HAL
open science

Dynamique de l'électroadsorption-désorption en lit fixe : application à la séparation de nitrophénol sur charbon actif

Kuck Tack Chue

To cite this version:

Kuck Tack Chue. Dynamique de l'électroadsorption-désorption en lit fixe : application à la séparation de nitrophénol sur charbon actif. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT : 1991INPL019N . tel-01751039

HAL Id: tel-01751039

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751039v1

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

91 INPL 019N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

[M] 1991 CHUE, K.T.

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPL
Spécialité : Génie des Procédés

par

CHUE Kuck Tack
Ingénieur de l'Université de HAN YANG, SEOUL - COREE
D.E.A INPL-ENSIC

Sujet :

DYNAMIQUE DE L'ELECTROADSORPTION - DESORPTION EN LIT FIXE

Application à la séparation du nitrophénol sur charbon actif

Soutenue publiquement devant la Commission d'Examen
le 14 février 1991

Jury :

Président : M. D. TONDEUR

Rapporteurs : MM. M. MARTIN
A. STORCK

Examinateurs : MM. V. SANCHEZ
G. GREVILLOT

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (UPR-CNRS 6811) de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy.

Je remercie Monsieur D. TONDEUR, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du laboratoire, de m'avoir permis de travailler au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique et de me faire l'honneur de présider le jury d'examen de ce mémoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur G. GREVILLOT, Directeur de Recherche au CNRS, qui a encadré ce travail de thèse au sein du Groupe "Génie des Séparations en Milieu Poreux". Je le remercie plus particulièrement d'avoir accepté de guider mes premiers pas de recherche en me faisant partager sa passion pour ma recherche.

Je suis reconnaissant notamment à Monsieur le Professeur A. STORCK, Directeur adjoint du laboratoire d'être rapporteur de ce travail.

J'exprime également mes reconnaissances à Monsieur M. MARTIN, Directeur de recherche à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle (ESPCI - Paris) pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie Monsieur V. SANCHEZ, Directeur de Recherche à l'Université Paul Sabatier (UPS - Toulouse) pour avoir accepté de juger ce travail.

Je n'oublie pas de remercier Mme. J. GRANGER, Mme. S. CHANEL, Mr. A. GORIUS, Mr. M. BAILLY, Mr. CHO S.H et tous ceux qui, à des titres et à des moments divers, m'ont apporté un précieux concours matériel et moral durant mon séjour au LSGC à Nancy en France.

SOMMAIRE

		page
RESUME		4
ABSTRACT		5
INTRODUCTION GENERALE		6
CHAPITRE I : CARACTERISATION DE L'ELECTRODE POREUSE A LIT FIXE DE CHARBON ACTIF		
1.1	GENERALITES	8
1.1.1	Charge d'un conducteur électrique au contact d'une électrode	8
1.1.2	Description de la double couche électrochimique	8
1.1.3	Capacité différentielle de double couche électrochimique	10
1.1.4	Electrode poreuse à lit-fixe de charbon actif	12
1.1.5	Charge de l'électrode poreuse	13
1.1.5.1	Distribution de potentiel dans l'électrode poreuse	
1.1.5.2	Détermination de la capacité différentielle de double couche	
1.2	MODELE DE CHARGE DE L'ELECTRODE POREUSE DE CHARBON ACTIF	18
1.2.1	Hypothèses	18
1.2.2	Equations fondamentales	19
1.2.3	Equation du modèle	
1.2.4	Solution analytique	22
1.2.4.1	Distribution de potentiel transitoire	
1.2.4.2	Courant de charge transitoire	
1.2.4.3	Exploitation du modèle	
1.3	EXPERIENCES	27
1.3.1	Montage expérimental	27
1.3.2	Préparation du système	30
1.3.3	Mode opératoire	32
1.4	RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	33
1.4.1	Conditions des expériences effectuées	33
1.4.2	Résultats	34
1.4.3	Discussions	34
1.4.4	Distribution de potentiel	42
1.5	CONCLUSION	44

RESUME

Les méthodes de séparation par adsorption en lit fixe sont conduites de manière cyclique avec deux étapes principales : la saturation et la régénération. L'énergie nécessaire à la séparation est chimique, thermique ou mécanique (variations de pression pour la séparation de gaz).

L'électroadsorption utilise l'énergie électrique. La modification du potentiel électrique à l'interface liquide-solide modifie la concentration des espèces adsorbées dans la double couche, et donc celle de la solution. Il n'y a pas de réactions faradiques.

Le système expérimental comprend une colonne chromatographique de charbon actif dont le potentiel est imposé par rapport à une électrode de référence. On étudie d'abord expérimentalement et théoriquement la propagation de l'onde de potentiel électrique dans le lit, qui est une onde diffusionnelle de charge de la double couche, en réponse à un échelon du potentiel de consigne, pour différentes conductivités de la solution et longueurs de lit. On mesure ensuite les isothermes d'adsorption d'o-nitrophénol à deux potentiels. On détermine et on modélise les fronts d'adsorption isopotentiels.

Sous alimentation constante en o-nitrophénol, un échelon de potentiel engendre dans l'effluent de la colonne un pic positif ou négatif. On étudie expérimentalement et théoriquement le pic en fonction de l'hydrodynamique, du transfert matière et de la conductivité. On montre que la concentration/dilution est d'autant plus élevée que la propagation de l'onde de potentiel est rapide.

On montre enfin qu'une technique d'électrosorption cyclique en zone (plusieurs colonnes en série déphasées en potentiel) permet d'amplifier la séparation.

ABSTRACT

Separation methods by adsorption in flow-through fixed-bed are generally performed in a cyclic manner which consists of two mains steps : saturation and regeneration. The energy required for the separation can be in general : chemical, thermal or mechanical (pressure swing for a gas separation).

Electrosorption uses the electrical energy. The modification of the electrical potential of a liquid-solid interface changes the concentration of adsorbable species in the double layer and consequently those of the solution phase. There is any faradaic reactions.

The experimental system consists of a chromatographic column of activated carbon to which the potential is applied with respect to a reference electrode. We study first of all experimentally and theoretically the propagation of electrical potential wave within the fixed-bed which is a diffusional wave, as a response to a step change of reference potential. This step change is realized for different conductivities of the solution and column lengths. We mesure the adsorption isotherms of o-nitrophenol for two potentials. The breakthrough curves of isopotential adsorptions are determined and modelized.

The column being flowed through with o-nitrophenol solution of a constant concentration, a step change of potential results in a positive or negative pics in the column effluent. We study experimentally and theoretically these concentration pics for various conditions : hydrodynamic, mass transfert kinetic and conductivity. We show that concentration/dilution is higher when the potentiel wave propagates more quickly.

We show finally that the amplification of separation can be done by means of a cyclic zone electroadsorption method (several columns in series).

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les méthodes de séparation préparatives (on exclura les méthodes analytiques) par adsorption ou échange d'ions sont généralement conduites en lit fixe, de manière cyclique, et comportent alors deux étapes principales : la saturation et la régénération. Le but, et la nécessité, de la régénération est de déplacer l'équilibre de la saturation de façon à ramener le lit d'adsorbant dans une forme convenable à une nouvelle saturation.

L'énergie nécessaire à cette conversion, qui est également l'énergie nécessaire à la séparation, peut provenir de différentes sources :

- **chimique** : c'est une des voies classiques utilisée principalement en adsorption liquide-solide et en échange d'ions. La solution de régénération a une composition et /ou une concentration différente de la solution de saturation (mélange à traiter) et comprend des espèces généralement moins fixées que les espèces adsorbées en saturation. Ce peut être du solvant pur.
- **thermique** : c'est également une voie classique utilisée notamment pour la désorption de molécules de solvants organiques à l'aide de vapeur d'eau. La vapeur d'eau a l'avantage de pouvoir délivrer rapidement une grande quantité de chaleur à l'adsorbant à température modérée et relativement constante. L'air ou un gaz inerte peuvent également être utilisés.
- **mécanique** : en appliquant au lit une pression plus basse en régénération qu'en saturation, on provoque la désorption des espèces fixées. En général, c'est une partie du gaz produit qui est décomprimé et percolé à contre courant (reflux). Ces procédés (PSA : Pressure Swing Adsorption) sont bien établis notamment pour la séparation des constituants de l'air.
- **électrique** : la modification du potentiel électrique entre les deux côtés d'un interface liquide-solide modifie la concentration des espèces au voisinage de l'interface, et, par conséquent, au sein de la solution, ce qui permet d'envisager une séparation.

La présente contribution concerne ce dernier point. Nous définissons ici l'"électrosorption", de façon générale, comme l'adsorption ou la rétention réversible d'ions, de molécules ou de particules, à partir d'une phase liquide, sur ou au voisinage d'une surface conductrice électronique en fonction de la différence de potentiel entre la surface et le liquide.

On suppose qu'aucune charge ne traverse l'interface : il ne s'agit pas ici de mettre en œuvre des réactions faradiques bien que celles-ci puissent se produire, de façon si possible marginale et indésirable. Ainsi, l'interface se comporte comme un condensateur, polarisable à l'aide d'un circuit électrique, capable d'accumuler réversiblement des charges et de la matière et donc de modifier la concentration au sein du liquide avec lequel il est en contact.

En ce sens, l'électrosorption est un procédé de séparation, mot entendu au sens large, incluant notamment la séparation d'un soluté de son solvant, c'est à dire des opérations de concentration-dilution, dont il sera essentiellement question ici.

Des centaines d'articles ont été publiés concernant l'électrosorption, mais dans le but d'une meilleure connaissance de l'interface électrifié, en particulier de la double couche. La plupart concernent des surfaces métalliques et notamment le mercure, c'est à dire des matériaux à très faible surface spécifique.

En vue de séparations préparatives (purification, dépollution ...) l'électrosorption nécessite des supports à grande surface spécifique c'est à dire poreux. L'adsorbant doit être aussi bon conducteur électrique. On est conduit ainsi à utiliser des adsorbants carbonés, du type charbon actif, la géométrie macroscopique pouvant être des grains, feutres ou tissus par exemple. Dans cet objectif, la littérature est beaucoup plus pauvre. Nous la détaillerons ultérieurement au fur et à mesure des besoins. Disons pour le moment que plusieurs types d'adsorbants, de solutions et surtout de mise en œuvre ont été essayés (un ou plusieurs lit d'adsorbant, présence ou non d'électrode de référence et de contre-électrode, circulation du courant et des fluides dans des sens variés ...). A l'exception d'un article, il n'y a pas de modèle.

Dans ce mémoire, nous conserverons la géométrie de l'adsorption ou de la chromatographie classique : le lit fixe percolé par une solution. Notre travail concerne donc un <u>processus chromatographique modulé en potentiel électrique</u>.

Nous étudierons successivement :

- la dynamique de la charge du lit, sans soluté.
- les "isothermes" d'adsorption de soluté à différents potentiels électriques
- la dynamique de l'adsorption dans le lit isopotentiel
- la dynamique de la charge et de l'adsorption couplés
- l'augmentation de la séparation par électrosorption cyclique en zones.

CHAPITRE I

CARACTERISATION DE L'ELECTRODE POREUSE A LIT FIXE DE CHARBON ACTIF

1.1 GENERALITES

L'objet de ce paragraphe est d'introduire progressivement les concepts et le langage que nous utiliserons dans le suite.

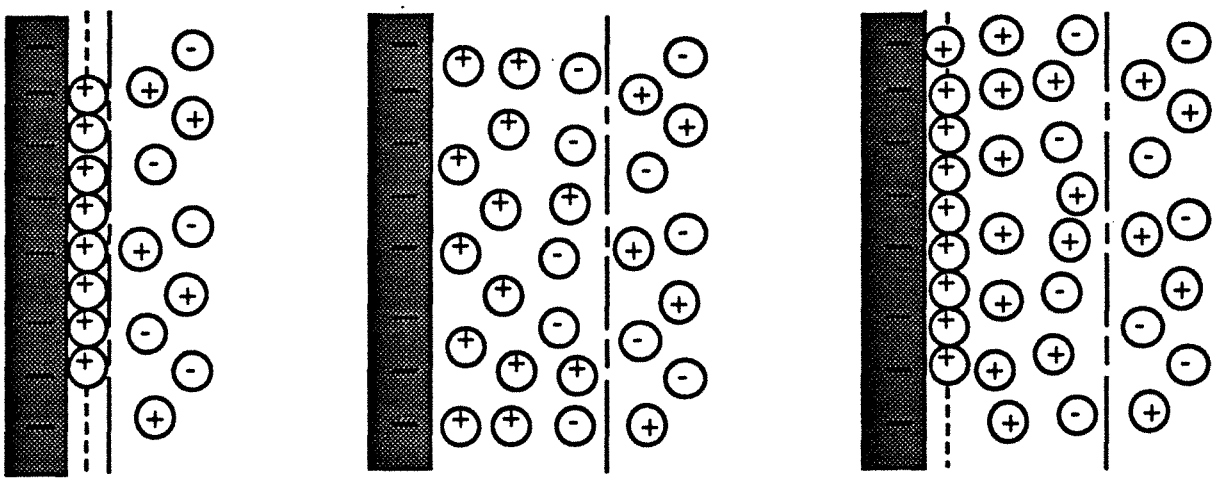
1.1.1 Charge d'un conducteur électrique au contact d'une électrode

A l'interface entre un milieu conducteur électronique (charbon actif par exemple) et une solution électrolytique, il s'établit une distribution de charges à laquelle correspond une différence de potentiel (ddp). Une zone où la densité de charges n'est pas nulle est désignée sous le nom de double couche électrochimique, ce qui est analogue à un condensateur classique constitué de deux plaques métalliques.
La charge sur l'électrode présentant un déficit ou un excès d'électrons induit une orientation des molécules de solvant polaires et une accumulation d'ions à l'interface du côté de la solution électrolytique. Les charges se constituent sous forme d'électrons pour l'électrode solide et sous forme des espèces actives pour la phase solution électrolytique, telle que des cations, anions ou des molécules polaires.
Même en l'absence d'une charge imposée à l'électrode, l'adsorption spécifique de cations, ou, le plus souvent, d'anions suffit à créer une double couche puisqu'il s'agit d'une séparation de charges dans le liquide au voisinage du solide.

1.1.2 Description de la double couche électrochimique

Un certain nombre de modèles, établis en vue de la description de la structure de la double couche électrochimique, ont été proposés pour expliquer la charge au voisinage de l'interface électrode-électrolyte (Figure 1.1) : les plus connus sont ceux de Helmholtz, de Gouy-Chapman, de Stern et de Graham.
Helmholtz propose le modèle le plus simple où une couche d'ions de la solution compense l'excès (ou le déficit) de charges à la surface du solide. Dans ce modèle, l'interface est constitué de deux plans chargés à une distance finie, l'un à la surface du solide et l'autre dans l'électrolyte : elle peut être représentée schématiquement comme un condensateur (Figure 1.1.a), dont la capacité différentielle est constante, quelle que soit la tension de l'électrode. Le concept de ces deux couches de charges opposées est à l'origine du terme de double couche électrochimique.
Dans le modèle de Gouy-Chapman (Figure 1.1.b), la densité de charge sur le solide est compensée par une répartition de charges d'excès dans <u>une couche diffuse</u> qui s'étend vers

l'intérieur de la solution. La densité de charge décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de l'électrode au sein de la solution. La distribution des charges dans la couche diffuse se traduit par une capacité proportionnelle à la racine carrée de la concentration et évoluant en fonction du cosinus hyperbolique du potentiel imposé. La couche diffuse est d'autant plus compacte que l'électrode est plus chargée.



(a) modèle d'Helmholtz (b) modèle de Gouy-Chapman (c) modèle de Stern

Figure 1.1 : Présentation schématique des différents modèles de double couche

⊕ : cation solvaté ou non-solvaté ; ⊖ : anion solvaté ou non-solvaté
- - - - ·: plan extérieur d'Helmholtz ; ——— : interface côté solution

Stern effectue la synthèse des deux modèles précédents (Figure 1.1.c) en partageant la région entre la surface du solide et la solution en une couche adjacente à la surface du solide (une couche compacte avec une variation linéaire du potentiel), et une couche diffuse (avec une variation exponentielle du potentiel en fonction de la distance). Du point de vue électrique, le circuit équivalent à la double couche électrochimique est constitué de deux condensateurs en série dont les capacités différentielles sont respectivement : capacité de la couche d'Helmholtz et capacité de la couche diffuse.

Une interprétation plus précise a été proposée par Graham en tenant compte du concept d'adsorption ionique spécifique à la surface de l'électrode. La charge sur l'électrode est

neutralisée par celle de la phase solution qui est constituée de trois zones : une couche d'ions adsorbés spécifiquement, une couche d'ions généralement solvatés et la couche diffuse qui s'étend vers la phase solution.

1.1.3 Capacité différentielle de double couche électrochimique

Le modèle de la couche diffuse de Gouy et Chapman permet de calculer la capacité différentielle et la distribution du potentiel en fonction de la distance à l'électrode. Selon la statistique de Maxwell-Boltzmann, la concentration d'un ion i à une distance x de la surface est donnée en fonction du potentiel électrostatique $\phi(x)$ et de la concentration c_i^∞ d'un ion i très loin de la surface (au sein de la solution) par :

$$c_i(x) = c_i^\infty \exp\left[-\frac{z_i F\phi(x)}{RT}\right] \tag{1.1}$$

et le potentiel est lié à la densité de charge par unité de volume par l'équation de Poisson mono-dimensionnelle :

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_d \varepsilon_o} \tag{1.2}$$

où ε_d est une constante diélectrique d'un milieu aqueux (-) et ε_o est la permittivité du vide (F/m). La charge par unité de volume sur une tranche dans la couche diffuse est égale à la somme des charges de tous les ions qui y sont présents, donc :

$$\rho(x) = \sum z_i F c_i(x) \tag{1.3}$$

Pour un électrolyte ayant des ions de même valence (électrolyte symétrique z:z), la combinaison des équations (1.1) à (1.3) donne :

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = -\left[\frac{8RTc^\infty}{\varepsilon_d \varepsilon_o}\right]^{1/2} \sinh\left[\frac{zF\phi(x)}{2RT}\right] \tag{1.4}$$

Par le théorème de Gauss [1], la densité de charge pour la phase solution et de l'électrode est :

$$\sigma^M = -\sigma^S = -\varepsilon_d\varepsilon_o \left[\frac{d\phi(x)}{dx}\right]_{x=0} \tag{1.5}$$

Par analogie de la double couche électrique avec un condensateur pur, la capacité différentielle de l'électrode devient :

$$C_d = \left(\frac{d\sigma^M}{d\phi}\right)_{x=0} = \left[\frac{2z^2F^2\varepsilon_d\varepsilon_o c^\infty}{RT}\right]^{1/2} \cosh\left[\frac{zF\phi_o}{2RT}\right] \tag{1.6}$$

Stern avait considéré qu'un ion, solvaté ou non, ayant une taille finie ne peut pas approcher la surface solide à une distance inférieure à celle de son rayon. Posons x_2 la distance limite d'approche de l'ion : x_2 est souvent appelée position du plan externe d'Helmholtz. La densité de charge en tout point de la surface solide jusqu'à x_2 étant nulle, la charge totale du côté de la solution n'existe que dans la couche diffuse. L'équation (1.4) peut s'appliquer à une région au delà du plan externe d'Helmholtz ($x_2 \leq x$) et alors,

$$\sigma^M = -\sigma^S = -\varepsilon_d\varepsilon_o \left[\frac{d\phi(x)}{dx}\right]_{x=x_2} \tag{1.7}$$

De la même façon que précédemment, on obtient alors une relation pour la capacité différentielle d'une électrode pour le cas du modèle de Stern [1] :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{x_2}{\varepsilon_d\varepsilon_o} + \frac{1}{[2z^2F^2\varepsilon_d\varepsilon_o c^\infty/RT]^{1/2} \cosh(zF\phi_2/2RT)} \tag{1.8}$$

où ϕ_2 est le potentiel au plan externe d'Helmholtz. Cette expression indique que la capacité différentielle C_d comprend deux capacités : l'une du plan externe d'Helmholtz et l'autre de la couche diffuse. On note que le premier terme est indépendant du potentiel et de la concentration d'ions, tandis que le deuxième terme varie comme la racine carrée de la concentration d'électrolyte et dépend du cosinus hyperbolique du potentiel au plan externe d'Helmholtz.

La charge en phase solution devient plus compacte pour une forte concentration en électrolyte et pour une grande valeur du potentiel. Dans ce cas, le modèle de Stern tend vers le modèle d'Helmholtz. Par exemple, dans le cas de l'électrode de mercure, les valeurs de la capacité différentielle de la couche diffuse varient de 72,2 à 228,5 $\mu F/cm^2$ pour des concentrations d'électrolyte de 0,1 à 1 mole/l de fluorure de sodium, valeurs qui sont relativement grandes

devant la capacité de la couche compacte d'environ 29 $\mu F/cm^2$ [2]. Donc, la capacité de la couche diffuse ne contribue que faiblement à la capacité différentielle totale d'une électrode dans une solution électrolytique de forte concentration.

1.1.4 Electrode poreuse à lit-fixe de charbon actif

Pour introduire la description de cette électrode, rappelons que, pour l'essentiel, les électrolyseurs sont constitués d'électrodes bidimensionnelles, la plupart du temps des plaques planes.

Afin d'accroître la surface réactionnelle par unité de volume d'électrolyseur, des électrodes tridimensionnelles ont été proposées et étudiées, et ont fait l'objet de quelques applications industrielles : elles sont constituées d'empilements soit de grilles (nickel déployé), soit de grains, soit de fibres (feutres) : ce sont des électrodes poreuses. La porosité est ici interparticulaire, car le matériau de l'empilement est en général un solide non-poreux. Les spécialistes du génie électrochimique parlent ici de "macroporosité".

On peut percoler l'électrolyte au travers d'une telle électrode, qui fonctionne alors en système ouvert, avec ou sans recyclage : c'est l'électrode poreuse percolante. Pour accroître encore l'aire spécifique d'interface solide-liquide, on peut évidemment utiliser pour le garnissage un solide lui-même poreux. L'électrode poreuse possédera alors, en supplément, une porosité intra-particulaire (appelée également "microporosité") : on peut définir ainsi l'électrode bi-poreuse (percolante ou pas).

Le principal (et peut-être unique) matériau convenable et largement disponible est le charbon actif, en grains ou, éventuellement, en fibres, présenté alors sous forme de tissus. Ce type d'électrode n'a pas été utilisé à notre connaissance pour y réaliser des électrolyses car, en général, celles-ci conduisent à la production soit d'un solide soit d'un gaz qui obstruent très rapidement la microporosité et annulent l'avantage de l'accroissement d'aire. Toutefois des applications pourraient être recherchées pour les réactions homogènes (électrosynthèse, électrocatalyse ...).

L'électrode bi-poreuse, que nous appelons soit "l'électrode poreuse à lit-fixe de charbon actif" pour la nommer plus explicitement, soit "l'électrode de charbon actif" pour la nommer de façon plus compacte, est par contre bien adaptée à l'électrosorption. Evidemment, les autres types d'électrodes peuvent fonctionner également par principe mais avec des capacités de loin beaucoup plus faibles. L'encombrement de l'électrode poreuse est notablement diminué par rapport aux autres non-poreuses et bidimensionnelles.

En tout cas, l'accroissement de l'aire spécifique d'une électrode de charbon permet d'avoir les avantages : premièrement, une augmentation considérable de la charge dans le cas où elle est utilisée comme un supercondensateur en vue du stockage d'électricité [3 - 6], et deuxièmement, une augmentation de la quantité d'adsorption des espèces adsorbables au cas où elle est utilisée pour la séparation [7 - 10].

