N° d'ordre : 05/ 2011- M/ G.P

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Science et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie des Procédés & Génie Mécanique

MEMOIRE
Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
En Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés industriels

Par: M. RECHIDI Youcef

Thème

ETUDE DE LA SORPTION DANS UN SYSTÈME DYNAMIQUE

Soutenu publiquement le 15/ 01/ 2011, devant le jury composé de :

Mme. A. BENSMAILI	**Professeur à l'USTHB**	**Présidente**
Mme M. CHABANI	**Maître de Conférences /A, à l'USTHB**	**Directrice de mémoire**
Mme Z. SAADAOUI	**Professeur à l'USTHB**	**Examinatrice**
Mme F. KAOUAH	**Maître de Conférences /A, à l'USTHB**	**Examinatrice**
M. Y.K. BENKAHLA	**Maître de Conférences /A, à l'USTHB**	**Examinateur**

REMERCIEMENTS

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie de la Réaction, Faculté de Génie des Procédés et Génie Mécanique, sous la direction de **M^{me} M. CHABANI,** Maître de conférences à l'USTHB.

Mes remerciements s'adressent spécialement à ma directrice de thèse **M^{me} M. CHABANI** pour ces deux ans de collaboration, pour sa disponibilité, pour ses conseils avisés et ses remarques pertinentes, pour sa gentillesse et sa patience. Tout mon profond respect et ma gratitude, mille mercis.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait le Professeur **A. BENSMAILI**, en étant le président de mon jury. J'exprime mes profonds remerciements à **M^{me} Z. SAADAOUI**, Professeur à l'USTHB, **M^{me} F. KAOUAH**, Maître de Conférences à l'USTHB, pour l'honneur qu'elles me font en acceptant de juger ce travail.
Mes vifs remerciements à **M^{r} Y.K. BENKAHLA**, Maître de Conférences à l'USTHB, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Un gros merci à Mohamed, Rachid, Kenza et Yasmine.

Mes profondes amitiés et reconnaissances vont aux équipes de recherche du laboratoire de génie de la réaction.

Mes remerciements s'adressent également à mes amis.

En fin, mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux que nous avons oublié de citer leurs noms et qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Sommaire

Introduction générale……..……....1

Chapitre I: Généralités

I.1. Généralités sur les nitrates…….……..3
I.1.1. Introduction…….…..... 3
I.1.2. Cycle de l'azote…….…..... 3
I.1.3. Sources de nitrate……..…….....4
I.1.3.1. Les eaux et les sols…….…….... 4
I.1.3.2. L'atmosphère…….……...5
I.1.4. Toxicité des nitrates……6
I.1.4.1. Effets sur l'environnement…….... 6
I.1.4.2. Effets sur la santé humaine…….....6
I.1.4.2.1. Risque de méthémoglobinémie……. 6
I.1.4.2.2. Risque carcinogène……7
I.1.5. Techniques d'élimination des nitrates……..8
I.1.5.1. Traitement biologique…….. 8
I.1.5.2. Osmose inverse ……..... 8
I.1.5.3. Electrodialyse. ……. 9
I.1.5.4. Sorption ……... 9
I.2. Généralité sur les résines……9
I.2.1. Définition……9
I.2.2. Classification des échangeurs d'ions……...10
I.2.2.1. Echangeurs d'ions naturels……...10
I.2.2.1.1. Echangeurs d'ions naturels inorganiques……..... 10
I.2.2.1.2. Echangeurs d'ions naturels organiques……. 11
I.2.2.2. Echangeurs d'ions synthétiques……11
I.2.2.2.1. Echangeurs d'ions synthétiques inorganiques ……..11
I.2.2.2.2. Echangeurs d'ions synthétiques organiques ……. 11
I.2.2.2.3. Les résines échangeuses d'ions……. 11
I.2.3. Principe et propriétés d'échange …..……12
I.2.4. Propriétés générales des résines …… 13
I.2.4.1. Capacité d'échange ……..13
I.2.4.2. Masse volumique ……13
I.2.4.3. Granulométrie ……..14
I.3. Revue bibliographique …….....14

Chapitre II: Rétention par résine en batch, approche théorique

II.1. Introduction ……... 16
II.2. Définition …….. 17
II.3. Structure poreuse et surface spécifique de l'adsorbant ……17
II.4. La surface spécifique des adsorbants …… 18
II.5. Les différents processus de transport dans les adsorbants ……. 19
II.5.1. Mécanismes physiques ……..20
II.5.1.1.Transfert de masse externe (diffusion externe) …….....20
II.5.1.2. Transfert de masse interne (diffusion interne) ……... 22
II.5.2. Mécanismes Chimiques ……29
II.6. Isotherme d'équilibre …… 31

II.6.1. Représentation graphique d'une isotherme d'équilibre …… 31

Chapitre III: Rétention par résine en dynamique

III.1. Introduction ……..34
III.2. La méthode stochastique ……..34
III.3. La méthode mathématique ……..34
III.4. La méthode expérimentale ……..34
III.5. Courbe de percée: Approche expérimentale ……36
III.5.1. Le volume de percée (V_P) ……36
III.5.2. Le volume de saturation (V_S) ……..37
III.5.3. La capacité fractionnaire (F) ……37
III.5.4. La hauteur de la zone de transfert de matière (H_z) …….. 37
III.5.5. La vitesse de déplacement de la ZTM ……. 38
III.5.6. Le volume total traité (V_{eff}) ……. 39
III.5.7. La quantité totale retenue …… 39
III.5.8. La masse totale envoyée …….. 39
III.5.9. Le pourcentage total d'élimination ……..39
III.6. Courbes de percée: Approche Mathématique ……..40
;III.6.1. Modèles simples ……..... 40
III.6.1.1.Modèle de Bohart et d'Adams ……....40
III.6.1.2.Modèle du Temps de Service ……41
III.6.1.3.Modèle de CLARK ……....42
III.6.1.4.Modèle de Yoon-Nelson ……....42
III.6.1.5.Modèle de Wolborska ……....43
III.6.2. Modèles sophistiqués ……...44
III.6.2.1. Hypothèses simplificatrices …….. 44
III.6.2.2. Equations générales …….. 45
III.6.2.3. Solution analytique …….. 45
III.6.2.3.1. Flux piston …… 45
III.6.2.3.2. Flux dispersé ……..47

Chapitre IV : Etude de la rétention des nitrates par la résine Amberlite IRA 410 en batch

IV.1. Introduction ……..49
IV.2. Mise au point de la méthode analytique …….. 49
IV.3. Matériel et méthodes ……50
IV.3.1. Adsorbants ……... 50
IV.3.2. Granulométrie par tamisage ……51
IV.3.3. Préparation de la résine ……....52
IV.3.4. Le réacteur standard ……52
IV.3.5. Procédure expérimentale …… 53
IV.4. Résultats et discussion …… 54
IV.4.1. Temps de contact …… 54
IV.5. Etude paramétrique …… 54
IV.5.1. Effet de la concentration …… 55
IV.5.2. Effet de la vitesse d'agitation …….. 56
IV.5.3. Effet du diamètre …… 58
IV.6. Isothermes d'adsorption …….. 59
IV.6.1. Le modèle de Freundlich …… 60
IV.6.2. Le modèle de Langmuir …….. 60

IV.7. Etude des mécanismes mis en jeu 62
IV.7.1. Etude de la cinétique physique (phénomènes diffusionnels) 64
IV.7.2. Transfert de masse externe 71
IV.8. Etude de la cinétique chimique.....72
IV.9. Conclusion 73

Chapitre V: Etude dynamique de la dénitratation: Approches expérimentale et modélisation

V.1. Introduction 74
V.2. Procédure expérimentale 74
V.3. Présentation et exploitation des résultats 75
V.3.1. Effet de la concentration initiale sur la courbe de percée 75
V.3.2. Effet de la hauteur de lit sur la courbe de percée 76
V.3.3. Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée 77
V.4. Discussion des résultats 78
V.4.1. Evolution de la capacité fractionnaire (F) 80
V.4.2. Evolution de la hauteur de ZTM (H_z) 80
V.4.3. Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM (U_z) 81
V.4.4. Evolution les paramètres : q_{total}, m_{total}, q_e, C_e *et % d'élimination* 81
V.5. Modélisation des courbes de percées 81
V.5.1. Modèle de Bohart et d'Adams 82
V.5.2. Modèle de Wolborska 84
V.5.3. Modèle de Clark 86
V.5.4. Modèle Bed Depth Service Time (BDST) 88
V.5.5. Modèle de Yoon et Nelson 89
V.6. Conclusion 92

Chapitre VI: Etude dynamique de la dénitratation: Approche simulation

VI.1. Introduction 93
VI.2. Méthode de résolution 93
VI.3. Stratégie de la simulation 94
VI.4. Modélisation déterministe des courbes de percées 103
VI.4.1. Influence de différents paramètres cinétiques sur l'allure de la courbe de percée 103
VI.4.1.1. Coefficient de diffusion superficielle D_S 104
VI.4.1.2. Coefficient de diffusion poreuse D_P 106
VI.4.1.3. Coefficient de transfert de masse dans le film k_f 107
VI.4.2. Comparaison des trois modèles analytiques avec une série de données expérimentales 109
VI.4.4. Validation du modèle de simulation 110
VI.5. Conclusion 113

Conclusion générale 114

Références bibliographiques
Annexes

LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Cycle de l'azote simplifié …… 4
Figure I-2. Principe de l'échange d'ions ……...13
Figure II-1. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant ……. 18
Figure II-2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain ……... 19
Figure II-3. Schéma de transfert de masse en surface dans une particule sphérique …….. 27
Figure II-4. Le processus de sorption de Langmuir……..32
Figure III-1. Evolution de la concentration dans les deux phases……... 36
Figure IV-1. Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible …… 49
Figure IV-2. Image de la résine Amberlite IRA 410 par microscope électronique à balayage …….. 50
Figure IV-3. Réacteur standard …….. 53
Figure IV-4. Effet du temps de contact (pH=6.5, T=22°C) …… 54
Figure IV-5. Effet de la concentration initiale sur la dénitratation par IRA 410 …… 56
Figure IV-6. Effet de la vitesse d'agitation sur la dénitratation par IRA 410 …… 57
Figure IV-7. Effet du diamètre sur la dénitratation par IRA 410 ……... 59
Figure IV-8. Linéarisation de l'équation Freundlich pour l'adsorption des nitrates sur IRA 410 à température ambiante (22°C)…….. 60
Figure IV-9. Linéarisation de l'équation Langmuir pour l'adsorption des nitrates sur IRA 410 à température ambiante (22°C) ……61
Figure IV-10. Linéarisation de l'équation Langmuir pour l'adsorption des nitrates sur IRA 410 à température ambiante (22°C) …… 62
Figure IV-11. Les étapes d'une cinétique hétérogène …… 64
Figure IV-12. Test Swirl-speed …….. 65
Figure IV-13. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire k_i pour les différentes concentrations ……...67
Figure IV-14. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire k_i pour les différents diamètres…… 67
Figure IV-15. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire k_i pour les différentes vitesses d'agitation ……68
Figure IV-16. Application du modèle réversible du premier ordre ……73
Figure V-1. Dispositif expérimental pour l'étude dynamique ……... 75
Figure V-2. Effet de la concentration d'entrée sur la courbe de percée (débit=15,6 ml/min, hauteur=2cm, pH=6,5)……76
Figure V-3. Effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée (débit=15.6 ml/min,C_0=88.6 mg/l, pH=6.5)……..... 77
Figure V-4. Effet du débit sur la courbe de percée (C_0=88.6 mg/l, hauteur=2 cm, pH=6.5)……... 78
Figure V-5. Ajustement des données expérimentales au modèle de Bohart et d'Adams pour les différentes concentrations initiales……..83
Figure V-6. Ajustement des données expérimentales au modèle de Bohart et d'Adams pour les différents débits……... 83
Figure V-7. Ajustement des données expérimentales au modèle de Bohart et d'Adams pour les différentes hauteurs de lit…… 84
Figure V-8. Ajustement des données expérimentales au modèle de Wolborska pour les différentes concentrations initiales ……... 85
Figure V-9. Ajustement des données expérimentales au modèle de Wolborska pour les différents débits ……..86
Figure V-10. Ajustement des données expérimentales au modèle de Wolborska

pour les différentes hauteurs de lit……. 86
Figure V-11. Ajustement des données expérimentales au modèle de Clark pour les différentes concentrations initiales……... 87
Figure V-12. Ajustement des données expérimentales au modèle de Clark pour les différentes hauteurs de lit……. 88
Figure V-13. Ajustement des données expérimentales au modèle de Clark pour les différents débits…… 88
Figure V-14. Vérification de l'applicabilité du modèle de BDST ……. 89
Figure V-15. Ajustement des données expérimentales au Modèle de Yoon et Nelson pour les différentes concentrations initiales……90
Figure V-16. Ajustement des données expérimentales au Modèle de Yoon et Nelson pour les différentes hauteurs de lit……. 91
Figure V-17. Ajustement des données expérimentales au Modèle de Yoon et Nelson pour les différents débits……91
Figure VI-1. Organigramme pour le code de calcul du modèle de la diffusion superficielle dans le cas du flux piston……... 97
Figure VI-2. Organigramme pour le code de calcul du modèle de la diffusion superficielle avec la résistance externe due au film dans le cas du flux piston……..... 100
Figure VI-3. Organigramme pour le code de calcul du modèle de la diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film dans le cas du flux piston…… 103
Figure VI-4. Effet du coefficient de diffusion superficielle sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle……..104
Figure VI-5. Effet du coefficient de diffusion superficielle sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle avec la résistance externe due au film…… 105
Figure VI-6. Effet du coefficient de diffusion superficielle sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film……105
Figure VI-7. Effet du coefficient de diffusion poreuse sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film……....106
Figure VI-8. Effet du coefficient de transfert de masse dans le film sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle……..107
Figure VI-9. Effet du coefficient de transfert de masse dans le film sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle avec la résistance externe due au film……....108
Figure VI-10. Effet du coefficient de diffusion poreuse sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film……....108
Figure VI-11. Comparaison des courbes de percée pour les trois modèles avec une même série de données expérimentales……..... 110
Figure VI-12. Comparaison du modèle de simulation avec les données expérimentales pour les différentes hauteurs du lit……..... 111
Figure VI-13. Comparaison du modèle de simulation avec les données expérimentales pour les différents débits……112
Figure VI-14. Comparaison des courbes de simulation avec les données expérimentales pour les différentes concentrations…… 112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1. Répartition des pores d'un adsorbant …… 18
Tableau IV-1. Caractéristiques de l'Amberlite IRA 410 …… 51
Tableau IV-2. Propriétés physiques de la résine Amberlite IRA410 ……... 51
Tableau IV-3. Granulométrie par tamisage ……. 51
Tableau IV-4. Cinétiques d'élimination pour les différentes concentrations initiales……..55
Tableau IV-5. Cinétique d'élimination pour les différentes vitesses d'agitation…….. 58
Tableau IV-6. Cinétique d'élimination pour les différents diamètres……...58
Tableau IV-7. Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich à 22°C……62
Tableau IV-8. Détermination des coefficients de diffusion externe et diffusion poreuse……... 66
Tableau IV-9. Détermination de la constante de transfert intraparticulaire pour les paramètres étudiés……. 69
Tableau IV-10. Détermination des coefficients de diffusion superficielle pour les différents paramètres étudiés…… 70
Tableau IV.11. Détermination du coefficient de diffusion effectif selon Urano-tachikawa……71
Tableau IV-12. Détermination du coefficient de transfert de masse externe …….. 72
Tableau IV-13. Détermination des paramètres du modèle réversible du premier ordre …… 73
Tableau V-1. L'effet de la concentration d'entrée sur les paramètres de la zone de transfert de matière…….. 78
Tableau V-2. L'effet de la concentration initiale sur les paramètres : V_{eff}, q_{total}, m_{total}, q_e, C_e *et % d'élimination*…….. 79
Tableau V-3. L'effet de la hauteur du lit sur les paramètres de la zone de transfert de matière…….. 79
Tableau V-4. L'effet de la hauteur de lit sur les paramètres : V_{eff}, q_{total}, m_{total}, q_e, C_e *et % d'élimination*…….. 79
Tableau V-5. L'effet du débit d'alimentation sur les paramètres de la zone de transfert de matière…….. 80
Tableau V-6. L'effet du débit d'alimentation sur les paramètres : V_{eff}, q_{total}, m_{total}, q_e, C_e *et % d'élimination*……. 80
Tableau V-7. Détermination des paramètres du modèle de Bohart et d'Adams…….. 82
Tableau V-8. Détermination des paramètres du modèle de Wolborska…….. 85
Tableau V-9. Détermination des paramètres du modèle de Clark……... 87
Tableau V-10. Détermination des paramètres du modèle BDST……. 89
Tableau V-11. Détermination des paramètres du modèle de Yoon et Nelson……. 90
Tableau VI-1. Comparaison du modèle de simulation avec les données expérimentales en calculant APE (%)…….. 111

Nomenclature

$A_,$	: Constante du modèle de Clark	[-]
$A^,$	: Surface d'échange	(cm^2)
A_{max}	: Quantité maximum d'adsorbant qui peut être éliminée par le lit	(mg)
A_z	: Quantité réellement éliminée à l'intérieur de la zone de transfert	(mg)
b	: Constante de Langmuir	[-]
C, C(t)	: Concentration en nitrates à l'instant t	($mg.L^{-1}$)
C_0	: Concentration initiale d'adsorbat	($mg.L^{-1}$)
C_{ad}	: Concentration adsorbée	($mg.L^{-1}$)
C_e	: Concentration résiduelle à l'équilibre	($mg.L^{-1}$)
C_s	: Concentration à l'interface solide/liquide	($mg.L^{-1}$)
D_a	: Diamètre de l'agitateur	(cm)
D_{eff}	: Coefficient de diffusion effectif intraparticulaire	($cm^2.s^{-1}$)
D_f	: Coefficients de diffusion externe	($cm^2.s^{-1}$)
D_k	: Coefficient de diffusion de Knudsen	($cm^2.s^{-1}$)
D_L	: Coefficient de dispersion axiale	($cm^2.s^{-1}$)
D_m	: Coefficient de diffusion moléculaire en solution	($cm^2.s^{-1}$)
d_p	: Diamètre moyen des particules	(cm)
D_p	: Diffusivité poreuse ou macroporeuse	($cm^2.s^{-1}$)
d_{pore}	: Diamètre moyen des pores	(cm)
D_s	: Diffusivité superficielle	($cm^2.s^{-1}$)
D_t	: Diamètre du réacteur cylindrique	(cm)
E	: Energie d'activation	($J.mol^{-1}$)
F	: Capacité fractionnaire	[-]
h	: Paramètre intervenant dans la fonction à intégré	[-]
$H_1,$ et $H_2,$	: Fonctions hyperboliques	[-]
$H_1^,$ et $H_2^,$	: Fonctions hyperboliques	[-]
$H_1^{"}$ et $H_2^{"}$	: Fonctions hyperboliques	[-]
H_z	: Hauteur de la zone de transfert	(cm)
J	: Flux massique de diffusion interne	($mg.s^{-1}$)
J_p	: Flux massique de diffusion poreuse	($mg.s^{-1}$)
J_s	: Flux massique de diffusion superficielle	($mg.s^{-1}$)
k	: Constante de Boltzmann	[-]
K	: Constante globale de la vitesse de la réaction	(min^{-1})
k_1	: Constante de vitesse directe	(min^{-1})
k_2	: Constante de vitesse indirecte	(min^{-1})
k_{ad}	: Constante d'adsorption	($L.\ mg^{-1}.min^{-1}$)
K_{BA}	: Constante cinétique d'adsorption dans le modèle de Bohart et Adams	($L.mg^{-1}.min^{-1}$)
K_c	: Coefficient de transfert de masse dans le modèle de Clark	(min^{-1})
$k_{dés}$	: Constante de désorption	(min^{-1})
K_e	: Constante d'équilibre	[-]
k_f	: Coefficient de transfert de masse externe	($cm.s^{-1}$)
k_{fr}	: Constante du modèle de Freundlich	[-]
k_i	: Constante de vitesse de diffusion intra particulaire	($mg.g^{-1}.s^{1/2}$)
k_s	: Coefficient de transfert de masse de la diffusion superficielle	($cm^{-2}.s^{-1}$)
K_{ts}	: Coefficient de taux d'adsorption	($L.mg^{-1}.min^{-1}$)
K_{YN}	: Constante de proportionnalité	(min^{-1})
m	: Masse de la résine	(g)

M	: Masse molaire	($g.mol^{-1}$)
m_{total}	: Masse totale en nitrates	(mg)
n	: Constante de Freundlich	[-]
N_0	: Capacité d'adsorption	($mg.L^{-1}$)
q, q(t)	: Capacité de fixation à l'instant t	($mg.g^{-1}$)
Q	: Débit volumique	($m^3.s^{-1}$)
$\overline{q}$	: Concentration moyenne dans les particules	($mg.L^{-1}$)
q_o	: Capacité de fixation maximale	($mg.g^{-1}$)
q_e	: Capacité de fixation à l'équilibre	($mg.g^{-1}$)
q_i	: Concentration interne dans les particules	($mg.L^{-1}$)
q_s	: Concentration à l'interface fluide-solide ($r = R_P$)	($mg.L^{-1}$)
q_{sat}	: Capacité de l'adsorbant à la saturation.	($mg.g^{-1}$)
q_{total}	: Quantité totale adsorbée	(mg)
R	: Constante des gaz parfaits	($kJ.K^{-1}.mol^{-1}$)
r	: Constantes du modèle de Clark	[-]
r_c	: Rayon de pore	(cm)
R_p	: Rayon de la particule	(cm)
T	: Température	(K)
t	: Temps	(min)
$t_{½}$	: Temps au bout du quel la moitie de la quantité est adsorbée	(min)
t_f	: Temps requis pour la formation de la zone d'adsorption	(min)
t_p	: Temps au point de percée	(min)
t_S	: Temps de saturation	(min)
t_{total}	: Temps total de l'adsorption	(min)
t_z	: Temps requis par la ZTM pour s'établir au sommet de la colonne	(min)
U	: Vitesse interstitielle	($cm.min^{-1}$)
U_0	: Vitesse linéaire superficielle	($cm.min^{-1}$)
U_z	: Vitesse de déplacement de la ZTM	($cm.min^{-1}$)
v	: Volume de la solution	(L)
V_o	: Vitesse initiale apparente de la rétention	($mg.L^{-1}.min^{-1}$)
V_{eff}	: Volume total traité	(L)
V_P	: Volume d'effluent traité au point de percée	(L)
V_S	: Volume traité au point de saturation	(L)
W	: Hauteur de la lame	(cm)
X_e	: Concentration des nitrates adsorbée à l'équilibre	($mg.L^{-1}$)
Z	: Hauteur de lit	(cm)
ZTM	: Zone de transfert de matière.	[-]
Z_0	: Longueur de la zone d'adsorption	(cm)

Lettres grecques

δ	: Epaisseur du film	(cm)
σ	: Diamètre des molécules	(cm)
τ	: Paramètre adimensionnel	[-]
υ	: Paramètre adimensionnel	[-]
ξ	: Paramètre adimensionnel	[-]
λ	: Variable d'intégration	[-]
ε	: Porosité du lit	[-]
ε_P	: Porosité des particules	[-]

ϕ_1 et ϕ_2	: Paramètres intervenants dans les calculs	[-]
β_a	: Coefficient cinétique pour le transfert de masse externe	(min^{-1})
β_0	: Coefficient de transfert de masse externe avec dispersion axiale négligeable.	(min^{-1})
τ_P	: Facteur de tortuosité dans les grains d'adsorbant	[-]
μ_f	: Viscosité de la phase fluide	(Pa.s)
v	: Vitesse de migration	($cm.min^{-1}$)
ρ_a	: Masse volumique apparente du grain	($mg.cm^{-3}$)
ρ_f	: Masse volumique de la phase fluide	($mg.cm^{-3}$)
ρ_p	: Masse volumique des grains de résine	($mg.cm^{-3}$)

Nombres Adimensionnels

Sh	Nombre de Sherwood	$Sh = \frac{k_f d_P}{D_m}$
Re	Nombre de Reynolds	$\mathrm{Re} = \frac{\rho_f U_0 d_P}{\mu_f}$
Sc	Nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_m}$
Bi	Nombre de Biot	$Bi = \frac{k_f R_P C_0}{D_S \rho_P q_0}$

Résumé

L'adsorption en phase liquide est un sujet très étudié sur le plan expérimental et de plus en plus dans le domaine de la modélisation. Les tentatives de description des courbes de percée ou de fuite des filtres, montrant la saturation du matériau adsorbant, remontent aux travaux de Bohart et Adams en 1920. D'autres équations avec d'autres hypothèses ont été proposées par la suite *(Thomas 1944, Hutchins 1973, Clark 1987 et Wolborska 1989)*. Ces modèles tentent de modéliser les courbes de percées sans tenir en compte de l'hydrodynamique du système qui peut être un facteur important de la performance. La totalité de ces modèles sont définis par un ou deux paramètres empiriques qui permettent l'acquisition de la capacité maximale d'adsorption, la constante cinétique d'adsorption et/ou la vitesse de déplacement du front d'adsorption. Malgré l'importance de ces grandeurs clés dans le design d'un adsorbeur intégral, elles restent limiter au domaine exploré à cause des approximations apportées par les auteurs pour faciliter leur exploit. Récemment, une autre approche, plus sophistiquée, a pu être développé sur la base de connaissance de mécanismes physiques. Cette approche englobe un ensemble d'équations intégrant les bilans de matière, les transferts externes et internes ainsi que des équations décrivant l'écoulement de l'eau dans l'adsorbeur. Les deux approches ont été utilisées, au cours de notre travail, afin de modéliser les courbes de percées obtenues lors de la dénitratation par adsorption sur résine macroporeuse, et dégager la méthode d'analyse la plus représentative des courbes de percées.

Abstract

Adsorption in liquid phase is a subject which is thoroughly studied experimentally, increasingly in modeling field. Attempts of describing breakthrough curves or leaks of filters, which show the saturation of adsorbing material, go back to Bohart's and Adams' works in 1920. Other equations with other assumptions were lately proposed *(Thomas 1944, Hutchins 1973, Clark 1987 and Wolborska 1989)*.These models attempt to model the breakthrough curves without taking into account the system hydrodynamics that can be a significant factor of the performance. Most of these models are defined by one or two empirical parameters which allow the acquisition of the adsorption maximum capacity, the adsorption kinetic constant and/or the evolution velocity of the adsorption front. In spite of the importance of these key parameters in the design of an integral adsorbor, they remain limited to the explored field because of the approximations assumed by authors to facilitate their use. Recently, another approach, more sophisticated, has been developed on the basis of physical mechanisms. This approach includes a group of equations integrating mass assessments, external and internal transfers as well as equations describing the water flow into the adsorbor. The two approaches have been used, in our work, in order to model the breakthrough curves obtained during the denitrification, via adsorption on macro-porous resin, and to determine the most representative method of analysis for the breakthrough curves.

Introduction générale

Introduction générale

L'augmentation continuelle de la concentration en nitrates dans les eaux de certaines nappes protégées pose un problème sérieux de distribution d'eau potable dans plusieurs régions *(Henin, 1980; Doré et al, 1982)*.

Actuellement, les procédés d'élimination des nitrates peuvent être classés en deux catégories: Les procédés biologiques *(Martin, 1979)* et, les procédés physico-chimiques, et en particulier la dénitratation sur résines échangeuses d'ions.

La rétention par un échangeur d'ion est probablement la plus attrayante, son application est simple, et elle exige des conditions de fonctionnement relativement douces, bien que le coût de matériaux et de régénération de substrat soit le facteur limitant *(Benhammou et al, 2005; Pitcher et al, 2004*).

Les processus d'échange d'ions sont essentiellement des réactions chimiques entre ions en solution et ions dans une phase solide insoluble. Les techniques utilisées dans l'échange d'ions sont très proches de celles utilisées dans l'adsorption, raison pour laquelle ce processus peut être considéré comme un cas spécial de l'adsorption.

Le développement des procédés de rétention sur un solide et l'optimisation des performances des adsorbants en lit fixe ont conduit à la réalisation d'un grand nombre de travaux visant à mieux comprendre les mécanismes et les facteurs qui déterminent la rétention sur un solide adsorbant.

C'est dans ce contexte que de nombreux modèles mathématiques ont été élaborés pour la conception des unités de traitement et pour la description ou la prédiction des performances d'un adsorbeur dynamique. Ces modèles incluent des paramètres thermodynamiques: isothermes d'équilibre et cinétiques (coefficients de transfert et constante de réaction), des paramètres de fonctionnement des adsorbants (vitesse de transfert, hauteur de lit d'adsorbant…) et des caractéristiques de l'adsorbant.

La détermination ou l'estimation de ces paramètres ainsi que la validité d'un modèle nécessitent des expériences en réacteur statique et en réacteur dynamique. Le réacteur standard, conçu au niveau du laboratoire (*LGR*), permet d'avoir une connaissance approfondie de l'état d'équilibre thermodynamique et du comportement cinétique de la résine Amberlite IRA 410, sous différentes conditions opératoires. La série d'expériences en batch est, également, nécessaire en complément de la modélisation des courbes de percées. A travers la résolution analytique, proposée dans la littérature, d'une série d'équations décrivant tous les phénomènes physiques, thermodynamiques et hydrodynamiques, nous avons élaboré un code de calcul sur ordinateur permettant la prévision des courbes de percées.

Nous décrirons donc, dans le premier chapitre et le deuxième chapitre, de ce travail, quelques généralités sur les nitrates, les résines, la sorption et une synthèse bibliographique sur les différents travaux publiés relatifs à la rétention des nitrates.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons les aspects théoriques d'une sorption dynamique, où seront exposées les différentes équations qui permettent une caractérisation expérimentale et une modélisation déterministe des courbes de percée.

Dans le quatrième chapitre, sont exposés les différents résultats d'une étude de la sorption en discontinue. Les résultats sont présentés suivant une double approche: isotherme d'équilibre et cinétique de rétention. Les paramètres d'équilibre et les paramètres cinétiques sont déterminés en utilisant des modèles mathématiques. L'étude de l'influence de certains paramètres tels que: la concentration initiale, le diamètre de la résine et la vitesse d'agitation, devraient conduire à l'identification de l'étape ou les étapes limitantes.

Le cinquième chapitre et le sixième chapitre, représentent l'objectif principal de notre étude, ils sont consacrés à l'élimination des nitrates en dynamique en examinant l'effet de paramètres tels que la concentration initiale, le débit d'alimentation et la hauteur du lit fixe, suivie d'une modélisation des courbes de percée en utilisant des modèles mathématiques simples et des modèles sophistiqués.

En fin, une conclusion générale permettant de faire la synthèse des principaux résultats obtenus et des perspectives.

Chapitre I
Généralités

I.1. Généralités sur les nitrates

I.1.1. Introduction

Les nitrates (NO_3^-) sont des composés chimiques constitués d'azote et d'oxygène. Ils résultent du cycle de l'azote qui est une substance nutritive indispensable pour la vie végétale. Celui-ci peut être amené à se retrouver dans le sol via différentes voies. L'oxydation par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau rend l'azote assimilable par les plantes sous forme de nitrates.

I.1.2. Cycle de l'azote

L'azote représente 78% de l'atmosphère gazeux et 4 à 6% du poids sec d'un animal. L'ensemble des réactions biologiques de croissance requiert la présence de l'élément azote. Le cycle d'azote est parfaitement connu et fait intervenir des réactions de fixation, d'assimilation, d'ammonification, de nitrification et de dénitrification.

La fixation de l'azote correspond à la conversion de l'azote atmosphérique en azote utilisable par les plantes et les animaux. Elle se fait par certaines bactéries qui vivent dans les sols et dans l'eau et qui réussissent à assimiler l'azote diatomique N_2. Il s'agit en particulier des cyanobactéries et de certaines bactéries vivant en symbiose avec les plantes *(Idrissi,2006)*. La réaction chimique type est :

$$2N_2(g) + 3(CH_2O) + 3H_2O \rightarrow 4NH_4^+ + 3CO_2$$

Dans les sols où le pH est élevé, l'ammonium se transforme en ammoniac gazeux:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3(g) + H_2O$$

La réaction nécessite un apport d'énergie de la photosynthèse.

La nitrification transforme (NH_4^+, NH_3) en nitrites et nitrates. C'est une réaction d'oxydation qui se fait par catalyse enzymatique reliée à des bactéries dans le sol et dans les eaux. La réaction en chaîne est la suivante:

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H_2O + 4H^+$$
$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$$

La dénitrification fait revenir l'azote à l'atmosphère sous forme N_2; il s'agit d'une réaction de réduction de NO_3^- par l'intermédiaire des bactéries transformant la matière organique:

$$4NO_3^- + 5(CH_2O) + 4H^+ \rightarrow 2N_2(g) + 5CO_2(g) + 7H_2O$$

L'activité humaine perturbe ce cycle par l'introduction de grandes quantités de NH_4^+, NH_3 et NO_3^-, ce qui se produit suite aux combustions industrielles et domestiques. Par contre, la grande majorité des émissions provient de l'agriculture.

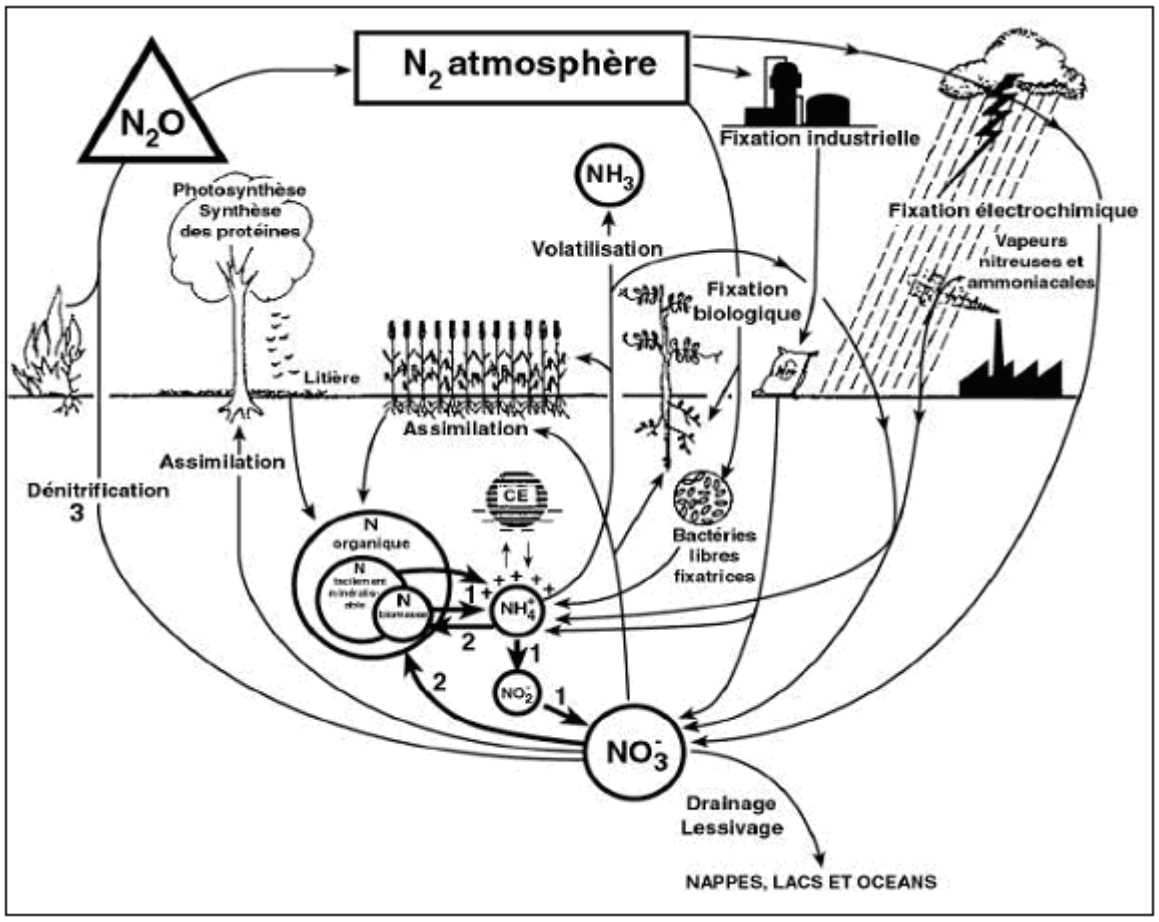


Figure I-1. *Cycle de l'azote simplifié (Mariotti, 1996).*

I.1.3. Sources de nitrate

I.1.3.1. Les eaux et les sols

Naturellement, les eaux superficielles et les sols renferment de l'azote. Celui-ci provient de la fixation de l'azote atmosphérique par certaines espèces végétales, par des cyanobactéries et d'autres types de bactéries. Une fois incorporé par les organismes, l'azote devient une matière organique. Lors de la décomposition de cette matière organique azotée, les bactéries présentes dans les eaux et les sols peuvent la transformer en nitrates. Ceci s'effectue dans un premier temps selon le processus d'ammonification qui conduit à la production d'ammonium NH_4^+. L'ammonium peut ensuite être transformé en nitrate suivant le processus de nitrification qui comporte deux étapes : la nitrosation ou nitratation qui conduit à la formation de nitrites NO_2^- sous l'action de bactéries et la nitratation qui conduit à

l'oxydation de NO_2^- en NO_3^- par des bactéries. Alors, les nitrates peuvent suivre différentes voies. Ces nitrates peuvent alors être assimilés par d'autres organismes (plantes, microorganismes) qui les utilisent pour leurs développements. Etant très solubles dans l'eau, une fraction des nitrates est systématiquement exportée vers les écosystèmes aquatiques. Les concentrations en nitrates dans les eaux souterraines et superficielles sont généralement inférieures à 1 $mg.L^{-1}$ dans les systèmes exempts d'activité humaine ; la concentration naturelle en $N\text{-}NO_3^-$ dans les cours d'eau est inférieure à 0,2 $mg.L^{-1}$ *(Meybeck, 1982 et 1989).* Enfin, une large partie est perdue par les eaux et les sols et transformée par certaines bactéries en suivant le processus de dénitrification : l'azote retourne alors à l'atmosphère en empruntant différentes formes principalement gazeuses dont le protoxyde (dioxyde NO_2) d'azote N_2O, gaz à effet de serre.

La principale source de contamination des sols et des eaux par les nitrates est l'apport d'engrais azotés sur les cultures. Ces apports peuvent être effectués en utilisant divers types d'engrais azotés qui peuvent fournir de l'azote soit sous forme de nitrates, soit sous formes d'urée, d'ammonium ou de lisier, qui seront progressivement transformées en nitrates. Tout comme la décomposition des matières organiques animales ou végétales produites par l'activité humaine, les systèmes de traitements des eaux usées déficients peuvent être une source de contamination par les nitrates *(Levallois et Phaneuf, 1994).*

I.1.3.2. L'atmosphère

Les nitrates aérosols sont des particules secondaires formées dans l'atmosphère par des transformations chimiques au cours desquelles les oxydes d'azote NO_x réagissent avec des substances déjà présentes dans l'air, comme l'ammoniac. Le processus naturel de dénitrification conduit à charger l'atmosphère en oxydes d'azote (en azote, voir là haut). Le dioxyde d'azote alors formé est rapidement transformé en acide nitrique, lui-même converti en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium. Des nitrates sont formés à partir du N_2 atmosphérique lors d'orages ; les éclairs provoquent une formation d'oxydes d'azote et sont à l'origine d'une nitrification abiotique. L'acide nitrique formé se combine ultérieurement avec l'ammoniac présent dans l'atmosphère et donne des microcristaux de nitrate d'ammonium qui sont ramenés à la surface du sol via les précipitations sous formes de pluies ou de neiges *(Ramade, 1998).* Les divers processus de combustion liés à l'activité anthropique, en particulier l'utilisation de véhicules à moteur, conduisent à enrichir l'atmosphère en oxydes d'azote. Comme le cas des oxydes d'azote issus de sources naturelles, ceux-ci sont transformés en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium. Cette concentration atmosphérique en nitrates peut être particulièrement accrue au voisinage des grandes agglomérations où la circulation routière est importante *(Ramade, 2005).*

I.1.4. Toxicité des nitrates

I.1.4.1. Effets sur l'environnement

L'effet principal des nitrates sur l'environnement consiste à favoriser la croissance végétale. Cet impact, qui peut apparaître bénéfique dans un premier temps, s'avère désastreux pour les écosystèmes aquatiques lorsque la prolifération végétale est poussée à l'excès. Le processus d'eutrophisation, qui correspond à un enrichissement naturel des milieux aquatiques en éléments nutritifs et par conséquent une augmentation de la productivité végétale, est alors considérablement accéléré.

Le carbone est toujours présent à des concentrations suffisantes pour permettre le développement végétal. En milieux aquatiques, la croissance des végétaux est limitée par l'élément dont la concentration dans le milieu est la plus faible par rapport aux besoins des végétaux. Cet élément limitant est généralement le phosphore ou parfois l'azote. Donc, si on rejette de l'azote et/ou du phosphore dans l'eau, l'activité anthropique va induire une accélération de l'eutrophisation. Lorsque les concentrations en azote et en phosphore du milieu aquatique sont élevées, la production d'algues microscopiques (phytoplancton) et de végétaux fixés (macrophytes) est exacerbée. La quantité de la matière organique présente dans le milieu aquatique s'accroît démesurément. A la mort de ces végétaux, la matière organique se décompose en consommant tout l'oxygène de la colonne d'eau, induisant ainsi l'anoxie (l'asphyxie) du milieu aquatique. La plupart des animaux vivants dans ces milieux ne peuvent pas survivre dans une eau dépourvue d'oxygène. L'écosystème aquatique est ainsi conduit à disparaître.

I.1.4.2. Effets sur la santé humaine

Le principal risque pour la santé humaine associé à l'ingestion de nitrates est lié à la faculté de l'organisme humain de transformer les nitrates en nitrites. Cette réduction de NO_3^- en NO_2^- est le fait de bactéries ayant une activité nitrate réductase. Il ne semble pas exister d'études révélant un effet toxique chronique des nitrates.

I.1.4.2.1. Risque de méthémoglobinémie

Les nitrites formés par réduction des nitrates sont susceptibles de se fixer sur l'hémoglobine *(Hill, 1991 ; L'hirondel, 2002)*. Celle-ci est alors oxydée en méthémoglobine. Le transport de l'oxygène vers les tissus qui en ont besoin ne se fait plus. Cette maladie est dénommée méthémoglobinémie. Chez l'adulte, ce risque est très faible car une enzyme réduit la méthémoglobine en hémoglobine. En revanche, cette enzyme n'est pas activée chez le nourrisson et ne devient fonctionnelle que vers trois à quatre mois. De plus le pH dans l'estomac du nourrisson est plus élevé que celui d'un adulte car les sécrétions gastriques acides sont plus faibles durant les premiers mois de la vie. Ce pH élevé semble permettre un développement plus aisé des bactéries ayant une activité nitrate réductase. Par conséquent,

lorsqu'il y a une ingestion d'une forte quantité de nitrate dans des conditions favorisant sa conversion en nitrites, la méthémoglobine s'accumule. L'enfant développe alors une coloration bleue de la peau qui débute par les lèvres, puis les bouts des doigts, et peut éventuellement s'étendre à l'ensemble du corps. Pour cette raison, cette pathologie qui est plus fréquente chez le nourrisson est aussi appelée syndrome du bébé bleu ou maladie bleue du nourrisson.

Certains auteurs affirment que la réduction des nitrates en nitrites n'est pas possible dans le tube digestif et que les risques imputés aux nitrates sont considérablement surestimés *L'hirondel (2002) ; Testud (2004) ; Comly (1945).*Considérons que 80 % des nitrates sont réduits en nitrites chez les nourrissons et une formation de 10 % de méthémoglobine, *Corré et Breimer (1979)* ont estimé la dose toxique pour l'enfant à 1,5-2,7 mg de nitrate par kg. Cependant, dans les cas de méthémoglobinémie rapportée, la somme des nitrates ingérés était plus élevée : entre 33 et 150 $mg.kg^{-1}$ *(Walker, 1990 ; Who, 2003).* Les femmes enceintes et les individus souffrant d'une déficience en glucose-6-phosphate déhydrogénase ou metHb réductase sont également particulièrement sensibles à cette pathologie. Un apport suffisant de vitamine C (acide ascorbique) par l'alimentation réduit les risques de développement de la maladie *(Super et al, 1981).* La vitamine C peut d'ailleurs être utilisée dans le traitement de la méthémoglobinémie mais son action est souvent trop lente pour agir efficacement.

I.1.4.2.2. Risque carcinogène

Les nitrates sont susceptibles de présenter un risque lié à leur transformation en nitrites et éventuellement en nitrosamines dans le tractus digestif. Les propriétés carcinogènes de ces substances ont été découvertes il y a un demi siècle *(Magee et Barnes, 1956 ; Magee et Barnes, 1967)*. Il n'existe pas de données qui démontrent avec certitude les effets carcinogènes des nitrates via la formation de nitrosamines chez l'animal *(Who, 1995).* Les études épidémiologiques et toxicologiques n'ont pas mis en évidence de relations certaines entre ingestion de nitrates et risque de cancers *(Cantor, 1997 ; Messinga et al, 2003).* Démontrer avec certitude une telle relation est particulièrement difficile étant donné le temps de latence entre la cause et le dépistage de la pathologie qui peut dépasser 20 ans *(Hill, 1991).* Cette démonstration est rendue encore plus ardue par la grande variabilité dans la durée et l'espace des teneurs en NO_3^- dans l'eau et les aliments. Cependant, les tests chez de nombreuses espèces animales ont montré l'effet carcinogène d'un grand nombre de nitrosamines *(Who, 1995).* Diverses études permettent de suspecter fortement la responsabilité de teneurs élevées en nitrates dans l'eau et les aliments liées au développement de cancers de la prostate, du pharynx, de l'oesophage ou du colon *(Cantor, 1997 ; Gulis et al, 2001).* En absence de certitudes absolues, ces résultats imposent de prendre les précautions nécessaires afin de préserver la santé humaine.

I.1.5. Techniques d'élimination des nitrates

Parmi les méthodes actuelles pour le traitement des eaux contaminées par les nitrates, la mise en place de procédés de traitement par voie biologique, ou physico chimique, tels que la sorption sur résines échangeuses d'ions, l'osmose inverse ou l'électrodialyse, peut être envisagés.

I.1.5.1. Traitement biologique

C'est un procédé anaérobie dans lequel les nitrates sont convertis, en présence de bactéries hétérotrophes et d'une source de carbone en azote gazeux. La technologie biologique permet une élimination effective des nitrates, ils ne sont pas déplacés mais transformés. Cependant, même si ce procédé ne produit pas d'effluents concentrés de recyclage difficile, il conduit à la formation de boues dont le traitement peut s'avérer délicat. L'inconvénient d'un tel procédé est son coût d'investissement qui est plus élevé que celui des procédés physico-chimiques. Ce procédé demande un suivi plus attentif comme le contrôle de la biomasse afin de la maintenir vivante.

I.1.5.2. Osmose inverse

L'osmose est un phénomène naturel de diffusion d'un solvant au travers d'une membrane semi-perméable, séparant deux solutés de concentrations différentes *(Koller, 2002)*.

Le phénomène d'osmose correspond donc à un gradient de concentration qui pousse le solvant à quitter le soluté le moins concentré, à traverser la membrane et à diluer le soluté le plus concentré *(Koller, 2002)*. Il arrive un moment où il n'y a plus de flux d'eau qui traverse la membrane ; le système est en équilibre et la pression d'équilibre est appelée « pression osmotique ».

L'osmose inverse consiste à exercer sur la solution concentrée une pression supérieure à la pression osmotique, de façon à inverser le flux d'eau et à enrichir ainsi la solution concentrée *(Duverneuil et al, 1997)*.

Ce procédé de traitement permet d'éliminer 85% des nitrates sous 28 bars et 95% sous 60 bars *(Dejardins, 1988),* mais il modifie les caractéristiques physico-chimiques de l'eau traitée. Des prétraitements de l'eau brute s'avèrent nécessaires pour protéger les membranes de certaines substances tels que les matières en suspension, les colloïdes, le fer, la silice, le chlore, etc.

I.1.5.3. Electrodialyse

Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration à travers des membranes sélectives, sous l'influence d'un champ électrique.

Une cellule d'électrodialyse est constituée d'une membrane cationique délimitant deux compartiments entre deux membranes anioniques. Dans l'un des compartiments circule la solution à appauvrir, dans l'autre la solution à enrichir. Ainsi, seuls les anions peuvent traverser une membrane anionique, et seuls les cations traversent une membrane cationique.

Les rendements de dénitratation obtenus avec cette technique atteignent 50 à 60%. Les inconvénients de ce procède sont les mêmes que ceux de l'osmose inverse et la spécificité est moyenne puisqu'on élimine 15 à 20% des chlorure et 10 à 15% de carbonates *(Dejardins, 1988).*

I.1.5.4. Sorption

La sorption sur résine est une méthode simple permet de coupler dépollution et valorisation. Son adoption et son usage comme procédé de recyclage et de valorisation est gouvernée par plusieurs facteurs. D'abord, la possibilité d'obtenir des économies d'énergie importantes assure une part du succès. Les séparations à l'aide des résines échangeuses d'ions peuvent être réalisées à température ambiante et par conséquent l'énergie de chauffe est économisée. Puis cette méthode ne nécessite pas l'intervention de réactifs chimiques comme des agents d'extraction qui sont des sources de pollution. La sorption sur résine ou l'échange ionique semble être le procédé le plus rentable sur les plans économique et technique *(Chabani, 2007).*

I.2. Généralité sur les résines

I.2.1. Définition

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylate) sur la quelle sont greffés des groupements fonctionnels. Ce sont ces groupements fonctionnels qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ion. On distingue ainsi les fonctions *(Mekatel ,2008)* :

- SO^{3-} qui caractérise une résine cationique fortement acide.
- CO^{2-} qui caractérise une résine cationique faiblement acide.
- NR^{3+} qui caractérise une résine anionique fortement basique.
- NR_2H^+ et NRH_2^+ qui caractérise une résine anionique faiblement basique.

Le transfert des ions présents en solution vers la résine résulte d'un échange avec des cations Na^+ ou H^+ (pour une résine cationique) ou des anions CL^- ou OH^- (pour une résine anionique) dont la résine a été préalablement saturé.

$$RNa + X^+ \rightarrow RX + Na^+$$

Ou : $$RH + X^+ \rightarrow RX + H^+$$

Et : $$RCL + X^- \rightarrow RX + CL^-$$

Ou : $$RX + OH^- \rightarrow ROH + X^-$$

Où :

X^{+-} : représente ion (cation ou anion) que l'on souhaite extraire de l'effluent.

R : représente ici l'ensemble résine polymérique- groupement fonctionnel.

I.2.2. Classification des échangeurs d'ions

Quelques matériaux naturels et synthétiques ont la capacité d'échanger des ions de leur structure par d'autres ions de même charge dissoute dans une solution. Le nombre d'ions enlevés de la solution doit être égale au nombre d'ions échangés du matériau. Les matériaux échangeurs d'ions les plus utilisés sont les résines et les zéolites.

La classification des échangeurs d'ions peut se faire soit suivant leur fonction chimique, soit suivant leur nature.

I.2.2.1. Echangeurs d'ions naturels

I.2.2.1.1. Echangeurs d'ions naturels inorganiques

Beaucoup de minerais naturels, tels que les argiles (par exemple la bentonite) et les zéolithes (par exemple la clinoptilolotes), sont capables d'échanger des ions. Cependant, les aluminosilicates cristallins sont principalement les minéraux naturels communs avec des propriétés d'échange cationique. Les matériaux inorganiques échangeurs d'ions présentent les inconvénients suivants *(Inglezakis et al, 2007)*:

- Une faible capacité d'échange,
- Une faible résistance mécanique,
- Une faible résistance à l'abrasion,
- Les diamètres des pores ne peuvent être ajustés,
- Les matériaux argileux tendent à se convertir sous forme colloïdale,
- La possibilité d'une décomposition partielle en milieux acides ou alcalins.

I.2.2.1.2. Echangeurs d'ions naturels organiques

Les plus connus des échangeurs d'ions organiques sont :

- Les polysaccharides, tels que la cellulose et la tourbe,
- Les protéines, telles que la caséine, la kératine et le collagène,
- Les matériaux carbonés, tels que les charbons de bois, le lignite et le charbon.

