydation. Au cours de la première oxydation, la vitesse de réaction est rapide puis se stabilise après quelques recyclages comme le reporte la littérature dans d'autres configurations que notre lit fixe avec boucle liquide (Stuber et al., 2001, Ayrat, 2009, Quesada, 2009). Pour la première oxydation, 92% du phénol est oxydé en 240 min (% calculé par rapport à la concentration maximale en phénol $C_{P,OX}(t = 30 \text{ min})$) mais n'oublions pas qu'une partie du phénol restant est toujours adsorbée, même à 150°C en début d'oxydation. Après le perçage 1, la quantité de phénol adsorbé est 0,014 mol. On rajoute 400 mL de phénol, ce qui correspond à une quantité de 0,002 mol. Avant oxydation, la quantité totale de phénol (dans le lit et dans les grains) est de 0,016 mol à oxyder. A $t = 30 \text{ min}$, la concentration de phénol dans le lit est de $C = 7,44 \text{ mol.m}^{-3}$ qui correspond à une quantité de 0,003 mol de phénol. Il reste donc 0,013 mol de phénol adsorbé dans les grains. Pour les oxydations suivantes, l'activité catalytique du charbon reste élevée car ce taux de conversion basé sur la phase liquide reste supérieur à 78% et augmente au cours des cycles (ox2 : 78%, ox3 : 83%, ox4 : 86%, ox5 : 89%). Mais, ce résultat apparent doit être nuancé par la quantité de phénol adsorbé et donc oxydable, bien moindre qu'à la première oxydation. En effet, les performances du charbon durant les étapes d'adsorption s'altérant, la quantité globale à oxyder (liquide et charbon) diminue.

Dans le cas du charbon de boues C_DMAD, les courbes obtenues au cours des 5 oxydations ne présentent pas une première phase de désorption aussi marquée que pour le F22. Ce comportement s'explique par les faibles capacités d'adsorption de ce charbon car l'oxydation du phénol prend ici largement le pas sur la désorption due au changement de température. Comme dans le cas du F22, après le perçage 1, la quantité de phénol adsorbé est 0,0023 mol. On rajoute 400 mL de phénol, ce qui correspond à une quantité de 0,002 mol. Avant oxydation, la quantité totale de phénol (dans le lit et dans les grains) est de 0,0043 mol à oxyder. A $t = 0 \text{ min}$, la concentration de phénol dans le lit est de $C = 4,57 \text{ mol.m}^{-3}$ qui correspond à une quantité de 0,0018 mol de phénol. Il reste donc 0,0025 mol de phénol adsorbé dans les grains. En 240 min, le taux de conversion, calculé par rapport à la concentration en phénol $C_{P,in}$, est de 79% pour la première oxydation, pour les autres cycles ce taux reste élevé et a même tendance à ré-augmenter (ox2 : 48%, ox3 : 45%, ox4 : 54 %, ox5 : 59%). Ce charbon, malgré ses faibles capacités d'adsorption présente des propriétés catalytiques convenables probablement dues à sa forte teneur en fer (voir

Tableau III- 3 : Composition en métaux des charbons actifs). Il faut cependant noter qu'il semble plus se désactiver que le charbon commercial F22 et surtout qu'il convertit beaucoup moins de phénol puisque d'une part les concentrations finales restent beaucoup plus élevées et que d'autre part la quantité de phénol adsorbée est nettement plus faible, comme établi dans le paragraphe précédent.

Ces résultats confirment qu'il n'y a pas de corrélation parfaite entre les propriétés d'adsorption du charbon et ses propriétés catalytiques (Baricot, 1998, C Ayrat, 2009). En effet, pour Baricot, l'efficacité catalytique du charbon serait surtout due à la présence de métaux dans les charbons. Nos résultats montrent que la réalité est plus

complexe puisque le F22 très peu chargé en métaux est meilleur catalyseur que le charbon de boues.

b. Evolution de la DCO au cours des cycles d'oxydation sur le F22

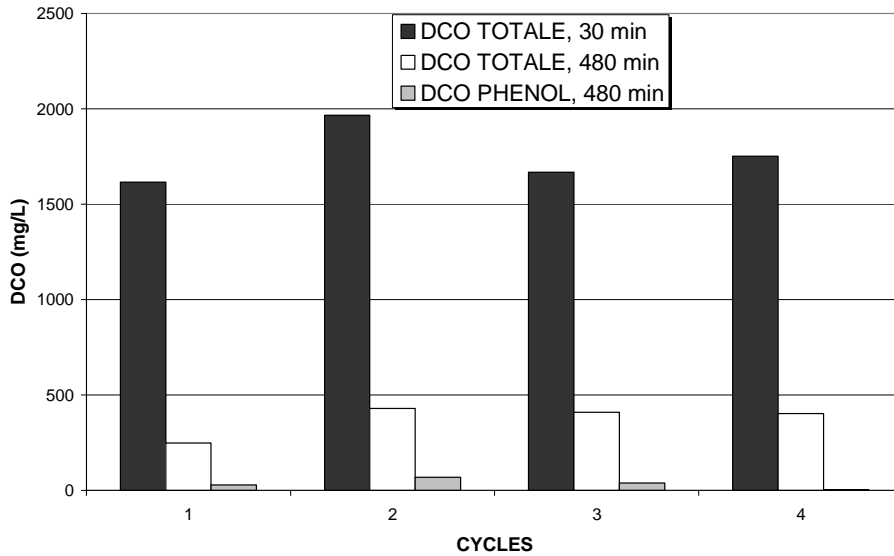


Figure III- 17 : Evolution sur 4 cycles la DCO maximale et finale en phase liquide lors de l'oxydation sur le F22. ■ DCO Totale à 30 min □ DCO Totale à la fin de l'oxydation, 480min ▒ Contribution du phénol à la DCO finale

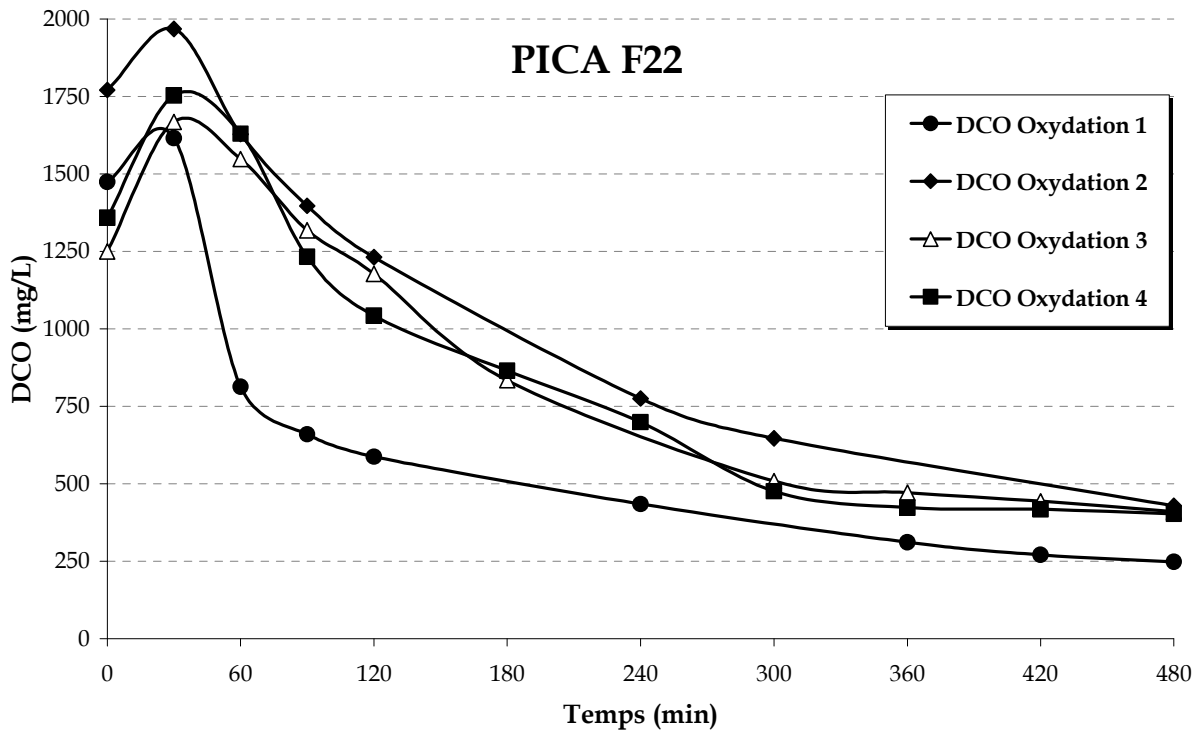


Figure III- 18 : Evolution de la DCO de la solution lors de l'étape d'oxydation des 5 cycles longs (Charbon saturé) sur le charbon F22 - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ (phénol)- $m_{cA} = 7,23 \text{ g}$

La Figure III- 17 compare la DCO maximale (à $t = 30$ min) et la DCO finale ($t = 480$ min) pour chaque cycle ainsi que la contribution du phénol restant dans la DCO finale, calculée à partir des mesures de la composition en phénol dans la phase liquide en fin d'oxydation.

Les mesures de DCO à la fin de chaque oxydation montrent une minéralisation assez poussée du phénol initial (estimé très approximativement à partir de la concentration à 30 minutes): 85% de la DCO initiale est dégradée au cours de la première oxydation puis environ 75 % pour les autres (% calculé par rapport à la DCO_{30}).

La contribution du phénol à la DCO varie entre 3 et 68 $mg.L^{-1}$, (soit au maximum 15% de la DCO totale) la plus grande partie de la DCO finale est due aux intermédiaires réactionnels, une partie non quantifiable du phénol a été transformée en polyphénols adsorbés sur le charbon.

La Figure III- 18 donne les évolutions de la DCO de la solution (phénol et intermédiaires de réactions) au cours de chaque oxydation. Les courbes ont les mêmes allures que l'évolution de la concentration. Notons que les DCO initiales ne sont pas les mêmes d'un cycle à l'autre, phénomène déjà observé pour l'évolution de la concentration et s'expliquant également par les différentes conditions de désorption au cours de la montée en température de 25 à 150°C (avant $t = 0$).

2.2.2. Oxydations - Cycles courts

Ces résultats concernent la partie oxydation du procédé AD-OX avec le charbon F22 pour les cycles courts.

Les conditions opératoires des différentes oxydations sont présentées dans le tableau suivant :

	Avec oxydation préalable à l'eau	Sans oxydation préalable à l'eau
Caractéristiques du charbon actif	$m_{CA} = 7,31$ g $0,8 \leq d_p \leq 1$ mm	$m_{CA} = 7,54$ g $0,8 \leq d_p \leq 1$ mm
OXYDATION	$C_0 = 5,31$ mol. m^{-3} , $T = 150^\circ C$, $Q_L = 2,44$ L/h, $Q_{gaz} = 30$ NL/h, $P = 50$ bars P_{atm} , opération boucle fermée, Air en continu, $V_L = 400$ mL	
	Durée des opérations	
	240 min	

Tableau III- 15 : Conditions opératoires des oxydations du phénol sur le charbon PICA F22 pour le procédé AD-OX cycles courts

Les oxydations ont été réalisées sur du charbon pas totalement saturé (voir courbes des perçages correspondants, Figure III-9 et Figure III-10) mais en gardant l'ajout d'une solution de phénol de concentration initiale $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ pour remplir le réservoir, $V_L = 400 \text{ mL}$. Comme dans la série précédente le tout est chauffé à la température de 150°C sous une pression de 50 bars, avec alimentation continue par de l'air synthétique à un débit de 30 NL/h . Le liquide circule en boucle fermée dans le système avec un débit liquide $Q_L = 2,44 \text{ L/h}$. La durée des oxydations a été réduite à 240 min au vu des résultats précédents et étant donné la plus faible quantité adsorbée que dans le cas des cycles longs où 92% du phénol était oxydé en 240 min.

Rappelons que pour évaluer l'impact des conditions de traitement par oxydation en voie humide sur le charbon nous avons effectué une expérience préliminaire à blanc : la solution de phénol était remplacée par de l'eau distillée avec du charbon F22 neuf traité pendant la même durée et dans les mêmes conditions de débit d'air, de température et pression. L'évolution de la quantité de CO_2 produit lors de ce prétraitement à l'air et dans l'eau sans phénol est présentée sur la figure suivante :

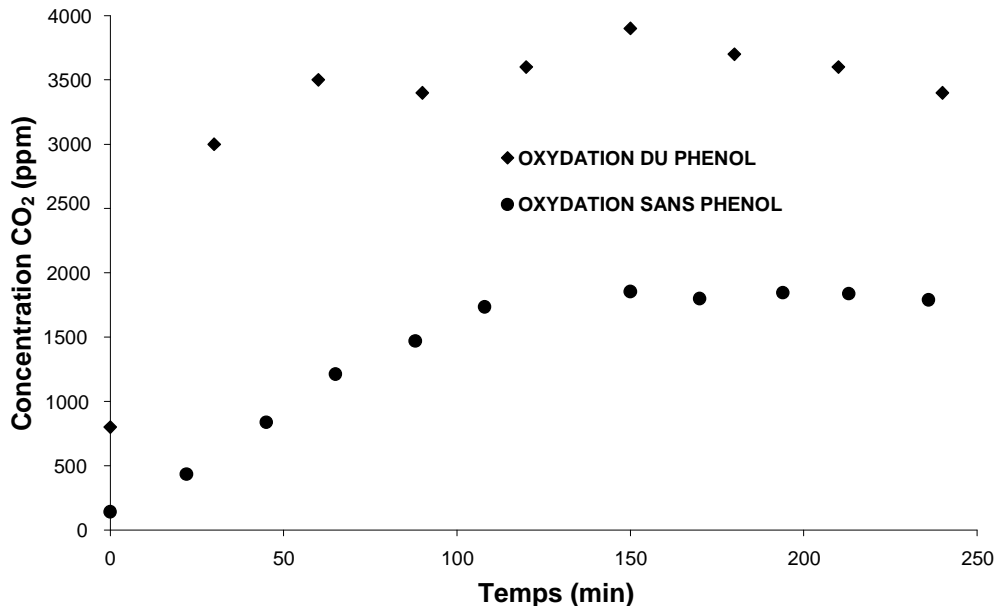


Figure III- 19 : Evolution de la concentration du CO_2 lors de l'oxydation avec et sans phénol (F22)

La Figure III- 19 montre l'évolution de la concentration de CO_2 produit lors des « oxydations » avec et sans phénol. Bien qu'inférieure à la quantité produite pendant l'oxydation du phénol, la quantité produite à l'oxydation dans l'eau seule n'est pas nulle. Ceci permet de dire que le charbon et/ou les fonctions de surface ont été oxydés lors de cette opération. Cette combustion du charbon a par ailleurs été observée par Fortuny et coll. (1999) qui ont constaté une perte en masse significative au cours de l'oxydation du phénol en voie aqueuse à des températures et pressions d'oxygène élevées ($T > 150^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} > 4 \text{ bar}$) mais sur des durées très supérieures aux nôtres. Dans notre cas vu l'incertitude sur la masse récupérée après vidange et filtration la perte de masse n'a pas pu être bien quantifiée mais reste bien inférieure à 10%.

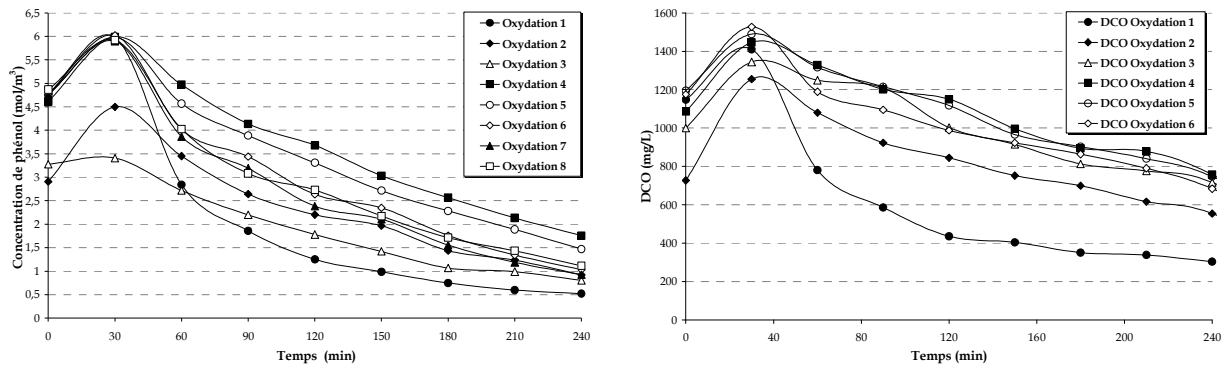


Figure III- 20 : Evolution de la concentration du phénol (à gauche) et de la DCO (à droite) lors de l'étape d'oxydation des 8 cycles du procédé AD-OX réel (adsorption limitée) sur le charbon F22 - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ (phénol) - $m_{cA} = 7,54 \text{ g}$

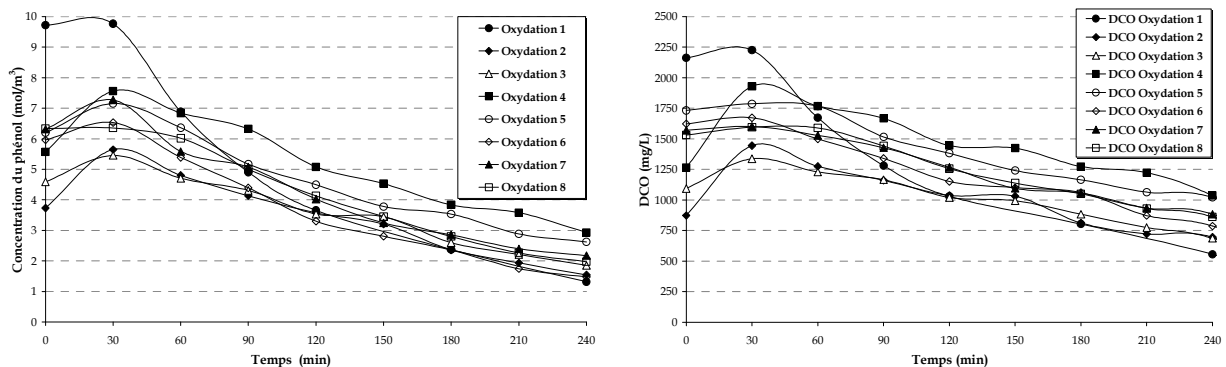


Figure III- 21 : Evolution de la concentration du phénol (à gauche) et de la DCO (à droite) lors de l'étape d'oxydation des 8 cycles du procédé AD-OX réel (adsorption limitée) avec oxydation préalable sur le charbon F22 - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ (phénol)- $m_{cA} = 7,31 \text{ g}$

La Figure III- 20 et la Figure III- 21 donnent les évolutions de la concentration en phénol et de la DCO au cours de chaque oxydation. Comme pour les cycles longs, les courbes sont composées d'une première phase durant laquelle la concentration augmente traduisant une désorption du phénol sous l'effet de l'augmentation de température de 25°C à 150°C , puis d'une phase de décroissance due à l'oxydation. Rappelons que les différences de concentrations initiales sont dues aux différences de durée de mise en température influençant les quantités désorbées. On notera cependant une différence sur la première oxydation qui dans le second cas donne une concentration initiale supérieure aux autres cycles, ce qui paraît normal vu la quantité de phénol adsorbée, très supérieure pour le charbon neuf.

Le Tableau III- 16 rassemble les taux de conversion apparents obtenus lors des différentes régénérations dans les 3 séries de cycles réalisés avec le F22. Dans les 3 cas, le taux de conversion du premier cycle est à considérer à part car la quantité présente sur le charbon est bien plus élevée. Pour le 1^{er} cycle ce taux est comparable dans les trois cas. Par contre, pour les autres régénérations, le taux de conversion est légèrement plus élevé quand le lit est saturé. On remarque aussi que le taux de conversion sur le charbon pré-oxydé à l'eau est inférieur (environ 10% par cycle) par

rapport au taux sur les cycles courts sans pré-oxydation du charbon. On pourrait penser que l'oxydation à l'eau a diminué l'activité catalytique du charbon.

	Cycles longs	Cycles courts	Cycles courts avec charbon pré-oxydé
	Pourcentage (%)		
Oxydation 1	92	91	87
Oxydation 2	78	80	73
Oxydation 3	83	76	66
Oxydation 4	86	71	61
Oxydation 5	89	75	63
Oxydation 6	-	83	77
Oxydation 7	-	84	70
Oxydation 8	-	81	69

Tableau III- 16 : Taux de conversion entre t = 30 min et t = 240 min

La Figure III- 22 compare la DCO initiale (t = 30 min) et la DCO finale (t = 240 min) pour chaque cycle ainsi que la contribution du phénol restant dans la DCO finale calculée à partir des mesures de la composition en phénol dans la phase liquide en fin d'oxydation.

Les mesures de DCO à la fin de chaque oxydation montrent une minéralisation importante du phénol en phase liquide : 79% du phénol est dégradé au cours de la première oxydation puis environ 47 à 56 % pour les autres.

La contribution du phénol à la DCO finale varie entre 117 et 394 mg.L⁻¹, (soit entre 28 et 53% de la DCO totale) soit plus que pour les cycles longs analysés plus haut dû à la durée plus courte (240 min au lieu de 480 min) de l'étape de régénération. Cependant la plus grande partie de la DCO finale reste encore due aux intermédiaires réactionnels.

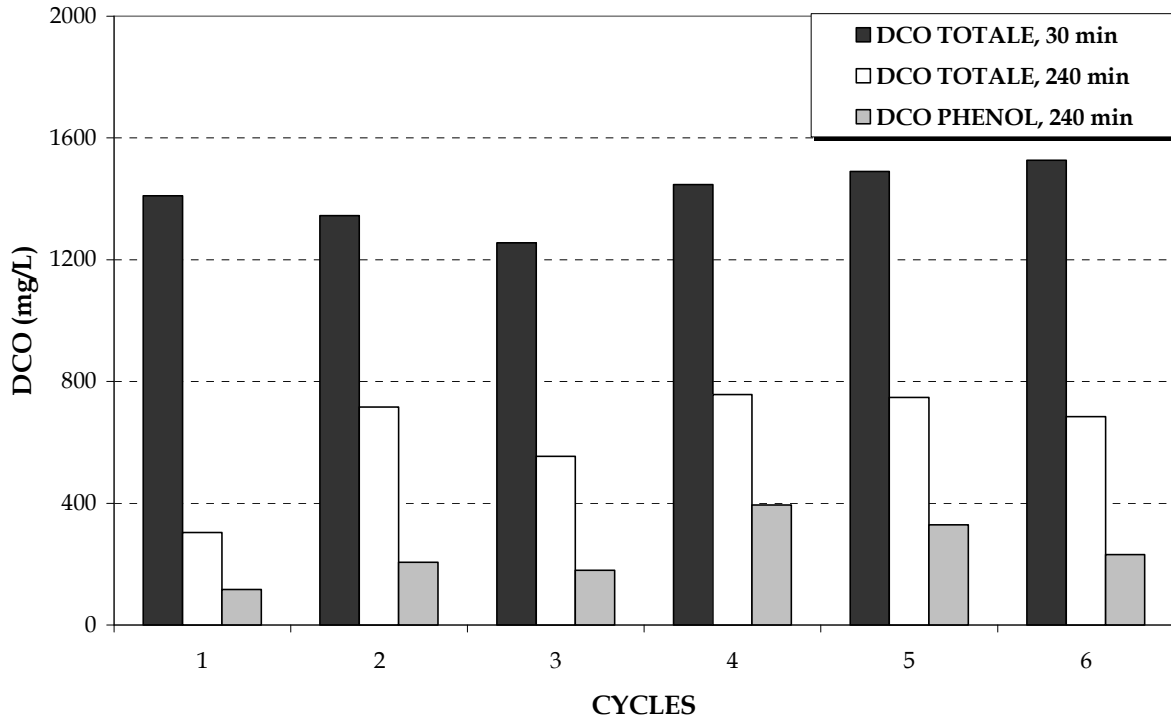


Figure III- 22 : Comparaison de la DCO entre le début de l'oxydation sur le F22 sans pré-oxydation et la fin (■ : DCO Totale au bout de 30 min - □ : DCO Totale à la fin de l'oxydation, 240 min - ▒ Contribution du phénol à la DCO finale)

La Figure III- 23 donne l'évolution de la quantité de CO_2 produit lors des oxydations du phénol sur le F22. Le comportement est similaire pour toutes les régénérations : entre $t = 0$ et $t = 60$ min la production de CO_2 augmente puis elle ne varie plus jusqu'à la fin de l'opération d'oxydation ($t = 240$ min). Rappelons que la durée de ces étapes a arbitrairement été choisie afin de réduire la durée des cycles et que l'oxydation n'est donc pas terminée.

Un bilan matière effectué sur le premier cycle montre que la quantité de CO_2 produite au cours de cette oxydation est très faible. En effet, l'intégration de la première courbe donne une quantité totale produite de 0,0080 mole de CO_2 pour une quantité de phénol à oxyder de 0,016 mol. Si tout le phénol avait été oxydé en CO_2 , on aurait dû produire 0,096 mole de CO_2 : en 240 min, on ne produit que 8,3 % de cette quantité. Ce résultat exprime qu'une grande partie du phénol reste dans le charbon et qu'une autre partie du phénol oxydé s'est transformé en sous-produits comme le montre l'analyse de la phase liquide (Figure III- 22). Globalement, peu de phénol s'est directement converti en CO_2 . Ce résultat est assez singulier car les travaux antérieurs à cette étude (Creanga, 2007, Ayral, 2009) avancent qu'il reste peu de phénol sur le charbon et qu'une grande partie de celui-ci est minéralisé. Au bout d'environ 90 min de régénération, la quantité de CO_2 produite reste constante durant toute l'étape d'oxydation alors que le suivi de la concentration de phénol et de ses sous-produits laisse supposer une fin de l'étape d'oxydation (Figure III- 20b). Ce comportement est surprenant et plusieurs hypothèses peuvent être avancées : soit il reste des polluants en surface du charbon qui continuent à être oxydés et un régime

semi-permanent se met en place entre la désorption et l'oxydation (mais il est difficile de croire à une vitesse constante alors que dans les autres expériences on a vu la DCO liquide diminuer pendant l'oxydation), soit le charbon est lui-même oxydé, ce qui correspond aux résultats de Fortuny et al. (1999c), soit enfin la technique analytique est à remettre en cause. Cette dernière hypothèse permettrait d'expliquer l'évolution très inattendue de la quantité de CO₂ produite qui est de plus en plus élevée au fur et à mesure des cycles : de 0,0080 mol au premier cycle à 0,0157 mol au dernier. Cette tendance n'est d'ailleurs pas observée pour le traitement de l'effluent réel présenté par la suite. Il est certain qu'une information sur la consommation d'oxygène, que ce soit par mesure de pression ou en mieux utilisant et dosant un oxydant en phase liquide, serait utile pour des travaux futurs.

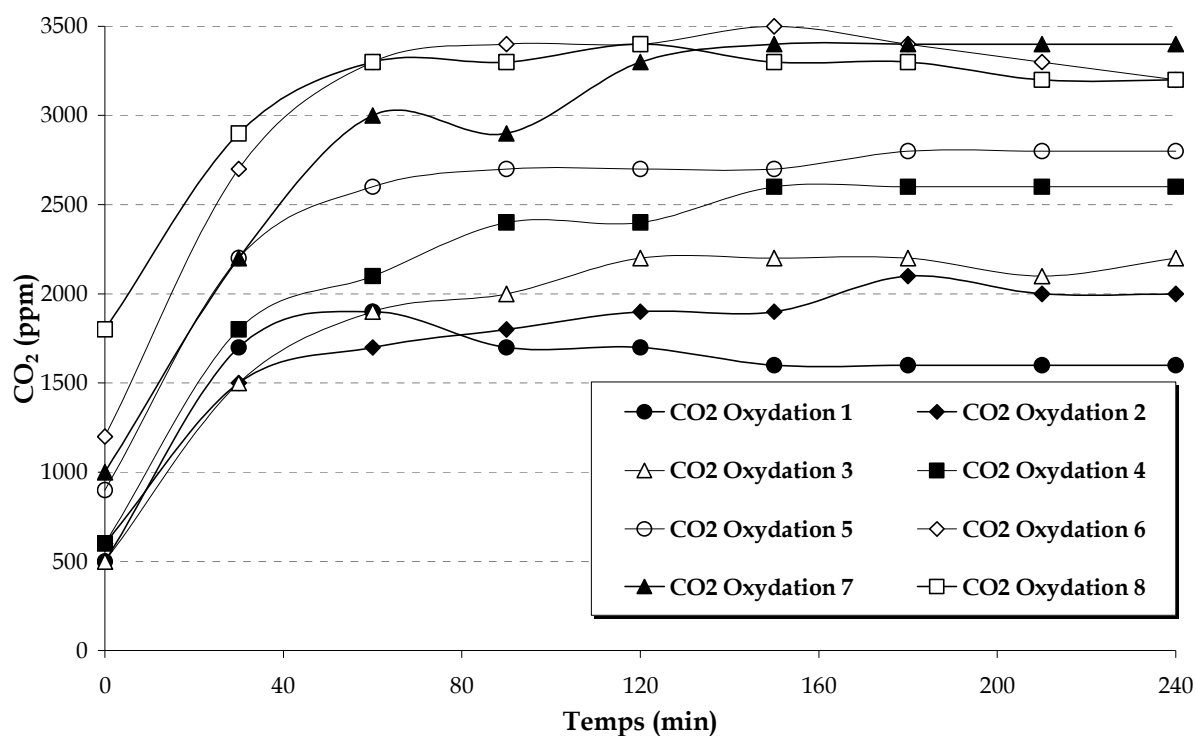


Figure III- 23 : Evolution de la concentration de CO₂ lors de l'étape d'oxydation des 8 cycles du procédé AD-OX réel (adsorption limitée) sur le charbon F22 - $Q_{\text{air}} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$ - $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{\text{cA}} = 7,54 \text{ g}$

3. Traitement d'un colorant modèle : la tartrazine

Après avoir étudié le procédé AD-OX appliqué à un polluant aromatique, nous avons décidé de l'appliquer à un colorant modèle : la tartrazine. Dans cette partie, nous avons mis en œuvre le procédé à cycle long, c'est-à-dire que le perçage est poussé jusqu'à saturation du charbon actif. Pour cette étude, nous avons utilisé un réacteur de diamètre 2 fois supérieur à celui utilisé pour les études sur le phénol afin d'augmenter le temps de séjour dans le lit pendant l'adsorption (885 contre 221 secondes pour le cas du phénol). Ceci doit permettre ainsi d'améliorer les conditions opératoires et d'obtenir des courbes de perçage plus pentues.

3.1. Etape d'adsorption

3.1.1. Isotherme d'adsorption de la tartrazine sur le F22

L'isotherme de la tartrazine sur le charbon F22 et le modèle correspondant sont représentés sur la Figure III- 24. Les expériences ont duré 8 jours. Cette isotherme suit assez approximativement le modèle de Langmuir. La capacité maximale adsorbée et la constante d'adsorption de Langmuir sont optimisées : $q_{\max} = 0,36$ mol/kg_{CA} et $K = 8,97$ m³.mol⁻¹. Remarquons que la pente initiale expérimentale est très supérieure à la représentation par ce modèle de Langmuir, ce qui pourra avoir un effet sur la forme du perçage.

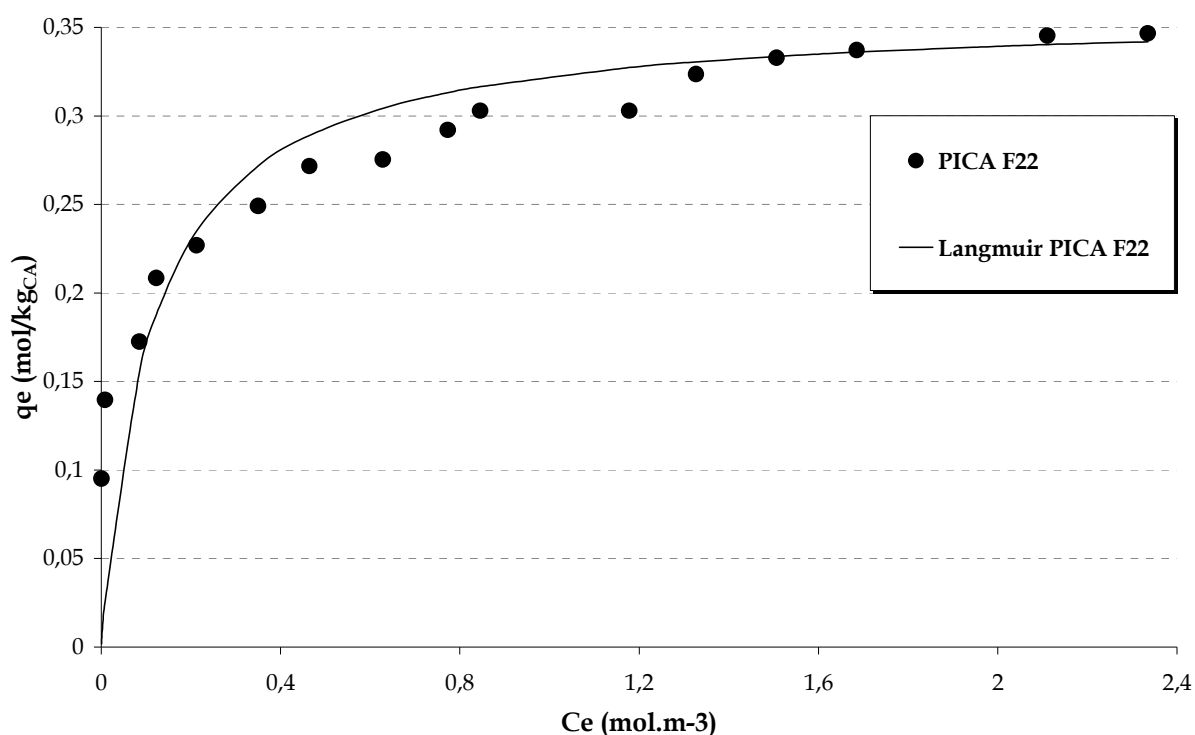


Figure III- 24 : Isotherme d'adsorption de la tartrazine à 25°C sur le charbon PICA F22

L'isotherme de la tartrazine suit le même modèle que l'isotherme du phénol sur le F22. Cependant, le charbon adsorbe mieux le phénol par rapport à la tartrazine. En effet, en molaire la quantité maximale de phénol adsorbée est 9 fois la quantité maximale de tartrazine adsorbée (3,24 contre 0,36 mol/kg_{CA}). En masse adsorbée, ce rapport se réduit significativement pour n'être plus que de l'ordre de 2. Ceci est certainement dû au fait que la tartrazine est une grande molécule. Elle a donc plus de difficulté à pénétrer à l'intérieur des plus petits micropores.