1.1.5 Charge de l'électrode poreuse

L'électrode poreuse (percolante ou non), étant constituée de deux phases : l'une, la matrice solide, qui est une phase dispersée, et l'autre, la solution électrolytique, qui est une phase continue, possède des impédances qui sont dispersées dans toute l'électrode. La résistance existe à la fois dans la matrice et dans la solution. La double couche qui est associée avec l'interface, c'est à dire la surface solide au contact de l'électrolyte, est aussi distribuée dans toute l'électrode. Par conséquent, en régime transitoire, en réponse à une perturbation (courant, tension), la charge est distribuée à la fois dans le temps et dans l'espace. La connaissance de la distribution spatio-temporelle de la différence de potentiel interfacial est évidemment nécessaire à notre étude puisque cette différence est la force motrice qui fait déplacer l'équilibre d'adsorption.

1.1.5.1 Distribution de potentiel dans l'électrode poreuse

L'équation fondamentale qui nous conduit à une distribution spatio-temporelle est un bilan de charge ; dans le cas d'une électrode tubulaire (pore) :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{A\,\kappa}{S' C_d} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \tag{1.9}$$

où ϕ est la différence du potentiel solide-solution (V), S' est la surface par unité de longueur du pore (cm^2/cm), A est la section droite des pores (cm^2), C_d est la capacité différentielle de l'électrode (F/cm^2) et κ est la conductivité effective de la solution $(ohm \cdot cm)^{-1}$. C'est une équation analogue à celle de la diffusion de la matière, qui suggère par conséquent que la distribution de potentiel se propagera au sein du lit en onde diffuse. Ceci sera traité en détail dans la suite.

Il semble que la première étude d'une électrode poreuse ait été effectuée par Daniel-Bek [11] qui est cité par de nombreux auteurs. Plus récemment, une étude théorique fine a été effectuée par Posey et Morozumi [12] en vue d'analyser le comportement d'une électrode tubulaire. En tenant compte de deux modes différents de charge : galvanostatique et potentiostatique, ils ont résolu analytiquement l'équation fondamentale avec différentes conditions initiales et aux limites : échelon, variation linéaire et balayage triangulaire.

Sur le plan expérimental, Eisinger et Alkire [13] ont montré la distribution du potentiel et le courant de charge sur une électrode constituée de carbone vitreux non-poreux, qui était utilisée en vue de l'électroadsorption de β-naphtol. Les mesures expérimentales du potentiel et du courant de charge n'étaient que partiellement en bon accord avec la prédiction par le modèle analogue à celui de Posey et Morozumi [12] sous deux aspects : le potentiel mesuré évoluait plus rapidement que prévu et le courant était estimé à une valeur plus petite que prévue. Ces désaccords (maximum 40 %) étaient analysés par trois raisons : le potentiel non-uniforme le long de l'électrode à l'instant initial, l'hypothèse de la capacité différentielle constante et une surestimation de la capacité totale de charge de l'électrode considérée.

Très récemment, J. Card et al. [14] ont tenté de caractériser la distribution du potentiel de l'électrode de charbon actif percolante. Un modèle plus réaliste a été élaboré, en tenant compte du phénomène de charge à la fois en macropores et en micropores du charbon. Les deux types de pores sont disposés en série, reflétant l'image de surfaces moins accessibles que d'autres. Les mesures expérimentales du potentiel en macropores étaient en bon accord avec la prédiction par le modèle en ajustant certains paramètres : la profondeur des micropores, la conductivité de l'électrolyte dans les macropores et dans les micropores et la répartition de l'aire spécifique entre les macropores et les micropores. Etant donné que ces paramètres ne sont pas mesurables et doivent être estimés en essayant plusieurs valeurs dans le modèle et en le comparant avec les résultats expérimentaux, ce modèle semble être d'utilisation souple, mais permet bien une compréhension de l'influence des paramètres sur le comportement d'une électrode biporeuse. C'est par ailleurs la seule étude complète d'une électrode biporeuse.

1.1.5.2 <u>Détermination de la capacité différentielle de double couche</u>

Les méthodes de détermination de la capacité différentielle de double couche peuvent être classées en trois modes : voltamètrie cyclique, mode galvanostatique (méthode à courant constant) et mode potentiostatique.

(a) *Voltamétrie cyclique* : Cette méthode consiste à appliquer une variation linéaire du potentiel en fonction du temps et à la reproduire périodiquement. Si l'on suppose que la double couche à l'interface solide-liquide se comporte comme condensateur pur, la capacité différentielle C_d est donnée par une expression :

$$C_d = \frac{d\sigma^M}{d\phi} \tag{1.10}$$

c'est à dire le rapport de la variation de la densité de charge sur la variation du potentiel. En voltamètrie cyclique, la variation linéaire de potentiel s'effectue à une vitesse

$$\dot{\phi} = \frac{d\phi}{dt} \tag{1.11}$$

En la combinant avec (1.10), on obtient une expression simple pour C_d :

$$C_d = \frac{1}{\dot{\phi}} \frac{d\sigma^M}{dt} \tag{1.12}$$

La densité différentielle de courant de charge i_c (A/cm^2 : courant par unité de surface de l'électrode) étant égale à $d\sigma^M/dt$, la capacité différentielle par voltamètrie cyclique est donnée par une expression :

$$C_d = \frac{i_c}{\dot{\phi}} \tag{1.13}$$

qui permet de déterminer C_d par mesure expérimentale de i_c dans une plage de potentiel où ne se produit pas de réaction faradique.

En fait, expérimentalement, le potentiel ϕ n'est pas appliqué directement aux bornes de l'interface, mais entre une certaine quantité de la matrice solide imprégnée d'électrolyte et l'électrode de référence. Par conséquent la charge ne se produit pas d'une manière identique tout au long de l'électrode, car la distribution à la fois de la résistance de solution des pores et de la capacité de double couche constitue un circuit électrique complexe. Il est évident donc que la partie de l'électrode poreuse, près de l'électrode de référence, sera chargée plus rapidement.

Austin et Gagnon [15 - 18] ont demontré une expression du courant de charge pour le cas d'une variation linéaire du potentiel $\dot{f}$ à l'entrée d'une électrode poreuse de forme cylindrique. Pour le cas d'une faible résistance électrique entre l'électrode de référence et l'amont de l'électrode poreuse, la densité courant rapportée par unité de surface totale accessible à la solution est donnée :

$$i_c = \dot{\phi}\, C_d \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \exp\left(-\frac{(2k+1)^2}{4}\pi^2 \frac{t}{aC_dL^2/\kappa}\right)\right] \qquad (1.14)$$

où κ est la conductivité effective de la solution dans les pores $(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$, a ($cm^2/cm^3$) est l'aire spécifique de l'électrode poreuse et L (cm) est la longueur de l'électrode. L'expression (1.14) tend vers la relation (1.13) en régime permanent (t pas trop court). Alors le courant i_c est constant et sa mesure permet d'estimer la capacité différentielle C_d de double couche.

(b) *Méthode galvanostatique* : L'électrode poreuse peut aussi être chargée par la méthode galvanostatique en imposant un courant constant à une extrémité de l'électrode (amont), d'où il résulte une variation de potentiel dans l'électrode et dans le temps. Yaniv et Soffer [19] ont dérivé, pour le potentiel à l'autre extrémité de l'électrode (aval), une équation explicite :

$$\phi(L,t) - \phi_i = I_oR'L \left[-\frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\pi^2} \exp\left(-k^2\pi^2 \frac{t}{R'C'L^2}\right) - \frac{1}{6} + \frac{t}{R'C'L^2}\right] \qquad (1.15)$$

où R' et C' sont respectivement la résistance spécifique (ohm/cm) et la capacité spécifique de charge (F/cm) (exprimé par unité de longueur d'électrode) et I_o est le courant imposé (A). La variation de potentiel en aval pour le temps suffisamment grand devient linéaire et la pente permet de déterminer la capacité spécifique de charge C' par :

$$I_o = C'L \left[\frac{d\phi(L,t=\infty)}{dt}\right] \qquad (1.16)$$

De cette manière, la capacité différentielle pour le charbon (FC-13, Pure Carbon Product, 450 m^2/g) a été estimée à 9,5 $\mu F/cm^2$ en milieu 0,1 N de NaCl [19].

(c) *Méthode potentiostatique* : Certains auteurs ont développé une approche un peu différente à partir de la résolution de l'équation fondamentale (1.9). La théorie s'applique à la charge de double couche en absence de contribution importante de réaction faradique. L'aspect théorique d'une réponse transitoire de l'électrode à un échelon de potentiel a été étudié par Posey et Morozumi [12] et Brown et Posey [22]. Ces derniers ont dérivé une expression du courant de charge pour le cas d'un échelon de potentiel à l'électrode poreuse, qui s'écrit :

$$I(t)\sqrt{t} = \frac{2(\phi_f-\phi_i)\sqrt{t}}{L/(\kappa A)} \sum_{k=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2k+1)^2}{4}\pi^2 \frac{t}{aC_dL^2/\kappa}\right] \tag{1.17}$$

Pour le temps court ($t << aC_dL^2/\kappa$), cette équation est simplifiée :

$$I(t)\sqrt{t} = \frac{\phi_f-\phi_i}{L/(\kappa A)}\left[\frac{aC_dL^2/\kappa}{\pi}\right]^{1/2} \tag{1.18}$$

où κ est la conductivité effective de la solution dans les pores $(ohm{\cdot}cm)^{-1}$. Le tracé de $I(t)\sqrt{t}$ mesuré expérimentalement en fonction de $\sqrt{t}$ conduit à une valeur maximum à partir de laquelle est déterminée la valeur de la capacité différentielle C_d de l'électrode poreuse, au cas où l'on dispose d'une valeur κ de la solution des pores.

Johnson et Newman [20] et Tiedemann et Newman [21] ont élaboré également une méthode graphique pour analyser le courant de charge pour le cas de l'échelon de potentiel. Pour t suffisamment grand, on obtient :

$$I(t)\sqrt{t} = \frac{\phi_f-\phi_i}{2\sqrt{\pi}} \frac{\kappa+\sigma}{\kappa^2+\sigma^2}\left[aC_d(\kappa+\sigma)\kappa\sigma)\right]^{1/2} \tag{1.19}$$

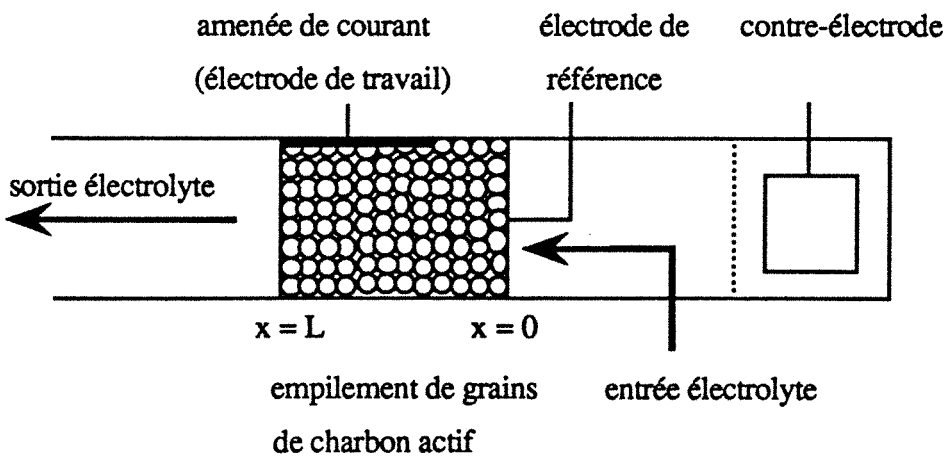
Cependant, pour obtenir la valeur C_d, il faut que l'on dispose séparément des conductivités effectives de la solution et du solide qui ne sont pas facilement déterminables pour le cas d'une électrode poreuse.

1.2 MODELE DE CHARGE DE L'ELECTRODE POREUSE DE CHARBON ACTIF

Pour utiliser l'électrode poreuse (percolante) de charbon actif en vue de l'électroadsorption, il est essentiel de connaître en tant que première étape, la variation transitoire de potentiel dans l'électrode et dans le temps. Pour ce faire, on établira un modèle macroscopique en simplifiant l'électrode de charbon actif. Moyennant la résolution analytique du modèle, on demontrera aussi une expression la plus explicite possible, qui permettra de déterminer facilement la résistance effective de l'électrode et le temps caractéristique de charge lié notamment à la capacité de double couche à partir des courants mesurés pendant des expériences d'une durée très longue.

1.2.1 Hypothèses

Considérons d'abord le diagramme schématique suivant d'une électrode poreuse de charbon actif. Un électrolyte est pompé du côté de l'électrode de référence (x = 0) et sort à l'autre extrémité de l'empilement (lit) de grains de charbon actif.



Nous ferons les hypothèses principales suivantes :

- La conductivité ionique de la solution électrolytique dans les pores du charbon est considérée constante. La concentration d'électrolyte dans les pores est supposée constante tout

au long de x. Ceci signifie notamment que la quantité d'ions adsorbés est faible et ne modifie pas la concentration de la solution.

- La capacité différentielle de double couche est supposée constante.

- On suppose qu'il n'y a pas de réactions faradiques, ou que le courant faradique est négligeable devant le courant de charge. Puisque l'on doit imposer, dans le cas présent de l'électrosorption, un potentiel où ne se produit pas d'électrolyse du solvant, le courant faradique éventuel peut être considéré comme suffisamment faible pour être négligeable devant le courant de charge de double couche de l'électrode dont la surface spécifique est grande. Toutefois, la validité de cette hypothèse peut dépendre du type de charbon actif utilisé et, éventuellement des prétraitements, car on sait qu'il existe divers groupements chimiques à la surface du charbon susceptibles d'être le siège de réactions d'oxydo-réduction.

- Le potentiel transitoire évolue suivant l'axe du lit, et non radialement (étude monodimensionnelle).

1.2.2 Equations fondamentales

La quantité totale de charge dans un élément de volume considéré du lit est représentée par la divergence de la densité de courant de la phase solide-solution, qui s'écrit :

$$-\nabla \cdot i_M = \nabla \cdot i_S = C_{d.v} \frac{\partial(\phi_M - \phi_S)}{\partial t} \qquad (1.20)$$

où ϕ_M et ϕ_S (V/ECS) désignent respectivement le potentiel de la matrice (surface des pores) et le potentiel de la solution (électrolyte support), i_M et i_S (A/cm^2) sont respectivement les densités de courant de la matrice et de la solution (rapportées à la surface spécifique totale du lit de charbon). $C_{d.v}$ (F/cm^3) est la capacité de charge par unité de volume de lit et elle est égale à :

$$C_{d.v} = \rho_c S_{BET} C_d = \frac{W S_{BET} C_d}{AL} \qquad (1.21)$$

où ρ_c est la densité du lit fixe (masse de charbon actif par unité de volume de lit), C_d la capacité différentielle de double couche du charbon actif, S_{BET} l'aire spécifique BET, A section droite et L longueur du lit. Remarquons que nous utiliserons ici, à défaut d'autres possibilités, S_{BET} pour caractériser l'aire interfaciale active du point de vue de la double couche. Il s'agit d'une utilisation très éloignée des conditions dans lesquelles on définit et on mesure l'aire BET. Par conséquent elle sera en question et nous la discuterons le moment venu.

Compte-tenu du transport des charges ioniques i en phase liquide vers la surface de l'électrode poreuse imposée à un potentiel, le flux spécifique de charge (exprimé en mole par unité de surface accessible à l'électrolyte et par unité de temps : mole/cm^2/sec) N_i s'écrit :

$$N_i = - z_i u_i F c_i \nabla \phi_S - D_i \nabla c_i + c_i v \qquad (1.22)$$

où z_i est la charge d'une espèce ionique, u_i est la mobilité ionique, F est la constante de Faraday, D_i est la diffusivité d'une espèce ionique et v est la vitesse convective éventuellement d'une espèce ionique dans la couche diffuse. Le premier terme du second membre correspond à l'expression de la migration ionique des espèces chargées sous l'effet du seul gradient de potentiel ϕ_S au sein de l'électrolyte, le deuxième terme et le troisième signifient respectivement la diffusion et la convection de l'espèce ionique i.

Chaque espèce ionique i au sein de la solution transporte la charge ionique z_iF, donc la densité de courant en phase liquide i_S est la somme des charges totales amenées :

$$i_S = F \sum z_i N_i \qquad (1.23)$$

En tenant compte de la neutralité électrique locale de la solution

$$\sum z_i c_i = 0, \qquad (1.24)$$

alors, la densité de courant i_S pour l'électrolyte devient pour l'électrolyte binaire:

$$i_S = - \kappa \nabla \phi_S - z_+ \nu_+ F \, (D_+ - D_-) \nabla c \qquad (1.25)$$

où ν_+ désigne le nombre de mole de cations par mole d'électrolyte et κ en (ohm·cm)$^{-1}$ (= $cF^2 z_+ \nu_+ (z_+ u_+ - z_- u_-)$ est la conductivité électrique globale, qui est considérée comme dépendante de la mobilité ionique de chacune des espèces présentes en solution.

L'effet de la variation de concentration de l'électrolyte support sur la charge peut être négligée dans l'équation (1.25) dans la mesure où la concentration de l'électrolyte est élevée. Donc l'expression simplifiée conduit à la loi d'Ohm pour la densité de courant en phase liquide :

$$i_S = -\kappa\nabla\phi_S \tag{1.26}$$

De même, la loi d'Ohm appliquée à la phase solide de l'électrode (densité de courant i_M) conduit à :

$$i_M = -\sigma\nabla\phi_M \tag{1.27}$$

où σ (ohm·cm)$^{-1}$ désigne la conductivité effective du charbon actif.

1.2.3 Equation du modèle

La combinaison des équations (1.20), (1.26) et (1.27) conduit à l'équation différentielle :

$$\frac{\partial(\phi_M-\phi_S)}{\partial t} = \frac{1}{C_{d.v}}\frac{\sigma\kappa}{\sigma+\kappa}\frac{\partial^2(\phi_M-\phi_S)}{\partial x^2} \tag{1.28}$$

Posons κ_e, la conductivité effective du lit :

$$\kappa_e = \sigma\kappa/(\sigma+\kappa),$$

et notons ϕ la différence de potentiel interfaciale $\phi_M - \phi_S$, l'équation (1.28) devient :

$$\boxed{\frac{\partial\phi}{\partial t} = \frac{\kappa_e}{C_{d.v}}\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} \qquad (1.29)}$$

La constante $\frac{\kappa_e}{C_{d.v}}$ a la dimension de cm^2/sec.

On peut l'appeler **diffusivité de charge** dans une électrode poreuse. Sa valeur est caractéristique du lit : matrice solide (y compris structure interne) et solution d'électrolyte. L'équation (1.29) est une généralisation de l'équation (1.9) utilisée pour l'étude de la distribution de potentiel dans une électrode tubulaire.

1.2.4 Solution analytique

1.2.4.1 Distribution de potentiel transitoire pour l'échelon de potentiel

Lorsque le potentiel est imposé à la colonne de charbon actif par rapport à une électrode de référence sous forme d'un échelon d'un potentiel initial ϕ_i à un potentiel final ϕ_f, les conditions nécessaires à la résolution de l'équation (1.29) s'écrivent :

conditions aux limites : A l'entrée électrolyte en x = 0,

$$\phi(0,t) = \phi_f \tag{1.30}$$

et à la sortie électrolyte en x = L,

$$\frac{\partial\phi(L,t)}{\partial x} = 0 \tag{1.31}$$

conditions initiales : Toute l'électrode étant supposée en état d'équilibre à l'instant initial avec le potentiel ϕ_i avant d'effectuer l'échelon de potentiel, la condition initiale s'écrit :

$$\phi(x,t=0) = \phi_i \tag{1.32}$$

Il est préférable d'écrire les équations (1.29) et les conditions aux limites et initiales (1.30 à 1.32) sous forme sans dimension, et on obtient :

$$\frac{\partial\Phi}{\partial T} = \frac{\partial\Phi^2}{\partial X^2} \tag{1.33}$$

$$\Phi(0,T) = 1 \tag{1.34}$$

$$\frac{\partial\Phi(1,T)}{\partial X} = 0 \tag{1.35}$$

$$\Phi(X,0) = 0 \tag{1.36}$$

où $\Phi = \dfrac{\phi - \phi_i}{\phi_f - \phi_i}$, $\quad X = \dfrac{x}{L}$ $\quad$ et $\quad T = \dfrac{t}{t_{dl}}$.

t_{dl} que nous appelons le <u>temps caractéristique de charge</u> s'écrit :

$$t_{dl} = \frac{C_{d,v} L^2}{\kappa_e} \tag{1.37}$$

La résolution de cette équation est facile et peut se faire soit par la transformée de Laplace soit par la méthode de séparation des variables. Par ailleurs la résolution de l'équation de type <u>diffusion</u> a été déjà effectuée pour le cas du transfert de chaleur [23, 24]. Notamment F.A Posey et T. Morozumi [12] l'ont résolue pour la distribution du potentiel d'une électrode avec différentes conditions initiales et aux limites. Nous allons donc écrire simplement la solution de cette équation :

$$\boxed{\Phi(X,T) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^k}{(2k+1)} \cos\left\{\frac{2k+1}{2}\pi\,(1-X)\right\} \exp\left\{-(2k+1)^2 \frac{\pi^2}{4} T\right\}\right] \quad (1.38)}$$

1.2.4.2 <u>Courant de charge transitoire</u>

Mise à part la distribution de potentiel interfacial à l'électrode qui est exprimée par la solution (1.38), on s'intéresse également à l'évolution du courant transitoire de charge en fonction du temps. A cet égard, le potentiostat liant l'électrode travail (ET) et la contre-électrode (CE) fait circuler ce courant électronique dans le circuit extérieur jusqu'à ce que l'électrode atteigne l'état d'équilibre électrique. En régime transitoire pendant la durée de charge, le courant est sous forme ionique en phase solution, tandis qu'il est sous forme électronique dans le circuit extérieur. On note donc bien que la charge totale transportée par des espèces ioniques en phase solution est égale à celle électronique à tout instant.

Afin de déduire une relation exprimant ce courant de charge que l'on peut mesurer expérimentalement, il suffit d'intégrer la divergence de la densité de courant (1.20) sur tout le volume de l'électrode de travail à un instant donné, qui est égale en effet à l'intégrale sur toute la surface spécifique de l'électrode. On a donc :

$$I(t) = \int_V \nabla \cdot \underset{\sim}{i_S}\, dV \tag{1.39}$$

De même, pour le cas monodimensionnel, il vient encore :

$$I(t)\ x = AC_{d.v}\int_0^L \frac{\partial\phi}{\partial t}dx \qquad (1.40)$$

où A (cm^2) est la section droite de l'électrode de charbon. La dérivée partielle du potentiel par rapport au temps obtenue à partir de la solution analytique (1.38) est :

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \frac{\pi\kappa_e(\phi_f-\phi_i)}{C_{d.v}L^2}\sum_{k=0}^{\infty}[(-1)^k(2k+1)\cdot\cos\{\frac{2k+1}{2}\pi(1-\frac{x}{L})\}\cdot\exp\{-(2k+1)^2\frac{\pi^2}{4}\frac{t}{t_{dl}}\}] \qquad (1.41)$$

d'où en l'introduisant dans l'équation (1.40) on obtient une relation qui s'écrit :

$$\boxed{I(t) = 2\frac{\phi_f - \phi_i}{\frac{L}{\kappa_e A}}\sum_{k=0}^{\infty}[\exp\{-(2k+1)^2\frac{\pi^2}{4}\frac{t}{t_{dl}}\}] \qquad (1.42)}$$

Remarque : Cette solution est de la forme somme infinie de termes exponentiels. Le courant initial à t = 0, c'est à dire à l'instant de l'échelon de potentiel à l'électrode poreuse, est infini selon cette solution (1.42), ce qui n'est pas possible due à une résistance électrique et ionique du système. Donc on peut signaler que l'interprétation du courant de charge par cette expression pendant les temps courts pourrait conduire à une certaine erreur. Par conséquent, nous serons amenés à exploiter le courant de charge mesuré expérimentalement sur des temps suffisamment éloignés de l'instant initial.