Cependant, seulement les charbons de bois, le charbon, le lignite et la tourbe sont employés dans des applications industrielles. Bien qu'ils ne soient pas aussi efficaces que les échangeurs organiques synthétiques, leur prix réduit les rend très attrayant.

I.2.2.2. Echangeurs d'ions synthétiques

I.2.2.2.1. Echangeurs d'ions synthétiques inorganiques

Les zéolithes synthétiques sont disponibles sous formes de poudre, granulé ou sphère. Le plus grand avantage des zéolithes synthétiques par rapport aux zéolithes naturelles est qu'elles peuvent être fabriquées avec une grande variété de propriétés physico-chimiques.
Les principaux inconvénients des zéolithes synthétiques sont :

- Leur coût élevé comparé aux zéolithes naturelles,
- Leur sensibilité au pH,
- Leur stabilité mécanique limitée.

I.2.2.2.2. Echangeurs d'ions synthétiques organiques

Aujourd'hui, la plus grande variété d'échangeurs d'ions disponible est les résines organiques synthétiques. Le degré de polymérisation détermine plusieurs propriétés des résines, particulièrement la résistance à la dégradation mécanique. Un degré élevé de polymérisation mène à une résine dure qui n'est pas très poreuse et non sujette au gonflement. Les avantages principaux des résines synthétiques échangeuses d'ions sont *(Inglezakis et al, 2007)*:

- Une grande capacité d'échange,
- Une large polyvalence,
- Un prix réduit comparé à quelques matériaux inorganiques synthétiques.

I.2.2.2.3. Les résines échangeuses d'ions

L'emploi des aluminosilicates comme échangeurs d'ions a rencontré un grand obstacle lié à l'instabilité en présence des acides minéraux. Ce n'est pas possible de provoquer des

échanges impliquant des ions d'hydrogène jusqu'à ce que les échangeurs résistant aux acides aient été développés. Ainsi, le développement des polymères échangeurs d'ions a pris place.

Les résines sont donc des polymères de synthèse constitués d'une charpente macromoléculaire ou minéraux par des liaisons de faible énergie.

Les résines les plus courantes sont les résines échangeuses de cation, de type $R\text{-}SO_3^-$, $R\text{-}PO_3^-$, $R\text{-}COO^-$ et les résines échangeuses d'anions de type $[R\text{-}N(CH_3)_3]^+$. Le développement des aluminosilicates rend l'utilisation des résines échangeuses de cations peu intéressante. En revanche, les résines échangeuses d'anions sont utilisées pour leurs propriétés adsorbantes in vivo *(Guerre, 2000)*.

I.2.3. Principe et propriétés d'échange

Les échangeurs d'ions sont des composés solides insolubles ou des liquides non miscibles comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être échangés réversiblement et stœchiométriquement avec les ions de mêmes signes des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse.

Les échangeurs d'ions doivent leurs propriétés à la nature particulière de leur structure chimique; des ions mobiles greffés à la structure de base (squelette) par l'intermédiaire de groupements chimiques appelés groupements (matrices) fonctionnels.

La structure de base étant obtenue par synthèse organique (polymérisation), les échangeurs d'ions sont très couramment appelés résines échangeurs d'ions. Les groupements fonctionnels sont obtenus soit directement lors du processus de polymérisation, soit par traitement ultérieur du polymère. La nature chimique de la structure de base et celle des groupements fonctionnels confère à l'échangeur d'ions des caractéristiques mécaniques et chimiques spécifiques. Chaque échangeur d'ions a des affinités différentes pour les divers ions de l'eau avec lesquels il est mis en présence. Chaque fois qu'une résine porteuse d'ions A pour lesquels elle a une affinité faible est mise en présence d'un liquide contenant des ions B pour les quels la résine a une affinité plus grande, on constate que les ions B sont fixés par la résine qui cède en échange des ions A. Ainsi le liquide percolant sur l'échangeur d'ions s'appauvrit en ions B et s'enrichit en ions A (figure I-2). Dans le même temps, la résine s'appauvrit en ions A et s'enrichit en ions B. L'échange a lieu quantité équivalente, par exemple des cations, pour quantité équivalente d'autres cations; des ions de charges opposées n'étant pas affectés*(Slater, 1991)*.

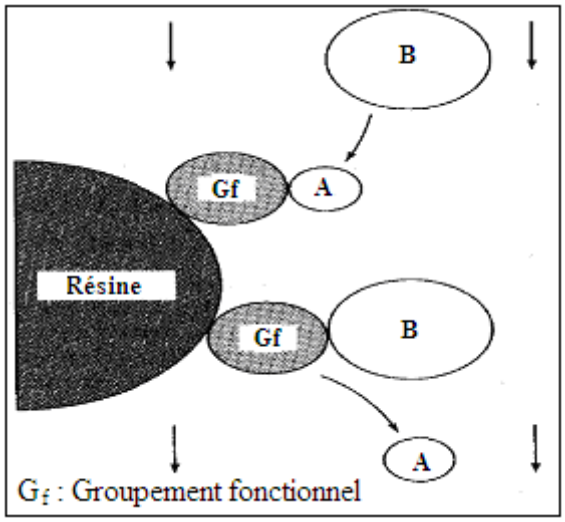


Figure I-2. Principe de l'échange d'ions

I.2.4. Propriétés générales des résines

I.2.4.1. Capacité d'échange

- **Capacité totale :** la capacité totale d'échange d'une résine, exprimée en équivalent par unité de masse (ou de volume) représente le nombre de sites actifs disponibles.
- **Capacité utile :** c'est la partie de la capacité totale réellement utilisée au cours de l'échange d'ions. La capacité utile peut représenter une partie plus ou moins grande de la capacité totale *(Dardel ,1989).*

I.2.4.2. Masse volumique

La densité des résines ou masse volumique des grains est une caractéristique importante car elle conditionne leur comportement hydraulique dans le cas de flux ascendant. Dans une solution aqueuse, les résines s'hydratent et se gonflent, de ce fait, il découle une masse volumique humide, une masse volumique sèche et une masse volumique apparente.

- **La masse volumique sèche** : c'est le quotient de la masse de la résine sèche sur son volume. Pour les résines anioniques fortement basiques, la masse volumique sèche est comprise entre 1,07et1, 12 g/cm^3.
- **La masse volumique humide** : c'est le quotient de la masse de la résine humide sur son volume.
- **La masse volumique apparente** : c'est le quotient de la masse de la résine sur le volume du lit *(Dardel, 1989).*

I.2.4.3. Granulométrie

En utilisation industrielle, la taille des particules résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines et les débits élevés nécessitant de grosses particules pour limiter la perte de charge. La distribution granulométrique du nombre de billes répond approximativement à la loi de Gauss *(Ait Ouaissa, 2009).*

I.3. Revue bibliographique

L'étude de l'élimination des nitrates ou l'élimination des polluants en utilisant des résines a fait l'objet de nombreux travaux, dans ce qui suit, des exemples de ces travaux de recherche:

Chabani et al (2006), ont étudié l'élimination des nitrates sur une résine échangeuse d'ion de type Amberlite IRA 400. Les résultats obtenus révèlent une importante capacité d'échange d'environ 769,2 mg/g. l'étude cinétique et l'examen des isothermes d'équilibre de sorption montrent que le processus d'échange obéit au modèle de Freundlich avec une cinétique de pseudo second ordre.

Chatterjee et al (2009) ont utilisé les hydro-perles de chitosane comme adsorbant pour l'élimination des nitrates. Leurs résultats indiquent que la sorption obéit au modèle de Langmuir avec une cinétique de pseudo second ordre. La capacité maximum de sorption était 92.1 mg/g à une température de 30°C.

Ozturk et al (2004), ont examiné la sorption des nitrates sur trois matériaux, la sépiolite activée par l'acide chlorhydrique, les scories et le charbon actif en poudre. Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence du pH de la solution sur le rendement d'élimination des nitrates. En effet, il a été montré que la sorption est maximale pour le pH 2. Ils ont trouvé aussi que la sépiolite traitée chimiquement constitue le meilleur adsorbant de nitrates. Le processus de sorption suit la cinétique de modèle de pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption obéit au modèle de freundlich.

Mizuta et al (2004), ont comparé l'efficacité de deux matériaux, le charbon actif commercial et le charbon actif préparé à partir du bambou en poudre, dans la sorption des nitrates. Les concentrations initiales des nitrates examinées sont faibles, jusqu'à 10 mg/l et les températures sont comprises entre 10 et 20°C. Les capacités de sorption maximales obtenues sont relativement faibles 1,09 et 1,25 mg/g, respectivement pour le charbon actif commercial et celui de bambou en poudre.

Hamdaoui (2009), a étudié la sorption du cuivre sur la résine d'échange cationique Purolite C100-MB en lit fixe. L'effet de paramètres tels que le débit et la hauteur de lit ont été étudiés**.** Les résultats obtenus montrent que la sorption obéit à l'isotherme de Freundlich et Langmuir. La sorption du Cu(II) sur la résine suit la cinétique de premier ordre. Pour prévoir les courbes de percée et pour déterminer les paramètres caractéristiques de la colonne, quatre modèles cinétiques tels que le modèle de Bohart et Adams, le modèle de Wolborska, le modèle bed depth service time (BDST) et le modèle de Clarck sont appliqués aux données expérimentales. Tous les modèles ont été trouvés appropriés à décrire la totalité ou une partie définie du comportement dynamique de la colonne.

Dans un travail, ***Ko et al (2003),*** ont étudié l'élimination des métaux lourds en utilisant la tourbe comme adsorbant dans un système de lit fixe. Des expériences ont été effectuées pour étudier l'effet de débit et la hauteur de lit fixe sur le système tourbe-ion métallique. Un modèle de diffusion film–pore a été employé pour prévoir le comportement de percée. Les trois paramètres principaux dans le modèle mathématique sont le coefficient externe de transfert de masse, k_f, la diffusivité effectif de pore, D_{eff}, et la capacité en phase solide, q_e. Ils ont observé une bonne concordance entre les courbes théoriques prévues de percée et les résultats expérimentaux.

Haghsheno et al (2009), en étudiant l'élimination des anions de sulfate par une résine d'échange ionique, ont montré que l'adsorption obéit à l'isotherme de Freundlich et que l'élimination maximale des anions de sulfate vaut 1000 mg/100 ml de résine, la sorption des anions de sulfate suit la cinétique de premier ordre réversible.

Rasmuson et al (1979) ont étudié une solution analytique d'un modèle pour la diffusion à travers les particules et la dispersion longitudinale dans les lits emballés. Pour cela, ils ont utilisé la méthode de transformé de Laplace.

Chapitre II
Rétention par résine en batch, approche théorique

II.1. Introduction

Depuis l'apparition des résines synthétiques, l'approche envisagée par la majorité des auteurs était basée sur des modèles thermodynamiques. Parmi ces modèles, les modèles d'échanges d'ions, également désignés sous le terme de modèles d'action de masse, ont été largement utilisés *(Allen 1983, Rodney 1984 Petruzzelli 1987, Liberti 1987 et Helfferich 1990)*. L'équilibre est décrit par la constante d'équilibre (ou de distribution) déterminée en appliquant la loi d'action de masse et en supposant une capacité d'échange constante ; or, de nombreuses résines ont des capacités d'échanges variables avec le pH de la solution, la nature du milieu et lors d'échange hétérovalent, ce qui justifie l'emploi d'autres modèles.

Pour l'aspect cinétique, bien que l'échange ionique implique un système hétérogène, il est traité comme une cinétique chimique homogène, la phase de l'échangeur est un réactif entièrement dissous. Sous cet aspect, les résines sont considérées comme des quasis liquides, et l'interface liquide/solide est seulement la limite au-delà de laquelle la matrice ne s'étend plus. Il faut noter qu'il n'y a pas de gradient de concentration dans l'échangeur ionique et aucune dépendance à l'égard de la taille des particules. Cette approche, très employée au début de l'apparition des résines, ne tient pas compte des phénomènes diffusionnels qui sont, dans la majorité des cas, les étapes déterminantes.

Dans ces deux dernières décennie, nous assistons à une large utilisation de modèles d'isothermes pour décrire les équilibres entre la phase liquide et la phase adsorbée et les modèles non-équilibre des systèmes hétérogènes pour décrire la cinétique *(Annesini 2000, Gomes 2001, Rengaraj 2002, Sun 2003, Alguacil 2004, Sivaiah 2005, Hung 2006, Rattana 2006)*. L'approche d'isothermes consiste à globaliser la rétention par résines sans entrer dans le détail des mécanismes physico-chimiques mis en jeu au niveau des surfaces. Les modèles qui en découlent fournissent une relation entre la concentration d'une espèce en solution (C_e) et la quantité de cette espèce adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e). Les isothermes de sorption sont basées sur des hypothèses simplificatrices, elles constituent une alternative intéressante aux modèles thermodynamiques.

En cinétique, le traitement mathématique, des systèmes hétérogènes, est tout à fait différent si l'échangeur est traité comme une phase solide. En système homogène il est facile de définir la cinétique, un seul paramètre suffit. Dans les processus hétérogènes, la cinétique devient plus complexe. En plus des paramètres de la cinétique homogène, s'ajoutent les phénomènes liés à l'hétérogénéité du milieu. Il s'agit du transfert de matière couplé à une réaction chimique.

II.2. Définition

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

L'**adsorption physique** ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $kJ.mol^{-1}$ et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale.

L'**adsorption chimique** ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $kJ.mol^{-1}$: la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

II.3. Structure poreuse et surface spécifique de l'adsorbant

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les résines, les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités de sorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques. **Micropores, mésopores et macropores.** La classification des pores proposée par *Dubinin (1979)* et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- les *micropores* dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les *mésopores* dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les *macropores* dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène de sorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seule la capacité de sorption d'un adsorbant : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Tableau II-1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau II-1. Répartition des pores d'un adsorbant *(Dubinin, 1979)*

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume 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

II.4. La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en $m^2.g^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant *(Creangã , 2007)* (Figure II-1).

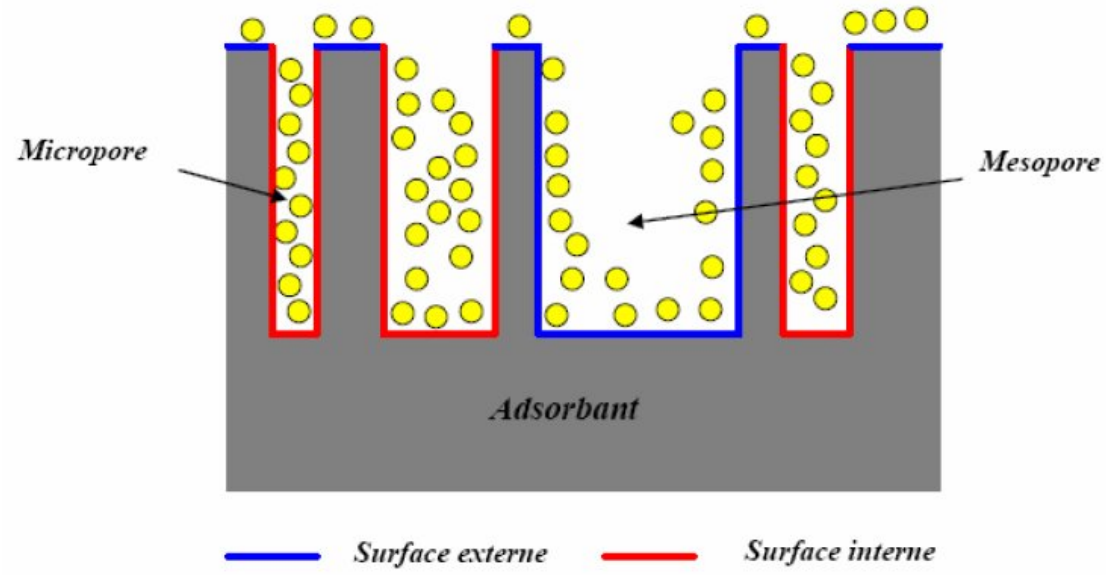


Figure II-1. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie de sorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois

des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore. Une autre différence essentielle entre la sorption dans les micropores et les pores les plus grands réside dans les mécanismes même de la sorption. La sorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T. *(Gregg et Sing, 1982).*

II.5. Les différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de la sorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes *(Creangã, 2007)* (Figure II-2), il regroupe des mécanismes chimiques (réactions en surface) et des mécanismes physiques (diffusions externe et interne).

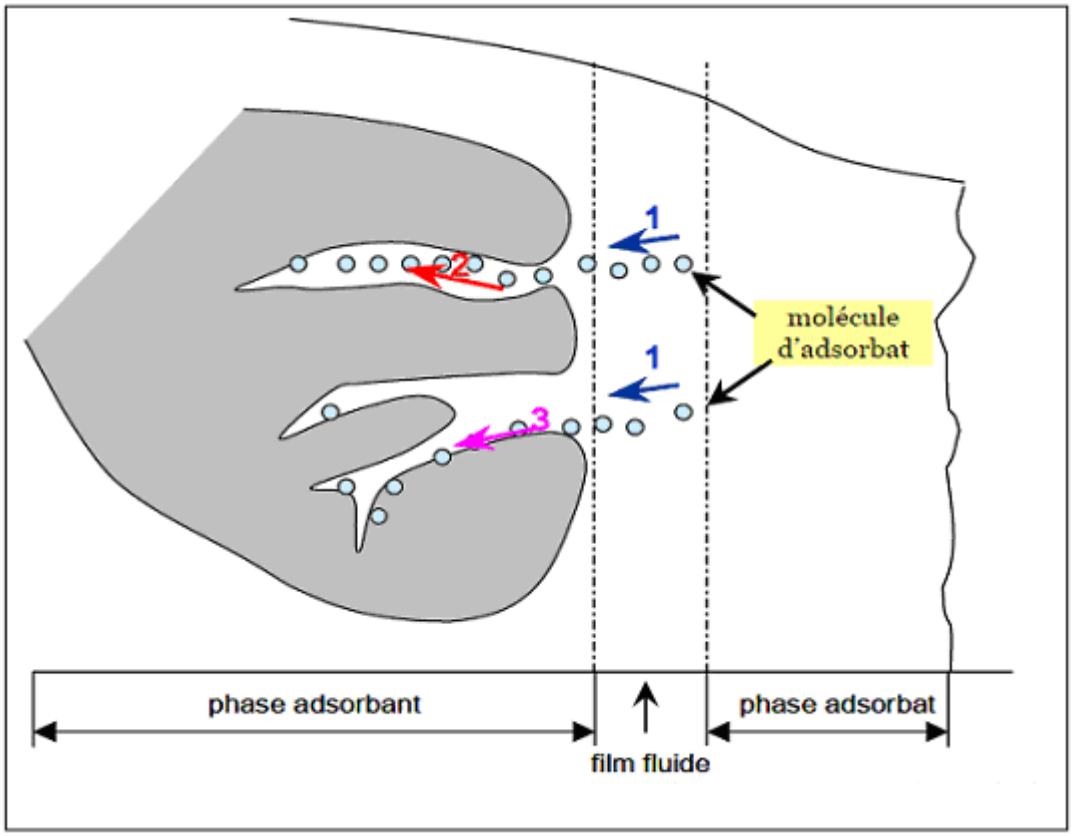


Figure II-2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :
1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

II.5.1. Mécanismes physiques

II.5.1.1.Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. L'expression mathématique de la diffusion à travers le film est :

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{3D_m}{R_p \delta}(C(t) - C_S(t)) \qquad \text{(II.1)}$$

D_m est le coefficient de diffusion du soluté dans la solution, δ l'épaisseur du film et C_s la concentration de l'ion à l'interface solide- liquide.

L'applicabilité de l'équation (II.1) se fait sous les conditions aux limites définies comme suite :

- les concentrations dans la solution et dans la résine sont uniformes
- le film est fin et il n'y a pas de courbure du film ni d'accumulation d'espèce ionique dans le film. Ainsi, la diffusion à travers la couche est supposée être à l'état quasi stationnaire, même si les conditions aux limites changent au cours du temps
- la concentration à l'interface film/sein de la solution est celle du sein de la solution et la concentration à l'interface film/résine correspond toujours à l'équilibre de sorption correspondant aux actuelles concentrations dans la phase résine.

Dans la littérature, sont rares les modèles qui permettent l'accès au coefficient de transfert de masse externe *(k_f)*.

Le Modèle de *Spahn et Schlünder (1975)* privilège une diffusion externe comme étape cinétiquement limitante. Ces auteurs estiment que la concentration peut être considérée comme négligeable aux premiers instants à la surface du matériau. Dans ces conditions l'équation (II.1) s'écrit :

$$v\frac{dC(t)}{dt} = -k_f A' C(t) \qquad \text{(II.2)}$$

Après intégration :

$$-Ln\frac{C(t)}{C_0} = k_f \frac{A'}{v} t \qquad \text{(II.3)}$$

Le tracé de $Ln\frac{C(t)}{C_0}$ en fonction du temps permet de connaître le coefficient. $k_f \frac{A'}{v}$ Dans le cas des particules sphériques le rapport $\frac{A'}{v}$ vaut $\frac{6m}{d_p v \rho_p}$.

Avec

m : La masse de la résine (kg)

v : Volume de la solution (m^3)

d_p : Diamètre moyen des particules (m)

ρ_p : Masse volumique des grains de résine (kg/m^3)

Pour les systèmes dynamiques, le coefficient de transfert k_f peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires. Un exemple de ce type de corrélations est celle de Ranz et Levenspiel *(Kunii et Levenspiel, 1969)*, valable pour les systèmes gazeux et liquides :

$$Sh = 2 + 1.8\,\mathrm{Re}^{0.5}\,Sc^{1/3}\left(10 < \mathrm{Re} < 10^3\right) \qquad \text{(II.4)}$$

Où

Sh est le nombre de Sherwood: $Sh = \frac{k_f d_P}{D_m}$

Re est le nombre de Reynolds : $\mathrm{Re} = \frac{\rho_f U_0 d_P}{\mu_f}$

Sc est le nombre de Schmidt : $Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_m}$

Avec

k_f : Coefficient de transfert à la surface des grains ($m.s^{-1}$) ;

d_P : Diamètre des grains d'adsorbant (m) ;

D_m : Coefficient de diffusion moléculaire ($m^2.s^{-1}$) ;

U_0 : Vitesse superficielle d'écoulement ($m.s^{-1}$) ;

μ_f : Viscosité de la phase fluide (Pa.s) ;

ρ_f : Masse volumique de la phase fluide ($kg.m^{-3}$).

La constante de diffusion dans le film peut être estimée par la relation suivante :

$$D_f = 0{,}23\frac{R_P \delta}{t_{1/2}}\frac{q_e}{C_0} \qquad \text{(II.5)}$$

Avec :

δ : Epaisseur du film

$t_{1/2}$: Temps au bout du quel la moitie de la quantité est adsorbée (min).

La diffusion dans le film est l'étape limitante, si seulement si, le coefficient D_f est compris entre 10^{-6} et 10^{-8} cm^2/s (*Chabani, 2007)*.

Le coefficient de transfert de masse k_f dépend de l'agitation du milieu. Sa valeur est de l'ordre de 10^{-2} cm/s. pour les résines fortement basiques *(Chabani, 2007 et Levin 1972).*

II.5.1.2. Transfert de masse interne (diffusion interne)

Les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion effectifs qui regroupent plusieurs phénomènes de migration :

- ✓ diffusion moléculaire ;
- ✓ diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores) ;
- ✓ écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

Pour un *système gazeux*, les coefficients de diffusion effectifs sont corrélés aux diffusivités moléculaires et de Knudsen, via la porosité de l'adsorbant et un facteur de tortuosité pour tenir compte des orientations aléatoires des pores :

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_P}{\tau_P}\left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k}\right)^{-1} \qquad \text{(II.7)}$$

Où

D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif ($m^2.s^{-1}$) ;

τ_P est le facteur de tortuosité dans les grains d'adsorbant (-);

ε_P est la porosité des particules (-);

D_m et $D_{k,}$ sont les coefficients de diffusion, respectivement moléculaire et de Knudsen ($m^2.s^{-1}$).

Les diffusivités moléculaires sont calculées par la théorie cinétique des gaz et les diffusivités de Knudsen peuvent être estimées si la taille moyenne des pores est connue :

$$D_k = 1{,}534 d_{pore}\sqrt{T/M} \qquad \text{(II.8)}$$

Où

d_{pore} est le diamètre moyen des pores (m) ;

M est la masse molaire du soluté ($kg.mol^{-1}$) ;

T est la température (K).

Le facteur de tortuosité doit être considéré comme un paramètre *empirique*, à déterminer expérimentalement. La valeur du facteur de tortuosité se situe généralement entre 2 et 6 pour les adsorbants courants et doit diminuer avec l'augmentation de la porosité. Une trop grande valeur signifie la présence d'autres mécanismes de transfert tandis qu'une valeur trop faible indique l'implication de la diffusion de surface.

Pour un *système liquide*, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire :

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_P D_m}{\tau_P} \qquad \text{(II.9)}$$

La diffusivité moléculaire d'un liquide peut être estimée à partir de la viscosité du liquide en utilisant la formule de Stokes-Einstein :

$$D_m = \frac{k.T}{3\pi.\mu.\sigma} \qquad \text{(II.10)}$$

Où

k est la constante de Boltzmann ;

μ est la viscosité du solvant (Pa.s) ;

σ est le diamètre des molécules (à défaut nous pouvons utiliser le diamètre de van der Waals pour σ).

- ***Diffusion superficielle***

Dans le cas de la diffusion superficielle, les molécules de soluté diffusent sur la surface interne des pores, en migrant d'un site actif à l'autre tout en restant à l'état adsorbé. Ce type de diffusion de surface est une étape limitante au flux de matière au sein de la particule adsorbante. Cette migration étant quantifiée par le coefficient D_s, la densité de flux de matière (J_s) s'exprime selon la relation suivante:

$$J_s = -\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \qquad \text{(II.11)}$$

ρ_p : Masse volumique des grains de résine (mg/cm^3).

Le coefficient de diffusion superficielle D_s ainsi que le coefficient de diffusion poreuse D_p sont fonctions non seulement de la nature et de la taille du soluté mais aussi de la structure poreuse de la particule adsorbante *(Agulair ,2007)*.

En effet, *Sudo et al (1978)*, *Al-Duri et Mckay (1991)* et *Chatzopoulos et al (1995)* en effectuant des expérimentations en réacteur discontinu, ont noté que D_s croît exponentiellement avec q_e selon la relation suivante :

$$D_S = D_0 \exp\left(k' \frac{q_e}{q_{sat}} \right) \qquad \text{(II.12)}$$

Avec

k' : Constante (pour $k' = 0$, D_s indépendant de q_e) ;

q_{sat} : Capacité de l'adsorbant à la saturation (mg.g^{-1}).

De même, *Zhou et Martin (1995)* ont lié D_s au paramètre q_e en accord avec la relation *d'Aguwa (1984)* : $Ln\ D_s = aq_e + Lnb$ (a et b des constantes).

Contrairement à la diffusion poreuse, il n'existe généralement pas des relations permettant d'accéder directement à D_s. Cependant, en s'appuyant sur les travaux de *Kapoor et al. (1989), Miyabe et Takeuchi (1998)* proposent une méthode simple d'estimation de D_s qui permet de s'affranchir des hypothèses sur les mécanismes limitant la cinétique de sorption, d'une part, et de rechercher via l'outil informatique une adéquation satisfaisante entre la modélisation et la cinétique expérimentale, d'autre part.

Cette méthode s'appuie sur un modèle de diffusion dans lequel D_s est corrélé. D_m et ceci en considérant une énergie de restriction *(E)* due à une interaction entre les adsorbats et les adsorbants.

L'équation suivante traduit la relation entre D_s, D_m, et E :

$$D_S = D_m \exp\frac{-E}{RT} \qquad \text{(II.13)}$$

- ***Diffusion poreuse***

Cette diffusion est fonction de plusieurs paramètres notamment la taille des pores et la nature de l'adsorbat. Selon *Fettig et Sontheimer (1987)*, ce type de diffusion est important quand l'adsorbat est soluble et peu adsorbable.

La densité de flux de matière due à la diffusion poreuse (J_p) s'écrit :

$$J_p = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial r} \qquad \text{(II.14)}$$

Etant donné que dans le cas des systèmes solide/liquide, la diffusion poreuse est exclusivement moléculaire *(Noll et al. 1992 ; Crittenden et Weber, 1978)*, c'est-à-dire qu'elle a lieu dans des pores larges et non pas à travers des pores étroits.

D'après *Neretnieks (1974)*, l'effet de diffusion de pore est négligeable vis-à-vis de la diffusion de surface qui est le mécanisme de transport limitant dans la plupart des cas. *Van liet (1983)*, ayant étudié à la fois ces deux types de diffusion a conclu qu'il était tout à fait envisageable de modéliser la diffusion intraparticulaire par un coefficient de diffusion effective unique. *Hellferich (1962)* a relié le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ au coefficient de diffusion poreuse par la relation suivante :

$$t_{1/2} = 0.03\frac{R_P^2}{D_P} \qquad \text{(II.16)}$$

Si la diffusion poreuse est limitante, la valeur du coefficient de diffusion poreuse D_p doit se situer entre 10^{-11} et 10^{-13} cm^2/s.

- ***Diffusion combinée***

La relation suivante décrit le flux total de matière du à la diffusion interne *(J)*, correspondant à la somme des flux de matière J_p et J_s :

$$J = J_P + J_S = \varepsilon_P D_P \frac{\partial C}{\partial r} - \rho_P D_S \frac{\partial q}{\partial r} \qquad \text{(II.17)}$$

Les données de la littérature montrent que plusieurs auteurs ne font pas la distinction entre la diffusion poreuse et la diffusion superficielle. La diffusion interne est représentée par le coefficient de diffusion effectif D_{eff} regroupant les deux composantes de la diffusion interne *(Noll et al 1992).* En s'appuyant sur les travaux de *Fritz et al. (1974),* de *Komiyama et Smith (1974), Mckay (2001) et Keith (2004)* D_{eff} est défini de la façon suivante :

$$D_{eff} = D_p + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial C} \qquad \text{(II.18)}$$

La diffusion du soluté à l'intérieur de la particule se fait sous l'effet du gradient de concentration, cette diffusion peut se faire :

- Soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire, cette migration est caractérisée par un coefficient de diffusion poreuse D_p.
- Soit à l'état lié, d'un site à un site adjacent, le coefficient de diffusion superficielle D_s caractérise cette étape.

D'après (*Uzun, 2006),* la diffusion superficielle est dominante à faible température et pour les particules de faible porosité.

Le bilan de matière dans le grain et sur une couche élémentaire d'épaisseur *dr* s'écrit :

$$\varepsilon_P \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_P \frac{\partial q}{\partial t} = \rho_P \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(D_S r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) + \varepsilon_P \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(D_P r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \qquad \text{(II.19)}$$

Les deux premiers termes expriment l'accumulation dans le liquide intraparticulaire et dans le matériau adsorbant. Le troisième terme correspond à la diffusion superficielle et le quatrième à la diffusion poreuse. L'équation II.19 peut se simplifier selon la dominance de chaque étape.

***• Cas où la diffusion de surface est dominante* :**

Si la vitesse de sorption est uniquement contrôlée par la diffusion superficielle, l'équation cinétique est de la forme suivante :

$$\varepsilon_P \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_P \frac{\partial q}{\partial t} = \rho_P \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(D_S r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \qquad \text{(II.20)}$$

Des équations différentielles plus simples ont été proposées qui ne sont que des approximations de l'équation (II.17). Ainsi *Glueckauf (1955)* utilise une équation linéaire :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_S A' \left(q_e - q\right) \tag{II.21}$$

k_s est le coefficient de transfert de masse dû à la diffusion superficielle est obtenu comme suit :

$$k_S = \frac{60 D_S}{d_P^2 A'} \tag{II.22}$$

En se plaçant dans les conditions limites suivantes :

$$q(r,0) = 0, \qquad C(r,0) = 0, \qquad \text{et} \left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$$

Crank (1956), puis *Aguwa et al. (1984),* ont proposé l'expression suivante

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D_S}{R_P^2} t\right) \tag{II.23}$$

La résolution de cette équation s'appuie sur la convergence des écarts entre les résultats expérimentaux et simulés.

Zhou (1998) a déterminé pour la sorption en réacteur agité discontinu le coefficient D_{eff} par l'expression suivante

$$D_{eff} = \frac{\pi}{36}\left(\frac{R_P k_i}{q_e}\right)^2 \tag{II.24}$$

• *Cas où la diffusion dans les pores est dominante* :

Si la diffusion de surface ne contribue que faiblement au transport de matière, nous avons alors :

$$\rho_P \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_P \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(D_P r^2 \frac{\partial C}{\partial r}\right) \tag{II.25}$$

Avec q et C en équilibre selon une loi isotherme

Pour conditions limites: $r = 0 \rightarrow \dfrac{\partial C}{\partial r} = 0$

$r = R_P \rightarrow C = C_s$

Pour conditions initiales: $t = 0 \rightarrow C = C_0$ et $q = 0$

• *Cas où la diffusion de surface et le transfert externe sont limitants* (*HSDM*):

le modèle HSDM (Homogeneous surface diffusion model) a été utilisé avec succès pour représenter la cinétique de sorption *(Mathews et Weber, 1975 ; Traegner et al.,1989 ; Glover et al., 1990)*. Ce modèle permet d'estimer à la fois le transfert de masse externe caractérisé par un coefficient de diffusion de film k_f et le transport intraparticulaire par un coefficient de diffusion de surface intraparticulaire D_s, ces paramètres ne peuvent

être mesurés directement, leur détermination s'appuie sur des essais en réacteur discontinu (fermé).

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- le système est isotherme,
- la résistance de transfert externe a lieu uniquement sur la surface externe de la particule adsorbante,
- les particules adsorbantes sont considérées homogènes et sphériques,
- le transport des molécules de soluté adsorbées au sein de la particule se fait seulement par diffusion.

La figure II.3 représente un schéma du profil des concentrations lors du transfert du soluté de la solution vers le centre d'une particule sphérique.

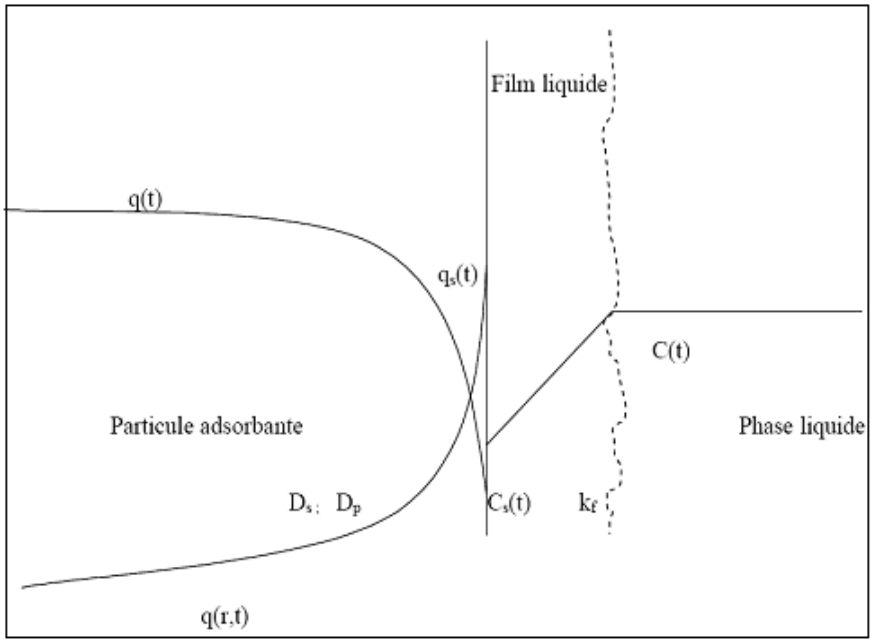


Figure II-3. *Schéma de transfert de masse en surface dans une particule sphérique*

Les équations du modèle HSDM sont les suivantes :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(D_S r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \qquad \text{(II.26)}$$

A l'interface solide/liquide *(r = Rp)* : $k_f \left(C - C_S\right) = D_S \rho_P \frac{\partial q}{\partial r}$ (II.27)

Au moyen de l'outil informatique, les coefficients de diffusion k_f et D_s sont obtenus quand l'adéquation entre l'expérience et la simulation est la meilleure possible. Cependant, pour un système adsorbant/soluté donné, la capacité à déterminer les coefficients du modèle HSDM est fonction de la valeur du nombre de Biot.

Le nombre de Biot se définit comme suit :

$$Bi = \frac{k_f R_P C_0}{D_S \rho_P q_0} \tag{II.28}$$

q_0 étant la capacité de sorption pour $C_e = C_0$

Trois domaines de valeur du nombre de Biot sont distingués

- Si $Bi << 1$, le transfert de masse externe est le mécanisme dominant et le modèle HSDM n'est pas approprié pour la détermination du coefficient D_s.
- Si $Bi >> 100$, la diffusion superficielle est le mécanisme dominant et le coefficient k_f ne peut être déterminé par le modèle HSDM.
- Si $1 \leq Bi \leq 100$, les deux mécanismes de diffusion ont leur importance : les valeurs de D_s et de k_f obtenues sont significatives.

Les modèles suivants privilégient une diffusion intraparticulaire comme étape cinétiquement limitante:

Weber et Morris (1962)**,** dans le cas d'une diffusion intraparticulaire limitante, proposent l'équation suivante:

$$q = k_i t^{0.5} + C \tag{II.29}$$

Ces auteurs montrent à travers une étude de la cinétique d'adsorption sur charbon actif que si cette dernière est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps durant une période de la cinétique qui peut se situer entre 5 et 20% de la capacité maximale d'adsorption.

L'extrapolation de la droite permet de calculer l'ordonnée à l'origine, $\sqrt{t_{\lim}}$, qui est fonction de l'épaisseur de la couche limite.

Modèle d'Urano et Tachikawa (1991)

Urano et Tachikawa ont développé le modèle suivant, où seul le mécanisme de diffusion intraparticulaire peut être considéré comme limitant :

$$-Log\left(1-\left(\frac{q}{q_e}\right)^2\right) = \frac{4\pi^2 D_{eff}}{2.3 d_p^2} t \tag{II.30}$$

q/q_e représente le rapport entre la concentration du soluté à l'instant t et à l'équilibre dans le solide, D_{eff} le coefficient de diffusion intraparticulaire et d_p le diamètre moyen des particules.

II.5.2. Mécanismes Chimiques

La cinétique de l'échange d'ions a été étudiée par de nombreux auteurs *Liberti (1987), Helfferich (1990) et Alguacil (2004)*. Comme les systèmes réels sont très complexes, il y a un certain nombre d'hypothèses de base sur lesquelles tous les auteurs s'accordent, à savoir :

- les résines échangeuses d'ions sont formées de particules sphériques de diamètres identiques, indépendants des conditions du milieu.
- La réaction de sorption ou d'échange d'ions a lieu entre une particule de résine et les espèces ioniques en solution au sein du milieu qui l'entoure. Le volume de ce milieu homogène est important par rapport au volume de solution contenu dans la phase solide.
- Il n'y a pas de résistance au transfert de masse à l'interface solide/liquide.

Le modèle qui nous avons testé, est celui de la cinétique réversible du premier ordre. Ce modèle, en plus des paramètres cinétiques, permet l'acquisition de la constante d'équilibre très précieuse pour la prédiction de la courbe de percée par simulation analytique.

Modèle cinétique réversible du premier ordre

Ce modèle a été développé avec l'hypothèse qu'une seule espèce adsorbée est considérée sur la surface hétérogène. L'équilibre hétérogène entre le soluté et l'adsorbant peut être exprimé par *(Chabani et al, 2006 ; Rengarj et al, 2003)* :

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} B$$

Avec k_1 et k_2 les constantes de vitesse directe et indirecte respectivement

Si C_0 *(mg/l)* est la concentration initiale des nitrates et q_i *(mg/l)* la quantité transférée de la phase liquide vers la phase solide à chaque instant *t*, donc

$$\left(\frac{dq_i}{dt}\right) = \frac{-d(C_0 - q_i)}{dt} = K(C_0 - q_i) \qquad \text{(II.31)}$$

Avec

$$K = \left(\frac{1}{t}\right)\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - q_i}\right) \qquad \text{(II.32)}$$

Où K : Constante globale de la vitesse de la réaction (min^{-1}).

Le taux de sorption $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ peut être aussi exprimé en fonction de k_1 et k_2 comme suit :

$$\frac{dq_i}{dt} = k_1\left(C_0 - q_i\right) - k_2 q_i \tag{II.33}$$

Si X_e représente la concentration des nitrates adsorbée à l'équilibre,

donc : $k_1\left(C_0 - X_e\right) - k_2 X_e = 0$,

$$K_e = \frac{X_e}{C_0 - X_e} = \frac{k_1}{k_2} \tag{II.34}$$

Où K_e est la constante d'équilibre. L'équation du premier ordre réversible devient:

$$\frac{dq_i}{dt} = \left[k_1\left(C_0 - q_i\right) - k_2 q_i\right] - \left[k_1\left(C_0 - X_e\right) - k_2 X_e\right] \tag{II.35}$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \left(k_1 + k_2\right)\left(X_e - q_i\right) \tag{II.36}$$

L'équation ci-dessus est sous la forme de $dq_i / dt = K\left(C_0 - q_i\right)$. Par conséquent,

$$k_1 + k_2 = \left(\frac{1}{t}\right)\ln\left(\frac{X_e}{X_e - q_i}\right) \tag{II.37}$$

$$\ln\left(\frac{1}{1 - \left(q_i / X_e\right)}\right) = \left(k_1 + k_2\right)t \tag{II.38}$$

Après intégration, l'équation ci-dessus devient :

$$-\ln\left(1 - \frac{q_i}{X_e}\right) = \left(k_1 + k_2\right)t \tag{II.39}$$

L'équation ci-dessus peut être écrite sous la forme :

$$\ln\left(1 - U_t\right) = -\left(k_1 + k_2\right)t = -Kt \tag{II.40}$$

Où $U_t = q_i / X_e$ et K la constante de vitesse globale. De plus,

$$K = k_1 + k_2 = k_1 + \frac{k_1}{K_e} = k_1\left(1 + \frac{1}{K_e}\right) \tag{II.41}$$

Où U_t peut être calculé en utilisant l'expression :

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} = \frac{q_i}{X_e} = U_t \tag{II.42}$$

Où

C_0 est la concentration initiale des nitrates (mg/l) ;

C_t la concentration des nitrates à instant t (mg/l) ;

C_e la concentration des nitrates à l'état d'équilibre (mg/l) ;

U_t s'appelle l'accomplissement partiel de l'équilibre des nitrates.

II.6. Isotherme d'équilibre

L'isotherme d'équilibre est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

II.6.1. Représentation graphique d'une isotherme d'équilibre

L'isotherme d'équilibre, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après l'adsorption. La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restante en solution C_e (exprimée en mg. l^{-1}) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = (C_0 - C_e)\frac{v}{m_{adsorbant}}\left(mg.g^{-1}\right) \qquad \text{(II.43)}$$

Où C_o est la concentration initiale de la solution (mg.l^{-1}) ;

$m_{\text{adsorbant}}$ est la masse initiale d'adsorbant (g) ;

v est le volume de la solution (l).

Des modèles de Langmuir et de Freundlich sont employés pour décrire les données d'isotherme d'équilibre *(Petrus et al, 2003. Ho et al, 2002)*. Dans cette étude, les deux modèles étaient utilisés pour décrire les rapports entre la quantité échangée de soluté par la résine IRA410 et sa concentration d'équilibre dans la solution.

Modèle de Langmuir (1915)

La relation classique de Langmuir repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes *(Coulson et al, 2002)*:

- L'adsorption est localisée, c'est-à-dire que la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant.
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule.
- A de fortes concentrations en soluté, la surface du matériau est saturée par une monocouche de soluté adsorbé *(q_0)*.
- L'adsorption est reversible.

- La surface du matériau est homogène et les interactions entre les molécules adsorbées ne sont pas considérées : l'énergie d'adsorption de tous les sites est donc identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

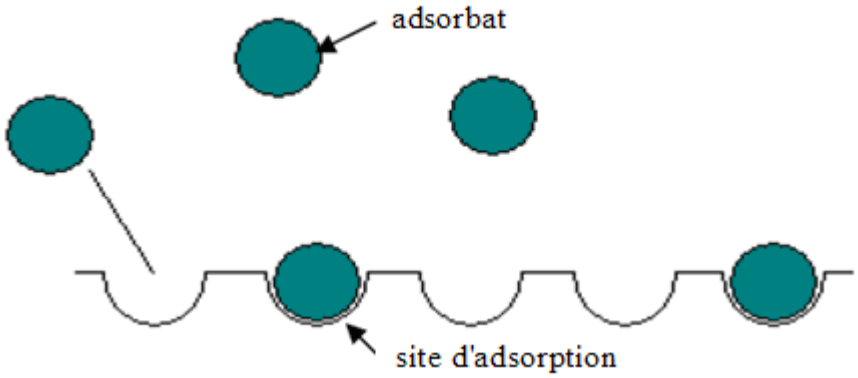


Figure II-4. Le processus d'adsorption de Langmuir.

Ce modèle est basé sur un équilibre thermodynamique entre deux phénomènes : l'adsorption et la désorption (adsorption réversible), caractérisées respectivement par une constante de vitesse k_{ad} et une constante de vitesse $k_{dés}$. La relation suivante traduit ce double cinétique :

$$\frac{dq}{dt} = k_{ad} C(q_0 - q) - k_{dés} q \qquad \text{(II.44)}$$

A l'équilibre, $\frac{dq}{dt} = 0$, et nous obtenons la relation dite de Langmuir *($C = C_e$, $q = q_e$)*

$$q_e = q_0 \frac{bC_e}{1 + bC_e} \qquad \text{(II.45)}$$

q_0 et b représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesse d'adsorption *(k_{ad})* et de désorption *($k_{dés}$)*. Il existe deux linéarisations possibles de la relation de Langmuir *(Juang et al. 1996)*. L'équation (II.46) est suggérée pour des concentrations à l'équilibre relativement faibles alors que l'équation (II.47) est satisfaisante essentiellement pour des échelles de concentrations élevées *(Mckay, 1982)*.

Forme I $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0}.C_e + \frac{1}{q_0.b}$ (II.46) Forme II $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0.b}.\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0}$ (II.47)

Modèle de Freundlich

L'adsorption des solutés en solution ne semble pas en général conduire à des couches d'épaisseur dépassant celle d'une molécule. Dans de nombreux cas, les données expérimentales peuvent être très représentées par une isotherme proposée par Freundlich.

$$q_e = k_{fr}.C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(II.48)}$$

Où :
k_{fr} $(mg^{1-(1/n)}\, L^{1/n}\, g^{-1})$ et n: constantes du modèle de Freundlich, associées respectivement à la capacité et à l'affinité de l'adsorption.

Applicable dans le cas d'une adsorption physique ou chimique, cette équation a été initialement établie de façon empirique**.** Les données d'échange ionique ont été également appliquées au modèle de Freundlich en forme logarithmique *(Karadag et al, 2007)* exprimé comme suit :

$$\log q_e = \log k_{fr} + \frac{1}{n}\log C_e \qquad \text{(II.49)}$$

Chapitre III
Rétention par résine en dynamique

III.1. Introduction

Le dimensionnement des unités de sorption sur colonne est basé sur des considérations, hydrodynamiques et physico chimiques, débit du fluide, temps de séjour, concentration, granulométrie …etc.

Pour décrire la sorption du soluté dans le cas d'une phase liquide circulant à travers le lit du sorbant, on utilise des relations de transfert entre les phases mobile (liquide) et solide (fixe). Pour cela le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu en fonction du temps et de l'espace, un calcul mathématique permet d'écrire sous forme d'équations les différentes étapes se déroulant lors du processus. Trois approches sont possibles:

III.2. La méthode stochastique

Le phénomène qui se déroule dans la colonne de sorption est considéré comme aléatoire. L'évolution de la concentration dans les deux phases ne suit aucune règle définie, et l'étude doit donc faire l'objet d'une analyse statistique *(Namanne, 2006)*.

III.3. La méthode mathématique

Cette méthode tient compte de tous les paramètres intervenants dans le processus de sorption. Elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbat entre les deux phases. Elle est avantageuse pour deux raisons:

- Elle permet une description complète du mécanisme de sorption.
- Les relations mathématiques une fois établies, l'influence des divers paramètres peut être prédite.

Mais tenir compte de tous les facteurs intervenants dans le processus est un travail difficile et fastidieux, de plus la résolution des équations globales nécessite toujours des considérations simplificatrices, ce qui fait que les solutions trouvées sont des cas limités *(Hemsas et al., 1998)*.

III.4. La méthode expérimentale

On l'appelle aussi méthode de la zone de transfert de matière (ZTM), c'est cette méthode qui s'approche le plus de la réalité. Ce concept a été développé par Mechaels *(Mechaels, 1952)* pour l'échange d'ion et plus tard adapté par Lukchis *(Namanne, 2006)* pour l'adsorption. La méthode en elle-même est très simple, efficace et très fiable pour la pratique et permet d'établir des corrélations pour les systèmes d'adsorption *(Boureghda, 2000)* .Toutefois, il faut bien fixer les conditions opératoires:

- Un lit uniforme ;
- Un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide ;
- Pas de changement de phase ;

- Une énergie de sorption négligeable ;
- Absence d'interactions entre les molécules sorbées.

Il a été remarqué que durant le processus de sorption, ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène de transfert, mais seulement une portion du lit dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 95% de l'échange du soluté entre les deux phases mobile et fixe. Cette portion du lit nommée « zone de transfert de matière »se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation *(Namanne, 2006)*.

Les différentes relations, décrivant le comportement d'une sorption dynamique en lit fixe et permettant de caractériser le système, sont obtenues à partir de la courbe de percée qui donne l'évolution de la concentration du soluté à la sortie de la colonne.

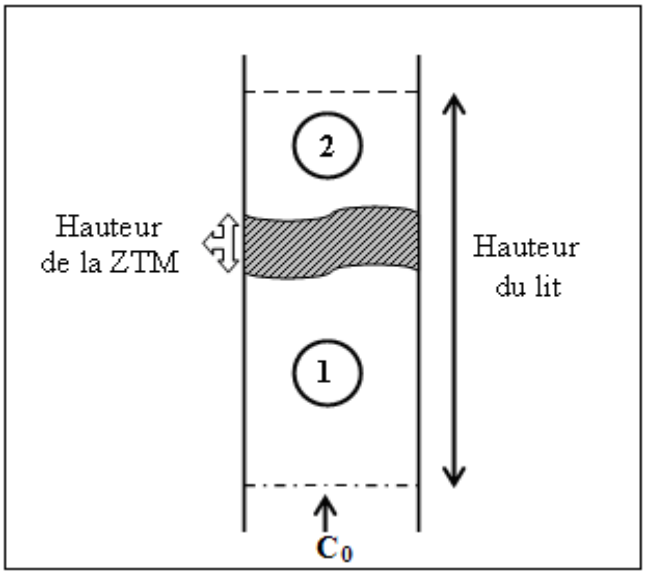


Figure III-1a. Evolution de la concentration dans la phase solide
1- Zone saturée
2- Zone vide

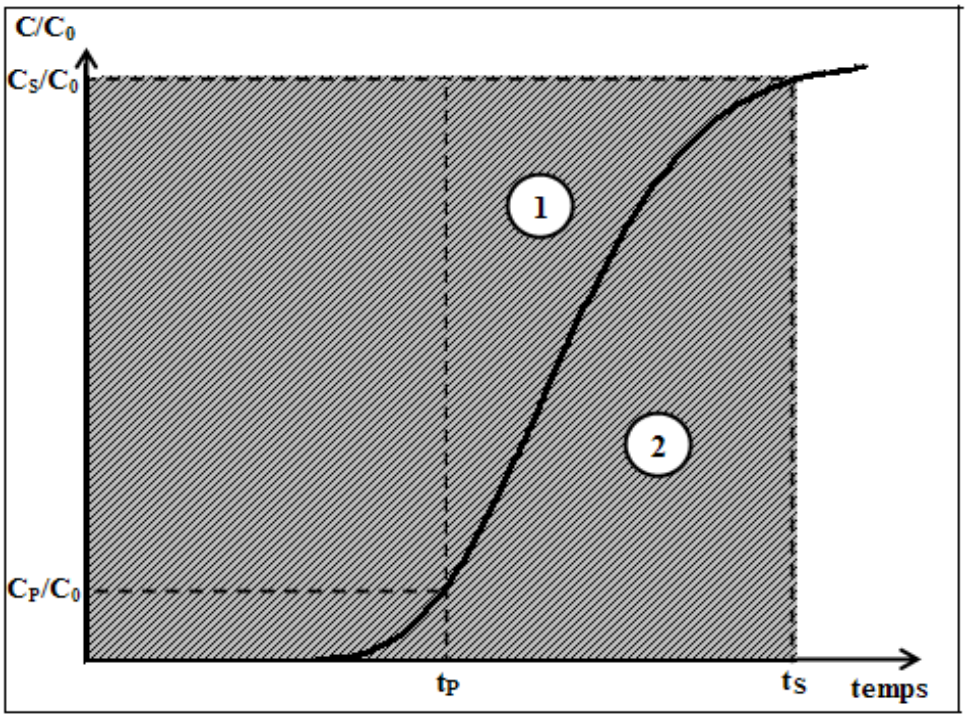


Figure III-1b. Evolution de la concentration dans la phase liquide

1- quantité adsorbée réellement éliminée

2- quantité non adsorbée à éliminer

1+2- quantité totale susceptible théoriquement d'être éliminée par la ZTM

Figure III-1. Evolution de la concentration dans les deux phases.