3.1.2. Conditions opératoires des perçages

Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau suivant :

PICA F22	
Caractéristiques du charbon actif	$m_{CA} = 25,63 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1 \text{ mm}$
ADSORPTION	$C_0 = 0,94 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $Q_L = 0,23 \text{ L/h}$, $P = P_{\text{atm}}$, opération en continu
	Durée des opérations
	Perçage 1 : 1920,5 min Perçage 2 - 3 : 480,5 min

Tableau III- 17 : Conditions opératoires des perçages de la tartrazine sur le charbon PICA F22

Tous les perçages ont été faits avec une solution de tartrazine de concentration initiale $C_0 = 0,94 \text{ mol.m}^{-3}$, à la température ambiante et pression atmosphérique avec un débit liquide $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$. La masse de charbon utilisé pour les perçages est de 25,63 g et les diamètres compris entre 0,8 et 1 mm. Les perçages 2 et 3 sont réalisés après oxydation du polluant se trouvant sur le charbon suite au perçage précédent. Le perçage 1 a une durée de 1920 min. Les perçages suivants sont plus courts (480 min) puisque le charbon a beaucoup perdu de sa capacité d'adsorption.

3.1.3. Courbes de percée

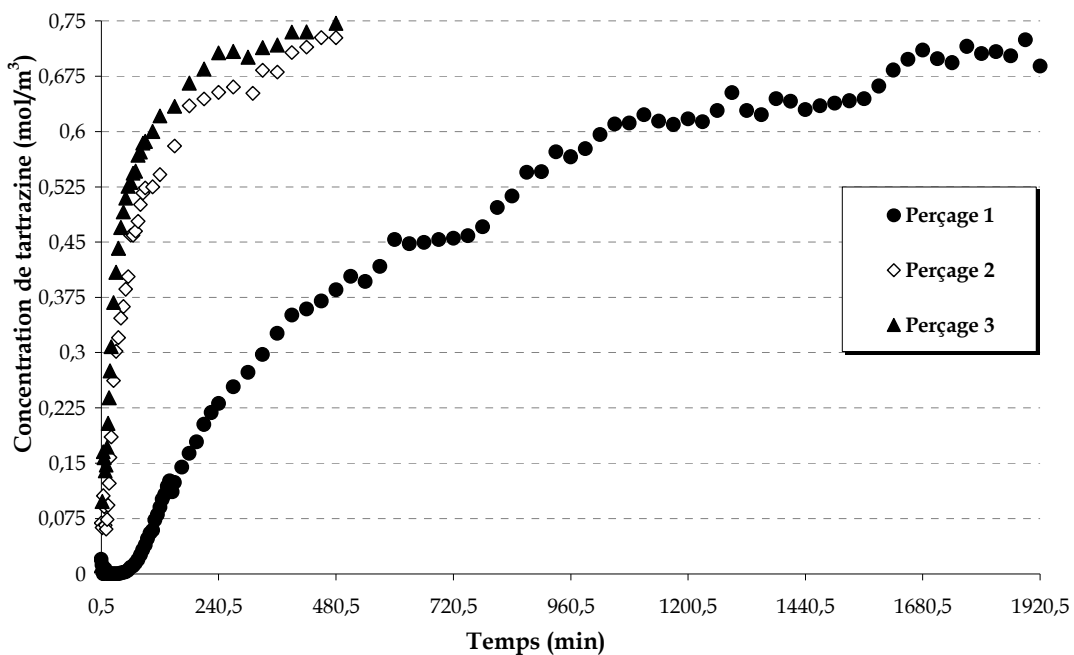


Figure III- 25 : Courbes de percée sur charbon F22 frais puis après un et deux cycles AD-OX pour la tartrazine. $Q = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 0,94 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{CA} = 25,63 \text{ g}$

La Figure III- 25 donne l'évolution de la concentration de la tartrazine lors de l'adsorption en lit fixe sur le charbon actif PICA F22.

Malgré l'augmentation du temps de séjour le front du perçage est beaucoup moins pentu que celui du phénol. Deux hypothèses peuvent être émises : soit la tartrazine a une plus faible affinité avec le F22, soit la diffusion interne est un phénomène très limitant dans cette adsorption. Aux concentrations d'étude ($0,94 \text{ mol.m}^{-3}$), la tartrazine s'adsorbe relativement bien comme le montre l'isotherme, dont représentation de Langmuir donne un coefficient K très supérieur à celui du phénol ($8,97$ contre $0,567 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$) la première hypothèse est donc très peu probable. La seconde hypothèse est beaucoup plus plausible. En effet, le charbon actif utilisé pour ces expériences est essentiellement microporeux ($d_p < 2 \text{ nm}$) et, étant donné que la tartrazine est une grande molécule, et que son adsorption maximale est réduite par rapport au phénol des phénomènes de transfert diffusionnel doivent freiner l'adsorption. La répartition en taille de micropores pouvant adsorber cette molécule permettrait de préciser ce phénomène.

Les courbes de perçage 2 et 3 montrent que les performances du F22 sont ici aussi très affectées par l'étape de régénération mais elles semblent se stabiliser dès la première oxydation.

3.1.4. Evolution des quantités de tartrazine adsorbées au cours des cycles

La Figure III- 26 compare les quantités de tartrazine adsorbées durant les phases d'adsorption de chaque cycle. Pour le premier cycle, deux quantités apparaissent : celle correspondant à la durée réelle de l'opération (en blanc) soit 32 heures (F22) et la quantité qu'aurait adsorbé ce même charbon (en gris) pour une durée de 8 heures (F22), durée des adsorptions des cycles suivants. Dans cette figure apparaît aussi la quantité maximale adsorbable $q_{\text{max_adsorbable}}$: elle est donnée par l'isotherme précédente pour une concentration initiale de notre solution, $C_0 = 0,94 \text{ mol.m}^{-3}$. Enfin, le dernier histogramme représente la quantité totale de tartrazine adsorbée au cours de la réutilisation du charbon saturé (cycles 2 et 3).

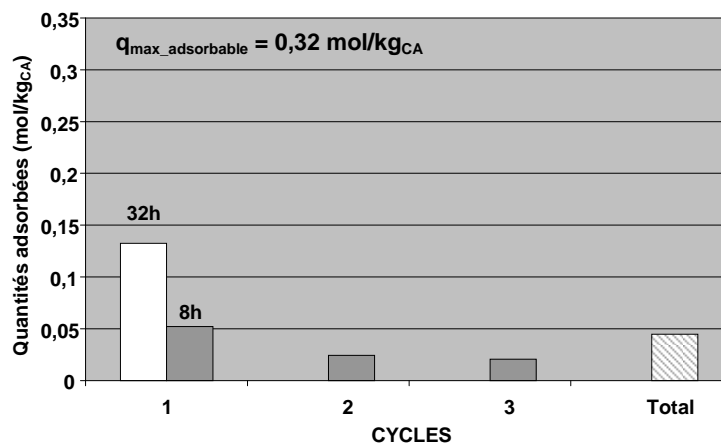


Figure III- 26 : Comparaison de quantités de tartrazine adsorbées au cours des cycles pour le F22 (□ : quantité totale tartrazine adsorbée au cours du perçage 1 - ▨ : somme des quantités adsorbées des perçages 2 et 3)

La comparaison de la quantité maximale adsorbable donnée par l'isotherme et de la quantité adsorbée au cours de la première adsorption montre qu'à la fin des premières adsorptions, le charbon est loin d'être complètement saturé : la quantité adsorbée au cours de la première adsorption n'atteint que 41% de cette quantité maximale adsorbable alors qu'elle était de 93% pour le phénol. Notons que la concentration de sortie en fin d'expérience est encore loin de la concentration d'alimentation (25% plus faible). Ceci confirme une fois de plus que la tartrazine s'adsorbe moins bien que le phénol, malgré de meilleures conditions opératoires dues à l'augmentation du temps de séjour dans le lit et une plus forte affinité.

Près de 39% de la quantité adsorbée ont été atteints au bout de 8h sur 32h au total. Les quantités adsorbées ont chuté de près de 82% au 2^{ème} cycle et 83% au troisième (environ 0,02 mol/kg_{CA}). Le cumul des quantités de tartrazine adsorbée au cours des 2 cycles de réutilisation n'est que de 34% par rapport au premier perçage. Dans le cas du phénol, sur les 2 premiers cycles avec régénération cette valeur atteignait 66%, soit le double. Ce qui montre qu'après oxydation, la tartrazine s'adsorbe encore bien moins que le phénol et donc que ce procédé de régénération oxydante est très peu adapté à ce produit.

3.1.5. Evolution des propriétés structurales du charbon

L'analyse des textures du charbon après ces 3 cycles montre une modification de ses propriétés physiques (Tableau III- 18). Les évolutions sont comparables à celles observées après les cycles longs avec du phénol. La surface BET du F22 n'a chuté que de 25% (contre 50% avec le phénol); le volume microporeux a diminué de 44% et le volume mésoporeux a légèrement augmenté. Le diamètre moyen des pores n'a quasiment pas évolué. Ainsi donc la forte diminution des capacités d'adsorption du charbon F22 après oxydation ne se traduit pas par des variations importantes de la texture. Rappelons que dans le cas du phénol, les modifications du charbon suite aux multiples oxydations avaient été en partie attribuées à la formation de polymères par couplage oxydant, réaction qui ne se produit vraisemblablement pas dans le cas de la tartrazine.

Charbon actif		Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (Å)
F22	neuf	985	0,41	0,11	20
	usagé	738	0,23	0,13	19

Tableau III- 18 : Propriétés physiques de charbons F22 neuf et usagé (après 3 oxydations)

3.1.6. Analyse thermogravimétrique

Les résultats d'ATG des charbons neufs et usagés (après les 3 cycles AD-OX) sont présentés sur Figure III- 27. On a les mêmes résultats que dans le cas du phénol. La perte de masse totale (32,11%) est inférieure à la perte de masse totale dans le cas des cycles longs avec le phénol (38,59%). La principale différence se trouve entre 200 et 700°C. Dans le cas du phénol, la perte de masse correspond à la décomposition de polyphénols lourds (oxidative coupling) et des fonctions de surface acides. Dans le cas de la tartrazine, ceci pourrait correspondre à la combustion de cette dernière et des fonctions de surfaces acides.

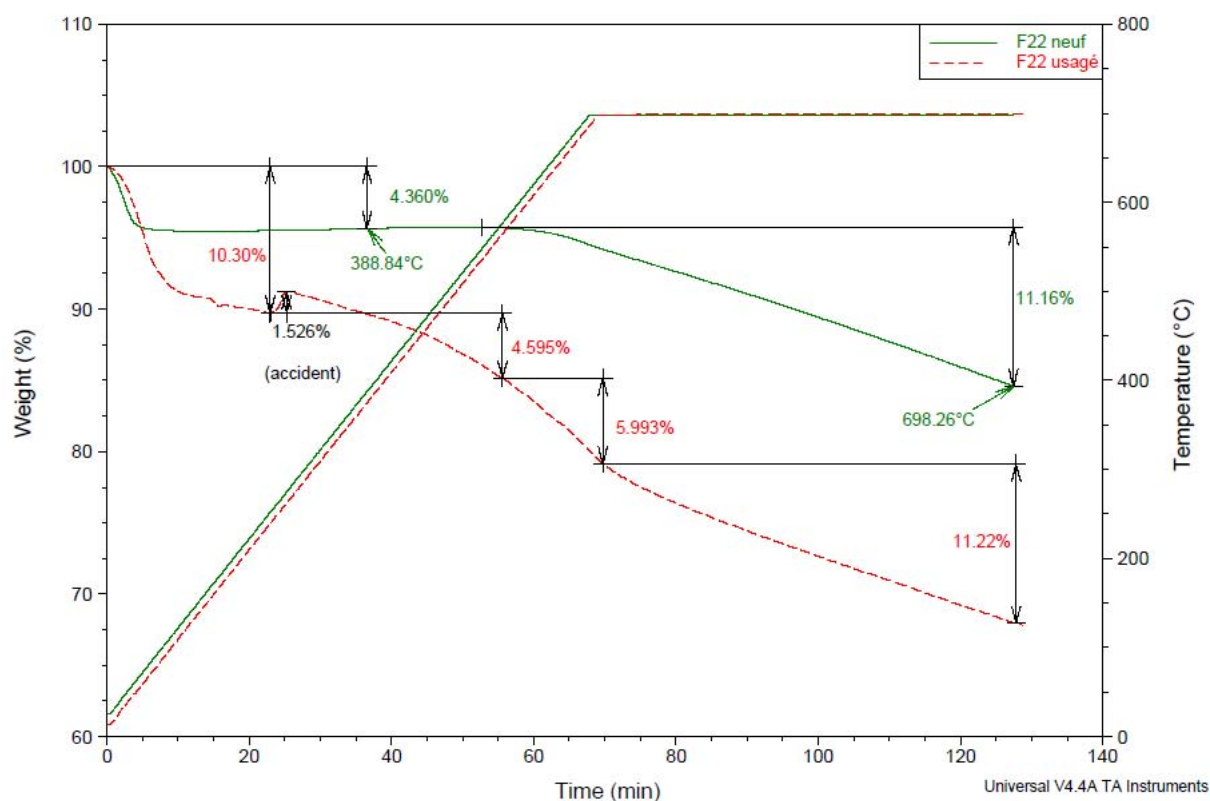


Figure III- 27 : Analyse thermogravimétrique du charbon actif F22 après 3 cycles AD-OX avec la tartrazine

3.2. Etape d'oxydation

Les conditions opératoires sont dans le tableau suivant :

	PICA F22
Caractéristiques du charbon actif	$m_{CA} = 25,63 \text{ g}$ $0,8 \leq d_p \leq 1 \text{ mm}$
OXYDATION	$C_0 = 0,94 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = 150^\circ\text{C}$, $Q_L = 2,44 \text{ L/h}$, $Q_{\text{gaz}} = 30 \text{ NL/h}$, $P = 50 \text{ bars } P_{\text{atm}}$, opération boucle fermée, Air en continu, $V_L = 400 \text{ mL}$
	Durée des opérations
	1800 min

Tableau III- 19 : Conditions opératoires des oxydations de la tartrazine sur le charbon PICA F22

Les oxydations ont été faites après saturation du charbon. On garde la même procédure qu'avec le phénol : après saturation, on rajoute 400 mL de solution pour remplir le réservoir de la boucle d'oxydation. On porte à la température de 150°C sous une pression de 50 bar avec alimentation en continu par de l'air synthétique avec un débit d'air de 30 NL/h. Le liquide circule en boucle fermée dans le système avec un débit liquide $Q_L = 2,44 \text{ L/h}$.

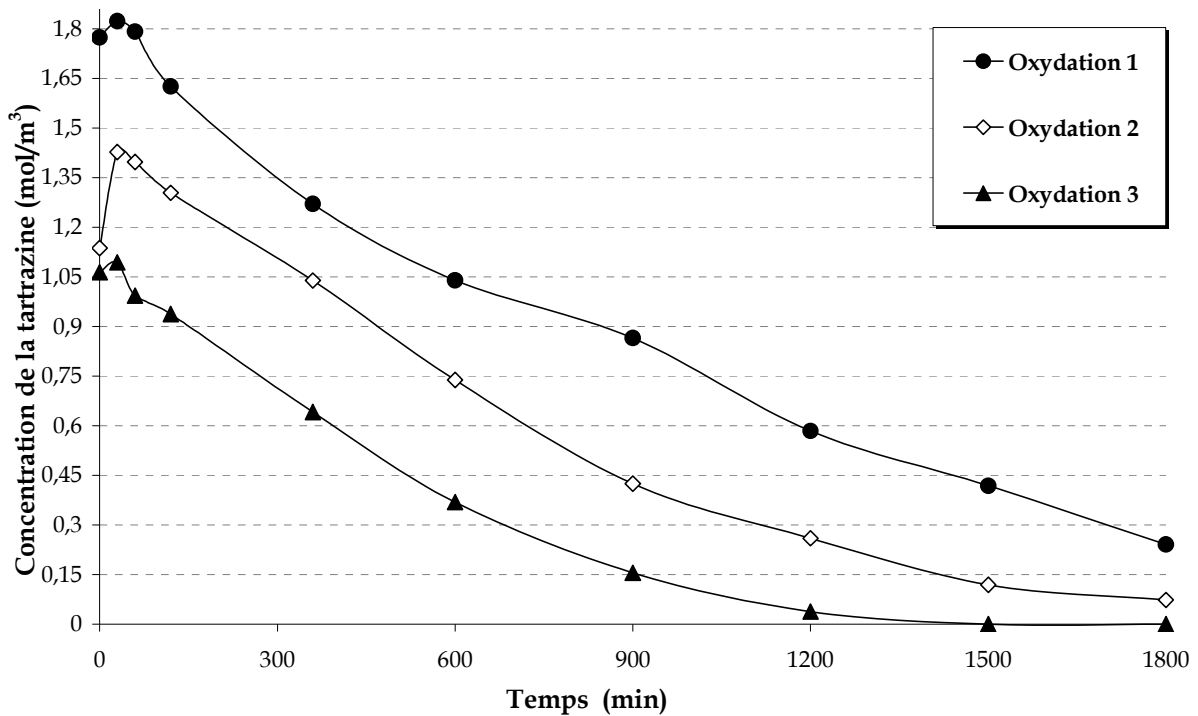


Figure III- 28 : Evolution de la concentration de la tartrazine lors de l'étape d'oxydation des 3 cycles du procédé AD-OX - $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$ - $C_0 = 0,94 \text{ mol.m}^{-3}$ - $m_{CA} = 25,63 \text{ g}$

D'après la Figure III- 28, les courbes obtenues au cours des 3 oxydations ne présentent pas une première phase de désorption aussi marquée que dans le cas du phénol sur le F22. Ce comportement s'explique par le fait que d'une part la tartrazine est beaucoup moins adsorbée que le phénol et que d'autre part la diffusion est plus

lente pour la sortie des pores. En 1800 min, le taux de conversion apparent, calculé par rapport à la concentration en tartrazine $C_{P,in}$, est de 87 % pour la première oxydation, 94 % pour la seconde et pratiquement de 100% pour la troisième. On peut donc considérer que les propriétés catalytiques du charbon pour l'oxydation de la tartrazine sont beaucoup moins dégradées que ses propriétés d'adsorbant.

4. Application du procédé AD-OX à un effluent réel

Dans cette dernière partie, le procédé AD-OX est appliqué à deux effluents réels (A et B) pour déterminer l'applicabilité de ce procédé à des problèmes industriels. En réalité ces essais ont été effectués antérieurement aux autres polluants pour fournir au plus vite des informations au partenaire industriel, dans le cadre du projet PHARE, et la comparaison des divers charbons n'avait pas encore été réalisée en oxydation sur des polluants modèles. Le charbon S23, qui est le meilleur adsorbant a donc été utilisé. Notons que ses caractéristiques physico-chimiques sont assez proches de celles du F22. Cependant, dès la première étape de régénération, le réacteur s'est percé en raison de la très forte corrosion due à la forte concentration en Cl^- de l'effluent B et de la haute température utilisée (150°C). Nous avons donc décidé d'arrêter les études avec l'effluent B (Physicochimique) et de continuer sur l'effluent A issu de traitement biologique. Par la suite, on écrira effluent réel au lieu d'effluent A.

4.1. Etape d'adsorption

4.1.1. Isotherme d'adsorption de l'effluent réel sur le S23

Dans plusieurs flacons de 250 mL, un volume de 200 mL d'effluent a été mis en contact avec des masses croissantes de charbons actifs S23 allant de 0,3 à 20 g. Les flacons sont agités à 25°C pendant 7 jours pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Une fois cet équilibre atteint, un volume de 20 mL de solution a été filtré à 0,45 μm puis analysé par DCOmètrie afin de calculer, par bilan, la quantité de matière organique adsorbée.

L'isotherme de l'effluent réel a été réalisée par E. Mohamed [2010]. Elle est présentée sur la Figure III- 29. qe est une DCO en mg/g de CA.

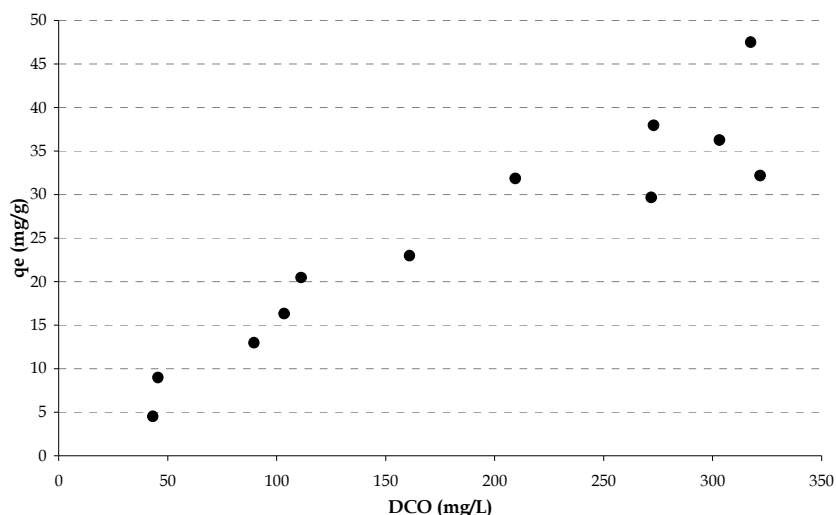


Figure III- 29 : Isotherme d'adsorption de l'effluent réel sur le charbon actif PICA S23

La figure ci-dessus montre une grande dispersion des points sur la courbe qui pourrait provenir de la fraction de DCO non adsorbable, assez élevée dans cet effluent. Ceci est dû au fait que l'effluent contient de nombreux composés organiques très différents les uns des autres dont certains sont soit beaucoup trop volumineux au niveau moléculaire soit inertes du point de vue adsorption. Merle (2009) a évalué la masse molaire moyenne de l'effluent à 7500 Dalton ce qui est extrêmement élevé par rapport aux polluants modèles étudiés dans tous les travaux antérieurs. D'après cette isotherme pour une DCO à l'équilibre de 250 mg.L^{-1} fixée comme la limite de rejet par les industriels, le charbon actif peut adsorber 35 mg.g^{-1} de DCO. Environ 50 mg.L^{-1} de la DCO est non adsorbable.

4.1.2. Conditions opératoires des perçages

Les conditions opératoires sont dans le tableau suivant :

PICA S23	
Caractéristiques du charbon actif	$m_{CA} = 7,76 \text{ g adsorptions 1-7}$
	$m_{CA}' = 7,73 \text{ g adsorptions 8-17}$
	$0,8 \leq d_p \leq 1 \text{ mm}$
ADSORPTION	$DCO_0 = 290 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = T_{\text{ambiante}}$, $Q_L = 0,23 \text{ L/h}$, $P = P_{\text{atm}}$, opération en continu
	Durée des opérations
	Perçage 1 : 542,5 min Perçages 2, 5, 6 : 152,5 min Perçages 3, 4, 7-17 : 122,5 min

Tableau III- 20 : Conditions opératoires des perçages de l'effluent réel sur le charbon PICA S23

Tous les perçages ont été effectués avec une solution d'effluent de DCO initiale $DCO_0 = 290 \text{ mg.L}^{-1}$, à la température ambiante et pression atmosphérique avec un débit liquide $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$. Les diamètres de particules sont compris entre 0,8 et 1 mm. La masse de charbon utilisé initialement pour les opérations est de 7,76 g. Cependant, après la nouvelle dégradation (perforation) du réacteur pendant l'oxydation 7 (due à la corrosion par les ions chlorures de l'effluent), le réacteur a été remplacé par un autre de même nature, car les délais ne permettaient pas d'étudier le matériau adéquat et le fournisseur ne disposait que d'acier inoxydable 316L. A ce moment du charbon neuf S23 (1 g) a été rajouté pour compenser les pertes lors de la manipulation et un éventuel tassement du lit. La masse résultante du lit reste très voisine de la précédente : $m_{CA}' = 7,73 \text{ g}$. Le perçage 1 a une durée de 542,5 min, les perçages 2, 5 et 6 ont une durée de 152,5 min et les perçages 3, 4 et de 7 à 17 durent 122,5 min.

4.1.3. Courbes de percée

La Figure III- 30 donne l'évolution de la DCO de l'effluent lors des différents perçages. Les débuts de perçage commencent à un temps $t = 2,5 \text{ min}$ car, nous faisons des prélèvements d'une durée de 5 minutes pour avoir assez de solution pour les analyses.

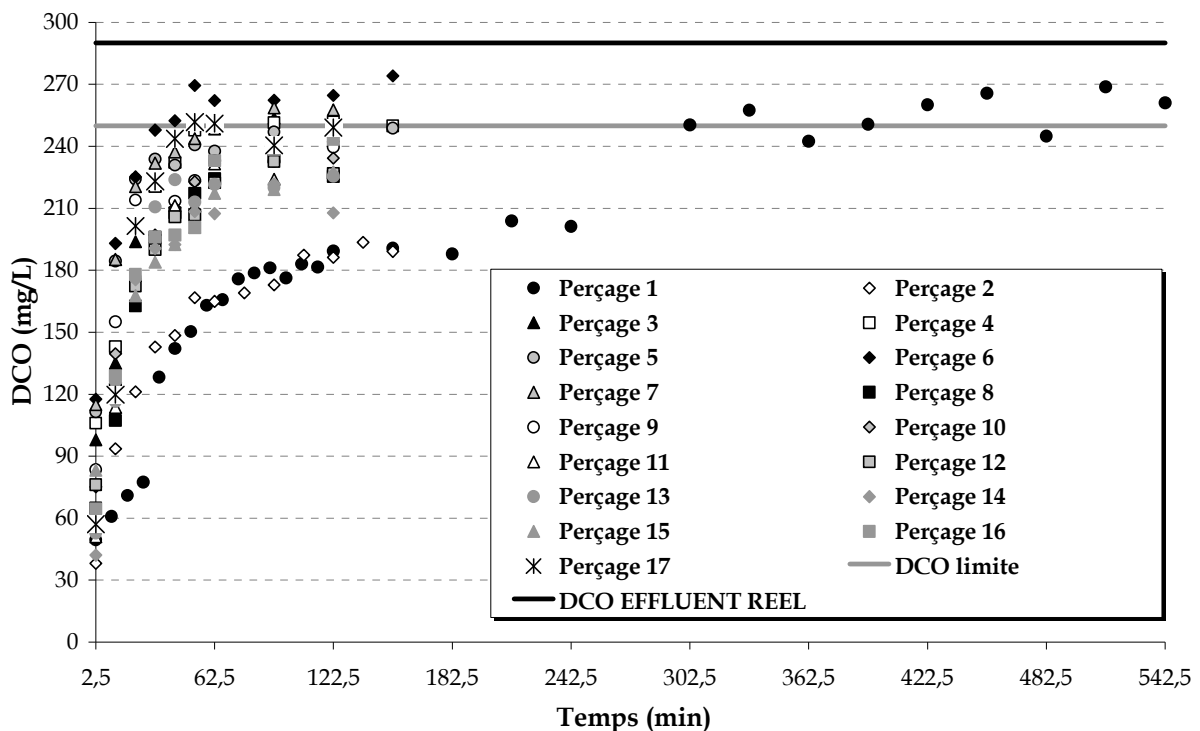


Figure III- 30 : Courbes de perçage sur charbon frais puis après un et 16 cycles AD-OX (adsorption de l'effluent réel) $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $DCO_0 = 290 \text{ mg.L}^{-1}$ - $m_{CA} = 7,76 \text{ g}$ - $m_{CA}' = 7,73 \text{ g}$

Pour plus de clarté, nous avons reporté ces courbes sur deux graphes différents (Figure III- 31 et Figure III- 32). Le premier graphique représente les 7 premières

adsorptions avant la perforation du réacteur et le second les 10 dernières courbes de percée.

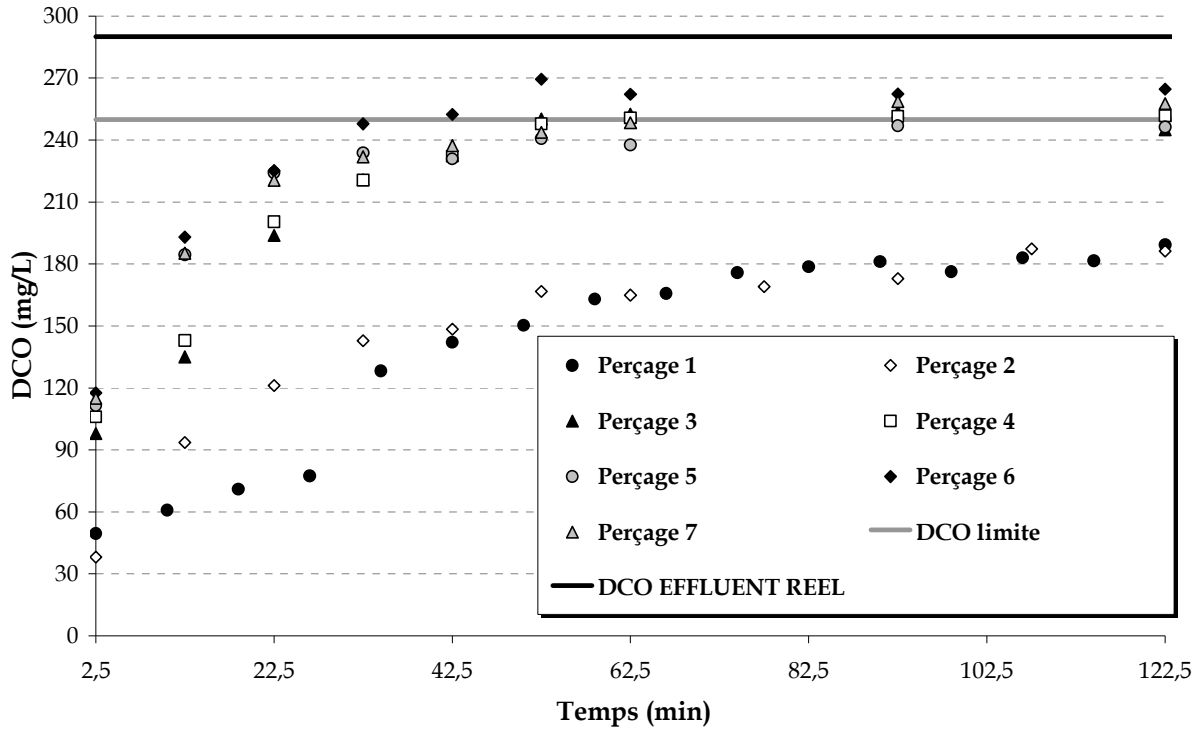


Figure III- 31 : Courbes des percages 1 à 7- $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $\text{DCO}_0 = 290 \text{ mg.L}^{-1}$ - $m_{cA} = 7,76 \text{ g}$

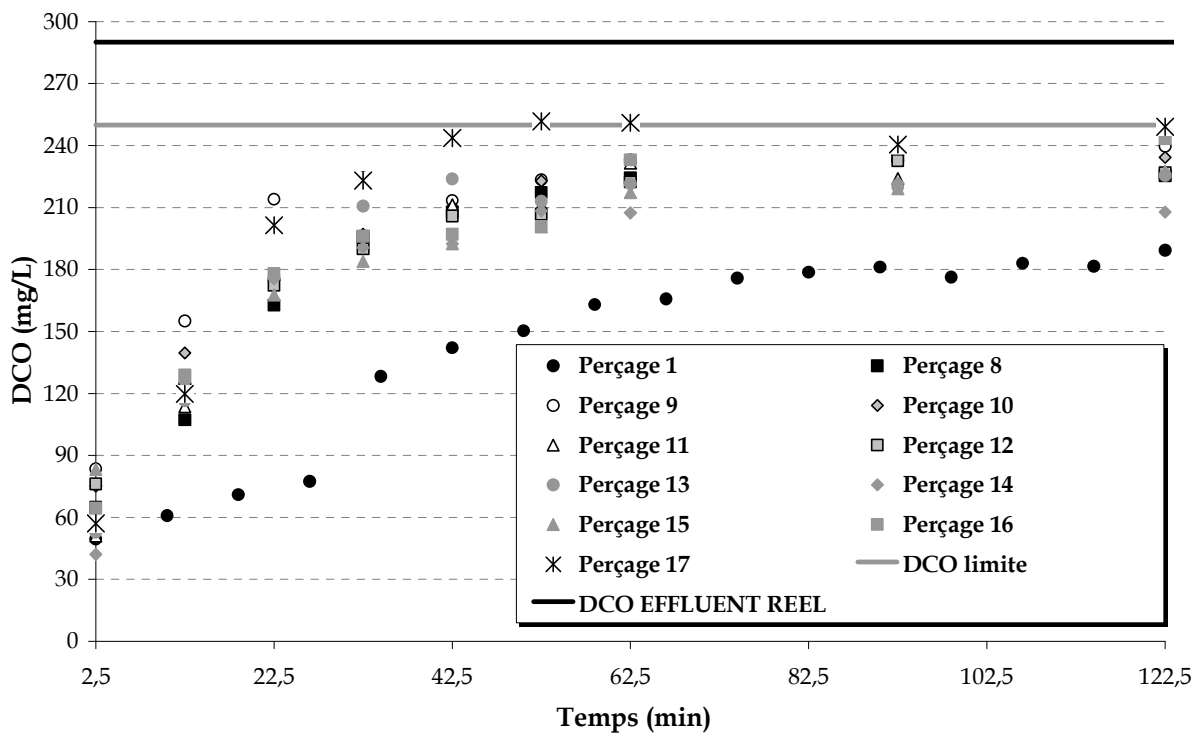


Figure III- 32 : Courbes des percages 8 à 17 - $Q_L = 0,23 \text{ L.h}^{-1}$ - $\text{DCO}_0 = 290 \text{ mg.L}^{-1}$ - $m_{cA}' = 7,73 \text{ g}$

On peut observer sur chaque courbe de perçage, qu'au temps zéro ($t = 2,5$ min), on a une DCO non négligeable (environ 50 mg.L^{-1}) ; ce qui correspond à la DCO non adsorbable. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, la solution contient des composés qui ne sont pas adsorbables sur le charbon actif sans doute à cause de la faible hydrophobicité ou de la taille importante de certaines molécules ne leur permettant pas d'accéder à la structure microporeuse du charbon actif S23 (Chapitre II, Figure II-8).