1.2.4.3 Exploitation du modèle

(a) *Expression explicite du courant total de charge* : Comme le montre l'équation (1.42), le courant total de charge s'exprime par une somme des termes exponentiels. On peut simplifier cette relation en vue d'avoir une expression explicite qui pourrait être utilisée simplement afin d'interpréter les mesures du courant expérimental. Pour le temps t approximativement supérieur à $0{,}3\cdot t_{dl}$, I(t) peut être obtenu en tenant compte uniquement du premier terme en k=0. En effet, au delà du temps $0{,}3\cdot t_{dl}$, les termes en k supérieur à 1 sont quasiment négligeables sans faire beaucoup d'erreur (le deuxième terme ne vaut déjà plus que 0,27 % du premier). Le courant de charge est alors simplifié et devient :

$$I(t) \cong 2\frac{\phi_f - \phi_i}{\frac{L}{\kappa_e A}} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4}\frac{t}{t_{dl}}\right) \qquad (1.43)$$

ou bien :

$$\mathrm{Ln}\, I(t) = \mathrm{Ln}\, I_o + \alpha\, t \qquad (1.44)$$

avec, $$I_o = 2\frac{\phi_f - \phi_i}{\frac{L}{\kappa_e A}}, \qquad (1.45)$$

$$\alpha = -\frac{\pi^2}{4t_{dl}} \qquad (1.46)$$

Le temps caractéristique de charge t_{dl} défini par l'équation (1.37) peut être réécrit en exprimant deux grandeurs :

- l'une la résistance effective de l'électrode : $\underline{R_e = L/(\kappa_e A)}$
- l'autre la capacité totale de charge qui intègre toute la surface de l'électrode et est donc égale à la quantité : $\underline{C_T = C_{d,v}AL = \rho_c S_{BET} C_d AL = W S_{BET} C_d}$.

On a alors,

$$t_{dl} = \frac{C_{d,v}L^2}{\kappa_e} = (C_{d,v}AL)\cdot(L/\kappa_e A) = C_T \cdot R_e \qquad (1.47)$$

On note évidement que plusieurs paramètres influencent t_{dl} : la longueur du lit fixe, les conductivités effectives de l'électrolyte et du solide, la surface spécifique BET du charbon et la capacité différentielle de double couche. Notamment, t_{dl} varie proportionnellement au carré de la longueur du lit.

(b) *Détermination des paramètres* : Si les points expérimentaux du courant de charge sont tracés à échelle semi-log, la pente α et l'ordonnée à l'origine I_0 sont déterminées facilement par un lissage linéaire, et les valeurs de certains paramètres seront estimés : R_e, κ_e, t_{dl}, C_T et C_d consécutivement :

1) ***A partir de I_0*** :

Résistance effective : $\mathbf{R_e} = \frac{2(\phi_f - \phi_i)}{I_0}$ avec ϕ_f, ϕ_i connus.

Conductivité effective : $\kappa_e = \frac{L}{AR_e}$ avec L, A connus.

2) ***A partir de α*** :

Temps caractéristique de charge : $\mathbf{t_{dl}} = -\frac{\pi^2}{4\alpha}$.

3) ***A partir de I_0 et de α*** :

Capacité totale de charge : $\mathbf{C_T} = \frac{t_{dl}}{R_e}$ avec t_{dl}.

Capacité différentielle de double couche : $\mathbf{C_d} = \frac{C_T}{AL\rho_c S_{BET}} = \frac{C_T}{WS_{BET}}$ avec W et S_{BET}

1.3 EXPERIENCES

Afin de tester la validité des équations précédentes, des expériences ont été effectuées avec une électrode de charbon actif. On décrira successivement le montage expérimental, la préparation du système et la mesure du courant de charge.

1.3.1 Montage expérimental

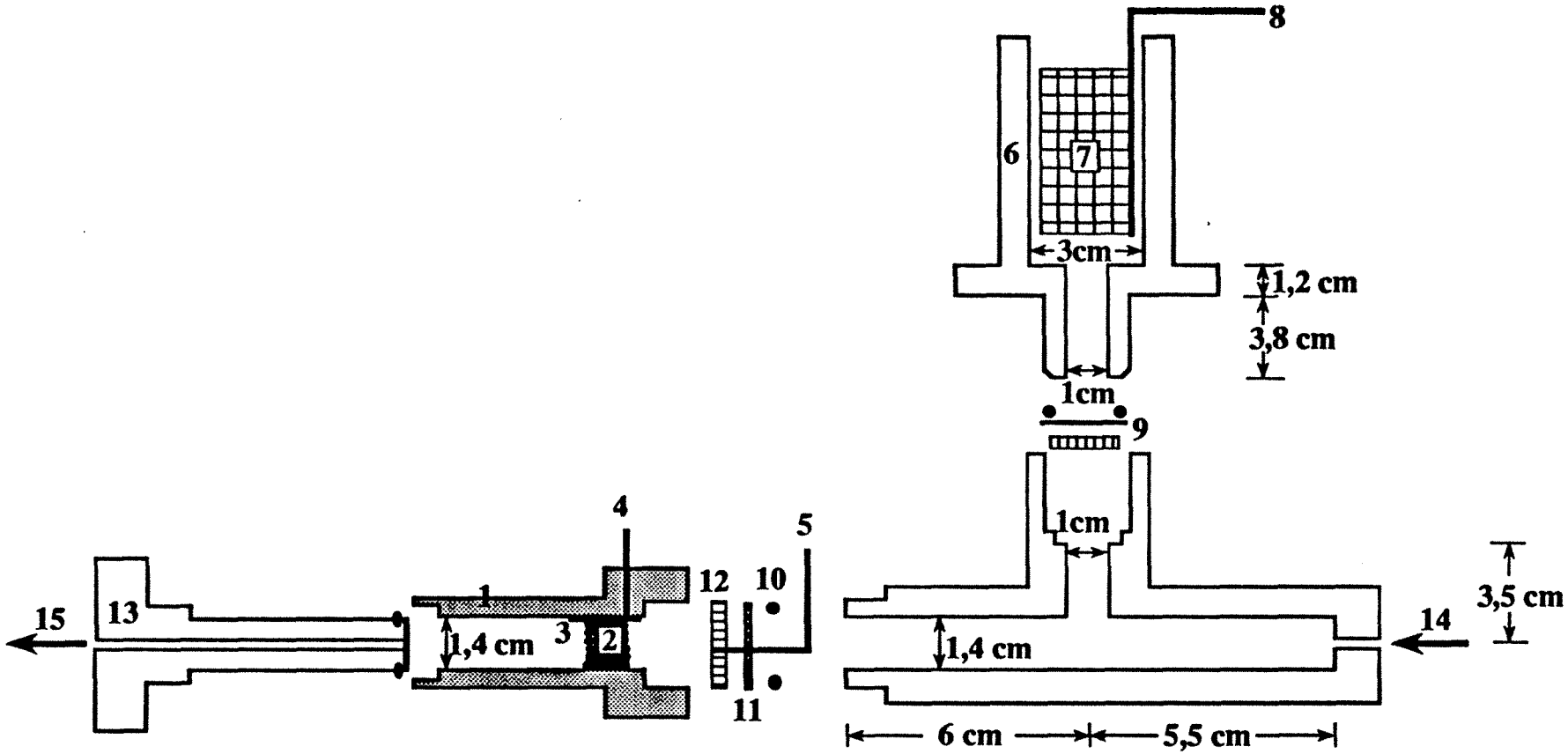
Il comprend une cellule à trois électrodes, dont une est le lit de charbon actif, et un circuit électrique comprenant les différents appareils de commande et de mesure.

(a) ***Cellule à trois électrodes*** (Figure 1.2) : Cette cellule est entièrement réalisée en plexiglass. Elle est constituée de tube cylindrique de diamètre intérieur 14 mm.

L'électrode de travail (ET), la partie essentielle parmi les trois électrodes du système, est constituée d'un lit de charbon actif d'une quantité connue. Un contact électrique est assuré par l'amenée de courant, un ruban de platine (5 mm de largeur et 15 mm de longueur), qui est disposé le long de la paroi du lit de charbon et sort de la cellule par un orifice percé sur la paroi latérale de la colonne. Le ruban de platine est connecté au potentiostat. Le charbon actif est maintenu par un disque perforé de petits trous (0,7 mm de diamètre), sur lequel est placée une toile à mailles fines. L'empilement de charbon est comprimé par l'intermédiaire d'un piston de manière à améliorer les contacts électriques entre les grains de charbon actif. L'électrode de travail est traversée par un électrolyte en écoulement forcé.

L'électrode de référence (ER) est une électrode standard au calomel (E = + 246 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène). Le contact liquide entre l'électrode de référence et la solution traversant l'électrode de travail est assuré par un tube capillaire (0,55 mm de diamètre et 7 cm de longueur), qui est rempli de KCl (Prolabo RP) saturé. La pointe de ce capillaire est placée aussi près que possible de l'amont du lit de charbon afin de minimiser la résistance existant entre cette pointe et l'électrode de travail.

La contre-électrode (CT) est constituée de grilles de titane platiné. La surface totale de la contre-électrode est négligeable devant celle de l'électrode de travail et par conséquent la charge électrique ne s'accumule presque pas sur la surface solide de la contre-électrode ; par contre des réactions faradiques se produisent dans le compartiment de la contre-électrode. Elle est donc séparée de l'électrode de travail par une membrane échangeuse de cations (NAFION N415).



1 : lit fixe (électrode de travail : ET)
2 : charbon actif en grain
3 : plaque de platine
4 : amenée de courant pour ET
5 : capillaire à électrode de référence au calomel (ER)
6 : compartiment de contre-électrode (CE)
7 : grille de titane platinée
8 : amenée de courant pour CE
9 : membrane échangeuse de cations (NAFION N415)
10 : joint torique
11 : toile
12 : fritté perforé
13 : piston
14 : entrée solution
15 : sortie solution

Figure 1.2 : Schéma de la cellule expérimentale

En principe, cette membrane ne permet que le passage des cations. Elle est destinée à empêcher le transit de substances organiques ou anioniques qui seraient éventuellement produites par l'électrolyse du solvant dans le compartiment de la contre-électrode, car l'éventualité de ce transit provoquerait une modification des conditions en solution dans le compartiment de l'électrode travail percolante. En milieu NaCl dans l'eau, on peut s'attendre à une migration des ions Na^+ et/ou H^+ à travers la membrane.

(b) *Circuit électrique du système* : Le circuit électrique est schématisé sur la Figure 1.3. La cellule à trois électrodes est connectée à un potentiostat (TACUSSEL, PRT 20-2).
Lorsque l'on applique le potentiel au moyen du potentiostat entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au calomel (TACUSSEL, XR 150), le potentiostat assure une régulation automatique de la différence de potentiel imposée. Le potentiostat fait passer un courant qui permet de soutirer ou d'apporter des charges électriques au solide pour qu'il conserve le potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à la référence.

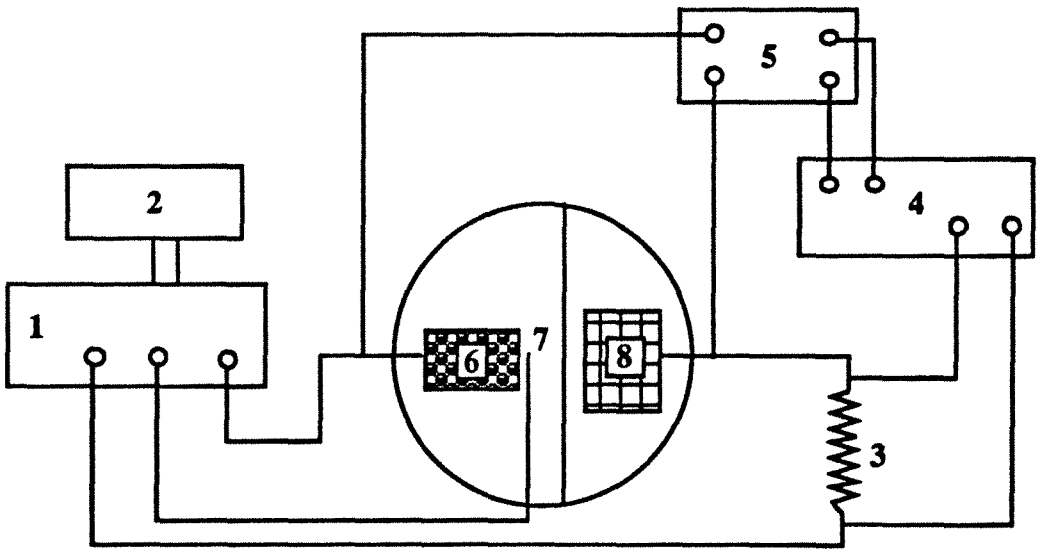


Figure 1.3 Circuit électrique

1 : potentiostat (TACUSSEL, type PRT 20-2), **2** : millivoltmètre (TACUSSEL PHN 81)
3 : résistance étalon (3,3 ohm), **4** : enregistreur à deux voies (SERVOTRACE type PED)
5 : millivoltmètre (ROCHAR, A-1481), **6** : lit fixe de charbon actif (ET : CECAGAC 1240)
7 : électrode de référence (ER : TACUSSEL XR 150), **8** : grille de titane platiné (CT)

Une lecture du potentiel imposé à l'électrode de travail est réalisée au moyen d'un millivoltmètre (TACUSSEL PHN 81). L'intensité du courant circulant dans la boucle entre la contre-électrode et l'électrode de travail est mesurée à partir de la tension aux bornes d'une résistance (3,3 ohm) et enregistrée au cours de la charge par un enregistreur (SERVOTRACE type PED). La différence de tension entre l'électrode de travail et la contre électrode est mesurée par un millivoltmètre électronique (ROCHAR, type A-1481) et enregistrée.

(c) *Circuit hydraulique* : Le système est associé à un réservoir agité en continu. Le réservoir de verre de capacité maximale 2,5 litres est posé sur l'agitateur magnétique et le dégazage, pour éliminer les problèmes liés à la réduction éventuelle d'oxygène dissout, est assuré par un barbotage d'azote en continu. La solution électrolytique est percolée à travers l'électrode de travail à l'aide d'une pompe (SYA-PERISTALTIC PUMP) à un débit constant. L'écoulement s'effectue dans le sens de l'extrémité du lit proche de l'électrode de référence vers l'autre extrémité de l'électrode de travail.

1.3.2 Préparation du système

(a) *Charbon actif* : Le matériau utilisé pour ces études est du charbon actif granulé (CECA GAC 1240) dont la surface spécifique BET est de l'ordre de 1000 à 1100 m^2/g. Il est préparé par CECA à partir de houille broyée, agglomérée, granulée et activée par la vapeur d'eau à haute température (de 900 à 1000 °C). Les caractéristiques physiques données par le fabricant (surface spécifique, densité apparente et réelle du solide, etc) sont répertoriées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Caractéristiques physiques du charbon actif CECA GAC1240

Densité réelle du solide	g/cm^3	1,93
Volumes des pores	cm^3/g	0,95
Diamètre effectif	mm	0,6-1,3
Densité du lit	g/cm^3	0,47
Surface spécifique BET	m^2/g	1000 à 1100

Avant de remplir le lit fixe de charbon, un traitement simple à l'HCl est réalisé de manière à éliminer les impuretés et les cendres retenues sur la surface des pores du charbon actif. Ce traitement consiste à mettre 50 g de charbon actif granulé dans un bain à ultrasons contenant de l'acide HCl 4N pendant 4 heures [7, 9]. Le charbon actif est ensuite rincé abondamment à l'eau permutée pour éliminer l'acide HCl, puis séché dans une étuve à la température de 120 °C pendant 24 heures. Ensuite, il est tamisé, la fraction retenue se situant autour de 1 mm de diamètre.

Avant que le charbon actif soit introduit dans l'électrode de travail, on le laisse tremper pendant environ une journée dans l'électrolyte NaCl à la concentration qui sera utilisée ultérieurement pour deux raisons importantes : premièrement pour éliminer les gaz abrités dans les pores le mieux possible, car ceci provoque l'éventualité d'un bruit électrique très gênant, ainsi que pour avoir au maximum la surface accessible à l'électrolyte ; deuxièmement, pour assurer la bonne concentration de l'électrolyte dans le charbon, ce qui est une hypothèse essentielle pour le modèle macroscopique de charge où la conductivité ionique est supposée constante dans toute l'électrode poreuse de charbon actif.

(b) *Electrolyte support* : L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de NaCl (PROLABO RP), dont la concentration est ajustée en fonction de la conductivité souhaitée. Le pH de l'électrolyte utilisé est d'environ 5,5 à la température du laboratoire.

(c) *Cellule* : On dispose d'abord, le disque perforé, la toile à maille fine et la membrane dans la cellule. La cellule est placée en position verticale et ensuite le charbon actif bien mouillé avec l'électrolyte est déversé dans la cellule en prenant soin d'éviter le piégeage de bulles d'air entre les grains de charbon. La présence des bulles induirait évidemment un écoulement de l'électrolyte non-homogène, et un bruit électrique qui est une entrave à la mesure de faibles courants de charge et de toute régulation du potentiel. Le piston est introduit de l'autre côté de l'électrode de travail jusqu'à ce qu'il tasse l'électrode de travail au maximum, sans toutefois écraser les grains. Le système est ensuite placé en position horizontale.

L'électrode de référence est placée dans le logement prévu à cet effet, et un tube est relié à son extrémité. On remplit celui-ci de KCl saturé en prenant soin de ne pas y piéger de bulles d'air (La présence de bulles d'air dans ce capillaire est aussi une source du bruit électrique.), puis l'électrode est connectée à la cellule.

Une fois cette préparation terminée, le réservoir et le compartiment de la contre-électrode sont

remplis de la quantité désirée du même électrolyte. La grille de titane platiné est alors plongée dans le compartiment de la contre-électrode.
Les différentes connexions électriques sont réalisées, et le potentiostat et les différents appareils de mesure sont branchés. On ajuste alors le débit d'alimentation désiré et on commence à pomper la solution dans l'électrode de travail.

Chaque fois qu'une expérience est terminée, on remplit le lit fixe avec le nouveau charbon actif préparé pour l'expérience suivante.

1.3.3 Mode opératoire

L'expérience consiste à imposer un saut de potentiel $\Delta\phi$ à l'électrode de travail par rapport à la référence.

(a) *Initialisation de l'électrode de travail* : En percolant la solution, à l'aide du vernier du potentiostat on impose à l'électrode de travail le potentiel initial ϕ_i désiré voisin de zéro mV/ECS. Avant chaque expérience l'initialisation doit s'instaurer dans toute l'électrode poreuse de charbon actif. Pour cela, après l'application du potentiel initial, on laisse le système jusqu'à ce que le courant transitoire tende vers une très faible valeur. A ce moment, on peut supposer que tout le lit de charbon actif a atteint le potentiel initial imposé, c'est-à-dire que cette électrode poreuse est placée à l'état d'équilibre avec ce potentiel initial.

(b) *Echelon de potentiel* : Tout en faisant passer la même solution électrolytique dans l'électrode de travail, on consigne le potentiel de ϕ_i à ϕ_f. L'électrode de travail ayant une résistance effective selon la concentration d'électrolyte utilisée, l'amplitude de l'échelon de potentiel $\Delta\phi$ a été limitée à cause de la tension maximum que le potentiostat peut ajuster. Le potentiostat utilisé pour ce travail ne permet que 20 V de tension au maximum entre l'électrode de travail et la contre-électrode.
Par ailleurs le $\Delta\phi$ est limité à une valeur où ne se produit pas l'électrolyse de la solution. La Figure 1.4 présente le domaine de potentiel de l'eau [7]. La droite supérieure représente les potentiels de dégagement d'oxygène. Par exemple, pour une solution de pH=5,5, les potentiels appliqués doivent rester inférieurs à 668 mV par rapport à l'électrode au calomel. On peut dire qu'en dehors de ces deux limites de potentiel on risque d'avoir non seulement le courant de la charge de l'électrode de charbon actif mais également le courant faradique due à l'électrolyse. La

droite inférieure représente les potentiels de dégagement d'hydrogène par électrolyse. Par ailleurs, celui-ci entraînerait l'apparition de bulles de gaz dans l'électrode de travail.

(c) *Mesure de courant de charge I(t)* : Pour réaliser une mesure de courant transitoire de charge, il suffit d'interposer une résistance étalon de 3,3 ohm (Figure 1.3) dans le circuit de la contre-électrode. On enregistre la tension entre les deux bornes en continu et on divise tout simplement la tension par cette résistance étalon pour obtenir le courant transitoire.

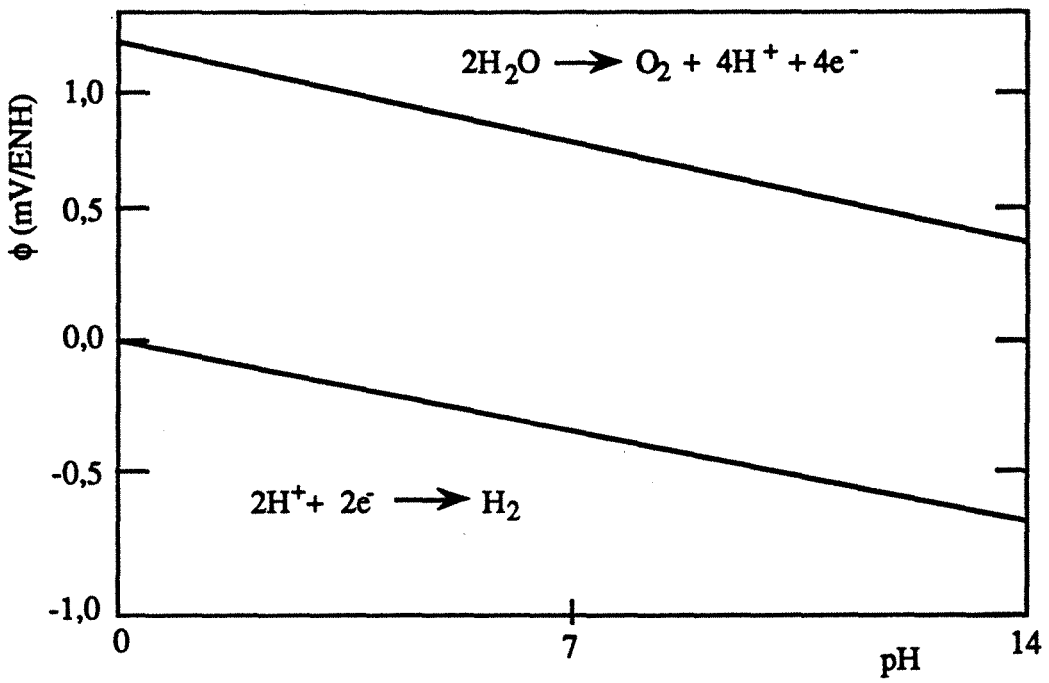


Figure 1.4 : Limites du potentiel à imposer pour éviter des phénomènes d'électrolyse (eau)

1.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

1.4.1 Conditions des expériences effectuées

Comme nous l'avons discuté précédemment dans la partie théorique, certains paramètres interviennent dans la dynamique de charge de l'électrode poreuse de charbon actif. Trois conditions expérimentales sont retenues ici : la concentration de l'électrolyte NaCl qui détermine la conductivité ionique, la longueur de l'électrode de charbon actif (la masse de charbon employée détermine la surface totale offerte à la charge) et le débit d'alimentation. Bien que le

débit de l'électrolyte n'intervienne pas dans l'équation fondamentale, nous avons effectué, en supplément, les expériences pour deux débits différents. Les conditions sont les suivantes :

Concentration en électrolyte	C_{NaCl} (N)	0,1 / 0,2 / 0,5 / 1,0 / 1,5
Longueur du lit fixe	L (cm)	1,4 / 4,2
(Masse du charbon employé	W (g)	1,0 / 3,0)
Débit d'alimentation	Q (ml/min)	3,75 / 10

Certaines expériences ont été répétées plusieurs fois pour tester la reproductibilité des résultats.

