4 ADSORPTION PHYSIQUE

4.1 Mécanisme de l'adsorption physique

L'adsorption est un phénomène de fixation des molécules d'un adsorbat, gazeux ou liquide, à la surface d'un adsorbant solide. La désorption est le phénomène réversible de l'adsorption.

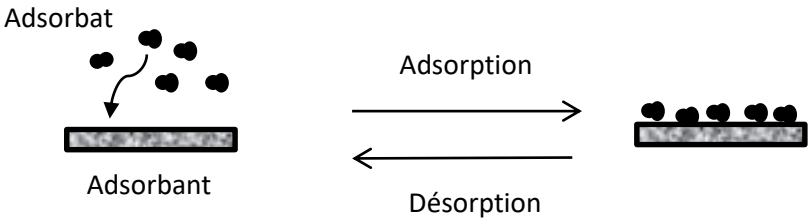
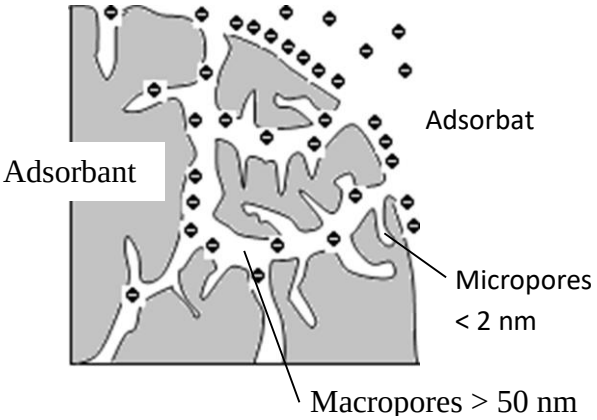


Figure 4.1 Schéma du mécanisme d'une adsorption physique.

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures aux forces intra moléculaires dans le fluide alors les molécules se condensent à la surface du solide. Si l'adsorbant est poreux l'adsorbat peut pénétrer dans les interstices.



La porosité due aux macropores et micropores contribue à conférer à l'adsorbant une de ces principales caractéristiques sa surface spécifique. Elle est exprimée en $m^2.g^{-1}$ et permet d'apprécier sa capacité d'adsorption.

Figure 4.2 Schéma simplifié d'un adsorbant.

L'adsorption physique est spontanée et exothermique. L'adsorption est donc favorisée aux basses températures. Les forces d'interaction de l'ordre de 30 à 40 $kJ.mol^{-1}$ sont des forces de type Van der Waals.

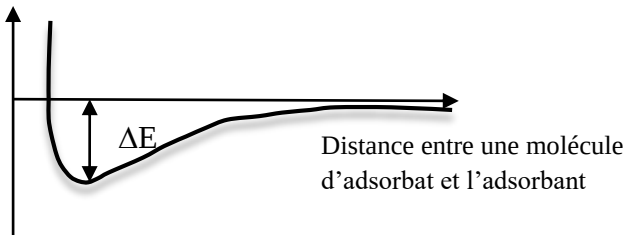
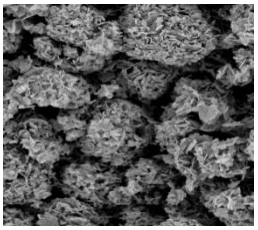


Figure 4.3 Diagramme énergétique d'une adsorption physique.

4.2 Adsorbants

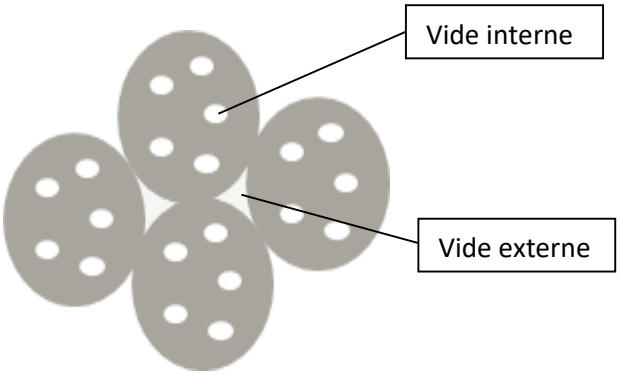
Ce sont en général des matières possédant une grande capacité d'adsorption donc une grande surface spécifique.



Les zéolites en exemple se distinguent par leurs structures cristallines avec des micropores réguliers de taille comprise entre 0,3 et 0,8 nm. Cette caractéristique justifie l'appellation pour ces adsorbants de tamis moléculaires.

Figure 4.4 Exemple de structure cristalline d'une zéolite.

Tous les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés physiques.



La porosité interne est le rapport entre le volume total des espaces vides et le volume total du milieu poreux.

$$\varphi = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \quad \text{(Eq 4.1)}$$

La fraction de vide (ε) externe correspond au taux de vide laissé entre les grains de solide

Figure 4.5 Porosité interne et fraction de vide.

La masse volumique apparante d'une couche d'adsorbant en vrac est représenté par ρ_a.

La masse volumique des particules est donc : $\rho_p = \frac{\rho_a}{1-\varepsilon}$ (Eq 4.2)

La masse volumique de la matière étant : $\rho = \frac{\rho_p}{1-\varphi}$ (Eq 4.3)

La surface spécifique des pores σ est exprimée en $m^2.g^{-1}$ pour un rayon moyen des pores $\overline{r}$ exprimé en m.

Une relation empirique permet de lier, $\overline{r}$,avec ρ_p et φ pour estimer σ : $\sigma = \frac{3\times\varphi}{\rho_p\times\overline{r}}$ (Eq 4.4)

Le tableau suivant donne un aperçu des caractéristiques de quelques adsorbants.

Adsorbants	Surface spécifique $m^2.g^{-1}$	Taille des pores nm	Porosité	Masse volumique apparente $kg.m^{-3}$
Charbon actif	400 à 2000	1 à 4	0,4 à 0,8	300 à 600
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	500 à 700
Gels de silice	600 à 800	2 à 5	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0,3 à 0,6	800 à 950
A base de polymères	100 à 700	4 à 2	0,4 à 0,6	400 à 700

4.3 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet d'estimer la quantité adsorbée en fonction du temps.

4.3.1 Facteurs influents la cinétique d'une adsorption

La cinétique d'adsorption est dépendante de différents facteurs comme:

- La concentration du soluté.
- La surface spécifique de l'adsorbant.
- La granulométrie de l'adsorbant.
- La taille des molécules à adsorber.
- La température.
- L'agitation.

Plusieurs modèles du mécanisme d'adsorption sont proposés sur la base du mode de transfert de l'adsorbat vers l'adsorbant.

4.3.2 Modèle de Blanchard ou de pseudo-second ordre

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} \times t \quad \text{(Eq 4.5)}$$

La vitesse initiale d'adsorption (h) est donnée par : $h = k_2 \times q_e^2$ (Eq 4.6)

Avec : q quantité adsorbée au temps (t) en $mg.g^{-1}$,
q_e quantité adsorbée à l'équilibre en $mg.g^{-1}$,
t en min, k_2 constante de vitesse d'adsorption en $g.mg^{-1}.min^{-1}$,
h constante de vitesse initiale d'adsorption en $mg.g^{-1}.min^{-1}$.

4.3.3 Modèle de Boyd

Boyd propose un modèle basé sur l'étape limitante de diffusion dans les pores.

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\exp(-Bt) \quad \text{(Eq 4.7)} \qquad Bt = -0{,}4977 - \ln\left(1 - \frac{q}{q_e}\right) \quad \text{(Eq 4.8)}$$

Avec : q quantité adsorbée au temps (t) en $mg.g^{-1}$,
q_e quantité adsorbée à l'équilibre en $mg.g^{-1}$,

Si le tracé de Bt en fonction du temps est une droite passant par l'origine l'adsorption est contrôlée par une diffusion dans les pores.

4.3.4 Modèle de Lagergren ou pseudo-premier ordre

Ce modèle est applicable dans le cas d'un système liquide-solide.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \times (q_e - q) \quad \text{(Eq 4.9)}$$

L'intégration entre q=0 au temps t=0 et q=q au temps t=t donne :

$$ln \times \frac{q_e - q}{q_e} = k_1 \times t \quad \text{(Eq 4.10)}$$

Avec : k_1 constante de vitesse d'adsorption en min^{-1},
q quantité adsorbée au temps (t) en $mg.g^{-1}$,
q_e quantité adsorbée à l'équilibre en $mg.g^{-1}$,
t en min.

4.3.5 Modèle de Boyd

L'équation de Weber et Morris permet de déterminer la vitesse de diffusion dans les pores

$$q = k_d \times t^{1/2} + C_d \quad \text{(Eq 4.11)}$$

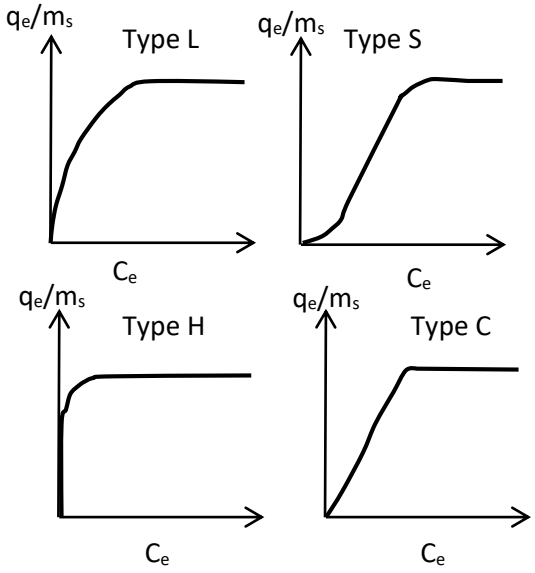
Avec : k_d constante de diffusion dans les pores en $mg.g^{-1}min^{-1/2}$,
C_d ordonnée à l'origine en $mg.g^{-1}$,
t en min.

4.4 Isothermes d'adsorption

Les isothermes permettent de déterminer à température constante la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour un adsorbat donné. Par leur lecture on peut estimer approximativement la quantité d'adsorbant nécessaire pour atteindre un certain rendement de traitement.
Les isothermes sont des courbes mettant en relation la quantité de polluants adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution.

4.4.1 Isothermes en phases liquides

Une isotherme pour phase liquide est la quantité de matière adsorbée par unité de masse d'adsorbant par rapport à la concentration résiduelle dans la solution : $\frac{q_e}{m_s} = f(C_e)$
Les formes caractéristiques des isothermes en phase liquide ont été classifiées par Giles en quatre principaux types :



La forme de type (L) dite de Langmuir signifie qu'il n'y a pas de forte compétition entre l'adsorbat et le solvant pour occuper la surface de l'adsorbant.

La forme de type (H) signifie une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Figure 4.6 Diverses formes d'isothermes en phase liquide.

4.4.2 Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption

I volumes (V) de solution de concentration C_0 d'adsorbat sont mis en contact, sous une agitation vive, constante et à température constante, avec différentes masses (m_i) d'adsorbant. La concentration de l'adsorbat dans la phase liquide diminue jusqu'à une valeur d'équilibre Ce. Un bilan permet de déterminer la masse (q_e) de matière adsorbée pour chaque essai.

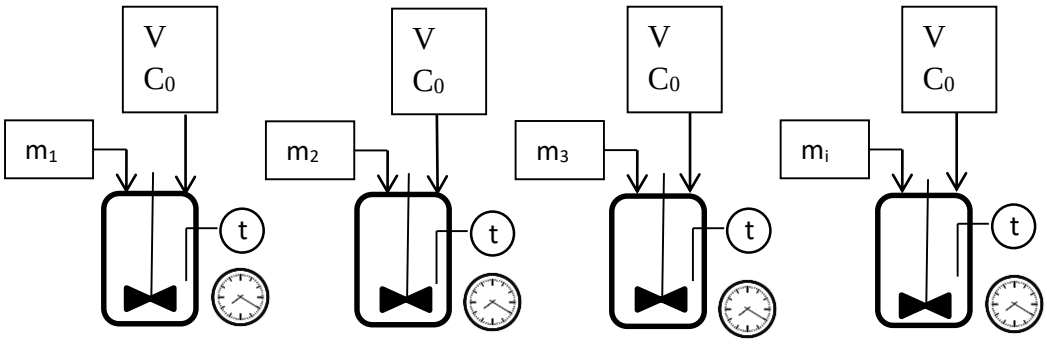


Figure 4.7 Schéma expérimental des isothermes d'adsorption en phase liquide.

A l'équilibre nous pouvons déterminer pour chaque échantillon la masse de matière adsorbée par l'adsorbant.

$$\boldsymbol{m_e = (C_0 - C_e) \times V} \quad \text{(Eq 4.12)}$$

$\boldsymbol{q_e = \frac{m_e}{W}}$ représente, à l'équilibre, le rapport entre la quantité adsorbée et la masse d'adsorbant. q_e généralement s'exprime en kg/kg mais aussi en mg/g.

Plusieurs auteurs proposent des modèles basés sur la relation combinant le principe de conservation de la matière et le principe thermodynamique de la loi d'action de masse.

4.4.3 Modèle expérimental d'isotherme d'adsorption de Langmuir

$$\boldsymbol{q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}} \quad \rightarrow \quad \boldsymbol{\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m \times C_e} + \frac{1}{q_m}} \quad \boldsymbol{ou} \quad \boldsymbol{\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m \times} + \frac{C_e}{q_m}} \quad \text{(Eq 4.13)}$$

q_e en mg ou kg adsorbés par g ou kg d'adsorbant est la capacité d'adsorption à l'équilibre.
q_m en mg ou kg adsorbés par g ou kg d'adsorbant est la capacité d'adsorption maximale.
K_L est la constante de Lagmuir. Elle est liée à la thermodynamique du système.
C_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la solution.
On peut constater que sous sa forme linéaire la relation de Langmuir permet de déterminer le coefficient K_L à partir des résultats expérimentaux.

4.4.4 Modèle expériental de Freundlich

$$\boldsymbol{q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}}} \quad \text{(Eq 4.14)}$$

q_e en mg adsorbés par g d'adsorbant est la capacité d'adsorption à l'équilibre.
C_e est la concentration à l'équilibre après adsorption.
K_F, n sont des constantes.

En prenant les logarithmes, on obtient $\boldsymbol{\log(q_e) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e}$ (Eq 4.15)

Ceci est l'équation d'une droite dont la pente est de 1/n et dont l'intersection est K_F lorsque C_e=1. Les isothermes pour les liquides contenant plusieurs composants peuvent présenter une ligne avec des pentes différentes.

4.5 Paramètres thermodynamiques d'une adsorption

4.5.1 Enthalpie libre

Les paramètres thermodynamiques ΔG0, ΔH0 et ΔS0 d'une adsorption sont déterminés à partir des équations suivantes.

Pour l'enthalpie l'équation de Clausius Clapeyon : $\frac{d \ln P}{d T} = \frac{\Delta H_0}{R \times T^2}$ (Eq 4.16)

Pour l'enthalpie libre : $\Delta G_0 = -R \times T \times ln(K_L)$ (Eq 4.17)

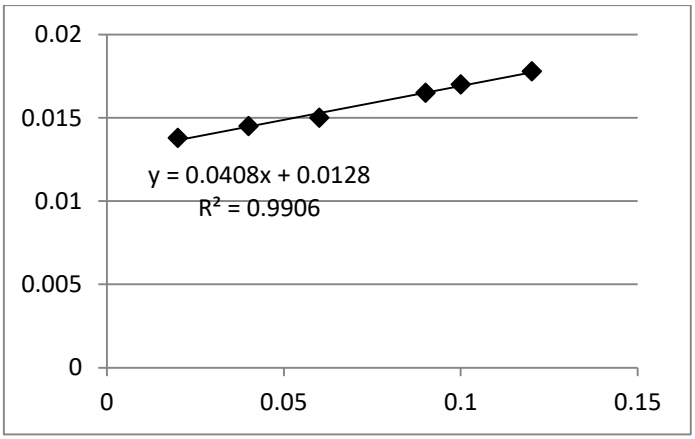
Et pour l'entropie : $\Delta S_0 = \frac{(\Delta H_0 - \Delta G_0)}{T}$ (Eq 4.18)

où ΔH_0 est l'enthalpie standard d'adsorption en $J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$ à 298 K,
ΔG_0 est l'enthalpie libre standard d'adsorption en $J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$ à 298 K,
ΔS_0 est l'entropie standard d'adsorption en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ou $J.g^{-1}.K^{-1}$,
R : constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ou $J.g^{-1}.K^{-1}$,
P la pression en Pa,
T : température en K,
K_L : constante issue de Langmuir en $L.mol^{-1}$ ou $L.g^{-1}$.

La constante K_L est issue de la linéarisation du modèle d'isotherme de Langmuir.

Ce qui permet d'écrire $\ln K_L = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{R \times T}$ (Eq 4.19)

Par exemple on réalise une série d'essais d'adsorption d'un colorant sur charbon actif. Le temps de contact avec une masse, **m**, d'adsorbant est de deux heures sous agitation à 25°C. Pour chaque essai la solution de colorant est de concentration variable de 20 à 120 mg/L. L'équation (Eq 4.13) permet d'obtenir les valeurs de q_m et K_L.



$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \times C_e + \frac{1}{K_L \times q_m}$$

$$\frac{1}{q_m} = 0{,}0408 \rightarrow$$

$$q_m = 24{,}5 \text{ g.kg}^{-1}$$

Lorsque x=0 alors

$$\frac{1}{K_L \times q_m} = 0{,}0128$$

$$\rightarrow K_L = 3{,}19 \text{ L.g}^{-1}$$

Figure 4.8 Linéarisation de l'équation de Langmuir pour le système adsorbant/adsorbât étudié. Temps de contact de 2h; température 25°C ; concentrations de 20 à 120 mg/L.

Suivant (Eq 4.17) $\Delta G_0 = -R \times T \times ln(K_L) = -8{,}32 \times 298 \times \ln 3{,}19 = -2876\, J.g^{-1}$

ΔG_0 est inférieure à 0 l'opération d'adsorption est donc spontannée à la température de 25°C.

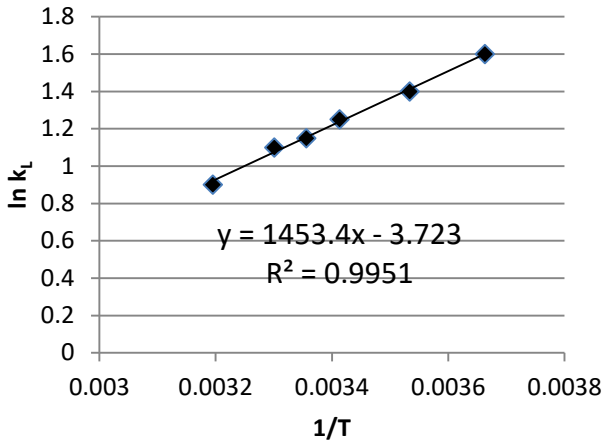
4.5.2 Enthalpie et entropie d'adsorption

L'enthalpie d'adsorption est la chaleur libérée ou absorbée pendant le processus d'adsorption d'une quantité unitaire de soluté en masse ou en mole. Dans la majorité des cas, l'adsorption est un processus exothermique, ce qui rend l'adsorption un procédé, nous l'avons vu, thermodynamiquement favorable.

T	1/T	ln k_L	$\Delta G_T\, J.g^{-1}$
273	0,0036	1,6	-3637
283	0,0035	1,4	-3338
293	0,0034	1,25	-3038
298	0,00335	1,15	-2888
303	0,00330	1,1	-2739
313	0,00319	0,9	-2439

Pour étudier l'effet de la température sur le système adsorbat/adsorbant on réalise à des températures différentes et le même temps, **t**, de contact, d'une masse de solution fixée de concentration identique sur une masse, **m**, donnée d'adsorbat.

Le tracé de ln k_L = f (1/T) suivant (Eq 4.17) permet de déterminer l'enthalpie libre à la température T : ΔG_T.



$$\ln K_L = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{R} \times \frac{1}{T}$$

$$\frac{\Delta S_0}{R} = -3{,}723$$

$$\Delta S_0 = -30{,}97\ J.g^{-1}.K^{-1}$$

$$-\frac{\Delta H_0}{R} = 1453$$

$$\Delta H_0 = -12089\ J.g^{-1}$$

Figure 4.9 Détermination de l'enthalpie libre D G_T en fonction de la température. Temps de contact de 2h, température 25°C ; concentrations de 50 mg/L, pour un volume de solution et une masse d'adsorbat fixés.