Si on compare les courbes de percée entre elles, on peut remarquer une différence entre les 2 premiers cycles, et les suivants. En effet, après les 2 premières adsorptions, le charbon perd fortement en capacité d'adsorption et la concentration en sortie de lit croît beaucoup plus rapidement pour s'approcher de la concentration d'alimentation. Il est donc clair ici aussi que la régénération oxydante est loin de restaurer la qualité originelle d'adsorbant au charbon actif ainsi traité. Ce phénomène peut s'expliquer comme précédemment soit par la production d'espèces oxydées non désorbées, soit par encombrement des pores par des sous produits plus lourds que les polluants de l'effluent (de façon analogue à la polymérisation des molécules aromatiques, Suarez-Ojeda et coll., 2005) soit enfin par dégradation des fonctions de surface du CA pendant l'oxydation, réduisant l'affinité des polluants pour sa surface.

Etonnamment, la courbe de percée du second cycle est presque confondue avec la première, ce qui nous montre qu'apparemment après la première adsorption, les pertes de capacité du charbon sont presque négligeables. En fait il faut comprendre qu'après la première adsorption, le charbon n'est pas saturé. La concentration finale de sortie sur ces deux expériences est loin d'atteindre la concentration d'alimentation, ce qui caractérise la saturation du lit. La comparaison des quantités maximales adsorbables données par l'isotherme et de la quantité adsorbée au cours de la première adsorption confirme qu'à la fin de la première adsorption, le charbon n'est pas complètement saturé : la quantité adsorbée au cours de la première adsorption est de 51%. Il reste donc beaucoup de sites actifs non occupés par des molécules adsorbables qui ne seront pas dégradés au cours de l'étape d'oxydation après la première adsorption et restent alors accessibles pour l'adsorption 2. A partir de la troisième adsorption la perte de capacité d'adsorption est considérable pour le charbon actif, on observe ensuite une stabilisation apparente : la quantité réadsorbée doit correspondre à la quantité effective de polluant oxydé (libérant des sites d'adsorption) dans l'étape d'oxydation précédente.

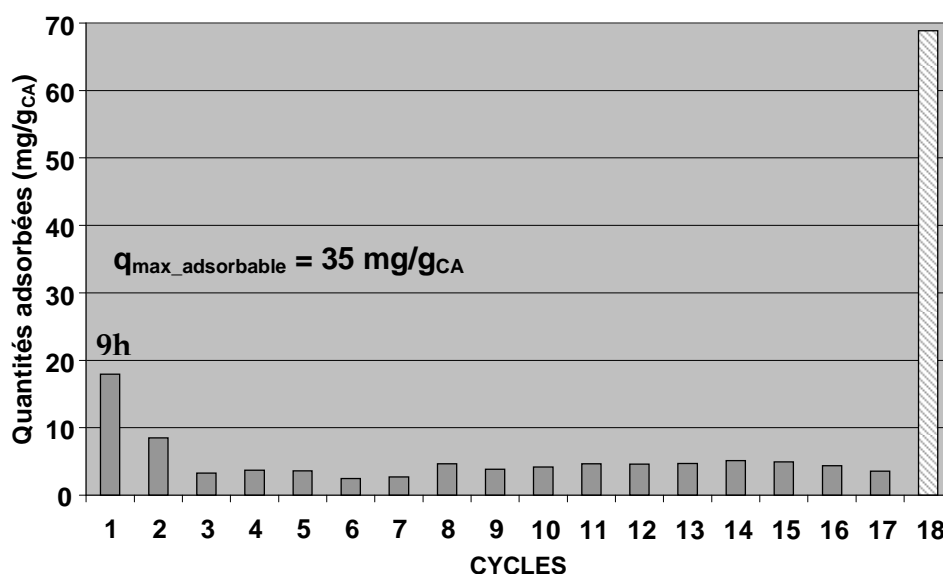


Figure III- 33 : Comparaison de quantités d'effluent adsorbées au cours des cycles pour le F22 (▨ : somme des quantités adsorbées des perçages 2 à 17)

Sur la Figure III- 33, on compare les quantités d'effluent adsorbées durant les phases d'adsorption de chaque cycle. Dans cette figure apparaît la quantité maximale adsorbable $q_{\text{max_adsorbable}}$ par le S23. Le dernier histogramme représente la quantité totale d'effluent adsorbée au cours de la réutilisation du charbon saturé (cycles 2 à 17). Si l'on somme tous les cycles le charbon actif a adsorbé près de 2,5 fois la quantité de polluant maximale possible en une seule utilisation. C'est ce résultat qu'il faut retenir pour discuter de l'efficacité économique du procédé.

Les performances des charbons actifs sont altérées par le procédé de régénération. Les quantités adsorbées ont chuté de près de 53% dès le 2^{ème} cycle et restent stables pour les perçages suivants (environ 5 mg/g_{CA}) autour de 25%.

4.1.4. Evolutions des propriétés structurales du charbon

L'analyse des textures du charbon après ces 16 cycles montre que ses propriétés physiques ont été modifiées (Tableau III- 21) : la surface BET du S23 a chuté de 51%; le volume microporeux a diminué de 45% et le volume mésoporeux et le diamètre moyen des pores n'ont pratiquement pas évolué. En effet, l'effluent réel contenant des grosses molécules, certaines ont été piégées dans les micropores qui se bouchent.

Charbon actif		Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (Å)
S23	neuf	1230	0,49	0,04	17
	usagé	602	0,27	0,03	18

Tableau III- 21 : Propriétés physiques du charbon S23 neuf et usagé (après 17 cycles adsorption-oxydation en effluent réel)

Comparativement aux autres essais (autres charbons et autres polluants) on notera que le S23 est plus dégradé en terme de surface que le F22 avec la tartrazine. Par contre des travaux antérieurs avaient montré une beaucoup plus forte réduction de surface du S23 avec le phénol qu'avec cet effluent réel pourtant beaucoup plus lourd en moyenne. Comme précédemment la faible variation de la taille moyenne des pores doit résulter de deux contributions opposées du même phénomène de bouchage de pore : les mésopores partiellement bouchés voient leur diamètre diminuer mais les plus petits totalement obstrués, disparaissent, et n'interviennent plus sur la moyenne.

4.1.5. Analyse thermogravimétrique

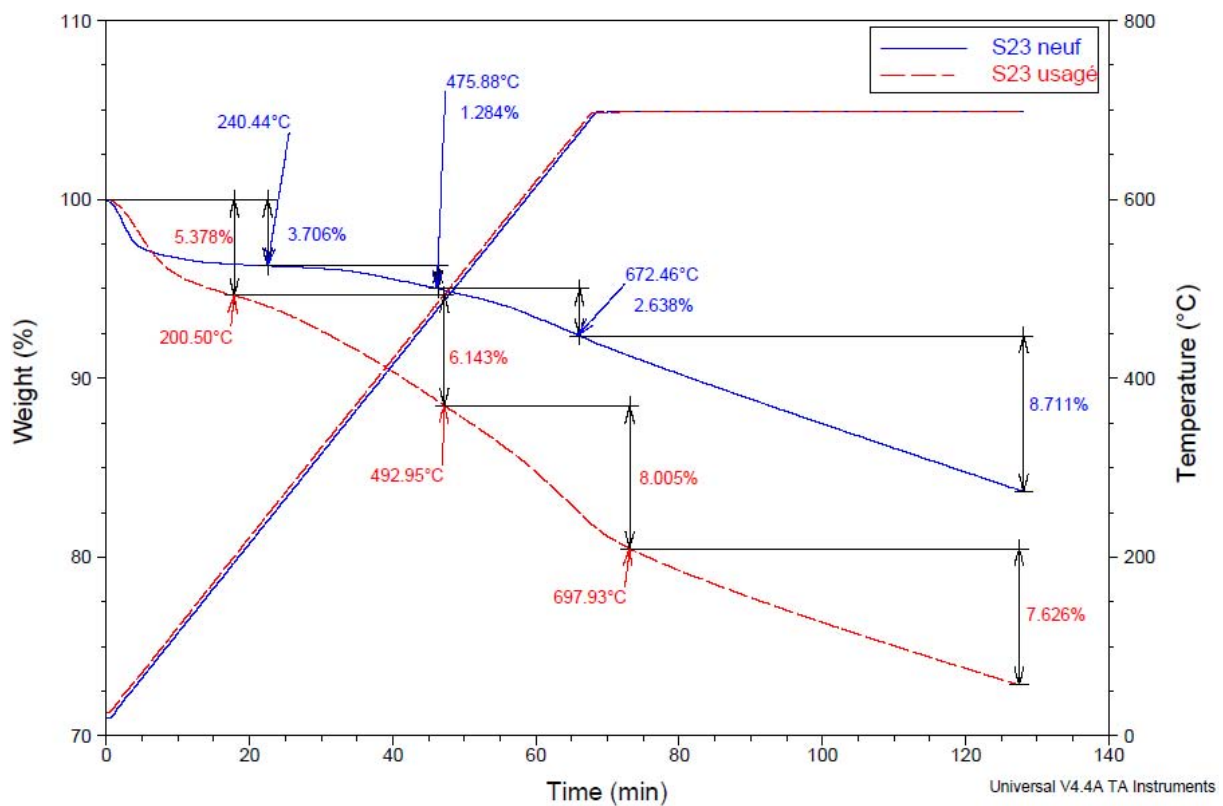


Figure III- 34 : Analyse thermogravimétrique du charbon actif S23 après 17 cycles AD-OX avec l'effluent réel

Pour le charbon actif S23 neuf, il y a une perte de masse très faible et très progressive (3,71%) jusqu'à environ 240°C. Puis, il y a deux points d'inflexion peu marqués aux températures $T = 476^{\circ}\text{C}$ et $T = 672^{\circ}\text{C}$ avec des pertes de masses respectives de 1,28% et 2,64%. Toutes ces pertes de masses correspondent à la calcination des produits formés pendant l'activation du charbon.

Pour le S23 usagé, nous observons trois points d'inflexion. À 200°C (perte de masse de 5,38%), la perte de masse correspond à la désorption des petites molécules et de l'humidité contenue dans les charbons. Entre 200 et 493°C et entre 493 et 698°C (pertes de masses de respectives de 6,14% et 8%), les pertes de masse correspondent à

la décomposition des composés lourds contenus dans l'effluent et qui sont restés dans les pores et des fonctions de surfaces acides créées à la suite de l'oxydation. Au-delà de 698°C (perte de masse de 7,63%), elle correspond aux autres fonctions de surfaces formées (telles que les carbonyles, les quinones...) lors de l'oxydation catalytique.

4.2. Etapes d'oxydation

Les conditions opératoires sont présentées dans Tableau III- 22.

Pour limiter la corrosion les oxydations ont été réalisées après remplissage du réservoir avec de l'eau distillée. En effet, la solution contient une proportion d'ions chlorures qui à 150°C sont très corrosifs. Malgré l'addition de l'eau distillée et un rinçage et drainage préalables, la corrosion reste forte et nous avons « consommé » deux réacteurs pour mener à bien cette série de 17 cycles en effluent réel. Mis à part l'eau distillée et le rinçage et drainage, les conditions d'oxydation ont été conservées identiques aux autres séries : 150°C, 50 bar, air à 30 NL/h. et même débit de recyclage liquide. La durée des oxydations est de 300 min.

PICA S23	
Caractéristiques du charbon actif	$m_{CA} = 7,76$ g adsorptions 1-7
	$m_{CA}' = 7,73$ g adsorptions 8-17
	$0,8 \leq d_p \leq 1$ mm
OXYDATION	T = 150°C, $Q_L = 2,44$ L/h, $Q_{gaz} = 30$ NL/h, P = 50 bars, opération boucle fermée, Air en continu, $V_L = 400$ mL
	Durée des opérations
	300 min

Tableau III- 22 : Conditions opératoires des oxydations de l'effluent sur le charbon PICA S23

La Figure III- 35 donne l'évolution de la concentration de CO₂ produit lors des oxydations de l'effluent sur le charbon.

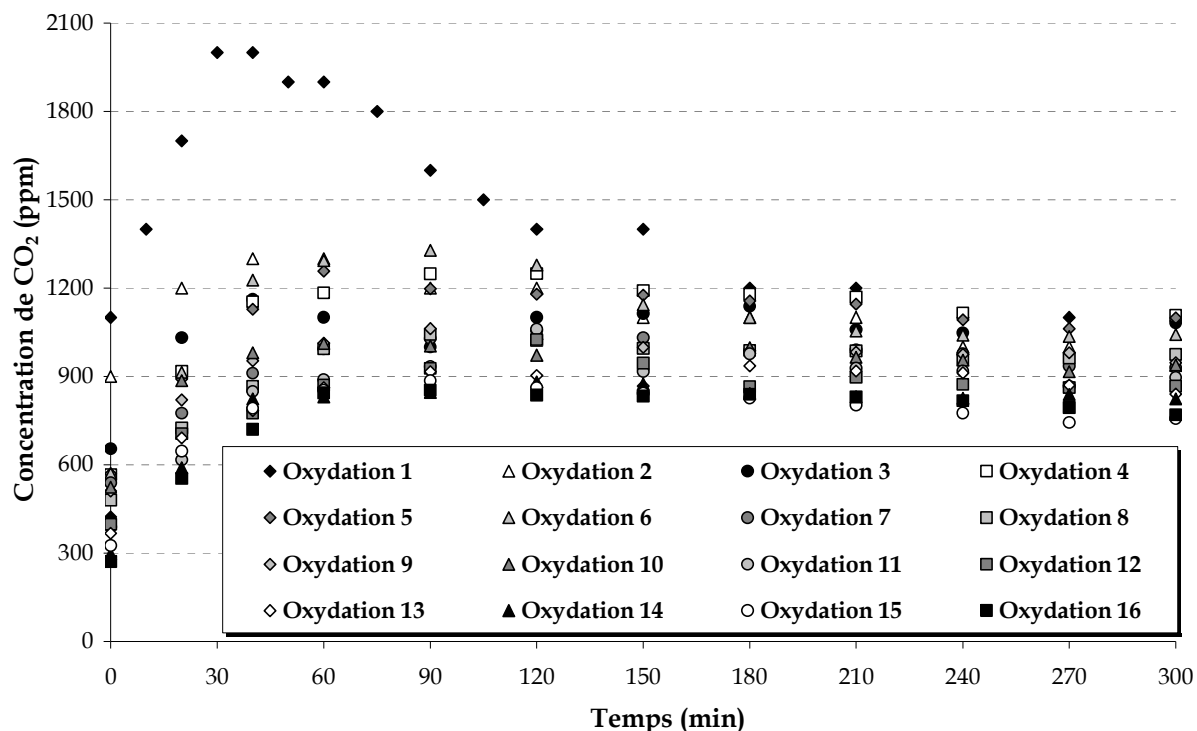


Figure III- 35 : Production de CO₂ en fonction du temps lors de l'oxydation de l'effluent réel sur le charbon S23

Sur le graphe, on peut noter que la production de CO₂ pendant la première oxydation est nettement plus grande que pour les autres avec un pic autour de 30 min d'oxydation. C'est assez logique car on a fait 9h d'adsorption contre 2h pour les autres. Le lit contient plus de polluant et on produit ainsi plus de CO₂. On aurait cependant pu penser que la 2^{ème} oxydation qui concerne également une plus grande quantité de DCO adsorbée serait moins voisine des suivantes : il faut donc imaginer que la désactivation du charbon comme catalyseur se produit essentiellement en fin de première oxydation.

La quantité de CO₂ produit décroît ensuite. Finalement, dans la dernière étape observée on trouve que la production de CO₂ se maintient plus ou moins constante autour de 900 - 1000 ppm de CO₂. Comme pour les autres polluants ce résultat est déroutant, même si on ne dispose pas ici de l'évolution de la DCO. En effet, on ne disposait pas d'assez de solutions (400 mL) pour en faire des prélèvements de 10 mL pour les analyses. Pour interpréter ces résultats, nous pouvons ici aussi avancer les mêmes hypothèses que celles proposées pour l'interprétation des évolutions du CO₂ produit avec le phénol et le charbon F22. Ce régime semi-permanent atteint pourrait s'expliquer par un équilibre entre la quantité de molécules oxydées et la quantité de molécules qui désorbent suite à la diminution de la concentration en phase liquide. Une autre hypothèse serait l'oxydation du charbon lui-même dans ces conditions opératoires. En dernier lieu, la technique analytique peut aussi être remise en cause, il nous faudra alors dans l'avenir mettre en place un meilleur suivi de cette phase afin d'infirmer ou de confirmer ces résultats.

5. Conclusion

Ce chapitre principal a présenté et fourni une première analyse des résultats de la mise en œuvre du procédé AD-OX sur trois polluants très différents et sur trois charbons actifs, deux commerciaux et un plus original issu de boues activées. Dans un souci de logique ces résultats n'ont pas été présentés par ordre chronologique mais par complexité croissante des polluants dans l'effluent. De très nombreuses difficultés sont apparues durant l'étude expérimentale : en particulier au niveau analytique les mesures par spectrophotomètre en sortie qui devaient permettre l'automatisation de la fin d'adsorption n'ont pas fonctionné. Le mode automatique qui aurait permis un fonctionnement continu jour et nuit n'a donc pas pu être utilisé. Plus grave les effluents industriels se sont avérés extrêmement corrosifs, même avec drainage et rinçage avant oxydation. Il semblerait que la conjonction chlorures-charbon actif soit particulièrement corrosive pour l'acier inoxydable au voisinage des soudures. Notre fournisseur mono matériau (inox) n'avait pas la compétence pour traiter ce problème et nous avons dû limiter l'étude de ce milieu à une série de 17 cycles consécutifs qui ont « consommé » trois réacteurs.

En termes d'efficacité du procédé les résultats sont assez comparables sur les trois polluants : la régénération du charbon actif comme adsorbant par oxydation à l'air à chaud et sous pression est très décevante, puisque plus de 80% de la capacité d'adsorption est perdue dès la première utilisation complète de l'adsorbant. Par contre après cette forte détérioration les propriétés réduites d'adsorption se conservent sans trop d'aggravation.

L'explication précise de cette dégradation des propriétés d'adsorption des charbons n'a pu être fournie malgré de nombreuses analyses montrant l'évolution de la texture, avec réduction de la microporosité et perte en masse significative à l'ATG, tout ceci étant caractéristique de pores obstrués par des produits lourds. Ce comportement assez comparable indépendamment des polluants traités pourrait cependant provenir de phénomènes différents : l'oxydative coupling qui génère des oligomères à partir de phénols est souvent cité mais peu expliqué en détails, alors que pour la tartrazine et l'effluent réel chargé de très grosses molécules il est probable que la désorption après oxydation produisant des espèces lourdes également sera très compliquée par l'encombrement des pores.

Pour des raisons de temps (et de résistance chimique des matériaux !) nous n'avons pu multiplier les cycles (ce qui aurait peu apporté comme connaissance scientifique) au détriment d'autres polluants et d'autres charbons. La société Sarp Industries, filiale de Veolia, partenaire du projet PHARE a utilisé nos données sur l'effluent réel dans une évaluation économique. Cette estimation montrait que, malgré le peu d'efficacité de la régénération, le procédé AD-OX serait rentable en résolvant à moindre coût le problème de la corrosion : le gain de charbon, utilisable jusqu'à 2,5 fois sa capacité nominale, comme validé dans nos essais, est bien supérieur à la consommation de vapeur d'eau pour chauffer et d'air comprimé.

Chapitre IV
Modélisation du procédé
AD-OX

Modélisation du procédé AD-OX

1. Introduction

1.1. Rappels sur le procédé AD-OX

Le procédé AD-OX est un procédé séquentiel qui enchaîne des cycles alternant une étape d'adsorption et une étape d'oxydation régénérative :

- L'étape d'adsorption est réalisée sur charbon actif, en continu et à température ambiante. C'est l'étape de production d'eau à rejeter en milieu naturel ou à réutiliser ; l'eau polluée traversant le lit fixe de charbon actif se purifie et le polluant se fixe sur le charbon activé. Lorsqu'on atteint le seuil de pollution, l'alimentation en solution à traiter est arrêtée et une deuxième étape débute : l'oxydation. Dans le cadre du travail de modélisation, l'étape d'adsorption a été en fait poursuivie jusqu'à la complète saturation du lit de charbon de façon à déduire de la courbe de perçage les paramètres physiques non - ou difficilement - mesurables directement.
- L'étape d'oxydation en voie humide à l'air est alors réalisée, sous pression ($P_{\text{totale}} = 50 \text{ bar}$, $P_{\text{O}_2} = 9,5 \text{ bar}$) et température ($T = 150^\circ\text{C}$). Cette deuxième phase a un double effet : la dégradation partielle des composés organiques adsorbés et donc la régénération du charbon actif comme adsorbant. Cette régénération « in situ » du charbon actif comme adsorbant, catalysée par ce même charbon, est l'originalité essentielle de ce procédé. Rappelons que lors de cette étape ont lieu à la fois l'oxydation catalytique et la désorption du polluant (consécutive au chauffage de 25°C à 150°C). L'essentiel du réactif est retenu sur le solide tandis que seule sa concentration dans le liquide est mesurable. Pour pouvoir modéliser cette étape, il faut donc disposer des isothermes d'adsorption sur le charbon, éventuellement vieilli, à différentes températures, entre 25°C et 150°C . Ces données seront obtenues à partir des courbes de perçage et d'expériences batch spécifiques.

1.2. Problématique et démarche adoptée

Le travail de modélisation du procédé AD-OX consiste à dériver et résoudre les équations régissant ces phénomènes physiques au sein du lit fixe, de façon à prédire l'évolution de la concentration du polluant au cours des étapes d'adsorption et d'oxydation. Il s'agit d'une modélisation multi-échelles du fait des gradients de concentration qui peuvent exister dans les particules de charbon.

Le choix du logiciel de résolution résulte alors de la complexité du système d'équations à résoudre et de la finalité de la modélisation.

Les équations décrivant le perçage ont été résolues à l'aide d'une méthode d'intégration numérique codée en FORTRAN et validée grâce au logiciel COMSOL Multiphysics. Ce programme FORTRAN, très flexible, a ensuite été utilisé pour

identifier les paramètres physiques inconnus : coefficients de diffusivité effective pour les charbons neufs et après plusieurs cycles de régénération, paramètres de l'isotherme à 25°C sur ce charbon usagé.

Les équations de l'oxydation, plus difficiles à résoudre numériquement, ont été traitées directement avec COMSOL. Pour ce faire, des modèles de complexité croissante ont été développés, en négligeant d'abord les gradients axiaux de concentration dans le réacteur et en considérant une étape préalable de désorption seule (sans réaction) jusqu'à atteindre l'équilibre à 150°C - à la différence des essais réalisés.

La modélisation du procédé a été ici effectuée dans le cas du phénol comme polluant et du charbon PICA F22 comme adsorbant et/ou catalyseur.

2. Modélisation de l'étape d'adsorption

2.1. Hypothèses du modèle de perçage

Le modèle utilisé pour simuler les courbes de perçage repose sur les hypothèses suivantes :

- ❖ La diffusion du polluant dans les grains de charbon est décrite selon un mécanisme de diffusion poreuse, même si dans le cas du charbon neuf il est probable que ce soit la diffusion de surface qui soit en fait prédominante. D'après les résultats de Komiyama et Smith [1974] et Hui *et coll.* [2003], la contribution de la diffusion de surface pourrait être en effet 20 fois supérieure à la contribution de la diffusion dans les pores. Ici on a retenu la représentation utilisée classiquement en catalyse et adoptée par la suite pour l'oxydation. Le coefficient de diffusion identifié sera donc en fait une résultante de ces deux mécanismes qui ont lieu en parallèle.
- ❖ L'équilibre d'adsorption est instantané localement dans le grain.
- ❖ L'isotherme d'adsorption suit une loi de type Langmuir.
- ❖ Les grains de charbon sont assimilés à des particules sphériques et il y a donc symétrie sphérique pour la diffusion dans la particule.
- ❖ Le coefficient de transfert de matière externe $k_{LS,A}$ (autour des particules) est calculé par la corrélation de Ranz et Levenspiel (citée par Kunii et Levenspiel, 1969).
- ❖ La colonne d'adsorbant est assimilée à une cascade de n (N_{cell}) cuves identiques, parfaitement agitées. Le nombre de cuves nécessaire est donné à partir de l'estimation du nombre de Péclet : $Pe = 2*(N_{cell} - 1)$, soit ici 51 cuves.

- ❖ Le liquide et le solide sont exempts de tout polluant avant le perçage (pour le charbon usagé, il s'agit d'une approximation car en réalité l'oxydation précédente n'est pas totale).

2.2. Equations du modèle

Les équations dans un bac i donné s'écrivent alors :

- Bilan dans le grain de charbon

$$\varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_{A,i}}{\partial t} + \rho_p \cdot \frac{\partial q_{A,i}}{\partial t} = \frac{D_{e,A}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{A,i}}{\partial r} \right)$$

Equation IV- 1

ε_p et ρ_p sont respectivement la porosité et la masse volumique apparente du charbon étudié : neuf ($\varepsilon_p = 0,52$ - $\rho_p = 993 \text{ kg.m}^{-3}$) ou usagé ($\varepsilon_p = 0,29$ - $\rho_p = 1459 \text{ kg.m}^{-3}$).

$D_{e,A}$ est la diffusivité effective du phénol dans le grain de charbon selon la représentation considérée.

Localement dans le grain, $q_{A,i}$ et $C_{A,i}$ sont liés à chaque instant par l'isotherme d'adsorption :

$$q_{A,i} = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C_{A,i}}{1 + K \cdot C_{A,i}}$$

Equation IV- 2

Avec q_{\max} la quantité maximale de phénol adsorbée et K la constante d'adsorption de Langmuir.

Conditions aux limites :

$$\circ \quad \forall t, r = 0, \frac{\partial C_{A,i}}{\partial r} = 0$$

$$\circ \quad \forall t, r = d_p / 2, k_{LS,A} \cdot (C_{LA,i} - C_{SA,i}) = D_{e,A} \cdot \left(\frac{\partial C_{A,i}}{\partial r} \right)_{r=d_p/2}$$

$$(C_{A,i})_{r=d_p/2} = C_{SA,i}$$

- Bilan dans le liquide externe

$$\frac{\varepsilon_B \cdot V_R}{N_{\text{cell}}} \cdot \frac{dC_{LA,i}}{dt} = k_{LS,A} \cdot \frac{6}{d_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot (C_{SA,i} - C_{LA,i}) \cdot \frac{V_R}{N_{\text{cell}}} - Q_L \cdot (C_{LA,i} - C_{LA,i-1})$$

Equation IV- 3

Avec ε_B le degré de vide du lit de charbon, V_R le volume du contacteur à lit fixe.

2.3. Paramètres du modèle

- Diffusivité effective

Même si le modèle ne décrit qu'une diffusion dans les pores, la diffusivité effective qui sera identifiée est en fait la résultante de la diffusivité poreuse $D_{p,A}$ (liée à la diffusion moléculaire $D_{m,A}$ selon $D_{p,A} = \frac{\epsilon_p \cdot D_{m,A}}{\tau_p}$) et de la diffusivité de surface $D_{s,A}$, moins bien connue. On a en effet localement à chaque instant [Hui *et coll.*, 2003] :

$$D_{e,A} = D_{p,A} + \rho_p \cdot D_{s,A} \frac{\partial q_{A,i}}{\partial C_{A,i}}$$

Equation IV- 4

Cette diffusivité effective pourra donc être comparée à la diffusivité poreuse (sachant que τ_p varie classiquement entre 2 et 5) pour estimer les contributions relatives des deux phénomènes.

- Paramètres de l'isotherme d'adsorption

Pour le charbon actif neuf, l'isotherme d'adsorption du phénol mesurée par E. Mohamed [2010] à 25°C (cf. chap. III, Figure III-1) a été utilisée. Cependant un modèle unique ne peut représenter de façon satisfaisante l'ensemble des points expérimentaux de cette isotherme. On s'est donc limité à la gamme de concentrations balayée lors du perçage (0 - 5 mol.m⁻³) pour régresser un modèle de Langmuir. Les valeurs suivantes des paramètres q_{\max} et K ont ainsi été obtenues : $q_{\max} = 2,11 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $K = 4,08 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$.

Pour le charbon actif usagé, l'isotherme d'adsorption à 25°C n'a pu être déterminée, compte tenu de la faible quantité de charbon actif usagé disponible (l'obtention de l'isotherme à 150°C étant privilégiée). Les paramètres correspondants ont été identifiés simultanément à la diffusion effective, à partir de la courbe de perçage sur charbon usagé.

2.4. Méthode numérique

Pour la modélisation du perçage, nous avons utilisé un programme FORTRAN déjà existant et écrit par C. JULCOUR [Delmas *et coll.*, 2009]. Le système d'équations algébriques et différentielles partielles est d'abord normalisé, puis réduit par la méthode des collocations orthogonales [Villadsen et Stewart, 1967]. On utilise des matrices de collocation à 4 points (le 4^e point correspondant à la surface du grain) pour décrire les dérivées spatiales d'ordre 1 et 2 dans la particule de catalyseur. Cette méthode permet de représenter les variables d'état et leurs dérivées au moyen de polynômes et ainsi de transformer les équations différentielles partielles en équations différentielles ordinaires devant être satisfaites pour une série de points discrets,

choisis pour minimiser l'erreur numérique d'approximation. Cette méthode sera explicitée en annexe 4 pour le cas de l'oxydation catalytique.

L'intégration dans le temps est réalisée à l'aide du logiciel DISCo [Le Lann, 1996 ; Sargousse *et coll.*, 1999] qui utilise la méthode de Gear.

Le programme développé permet aussi l'optimisation des paramètres du modèle selon la méthode de Gauss-Newton.

On cherche à minimiser le critère absolu :

$$\sum_{j=1}^{N_{don}} \left(C_{LA\text{ sortie},j}^{(exp)} - C_{LA\text{ sortie},j}^{(mod)} \right)^2$$

Equation IV- 5

Le critère relatif n'a pas été retenu car il ne conduit pas à une meilleure représentation de la courbe de perçage.

2.5. Résultats des simulations

2.5.1. Validation de la méthode numérique

Afin de valider la méthode d'intégration des équations différentielles partielles utilisée dans le programme FORTRAN, des simulations ont aussi été réalisées avec le logiciel COMSOL Multiphysics. Ce logiciel possède en effet une interface conviviale et les équations correspondant aux phénomènes de transport usuels (diffusion / convection) y sont déjà implémentées. L'effort consiste donc principalement à réécrire le système d'équations pour qu'il s'intègre dans l'interface existante : 2 domaines distincts (grain/réacteur) sont ici décrits et associés à l'aide de variables de couplage. Le grain catalytique est représenté selon un domaine 2D (dont une des coordonnées sert à localiser le grain dans le réacteur), découpé en 5000 éléments de calcul environ, le maillage étant resserré près de l'interface solide-liquide. Nous donnerons plus de détails de ce logiciel dans la partie oxydation.

La Figure IV-1 compare ainsi les courbes de perçage prédites par le programme FORTRAN et le logiciel COMSOL, dans le cas du charbon neuf et en supposant $D_{e,A} = D_{p,A}$ (pour $D_{m,A}$ calculée par la corrélation de Wilke et Chang et $\tau_p = 2$).