III.5. Courbe de percée: Approche expérimentale

Une fois la courbe de percée établie, plusieurs paramètres clés du design peuvent être déterminés:

III.5.1. Le volume de percée (V_P)

Correspond au volume d'effluent traité dont la concentration est inférieure à 5% de la concentration initiale. Il est déterminé comme suit:

$$V_P = Q.t_P \qquad \text{(III.1)}$$

Où

t_p: Le temps de percée

Q: Débit d'alimentation

III.5.2. Le volume de saturation (V_S)

Correspond au volume d'effluent traité dont la concentration est égale ou supérieure à 95% de la concentration initiale. Il est déterminé comme suit :

$$V_S = Q.t_S \tag{III.2}$$

Où

t_S: Le temps de saturation

III.5.3. La capacité fractionnaire (F)

Elle détermine l'efficacité d'élimination du sorbant. Notée F, elle est définie comme étant la quantité qui participe réellement au phénomène de sorption par rapport à la quantité totale du sorbant. Elle peut être également définie comme étant la quantité du soluté réellement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination du sorbant à l'intérieur de la zone de transfert de matière.

Elle est calculée graphiquement d'après la figure III.1b par le rapport :

$$F = \frac{A_Z}{A_{\max}} = \frac{\int_{V_P}^{V_S} (C_0 - C)dV}{C_0 (V_S - V_P)} \tag{III.3}$$

Où

A_{max} : représente la quantité maximale d'adsorbat qui peut être éliminée par le lit à l'intérieur de la zone de transfert de masse.

A_z : est la quantité réellement éliminée à l'intérieur de la zone de transfert de matière.

III.5.4. La hauteur de la zone de transfert de matière (H_z)

C'est dans cette portion du lit que pratiquement se déroule la majeure partie du phénomène. Elle détermine la vitesse d'élimination de l'adsorbat par l'adsorbant. C'est un paramètre effectif de quantification des vitesses globales d'échange, elle se calcule comme suit :

$$H_Z = U_Z.t_Z \tag{III.4}$$

U_z est la vitesse de déplacement de la ZTM

$$t_z = t_S - t_p \tag{III.5}$$

Le temps requis par la ZTM, pour s'établir au sommet de la colonne, t_z peut être déterminé expérimentalement, la seule inconnue est U_z.

A part sa période de formation, la ZTM, se déplace le long de la colonne avec une vitesse constante U_z.

D'autre part, le temps nécessaire à la ZTM pour se déplacer le long du lit du sorbant est calculée comme suit :

$$t_S - t_f = \frac{Z}{U} \tag{III.6}$$

Où Z : Hauteur du lit (cm).

La sorption n'étant pas un phénomène instantané, t_f est le temps requis pour la formation de la zone de sorption. Comme la vitesse du mouvement de la zone du transfert de masse est constante, par conséquent:

$$U_Z = \frac{H_Z}{t_Z} = U = \frac{Z}{t_S - t_f} \tag{III.7}$$

La seule inconnue dans l'équation (III.7) est le temps de formation de la ZTM, cependant il peut être estimé de la manière suivante:

- Si F=0, cela veut dire que le sorbant est entièrement saturé, le temps de formation (t_f) de la ZTM au dessus du lit devrait être sensiblement égal au temps (t_z), le temps que met cette dernière à parcourir une distance égale à sa propre profondeur.
- D'autre part, si F=1, alors le sorbant est exempt d'adsorbat, le temps de formation de ZTM devrait être très court, à la limite égale à zéro. Ces deux conditions limites sont décrites par une relation :

$$t_f = (1-F)t_Z = (1-F)(t_S - t_p) \tag{III.8}$$

et

$$H_Z = \frac{Z.t_Z}{t_S - t_f} = \frac{Z(t_S - t_P)}{t_P + F(t_S - t_P)} \tag{III.9}$$

Finalement en sachant que t = v/Q :

$$H_Z = \frac{Z(V_S - V_P)}{V_P + F(V_S - V_P)} \tag{III.10}$$

III.5.5. La vitesse de déplacement de la ZTM

C'est une mesure de la nature d'équilibre du processus de sorption dans des conditions continues d'écoulement. Elle mesure la vitesse de saturation du lit. Elle est directement liée à la hauteur de la ZTM. Elle est calculée par la relation suivante :

$$U_Z = \frac{Z}{t_z} = \frac{ZQ}{V_P + F(V_S - V_P)} \tag{III.11}$$

Le dimensionnement d'une colonne de sorption, peut se faire en calculant ces trois paramètres caractérisant la zone de transfert de matière.

III.5.6. Le volume total traité (V_{eff})

Correspond au volume total d'effluent traité. Il est déterminée comme suit:

$$V_{eff} = Q.t_{total} \quad \text{(III.12)}$$

Où

t_{total}: Le temps total de sorption

III.5.7. La quantité totale retenue

C'est la quantité totale retenue *(q_{total})* dans la colonne pour une concentration, un débit et une hauteur donnée. Peut être obtenue en intégrant la concentration adsorbée C_{ad} en fonction du temps *Aksu et al (2002).* :

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad}\, dt \quad \text{(III.13)}$$

III.5.8. La masse totale envoyée

C'est la masse totale en nitrates *(m_{total})* envoyée dans la colonne, et calculée par l'équation suivante *Aksu et al (2002).*:

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad \text{(III.14)}$$

III.5.9. Le pourcentage total d'élimination

C'est le pourcentage total d'élimination de nitrates (exécution de colonne) en ce qui concerne le volume d'écoulement. Peut être calculé par l'équation suivante :

$$\% = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad \text{(III.15)}$$

La sorption est également un procédé d'équilibre bien connu pour le traitement des eaux résiduaires. Les études de l'équilibre sur la sorption donnent des informations sur la capacité de du sorbant ou la quantité exigée à enlever une unité de masse du polluant dans les conditions du système. La quantité des nitrates retenus à l'équilibre dans la colonne *(q_e)* est définie par la quantité totale retenue (q_{total}) sur la masse du sorbant *(Gulensoy, 1984)* :

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad \text{(III.16)}$$

et la concentration des nitrates à l'équilibre est définie par l'équation suivante :

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{eff}} \times 100 \quad \text{(III.17)}$$

III.6. Courbes de percée: Approche Mathématique

La conception réussie d'un procédé de fixation dans une colonne exige la prévision du profil de la courbe concentration-temps ou la courbe de percée. Cette prévision permet de gérer au mieux le filtre en terme de qualité d'eau fournie, de longévité des cycles de sorption et du coût de traitement. Dans un premier temps, l'approche expérimentale était la plus envisagée par les chercheurs et de nombreuses études expérimentales, dans des conditions simples et précises ont été entreprises pour élucider les mécanismes de transfert liquide-solide mis en jeu. A partir de ces travaux, des modèles ont été formalisés. Ainsi, un premier modèle basé sur l'évolution de la concentration du soluté dans le liquide et dans le solide a permis de définir de façon semi-empirique, seulement le temps de percée (t_p) et donc la durée d'utilisation du filtre. Plus tard, un deuxième modèle intégrant des bilans de matières, une équation de transfert externe et une équation empirique d'adsorption a donné une simulation de l'ensemble de la courbe de percée mais demande la détermination de constantes de corrélation à définir expérimentalement. Récemment, une troisième approche, plus sophistiquée, a pu être développée sur la base de connaissance de mécanismes physiques. Un ensemble d'équation a été proposé intégrant les bilans de matière, les transferts externes et internes avec des mécanismes diffusionnels ainsi que des équations décrivant l'écoulement de l'eau dans l'adsorbeur *(Sahel et al, 1993).*

III.6.1. Modèles simples

III.6.1.1. Modèle de Bohart et d'Adams (1920)

Bohart et Adams ont établi des équations fondamentales décrivant le rapport entre C/C_0 et t dans une colonne de lit fixe. Bien que le travail original de Bohart et d'Adams a été effectué pour le système d'adsorption de gaz-charbon de bois, il a été appliqué avec succès dans la description quantitative d'autres systèmes. Ce modèle suppose que le taux d'adsorption est proportionnel à la capacité résiduelle du charbon actif et à la concentration de l'espèce d'adsorption. Les taux de transfert de masse obéissent aux équations suivantes :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_{BA} q C \qquad \text{(III.18)}$$

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = -\frac{K_{BA}}{U_0} q C \qquad \text{(III.19)}$$

Où K_{BA} est la constante cinétique d'adsorption ($L.mg^{-1}.min^{-1}$).

Quelques hypothèses ont été rédigées pour résoudre ce système d'équations :

- Des faibles domaines de concentrations ;
- Pour $t \rightarrow \infty$, $q \rightarrow N_0$, avec N_0 est la capacité maximale d'adsorption ($mg.L^{-1}$).

Nous obtenons l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right)=\frac{K_{BA}N_0Z}{U_0}-K_{BA}C_0t \qquad \text{(III.20)}$$

Où

C : la concentration effluente ($mg.L^{-1}$) ;

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

K_{BA} : la constante cinétique d'adsorption ($L.mg^{-1}.min^{-1}$) ;

N_0 : la capacité d'adsorption ($mg.L^{-1}$) ;

Z : la hauteur de lit (cm) ;

U_0 : la vitesse superficielle en fût vide ($cm.min^{-1}$) ;

t : le temps (min).

En traçant $\ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right)$ en fonction de *t*, la pente et l'intersection avec l'axe des ordonnées conduisent à la détermination de K_{BA} et N_0.

III.6.1.2. Modèle du Temps de Service (1946)

Ce modèle est proposé par Dole et Koltz en 1946 appelé aussi "Bed Depth Service Time"(BDST) son expression est une combinaison du modèle de Bohart-Adams (1920) et celle de Thomas (1944), il a été utilisé la première fois par Hutchins en 1973 (*Baral et al. 2009)*. Le modèle BDST se base sur l'hypothèse qui suppose les forces de la diffusion intra-particulaire et la résistance au transfert de masse externe négligeables, et la cinétique de sorption contrôlée par les réactions chimiques de surface.

Ce modèle est un moyen simple pour connaître les performances d'une colonne, il est exprimé par l'équation III.21 suivante :

$$t_P=\frac{N_0}{C_0U_0}\left(Z-Z_0\right) \qquad \text{(III.21)}$$

Avec

t_p : Temps de percée (min)

Z : Hauteur du lit (cm)

Z_0 : Longueur de la zone d'adsorption (cm)

La longueur de la zone transfert de masse correspond à la hauteur critique du lit Z_0, définie comme étant la profondeur minimale pour que l'adsorbant empêche intiment le dégagement du polluant dans la solution de l'effluent, elle est donnée par la relation suivante:

$$Z_0=\frac{U_0}{K_{ts}N_0}\ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right) \qquad \text{(III.22)}$$

En faisant varier la hauteur du lit *Z*, la pente de la droite $t_P = f(Z)$, permet de calculer la capacité maximale d'adsorption N_0. On peut également avoir une estimation du terme Z_0 qui représente la hauteur minimale du front d'adsorption. Cependant, ce modèle n'est applicable que si le tracé de t_P, (pour $C/C_0=0,5$) en fonction temps est une droite qui passe par l'origine, dans le cas contraire le modèle ne sera plus approprié pour dégager les paramètres clés nécessaire à prédire les courbes de percée et pour le design d'une installation.

III.6.1.3. Modèle de CLARK (1987)

Ce modèle est développé par Clark, il est basé sur l'utilisation de concept de transfert de masse ainsi que la relation de Freundlich pour ce qui est des paramètres d'équilibre k_{fr} et 1/n.

$$\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1 = Ae^{-rt} \qquad \text{(III.23)}$$

Où

n : Paramètre de Freundlich ;

A et r : Constantes du modèle de Clark

Avec

$$A = \exp\left(\frac{K_C N_0 Z}{U_0}\right) \qquad \text{(III.24)}$$

Et

$$r = K_C C_0 \qquad \text{(III.25)}$$

Linéarisation de l'équation (III.23) donne:

$$\ln\left[\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1\right] = \ln A - rt \qquad \text{(III.26)}$$

A partir du tracé de Ln $[(Co/C)^{n-1}-1]$ en fonction du temps on peut déterminer r et A

III.6.1.4. Modèle de Yoon-Nelson (1984)

Yoon et Nelson ont proposé un modèle pour l'adsorption des vapeurs et des gaz par le charbon actif, en continu. Il est moins compliqué que d'autres modèles, il n'exige aucune donnée détaillée portée sur les caractéristiques de l'adsorbat, le type d'adsorbant, et les propriétés physiques de l'adsorption sur lit.

L'équation mathématique de ce modèle est donnée par la forme linéaire suivante:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{YN}t - t_{1/2}K_{YN} \qquad \text{(III.27)}$$

Avec

K_{YN} : Constante de proportionnalité (min^{-1})

$t_{1/2}$: Temps nécessaire pour adsorber 50% dans la courbe de percée (min)

Cette approche nécessite le tracé de $\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right)$ en fonction du temps pour déterminer les paramètres K_{YN} et $t_{1/2}$.

III.6.1.5. Modèle de Wolborska (1989)

Wolborska a proposé un modèle basé sur les équations générales du transfert de masse pour des mécanismes de diffusion dans la gamme de faible concentration de la courbe de percée $\frac{C}{C_0} < 0{,}2$. Le modèle de Wolborska est donné par l'équation suivante :

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U_0} \qquad \text{(III.28)}$$

Avec

$$\beta_a = \frac{U_0^2}{2D_L}\left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D_L}{U_0^2}} - 1\right) \qquad \text{(III.29)}$$

Où

β_a : Coefficient cinétique pour le transfert de masse externe (min^{-1}) ;

D_L : Coefficient de diffusion axiale ($cm^2.min^{-1}$) ;

β_0 : Coefficient de transfert de masse externe avec dispersion axiale négligeable (min^{-1}) ;

U_0 : Vitesse superficielle en fût vide ($cm.min^{-1}$) ;

Z : Hauteur du lit fixe (cm).

Wolbraska a observé que pour un court lit ou un débit élevé de solution, la diffusion axiale est négligeable et $\beta_a = \beta_0$. La vitesse de migration ($cm.min^{-1}$) est donnée par la relation suivante, connue sous le nom de loi de Wicke :

$$\nu = \frac{U_0 C_0}{N_0 + C_0} \qquad \text{(III.30)}$$

A partir du tracé de ($\ln \frac{C}{C_0}$) en fonction du temps, on peut déterminer le coefficient cinétique de transfert de masse β_a et la capacité d'adsorption N_0.

On peut également calculer la vitesse de déplacement du front d'adsorption ν en utilisant l'équation (III.30).

III.6.2. Modèles sophistiqués

L'obtention de la courbe de percée d'un lit fixe d'adsorbant peut se faire de deux façons :

- En utilisant un modèle numérique général obtenu à partir de résultats expérimentaux ;
- Par l'intermédiaire d'un modèle analytique plus exact.

Pour les solides sphériques, des solutions analytiques des courbes de percée pour les systèmes linéaires d'adsorption ont été dérivées par beaucoup d'auteurs *(Rosen, 1952 ; Masamune et Smith, 1965 ; Rasmuson et Neretnieks, 1979)*. Pour la simplicité, un profil parabolique de concentration dans le solide a été souvent assumé *(Liaw et al, 1979 ; Rice, 1982 ; Cen et Yang, 1986)*. *Rosen (1952)* a présenté une solution à ce qu'il a appelé un problème général du comportement d'un système linéaire de lit fixe où le taux de fixation est déterminé par l'effet combiné de la diffusion de l'adsorbat dans le film liquide et dans le solide des particules sphériques. *Rosen (1954)* a présenté une solution numérique pour la diffusion dans le solide des lits fixes.

L'objectif de cette modélisation est de dériver une solution analytique pour les courbes de percée d'un lit fixe emballé avec la résine IRA410 et une solution approximative de profil parabolique pour les systèmes linéaires de fixation.

III.6.2.1. Hypothèses simplificatrices

Afin de simplifier l'étude de problème, on adopte les hypothèses simplificatrices suivantes :

- le système est isotherme,
- La colonne à lit fixe est soumise à la dispersion axiale.
- la résistance de transfert externe a lieu uniquement sur la surface externe de la particule solide,
- les particules solides sont considérées homogènes et sphériques,
- le transport des molécules adsorbées au sein de la particule se fait seulement par diffusion,
- La vitesse du fluide axial est constante.

D'après *Neretnieks (1974),* l'effet de diffusion de pore est négligeable vis-à-vis de la diffusion de surface qui est le mécanisme de transport limitant dans la plupart des cas.

III.6.2.2. Equations générales

Les deux équations suivantes qui sont revenues au travail de *deisler et Wilhelm (1953),* ont été utilisées par plusieurs auteurs :

- **Bilan du soluté sur une épaisseur dz du lit :**

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U\frac{\partial C}{\partial z} - D_L\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = -\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \overline{q}}{\partial t}\right) \quad \text{(III.31)}$$

Avec:

- $\frac{\partial C}{\partial t}$: terme d'accumulation dans la phase liquide.
- $U\frac{\partial C}{\partial z}$: terme convectif.
- $-D_L\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$: terme dispersif.
- $-\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \overline{q}}{\partial t}\right)$: terme d'accumulation dans les particules poreuses sphériques.

- **Bilan du soluté à l'intérieur du grain :**

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_S\left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial q_i}{\partial r}\right) \quad \text{(III.32)}$$

Les deux termes donnent l'accumulation dans les particules et la diffusion radiale respectivement

- **Conditions aux limites**

Les conditions aux limites généralement utilisées sont :

$$C(0,t) = C_0 \quad \text{(III.33)}$$

$$C(\infty,t) = 0 \quad \text{(III.34)}$$

$$C(Z,0) = 0 \quad \text{(III.35)}$$

$$q_i(0,z,t) = 0 \quad \text{(III.36)}$$

$$q_i(R_p,z,t) = q_S(z,t) \text{ donné par } \frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = \frac{3k_f}{R_p}(C - \frac{q_S}{K_e}) \quad \text{(III.37)}$$

$$q_i(r,z,0) = 0 \quad \text{(III.38)}$$

La condition à limite (III.37) est le lien entre les équations (III.31) et (III.32). Elle indique mathématiquement que la masse entrée ou sortie des particules doit égale le flux de la masse transporté à travers un film fluide stagnant sur la surface externe.

III.6.2.3. Solution analytique

III.6.2.3.1. Flux piston

Pour le cas de flux piston ($D_L=0$), une solution classique de deux équations (III.31) et (III.32) en utilisant les conditions aux limites (III.33)-(III.38) a été donnée par *Rosen (1952)* en

termes d'intégrale infinie concernant le cas de diffusion superficielle et de diffusion superficielle avec la résistance externe due au film.

- **Diffusion superficielle**

Dans ce cas, la résistance de transfert externe sur la surface externe de la particule adsorbante est négligeable, donc la diffusion superficielle est le mécanisme de transport limitant. Pour cela, *Rosen (1952)* a proposé une solution analytique donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \exp\left[-\xi \mathrm{H}_1(\lambda)/5\right] \sin\left[2\lambda^2\tau/15 - \xi \mathrm{H}_2(\lambda)/5\right] \frac{d\lambda}{\lambda} \qquad \text{(III.39)}$$

Avec

H_1 et H_2 sont des fonctions hyperboliques compliquées de λ données par les équations suivantes :

$$\mathrm{H}_1(\lambda) = \lambda\left[\sinh(2\lambda) + \sin(2\lambda)\right] / \left[\cosh(2\lambda) - \cos(2\lambda)\right] - 1 \qquad \text{(III.40)}$$

$$\mathrm{H}_2(\lambda) = \lambda\left[\sinh(2\lambda) - \sin(2\lambda)\right] / \left[\cosh(2\lambda) - \cos(2\lambda)\right] \qquad \text{(III.41)}$$

Et ξ, τ sont des paramètres adimensionnels définies comme :

$$\xi = \frac{15 D_S}{R_p^2} \frac{K_e Z}{U} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \qquad \text{(III.42)}$$

$$\tau = \left(\frac{15 D_S}{R_p^2}\right)(t - Z/U) \qquad \text{(III.43)}$$

- **Diffusion superficielle avec la résistance externe due au film**

La solution analytique concernant la diffusion superficielle avec la résistance externe due au film proposée par *Rosen (1952)* est :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \exp\left[-\xi \mathrm{H'}_1(\lambda,\upsilon)/5\right] \sin\left[2\lambda^2\tau/15 - \xi \mathrm{H}'_2(\lambda,\upsilon)/5\right] \frac{d\lambda}{\lambda} \qquad \text{(III.44)}$$

Avec

H_1' et H_2' sont des fonctions hyperboliques compliquées de λ et υ données par les équations suivantes :

$$\mathrm{H}'_1(\lambda,\upsilon) = \left[\mathrm{H}_1 + \upsilon\left(\mathrm{H}_1\lambda^2 + \mathrm{H}_2^2\right)\right] / \left[(1+\upsilon\mathrm{H}_1)^2 + (\upsilon\mathrm{H}_2)^2\right] \qquad \text{(III.45)}$$

$$\mathrm{H}'_2(\lambda,\upsilon) = \mathrm{H}_2 / \left[(1+\upsilon\mathrm{H}_1)^2 + (\upsilon\mathrm{H}_2)^2\right] \qquad \text{(III.46)}$$

et υ est un paramètre adimensionnel définie comme :

$$\upsilon = \frac{D_S K_e}{R_P k_f} \qquad \text{(III.47)}$$

- **Diffusion superficielle et diffusion poreuse avec résistance externe due au film**

Concernant la diffusion superficielle et diffusion poreuse avec résistance externe due au film, *Kawazoe et Takeuchi (1974)* ont proposé une solution analytique donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \exp\left[-\xi H''_1(\lambda,\upsilon)/5\right]\sin\left[2\lambda^2\tau/15 - \xi H''_2(\lambda,\upsilon)/5\right]\frac{d\lambda}{\lambda} \qquad \text{(III.48)}$$

Avec

H_1'' et H_2'' sont des fonctions hyperboliques compliquées de λ et υ données par les équations suivantes :

$$H''_1(\lambda,\upsilon) = \left[H_1(\phi_1) + \upsilon\left(H_1(\phi_1)\lambda^2 + H_2(\phi_2)^2\right)\right]/\left[(1+\upsilon H_1(\phi_1))^2 + (\upsilon H_2(\phi_2))^2\right] \qquad \text{(III.49)}$$

$$H''_2(\lambda,\upsilon) = H_2(\phi_2)/\left[(1+\upsilon H_1(\phi_1))^2 + (\upsilon H_2(\phi_2))^2\right] \qquad \text{(III.50)}$$

Où

$$H_1(\phi_1) = \phi_1\left[\sinh(2\phi_1) + \sin(2\phi_1)\right]/\left[\cosh(2\phi_1) - \cos(2\phi_1)\right] - 1 \qquad \text{(III.51)}$$

$$H_2(\phi_2) = \phi_2\left[\sinh(2\phi_2) - \sin(2\phi_2)\right]/\left[\cosh(2\phi_2) - \cos(2\phi_2)\right] \qquad \text{(III.52)}$$

et

$$\phi_1 = \frac{h}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{H_1^2(\lambda) + H_2^2(\lambda)} - H_1(\lambda)\right]^{1/2} \qquad \text{(III.53)}$$

$$\phi_2 = \frac{h}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{H_1^2(\lambda) + H_2^2(\lambda)} + H_1(\lambda)\right]^{1/2} \qquad \text{(III.54)}$$

Avec

$$h = \left[\frac{3\left(D_S/r_C^2\right)}{K_e\left(\varepsilon_P D_P/R_P^2\right)}\right]^{1/2} \qquad \text{(III.55)}$$

III.6.2.3.2. Flux dispersé

Rasmuson et Neretnieks (1979) ont proposé une solution analytique pour les trois cas de flux dispersé ($D_L \neq 0$) donnée par les équations suivantes :

- **Diffusion superficielle**

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \exp\left[\frac{UZ}{2D_L} - Z\left(\frac{\sqrt{x^2(\lambda) + y^2(\lambda)} + x(\lambda)}{2}\right)^{1/2}\right] \times \sin\left[\frac{2D_S t\lambda^2}{R_p^2} - Z\left(\frac{\sqrt{x^2(\lambda) + y^2(\lambda)} - x(\lambda)}{2}\right)^{1/2}\right]\frac{d\lambda}{\lambda} \qquad \text{(III.56)}$$

Avec

$$x(\lambda)=\frac{U^2}{4D_L}+\frac{3D_S(1-\varepsilon)}{R_p^2 D_L \varepsilon}\mathrm{H}_1(\lambda) \tag{III.57}$$

$$y(\lambda)=\frac{2D_S}{R_p^2 D_L}\lambda^2+\frac{3D_S(1-\varepsilon)}{R_p^2 D_L \varepsilon}\mathrm{H}_2(\lambda) \tag{III.58}$$

Et $\mathrm{H}_1(\lambda)$, $\mathrm{H}_2(\lambda)$ définis comme en (III.40) et (III.41)

- **Diffusion superficielle avec résistance externe due au film**

$$\frac{C}{C_0}=\frac{1}{2}+\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}\exp\left[\frac{UZ}{2D_L}-Z\left(\frac{\sqrt{x^2(\lambda)+y^2(\lambda)}+x(\lambda)}{2}\right)^{1/2}\right]$$
$$\times\sin\left[\frac{2D_S t\lambda^2}{R_p^2}-Z\left(\frac{\sqrt{x^2(\lambda)+y^2(\lambda)}-x(\lambda)}{2}\right)^{1/2}\right]\frac{d\lambda}{\lambda} \tag{III.59}$$

Avec

$$x(\lambda)=\frac{U^2}{4D_L}+\frac{3D_S(1-\varepsilon)}{R_p^2 D_L \varepsilon}\mathrm{H}_1'(\lambda,\upsilon) \tag{III.60}$$

$$y(\lambda)=\frac{2D_S}{R_p^2 D_L}\lambda^2+\frac{3D_S(1-\varepsilon)}{R_p^2 D_L \varepsilon}\mathrm{H}_2'(\lambda,\upsilon) \tag{III.61}$$

Et $\mathrm{H}_1'(\lambda,\upsilon), \mathrm{H}_2'(\lambda,\upsilon)$ définis comme en (III.45) et (III.46)

- **Diffusion superficielle et diffusion poreuse avec résistance externe due au film**

$$\frac{C}{C_0}=\frac{1}{2}+\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}\exp\left[\frac{UZ}{2D_L}-Z\left(\frac{\sqrt{x^2(\lambda)+y^2(\lambda)}+x(\lambda)}{2}\right)^{1/2}\right]$$
$$\times\sin\left[\frac{2D_S t\lambda^2}{R_p^2}-Z\left(\frac{\sqrt{x^2(\lambda)+y^2(\lambda)}-x(\lambda)}{2}\right)^{1/2}\right]\frac{d\lambda}{\lambda} \tag{III.62}$$

Avec:

$$x(\lambda)=\frac{U^2}{4D_L}+\frac{3D_S(1-\varepsilon)}{R_p^2 D_L \varepsilon}\mathrm{H}_1''(\lambda,\upsilon) \tag{III.63}$$

$$y(\lambda)=\frac{2D_S}{R_p^2 D_L}\lambda^2+\frac{3D_S(1-\varepsilon)}{R_p^2 D_L \varepsilon}\mathrm{H}_2''(\lambda,\upsilon) \tag{III.64}$$

Et $\mathrm{H}_1''(\lambda,\upsilon), \mathrm{H}_2''(\lambda,\upsilon)$ définis comme en (III.49) et (III.50)

Chapitre IV

Etude de la rétention des nitrates par la résine Amberlite IRA 410 en batch

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous envisageons d'éliminer les nitrates selon un procédé de sorption sur une résine macroporeuse. L'objectif principal de ce chapitre est d'appréhender les mécanismes mis en jeu à l'interface résine/solution. Il s'agit de mettre en évidence l'intervention plus ou moins importante des mécanismes diffusionnels. Bien que l'étude en batch ne soit pas d'un très grand intérêt pratique, mais elle offre un intérêt considérable dans l'évaluation des mécanismes cinétiques.

La première partie expérimentale est consacrée à une caractérisation physico-chimique de la résine Amberlite IRA 410, suivie d'une étude paramétrique qui permettra d'approcher expérimentalement les mécanismes mis en jeu à l'interface. Aussi, nous nous attacherons à mettre en évidence via une modélisation l'étape ou les étapes limitantes du processus de fixation des nitrates par la résine Amberlite IRA 410.

IV.2. Mise au point de la méthode analytique

Les solutions de nitrates sont préparées à partir de nitrates de potassium cristallisé pur. Le dosage des nitrates est effectué selon la méthode de *Rodier (1996)* et repose sur une colorimétrie au salicylate de sodium. Le protocole est donné en annexe.

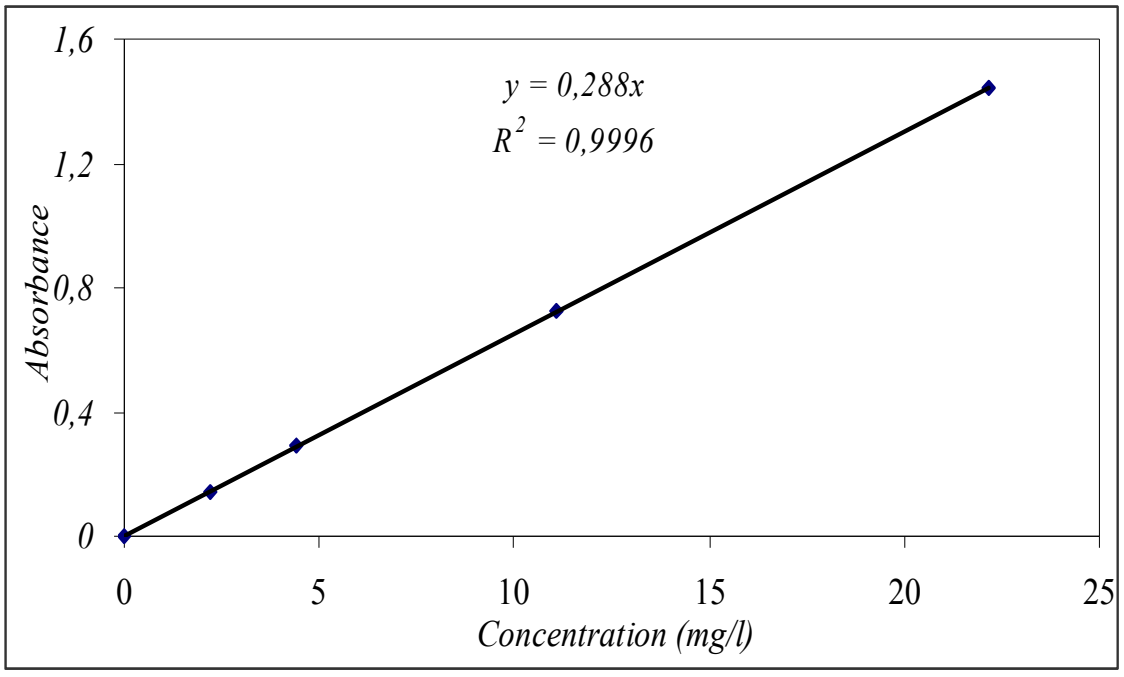


Figure IV-1. *Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible*

La courbe d'étalonnage portant l'absorbance en fonction de la concentration en azote nitrique est une droite qui passe par l'origine et qui indique que la loi de **Beer–Lambert** est vérifiée.

IV.3. Matériel et méthodes

IV.3.1. Adsorbant

Le choix d'une résine pour une opération de séparation est dirigé par des considérations sur la structure de la matrice de la résine. Les résines macroporeuses, souvent fortement réticulées possèdent de meilleures propriétés mécaniques et hydrauliques, une forte résistance aux chocs osmotiques dus aux cycles adsorption/régénération qu'elles subissent, hautes masses volumiques apparentes permettant un travail dans des lits fixes liquide-solide à de hauts régimes de débit.

Le nom commercial de la résine utilisée pour notre étude est Amberlite IRA 410. C'est une résine anionique fortement basique (figure IV-2). Le tableau IV-1 regroupe quelques caractéristiques de la résine fournie par le fournisseur *Aldrich* (Rohm and Haas Co).

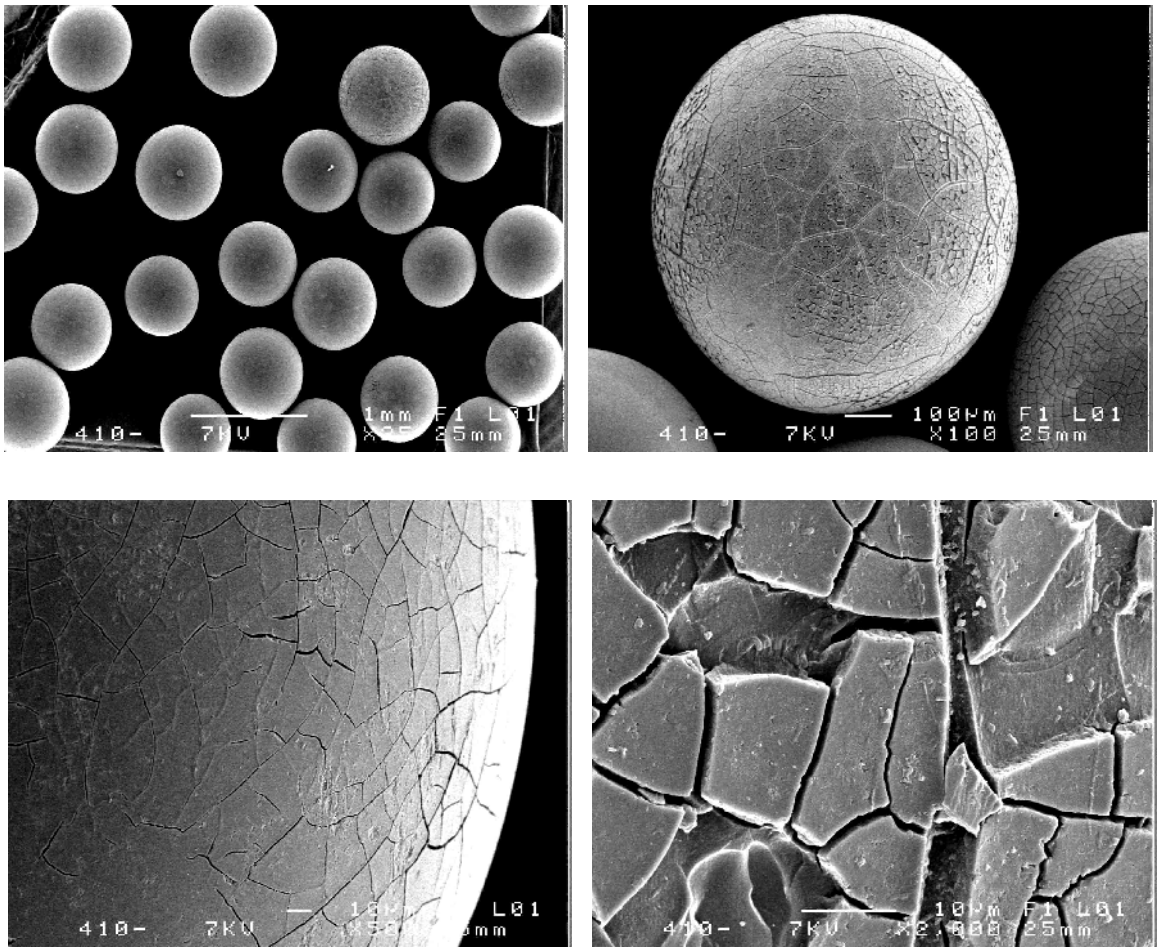


Figure IV-2. Image de la résine Amberlite IRA 410 par microscope électronique à balayage

Tableau IV-1. Caractéristiques de l'Amberlite IRA 410

Type	Polystyrène ammonium quaternaire
Groupement fonctionnel	$-N^+(CH_3)_2C_2H_4OH$
Forme ionique	Cl^-
Aspect physique	Bille transparente jaune pâle
Rétention d'humidité	45 à 51%
Capacité d'échange	3eq/kg de résine sèche
Densité	1,085 à 1,115
Granulométrie	0,3-0,9 mm
Coefficient d'uniformité	< 1,6

Tableau IV-2. Propriétés physiques de la résine Amberlite IRA410

Masse volumique apparente (g/cm^3)	*Masse volumique sèche (g/cm^3)*	*Masse volumique humide (g/cm^3)*	*Taux d'humidité (%)*
0.77	1,08±0,5	1,20±0,015	47,5±0,5

IV.3.2. Granulométrie par tamisage

Le diamètre moyen de la résine est obtenu à l'aide d'un tamisage à sec. Le principe de la mesure consiste à mettre une masse de la résine dans un vibreur contenant six tamis dont les ouvertures sont celles énumérées dans le Tableau IV-3

Tableau IV-3. Granulométrie par tamisage

Les classes	**Ouvertures des tamis (µm)**	**Diamètres moyens* (µm)**
C1	800	> 800
C2	630 < Ø < 800	715
C3	500 < Ø < 630	565
C4	400 < Ø < 500	450
C5	315 < Ø < 400	357
C6	250 < Ø < 315	282

(*) Moyenne arithmétique de deux ouvertures

IV.3.3. Préparation de la résine

La résine utilisée est lavée à l'eau distillée par immersion pendant deux heures sans agitation puis séchée à 60°C dans une étuve pendant 24 heures. Après séchage, la résine est tamisée pour avoir un échantillon de diamètre uniforme.

IV.3.4. Le réacteur standard

Dans le but d'étudier la cinétique de fixation des nitrates sur la résine Amberlite IRA 410, un réacteur de type **Rushtton *(Holland F.A., Chapman F.S., 1966),*** a été conçu au laboratoire génie de la réaction (*Chabani, 2007*). Il est de forme cylindrique avec un axe vertical, le fond est plat afin d'éliminer les coins aigus, le diamètre du réacteur est presque égal à la profondeur du liquide. L'agitateur est fixé sur une tige verticale dirigée par un moteur à régulation mécanique de marque **JEK-WERK et de type RW20** ayant un domaine de variation de vitesse entre **60 et 500 trs/min.** La tige est fixée au centre du réacteur afin de minimiser la formation du vortex, et pour l'empêcher de se former, quatre chicanes sont placées à la paroi interne du réacteur. L'agitateur génère des courants circulaires à l'axe de la tige et ceci dont le but de suspendre les particules solides, mélanger le liquide et améliorer le transfert de matière. Le mobile d'agitation se compose de quatre lames positionnées sur un disque de façon symétrique.

La conception est faite en respectant les proportions typiques suivantes :

$D_a/D_t = 1/3$, $J/D_t = 1/12$, $H/D_t = 1$, $E/D_a = 1$, $W/D_a = 1/5$, $L/D_a = 1/4$

D_t : diamètre du réacteur

D_a : diamètre du disque

H : hauteur du liquide

j : largeur de la chicane .

W : hauteur de la lame

L : largeur de la lame

Le schéma représentatif du réacteur est donné ci-dessous.

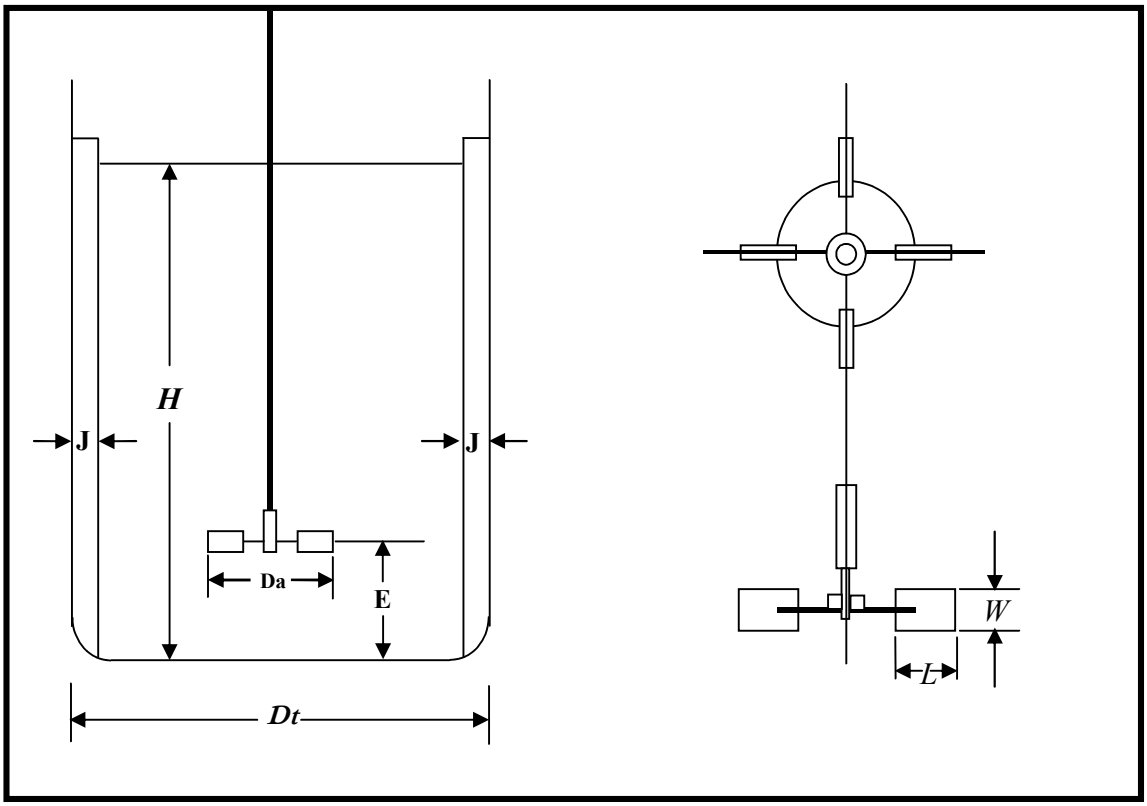


Figure IV-3. *Réacteur standard*

IV.3.5. Procédure expérimentale

Une quantité de résines, bien définie, est mise en contact avec des solutions d'ions de nitrates de concentration variables allant de 22.15-221.5 (mg/l). L'ensemble est maintenu sous agitation durant un temps de contact suffisant au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé atteint.

Les expériences ont été effectuées sans ajustement de la valeur du pH. En effet, il a été constaté que les valeurs du pH, restent constantes durant la sorption et quelque soit la concentration initiale de la solution préparée.

Une fois l'équilibre est atteint, le contenu du flacon est filtré. Les filtrats sont analysés par spectrophotomètre selon le protocole de *Rodier*. Ces analyses permettent de déterminer la concentration des nitrates à l'équilibre C_e (mg/l). Pour chaque expérience la capacité de fixation à l'équilibre q_e est calculée en appliquant la relation de l'équation (II.43).
Le rapport V/m est maintenu constant est égal à 1 pour l'ensemble des isothermes.

Les isothermes d'équilibre sont réalisées à température constante (25°C), pH constant (6,5) et à une masse constante (1g).

Les cinétiques sont menées dans le réacteur standard, la résine est ajoutée à t = 0, à la solution dopée de nitrates. Des prélèvements de 10 ml sont effectués régulièrement à l'aide d'une seringue, la solution est ensuite filtrée sur du papier filtre, analysée par spectrophotométrie.

IV.4. Résultats et discussion

IV.4.1. Temps de contact

La durée nécessaire pour obtenir l'équilibre de fixation des nitrates sur IRA 410 a été réalisée au travers d'une étude cinétique. 1 g de résine de diamètre 450µm est agité (300trs/min) en présence d'un litre de la solution de nitrates à différentes concentrations. Les résultats sont présentés dans la figure IV-4. Le taux d'élimination (%) est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

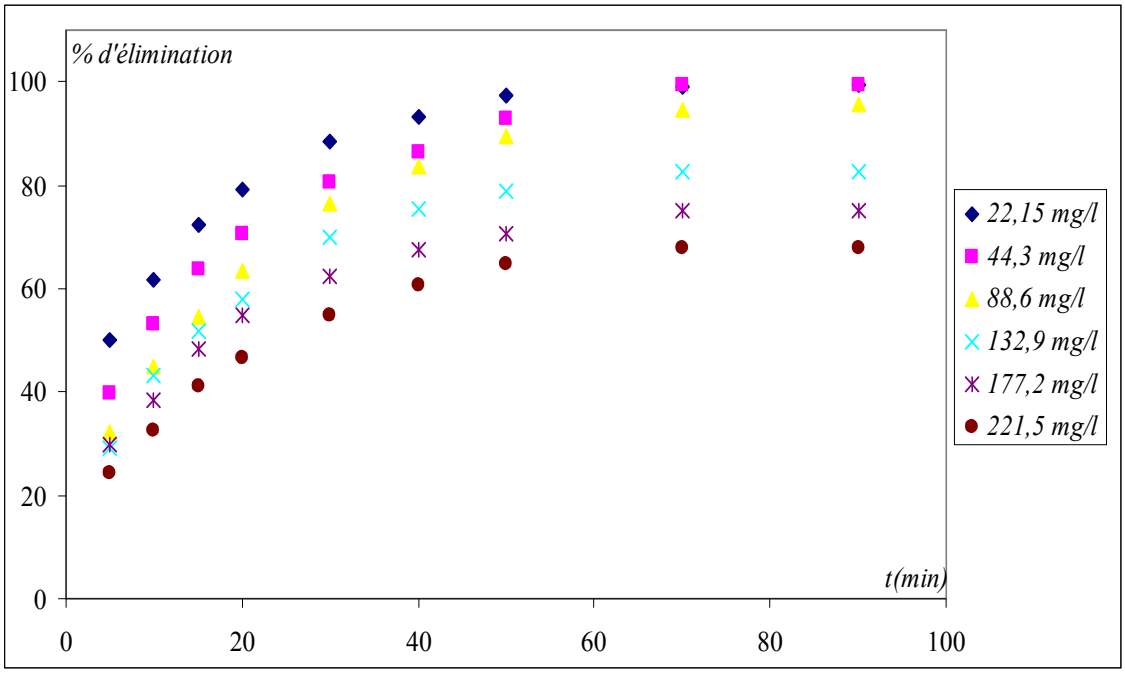


Figure IV-4. *Effet du temps de contact (pH=6.5, T=22°C)*

Au bout d'une heure, le pourcentage d'élimination est stable pour toutes les concentrations; en conséquence, le temps de contact pour les études suivantes est fixé à une heure, ce temps d'équilibre est en accord avec les travaux de *Jaafari et al. (2001), chabani et al (2007).*

IV.5. Etude paramétrique

La sorption sur résine est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenu dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide, pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émise par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés.

La sorption dépend de plusieurs facteurs, à savoir :

1. La concentration initiale ;
2. La vitesse d'agitation ;
3. La taille des particules.

IV.5.1. Effet de la concentration

Pour réaliser cette étude, nous avons fait varier les concentrations en nitrates de 22.15 à 221.5 mg/l. Les autres paramètres sont fixés aux valeurs suivantes :

- masse de la résine 1g
- pH du milieu 6,5
- volume de la solution à traiter 1L
- température 22°C
- vitesse d'agitation 300 trs/min
- diamètre moyen des particules 450 μm

La figure IV-5 illustre l'effet de la concentration en nitrates sur la cinétique. Le tableau IV-4 regroupe les valeurs calculées des différentes vitesses initiales et capacités de fixation.

Tableau IV-4. Cinétiques d'élimination pour les différentes concentrations initiales

Concentration initiale (mg/l)	22,15	44,3	88,6	132,9	177,2	221,5
Vitesse initiale d'élimination V_0 (mg/l. min)	2,20	3,47	5,69	7,69	10,58	10,79
Capacité de fixation à l'équilibre (mg/g)	21,89	41,99	84,75	114,13	137,82	156,12
Temps d'équilibre (min)	30	40	60	60	70	70

Les résultats montrent que la vitesse de la dénitratation varie proportionnellement avec la concentration, les capacités de fixation augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale. Les solutions concentrées sont plus ionisées ce qui implique l'augmentation de la mobilité des ions dans la solution et facilitent leur diffusion dans le grain de résine.

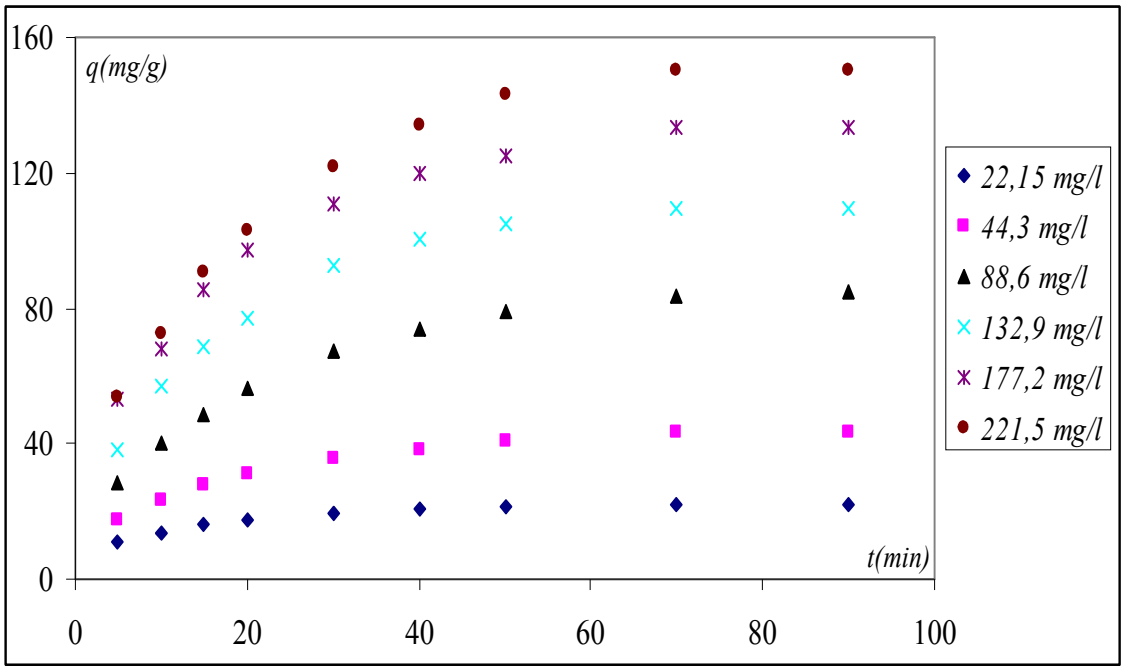


Figure IV-5. *Effet de la concentration initiale sur la dénitratation par IRA 410*

Pour des fortes concentrations, il existe un gradient de concentration entre la solution et les particules adsorbantes du grain très grand ceci donne une force motrice très puissante permettant une vitesse de fixation rapide. De l'autre côté, la fixation des nitrates peut être limitée par le degré de saturation des groupements fonctionnels, l'équilibre est donc atteint plus tardivement lorsque la concentration initiale augmente. La quantité des nitrates fixés à l'équilibre est une fonction croissante de la concentration initiale.

IV.5.2. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre hydrodynamique important dans le processus de rétention solide/liquide en système batch. En effet l'agitation a pour but de réduire l'épaisseur du film limite qui s'établir autour du grain, et de maintenir les particules en suspension, ou toute leur surface externe sera vue par la solution.