Le phénomène est donc très exothermique ce qui en pratique. Les quantités adsorbées étant faibles dans les opérations discontinues l'énergie émise, est adsorbée par le système et l'élévation de température est négligeable. Il en est de même dans le cas des opérations dynamiques en milieux liquide. Pour les adsorptions dynamiques en milieux gazeux l'adsorption d'énergie est moins naturelle il faut donc éviter la formation de points chauds pouvant entrainer la décomposition de l'adsorbat avec risque d'inflammation.

4.6 Bilan matière d'une opération élémentaire

Lorsque l'on met en présence un volume de solution (V) au contact d'une masse d'adsorbant (W) jusqu'à équilibre de l'échange nous pouvons suivant le schéma de principe :

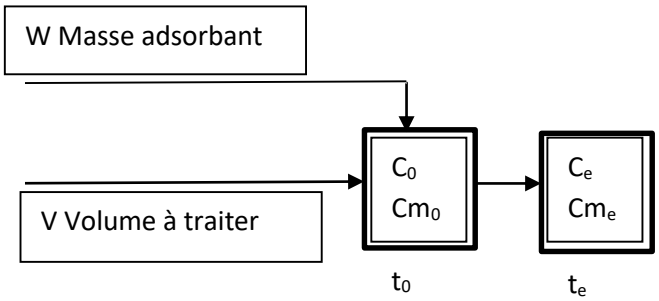


Figure 4.10 Schéma de principe d'une opération élémentaire d'adsorption

C_i Concentration massique de l'adsorbat dans la solution au temps t_i.
Cm_i Concentration massique de l'adsorbat dans l'adsorbant au temps t_i.
En adsorption C_i et Cm_i étant faible on peut considérer W et V constant pendant toute l'opération ce qui permet d'écrire la loi de conservation de la matière aux temps t_0 et t_e.

$$\mathbf{W \times C_{m0} + V \times C_0 = W \times C_{me} + V \times C_e} \quad \text{(Eq 4.20)}$$

4.7 Taux de distribution

Le taux de distribution représente, à l'équilibre, le rapport entre la quantité maximale de soluté adsorbable par un adsorbant pur et la quantité maximale de soluté pouvant être présent dans la solution.

$$\mathbf{T} = \frac{C_{me_{maxi}} \times \mathbf{W}}{\mathbf{C}_{e_{maxi}} \times \mathbf{V}} \quad \text{(Eq 4.21)}$$

$\boldsymbol{C_{me_{maxi}}}$ Représente la quantité maximale adsorbable par unité de masse d'adsorbant pur.
$\mathbf{C}_{e_{maxi}}$ Représente la concentration maximale d'adsorbat dans la solution en kg.m^{-3}.
W Masse d'adsorbant en kg.
V Volume de solution en m^3.

4.8 Concentrations adimentionnelles ou réduites.

Les isothermes d'adsorptions peuvent être souvent représentées par les concentrations adimentionnelles définies par rapport aux concentrations de référence dans le liquide et le solide. Nous avons ainsi :

La concentration adimentionnelle de l'adsorbat dans le liquide définie par $\boldsymbol{X} = \frac{\boldsymbol{C}}{\boldsymbol{C_0}}$ est comprise entre 0 et 1.

La concentration adimentionnelle de l'adsorbat dans le solide définie par $\boldsymbol{Y} = \frac{\boldsymbol{q}}{\boldsymbol{q_m}}$ est comprise entre 0 et 1.

4.9 Facteur de séparation.

Le facteur de séparation se défini, à l'équilibre, par rapport aux concentrations adimentionnelles par :

(Eq 4.22) $$\boldsymbol{R} = \frac{\boldsymbol{X} \times (\mathbf{1} - \boldsymbol{Y})}{\boldsymbol{Y} \times (\mathbf{1} - \boldsymbol{X})} \Rightarrow \begin{cases} \boldsymbol{Y} = \dfrac{\boldsymbol{X}}{\boldsymbol{R} + (\mathbf{1} - \boldsymbol{R}) \times \boldsymbol{X}} \\ \boldsymbol{X} = \dfrac{\boldsymbol{R} \times \boldsymbol{Y}}{\mathbf{1} + (\boldsymbol{R} - \mathbf{1}) \times \boldsymbol{Y}} \end{cases}$$

Si l'isotherme suit la loi de Langmuir alors : $\boldsymbol{R_L} = \frac{\mathbf{1}}{(\mathbf{1} + \boldsymbol{K_L} \times \boldsymbol{C_0})}$ (Eq 4.23)

Lorsque $\boldsymbol{R_L}$ est compris entre 0 et 1 l'isotherme d'adsorption est favorable et linéaire **si** $\boldsymbol{R_L} = \mathbf{1}$ **.** L'adsorption est défavorable si $\boldsymbol{R_L} > \mathbf{1}$ et irréversible si $\boldsymbol{R_L} = \mathbf{0}$**.**

4.10 Adsorption dynamique en phase liquide.

L'adsorption dynamique est réalisée dans un système ouvert la solution traversant une colonne remplie d'adsorbant. La solution se déplaçant dans le lit de hauteur Z sature au fur et à mesure l'adsorbant. La zone de transfert Z_0 se déplace jusqu'à la sortie du système. La capacité d'adsorption dynamique est déterminée en traçant la courbe dite de « percée ».

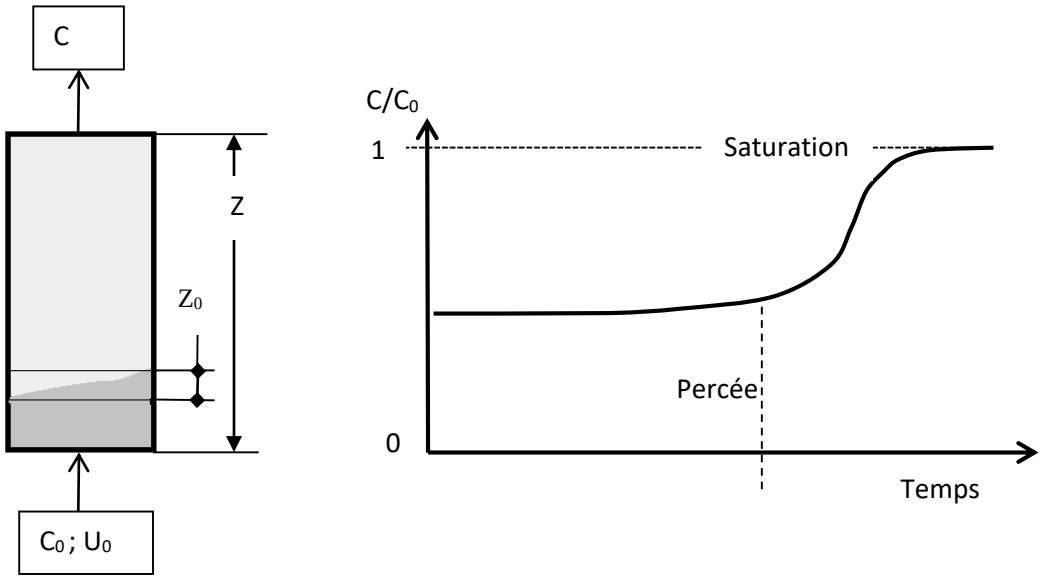


Figure 4.11 Principe d'une adsorption dynamique en milieu liquide

C_0 Concentration de la solution de l'adsorbat à l'entrée de la colonne.
C Concentration de la solution de l'adsorbat à la sortie de la colonne.
Z Hauteur du lit d'adsorbat.
Z_0 Hauteur de la zone de transfert.
N_0 Capacité maximale d'adsorption de la phase solide en kg/kg.
U_0 Vitesse de passage de la solution dans l'adsorbat $m.h^{-1}$.
K Constante cinétique en $m^3.kg^{-1}.h^{-1}$.
t Temps en h.
t_p Temps de percée en h.

Une relation dérivée d'Adams-Bohart peut modéliser le phénomène d'adsorption dynamique:

$$ln \times \left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K \times Z \times N_0}{U_0} - K \times C_0 \times t \qquad \text{(Eq 4.24)}$$

La relation utilisée par Hutchins en 1973 permet, elle, la détermination du temps de percée suivant :

$$t_p = \frac{N_0}{C_0 \times U_0} \times (Z - Z_0) \qquad \text{(Eq 4.25)}$$

ETUDE DE CAS EC4.1
TRAITEMENT D'UNE EAUX CONTAMINEE PAR UN COLORANT.

L'eau rejetée d'une usine de teinture textile qui renferme de 25 à 90 mg.L^{-1} d'un colorant très soluble dans l'eau est traité par du charbon actif en poudre.
Sous forme de poudre le charbon actif a une granulométrie moyenne de 15 10^{-6} m. Insoluble dans l'eau sa masse volumique apparente de 400 kg.m^{-3} est réellement d'environ 2000 kg.m^{-3} et présente donc une tendance à la sédimentation.

EC 4.1.1 Premier essai de décontamination

Dans un premier essai on traite, par 600g de charbon actif, à la température de 25°C, et sous agitation 200 litres d'eau renfermant 50 mg.L^{-1} de colorant.

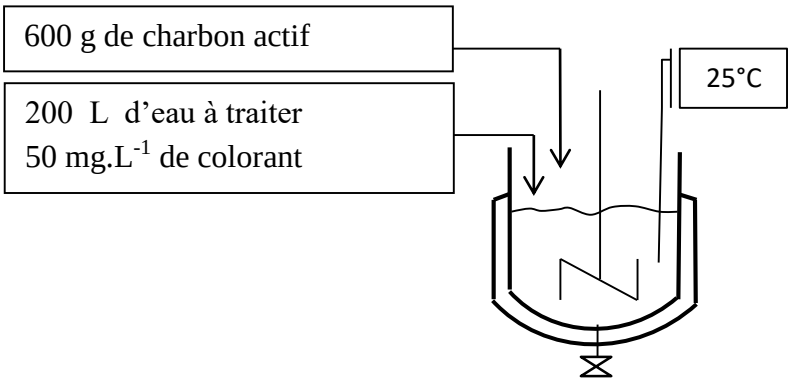


Figure 4.12 Essai d'adsorption discontinue d'un colorant par le charbon actif.

Le suivi de la concentration en colorant en fonction du temps s'effectue par spectroscopie.

Temps en min	Concentration en mg.L-1
0	50
25	29
50	22,5
100	17,5
200	15
300	14
400	13,5
450	13,5

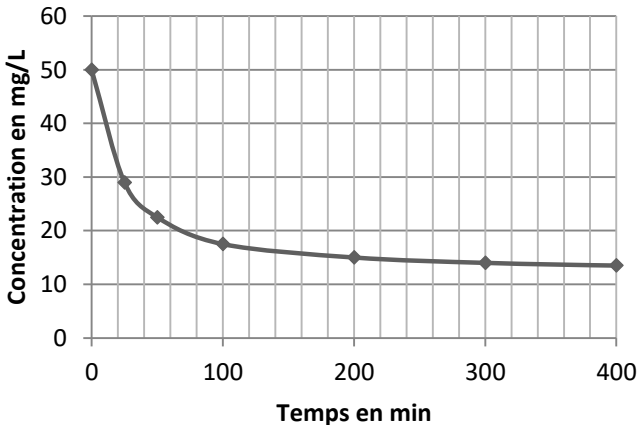


Figure 4.13 Evolution de la concentration du colorant en fonction du temps lors de l'adsorption discontinue à 25°C par le charbon actif.

EC 4.1.2 Modélisation suivant Blanchard

La masse d'adsorbant utilisé étant de 600g pour 200 litres de solution les résultats de la figure 4.6 permettent d'établir la capacité d'adsorption de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat en fonction du temps.
La capacité d'adsorption de l'adsorbant au temps= 25 minutes :

$$q = \frac{volume\ traité \times (concentration\ initiale - concentration\ au\ temps\ t)}{Masse\ d'adsorbant}$$

$$q = \frac{200\ \times (50 - 29)}{600} = 7\ \text{mg/g}$$

Temps en min	Capacité d'adsorption (q en mg/g)
0	0
25	7
50	9,16
100	10 ,83
200	11,6
300	12
400	12,16
450	12,18

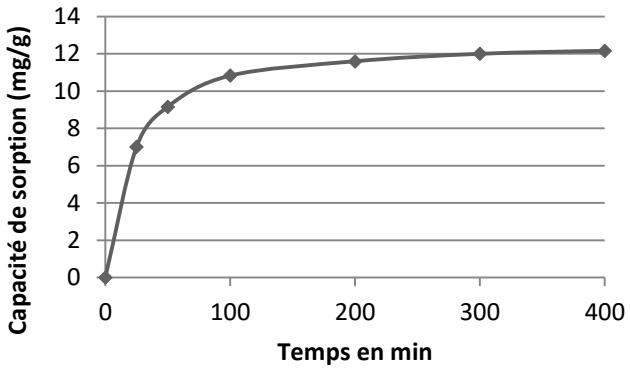
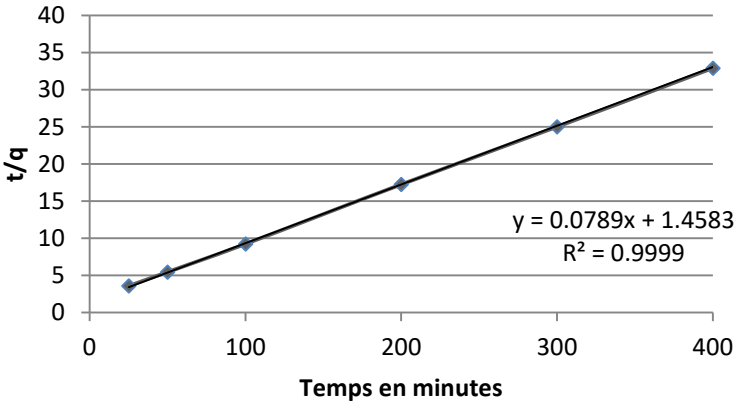


Figure 4.14 Evolution à 25°C de la capacité d'adsorption du colorant par le charbon actif en fonction du temps.



Suivant (Eq 4.5)

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} \times t$$

Figure 4.15 Modèle de Blanchard appliqué à l'adsorption, à 25°C, du colorant par le charbon actif pour une solution de concentration initiale égale à 50 $mg.L^{-1}$ et un rapport de charbon actif sur le volume de solution égal à 3 $g.L^{-1}$.

Nous avons bien une fonction affine dont nous pouvons extraire (h) la constante de vitesse initiale d'adsorption et (q_e) la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant.

$$\frac{1}{h} = 1{,}4583 \rightarrow h = 0{,}6857\ mg.g^{-1}.min^{-1} \quad et \quad \frac{1}{q_e} = 0{,}0789 \rightarrow q_e = 12{,}67\ mg.g^{-1}$$

Nous en déduisons dans ces conditions deux relations permettant de calculer à priori les conditions de réalisation d'une adsorption.

Détermination d'un temps de traitement en fonction d'une concentration (q) finale désirée.

$$t = \frac{q}{h} + \frac{q}{q_e} \times t \quad \rightarrow \quad t = \frac{q}{h} \times \frac{1}{\left(1 - \frac{q}{qe}\right)} \quad \text{(Eq 4.26)}$$

Détermination de la concentration finale en fonction d'un temps (t) de traitement déterminé.

$$q = \frac{t}{\left(\frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} \times t\right)} \quad \text{(Eq 4.27)}$$

Par exemple quel est le temps envisagé, à 25°C, pour traiter 500 L d'une solution renfermant 50 mg.L^{-1} de colorant par 3 g.L^{-1} d'adsorbant et obtenir 90% de l'efficacité maximal du traitement ?

$$\frac{q}{qe}\ devant\ représenter\ 0{,}9 \ \rightarrow \ q = 12{,}67 \times 0{,}9 = 11{,}4$$

$$t = \frac{q}{h} \times \frac{1}{\left(1 - \frac{q}{qe}\right)} = \frac{11{,}4}{0{,}6857} \times \frac{1}{(1 - 0{,}9)} \approx 166\ min$$

EC 4.1.3 Isotherme d'adsorption

Une série d'essais effectués suivant le protocole expliqué en 4.4.2 permet d'obtenir les résultats suivants :

C_e kg/m^3	q_e kg/kg
0	0
0,01	0,008
0,02	0,016
0,04	0,03
0,06	0,041
0,09	0,053

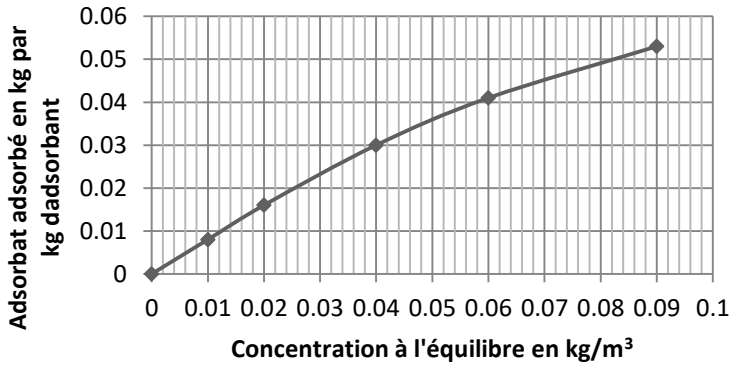
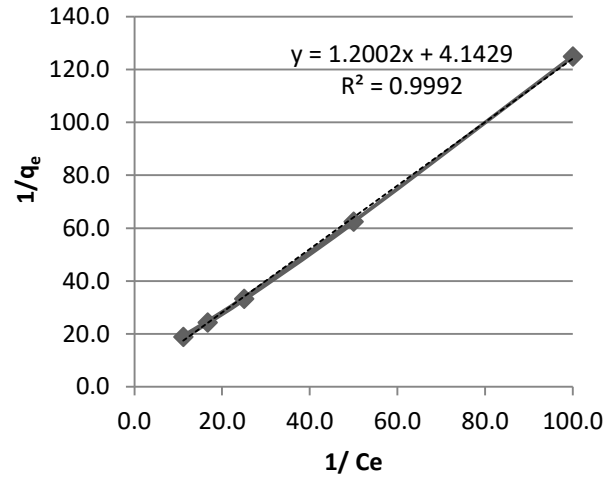


Figure 4.16 Isotherme d'adsorption à 25°C d'une solution du colorant par le charbon actif.

On déduit de (Eq 4.13) :

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m \times C_e} + \frac{1}{q_m}$$



$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m \times C_e} + \frac{1}{q_m}$$

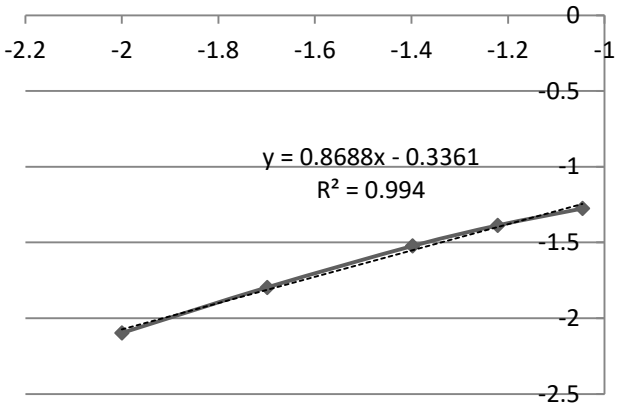
$$\frac{1}{q_m} = 4{,}143 \rightarrow q_m \approx 0{,}241 \text{ kg/kg}$$

$$K_L = \frac{1}{q_m \times C_e \times \left(\frac{1}{q_e} - \frac{1}{q_m}\right)}$$

$$K_L = \frac{1}{0{,}241 \times 0{,}02 \times (62{,}5 - 4{,}14)}$$

K_L = 3,55 $m^3.kg^{-1}$

Figure 4.17 Linéarisation suivant Langmuir de l'isotherme d'adsorption à 25°C de la solution du colorant par le charbon actif.



$$q_e = K_F \times C_e{}^{\frac{1}{n}}$$

$$\log(q_e) = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e$$

$$\log K_F = -0{,}3361 \rightarrow K_F = 0{,}461$$

$$\frac{1}{n} = 0{,}8688 \quad n = 1{,}151$$

Figure 4.18 Linéarisation suivant Freundlich de l'isotherme d'adsorption à 25°C d'une solution de colorant par du charbon actif.