1.4.2 Résultats

Tous les résultats expérimentaux bruts (I(t) en fonction de t) sont donnés en Annexe I.

Les Tableaux 1.2 et 1.3 présentent les paramètres déterminés à partir de ces résultats suivant la méthode exposée précédemment.

1.4.3 Discussions

Nous commencerons par une discussion qualitative des résultats.

Les Figures 1.5 et 1.6 présentent deux exemples typiques de résultats log I(t) en fonction de t qui correspondent respectivement aux électrodes de 1,4 et 4,2 cm de longueur (il s'agit en fait d'un échantillonnage de points obtenus par digitalisation de la courbe brute qui, elle, est enregistrée en continue.)

La concentration en électrolyte est de 0,2 N NaCl et le débit d'alimentation de 10 ml/min dans les deux expériences ; le potentiel imposé est différent : 246 et 324 mV/ECS. La droite qui est tracée est obtenue par lissage linéaire des points expérimentaux pour des temps pas trop faibles, comme on l'a dit précédemment, et, en tous cas, supérieurs à 0,3 t_{dl}.

Tableau 1.2 : Paramètres déterminés sur l'électrode de charbon actif
(Longueur de l'électrode : L = 1,4 cm, Masse du charbon actif : W = 1 g)

	ϕ_i (mV/ECS)	ϕ_f (mV/ECS)	Q (ml/min)	R_e (ohm)	κ_e $(ohm \cdot cm)^{-1}$	t_{dl} (min)	C_d ($\mu F/cm^2$)
(1)	C_{NaCl} : 0,1 N						
M42	0	211	3,75	230,0	0,00395	186,6	4,87
M43a	-11	207	3,75	242,2	0,00375	172,2	4,26
M44	0	214	3,75	295,6	0,00308	203,1	4,12
M36	-11	240	10,0	242,0	0,00376	207,6	5,14
M38	-11	190	10,0	232,0	0,00392	162,9	4,21
(2)	C_{NaCl} : 0,2 N						
M17a	-11	250	3,75	155,0	0,00587	140,9	5,45
M18	0	237	10,0	115,0	0,00791	120,9	6,31
M21	-11	242	10,0	162,0	0,00561	137,9	5,11
M21a	-11	246	10,0	134,2	0,00678	141,0	6,30
(3)	C_{NaCl} : 0,5 N						
M29	-11	251	3,75	70,3	0,01294	80,5	6,89
M30	-11	242	3,75	58,8	0,01547	64,0	6,53
M32	-11	245	3,75	68,3	0,01332	76,3	6,70
M27	-11	249	10,0	58,1	0,01565	72,1	7,45
M28	-11	246	10,0	82,5	0,01102	85,8	6,24
(4)	C_{NaCl} : 1,0 N						
M47	-5	245	3,75	47,9	0,01899	56,6	7,09
M48	0	246	10,0	48,3	0,01883	52,5	6,52
M48a	-11	248	10,0	40,5	0,02246	56,5	8,37

Tableau 1.3 : Paramètres déterminés sur l'électrode de charbon actif
(Longueur de l'électrode : L = 4,2 cm, Masse du charbon actif : W = 3 g)

	ϕ_i (mV/ECS)	ϕ_f (mV/ECS)	Q (ml/min)	R_e (ohm)	κ_e $(ohm \cdot cm)^{-1}$	t_{dl} (min)	C_d ($\mu F/cm^2$)
(1) C_{NaCl} : 0,2 N							
M55	0	324	10,0	381,3	0,00716	1148,5	6,02
(2) C_{NaCl} : 0,5 N							
M95	0	402	3,75	143,7	0,01899	591,1	8,22
M93	0	300	10,0	169,3	0,01612	565,8	6,68
(3) C_{NaCl} : 1,0 N							
M65	0	291	3,75	91,7	0,02975	358,0	7,81
M66	0	305	3,75	104,8	0,02603	407,9	7,78
(4) C_{NaCl} : 1,5 N							
M100	0	300	3,75	54,4	0,05015	249,0	9,15

On peut noter sur ces figures une tendance commune : dès que l'échelon de potentiel s'effectue à t = 0, le courant monte brusquement à une valeur finie. Ceci est dû à la résistance totale du système, c'est à dire incluant la résistance de la solution entre la pointe du capillaire connectée à l'électrode de référence [21] et la résistance du circuit jusqu'à la contre-électrode. Ensuite le courant décroît très rapidement pendant un temps relativement court, puis diminue linéairement pour une très longue durée.

Cette linéarité pour une durée longue est tout à fait conforme au modèle représenté par l'équation (1.43). Ceci justifie donc l'exploitation des résultats pour l'extraction des paramètres par le modèle. Notons que la durée de l'expérience est d'environ 180 minutes avec l'électrode de 1,4 cm et d'environ 720 minutes avec l'électrode de 4,2 cm de long. On peut également signaler que le courant mesuré en fin de ces durées très longues est inférieur à 1 % du courant initial, et, en valeur absolue, bien inférieur à 1 mA. La linéarité en semi-log observée jusqu'à ces faibles courants indique la caractère capacitif du système, conforme au modèle. Il n'y aurait donc pas dans ces expériences de courant faradique significatif.

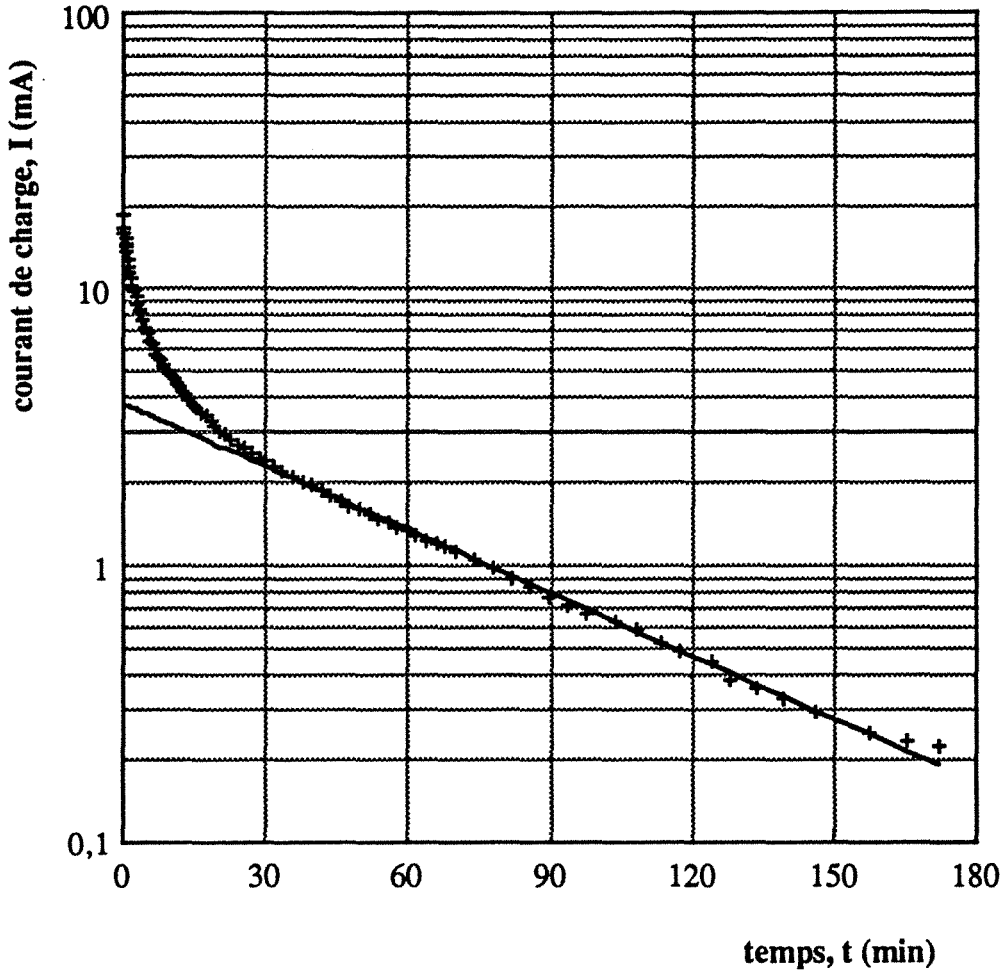


Figure 1.5 Courant transitoire de charge (M21a)

ϕ_i= -11 mV/ECS, ϕ_f= +246 mV/ECS, C_{NaCl}= 0,2 N, Q = 10,0 ml/min, L = 1,4 cm
W = 1 g, R_e = 134,2 ohm, κ_e= 0,00678 $(ohm \cdot cm)^{-1}$, t_{dl} = 141 min, C_d = 6,30 $\mu F/cm^2$
I_o = 3,82 mA, I(t=0) = 18,4 mA

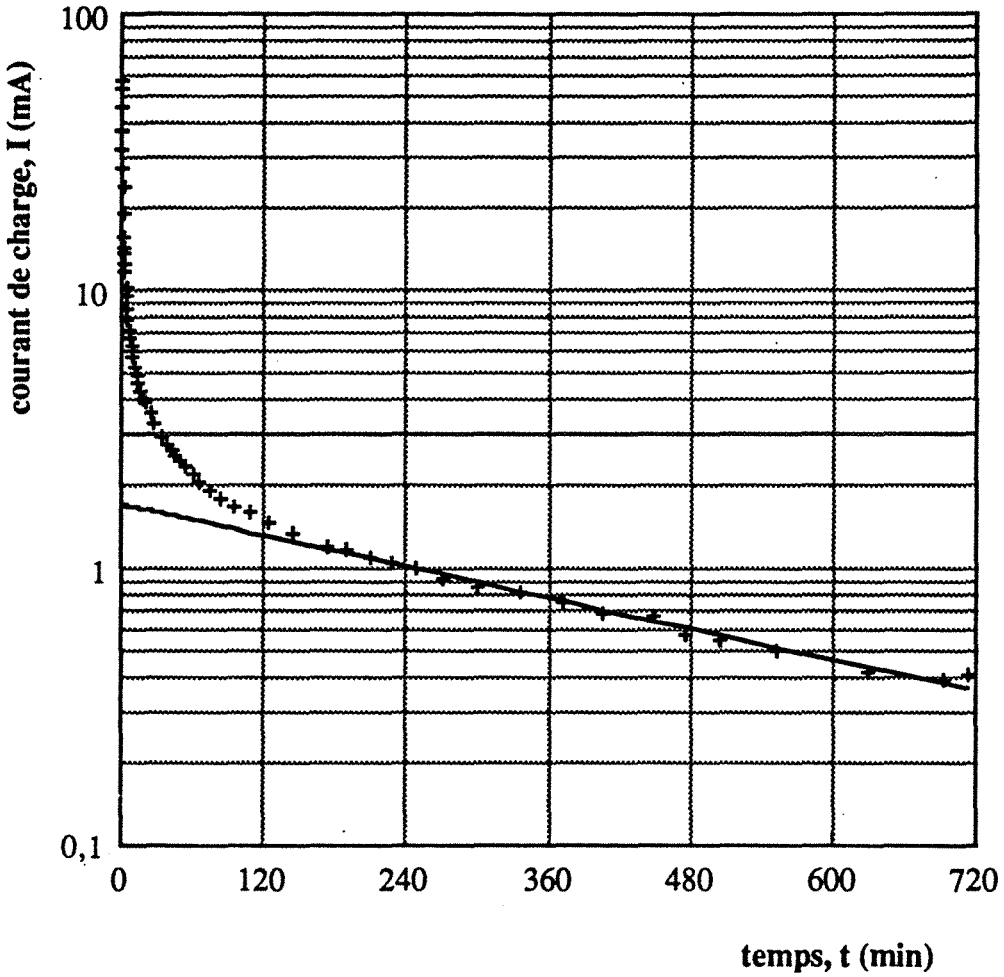


Figure 1.6 Courant transitoire de charge (M55)

ϕ_i = 0 mV/ECS, ϕ_f= +324 mV/ECS, C_{NaCl}= 0,2 N, Q = 10,0 ml/min, L = 4,2 cm
W = 3 g, R_e = 381,3 ohm, κ_e= 0,00716 $(ohm \cdot cm)^{-1}$, t_{dl}= 1148,5 min,C_d = 6,02 $\mu F/cm^2$
I_o= 1,7 mA, I(t=0) = 57,9 mA

Nous ferons maintenant une discussion quantitative des résultats.

Conductibilité électrique effective (κ_e) : A partir de l'ordonnée à l'origine I_0, on détermine la résistance effective R_e de l'électrode de charbon actif utilisée, qui est de 134,2 et 381,3 ohm respectivement pour l'électrode de 1,4 et 4,2 cm de longueur (Figure 1.5 et Figure 1.6). Ensuite, on peut facilement obtenir la valeur de la conductibilité effective de l'électrode poreuse connaissant L et A.

Les Tableaux 1.2 et 1.3 montrent que κ_e ne varie pas avec le débit, ce qui était attendu. Pour chaque concentration d'électrolyte, on a calculé la valeur moyenne de κ_e. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 1.4 avec les valeurs κ_0 de la conductibilité de l'électrolyte tirées de la littérature [30]. Les valeurs plus faibles de κ_e par rapport à κ_0 sont généralement interprétées en terme de tortuosité du milieu poreux, une quantité qui a priori est reliée uniquement à la géométrie du milieu [29]. Notamment une relation empirique représente la conductibilité effective d'une électrode poreuse :

$$\kappa_e = \kappa_0 \, \varepsilon_T^{\,n}$$

où n est une indice représentant la tortuosité des supports et qui reste de l'ordre de 1 et 3, pour des *électrodes macroporeuses* [29, 31].

Tableau 1.4 : Conductibilité effective déterminée expérimentalement

C_{NaCl} (N)	κ_0[30] (ohm.cm)$^{-1}$	κ_e (ohm.cm)$^{-1}$	ε_T^n (-)	n (-)
L = 1,4 cm (1 g de charbon actif)				
0,1	0,01067	0,00369	0,3458	6,09
0,2	0,02034	0,00654	0,3215	6,51
0,5	0,04681	0,01368	0,2992	7,06
1,0	0,08576	0,02009	0,2343	8,32
L = 4,2 cm (3 g de charbon actif)				
0,2	0,02034	0,00716	0,3520	5,99
0,5	0,04681	0,01735	0,3707	5,69
1,0	0,08576	0,02789	0,3252	6,44
1,5	0,11979	0,05015	0,4187	5,0

Toutes les valeurs de κ_e (Tableaux 1.2 et 1.3) déterminées expérimentalement représentent une valeur de n entre 5,0 à 8,32 et la valeur de n en moyenne est de 6,39 avec $\varepsilon_T = 0,84$ [= (volume des pores+volume vide)/(volume de l'électrode)].

Temps caractéristique de charge (t_{dl}) : Le temps caractéristique de charge t_{dl}, déterminé à partir de la pente α, est estimé à 141 minute pour l'électrode de 1,4 cm de longueur (Figure 1.5) et à 1148,5 minute pour l'électrode de 4,2 cm de longueur (Figure 1.6). Le dernier est environ 8,12 fois plus élevé par rapport au premier. Comme les résultats théoriques l'indiquent, t_{dl} estimé expérimentalement est sensiblement proportionnel au carré de la longueur de l'électrode pour une concentration donnée de l'électrolyte.

Le temps caractéristique de charge t_{dl} moyen issu des Tableaux 1.2 et 1.3 en fonction du carré de la longueur de l'électrode de charbon est montré en Figure 1.7. Evidemment, deux longueurs ne sont pas suffisantes pour tester la généralité de la relation. Les droites ont été tracées en extrapolant les valeurs pour L = 1,4 cm (et en les faisant passer évidemment par l'origine).

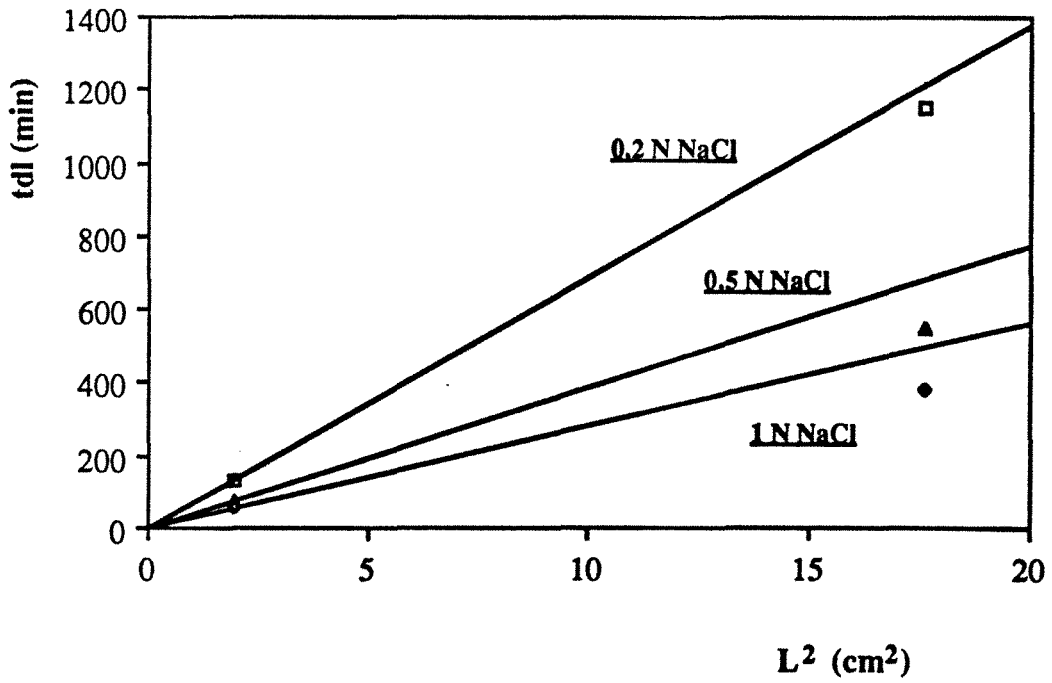


Figure 1.7 : Temps caractéristique de charge t_{dl} en fonction de L^2

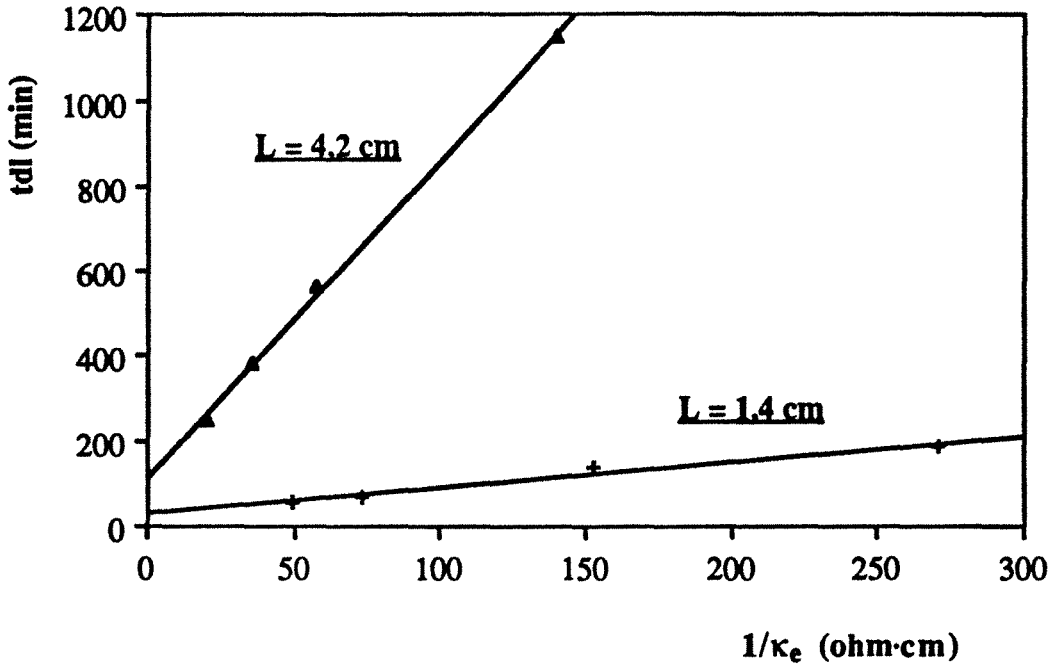


Figure 1.8 : Temps caractéristique de charge t_{dl} en fonction de $1/\kappa_e$

Les valeurs expérimentales pour L = 4,2 cm sont légèrement inférieures aux valeurs extrapolées, ceci pour les trois concentrations. Les valeurs plus faibles pourraient s'expliquer par une charge non-homogène de l'électrode de travail, certaines parties du lit étant peu efficaces pour une électrode longue (par exemple, par défaut de compression uniforme de tous les grains). En valeur relative, l'extrapolation est meilleure à faible concentration. Il faut noter également qu'il peut y avoir une imprécision sur la longueur L = 1,4 cm. Si, à l'inverse, on calcule t_{dl} pour L = 1,4 cm à partir des valeurs pour L = 4,2 cm, on sous-estime les valeurs expérimentales de respectivement 5 %, 19 % et 23 % pour 0,2N, 0,5N et 1N NaCl.
Sur la Figure 1.8, on a porté t_{dl} en fonction de $1/\kappa_e$. On observe une variation linéaire, pour chaque électrode, conformément à la définition de $t_{dl} = C_{d.v}L^2/\kappa_e$.

Capacité différentielle de charge (C_d) : La capacité totale de charge C_T vaut 63,1 F et 60,2 F par gramme du charbon actif respectivement pour les Figures 1.5 et 1.6, ce qui donne une capacité différentielle de 6,31 $\mu F/cm^2$ et 6,02 $\mu F/cm^2$ dans la mesure où toute l'aire spécifique BET du charbon actif (1000 m^2/g) est accessible à l'électrolyte. L'accord de nos résultats C_d présentés dans les Tableaux 1.2 et 1.3 avec ceux de la littérature (Tableau 1.5) est satisfaisant ; la gamme de C_d est toujours d'environ 4 - 12 suivant l'électrolyte considéré et sa concentration.