La figure suivante montre les résultats expérimentaux obtenus à partir d'une série d'expériences effectuées avec des vitesses d'agitation allant de 60 à 500 trs/min. Les autres paramètres, maintenus constants, sont fixés à :

- masse de la résine 1g
- concentration initiale de NO_3^- 88,6 mg/l
- pH de milieu 6,5
- volume de la solution à traiter : 1L
- température 22°C
- diamètre moyen des particules 450 µm

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure IV-6

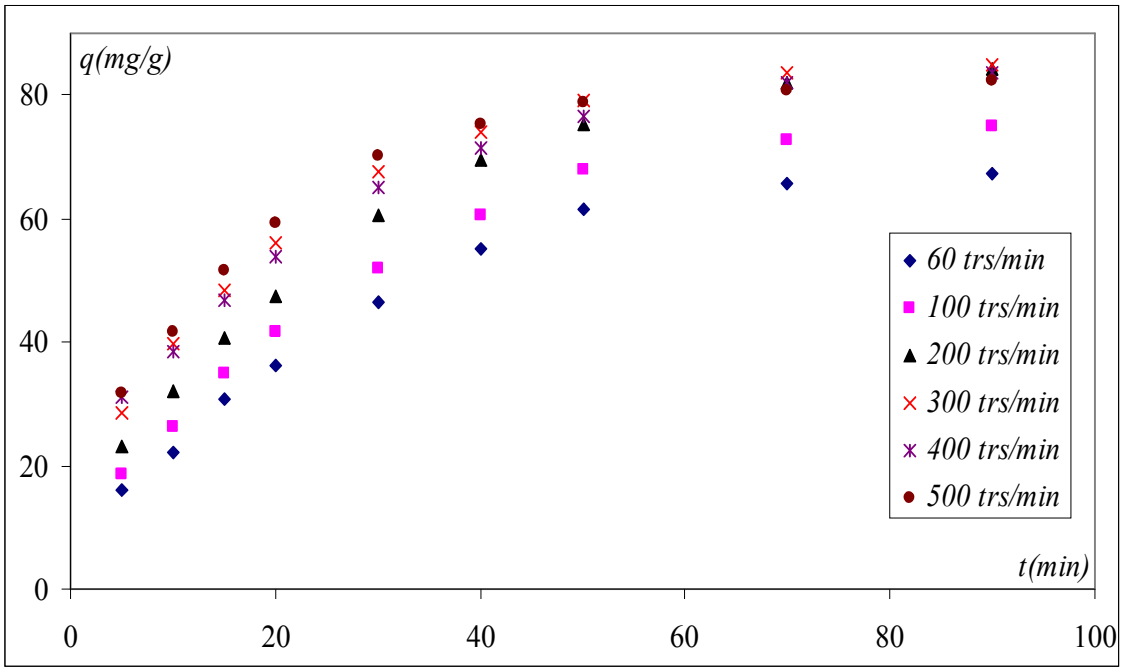


Figure IV-6. *Effet de la vitesse d'agitation sur la dénitratation par IRA 410*

D'après la figure IV-6, il ressort que la fixation des nitrates dépend fortement de la vitesse d'agitation. Le maximum de sorption est obtenu à une vitesse de 300 trs/min. Au delà de cette vitesse, la quantité retenue reste constante. A des vitesses inférieures à 300trs/min, la quantité fixée par l'Amberlite IRA 410 diminue au fur et à mesure que la vitesse d'agitation diminue. L'équilibre est atteint plus rapidement avec les fortes vitesses d'agitation qu'avec les faibles vitesses d'agitation. Pour les vitesses de 60 et 100 trs/min, l'équilibre n'est pas encore atteint, à 500 trs/min, il est atteint à 60 minutes, plus l'agitation est faible plus le temps d'équilibre est long, car si la solution subit une faible agitation, le transport des nitrates vers la résine est plus lent. En effet le transport rencontre la résistance développée par le film limite qui entoure le grain de résine, l'épaisseur de ce film, proportionnel à la résistance, est d'autant plus grande que l'agitation est faible. Il apparaît clairement que l'agitation possède une certaine influence sur la cinétique de dénitratation par IRA 410. L'agitation agit directement sur la vitesse du processus et sur la capacité de la résine.

Les valeurs de la vitesse initiale d'élimination, de la capacité de sorption et du temps d'équilibre pour différentes vitesses d'agitation sont regroupées dans le tableau IV-5

Tableau IV-5. Cinétique d'élimination pour les différentes vitesses d'agitation

Vitesse d'agitation (trs/min)	*Vitesse initiale d'élimination V_0 (mg/l. min)*	*Capacité de sorption (mg/g)*	*Temps d'équilibre (min)*
60	3,20	67.22	>70
100	3,69	75.03	>70
200	4,61	84.33	70
300	5,69	84.75	60
400	6,21	83.69	60
500	6,36	82.15	50

IV.5.3. Effet du diamètre

Pour examiner l'influence du diamètre des particules sur la capacité de fixation des nitrates, nous avons réalisé une série d'expériences pour des diamètres de 282, 450, 565 et 715 µm. Les autres paramètres opératoires sont maintenus constants :

- masse de la résine 1 g
- concentration initiale de NO_3^- 88,6 mg/l
- pH de milieu 6,5
- volume de la solution à traiter : 1 L
- température 22°C
- vitesse d'agitation 300 trs/min

La figure IV-7 illustre les résultats expérimentaux obtenus.

Les résultats du calcul des vitesses initiales d'élimination, des capacités de fixation et du temps d'équilibre pour différents diamètres sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-6. Cinétique d'élimination pour les différents diamètres

Diamètre de la résine (µm)	*Vitesse initiale d'élimination V_0 (mg/l. min)*	*Capacité de sorption (mg/g)*	*Temps d'équilibre (min)*
282	6.27	81.58	60
450	5.69	84.75	70
565	4.70	79.80	70
715	3.38	73.51	>70

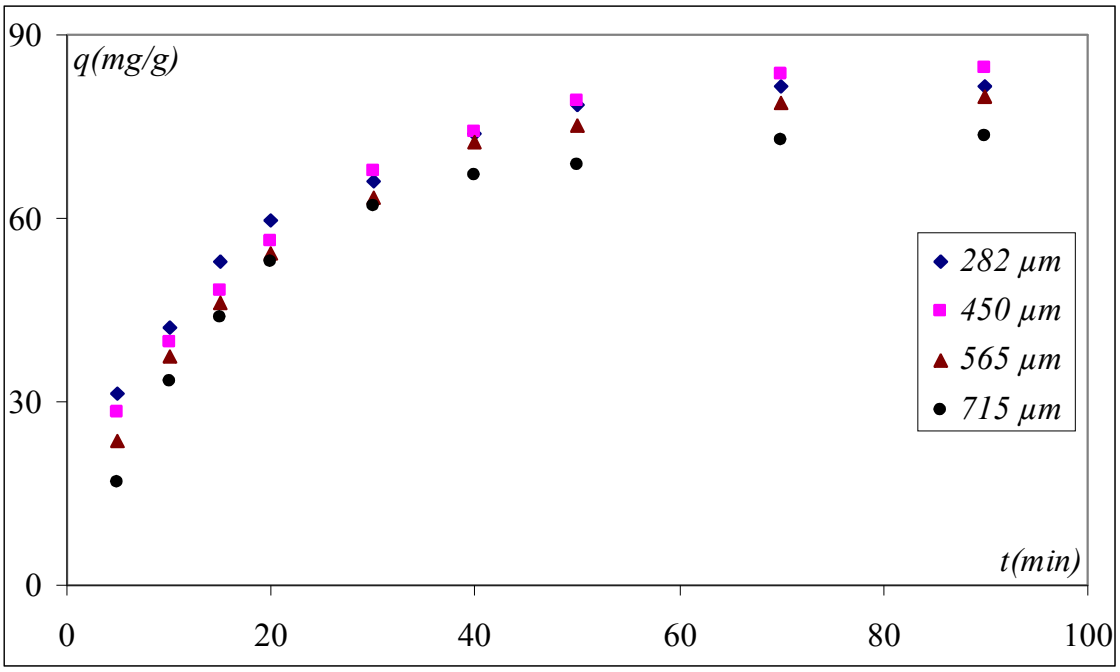


Figure IV-7. *Effet du diamètre sur la dénitratation par IRA 410*

D'après les courbes obtenues, nous remarquons que la variation de la concentration en nitrate est d'autant plus grande que le diamètre des grains est plus faible et d'après les calculs des vitesses initiales d'élimination, nous constatons que le diamètre le plus faible a la plus grande vitesse d'élimination et que l'équilibre est d'autant plus vite atteint que les grains sont plus petits. Ceci signifie que la rétention se produit essentiellement dans l'ensemble de la particule et non en surface. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre croît logiquement avec le diamètre de la résine.

La diminution de la vitesse avec l'accroissement du diamètre des particules, c'est-à-dire avec la diminution de l'aire de surface externe des résines met en évidence l'importance de l'accessibilité à la microporosité. En effet, selon *Najm et al. (1990)*, la taille des particules détermine le temps nécessaire au transport du soluté à l'intérieur des pores au niveau des sites actifs. *Mckay (1984)* suggèrent qu'une diminution du diamètre de la particule permet aux molécules de pénétrer l'ensemble des pores de la structure interne du solide.

IV.6. Isothermes d'équilibre

Rappelons qu'à température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'équilibre est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en $mg.l^{-1}$).

IV.6.1. Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est défini par la relation suivante :

$$q_e = k_f . C_e^{\frac{1}{n}}$$

Les paramètres k_f et n sont déterminés graphiquement en exprimant log q_e en fonction de log C_e. La pente de la droite est la constante $1/n$ et l'ordonnée à l'origine ln k_f.

La Figure IV-8 représente le résultat de l'ajustement des données par régression linéaire. Le coefficient de corrélation R^2 exprime l'adéquation entre les points expérimentaux et le modèle après optimisation des paramètres.

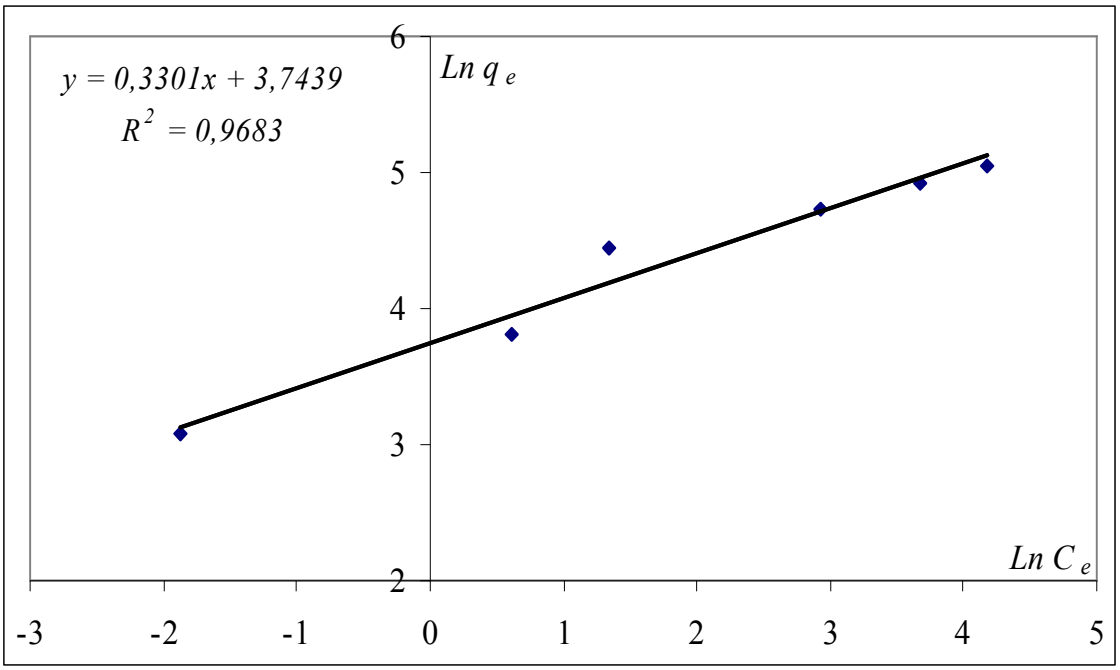


Figure IV-8. *Linéarisation de l'équation Freundlich pour la rétention des nitrates sur IRA 410 à température ambiante (22°C).*

IV.6.2. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_0 . b . C_e}{1 + b . C_e}$$

Où q_0 est la quantité maximale de fixation (mg.g^{-1}) ;

b - la constante d'équilibre dite constante de Langmuir (l.mol^{-1}).

Pour obtenir ces deux paramètres d'équilibre du modèle Langmuir, deux versions de linéarisation peuvent être envisagées. La première version consiste à représenter $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e (Figure IV-9). La pente est $\frac{1}{q_0}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_0 . b}$.

La seconde version de linéarisation est représentée sur la Figure IV-10. Les grandeurs exprimées en abscisse et en ordonnée sont $\frac{1}{C_e}$ et $\frac{1}{q_e}$. La droite ainsi représentée a une pente $\frac{1}{q_0.b}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_0}$.

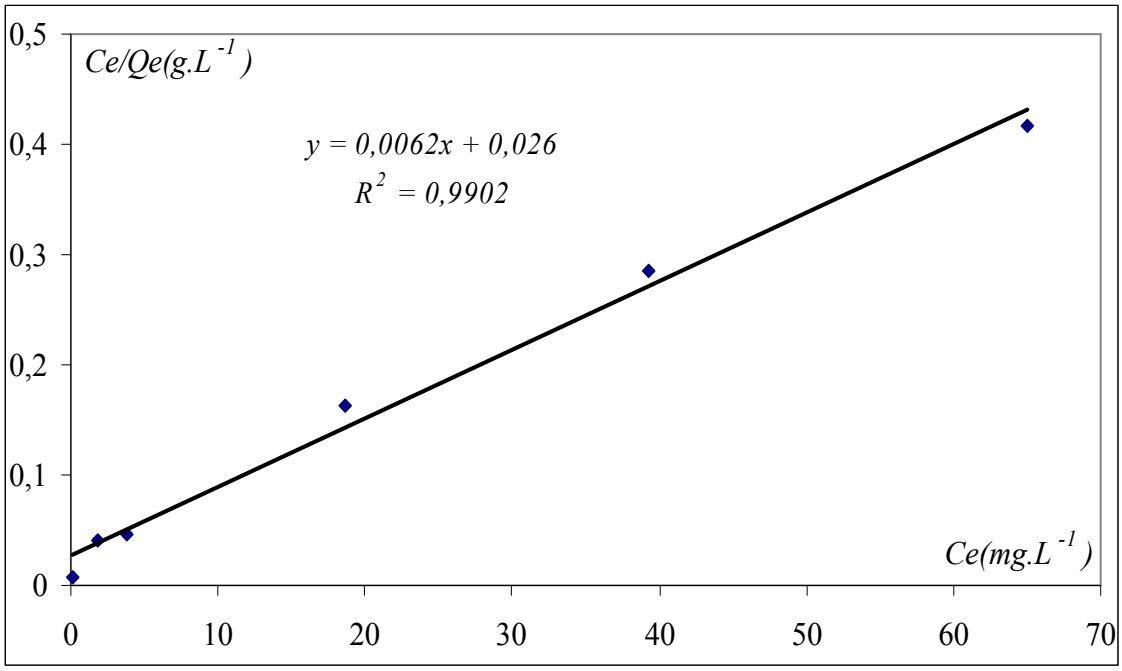


Figure IV-9. *Linéarisation de l'équation Langmuir pour la rétention des nitrates sur IRA 410 à température ambiante (22°C)*

En comparant les deux courbes de linéarisation du modèle Langmuir, nous remarquons que la représentation graphique $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ donne la modélisation la plus fidèle aux points expérimentaux. La représentation $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ a pour effet de donner une importance élevée aux points à fortes concentrations, domaine le plus entaché d'erreurs expérimentales. Ce comportement est confirmé par la comparaison des coefficients de régression linéaire R^2= 0,990 contre 0,904. La méthode de linéarisation choisie par la suite pour le modèle Langmuir sera la représentation de $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e. Il convient cependant de noter qu'une représentation précise par l'équation de l'isotherme des données aux faibles concentrations est cruciale pour une bonne conception et modélisation du procédé de sorption.

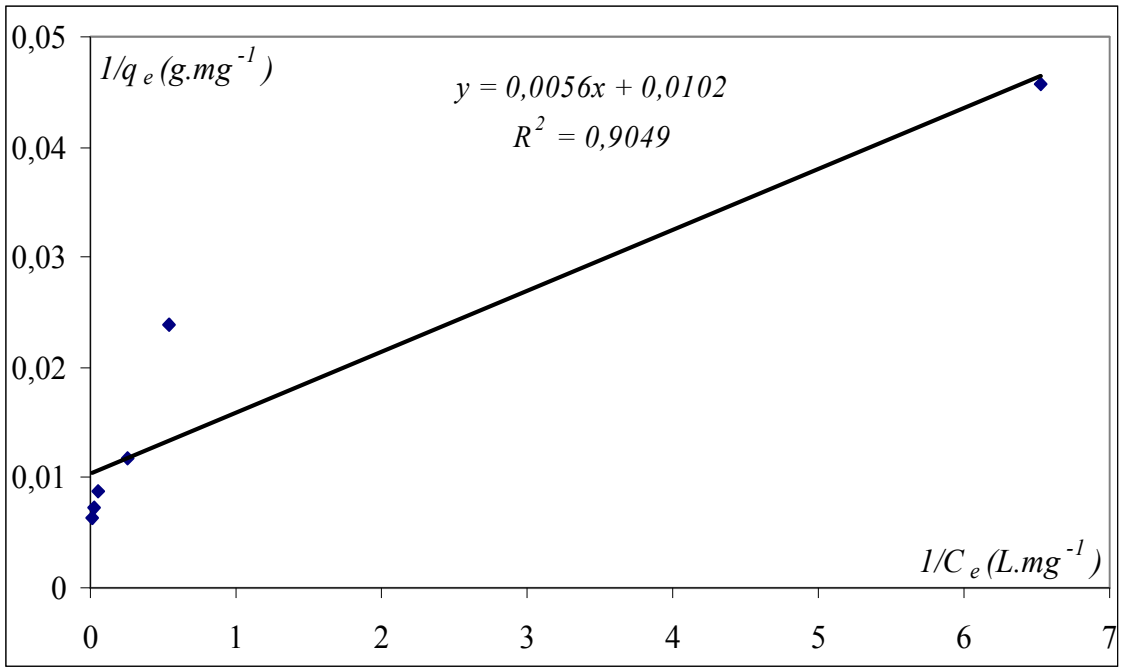


Figure IV-10. *Linéarisation de l'équation Langmuir pour la rétention des nitrates sur IRA 410 à température ambiante (22°C)*

Les différents paramètres des modèles de Langmuir et ceux de Freundlich sont regroupés dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7. Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich à 22°C

Adsorbant / *Adsorbat*	***Modèle Freundlich***			***Modèle Langmuir (version 1)***		
	k_{fr} $(mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g^{-1})$	*1/n (-)*	R^2	q_o $(mg.g^{-1})$	*b* $(l.mg^{-1})$	R^2
IRA410 / *Nitrates*	***42,262***	***0,330***	***0,968***	***161,290***	***0,238***	***0,990***
				Modèle Langmuir (version 2)		
				98,039	***1,821***	***0,904***

IV.7. Etude des mécanismes mis en jeu

La rétention par une résine poreuse se fait en plusieurs étapes : la première étape est constituée par le transfert des nitrates du sein de la solution vers la surface de la particule, la deuxième est la diffusion dans la particule jusqu'au site actif, la dernière étape est la réaction (adsorption, échange d'ions…..etc.).

L'étape la plus difficile impose sa vitesse au processus global. La connaissance de cette ou ces étape (s) est primordiale pour un praticien.

Il n'est pas évident de savoir à l'avance quelle sera l'étape qui contrôlera la vitesse de transfert des ions entre le coeur de la solution et la particule de l'échangeur d'ions. Par contre, les facteurs suivants, favorisent le contrôle par le transfert externe plutôt que par la diffusion interne :

- Une faible concentration au sein de la solution correspond à une petite force motrice pour le transfert externe
- Une grande capacité d'échange augmente la force motrice pour le transfert interne
- Une petite taille des particules diminue la distance à parcourir à l'intérieur de la résine
- Une structure ouverte de la matrice du polymère, par exemple un faible degré de réticulation, diminue sa résistance au transfert,
- Une faible agitation de la solution.

Pour construire un modèle cinétique, il faut connaître certains paramètres cinétiques étroitement liés au transfert de matière externe, à la diffusion interne et aux réactions qui peuvent survenir à l'interface solide-liquide. Dans la littérature, il n'existe pas de modèles qui tiennent compte des trois étapes en même temps, c'est un problème relativement ardu, souvent résolu numériquement, et ne considère que deux étapes *(Petruzzelli 1987, Mckay 1985, Hwang1987, Mckay 2001).*

Pour une rétention se déroulant dans un réacteur parfaitement agité fermé, il n'existe que peu de solutions mathématiques simples, la majorité sont souvent complexes, Nous trouvons également des approches intéressantes dans les démarches de *Weber (1962)*, *Spahn et Schlünder (1975), Streat (1984), Urano et tachikawa (1991), Aguacil (2004).* Ces auteurs proposent des équations simples et pratiques qui permettent l'acquisition des constantes cinétiques de chaque étape, supposée limitante. C'est aussi une approche très intéressante, qui permet de dégager l'étape la plus difficile qui impose la vitesse du processus global.

La fixation d'un soluté sur résine poreuse peut être décrite, en détail, en sept étapes illustrées par le schéma de la figure IV-11. Les étapes 3,4 et 5 relèvent de la cinétique chimique et les étapes 1, 2,6 et 7 relèvent de la cinétique physique. Les sept étapes peuvent être résumées en trois : la diffusion externe, les réactions en surface et la diffusion interne.

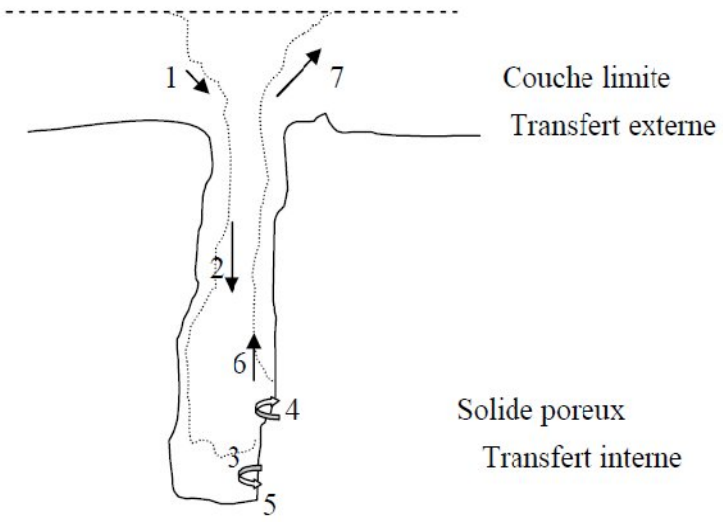


Figure IV-11. *Les étapes d'une cinétique hétérogène*
1,7 : Transfert externe ; 2,6 : transfert interne ; 3, 4,5 : adsorption/désorption.

IV.7.1. Etude de la cinétique physique (phénomènes diffusionnels)

Nous cherchons à se rendre compte expérimentalement de la présence éventuelle d'une limitation par le transfert de matière. Elle consiste à réaliser le test Swirl-speed *(Chiarle 2000),* et à calculer les coefficients de diffusion externe.

Le test Swirl-speed consiste à varier la vitesse d'agitation pendant la rétention et de vérifier l'évolution de la concentration des ions en fonction du temps. Si la pente de la courbe ne change pas au cours du changement de l'agitation, ceci indique que le transfert de masse externe est négligeable, dans le cas contraire, c'est le transfert interne qui est négligeable.

La figure IV-12 montre clairement un changement dans l'allure de la courbe, il y a une discontinuité dans la courbe ce qui mis en évidence l'importance du transfert de masse externe. Le changement de la vitesse d'agitation a été opéré à 10 minutes, elle passe de 100 trs/min à 500 trs/min.

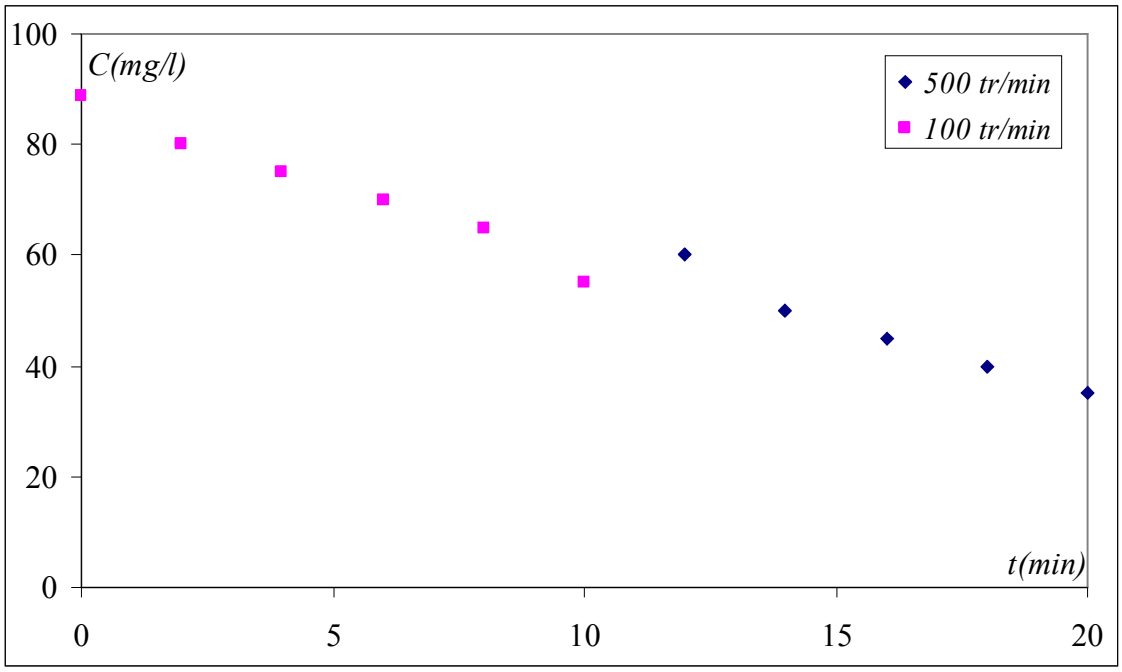


Figure IV-12. *Test Swirl-speed*

Pour des particules sphériques, la constante de vitesse de fixation peut être corrélée au coefficient de diffusion dans le film *(D_f)* selon l'expression suivante proposée par Bhattacharya (1984) :

$$D_f = 0{,}23 \frac{R_P \delta}{t_{1/2}} \frac{q_e}{C_0}$$

Avec q_e la quantité adsorbée à l'équilibre.

Une valeur de D_f comprise entre 10^{-6} et 10^{-8} cm^2/s implique que le transfert de masse externe ou dans le film est l'étape limitante. Si la diffusion poreuse est limitante, D_p doit se situer entre 10^{-11} et 10^{-13} cm^2/s. Le tableau IV-9 regroupe les valeurs de D_f et D_p pour les différents paramètres.

$$D_P = 0{,}03 \frac{R_P^2}{t_{1/2}}$$

Nous constatons (tableau IV-8) que toutes les valeurs de coefficients de diffusion externe D_f inferieures à 10^{-8} cm^2/s. Ce qui explique que le transfert de masse externe ou dans le film n'est pas l'étape limitante dans le processus global de la rétention des nitrates par Amberlite *IRA 410*. Les valeurs du coefficient de diffusion poreuse, supérieures à $10^{-11}cm^2/s$, montrent que la diffusion poreuse n'est pas importante aussi.

Tableau IV-8. Détermination des coefficients de diffusion externe et diffusion poreuse.

Concentration initiale (mg/l)	*Vitesse d'agitation (trs/min)*	*Diamètre (µm)*	$t_{1/2}$ *(min)*	D_f *(cm^2/s)*	D_p *(cm^2/s)*
22,15	300	450	*4,95*	$17{,}28\ 10^{-9}$	$5{,}10\ 10^{-8}$
44,3			*9,31*	$10{,}27\ 10^{-9}$	$3{,}14\ 10^{-8}$
88,6			*11,50*	$7{,}17\ 10^{-9}$	$2{,}20\ 10^{-8}$
132,9			*9,96*	$7{,}44\ 10^{-9}$	$2{,}54\ 10^{-8}$
177,2			*10,30*	$6{,}52\ 10^{-9}$	$2{,}45\ 10^{-8}$
221,5			*11,55*	$5{,}27\ 10^{-9}$	$2{,}19\ 10^{-8}$
88,6	60	450	*17,63*	$3{,}71\ 10^{-9}$	$1{,}43\ 10^{-8}$
	100		*16,92*	$4{,}31\ 10^{-9}$	$1{,}49\ 10^{-8}$
	200		*16,04*	$5{,}12\ 10^{-9}$	$1{,}58\ 10^{-8}$
	300		*11,50*	$7{,}17\ 10^{-9}$	$2{,}20\ 10^{-8}$
	400		*12,01*	$6{,}78\ 10^{-9}$	$2{,}10\ 10^{-8}$
	500		*9,70*	$8{,}25\ 10^{-9}$	$2{,}61\ 10^{-8}$
88,6	300	282	9,43	$5{,}27\ 10^{-9}$	$1{,}05\ 10^{-8}$
		450	11,50	$7{,}17\ 10^{-9}$	$2{,}20\ 10^{-8}$
		565	11,43	$8{,}53\ 10^{-9}$	$3{,}49\ 10^{-8}$
		715	11,56	$9{,}83\ 10^{-9}$	$5{,}52\ 10^{-8}$

Détermination des coefficients de diffusion superficielle pour les différents paramètres.

Zhou (1998) a déterminé pour l'adsorption en réacteur agité discontinu le coefficient D_S.

$$D_S = \frac{\pi}{36}\left(\frac{R_P k_i}{q_e}\right)^2$$

Avec k_i *(mg/g.min^{0,5})* la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire. Ce coefficient est déterminé par le modèle de *Weber et Morris*, en portant q_t en fonction de $(t^{0.5})$ comme il est représenté dans les figures suivantes :

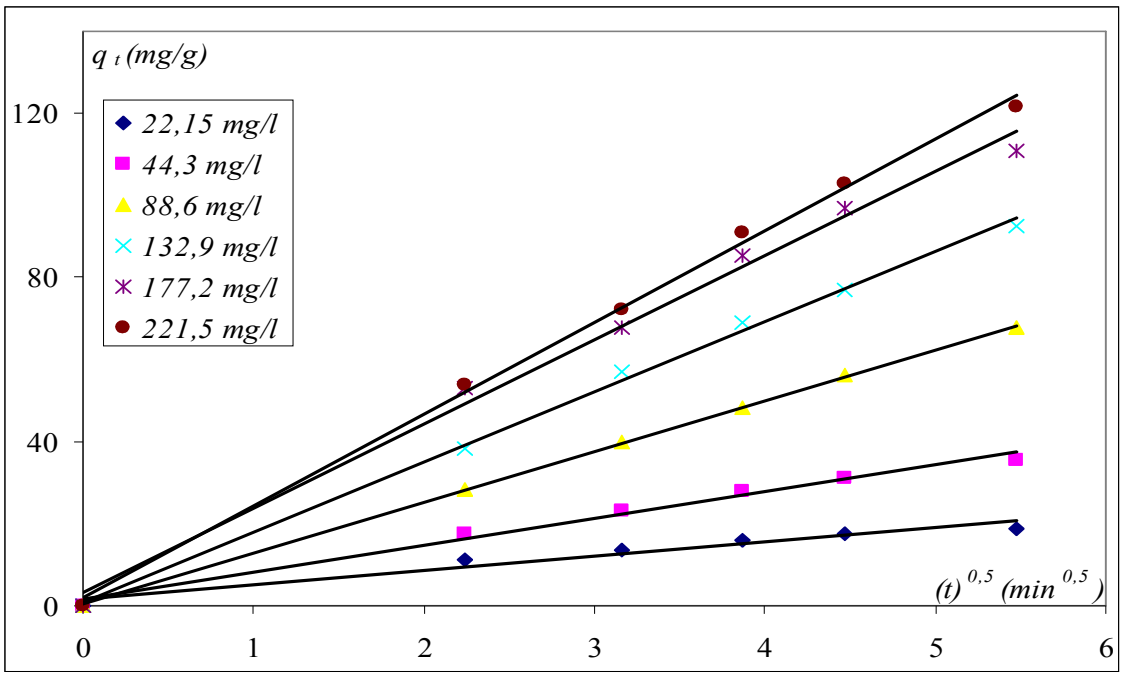


Figure IV-13. *Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire k_i pour les différentes concentrations*

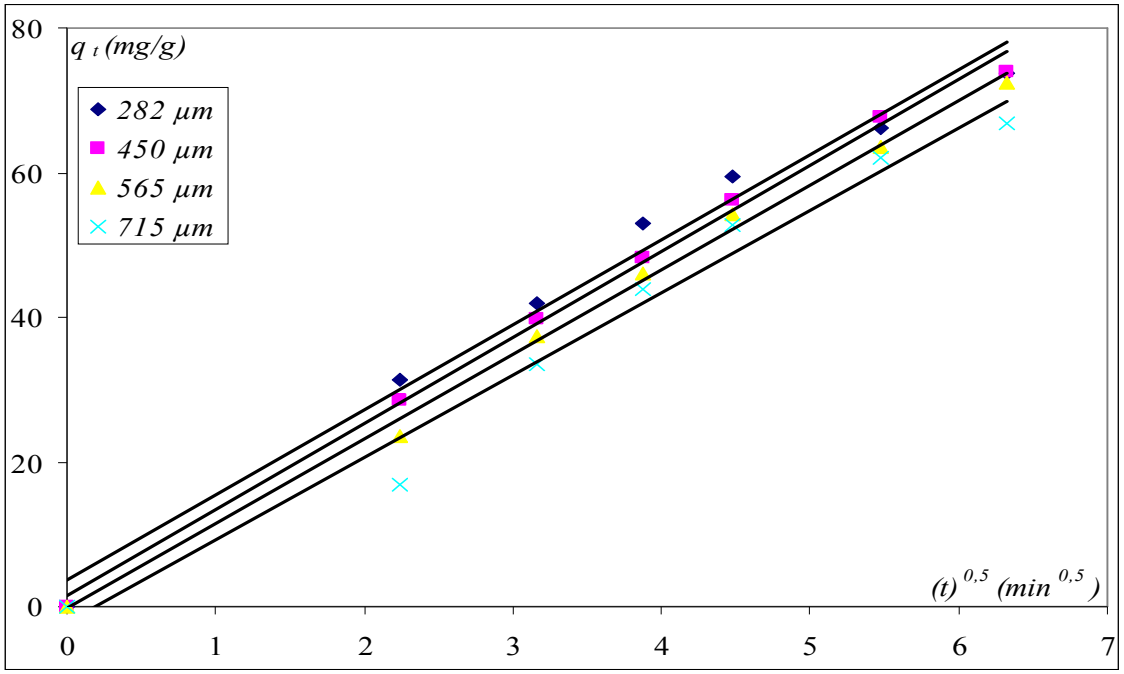


Figure IV-14. *Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire k_i pour les différents diamètres*

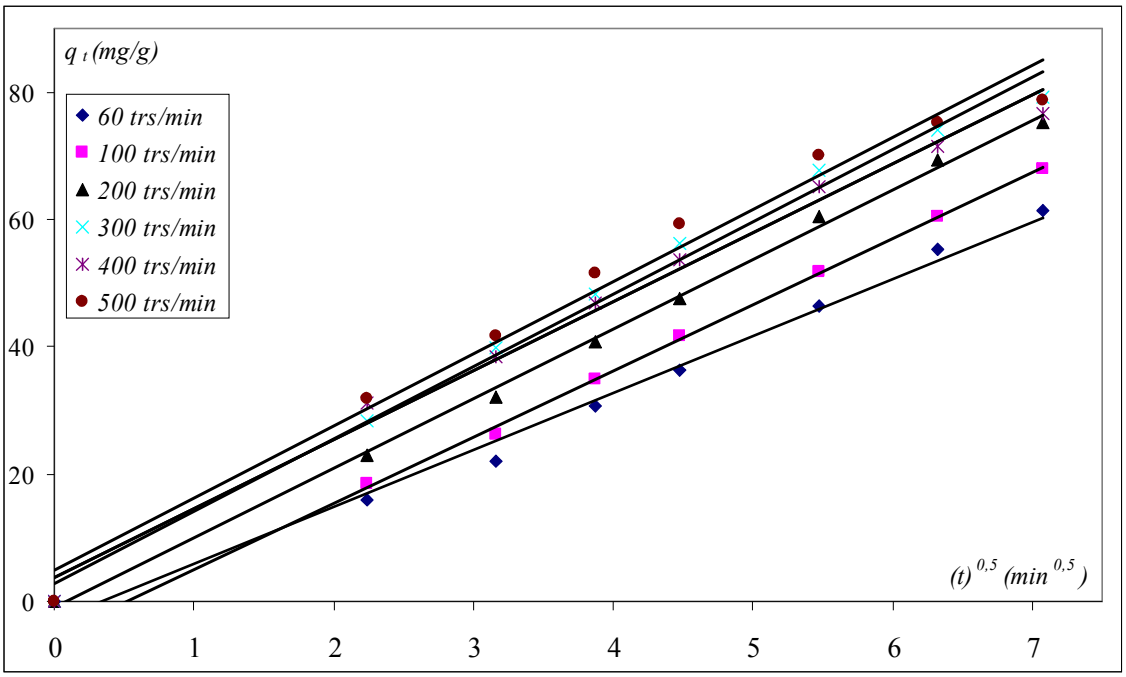


Figure IV-15. *Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire k_i pour les différentes vitesses d'agitation*

Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire sont déterminées à partir des pentes des droites portées dans les figures ci-dessus et sont regroupées dans le tableau IV-9.

Tableau IV-9. Détermination de la constante de transfert intraparticulaire pour les paramètres étudiés.

Concentration initiale (mg/l)	*Vitesse d'agitation (trs/min)*	*Diamètre (µm)*	k_i *(mg/g.min^{0,5})*	R^2
22,15	300	450	3,499	0,9567
44,3			6,545	0,9872
88,6			11,393	0,9917
132,9			17,089	0,9975
177,2			20,510	0,9924
221,5			22,397	0,9975
88,6	60	450	8,952	0,9911
	100		10,403	0,9989
	200		10,933	0,9979
	300		11,393	0,9917
	400		10,816	0,9895
	500		11,330	0,9797
88,6	300	282	11,742	0,9833
		450	11,393	0,9917
		565	11,711	0,9962
		715	11,401	0,9784

Nous constatons que tous les coefficients de régression sont supérieurs à 0,95 pour l'ensemble des paramètres, ce qui indique l'importance de la diffusion intra particulaire.

Nous observons une évolution des coefficients de diffusion intra particulaire proportionnelle à la concentration initiale. Le coefficient de diffusion intra particulaire k_i augmente lorsque la concentration initiale augmente. Ce phénomène est caractéristique des cinétiques régies par des gradients de concentration. En effet, la diffusion des nitrates au sien de la particule est reliée à sa concentration au cœur de la résine et à sa concentration à la surface. En augmentant la concentration de la solution, la concentration en surface augmente également, et par conséquent le gradient de concentration devient plus important, engendrant ainsi une forte diffusion au sein de la particule. Nous constatons également que la constante de diffusion intra particulaire diminue avec l'accroissement de diamètre et augmente avec la vitesse d'agitation. La diminution de k_i avec le diamètre peut s'expliquer par la diminution de l'aire de surface externe et des distances internes du grain de résine. L'augmentation de ce

même coefficient avec la vitesse d'agitation est due essentiellement à l'éventuel impact de l'épaisseur du film liquide.

Tableau IV-10. Détermination des coefficients de diffusion superficielle pour les différents paramètres étudiés.

Concentration initiale (mg/l)	*Vitesse d'agitation (trs/min)*	*Diamètre (µm)*	D_S (cm^2/s)
22,15	300	450	$11,28\ 10^{-7}$
44,3			$10,72\ 10^{-7}$
88,6			$7,98\ 10^{-7}$
132,9			$9,89\ 10^{-7}$
177,2			$9,77\ 10^{-7}$
221,5			$9,08\ 10^{-7}$
88,6	60	450	$7,83\ 10^{-7}$
	100		$8,48\ 10^{-7}$
	200		$7,42\ 10^{-7}$
	300		$7,98\ 10^{-7}$
	400		$7,37\ 10^{-7}$
	500		$8,40\ 10^{-7}$
88,6	300	282	$3,59\ 10^{-7}$
		450	$7,98\ 10^{-7}$
		565	$1,50\ 10^{-6}$
		715	$2,68\ 10^{-6}$

Nous constatons que toutes les valeurs de D_s calculées pour l'ensemble des paramètres sont supérieures à 10^{-11} cm^2/s**,** ces résultats montrent que la diffusion superficielle est plus importante que la diffusion poreuse *(Chabani, 2007)*.

Modèle d'Urano-tachikawa

L'emploi du modèle d'Urano-Tachikawa permet de mettre en évidence l'importance de la diffusion intraparticulaire et l'accès au coefficient de diffusion des nitrates dans l'IRA 410. Il suppose une cinétique relativement lente et indépendante de la vitesse d'agitation. Dans ces conditions, seul le mécanisme de diffusion intraparticulaire est considéré comme limitant et la diffusion externe dans le film négligeable. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-11. Détermination du coefficient de diffusion effectif selon *Urano-tachikawa*

Concentration initiale (mg/l)	*Vitesse d'agitation (trs/min)*	*Diamètre (µm)*	D_{eff} (cm^2/s)	R^2
22,15	300	450	$3,64\ 10^{-7}$	0,9963
44,3			$3,70\ 10^{-7}$	0,9989
88,6			$3,28\ 10^{-7}$	0,9915
132,9			$3,32\ 10^{-7}$	0,9953
177,2			$3,11\ 10^{-7}$	0,9981
221,5			$2,97\ 10^{-7}$	0,9951
88,6	60	450	$1,89\ 10^{-7}$	0,9910
	100		$2,18\ 10^{-7}$	0,9920
	200		$2,40\ 10^{-7}$	0,9862
	300		$3,28\ 10^{-7}$	0,9915
	400		$3,27\ 10^{-7}$	0,9910
	500		$3,68\ 10^{-7}$	0,9948
88,6	300	282	$1,44\ 10^{-7}$	0,9845
		450	$3,28\ 10^{-7}$	0,9915
		565	$6,20\ 10^{-7}$	0,9701
		715	$10,73\ 10^{-7}$	0,9965

Nous remarquons que le coefficient de diffusion effectif augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et la taille des particules, et il diminue en augmentant la concentration initiale en nitrates. D'après Walker et al. (1998) l'intensité du coefficient de diffusion intraparticulaire dépend de la nature de l'adsorption, une physisorption correspond à des valeurs de D_{eff} comprises entre 10^{-2} et 10^{-5} (cm^2/s) et une chimisorption pour les valeurs comprises entre 10^{-5} et 10^{-13} (cm^2/s). A noter que, ces auteurs ont trouvé que ce coefficient est indépendant de l'agitation. L'ordre de grandeur de D_{eff} est le même que celui trouvé dans la littérature *(Chabani, 2007; Zhou, 2006)*.

IV.7.2. Transfert de masse externe

Le coefficient de transfert de masse externe est calculé par l'application de modèle de *Spahn* et *Schlünder*. Il est déterminé graphiquement à partir de la pente à l'origine de la courbe $Ln(C/C_0)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV-12

Tableau IV-12. Détermination du coefficient de transfert de masse externe

Concentration initiale (mg/l)	*Vitesse d'agitation (trs/min)*	*Diamètre (µm)*	k_f *(cm/s)*	R^2
22,15	300	450	$0{,}685\ 10^{-2}$	0,9959
44,3			$0{,}528\ 10^{-2}$	0,9912
88,6			$0{,}531\ 10^{-2}$	0,9974
132,9			$0{,}451\ 10^{-2}$	0,9944
177,2			$0{,}403\ 10^{-2}$	0,9965
221,5			$0{,}318\ 10^{-2}$	0,9968
88,6	60	450	$0{,}299\ 10^{-2}$	0,9992
	100		$0{,}364\ 10^{-2}$	0,9988
	200		$0{,}455\ 10^{-2}$	0,9950
	300		$0{,}531\ 10^{-2}$	0,9974
	400		$0{,}462\ 10^{-2}$	0,9981
	500		$0{,}542\ 10^{-2}$	0,9938
88,6	300	282	$0{,}399\ 10^{-2}$	0,9943
		450	$0{,}531\ 10^{-2}$	0,9974
		565	$0{,}724\ 10^{-2}$	0,9952
		715	$0{,}980\ 10^{-2}$	0,9974

Nous constatons que le coefficient de transfert de masse externe calculé augmente en augmentant le diamètre des particules, il diminue lorsque la concentration croit et pratiquement constante pour différentes vitesses d'agitation.

L'augmentation de k_f lorsque le diamètre augmente s'explique par le fait que la surface spécifique est plus grande. La résistance au transfert de masse, de la couche limite, est réduite à une agitation élevée. La diminution de k_f lorsque la concentration croit peut s'expliquer par l'augmentation de l'encombrement stérique autour de la particule adsorbante.

IV.8. Etude de la cinétique chimique

Les résultats de l'ajustement des données expérimentales avec le modèle réversible du premier ordre sont représentés par la figure IV-16.

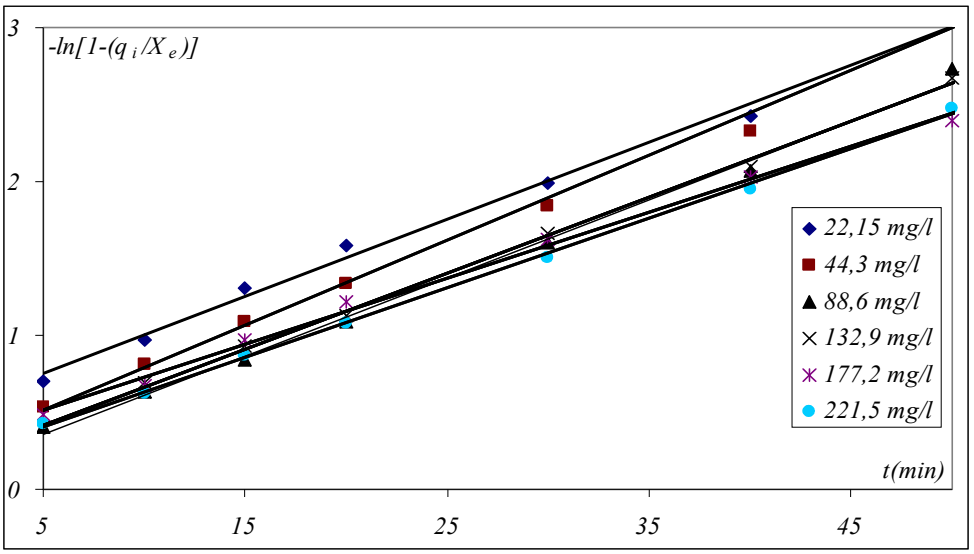


Figure IV-16. Application du modèle réversible du premier ordre

Les valeurs de la constante de vitesse et de la constante d'équilibre pour différentes concentrations initiales sont regroupées dans le tableau IV-13.

Tableau IV-13. Détermination des paramètres du modèle réversible du premier ordre

Concentration initiale (mg/l)	K_e	k_1+k_2 (min^{-1})	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	R^2
22,15	83,954	$5,90\ 10^{-2}$	$5,83\ 10^{-2}$	$0,69\ 10^{-3}$	0,978
44,3	18,248	$6,44\ 10^{-2}$	$6,10\ 10^{-2}$	$3,34\ 10^{-3}$	0,993
88,6	22,040	$5,90\ 10^{-2}$	$5,64\ 10^{-2}$	$2,56\ 10^{-3}$	0,995
132,9	6,081	$4,94\ 10^{-2}$	$4,24\ 10^{-2}$	$6,97\ 10^{-3}$	0,998
177,2	3,500	$4,28\ 10^{-2}$	$3,32\ 10^{-2}$	$9,51\ 10^{-3}$	0,996
221,5	2,388	$4,52\ 10^{-2}$	$3,18\ 10^{-2}$	$13,34\ 10^{-3}$	0,998

Les valeurs de coefficient de corrélation élevées montrent que le modèle représente bien l'expérimentation et que les paramètres acquis *(k_1, k_2, K_e)* sont précis. Ils seront utilisés au chapitre VI pour la prédiction de la courbe de percée par simulation analytique.

IV.9. Conclusion

Au travers de cette étude paramétrique, nous avons surtout cherché à mettre en évidence l'importance des limitations diffusionnelles dans le processus global de la rétention. Ce résultat est primordial pour l'étude et la modélisation des courbes de percées. L'approche expérimentale et l'approche modélisation ont convergé vers l'importance du transfert de masse externe et interne. La diffusion poreuse est négligeable devant la diffusion superficielle. La bonne adéquation, des modèles utilisés avec les données expérimentales, a permis l'obtention des paramètres cinétiques de transfert de masse avec une bonne précision. Ces paramètres sont très précieux pour la suite de ce travail, notamment au chapitre VI.

Chapitre V

Etude dynamique de la dénitratation, approches expérimentale et modélisation

V.1. Introduction

La performance des colonnes d'adsorption sur lit fixe de résine est généralement décrite au travers de courbes de percée qui traduisent le profil de concentration du soluté en sortie de filtre en fonction du temps. L'apparition du temps de percée (temps où la concentration du polluant en sortie est égale à 5% de la concentration initiale de la solution à traiter) ainsi que la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques très importantes pour prédire la durée de vie d'un filtre et donc prévoir son remplacement ou sa régénération afin qu'il présente toujours la même efficacité à retenir le polluant.

Pour cela, de nombreux modèles plus ou moins complexes, fondés sur la résolution simultanée d'équations décrivant les différents aspects de la cinétique d'adsorption, existent. Les plus simples d'entre eux *(Adams-Bohart 1920, Thomas 1944, Hutchins 1973, Clark 1987 et Wolborska 1989*) ne prennent pas en compte tous les phénomènes physiques liés à l'adsorption. Ces modèles permettent l'acquisition des paramètres cinétiques du filtre, très précieux pour le design. D'autres paramètres sont acquis expérimentalement en appliquant la méthode de la zone de transfert de matière (ZTM)

La méthode de la zone de transfert de matière (ZTM) permet de calculer deux sortes de paramètres opératoires : les paramètres propres à la ZTM : t_p, t_s, (F), (H_z) et (U_z) et tout les autres paramètres déductibles des courbes de percée tels que : la quantité totale adsorbée (q_{total}), la masse totale en nitrates adsorbés (m_{total}), le pourcentage total d'élimination, la quantité de nitrates adsorbés à l'équilibre (q_e) et la concentration à l'équilibre (C_e).

V.2. Procédure expérimentale

Les études expérimentales ont été effectuées à l'aide d'une colonne en verre de diamètre intérieur de 2 cm et une hauteur de 50 cm. Afin d'éviter la fuite des particules de notre adsorbant en bas de la colonne, nous avons placé une couche de laine de verre surmontée d'une couche de 5 cm de billes de verre afin d'assurer une distribution uniforme de la vitesse d'écoulement. Le passage de la solution à travers le lit est assuré par une pompe péristaltique. Les prélèvements sont effectués à la sortie de la colonne, puis ils sont analysés par spectrophotomètre selon le protocole de Rodier.

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude, est présenté dans la figure (V-1), et composé d'éléments suivants :

(1) Un bac de stockage de la solution de nitrates;
(2) Une pompe péristaltique;
(3) Une colonne (l'adsorbeur);
(4) Erlenmeyer pour le prélèvement de l'échantillon.

La pompe péristaltique est étalonnée, le mode opératoire et les résultats obtenus sont donnés en annexe.

Il s'agit dans cette partie d'étudier l'influence de paramètres opératoires tels que : La concentration initiale en nitrates, la hauteur du lit et le débit d'alimentation sur les courbes de percées ainsi que sur des variables de caractérisation de la zone de transfert de matière : *F, H_z, U_z, V_{eff}, q_{total}, m_{total}, q_e, C_e et le % d'élimination*.