On traite 4 m^3, à 25°C, d' une solution contenant 0,09 $kg.m^{-3}$ de colorant par du charbon actif en poudre afin d'abaisser la concentration de la solution à 0,03 kg m^{-3}.
Suivant le modèle de Langmuir nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m \times C_e} + \frac{1}{q_m}$$

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \rightarrow q_e = \frac{C_e}{\frac{1}{q_m} \times C_e + \frac{1}{q_m \times K_L}} \quad q_m = 0{,}241 \text{ kg/kg} \quad \frac{1}{q_m} = 4{,}143 \quad K_L = 3{,}55 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$$

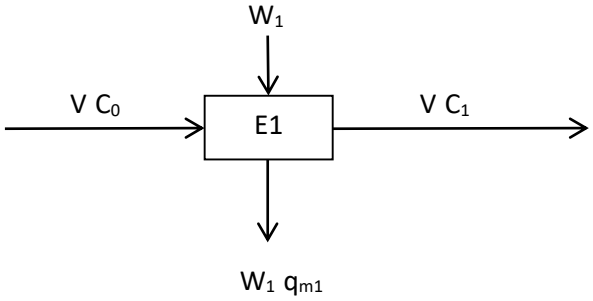
$$q_e = \frac{C_e}{4{,}143 \times C_e + 1{,}169}$$

Conservation de la matière aux temps t_0 et t_e.

En équilibre avec la concentration finale de la solution, $C_1 = 0{,}03$ kg.m^{-3}, nous avons :

$$q_{m1} = \frac{C_1}{4{,}143 \times C_1 + 1{,}169} = \frac{0{,}03}{4{,}143 \times 0{,}03 + 1{,}169} = 0{,}023\ kg/kg$$

Bilan de matière en considérant le charbon actif introduit comme pur.



$V\ C_0 = V\ C_1 + W_1\ q_{m1}$

$4 \times 0{,}09 = 4 \times 0{,}03 + W_1 \times 0{,}023$

$W_1 = 10{,}43$ kg

Figure 4.19 Bilan matière de l'adsorption d'un colorant par du charbon actif à 25°C. 4 m^3 de solution contenant 0,09 kg/kg de colorant traitées par 10,43 kg de charbon actif.

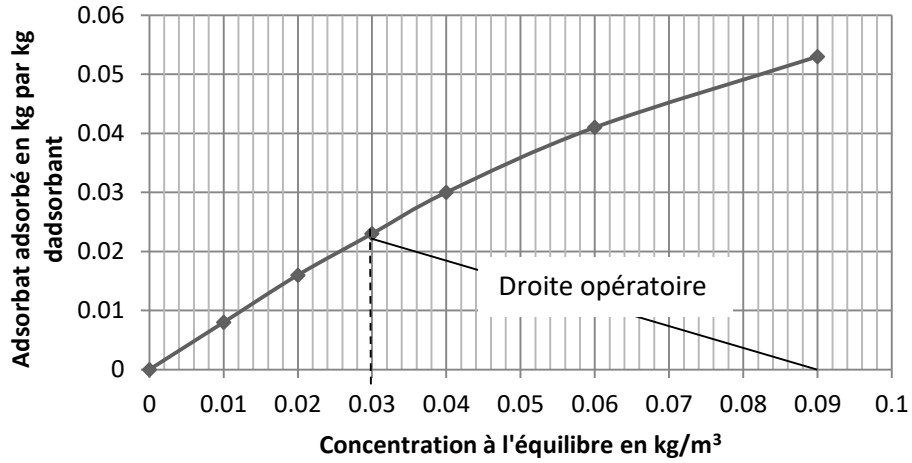


Figure 4.20 Diagramme d'adsorption à 25°C de 4 m^3 de solution contenant 0,09 kg/kg de colorant traitées par 10,43 kg de charbon actif.

Une transformation de l'équation de conservation de la matière permet de formuler la droite opératoire.

$V\ C_0 = V\ C_1 + W_1\ q_{m1} \rightarrow W_1\ q_{m1} = V\ C_0 - V\ C_1 \rightarrow \boldsymbol{q_{m1} = \frac{V}{W_1} \times C_0 - \frac{V}{W_1} \times C_1}$

$-\frac{V}{W_1}$ est le coefficient angulaire de la droite opératoire .

$q_{m1} = \frac{4}{10{,}43} \times 0{,}09 - \frac{4}{10{,}43} \times 0{,}03 \rightarrow q_{m1} = 0{,}023$ Résultat conforme à l'opération.

L'enthalpie d'adsorption déterminée au chapitre 1.2.5 est de : $\Delta H_{ad} = -12089\, J.g^{-1}$.
La masse volumique de la solution étant estimée à 1000 kg.m^{-3} et sont Cp_{sol} à 4,18 J.g^{-1}.K^{-1} nous pouvons estimer l'élévation de température en écrivant la conservation d'énergie entre l'énergie émise par l'adsorption et son absorption par le système.

$$Q_{sol} \times (C_{initiale} - C_{finale}) \times \Delta H_{ad} = Q_{sol} \times Cp_{sol}(T_{finale} - T_{initiale})$$

$$\frac{(C_{initiale} - C_{finale}) \times \Delta H_{ad} + Cp_{sol} \times T_{initiale}}{Cp_{sol}} = T_{finale}$$

$$\frac{(0{,}09 - 0{,}03) \times 12089 + 4180 \times 25}{4180} = 25{,}17$$

Nous pouvons constater que l'élévation de température est négligeable.

Après séparation on renouvelle dans les mêmes conditions le premier traitement.

Bilan de matière en considérant le charbon actif introduit comme pur.

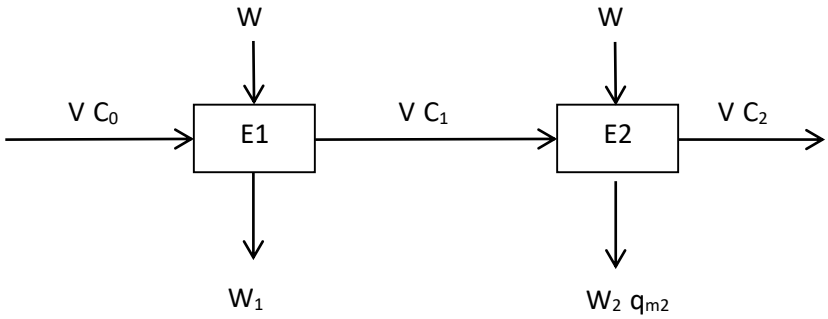


Figure 4.21 Schéma de principe d'une adsorption à deux étages.

Conservation de l'adsorbat Etage 1 : $V\ C_0 = V\ C_1 + W_1\ q_{m1}$

$$(4 \times 0{,}09 - 4 \times 0{,}03) = 10{,}43 \times 0{,}023$$

Conservation de l'adsorbat Etage 2 : $V\ C_1 = V\ C_2 + W_2\ q_{m2}$

$$q_{m2} = \frac{V}{W_2} \times C_1 - \frac{V}{W_1} \times C_2 \qquad \text{et} \qquad q_{m2} = \frac{C_2}{4{,}143 \times C_2 + 1{,}169}$$

$$\frac{V}{W_2} \times C_1 - \frac{V}{W_2} \times C_2 = \frac{C_2}{4{,}143 \times C_2 + 1{,}169}$$

$$\frac{4}{10{,}43} \times 0{,}03 - \frac{4}{10{,}43} \times C_2 = \frac{C_2}{4{,}143 \times C_2 + 1{,}169}$$

$$-1{,}586\ C_2^2 - 1{,}4\ C_2 + 0{,}01344 = 0 \quad \rightarrow \quad C_2 = 0{,}0095\ \text{kg.m}^{-3}$$

$$q_{m2} = \frac{4}{10{,}43} \times 0{,}03 - \frac{4}{10{,}43} \times 0{,}0095 \quad \rightarrow \quad q_{m1} = 0{,}00786\ \text{kg/kg}$$

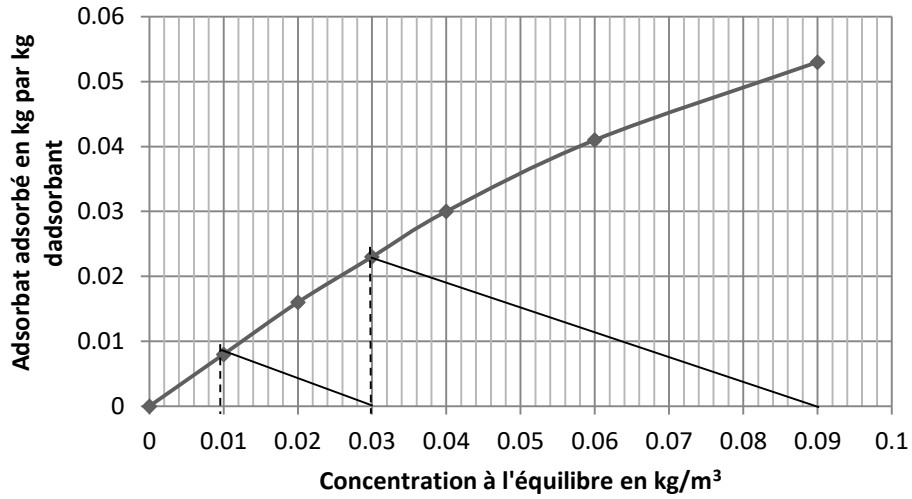


Figure 4.22 Diagramme d'adsorption à 25°C de 4 m^3 de solution contenant 0,09 kg/kg de colorant traitées par 2 fois 10,43 kg de charbon actif.

Le traitement en deux étages permet d'économiser l'adsorbat. En effet la quantité d'adsorbant nécessaire pour traiter 4 m^3 de solution la concentration passant de 0,09 à 0,0095 kg/m^3 est de :

$$V\ C_0 = V\ C_1 + W_1\ q_{m1} \quad \rightarrow \quad 4 \times 0{,}09 = 4 \times 0{,}0095 + W_1 \times 0{,}00786$$

$W_1 = 40{,}9$ kg soit presque deux fois plus qu'en 2 étages.

ETUDE DE CAS EC 4.2
ELIMINATION D'UN PESTICIDE DANS L'EAU PAR ADSORPTION DYNAMIQUE.

On désire étudier l'élimination de pesticides dans une eau destinée à l'aquaculture. Pour l'étude on cible le pesticide le plus souvent présent et en plus grande quantité. Le traitement est réalisé en dynamique sur un lit de charbon actif en granulé.
Le charbon actif utilisé à une granulométrie moyenne de 1,2 mm pour une masse volumique apparente de 510 kg.m^{-3} et une d'une surface spécifique moyenne de 1000 $m^2.g^{-1}$.

4.2.1 Cinétique d'adsorption en réacteur fermé.

La cinétique d'adsorption est évaluée en suivant l'évolution, en fonction du temps, de la concentration initiale d'une solution de 98 mg.L^{-1} en pesticide. Pour cette estimation on traite 250 mL de solution à 20°C, sous agitation, par 5 mg de charbon actif.

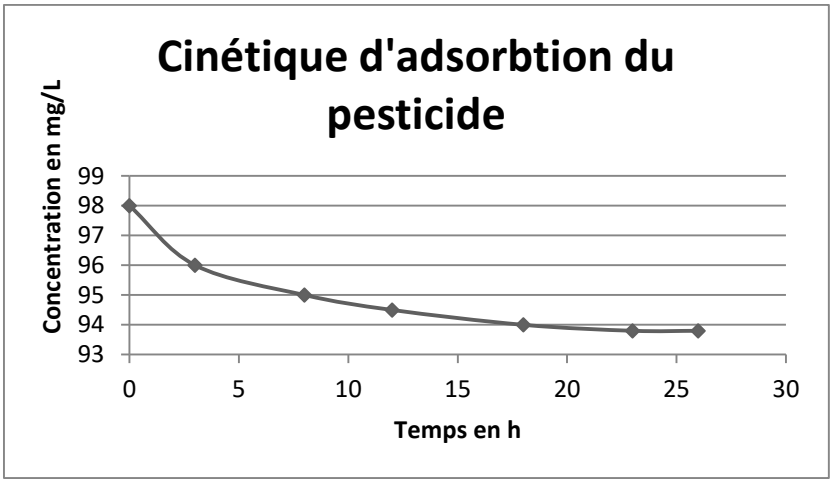


Figure 4.23 cinétique à 20°C d'adsorption du pesticide par le charbon actif pour une solution à 98 mg/L de concentration initiale en pesticide.

4.2.2 Isotherme d'adsorption

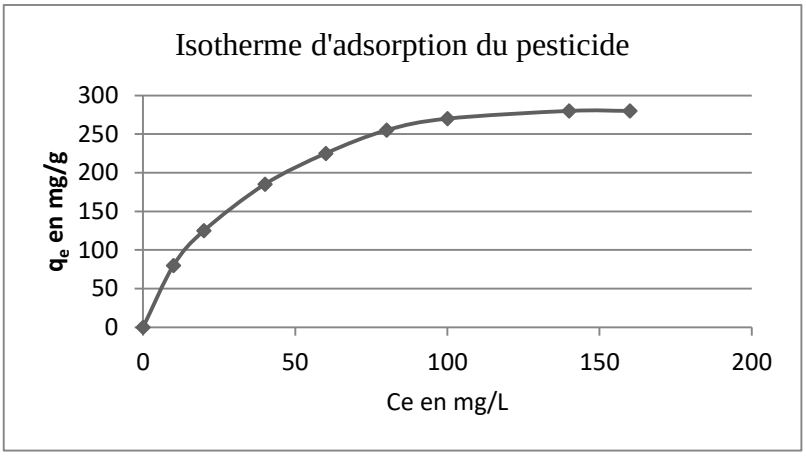


Figure 4.24 Isotherme d'adsorption, à 20°C, du pesticide par 10 mg de charbon actif pour 250 cm^3 d'une solution de concentration initiale variant de 10 à 160 mg/L en pesticide.

C_e	q_e	$1/C_e$	$1/q_e$
10	80	0,1000	0,0125
20	125	0,0500	0,0080
40	185	0,0250	0,0054
60	225	0,0167	0,0044
80	255	0,0125	0,0039
100	270	0,0100	0,0037
140	280	0,0071	0,0036
160	280	0,0063	0,0036

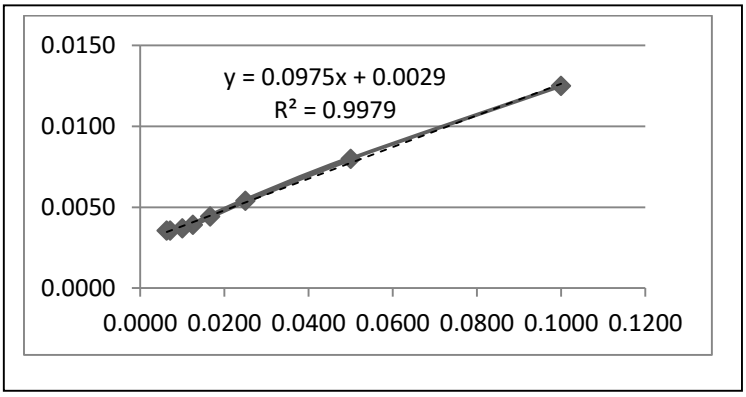


Figure 4.25 Détermination des coefficients de Langmuir à partir de l'isotherme d'adsorption, à 20°C, du pesticide par 10 mg de charbon actif pour 250 cm^3 d'une solution de concentration initiale variant de 10 à 160 mg/L en pesticide.

La capacité d'adsorption maximale q_m est déterminée par $1/q_m = 0{,}0029 \rightarrow q_m = 345$ mg/g.

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \rightarrow \quad K_L = \frac{q_e}{C_e \times (q_m - q_e)} = 0{,}036\ L.mg^{-1} \quad 36\ m^3.kg^{-1}$$

Le modèle de Langmuir peut être représenté par la relation (Eq 4.13):

$$q_e = \frac{C_e}{\frac{1}{q_m} \times C_e + \frac{1}{q_m \times K_L}} \quad \rightarrow \quad q_e = \frac{C_e}{2{,}9 \times C_e + 0{,}08}$$

Avec un facteur de séparation égal à $R_L = \frac{1}{(1 + K_L \times C_0)} = 0{,}217$

4.2.3 Adsorption dynamique

L'adsorption est réalisée, à 20°C, dans une colonne d'adsorption remplie de granulés de charbon actif. La solution contenant le pesticide est introduit à l'aide d'une pompe doseuse permettant d'adapter le flux de matière dans la colonne. En sortie de colonne on détecte la concentration finale du pesticide dans la solution.

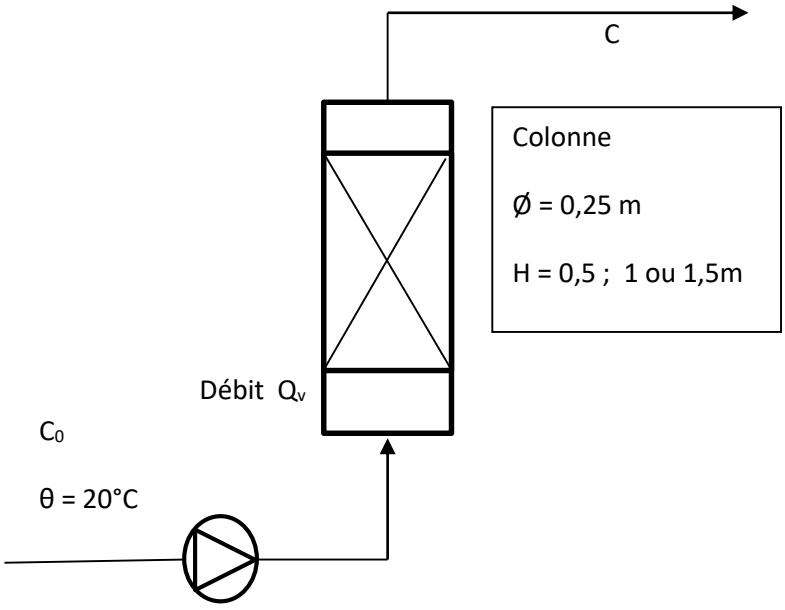


Figure 4.26 Schéma de l'installation de l'adsorbeur sur colonne.

4.2.3.1 Détermination du temps de percée en fonction de la hauteur du lit d'adsorbant.

On réalise à la température 20°C une série d'essais d'adsorption d'une solution de concentration $C_0 = 5{,}25$ mg/L alimentant à un débit de 0,25 m^3/h une colonne de 0,25 m de diamètre et de hauteur d'adsorbant variant de Z= 0,5 ; 1 à 1,5 m. Le temps de percée est déterminée lorsqu'en sortie de colonne on détecte un rapport de C/C_0 égale à 50%.

Z en m	t_p en h
0,5	6
1	11,5
1,5	18,2

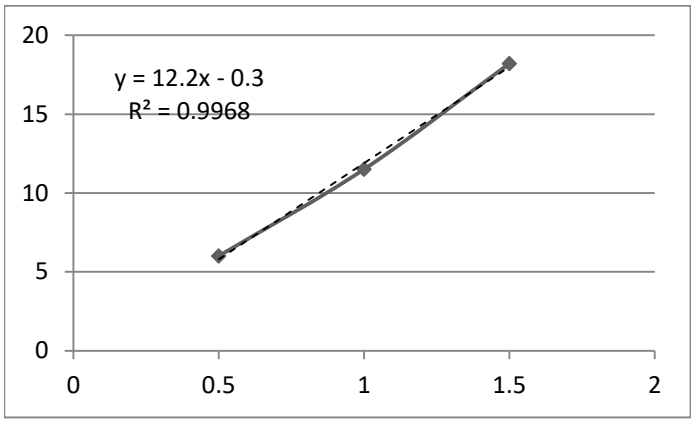


Figure 4.27 Temps de percée en fonction de la hauteur du lit d'adsorbant.