Tableau 1.5 : Capacité différentielle de double couche du charbon actif

électrode	aire spécifique S_{BET} (m^2/g)	électrolyte	capacité diff. C_d ($\mu F/cm^2$)	Réf.
Charbon actif (NORIT-A)	910	KOH	3,70-4,9	[18]
Carbopack B (Supelco)	100	NaCl	4,3	[25]
Charbon actif (Chemviron RC)	1100-1300	1 M H_2SO_4	10,9 - 12,3	[26]
Charbon actif (Pure Carbon, FC-13)	450	NaCl	9,5	[19]
Charbon actif (Pure Carbon,FC-12)	630	0,168 N NaCl	10,7	[27]
Charbon actif (Antrasorb CC)	1000	10^{-3}-10^{-1} N NaCl	4,0-5,5	[28]
Charbon actif (CECA NC 35)	640	NaCl	7,0	[14]
Charbon actif (CECA NC 20)	1080	NaCl	12,0	[14]

Les valeurs moyennes (pour chaque concentration NaCl) de C_d issues des Tableaux 1.2 et 1.3 augmentent avec la concentration NaCl, ce qui est conforme à la représentation de la double couche. Les valeurs passent de 4,52 pour 0,1 N à 9,15 pour 1,5 N.

1.4.4 Distribution de potentiel

En ce qui concerne la distribution de potentiel transitoire dans le temps et dans l'électrode, nous ne l'avons pas mesurée expérimentalement au cours de ces travaux. En revanche, l'introduction de t_{dl} déterminé à partir des courants expérimentaux dans la résolution (1.38) nous amène évidemment à faire la prédiction de potentiel. La Figure 1.9 présente la variation de potentiel réduit Φ (X,T) en quatre positions différentes de l'électrode de travail : X = 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1,0. La Figure 1.10 illustre l'évolution de potentiel transitoire dans le temps. D'abord, la partie tout près de l'électrode de référence atteint rapidement le potentiel final $\Phi = 1$ et ensuite au fur et à mesure du temps le potentiel final se propage vers l'autre bout de l'électrode de travail, propagation de la forme d'une diffusion. On observe en Figure 1.9 qu'au bout d'une fois de t_{dl}, la partie loin de l'électrode de référence (en X = 1) atteint environ 90 % du potentiel final.

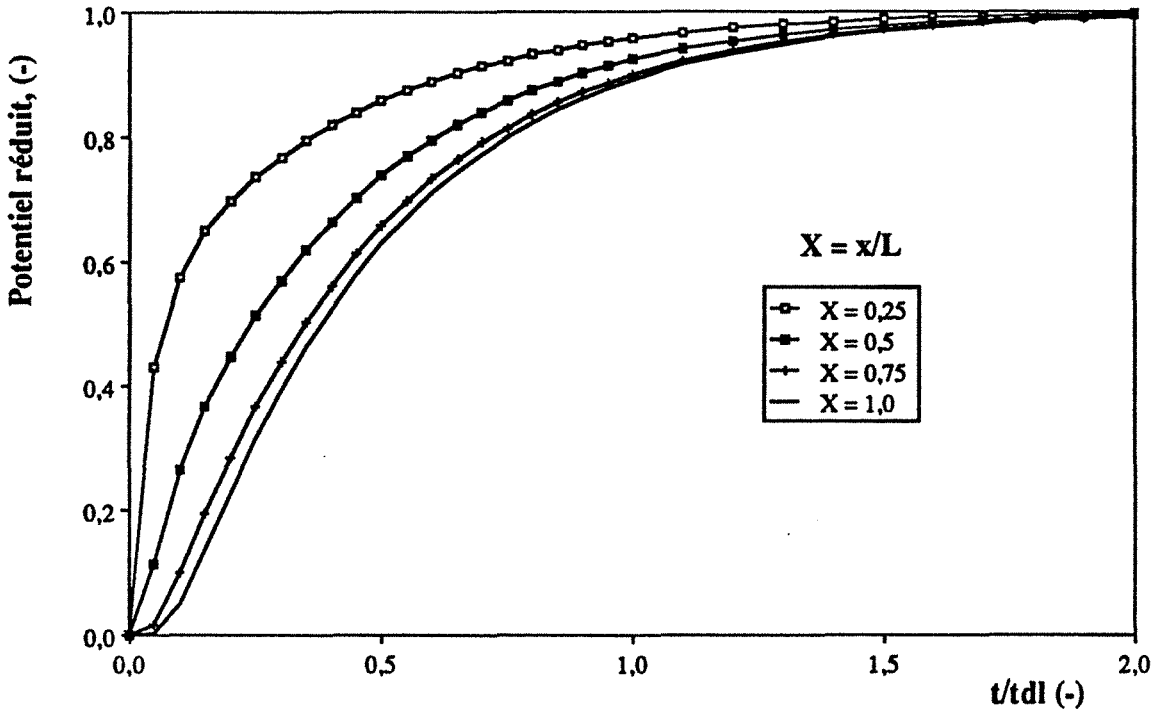


Figure 1.9 : Potentiel réduit en fonction du temps

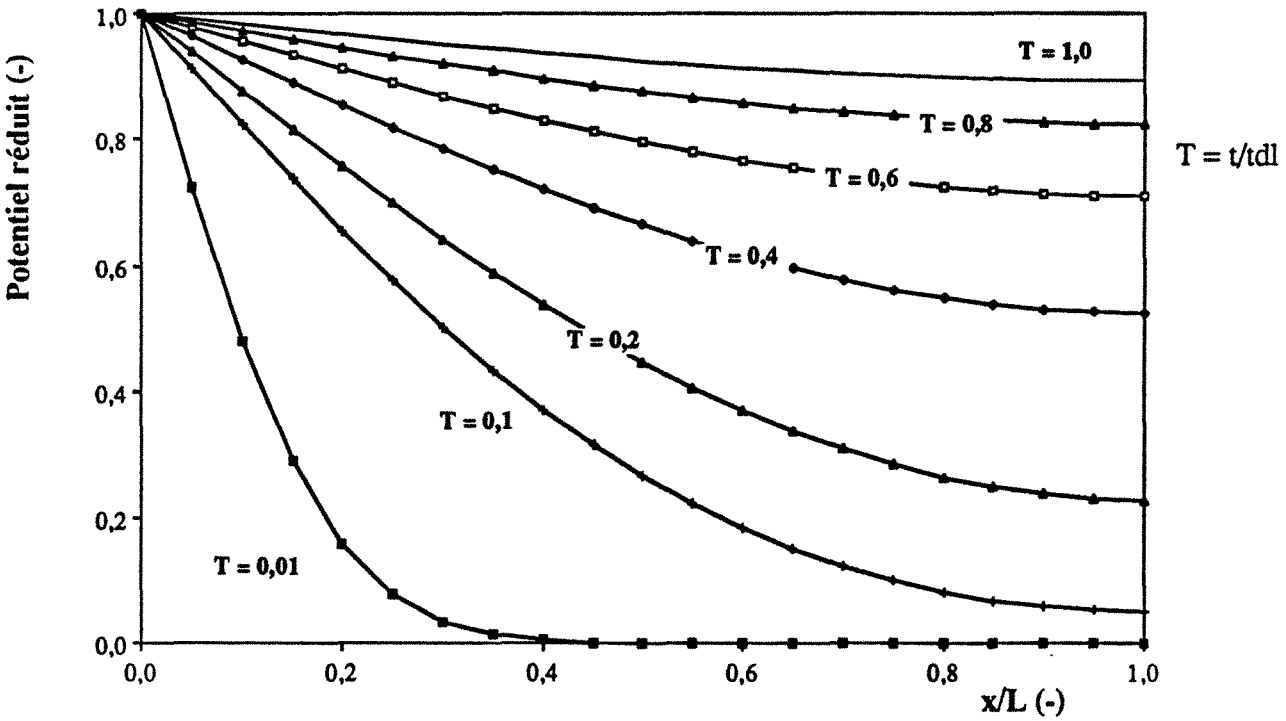


Figure 1.10 : Evolution du potentiel transitoire dans l'électrode de travail

1.5 CONCLUSIONS

Cette étude amène à une compréhension, au moins partielle, de la cinétique de charge d'une électrode poreuse à lit fixe de charbon actif qui est soumise à un échelon de potentiel électrique.

Une expression explicite obtenue à partir d'un modèle macroscopique de charge nous permet d'exploiter le courant de charge mesuré expérimentalement, afin de déterminer certains paramètres importants : la conductivité effective, le temps caractéristique de charge de l'électrode poreuse et la capacité totale de charge.

L'accord entre le modèle et l'expérience étant réalisé pour le courant de charge, nous supposons que le modèle conduit à une prédiction correcte de la distribution transitoire de potentiel. Ainsi, dans le cadre de cette hypothèse, nous utiliserons le modèle dans les études de dynamique des fronts de sorption non-isopotentiels.

CHAPITRE II

DETERMINATION DES ISOTHERMES D'ELECTROADSORPTION ET ETUDES DES FRONTS DE SORPTION ISOPOTENTIELS

2.1 INTRODUCTION

Le comportement électrique de l'électrode poreuse à lit fixe de charbon actif a été étudié dans le chapitre précédent en tant qu'une étape essentielle de nos travaux.

On s'intéresse maintenant à l'utiliser comme siège de l'adsorption de soluté en solution. Lors du contact de l'électrode poreuse de charbon actif (adsorbant), à laquelle est appliqué un potentiel d'adsorption, avec une solution contenant un corps adsorbable (adsorbat), il se produit évidemment une fixation sur la surface d'adsorbant donc une disparition du corps de la phase liquide. A l'opposé, l'électrode poreuse de charbon actif peut relarguer le corps déjà adsorbé vers la phase liquide, si, à l'électrode, est imposé un potentiel de désorption. L'adsorption ou la désorption qui se produit due à une force motrice, qui est le potentiel électrique est appelée l'***électroadsorption*** ou l'***électrodésorption***. Une fonction représentant la quantité adsorbée du corps en fonction de la concentration du corps en phase liquide est appelée l'isotherme d'adsorption dépendant du potentiel ou l'***isotherme d'électroadsorption***.

Lors de la traversée de l'électrode poreuse de charbon actif initialement vierge, un corps adsorbable en solution est progressivement éliminé du courant fluide pour passer en phase solide. Au bout d'un certain temps de fonctionnement, toute l'électrode poreuse de charbon actif est évidemment saturée par le soluté de la solution entrante. Si l'on se place en cours de saturation à la sortie de l'électrode, on observera une évolution des concentrations de soluté en fonction du temps, ayant en général la forme d'une courbe en S. Cette courbe de perçage, qui est la réponse en sortie de l'électrode poreuse de charbon actif à un échelon de concentration à l'entrée, est analogue à celle d'un lit fixe classique de charbon actif, auquel on n'impose pas de potentiel électrique.

Afin d'utiliser l'électrode poreuse de charbon actif comme technique de séparation, une bonne connaissance de la distribution des concentrations dans l'électrode à différentes valeurs du temps ainsi qu'une bonne prédiction de la courbe de perçage ou de la courbe de désorption sont essentielles. Pour l'étude de la dynamique d'électroadsorption, il faut tenir en compte des phénomènes physiques, qui peuvent être :

- l'isotherme d'électroadsorption et sa dépendance vis-à-vis du potentiel,
- la cinétique du transfert de matière à travers la couche limite diffusionnelle entourant

le grain d'adsorbant,

- la cinétique interne du transport des matières adsorbables selon la structure et la texture du grain de l'adsorbant,
- le type d'écoulement axial en phase fluide dans l'électrode (convection et dispersion),
- éventuellement, le nombre des constituants (adsorbats),
- l'évolution du potentiel électrique dans le temps et dans l'électrode.

Tous les paramètres peuvent intervenir avec des poids différents et variables dans la dynamique des fronts de sorption pour donner divers types de courbe de perçage.

Dans une première partie du travail de ce chapitre, l'étude de l'électroadsorption d'o-nitrophénol (ONP) a été abordée pour déterminer l'isotherme en solution aqueuse de NaCl sur l'électrode poreuse de charbon actif à deux potentiels électriques.

Dans une deuxième partie, nous étudierons la réponse à un échelon d'un seul soluté, ONP en solution d'alimentation, de l'électrode poreuse de charbon actif isopotentielle, c'est à dire à un potentiel donné, constant et uniforme. Bien que de nombreuses études aient été réalisées pour un lit fixe classique, nous avons besoin de construire et de valider un modèle pour notre propre système (ONP, charbon, colonne) afin de l'utiliser ultérieurement à potentiel variable.

2.2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le plupart des travaux concernant l'électrosorption, effectués par de nombreux auteurs, concernent l'adsorption sur des électrodes à surface spécifique très faible telles que des électrodes de métaux solides avec pour objectif une connaissance de l'interface métal-solution. Le mercure a été notamment très étudié. Les adsorbants à grande surface spécifique n'ont pas suscité d'intérêt pour cet objectif. Cependant, depuis la dernière décade, le graphite, le charbon actif et récemment le tissu carbonisé ont été exploités pour leur bonne conductivité électrique et une surface spécifique beaucoup plus élevée par rapport à celle d'électrode de métaux. Cependant, la plupart des études se limitent à des mesures de l'isotherme d'électroadsorption afin de connaître la possibilité et la faisabilité de cette utilisation comme technique de séparation ou de concentration d'une espèce présente dans une solution diluée ionique. Nous reportons sur le Tableau 2.1 la plupart des travaux concernant l'électroadsorption.

Une des premières études est probablement celle réalisée par Strohl et Dunlap [1] sur une électrode de carbone. L'adsorption des quinones sur le graphite à partir d'une solution aqueuse de 0,1 M KCl démontre l'influence du potentiel électrique sur les capacités d'adsorption. Selon leur résultats expérimentaux, la sensibilité d'adsorption en fonction du potentiel donne une possibilité de séparation des quinones utilisés dans le mélange. Ils ont montré que la capacité dynamique d'adsorption de quinones s'accroit avec une polarisation anodique à l'électrode de graphite.

L'évaluation de la faisabilité de la séparation de molécules d'intérêt biologique par l'électroadsorption a été effectué par Lee et Kirwan [2] en appliquant le potentiel électrique à une électrode de carbone poreuse. Leur résultats expérimentaux étaient décevants pour une solution de ribonucléase A (- 0,15 à 0,3 V/ECS en pH 5) et d'enzyme glucoamylase (-0,5 à 0,3 V/ECS en pH = 7,4 ; 9,0), car l'électroadsorption/désorption était irréversible.

Tableau 2.1 : Chronologie de l'électrosorption

année	auteurs	adsorbat	adsorbant	référence
1972	Strohl et Dunlap	Quinones	Graphite	[1]
1975	Lee et Kirwan	Ribonuclease A Glucoamylase	Charbon poreux	[2]
1976	Hills	Pyridine	Charbon actif	[5]
1980	Eisinger et Alkire	β-Naphtol	Graphite	[3]
1981	Runeckels	Phénol, Glucose Triéthyléneamine	Tissu de charbon	[13]
1983	Alkire et Eisinger	β-Napthol	Charbon vitreux	[4]
1983	Oren et al	Bactérie	Charbon poreux	[11]
1985	Mayne et Shackleton	Acide aminée Enzyme	Graphite	[6]
1985	McGuire et al	Phénol	Charbon actif	[7]
1986	Woodard et al	Acide aminée p-Chlorophénol	Tissu de carbone	[8]
1989	Eisinger et Keller	Ethylènediamine	Charbon actif	[10]

Par contre, à pH = 5, l'électroadsorption de glucoamylase était réversible, mais, la cinétique lente dûe à la diffusion dans les pores conduisait les auteurs à mettre peu d'espoir dans l'électrosorption pour la séparation des protéines.

Eisinger et Alkire [3] ont déterminé la capacité d'adsorption de β-naphtol sur une électrode constituée de graphite à plusieurs potentiels cathodiques (-0,17 à -1,44 V/Hg-Hg_2SO_4 électrode de référence). Le β-naphtol est adsorbé d'autant plus que l'électrode de graphite est polarisée à un potentiel plus anodique. Ils suggèrent que l'absence d'adsorption maximale au potentiel de zéro charge (environ -0,7 V/Hg-Hg_2SO_4 pour l'électrode de graphite) est due au fait que, l'affinité du graphite en faveur des molécules d'eau étant si faible, l'électroadsorption est simplement due à l'attraction électrostatique entre les molécules de β-naphtol chargées négativement et la surface de graphite maintenue au potentiel anodique.

Plus tard, Eisinger et Alkire [4] ont mesuré aussi l'adsorption de β-naphtol sur une électrode de carbone vitreux (-0,26 à -1,26 V/Hg-Hg_2SO_4 électrode de référence). La capacité d'adsorption s'accroît également avec la polarisation vers le potentiel anodique.

Hills [5] a noté dans un court travail expérimental d'électrosorption de pyridine sur électrode de graphite en présence d'une solution diluée de KCl que l'application du potentiel électrique n'est pas vraiment efficace pour la régénération de l'adsorbant, bien qu'une certaine quantité de l'adsorbat a pu être retirée à l'aide de potentiels négatif et positif extrêmes.

Les études effectuées par Mayne et Shackleton [6] concernent l'application du potentiel électrique au graphite dans le but de séparer certaines molécules, telles que acides aminés (tyrosine et tryptophane), protéine (enzyme) à partir de solution aqueuse. Pour les acides aminés, le potentiel d'adsorption et de désorption varient avec le pH de la solution : la tyrosine en milieu 0,1M H_2SO_4 est adsorbée au potentiel de -0,1 V/ECS et désorbée de manière réversible au potentiel de 0,8 V/ECS, tandis que à pH=5,6 elle est adsorbée au potentiel de 0,8 V/ECS et désorbée au potentiel de -0,1 V/ECS. Pour le cas de lysozyme, l'électroadsorption/désorption se produit d'une manière réversible en système graphite/0,1M H_2SO_4 : le potentiel cathodique encourageait l'adsorption, alors que le potentiel anodique encourageait contrairement la désorption.

McGuire et Dwiggins [7] ont étudié l'équilibre d'électrosorption de phénol (inférieur à 100 mg/l) à différents potentiels et à différents pH. Pour pH 5, 6 et 7,7, l'application du potentiel montre des effets importants sur la capacité d'adsorption : la polarisation cathodique diminue la quantité adsorbée, alors que la polarisation anodique augmente la quantité adsorbée. Par contre, l'effet du potentiel dans le cas d'une solution de pH 4,1 et 1,9 n'était pas autant important.

Récemment, deux laboratoires de sociétés industrielles se sont intéressés à exploiter la technique de l'électrosorption. Woodard et al [8] ont étudié en détail le phénomène d'électroadsorption et réalisé également des travaux expérimentaux avec pour objectif d'identifier et d'élucider les facteurs importants qui peuvent déterminer l'électrosorption de molécules organiques sur des tissus de carbone (VDG) ainsi qu'évaluer la possibilité d'utiliser ce phénomène pour la séparation, la concentration, ou la régénération. Ils remarquent que les molécules organiques non-chargées paraissent s'adsorber au maximum autour du potentiel de zéro charge (PZC). Ceci est expliqué à l'aide d'une théorie de compétition entre les molécules organiques et celles d'eau pour des sites adsorbables [9] : l'interaction avec l'eau étant considérée minimum au voisinage de PZC, l'adsorption de molécules organiques devient plus important. En effet, ils ont observé expérimentalement que l'adsorption de certaines molécules organiques ayant le noyau du benzène (4-éthylephénol, éthylbenzène, hydrocinnamic) est maximum au potentiel de l'ordre 0 à -0,2 V/ECS puis elle décroît progressivement avec la polarisation anodique (jusqu'à 0,6 V/ECS). Pour d'autres molécules chargées positivement (tyrosine, tyramine, phénylalanine et histidine en milieu de 0,1M H_2SO_4), la capacité d'adsorption diminue d'une manière progressive avec la polarisation anodique (Figures 6 de référence [8]). L'opération cyclique de l'électrosorption de rhodamine B et de tyrosine en milieu 0,1 M H_2SO_4 a résulté, respectivement, en une concentration par un facteur de 3 et 4 pendant l'étape de régénération (0,6 V/ECS) puis d'une diminution par un de facteur 10 et 5,5 pendant l'étape de saturation (-0,2 V/ECS). L'autre séparation de manière cyclique réalisée avec l'acide sulfurique de benzène a donné un taux de l'enrichissement de facteur 7,2 pendant l'étape de la régénération à -0,7 V/ECS.

Eisinger et Keller [10] ont examiné la séparation de molécules organiques d'une solution très saline (20 % massique de NaCl : 0,025 M $NaHCO_3$: pH 10,5) par l'électrosorption sur charbon actif en grain. L'éthylène diamine à la concentration de 500 mg/l s'adsorbe trois fois plus à -1 V/ECS qu'à 0 V/ECS. A partir des isothermes déterminées expérimentalement, ils ont évalué, d'une manière théorique et sans effectuer les opérations réelles, qu'une concentration de

220 mg/l d'éthylène diamine en solution peut être réduite jusqu'à 60 mg/l, le flux enrichi pouvant être concentré jusqu'à 1200 mg/l.

La technique d'électroadsorption a été également testée en vue de l'enlèvement de bactéries à partir d'une solution aqueuse. Oren et al [11] ont observé la diminution considérable du nombre des bactéries (*E. coli*) lorsque l'électrode de carbone poreuse était amenée au potentiel anodique (0,8 V/Ag-AgCl électrode de référence). L'adsorption-désorption de bactéries vivantes a été réalisée en variant le potentiel entre -0,3 et 0,5 V/Ag-AgCl.

2.3 ISOTHERME D'ELECTROADSORPTION

L'isotherme d'adsorption joue un rôle fondamental quant au type de dynamique de sorption qui se produit dans un lit fixe percolé par une solution. La connaissance de l'isotherme est donc une donnée essentielle quand on s'intéresse à étudier la dynamique de sorption.

2.3.1 Généralités sur l'équilibre d'adsorption

En général, l'équilibre thermodynamique établi à l'interface solide-solution peut être représenté par l'isotherme d'adsorption $q^* = f(c^*)$, où c^* et q^* sont respectivement les concentrations de soluté en phase liquide et solide.

En simplifiant la classification des types d'isothermes, nous pouvons distinguer trois types d'équilibres caractérisant le système adsorbant-adsorbat : isotherme favorable, isotherme défavorable et isotherme linéaire. L'isotherme linéaire conforme à la loi d'Henry représente l'équilibre d'adsorption le plus simple se situant entre isotherme favorable et défavorable.

L'isotherme favorable auquel nous nous intéressons se rencontre souvent :

- Isotherme de Langmuir,

$$q^* = \frac{q_\infty b c^*}{1+bc^*} \qquad (2.1)$$

où q_∞ est la capacité maximum d'adsorption et b est le coefficient d'équilibre dépendant de la température selon l'équation vant Hoff $b = b_0 \exp(-\Delta H_0/RT)$. Le phénomène d'adsorption étant exothermique (la chaleur d'adsorption ΔH_0 négative), la concentration de soluté adsorbée est une fonction décroissante de la température.

- Isotherme de Freundlich favorable,

$$q^* = Kc^{*\beta} \qquad \text{avec } 0 < \beta < 1 \qquad (2.2)$$

K et β dépendent en général de la température de l'adsorbant et de la substance adsorbée. C'est une fonction initialement établie de façon empirique, qui peut se démontrer si l'on admet deux hypothèses fondamentales : premièrement une distribution exponentielle de la chaleur d'adsorption et deuxièmement le recouvrement de la surface selon l'isotherme de Langmuir. Elle s'adapte particulièrement à l'adsorption multicouches sur adsorbant de surface non homogène. Cette équation se différencie de l'isotherme de Langmuir par deux hypothèses : pas de limite supérieure à l'adsorption et possibilité d'interaction entre adsorbats.