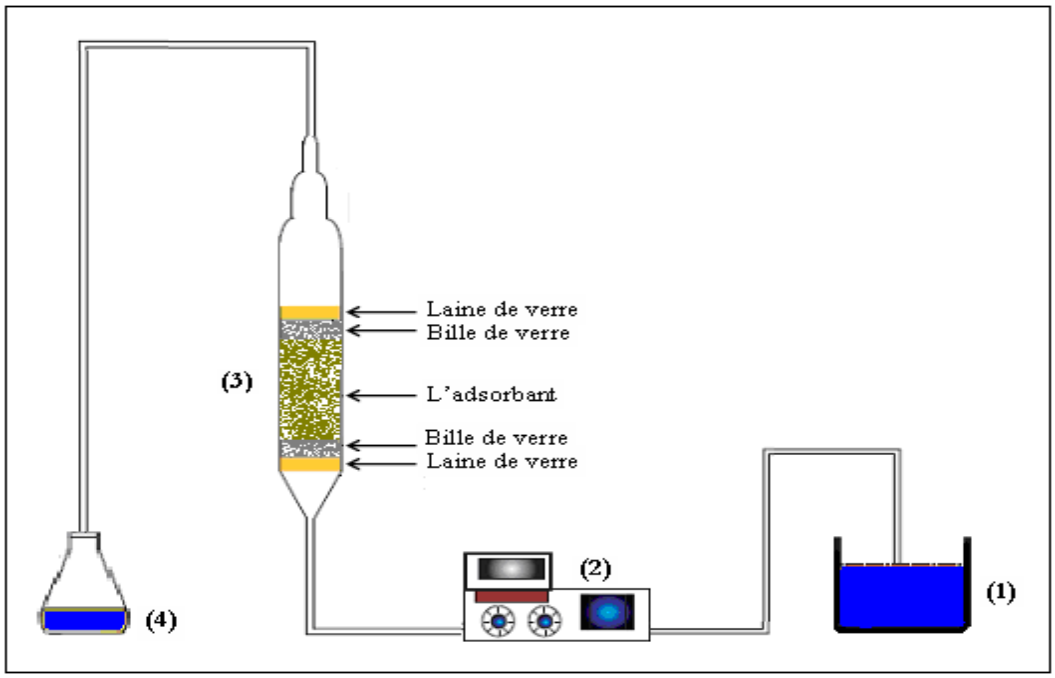


Figure V-1. *Dispositif expérimental pour l'étude dynamique*

V.3. Présentation et exploitation des résultats

V.3.1. Effet de la concentration initiale sur la courbe de percée

Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale en nitrates, nous avons fait varier les concentrations de 44,3 à 221,5 mg/l. Les autres paramètres sont fixés aux valeurs suivantes : *débit=15,6 ml/min, hauteur=2cm, pH=6,5*.

Une augmentation de la concentration initiale en nitrates de 44.3 à 221.5 mg/l, affecte de manière significative les courbes de percées comme illustré par la figure V-2.

Pour l'ensemble des concentrations étudiées, nous remarquons que les courbes de percées sont étalées avec pratiquement des pentes identiques et douces, ceci indique la présence de la diffusion intraparticualire du soluté au sein des particules de la résine. Les fortes concentrations accélèrent la percée et demande un temps de saturation plus faible, ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration, entre la solution et la surface de la résine, et par conséquence une forte force motrice qui permet un déplacement très rapide des nitrates vers la particule de la résine *(Padmesh et al, 2005 et Aksu et al, 2004*).

D'une manière générale, une augmentation de la concentration n'a pas d'effet sur la pente de la courbe de percée, mais la largeur du front diminue.

Nous avons observé, également, une forte influence de la concentration initiale sur le temps de percée, ce dernier passe de 140 à 500 min. pour une variation de la concentration de 221,5 à 44,3 mg/l.

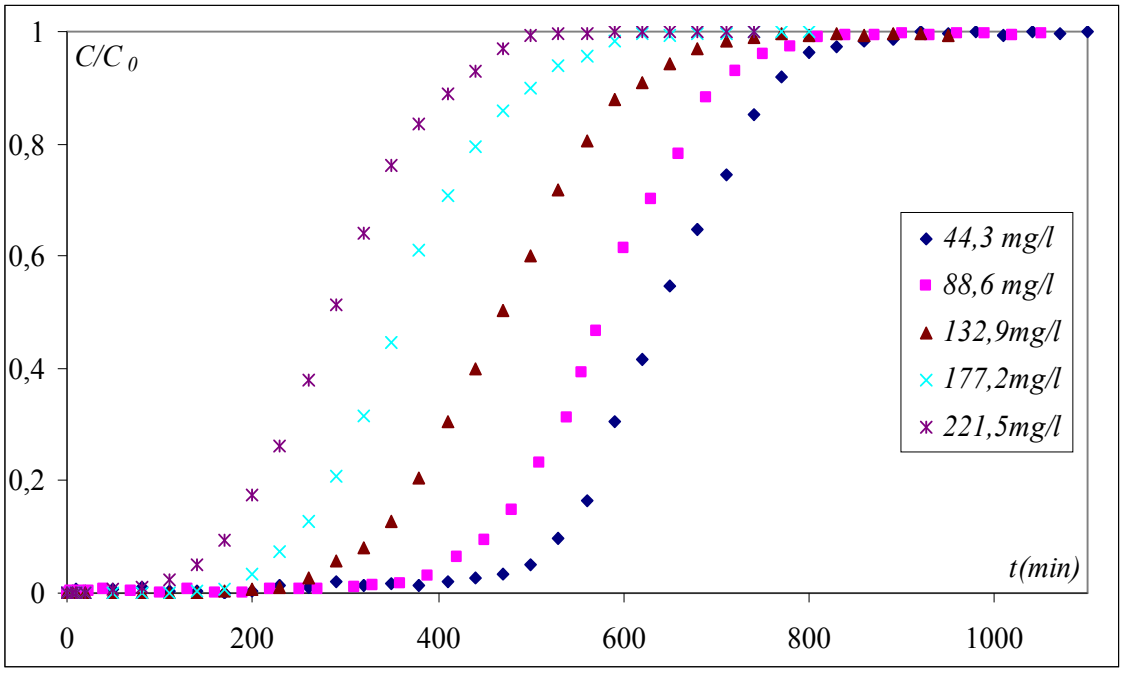


Figure V-2. *Effet de la concentration d'entrée sur la courbe de percée (débit=15,6 ml/min, hauteur=2cm, pH=6,5).*

V.3.2. Effet de la hauteur de lit sur la courbe de percée

Pour étudier l'effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée, la résine est pesé en fonction des hauteurs choisies qui sont égales à *2, 3 et 4cm*, elles correspondent respectivement aux masses *4, 6 et 8g,* les autres paramètres tels que la concentration initiale, le débit, le pH et la température sont maintenus constants : *débit =15.6 ml/min, C_0=88.6 mg/l et pH 6,5.*

La figure V-3 représente les résultats obtenus, elle met en évidence l'importance de la hauteur de la colonne sur l'efficacité de fixation. Nous constatons que la zone de transfert augmente quand la hauteur augmente. L'étalement des courbes est similaire, ceci semble indiquer un même type d'écoulement pour toutes les hauteurs.

Aux grandes hauteurs, La percée est plus tardive, dû principalement au chemin à parcourir par le soluté, la quantité de nitrates adsorbés est plus importante et la capacité d'adsorption est meilleure.

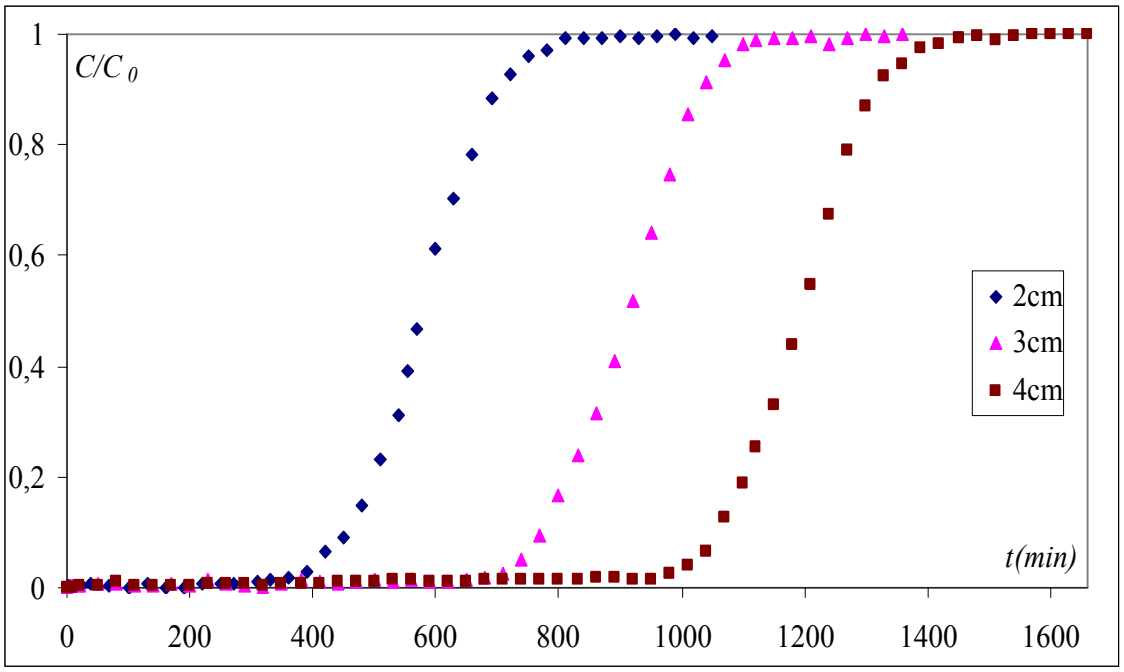


Figure V-3. *Effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée (débit=15.6 ml/min, C_0=88.6 mg/l, pH=6.5).*

V.3.3. Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée

L'influence du débit sur la fixation des nitrates par l'IRA 410 est étudiée en gardant la concentration initiale à 88.6 mg/l, la hauteur de lit à 2 cm et en changeant le débit d'alimentation de 15.6 au76.8 mL/min.

Nous constatons d'après la figure V-4 que la courbe de percée est plus raide au fort débit, l'augmentation de ce paramètre limite la diffusion du soluté; le sorbat n'a pas suffisamment de temps pour diffuser dans l'ensemble de la particule de résine. Les faibles débits se caractérisent par des temps de séjour importants ceci augmente le temps de contact entre les nitrates et la résine, provoque une augmentation du volume de la solution épurée, tarde la percée de la colonne et par conséquence diminue la vitesse de déplacement du front d'adsorption.

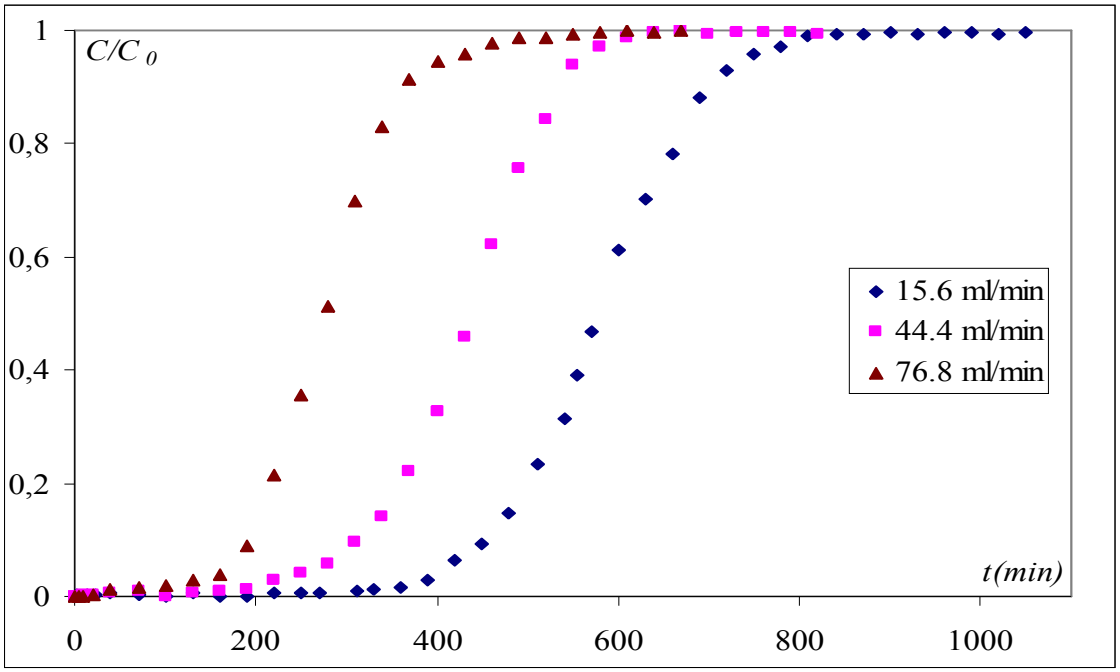


Figure V-4. *Effet du débit sur la courbe de percée (C_0=88.6 mg/l, hauteur=2 cm, pH=6.5).*

V.4. Discussion des résultats

Pour une description quantitative et plus d'informations sur le comportement de notre système, nous avons calculé le temps de percée, le temps limite de saturation et les autres paramètres, en appliquant les différentes relations citées dans le chapitre III. Ces paramètres contrôlent le design et la performance du lit pour une application *in situ*. Les valeurs calculées sont regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau V-1. L'effet de la concentration d'entrée sur les paramètres de la zone de transfert de matière.

C_o (mg/L)	Paramètres						
	t_p (min)	t_s (min)	V_p (L)	V_s (L)	F (-)	H_z (cm)	U_z (cm/min)
44,3	500	792,7	7,80	12,36	0,49	0,90	$3,10\ 10^{-3}$
88,6	408,5	741,3	6,37	11,56	0,51	1,15	$3,45\ 10^{-3}$
132,9	284,2	659,2	4,43	10,28	0,49	1,59	$4,26\ 10^{-3}$
177,2	211,5	548,7	3,29	8,55	0,45	1,85	$5,47\ 10^{-3}$
221,5	140	455,7	2,184	7,10	0,47	2,18	$6,90\ 10^{-3}$

Tableau V-2. L'effet de la concentration initiale sur les paramètres : V_{eff}, q_{total}, m_{total}, q_e, C_e *et % d'élimination*.

C_o (mg/L)	Paramètres					
	V_{eff} (L)	q_{total} (mg)	m_{total} (mg)	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	% (-)
44,3	12,48	440,31	550,92	110,08	8,90	79,91
88,6	12,16	791,50	1070,60	197,87	22,93	73,93
132,9	11,54	971,52	1532,42	242,88	48,58	63,40
177,2	9,67	1010,46	1712,39	252,61	72,57	59,01
221,5	7,80	997,67	1726,50	249,42	93,44	57,78

Tableau V-3. L'effet de la hauteur du lit sur les paramètres de la zone de transfert de matière.

Hauteur (cm)	Paramètres						
	t_p (min)	t_s (min)	V_p (L)	V_s (L)	F (-)	H_z (cm)	U_z (cm/min)
2	408,5	741,3	6,37	11,56	0,51	1,15	$3,45\ 10^{-3}$
3	738,29	1077,5	11,53	16,81	0,51	1,09	$3,31\ 10^{-3}$
4	1022,2	1365,6	15,94	21,30	0,56	1,18	$3,29\ 10^{-3}$

Tableau V-4. L'effet de la hauteur de lit sur les paramètres : V_{eff}, q_{total}, m_{total}, q_e, C_e *et % d'élimination*.

Hauteur (cm)	Paramètres					
	V_{eff} (L)	q_{total} (mg)	m_{total} (mg)	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	% (-)
2	12,16	791,50	1070,60	197,87	22,93	73,93
3	17,47	1228,88	1526,52	204,81	17,03	80,50
4	22,15	1624,86	1952,44	270,81	14,80	83,22

Tableau V-5. L'effet du débit d'alimentation sur les paramètres de la zone de transfert de matière.

débit (ml/min)	**Paramètres**						
	t_p *(min)*	t_s *(min)*	V_p *(L)*	V_s *(L)*	F *(-)*	H_z *(cm)*	U_z *(cm/min)*
15,6	408,5	741,3	6,37	11,56	0,51	1,15	$3,45\ 10^{-3}$
44,4	267,4	560,6	11,87	24,89	0,56	1,36	$4,63\ 10^{-3}$
76,8	166,8	409,7	12,81	31,46	0,45	1,75	$7,20\ 10^{-3}$

Tableau V-6. L'effet du débit d'alimentation sur les paramètres : V_{eff}, q_{total}, m_{total}, q_e, C_e *et % d'élimination*.

débit (ml/min)	**Paramètres**					
	V_{eff} *(L)*	q_{total} *(mg)*	m_{total} *(mg)*	q_e *(mg/g)*	C_e *(mg/l)*	*%* *(-)*
15,6	12,16	791,50	1070,60	197,87	22,93	73,93
44,4	27,08	1675,68	2382,97	418,92	26,11	70,32
76,8	35,32	1856,73	3092,02	464,18	34,96	60,05

V.4.1. Evolution de la capacité fractionnaire (F)

Nous constatons que la capacité fractionnaire est pratiquement constante lorsque la concentration initiale de l'adsorbat augmente, la hauteur du lit et le débit d'alimentation. Ceci peut être expliqué par le fait que la quantité d'adsorbat éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la zone de transfert de matière est indépendante de la concentration initiale, la hauteur de lit ainsi que le débit d'alimentation.

V.4.2. Evolution de la hauteur de ZTM (H_z):

Nous remarquons que l'augmentation du débit d'alimentation (diminution du temps de séjour) et la concentration initiale entraînent une augmentation de la hauteur de ZTM. Sous ces conditions, la vitesse globale d'échange augmente ce qui conduit à une grande vitesse d'élimination de l'adsorbat.

V.4.3. Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM (U_z):

D'après les tableaux V-1, V-3 et V-5 nous constatons qu'en augmentant le débit d'alimentation et la concentration initiale en nitrates, la vitesse d'échange augmente, ce qui conduit à l'augmentation de la vitesse de saturation du lit.

En augmentant la hauteur du lit, la hauteur de la ZTM est pratiquement constante.

V.4.4. Evolution les paramètres : q_{total}, m_{total}, q_e, C_e et % d'élimination

D'après le tableau V-2, nous constatons que la quantité totale adsorbée des nitrates, augmente avec l'augmentation de la concentration d'entrée. Les solutions concentrées sont plus ionisées, ce qui implique l'augmentation de la mobilité des ions dans la solution ceci facilite leur diffusion dans les grains de résines. De même pour la quantité et la concentration des nitrates à l'équilibre qui augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale, par conséquence le pourcentage d'élimination des nitrates diminue. Ces résultats sont en bon accord avec les études de *Aksu et al (2002).*

L'augmentation de la hauteur du lit fixe fait augmenter la quantité et la masse totale adsorbée ainsi que le pourcentage et la quantité adsorbée à l'équilibre, ces résultats sont expliqués par l'augmentation de la surface d'échange et la présence d'un nombre de sites actifs très important. Nous constatons également que le pourcentage d'élimination des nitrates diminue en augmentant le débit d'alimentation, ceci peut être expliqué par court contact adsorbat-adsorbant. Par contre, tous les autres paramètres tels que *:* q_{total}, m_{total}, q_e *et* C_e augmentent, ces résultats sont en contradiction avec ceux de *Aksu et al (2002).*

V.5. Modélisation des courbes de percées

Les modèles mathématiques, visant à mieux comprendre les mécanismes et les facteurs qui déterminent la rétention en dynamique, sont nombreux. Nous avons cherché, dans cette partie modélisation, à tester la validité des différents modèles proposés dans la littérature.

L'application des modèles de Bohart et Adams, Wolborska, Clark, Bed Depth Service Time et le modèle de Yoon et Nelson, permet l'accès aux différents paramètres contrôlant les performances de la sorption en régime dynamique. L'écart entre l'expérimentation et les modèles est quantifié en calculant le pourcentage d'erreur moyenne APE (%) (Average Percentage Errors) selon l'équation suivante :

$$APE(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left| \frac{(C/C_0)_{\exp érimental} - (C/C_0)_{\mathrm{mod}èle}}{(C/C_0)_{\exp érimental}} \right|}{N} \times 100$$

Avec

N : le nombre de données expérimentales.

V.5.1. Modèle de Bohart et d'Adams

Le modèle de Bohart Adams est appliqué aux résultats expérimentaux pour la description en entier la courbe de percée. Cette approche se fixe sur l'estimation des paramètres tels que la capacité maximale d'adsorption N_o la constante cinétique d'adsorption K_{BA}.

Le modèle a donné un bon ajustement des données expérimentales à toutes les concentrations et les hauteurs du lit et à tous les débits examinés avec des coefficients de corrélation élevés. Les paramètres de ce modèle sont tabulés dans le tableau V-7.

Nous avons observé que la capacité de sorption augmente en augmentant la concentration initiale, le débit et elle presque invariable avec la hauteur de lit.

Tableau V-7. *Détermination des paramètres du modèle de Bohart et d'Adams*

Concentration initiale (mg/l)	***Hauteur du lit (cm)***	***Débit (ml/min)***	K_{BA} ***(L.mg^{-1}.min^{-1})***	N_0 ***(mg.L^{-1})***	R^2	***APE (%)***
44,3	2	15,6	***4,07 10^{-4}***	***6,72 10^{4}***	***0,9807***	***14,39***
88,6			***1,98 10^{-4}***	***12,65 10^{4}***	***0,9910***	***8,72***
132,9			***1,18 10^{-4}***	***14,51 10^{4}***	***0,9931***	***5,77***
177,2			***0,96 10^{-4}***	***16,21 10^{4}***	***0,9894***	***11,08***
221,5			***0,90 10^{-4}***	***17,14 10^{4}***	***0,9926***	***5,97***
88,6	2	15,6	***1,98 10^{-4}***	***12,65 10^{4}***	***0,9910***	***8,72***
	3		***1,96 10^{-4}***	***13,13 10^{4}***	***0,9921***	***6,24***
	4		***1,94 10^{-4}***	***13,06 10^{4}***	***0,9832***	***13,72***
88,6	2	15,6	***1,98 10^{-4}***	***12,65 10^{4}***	***0,9910***	***8,72***
		44,4	***1,92 10^{-4}***	***27,23 10^{4}***	***0,9907***	***8,95***
		76,8	***2,66 10^{-4}***	***30,19 10^{4}***	***0,9931***	***6,23***

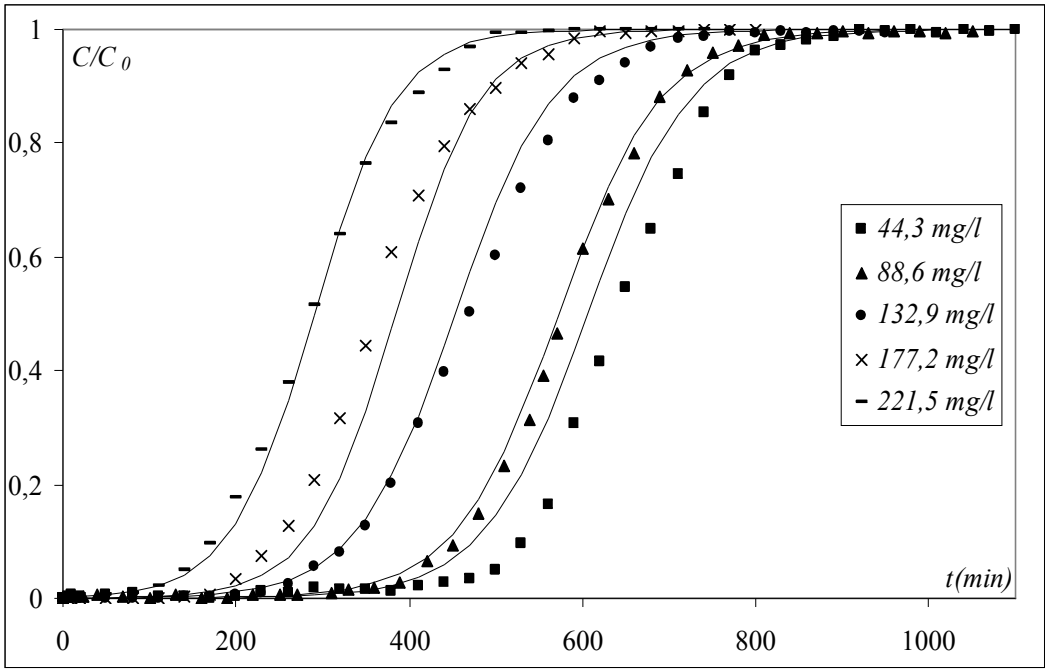


Figure V-5. *Ajustement des données expérimentales au modèle de Bohart et d'Adams (——) pour les différentes concentrations initiales*

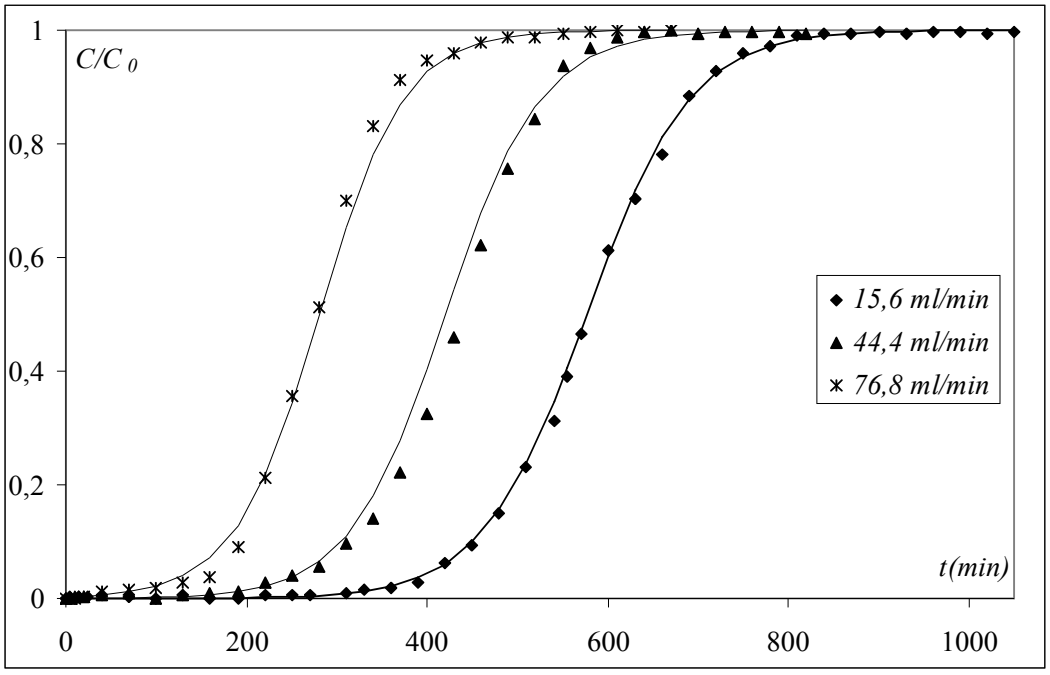


Figure V-6. *Ajustement des données expérimentales au modèle de Bohart et d'Adams (——) pour les différents débits*

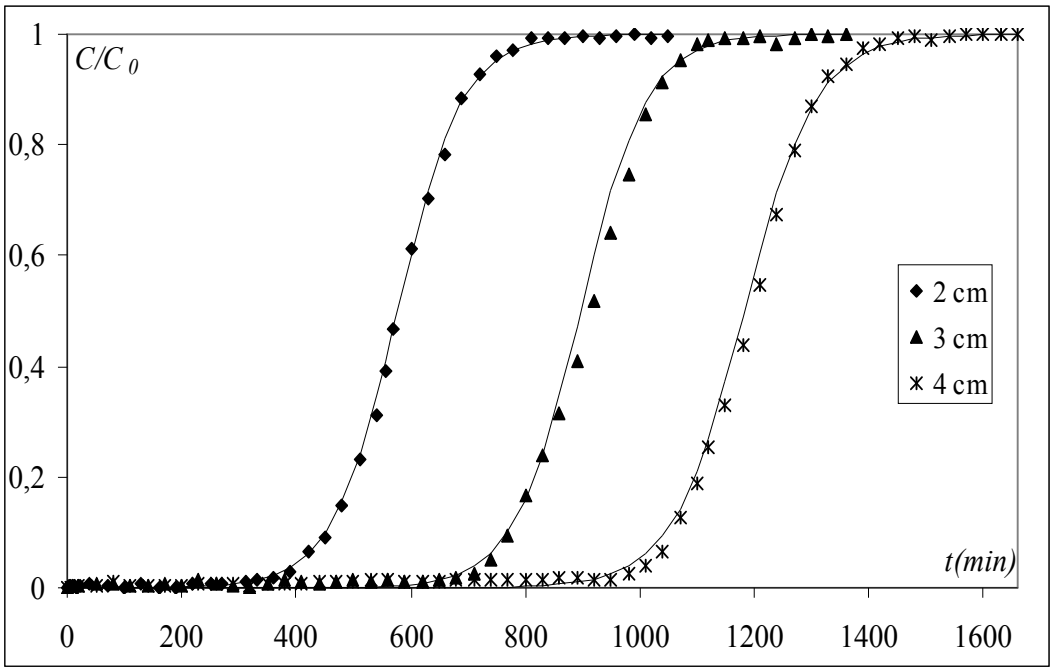


Figure V-7. *Ajustement des données expérimentales au modèle de Bohart et d'Adams (——) pour les différentes hauteurs de lit*

V.5.2. Modèle de Wolborska

La détermination des paramètres du modèle de Wolborska qui est employé pour la description de la courbe de percée dans la gamme de faibles concentrations, se fait à partir des points linéaires du tracé ($\ln\frac{C}{C_0}$) en fonction du temps. Un rapport linéaire entre $\ln\frac{C}{C_0}$ et t est obtenu pour $\ln\frac{C}{C_0} < -2$, pour toutes les courbes de percée ($R^2 > 0{,}98$). Cette qualité d'ajustement permet l'acquisition des paramètres empiriques (β_a et N_o) avec une bonne précision. Le coefficient de transfert de masse β_a représente l'effet combiné du transfert de masse externe et la dispersion axiale. En revanche, ce modèle permet de déterminer également la vitesse du déplacement du front d'adsorption (v).

Les valeurs des paramètres empiriques pour tous les débits d'alimentation, les concentrations initiales et les hauteurs de lit étudiées sont présentées dans le tableau V-8 ainsi que les coefficients de corrélation.

Tableau V-8. *Détermination des paramètres du modèle de Wolborska.*

Concentration initiale (mg/l)	*Hauteur du lit (cm)*	*Débit (ml/min)*	β_a *(cm/min)*	N_0 *(mg/l)*	*v (cm/min)*	R^2	*APE (%)*
44,3	2	15,6	***24,13***	***7,66 10⁴***	***2,86 10⁻³***	***0,9850***	***18,04***
88,6			***22,79***	***13,54 10⁴***	***3,22 10⁻³***	***0,9952***	***9,49***
132,9			***22,68***	***15,05 10⁴***	***4,37 10⁻³***	***0,9947***	***10,75***
177,2			***21,91***	***16,37 10⁴***	***5,36 10⁻³***	***0,9926***	***13,50***
221,5			***15,42***	***16,41 10⁴***	***6,69 10⁻³***	***0,9936***	***12,32***
88,6	2	15,6	***22,79***	***13,54 10⁴***	***3,22 10⁻³***	***0,9952***	***9,49***
	3		***15,20***	***9,03 10⁴***	***4,83 10⁻³***	***0,9910***	***14,21***
	4		***12,30***	***9,11 10⁴***	***2,80 10⁻³***	***0,9895***	***15,16***
88,6	2	15,6	***22,79***	***13,54 10⁴***	***3,22 10⁻³***	***0,9952***	***9,49***
		44,4	***48,17***	***30,05 10⁴***	***4,13 10⁻³***	***0,9958***	***8,28***
		76,8	***61,77***	***33,79 10⁴***	***6,33 10⁻³***	***0,9965***	***7,01***

L'application du modèle de Wolborska montre que les valeurs de β_a augmentent avec l'augmentation du débit. L'accroissement de la turbulence, sous l'effet de l'augmentation du débit, provoque une réduction de l'épaisseur de la couche limite du film entourant la particule adsorbante et par conséquence, il améliore le transfert de masse (*Kebir, 2009).*

Nous constatons aussi que les valeurs de N_o augmentent avec l'augmentation du débit d'alimentation et la concentration de la solution, donc il est possible de travailler avec des débits et des concentrations élevés pour saturer efficacement l'adsorbant. Au contraire, l'augmentation de la hauteur diminue la capacité volumétrique de saturation, ceci montre que la résine IRA410 présente une résistance à la saturation pour les hauteurs élevées.

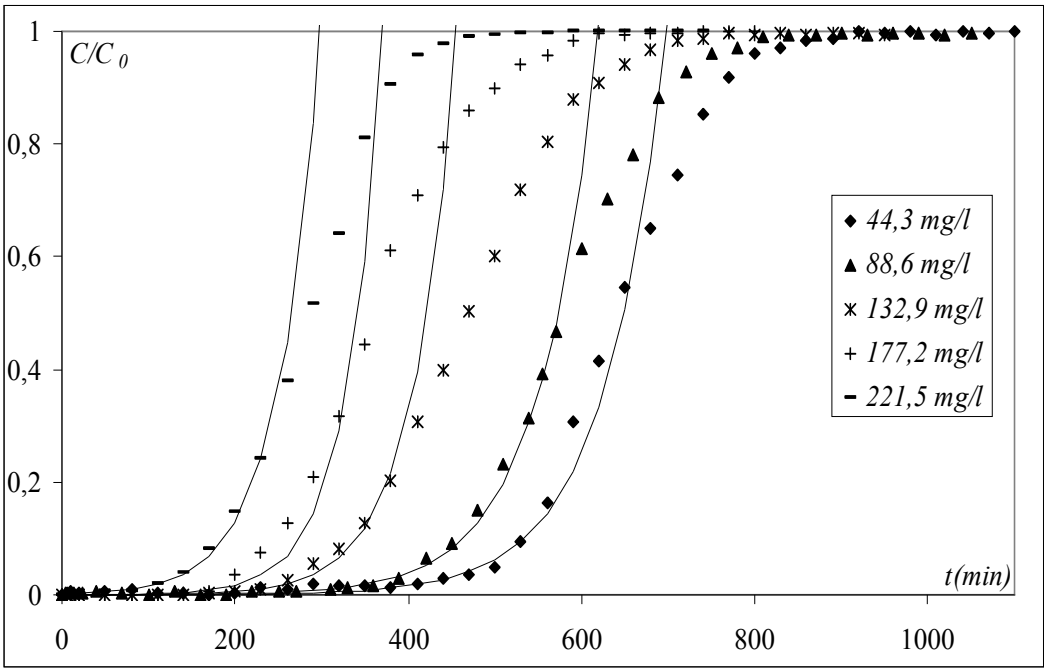


Figure V-8. *Ajustement des données expérimentales au modèle de Wolborska (——) pour les différentes concentrations initiales*

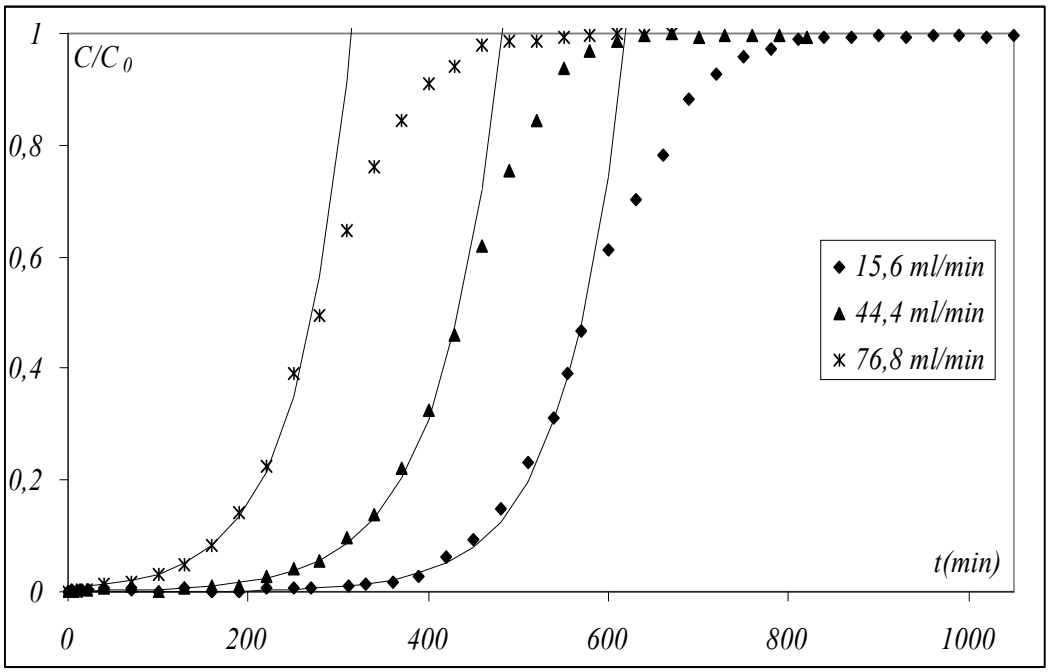


Figure V-9. *Ajustement des données expérimentales au modèle de Wolborska (——) pour les différents débits*

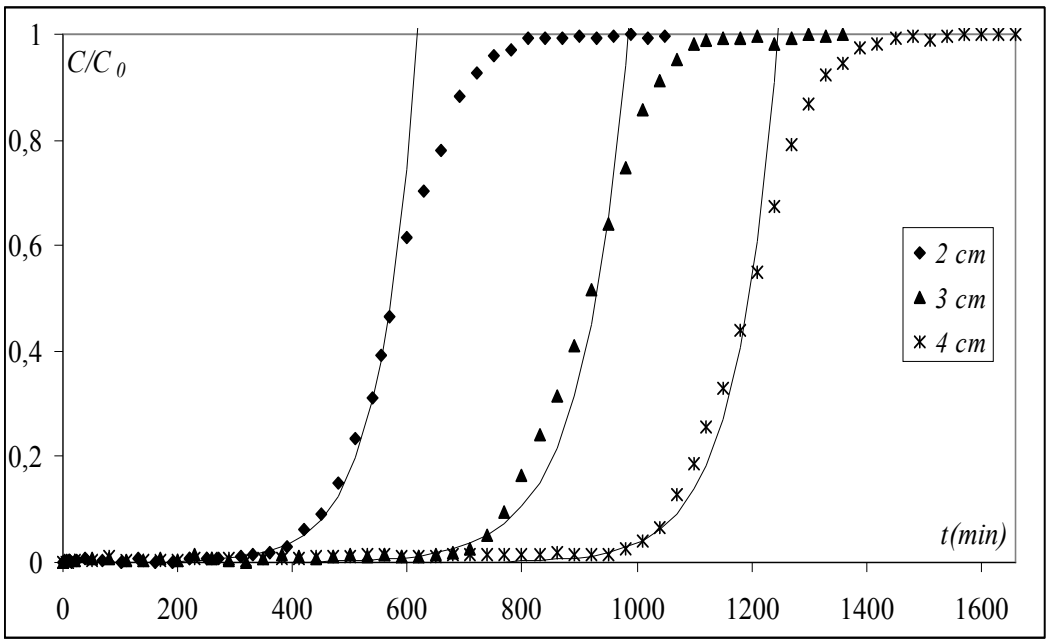


Figure V-10. *Ajustement des données expérimentales au modèle de Wolborska (——) pour les différentes hauteurs de lit*

V.5.3. Modèle de Clark

Les valeurs de *r* et *A* sont déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine du tracé $\ln\left[\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1}-1\right]$ en fonction du temps, respectivement. Les paramètres de l'équation de Clark et les coefficients de corrélation (R^2) pour toutes les concentrations et les hauteurs du lit

et tous les débits sont donnés dans le tableau V-9. Les coefficients de corrélation de la régression linéaire sont acceptables et montrent une bonne concordance du modèle de Clark avec les données expérimentales (figures V-11, V-12, V-13).

Nous constatons que le paramètre *A* diminue avec l'augmentation du débit et de la concentration, et augmente avec l'augmentation de la hauteur de lit, ceci peut être expliqué par l'augmentation du temps de séjour des molécules du soluté dans la colonne.

Tableau V-9. *Détermination des paramètres du modèle de Clark*

Concentration initiale (mg/l)	***Hauteur du lit (cm)***	***Débit (ml/min)***	***r (min^{-1})***	***A (-)***	***R^2***	***APE (%)***
44,3	2	15,6	***$1,36\ 10^{-2}$***	***$3,49\ 10^{3}$***	***0,9750***	***17,46***
88,6			***$1,37\ 10^{-2}$***	***$1,51\ 10^{3}$***	***0,9803***	***13,80***
132,9			***$1,40\ 10^{-2}$***	***$0,89\ 10^{3}$***	***0,9828***	***10,96***
177,2			***$1,80\ 10^{-2}$***	***$0,51\ 10^{3}$***	***0,9932***	***5,93***
221,5			***$1,97\ 10^{-2}$***	***$0,20\ 10^{3}$***	***0,9810***	***13,02***
88,6	2	15,6	***$1,37\ 10^{-2}$***	***$1,51\ 10^{3}$***	***0,9803***	***13,80***
	3		***$1,39\ 10^{-2}$***	***$1,82\ 10^{5}$***	***0,9441***	***23,33***
	4		***$1,43\ 10^{-2}$***	***$2,65\ 10^{7}$***	***0,9793***	***15,47***
88,6	2	15,6	***$1,37\ 10^{-2}$***	***$1,51\ 10^{3}$***	***0,9803***	***13,80***
		44,4	***$1,77\ 10^{-2}$***	***$0,90\ 10^{3}$***	***0,9777***	***14,87***
		76,8	***$1,90\ 10^{-2}$***	***$0,12\ 10^{3}$***	***0,9894***	***11,05***

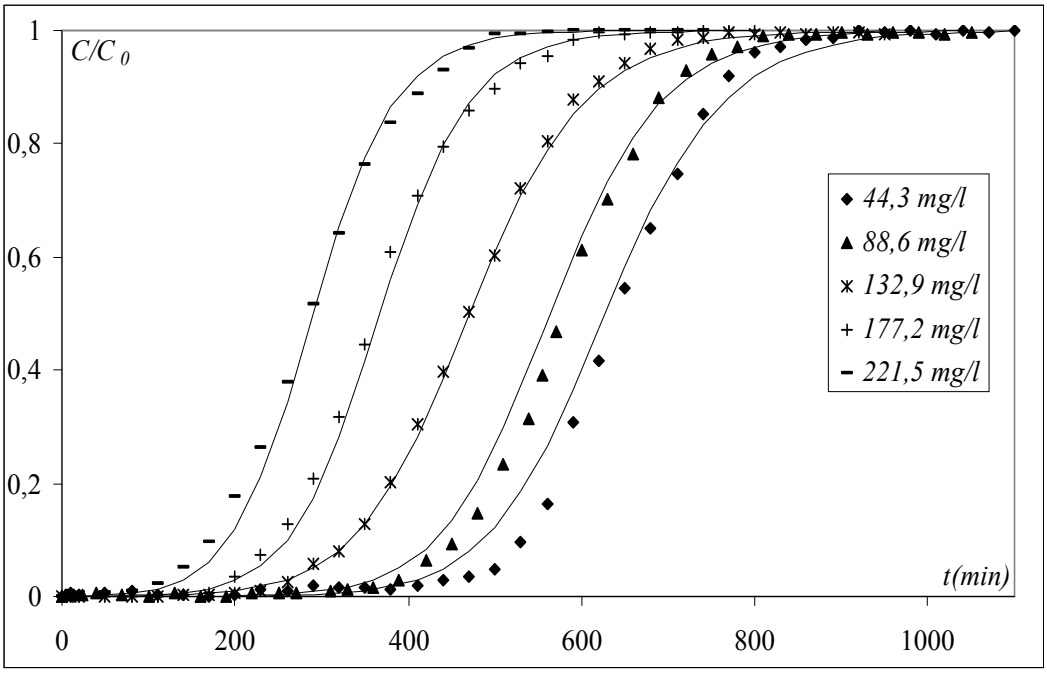


Figure V-11. *Ajustement des données expérimentales au modèle de Clark (——) pour les différentes concentrations initiales*

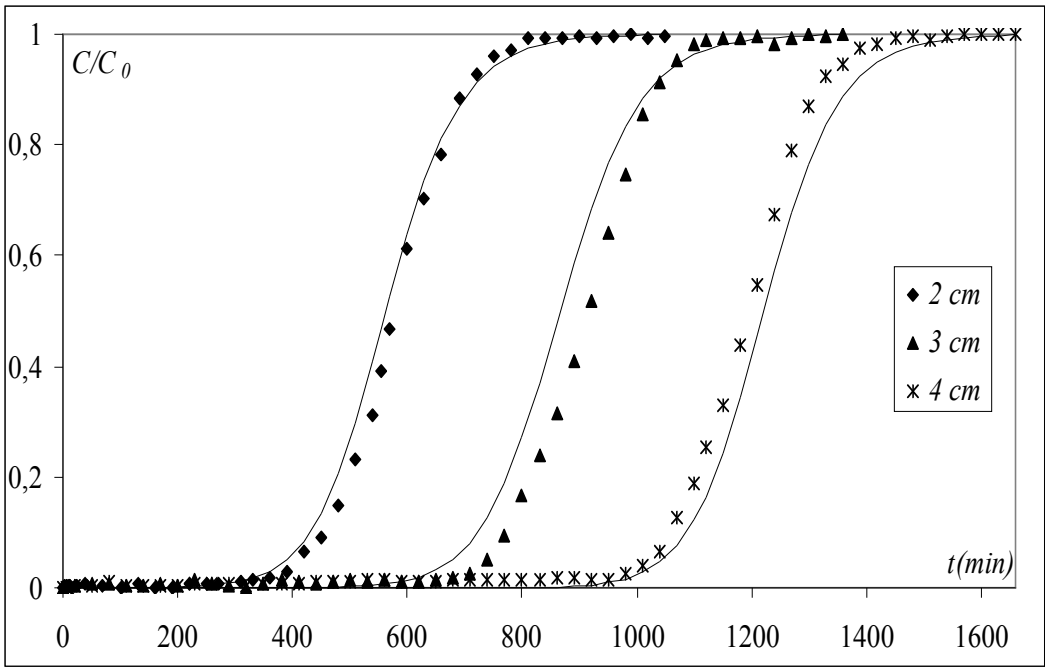


Figure V-12. *Ajustement des données expérimentales au modèle de Clark (——) pour les différentes hauteurs de lit*

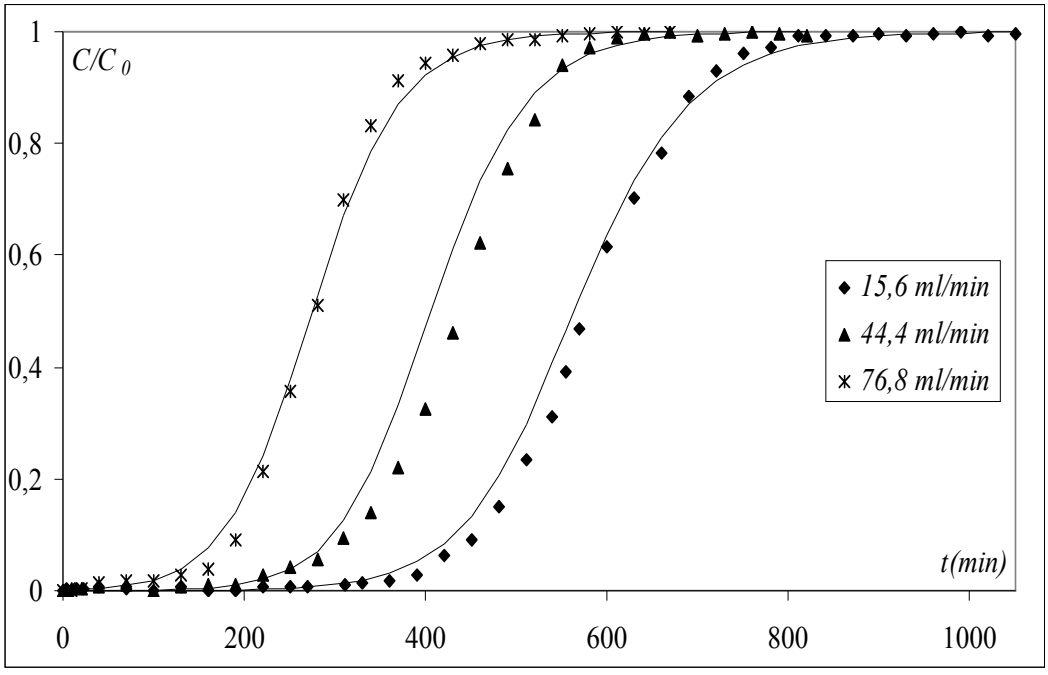


Figure V-13. *Ajustement des données expérimentales au modèle de Clark (——) pour les différents débits*

V.5.4. Modèle Bed Depth Service Time (BDST)

Afin que ce modèle représente d'une façon satisfaisante les résultats expérimentaux, il faut que le tracé $t_{1/2}$ (le temps de percée lorsque $\frac{C}{C_0} = 0{,}5$) en fonction de la hauteur du lit (Z) soit une droite qui passe par l'origine.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V-14.

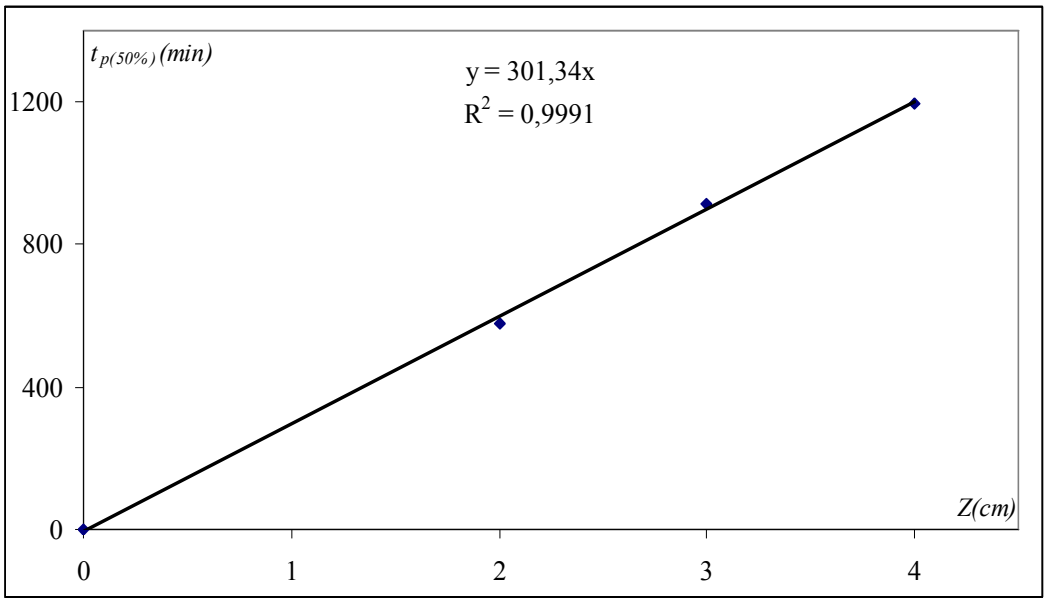


Figure V-14. *Application du modèle BDST*

Nous remarquons que le tracé de $t_{p(50\%)}$= f (Z) est une droite qui passe par l'origine. Nous pouvons donc dire que nos données expérimentales peuvent bien être décrites par le modèle de BDST. Les paramètres de ce modèle sont calculés à partir de la pente du tracé $t_{p(50\%)}$ en fonction de la hauteur de lit. Les valeurs sont montrées dans le tableau V-10.

Tableau V-10. *Détermination des paramètres du modèle Bed Depth Service Time (BDST)*

Q (ml/min)	Z (cm)	$t_{p50\%}$(min)	N_0 (mg/l)	R^2
15,6	2	576,78	$1,32\ 10^5$	0,9991
	3	915,08		
	4	1196,90		

V.5.5. Modèle de Yoon et Nelson

Les valeurs de K_{YN} (la constante de proportionnalité) et de $t_{1/2}$ (temps nécessaire pour adsorber 50% dans la courbe de percée) ont été déterminées à partir du tracé $\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right)$ en fonction du temps pour des différents débits, des différentes hauteurs de lit et des différentes concentrations initiales. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau V-11.