Le temps de percée est une fonction affine de la hauteur de l'adsorbant. On détermine à l'aide de la relation (Eq 4.25) : $t_p = \frac{N_0}{C_0 \times U_0} \times (Z - Z_0)$ les coefficients N_0 et Z_0.

$$t_p = \frac{N_0}{C_0 \times U_0} \times (Z - Z_0) \quad \rightarrow \quad t_p = \frac{N_0}{C_0 \times U_0} \times Z - \frac{N_0}{C_0 \times U_0} \times Z_0$$

$$\frac{N_0}{C_0 \times U_0} = 12{,}2 \qquad \rightarrow \qquad N_0 = 12{,}2 \times 5{,}25\ 10^{-3} \times 5 = 0{,}32\ kg.kg^{-1}$$

$$\frac{N_0}{C_0 \times U_0} \times Z_0 = 0{,}3 \qquad \rightarrow \quad Z_0 = \frac{0{,}3 \times 5{,}25\ 10^{-3} \times 5}{0{,}320} = 0{,}0246\ m$$

4.2.3.2 Courbe de percée.

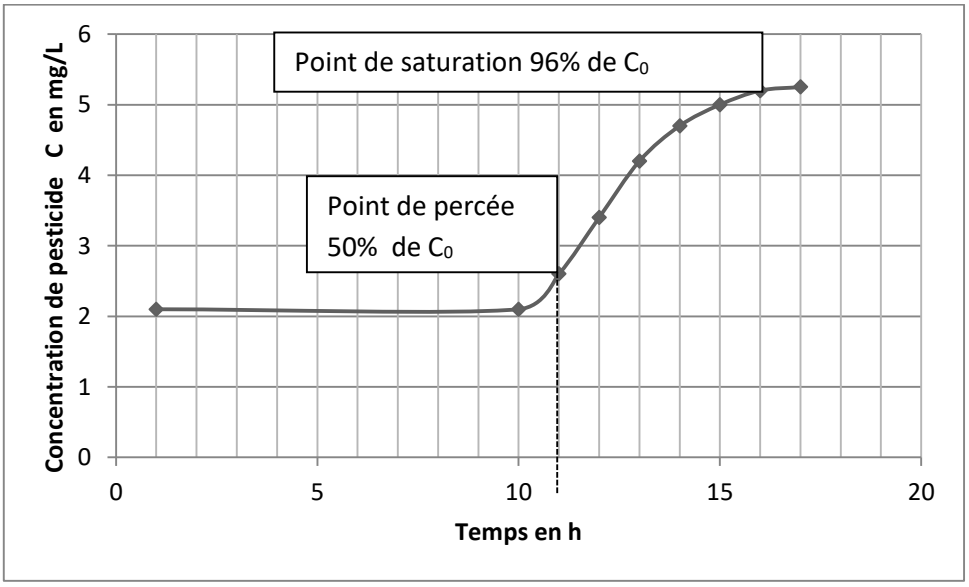


Figure 4.28. Courbe de percée du pesticide dans une colonne de 1m alimentée par une solution de pesticide de C_0 égale à 5,25 mg/L sous une vitesse de 1 m/h.

(Eq 4.24) $$ln \times \left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K \times Z \times N_0}{U_0} - K \times C_0 \times t$$

$$ln \times \left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = K \times \left(\frac{Z \times N_0}{U_0} - C_0 \times t\right) \rightarrow K = \frac{ln \times \left(\frac{C_0}{C} - 1\right)}{\left(\frac{Z \times N_0}{U_0} - C_0 \times t\right)}$$

$$K = \frac{ln \times \left(\frac{0{,}00525}{0{,}00262} - 1\right)}{\left(\frac{1 \times 0{,}320}{1} - 0{,}00525 \times 11\right)} = 1{,}45\ 10^{-2}\ \text{m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

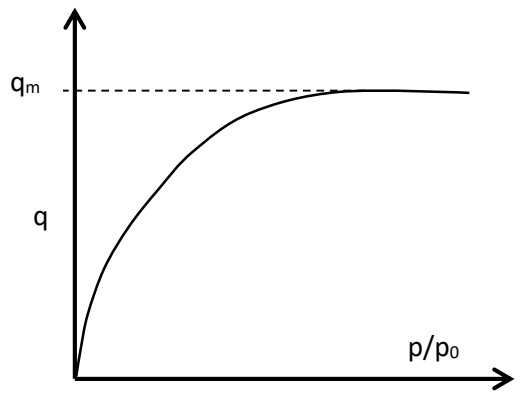
La teneur limite étant fixée de 0,1 microgramme par litre l'installation est constituée de deux colonnes de 1m placées en série.

4.10 Adsorption en phase gazeuse.

Les adsorptions en phase gazeuse s'effectuent suivant un procédé dynamique par passage du mélange gazeux contenant l'adsorbat sur un lit d'adsorbant. L'adsorbat se dépose à la surface et dans les pores de l'adsorbant suivant des phénomènes complexes liés aux forces de Wan Der Vaals. Suivant la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant dans des conditions isothermes Brunauer a classé les adsorptions en cinq types principaux :

4.10.1 Type 1 de Langmuir. Adsorption en une couche monomoléculaire.

Comme en phase liquide ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche de molécules d'adsorbat sur sa surface.



p représente la pression partielle de l'adsorbat.
p_0 représente la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température **t**.
q_m représente la quantité maximale d'adsorbat adsorbable par unité de masse d'adsorbant.
p/p_0 représente la saturation relative ou activité de l'adorbat.

Figure 4.29. **q = f (p/p_0).** Isotherme de type Langmuir à la température **t**.

4.10.2 Type 2 et 3 Adsorption en couche multimoléculaires.

Pour ces deux types l'adsorbat se dépose sur l'adsorbant en multicouches moléculaires.
Dans le second type qui est le plus répandu il y a d'abord formation d'une couche monomoléculaire puis d'un couche multimoléculaire d'épaisseur indéterminée jusqu'à $p/p_0 = 1$.

Dans le troisième type il y a formation tout de suite d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur va croitre jusqu'à p/p_0 =1.

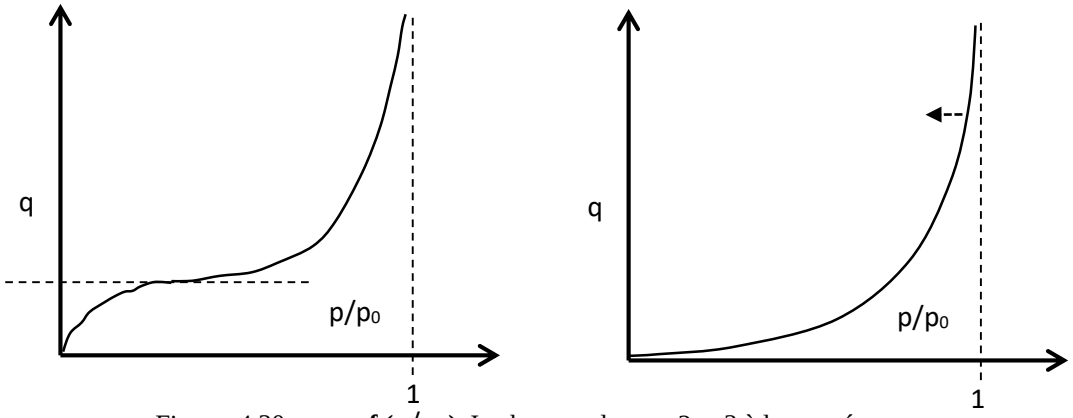


Figure 4.30. **q = f (p/p_0).** Isothermes de type 2 et 3 à la température **t**.

4.10.3 Type 4 et 5 Adsorption en couche multimoléculaires d'épaisseur finie.

Les isothermes de type 4 sont semblables à ceux de type 2 mais avec pour p/p_0 =1 une quantité finie d'adsorbat adsorbé.
Les isothermes de type 5 sont semblables à ceux de type 3 mais avec pour p/p_0 =1 une quantité finie d'adsorbat adsorbé.

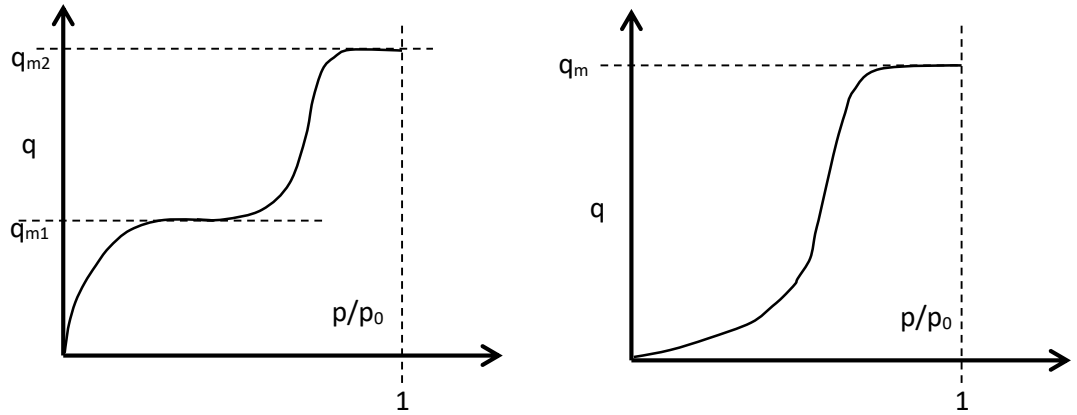


Figure 4.31. **q = f (p/p_0).** Isothermes de type 4 et 5 à la température **t**.

4.10.4 Isotherme d'adsorption en phase gazeuse de Langmuir.

Le modèle de Langmuir considère l'adsorption comme un phénomène de dépôt mono couche et unimoléculaire sur la surface de l'adsorbant. Il y a équilibre thermodynamique entre la sorption et la désorption des molécules à la surface de l'adsorbant.
Suivant Langmuir à l'équilibre la vitesse d'adsorption égale la vitesse de désorption.

(Eq 4.28) $$r_{ad} = K_a \times \left(1 - \frac{q}{q_m}\right) \times \frac{p}{p_0} = r_{dés} \times K_d \times \frac{q}{q_m} \quad \rightarrow \quad \frac{K_a}{K_d} = K_L = \frac{\frac{q}{q_m}}{\left(1-\frac{q}{q_m}\right)\times\frac{p}{p_0}}$$

Ce qui donne le modèle de Langmuir avec sa forme linéarisée (Eq 4.13).

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_L \times \frac{p}{p_0}}{1 + K_L \times \frac{p}{p_0}} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{q} = \frac{1}{K_L \times q_m \times \frac{p}{p_0}} + \frac{1}{q_m}$$

q est la masse adsorbée par unité de masse d'adsorbant frais sous la pression relative $\frac{p}{p_0}$.

q_m est la quantité maximale adsorbable par l'adsorbant frais sous forme d'une couche monomoléculaire.

Si la pression est faible alors l'isotherme est linéaire suivant la loi de Henry.

$$q = q_m \times K_L \times \frac{p}{p_0} \quad \text{(Eq 4.29)}$$

Si la pression partielle est très grande alors $q \cong q_m$

Par exemple l'adsorption à 30°C du toluène dans une colonne de granulés de charbon actif donne les résultats suivants pour une pression de vapeur saturante du toluène p_0 à cette température de 4888 Pa

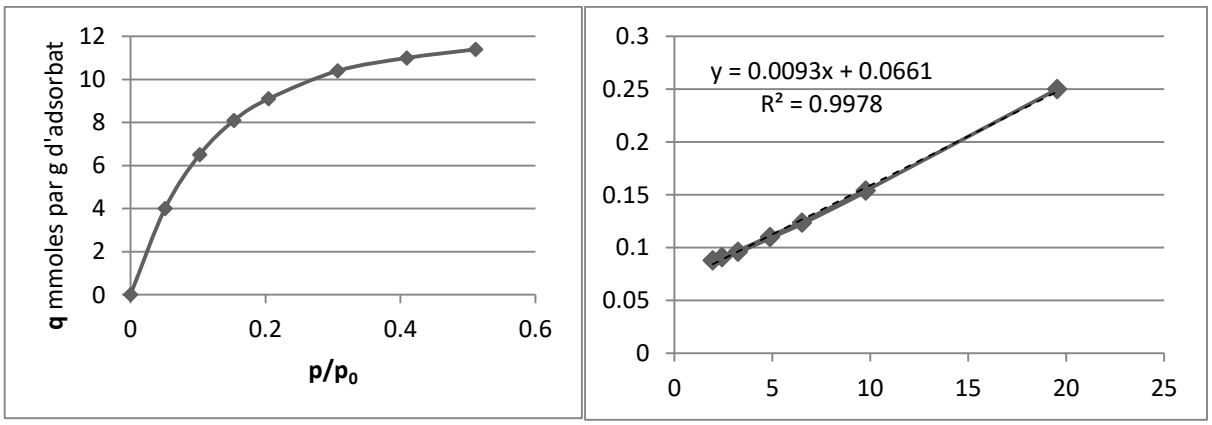


Figure 4.32 Isotherme d'adsorption à 30°C du toluène sur des granulés de charbon actifs.

De type 1 nous pouvons en déduire q_m = 15,13 mmoles/g d'adsorbant et K_L=7,3.

4.10.5 Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T).

Dans ce modèle les auteurs proposent que des molécules peuvent être adsorbées sur des sites déjà occupés formant ainsi une couche multimoléculaire à la surface de l'adsorbant. Ils proposent alors la relation :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{C \times \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \times \left[1 + (C-1) \times \frac{p}{p_0}\right]} \quad \text{(Eq 4.30)}$$

q est la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant frais sous la pression partielle **p**.
q_m est la quantité maximale adsorbable par l'adsorbant frais sous forme d'une couche monomoléculaire.
p est la pression partielle de l'adsorbat.
p_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température **t**.
C est une constante liée à la température et l'énergie d'adsorption.

La relation peut être représentée sous une forme linéaire.

$$\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{q \times \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{q_m \times C} + \frac{C-1}{q_m \times C} \times \frac{p}{p_0}$$

La fonction affine $\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{q \times \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$ permet d'obtenir :

L'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m \times C}$ et la pente $\frac{C-1}{q_m \times C}$ permettant d'évaluer la quantité $\mathbf{q_m}$ correspondante au recouvrement complet de la surface de l'adsorbant par une couche monomoléculaire d'adsorbat.

En considérant un nombre fini, **n,** de couches l'expression de la relation B.E.T peut s'écrire :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{C \times \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \times \left[\frac{1 - (n+1) \times \left(\frac{p}{p_0}\right)^n + n \times \left(\frac{p}{p_0}\right)^{n+1}}{1 + (C-1) \times \left(\frac{p}{p_0}\right) - C \times \left(\frac{p}{p_0}\right)^{n+1}}\right]$$

C >1 et n =1 l'isotherme est de type 1. C >1 et n >1 l'isotherme est de type 2. C<1 et n > 1 l'isotherme est de type 3.

Par exemple l'étude de l'adsorption de l'eau contenue dans l'air à la surface de grains de céréales à la température de 25°C donne les résultats suivants :

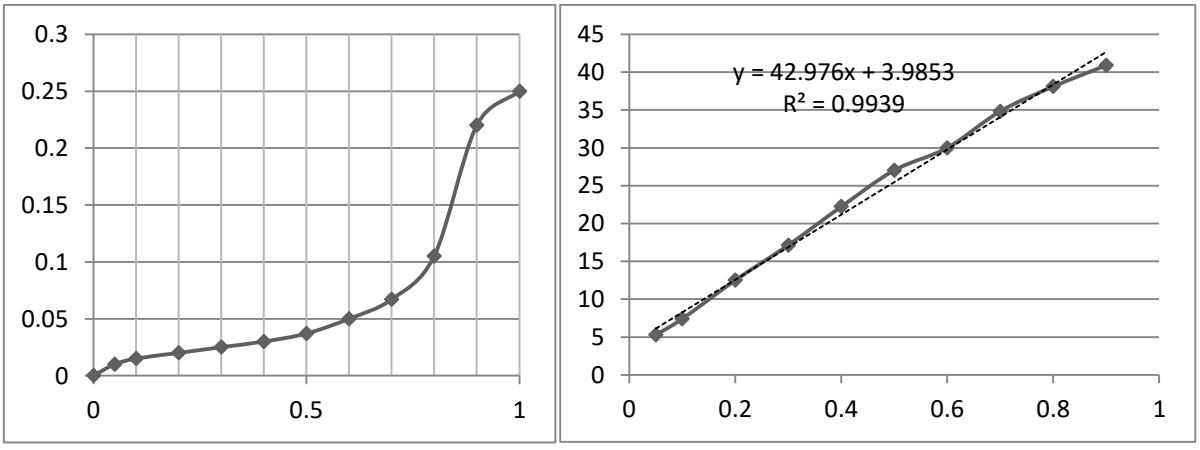


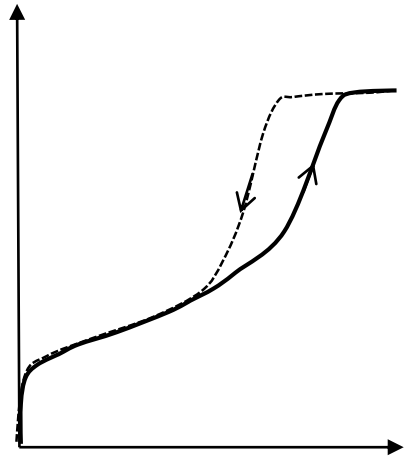
Figure 4.33 Isotherme d'adsorption à 25°C de la vapeur d'eau sur des grains de céréale et linéarisation du modèle B.E.T.

L'isotherme de type 4 peut être représenté par un modèle de B.E.T avec :

$$\frac{1}{q_m \times C} = 3{,}9853 \quad et \quad \frac{C-1}{q_m \times C} = 42{,}976 \quad \rightarrow \quad \frac{1}{q_m \times 3{,}9853} = C \quad \text{et} \quad \frac{1}{(1-42{,}976 \times q_m)} = C$$

Ce qui permet d'estimer q_m = 0,01853 kg/kg et C = 13,54

4.10.6 Adsorption, désorption et phénomène d'hystérésis.



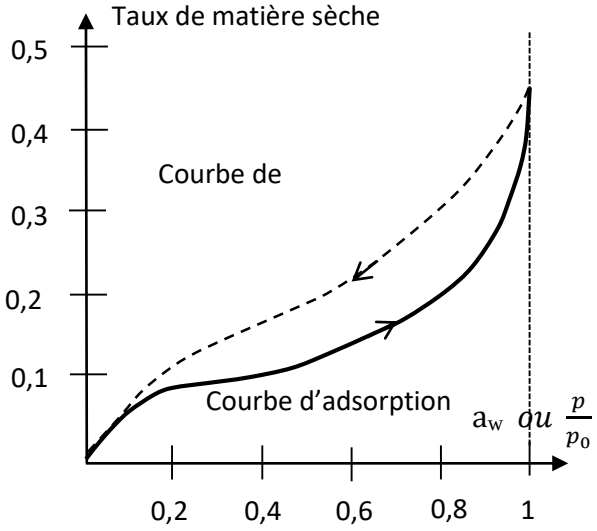
L'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption montre souvent que les deux courbes ne se superposent pas. C'est le phénomène d'hystérésis.

Courbe d'adsorption ——————

Courbe de désorption ----------

Figure 4.34 Courbes d'adsorption et de désorption et phénomène d'hystérésis.

Par exemple la conservation des produits alimentaires est liée à l'activité de l'eau **(a_w)** dépendant de la température et le taux de matière sèche de ces produits. Le **a_w** compris entre 0 et représente le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante de cette eau à la même température soit $\mathbf{a_w = \frac{p}{p_0}}$**.** Pour éviter les risques d'altération des aliments par formation de moisissures le a_w doit être maintenu égal ou inférieur à 0,5 soit en évitant l'adsorption soit en procédant à une déshydratation.



Les pores des aliments sont en général plus petits en surface qu'en profondeur. La pression de vapeur d'eau nécessaire au remplissage est plus élevée que celle à laquelle les pores peuvent se vider.

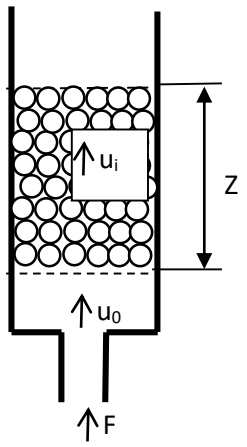
L'hystérésis est surtout marquée dans les fruits et les légumes car les sucre forment des solutions sursaturées qui ne se condense pas

Figure 4.35 Courbes d'adsorption et de déshydratation de l'eau dans les produits alimentaires.

4.11 Adsorption dynamique en phase gazeuse.

4.11.1 Caractéristiques d'une colonne d'adsorption.

Comme en phase liquide l'adsorption dynamique en phase gazeuse consiste à faire circuler le gaz sur un lit d'adsorbant.
L'adsorbant généralement sous forme de grains est disposé en couche dans une colonne cylindrique. Le lit ainsi constitué a une hauteur pouvant aller jusqu'à 2m.