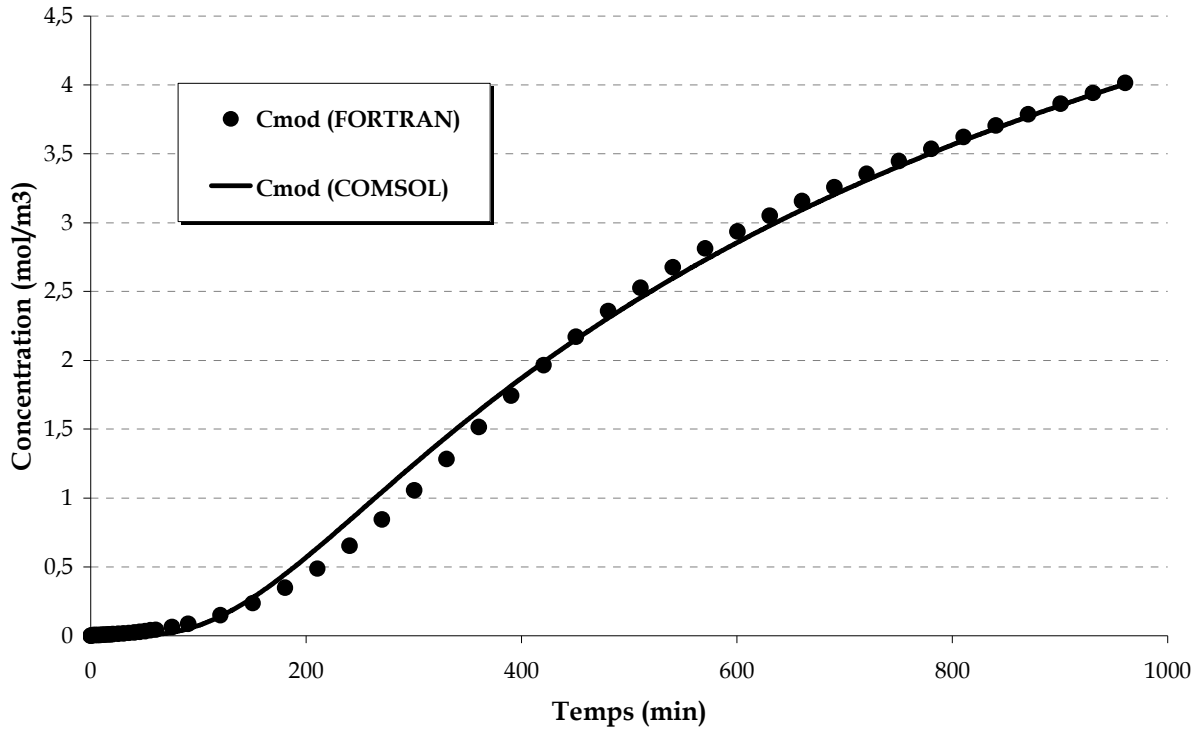


Figure IV- 1 : Comparaison des résultats de simulation obtenus avec le programme Fortran et le logiciel COMSOL - Evolution de la concentration du polluant en sortie du lit fixe

Comme on le voit sur le graphe ci-dessus, les résultats du programme FORTRAN sont en bon accord avec ceux du logiciel COMSOL et la méthode d'intégration numérique adoptée avec 4 points de collocation est donc suffisamment précise (comme indiqué précédemment, le maillage du « domaine particule » utilisé dans COMSOL est quant à lui beaucoup plus raffiné).

2.5.2. Résultats préliminaires pour le charbon neuf

Le graphe ci-dessous compare la simulation précédente à la courbe de perçage mesurée expérimentalement.

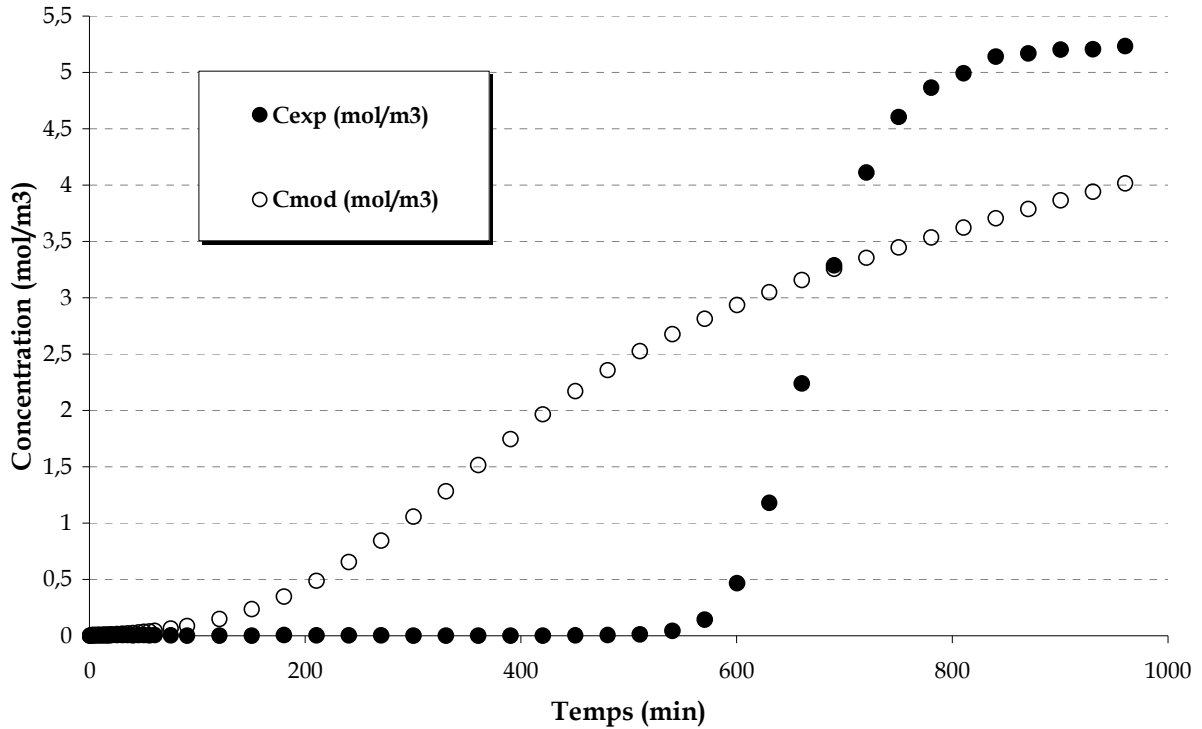


Figure IV- 2 : Simulation du perçage sur le charbon neuf en ne considérant que la diffusivité poreuse - Comparaison à l'expérience

Lorsque l'on néglige la contribution de diffusion de surface, la courbe de perçage est mal décrite pour les valeurs habituelles de la tortuosité de grain (comprises entre 2 et 5). Il est en effet clair que la diffusivité effective réelle est ici bien plus élevée que celle donnée par la diffusion poreuse et il faut donc l'identifier.

Par ailleurs, la quantité de polluant adsorbée sur le lit de charbon, calculée d'après l'intégration de la courbe de perçage, est très légèrement différente de la valeur en équilibre avec la concentration d'entrée donnée par le modèle de Langmuir précédent ($q_{e, \text{expérience}} = 1,90 \text{ mol.kg}^{-1}$ contre $q_{e, \text{Langmuir}} = 2,02 \text{ mol.kg}^{-1}$). Cette différence est de l'ordre de grandeur des incertitudes de mesure (autour de 5% pour les points de l'isotherme).

Pour pouvoir faire mieux coïncider les courbes modèle et expérience lors de l'optimisation, nous avons tenu compte de cette différence de capacité d'adsorption. On a ici choisi de corriger les résultats expérimentaux en conséquence pour chercher à reproduire l'allure du front de perçage. Le front observé étant relativement raide, on peut faire l'approximation que cet écart de capacité se répercuterait essentiellement sur la courbe expérimentale selon un retard pur donné par :

$$\Delta t = \frac{(q_{e, \text{Langmuir}} - q_{e, \text{expérience}}) \cdot m_{CA}}{Q_L \cdot C_{a \text{ lim}}}$$

Equation IV- 6

Avec m_{CA} la masse de charbon dans le lit (kg), Q_L le débit du liquide ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et $C_{a \text{ lim}}$ la concentration d'alimentation en phénol ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

On obtient ainsi un décalage de $\Delta t = 2317 \text{ s}$.

2.5.3. Optimisation de la diffusivité effective sur CA neuf

Après correction de la courbe expérimentale, la procédure d'optimisation conduit à une valeur de diffusivité effective de $3,47 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ qui permet de reproduire assez correctement l'allure de la courbe de perçage (Figure IV-3). Cependant cette valeur est plus élevée que la diffusivité moléculaire ($D_{m,A} = 1,04 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ d'après Wilke et Chang), ce qui confirme donc que la diffusion de surface est ici prédominante : la diffusivité poreuse ne représenterait que 3 à 8% de la diffusivité effective. S'il faut donc bien tenir compte des deux mécanismes de diffusion, il serait aussi nécessaire de réaliser des perçages avec différentes concentrations d'alimentation pour estimer les deux diffusivités de façon indépendante. Par manque de temps, ces différents perçages n'ont pas été réalisés.

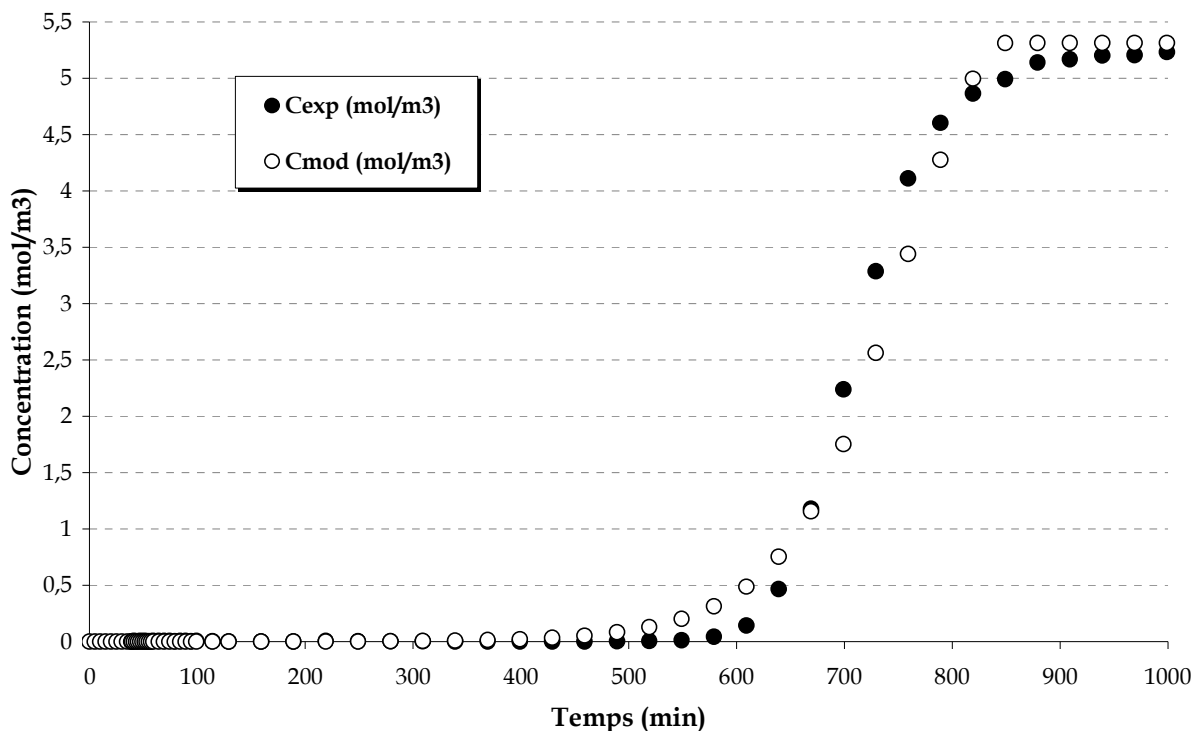


Figure IV- 3 : Simulation du perçage sur charbon neuf après optimisation de la diffusivité effective - Comparaison à l'expérience

Par contre, nous avons cherché à améliorer la représentation de la courbe de perçage en identifiant cette fois non seulement la diffusivité effective, mais aussi les paramètres de l'isotherme (K et q_{\max}) simultanément. Dans ce cas, aucun décalage n'a été appliqué aux points expérimentaux. Cette identification a conduit à une valeur de K tellement élevée ($> 10 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) que la valeur à saturation q_{\max} devrait être quasiment atteinte après le perçage. Pour essayer d'améliorer la fiabilité des paramètres, une dernière optimisation a été faite en fixant donc la valeur de q_{\max} à $q_{e,\text{expérience}}$. Ces derniers résultats sont détaillés en annexe 3.

Une valeur de diffusivité effective un peu différente, mais du même ordre de grandeur que précédemment, a été identifiée ($D_{e,A}$ autour de $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), tandis que le critère d'optimisation a pu être amélioré (0,8 au lieu de 1,8).

Notons que dans cette approche les paramètres de l'isotherme ainsi optimisés dépendent des valeurs de la dispersion axiale et du coefficient de transfert externe k_{LS} estimées par des corrélations de la littérature.

De plus, des problèmes d'identifiabilité peuvent se poser comme le montre l'étude de sensibilité : un critère quasiment identique a pu être obtenu pour des jeux de paramètres (K et $D_{e,A}$) légèrement différents. Ce dernier point sera donc particulièrement examiné dans le paragraphe suivant.

2.5.4. Optimisation des propriétés du CA usagé

Comme indiqué dans le paragraphe 2.3, dans ce cas non seulement la diffusivité effective, mais aussi l'isotherme sont inconnues. Après 5 cycles AD-OX, le charbon a en effet perdu plus de 77% de sa capacité d'adsorption, tandis que sa porosité est passée de $\varepsilon_p = 0,52$ à $0,29$. Comme précédemment l'isotherme est représentée par un modèle de type Langmuir, dont les paramètres q_{\max} et K sont à déterminer.

Une étude de sensibilité du modèle aux paramètres à identifier a été réalisée en changeant les valeurs d'initialisation. Elle a montré que la précision de la régression était plus sensible à la valeur de $D_{e,A}$ qu'aux valeurs individuelles de K et q_{\max} (la principale contrainte étant que la combinaison des deux permette de retrouver $q_{e, \text{expérience}}$).

Dans ces conditions et d'après les résultats de C. Creanga [2007] qui montrent que c'est surtout la valeur de la constante K qui est affectée par la température, nous avons fixé la valeur de q_{\max} à celle obtenue à 150°C d'après l'isotherme mesurée en réacteur batch (cf. § 3.4.3. : $q_{\max} = 0,921 \text{ mol.kg}^{-1}$) et identifié seulement K et $D_{e,A}$.

Ainsi, quelque soit l'initialisation, les valeurs donnant le critère minimum sont alors les suivantes : $K = 0,086 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ et $D_{e,A} = 3,55.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

La Figure IV-4 compare la simulation résultante au profil de concentration mesuré en sortie du lit de CA au cycle 5, montrant une bonne adéquation.

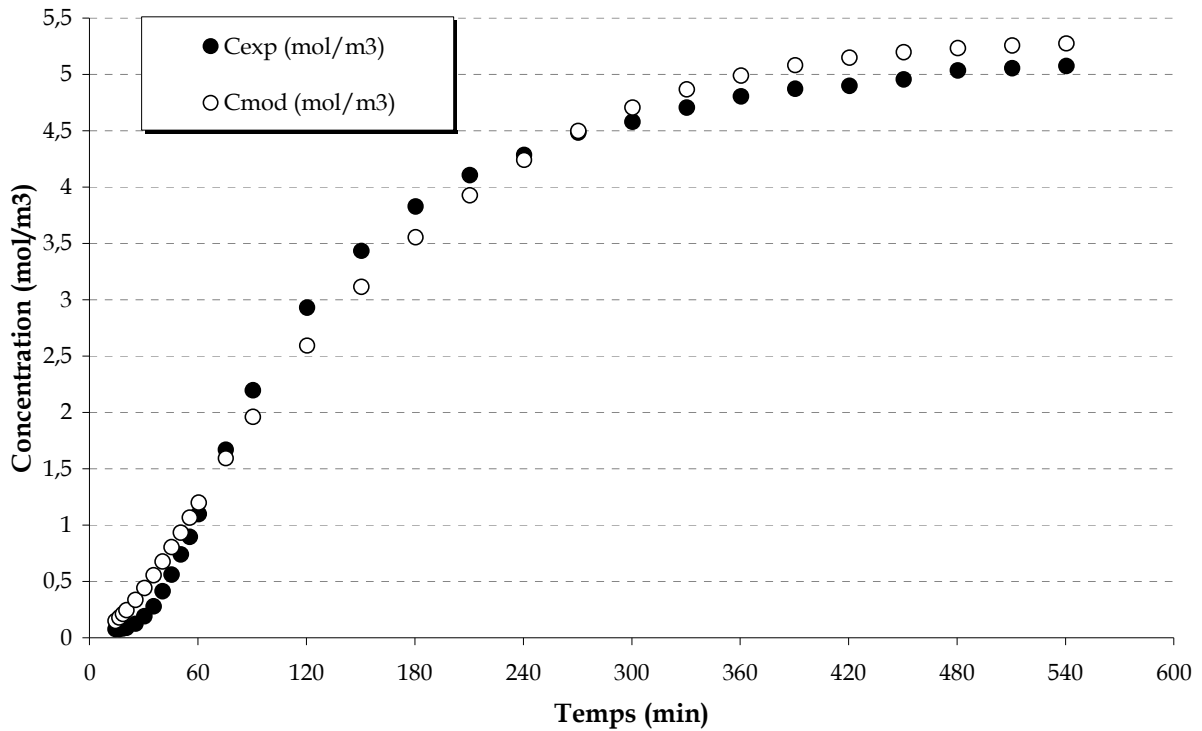


Figure IV- 4 : Simulation du perçage sur charbon usagé après optimisation de ses propriétés - Comparaison à l'expérience

Comme attendu, la valeur de K pour le charbon usagé est bien plus faible que dans le cas du charbon neuf. Ceci conduit donc à une chute de la capacité d'adsorption très marquée aux faibles concentrations de polluant, comme illustrée sur la Figure IV-5.

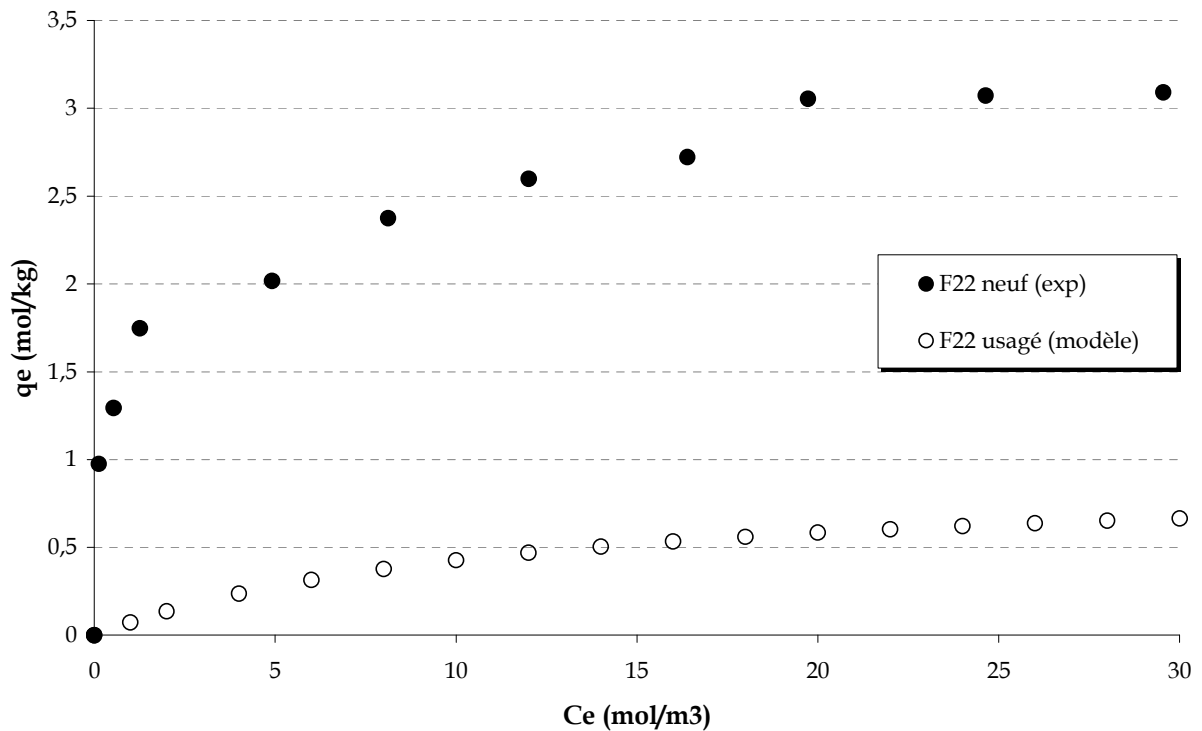


Figure IV- 5 : Isothermes d'adsorption du phénol sur le F22 neuf (exp) et usagé (modèle) à 25°C

Comme explicité dans le chapitre III, l'utilisation du charbon actif à 150°C et sous pression d'air pour oxyder le phénol adsorbé diminue fortement sa capacité d'adsorption.

La forme des isothermes indique que la dérivée de q_e par rapport à C_e est aussi bien plus faible aux très basses concentrations, diminuant ainsi la contribution du terme de diffusion de surface par rapport à la diffusivité poreuse qui représenterait ici 17 à 43% de la diffusivité effective.

3. Modélisation de l'étape d'oxydation

On considère le système simplifié ci-dessous comprenant un réacteur à lit fixe avec un bac mélangeur en boucle fermée :

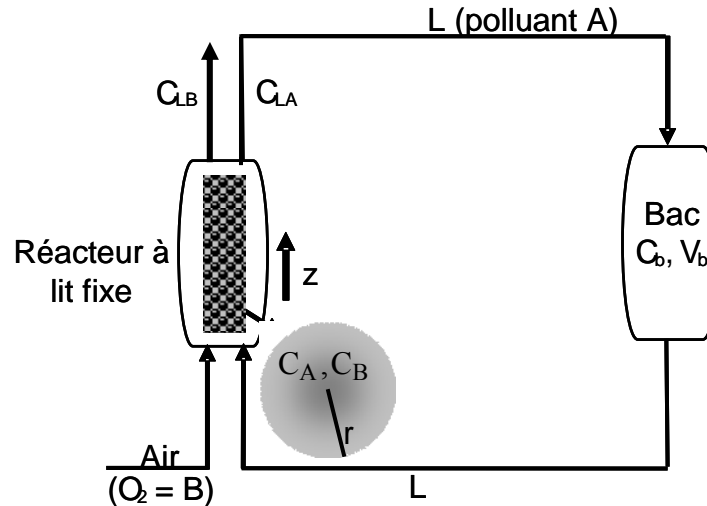


Figure IV- 6 : Schéma simplifié du procédé AD-OX

Dans le réacteur à lit fixe les phénomènes suivants doivent être pris en compte à chaque instant : diffusion des réactifs (polluant et oxygène) dans les grains de charbon, équilibre local d'adsorption/désorption du polluant, réaction d'oxydation catalytique conduisant à la consommation du polluant et de l'oxygène le long du réacteur.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le charbon subit des transformations lors de la première oxydation pour finalement voir son activité se stabiliser. Du fait de la difficulté de décrire cette désactivation et de la méconnaissance des paramètres associés, c'est ici le dernier cycle d'oxydation qui est modélisé.

Par ailleurs, l'air étant introduit pendant la période de chauffe et donc la réaction s'effectuant simultanément au chauffage, il est nécessaire de connaître l'évolution de l'ensemble des propriétés du système en fonction de la température, et notamment des capacités d'adsorption du charbon usagé. Dans le paragraphe précédent, nous avons identifié l'isotherme sur ce charbon à 25°C ; il nous faut donc aussi la mesurer à la température de réaction.

3.1. Hypothèses du modèle d'oxydation

Les hypothèses du modèle sont :

- ❖ écoulement unidirectionnel des deux phases fluides,

- ❖ uniformité de la vitesse, de la température et des concentrations dans chaque phase sur une section droite (faible exothermicité observée, le polluant étant fortement dilué),
- ❖ transfert de chaleur supposé rapide entre les phases ($T_G=T_L=T_S=T$),
- ❖ gradients axiaux de température négligés dans le lit fixe (faible exothermicité, préchauffage du mélange gaz-liquide, circulation rapide du liquide),
- ❖ vaporisation du solvant négligée (condenseur efficace),
- ❖ mouillage total du catalyseur (mode ascendant),
- ❖ grain de charbon assimilé à une particule sphérique,
- ❖ grain de catalyseur isotherme,
- ❖ équilibre d'adsorption instantané localement dans le grain,
- ❖ isotherme d'adsorption décrite par une loi de type Langmuir,
- ❖ oxydation totale du polluant selon la réaction :

$$\text{C}_6\text{H}_6\text{O} \text{ (réactif A)} + 7\text{O}_2 \text{ (réactif B)} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$$
- ❖ vitesse d'oxydation du phénol décrite selon une loi puissance [Ayrat, 2009] :

$$R_A = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot C_A^\beta \cdot x_B^\alpha$$

Equation IV- 7

x_B désignant la fraction molaire d'oxygène dissous

- ❖ propriétés du charbon stabilisées, que ce soit en tant qu'adsorbant ou catalyseur,
- ❖ bac parfaitement mélangé,
- ❖ pas de retard entre la sortie du réacteur et l'entrée du bac, ni entre la sortie du bac et l'entrée du réacteur : volume des tubes de raccordement négligeable.

3.2. Equations du modèle

Dans ces conditions, les équations de bilan matière régissant les phénomènes dans le réacteur à recirculation sont les suivantes :

o Bilans dans le lit fixe

- ❖ Phase liquide (modèle piston - dispersion) :

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\text{Lext}} \cdot C_{\text{LA}})}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{\text{SL}} \cdot C_{\text{LA}})}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_{\text{Lext}} \cdot D_{\text{axLA}} \cdot \frac{\partial C_{\text{LA}}}{\partial z} \right) - (1 - \varepsilon_{\text{B}}) \cdot \frac{3}{r_{\text{p}}} \cdot D_{\text{e,A}}(T) \cdot \frac{\partial C_{\text{A}}}{\partial r} \Big|_{r=r_{\text{p}}}$$

Equation IV- 8

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\text{Lext}} \cdot C_{\text{LB}})}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{\text{SL}} \cdot C_{\text{LB}})}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_{\text{Lext}} \cdot D_{\text{axLB}} \cdot \frac{\partial C_{\text{LB}}}{\partial z} \right) + \left[k_{\text{La}} \cdot (C_{\text{LB,sat}} - C_{\text{LA}}) \right] - (1 - \varepsilon_{\text{B}}) \cdot \frac{3}{r_{\text{p}}} \cdot D_{\text{e,B}}(T) \cdot \frac{\partial C_{\text{B}}}{\partial r} \Big|_{r=r_{\text{p}}}$$

Equation IV- 9

❖ Phase gaz (modèle piston) :

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\text{Gext}} \cdot C_{\text{GB}})}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{\text{SG}} \cdot C_{\text{GB}})}{\partial z} - k_{\text{La}} \cdot (C_{\text{LB,sat}} - C_{\text{LB}})$$

Equation IV- 10

Avec $C_{\text{LB,sat}}$ la concentration d'oxygène dissous à saturation.

❖ Phase catalytique :

$$\varepsilon_{\text{p}} \cdot \frac{\partial C_{\text{A}}}{\partial t} + \rho_{\text{p}} \cdot \frac{\partial q_{\text{A}}}{\partial t} = D_{\text{e,A}}(T) \cdot \left(\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{\text{A}}}{\partial r} \right) \right) - R_{\text{A}}$$

Equation IV- 11

$$\text{Avec } q_{\text{A}} = q_{\text{max}}(T) \cdot \frac{K(T) \cdot C_{\text{A}}}{1 + K(T) \cdot C_{\text{A}}}$$

Equation IV- 12

$$\varepsilon_{\text{p}} \cdot \frac{\partial C_{\text{B}}}{\partial t} = D_{\text{e,B}}(T) \cdot \left(\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{\text{B}}}{\partial r} \right) \right) - 7 \cdot R_{\text{A}}$$

Equation IV- 13

○ Bilan dans le bac

Le bac de volume V_{b} étant considéré comme parfaitement mélangé et le volume des lignes amont étant négligé, le bilan dans ce bac est donc le suivant :

$$V_{\text{b}} \cdot \frac{dC_{\text{b}}}{dt} = Q_{\text{L}} \cdot ((C_{\text{LA}})_{\text{sortie}} - C_{\text{b}})$$

Equation IV- 14

○ Conditions aux limites

❖ Phase liquide :

$$z = 0, \begin{cases} \frac{\varepsilon_{\text{Lext}} D_{\text{axLA}}}{u_{\text{SL}}} \frac{\partial C_{\text{LA}}}{\partial z} = (C_{\text{LA}})_{z=0} - C_b \\ \frac{\varepsilon_{\text{Lext}} D_{\text{axLB}}}{u_{\text{SL}}} \frac{\partial C_{\text{LB}}}{\partial z} = (C_{\text{LB}})_{z=0} - (C_{\text{LB,sat}})_{\text{entrée}} \end{cases}$$

(On suppose l'équilibre gaz-liquide atteint dans le préchauffeur)

$$z = L_R, \quad \left(\frac{\partial C_{\text{LA}}}{\partial z} \right) = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C_{\text{LB}}}{\partial z} \right) = 0$$

 ❖ Phase gaz :

$$z = 0, \quad C_{\text{GB}} = (C_{\text{GB}})_{\text{entrée}} = \frac{(P_{\text{O}_2})_{\text{entrée}}}{RT}$$

 ❖ Phase catalytique :

$$r = 0, \quad \left(\frac{\partial C_{\text{A}}}{\partial r} \right) = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C_{\text{B}}}{\partial r} \right) = 0$$

$$r = r_p, \quad \begin{cases} -D_{e,A}(T) \frac{\partial C_{\text{A}}}{\partial r} = k_{\text{LS,A}} (C_{\text{A}} - C_{\text{LA}}) \\ -D_{e,B}(T) \frac{\partial C_{\text{B}}}{\partial r} = k_{\text{LS,B}} (C_{\text{B}} - C_{\text{LB}}) \end{cases}$$

 ○ Conditions initiales

Dans les conditions étudiées, l'oxydation démarre une fois le lit de charbon entièrement saturé par le polluant. Le bac est aussi rempli avec la solution ayant alimenté le réacteur durant l'adsorption.

On néglige la consommation d'oxygène au démarrage de l'oxydation, alors que le réacteur est encore à température ambiante, et on suppose l'équilibre gaz-liquide atteint.

On a donc à $t = 0$:

$$\begin{aligned} \forall r, \forall z \quad T &= T_0 \\ \forall r, \forall z \quad C_{\text{A}} &= C_{\text{LA}} = C_b = C_0 \\ \forall r, \forall z \quad q_{\text{A}} &= q_{\text{max}} \frac{KC_0}{1 + KC_0} \\ \forall r, \forall z \quad C_{\text{B}} &= C_{\text{LB}} = C_{\text{LB,sat}}(T_0) \\ \forall z \quad C_{\text{GB}} &= C_{\text{GB}0} = \frac{(P_{\text{O}_2})_0}{RT_0} \end{aligned}$$

3.3. Résolution numérique du système complet

Les équations précédentes ont été résolues à l'aide du solveur d'équations différentielles partielles COMSOL Multiphysics. Ce logiciel utilise la méthode des éléments finis pour la résolution spatiale et la méthode de Gear pour l'intégration temporelle. Il traite donc le temps par une méthode d'intégration indépendante de la méthode d'intégration spatiale (de façon analogue à la méthode des lignes).

Après découpage du domaine en éléments de calcul, la *méthode des éléments finis* consiste à approcher les variables du problème en utilisant une base polynomiale et la solution approchée est déterminée par un nombre fini de paramètres, comme par exemple ses valeurs aux nœuds de maillage. Pour un problème stationnaire, cette formulation conduit à un système d'équations algébriques à résoudre qui après linéarisation éventuelle peut s'écrire sous forme matricielle. La *méthode de Gear* est une méthode à pas variable de type prédicteur - correcteur qui utilise une formule de différentiation rétrograde pour approximer la dérivée (temporelle). Le principe de la méthode de Gear consiste à transformer un système d'équations différentielles et algébriques en un système d'équations algébriques.

On doit ainsi résoudre un calcul stationnaire à chaque étape de la résolution temporelle. La résolution de ce problème non linéaire utilise une méthode de Newton-Raphson de façon à obtenir un problème linéarisé à chaque pas pouvant être résolu de façon matricielle selon la méthode des éléments finis.

On définit ici trois équations transitoires de type « convection / diffusion » pour les équations IV-8 à IV-10, une équation transitoire de type « diffusion » pour l'équation IV-13 et une équation transitoire de type PDE « forme coefficients » à deux variables (C_A et q_A) pour les équations V-11 et V-12.

Les équations de bilan dans les phases gaz et liquide sont représentées par un modèle 1D fonction de la variable adimensionnelle $x = z/L_R$ (où L_R désigne la longueur du lit). A chaque coordonnée x du lit, on doit également associer un modèle décrivant les phénomènes à l'échelle d'une particule, représentative de toutes les particules situées à cette côte. Comme les particules présentent une symétrie sphérique, une représentation 1D en fonction de la variable adimensionnelle $R = r/r_p$ peut être utilisée. Ces éléments 1D sont disposés côte à côte le long de x pour créer finalement un système 2D, dépendant de R et de x pour les conditions limites. Ces 2 géométries (de la particule et du lit) sont doublement couplées : les concentrations dans le lit sont utilisées comme conditions limites de la particule et les flux de matière en surface des particules servent à calculer le terme de réaction dans le lit.

On définit alors dans COMSOL 2 domaines : un domaine « Réacteur », qui est figuré par une ligne de longueur 1 (associée à la coordonnée x) et un domaine « Particule », représentant l'ensemble des grains de catalyseur dans le lit et pour lequel on dessine un carré de 1 par 1 (associé aux coordonnées x et R). Dans ce dernier domaine, on a donc une diffusion anisotrope puisqu'uniquement dans la direction $(0R)$.