Les équations de Langmuir et de Freundlich sont généralement appliquées à la description de l'adsorption d'un composé en solution aqueuse dont les constantes ainsi obtenues sont souvent introduites dans des modèles plus complexes qui permet d'expliquer la dynamique de l'adsorption en lit fixe. L'isotherme d'adsorption a une influence fondamentale sur le type des fronts de sorption dans un lit fixe classique.

2.3.2 Isotherme d'électroadsorption

En ce qui concerne l'isotherme d'électroadsorption, un modèle proposé est demontré à partir d'une réaction représentant la compétition entre les molécules de soluté et de solvant pour une site adsorbable, qui est de la forme de l'isotherme modifiée de Langmuir [12] :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n}\frac{[\theta+n(1-\theta)]^{n-1}}{n^n} = K\frac{C_R}{C_W}$$

où θ est le taux de recouvrement, C_W et C_R sont des concentrations d'eau et d'adsorbat, K est

une constante et n est le nombre de molécules d'eau remplacées par une molécule d'adsorbat. Cet isotherme a été utilisée pour l'électroadsorption de β-naphtol sur l'électrode de graphite [4]. L'isotherme Freundlich a été utilisée avec le coefficient et l'indice qui varient en fonction du potentiel imposé : $K = f(\phi)$ et $\beta = g(\phi)$ et qui sont déterminés par interpolation des différentes valeurs obtenues expérimentalement à plusieurs potentiels [7,8].

2.3.3 Expériences

Pour la mise en œuvre de l'électrosorption comme technique de séparation, on doit d'abord tester si la capacité varie en fonction du potentiel électrique imposé au lit de charbon. De plus, une fonction représentant l'isotherme doit être recherchée en vue d'être incorporée dans un modèle de dynamique de sorption. Nous allons donc effectuer dans cette partie la mesure des isothermes d'électroadsorption.

La technique utilisée est celle du réacteur fermé. L'adsorbant et la solution à des concentrations en soluté initialement hors-équilibre sont contactés pendant une durée suffisante pour atteindre l'équilibre. La mesure des concentrations en solution initiale et finale permet par bilan de matière de calculer un point d'équilibre. En adsorption classique, on peut se contenter du réacteur agité. Mais ici, l'adsorbant doit être maintenu compact (lit) pour réaliser la continuité électrique entre les grains. Par conséquent, le contact fluide-solide doit être réalisé par percolation au travers du lit. Le montage comprend donc un lit associé à un réservoir et la solution circule dans ce système fermé (Figure 2.1).

(a) ***Dispositif expérimental*** : nous avons utilisé la cellule à trois électrodes qui a été employée dans le chapitre I pour les études de la caractérisation du comportement électrique. Pour les expériences, 0,5 g de charbon actif a été chargé dans le compartiment de l'électrode de travail.

(b) ***Circuit hydraulique*** : La solution contenue dans le réservoir est pompée à travers l'électrode de charbon à l'aide d'une pompe à piston, puis analysée en ligne en sortie d'électrode de travail par spectrophotométrie UV et enfin renvoyée dans le réservoir. La solution percole l'électrode de travail de l'extrémité proche de l'électrode de référence vers l'autre extrémité.

Puisque le volume total de solution dans le système bouclé est constant pendant toute

l'expérience, le système est fermé. La solution dans un réservoir de verre (volume maximal de 1 litre) est posé sur l'agitateur magnétique et le dégazage est assuré par un barbotage d'azote. Le débit de circulation de la solution est fixé à 9 ml/min.

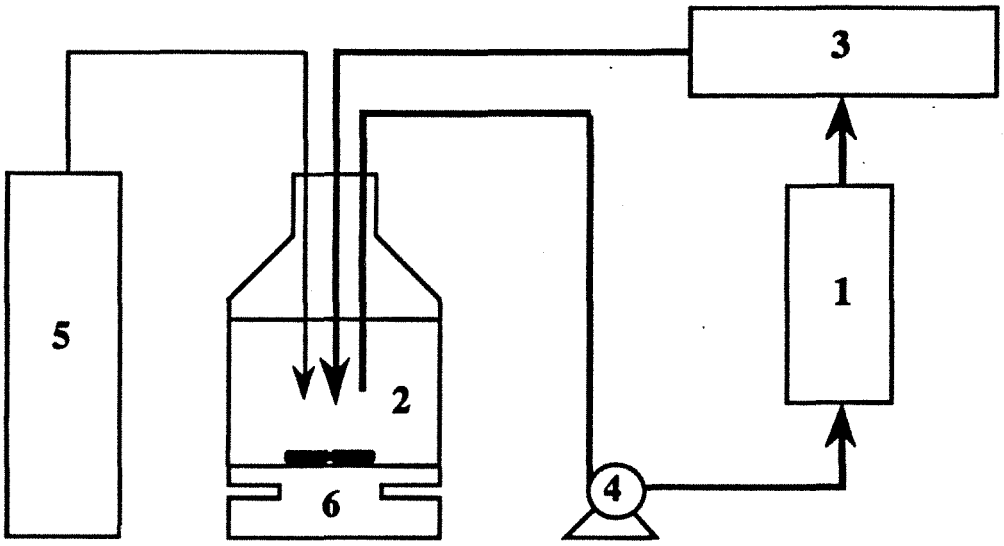


Figure 2.1 : Circuit hydraulique

1 : électrode poreuse à lit fixe de charbon actif, **2** : réservoir, **3** : spectrophotomètre UV
4 : pompe, **5** : bouteille d'azote, **6** : agitateur

(c) ***Préparation du système***

Adsorbat : L'ONP utilisé est un produit commercial (PROLABO) qui a une pureté garantie de 99 %. L'ONP de masse molaire (M = 139,11) a pour formule développée $HOC_6H_4NO_2$.

Adsorbant : L'adsorbant utilisé est le charbon actif en grains CECA GAC1240, le même que celui qui a été employé pour l'étude de la charge électrique dans le chapitre précédent. Avant de remplir l'électrode de travail, un traitement simple est effectué comme ceci est décrit dans le paragraphe 1.3.2.

Solution : La solution mère est dosée à 1000 mg/l d'ONP et à 0,5 N NaCl.

d) ***Déroulement des expériences*** : Les mesures des isothermes d'adsorption en fonction de la concentration en ONP sont effectuées à la température ambiante.

Au début de chaque expérience, on met dans le réservoir une solution de volume et de concentration en ONP donnés. Après avoir chargé le charbon actif, qui est imprégné dans la solution NaCl utilisée, dans l'électrode de travail, on le compresse avec le piston.

Ensuite on commence à pomper la solution d'ONP dans l'électrode de travail. En même temps, on impose le potentiel à une valeur désirée au moyen du potentiostat.

L'adsorption sur le charbon actif fait décroître la concentration en ONP jusqu'à ce que le système atteigne un état final d'équilibre entre les phases liquide et solide, pour lequel les concentrations entrant dans l'électrode de travail et en sortant sont égales. Celui-ci a été défini par l'égalité à mieux que 2% près des concentrations dans le réservoir et à la sortie de la cellule.

Après l'obtention d'un point d'équilibre, on rajoute dans le réservoir une quantité connue d'ONP prélevée à la solution mère tout en maintenant le potentiel à la même valeur que pour le point précédent. Ceci est fait pour déterminer un autre point d'équilibre à une autre concentration d'ONP.

Le temps entre deux prises de mesure était de 10 minutes pendant 3 heures après l'addition d'ONP dans le réservoir, et de 30 minutes ensuite jusqu'à ce que l'on atteigne l'état d'équilibre. Il fallait approximativement 8 heures pour que le système arrive à l'état d'équilibre après chaque addition de la solution d'ONP.

Un bilan de matière permet alors de déterminer la quantité d'ONP adsorbée par unité de masse de charbon actif à chaque état d'équilibre. Le bilan s'écrit :

$$q_e = q_i + \frac{V(c_i-c_e)+\Delta V(c_s-c_e)}{W} \qquad (2.3)$$

où q_e et q_i sont les concentrations en soluté adsorbé respectivement à l'état final et à l'état initial (mg/g), W la masse employée de charbon actif (g), c_s la concentration de la solution mère (mg/l), c_e et c_i les concentrations de la solution dans le réservoir respectivement à l'état final et à l'état initial (mg/l), V le volume de solution initial (l) et ΔV le volume de solution mère rajouté dans le réservoir (l).

Une fois déterminée une courbe d'isotherme d'électroadsorption au potentiel donné, le charbon actif est remplacé par le nouveau pour la mesure d'une nouvelle isotherme d'électroadsorption à un nouveau potentiel électrique.

(e) ***Méthode d'analyse de soluté*** : Le dosage et l'analyse de l'ONP sont faites par absorption à l'aide d'un spectrophotomètre UV à une longueur d'onde de 278 nm. Les deux courbes d'étalonnages ont été obtenues à cette longueur d'onde maximum en utilisant des cuves de trajet optique de 1 mm ou 10 mm selon la concentration en ONP à analyser.

2.3.4 Résultats des isothermes d'électroadsorption

Suivant la procédure décrite précédemment, nous avons effectué la mesure des isothermes d'électroadsorption à deux potentiels différents : ϕ = 302 et 721 mV/ECS. Les résultats obtenus sont représentés en Figure 2.2. On a porté également sur cette figure trois points obtenus par des bilans intégraux à partir de mesures de fronts (section 2.4 de ce chapitre : deux points c = 150 mg/l et un point c = 100 mg/l, 302 mV/ECS). On constate une bonne cohérence des mesures pour chaque isotherme.

Les deux type d'isothermes, Langmuir et Freundlich, ont été testés pour représenter les résultats expérimentaux. Seule l'isotherme de Freundlich permet la représentation correcte. Les valeurs des paramètres ajustés sont :

ϕ = 302 mV/ECS	K = 109,136	β = 0,3082
ϕ = 721 mV/ECS	K = 88,356	β = 0,3203.

Les courbes calculées avec ces paramètres sont également tracées sur la Figure 2.3.

On constate:

- un écart tout à fait significatif mais pas très important entre les deux isothermes. Pour donner un ordre de grandeur, on peut estimer qu'à la concentration de 50 mg/l, la différence de capacité est de 50 mg/g. Elle est au maximum de 75 mg/g dans la gamme de concentrations étudiées. La valeur relative est de l'ordre de 16 %.

- une adsorption plus faible pour le potentiel plus positif. Ceci peut s'interpréter de la manière suivante : on sait que les molécules d'eau sont disposées à la surface du charbon

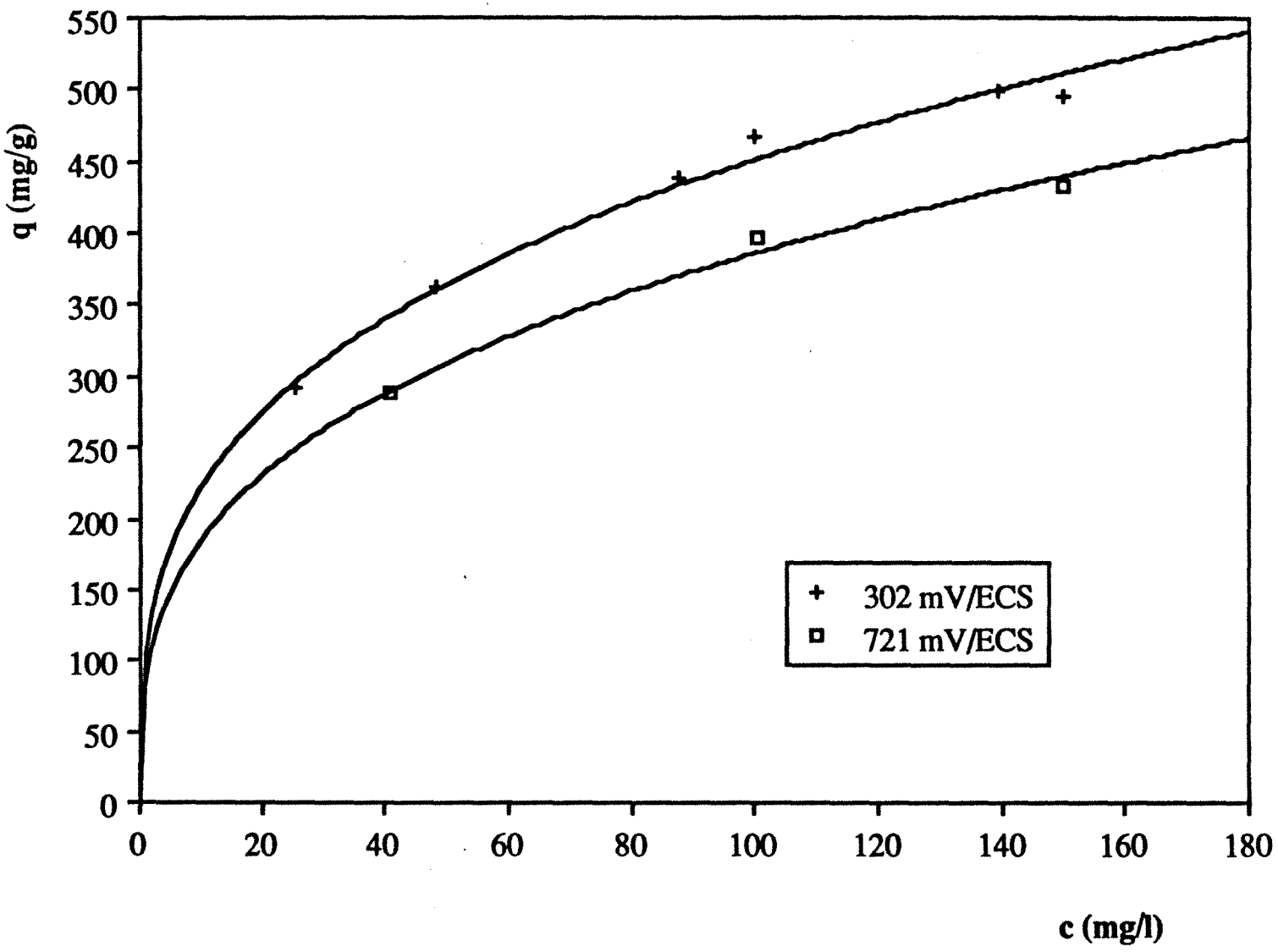


Figure 2.2 : Isotherme d'électroadsorption (o-nitrophenol/charbon actif CECA GAC 1240/0,5 NaCl)

d'une façon qui dépend du potentiel ; lorsque la surface est très chargée en électrons (bas potentiel), les molécules d'eau sont orientées dans le sens où les atomes H sont près de la surface ; lorsque la surface est chargée plus positivement, ce sont les atomes O qui sont dirigés vers la surface.

On conçoit, c'est interprétation de Woodard et al. [8], qu'il existe un état intermédiaire, au voisinage du potentiel de zéro charge (PZC) où les molécules d'eau n'ont pas d'orientation préférentielle et sont donc le moins adsorbées. C'est dans cet état qu'il y aurait donc le plus de surface disponible pour l'adsorption d'une autre molécule, ici l'ONP. Selon cette interprétation, il y aurait donc un maximum pour l'adsorption de l'ONP en fonction du potentiel, au voisinage du PZC. Ceci a été montré expérimentalement pour des molécules neutres (Woodard et al. [8]). Ce rôle prépondérant de l'eau est concevable compte-tenu de sa très grande concentration par rapport à l'ONP (rapport de l'ordre de 10^5 en moles). Si le PZC du charbon est autour de 200 mV/ECS [45], nos résultats sont en accord avec cette interprétation. Quand on augmente le potentiel, les molécules d'eau sont plus adsorbées sur la surface par l'atome d'oxygène.

En vue de la modélisation d'un électroadsorbeur, nous aurons besoin de connaître la quantité adsorbée pour tout potentiel de l'intervalle étudié, c'est à dire d'une corrélation indiquant la dépendance du potentiel imposé sur les coefficients de l'isotherme de Freundlich. Pour cela nous avons tracé K et β en fonction de ϕ. On obtient :

$$K(\phi) = 124{,}1143 - 0{,}0496\ \phi \qquad (2.4)$$

$$\beta(\phi) = 0{,}2995 + 2{,}8878\ 10^{-5}\ \phi \qquad (2.5)$$

2.3.5 Conclusion

Cette étude expérimentale de la description des isothermes d'électroadsorption d'ONP sur le charbon actif a permis de préciser les points suivants :

- Les isothermes d'électroadsorption d'ONP correspondent au type Freundlich.
- La variation de la capacité d'électroadsorption selon le potentiel n'est pas très importante pour les conditions expérimentales considérées dans ce travail. Elle est de l'ordre de 16 %.
- La quantité adsorbée augmente quand le potentiel diminue.

2.4 FRONTS DE SORPTION ISOPOTENTIELS

La dynamique des fronts de sorption dans une électrode poreuse de charbon actif percolée par une solution d'ONP à un potentiel fixé, est en principe la même que dans un lit fixe habituel. Ce qui suit n'est donc pas original du point de vue théorique, mais nous avons besoin d'expérimenter et de modéliser notre propre système (cellule, charbon, soluté) avant de passer à l'étape suivante concernant la dynamique des fronts non-isopotentiels. Mais les résultats expérimentaux sont bien sûr originaux. Les phénomènes qui interviennent sont pour l'essentiel, connus et dépendent du système et des conditions opératoires : structure géométrique, hydrodynamique, cinétique de transferts de matière et thermodynamique. Ce sont les "ingrédients" du modèle que nous allons construire.

2.4.1 Bilan de matière différentiel sur la phase fluide

Considérons un fluide contenant un seul soluté adsorbable qui traverse l'électrode poreuse à lit fixe de charbon actif à un débit constant. Nous pouvons décrire d'une manière générale les phénomènes qui se produisent à l'intérieur, qui peuvent être l'écoulement par convection forcée avec dispersion axiale ou radiale, le transport de soluté à travers la couche limite hydrodynamique entourant le grain, le transport diffusionnel dans le grain d'adsorbant et l'adsorption de soluté sur la surface des pores. Afin d'établir l'équation de conservation de matière en phase fluide, nous allons d'abord simplifier le système basé avec les hypothèses suivantes :

- Le fluide est incompressible et donc le débit est constant en tout point de l'électrode de travail. La variation de la vitesse d'écoulement due à l'électroadsorption est négligeable à tout instant.
- On ne considère que le gradient de concentration dans le sens axial.
- La porosité de l'électrode de charbon est constante, c'est à dire l'empilement de grains de charbon actif est supposé uniforme.

Rappelons les notations et les variables qui seront employées dans ce qui suit.

A : section droite de l'électrode poreuse à lit fixe de charbon actif

c : concentration de soluté en phase fluide

c^* : concentration de soluté du côté solution de l'interface

J^* : flux de soluté

q : concentration de soluté en phase solide

q^* : concentration de soluté adsorbé en équilibre avec c^*

$\bar{q}$: concentration moyenne de soluté adsorbé

t : temps

V : volume de l'électrode

v_i : vitesse d'écoulement interstitiel

z : abscisse longitudinale

ε : porosité externe de l'électrode

ρ_a : densité apparente de l'adsorbant [masse/(volume des pores + volume de solide)]

D_a : coefficient de la dispersion axiale hydrodynamqiue

Définissons un système constitué par l'élément de volume différentiel d'une tranche dans l'électrode de travail. Pour l'écoulement piston par convection et par dispersion hydrodynamique axiale, le flux longitudinal de soluté en z est donné par :

$$J^* = cv_i - D_a \frac{\partial c}{\partial z} \qquad (2.6)$$

où D_a est le coefficient de dispersion axiale qui dépend à la fois du fluide, du régime d'écoulement et de la structure géométrique de l'électrode de charbon. Le flux entre les cotes z et z+dz d'un élément considéré et l'accumulation de soluté à la fois en phase solide et en phase fluide dans le volume élémentaire ΔV ($=A\cdot\Delta z$) nous conduisent à obtenir une équation de conservation très connue :

$\varepsilon A(\Delta t)(\Delta J^*)$	+	$\varepsilon(\Delta V)(\Delta c)$	+	$\rho_a(1-\varepsilon)(\Delta V)(\Delta\bar{q}) = 0$	(2.7)
différence de flux entre les cotes z et z+dz		accumulation dans le fluide de la tranche		accumulation dans l'adsorbant de la tranche	

En passant à la limite d'une perturbation de concentration infinitésimale dans une tranche d'épaisseur infinitésimale pendant le temps infinitésimal, on obtient alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_i\frac{\partial c}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_a\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = D_a\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \qquad (2.8)$$

La terme $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$ représente la vitesse moyenne d'adsorption sur tout le grain et le terme de $D_a\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ représente la variation de concentration en phase fluide due à la dispersion axiale.

2.4.2 Rappel de la notion de fronts compressif et dispersif

Un échelon de concentration imposé à l'entrée d'un lit fixe engendre trois zones différentes à l'intérieur : une zone d'adsorbant saturé (du côté de l'entrée), une zone d'adsorbant qui n'est pas encore atteinte par le soluté (du côté de la sortie) et une zone de transfert dans laquelle l'adsorbat se fixe sur le solide (entre les deux zones précédentes). Par conséquent, il existe une distribution des concentrations qui se propage dans l'électrode de charbon.

De Vault [14] mettait en évidence le premier le comportement de cette distribution dans un lit fixe selon la forme de la fonction d'équilibre, qui donne la notion des fronts de sorption dispersif et compressif. Nous allons examiner l'allure générale de la dynamique de sorption en résumant les résultats classiques de la théorie d'équilibre.

L'hypothèse de base est que toutes les résistances au transfert de matière sont nulles de sorte que en tout point du lit fixe et à tout instant, les concentrations de soluté en phase fluide et solide sont en équilibre local (donc $q = q^* = \bar{q}$ et $c = c^*$). Par ailleurs l'effet de la dispersion axiale est négligeable. Dans ce cas, l'équation de bilan matière est simplifiée :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_i\frac{\partial c}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_a\frac{\partial q}{\partial t} = 0 \qquad (2.9)$$

En introduisant la fonction d'équilibre $q=f(c)$, on a alors :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z + \frac{v_i}{1+\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_a\frac{dq}{dc}}\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t = 0 \qquad (2.10)$$

Compte tenu de la relation $\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t\left(\frac{\partial t}{\partial c}\right)_z = -1$, on est conduit à une <u>vitesse de propagation</u> de la concentration donnée c en soluté dans le lit fixe w_c par :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c = w_c = \frac{v_i}{1+\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_a \frac{dq}{dc}} \tag{2.11}$$

Le rapport dq/dc qui apparait dans la vitesse w_c n'est autre que la pente de l'isotherme d'adsorption au point de cordonnées [c,q].

Intéressons-nous, à titre d'exemple, à un échelon positif ($c = c_0$ en $z = 0$ lorsque $t \geq 0$) de concentration en soluté constante au lit fixe initialement rempli de l'adsorbant vierge ($c = 0, \forall z$ lorsque $t \leq 0$).

Si l'isotherme est défavorable, dq/dc croît avec c et en conséquence $(\partial z/\partial t)_c$ diminue avec c : les fortes concentrations près de l'entrée se déplaceront vers la sortie moins rapidement que les faibles concentrations. Dans ce cas, le profil de variation des concentrations de soluté interne du lit fixe va s'étaler de plus en plus (forme dispersive : **1** -> **2** -> **3** en Figure 2.3.a) au cours de la traversée du lit. Ceci s'appelle le front dispersif.

Par contre, si l'isotherme est favorable, dq/dc décroît avec c et donc $(\partial z/\partial t)_c$ croît : les fortes concentration se déplaceront plus rapidement que les faibles concentrations. Au fur et à mesure de la propagation de ce profil vers la sortie, cela conduirait théoriquement à une situation qui n'a pas de sens physique, car il existerait à la même abscisse trois valeurs différentes de concentration . En réalité, à ces différences de vitesse s'opposent la dispersion hydrodynamique et les retards au transfert de matière. La zone de transfert est appelée dans ce cas : front compressif (il peut être "stable" si les effet se compensent) (Figure 2.3.b).