Z (m) Hauteur du lit.
S (m^2) Section droite du lit.
ε Porosité du lit. Environ 0,4.
ρ_s ($kg.m^{-3}$) Masse volumique de l'adsorbant.
F ($m^3.s^{-1}$) Flux de gaz.
u_0 ($m.s^{-1}$) Vitesse en fut vide. $u_0 = F/S$.
u_i ($m.s^{-1}$) Vitesse intergranulaire. $u_i = u_0 / \varepsilon$.
τ (s) Temps de séjour. $\tau = \frac{S \times Z \times \varepsilon}{F}$

Figure 4.36 Caractéristiques d'un lit d'adsorbant.

La porosité du lit, environ 40%, représente la fraction balayée par le gaz. L'autre partie du solide contient du gaz qui lui reste immobile.
u_i est la vitesse qui produit le maximum de perte de charge et sera donc limitée en général à $1m.s^{-1}$ ce qui correspond à un débit de 1500 $m^3.h^{-1}.m^{-2}$. Les pertes de charge sont aussi la raison de la limitation de la hauteur du lit à 2 m.

4.11.2 Principe de fonctionnement d'une colonne d'adsorption en phase gazeuse.

Les conditions de fonctionnement d'une colonne d'adsorption en phase gazeuse sont identiques à celles d'une adsorption en phase liquide évoquée au chapitre 4.9.
Pendant la phase d'adsorption le mélange d'un gaz neutre et d'un adsorbat est envoyé dans la colonne d'adsorbant. Les surfaces libres de l'adsorbant permettent de fixer les molécules d'adsorbat. Le gaz neutre n'étant pas adsorbé est dirigé vers la sortie de la colonne. Au fur et à mesure de la saturation de l'adsorbat la colonne se constitue d'une zone saturée et d'une zone vierge séparée par la zone de transfert qui se déplace vers les zones vièges. Cette zone de transfert se déplace ainsi jusqu'à la sortie du système. La capacité d'adsorption dynamique est déterminée en traçant la courbe dite de « percée » et en arrêtant l'étape d'adsorption lorsque environ 95% de la hauteur de la colonne est saturée.
L'adsorption étant exothermique la chaleur dégagée est entraînée par le gaz neutre et chauffe la colonne en aval de la zone de transfert. Cette élévation de température peut dans certains cas modifier les conditions de fonctionnement de la colonne voir générer un risque de « point chaud » avec décomposition de l'adsorbat.

4.11.3 Les modèles d'adsorption dynamiques.

De nombreux modèles proposent de prévoir l'allure d'une courbe de percée en fonction des caractéristiques fonctionnelles d'une colonne d'adsorption.
Quelques soit le modèle choisi seul l'expérimentation permet de valider sa pertinence ou d'affiner ses coefficients.

4.11.3.1 Modèle de Thomas.

C'est le modèle le plus employé pour l'étude du comportement d'un système d'adsorption en lit fixe dans un milieu liquide ou gazeux. Le modèle est décrit par les expressions suivantes (Eq 4.31).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+\exp\left[\frac{K_t \times q_e \times m}{Q} - K_t \times C_0 \times t\right]} \quad ou\ linéarisée \rightarrow \quad ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_t \times q_e \times m}{Q} - K_t \times C_0 \times t$$

C_0 Concentration à l'entrée de la colonne en mg.L^{-1} ou kg.m^{-3}.
C Concentration en sortie.
Q Débit du fluide en L.h^{-1} ou m^3.h^{-1}.
m Masse d'adsorbant dans la colonne en g ou kg.
t Temps de fonctionnement du système souvent exprimé en minutes.
K_t Coefficient de Thomas. (Coefficient de vitesse de transfert).
q_0 Concentration maximale de l'adsorbat sur l'adsorbant en g.g^{-1} ou kg.kg^{-1}.

Les valeurs de K_t et de q_0 dépendent des conditions opératoires, température, vitesse d'écoulement dans le lit, masse d'adsorbant etc… Ils sont déterminés à partir d'expérimentations.

Par exemple les essais d'adsorption d'un colorant dans l'eau sur une colonne de laboratoire donnent les résultats suivants :

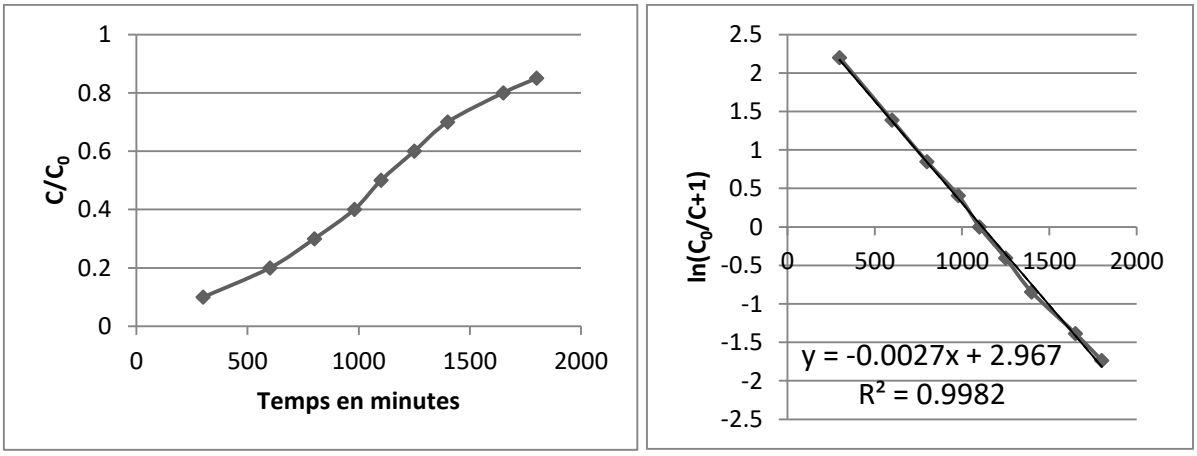


Figure 4.37 Modèle de Thomas appliqué pour un essai d'adsorption.
Température 25°C. C_0 50 mg.L^{-1}. **Q** de 8 ml.min^{-1}. Sur une colonne 15 cm de charbon actif.

La linéarisation du modèle de thomas permet de confirmer qu'il pourra-t-être utilisé pour représenter le phénomène étudié.

Dans le domaine du génie des procédés on peut utiliser Une relation dérivée d'Adams-Bohart liant la hauteur du lit d'adsorbant et le temps de l'opération (Eq 4.32).

$$ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right)=\frac{K_t\times q_e\times m}{Q}-K_t\times C_0\times t$$

On peut déduire la hauteur Z à partir de la masse d'adsorbant dans la colonne.

(Eq 4.33) $Z=\frac{m}{\rho}\times\frac{1}{S}\quad et\ U_0=\frac{Q}{S}\qquad\rightarrow\qquad ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right)=\frac{K_t\times N_0\times Z}{U_0}-K_t\times C_0\times t$

C_0 Concentration de la solution de l'adsorbat à l'entrée de la colonne en $kg.m^{-3}$.
C Concentration de la solution de l'adsorbat à la sortie de la colonne en $kg.m^{-3}$.
Z Hauteur du lit d'adsorbat en m.
N_0 Capacité maximale d'adsorption de la phase solide $\frac{q_e}{\rho}$ en $kg.m^{-3}$.
U_0 Vitesse de passage de la solution dans l'adsorbat $m.h^{-1}$.
K_t Constante cinétique en $m^3.kg^{-1}.h^{-1}$.
t Temps en h.

Il existe plusieurs autres modèles exploitables en adsorption comme ceux de :
Adams-Bohart, Yoon-Nelson, Clarc et Bed-depth/service time.
Tous ces modèles d'expériences font l'objet de nombreuses publications.

ETUDE DE CAS EC 4.3

On réalise en lit fixe l'adsorption d'un C.O.V le 1,2 dichloroéthane sur des grains de bentonite. Dans le procédé étudié l'influent contenant le COV est filtré et refroidi à 20°C avant d'être envoyé dans une des deux colonnes. A la fin de la saturation de cette colonne une programmation permet de bipassé le flux vers la seconde colonne. La phase de génération est alors déclenchée en introduisant de la vapeur d'eau à 120°C. La vapeur entraine les C.O.V dessorbés vers un condenseur et un séparateur. La colonne est alors séchée et refroidie par un flux d'air sec avant d'être prête pour un nouveau cycle.

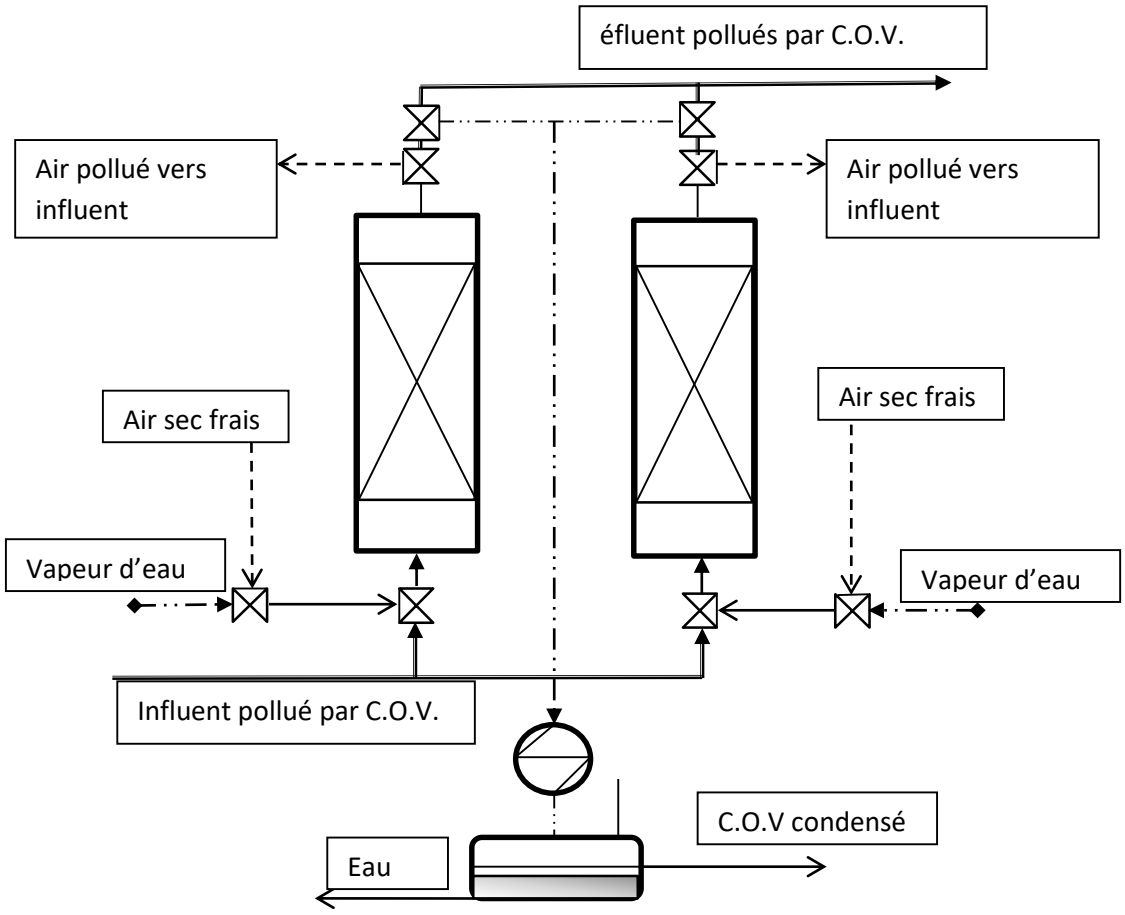


Figure 4.38 Schéma d'un procédé d'adsorption de C.O.V. avec régénération de l'adsorbant.

.

Le lit d'adsorbant est constitué de bentonite de porosité interne de 0,32, de masse volumique apparente de 950 $kg.m^{-3}$ et de diamètre moyen des grains de 1,3 mm. La fraction de vide du lit, $(\boldsymbol{\varepsilon})$, dans la colonne est de 0,4.

L'alimentation est de 820 $m^3.h^{-1}$ la concentration de C.O.V. étant en moyenne de 50 $g.m^{-3}$ à la température de 20°C. La vitesse intergranulaire u_i ($m.s^{-1}$) est fixée à 0,9 $m.s^{-1}$ de façon à limiter les pertes de charge. Chaque cycle d'adsorbtion dans une colonne est fixée à 60 minutes afin de prévoir le temps de régénération et de séchage et de refroidissement. Le C.O.V. de référence est le 1,2 dichloropropane de masse molaire moléculaire égale à 113 g/mole sa pression de vapeur saturante étant de 5100 Pa à 20°C.

EC 4.3.1 Bilan matière de la colonne et vitesse du front d'adsorption

Considérons un flux d'influent Fe contenant W_{Fe} de C.O.V.
Le bilan matière sur les autres molécules constituant le mélange à savoir l'oxygène et l'azote n'est pas à prendre en compte puisque ces molécules de sont pas adsorbées.
Le bilan de matière au temps **t** s'effectue donc sur la base du C.O.V :

C.O.V. à l'entrée de la colonne – C.O.V. à la sortie de la colonne
=
C.O.V. dans l'adsorbant à l'état final – C.O.V. dans l'adsorbant à l'état initial.

$$(Fe \times W_{Fe} - Fs \times W_{Fs}) \times t = m_f \times q_f - m_i \times q_i \quad \text{(Eq 4.34)}$$

Au temps t=0 la colonne est considérée comme vierge. On considère **ts** comme le temps qu'il faut pour que le front d'adsorption atteigne la sortie de la colonne. A cet instant nous avons :

$$(Fe \times W_{Fe} \times t_s - 0) = m_f \times q_f - 0 + V_i \times W_{Fe}$$

$V_i \times W_{Fe}$ représente la quantité de C.O.V. contenue dans le volume gazeux intergranulaire de la colonne.

$$(Fe \times W_{Fe} \times t_s) = S \times Z \times \rho(1-\varepsilon) \times q_f + S \times Z \times \epsilon \times W_{Fe}$$

A partir de ce bilan on peut faire apparaître la vitesse du front d'adsorption sous la forme :

$$u_a \equiv \frac{Z}{t_s} = \frac{u}{\left[\frac{(1-\varepsilon)}{\epsilon} \times \rho \times \frac{q_f}{w_{Fe}}\right] + 1}$$

Ou si l'on néglige la quantité de C.O.V. contenue dans le volume gazeux intergranulaire de la colonne qui est faible.

$$u_a \equiv \frac{Z}{t_s} = \frac{u}{\left[(1-\varepsilon) \times \rho \times \frac{q_f}{w_{Fe}}\right]}$$

Dans cette équation Il y a deux inconnues u_a et q_f qui peuvent être déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption.

EC 4.3.2. Isotherme d'adsorption

Les essais en laboratoire permettent de valider et de déterminer les paramètres du modèle de Langmuir, suivant : q_m à 20°C = 14,3 g/kg et K_L = 1,51.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_L \times \frac{p}{p_0}}{1 + K_L \times \frac{p}{p_0}} \quad \text{(Eq 4.35)}$$

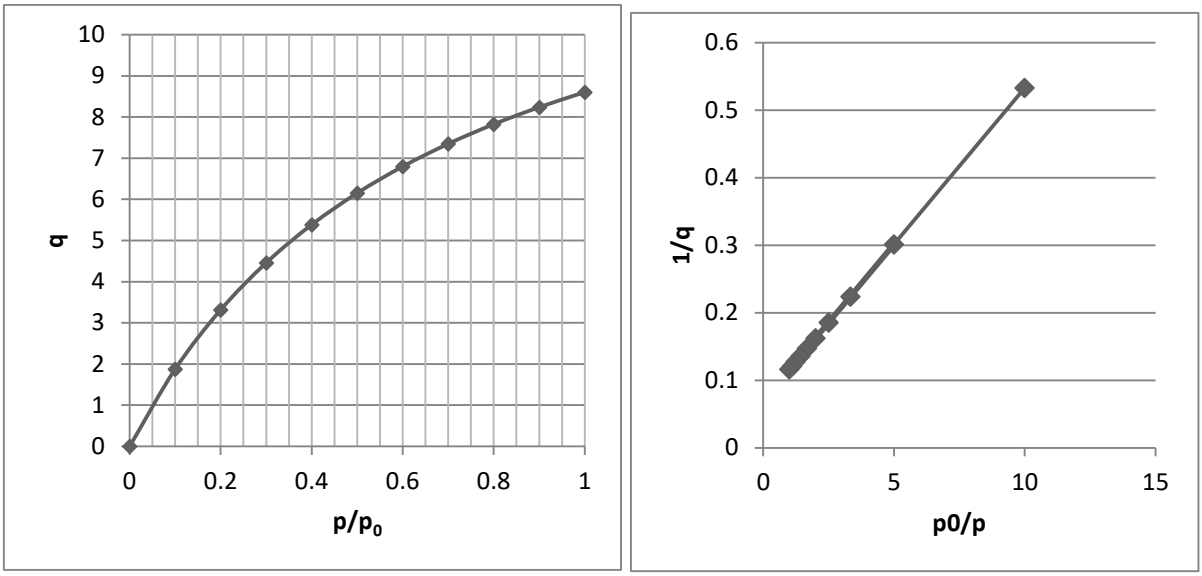


Figure 4.39 Isotherme d'adsorption à 20°C du 1,2 dichloropropane sur de la bentonite.

A 20°C la pression de vapeur saturante est de 5100 Pa. En considérant les gaz comme parfaits $P \times V = n \times R \times T$ la concentration maximale dans un m^3 sera de :

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R \times T} = \frac{5100}{8{,}32 \times 293} = 2{,}09\ moles.m^{-3} \quad \text{soit} \quad 2{,}09 \times 113 = 236\ \text{g.m}^{-3}.$$

La connaissance de l'isotherme permet de déterminer qe pour la concentration d'entrée W_{Fe} soit dans notre cas 120 g.m^{-3}. Soit un rapport de concentration de 50/236 = 0,21 = p/p$_0$.

$$q_e = \frac{K_L \times \frac{p}{p_0} \times q_m}{1 + K_L \times \frac{p}{p_0}} = \frac{1{,}51 \times 0{,}21 \times 14{,}3}{1 + (1{,}51 \times 0{,}21)} = 3{,}44\ g.kg^{-1}$$

EC 4.3.3. Le lit d'adsorbant

Le temps d'un cycle d'adsorption est fixé à 60 minutes et la vitesse intergranulaire à 0,9 m.s^{-1}.

$$Z = \frac{u \times t_s}{\left[\frac{(1-\varepsilon)}{\epsilon} \times \rho \times \frac{q_f}{w_{Fe}}\right] + 1} = \frac{0{,}9 \times 60}{\left[\frac{1-0{,}4}{0{,}4} \times 950 \times \frac{3{,}44}{50}\right]} \equiv 0{,}55\ m \quad \text{(Eq 4.36)}$$

Débit à traiter Q=S×u S = 820/3600/0,9 ≡ 0,25 m^2.

Ce qui donne un diamètre de colonne de $D = \sqrt{0{,}25 \times \frac{4}{3{,}14}} = 0{,}56\ m.$

La masse d'adsorbant utilisé sera donc de : 0,25×0,55×950 ≡ 131 kg.

Le diamètre interne de la colonne sera adapté en fonction des standards industriels.

EC 4.3.4 Courbe de percée

Une série d'essais effectués sur une colonne en laboratoire permet d'obtenir une courbe de « percée » en fonction du temps conforme au modèle de Thomas.