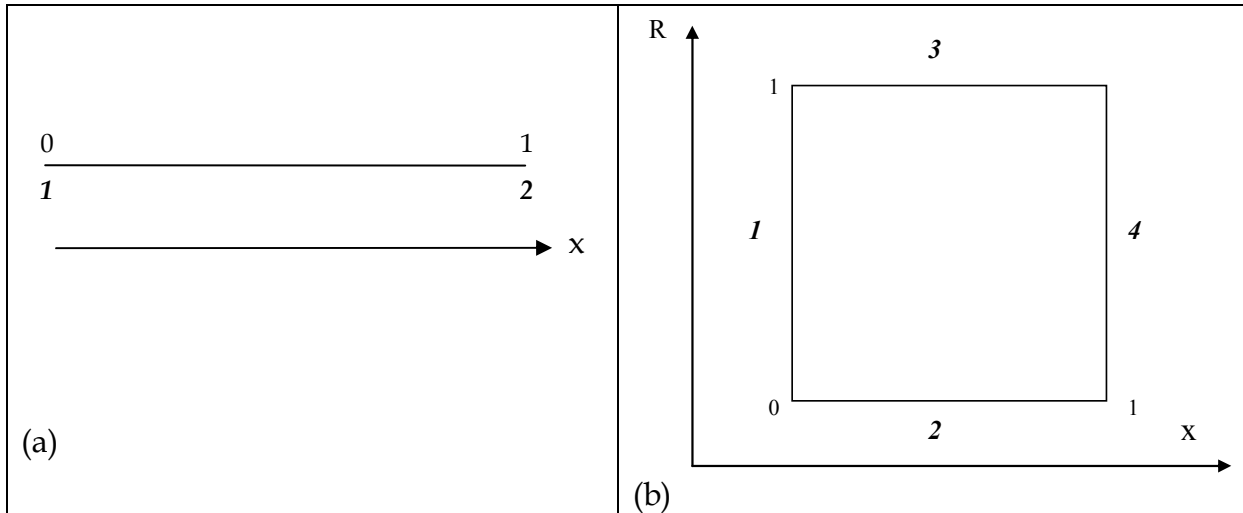


Figure IV- 7 : Domaines Réacteur (a) et Particule (b) et frontières associées (en italique)

Dans le logiciel COMSOL, le couplage entre les variables des 2 domaines se fait en utilisant ce que l'on appelle des « variables d'extrusion », « sur sous domaine » (si elles sont définies dans tout le domaine) ou « sur frontière » (si elles ne sont définies qu'à la frontière du domaine). Dans le domaine Réacteur on définit ainsi les variables d'extrusion sur le domaine pour les concentrations C_{LA} , C_{LB} et la température T qui seront utilisées sur la frontière 3 du domaine Particule (C_{LA} et C_{LB}) ou en tout point de la Particule (T). Nous utilisons aussi la « transformation générale $x : x$ » pour associer la coordonnée x du réacteur à celle « virtuelle » du grain. A la frontière 3 du domaine Particule, on définit de même les variables d'extrusion pour les flux de A et B en surface du grain :

$$\frac{D_{e,A}}{r_p} \left(\frac{\partial C_A}{\partial R} \right)_{R=1} \text{ et } \frac{D_{e,B}}{r_p} \left(\frac{\partial C_B}{\partial R} \right)_{R=1}, \text{ qui seront utilisées dans le domaine Réacteur.}$$

Enfin on doit spécifier une équation différentielle ordinaire pour le bac mélangeur qui n'est associée à aucun domaine géométrique et dont la variable est disponible dans les autres domaines (« équation globale » dans COMSOL). Cette équation utilise la concentration en sortie du lit fixe, qui doit donc être aussi définie comme variable de couplage (variable de couplage par intégration sur la frontière 2 du domaine Réacteur).

Pour chacun des domaines, il faut spécifier un maillage. Pour le lit un maillage en 30 éléments a été choisi et pour la particule on a maillé plus finement près la frontière représentant la surface des particules de façon à calculer avec précision les flux : les éléments loin de la frontière ont une taille maximale de 0,1, tandis que près de la surface ils sont réduits à 0,005.

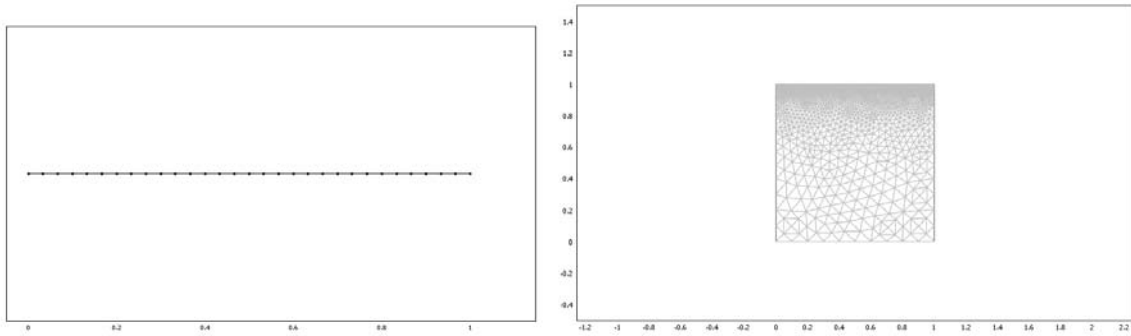


Figure IV- 8 : Maillage des domaines « Réacteur » et « Particule »

La réécriture des équations dans l'interface COMSOL est détaillée en annexe 5.

3.4. Paramètres du modèle

3.4.1. Propriétés du charbon actif usagé

La modélisation de l'étape d'oxydation ayant été faite sur le dernier cycle, les propriétés du charbon sont connues à ce stade : $\rho_p = 1459 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\varepsilon_p = 0,29$ (d'après les analyses de densité structurale et de volume poreux effectuées à la fin des essais). La granulométrie des particules est restée inchangée au cours des cycles, correspondant à un diamètre moyen $d_p = 0,9 \text{ mm}$.

3.4.2. Paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques de l'oxydation du phénol sur le charbon F22 ont été calculés par C. Ayral [2009] à partir d'essais réalisés en réacteur autoclave. Le protocole opératoire est le suivant : une masse connue de CA en grains (2 g) est disposée dans le panier de l'autoclave et 200 mL de solution de polluant (à la concentration de $10,63 \text{ mol.m}^{-3}$) sont introduits dans le réacteur. Avant de démarrer l'oxydation effective, le charbon est mis en équilibre d'adsorption avec le polluant à la température de réaction sous quelques bar d'azote. Cette concentration à l'équilibre d'adsorption correspond aussi à la concentration initiale de l'étape d'oxydation qui suit ($C_{0,ox}$). On démarre l'oxydation en mettant le réacteur sous pression d'air avec un balayage continu, de façon à assurer une pression partielle d'oxygène constante malgré le CO_2 formé et l' O_2 consommé. Des essais successifs sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires (150°C , 20 bar d'air) en mettant en contact les grains de charbon recyclés avec une solution fraîche de polluant, et ce jusqu'à superposition des courbes $C/C_{0,ox} = f(\text{temps})$. L'influence de la pression partielle d'oxygène ($p_{\text{O}_2} = 2,2 - 4,3 \text{ bar}$) et de la température ($T = 140 - 160^\circ\text{C}$) est

alors étudiée. Ensuite, une dernière oxydation est réalisée aux conditions standards pour vérifier que l'activité est restée stable pendant l'étude cinétique.

A partir des profils de concentration aux différentes conditions, la cinétique intrinsèque a été obtenue en utilisant un modèle de réacteur batch qui traduit la diffusion transitoire de l'oxygène et des polluants à l'intérieur des pores du catalyseur, mais néglige la variation de quantité de polluant adsorbée sur la surface solide.

Après optimisation, les valeurs suivantes ont été obtenues pour les paramètres de l'Equation IV-7 : ordre $\beta = 1$ par rapport au polluant, ordre $\alpha = 0,54$ par rapport à l'oxygène, facteur préexponentiel $k_0 = 1,89 \cdot 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{CA}}$ et énergie d'activation $E_a = 6,46 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Plusieurs remarques peuvent être néanmoins faites sur ces valeurs :

- 1) Il n'est pas sûr que le vieillissement du CA en lit fixe ait été le même qu'en réacteur batch, et ce d'autant plus que les concentrations initiales de polluant utilisées étaient différentes (5,31 mol.m⁻³ pour le procédé AD-OX en lit fixe et 10,63 mol.m⁻³ pour l'étude cinétique).
- 2) Le fait de négliger l'évolution de la quantité de polluant adsorbée peut avoir conduit à sous-estimer les valeurs des constantes cinétiques intrinsèques, comme cela a été montré dans la thèse de C. Creanga [2007], même si ici la masse de catalyseur a été réduite de façon à diminuer la contribution du solide.

Malgré tout, ces valeurs doivent donner un ordre de grandeur convenable.

3.4.3. Paramètres des isothermes d'adsorption

Dans le cas du procédé AD-OX en lit fixe, cette évolution en phase solide ne peut être en aucun cas négligée du fait de la forte rétention de solide. Les paramètres des isothermes d'adsorption sur le charbon usagé sont donc nécessaires pour évaluer ce terme d'accumulation. Nous avons précédemment déterminé ces paramètres à 25°C à partir de la courbe de perçage.

Pour les calculer à 150°C, des expériences d'adsorption ont été effectuées en réacteur autoclave sous 12 bar d'azote et à faible vitesse d'agitation (600 tr.min⁻¹). Le charbon utilisé lors des cycles AD-OX a été préalablement lavé en continu avec de l'eau osmosée à 20°C afin d'éliminer le phénol restant adsorbé à sa surface même après la réaction d'oxydation. L'eau de lavage en équilibre avec le charbon a été analysée régulièrement pour vérifier qu'il ne restait quasiment plus de polluant sur le charbon. Ce dernier a ensuite été séché dans une étuve à 50°C. Les essais ont été réalisés avec 0,3 g de ce CA et 100 mL de solution de polluant de concentrations initiales comprises entre 6 et 24 mol.m⁻³. Les prélèvements pour analyse sont effectués au bout de plusieurs heures pour s'assurer que l'équilibre est bien atteint. On a ainsi obtenu l'isotherme représentée sur la Figure IV-9, et qui peut être modélisée selon une loi de type Langmuir avec $q_{\text{max}} = 0,921 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $K = 0,027 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

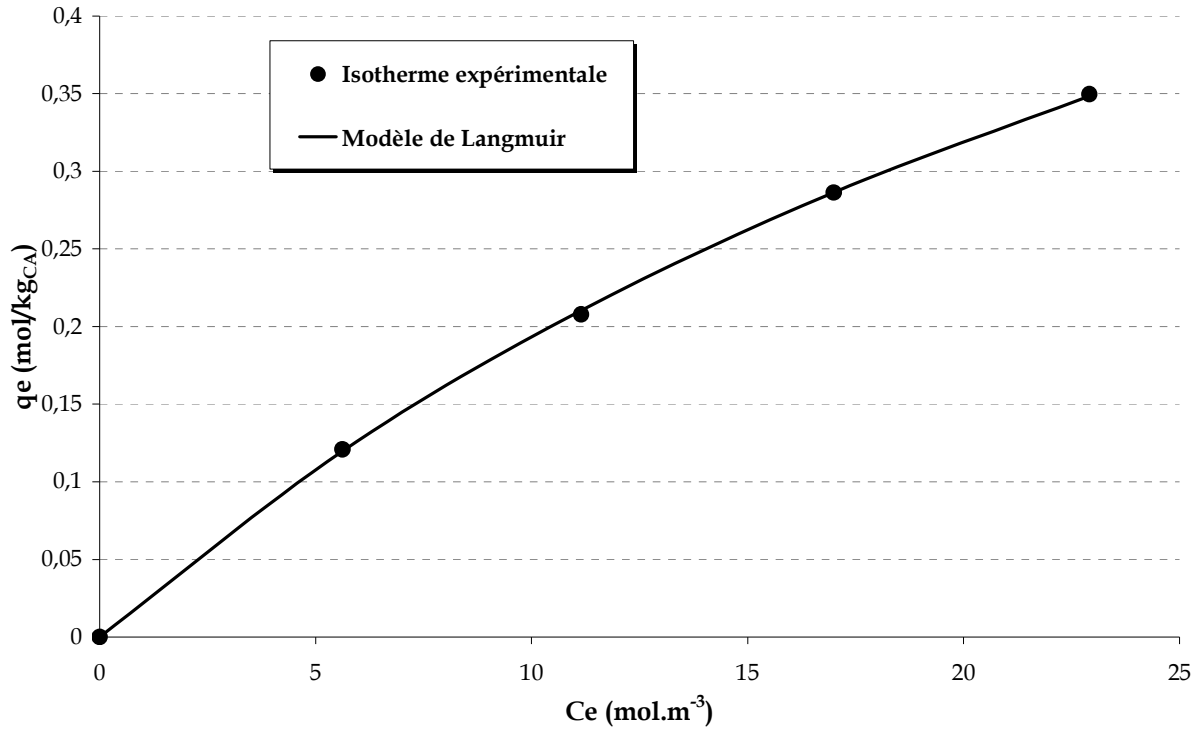


Figure IV- 9 : Isotherme du phénol sur le CA usagé (PICA F22) à 150°C

La valeur de K mesurée à 150°C est donc 3 fois plus faible que celle obtenue à 25°C à partir de la régression du perçage et en supposant q_{\max} inchangée dans l'intervalle de température considéré.

D'après Do [1998], la constante d'adsorption K varie avec la température selon :

$$K = K_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{Q_{\text{ads}}}{R \cdot T}\right)$$

Equation IV- 15

On obtient ici $K_{\infty} = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $Q_{\text{ads}} = 9,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.4.4. Autres paramètres

❖ Diffusivités effectives

A partir de la diffusivité effective du phénol identifiée à 25°C sur le CA usagé, nous avons calculé un pseudo-facteur de tortuosité et supposé que cette diffusivité suit l'évolution de la diffusivité moléculaire par rapport à la température. On rappelle ici la corrélation de Wilke et Chang (citée dans [Reid *et coll.*, 1987]) qui est utilisée pour calculer la diffusivité moléculaire du phénol :

$$D_{i-j}^m = 7,4 \cdot 10^{-12} \left(\frac{(\phi M_j)^{0,5} T}{\mu_j \tilde{V}_i^{0,6}} \right)$$

Equation IV- 16

avec

- \tilde{V}_i : volume molaire de i à son point normal d'ébullition ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- M : masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- ϕ : facteur d'association du solvant (2,6 pour l'eau) ;
- T : température (K) ;
- μ : viscosité (cP) ;
- D_{i-j}^m : diffusivité moléculaire de i dans j ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour calculer la diffusion moléculaire de l'oxygène, nous avons choisi la corrélation de Diaz *et coll.* [Diaz *et coll.*, 1987] qui est adaptée au calcul des diffusivités de petites molécules de gaz dans les liquides :

$$\left(D_{\text{O}_2-j}^m\right)_T = 4,996 \cdot 10^3 \left(D_{\text{O}_2-j}^m\right)_{25^\circ\text{C}} \exp\left(\frac{-2539}{T}\right)$$

$$\left(D_{\text{O}_2-j}^m\right)_{25^\circ\text{C}} = 6,02 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\tilde{V}_j^{0,36}}{\mu_j^{0,61} \tilde{V}_{\text{O}_2}^{0,64}}\right)$$

Equation IV- 17

avec

- \tilde{V}_j : volume molaire de j à son point normal d'ébullition ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- T : température (K) ;
- μ : viscosité (cP) ;
- $D_{\text{O}_2-j}^m$: diffusivité moléculaire de l'oxygène dans j ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour l'oxygène dont on néglige l'adsorption sur le CA, nous avons utilisé une valeur de tortuosité égale à 3.

❖ Constante de Henry

La concentration en oxygène à saturation dans l'eau est calculée à partir de l'Equation IV-18 en utilisant la formule de calcul de la constante de Henry H(T) proposée par Battino [Battino, 1981] (Equation IV-19) :

$$C_{\text{LB,sat}} = \frac{C_{\text{GB}}RT}{H(T)} \frac{\rho_L(T)}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Equation IV- 18

$$H(T) = \frac{1,013 \cdot 10^5}{\exp\left(-54,04 + \frac{68,90}{(T/100)} + 18,55 \cdot \ln(T/100)\right)}$$

Equation IV- 19

Avec

- C_{GB} : concentration d'oxygène en phase gaz ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$),

- $C_{LB,sat}$: concentration d'oxygène dissous à saturation (mol.m^{-3}),
- $H(T)$: constante de Henry (Pa),
- T : température (K),
- M_{H_2O} : masse molaire de l'eau (kg.mol^{-1}),
- ρ_L : masse volumique de la solution (kg.m^{-3})

❖ Paramètres hydrodynamiques et de transfert

Le tableau suivant récapitule les valeurs de ces paramètres, calculées à 150°C pour les conditions opératoires considérées :

- débit de liquide = 2,44 L.h⁻¹
- débit de gaz = 30 NL.h⁻¹

	Corrélation	Valeur
ϵ_{Lext}	Yang <i>et coll.</i> [1989]	0,43
ϵ_{Gext}	$\epsilon_B - \epsilon_{Lext}$	0,05
D_{axLA} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	Syaiful [1992], corrigée par Stüber [1995]	$4,22.10^{-5}$
D_{axLB} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	Syaiful [1992], corrigée par Stüber [1995]	$4,22.10^{-5}$
$k_{LS,A}$ ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)	Specchia <i>et coll.</i> [1978]	$7,61.10^{-4}$
$k_{LS,B}$ ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)	Specchia <i>et coll.</i> [1978]	$1,83.10^{-3}$
k_{La} (s^{-1})	Saada [1972]	0,77

Tableau IV- 1 : Paramètres hydrodynamiques et de transfert dans le cas de référence étudié
($T=423,15$ K ; $P_{O_2} = 9,5$ bar ; $Q_L = 2,44$ L.h⁻¹ ; $Q_{air} = 30$ NL.h⁻¹)

Pour limiter la non-linéarité du problème, nous avons utilisé des valeurs constantes pour ces paramètres.

3.5. Résultats et discussion

Nous devons donc modéliser un procédé dynamique dans lequel les variables dépendent de trois paramètres : le temps t , la hauteur z du réacteur et le rayon r de la particule. Avant de traiter le problème complet présenté précédemment, nous avons traité des modèles simplifiés en utilisant des hypothèses supplémentaires.

Dans un premier temps, nous avons considéré qu'avant de démarrer l'oxydation le charbon était mis en équilibre d'adsorption avec le polluant à la température de réaction (150°C) de façon à modéliser un système à température constante.

3.5.1. Simulation préliminaire : oxydation à température constante

En complément, nous avons d'abord assimilé le réacteur à lit fixe inclus dans la boucle d'oxydation batch à un réacteur parfaitement mélangé, puis tenu compte des gradients axiaux de concentration selon un modèle piston-dispersion.

a. Réacteur parfaitement mélangé

Dans cette partie, le réacteur est considéré comme parfaitement mélangé, ce qui se traduit par une concentration de phénol uniforme dans tout le réacteur. L'oxygène est aussi considéré comme étant en excès par rapport au phénol et la concentration d'oxygène est donc constante et uniforme dans le réacteur.

Avec ces hypothèses, le bilan sur la phase gaz n'est plus nécessaire et les bilans dans la phase liquide deviennent :

$$\varepsilon_{L\text{ext}} V_R \frac{dC_{LA}}{dt} = -D_{eA} (1 - \varepsilon_B) V_R \frac{6}{d_p} \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r=d_p/2} + Q_L \cdot (C_b - C_{LA})$$

Equation IV- 20

$$C_{LB} = (C_{LB,\text{sat}})_{\text{entrée}} \quad (\text{constante calculée d'après l'Equation IV-18})$$

Equation IV- 21

Nous avons aussi négligé les limitations éventuelles par le transfert liquide-solide du polluant, soit : $(C_A)_{r=r_p} = C_{LA}$.

De façon analogue à ce qui a été fait pour le perçage, le modèle correspondant est résolu en utilisant la méthode des collocations orthogonales (cf. annexe 4) pour discrétiser les dérivées dans le grain de catalyseur, et ici le solveur ODE de COMSOL pour le système réduit.

La concentration initiale « équivalente » de phénol correspondant à l'équilibre d'adsorption à 150°C, $(C_0)_{150^\circ\text{C}}$, a été obtenue par simple bilan matière sur la boucle de procédé entre 25 et 150°C :

$$(n_{\text{ads}5})_{25^\circ\text{C}} + (C_0)_{25^\circ\text{C}} \cdot \{V_b + \varepsilon_B \cdot V_R + (1 - \varepsilon_B) \cdot \varepsilon_p \cdot V_R\} = (C_0)_{150^\circ\text{C}} \cdot \{V_b + \varepsilon_B \cdot V_R + (1 - \varepsilon_B) \cdot \varepsilon_p \cdot V_R\} + \frac{q_{\text{max}} \cdot K(150^\circ\text{C}) \cdot (C_0)_{150^\circ\text{C}}}{(1 + K(150^\circ\text{C}) \cdot (C_0)_{150^\circ\text{C}})} \cdot \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot V_R$$

Avec

- $(n_{\text{ads}5})_{25^\circ\text{C}}$: la quantité de phénol adsorbée à 25°C sur le CA usagé, calculée d'après l'intégration de la courbe de perçage au cycle 5 (mol),
- V_b et V_R : le volume du bac et du réacteur respectivement (m^3),
- ε_B et ε_p : le degré de vide du lit et la porosité du CA usagé respectivement,
- q_{max} et $K(150^\circ\text{C})$: les paramètres du modèle de Langmuir traduisant l'isotherme d'adsorption du phénol sur le CA usagé à 150°C,
- ρ_p : la masse volumique apparente du CA usagé.

Le calcul donne $(C_0)_{150^\circ\text{C}} = 8,56 \text{ mol.m}^{-3}$.

La figure ci-dessous montre les résultats de la simulation de l'oxydation catalytique du phénol sur le charbon F22. L'interprétation en est donnée dans le paragraphe c. Les concentrations de phénol et d'oxygène ont été normalisées par la concentration initiale de phénol calculée ci-dessus.

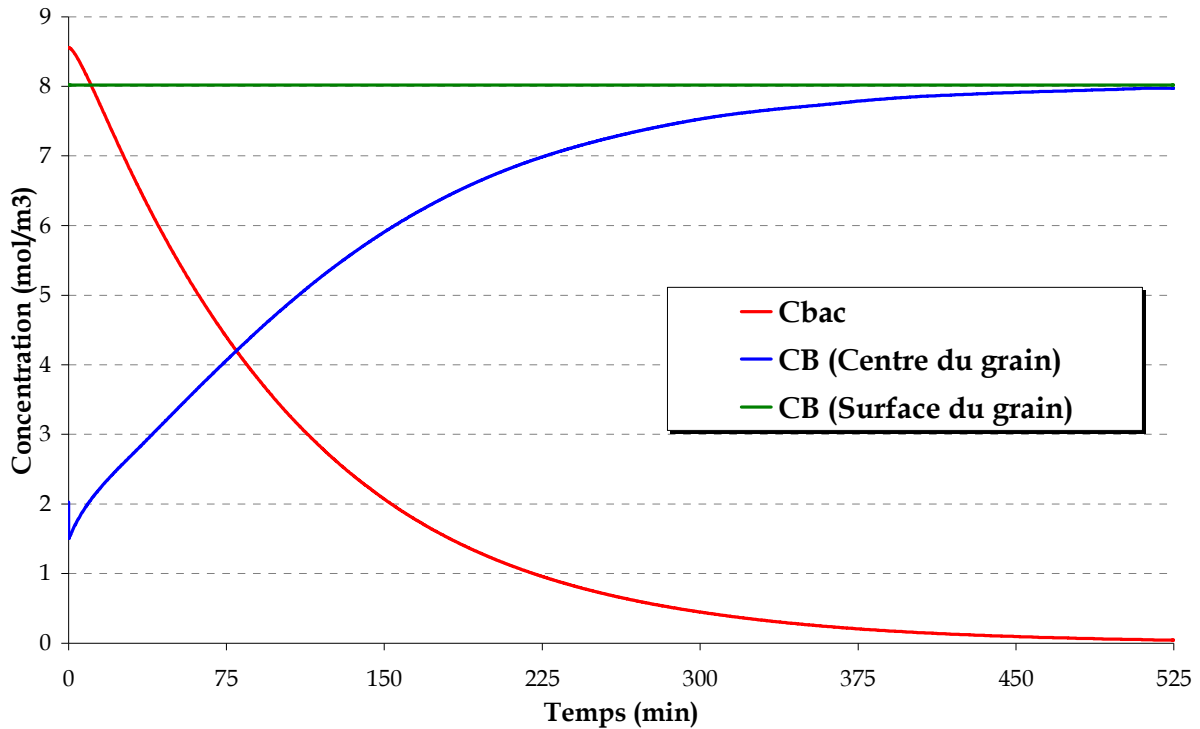


Figure IV- 10 : Evolution des concentrations de phénol et d'oxygène en fonction du temps, respectivement dans le bac (C_{bac}) et le grain de catalyseur (CB) : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; Q_L = 2,44 L.h⁻¹ ; Q_{air} = 30 NL.h⁻¹ ; $(C_0)_{25^\circ C}$ = 5,31 mol.m⁻³ ; P_{totale} = 50 bar ; T = 423,15 K

b. Réacteur piston-dispersion

Les hypothèses et les équations du modèle sont ici les mêmes que celles décrites dans les paragraphes 3.1. et 3.2. respectivement. Ce système a été résolu à l'aide du logiciel COMSOL, selon la méthode décrite au paragraphe 3.3.

La Figure IV-11 compare l'évolution de la concentration de phénol mesurée dans le bac à celle prédite par les deux modèles (réacteur parfaitement mélangé ou piston-dispersion). Les profils axiaux de concentration de phénol et d'oxygène dissous sont aussi représentés à différents temps d'oxydation sur la Figure IV-12 et la Figure IV-13 respectivement.

Il est à noter que le temps $t=0$ du profil de concentration expérimental correspond ici au démarrage de la chauffe, à la différence de ce qui a été montré dans le chapitre III.

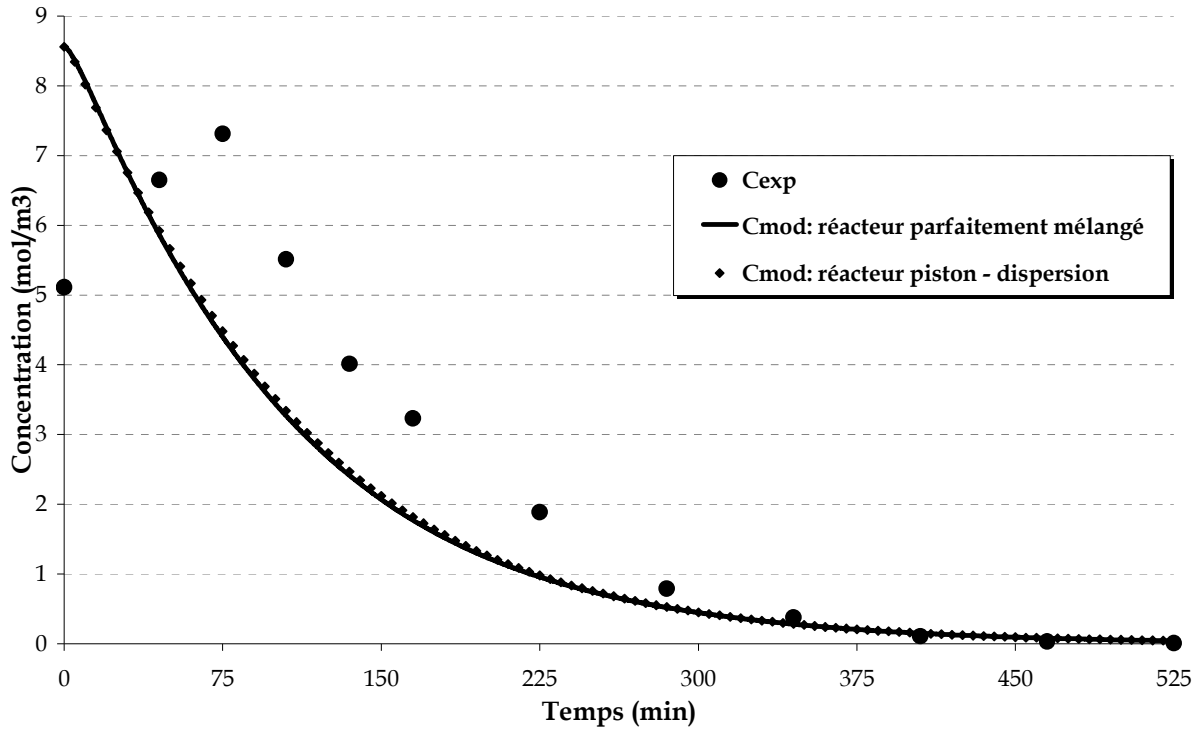


Figure IV- 11 : Evolution de la concentration de phénol dans le bac (C_b) en fonction du temps (C_{exp} = profil de concentration expérimental - C_{mod} = profils simulés) : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; Q_L = 2,44 L.h⁻¹ ; Q_{air} = 30 NL.h⁻¹ ; $(C_0)_{25^\circ C}$ = 5,31 mol.m⁻³ ; P_{totale} = 50 bar ; T = 423,15 K

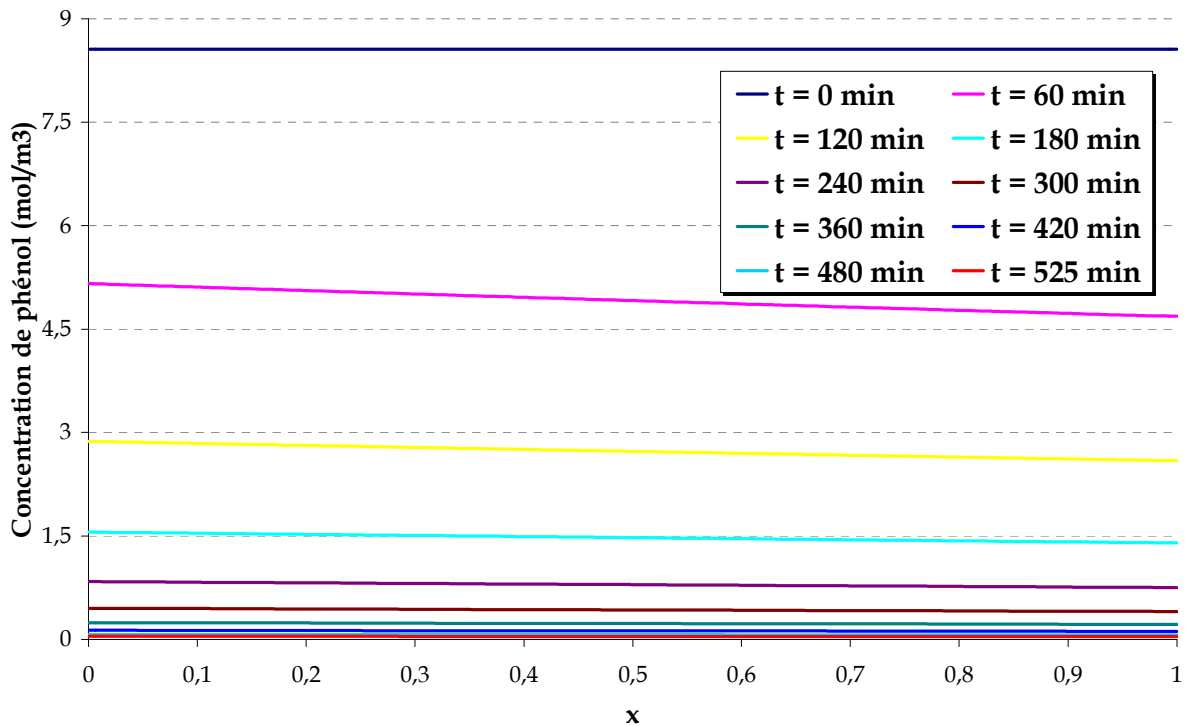


Figure IV- 12 : Profils axiaux de concentration de phénol dans le réacteur ($x = z/L_R$) à différents temps d'oxydation : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; Q_L = 2,44 L.h⁻¹ ; Q_{air} = 30 NL.h⁻¹ ; $(C_0)_{25^\circ C}$ = 5,31 mol.m⁻³ ; P_{totale} = 50 bar ; T = 423,15 K

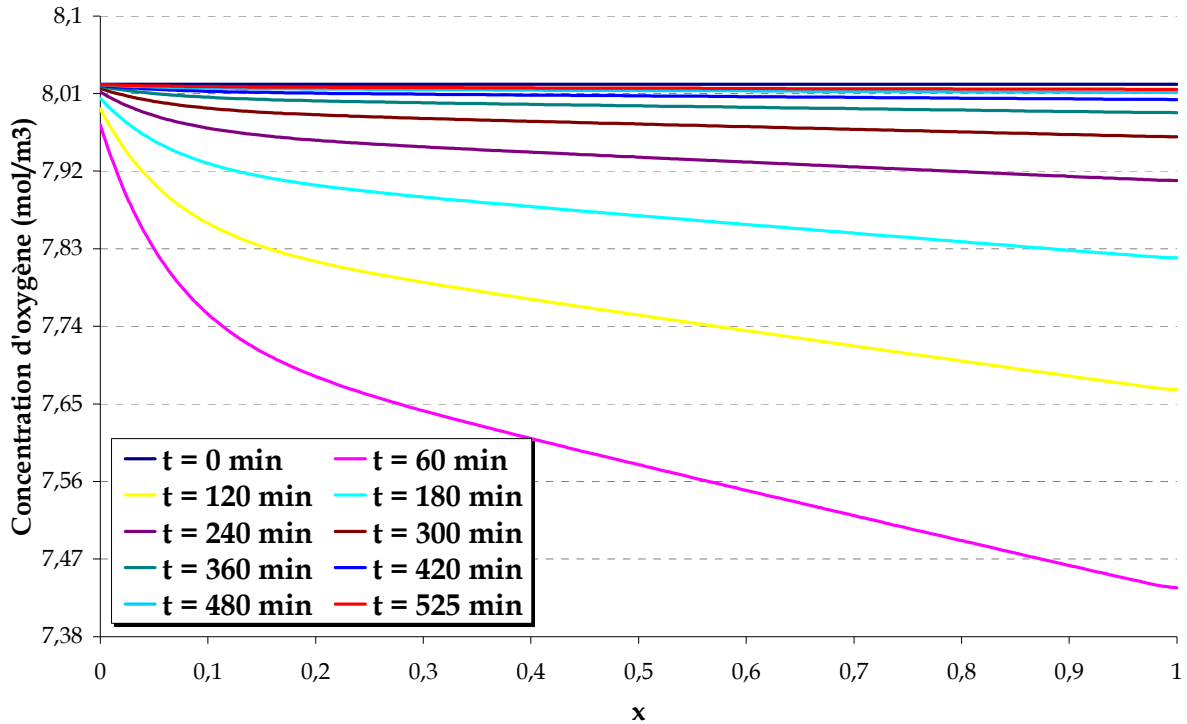


Figure IV- 13 : Profils axiaux de concentration d'oxygène dissous dans le réacteur ($x = z/L_R$) à différents temps d'oxydation : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; $Q_L = 2,44$ L.h⁻¹ ; $Q_{air} = 30$ NL.h⁻¹ ; $(C_0)_{25^\circ C} = 5,31$ mol.m⁻³ ; $P_{totale} = 50$ bar ; $T = 423,15$ K

c. Interprétation des résultats préliminaires

Tout d'abord, sur la Figure IV-10, la concentration initiale en oxygène au centre du grain ne correspond pas à celle donnée (nous avons supposé que cette concentration était égale à la concentration à saturation calculée à partir de l'Equation IV-18). En effet cette initialisation conduit à une discontinuité, car la réaction démarre alors instantanément. Le logiciel recalcule donc des valeurs initiales consistantes.