Tableau V-11. *Détermination des paramètres du modèle de Yoon et Nelson*

Concentration initiale (mg/l)	*Hauteur du lit (cm)*	*Débit (ml/min)*	K_{YN} *(min^{-1})*	$t_{1/2}$ *(min)*	R^2	*APE (%)*
44,3	2	15,6	***1,48 10^{-2}***	***648,26***	***0,9945***	***5,21***
88,6			***1,52 10^{-2}***	***614,28***	***0,9966***	***3,82***
132,9			***1,63 10^{-2}***	***469,35***	***0,9916***	***6,54***
177,2			***1,82 10^{-2}***	***367,41***	***0,9915***	***6,79***
221,5			***2,11 10^{-2}***	***289,93***	***0,9917***	***6,18***
88,6	2	15,6	***1,52 10^{-2}***	***614,28***	***0,9966***	***3,82***
	3		***1,61 10^{-2}***	***907,57***	***0,9939***	***5,84***
	4		***1,74 10^{-2}***	***1189,5***	***0,9954***	***4,35***
88,6	2	15,6	***1,52 10^{-2}***	***614,28***	***0,9966***	***3,82***
		44,4	***1,76 10^{-2}***	***433,55***	***0,9919***	***5,78***
		76,8	***2,06 10^{-2}***	***281,31***	***0,9903***	***7,92***

D'après le tableau V-11, nous constatons que l'augmentation de la concentration initiale et du débit d'alimentation font augmenter la constante de proportionnalité K_{YN} et diminuer le temps $t_{1/2}$ avec des coefficients de régression linéaire (R^2) supérieurs à 0,99, donc ce modèle a donné un bon ajustement des données expérimentales. Par contre, avec l'augmentation la hauteur du lit, le $t_{1/2}$ et K_{YN} augmentent.

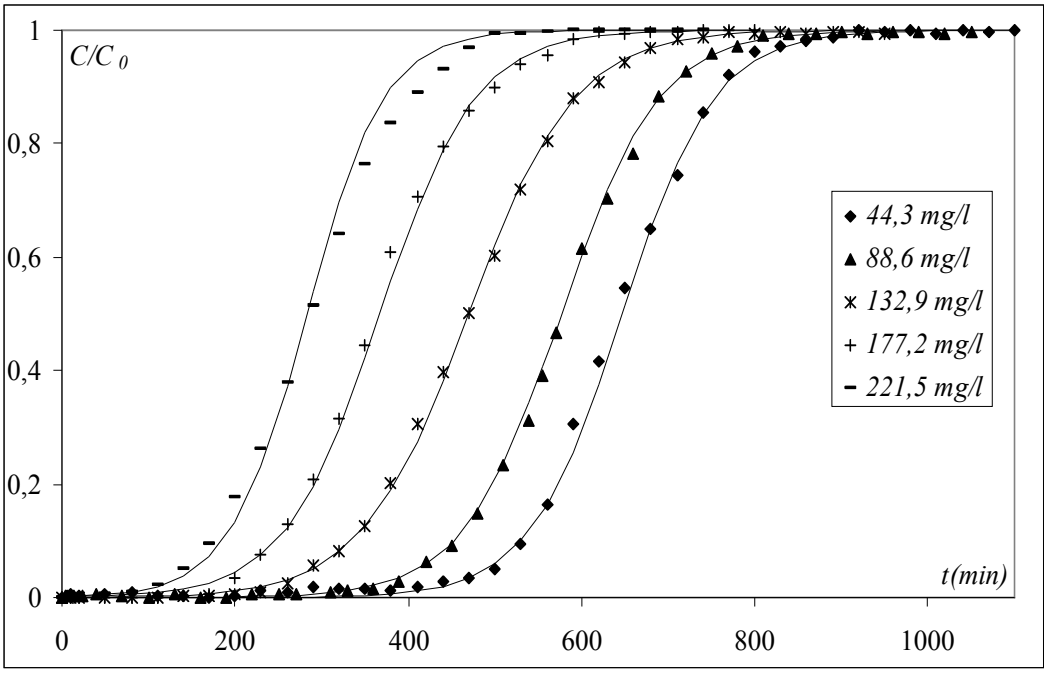


Figure V-15. *Ajustement des données expérimentales au Modèle de Yoon et Nelson (——) pour les différentes concentrations initiales*

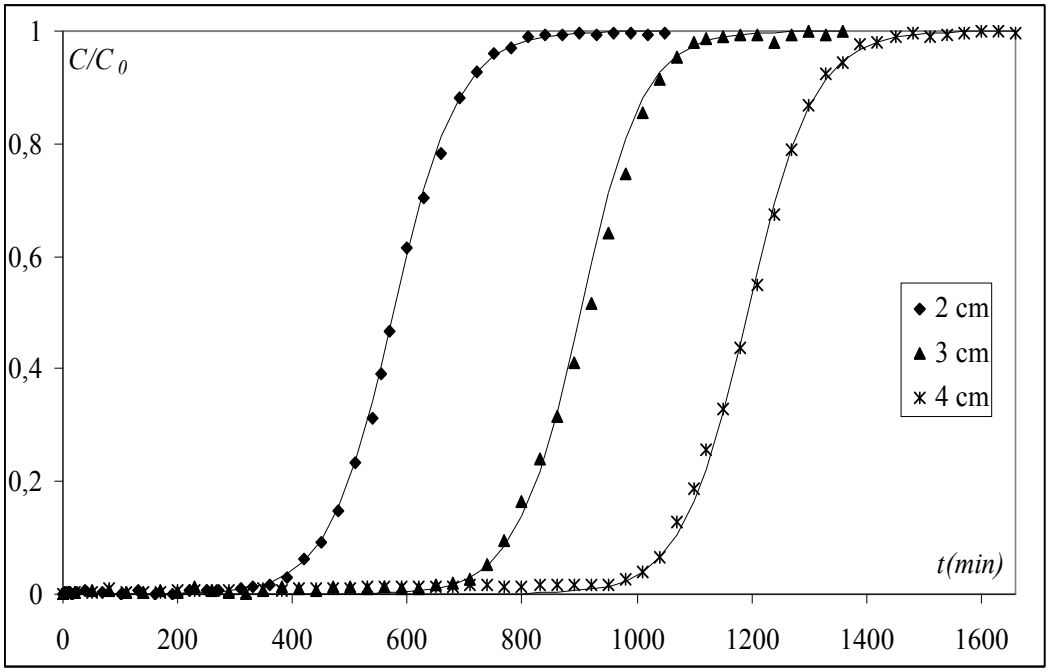


Figure V-16. *Ajustement des données expérimentales au Modèle de Yoon et Nelson (——) pour les différentes hauteurs de lit*

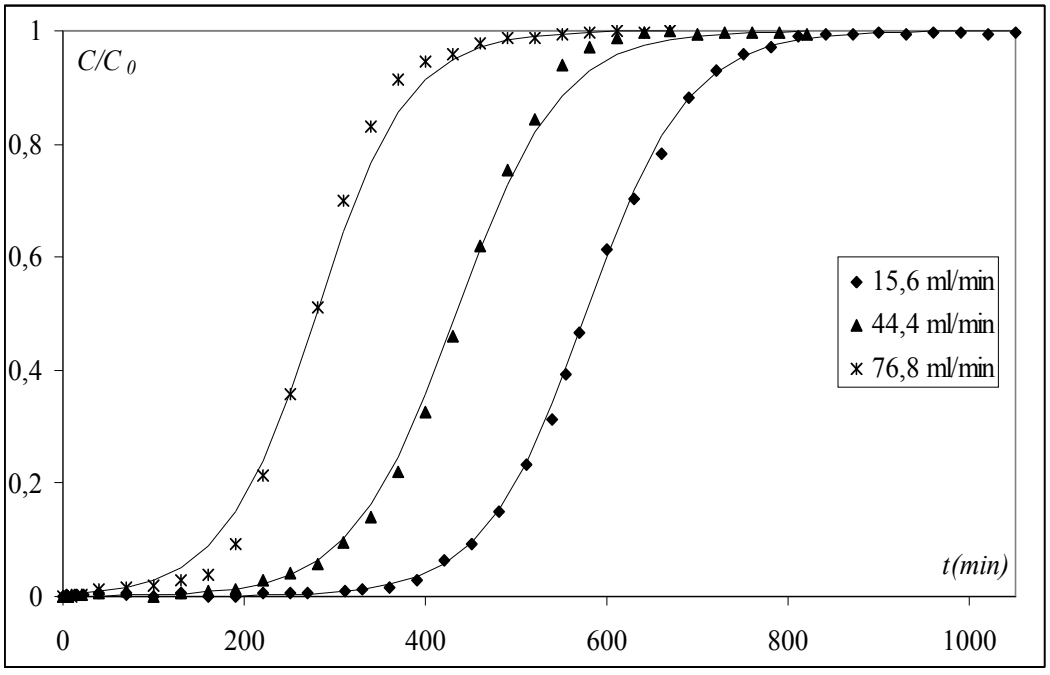


Figure V-17. *Ajustement des données expérimentales au Modèle de Yoon et Nelson (——) pour les différents débits*

Nous constatons que, malgré la divergence dans les hypothèses des modèles, nos résultats expérimentaux sont bien décrits par les quatre modèles. La majorité des coefficients de corrélation sont supérieurs à 97%, ce qui rend la discrimination entre les modèles très difficile, ceci nous pousse à choisir une autre méthode d'analyse, en l'occurrence *APE (%)* qui peut nous permettre de dégager le modèle le plus représentatif de nos résultats. Cette fonction

d'erreur permet de quantifier l'écart entre les courbes simulées et les points expérimentaux. En examinant les valeurs d'*APE* données dans les tableaux ci-dessus, nous constatons que les plus faibles valeurs sont obtenues avec le modèle de Yoon-Nelson, donc nous le dégageons comme étant le modèle le plus représentatif de la sorption dynamique des nitrates par la résine Amberlite IRA 410.

V.6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié la sorption en continu sur la résine IRA410, en examinant l'effet de paramètres tels que la concentration initiale, la hauteur du lit et le débit d'alimentation sur la courbe de percée, et nous avons fait une caractérisation du système dynamique, en utilisant la méthode de la zone de transfert et une méthode mathématique.

Il a été trouvé que le temps de percée diminue en fonction de l'augmentation de la concentration initiale et du débit d'alimentation de la solution traversant le lit, par contre il augmente avec l'augmentation de la hauteur de lit fixe.

La capacité fractionnaire est pratiquement constante avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat, la hauteur du lit et le débit d'alimentation. La hauteur de la ZTM augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat et du débit d'alimentation ainsi que la vitesse de déplacement de la ZTM augmente.

En augmentant la hauteur du lit, la hauteur de la ZTM est pratiquement constante.

Le pourcentage d'élimination des nitrates diminue en augmentant la concentration initiale et le débit d'alimentation, et augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit.

Pour décrire les phénomènes de sorption en régime dynamique, nous distinguons globalement deux types de modèles: un premier modèle décrit par Bohart-Adams et dont l'hypothèse de base est l'existence d'un état d'équilibre. Ce modèle est repris par différents auteurs (Clarck, Hutchins; Yoon-Nelson….ect) dont les développements et/ou approximations conduisent à des déterminations qui sont: la capacité d'adsorption à saturation, des constantes de vitesse et la vitesse de déplacement du front d'adsorption.

Pour plusieurs hauteurs du lit, la durée de vie (pour une concentration de fuite définie) ainsi que la hauteur du front d'adsorption peuvent être déterminés à l'aide du BDST. Le modèle de Yoon-Nelson permet une bonne et meilleure représentation des courbes de percées.

Chapitre VI

Etude dynamique de la dénitratation, approche simulation

VI.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de trouver un modèle prédictif de courbes de percée prenant en compte les différents phénomènes physico-chimiques intervenant dans le processus de sorption (hydrodynamique, transfert de matière interne et externe, équilibre et cinétique). Plusieurs modèles globaux, qui tiennent compte de ces phénomènes, ont été utilisés dans la littérature. Ces modèles sont le résultat de la résolution simultanément des équations décrivant ces phénomènes en s'appuyant sur des hypothèses et des conditions aux limites afin de déterminer une solution analytique ou une solution numérique.

VI.2. Méthode de résolution

Après avoir formulé les équations gouvernant la fixation d'un soluté dans un milieu poreux, ainsi que les conditions aux limites associées, et les solutions analytiques trouvées dans la littérature (chapitre III), la détermination de l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps nécessite l'élaboration d'un code de calcul.

Dans tous les cas, C/C_0 va se calculer à partir d'une intégrale dépendant du temps et ayant pour variable d'intégration λ. Le calcul de cette intégrale sera effectué par la méthode des trapèzes : le domaine d'intégration $[0,\infty[$ est divisé en intervalles de longueur fixée et pour chaque intervalle $[a,b]$. Nous effectuons une intégration par la méthode développée ci-dessous.

Soit à calculer l'intégrale suivante bornée sur l'intervalle $[a,b]$:

$$I = \int_a^b f(x)dx$$

La méthode de trapèzes consiste à remplacer la courbe f(x) par une ligne brisée et à calculer l'aire de chaque trapèze selon :

$$\int_{X_{i-1}}^{X_i} f(x)dx \approx \frac{f(x_{i-1}) + f(x_i)}{2} \times \Delta x_i$$

Avec :

$$\Delta x_i = x_i - x_{i-1}$$

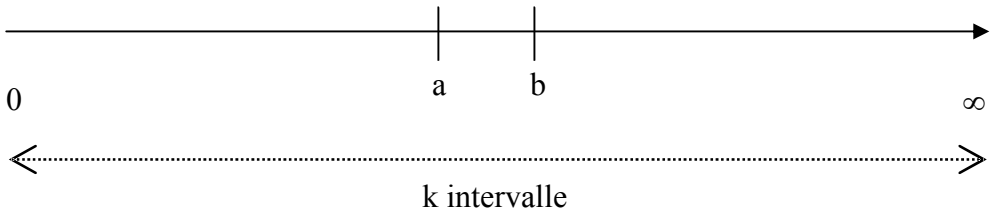
Et on somme les aires de tous les trapèzes.

Si on divise l'intervalle $[a,b]$ en N intervalles égaux, on a alors :

$$I \approx S_N = \frac{\Delta x}{2}\left[f(a) + f(b) + 2\sum_{i=1}^{N-1} f(x_i) \right]$$

Avec $\Delta x = \dfrac{b-a}{N}$

Où N : découpage de l'intervalle d'intégration



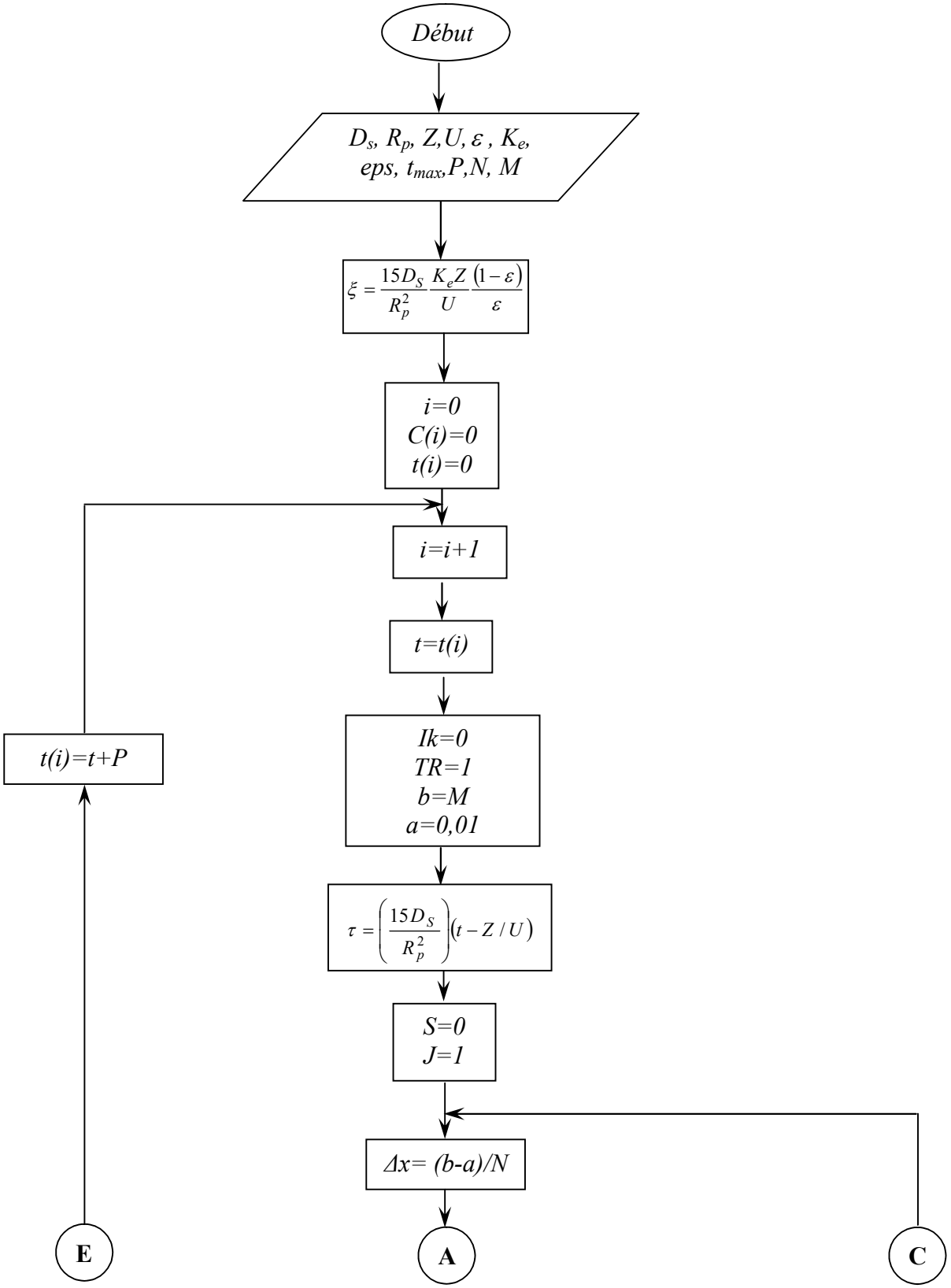
La boucle sur le temps est effectuée dans le programme principal. Ce dernier fait appel à des sous-programmes qui calculent l'intégrale sur l'intervalle $[a,b]$ avec comme variable d'intégration λ. La fonction sous l'intégrale est calculée pour les différentes valeurs de λ en utilisant plusieurs fonctions imbriquées les unes dans les autres.

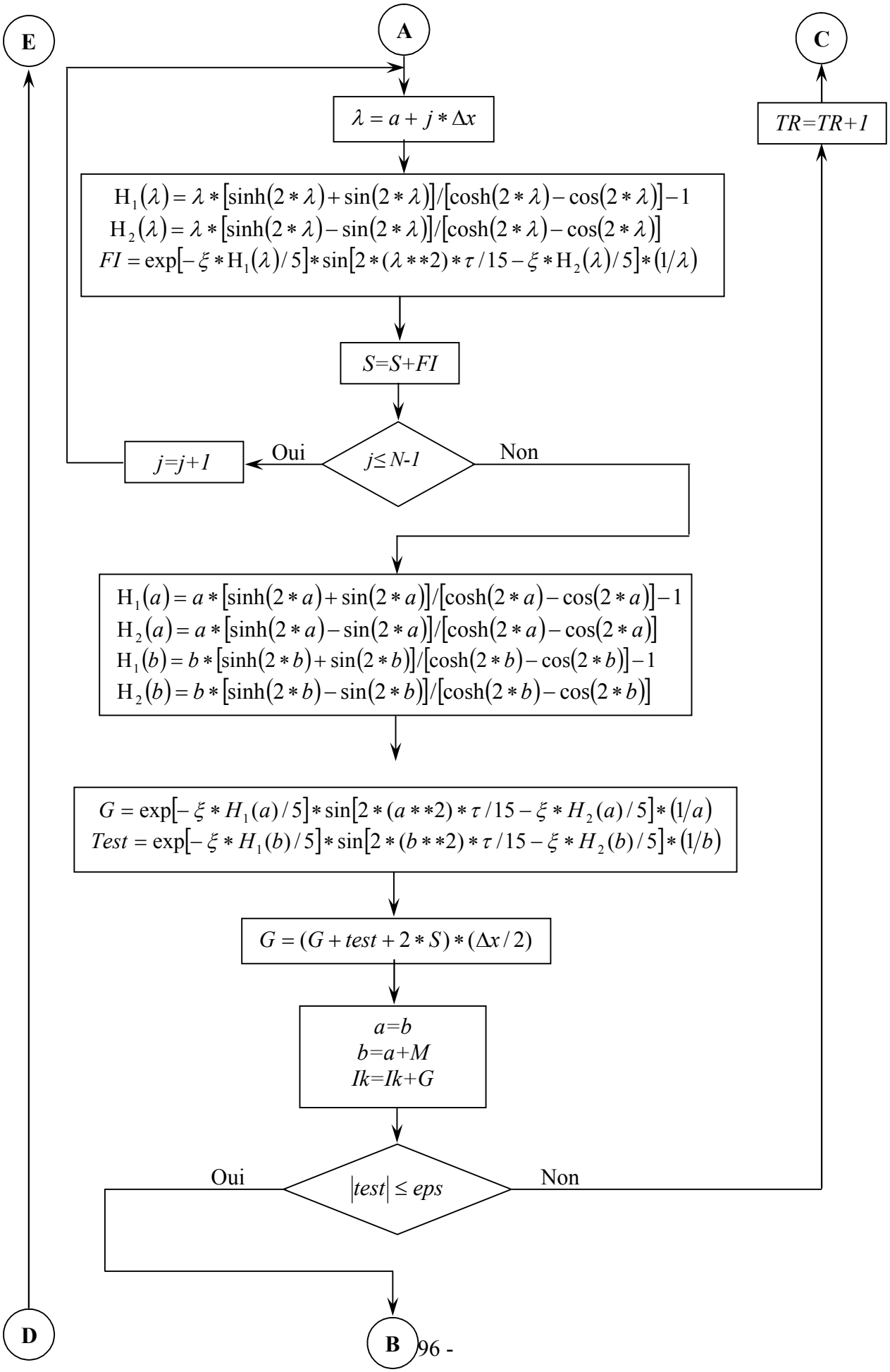
Pour un temps fixé, la fonction sous l'intégrale est, dans tous les cas, de la forme EXP*SIN donc il s'agit d'une sinusoïde amortie. Pour cette raison, le calcul de l'intégrale sera poursuivi jusqu'à obtention d'une valeur suffisamment faible de la fonction. Cette valeur sera comparée au critère de convergence donné.

Les valeurs de C/C_0 =f (t) seront rassemblées dans un fichier de résultats et les courbes correspondantes seront affichées à l'écran.

VI.3. Stratégie de la simulation

Les modèles sophistiqués, cités au chapitre III (équations III.39, III.44, III.48, III.56, III.59 et III.62), tiennent compte de l'hydrodynamique et des limitations diffusionnelles qui peuvent intervenir simultanément dans la performance de rétention, en dynamique, des nitrates sur la résine Amberlite IRA 400. Nous allons tenter de simuler les courbes expérimentales de la percée, en ajustant les données expérimentales aux modèles d'écoulement piston avec limitations de la cinétique physique. Le modèle le plus adéquat de l'expérimentation, est dégagé en visualisant, sur un même diagramme, les points expérimentaux et les courbes simulées et en calculant l'écart (APE). Les algorithmes de la simulation sont donnés par les figures VI.1 au VI.3.


Début
D_s, R_p, Z,U, ε , K_e, eps, t_{max},P,N, M
$\xi = \frac{15D_S}{R_p^2}\frac{K_e Z}{U}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}$
i=0
C(i)=0
t(i)=0
i=i+1
t=t(i)
Ik=0
TR=1
b=M
a=0,01
$\tau = \left(\frac{15D_S}{R_p^2}\right)(t - Z/U)$
S=0
J=1
Δx= (b-a)/N
t(i)=t+P
E
A
C


E
A
C
$\lambda = a + j * \Delta x$
TR=TR+1
$H_1(\lambda) = \lambda * [\sinh(2*\lambda) + \sin(2*\lambda)] / [\cosh(2*\lambda) - \cos(2*\lambda)] - 1$
$H_2(\lambda) = \lambda * [\sinh(2*\lambda) - \sin(2*\lambda)] / [\cosh(2*\lambda) - \cos(2*\lambda)]$
$FI = \exp[-\xi * H_1(\lambda)/5] * \sin[2*(\lambda **2)*\tau/15 - \xi * H_2(\lambda)/5] * (1/\lambda)$
S=S+FI
j=j+1
Oui
j≤ N-1
Non
$H_1(a) = a * [\sinh(2*a) + \sin(2*a)] / [\cosh(2*a) - \cos(2*a)] - 1$
$H_2(a) = a * [\sinh(2*a) - \sin(2*a)] / [\cosh(2*a) - \cos(2*a)]$
$H_1(b) = b * [\sinh(2*b) + \sin(2*b)] / [\cosh(2*b) - \cos(2*b)] - 1$
$H_2(b) = b * [\sinh(2*b) - \sin(2*b)] / [\cosh(2*b) - \cos(2*b)]$
$G = \exp[-\xi * H_1(a)/5] * \sin[2*(a **2)*\tau/15 - \xi * H_2(a)/5] * (1/a)$
$Test = \exp[-\xi * H_1(b)/5] * \sin[2*(b **2)*\tau/15 - \xi * H_2(b)/5] * (1/b)$
$G = (G + test + 2*S) * (\Delta x/2)$
a=b
b=a+M
Ik=Ik+G
Oui
$|test| \leq eps$
Non
D
B

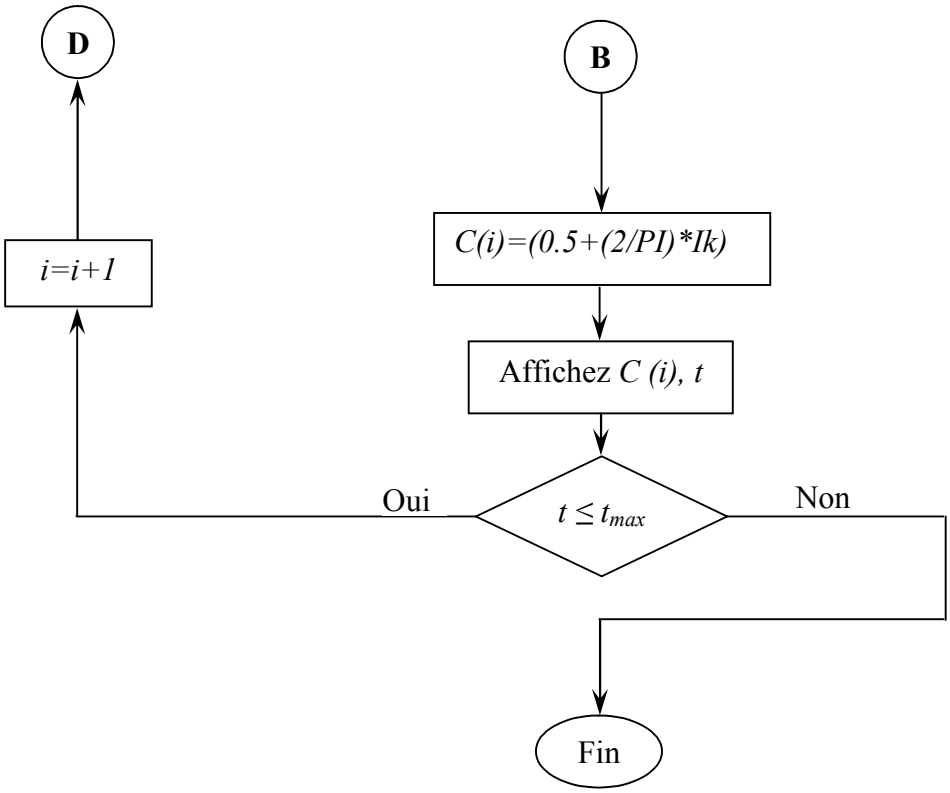
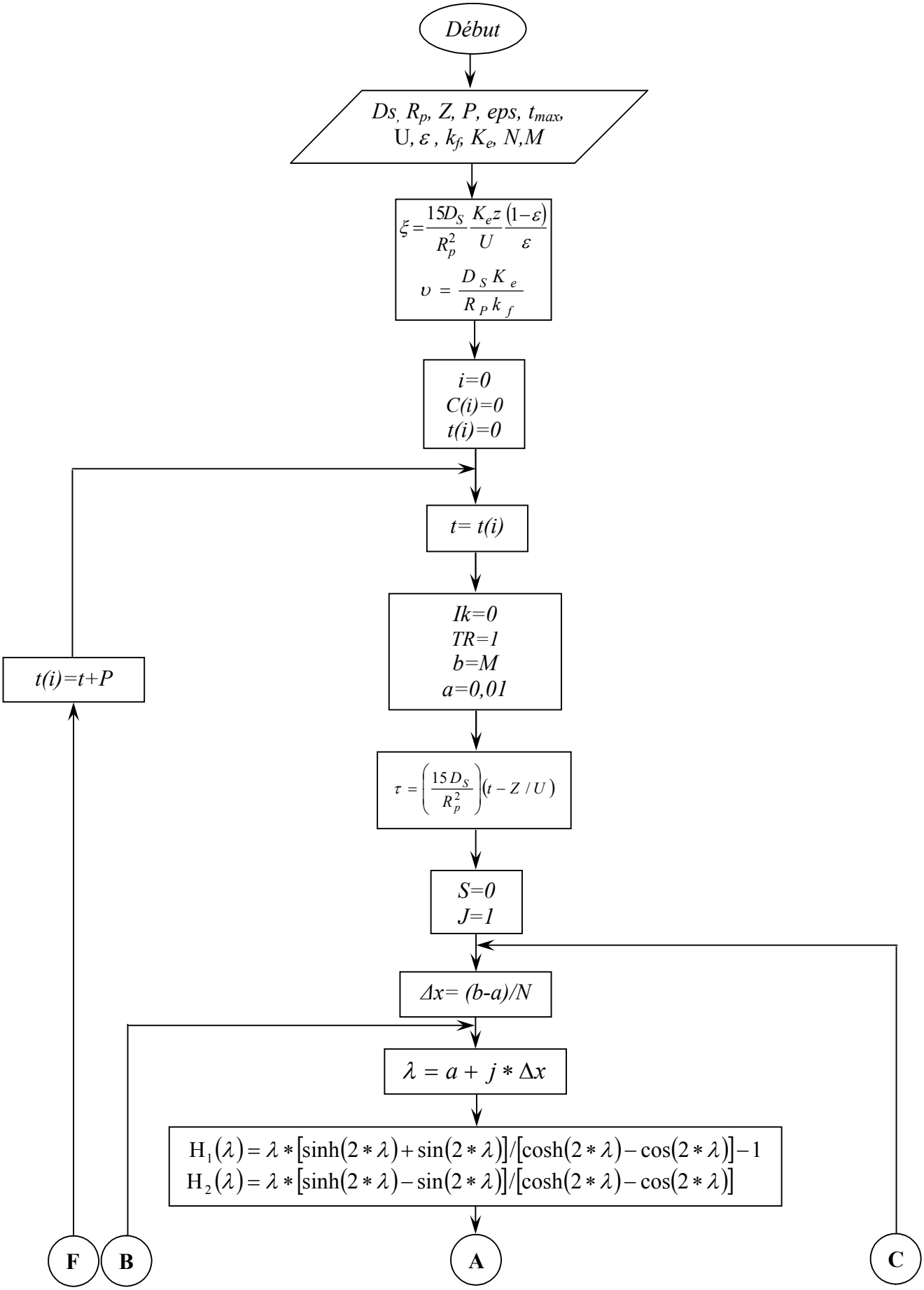
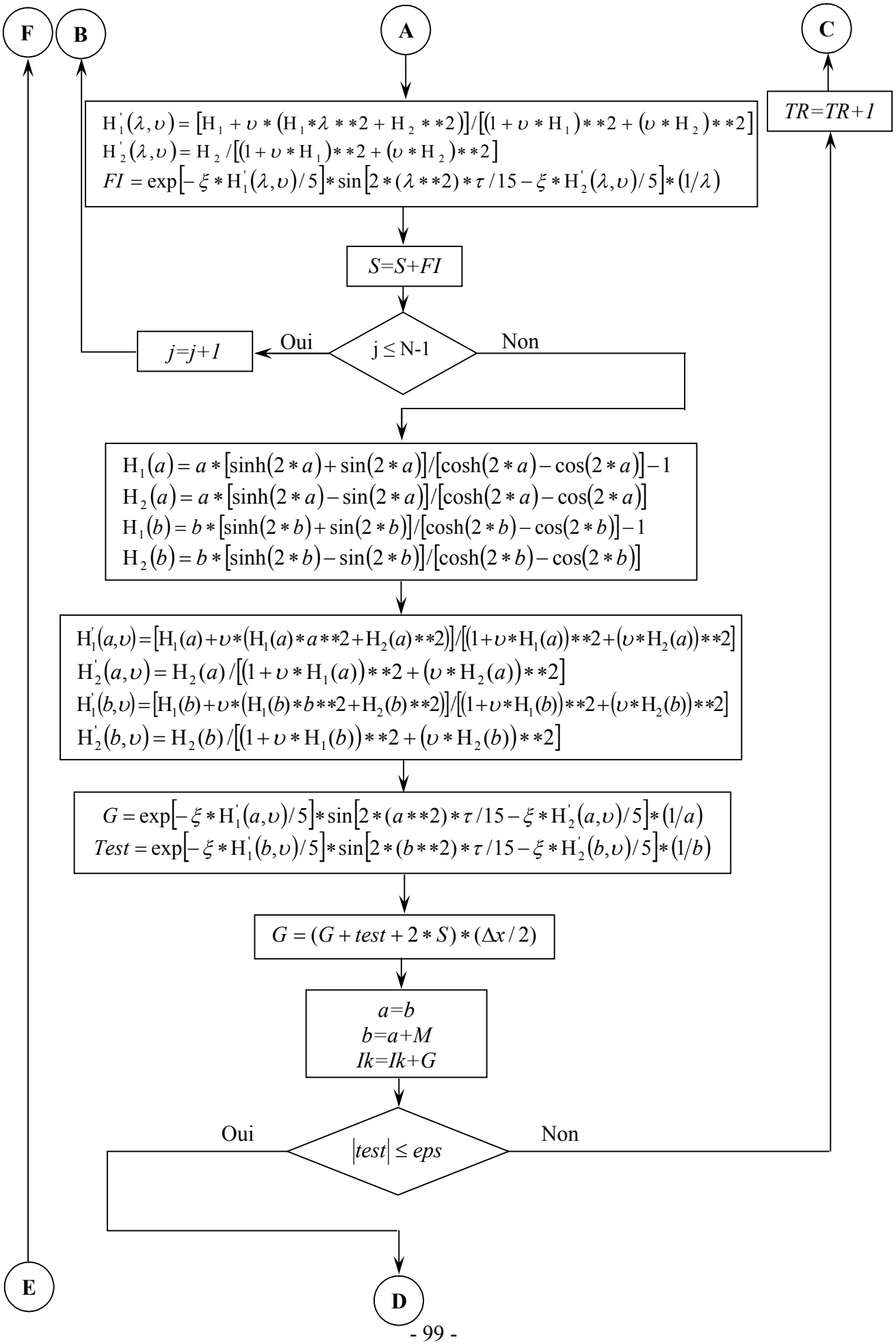


Figure VI-1. Organigramme pour le code de calcul du modèle de la diffusion superficielle dans le cas du flux piston


Début
Ds, Rp, Z, P, eps, tmax,
U, ε , kf, Ke, N,M
ξ = 15DS/Rp² Ke z/U (1−ε)/ε
υ = DS Ke / Rp kf
i=0
C(i)=0
t(i)=0
t= t(i)
Ik=0
TR=1
b=M
a=0,01
τ = (15 DS/Rp²)(t − Z / U)
S=0
J=1
Δx= (b-a)/N
λ = a + j * Δx
H1(λ) = λ * [sinh(2*λ) + sin(2*λ)]/[cosh(2*λ) − cos(2*λ)] − 1
H2(λ) = λ * [sinh(2*λ) − sin(2*λ)]/[cosh(2*λ) − cos(2*λ)]
t(i)=t+P
F
B
A
C


F
B
A
C
$H_1'(\lambda,\upsilon)=[H_1+\upsilon*(H_1*\lambda**2+H_2**2)]/[(1+\upsilon*H_1)**2+(\upsilon*H_2)**2]$
$H_2'(\lambda,\upsilon)=H_2/[(1+\upsilon*H_1)**2+(\upsilon*H_2)**2]$
$FI=\exp[-\xi*H_1'(\lambda,\upsilon)/5]*\sin[2*(\lambda**2)*\tau/15-\xi*H_2'(\lambda,\upsilon)/5]*(1/\lambda)$
TR=TR+1
S=S+FI
j=j+1
Oui
j ≤ N-1
Non
$H_1(a)=a*[\sinh(2*a)+\sin(2*a)]/[\cosh(2*a)-\cos(2*a)]-1$
$H_2(a)=a*[\sinh(2*a)-\sin(2*a)]/[\cosh(2*a)-\cos(2*a)]$
$H_1(b)=b*[\sinh(2*b)+\sin(2*b)]/[\cosh(2*b)-\cos(2*b)]-1$
$H_2(b)=b*[\sinh(2*b)-\sin(2*b)]/[\cosh(2*b)-\cos(2*b)]$
$H_1'(a,\upsilon)=[H_1(a)+\upsilon*(H_1(a)*a**2+H_2(a)**2)]/[(1+\upsilon*H_1(a))**2+(\upsilon*H_2(a))**2]$
$H_2'(a,\upsilon)=H_2(a)/[(1+\upsilon*H_1(a))**2+(\upsilon*H_2(a))**2]$
$H_1'(b,\upsilon)=[H_1(b)+\upsilon*(H_1(b)*b**2+H_2(b)**2)]/[(1+\upsilon*H_1(b))**2+(\upsilon*H_2(b))**2]$
$H_2'(b,\upsilon)=H_2(b)/[(1+\upsilon*H_1(b))**2+(\upsilon*H_2(b))**2]$
$G=\exp[-\xi*H_1'(a,\upsilon)/5]*\sin[2*(a**2)*\tau/15-\xi*H_2'(a,\upsilon)/5]*(1/a)$
$Test=\exp[-\xi*H_1'(b,\upsilon)/5]*\sin[2*(b**2)*\tau/15-\xi*H_2'(b,\upsilon)/5]*(1/b)$
$G=(G+test+2*S)*(\Delta x/2)$
a=b
b=a+M
Ik=Ik+G
Oui
|test| ≤ eps
Non
E
D

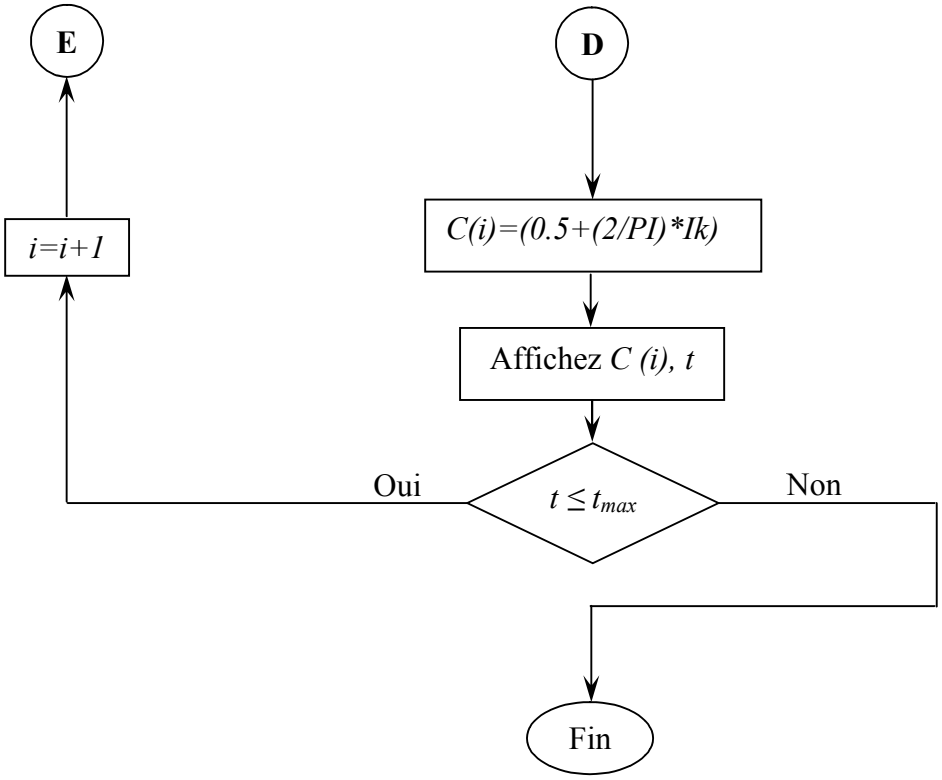
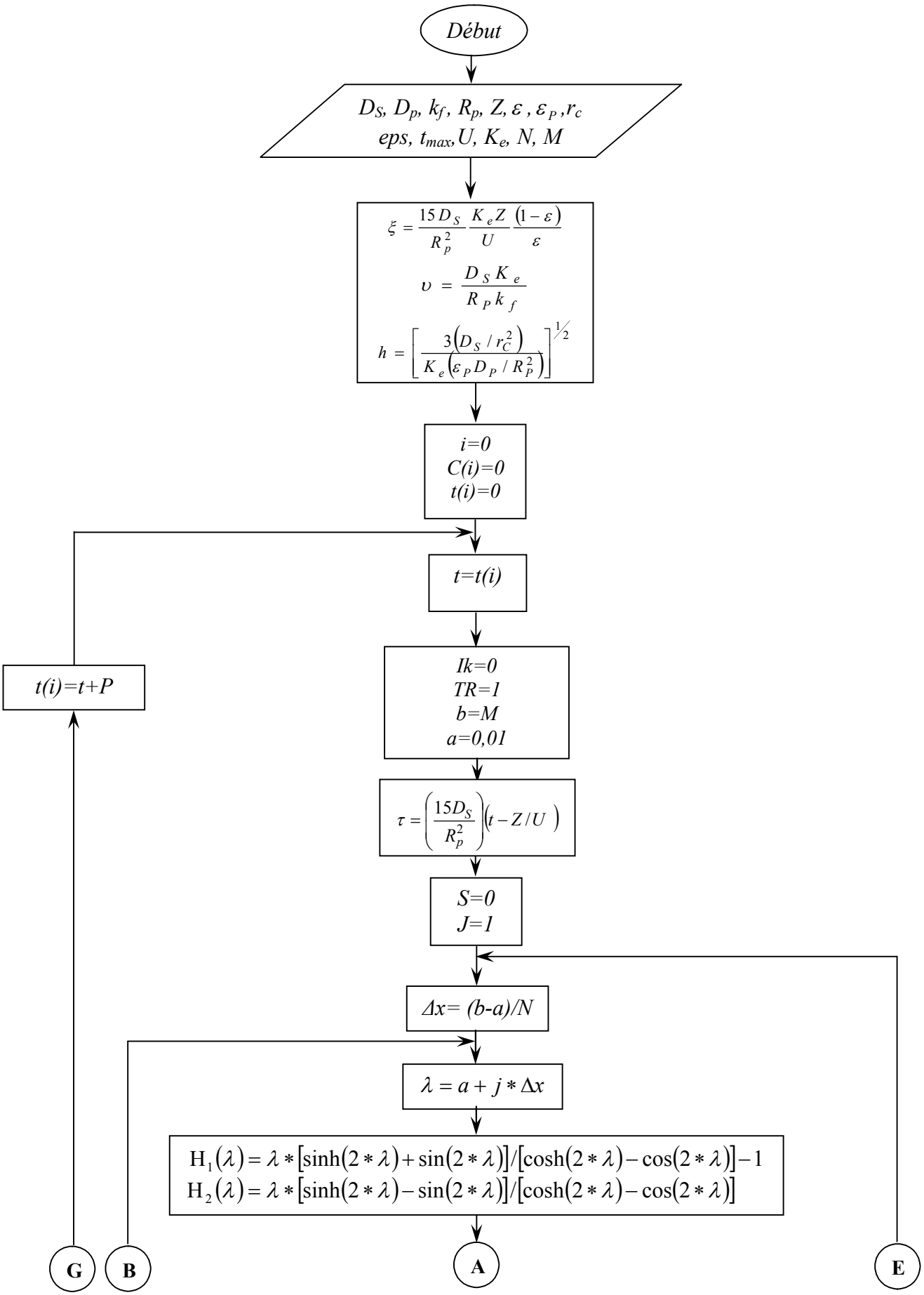
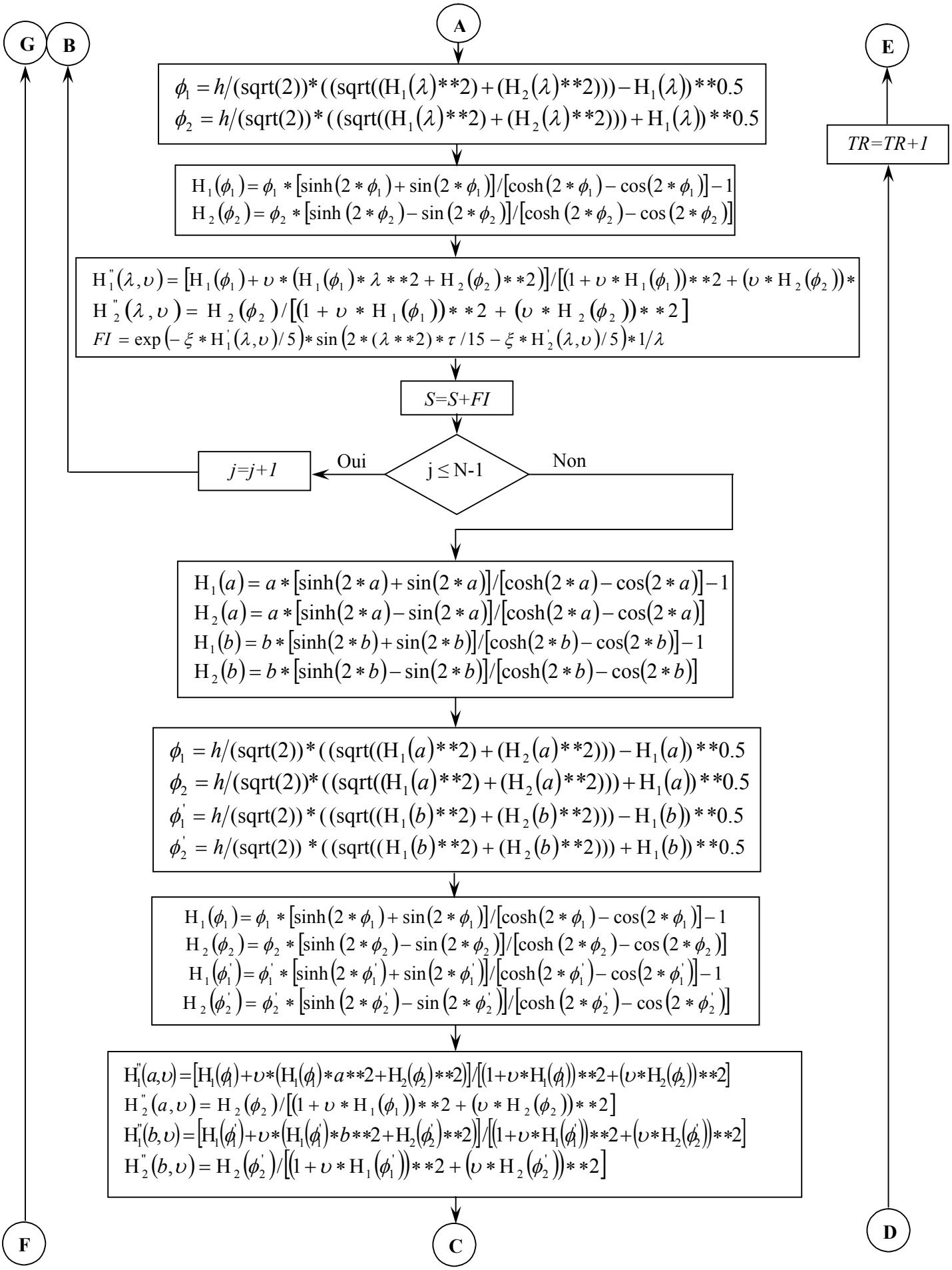


Figure VI-2. Organigramme pour le code de calcul du modèle de la diffusion superficielle avec la résistance externe due au film dans le cas du flux piston


Début
D_S, D_p, k_f, R_p, Z, ε , ε_P ,r_c
eps, t_{max},U, K_e, N, M
$\xi = \frac{15 D_S}{R_p^2} \frac{K_e Z}{U} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}$
$\upsilon = \frac{D_S K_e}{R_P k_f}$
$h = \left[\frac{3(D_S / r_C^2)}{K_e(\varepsilon_P D_P / R_P^2)} \right]^{1/2}$
i=0
C(i)=0
t(i)=0
t=t(i)
Ik=0
TR=1
b=M
a=0,01
$\tau = \left(\frac{15 D_S}{R_p^2} \right)(t - Z/U)$
S=0
J=1
Δx= (b-a)/N
$\lambda = a + j * \Delta x$
$H_1(\lambda) = \lambda * [\sinh(2*\lambda) + \sin(2*\lambda)] / [\cosh(2*\lambda) - \cos(2*\lambda)] - 1$
$H_2(\lambda) = \lambda * [\sinh(2*\lambda) - \sin(2*\lambda)] / [\cosh(2*\lambda) - \cos(2*\lambda)]$
t(i)=t+P
G
B
A
E


A
B
G
E
$\phi_1 = h/(\text{sqrt}(2))*((\text{sqrt}((H_1(\lambda)**2)+(H_2(\lambda)**2)))-H_1(\lambda))**0.5$
$\phi_2 = h/(\text{sqrt}(2))*((\text{sqrt}((H_1(\lambda)**2)+(H_2(\lambda)**2)))+H_1(\lambda))**0.5$
TR=TR+1
$H_1(\phi_1)=\phi_1*[\sinh(2*\phi_1)+\sin(2*\phi_1)]/[\cosh(2*\phi_1)-\cos(2*\phi_1)]-1$
$H_2(\phi_2)=\phi_2*[\sinh(2*\phi_2)-\sin(2*\phi_2)]/[\cosh(2*\phi_2)-\cos(2*\phi_2)]$
$H_1''(\lambda,\upsilon)=[H_1(\phi_1)+\upsilon*(H_1(\phi_1)*\lambda**2+H_2(\phi_2)**2)]/[(1+\upsilon*H_1(\phi_1))**2+(\upsilon*H_2(\phi_2))*$
$H_2''(\lambda,\upsilon)=H_2(\phi_2)/[(1+\upsilon*H_1(\phi_1))**2+(\upsilon*H_2(\phi_2))**2]$
$FI=\exp(-\xi*H_1'(\lambda,\upsilon)/5)*\sin(2*(\lambda**2)*\tau/15-\xi*H_2'(\lambda,\upsilon)/5)*1/\lambda$
S=S+FI
j=j+1
Oui
$j \le N-1$
Non
$H_1(a)=a*[\sinh(2*a)+\sin(2*a)]/[\cosh(2*a)-\cos(2*a)]-1$
$H_2(a)=a*[\sinh(2*a)-\sin(2*a)]/[\cosh(2*a)-\cos(2*a)]$
$H_1(b)=b*[\sinh(2*b)+\sin(2*b)]/[\cosh(2*b)-\cos(2*b)]-1$
$H_2(b)=b*[\sinh(2*b)-\sin(2*b)]/[\cosh(2*b)-\cos(2*b)]$
$\phi_1 = h/(\text{sqrt}(2))*((\text{sqrt}((H_1(a)**2)+(H_2(a)**2)))-H_1(a))**0.5$
$\phi_2 = h/(\text{sqrt}(2))*((\text{sqrt}((H_1(a)**2)+(H_2(a)**2)))+H_1(a))**0.5$
$\phi_1' = h/(\text{sqrt}(2))*((\text{sqrt}((H_1(b)**2)+(H_2(b)**2)))-H_1(b))**0.5$
$\phi_2' = h/(\text{sqrt}(2))*((\text{sqrt}((H_1(b)**2)+(H_2(b)**2)))+H_1(b))**0.5$
$H_1(\phi_1)=\phi_1*[\sinh(2*\phi_1)+\sin(2*\phi_1)]/[\cosh(2*\phi_1)-\cos(2*\phi_1)]-1$
$H_2(\phi_2)=\phi_2*[\sinh(2*\phi_2)-\sin(2*\phi_2)]/[\cosh(2*\phi_2)-\cos(2*\phi_2)]$
$H_1(\phi_1')=\phi_1'*[\sinh(2*\phi_1')+\sin(2*\phi_1')]/[\cosh(2*\phi_1')-\cos(2*\phi_1')]-1$
$H_2(\phi_2')=\phi_2'*[\sinh(2*\phi_2')-\sin(2*\phi_2')]/[\cosh(2*\phi_2')-\cos(2*\phi_2')]$
$H_1''(a,\upsilon)=[H_1(\phi_1)+\upsilon*(H_1(\phi_1)*a**2+H_2(\phi_2)**2)]/[(1+\upsilon*H_1(\phi_1))**2+(\upsilon*H_2(\phi_2))**2]$
$H_2''(a,\upsilon)=H_2(\phi_2)/[(1+\upsilon*H_1(\phi_1))**2+(\upsilon*H_2(\phi_2))**2]$
$H_1''(b,\upsilon)=[H_1(\phi_1')+\upsilon*(H_1(\phi_1')*b**2+H_2(\phi_2')**2)]/[(1+\upsilon*H_1(\phi_1'))**2+(\upsilon*H_2(\phi_2'))**2]$
$H_2''(b,\upsilon)=H_2(\phi_2')/[(1+\upsilon*H_1(\phi_1'))**2+(\upsilon*H_2(\phi_2'))**2]$
F
C
D

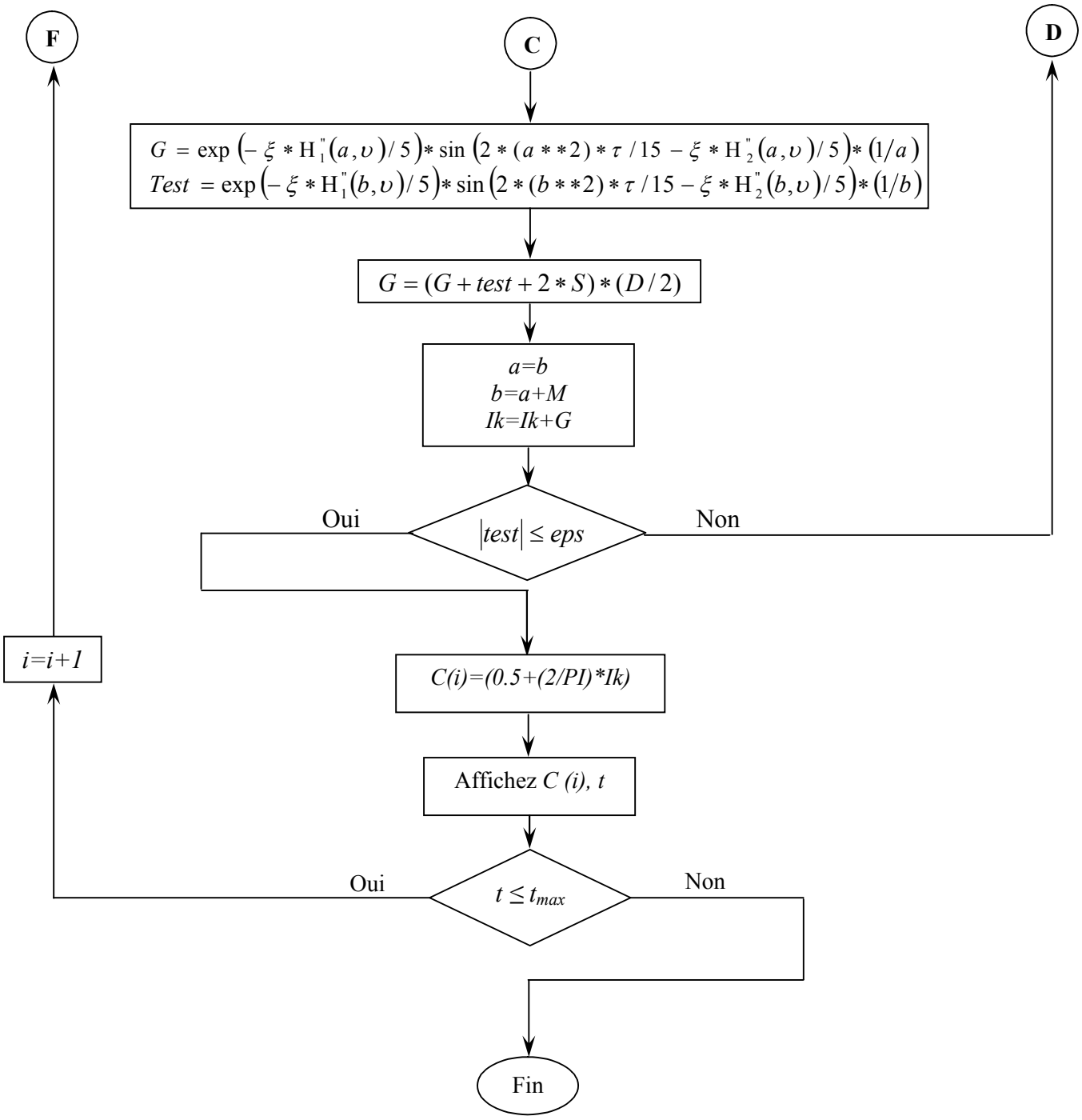


Figure VI-3. Organigramme pour le code de calcul du modèle de la diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film dans le cas du flux piston

VI.4. Modélisation déterministe des courbes de percées

VI.4.1. Influence de différents paramètres cinétiques sur l'allure de la courbe de percée

Les valeurs des coefficients intraparticulaire et extraparticulaire sont des paramètres difficiles à évaluer avec précision. Nous avons remarqué, d'après la littérature, que la valeur des coefficients cinétiques de transfert de masse peut varier, pour un même couple adsorbant/adsorbat, selon les méthodes employées dans leur détermination. Dans cette étude,

nous avons voulu tester l'influence de la variation de D_s, D_p et k_f sur le profil final de la courbe de percée simulée, afin de constater si les variations de 0,25 à 4 fois D_s, de 0,6 à 1,4 fois D_p et 0,2 à 2 fois k_f avaient ou non une réelle importance.