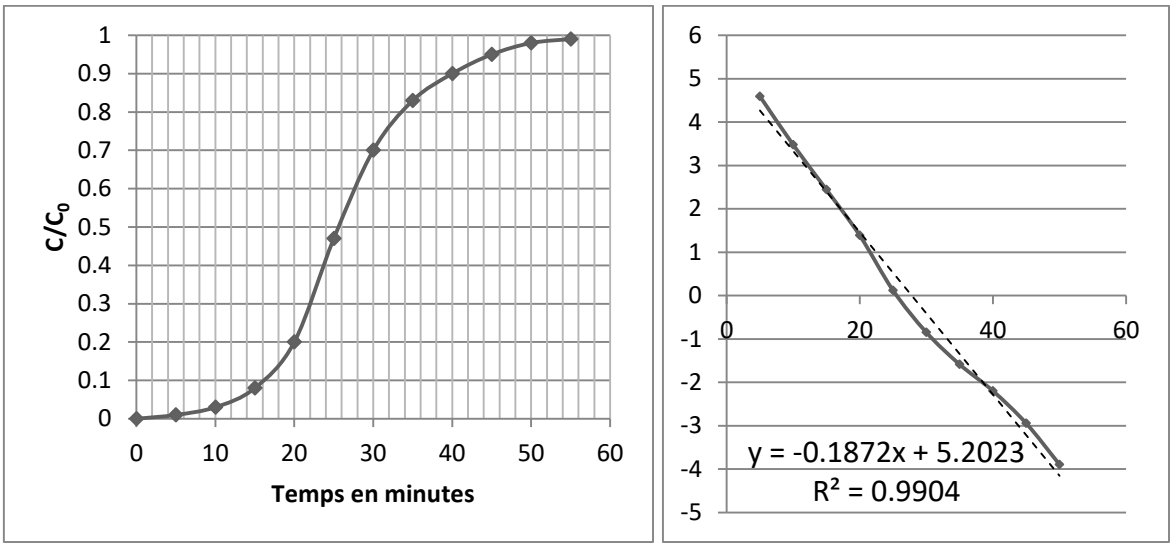


Figure 4.40 Courbe de percée d'une adsorption dynamique à 20°C du 1,2 dichlopropane sur un lit de bentonite.

Les paramètres du modèle linéarisé permettent d'ajuster, par simulation, les variables fonctionnelles de l'installation industrielle.

4.3.4.1 Effet du débit d'alimentation

Si le débit d'alimentation passe de 13,6 à 20 $m^3.min^{-1}$ nous constatons une élévation de la concentration en C.O.V. Le temps pour atteindre 95% de la saturation de la colonne passe alors de 50 à 40 minutes.

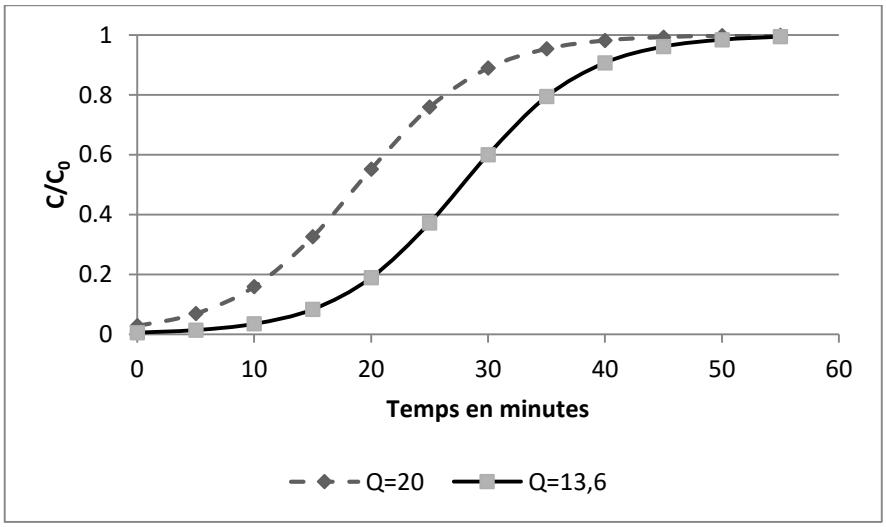


Figure 4.41 Courbes de « percée » d'adsorptions dynamiques à 20°C du 1,2 dichlopropane sur un lit de bentonite pour des débits d'alimentations différents une masse d'adsorbant de 130 kg et une concentration initiale C_0 de 50 $g.m^{-3}$.

4.3.4.1 Effet de la quantité d'adsorbant

Quand la masse d'adsorbant utilisé passe de 130 à 150 kg la phase latence est prolongée et la courbe de « percée » déplacée dans le temps.

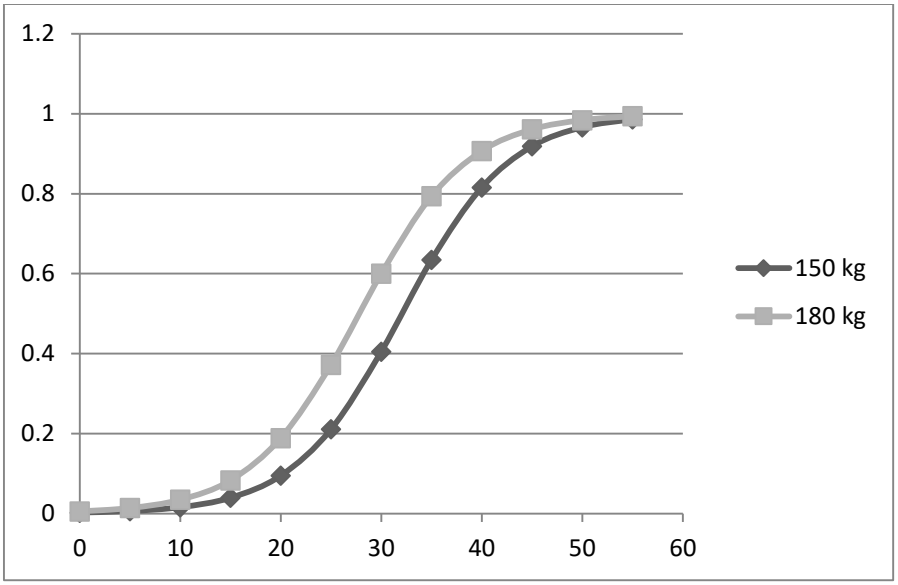


Figure 4.42 Courbes de « percée » d'adsorptions dynamiques à 20°C du 1,2 dichlopropane sur un lit de bentonite pour des masses d'adsorbat différentes un débit de 820 kg.m^{-3} et une concentration initiale C_0 de 50 g.m^{-3}.

4.3.4.1 Effet de la concentration initiale

La concentration initiale passant de 50 à 80 g.m^{-3} le temps pour atteindre 95% de la saturation de l'adsorbant est abaissé d'une façon significative passant de 50 minutes à 30 minutes.

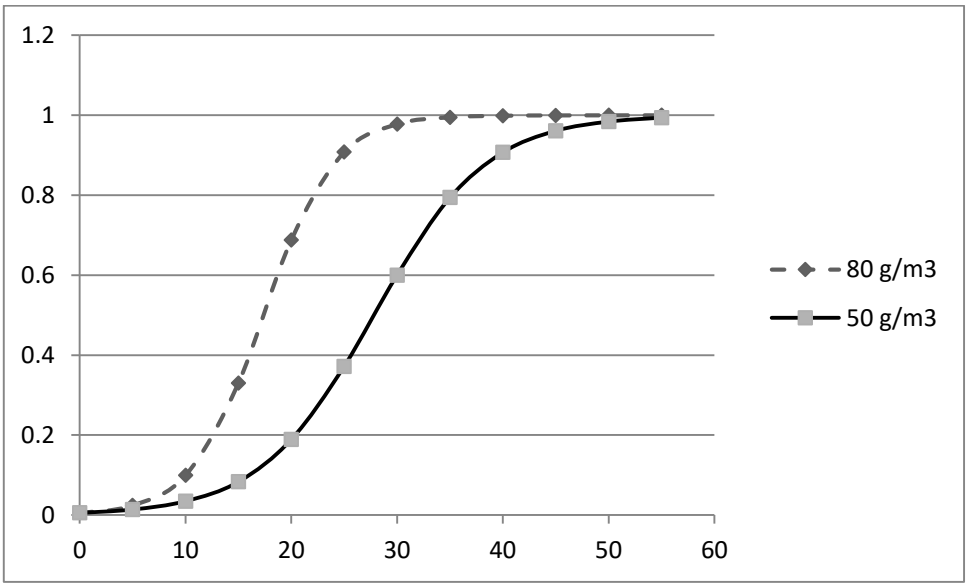


Figure 4.43 Courbes de « percée » d'adsorptions dynamiques à 20°C du 1,2 dichlopropane sur un lit de bentonite pour des concentrations initiale différentes un débit de 820 kg.m^{-3} et une masse d'adsorbant de 130 kg.

ETUDE DE CAS EC 4.4
ADSORPTION DE PHENOL D'UNE SOLUTION AQUEUSE

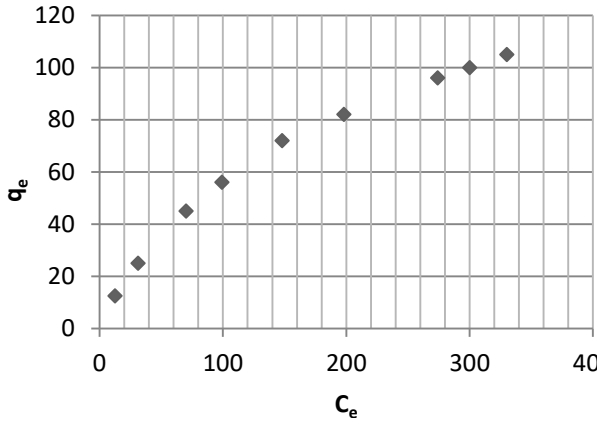
Le phénol est utilisé dans divers domaines industriels. Très soluble dans l'eau il peut provoquer de graves atteintes à l'environnement par son transport dans les eaux usées et sa diffusion dans les sols. Il est donc important d'effectuer lors des rejets d'effluents aqueux contenant du phénol un traitement limitant sa concentration pour une station de traitement des eaux à moins de 2,1 mg.L-1.
Dans le procédé étudié la solution est rejetée à la température de 40°C, la concentration en phénol pouvant varier de 20 à 250 mg.L^{-1}. Un traitement par adsorption sur charbon actif est envisagé.

EC 4.4.1 Modélisation de l'adsorption discontinue

Des essais d'adsorptions sont réalisés à 40°C sous agitation constante pendant 24 h. Chaque essai est effectué sur 0,2 L (**V**) de solution contenant de 15 à 450 mg.L^{-1} de phénol et mis en contact de 0,2 g (**m**) de charbon actif. Au bout des 24h nous obtenons les résultats suivants.

C_0 mg.L^{-1}	15	55	100	160	220	280	340	400	450
C_e mg.L^{-1}	5,5	30	60	103	148	198	249	302	348

La quantité q_e représentant la masse adsorbée par masse d'adsorbant à l'équilibre est déterminée par la relation : $q_e = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{m}$ (Eq. 4.37)
Ces données permettent de déterminer l'isotherme $q_e = f(C_e)$ et de vérifier sa conformité avec les modèles linéarisés de Freundlich ou de Langmuir.



C_e	C_0	q_e	ln c_e	ln q_e	c_e/q_e
12,5	25	12,5	2,526	2,526	1,000
31	55	25	3,434	3,219	1,240
70	115	45	4,248	3,807	1,556
99	155	56	4,595	4,025	1,768
148	220	72	4,997	4,277	2,056
198	280	82	5,288	4,407	2,415
274	370	96	5,613	4,564	2,854
300	400	100	5,704	4,605	3,000
330	435	105	5,799	4,654	3,143

Figure 4.44 Isotherme d'adsorption du phénol en solution dans l'eau à 40°C. 0,2 L au contact de 0,2 g de charbon actif pendant 24h.

De $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{C_e}{q_m}$, (Eq. 4.13), pour le modèle Langmuir et $\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$, (Eq. 4.15), pour le modèle de Freundlich on extrait K_L, q_m, K_F et n.

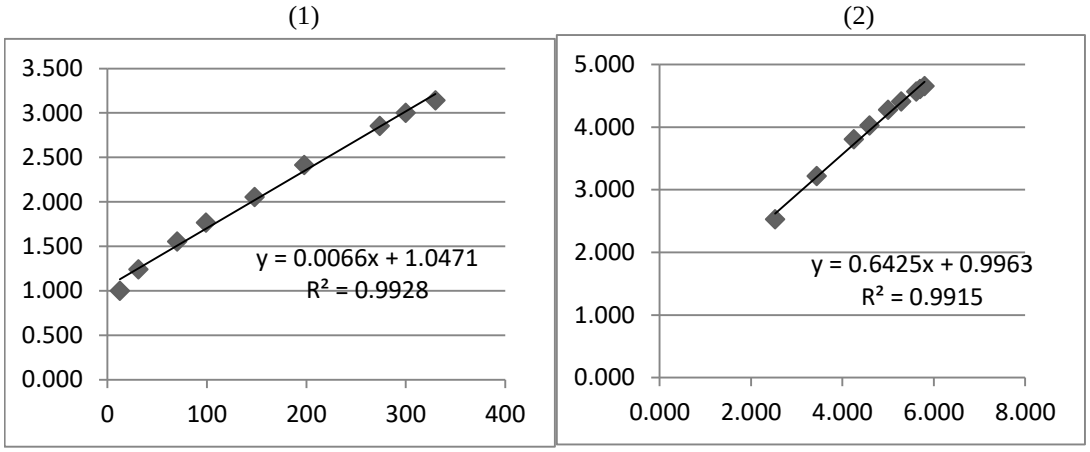


Figure 4.45 Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du phénol en solution dans l'eau à 40°C. 0,2 L au contact de 0,2 g de charbon actif pendant 24h. Langmuir (1) et Freundlich (2)

Pour le modèle de Langmuir $1/q_m = 0{,}0066$ et $\frac{1}{K_L \times q_m} = 1{,}0471$

Pour le modèle de Freundlich $\ln K_F = 0{,}9963$ et $\frac{1}{n} = 0{,}6425$

Ce qui nous permet de déterminer le tableau suivant.

t = 40°C	q_m	K_L	K_F	n	R^2
Langmuir	151,5 mg/g	0,0063 L/mg			0,9928
Freundlich			2,7	1,556	0,9915

Les deux modèles sont donc acceptables pour représenter l'adsorption du phénol dans l'eau à 40°C pour un rapport adsorbant/solution de 1 g/L et un temps de contact de 24h.

E.4.4.2 Paramètres thermodynamiques

Afin d'estimer les paramètres thermodynamiques on recherche les isothermes d'adsorption du phénol en solution dans l'eau aux températures de 30°C et 20°C. 0,2 L de concentrations variables sont placés, sous agitation au contact de 0,2 g de charbon actif pendant 24h.

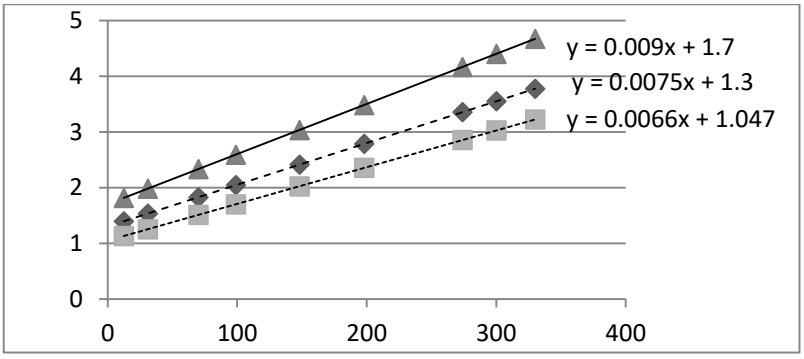
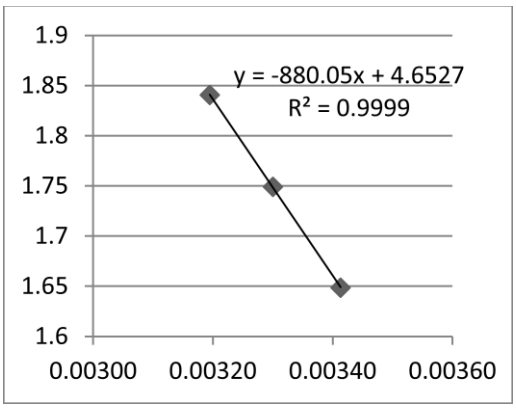


Figure 4.46 Linéarisation des isothermes d'adsorption du phénol en solution dans l'eau à 40°C, 30°C et 20°C.

La constante K_L de Langmuir permet l'estimation de l'enthalpie libre d'adsorption en considérant les grandeurs thermodynamiques comme indépendantes de la température.

$\Delta G_0 = -R \times T \times ln(K_L)$ (Eq. 4.17). La fonction $\ln(K_L) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet, elle, l'estimation de l'enthalpie et de l'entropie d'adsorption. $\ln K_L = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{R} \times \frac{1}{T}$ (Eq. 4.19)

t °C	T	1/T	q_m $mg.g^{-1}$	K_L $L.g^{-1}$	$\ln(K_L)$	ΔG_0 J. g^{-1}
20	293	0,00341	111	5,2	1,648	-4019,0
30	303	0,00330	133	5,75	1,749	-4409,6
40	313	0,00319	151,5	6,3	1,840	-4793,0



$\Delta S_0 = 4{,}65 \times 8{,}314 = 38{,}66\, J.g^{-1}.K^{-1}$

$\Delta H_0 = -(-880 \times 8{,}314) = 7316\, J.g^{-1}$

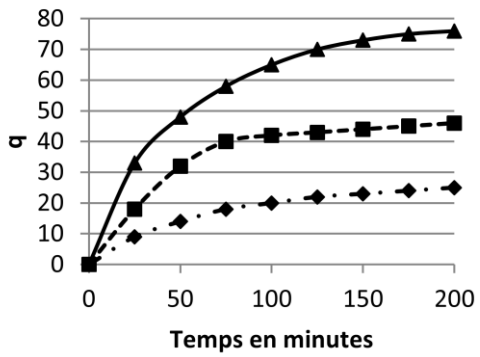
Fortement endothermique mais spontanée l'adsorption sera favorisée par une élévation de température.

Dans le procédé le refroidissement des rejets aura lieu après traitement par le charbon actif.

Figure 4.47 Enthalpies libres d'adsorption du phénol en solution dans l'eau à 40°C, 30°C et 20°C.

EC 4.4.3 Cinétique

Les expériences de cinétique d'adsorption sont effectuées en introduisant une quantité précise d'adsorbant, **m**, dans un réacteur contenant une quantité déterminée d'une solution de phénol, **V,** à une concentration désirée $\mathbf{C_0}$. A intervalles réguliers des prélèvements sont effectués pour suivre l'évolution de la concentration $\mathbf{C_t}$.



Les concentrations initiales sont fixées respectivement à :

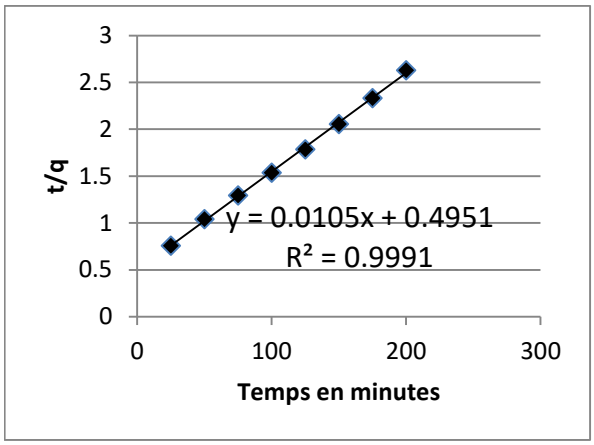
▲ 100 mg/L.
■ 50 mg/L.
◆ 25 mg/L.

$q = \frac{V \times (C_0 - C_t)}{m}$ (Eq. 4.37)

Figure 4.48 Adsorption du phénol en solution dans l'eau à 20°C. 0,2 L de solution avec 1g d'adsorbant pour diverses concentrations initiales.

La capacité d'adsorption augmente donc en fonction du temps jusqu'à la saturation des sites actifs ce qui correspond à une adsorption maximale **q_e**. Nous remarquons que cette quantité **q_e** augmente avec la concentration de la solution initiale.