La Figure IV-10 montre ainsi en début de réaction une forte limitation par la diffusion de l'oxygène à l'intérieur des pores du catalyseur, mais pas pour le polluant (la concentration interne de polluant suit la même allure que sa concentration dans le bac). Ce résultat est cohérent par rapport à la valeur du critère défini par Khadilkar *et coll.* [1996] :

$$\gamma = \frac{D_{e,A} \cdot C_{LA}}{v \cdot D_{e,B} \cdot C_{LB}^*} \quad (\text{pour une réaction du type } v A(L) + B(G) \rightarrow \text{produits})$$

Equation IV- 22

On a en effet initialement $\gamma = 7,2 \gg 1$ (la diffusivité effective du phénol à 150°C étant calculée à partir de la valeur identifiée à 25°C, comme précisé dans le § 3.4.4.). L'oxygène est donc bien le réactif limitant.

Par ailleurs, il est aussi intéressant de noter que le modèle prédit une décroissance quasi-exponentielle de la concentration du polluant dans le bac, comme le confirme le tracé de $\ln(C_b) = f(\text{temps})$, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'isotherme sur

CA usagé à 150°C est presque linéaire dans l'intervalle de concentrations considérées (cf. Figure IV-9). Ainsi 99% du polluant serait éliminé dans le liquide au bout de 525 min.

Ensuite, la Figure IV-11 indique que l'évolution de concentration lorsque l'on prend en compte les gradients axiaux de concentration (et la consommation d'oxygène) est en fait la même que dans le cas du réacteur parfaitement mélangé. Il s'avère en effet d'après la Figure IV-12 et la Figure IV-13 que les profils axiaux de concentration sont relativement plats dans les conditions étudiées, avec une très faible consommation de la quantité d'oxygène introduite. Le réacteur à lit fixe avec recirculation se comporte donc ici comme un réacteur parfaitement mélangé. Le transfert gaz-liquide est très peu limitant, conduisant en début d'oxydation ($t=60'$) à une concentration d'oxygène en phase liquide diminuée de 8% au maximum par rapport à la valeur à saturation, ce qui n'est pas étonnant vu le fort coefficient k_{La} fourni par la corrélation.

On peut enfin déjà remarquer la relativement bonne adéquation du modèle à l'expérience en fin d'oxydation.

3.5.2. Simulation intégrant les variations de température en début d'oxydation

a. Description du profil de température durant la période de chauffe

La simulation précédente à température constante ne permet pas de reproduire le maximum de concentration du polluant observé, dû à la désorption progressive du polluant lors de la période de chauffe avant que l'oxydation ne finisse par dominer. Nous avons donc décidé d'intégrer l'évolution de la température durant cette phase. Lors des expériences d'oxydation, la température a été enregistrée en sortie du lit fixe et à partir de ce profil, un modèle mathématique a été dérivé :

$$0 \leq t \leq 4776s, \quad T(t) = 331,53 + \frac{\left(\frac{t}{60} - 2,9498\right)}{\left(0,0094 \cdot \left(\frac{t}{60} - 2,9498\right) + 0,1161\right)}$$

$$t \geq 4776s, \quad T(t) = 423,15$$

Equation IV- 23

Le graphe ci-dessous compare l'évolution de la température en fonction du temps au modèle correspondant.

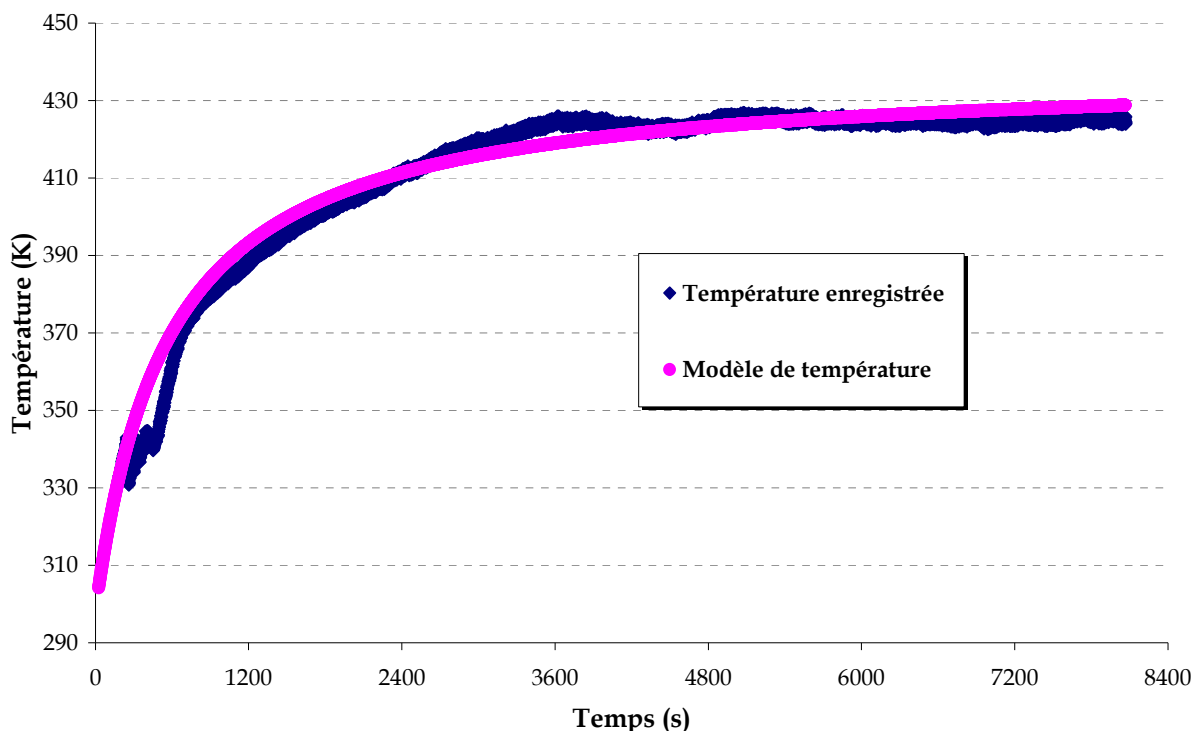


Figure IV- 14 : Evolution de la température (expérimentale et modèle) durant la période de chauffe

La température n'a été en fait mesurée qu'en sortie du lit fixe, mais comme indiqué dans le paragraphe 3.1., nous avons considéré que cette température était la même à chaque instant dans tout le réacteur.

b. Résultats du modèle et comparaison à l'expérience

La Figure IV-15 compare l'évolution de concentration du polluant dans le bac prédite par ce dernier modèle aux valeurs expérimentales. Elle montre que les deux profils ont la même allure : d'abord la concentration augmente, traduisant la désorption du phénol sous l'effet de l'augmentation de température de 25°C à 150°C, puis on observe une phase de décroissance due à l'oxydation. Cependant, le maximum prédit par le modèle se produit avant celui observé. Différentes approximations peuvent en être la cause :

- comme indiqué précédemment, les paramètres cinétiques ont été déterminés pour des conditions de vieillissement du charbon sûrement différentes de celles du procédé AD-OX en lit fixe,
- plusieurs autres paramètres (diffusivité effective de l'oxygène, coefficients de transfert de matière ...) n'ont pas été mesurés dans nos conditions, mais estimés à partir de relations empiriques,
- l'équilibre d'adsorption/désorption n'est peut être pas instantané localement (la cinétique de désorption ne serait pas si rapide par rapport à la diffusion du polluant),

- enfin la température ne doit pas être uniforme dans le réacteur.

Il faudrait donc dans un premier temps mieux quantifier les gradients de température pour pouvoir éventuellement intégrer un bilan thermique au système à résoudre, puis effectuer une optimisation multi-paramétrique (paramètres cinétiques, constante cinétique de désorption ...) pour mieux décrire encore le profil observé. Par manque de temps, nous n'avons pas pu faire ces améliorations qui nécessitent aussi de coupler à COMSOL Multiphysics un logiciel d'optimisation (comme le module spécifique « Optimisation Lab » qui n'était malheureusement pas disponible avec la licence utilisée).

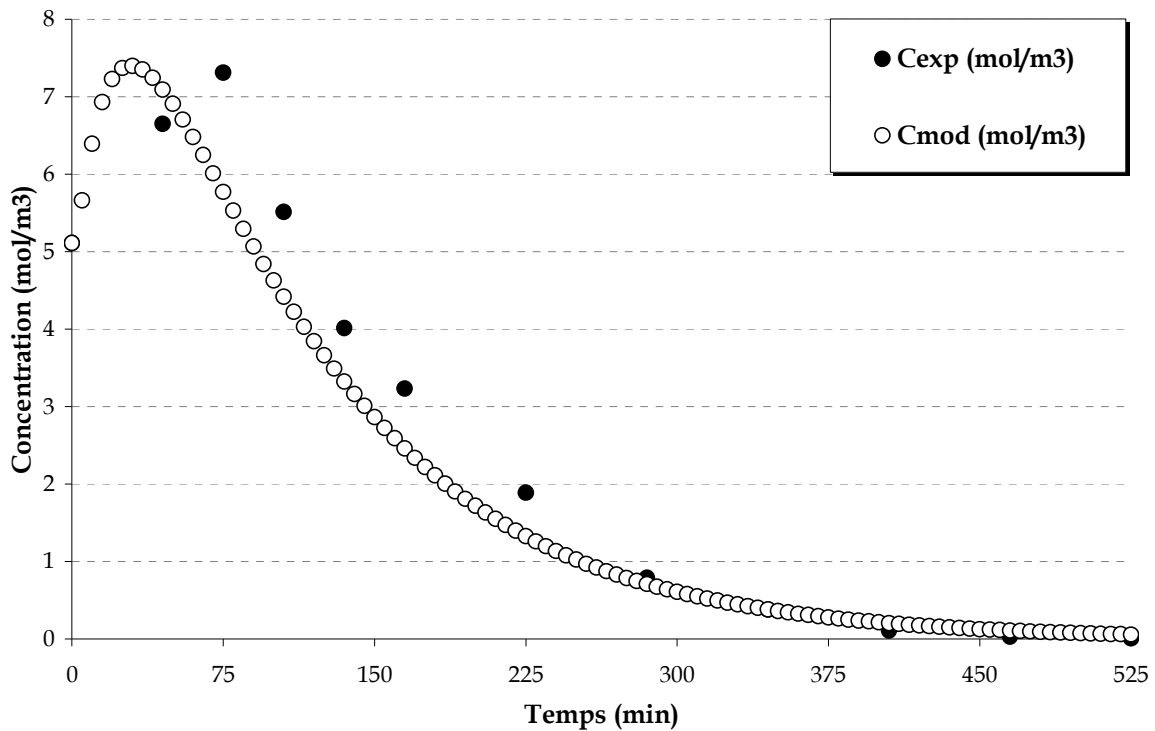


Figure IV- 15 : Evolution de la concentration de phénol dans le bac lors de l'étape d'oxydation (C_{exp} = profil de concentration expérimental - C_{mod} = profil simulé) - $m_{\text{CA}} (\text{F22}) = 7,23 \text{ g}$; $Q_{\text{L}} = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$; $Q_{\text{air}} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$; $C_0 = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$; $P_{\text{totale}} = 50 \text{ bar}$; $T = 423,15 \text{ K}$

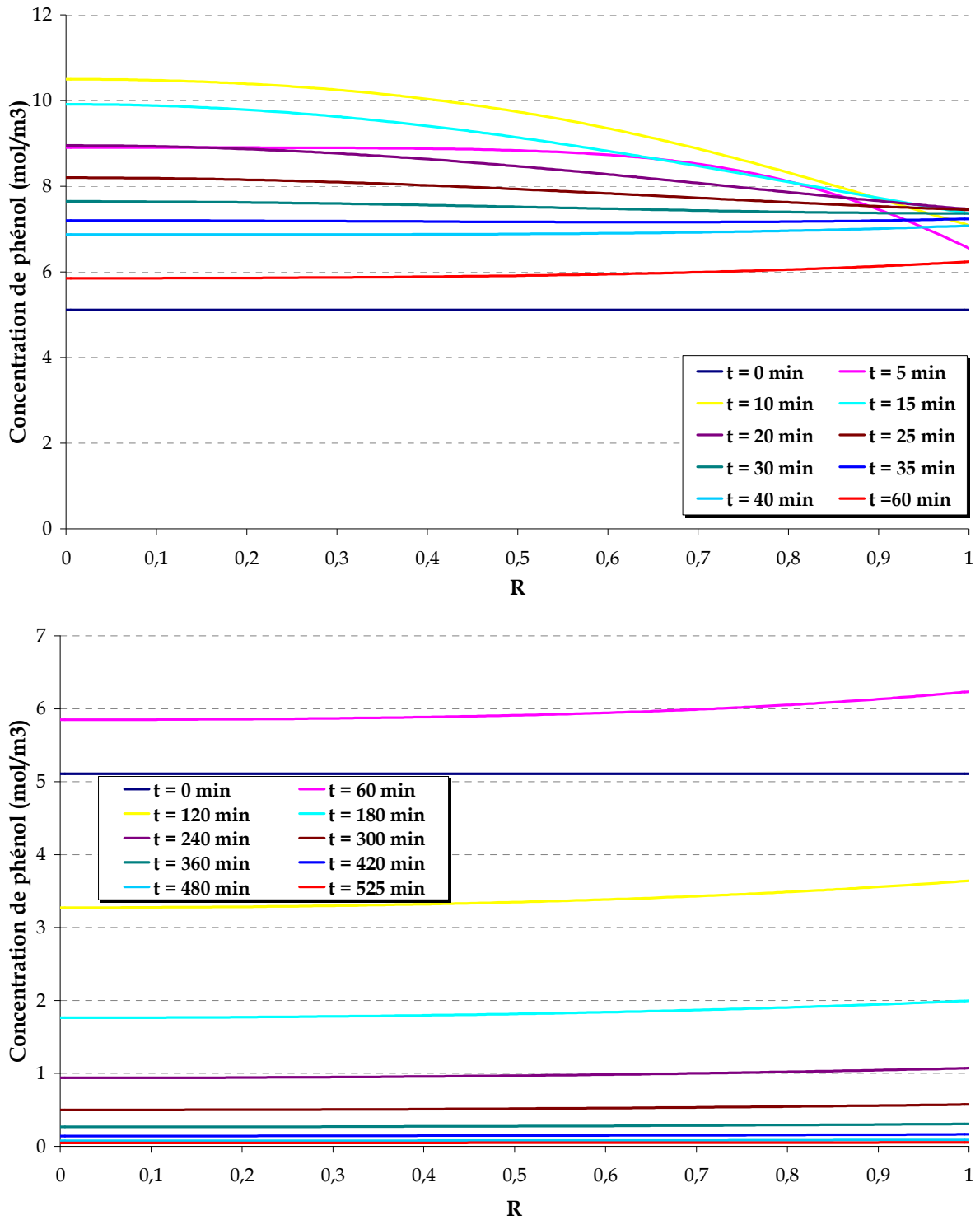


Figure IV- 16 : Profils de concentration de phénol dans le grain situé à la côte $x = 0,5$ du réacteur, pour différents temps d'oxydation ($R = r/r_p$, $x = z/L_R$) : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; $Q_L = 2,44$ L.h⁻¹ ; $Q_{air} = 30$ NL.h⁻¹ ; $(C_0)_{25^\circ C} = 5,31$ mol.m⁻³ ; $P_{totale} = 50$ bars ; $T = 423,15$ K

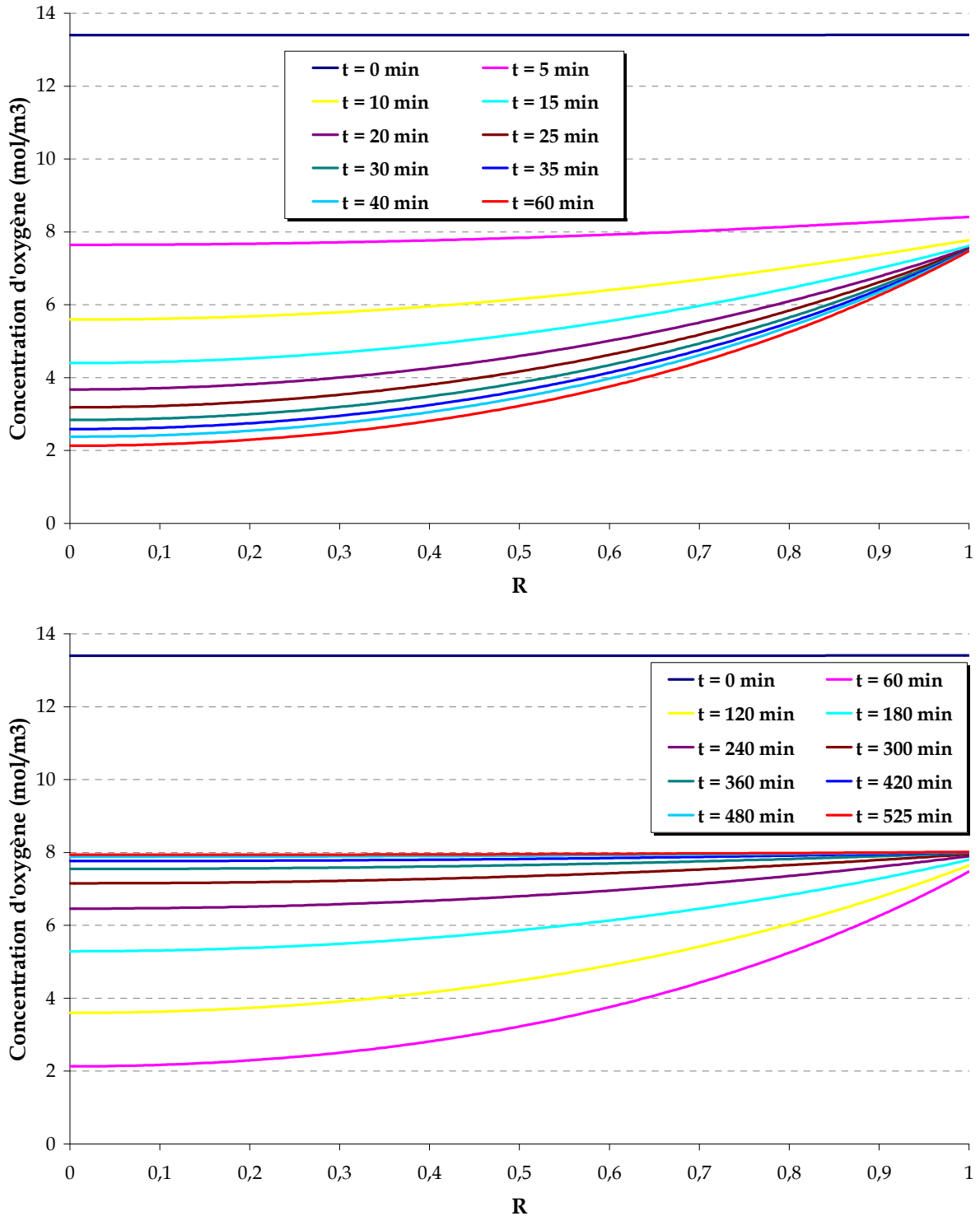


Figure IV- 17 : Profils de concentration d'oxygène dans le grain situé à la côte $x = 0,5$ du réacteur, pour différents temps d'oxydation ($R = r/r_p$, $x = z/L_R$) : m_{CA} (F22) = 7,23 g ; $Q_L = 2,44 \text{ L.h}^{-1}$; $Q_{air} = 30 \text{ NL.h}^{-1}$; $(C_0)_{25^\circ\text{C}} = 5,31 \text{ mol.m}^{-3}$; $P_{totale} = 50 \text{ bar}$; $T = 423,15 \text{ K}$

Les Figures IV-16 et IV-17 donnent les évolutions des concentrations de phénol et d'oxygène dans le grain à différents temps d'oxydation.

Au début, lors de la montée en température, la concentration de phénol augmente et présente un profil bombé au centre du grain (du fait de la désorption), alors que la

concentration d'oxygène diminue régulièrement. Ceci est d'abord dû au fait que la solubilité diminue avec la température jusqu'à 100°C, et ce de façon importante entre 25 et 75°C (cf. Equation IV-19) correspondant à l'élévation de température observée durant les cinq premières minutes de chauffe. Puis quand la température est suffisante pour que la réaction soit sensible les profils se creusent par la diffusion limitante. Comme attendu les gradients de concentration sont alors bien plus marqués pour l'oxygène que pour le polluant.

Après 60 minutes, la concentration du phénol diminue et celle de l'oxygène augmente car la vitesse de réaction a diminué et la limitation par diffusion est moins sévère.

4. Conclusion

La première partie de ce chapitre a concerné la modélisation des courbes de perçage sur les charbons neuf et après plusieurs cycles AD-OX. Nous avons pu montrer que la diffusion de surface était le mécanisme prédominant de transport du polluant dans le charbon neuf et que sa contribution était nettement plus faible pour le CA usagé. Par ailleurs, pour une concentration d'alimentation donnée, les courbes de perçage pouvant être décrites de façon satisfaisante en utilisant une diffusion effective équivalente (mais plus élevée que la valeur de diffusion poreuse estimée), il s'avère nécessaire de réaliser des expériences d'adsorption à différentes concentrations pour pouvoir estimer précisément les contributions de chacun des mécanismes de diffusion.

A partir de la courbe de perçage mais aussi d'expériences d'adsorption batch, nous avons aussi caractérisé les propriétés d'adsorption du CA à l'issue de la série de cycles AD-OX. Les valeurs des quantités maximales de phénol adsorbées et des constantes d'adsorption sur les CA neuf et usagé, à 25 et 150°C, sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Charbon actif	T = 25 °C	T = 150 °C
F22 neuf	$q_{\max} = 2,11 \text{ mol.kg}^{-1}$ $K = 4,08 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$	-
F22 usagé	$q_{\max} = 0,921 \text{ mol.kg}^{-1}$ (fixée d'après la valeur à 150°C) $K = 0,086 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$	$q_{\max} = 0,921 \text{ mol.kg}^{-1}$ $K = 0,027 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

Tableau IV- 2 : Paramètres de modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur F22 neuf et F22 usagé à T = 20 °C et T = 150 °C

Pour le CA usagé, nous avons ainsi déterminé l'évolution de la constante d'adsorption K en fonction de la température selon une loi de type :

$$K = K_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{Q_{\text{ads}}}{R \cdot T}\right), \text{ résultant en } K_{\infty} = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ et } Q_{\text{ads}} = 9,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La connaissance de cette loi d'évolution s'avère nécessaire pour pouvoir modéliser l'oxydation qui suit, puisqu'elle s'accompagne d'une désorption significative lors de la période de chauffe du réacteur.

Pour modéliser la dernière étape d'oxydation, nous avons développé des modèles de complexité croissante de façon à mieux interpréter les phénomènes. Nous avons mis en évidence que la diffusion de l'oxygène dans les pores du catalyseur était le phénomène limitant et que le réacteur à lit fixe avec recirculation se comportait dans les conditions étudiées comme un réacteur parfaitement mélangé.

Le dernier modèle d'oxydation développé, intégrant les variations de température en début d'oxydation, est encore perfectible mais décrit de façon convenable l'évolution de concentration du polluant dans le bac.

Il resterait donc à associer séquentiellement ces modèles de perçage et d'oxydation pour pouvoir dans les conditions réelles du procédé AD-OX optimiser le temps d'oxydation permettant de régénérer suffisamment le charbon tout en limitant le coût global de fonctionnement. Bien sûr cela exclurait pour l'instant les premiers cycles, l'évolution importante des propriétés du charbon se produisant durant la première oxydation n'ayant pu être modélisée.

Conclusion générale

Ce travail comportait trois objectifs principaux :

- 1- étudier la mise en œuvre et la modélisation du procédé AD-OX, proposé par le Laboratoire de Génie Chimique pour traiter des eaux industrielles contenant des produits organiques non biodégradables, en suivant au mieux l'évolution des charbons actifs les plus appropriés,
- 2- tester ce procédé sur du charbon actif préparé à partir de boues activées (projet REMOVALS), et estimer la pertinence de cette utilisation,
- 3- tester également ce procédé sur divers polluants et tout particulièrement sur des effluents réels issus de traitements d'eaux industrielles (projet PHARE).

Pour mener à bien ces trois tâches, la première étape de ce travail a consisté à concevoir, faire réaliser et mettre en œuvre, un mini-réacteur triphasique capable de réaliser séquentiellement les étapes d'adsorption à froid, avec circulation en continu d'eau polluée, puis oxydation, en batch liquide, à l'air sous pression et température, avec entre les deux un chauffage-pressurisation puis un refroidissement-dépressurisation. L'objectif d'enchaîner un maximum de cycles adsorption-oxydation nous a conduits à envisager un fonctionnement automatisé. L'analyse en ligne par spectrophotométrie, censée commander l'arrêt de l'adsorption et le début du chauffage, n'a pas fonctionné correctement pour des raisons d'encrassement de la cellule par l'eau polluée. Nous avons donc dû piloter le procédé manuellement, avec des prélèvements réguliers, ce qui a compliqué et beaucoup ralenti l'étude.

Le deuxième gros problème expérimental rencontré concerne la corrosion très rapide du réacteur en effluent industriel (chargé en chlorures). Malgré le rinçage et drainage post adsorption, l'oxydation à chaud a conduit à de multiples perforations du réacteur par une regrettable synergie charbon-chlorures-inox. Nous avons obtenu une série de 17 cycles (au prix de trois tronçons réacteur) qui permettent cependant d'avoir une vision claire de l'efficacité du procédé au long des recyclages.

L'étude des performances, en adsorption puis oxydation alternées, sur un polluant modèle avec un charbon commercial a précisé les caractéristiques fondamentales du procédé AD-OX. Des études préliminaires avaient déjà montré la faisabilité du procédé sur du charbon commercial, préalablement utilisé très longuement en oxydation en voie humide en réacteur continu à lit fixe (Creangă, 2007). Il apparaissait que ce charbon, après 400h d'oxydation continue, avait des propriétés d'adsorption très dégradées par rapport à du charbon neuf.

Ce travail a permis de préciser l'historique de cette dégradation: c'est malheureusement dès la première oxydation, qui suit la première adsorption en lit fixe, que le charbon perd une grande partie de son pouvoir adsorbant (environ 80%). Ce résultat est d'ailleurs le principal point commun des divers essais (sur des charbons très différents et sur des polluants également très différents): les charbons sont très dégradés en tant qu'adsorbants dès la première l'oxydation qui suit la première adsorption. Les polluants adsorbés participent à cette dégradation,

puisqu'elle est beaucoup moins marquée en traitement oxydant sans adsorption préalable.

Les séries de cycles suivants (de 5 à 16 selon les charbons) ne montrent pas d'évolution ultérieure significative, ce qui laisse une chance de viabilité au procédé de régénération à l'air et sous pression et température.

De nombreuses mesures sur ces charbons neufs et usagés aident à mieux appréhender ce phénomène : densité, BET porosité, ATG, EDX, caractérisation des fonctions de surface, pH au point de charge nulle...

Dans le cas du phénol comme polluant modèle, le phénomène d'oligomérisation consécutive à l'adsorption en milieu oxydant est bien connu : des molécules plus lourdes que le phénol restent dans la porosité du charbon (qu'elles soient irréversiblement adsorbées ou bloquées par leur taille). Par ailleurs dans tous les cas, autres polluants, autres charbons, la perte de masse à haute température dans l'ATG indique un dépôt de produits peu volatils. Enfin, comme d'autres auteurs l'ont observé, une faible partie du charbon est consommée, que ce soit par ses fonctions de surface (vérifié) ou par le carbone lui-même. Ces divers phénomènes modifient la texture poreuse : moins de microporosité par bouchage des plus petits pores, mésoporosité à peu près conservée par balance consommation de CA-dépôt de lourds.

Pour les autres polluants, Tartrazine et effluents industriel, les résultats sont comparables même si rien ne prouve que la dégradation du charbon comme adsorbant soit de même nature. Cependant la similarité dans l'évolution du charbon quelles que soient les molécules dégradées laissent penser que ce charbon subit une oxydation (observée même sans polluant) qui modifie ainsi sa structure et par là même ses propriétés physiques et chimiques. Dans les deux cas (tartrazine et effluent réel) l'adsorption sur charbon neuf est moins favorable, probablement en raison de la diffusion beaucoup plus sévère avec des grosses molécules de polluants ; par contre l'oxydation et l'adsorption sur les cycles suivants sont relativement efficaces en comparaison.

L'étude des performances en procédé AD-OX de charbons issus de boues activées, préparés par l'Imperial College London, a montré la difficulté de produire des charbons de performances comparables aux charbons commerciaux à partir de boues activées. Les matériaux ainsi préparés ont des forts taux de cendres, des surfaces spécifiques modestes et de ce fait des propriétés d'adsorption assez réduites par rapport aux charbons commerciaux. Notons cependant qu'ils adsorbent beaucoup plus que leur surface ne laisserait prévoir. Par contre leur dégradation comme adsorbants semble encore plus forte que les charbons commerciaux, ce qui les rend inaptes à l'utilisation dans le procédé AD-OX : aux faibles coûts de production annoncés ils ne devraient être utilisés qu'une fois : en adsorption classique (unique) et non régénérés. On peut aussi envisager une utilisation en tant que catalyseur d'oxydation continue, en effet leur forte teneur en fer doit être à l'origine de propriétés catalytiques convenables.

Du point de vue modélisation, nos résultats sont intéressants à divers titres :

- la simulation de l'étape d'adsorption a montré que la diffusion reste l'étape limitante malgré une diffusivité très fortement accélérée par la diffusion de surface du phénol sur les pores du charbon actif (par rapport à la diffusion dans le volume des pores). Cette limitation diffusionnelle est nettement moins marquée en adsorption sur charbon usagé.
- La modélisation de l'oxydation catalytique peut être obtenue avec une précision acceptable, sans aucune identification de paramètre, en utilisant des lois cinétiques obtenues en autoclave et des corrélations classiques pour les différents paramètres de transfert.

Il est intéressant de noter que le réacteur à lit fixe contenu dans la boucle de recyclage se comporte approximativement comme un réacteur parfaitement mélangé, les gradients axiaux étant très faibles par rapport aux évolutions temporelles. Lors de l'oxydation les étapes de désorption préalable puis d'oxydation prépondérante sont très bien mises en évidence. Nous disposons donc d'un outil qui pourrait permettre l'optimisation de la durée des étapes successives d'adsorption et d'oxydation.

L'étude des effluents réels, bien que très perturbée par les phénomènes de corrosion, a montré que le procédé AD-OX est applicable pour ramener la DCO de l'effluent aux nouvelles normes de rejet, malgré la forte perte d'adsorption inhérente à la première oxydation. L'étude économique, proposée par SarpI à la suite de ce travail, montre que pour un procédé mis en œuvre à 15 bars, le gain sur l'achat de charbon actif est bien supérieur au coût des consommables (vapeur d'eau de chauffage et air comprimé pour l'oxydation). Le seul problème, de taille, reste la corrosion qui peut demander des matériaux très onéreux. Nous pensons qu'un gainage en téflon pourrait suffire à isoler l'inox des chlorures et à empêcher le contact charbon inox qui rend ce dernier particulièrement vulnérable aux chlorures. Ce problème doit bien sur être traité par des spécialistes, ce qui pourrait redonner beaucoup de perspectives économiques au procédé classique à oxydation en voie humide.

Rappelons toutefois que les multiples tentatives du Laboratoire pour trouver des alternatives à l'oxydation à l'air (Fenton, photo Fenton, photocatalyse, électrochimie....) ont provisoirement abouti à proposer l'électrochimie comme meilleure technique de régénération du charbon actif pour le traitement séquentiel d'eau phénolée. La régénération in situ du charbon actif reste donc une perspective industrielle d'avenir en traitement des eaux.

Ce chapitre principal a présenté et fourni une première analyse des résultats de la mise en œuvre du procédé AD-OX sur trois polluants très différents et sur trois charbons actifs, deux commerciaux et un, plus original, issu de boues activées. Dans un souci de logique ces résultats n'ont pas été présentés par ordre chronologique mais par complexité croissante des polluants dans l'effluent. De très nombreuses difficultés sont apparues durant l'étude expérimentale : en particulier au niveau analytique les mesures par spectrophotomètre en sortie qui devaient permettre l'automatisation de la fin d'adsorption n'ont pas fonctionné. Le mode automatique qui aurait permis un fonctionnement continu jour et nuit n'a donc pas pu être utilisé. Plus grave, les effluents industriels se sont avérés extrêmement corrosifs, même avec drainage et rinçage avant oxydation. Il semblerait que la conjonction chlorures-

charbon actif soit particulièrement corrosive pour l'acier inoxydable au voisinage des soudures. Notre fournisseur n'ayant pas la compétence pour traiter ce problème, nous avons choisi de persister en remplaçant le tronçon à chaque perforation. Nous avons cependant dû limiter l'étude de ce milieu à une série de 17 cycles consécutifs qui ont « consommé » trois réacteurs.