VI.4.1.1. Coefficient de diffusion superficielle D_S

Pour étudier l'influence du coefficient de diffusion superficielle sur le profil de la courbe de percée simulée, nous avons gardé D_p et k_f constants, et varié D_s de $0{,}25D_S$ à $4D_S$ pour les trois cas: la diffusion superficielle, la diffusion superficielle avec la résistance externe due au film et la diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe du film**.** Les conditions expérimentales sont comme suite:

- Concentration initiale de NO_3^- C_0=88,6 mg/l
- Hauteur du lit Z=2cm ;
- Porosité du lit ε =0,41 ;
- Rayon du grain R_p=0,0225 cm ;
- Vitesse du fluide U=0,195 cm/s ;
- Coefficient de diffusion poreuse $D_p=2{,}20\ 10^{-8}$ cm^2/s ;
- Coefficient de diffusion superficielle $D_S=7{,}98\ 10^{-7}$ cm^2/s ;
- Coefficient de transfert de masse dans le film k_f=0,0053 cm/s.

D'après la figure VI-4, nous constatons que dans le cas où D_s est surestimé, les courbes ont des allures similaires et se superposent. Dans le cas où il est sous-estimé, les courbes s'écartent et deviennent plus étalées avec des percées prématurées et des saturations tardives.

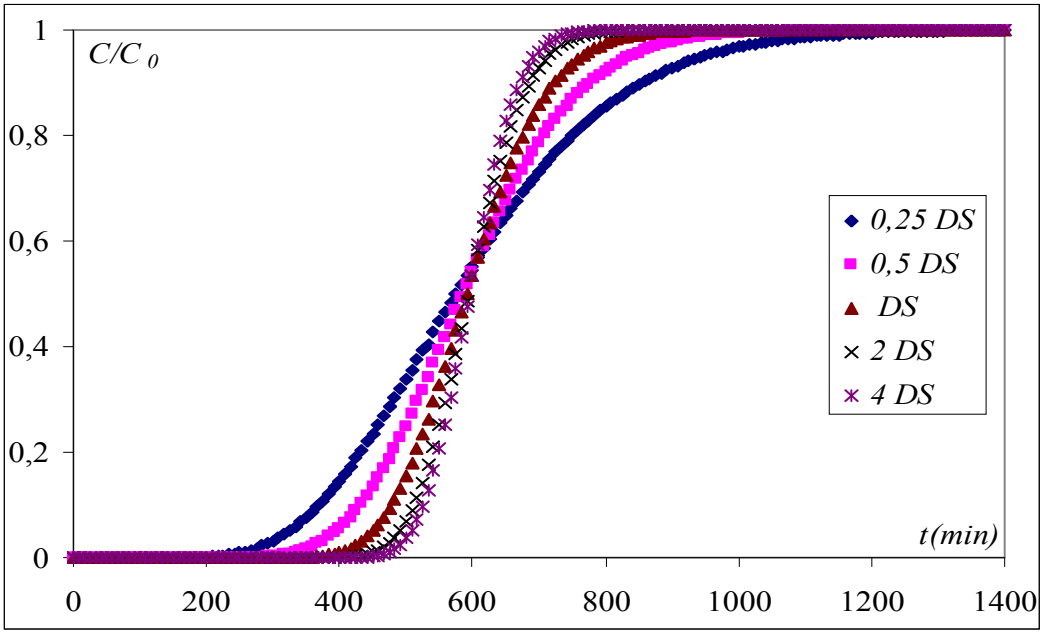


Figure VI-4. *Effet du coefficient de diffusion superficielle sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle et écoulement piston*

La figure VI-5 illustre les courbes de percées simulées dans le cas où la diffusion superficielle et la diffusion externe sont dominantes. Nous constatons des allures identiques dans l'intervalle exploré, avec des percées prématurées dans le cas où D_s est sous-estimé.

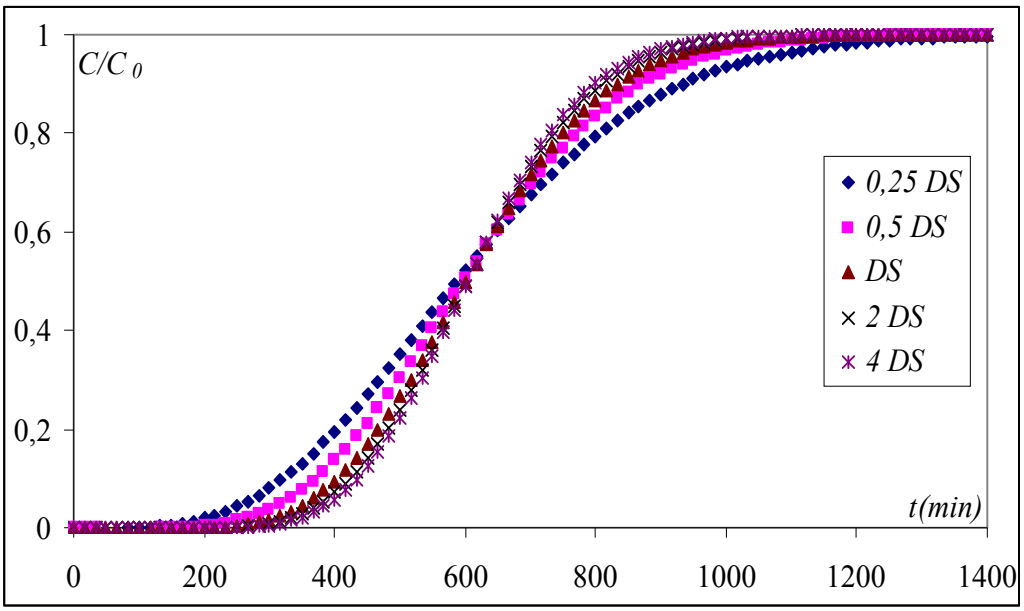


Figure VI-5. *Effet du coefficient de diffusion superficielle sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle* avec *la résistance externe due au film et flux piston*

Dans le cas de diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film, nous observons d'après la figure VI-6, que la variation de D_s a une influence très nette sur le profil des courbes de percée simulées, notamment sur l'apparition du temps de limite opératoire. Cette influence est beaucoup plus prononcée lorsque nous augmentons la valeur de D_s. Une détermination précise du coefficient D_s est donc nécessaire pour simuler correctement les courbes de percée, et une variation de D_s n'est pas sans importance.

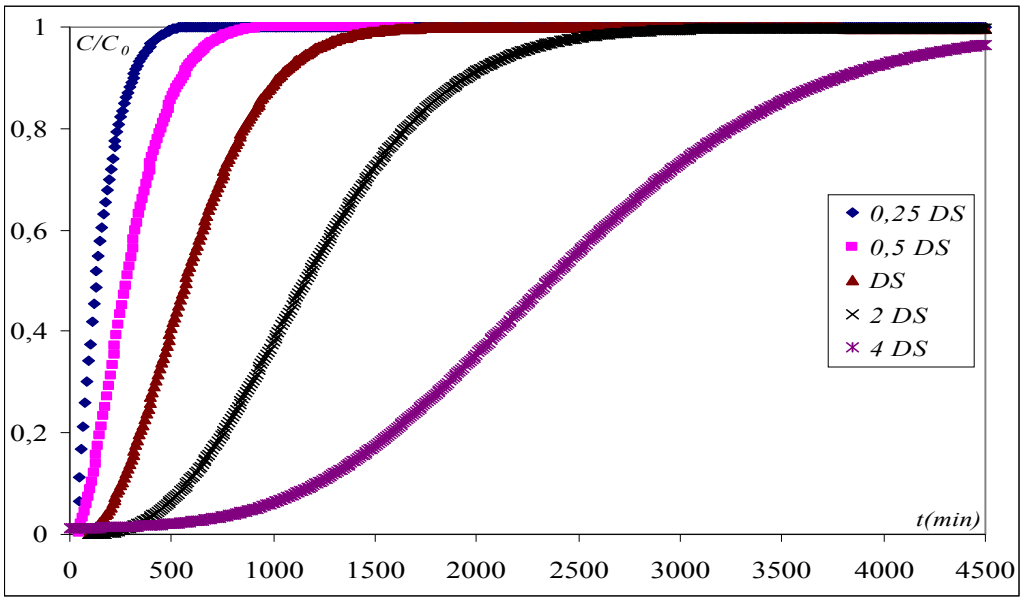


Figure VI.6: *Effet du coefficient de diffusion superficielle sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film et flux piston*

VI.4.1.2. Coefficient de diffusion poreuse D_P

Ce paramètre n'intervient que dans le troisième cas, le cas de diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film. Il vari de *0,6* D_P à *1,4*D_P, en gardant les autres paramètres constants :

- Concentration initiale de NO_3^- C_0=88,6 mg/l
- Hauteur du lit Z=2cm ;
- Porosité du lit ε =0,41 ;
- Rayon du grain R_p=0,0225 cm ;
- Vitesse du fluide U=0,195 cm/s ;
- Coefficient de diffusion poreuse D_p=2,20 10^{-8} cm^2/s ;
- Coefficient de diffusion superficielle D_S=7,98 10^{-7} cm^2/s ;
- Coefficient de transfert de masse dans le film k_f=0,0053 cm/s.

D'après la figure VI-7, nous constatons qu'une surestimation de coefficient de diffusion poreuse entraîne une diminution très nette du temps limite opératoire et une montée beaucoup plus rapide. La variation de D_p a une forte influence sur le profil final des courbes de percée, ce paramètre est à déterminer soigneusement.

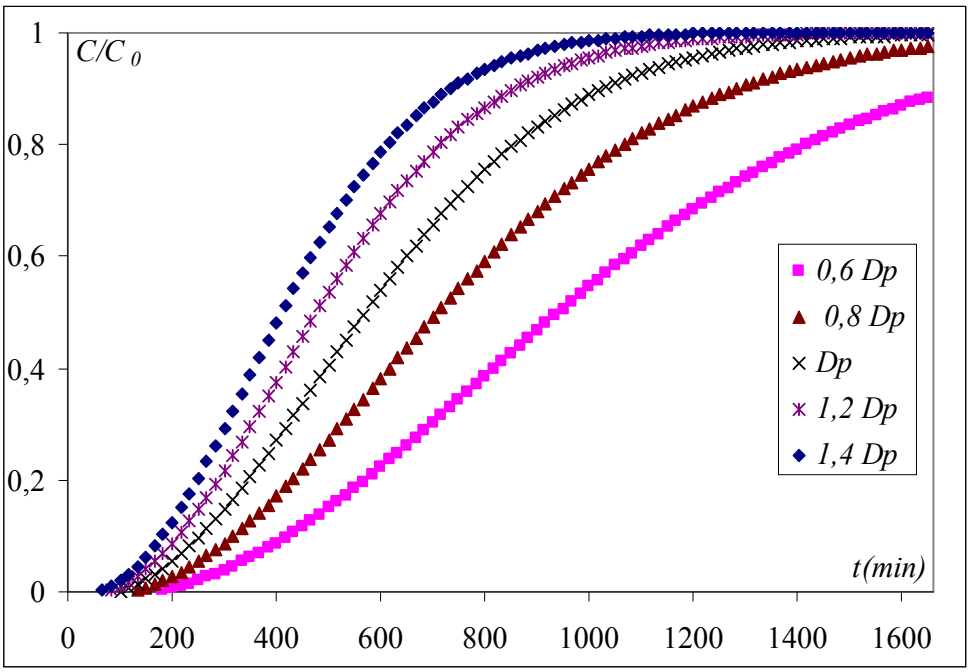


Figure VI-7. *Effet du coefficient de diffusion poreuse sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film et flux piston*

VI.4.1.3. Coefficient de transfert de masse dans le film K_f

Les figures *VI-8, VI-9 et VI-10* illustrent les courbes de percée obtenues pour différentes valeurs de k_f dans les cas de diffusion superficielle, de diffusion superficielle avec la résistance externe due au film et de diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film. Les valeurs de k_f ont été variées de *0,2* k_f à *2* k_f et les autres paramètres ont été fixés à :

- Concentration initiale de NO_3^- C_0=88,6 mg/l
- Hauteur du lit Z=2cm ;
- Porosité du lit ε =0,41 ;
- Rayon du grain R_p=0,0225 cm ;
- Vitesse du fluide U=0,195 cm/s ;
- Coefficient de diffusion poreuse $D_p=2{,}20\ 10^{-8}$ cm^2/s ;
- Coefficient de diffusion superficielle $D_S=7{,}98\ 10^{-7}$ cm^2/s ;
- Coefficient de transfert de masse dans le film k_f=0,0053 cm/s.

Nous constatons, dans le cas d'une diffusion superficielle dominante, qu'une surestimation ou une sous-estimation de k_f n'entraîne aucun changement dans l'allure des percées, toutes les courbes se superposent. La variation de k_f est sans importance sur la simulation des courbes de percée.

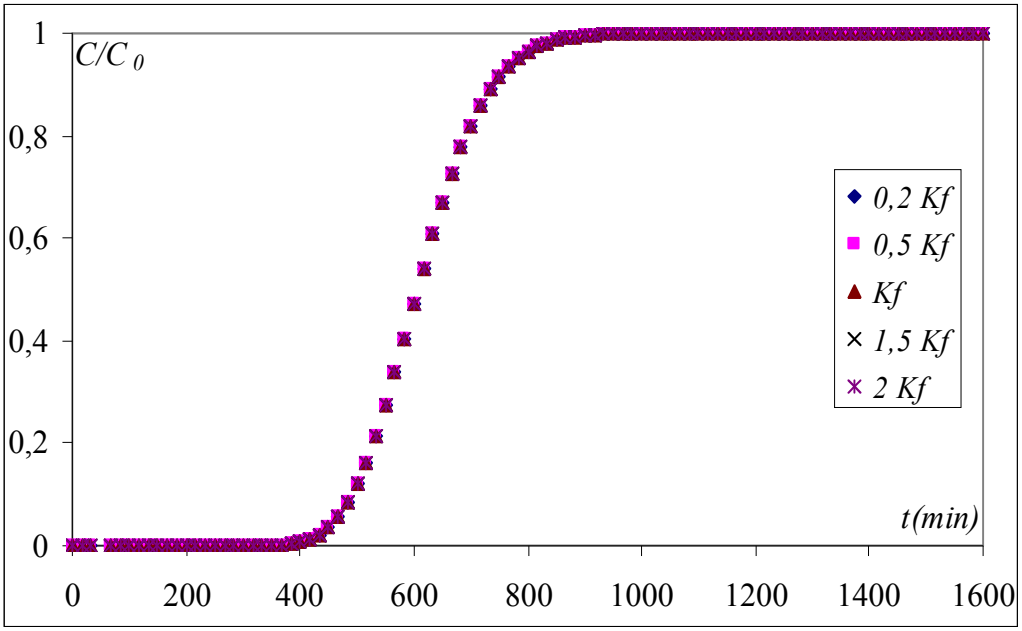


Figure VI-8. *Effet du coefficient de transfert de masse dans le film sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle et flux piston*

Dans les cas de diffusion superficielle avec la résistance externe due au film et diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe, nous remarquons que les courbes, de la figure VI-9, s'écartent dans le cas où k_f est sous-estimé.

Les courbes de la figure VI-10, sont identiques à celles obtenues précédemment (figure VI-9), une sous-estimation de k_f entraîne des profils des courbes de percée très différents, ce paramètre est à déterminer avec précision.

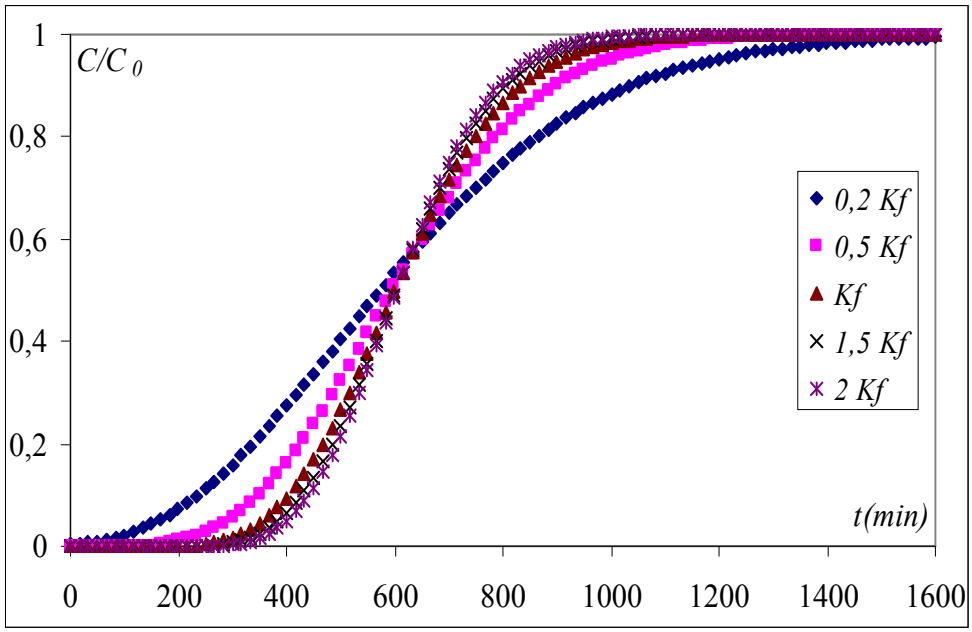


Figure VI-9. *Effet du coefficient de transfert de masse dans le film sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle* avec *la résistance externe due au film et flux piston*

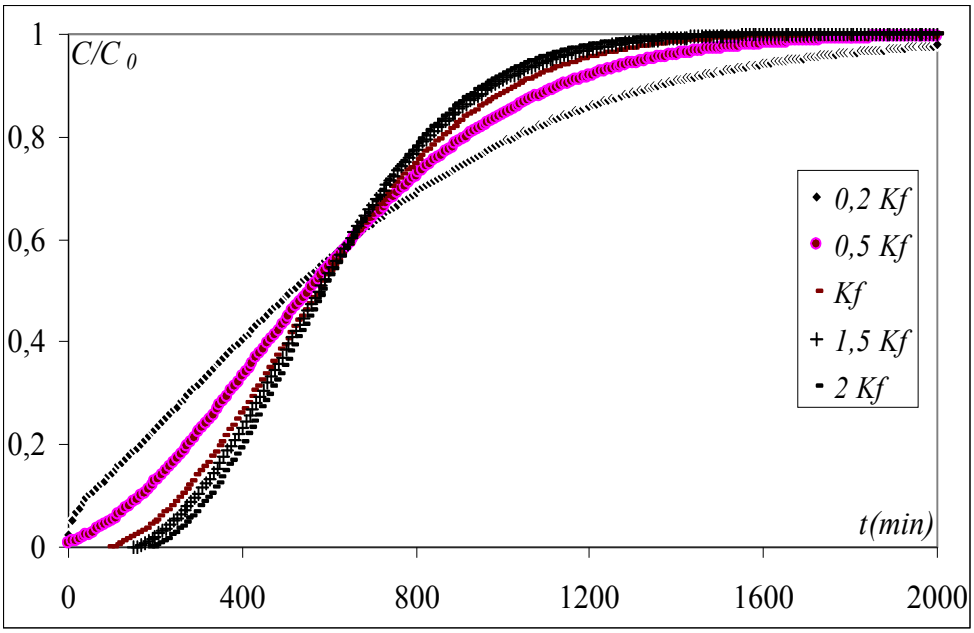


Figure VI-10. *Effet du coefficient de diffusion poreuse sur la courbe de percée simulée dans le cas de diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film et flux piston*

VI.4.2. Comparaison des trois modèles analytiques avec une même série de données expérimentales

Nous comparons les données expérimentales aux courbes de percées simulées des trois modèles, le modèle de diffusion superficielle, le modèle de diffusion superficielle avec la résistance externe due au film et le modèle de diffusion superficielle et poreuse avec la résistance externe due au film dans le cas du flux piston pour les données suivantes :

- Concentration initiale de NO_3^- C_0=88,6 mg/l
- Hauteur du lit Z=2cm ;
- Porosité du lit ε =0,41 ;
- Rayon du grain R_p=0,0225 cm ;
- Vitesse du fluide U=0,195 cm/s ;
- Coefficient de diffusion poreuse D_P=2,20 10^{-8} cm^2/s ;
- Coefficient de diffusion superficielle D_S=7,98 10^{-7} cm^2/s ;
- Coefficient de transfert de masse dans le film k_f=0,0053 cm/s.

Nous constatons d'après la figure VI-11, et pour un même type d'écoulement, que l'allure des courbes est différente suivant le type de diffusion dominant. Pour le cas le plus simple où seule la diffusion superficielle est considérée, la montée est très rapide, par contre pour le deuxième et le troisième cas, la montée est plus étalée, ceci indique que plus le nombre d'étapes dominantes augmente plus la courbe est étalée.

Le temps de percée est également différent suivant le modèle. Pour le modèle considérant la diffusion superficielle seule, la percée a lieu vers 400 min par contre pour le deuxième et le troisième modèles, la percée a lieu vers 300 min et 200 min respectivement, comme illustré dans la figure VI-11.

Nous remarquons, également, que la courbe de percée des points expérimentaux s'ajuste étroitement à la courbe simulée du modèle de diffusion superficielle avec écoulement proche du piston, ceci rejoint les résultats trouvés lors des études en batch, c'est-à-dire l'importance de la diffusion superficielle dans le mécanisme global de la rétention. Nous dégageons, donc le modèle analytique de la diffusion superficielle avec flux piston comme le plus représentatif des données expérimentales.

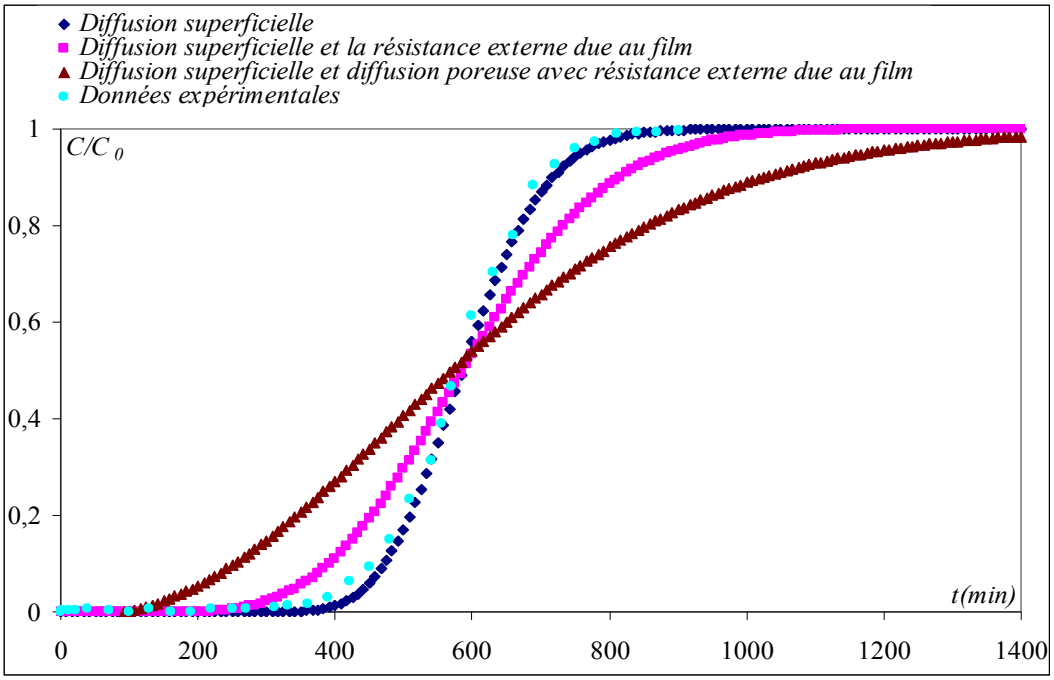


Figure VI-11. *Comparaison des courbes de percée pour les trois modèles avec une même série de données expérimentales dans le cas du flux piston*

VI.4.3. Validation du modèle de simulation

Afin de mieux vérifier la validité du modèle de la diffusion superficielle, nous avons regroupé les courbes expérimentales et les courbes simulées correspondantes, dans un même diagramme graphique sous différentes conditions expérimentales.

D'après les figures *VI-12*, *VI-13 et VI-14*, nous remarquons que le modèle de diffusion superficielle donne la représentation la plus fidèle aux points expérimentaux pour différentes valeurs de concentrations, d'hauteur du lit et de débit d'alimentation de la sorption des nitrates par IRA410 en lit fixe. Cette comparaison est complétée par une analyse statistique en calculant le pourcentage d'erreur moyenne. Pour l'ensemble des conditions expérimentales testées les valeurs de *APE* sont inférieures à 6%. Ces pourcentages sont plus faibles que ceux obtenus avec les modèles simples du chapitre V. De plus les paramètres du désign (t_p et t_s) simulés sont très proches de ceux déterminés expérimentalement (Tableau VI-1)

Le code de calcul élaboré représente un succès pour simuler les courbes de percées sans avoir recours à l'expérimentation en dynamique. Ce type de modélisation déterministe nécessite quelques expériences en batch pour obtenir D_p, D_s *et* k_f mais son scale up peut se faire sans passer par l'expérimentation dynamique ce qui permet d'explorer au moindre coût.

Tableau VI-1. *Comparaison du modèle de simulation avec les données expérimentales en calculant APE (%)*

Concentration initiale (mg/l)	***Hauteur du lit (cm)***	***Débit (ml/min)***	$t_{p,exp}$ ***(min)***	$t_{p,simu}$ ***(min)***	$t_{s,exp}$ ***(min)***	$t_{s,simu}$ ***(min)***	***APE (%)***
44,3	2	15,6	***500***	***504,30***	***792,70***	***800***	***3,13***
88,6			***408,5***	***416,70***	***741,30***	***754,70***	***3,83***
132,9			***284,2***	***308,30***	***659,20***	***684,30***	***5,44***
177,2			***211,5***	***191,70***	***548,70***	***591,70***	***5,98***
221,5			***140***	***133,30***	***455,70***	***483,30***	***4,81***
88,6	2	15,6	***408,50***	***444,70***	***741,30***	***758,30***	***3,83***
	3		***738,29***	***708,30***	***1077,5***	***1091,70***	***5,07***
	4		***1022,2***	***972,70***	***1365,6***	***1416,70***	***5,62***
88,6	2	15,6	***408,50***	***443,70***	***741,30***	***758,30***	***3,83***
		44,4	***267,40***	***300,30***	***560,60***	***568,70***	***5,58***
		76,8	***166,80***	***185,30***	***409,70***	***402,30***	***4,62***

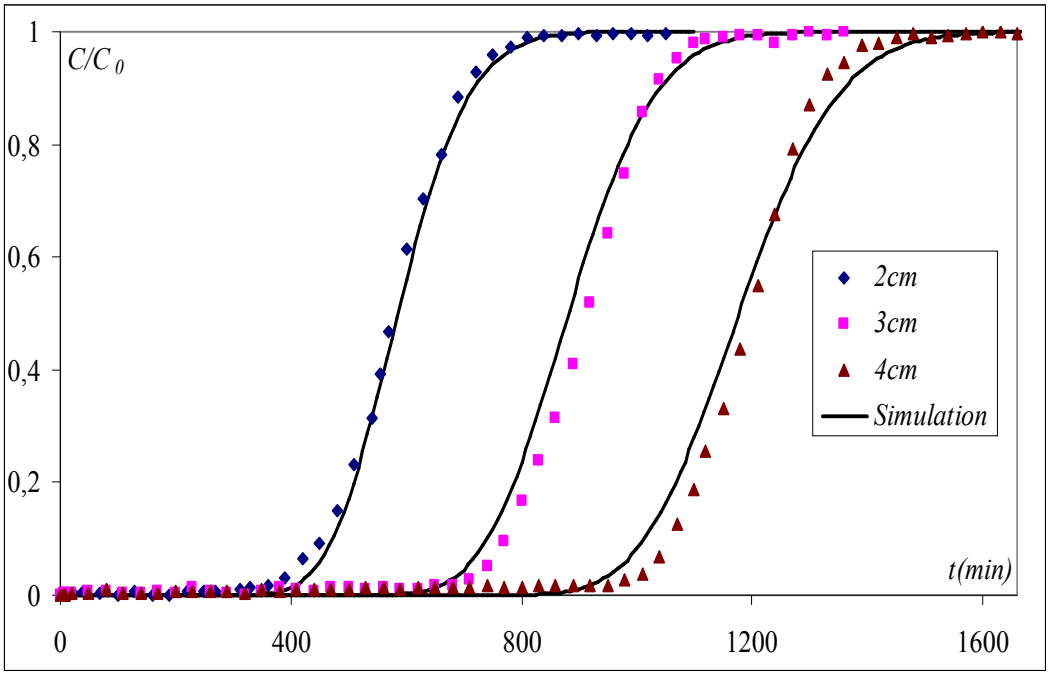


Figure VI-12. *Comparaison du modèle de simulation avec les données expérimentales pour les différentes hauteurs du lit dans le cas du flux piston*

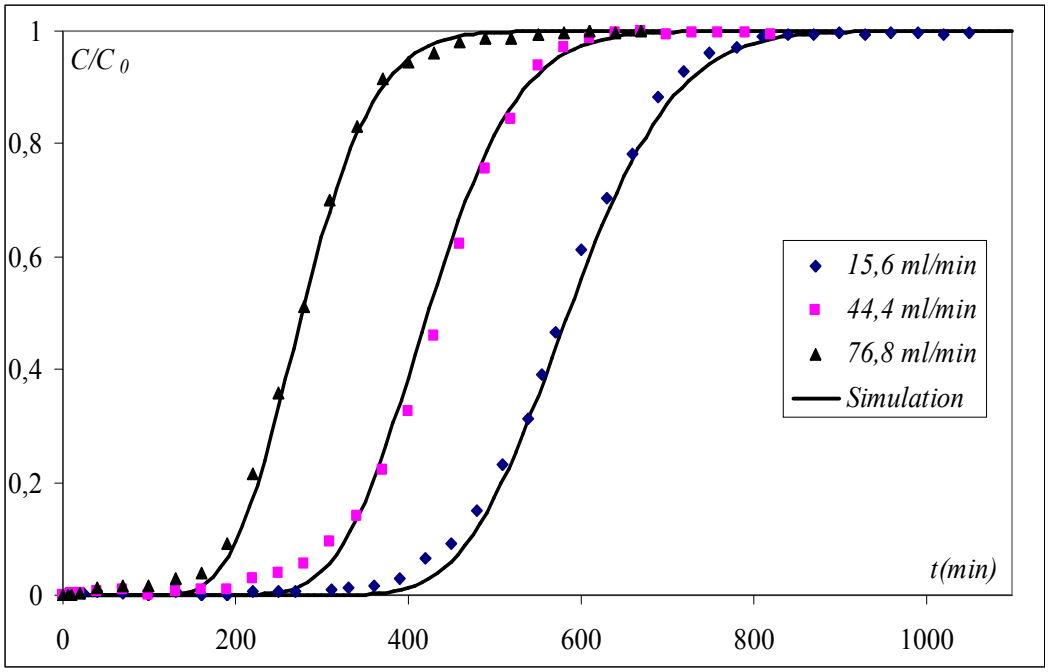


Figure VI-13. *Comparaison du modèle de simulation avec les données expérimentales pour les différents débits dans le cas du flux piston*

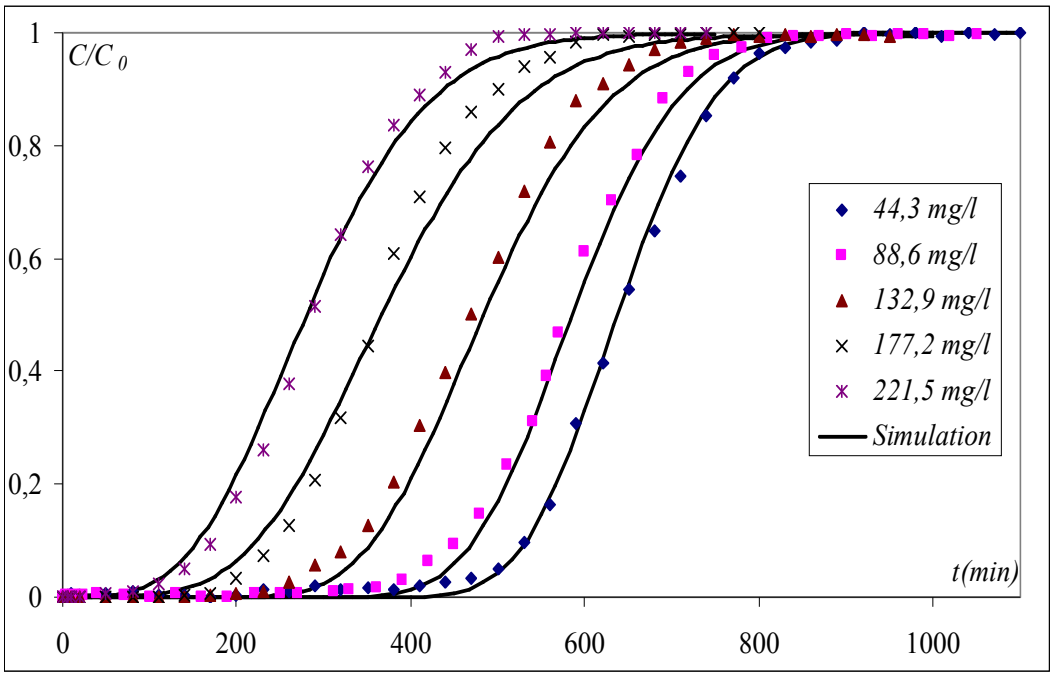


Figure VI-14. *Comparaison des courbes de simulation avec les données expérimentales pour les différentes concentrations dans le cas du flux piston*

VI.5. Conclusion

Ce chapitre a fait l'objet de la mise au point d'un modèle prédictif de courbes de percée nous permettant de simuler les courbes expérimentales réalisées sur le couple nitrates/Amberlite IRA 410. Le modèle proposé est une solution analytique d'un ensemble d'équations prend compte les différents aspects intervenant dans le processus global de rétention d'un composé unique sur des lits de particules sphériques. Nous avons considéré plusieurs cas de diffusion et d'écoulement allant du plus simple au plus compliqué. L'hydrodynamique au sein de la colonne en lit fixe a été modélisée au moyen des modèles du réacteur piston avec dispersion et du réacteur piston sans dispersion

La comparaison entre les courbes de percée expérimentales et les courbes simulées, nous a permis de constater que le modèle de diffusion superficielle, avec flux piston, décrit de façon satisfaisante les données expérimentales. De plus, nous avons mis en évidence de l'importance à accorder à une détermination précise de la valeur de D_s. En effet pour des valeurs de k_f et D_p fixées, une petite variation du coefficient de diffusion superficielle, notamment s'il est sousestimé, a un effet important sur le profil final de la courbe de percée et peut entraîner une fausse estimation des temps limites opératoires.

Les modèles sophistiqués ou globaux donnent une meilleure représentativité des expériences, en dynamique, que les modèles simples qui restent limités au domaine exploré. De plus, ils permettent une extrapolation, pour un fonctionnement en continu, au moindre coût, du moment où ils ne nécessitent pas une expérimentation en dynamique.

Conclusion générale

Conclusion générale

La modélisation des courbes de percées est une étape très importante pour la mise en œuvre d'un adsorbant ainsi que son extrapolation à l'échelle industrielle. Deux méthodes ont été appliquées pour modéliser les courbes de percées, la première, très simple, tente de modéliser, uniquement, le phénomène d'adsorption, son inconvénient, elle se paye au prix d'une étude paramétrique très lourde. La deuxième méthode est assez complexe et demande l'élaboration d'un code de calcul, cette méthode englobe un ensemble d'équations mathématiques qui tient en compte tous les phénomènes présents lors de la rétention.

Pour atteindre l'objectif fixé, le travail a été divisé en trois axes principaux: une étude expérimentale en batch, une étude en dynamique et une modélisation des courbes de percée. Les résultats ont conduit aux conclusions suivantes:

- L'étude en batch a mis en évidence l'importance du mécanisme physique (transfert de masse) dans le processus global.
- La vitesse apparente du processus est fortement influencée par l'agitation et la granulométrie.
- Les paramètres cinétiques de transfert de masse, nécessaires à la simulation, sont déterminés à l'aide des modèles proposés dans la littérature. Les paramètres D_s, D_p, D_f et k_f sont influencés par l'agitation, la granulométrie et la concentration initiale.
- La diffusion superficielle est plus importante que la diffusion poreuse.
- L'équilibre entre les nitrates en solution et les nitrates retenus par la résine est non linéaire, de type Langmuir. La modélisation du tracé de l'isotherme d'équilibre réalisée en réacteur discontinu a abouti à l'acquisition de l'ensemble des paramètres d'équilibre.
- la cinétique de fixation des nitrates par l'Amberlite IRA410, la plus rapide, est favorisée par : les faibles diamètres, les solutions les plus concentrées et les vitesses d'agitation les plus élevées.
- En dynamique, la diffusion superficielle reste dominante et l'écoulement proche d'un écoulement piston.

- Le débit, la concentration d'entrée et la hauteur du lit sont des paramètres de forte influence sur la performance de la rétention en colonne. Les temps limites opératoires diminuent avec la diminution de la hauteur du lit et l'augmentation du débit d'écoulement et de la concentration d'entrée.
- Les modèles de *Bohart et Adams*, de *Wolborska*, de *Clarck*, de *Bed Depth Service Time (BDST)* et de *Yoon et Nelson* décrivent de façon acceptable les données expérimentales. Le modèle de *Yoon-Nelson* donne les plus faibles écarts entre les courbes expérimentales et les courbes simulées, il est dégagé comme étant le plus approprié à la description des expériences.
- La modélisation sophistiquée permet de prévoir la concentration de la solution, à la sortie de la colonne, avec une forte précision. Le modèle de diffusion superficielle, avec flux piston, décrit de façon satisfaisante les données expérimentales. Les courbes de percées simulées sont en parfaites concordances avec la réalité. Les écarts obtenus avec ce modèle sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus avec les modèles simples. De plus, nous avons mis en évidence l'importance à accorder à une détermination précise de D_s. En effet, une petite variation du coefficient de diffusion superficielle, notamment une sous-estimation, a un effet important sur le profil de la courbe de percée et par conséquence, sur l'estimation des paramètres clés du design.

Les différents résultats auxquels nous avons abouti s'avèrent très encourageantes pour continuer ce travail dans le but de parfaire l'insertion de ce procédé au sein d'un milieu industriel. En effet, ce travail pourrait faire l'objet d'une étude ultérieure dans la quelle :

- Un autre système peut être envisagé afin de généraliser le code de calcul ;
- Un mélange de polluant sera traité pour se rapprocher de la réalité ;
- Le lit fixe pourrait être remplacé par un lit fluidisé afin d'établir un nouveau code de calcul.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Agulair R., (2007) « Influence du diamètre de la particule de charbon actif sur l'adsorption de micropolluants » Master Université de Limoges.
- Aguwa A.A., Patterson J.W., Haas C.N., Noll K.E., (1984) « Estimation of effective intraparticle diffusion coefficients with differential reactor columns», *Journal of water Pollution Control Federation*, 56(5), 442-448.
- Ait-Ouaissa, (2009), « Elimination du chrome (VI) par adsorption sur résine échangeuses d'ions », thèse de magister, USTHB.
- Aksu Z., Gonen F., Demircan Z., (2002), « Biosorption of chromium (VI) ions by Mowital B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon », Process Biochemistry 38, 175-186.
- Aksu Z., Gonen F., (2004), « Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves », Process Biochem. 39, 599–613.
- Al-duri B., Mckay G. (1991), « Prediction of binary system for kinetics of batch adsorption using dyes onto activated carbon », *Chemical Engineering Sciences*, 46, 133-204.
- Alguacil J.F., Alonso M., Lozano L.J., (2004), « Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling ». *Chemosphere,* 57, 789-793.
- Allen H.E., Cho S.H. and Neubecker, (1983), « Ion exchange and hydrolysis of type a zeolite in natural waters ». *Water research,* 34, 11, 2989-2996.
- Annesini M.C., Gironi F. and Monticelli B., (2000), « Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds». *Water research,* 17, 12, 1871-1879.
- Baral S.S., Das N., Ramulu T.S., Sahoo S.K., (2009), « removal of Cr (VI) by thermally actived weed Salvinia cucullatta on a fixed –bed column ». Journal of Hazardous Materials, 161, 1427- 1435.
- Benhammou A., Yaacoubi A., Tanouti B., (2005), « Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite : Kinetic and isotherm studies »., Journal of Colloid and Interface Science 282 320–326.
- Bohart G., Adams E.N., (1920), « Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine ». J. Am. Chem. Soc. 42, 523–544.
- Boureghda M.M., (2000), «Valorisation d'un déchet alimentaire: le marc de café, transformé en charbon actif. Etude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles ». thèse de Magister, université M'Hamed Bougara, Boumerdes.
- Cantor K. P., (1997), Drinking water and cancer. Cancer Cause Control 8, 292-308.
- Cen P.L., Yang, R.T., (1986). « Analytic solution for adsorber breakthrough curves with bidisperse sorbents (Zeolites) ». A.I.Ch.E. Journal 32, 1635–1641.
- Chabani .M ., (2007) « Etude de la dénitratations par adsorption sur résines échangeuses d'ions » Thèse de Doctorat d'état (USTHB).
- Chabani M., Amrane A., Bensmaili A., (2006), « Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin » Chemical Engineering Journal 125, 111–117.
- Chatterjee S, Woo S.H., (2009), « The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads ». Journal of Hazardous Materials 164, 1012–1018.
- Chatzopoulos D., Varma A., (1995). « Aqueous-phase adsorption and desorption of toluene in activated carbon fixed beds: experiments and model ». *Chemical Engineering Sciences,*50, 127-141.
- Chiarle S., Ratto M., Rovatti M., (2000). « Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption ». Water Research, vol.34, N° 11, 2971-2978.

- Clark R.M., (1987), « Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems ». Environ. Sci. Technol. 21, 573–580.
- Comly H., (1945). « Cyanosis in infants caused by nitrates in well water ». J. Am. Med. Assoc. 129, 112-116.
- Corré W. J., Breimer T., (1979). « Nitrate and nitrite in vegetables ». Centre for Agricultural Publishing Documentation (Literature Survey No. 39), Wageningen.
- Coulson J. M. and Richardson J. F., (2002). Chemical Engineering, Vol. 2, Fifth Edition. Great Britain, pp. 970, 971.
- Crank J., (1956), « The Mathematics of diffusion ». 1er Edition, Oxford University Press, London.
- Creangã .M ., (2007), « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » Thèse de Doctorat, institut national polytechnique de toulouse.
- Crittenden J.C., Weber W.J., (1978). « Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: parameter estimation and model development ». *Journal of the Environmental Engineering,* 104, 185-197.
- Dardel. R., (1989), « échange d'ion, principe de base » Technique de l'ingénieur.
- Deisler P. F. Jr., and Wilhelm R.H., (1953). « Diffusion in beds of porous solids. Measurement by frequency response techniques ». Ind. Eng. Chem. 45, 1219.
- Dejardins R., (1988), Le traitement des eaux, édition de l'école polytechnique de Montréal, Canada.
- Dole M., Klotz I.M., (1946). « Sorption of chloropicrin and charcoal from a flowing gaz stream ». Ind. Eng. Chem., 38, 1289- 1297
- Doré M., Lepais D. et Brillanceau A., (1982), « Qualité des eaux souterraines utilisées pour l'alimentation en eau potable ». Contamination par les nitrates. Rapport E.P.R., Poitiers.
- Dubinin, M.M., (1979), Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., p.1961.
- Duverneuil P., Fenouillet B., Chaffot C., (1997), « Recupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents », Edition Lavoisier.
- Fettig J., Sontheimer H., (1987), « Kinetics of adsorption on activated carbon I: single-solute systems ». *Journal of Environnment Engineering*, 113, 764-777.
- Freundlich H., (1906), On adsorption in solutions; Z.physik. chem., 57,385-471.
- Fritz W., Schlunder E.U., (1974).« Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon»,*Chemical Engineering Sciences,* 29, 1279-1282.
- Glover M.R.L., Young B.D. and Bryson A.W., (1990). « Modelling the binary adsorption of gold and zinc cyanides onto a strong base anion exchange resin ». *International J. Mineral Processing,* 30, 217-228.
- Glueckauf, E., (1955), Trans. Faraday Soc., 51, 1540.
- Gomes C.P., Almeida M.F., Loureiro J.M., (2001). « Gold recovery with ion exchange used resins ». *Separation and Purification Technology,* 24, 35-57.
- Gregg, S.J., Sing, K.S., (1982). « Adsorption, surface area and porosity ». Academic Press, London.
- Guerre P., (2000). Revue Méd. Vét., 151, 12 pp.1095-1106.
- Gulensoy H., (1984). Kompleksometrenin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Fatih Yayınevi Matbaası, Istanbul, pp. 76–77.
- Gulis G., Czompolyova M., Cerhanw J. R., (2001). An Ecologic Study of Nitrate in Municipal Drinking Water and Cancer: Incidence in Trnava District, Slovakia. Environ. Res. Section A, 88, 182-187.
- Haghsheno R, Mohebbi A, Hashemipour H, Sarrafi A., (2009). « Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulfate anions from an industrial wastewater by an anion exchange resin ». Journal of Hazardous Materials 166, 961–966.