La cinétique de pseudo deuxième ordre est réalisée par le tracé des courbes t/q=f(t),



Le modèle de Blanchard est donc acceptable.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} \times t \qquad \text{(Eq. 4.5)}$$

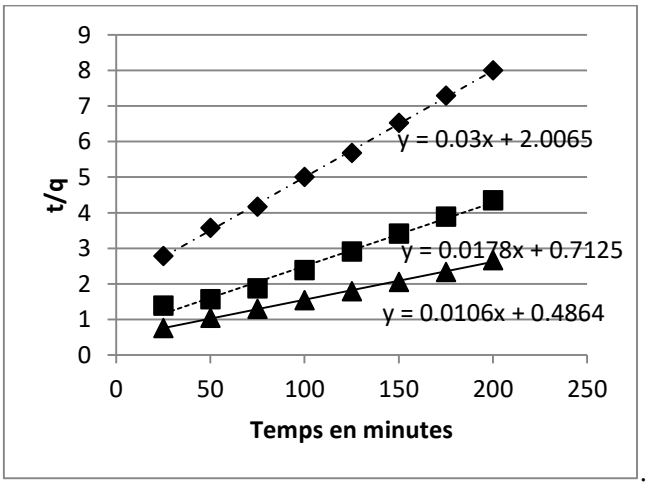
Avec $h = k_2 \times q_e^2$ (Eq. 4.6) Vitesse initiale de l'adsorption.

$$\frac{1}{q_e} = 0{,}0105 \qquad \frac{1}{h} = 0{,}4951$$

Figure 4.49 Modélisation selon Blanchard de la cinétique de l'adsorption à 20°C de 0,2 L de solution à 100 mg/L de phénol par 1g de charbon actif.

q_e = 95,2 mg/g , h = 2,19 $k_2 = \frac{2{,}19}{95{,}2^2} = 2{,}4\ 10^{-4}$

EC 4.4.3.1 Effets de la concentration initiale



Les concentrations initiales sont fixées respectivement :

▲ 100 mg/L.
■ 50 mg/L.
◆ 25 mg/L.

$$q = \frac{V \times (C_0 - C_t)}{m} \qquad \text{(Eq. 4.37)}$$

Concentrations	q_e	h en mg.g^{-1}.min^{-1}	K_2 en g.mg^{-1}.min^{-1}
100 mg/L	95,2	2,19	2,4 10^{-4}
50 mg/L	56,18	1,4	4,410^{-4}
25 mg/L	33,3	0,5	4,5 10^{-4}

Figure 4.50 Modélisation selon Blanchard de la cinétique de l'adsorption à 20°C de 0,2 L de solution par 1g de charbon actif et concentrations variables.

Le modèle du pseudo second ordre est en accord avec les données expérimentales. La vitesse d'adsorption augmente avec la concentration initiale de la solution.

EC 4.4.3.2 Effet de la température

Une série d'essais sont réalisées à la température de 40°C pour les comparer à ceux réalisées à la température de 20°C. Chaque essai est réalisée avec 0,2 L d'une solution à 100 mg/L de phénol mis en présence, sous agitation, de 1g d'adsorbant.

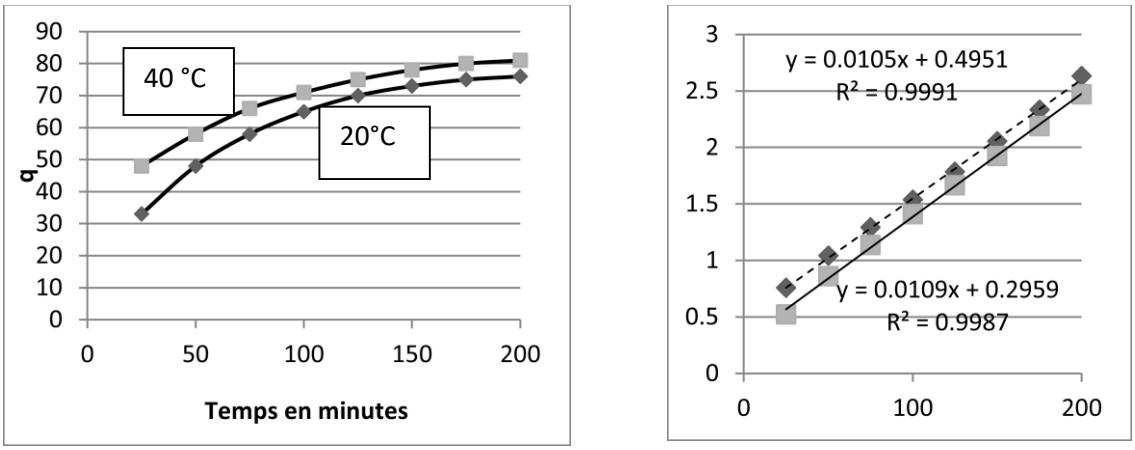


Figure 4.51 Cinétiques de l'adsorption à 20°C et 40 °C de 0,2 L de solution à 100 mg/L de phénol par 1g de charbon actif.

Nous pouvons constater que la température est favorable à la vitesse initiale d'adsorption $h_{40\,°C} = 3{,}38$ mg.g^{-1}.min^{-1} est plus grande que $h_{40\,°C} = 2$ mg.g^{-1}.min^{-1}. La quantité d'adsorption par gramme d'adsorbant est également en augmentation du fait de l'endothermicité de l'opération.

EC 4.4.3.3 Effet de la température

L'influence de la masse de charbon actif sur l'adsorption du phénol est représentée sur la figure 5.52 .

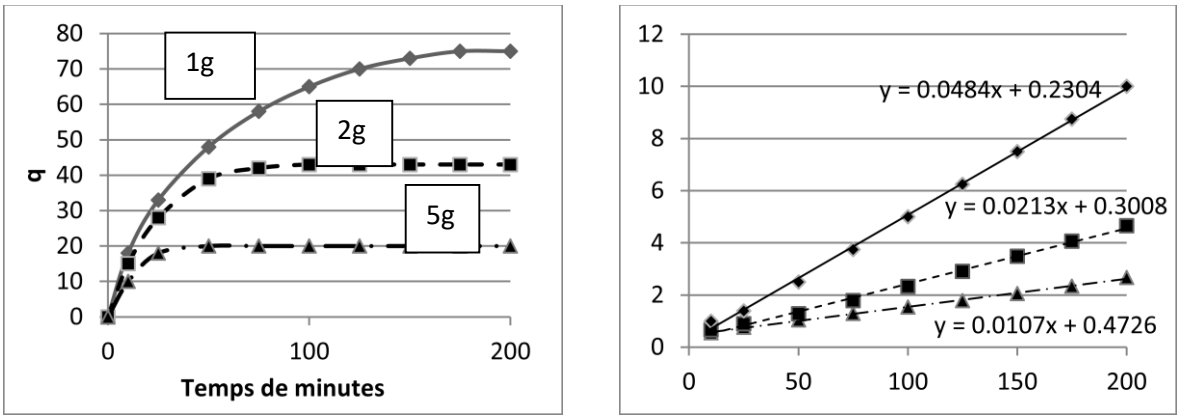


Figure 4.52 Cinétiques de l'adsorption à 20°C de 0,2 L de solution à 100 mg/L de phénol pour 1g, 2g et 5g de charbon actif.

La figure 4.52 montre que la quantité adsorbée **q** diminue avec l'augmentation de la masse de charbon actif. En effet lorsque la masse de l'adsorbant augmente le nombre de sites actifs disponibles augmente.
Sur la figure 4.52 on remarque que l'augmentation de la masse de l'adsorbant provoque une augmentation de la surface spécifique et donc du nombre des sites disponibles et de la vitesse initiale d'adsorption. Par contre la quantité de phénol adsorbé par gramme de charbon actif diminue en fonction de la masse d'adsorbat. Le pourcentage d'élimination du phénol augmente en fonction de la masse d'adsorbant utilisé.

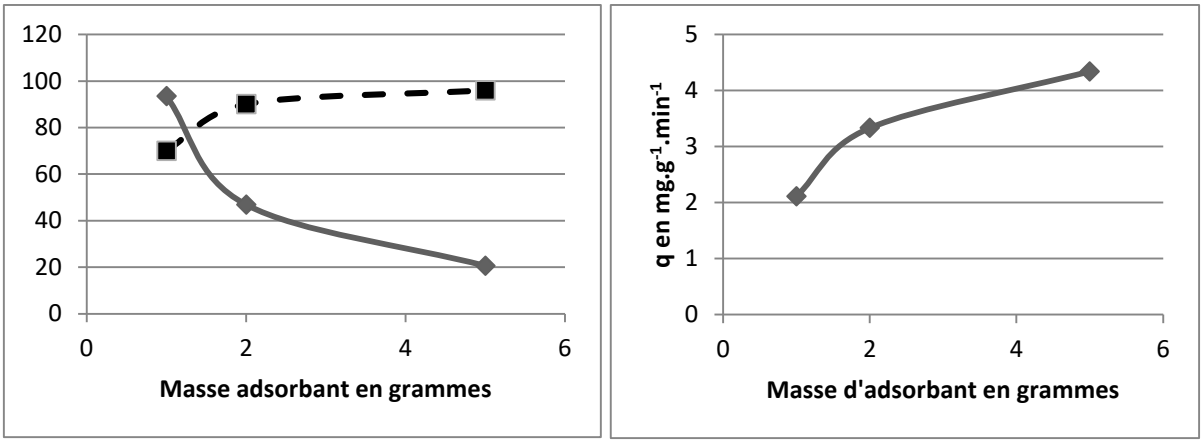


Figure 4.53 Effets de la masse d'adsorbant sur la cinétique, la masse adsorbée par gramme d'adsorbant et le rendement de l'adsorption à 20°C de 0,2 L de solution à 100 mg/L de phénol pour 1g, 2g et 5g de charbon actif.

EC 4.4.4 Adsorption dynamique sur colonne

EC 4.4.4.1 Effet du débit d'alimentation dans la colonne

L'étude de l'adsorption dynamique du phénol dans l'eau est réalisée sur une colonne de 1 cm de diamètre interne et de 25 cm de hauteur. Une pompe péristaltique alimente la colonne maintenue à 40°C à un débit pouvant varier de 2 à 9 mL par minute. La concentration en phénol à l'entrée de la colonne est fixée de 40 à 250 mg.L-1. Plusieurs colonnes avec des hauteurs différentes de 5 à 20 cm d'adsorbant peuvent être utilisées.

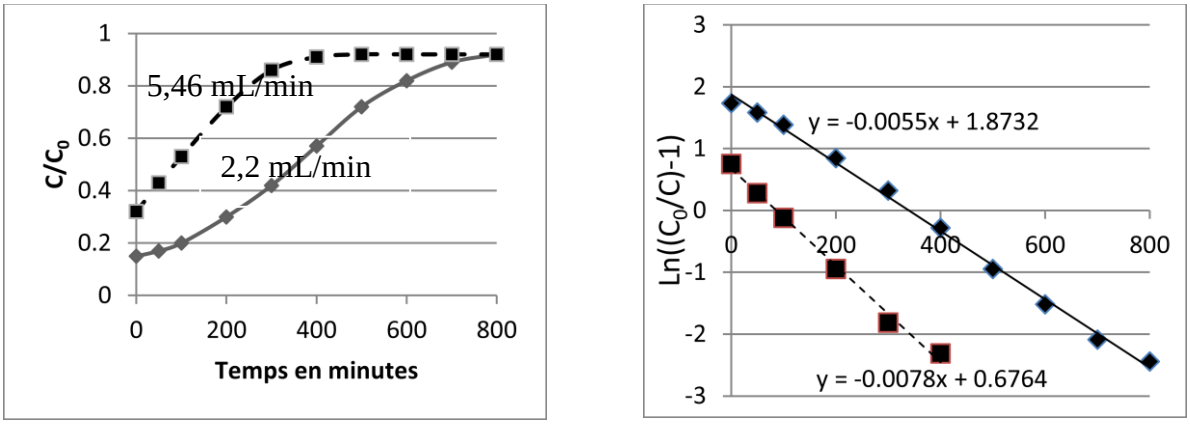


Figure 4.54 Effets du débit d'alimentation d'une solution de phénol de concentration initiale à 100 mg.L^{-1} dans une colonne de 1 cm de diamètre interne et 5 cm de hauteur d'adsorbant à 40°C.

Nous observons dans les deux cas des résultats en accord avec le modèle de Thomas.

$$ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right)=\frac{K_t\times q_e\times m}{Q}-K_t\times C_0\times t \quad \text{(Eq. 4.32)}$$

Débit	2,2 mL.min^{-1} 0,467 10^{-3} m^3.m^{-2}.s^{-1}	5,46 mL.min^{-1} 1,167 10^{-3} m^3.m^{-2}.s^{-1}
K_T	-0,0055 L.mg^{-1}.min^{-1}	-0,0078 L.mg^{-1}.min^{-1}

À des débits élevés, la percée et la saturation se produisent plus rapidement ce qui diminue le temps du traitement et provoque la diminution de la quantité adsorbée.
En effet le temps de séjour diminue avec l'augmentation du débit dans la colonne ce qui provoque un temps insuffisant pour la diffusion du phénol dans les pores du charbon actif et limite le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption. Le volume de la solution aqueuse traitée diminue et le soluté est forcé de quitter la colonne avant que l'équilibre se produise.

EC 4.4.4.2 Effet de la concentration à l'entrée de la colonne

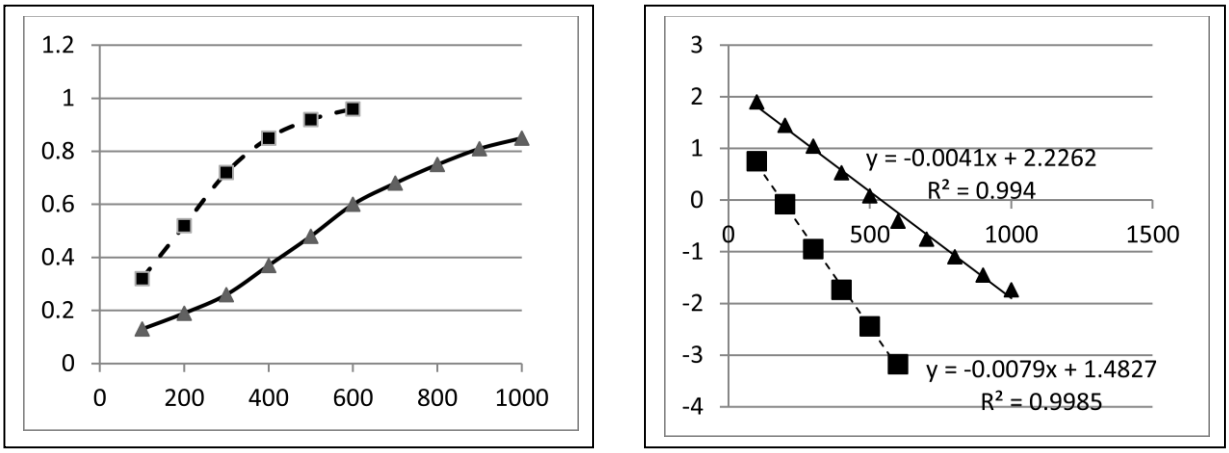


Figure 4.55 Effets de la concentration d'une solution de phénol alimentant au débit de 8,4 mL.min^{-1} une colonne de 1 cm de diamètre interne et 15 cm de hauteur d'adsorbant à 40°C.

L'augmentation de la concentration diminue le temps de percée. Cela s'explique par l'amélioration de la diffusion du phénol dans les pores du charbon actif. La quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale. Cela est dû à une augmentation du gradient de concentration qui est la force motrice du phénomène d'adsorption et par conséquent une amélioration de la diffusion de la solution aqueuse de la phase liquide vers les grains de charbon actif.

Concentration initiale	40 mg.L^{-1}	250 mg.L^{-1}
K_T	-0,0041 L.mg^{-1}.min^{-1}	-0,0079 L.mg^{-1}.min^{-1}

EC 4.4.4.2 Effet de la quantité d'adsorbant

Les capacités d'adsorption sont testées sur des colonnes de 5 et 20 cm de hauteur pour un diamètre intérieur de 1 cm. L'alimentation s'effectue à 40°C au débit de 8,4 mL.min^{-1}d'une solution de concentration égale à 100 mg.L^{-1}.

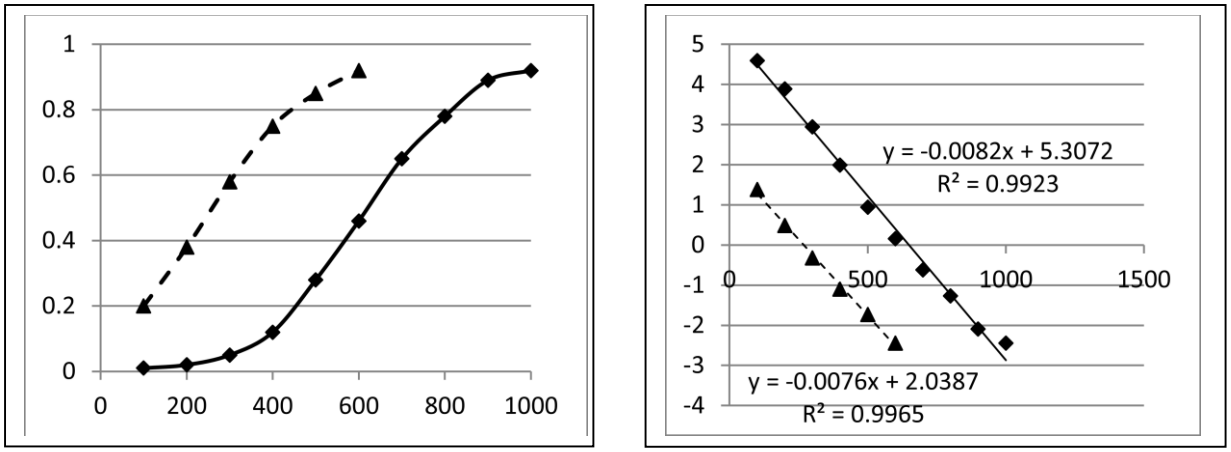


Figure 4.56 Effets de la quantité d'adsorbant pour une solution de phénol alimentée au débit de 8,4 mL.min^{-1} et concentration de 100 mg.L-1 à 40°C dans une colonne de 1 cm de diamètre.

Le temps de percée croit avec la quantité d'adsorbant dans la colonne les sites actifs étant multipliés.

Hauteur de la colonne	10 cm	20 cm
K_T	-0,0076 L.mg^{-1}.min^{-1}	-0,0082 L.mg^{-1}.min^{-1}

ETUDE DE CAS EC 4.5
TRAITEMENT DE BIOGAZ

A la sortie de digesteurs d'une station d'épuration d'eau le biogaz obtenu un gaz à une forte teneur en méthane (60 et à 70%) et dioxyde de carbone (30 à 40%).
A ces deux gaz peuvent s'ajouter de faibles quantités d'eau de dihydrogène de soufre et de composés organiques volatils.
Afin de valoriser ce biogaz on le comprime à 700 kPa avant d'effectuer une succession de traitements.

4.5.1 Compression

Le biogaz est comprimé à 700 kPa et refroidi à la température de 20°C avant l'opération de désulfuration.
Les impuretés négligées le gaz est un mélange de 65% de méthane et 35% de dioxyde de carbone. La capacité thermique à pression constante du mélange Cp est de 1,74 kJ.kg^{-1}.K^{-1}. Sa capacité thermique à volume constant Cv est 1,34 kJ.kg^{-1}.K^{-1}.
Le compresseur et aliment par le biogaz brut à 25°C et 101,325 kPa au flux de 45 Nm^3.h^{-1}.

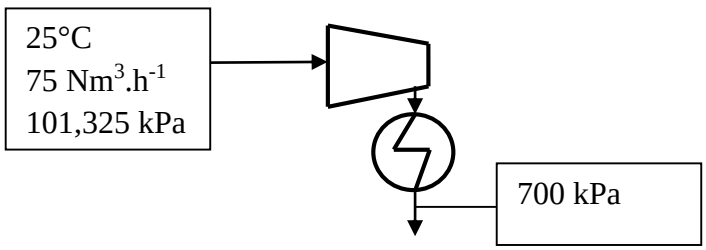


Figure 4.57 Schéma de la compression du biogaz

Compression adiabatique isentropique réversible.

Pour toute transformation adiabatique isentropique réversible d'un gaz parfait la loi de Laplace s'applique.



Figure 4.58 Schéma d'une transformation adiabatique.

Il existe donc une relation entre les paramètres de la transformation.

$$P_{asp} \times {v_{asp}}^{\gamma} = P_{ref} \times {v_{ref}}^{\gamma} \qquad {P_{asp}}^{1-\gamma} \times {T_{asp}}^{\gamma} = {P_{ref}}^{1-\gamma} \times {T_{ref}}^{\gamma}$$
$$T_{asp} \times {v_{asp}}^{\gamma-1} = T_{ref} \times {v_{ref}}^{\gamma-1} \qquad avec\ \gamma = \frac{Cp}{Cv} \quad \text{(Eq. 4.38)}$$

Nous pouvons donc établir un état des paramètres à l'entrée et à la sortie du compresseur.