En termes d'efficacité du procédé les résultats sont assez comparables sur les trois polluants : la régénération du charbon actif comme adsorbant par oxydation à l'air à chaud et sous pression est très décevante, puisque plus de 80% de la capacité d'adsorption est perdue dès la première utilisation complète de l'adsorbant. Par contre après cette forte détérioration les propriétés réduites d'adsorption se conservent sans trop d'aggravation.

L'explication précise de cette dégradation des propriétés d'adsorption des charbons n'a pu être fournie malgré de nombreuses analyses montrant l'évolution de la texture, avec réduction de la microporosité et perte en masse significative à l'ATG, tout ceci étant caractéristique de pores obstrués par des produits lourds. Ce comportement assez comparable indépendamment des polluants traités pourrait cependant provenir de phénomènes différents : l'oxydative coupling qui génère des oligomères à partir de phénols est souvent cité mais peu expliqué en détails, alors que pour la tartrazine et l'effluent réel chargé de très grosses molécules il est probable que la désorption, après oxydation produisant des espèces lourdes, sera également très compliquée par l'encombrement des pores.

Pour des raisons de temps (et de résistance chimique des matériaux !) nous n'avons pu multiplier les cycles (ce qui aurait pu apporter comme connaissance scientifique) au détriment d'autres polluants et d'autres charbons. La société SarpI, filiale de Véolia, partenaire du projet PHARE a utilisé nos données sur l'effluent réel dans une évaluation économique. Cette estimation montrait que, malgré le peu d'efficacité de la régénération, le procédé AD-OX serait rentable à la condition de résoudre à moindre coût le problème de la corrosion : le gain de charbon, utilisable jusqu'à 2,5 fois sa capacité nominale, comme validé dans nos essais, est bien supérieur à la consommation de vapeur d'eau pour chauffer et d'air comprimé pour oxyder.

La première partie de ce chapitre a concerné la modélisation des courbes de perçage sur les charbons neuf et après plusieurs cycles AD-OX. Nous avons pu montrer que la diffusion de surface était le mécanisme prédominant de transport du polluant dans le charbon neuf et que sa contribution était nettement plus faible pour le CA usagé. Par ailleurs, pour une concentration d'alimentation donnée, les courbes de perçage pouvant être décrites de façon satisfaisante en utilisant une diffusion effective équivalente (mais plus élevée que la valeur de diffusion poreuse estimée), il s'avère nécessaire de réaliser des expériences d'adsorption à différentes concentrations pour pouvoir estimer précisément les contributions de chacun des mécanismes de diffusion.

A partir de la courbe de perçage mais aussi d'expériences d'adsorption batch, nous avons aussi caractérisé les propriétés d'adsorption du CA à l'issue de la série de cycles AD-OX. Les valeurs des quantités maximales de phénol adsorbées et des

constantes d'adsorption sur les CA neuf et usagé, à 25 et 150°C, sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Charbon actif	T = 25 °C	T = 150 °C
F22 neuf	$q_{\max} = 2,11 \text{ mol.kg}^{-1}$ $K = 4,08 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$	-
F22 usagé	$q_{\max} = 0,921 \text{ mol.kg}^{-1}$ (fixée d'après la valeur à 150°C) $K = 0,086 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$	$q_{\max} = 0,921 \text{ mol.kg}^{-1}$ $K = 0,027 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

Tableau IV - 1 : Paramètres de modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur F22 neuf et F22 usagé à T = 20 °C et T = 150 °C

Pour le CA usagé, nous avons ainsi déterminé l'évolution de la constante d'adsorption K en fonction de la température selon une loi de type :

$$K = K_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{Q_{\text{ads}}}{R \cdot T}\right), \text{ résultant en } K_{\infty} = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-3} \text{ et } Q_{\text{ads}} = 9,92 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

La connaissance de cette loi d'évolution s'avère nécessaire pour pouvoir modéliser l'oxydation qui suit, puisqu'elle s'accompagne d'une désorption significative lors de la période de chauffe du réacteur.

Pour modéliser la dernière étape d'oxydation, nous avons développé des modèles de complexité croissante de façon à mieux interpréter les phénomènes. Nous avons mis en évidence que la diffusion de l'oxygène dans les pores du catalyseur était le phénomène limitant et que le réacteur à lit fixe avec recirculation se comportait dans les conditions étudiées comme un réacteur parfaitement mélangé.

Le dernier modèle d'oxydation développé, intégrant les variations de température en début d'oxydation, est encore perfectible mais décrit de façon convenable l'évolution de concentration du polluant dans le bac.

Il resterait donc à associer séquentiellement ces modèles de perçage et d'oxydation pour pouvoir dans les conditions réelles du procédé AD-OX optimiser le temps d'oxydation permettant de régénérer suffisamment le charbon tout en limitant le coût global de fonctionnement. Bien sûr cela exclurait pour l'instant les premiers cycles, l'évolution importante des propriétés du charbon se produisant durant la première oxydation n'ayant pu être modélisée.

Le procédé proposé au cours de cette étude alterne des cycles d'adsorption et d'oxydation sur charbon actif. De nombreuses études antérieures ont permis de montrer l'efficacité du charbon actif en tant que catalyseur pour oxyder du phénol, toutes s'accordant pour constater des modifications de ses propriétés physiques et chimiques dès la première oxydation. Par contre, peu s'intéressent à la tenue de ce matériau dans le temps suite à plusieurs cycles d'adsorption et d'oxydation, démarche qui permettrait ainsi de répondre à la question suivante : « Un charbon actif peut-il multiplier ses capacités d'adsorption initiales en subissant un grand

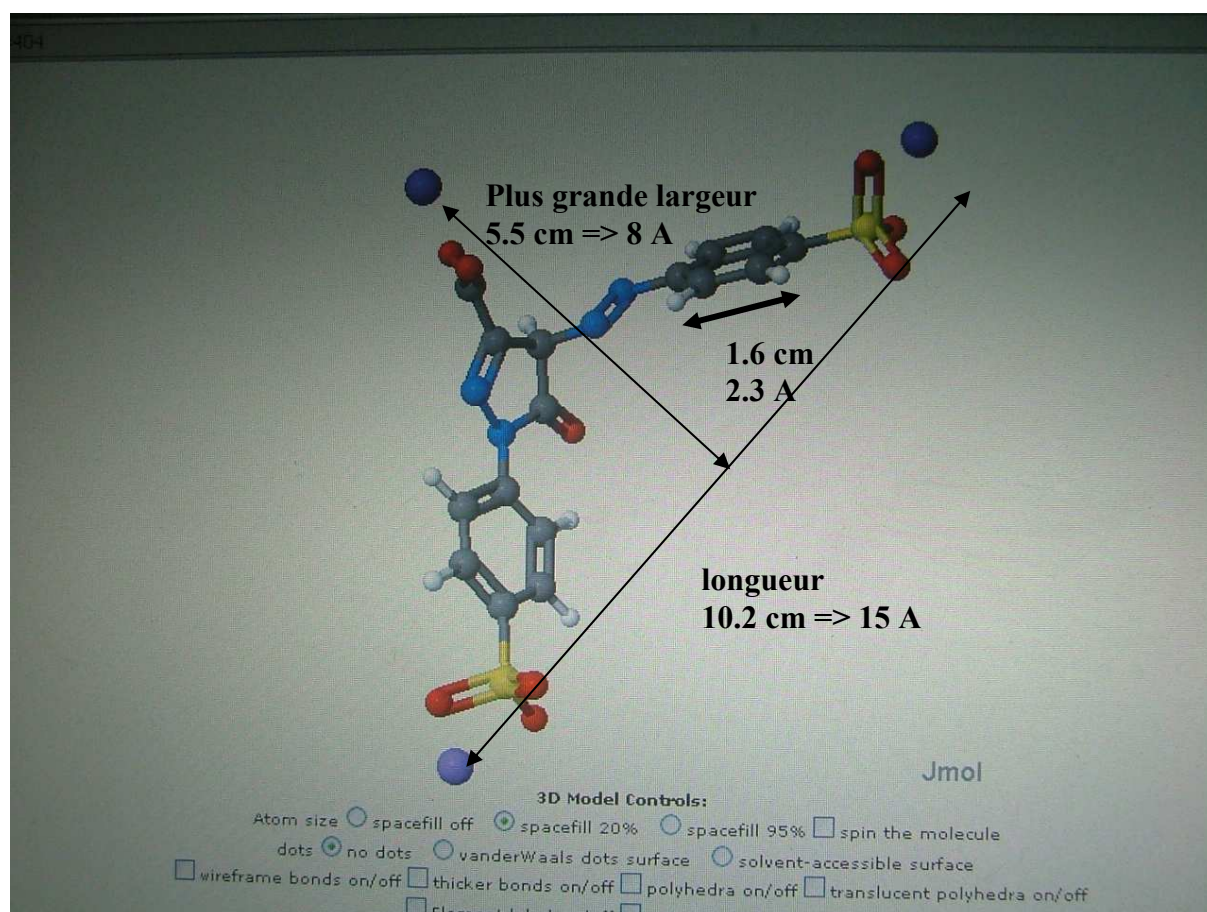
nombre de cycles d'adsorption/régénération par oxydation ? ». Cette étude a donc eu pour objectif d'enchaîner des cycles pour étudier l'évolution des performances de différents charbons au cours du temps dans des conditions de séquençages variables et pour différents types d'effluents : un effluent modèle aromatique (phénol), un effluent modèle coloré (tartrazine) et un effluent industriel réel constitué de molécules récalcitrantes et alcalins.

Pour les trois types d'effluents traités, l'enchaînement des cycles AD-OX conduit à des performances similaires. Dès le premier cycle, le charbon actif perd fortement en capacité d'adsorption mais ses performances diminuent ensuite très progressivement. Dans chaque cas, des analyses ATG et des analyses structurales ont montré que les charbons se dégradent fortement. Plusieurs pistes ont été proposées : la détérioration des fonctions de surface, le couplage oxydant dans le cas du phénol mais la similarité dans l'évolution du charbon quelques soient les molécules dégradées laissent penser que ce charbon subit une combustion qui modifie ainsi sa structure et par la même ses propriétés physiques et chimiques.

Annexes

Annexe 1 : Détermination de la taille de la tartrazine

Pour rentrer dans un pore, la molécule de tartrazine va devoir « s'orienter » de façon à placer sa plus grande dimension (longueur) dans le sens du pore, c'est donc sa largeur qu'il faudra comparer à la largeur des pores. Dans la figure* qui suit, la molécule est placée de manière à faire apparaître sa plus grande largeur : cette largeur est de l'ordre de 9 Å. Les micropores sont les pores de diamètre inférieur à 20 Å, une partie de cette microporosité n'est donc pas accessible à cette molécule. Pour être plus précis, il faut regarder la répartition en taille de pores donnée par l'analyse structurale et en particulier la proportion de pores de dimension inférieure à 10.



* Source figure : <http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=404#>

Annexe 2 : Protocole opératoire et schéma de l'installation AD-OX

1. Vérifier que toutes les vannes sont fermées
2. Mettre en tension de l'installation
 - a) Soulever **Général** sur le panneau
 - b) Soulever **Prise de courant**
3. Ouvrir la vanne d'air comprimé pour faire fonctionner les électrovannes
4. Soulever **EV** et **Instrumentations** sur le panneau

5. **Adsorption**
 - a) Mettre les **electro-vannes EV-1** et **EV-2** sur la position **ADS**
 - b) Fermer la vanne manuelle **VM-1**
 - c) Mettre en marche la pompe d'alimentation
 - i. Soulever **Pompe Alimentation** sur le panneau
 - ii. Choisir la fréquence sur le panneau
 - iii. Régler la pompe pour avoir le débit adéquat sur la pompe 0,23L/h (Fréquence 10Hz, graduation sur 10)
 - d) Vérifier à tout moment le niveau de solution dans le bac d'alimentation pour qu'il ne soit vide.
 - e) Fin d'oxydation
 - f) Vider le bac d'alimentation R-101

6. **Remplissage du bac d'alimentation - Mise en pression - Oxydation**
 - a) Ouvrir les vannes manuelles **VM7** et **VM8** (équilibre de pression pour éviter que l'eau ne passe dans les déverseurs)
 - b) Ouvrir les déverseurs **PRC1** et **PRC2** (Ouverture = 0%)
 - c) Mettre l'electro-vanne EV-1 sur **OXY**, laisser EV-2 sur **ADS**
 - d) Mettre la pompe d'alimentation à un débit élevé (par exemple : fréquence 40Hz, graduation 90) pour éviter de saturer le charbon
 - e) Mettre 400mL de solution dans le bac d'alimentation
 - f) Laisser le système tourné pour remplir le bac d'oxydation R-103
 - g) Fin du remplissage

7. **Oxydation**
 - a) Fermer toutes les vannes VM7 et VM8
 - b) Fermer les déverseurs **PRC1** et **PRC2** sur le panneau
 - c) Mettre l'electro-vanne EV-2 sur **OXY** : la solution tourne en boucle fermée dans le système
 - d) Régler le débit de la pompe à 2,44L/h (fréquence 30Hz, graduation 30)
 - e) Allumer le système de refroidissement :
 - i. Mettre la consigne à environ 167°C (ce qui nous permet d'avoir 150°C en sortie de réacteur)

- ii. Mettre la fréquence de la pompe de circulation à 30Hz par exemple pour faire circuler l'huile chaude dans la double enveloppe et chauffer ainsi le système
- f) Ouvrir la bouteille d'air synthétique et mettre la lecture de la pression au tour de 55 bars.
- g) Réguler le débitmètre d'air à 30NL/h

Remarque : Il est nécessaire de monter en pression en même temps que la montée en température afin d'éviter l'évaporation de la solution.

Quand la pression atteint la valeur de la consigne (environ 55 bars), le débitmètre indique une valeur nulle. S'il ya une fuite, le débitmètre indiquera le débit de la fuite.

- h) Quand on atteint la pression de consigne, ouvrir le déverseur 1 sur le panel de control (PRC 02) pour réguler la pression du système jusqu'à 50 bar, en observant toujours les indicateurs de pression. Il faut l'ouvrir lentement pour éviter de dégonfler tout le système (environ à 39 % fermeture, ça dépend de la consigne donnée sur la bouteille d'air synthétique).
- i) Laisser le système tourné jusqu'à la fin d'oxydation

8. Arrêt :

- a) Arrêter le chauffage : Baisser la température de consigner à environ 30 °C.
- b) Ouvrir l'eau de refroidissement (vanne manuelle)
- c) Laisser refroidir au moins jusqu'à 50 °C.
- d) Fermer la vanne d'eau de refroidissement.
- e) Arrêter l'alimentation d'air : Fermer la bouteille d'air et mettre le débitmètre à 0.
- f) Mettre en zéro les deux pompes et les arrêter.
- g) Dégonfler le système en ouvrant complètement le déverseur 2 (mais lentement).
- h) Vidanger à l'aide du bac de vidange
- i) Eteindre les systèmes de chauffage et refroidissement.
- j) Arrêter l'alimentation d'électricité au système.

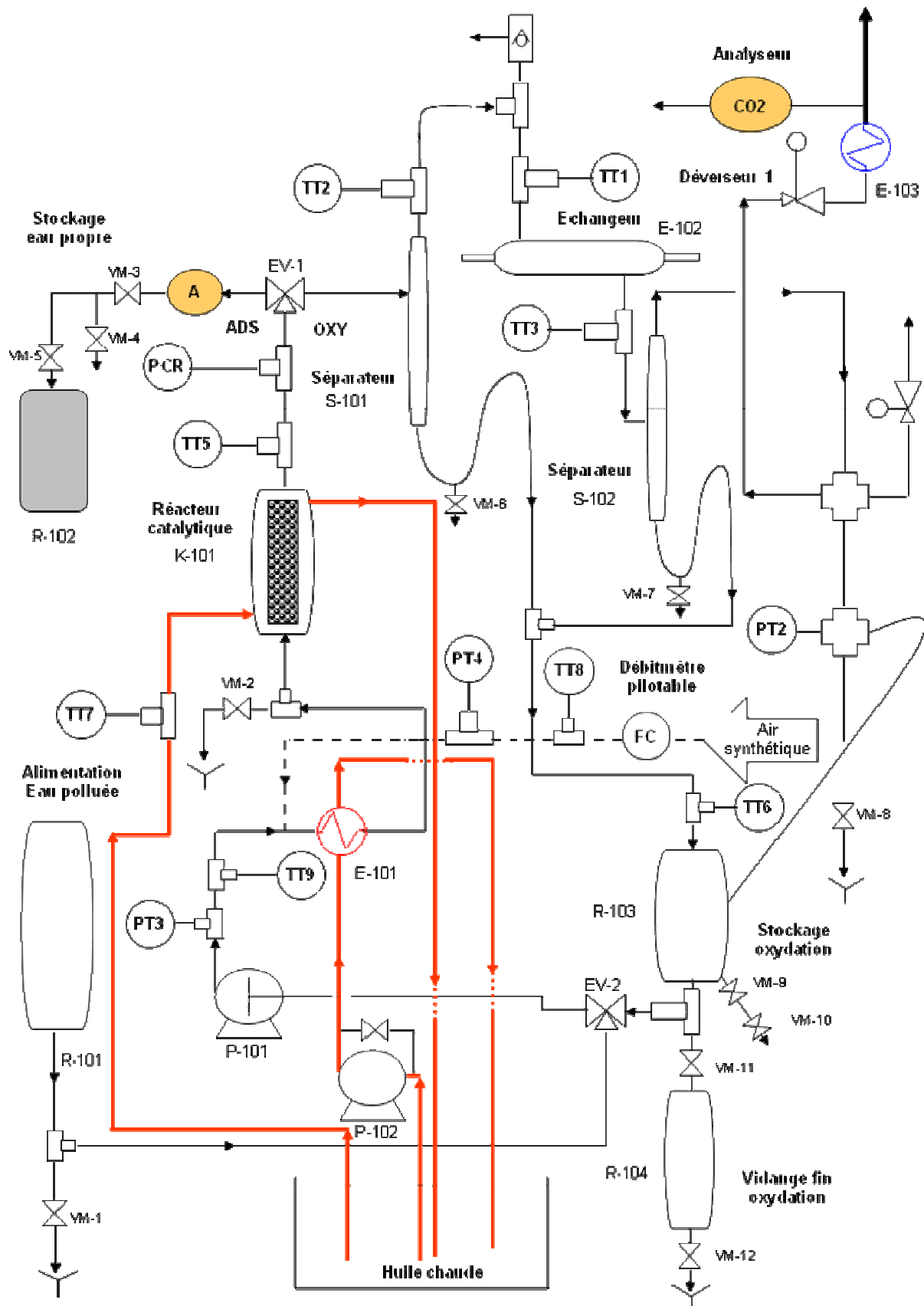


Schéma de l'installation AD-OX

Annexe 3 : Régression de la courbe de perçage sur le CA F22 neuf

Différentes optimisations ont été en fait réalisées, qui sont aussi explicitées dans le chapitre IV, § 2.5.3. :

- Identification de la diffusivité effective du polluant ($D_{e,A}$) seule, en utilisant les paramètres de Langmuir (q_{\max} et K) obtenus à partir de l'isotherme (Cmod1).
- Identification des trois paramètres $D_{e,A}$, q_{\max} et K simultanément (Cmod2).
- Identification de K et $D_{e,A}$, en fixant q_{\max} à la capacité d'adsorption du charbon à la concentration d'alimentation, calculée par intégration de la courbe de perçage (Cmod3).

1) Comparaison des résultats des différentes optimisations

Optimisation		q_{\max} identifiée (mol.kg ⁻¹)	K identifiée (m ³ .mol ⁻¹)	$D_{e,A}$ identifiée (m ² .s ⁻¹)	Critère obtenu
Cmod1	$q_{\max} = q_{\max}$ (isotherme) = 2,11 mol.kg ⁻¹ $K = K$ (isotherme) = 4,08 m ³ .mol ⁻¹ $D_{e,A}$ à identifier (valeur initiale : $D_{e,A} = 4,52.10^{-10}$ m ² .s ⁻¹)	-	-	3,47.10 ⁻⁹	1,84
Cmod2	q_{\max} , K et $D_{e,A}$ à identifier (valeurs initiales : $D_{e,A} = 199.10^{-10}$ m ² .s ⁻¹ , $q_{\max} = 3,24$ mol.kg ⁻¹ , $K = 0,57$ m ³ .mol ⁻¹)	1,90	12,51	2,51.10 ⁻⁹	0,80
Cmod3	$q_{\max} = q_{e, \text{expérience}} = 1,90$ mol.kg ⁻¹ K et $D_{e,A}$ à identifier (valeurs initiales : $D_{e,A} = 2,47.10^{-10}$, m ² .s ⁻¹ , $K = 4,567$ m ³ .mol ⁻¹)	-	15,49	2,66.10 ⁻⁹	0,76

Tableau A3 - 1 : Résultats des optimisations : diffusivité effective et paramètres du modèle de Langmuir

Ces résultats préliminaires montrent bien que l'optimisation n'est pas parfaite : mis à part le premier cas, où la solution pour la diffusivité est unique, les autres optimisations à 2 et 3 paramètres ne donnent pas l'optimum absolu puisque paradoxalement le résultat obtenu avec 3 paramètres ajustables est moins bon (critère supérieur) qu'avec 2. Pour tenter d'appréhender cet aspect une étude de sensibilité a été menée dans le seul cas de deux paramètres ajustables.

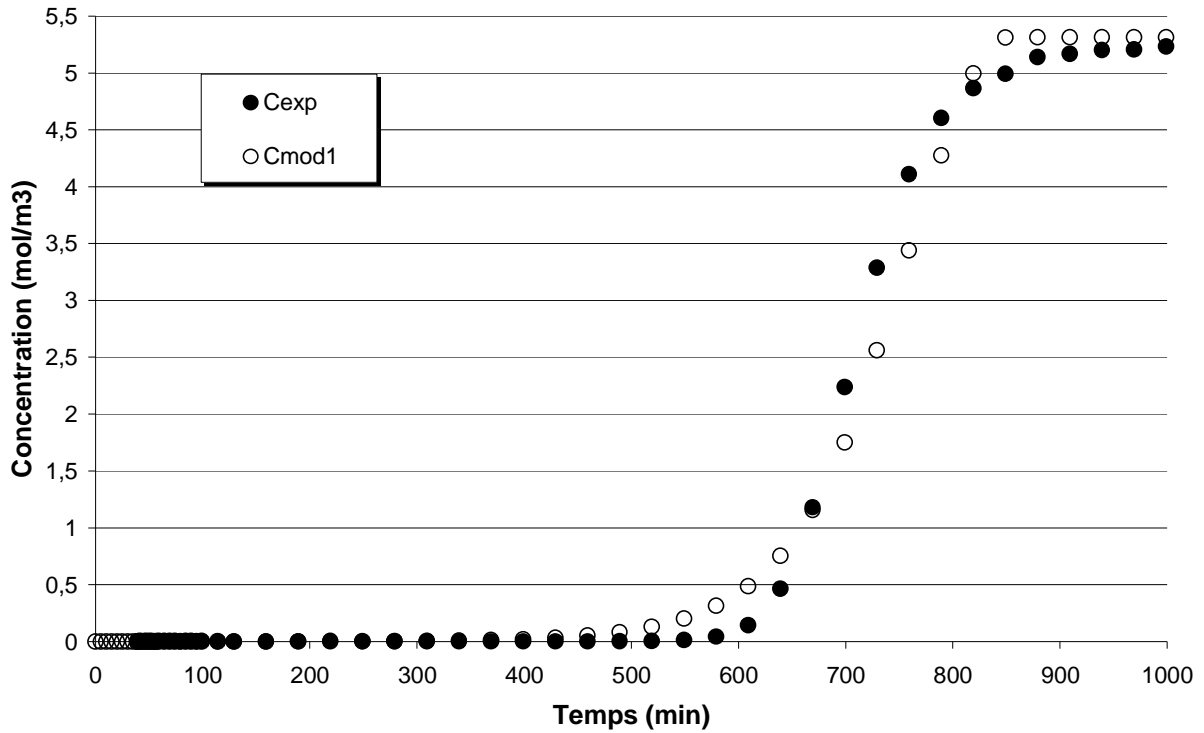


Figure A3 - 1 : Simulation du perçage sur charbon neuf après optimisation de la diffusivité effective seule - Comparaison à l'expérience

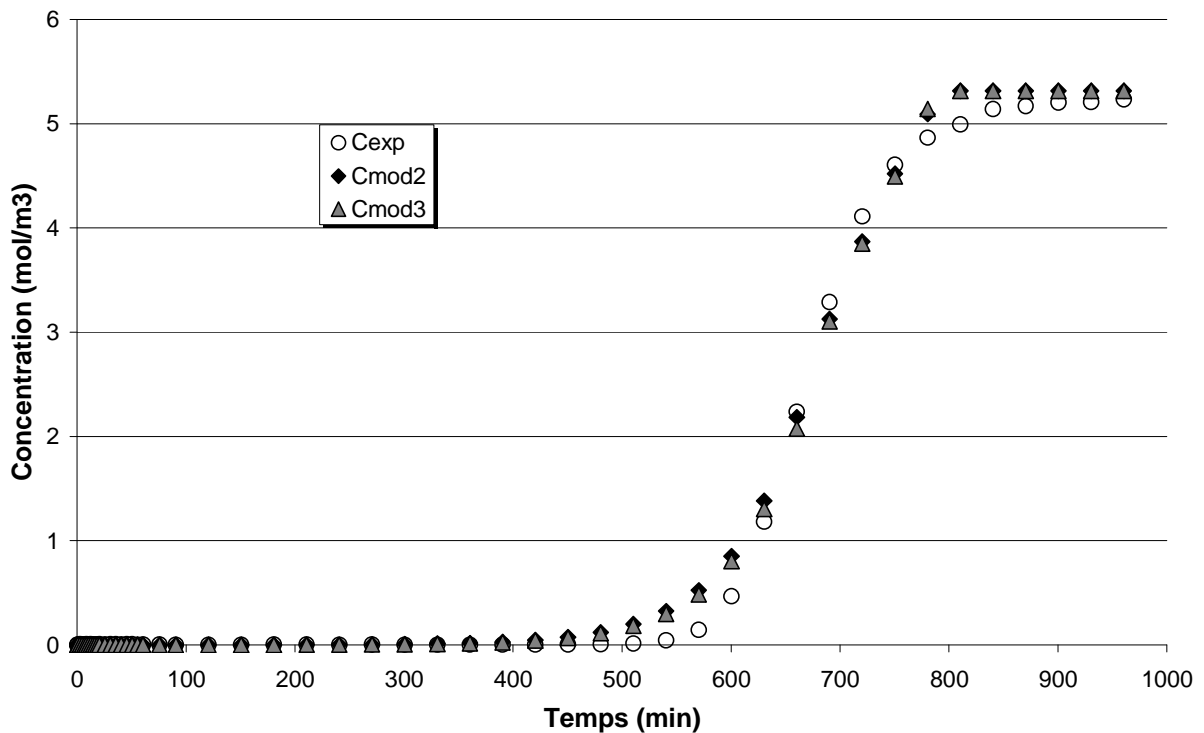


Figure A3 - 2 : Simulations du perçage sur charbon neuf après optimisation de q_{max} , K et $D_{e,A}$ (Cmod2) et de K et $D_{e,A}$ (Cmod3) - Comparaison à l'expérience

2) Etude de sensibilité

Cette étude a donc été réalisée dans le cas de l'optimisation Cmod3 en changeant les valeurs d'initialisation des paramètres. Elle montre qu'un même critère est obtenu pour des valeurs différentes des paramètres, même si ces valeurs restent du même ordre de grandeur.

$q_{\max} = 1,90 \text{ mol.kg}^{-1}$ fixé Initialisation	K identifiée ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)	$D_{e,A}$ identifiée ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	Critère obtenu
$K = 4,567 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ $D_{e,A} = 2,47.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	15,49	$2,66.10^{-9}$	0,76
$K = 0,567 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ $D_{e,A} = 5,43.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	15,75	$2,66.10^{-9}$	0,76
$K = 3,567 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ $D_{e,A} = 1,81.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	12,19	$3,35.10^{-9}$	0,77
$K = 10,567 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ $D_{e,A} = 2,71.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	16,25	$2,59.10^{-9}$	0,75
$K = 2,567 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ $D_{e,A} = 5,43.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	17,51	$2,56.10^{-9}$	0,75
$K = 4,567 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ $D_{e,A} = 2,47.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	13,50	$2,56.10^{-9}$	0,77

Tableau A3 - 2 : Etude de sensibilité du modèle en faisant varier les valeurs d'initialisation

Annexe 4 : Résolution du modèle de réacteur parfaitement mélangé par la méthode des collocations orthogonales (oxydation à température constante)

1) Système d'équations à résoudre

Le modèle proposé repose sur les bilans dynamiques écrits pour l'oxygène et le phénol dans les grains de catalyseur et en phase liquide, auxquels se rajoute le bilan en phénol dans le bac mélangeur

○ Bilan dans le grain (sphérique)

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{D_{e,A}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - R_A \quad (1)$$

$$q = q_{\max} \frac{KC_A}{1 + KC_A} \quad (\text{mol/kg}_{CA}) \quad \forall r, \forall t \quad (2)$$

$$R_A = kC_A x_B^\alpha \quad (\text{mol/m}^3_{CA}/\text{s})$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{D_{eB}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) - 7 \times R_A \quad (3)$$

○ Bilan dans le liquide intergranulaire

$$\varepsilon_{L,\text{ext}} V_R \frac{dC_{LA}}{dt} = -D_{e,A} (1 - \varepsilon_B) V_R \frac{6}{d_p} \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r=d_p/2} + Q_L (C_b - C_{LA}) \quad (4)$$

$$C_{LB} = \left(C_{LB,\text{sat}} \right)_{\text{entrée}}$$

○ Bilan dans le bac mélangeur (phénol)

$$V_b \frac{dC_b}{dt} = Q_L (C_{LA} - C_b) \quad (5)$$

Conditions initiales

$$\forall r, \forall z \quad C_A = C_{LA} = C_b = (C_0)_{150^\circ\text{C}} = C'_0$$

$$\forall r, \forall z \quad q_A = q_{\max} \frac{KC'_0}{1 + KC'_0}$$

$$\forall r, \forall z \quad C_B = C_{LB} = C_{LB,\text{sat}}$$

Conditions limites

$$r = 0, \quad \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = 0$$

$$r = r_p, \quad C_A = C_{LA}$$

2) Normalisation

Elle utilise les variables adimensionnelles suivantes :

$$q^* = \frac{q}{q_{\max}} \quad R = \frac{2r}{d_p} \quad C_i^* = \frac{C_i}{C'_0} \quad T = \frac{4D_{e,A}t}{d_p^2}$$

Les équations (1) à (5) deviennent alors :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_A^*}{\partial T} + \frac{\rho_p q_{\max}}{C'_0} \frac{\partial q_A^*}{\partial T} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C_A^*}{\partial R} \right) - \frac{d_p^2}{4D_{e,A}C'_0} R_A \quad (1^*)$$

$$q_A^* = \frac{KC_A^*}{\frac{1}{C'_0} + KC_A^*} \quad (2^*)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_B^*}{\partial T} = \frac{D_{e,B}}{D_{e,A}} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C_B^*}{\partial R} \right) - \frac{7d_p^2}{4D_{e,A}C'_0} R_A \quad (3^*)$$

$$\varepsilon_{\text{Lext}} V_R \frac{dC_{LA}^*}{dT} = -3(1 - \varepsilon_B) V_R \left(\frac{\partial C_A^*}{\partial R} \right)_{R=1} + \frac{Qd_p^2}{4D_{e,A}} (C_b^* - C_{LA}^*) \quad (4^*)$$

$$V_b \frac{dC_b^*}{dT} = \frac{Qd_p^2}{4D_{e,A}} (C_{LA}^* - C_b^*) \quad (5^*)$$

3) Méthode de collocation orthogonale

Cette méthode, développée par Villadsen et Stewart [1967], s'appuie sur l'hypothèse que l'on peut écrire les variables $C_j^*(R,T)$ sous la forme d'une somme de polynômes de degré n en R^2 :

$$C_j^*(R,T) = \sum_{k_j=1}^n d_{k_j} R^{2k_j}$$

On peut alors calculer les dérivées d'ordre 1 et 2 selon :

$$\frac{\partial C_{i,j}^*(R,T)}{\partial R} = \sum_{k=1}^{n+1} A_{ik} \times C_{k,j}^*$$

$$\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C_{i,j}^*(R,T)}{\partial R} \right) = \sum_{k=1}^{n+1} B_{ik} \times C_{k,j}^*$$

Les termes des matrices de collocation correspondant respectivement au gradient (A_{ik}) et au laplacien (B_{ik}) sont donnés dans la publication de Villadsen pour $n=3$ (le 4^e point correspondant à la surface du catalyseur) et le cas de la symétrie sphérique. Ils sont rappelés dans le paragraphe suivant.

Un algorithme est également fourni pour le calcul des matrices d'ordres supérieurs.