L'intégration de l'équation (2.11) nous conduit au profil des concentrations tout au long du lit fixe, dans le cas du front dispersif :

Pour l'isotherme de Langmuir :

$$c = \frac{1}{b}\left[\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_a q_\infty b \frac{z}{v_i t/-z}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right] \tag{2.12}$$

soit, avec des variables sans dimension $X = c/c_0$ et $Z = z/L$ et $T = tv_i/L$:

$$X = \frac{1}{bc_o}\left[\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_a q_\infty b \frac{Z}{T-Z}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right] \tag{2.13}$$

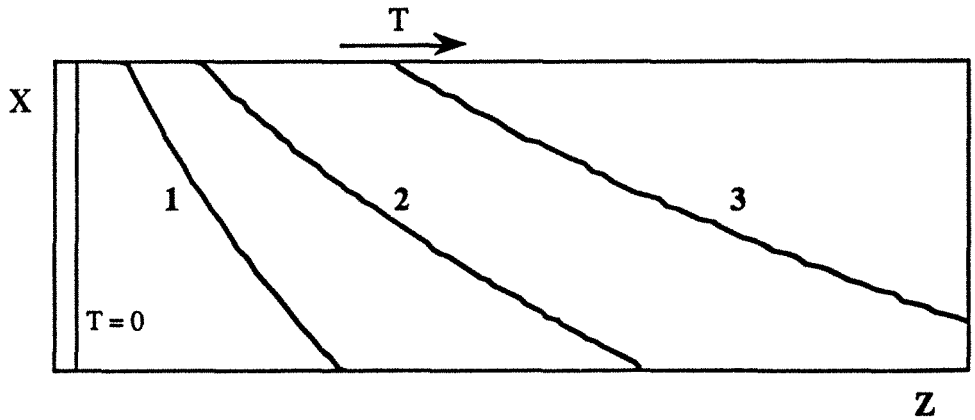
qui n'est fonction que de t/z soit T/Z.

De la même façon, on a le profil des concentrations pour le cas de l'isotherme de Freundlich :

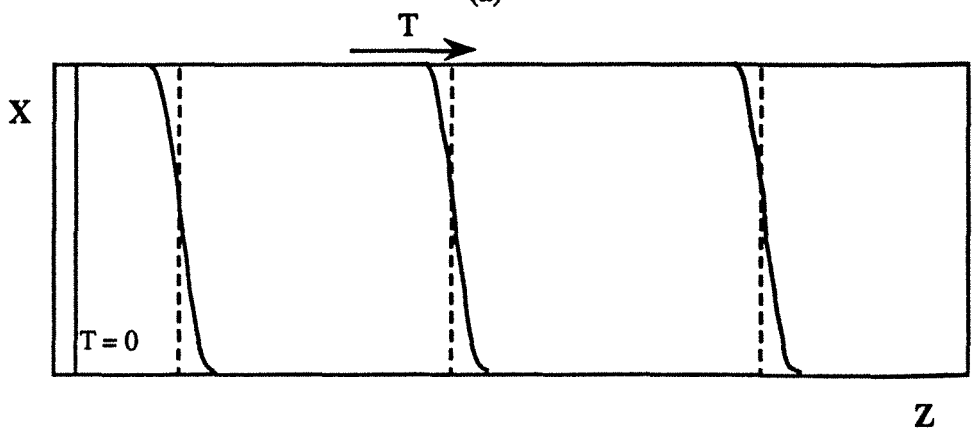
$$c = \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_a K\beta \frac{z}{v_i t - z}\right]^{\frac{1}{1-\beta}} \tag{2.14}$$

soit, avec les variables adimensionnelles $X = c/c_o$ et $Z = z/L$ et $T = tv_i/L$:

$$X = \frac{1}{c_o}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_a K\beta \frac{Z}{T-Z}\right)^{\frac{1}{1-\beta}} \tag{2.15}$$



(a)



(b)

Figure 2.3.a et b : Fronts dispersif et compressif

Dans le cas du front compressif, il peut tendre en l'absence d'effets dispersifs, vers une discontinuité (choc). La vitesse de la propagation du choc peut être déduite à partir du bilan matière sur la discontinuité. Soit w_c la vitesse de sa propagation, le bilan matière peut s'écrit :

$$\varepsilon A c^g(v_i - w_c) + (1-\varepsilon) A \rho_a q^g(-w_c) = \varepsilon A c^d(v_i - w_c) + (1-\varepsilon) A \rho_a q^d(-w_c) \qquad (2.16)$$

soit, $$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_{\Delta c} = w_c = \frac{v_i}{1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\rho_a \Delta q}{\Delta c}} \qquad (2.17)$$

où $\Delta c = c^g - c^d$ et $\Delta q = q^g - q^d$, c^g et c^d sont les concentrations de soluté respectivement de la zone gauche et de la zone droite du choc.

Si l'isotherme est donnée, la nature compressive ou dispersive du front dépendra de la concentration d'alimentation par rapport à l'état initial de la colonne. Par exemple, si l'isotherme est favorable, une augmentation de la concentration d'alimentation produira un front compressif ; une diminution produira un front dispersif. Le modèle d'équilibre permet aisément d'analyser la dynamique de sorption des systèmes multiconstituants.

2.4.3 Cinétique de transfert de matière

Dans le cas d'un adsorbant poreux comme le charbon actif, les mécanismes de transport comportent plusieurs étapes consécutives: transport diffusionnel à travers la couche limite entourant le grain solide vers l'ouverture des pores (transfert externe), diffusion au sein du solide poreux (transfert interne) et enfin adsorption du soluté à la surface des pores. La vitesse d'adsorption est en général considérée comme relativement rapide comparée à la diffusion du soluté externe et interne, c'est-à-dire l'adsorption n'est pas une étape limitante. Les résistances aux transferts de matière peuvent être localisées soit à la couche limite, soit à la diffusion dans les pores, soit aux deux en même temps.

2.4.3.1 Transfert externe

Si le transfert externe est l'étape limitante, toute la résistance au transfert est considérée comme située dans une couche liquide immobile d'épaisseur δ à travers laquelle les solutés diffusent en

régime quasi-stationnaire. Dans ces conditions, il peut s'exprimer, selon le modèle du film, par une relation linéaire caractérisée par un coefficient k_f. Le coefficient de transfert externe k_f est D_m/δ où D_m est la diffusivité moléculaire du soluté. La vitesse d'adsorption est liée au gradient de concentration $c - c^*$ se produisant à travers la couche limite (Figure 2.4.a) et est donnée par :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f (c - c^*) \qquad (2.18)$$

Le coefficient k_f, étant une fonction de l'épaisseur de la couche limite, varie selon le diamètre du solide, la vitesse d'écoulement, la viscosité du fluide et la diffusivité moléculaire. Cette approximation simple est le modèle le plus fréquent pour l'adsorption.

2.4.3.2 Transfert interne

Le mécanisme diffusionnel, plus compliqué, a été représenté par certains modèles en supposant une diffusion uniforme dans une particule sphérique. Nous allons considérer d'abord une sphère solide de rayon R_o qui est initialement à une concentration donnée en soluté et qui est plongée à l'instant $t = 0$ dans un milieu infini rempli d'une solution d'une concentration donnée. Le soluté peut diffuser de plusieurs manières selon la géométrie de la particule.

(a) *Diffusion homogène [15-28, 44]* : Le soluté ayant atteint la surface externe de la particule, on suppose qu'il diffuse dû au gradient de concentration de soluté adsorbé vers le centre de la particule selon une loi de Fick (Figure 2.4.b). Le bilan de conservation pour un grain sphérique est donné par :

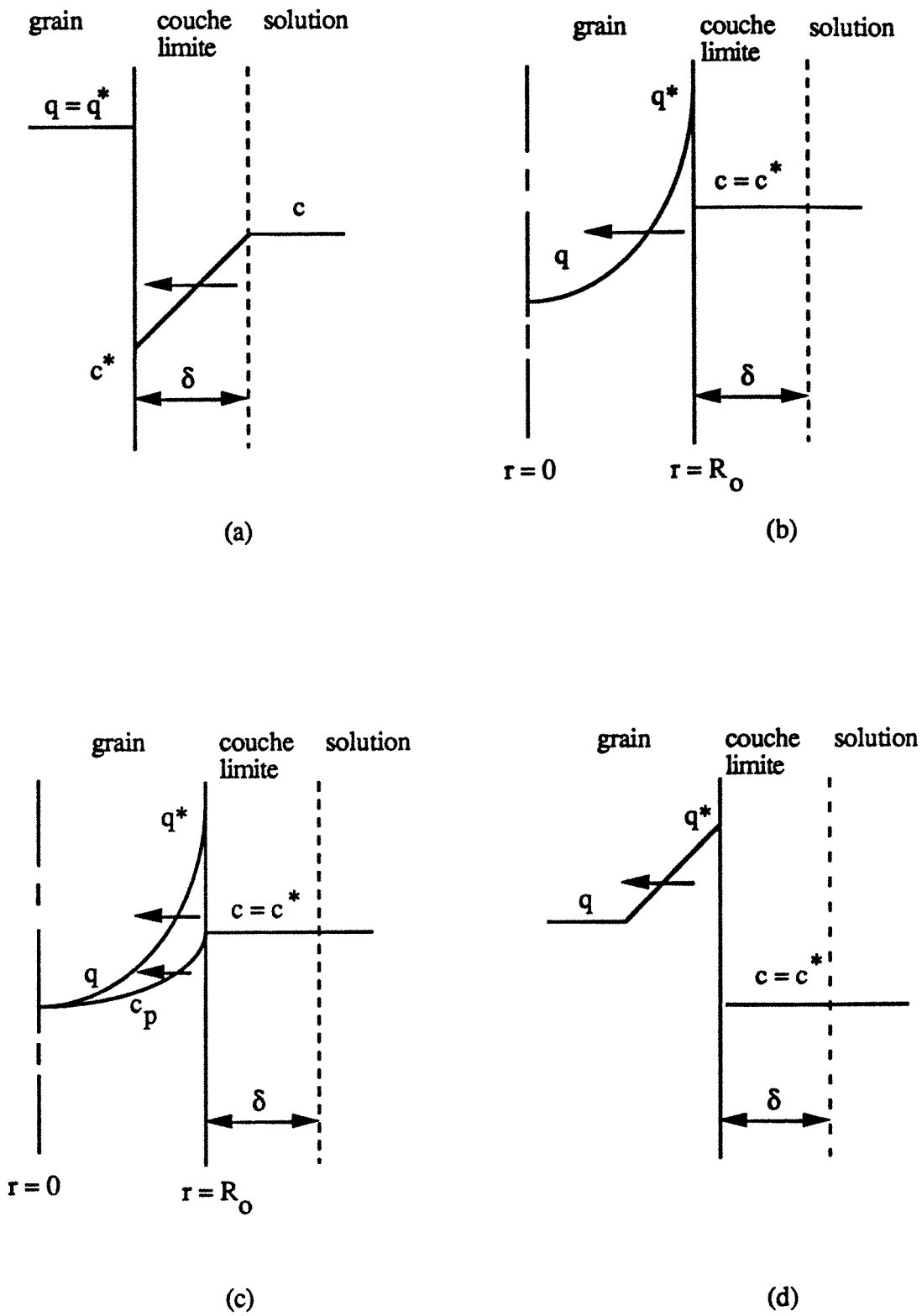


Figure 2.4 : Transfert externe et interne

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial q}{\partial r}\right) \tag{2.19}$$

Dans ce modèle, les propriétés physiques, telles que la porosité (grande ou non), la distribution et la taille des pores de la particule, et la tortuosité des pores ne sont pas concrètement considérées. Tout est englobé dans un coefficient de diffusion effectif ou apparent D_e.

(b) *Diffusion de pores [27-30]* : Dans ce modèle, un soluté diffuse dans les pores de la particule selon une loi de Fick et s'adsorbe. Elle est caractérisée par un coefficient de diffusion effectif ou apparent D_p :

$$\frac{\partial(q+\varepsilon_p c_p)}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 c_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_p}{\partial r}\right) \tag{2.20}$$

où c_p est la concentration de soluté dans les pores.

(c) *Diffusion de pores et de surfaces (hétérogène ou parallèle) [31-34]* : Ce modèle est plus complet que les précédents. Un soluté diffuse par le gradient de concentration en solution des pores, s'adsorbe sur la surface des pores puis migre sur la paroi des pores sous l'effet d'un gradient de concentration adsorbée (Figure 2.4.c). Elle est caractérisée par un coefficient de diffusion de pores D_p ainsi que par la diffusivité surfacique D_s. Compte tenu de deux diffusions simultanées, le bilan de matière pour une particule sphérique conduit à l'équation :

$$\frac{\partial(q+\varepsilon_p c_p)}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 c_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_p}{\partial r}\right) + D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial q}{\partial r}\right) \tag{2.21}$$

Pour l'isotherme linéaire $q = Kc$, l'équation (2.21) correspond au modèle homogène avec la diffusivité effective $D_e = (\varepsilon_p D_p + K D_s)/(\varepsilon_p + K)$.

(d) *Diffusion par la force motrice linéaire [21, 35-37]* : Pour une limitation cinétique de type interne, un modèle analogue au modèle de la diffusion externe (2.18) a été demontré pour la condition $D_e t/R_o^2 > 0{,}1$ à partir de la résolution analytique de l'équation (2.19). Elle est caractérisée par la production d'un coefficient k_i ($=15D_e/R_o^2$) et la force motrice $q^* - q$ (Figure 2.4.d) [38] :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_i (q^* - q) \tag{2.22}$$

Ce modèle a été utilisé par de nombreux auteurs. Cette approximation linéaire procure des facilités à traiter le système d'équations de façon analytique pour les isothermes linéaires et nonlinéaires.

2.4.3.3 Transfert simultané interne et externe

En réalité les deux types de transfert interviennent évidemment simultanément. La combinaison de ces deux étapes différentes conduit à plusieurs modèles possibles. Toutefois dans le cas de modèle détaillé, on sera confronté au problème de la détermination des diffusivités impliquées. On préfère donc souvent utiliser un modèle simple avec une erreur acceptable plutôt que d'utiliser un modèle détaillé avec des paramètres inconnus.
Ainsi, nous utiliserons ici un modèle avec transfert externe linéaire à travers la couche limite et diffusion homogène dans la particule sphérique.

2.4.4 Etudes numériques

2.4.4.1 Etablissement des équations du modèle

Le bilan de matière pour la phase fluide s'écrit de façon habituelle par :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial(\rho_a \bar{q})}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \qquad (2.23)$$

et pour la phase solide poreuse, avec le modèle homogène, l'équation de conservation dans le grain sphérique est donnée par :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial q}{\partial r}\right) \qquad (2.24)$$

Pour compléter le système du modèle, les conditions initiales et aux limites pour une entrée échelon de concentration c_0 sont :

- pour la phase fluide,

$$t = 0, \qquad \forall z \qquad c = 0 \qquad (2.25)$$

$$z = 0, \qquad \forall\, t \qquad v_i c = v_i c_o + D_a \frac{\partial c}{\partial z} \tag{2.26}$$

$$z = L, \qquad \forall\, t \qquad \frac{\partial c}{\partial z} = \text{fini} \tag{2.27}$$

- pour la phase solide,

$$t = 0, \qquad \forall\, r \qquad q = 0 \tag{2.28}$$

$$r = 0, \qquad \forall\, t \qquad \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \tag{2.29}$$

$$r = R_o, \qquad \forall\, t \qquad \frac{\partial(\rho_a q)}{\partial r} = \frac{k_f}{D_e}(c - c^*) \tag{2.30}$$

La condition (2.26) représente une continuité du flux de soluté sous l'effet de la dispersion axiale à l'entrée du lit fixe. Les conditions initiales (2.25) et (2.28) indiquent que tous les grains étaient vierges à t = 0. Par la condition (2.29), on suppose que la diffusion au centre du grain se fait de façon symétrique. La cinétique externe est inclue dans la condition (2.30) selon la continuité du flux de soluté à travers la couche limite entourant la particule ; cette condition montre également l'équilibre s'établissant à la surface extérieure du grain. Pour la variation de concentration adsorbée moyenne dans le grain sphérique $\partial(\rho_a \bar{q})/\partial t$ dans l'équation (2.23), une manipulation simple conduit à une relation connue. La concentration adsorbée moyenne s'exprime :

$$\bar{q} = \frac{3}{R_o^3} \int_0^{R_o} r^2 q\, dr \tag{2.31}$$

et la dérivée partielle par rapport au temps est donnée par :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3}{R_o} \left[D_e \frac{\partial q}{\partial r} \right]_{r=R_o} \tag{2.32}$$

et ceci devient :

$$\frac{\partial(\rho_a \bar{q})}{\partial t} = \frac{3k_f}{R_o}(c - c^*) \qquad (2.33)$$

On a besoin également d'une fonction d'équilibre pour la concentration à l'interface fluide-solide. Dans le cas de l'isotherme de Freundlich,

$$q^* = Kc^{*\beta} \qquad \text{avec } 0 < \beta < 1 \qquad (2.2)$$

Sous l'hypothèse d'un équilibre local en $r = R_o$, q^* est effectivement égal à la concentration adsorbée q en $r = R_o$.

Ecrivons toutes les équations et toutes les conditions initiales et aux limites avec des variables adimensionnelles :

- concentration réduite de soluté en phase fluide : $X = c/c_o$
- concentration réduite de soluté côté de l'interface solution : $X^* = c^*/c_o$
- concentration réduite de soluté en phase solide : $Y = q/q_o$
- concentration réduite de soluté adsorbé côté de l'interface solide : $Y^* = X^{*\beta}$
- concentration réduite de soluté adsorbé moyenne : $\bar{Y} = \bar{q}/q_o$
- abscisse longitudinale : $Z = z/L$
- temps : $T = t/t_{st}$
- nombre de Peclet pour la dispersion axiale : $P_e = \frac{Lv_i}{D_a}$
- nombre de transfert externe : $S_{tl} = \frac{L/v_i}{R_o/k_f}$
- nombre de diffusion interne : $N_d = \frac{L/v_i}{R_o^2/D_e}$
- facteur de capacité d'adsorption : $\zeta = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\rho_a q_o}{10^{-3}c_o}$
- temps stœchiomètrique : t_{st}[1] $= \frac{\varepsilon V}{Q} + \frac{Wq_o}{Qc_o 10^{-3}} = \frac{L}{v_i}(1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\rho_a q_o}{10^{-3}c_o})$

  avec V : volume du lit

Les équations de bilan de matière se transforment alors en :

$$\frac{\partial X}{\partial T} + (1+\zeta)\frac{\partial X}{\partial Z} + \zeta\frac{\partial \bar{Y}}{\partial T} = \frac{1+\zeta}{P_e}\frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} \qquad (2.34)$$

---

[1] Une valeur de 10^{-3} est introduite pour accorder l'unité, car c_o est exprimée en mg/l, q_o en mg/g et ρ_a en g/cm^3.

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = N_d\,(1+\zeta)\,(\frac{\partial^2 Y}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\partial Y}{\partial \rho}) \tag{2.35}$$

$$\frac{\partial \bar{Y}}{\partial T} = 3S_{tl}\frac{1+\zeta}{\zeta}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}(X-X^*) \tag{2.36}$$

et l'isotherme d'électroadsorption de type Freundlich :

$$Y^* = X^{*\beta} \tag{2.37}$$

, les conditions initiales et aux limites pour la phase fluide :

$$T = 0, \quad \forall\, Z \qquad X = 0 \tag{2.38}$$

$$Z = 0, \quad \forall\, T \qquad X = 1 + \frac{1}{P_e}\frac{\partial X}{\partial Z} \tag{2.39}$$

$$Z = 1, \quad \forall\, T \qquad \frac{\partial X}{\partial Z} = \text{fini} \tag{2.40}$$

et les conditions initiales et aux limites pour la phase solide sphérique :

$$T = 0, \quad \forall\, \rho \qquad Y = 0 \tag{2.41}$$

$$\rho = 0, \quad \forall\, T \qquad \frac{\partial Y}{\partial \rho} = 0 \tag{2.42}$$

$$\rho = 1, \quad \forall\, T \qquad \frac{\partial Y}{\partial \rho} = \frac{S_{tl}}{N_d}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{1}{\zeta}(X - X^*) \tag{2.43}$$

2.4.4.2 <u>Calcul numérique des équations du modèle</u>

Les équations du modèle sont des équations aux dérivées partielles dans lesquelles les variables sont chacune fonction de la variable spatiale et de la variable temporelle. Nous avons intégré numériquement les équations complètes (2.34), (2.35), (2.36) et (2.37) avec les conditions de (2.38) à (2.43). Le calcul de la dérivée spatiale de la variable X(Z,T) est effectué par

l'approximation par différences finies à gauche et à deux points et par différences finies non-centrées à trois points (voir Annexe II). La dérivée spatiale de la variable $Y(\rho,T)$ a été calculée en considérant la sphère constituée de N couches concentriques. La détail des calculs est décrit en Annexe II. La longueur du lit fixe est discrétisée en 21 points (M) et le grain sphérique est discrétisé en 11 couches (N). Les équations aux dérivées partielles sont alors ramenées à un système constitué de 252 équations différentielles ordinaires (M+M*N) :

- pour la phase fluide ($1 \leq i \leq M$),

$$\frac{dX_1}{dT} = (1+\zeta)\left[- P_e(X_1-1) - 3S_{tl}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}(X_1 - Y^{1/\beta}_{N:1}) + \frac{1}{P_e}\frac{-X_3+5X_2-(4+3P_e)X_1+3P_e}{2\Delta Z^2}\right] \quad (2.44)$$

$$\frac{dX_i}{dT} = (1+\zeta)\left[-\frac{X_i-X_{i-1}}{\Delta Z} - 3S_{tl}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}(X_i - Y^{1/\beta}_{N:i}) + \frac{1}{P_e}\frac{X_{i+1}-X_i-X_{i-1}+X_{i-2}}{2\Delta Z^2}\right] \quad (2.45)$$

$$\frac{dX_M}{dT} = (1+\zeta)\left[-\frac{X_M-X_{M-1}}{\Delta Z} - 3S_{tl}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}(X_M - Y^{1/\beta}_{N:M}) + \frac{1}{P_e}\frac{-X_{M-3}+5X_{M-2}-7X_{M-1}+3X_M}{2\Delta Z^2}\right] \quad (2.46)$$

- pour la phase solide, on a N*M équations différentielles ordinaires pour $1 \leq i \leq M$ et pour $1 \leq j \leq N$:

$$\frac{dY_{1:i}}{dT} = 6N_d\,(1+\zeta)\,(N-1)^2\,(Y_{2:i} - Y_{1:i}) \quad (2.47)$$

$$\frac{dY_{j:i}}{dT} = 3N_d(1+\zeta)\frac{(N-1)^2}{(j-1/2)^3-(j-3/2)^3}\left[(j-1/2)^2Y_{j+1:i} - \{(j-3/2)^2 + (j-1/2)^2\}Y_{j:i} + (j-3/2)^2Y_{j-1:i}\right] \quad (2.48)$$

$$\frac{dY_{N:i}}{dT} = 3S_{tl}\frac{1+\zeta}{\zeta}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{(N-1)^2}{(N-1)^3-(N-3/2)^3}(X_i - Y^{1/\beta}_{N:i}) - 3N_d(1+\zeta)\frac{(N-1)^2(N-3/2)^2}{(N-1)^3-(N-3/2)^3}\left[Y_{N:i} - Y_{N-1:i}\right] \quad (2.49)$$

Elles sont intégrées numériquement par rapport au temps à l'aide du logiciel LSODA, qui est un intégrateur permettant de traiter en même temps les systèmes d'équations différentielles ordinaires.