A l'aspiration : suivant la loi des gaz parfaits : $V_{25°C} = \frac{75 \times 298}{273} \cong 82\ m^3.h^{-1}$

Au refoulement : ${P_{asp}}^{1-\gamma} \times {T_{asp}}^{\gamma} = {P_{ref}}^{1-\gamma} \times {T_{ref}}^{\gamma} \ \rightarrow\ T_{ref} = \left[\left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \times T_{asp}\right]$

$$\gamma = \frac{Cp}{Cv} = \frac{1{,}72}{1{,}34} = 1{,}3 \ \rightarrow\ T_{ref} = \left[\left(\frac{7}{1{,}01}\right)^{\frac{1{,}3-1}{1{,}3}} \times 298\right] \cong 466\ soit\ \approx 193°C$$

$$V_{193°C} = \frac{75 \times 1.01 \times 466}{273 \times 7} \approx 18{,}47\ m^3.h^{-1}$$

	Aspiration	Refoulement
Pression en kPa	101,325	700
Température en °C	25	193
Débit en $m^3.h^{-1}$	82	18,47

En réalité il y a dégradation d'énergie par frottements visqueux du gaz et des organes mécaniques et la transformation est polytropique. Une des caractéristiques intrinsèques du compresseur étant son rendement **(n_p)** polytropique nous pouvons définir le coefficient polytropique **(k)** en relation avec le coefficient de compressibilité du gaz **(γ)** :

$$\frac{(k-1)}{k} = \frac{(\gamma-1)}{\gamma} \times \frac{1}{n_p} \quad \text{(Eq 4.39)}$$

Nous pouvons écrire la relation pour calculer la température de sortie du compresseur dans des conditions polytropiques.

$$T_{ref} = \left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}}\right)^{\frac{(k-1)}{k}} \times T_{asp}$$

Dans le cas d'un compresseur avec un rendement polytropique de 0,75.

$$\frac{(k-1)}{k} = \frac{(\gamma-1)}{\gamma} \times 1/\,\mathrm{n_p} = \frac{(1{,}3-1)}{1{,}3} \times 1/\,0{,}75 = 0{,}308$$

Dans le cas d'une compression adiabatique polytropique.

$$T_{ref} = \left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}}\right)^{\frac{(k-1)}{k}} \times T_{asp} = \left(\frac{700}{101{,}325}\right)^{0{,}308} \times 298{,}15 \equiv 541\,K \;\; soit \;\approx 268\,°C.$$

En effet le système étant adiabatique l'énergie dissipée par les forces de frottements est absorbée par le gaz.
Il est donc indispensable de refroidir directement le compresseur ou de refroidir le gaz au refoulement.
Si le compresseur est refroidi, la valeur de (**k)** est déduite du profil de pression et de température.

$$k = \frac{ln\left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}}\right)}{ln\left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}}\right) - ln\left(\frac{T_{ref}}{T_{asp}}\right)} \qquad \text{(Eq 4.40)}$$

Dans le cas d'une compression parfaitement isotherme **(k)** sera égal à 0.

Travail de compression.

Le travail effectué par le compresseur pour comprimer le gaz est, en général, représenté par une transformation polytropique.
Dans le cas d'un travail adiabatique le travail de compression est la différence d'enthalpie entre l'entrée et la sortie du gaz comprimé.

$$W_{compression} = \left(H_{ref} - H_{asp}\right) = \Delta H \qquad \text{(Eq 4.41)}$$

En considérant le Cp_{gaz} du gaz constant avec la température $\Delta H = Cp_{gaz} \times \left(T_{ref} - T_{asp}\right)$

La transformation étant la plupart du temps isentropique et non adiabatique nous pouvons écrire :

$$T_{ref} = \left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}}\right)^{\frac{(k-1)}{k}} \times T_{asp}$$
$$W_{compression} = \left(H_{ref} - H_{asp}\right) = n_p \times Cp_{gaz} \times \left(T_{ref} - T_{asp}\right)$$

$$W_{compression} = Cp_{gaz} \times \left[\left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}} \right)^{\frac{(k-1)}{k}} \times T_{asp} - T_{asp} \right]$$

$$W_{compression} = Cp_{gaz} \times T_{asp} \times \left[\left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}} \right)^{\frac{(k-1)}{k}} - 1 \right]$$

$$W_{compression} = Cp_{gaz} \times T_{asp} \times \frac{(k-1)}{k} \times ln\left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}} \right) \quad \text{(Eq 4.42)}$$

La masse molaire moléculaire du mélange est de (0,65×16)+(0,35×44)=25,8 g.mol^{-1}.
La capacité thermique molaire à pression constante = 25,8 × 1,74 = 44,9 J.mol^{-1}.K^{-1}.

Pour une compression isotherme polytropique le coefficient (k) =1 :

$$W_{C_{isotherme}} = Cp_{gaz} \times T_{asp} \times ln\left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}} \right) = 44{,}9 \times 298{,}15 \times ln(6{,}9) \quad \text{(Eq 4.43)}$$
$$\cong 25857\ J.mol^{-1}.$$

Pour une compression adiabatique polytropique avec n_p = 0,75 :

$$W_{C_{adiabatique}} = Cp_{gaz} \times T_{asp} \times \frac{(k-1)}{k} \times ln\left(\frac{P_{ref}}{P_{asp}} \right) \quad \text{(Eq 4.42)}$$
$$W_{C_{adiabatique}} = 44{,}9 \times 298{,}15 \times 0{,}308 \times ln(6{,}9) = 7964\ J.mol^{-1}.$$

Le travail nécessaire à une compression isotherme polytropique est bien plus important que pour une compression adiabatique polytropique que l'on considère comme une référence théorique idéale en limitant cependant l'élévation de température du gaz à 250°C.
Dans le procédé on a donc intérêt à privilégier une compression la plus proche de l'adiabacité en refroidissant le gaz en sortie de compresseur.

4.5.2 Refroidissement du gaz après compression

A la sortie du compresseur partiellement refroidit la température du gaz est de 250°C et doit être refroidi à la température de 20°C avant l'opération de désulfuration.
Dans les conditions normales de température et de pression le volume molaire de tous gaz est de 0,0224 m^3.mol^{-1} le débit molaire du bio gaz est donc de : $\frac{75}{0{,}0224} \approx 3348\ mol.h^{-1}$ soit 0,93 mol.s^{-1}.

La puissance de l'échangeur est déterminée par la relation :

$$P_{échangeur} = Flux_{gaz} \times\ Cp_{gaz} \times \left(T_{gaz\ chaud} - T_{gaz\ refroidi} \right) \quad \text{(Eq 4.44)}$$

$$P_{échangeur} = 0{,}93 \times\ 44{,}9 \times (250 - 20) \approx 9604\ \ W$$

La surface de l'échangeur est de 1,8 m^2 et de type à courants méthodiques. Le fluide thermique utilisé pour cet échangeur étant de l'eau brute on désire limiter la température de sortie de cette eau à la température de 50°C afin de limiter la formation de calcaire.
Les conditions de fonctionnement de l'échangeur sont dépendantes du modèle suivant :

$$P_{échangeur} = U \times S \times \frac{(T_{ce}-T_{fs})-(T_{cs}-T_{fe})}{ln\left(\frac{(T_{ce}-T_{fs})}{(T_{cs}-T_{fe})}\right)} \quad \text{(Eq 4.45)}$$

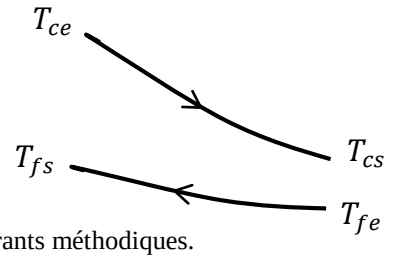


Figure 4.59 Modèle d'un échangeur de type à courants méthodiques.

U Le coefficient global d'échange dépend des différentes conductances d'énergie entre le fluide chaud et la paroi de l'échangeur h_c, à travers la paroi h_p et entre la paroi de l'échangeur et le fluide froid h_f.
S'opposant à ces conductances, cotés fluide chaud R_{e_c}et fluide froid R_{e_f}, l'encrassement des parois est à prendre en compte
La relation suivante permet de déterminer la résistance thermique de l'ensemble :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_p} + \frac{1}{h_f} + R_{e_c} + R_{e_f} \quad \text{(Eq 4.46)}$$

Dans notre cas la littérature permet d'estimer les diverses composantes avec :

Pour le cas gaz h_c = 300 $W.m^{-2}.°C^{-1}$ et pour l'eau de refroidissement h_f = 1200 $W.m^{-2}.°C^{-1}$.
h_p est obtenu par le rapport entre la conductibilité thermique du matériau et l'épaisseur de la paroi λ/e pour notre système nous pouvons utiliser h_p= 5000 $W.m^{-2}.°C^{-1}$.
Pour le biogaz s'écoulant dans l'échangeur la résistance à l'encrassement est de l'ordre de $R_{e_c} = 50\ 10^{-4} m^2.°C^{-1}.W^{-1}$ et pour le côté eau $R_{e_f} = 3{,}5\ 10^{-4} m^2.°C^{-1}.W^{-1}$.
Nous pouvons en déduire :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_p} + \frac{1}{h_f} + R_{e_c} + R_{e_f} = \frac{1}{300} + \frac{1}{5000} + \frac{1}{1200} + 50\ 10^{-4} + 3{,}5\ 10^{-4} \approx 0{,}0097$$

Ce qui donne un coefficient global d'échange U d'environ 103 $W.m^{-2}.°C^{-1}$.

La surface d'échange nécessaire à cette opération sera donc de : $S_e = \frac{P_e}{U \times DTLM}$ Avec

$$D.T.L.M = \frac{(T_{ce}-T_{fs})-(T_{cs}-T_{fe})}{ln\left(\frac{(T_{ce}-T_{fs})}{(T_{cs}-T_{fe})}\right)} = \frac{(250-50)-(20-15)}{ln\left(\frac{(250-50)}{(20-15)}\right)} = 52{,}86 \ \rightarrow \ S_e = \frac{9604}{103 \times 52{,}86} = 1{,}76\ m^2$$

Ces conditions de travail de l'échangeur peuvent être validées sa surface réelle étant de 1,8 m^2.

Le débit d'eau de refroidissement peut donc être régulé au débit de :

$$F_{eau} = \frac{9604}{4{,}18 \times (50-15)} = 76{,}6\ g.s^{-1}\ soit\ 275{,}76\ \ kg.h^{-1}$$

4.5.2 Désulfuration

La désulfurisation est réalisée par adsorption chimique dans deux colonnes sur quatre colonnes en parallèles contenant une mousse d'oxyde ferrique. Le dihydrogène de soufre au contact de l'oxyde ferrique se transforme en sulfure et reste fixé sur l'adsorbant.

$$Fe_2O_3 + 3\,H_2S = Fe_2S_3 + 3\,H_2O$$

La capacité d'adsorption sous 0,7 MPa et 20°C de la mousse d'adsorbant est de 0,85 $kg.kg^{-1}$ sa masse volumique apparente étant de 190 $kg.m3^{-1}$.
Chaque colonne est constituée d'un lit de 0,5 m de diamètre sur 2 m de hauteur. Pendant qu'une série de deux colonnes sont en production deux colonnes sont en régénération par oxydation de la mousse d'adsorbant.

La production en biogaz s'établie à 7,2 $Nm^3.h^{-1}$ et la concentration en dihydrogène de soufre peut atteindre 10g par Nm^3. L'objectif est d'abaisser cette concentration à la valeur de 5 mg par Nm^{-3}.
Flux de dihydrogène de soufre à adsorber.

$$Flux_{Biogaz} \times (\text{Concentration } H_2S_{Initiale} - \text{Concentration } H_2S_{Finale})$$
$$7{,}2/3600 \times (10000\text{-}5) \equiv 20\ mg.s^{-1}$$

Masse d'adsorbant par colonne.

$$\frac{3{,}14 \times d^2 \times h \times \rho}{4} = \frac{3{,}14 \times 0{,}5^2 \times 2 \times 190}{4} = 74{,}575\ kg$$

Temps d'exploitation avant régénération des deux colonnes

$$\frac{m\ \times\ q_m}{F_{H_2S}} \times 2 = \frac{74{,}575 \times 0{,}85}{20^6} = 6338875\ \ soit\ \ eviron\ 73\ jours$$

4.5.3 Élimination de l'eau

L'eau est ici éliminée par condensation en abaissant la température à 3°C. Les traces d'ammoniac présentes dans le biogaz sont éliminées par solubilisation de l'eau condensée.

En refroidissement de 20°C à 3°C le gaz atteint le point de saturation de l'eau dans le gaz. La concentration de la vapeur d'eau dans le gaz s'abaisse alors progressivement jusqu'à la température de 3°C.

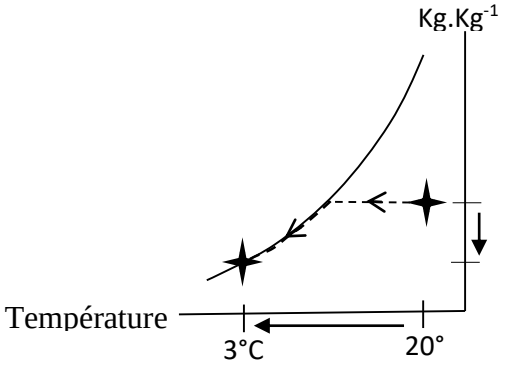


Figure 4.60 Principe de déshydratation du gaz par refroidissement.

4.5.4. Élimination des Composés Organiques Volatils

Les COV sont éliminés par adsorption sur charbon actif dans des colonnes placées en parallèles alternant cycles d'adsorption et de régénération. La régénération se fait par traitement par la vapeur d'eau la température de 250 °C qui entraîne les COV.

A l'alimentation la concentration en C.O.V peut atteindre 1,5 10^{-3} kg.m^{-3}. Le traitement permet une d'atteindre en sortie de colonne d'adsorption en concentration de 5 10^{-6} kg.m^{-3}.

Le gaz à traité est alimenté à la température de 20°C et un débit de 75 m^3.h^{-1} dans une colonne de 0,53 m de diamètre et une hauteur du lit de 2m. Le lit est constitué de charbon actif d'une masse volumique apparente de 300 kg.m^{-3}. Sa capacité d'adsorption pour le C.O.V étant de 0,056 kg.kg^{-1} avec une constante $\mathbf{K_t}$ égale à $-3{,}1\ \mathrm{m^3.kg^{-1}}$.

$$\frac{3{,}14 \times d^2 \times h \times \rho}{4} = \frac{3{,}14 \times 0{,}53^2 \times 2 \times 300}{4} \approx 132\ kg$$

Suivant le modèle de Thomas : $ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_t \times q_e \times m}{Q} - K_t\ \times\ C_0 \times t$

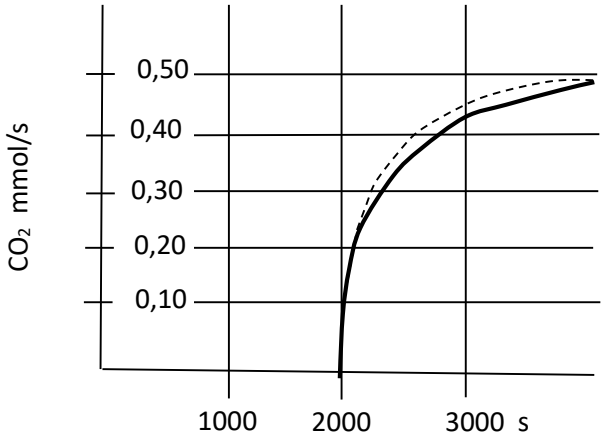
$$t = \frac{ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) - \frac{K_t \times q_e \times m}{Q}}{-K_t\ \times\ C_0} = \frac{ln\left(\frac{0{,}0015}{0{,}000005} - 1\right) - \frac{3{,}1 \times 0{,}056 \times 132}{75}}{-3{,}1 \times\ 0{,}0015} \approx 1291$$

Soit un temps pour atteindre la saturation de la colonne d'environ 54 jours.

4.5.5. Adsorption du dioxyde de carbone

L'adsorption du dioxyde de carbone s'effectue sous pression de 7 10^5 Pa dans une colonne d'adsorption sur une résine spécifique dont la capacité d'adsorption est de 6 moles de CO^2 par kg^{-1} sa masse volumique de 639 kg.m^{-3} et sa porosité de 0,5.

. Les phases d'adsorption et de désorption par dépression sont effectuées par alternance sur des séries de deux colonnes.



Jusqu'à 30 minutes le dioxyde de carbone est complètement adsorbé. Si le temps de fonctionnement d'une colonne est inférieur on est certain d'obtenir un biogaz très pur.

Figure 4.61 Courbe de percée du CO_2.

Le débit d'alimentation de la colonne d'adsorption est de 1,1 $m^3.h^{-1}$ à 25°C et sous 7 10^5 Pa. Le taux de CO_2 est de 0,35 mole par mole de mélange.

Débit molaire de dioxyde de carbone suivant la loi des gaz parfaits :

$$P \times v = n \times R \times T \rightarrow n = 7.10^5 \times \frac{1,1}{3600} \times \frac{1}{8,314} \times \frac{1}{298} \times 0,35 = 0,03\ mol.s^{-1}$$

Masse d'adsorbant nécessaire pour un cycle d'adsorption de 30 minutes.

$$\frac{30 \times 60 \times 0,03}{6} = 9\ kg \quad pour\ un\ volume\ de\ \frac{9}{639} \times \frac{1}{0,5} = 0,0281\ m^3$$

Chaque colonne renferme un lit de 2m de hauteur et de 0,2m de diamètre ce qui constitue un volume de :

$$V = \frac{3,14 \times 0,2^2}{4} \times 2 = 0,0628\ m^3$$

Ce volume est donc compatible avec les conditions opératoires fixées.

ADSORPTION - ASPECTS THEORIQUES.
Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANERO.
techniques-ingénieur 2016.

ADSORBENTS : FONDAMENTALS AND APPLICATIONS.
Ralph T. Yang. Dwight F. Benton Professeor of Chemical Engineering.
Université of Michigan.
WILEY-INTERSCIENCE 2006.

PRINCIPLES OF ADSORPTION AND ADSORPTION PROCESSES.
Douglas M. Ruthven.
John Wiley & Sons, 1984.

INTRODUCTION TO ADSORPTION: BASICS, ANALYSIS, AND APPLICATIONS
Chi Tien.
Elsevier 2019.

ADSORPTION: FUNDAMENTAL PROCESSES AND APPLICATIONS.
Coordonnateur : Ghaedi Mehrorang.
Lavoisier.2021.

ADSORPTION BY POWDERS AND POROUS SOLIDS. PRINCIPLES, METHODOLOGY AND APPLICATIONS.
Rouquerol Jean, Rouquerol Françoise, Llewellyn Philip, Maurin Guillaume, Sing Kenneth.
Elsevier 2013.

ADSORPTION-DRYERS FOR DIVIDED SOLIDS.
Duroudier Jean-Paul.
Elsevier 2016.

ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE PAR LA SCIURE DE BOIS BRUTE ET ACTIVEE.
Mohammed Moud.
Univ Européenne 2018.

ADSORPTION DE PRODUITS PHARMACEUTIQUES SUR LE CHARBON ACTIF EN POUDRE.
Abdelkarim Mellah. Djamila Harik
Univ Européenne 2014.

Ressources internet.

LA CINÉTIQUE EN PHASE HÉTÉROGÈNE.
Université du Québec à Chicoutimi.
CHAPITRE XII (uqac.ca)

APPLICATION DE L'ADSORPTION AU TRAITEMENT DES EAUX INDUSTRIELLES.
PowerPoint – (grandjean-bpa.com)

DOCUMENT PDF D'ACADEMIA.EDU.
par Meridja Dahia.
Chap II adsorption | meridja dahia - Academia.edu

PHENOMENES DE SURFACE ET L'ADSORPTION.
Université du Québec à Chicoutimi.
CHAPITRE 10 (uqac.ca)

UTILISATION DES NOYAUX DE DATTES POUR L'ELIMINATION DES IONS FE 2^{+} EN SOLUTION AQUEUSE.
Mémoire de Magister.
THC 0409.pdf (ummto.dz)

PHENOMENE D'ADSORPTION ET PROPRIETES ADSORBANTES DU BOIS.
Phénomène d'adsorption – Projet de fin d'etudes (rapport-gratuit.com)