Pour $n=3$, les équations dans le grain s'écrivent finalement :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{1,A}^*}{\partial T} + \frac{\rho_p q_{\max}}{C'_0} \frac{\partial q_{1,A}^*}{\partial T} = \left(B_{11} C_{1,A}^* + B_{12} C_{2,A}^* + B_{13} C_{3,A}^* + B_{14} C_{4,A}^* \right) - \frac{d_p^2 R_{1,A}}{4D_{e,A} C'_0} \quad (1-1^*)$$

$$q_{1,A}^* = \frac{KC_{1,A}^*}{\frac{1}{C'_0} + KC_{1,A}^*} \quad (2-1^*)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{1,B}}{\partial T} = \frac{D_{e,B}}{D_{e,A}} \left(B_{11} C_{1,B}^* + B_{12} C_{2,B}^* + B_{13} C_{3,B}^* + B_{14} C_{4,B}^* \right) - \frac{7d_p^2 R_{1,A}}{4D_{e,A} C'_0} \quad (3-1^*)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{2,A}^*}{\partial T} + \frac{\rho_p q_{\max}}{C'_0} \frac{\partial q_{2,A}^*}{\partial T} = \left(B_{21} C_{1,A}^* + B_{22} C_{2,A}^* + B_{23} C_{3,A}^* + B_{24} C_{4,A}^* \right) - \frac{d_p^2 R_{2,A}}{4D_{e,A} C'_0} \quad (1-2^*)$$

$$q_{2,A}^* = \frac{KC_{2,A}^*}{\frac{1}{C'_0} + KC_{2,A}^*} \quad (2-2^*)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{2,B}}{\partial T} = \frac{D_{e,B}}{D_{e,A}} \left(B_{21} C_{1,B}^* + B_{22} C_{2,B}^* + B_{23} C_{3,B}^* + B_{24} C_{4,B}^* \right) - \frac{7d_p^2 R_{2,A}}{4D_{e,A} C'_0} \quad (3-2^*)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{3,A}^*}{\partial T} + \frac{\rho_p q_{\max}}{C'_0} \frac{\partial q_{3,A}^*}{\partial T} = \left(B_{31} C_{1,A}^* + B_{32} C_{2,A}^* + B_{33} C_{3,A}^* + B_{34} C_{4,A}^* \right) - \frac{d_p^2 R_{3,A}}{4D_{e,A} C'_0} \quad (1-3^*)$$

$$q_{3,A}^* = \frac{KC_{3,A}^*}{\frac{1}{C'_0} + KC_{3,A}^*} \quad (2-3^*)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{3,B}}{\partial T} = \frac{D_{e,B}}{D_{e,A}} \left(B_{31} C_{1,B}^* + B_{32} C_{2,B}^* + B_{33} C_{3,B}^* + B_{34} C_{4,B}^* \right) - \frac{7d_p^2 R_{3,B}}{4D_{e,A} C'_0} \quad (3-3^*)$$

$$C_{4,A}^* = C_{LA}^* \quad (1-4^*)$$

$$C_{4,B}^* = (C_{LB,sat}^*)_{\text{entrée}} \quad (3-4^*)$$

$$\varepsilon_{\text{Lext}} V_R \frac{dC_{LA}^*}{dT} = -3(1 - \varepsilon_B) V_R (A_{41} C_{1,A}^* + A_{42} C_{2,A}^* + A_{43} C_{3,A}^* + A_{44} C_{4,A}^*) + \frac{Q_L d_p^2}{4D_{e,A}} (C_b^* - C_{LA}^*) \quad (4^*)$$

$$V_b \frac{dC_b^*}{dT} = \frac{Q_L d_p^2}{4D_{e,A}} (C_{LA}^* - C_b^*) \quad (5^*)$$

On a donc réduit le système initial en un système d'équations algébriques et différentielles ordinaires.

4) Matrice de collocations pour la symétrie sphérique (d'après Villadsen et Stewart, 1967)

	B_{ik}			
	$k = 1$	$k = 2$	$k = 4$	$k = 3$
$i = 1$	- 23,8531	30,5937	- 9,7463	3,0057
$i = 2$	11,0999	- 43,2377	40,8188	- 8,6810
$i = 3$	- 3,3228	38,3568	- 125,4093	90,3753
$i = 4$	- 33,6756	152,3752	- 311,1996	192,5
A_{4k}	- 1,0727	5,3256	- 20,7528	16,5

Tableau A4 - 1 : Matrice de collocations pour la symétrie sphérique (n = 3)

Annexe 5 : Résolution du modèle de réacteur piston-dispersion à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics

Les équations de bilan dans les phases gaz et liquide, décrites dans le chapitre IV, sont représentées par un modèle 1D fonction de la variable adimensionnelle $x = z/L_R$ (où L_R désigne la longueur du lit). L'ensemble des particules du lit est décrit par une géométrie 2D, de coordonnées $R = r/r_p$ (avec r_p le rayon des particules supposées sphériques) et x .

Ces 2 géométries (de la particule et du lit) sont doublement couplées : les concentrations et température dans le lit sont utilisées comme conditions limites de la particule et les flux de matière en surface des particules servent à calculer le terme de réaction dans le lit.

1. Représentation graphique

On définit alors dans COMSOL 2 domaines : 1 domaine « Réacteur », qui est figuré par une ligne de longueur 1 (associée à la coordonnée x) et un domaine « Particule », pour lequel on dessine un carré de 1 par 1 (associé aux coordonnées x et R).

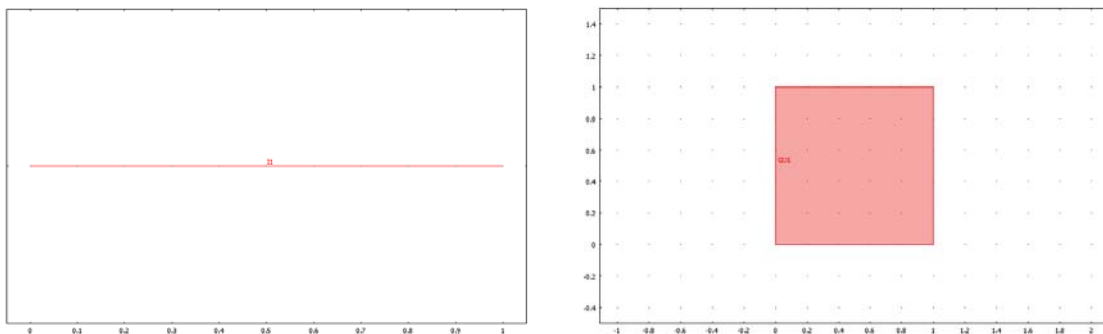


Figure A5 - 1 : Représentation des domaines « Réacteur » et « Particule »

2. Domaine Particule

La coordonnée x ne servant qu'à situer les particules dans le lit, on est amené à utiliser une diffusion anisotrope dans le domaine, puisque la diffusion ne se fait effectivement que dans la direction ($0R$).

Les équations IV-11 et IV-13 sont réécrites en remplaçant r par $R.r_p$:

$$R^2 \left(\varepsilon_p \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_A}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{D_{e,A} R^2}{r_p^2} \frac{\partial C_A}{\partial R} \right) \right) - k C_A x_B^\alpha R^2$$

$$R^2 \varepsilon_p \frac{\partial C_B}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{D_{e,B} R^2}{r_p^2} \frac{\partial C_B}{\partial R} \right) \right) - 7 k C_A x_B^\alpha R^2$$

soit encore en associant l'équation IV-12 (isotherme de Langmuir) à l'équation IV-11 :

$$\begin{pmatrix} R^2 \varepsilon_p & R^2 \rho_p \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial U_A}{\partial t} = \nabla(D_A \nabla U_A) + R_A$$

avec $D_A = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{D_{e,A} R^2}{r_p^2} \end{pmatrix}$, $R_A = \begin{pmatrix} -k C_A x_B^\alpha R^2 \\ q_A - q_{\max} \frac{K C_A}{1 + K C_A} \end{pmatrix}$ et $U_A = \begin{pmatrix} C_A \\ q_A \end{pmatrix}$

$$R^2 \varepsilon_p \frac{\partial C_B}{\partial t} = \nabla(D_B \nabla C_B) + R_B \text{ avec } D_B = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{D_{e,B} R^2}{r_p^2} \end{bmatrix} \text{ et } R_B = -7k C_A x_B^\alpha R^2$$

Les conditions aux limites se mettent sous la forme (cf. Figure A5 - 2 (b)):

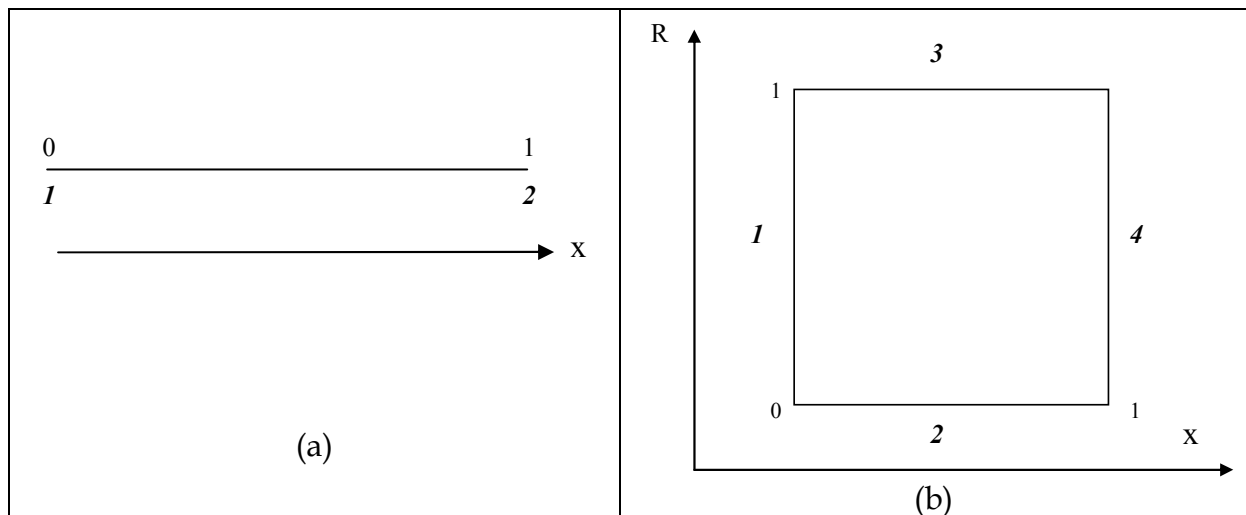
Frontières 1, 2 et 4 : flux nuls

Frontière 3 (surface du grain : $R = 1$) :

$$D_A \frac{\partial U_A}{\partial R} = \begin{pmatrix} \frac{k_{LS,A}}{r_p} (C_{A_x} - C_A) \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$D_B \frac{\partial C_B}{\partial R} = \frac{k_{LS,B}}{r_p} (C_{B_x} - C_B)$$

où C_{A_x} et C_{B_x} désignent les variables de couplage correspondant aux concentrations dans la phase liquide (respectivement C_{LA} et C_{LB}).



FigureA5 - 2 : Frontières des domaines Réacteur (a) et Particule (b)

3. Domaine Réacteur

o Phase liquide

En remplaçant z par $L_R x$ dans les équations correspondantes du chapitre IV (Equations IV-8 et IV-9), on obtient :

$$L_R \varepsilon_{Lext} \frac{\partial C_{LA}}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{SL} C_{LA})}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\varepsilon_{Lext} D_{axLA}}{L_R} \frac{\partial C_{LA}}{\partial x} \right) - (1 - \varepsilon_B) \frac{3}{r_p} \frac{D_{e,A}}{r_p} \frac{\partial C_A}{\partial R} \Big|_{R=1} L_R$$

$$L_R \varepsilon_{Lext} \frac{\partial C_{LB}}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{SL} C_{LB})}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\varepsilon_{Lext} D_{axLB}}{L_R} \frac{\partial C_{LB}}{\partial x} \right) + \left[k_L a (C_{LB,sat} - C_{LB}) \right] L_R - (1 - \varepsilon_B) \frac{3}{r_p} \frac{D_{e,B}}{r_p} \frac{\partial C_B}{\partial R} \Big|_{R=1} L_R$$

ce qui s'écrit aussi :

$$L_R \varepsilon_{Lext} \frac{\partial C_{LA}}{\partial t} = \nabla (D'_A \nabla C_{LA} + u_L C_{LA}) + R'_A$$

$$L_R \varepsilon_{Lext} \frac{\partial C_{LB}}{\partial t} = \nabla (D'_B \nabla C_{LB} + u_L C_{LB}) + R'_B$$

avec

$$D'_A = \frac{\varepsilon_{Lext} D_{axLA}}{L_R}, \quad D'_B = \frac{\varepsilon_{Lext} D_{axLB}}{L_R}, \quad u_L = u_{SL}, \quad R'_A = -\frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon_B) N_{A_x} L_R,$$

$$R'_B = k_L a (C_{LB,sat} - C_{LB}) L_R - \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon_B) N_{B_x} L_R$$

où N_{A_x} et N_{B_x} désignent les variables de couplage correspondant aux flux de matière en surface de la particule :

$$N_{A_x} = \frac{D_{eA}}{r_p} \left(\frac{\partial C_A}{\partial R} \right)_{R=1}, \quad N_{B_x} = \frac{D_{eB}}{r_p} \left(\frac{\partial C_B}{\partial R} \right)_{R=1}$$

o Phase gaz

En procédant de façon analogue à la phase liquide (Equation IV-10), on obtient :

$$L_R \varepsilon_{Lext} \frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{SG} C_{GB})}{\partial x} - k_L a (C_{LB,sat} - C_{LB}) L_R$$

soit encore :

$$L_R \varepsilon_{Lext} \frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = \nabla (D''_B \nabla C_{GB} + u_G C_{GB}) + R''_B$$

avec

$$D''_B = \frac{\varepsilon_{Gext} D_{axGB}}{L_R}, \quad u_G = u_{SG}, \quad R''_B = -k_L a (C_{LB,sat} - C_{LB}) L_R$$

(avec D_{axGB} fixée à une valeur très faible = 10^{-8})

Conditions aux limites

➤ $x = 0$

$$-D'_A \nabla C_{LA} + u_L C_{LA} = N_{LA0}$$

$$-D'_B \nabla C_{LB} + u_L C_{LB} = N_{LB0}$$

$$-D''_B \nabla C_{GB} + u_G C_{GB} = N_{GB0}$$

avec

$$D'_A = \frac{\varepsilon_{\text{Lext}} D_{\text{axLA}}}{L_R}, \quad D'_B = \frac{\varepsilon_{\text{Lext}} D_{\text{axLB}}}{L_R}, \quad D''_B = \frac{\varepsilon_{\text{Gext}} D_{\text{axGB}}}{L_R}, \quad u_L = u_{\text{SL}}, \quad u_G = u_{\text{SG}},$$

$$N_{\text{LA}0} = u_{\text{SL}} C_b, \quad N_{\text{LB}0} = u_{\text{SL}} (C_{\text{LB,sat}})_{\text{entrée}}, \quad N_{\text{GB}0} = u_{\text{SG}} (C_{\text{GB}})_{\text{entrée}}$$

➤ $x = 1$

$$\frac{\partial C_{\text{LB}}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_{\text{LA}}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_{\text{GB}}}{\partial x} = 0$$

4. Bac mélangeur

L'équation bilan dans le bac mélangeur est décrite par une équation différentielle ordinaire qui n'est associée à aucun domaine géométrique et dont la variable C_b est disponible dans les autres domaines (« équation globale » dans COMSOL) :

$$V_b \frac{dC_b}{dt} = Q_L (C_{\text{LAS}} - C_b)$$

avec C_{LAS} la concentration de phénol en sortie du lit fixe

5. Couplage entre les domaines

Les 2 domaines (« grain » et « réacteur ») étant décrits séparément, il faut définir les variables d'échange entre ces 2 entités.

Dans le *domaine Réacteur* on définit ainsi les variables d'extrusion :

$$C_{A_x} = C_{\text{LA}}$$

$$C_{B_x} = C_{\text{LB}}$$

qui seront utilisées sur la frontière 3 du domaine Particule ou en tout point de la Particule.

(On utilise aussi la « transformation générale $x : x$ » pour associer la coordonnée x du réacteur à celle « virtuelle » du grain).

A la *frontière 3 du domaine Particule*, on définit de même les variables d'extrusion :

$$N_{A_x} = \frac{D_{e,A}}{r_p} \left(\frac{\partial C_A}{\partial R} \right)_{R=1}$$

$$N_{B_x} = \frac{D_{e,B}}{r_p} \left(\frac{\partial C_B}{\partial R} \right)_{R=1}$$

qui seront utilisées dans le domaine Réacteur.

A la *frontière 2 du domaine Réacteur*, la concentration de phénol en sortie du lit fixe est définie comme variable de couplage par intégration (variable C_{LAS}) pour pouvoir être utilisée dans l'EDO du bac mélangeur.

Références bibliographiques

A

AFNOR: Agence Française de Normalisation (1988), Norme NF-T 90-105 : détermination des matières en suspension

Akolekar DB, Bhargava SK, Shirgoankar I, Prasad J. (2002). General: Catalytic wet oxidation: an environmental solution for organic pollutant removal from paper and pulp industrial waste liquor. *Applied Catalysis A*, 236, 255-262.

Alvarez P., Garcia-Araya J., Beltran F., Masa F., Medina F. (2005). Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 503-512.

Alvarez PM, McLurgh D, Plucinski P. (2002). Copper Oxide Mounted on Activated Carbon as Catalyst for Wet Air Oxidation of Aqueous Phenol. 2. Catalyst Stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 2153-2158.

Andreozzi R., Capprio V., Insola A., Marotta R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59.

Apolinario A.C., Silva A.M., Machado B.F., Gomes H.T., Araujo P.P., Figueiredo J.L., Faria J.L. (2008). Wet air oxidation of nitro-aromatic compounds: Reactivity on single- and multi-component systems and surface chemistry studies with a carbon xerogel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 75-86.

Ayral C. (2009). Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de l'INP Toulouse (France).

B

Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F. (1988). *Active Carbon*, New York.

Bansal, R.C., Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*, Taylor&Francis Group.

Barbier, Jr., J., Delanoe, F., Jabouille, F., Duprez, D., Blanchard, G., Isnard, P. (1998). Total oxidation of acetic acid in aqueous solutions over noble metal catalysts, *Journal of Catalysis*, 177, 378-388.

Baricot -Mendoza, M. (2008). Tailoring activated carbon as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol. These de l'Universitat Rovira i Virgili. *Escola Tecnica Superior d'Enginyeria Quimica (Espagne)*.

Barrios-Martinez A., Barbot E., Marrot B., Moulin P., Roche N. (2006). Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. *Journal of Membrane Science* 281, 288-296.

Battino R. (1981). *Oxygen and Ozone, Solubility Data Series, Vol. 7*, Pergamon Press, Oxford 198.

Beziat J.C., Besson M., Gallezot P., Durecu S. (1999). Catalytic Wet Air Oxidation on a Ru/TiO₂ Catalyst in a Trickle-Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 1310-1315.

Boehm H. (1966). Chemical Identification of Surface Groups. *Academic Press*, 179-274.

Boehm H. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32, 759-769.

Bolger, J.C., (1983). Acid base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds. In: Mittal, L. Ed., *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. Plenum, New York, NY, pp. 3-18.

Boonamnuayvitaya V., Chaiya C., Tanthapanichakoon W. (2004). The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue, *J. Chem. Eng. Japan*, 37 (12), 1504-1512.

Brunauer S., Emmet P.H. et Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-315.

C

Canizares P., Carmona M., Baraza O., Delgado A., Rodrigo M.A. (2006). Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 243-248.

Carrott PJM, Ribeiro Carrott, Candeias E., Ramalho P. (1995). Numerical simulation of surface ionisation and specific adsorption on a two site model of a carbon surface. *Journal of the Chemical Society*, 91, 2179-2184.

Carrott PJM, Nabais JMV, Carrott MMLR, Menendez JA. (2001). Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47, 243-252.

Chang CJ, Ko C, Shih K. (1996). Kinematic evaluation of wet oxidation for phenolic contaminated waters. *Chemical engineering communications*, 156, 201-214.

Colin-Cruz A., Barrera-Diaz C., Jiménez Maleon M.C.M., Cheick Fall (2003). Activated Carbon from Sewage Suldges, *4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4 ;GRANADA (Spain) ; 21-25.*

Coughlin R.W., Ezra, F.S. (1968). Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environmental Science & Technology*, 2, 291 297.

Coughlin R.W. (1969). Carbon as Adsorbent and Catalyst. 8, 12–23.

Creanga C. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de l'INP Toulouse (France).

Creangã Manole C, Ayral C, Julcour Lebigue C, Wilhelm A, Delmas H. (2007a). Catalytic Wet Air Oxidation of Aqueous Organic Mixtures. *International Journal Of Chemical Reactor Engineering*.

Creanga Manole C, Julcour-Lebigue C, Wilhelm A, Delmas H. (2007b). Catalytic Oxidation of 4- Hydroxybenzoic Acid on Activated Carbon in Batch Autoclave and Fixed-Bed Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 8388-8396.

D

Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review. *Chemosphere*, 58, 1049-1070.

Delmas H., Creangã C., Julcour-Lebigue C., Wilhelm A.-M. (2009). AD-OX: A sequential oxidative process for water treatment—Adsorption and batch CWAO regeneration of activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 152, 189-194

Desjardins RE, Canfield CJ, Haynes JD, Chulay JD. (1979). Quantitative assessment of antimalarial activity in vitro by a semi-automated microdilution technique. *Anfimicrob Agents Chemofher*, 16, 710-718.

Diaz, M., Vega, A., Coca J. (1987). Correlation for the estimation of gas-liquid diffusivity. *Chemical Engineering Communications*, 52, 271-281

Do, D.D. (1989). *Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering*, Imperial College Press (vol.2).

E

Eftaxias A., Font J., Fortuny A., Giralt J., Fabregat A., Stuber F. (2001). Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33, 175-190.

Eftaxias A. (2002). Catalytic wet air oxidation of phenol in a trickle bed reactor: Kinetics and reactor modelling. *Thèse de l'Universitat Rovira i Virgili. Escola Tecnica Superior d'Enginyeria Quimica (Espagne)*.

Eftaxias A., Font J., Fortuny A., Fabregat A., Stuber F. (2002). Nonlinear kinetic parameter estimation using simulated annealing. *Computers & Chemical Engineering*, 26, 1725-1733.

Eftaxias A., Font J., Fortuny A., Fabregat A., Stuber F. (2005). Kinetics of phenol oxidation in a trickle bed reactor over active carbon catalyst. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 80, 677-687.

Eftaxias A., Font J., Fortuny A., Fabregat A., Stuber F. (2006). Catalytic wet air oxidation of phenol over active carbon catalyst: Global kinetic modelling using simulated annealing. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 12-23.

F

Fennimore J., Ruder G., Simmonite D. (1978). Treatment of particulate

Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A. Órfão J.J.M. (1999), Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9), 1379-1389.

Fortuny A., Ferrer C., Bengoa C., Font, J., Fabregat, A. (1995). Catalytic removal of phenol from aqueous phase using oxygen or air as oxidant. *Catalysis Today*, 24, 79-83.

Fortuny A., Font J., Fabregat A. (1998). Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, 165-173.

Fortuny A., Miró C., Font J., Fabregat A. (1999). Three-phase reactors for environmental remediation catalytic wet oxidation of phenol using active carbon. *Catalysis Today*, 48, 323-328.

Fortuny A, Bengoa C, Font J, Castells F, Fabregat A. (1999a). Water pollution abatement by catalytic wet air oxidation in a trickle bed reactor. *Catalysis Today*, 53, 107-114.

Fortuny A, Bengoa C, Font J, Fabregat A. (1999b). Bimetallic catalysts for continuous catalytic wet air oxidation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 64, 181-193.

G

Garcia-Araya J.F., Beltran F.J., Alvarez P., Masa F.J. (2003). Activated carbon adsorption of some phenolic compounds. *Adsorption*, 9, 107-115.

García Galdo J., Jáuregui Haza U. (2001). Análisis de los modelos para describir el equilibrio de adsorción en sistemas cromatográficos. *Revista Facultad de Ingeniería*, 23, 55-70.

Gomes H.T., Figueiredo J.L., Faria J.L. (2000). Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, L217-L223.

Grant T.M., King K.J. (1990). Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 264-271.

H

Henning K.D., Degel J., (1990). Purification of air, water and off gas- solvent recovery. Activated carbon for solvent recovery, Meeting of the European Rotogravure Association Engineers Group à Mulhouse (France).

Hui C.W., Chen B., Gordon McKay (2003). Pore-Surface Diffusion Model for Batch Adsorption Processes. *Langmuir*, 19, 4188-4196.

J

Julcour C. (1999). Réacteur catalytique à lit fixe et co-courant ascendant : modélisation dynamique, sélectivité et comparaison avec le co-courant descendant, *Thèse de l'INP Toulouse* (France).

K

Khadilkar, M.R., Wu, Y.X., Al-Dahhan, M.H., Dudukovic, M.P., Colakyan, M. (1996). Comparison of trickle-bed and upflow reactor performance at high pressure: Model predictions and experimental observations. *Chem. Eng. Sci.*, 51, 2139-2148.

Keith K.H., Choy, John F., Porter, Gordon McKay (2001). A Film-Pore-Surface Diffusion Model for the Adsorption of Acid Dyes on Activated Carbon. *Adsorption*, 7, 305-317.

Komiyama H. and Smith J.M. (1974). Surface diffusion in liquid-filled pores. *AIChE Journal*, 20, 1110-1117.

Kunii D. Hiraki D. Levenspiel O. (1969). Lateral dispersion of gas in fluidized beds. *Powder Technology*, 2, 247-252.

L

Le Lann (1996). Internal Report, User Manual.

Lemaire F. (2004). Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM-5. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.

Levec J., Pintar A. (1995). Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters. *Catalysis Today*, 24, 51-58.

Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40, 2085-2100.

Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37, 1215-1221.

M

Marrot B., Barrios-Martinez A., Moulin P., Roche N. (2006). Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 30, 174-183.

Matatov-Meytal Y.I., Sheintuch M. (1998). Catalytic abatement of water pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 309-326.

Mattson J.S., Mark Jr. H.B., Malbin M.D., Weber Jr. W.J., Crittenden J.C. (1969). Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31, 116-130.

McKay G. (1982). Adsorption of Dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon: equilibrium and batch contact time studies. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 32, 759-772.

Merle T. (2009). Thèse du LISBP à l'INSA de Toulouse (France)

Mohammed E. (2010). Thèse de l'INP Toulouse (France) en cours

Monneyron P., Faur-Brasquet C., Sakoda A., Suzuki M., Le Cloirec P. (2002). Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data. *Langmuir*, 18 (13), 5163-5169.

Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F. (1995). Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon*, 33, 845-851.

Moreno-Castilla C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42: 83-94.

N

Nevskaia D., Santianes A., Munoz V., Guerrero-Ruiz A. (1999). Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbon: an adsorption and kinetic study. *Carbon*, 37, 1065-1074.

Nevskaia D.M., Castillejos-Lopez E., Guerrero-Ruiz A., Munoz V. (2004). Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol - aniline mixture from water. *Carbon*, 42, 653-665.

Norme ISO 5725-1, 1994. Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure.

Norme NFT 90-101, 1997. Détermination de la demande chimique en oxygène.

Norme NF V 03-110, 1998. Procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence.

Norme XP T 90-220, 2003. Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques.

Norme ISO/CEI 17025, 2005. Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais.

O

Ohta H., Goto S., Teshima H. (1980). Liquid-Phase Oxidation of Phenol in a Rotating Catalytic Basket Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 19, 180-185.

Oliviero L., Wahyu H., Jr J.B., Duprez D., Ponton J., Metcalfe I., Mantzavinos D. (2003). Experimental and Predictive Approach for Determining Wet Air Oxidation Reaction Pathways in Synthetic Wastewaters. *Chemical Engineering Research and Design*, 81, 384-392.

P

Pham Minh, D. (2006). Oxydation par voie humide catalytique des eaux usées de la production d'huile d'olives: catalyseurs métaux noble supportés, *Thèse de l'Université Claude Bernard – Lyon 1 (France)*.

Pham Minh D., Aubert G., Gallezot P., Besson M. (2007). Degradation of olive oil mill effluents by catalytic wet air oxidation: 2-Oxidation of p-hydroxyphenylacetic and hydroxybenzoic acids over Pt and Ru supported catalysts. *Applied catalysis: B. Environmental*, 73, 236-246.

Piccione S., Urbanic J.E. (1966). Impregnation of carbon with silver. *U.S. Patent*, 3, 294, 572.

Pintar, A., Levec, J. (1992). Catalytic liquid-phase oxidation of refractory organics in waste water. *Chemical Engineering Science*, 47, 2395-2400.

Pintar A., Levec J. (1995). Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters. *Catalysis Today*, 24, 51-58.

Pintar A., Besson M., Gallezot P. (2001). Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium. *Appl. Catal. B: Environ.*, 30, 123-139.

PLANISTAT (1998). A study on water economics – Integrated Report. A study for the European Commission – DG XI.B.1. September 1998.

PLANISTAT pour le ministère de l'Ecologie et du Développement durable, Consommation d'eau par secteurs industriels, mai 2002

Polaert I., Fortuny A., Stuber F., Fabregat, A., Delmas, H. (2000). Competitive adsorption of some phenolic compounds in water on activated carbon. *14th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Praha, Czech Republic.

Polaert I., Wilhelm A.M., Delmas H. (2002). Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption-oxidation process on activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 57, 1585-1590.

De la Puente G, Pis J, Menendez J, Grange P. (1997). Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 43, 125-138.

Q

Quesada I. (2009). METODOS NO CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON PRODUCTOS FARMACEUTICOS. Thèse de l'INP Toulouse (France)

Quintanilla A., Casas J., Mohedano A., Rodriguez J. (2006a). Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 206-216.

Quintanilla A., Casas J., Zazo J., Mohedano A., Rodriguez J. (2006b). Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 62, 115-120.

Quintanilla A., Casas J.A., Rodriguez J.J., Kreutzer M.T., Kapteijn F., Moulijn J.A. (2007a). Kinetics of the Wet Oxidation of Phenol over an Fe/Activated Carbon Catalyst.

Quintanilla A, Casas J, Rodriguez J. (2007b). Catalytic wet air oxidation of phenol with modified activated carbons and Fe/activated carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76, 135-145.

Quintanilla A, Menendez N, Tornero J, Casas JA, Rodriguez JJ. (2008). *Environmental*: Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability. *Applied Catalysis B*, 81: 105-114.

R

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. (2000). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic LR, editor. *Chemistry and physics of carbon*, Marcel Dekker: New York, 27, 227-405.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Pauling, B.E. (1987). *The properties of gases and liquids*, 4th Edition, McGraw Hill, New York.

Rio S., Faur-Brasquet C., Le Coq L., Le Cloirec P. (2005). Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge. *Environ. Sci. Technol*, 39, 4249-4257.

Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M. (1998). Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 271-294.

Rodriguez-reinoso F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36, 159-175.

Rouessac, F., Rouessac, A. (1997). *Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Masson, Paris.

S

Santiago M, Stuber F, Fortuny AAA, Fabregat A, Font J. (2005). Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon*, 43, 2134-2145.

Santos A, Yustos P, Cordero T, Gomis S, Rodriguez S, Garcia-Ochoa F. (2005^a). Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization. *Catalysis Today*, 102-103, 213-218.

Santos A, Yustos P, Quintanilla A, Garcia-Ochoa F. (2005^b). Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst. *Chemical Engineering Science*, 60, 4866-4878.

Santos A, Yustos P, Rodriguez S, Garcia-Ochoa F. (2006). Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 269-281.

Sargousse A., Le Lann J.M., Joulia X., Jourda L. (1999). DISCo : Un nouvel environnement de simulation orienté - objet, *MOSIM'99 (Annecy)*, 61 (SCS International).

Stoeckli H. F. (1990). Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. *Carbon*, 28(1), 1-6

Stoyanova M., Christoskova St.G., Georgieva M. (2003). Low-temperature catalytic oxidation of water containing 4-chlorophenol over Ni-oxide catalyst. *Applied Catalysis A : General*, 248, 249-259

Stüber F. (1995). Sélectivité en réacteur catalytique triphasique : analyse expérimentale et théorique d'hydrogénations consécutives en lit fixe catalytique à co-courant ascendant de gaz et de liquide, *Thèse de l'INP Toulouse (France)*.

Stüber F., Polaert I., Delmas H., Font J., Fortuny A., Fabregat A. (2001). Catalytic wet air oxidation of phenol using active carbon: performance of discontinuous and continuous reactors. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 76, 743-751.

Suarez-Ojeda ME, Stuber F, Fortuny A, Fabregat A, Carrera J, Font J. (2005). Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, 105-114.

Suarez-Ojeda ME, Fabregat A, Stuber F, Fortuny A, Carrera J, Font J. (2007). Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: Temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation and the biodegradability enhancement. *Chemical Engineering Journal*, 132, 105-115.

Suwanprasop S. (2005). I-Aromatisation de n-hexane et d'essence sur zéolithe ZSM-5. II-Oxydation catalytique en voie humide du phénol sur charbon actif. *Thèse de l'INP Toulouse (France)*.

Suwanprasop S, Eftaxias A, Stuber F, Polaert I, Julcour-Lebigue C, Delmas H. (2005). Scale-up and Modeling of Fixed-Bed Reactors for Catalytic Phenol Oxidation over Adsorptive Active Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 9513-9523.

T

Terzyk A.P. (2003). Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268, 301-329.

Tukac V., Hanika J. (1996). Catalytic effect of active carbon black Chezacarb in wet oxidation of phenol. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 61, 1010-1017.

Tukac V., Hanika J. (1998). Catalytic wet oxidation of substituted phenols in the trickle bed reactor. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 71, 262-266.

V

Villacanas F., Pereira M.F.R., Orfao J.J.M. , Figueiredo J.L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J. Colloid Interface Science*, 293, 128-136.

Villadsen, J. V., Stewart, W. E. (1967). Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation, *Chemical Engineering Science*, 22, 1483-1501.

W

Walker G.M., Weatherley L.R. (2001). Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chemical Engineering Journal*, 83, 201–206.

Walker G.M., Weatherley L.R. (2001). COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies. *Chemical Engineering Journal*, 84, 125–131.

Weber J.W., Smith E.H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environ. Sci. Technol.*, 21 (11), 1040-1049.

Z

Zapata-Massot C. (2004). Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux. Thèse de l'INP Toulouse (France).

<http://admi.net/jo/ENVX9100061L.html>

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=LEGITEXT000006068236&dateTexte=20100124>

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=LEGITEXT000006078514&dateTexte=20100124>

<http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=404#>