- Hamdaoui O., (2009). « Removal of copper (II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling ». Journal of Hazardous Materials 161, 737–746
- Hellferich F., (1962). Ion Exchange, *McGraw Hill Book Company Inc*., New York, USA
- Hellferich F., (1990). « Ion Exchange Equilibria of amino acids on strong acid resins: theory». *Reactive Polymers,* 13, 191-194.
- Hemsas S., Klouche L., (1998). « Défluoruration des eaux de boissons par adsorption sur alumine active ». Mémoire d'ingéniorat, INIA.
- Henin S., (1980). « Rapport du groupe de travail Activités Agricoles et Qualité des Eaux. Ministère de l'Environnement, Paris.
- Hill M. J., (1991). « Nitrates and nitrites in food and water ».Ellis Horwood,London,196 pp.
- Ho Y.S., Porter J. F., McKay G., (2002). « Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Cu, Ni, and Pb single component systems ». Water Air Soil Pollut.141, 1–33.
- Holland F.A., Chapman F.S., (1966).« Liquid mixing and processing in stirred tanks ». Reinhold Publishing Corporation, New york.
- Hung H.W., Lin T.F., (2006). « Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite ». *Journal of Hazardous Materials,* 135, 1-3, 210-217.
- Hutchins R.A., (1973). « New method simplifies design of activated carbon systems». Chem. Eng. 80, 133–135.
- Hwang Y.L, Helfferich F.G., (1987). « Generalized model for multispecies ion exchange kinetics including fast reversible reactions ». Reactive Polymers, 5, 237-253.
- Idrissi. L., (2006), « Etude et developpement de nouvelles methodes electrochimiques pour la determination des ions orthophosphate, nitrite, nitrate et ammonium ». thèse de doctorat d'état, N° d'ordre 2322
- Inglezakis V.J. and Poulopoulos S.G., 2007. « Adsorption, Ion Exchange and Catalysis ». Elsevier.
- Jaafari K., Elmaleh S., Coma J., and Benkhouja K., (2001). « Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated croos-linked chitosane ». Water SA, 27, 1, 9-13.
- Juang R.J., WU F.C., TSENG R.L., (1996). « Adsorption isotherms of phenolics compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers ».*Journal of Chemical Engineering Data*, 41, 487-492.
- Kapoor A., Yang R.T., Wong C. (1989). Surface diffusion, *Catal. Re. Sci. Eng*.31,129-214
- Karadag D., Koc Y. and Turan M., (2007), « A comparative study of linear and non-linear regression analysisfor ammonium exchange by clinoptilolite zeolite ». Journal of Hazardous Materials 144, 432–437.
- Kawazoe. K and Takeuchi. Y., (1974). J. chem. eng. Japan 7.431.
- Kebir M., (2009). « Elimination du chrome hexavalent par adsorption sur un matériau cellulosique ». Thèse Magister USTHB.
- Keith K.H., Porter J.F. and Mckay G., (2004). « Film-pore diffusion models-analytical and numerical solutions ». *Chemical Engineering Science*, 59, 501-512.
- Ko D. C. K., Porter J. F. and Mckay G., (2003) « fixed bed studies for the sorption of metal ions onto peat ». Institution of Chemical Engineers.
- Koller E.(2002), Aide Mémoire, Génie chimique, 1ere édition.
-Komiyama H. Smith J.M., (1974). « Surface diffusion in liquid-filled pores ». *American Institute Chemical Engineering Journal*, 20, 1110-1117
- Kunii D., Levenspiel. O. (1969). Fluidization Engineering, Wiley.
- Langmuir I., (1915). Modelisation of adsorption; phys. Rev., 6, 79-80.

- Levallois P., Phaneuf D.,(1994). « La contamination de l'eau potable par les nitrates : analyse des risques à la santé ». Rev. Can. Santé publique, 85, 192-196.
- Levins D. and Glastonbury J., (1972). « particle fluid mass transfer in stirred vessel ». *Trans.Inst.Chem .Engs 50 (2) 132 ;-140.*
- L'hirondel J., (2002). «Nitrate and Man: Toxic, Harmless or Beneficial ». CABI Publishing, New York, 168 pp.
- Liaw C.H., Wang, J.S.P., Greekorn, R.A., Chao, K.C., (1979). « Kinetics of fixed-bed adsorption: a new solution ». A.I.Ch.E. Journal 25, 376–381.
- Liberti L., Petruzzelli D., Passino R. and Helfferich F.G., (1987). «Chloride / Sulfate exchange kinetics at high solution concentration ». *Reactive Polymers,* 5, 37-47.
- Magee P. N., Barnes J. M., (1956). « The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine ». Brit. J. Cancer, 10, 114-120.
- Magee P. N., Barnes J. M., (1967). « Carcinogenic nitroso compounds ». Adv. Cancer Res., 10, 163-169.
- Mariotti, (1996). « Quelques réflexions sur le cycle biogéochimique de l'azote dans les agrosystèmes, Colloque INRA : maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes ». INRA éditions, pp. 9 à 24.
- Martin G., (1979). « Le problème de l'azote dans les eaux ». Tech. Doc.
- Masamune S. and Smith, J. M., (1965). « Adsorption rate studies-- interaction of diffusion and surface processes ». A.I.Ch.E.d. 11, 34 40.
- Mathews A.P. and Weber W.J., (1975). « Mathematical modelling of multicomponent adsorption kinetics ». Paper presented at 68th annual Meeting, *Am. Inst. of Chem.Eng*., Los Angeles. Calif.
- Mckay G., (1982). « Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon I: equilibrium and batch contact-time studies ». *Journal of Chem. Technol. Biotechnol*.,32, 759-772.
- Mckay G., (1984). « Adsorption of deystuffs from aqueous solutions with activated carbon ». Indian Chem. Eng., 26, 1, 23-31.
- Mckay G. and Bino M.J., (1985). « Application of two resistance mass transfer model to adsorption systems ». Chem. Eng. Res Des, 63, 168-174.
- Mckay G., (2001). « Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation ». *Chemical Engineering Journal*, 81, 213-221.
- Mechaels S., (1952). « Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange ». engineering and process development, vol. 44, N°8, pp.1922-1929.
- Mekatel H., (2008). « Utilisations des zéolithes de type a et x dans la récupération des métaux par réactions d'échange d'ions ». Thèse de magister, USTHB.
- Messinga T. T., Speijers G. J. A., Meulenbelt J., (2003). « Health implications of exposure to environmental nitrogenous compounds ». Toxicol. Rev., 22, 41-51.
- Meybeck M., (1982). « Carbon, nitrogen and phosphorus transport by World Rivers ». Amer. J. Sci., 282, 401-450.
- Meybeck M., (1989). «The quality of rivers: from pristine stage to global pollution ». Palaeogeogr. Palaeocl., 75, 283-309.
- Miyabe K., Takeuchi S., (1998). « Estimation of surface diffusion coefficient in liquid phase adsorption ». *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76,887-892.
- Mizuta K., Matsumoto T., Hatate Y., Nishihara K. et Nakanishi T., (2004). « Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal ». Bioresource Technology 95, 255-257.

- Najm I.N., Snoeyink V.L., Suidan M.T., (1990). « Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC ». J. of American Water Works Association, 82, 65-72.
- Namanne A., (2006). « Adsorption- biodégradation du phénol par Pseudomonas Aeruginosa immobilisé sur du charbon actif en grains».Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique.
- Neretnieks I., (1974). « Adsorption of components having a saturation isotherm ». *Chemical Engineering Technology*, 46, 781-795.
- Noll K.E., Gouranis V., Hou W.S., (1992). « Adsorption technology for air and water pollution control ». *Lewis Publishers.*
- Ozturk N. and Bektas T.N., (2004). « Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials ». Journal of Hazardous Materials B112, 155–162.
- Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M., (2005). « Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga Azolla filiculoides ». J. Hazard. Mater. 125, 121–129.
- Petrus.R, Warchoł.J., (2003). « Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of Na^+/Cu^{2+}, Na^+/Cd^{2+} and Na^+/Pb^{2+} ». Microporous and Mesoporous Materials 61, 137–146.
- Petruzzelli D., Liberti L., Passino R., Helfferich F.G.and Hwang Y.L., (1987). « Chloride /Sulfate exchange kinetics: solution for combined and particle diffusion control ». *Reactive Polymers,* 5, 219-226
- Petruzzelli D., Helfferich F.G, Liberti L., illare J.R. and PASSINO R.,(1987b).
« Kinetics of ion exchange with intraparticle rate control: models accounting for interactions in the solid phase ». *Reactive Polymers,* 7, 1-13.
- Pitcher S.K., Slade R.C.T. and Ward N.I., (2004). « Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites », Science of the Total Environment 334– 335, 161–166.
- Ramade F., (1998). « Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau ». Ediscience International, Paris, 786 pp.
- Ramade F., (2005), Eléments d'écologie : Ecologie appliquée. 6ème édition, Dunod, Paris, 864 pp.
- Rasmuson A. Neretnieks I., (1979). « Exact solution of a model for diffusion in particles and longitudinal dispersion in packed beds ». Royal Institute of Technology.
- Rattana A. Abel M.L. Watts F.J., (2006). « ToF-SIMS studies of the adsorption of epoxy resin molecules on organosilane-treated aluminium: Adsorption kinetics and sdsorption isotherms ». 26, 28-39.
- Rengaraj S., Cheol K.J., Younghun K., Jongheop Y., (2003). « Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H ». *Journal of Hazardous Materials B102 257–275*
- Rengaraj S., Moon S.H., (2002). « Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins ». *Water Research*, 36, 1783-1793.
- Rice R.G., (1982). « Approximate solution for batch, packed tube and radial flow adsorption Comparison with experiment ». Chemical Engineering Science 37, 83–91.
- Rodier J., (1996), Water analysis (in French), 7th Ed, Dunod, Paris.
- Rodney P.T., (1984). « Ion exchange in zeolites- basic principles ». *Chemistry and industry*, 2,l, 246-251.
- Rosen J.B., (1952). « Kinetics of a fixed bed system for solid diffusion into spherical particles ». The Journal of Chemical Physics 20, 387–394.
- Rosen J. B., (1954). « General numerical solution for solid diffusion in fixed-beds ». Industrial and Engineering Chemistry, 46(8), 1590– 1594.

- Sahel M., Ferrandon-Dusart O., (1993). « Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif: comparaison et simplification de différents modèles ». Revue des sciences de l'eau, G 63-80.
- Sivaiah M.V., Venkatesan K.A., Krishna R.M., Sasidhar P. and Murthy G.S., (2005). « Ion exchange properties of strontium on in situ precipitated polyantimonic acid in amberlite XAD-7 ». *Separation and Purification Technology* 44, 1-9.
- Slater M.J., (1991), Principes of ion exchange technology, Butterworth- Heinemann, Ltd, Oxford.
- Spahn H. and Schlünder U., (1975). « the scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests-I. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests ». *Chem. Eng. Sci*.30, 529-537.
- Streat M., (1984). « Kinetics of slow diffusing species in ion exchangers ». Reactive Polymers, 2, 79-91.
- Chatterjee S, HanWoo S., (2009). « The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads ». Journal of Hazardous Materials 164,1012–1018.
- Sudo Y., Misic D., Suzuki M., (1978). « Concentration dependence of effective surface diffusion coefficient in aqueous phase adsorption on activated carbon ». *Chemical Engineering Science,* 33, 1287-1290.
- Sun Q., Yang L., (2003). « The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peatresin particle ». *Water Research* 37, 1535-1544.
- Super M., Heese H., MacKenzie D., Dempster W., DuPlessis J., Ferreira J., (1981). « An epidemiological study of well water nitrates in a group of South West African/Namibian infants ». Water Res. 15, 1265-1270.
- Testud F., (2004), Engrais minéraux. Toxicol. Pathol. 1, 21-28.
- Thomas H.C., (1944), « Heterogeneous ion exchange in a flowing system ». Journal American Chemical Society. 66, 1664-1676.
- Traegner U.K. and Suidan M.T., (1989). « Parameter evaluation for carbon adsorption ». *J.Environ. Eng.,* 115, 109-128.
- UICPA (1985) – types d'isothermes de physisorption.
- Urano K. and Tachikawa H.,(1991). « Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent.Adsorption rates and breakthrough curves ». Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1897-1899.
- Uzun I., (2006). « Kinetics of adsorption of reactive dyes by chitosane ». *Dyes and Pigments,* 70, 76-83.
- Van liet B.M., Weber W.J. and Hozumi H., (1983). « Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents ». *Wat. Res.,* 4, 1719-1728
- Walker R., (1990). «Nitrates, nitrites and N-Nitrosocompounds: A review of the occurrence in food and diet and the toxicological implications ». Food Add. Cont., 7, 717-768.
- Walker G.M., Weatherley L.R., (1998). « Kinetics of acid dye adsorption on GAC ». *Wat. Res.,* 33, 1899-1999.
- Weber W.J. and Morris W.E., (1962). « Kinetics of adsorption on carbon from solutions ». J. sanit. Eng. Div. Proc. Annual Soc. Civil Eng. 89, SA2, 31.
- WHO, (1995), Concern for Europe's Tomorrow, Health and the environment in the WHO European region. World Health Organization (WHO), Rapport WHO European Centre for Environment and Health, Stuttgart, 537 pp.
- WHO, (2003), Nitrate and nitrite in Drinking-water (Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality). World Health Organization (WHO), Rapport WHO/SDE/WSH/04.03/56, 16 pp.
- Wolborska A., (1989). « Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous Solution ». Water Res. 23, 85–91.

- Yoon Y.H., Nelson J.H.? (1984). « Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service time ». Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45 (1984) 509–516.
- Zhou M. L. and Martin G., (1995). « Adsorption kinetics modeling in batch reactor onto activated carbon by the model HSDM ». *Environmental Technology*, 16, 827-838.
- Zhou M. L., Martin G., Taha S., Sant Anna F., (1998). « Comparaison de modèles et modélisation d'isotherme en phase liquide d'adsorption sur charbon actif ». Water Research, 32, 4, 1109-1118.
- Zhou X.P., Li W., Shi Q. H., Sun Y., (2006). « Analysis of mass transport models for protein adsorption to cation exchanger by visualization with confocal laser scanning microscopy ». *Journal of Chromatography A*, 1103, 110–117.

Annexes

Annexe 1 : Les propriétés des résines

Calcul de la masse volumique des résines

La masse volumique de la particule $\rho_{\text{résine}}$ correspond à la masse de solide sec ou humide par unité de volume de particule. Expérimentalement, la valeur de $\rho_{\text{résine}}$ est estimée en tenant compte de la porosité externe. En utilisant un pycnomètre et en appliquant les relations 1 et .2, il est possibles d'évaluer les masses volumiques humide et sèche.

La masse volumique apparente correspond à un volume sédimenté d'une masse connue de résine sèche. La mesure est effectuée sans tenir compte de la porosité extérieure au grain.

a) la masse volumique humide

$$\rho_{résine} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_4 - (m_3 - m_2) - m_1 \dfrac{1}{\rho_{eau}}} \qquad (1)$$

La moyenne de trois essais a donné les résultats suivants :

$\rho_{\text{IRA 410}}$ = 1,20±0,015

ρ_{eau} = 4,03 10^{-5} T^3 - 7,78 10^{-3} T^2 + 5,65 10^{-2} T + 1000 avec T en °C

b) la masse volumique sèche

$$\rho_{résine} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_4 - (m_3 - m_2) - m_1 \dfrac{1}{\rho_{méthanol}}} \qquad (2)$$

$\rho_{\text{IRA 410}}$ = 1,08±0,5%

$\rho_{\text{méthanol}}$ = 0,792 g/cm^3 à T = 22°C, tiré de Rignady J. (1996), Nomenclature des composés organiques. Constantes physico-chimiques, Tech. Ing. K_2, p 250

m_1 : la masse du pycnomètre vide

m_2 : la masse du pycnomètre + une certaine quantité de résine

m_3 : la masse du pycnomètre + résine + le liquide (eau ou méthanol)

m_4 : la masse du pycnomètre rempli de liquide

c) la masse volumique apparente

$\rho_{\text{IRA 410}}$ = 0.77 g/cm^3

d) le taux d'humidité

C'est le rapport exprimé en pourcentage du poids d'eau contenu dan le matériau à son poids à sec.

Mode opératoire

On pèse la masse de la résine humide m_i=2 g, on la laisse sécher dans l'étuve à T=50 ^{0}C jusqu'à ce que la masse devienne constante, m_f=1.05g.

Le pourcentage d'humidité est donné par l'expression suivante :

$$h = \frac{\text{masse de la résine hydratée - masse de la résine séchée}}{\text{masse de la résine hydratée}} \times 100 = 47.5\%$$

On peut dire que ce résultat est logique car d'après la littérature la teneure en eau d'un matériau solide apparemment sec peut être de 50% de sa masse totale. Pour l'Amberlite IRA 410, elle est comprise entre 45 et 51%.

Annexe 2 : Protocole analytique

Dosage des nitrates

a) Principe

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.

b) Réactifs

- Solution de salicylate de sodium à 0,5% à renouveler toutes les 24 heures.
- Acide sulfurique concentré. (d= 1,84).
- Solution hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium.

- Hydroxyde de sodium	400 g
- Tartrate double de sodium et de potassium	60 g
- Eau distillée	1000 ml

Faire dissoudre les sels dans de l'eau. Laisser refroidir et compléter à 1000 ml. A conserver dans un flacon en polyéthylène.

- Solution mère étalon d'azote nitrique à 0,1 g/l.

- Nitrate de potassium anhydre	0,722 g.
- Eau distillée	1000 ml.
- Chloroforme (pour conserver)	1 ml.

- Solution fille étalon d'azote nitrique à 0,005 g/l.

Amener 50 ml de la solution mère à 1000 ml avec de l'eau distillée.

c) Mode opératoire

Introduire 10 ml d'eau dans une capsule de 60 ml. Ajouter 1 ml de solution de salicylate de sodium. Evaporer à sec au bain marie ou dans une étuve porté à 75-80°C. Laisser refroidir puis reprendre le résidu par 2 ml d'acide sulfurique concentré en ayant soin de l'humecter complètement. Attendre 10 minutes, ajouter 15 ml d'eau bidistillée puis 15 ml de

la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm contre de l'eau distillée. Etablir parallèlement une courbe étalonnage en utilisant des quantités croissantes de la solution étalon d'azote nitrique.

d) Expression des résultats

Pour une prise d'essai de 10 ml, la courbe d'étalonnage donne directement la teneur en azote nitrique exprimée en milligrammes par litre d'eau. Pour obtenir la teneur en nitrate (NO_3), multiplier ce résultat par **4,43.**

Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurelles, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de *colorimétrie* pour tout spectre enregistré dans le visible.

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (*Figure 1*).

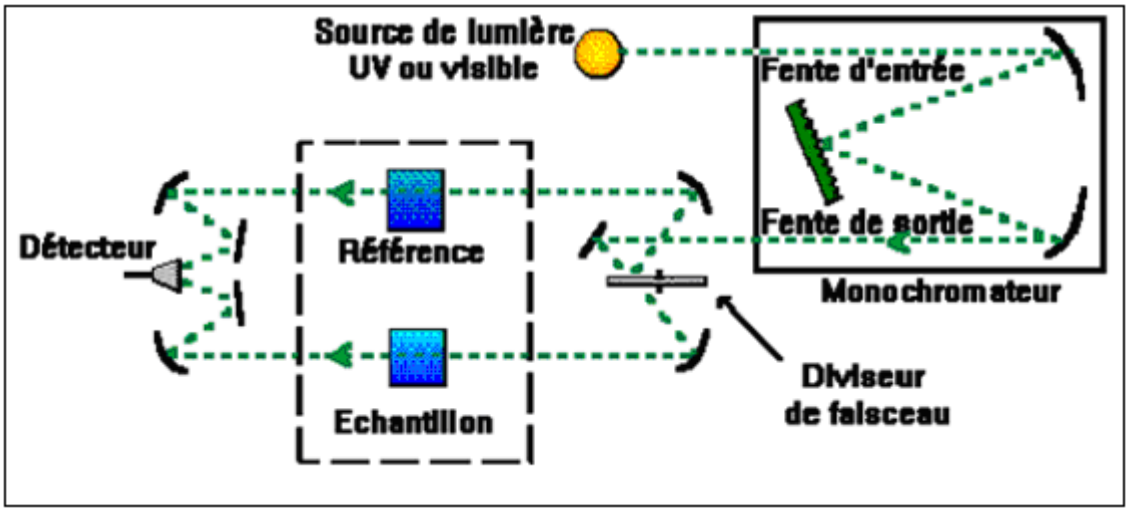


Figure 1: *Schéma d'un spectrophotomètre*

Source lumineuse **:** elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.

Monochromateur **:** l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

***Cuve* :** elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

***Détecteur* :** il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur.

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

a) Loi de Beer-Lambert

$$A = Log\frac{I_0}{I} = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{\lambda,i}.l.C_i$$

Où

A désigne l'absorbance (-) ;

I_0 : l'intensité du rayon incident (cd) ;

I : l'intensité du rayon transmis (cd) ;

l : l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i : la concentration molaire du composé i ($mol.L^{-1}$) ;

ε_λ : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ($L.mol^{-1}/cm^{-1}$) ;

λ : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ε_λ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

b) La mesure d'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- ✓ la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- ✓ les concentrations doivent être faibles ;
- ✓ la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- ✓ le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Expérimentalement, on commence par établir une droite d'étalonnage $A = f(C)$ (*Figure II-2*) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,5$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. A partir de cette

valeur nous avons considéré que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi en sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation R^2 = 0,99 au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant. Dans les autres cas on choisira la chromatographie en phase liquide à haute performance.

Droite d'étalonnage

Tableau 1: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration en nitrates.

Concentration (mg /l)	0	2.215	4.43	11.075	22.15
Absorbance	0	0.144	0.288	0.722	1.441

Annexe 3 : Etude de la rétention des nitrates par la résine Amberlite IRA 410 en batch

Les isothermes d'équilibre

Tableau 2: Isotherme d'équilibre

C_0 (mg/l)	22,15	44,3	88,6	132,9	177,2	221,5
C_e (mg/l)	0,15	1,85	3,84	18,61	39,22	65,06
q_e (mg/g)	21,88	41,99	84,75	114,13	137,82	156,12

Effet du temps de contact

Tableau 3: Pourcentage d'élimination **(%)** pour les différentes concentrations initiales

Temps (min)	C_0=22,15mg/l	C_0=44,3mg/l	C_0=88,6mg/l	C_0=132,9mg/l	C_0=177,2mg/l	C_0=221,5mg/l
0	0	0	0	0	0	0
5	50,10	39,64	32,11	28,96	29,82	24,40
10	61,54	53,19	44,96	43,10	38,26	32,68
15	72,43	63,71	54,51	51,91	48,17	41,09
20	78,99	70,63	63,36	58,05	54,69	46,59
30	85,69	80,66	76,37	69,75	62,52	54,93
40	90,50	86,49	83,54	75,43	67,56	60,57
50	94,55	91,54	89,40	80,06	70,69	64,67
70	98,46	95,08	94,44	85,97	77,82	70,58
90	99,30	95,78	95,65	85,97	77,82	70,58

Effet du diamètre sur la dénitratation par IRA 410

Tableau 4: Capacité de fixation q (t) pour les différents diamètres de la résine

Temps (min)	d=282 µm	d=450µm	d=565µm	d=715µm
0	0	0	0	0
5	31,379	28,456	23,534	16,920
10	41,992	39,839	37,378	33,532
15	52,913	48,299	46,145	43,838
20	59,528	56,144	54,298	52,760
30	66,126	67,665	63,527	61,989
40	73,833	74,017	72,495	66,911
50	78,509	79,217	75,171	68,895
70	81,631	83,677	78,724	72,725
90	81,585	84,754	79,801	73,510

Effet de la vitesse d'agitation sur la dénitratation par IRA 410

Tableau 5: Capacité de fixation q (t) pour les différentes vitesses d'agitation

Temps (min)	N=60tr/min	N=100tr/min	N=200tr/min	N=300tr/min	N=400tr/min	N=500tr/min
0	0	0	0	0	0	0
5	15,997	18,458	23,072	28,456	31,071	31,840
10	21,996	26,303	31,994	39,839	38,454	41,685
15	30,610	34,917	40,762	48,299	46,914	51,529
20	36,301	41,685	47,530	56,144	53,682	59,374
30	46,453	51,837	60,451	67,665	65,065	70,018
40	55,221	60,451	69,434	74,017	71,495	75,263
50	61,373	67,942	75,263	79,217	76,617	78,847
70	65,742	72,695	81,970	83,677	82,001	80,586
90	67,219	75,033	84,339	84,754	83,693	82,154

Effet de la concentration initiale sur la dénitratation par IRA 410

Tableau 6: Capacité de fixation q (t) pour les différentes concentrations initiales

Temps (min)	C_0=22,15mg/l	C_0=44,3mg/l	C_0=88,6mg/l	C_0=132,9mg/l	C_0=177,2mg/l	C_0=221,5mg/l
0	0	0	0	0	0	0
5	11,044	17,381	28,456	38,454	52,913	53,990
10	13,566	23,319	39,839	57,220	67,834	72,295
15	15,966	27,933	48,299	68,911	85,369	90,907
20	17,412	30,963	56,144	77,063	96,906	103,059
30	18,889	35,363	67,665	92,599	110,750	121,517
40	19,950	37,916	74,017	100,136	119,671	133,976
50	20,842	40,131	79,217	106,289	125,209	143,052
70	21,703	41,685	83,677	114,134	137,822	156,126
90	21,888	41,992	84,754	114,134	137,822	156,126

Annexe 4 : Etude dynamique de la dénitratation

Courbe d'étalonnage pour la pompe péristaltique

Tableau 7: Variation de la vitesse rotatoire en fonction du débit d'alimentation

V(trs/min)	0	10	20	30	40	50	60	70
Q(ml/min)	0	15,6	31,34	44,4	62,75	76,8	93,55	110,96

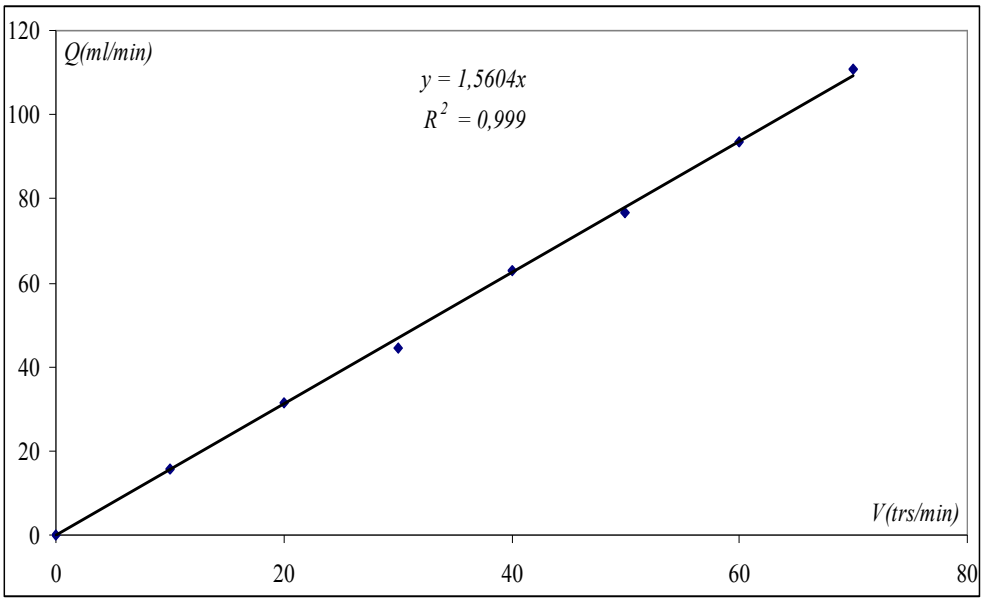


Figure 2: *Courbe d'étalonnage pour la pompe péristaltique*

La porosité du lit de résines

La porosité d'un lit fixe représente le volume vide du lit, c'est le volume accessible à la phase liquide. Ce paramètre est important puisqu'il détermine le temps de séjour moyen de la phase liquide dans le lit de résine. La porosité. Est calculée en utilisant l'expression suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{m}{\rho_P Z S}$$

Avec

m : masse de la résine (mg) ;

Z: la hauteur du lit (cm) ;

S : la section de la colonne (cm^2) ;

ρ_p: masse volumique de la résine (mg/cm^3).

Effet de la concentration initiale sur la courbe de percée

Tableau 8: Rapport de concentration (C/C_0) pour les différentes concentrations initiales

C_0=44,3mg/l		C_0=88,6mg/l		C_0=132,9mg/l		C_0=177,2mg/l		C_0=221,5mg/l	
t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,0027	3	0,0024	5	0,0006	5	0,0006	5	0,0004
10	0,0073	13	0,0031	10	0,0012	10	0,0003	10	0,0002
20	0,0045	23	0,0026	20	0,0008	20	0,0006	20	0,0005
50	0,0066	40	0,0059	50	0,0004	50	0,0011	50	0,0050
80	0,0090	70	0,0020	80	0,0005	80	0,0010	80	0,0084
110	0,0034	100	0,0006	110	0,0008	110	0,0013	110	0,0222
140	0,0041	130	0,0059	140	0,0016	140	0,0036	140	0,0501
170	0,0010	160	0,0010	170	0,0024	170	0,0076	170	0,0948
200	0,0017	190	0,0008	200	0,0061	200	0,0350	200	0,1758
230	0,0128	220	0,0066	230	0,0098	230	0,0748	230	0,2619
260	0,0101	250	0,0069	260	0,0259	260	0,1280	260	0,3780
290	0,0191	270	0,0062	290	0,0564	290	0,2076	290	0,5149
320	0,0149	311	0,0101	320	0,0808	320	0,3162	320	0,6407
350	0,0156	330	0,0141	350	0,1276	350	0,4448	350	0,7630
380	0,0125	360	0,0173	380	0,2031	380	0,6099	380	0,8353
410	0,0202	390	0,0291	410	0,3059	410	0,7080	410	0,8888
440	0,0282	420	0,0638	440	0,3986	440	0,7949	440	0,9298
470	0,0344	450	0,0923	470	0,5028	470	0,8592	470	0,9694
500	0,0494	480	0,1487	500	0,6013	500	0,8983	500	0,9930
530	0,0961	510	0,2326	530	0,7195	530	0,9409	530	0,9951
560	0,1641	540	0,3125	560	0,8053	560	0,9565	560	0,9972
590	0,3062	555	0,3916	590	0,8794	590	0,9834	590	0,9993
620	0,4153	570	0,4667	620	0,9096	620	0,9956	620	0,9986
650	0,5459	600	0,6136	650	0,9420	650	0,9939	650	1
680	0,6491	630	0,7027	680	0,9687	680	0,9973	680	0,9993
710	0,7456	660	0,7814	710	0,9837	710	0,9973	710	1
740	0,8536	690	0,8828	740	0,9884	740	0,9991	740	0,9993
770	0,9198	720	0,9283	770	0,9953	770	1	-	-
800	0,9616	750	0,9597	800	0,9942	800	1	-	-
830	0,9721	780	0,9720	830	0,9953	-	-	-	-
860	0,9825	810	0,9912	860	0,9942	-	-	-	-
890	0,9860	840	0,9930	890	0,9976	-	-	-	-
920	1,0000	870	0,9930	920	0,9965	-	-	-	-
950	0,9965	900	0,9965	950	0,9942	-	-	-	-
980	1,0000	930	0,9930	-	-	-	-	-	-
1010	0,9930	960	0,9965	-	-	-	-	-	-
1040	1,0000	990	0,9982	-	-	-	-	-	-
1070	0,9965	1020	0,9930	-	-	-	-	-	-
1100	1,0000	1050	0,9965	-	-	-	-	-	-

Effet de la hauteur de lit sur la courbe de percée

Tableau 9: Rapport de concentration (C/C_0) pour les différentes hauteurs de lit

Z=2cm		Z=3cm		Z=4cm	
t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0
0	0	0	0	0	0
3	0,0024	5	0,0026	5	0,0013
13	0,0031	10	0,0036	10	0,0012
23	0,0026	20	0,0033	20	0,0020
40	0,0059	50	0,0059	50	0,0045
70	0,0020	80	0,0072	80	0,0095
100	0,0006	110	0,0019	110	0,0022
130	0,0059	140	0,0021	140	0,0027
160	0,0010	170	0,0058	170	0,0041
190	0,0008	200	0,0047	200	0,0052
220	0,0066	230	0,0142	230	0,0075
250	0,0069	260	0,0059	260	0,0061
270	0,0062	290	0,0028	290	0,0073
311	0,0101	320	0,0012	320	0,0036
330	0,0141	350	0,0068	350	0,0089
360	0,0173	380	0,0128	380	0,0073
390	0,0291	410	0,0093	410	0,0089
420	0,0638	440	0,0080	440	0,0097
450	0,0923	470	0,0125	470	0,0113
480	0,1487	500	0,0137	500	0,0109
510	0,2326	530	0,0105	530	0,0130
540	0,3125	560	0,0147	560	0,0141
555	0,3916	590	0,0096	590	0,0115
570	0,4667	620	0,0107	620	0,0120
600	0,6136	650	0,0161	650	0,0122
630	0,7027	680	0,0183	680	0,0136
660	0,7814	710	0,0269	710	0,0153
690	0,8828	740	0,0514	740	0,0158
720	0,9283	770	0,0952	770	0,0144
750	0,9597	800	0,1656	800	0,0136
780	0,9720	830	0,2404	830	0,0162
810	0,9912	860	0,3147	860	0,0171
840	0,9930	890	0,4102	890	0,0164
870	0,9930	920	0,5176	920	0,0155
900	0,9965	950	0,6426	950	0,0157
930	0,9930	980	0,7464	980	0,0263
960	0,9965	1010	0,8556	1010	0,0385
990	0,9982	1040	0,9137	1040	0,0666
1020	0,9930	1070	0,9524	1070	0,1272
1050	0,9965	1100	0,9806	1100	0,1870
-	-	1120	0,9876	1120	0,2549
-	-	1150	0,9911	1150	0,3305
-	-	1180	0,9929	1180	0,4380

-	-	1210	0,9947	1210	0,5479
-	-	1240	0,9806	1240	0,6753
-	-	1270	0,9929	1270	0,7905
-	-	1300	1	1300	0,8691
-	-	-	-	1330	0,9232
-	-	-	-	1360	0,9441
-	-	-	-	1390	0,9755
-	-	-	-	1420	0,9808
-	-	-	-	1450	0,9912
-		-	-	1480	0,9965
-	-	-	-	1510	0,9895
-	-	-	-	1540	0,9947
-	-	-	-	1570	0,9982
-	-	-	-	1600	1
-	-	-	-	1630	1
-	-	-	-	1660	0,9982

Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée

Tableau 10: Rapport de concentration (C/C_0) pour les différents débits d'alimentation

Q=15,6 ml/min		Q=44,4 ml/min		Q=76,8 ml/min	
t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0
0	0	0	0	0	0
3	0,0024	5	0,0013	5	0,0008
13	0,0031	10	0,0019	10	0,0014
23	0,0026	20	0,0031	20	0,0036
40	0,0059	40	0,0075	40	0,0123
70	0,0020	70	0,0089	70	0,0158
100	0,0006	100	0,0006	100	0,0177
130	0,0059	130	0,0059	130	0,0284
160	0,0010	160	0,0097	160	0,0388
190	0,0008	190	0,0113	190	0,0912
220	0,0066	220	0,0284	220	0,2137
250	0,0069	250	0,0403	250	0,3567
270	0,0062	280	0,0569	280	0,5114
311	0,0101	310	0,0959	310	0,6994
330	0,0141	340	0,1395	340	0,8312
360	0,0173	370	0,2208	370	0,9138
390	0,0291	400	0,3263	400	0,9455
420	0,0638	430	0,4597	430	0,9595
450	0,0923	460	0,6206	460	0,9789
480	0,1487	490	0,7552	490	0,9876
510	0,2326	520	0,8426	520	0,9876
540	0,3125	550	0,9388	550	0,9929
555	0,3916	580	0,9702	580	0,9982
570	0,4667	610	0,9877	610	1
600	0,6136	640	0,9965	640	0,9982
630	0,7027	670	1	670	1

660	0,7814	700	0,9930	-	-
690	0,8828	730	0,9965	-	-
720	0,9283	760	0,9982	-	-
750	0,9597	790	0,9965	-	-
780	0,9720	820	0,9930	-	-
810	0,9912	-	-	-	-
840	0,9930	-	-	-	-
870	0,9930	-	-	-	-
900	0,9965	-	-	-	-
930	0,9930	-	-	-	-
960	0,9965	-	-	-	-
990	0,9982	-	-	-	-
1020	0,9930	-	-	-	-
1050	0,9965	-	-	-	-

Annexe 5 : Simulation des courbes de percées

Tableau 11: Rapport de concentration (C/C_0) pour les différentes concentrations initiales

C_0=44,3mg/l		C_0=88,6mg/l		C_0=132,9mg/l		C_0=177,2mg/l		C_0=221,5mg/l	
t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16,7	2,53E-04	16,7	1,06E-04	16,7	-6,92E-05	16,7	0,0027	16,7	9,72E-04
33,3	2,42E-04	33,3	9,54E-05	33,3	-7,59E-05	33,3	0,00252	33,3	0,00135
50	2,31E-04	50	8,51E-05	50	-8,25E-05	50	0,00243	50	0,00271
66,7	2,17E-04	66,7	7,49E-05	66,7	-6,95E-05	66,7	0,00257	66,7	0,00592
83,3	2,00E-04	83,3	6,45E-05	83,3	-9,47E-05	83,3	0,00317	83,3	0,01204
100	1,83E-04	100	5,41E-05	100	-1,01E-04	100	0,0046	100	0,02228
116,7	1,68E-04	116,7	4,39E-05	116,7	-1,08E-04	116,7	0,00737	116,7	0,03784
133,3	1,56E-04	133,3	3,35E-05	133,3	-1,14E-04	133,3	0,01209	133,3	0,05972
150	1,46E-04	150	2,33E-05	150	-1,21E-04	150	0,01948	150	0,08859
166,7	1,36E-04	166,7	1,29E-05	166,7	-1,16E-04	166,7	0,03028	166,7	0,12467
183,3	1,24E-04	183,3	2,60E-06	183,3	-8,13E-05	183,3	0,04521	183,3	0,16773
200	1,08E-04	200	4,30E-05	200	5,77E-05	200	0,06486	200	0,21707
216,7	8,97E-05	216,7	-1,81E-05	216,7	4,69E-04	216,7	0,08964	216,7	0,27161
233,3	7,29E-05	233,3	-2,83E-05	233,3	1,45E-03	233,3	0,11977	233,3	0,33003
250	6,00E-05	250	-3,79E-05	250	3,53E-03	250	1,55E-01	250	0,39073
266,7	5,09E-05	266,7	-4,47E-05	266,7	7,41E-03	266,7	1,96E-01	266,7	0,45225
283,3	4,24E-05	283,3	-7,48E-05	283,3	1,40E-02	283,3	2,40E-01	283,3	0,51312
300	3,13E-05	300	-1,70E-07	300	2,44E-02	300	2,89E-01	300	0,57201
316,7	1,64E-05	316,7	1,39E-04	316,7	3,95E-02	316,7	0,34005	316,7	0,62787
333,3	2,03E-06	333,3	5,17E-04	333,3	6,04E-02	333,3	0,39305	333,3	0,67987
350	1,16E-06	350	1,40E-03	350	8,77E-02	350	0,44679	350	0,72743
366,7	4,42E-05	366,7	3,24E-03	366,7	1,22E-01	366,7	0,50028	366,7	0,77023
383,3	1,99E-04	383,3	6,74E-03	383,3	1,63E-01	383,3	0,55262	383,3	0,80816
400	6,14E-04	400	1,29E-02	400	2,10E-01	400	0,60299	400	0,84132
416,7	1,58E-03	416,7	0,02276	416,7	2,62E-01	416,7	0,65074	416,7	0,86989
433,3	3,60E-03	433,3	0,03781	433,3	3,18E-01	433,3	0,69535	433,3	0,89422
450	7,50E-03	450	0,0593	450	3,78E-01	450	0,73645	450	0,91467
466,7	1,44E-02	466,7	0,08834	466,7	4,38E-01	466,7	0,77385	466,7	0,93168

483,3	2,57E-02	483,3	0,12565	483,3	0,49868	483,3	0,80745	483,3	0,94566
500	4,31E-02	500	0,17137	500	0,55772	500	0,8373	500	0,95703
516,7	6,80E-02	516,7	0,22503	516,7	0,61416	516,7	0,8635	516,7	0,96618
533,3	1,02E-01	533,3	0,28553	533,3	0,66712	533,3	0,88627	533,3	0,97348
550	1,46E-01	550	0,35123	550	0,7159	550	0,90585	550	0,97924
566,7	1,99E-01	566,7	0,42013	566,7	0,76008	566,7	0,92253	566,7	0,98374
583,3	2,61E-01	583,3	0,49005	583,3	0,79947	583,3	0,93659	583,3	0,98723
600	3,30E-01	600	0,55886	600	0,83408	600	0,94833	600	0,9899
616,7	4,04E-01	616,7	0,62466	616,7	0,86402	616,7	0,95806	616,7	0,99192
633,3	4,80E-01	633,3	0,68588	633,3	0,88962	633,3	0,96605	633,3	0,99343
650	5,55E-01	650	0,74139	650	0,91122	650	0,97254	650	0,99455
666,7	6,27E-01	666,7	0,79051	666,7	0,92922	666,7	0,97778	666,7	0,99536
683,3	6,94E-01	683,3	0,83298	683,3	0,94407	683,3	0,98197	683,3	0,99594
700	7,54E-01	700	0,86891	700	0,95618	700	0,98528	700	0,99634
716,7	8,06E-01	716,7	0,89867	716,7	0,96594	716,7	0,98788	716,7	0,99661
733,3	8,50E-01	733,3	0,92285	733,3	0,97374	733,3	0,9899	733,3	0,99677
750	8,87E-01	750	0,9421	750	0,97992	750	0,99145	750	0,99686
766,7	9,16E-01	766,7	0,95717	766,7	0,98475	766,7	0,99262	-	-
783,3	9,39E-01	783,3	0,96876	783,3	0,98851	783,3	0,99349	-	-
800	9,56E-01	800	0,97752	800	0,99141	800	0,99413	-	-
816,7	9,69E-01	816,7	0,98404	816,7	0,99362	-	-	-	-
833,3	9,79E-01	833,3	0,98881	833,3	0,99531	-	-	-	-
850	9,86E-01	850	0,99226	850	0,99658	-	-	-	-
866,7	9,90E-01	866,7	0,99471	866,7	0,99752	-	-	-	-
883,3	9,94E-01	883,3	0,99643	883,3	0,99822	-	-	-	-
900	9,96E-01	900	0,99762	900	0,99875	-	-	-	-
916,7	0,99743	916,7	0,99843	916,7	0,99911	-	-	-	-
933,3	0,99839	933,3	0,99898	933,3	0,99938	-	-	-	-
950	0,99899	950	0,99934	950	0,99958	-	-	-	-
966,7	0,99937	966,7	0,99958	-	-	-	-	-	-
983,3	0,99961	983,3	0,99973	-	-	-	-	-	-
1000	0,99975	1000	0,99982	-	-	-	-	-	-
1016,7	0,99982	1016,7	0,99988	-	-	-	-	-	
1033,3	0,99986	1033,3	0,99991	-	-	-	-	-	-
1050	0,99988	1050	0,99992	-	-	-	-	-	-
1066,7	0,99988	-	-	-	-	-	-	-	-
1083,3	0,99988	-	-	-	-	-	-	-	-
1100	0,99987	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 12: Rapport de concentration (C/C_0) pour les différentes hauteurs de lit

Z=2cm		Z=3cm		Z=4cm	
t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0
0	0	0	0	0	0
16,7	1,06E-04	16,7	2,98E-04	16,7	4,94E-04
33,3	9,54E-05	33,3	2,87E-04	33,3	4,83E-04
50	8,51E-05	50	2,74E-04	50	4,72E-04
66,7	7,49E-05	66,7	2,64E-04	66,7	4,60E-04
83,3	6,45E-05	83,3	2,54E-04	83,3	4,49E-04
100	5,41E-05	100	2,44E-04	100	4,38E-04
116,7	4,39E-05	116,7	2,33E-04	116,7	4,27E-04
133,3	3,35E-05	133,3	2,25E-04	133,3	4,16E-04
150	2,33E-05	150	2,13E-04	150	4,05E-04
166,7	1,29E-05	166,7	2,01E-04	166,7	3,94E-04
183,3	2,60E-06	183,3	1,91E-04	183,3	3,83E-04
200	4,30E-05	200	1,78E-04	200	3,72E-04
216,7	-1,81E-05	216,7	1,67E-04	216,7	3,61E-04
233,3	-2,83E-05	233,3	1,58E-04	233,3	3,50E-04
250	-3,79E-05	250	1,49E-04	250	3,39E-04
266,7	-4,47E-05	266,7	1,38E-04	266,7	3,28E-04
283,3	-7,48E-05	283,3	1,30E-04	283,3	3,17E-04
300	-1,70E-07	300	1,19E-04	300	3,06E-04
316,7	1,39E-04	316,7	1,07E-04	316,7	2,95E-04
333,3	5,17E-04	333,3	9,63E-05	333,3	2,85E-04
350	1,40E-03	350	8,59E-05	350	2,74E-04
366,7	3,24E-03	366,7	7,24E-05	366,7	2,63E-04
383,3	6,74E-03	383,3	6,32E-05	383,3	2,53E-04
400	1,29E-02	400	5,47E-05	400	2,42E-04
416,7	0,02276	416,7	4,44E-05	416,7	2,31E-04
433,3	0,03781	433,3	3,40E-05	433,3	2,20E-04
450	0,0593	450	2,74E-05	450	2,10E-04
466,7	0,08834	466,7	1,81E-05	466,7	1,99E-04
483,3	0,12565	483,3	1,29E-05	483,3	1,88E-04
500	0,17137	500	2,25E-05	500	1,78E-04
516,7	0,22503	516,7	5,75E-05	516,7	1,67E-04
533,3	0,28553	533,3	1,45E-04	533,3	1,57E-04
550	0,35123	550	3,44E-04	550	1,46E-04
566,7	0,42013	566,7	7,41E-04	566,7	1,36E-04
583,3	0,49005	583,3	1,47E-03	583,3	1,25E-04
600	0,55886	600	2,76E-03	600	1,15E-04
616,7	0,62466	616,7	4,89E-03	616,7	1,04E-04
633,3	0,68588	633,3	8,28E-03	633,3	9,41E-05
650	0,74139	650	1,34E-02	650	8,41E-05
666,7	0,79051	666,7	2,09E-02	666,7	7,48E-05
683,3	0,83298	683,3	3,14E-02	683,3	6,70E-05
700	0,86891	700	4,56E-02	700	6,23E-05
716,7	0,89867	716,7	6,42E-02	716,7	6,43E-05
733,3	0,92285	733,3	8,77E-02	733,3	7,94E-05

750	0,9421	750	1,16E-01	750	1,19E-04
766,7	0,95717	766,7	1,51E-01	766,7	2,04E-04
783,3	0,96876	783,3	1,90E-01	783,3	3,65E-04
800	0,97752	800	2,35E-01	800	6,52E-04
816,7	0,98404	816,7	2,84E-01	816,7	0,00114
833,3	0,98881	833,3	3,37E-01	833,3	0,00193
850	0,99226	850	0,39253	850	0,00318
866,7	0,99471	866,7	0,44939	866,7	0,00507
883,3	0,99643	883,3	0,50652	883,3	0,00785
900	0,99762	900	0,56275	900	0,01182
916,7	0,99843	916,7	0,61703	916,7	0,01732
933,3	0,99898	933,3	0,66845	933,3	0,02474
950	0,99934	950	0,7163	950	0,03451
966,7	0,99958	966,7	0,76005	966,7	0,04704
983,3	0,99973	983,3	0,7994	983,3	0,06274
1000	0,99982	1000	0,83421	1000	0,08198
1016,7	0,99988	1016,7	0,86453	1016,7	0,10504
1033,3	0,99991	1033,3	0,89054	1033,3	0,13209
1050	0,99992	1050	0,91254	1050	0,16319
-	-	1066,7	0,93087	1066,7	0,19824
-	-	1083,3	0,94595	1083,3	0,23702
-	-	1100	0,95819	1100	0,27913
-	-	1116,7	0,96799	1116,7	0,32406
-	-	1133,3	0,97574	1133,3	0,37118
-	-	1150	0,98181	1150	0,41979
-	-	1166,7	0,98649	1166,7	0,46914
-	-	1183,3	0,99006	1183,3	0,51845
-	-	1200	0,99276	1200	0,567
-	-	1216,7	0,99477	1216,7	0,61409
-	-	1233,3	0,99626	1233,3	0,65913
-	-	1250	0,99734	1250	0,70162
-	-	1266,7	0,99812	1266,7	0,74115
-	-	1283,3	0,99868	1283,3	0,77747
-	-	1300	0,99908	1300	0,81041
-	-	-	-	1316,7	0,83992
-	-	-	-	1333,3	0,86604
-	-	-	-	1350	0,88888
-	-	-	-	1366,7	0,90863
-	-	-	-	1383,3	0,92553
-	-	-	-	1400	0,93982
-	-	-	-	1416,7	0,95178
-	-	-	-	1433,3	0,96169
-	-	-	-	1450	0,96981
-	-	-	-	1466,7	0,97641
-	-	-	-	1483,3	0,98171
-	-	-	-	1500	0,98593
-	-	-	-	1516,7	0,98926
-	-	-	-	1533,3	0,99186

-	-	-	-	1550	0,99388
-	-	-	-	1566,7	0,99543
-	-	-	-	1583,3	0,9966
-	-	-	-	1600	0,99749
-	-	-	-	1616,7	0,99816
-	-	-	-	1633,3	0,99865
-	-	-	-	1650	0,99901
-	-	-	-	1666,7	0,99927

Tableau 13: Rapport de concentration (C/C_0) pour les différents débits d'alimentation

Q=15,6 ml/min		Q=44,4 ml/min		Q=76,8 ml/min	
t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0	t (min)	C/C_0
0	0	0	0	0	0
16,7	1,06E-04	16,7	7,77E-06	16,7	-8,48E-05
33,3	9,54E-05	33,3	-1,99E-06	33,3	-9,47E-05
50	8,51E-05	50	-1,28E-05	50	-1,05E-04
66,7	7,49E-05	66,7	-2,44E-05	66,7	-1,16E-04
83,3	6,45E-05	83,3	-3,51E-05	83,3	-1,25E-04
100	5,41E-05	100	-4,47E-05	100	-9,74E-05
116,7	4,39E-05	116,7	-5,40E-05	116,7	2,31E-04
133,3	3,35E-05	133,3	-6,49E-05	133,3	1,92E-03
150	2,33E-05	150	-7,62E-05	150	7,51E-03
166,7	1,29E-05	166,7	-8,39E-05	166,7	2,13E-02
183,3	2,60E-06	183,3	-6,93E-05	183,3	0,04833
200	4,30E-05	200	3,69E-05	200	0,09299
216,7	-1,81E-05	216,7	4,47E-04	216,7	0,15712
233,3	-2,83E-05	233,3	0,00167	233,3	0,23918
250	-3,79E-05	250	0,00467	250	0,33454
266,7	-4,47E-05	266,7	0,011	266,7	0,43661
283,3	-7,48E-05	283,3	0,02274	283,3	0,53838
300	-1,70E-07	300	0,04227	300	0,63373
316,7	1,39E-04	316,7	0,07181	316,7	0,71829
333,3	5,17E-04	333,3	0,11296	333,3	0,79136
350	1,40E-03	350	0,16623	350	0,84746
366,7	3,24E-03	366,7	0,23081	366,7	0,89228
383,3	6,74E-03	383,3	0,30465	383,3	0,92588
400	1,29E-02	400	0,3847	400	0,95023
416,7	0,02276	416,7	0,46741	416,7	0,96736
433,3	0,03781	433,3	0,54918	433,3	0,97906
450	0,0593	450	0,62681	450	0,98686
466,7	0,08834	466,7	0,69781	466,7	0,99193
483,3	0,12565	483,3	0,76054	483,3	0,99515
500	0,17137	500	0,81422	500	0,99715
516,7	0,22503	516,7	0,85879	516,7	0,99836
533,3	0,28553	533,3	0,89479	533,3	0,9991
550	0,35123	550	0,9231	550	0,99951
566,7	0,42013	566,7	0,94484	566,7	0,99975
583,3	0,49005	583,3	0,96114	583,3	0,99989

600	0,55886	600	0,97309	600	0,99996
616,7	0,62466	616,7	0,98169	616,7	0,99999
633,3	0,68588	633,3	0,98774	633,3	1
650	0,74139	650	0,99193	650	1,00001
666,7	0,79051	666,7	0,99477	666,7	0,99999
683,3	0,83298	683,3	0,99667	683,3	1
700	0,86891	700	0,99791	700	0,99999
716,7	0,89867	716,7	0,99871	-	-
733,3	0,92285	733,3	0,99922	-	-
750	0,9421	750	0,99954	-	-
766,7	0,95717	766,7	0,99973	-	-
783,3	0,96876	783,3	0,99984	-	-
800	0,97752	800	0,99991	-	-
816,7	0,98404	816,7	0,99994	-	-
833,3	0,98881	833,3	0,99996	-	-
850	0,99226	850	0,99997	-	-
866,7	0,99471	866,7	0,99996	-	-
883,3	0,99643	883,3	0,99996	-	-
900	0,99762	900	0,99995	-	-
916,7	0,99843	-	-	-	-
933,3	0,99898	-	-	-	-
950	0,99934	-	-	-	-
966,7	0,99958	-	-	-	-
983,3	0,99973	-	-	-	-
1000	0,99982	-	-	-	-
1016,7	0,99988	-	-	-	-
1033,3	0,99991	-	-	-	-
1050	0,99992	-	-	-	-