2.4.4.3 Résultats et discussion

Pour des valeurs données des nombres adimensionnels S_{tl}, N_d ainsi que du facteur de capacité d'adsorption ζ, le calcul numérique du modèle permet de faire la prédiction des courbes de perçage en réponse à un échelon de concentration en solution. Dans ce qui suit, basé sur les résultats obtenus par le calcul numérique, nous allons analyser les influences de ces paramètres sur la dynamique du lit fixe.

(a) ***Influences du transfert externe***

En premier lieu, l'influence du transfert externe sur la concentration a été étudiée en variant les valeurs de S_{tl}, qui est le rapport du temps de passage sur le temps de diffusion externe. Il est donc évident que pour un petit S_{tl} la diffusion externe à travers la couche limite est lente.

On peut constater en Figure 2.5 que la partie initiale de la courbe de perçage est influencée très fortement par S_{tl} pour un même nombre de transfert interne N_d (=0,001178). La concentration initiale de l'effluent, appelée souvent "fuite", est d'autant plus élevée que la valeur S_{tl} est petite pour un temps de passage fixé.

Si le nombre S_{tl} tend vers une valeur très petite (courbe 6), le transfert de matière vers la phase solide est faible : du soluté traverse la colonne sans avoir le temps de diffuser vers le solide ; le front de concentration en phase liquide sort relativement rapidement et s'étale. Par conséquent, on peut prévoir un saut de concentration immédiat dès l'échelon de concentration dans le lit fixe. Par contre, pour un grand S_{tl} soit une petite résistance au transfert externe (courbe 1), la courbe de perçage se raidit en forme de S et la fuite de concentration n'apparaît plus dans l'effluent.

Ce phénomène peut être important à prendre en compte dans une colonne d'adsorption industrielle travaillant à fort débit car il influe sur la qualité de l'effluent. Notons que cette fuite est différente par nature de celle due à une régénération insuffisante en régime cyclique.

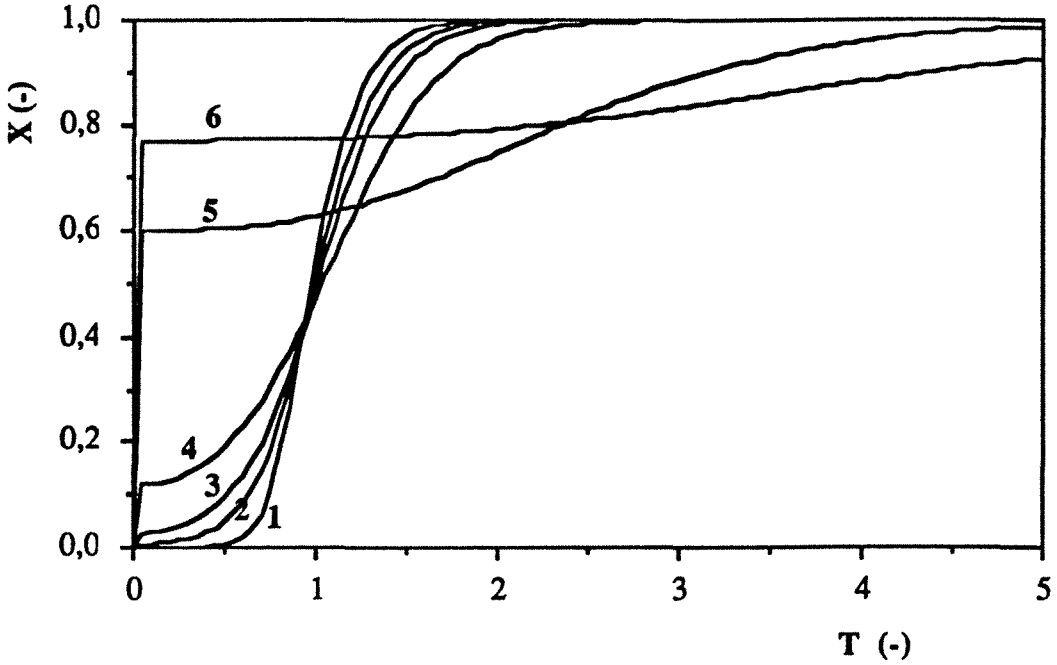


Figure 2.5 : Courbes de perçage selon le nombre de transfert externe S_{tl}

S_{tl} des courbes : **1**, 6,0 ; **2**, 2,0 ; **3**, 1,2 ; **4**, 0,6 ; **5**, 0,12 ; **6**, 0,06

$\varepsilon = 0{,}4$; $N_d = 0{,}001178$; $P_e = 10$; $\zeta = 4000$; $t_{st} = 40010$ (sec) ; $t_p = 10$ (sec)

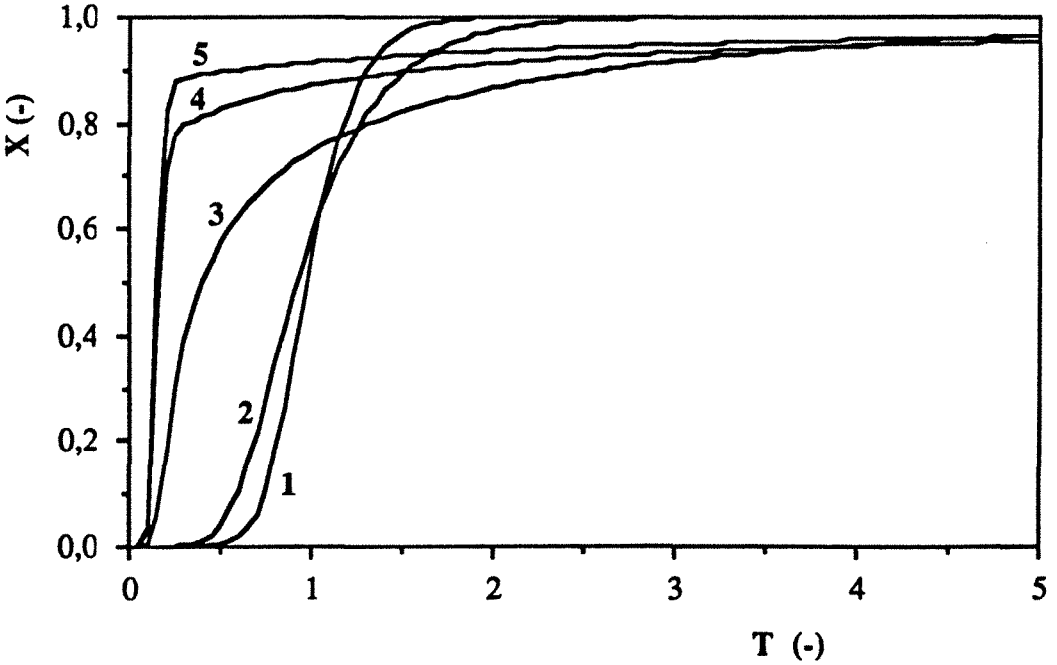


Figure 2.6 : Courbes de perçage selon le nombre de diffusion interne N_d

N_d des courbes : **1**, 1,178 10^{-3} ; **2**, 1,178 10^{-4} ; **3**, 1,178 10^{-5} ; **4**, 2,345 10^{-6} ; **5**, 1,178 10^{-6}

$\varepsilon = 0{,}4$; $S_{tl} = 6$; $P_e = 10$; $\zeta = 4000$; $t_{st} = 40010$ (sec) ; $t_p = 10$ (sec)

(b) ***Influence de la diffusion interne***

Cas de grand $S_{tl} = 6$: La Figure 2.6 présente les résultats du calcul pour différentes valeurs du nombre de transfert interne N_d qui est le rapport du temps de passage sur le temps de diffusion interne. Comme S_{tl} est grand, il n'y a pas de fuite.
Pour une petite valeur de N_d (augmentation de l'importance de la diffusion interne), on voit (courbes 4 et 5) que la concentration de soluté dans l'effluent s'accroit d'une façon très rapide et qu'ensuite elle s'étale dans tout le lit fixe et se propage très lentement, ceci entraînant évidemment une longue durée pour la saturation du lit entier.
Pour une grande valeur de N_d (courbes 1 et 2), le transfert de matière interne (et également externe) est rapide et provoque la saturation immédiate du lit : le front de concentration se raidit et la courbe de perçage a une forme quasi-symétrique autour du temps stoechiométrique $T \approx 1$.

Cas de petit $S_{tl} = 0.6$: La Figure 2.7 montre également la sensibilité des courbes de perçage en fonction de N_d. Une grande résistance au transfert à travers la couche limite entraîne la diffusion lente de soluté vers la phase solide, ce qui provoque l'apparition immédiate d'une fuite au temps de passage pour toutes les valeurs de N_d. Ensuite, l'étape de saturation est simultanément dominée par la cinétique externe et interne. Si l'on compare la courbe 1 en Figure 2.6 et la courbe 1 en Figure 2.7, on voit que la dernière est de forme plus dispersive que la première.

(c) ***Influence du facteur de capacité d'adsorption***

La Figure 2.8 illustre, pour un grand S_{tl} (=6) et pour un grand N_d (=0,001178), l'influence du facteur de capacité d'adsorption ζ, qui est le rapport de la concentration de soluté dans le solide sur la concentration de soluté dans le liquide. Il est clair que si l'on augmente le paramètre ζ, on accroît la capacité d'adsorption du lit, ce qui retarde le temps de début de perçage.
Ce paramètre ζ a aussi une sensibilité sur la forme de la courbe de perçage. On peut noter pour la grande valeur de ζ (courbes 1 et 2) que les courbes de perçage ont la forme classique en S et que la saturation est efficace.
Lorsqu'on diminue ζ (courbe 3), on accroit l'importance relative de la cinétique de transfert interne (voir équation 2.35) et l'on se rapproche des cas étudiés en Figure 2.6.

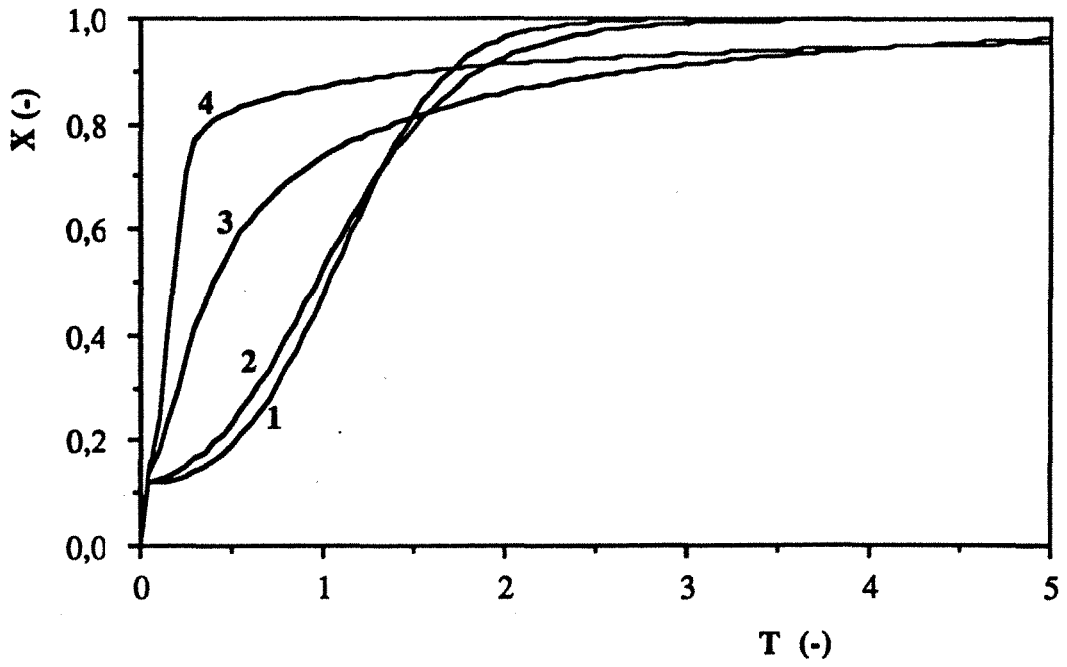


Figure 2.7 : Courbes de perçage selon le nombre de transfert externe N_d pour $S_{tl} = 0,6$

N_d des courbes : **1**, 1,178 10^{-3} ; **2**, 1,178 10^{-4} ; **3**, 1,178 10^{-5} ; **4**, 2,35 10^{-6}

$\varepsilon = 0,4$; $P_e = 10$; $\zeta = 4000$; $t_{st} = 40010$ (sec) ; $t_p = 10$ (sec)

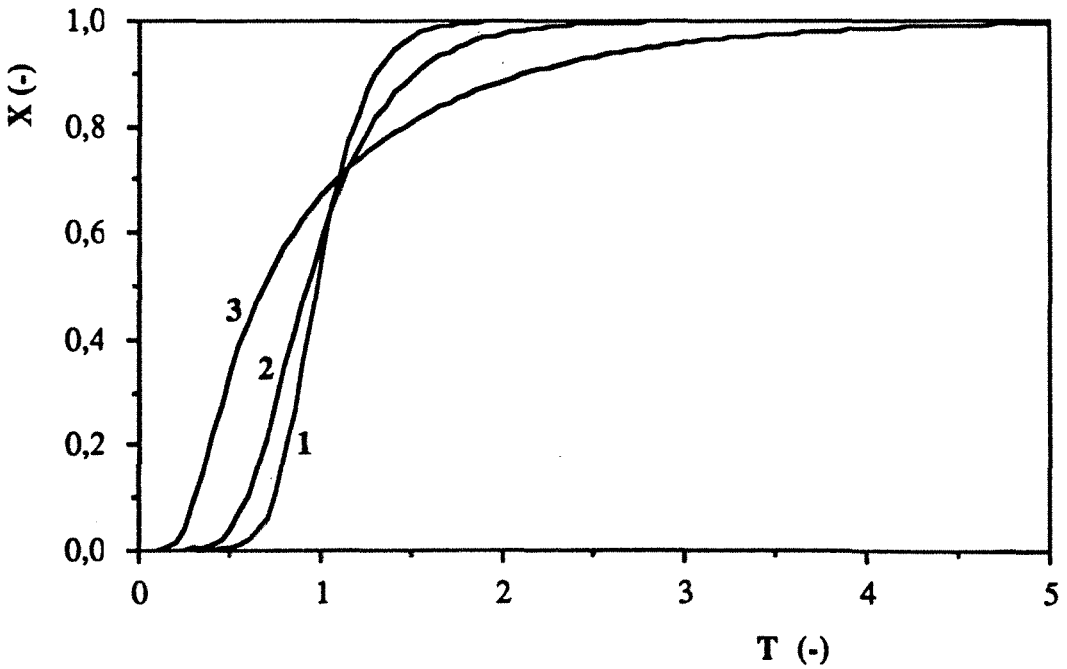


Figure 2.8 : Courbes de perçage selon ζ

ζ des courbes : **1**, 4000 ; **2**, 400 ; **3**, 100 : t_{st} des courbes : **1**, 40010 ; **2**, 4010 ; **3**, 1010 (sec)

$\varepsilon = 0,4$; $N_d = 0,001178$; $S_{tl} = 6$; $P_e = 10$; $t_p = 10$ (sec)

2.4.4.4 Conclusion pour l'étude numérique

La méthode numérique par l'approximation des différences finies a permis de résoudre le système d'équations du modèle avec isotherme nonlinéaire, dispersion axiale et limitations cinétique interne et externe. Des résultats du calcul, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La partie initiale d'une courbe de perçage est déterminée par la cinétique externe. Plus elle est lente, plus la fuite est élevée.
- La courbe de perçage monte d'autant plus précocement et rapidement que la cinétique interne est lente.
- La "queue" de la courbe de perçage est très élevée en présence de cinétique de transfert, notamment interne.
- Une diminution du facteur de capacité, toutes choses étant égales par ailleurs, étale la courbe de perçage.

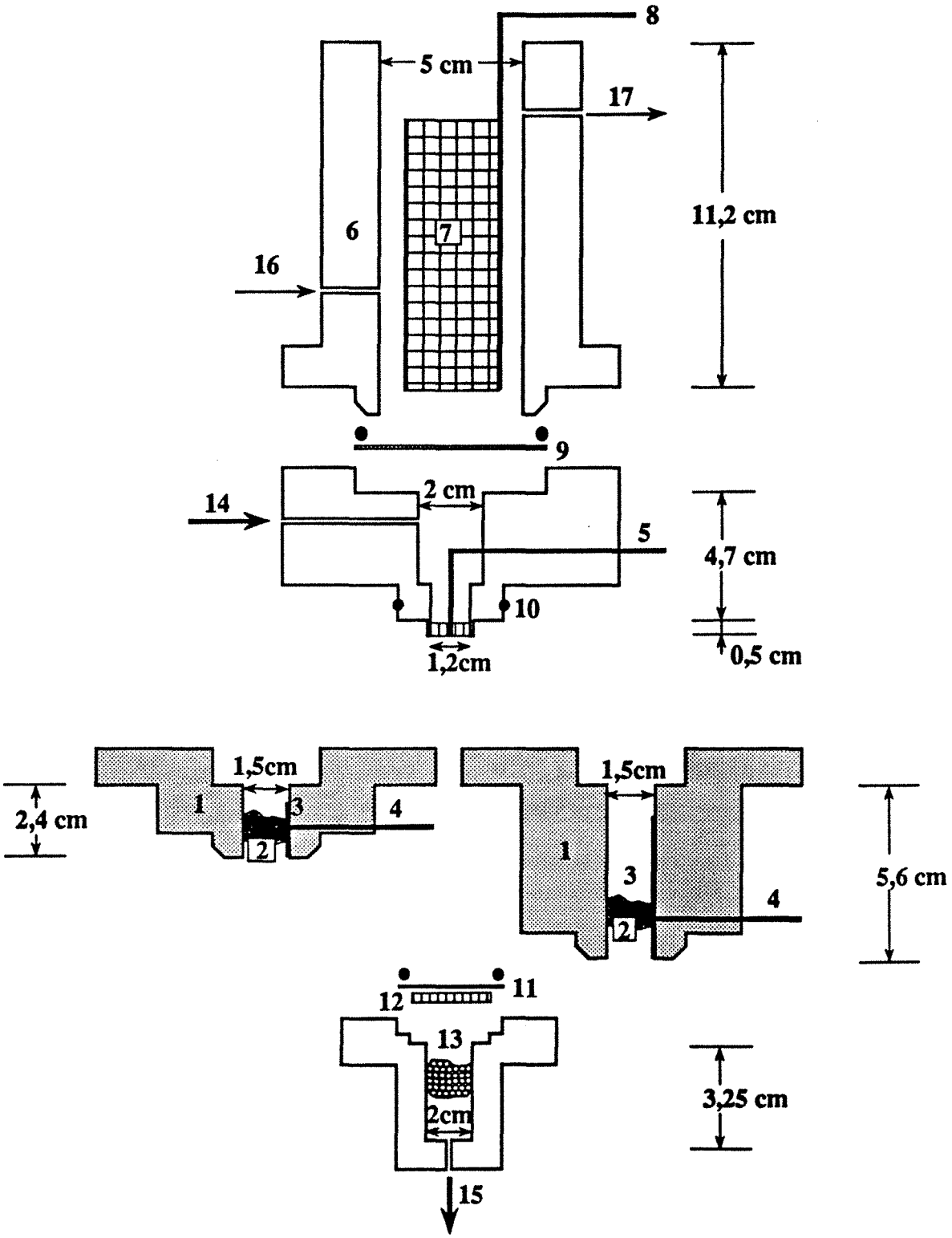
2.4.5 Expériences

Nous présentons ici les résultats de mesures de la réponse à un échelon de concentration d'un lit fixe amené à un potentiel fixé ainsi que la validation du modèle.

(a) *Dispositif expérimental* : Le schéma de principe est le même que celui qui a été utilisé pour la détermination des isothermes. Toutefois, la cellule à trois électrodes (Figure 2.9) a été modifiée pour diminuer la résistance entre le lit et la contre-électrode: ceci permet d'utiliser éventuellement une plage de potentiel plus grande ou des solutions moins conductrices sans engendrer de tension lit - contre-électrode trop importantes compte-tenu du potentiostat dont nous disposons (maximum 20 Volt). Ceci a été réalisé en amenant la contre-électrode dans l'axe du lit et en repoussant le point d'alimentation en solution en position latérale.

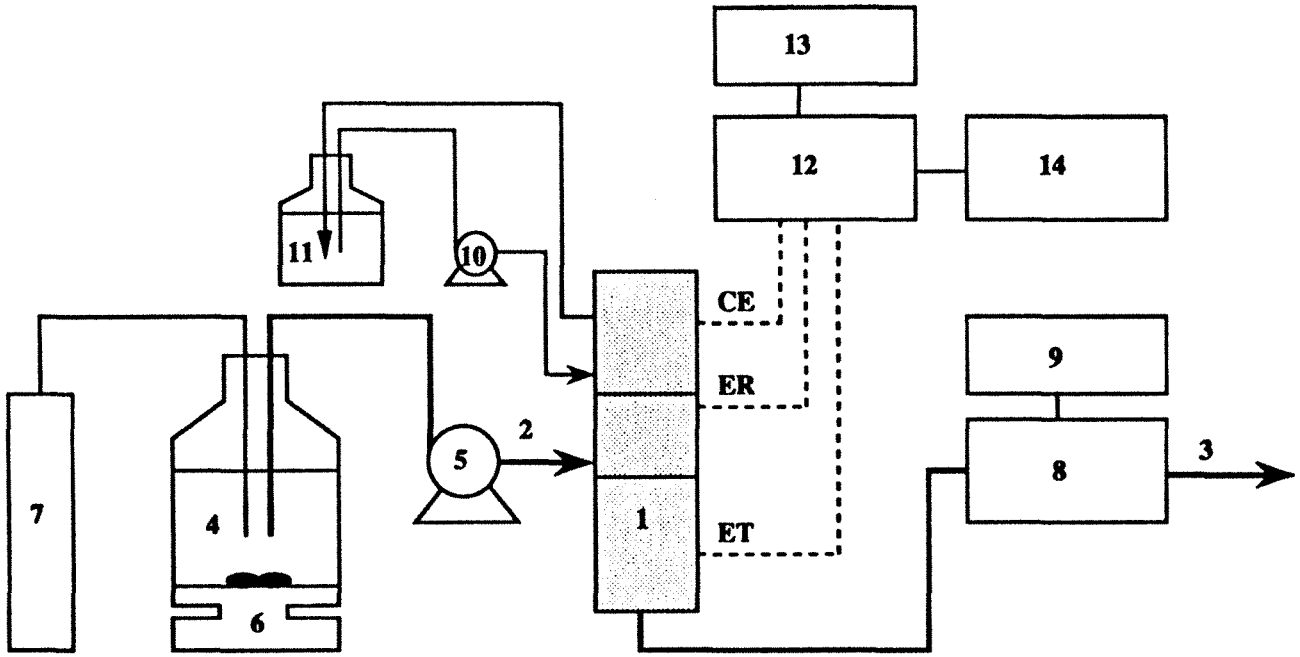
Le montage expérimental est montré sur la Figure 2.10. La cellule est en circuit hydraulique ouvert. La solution d'ONP à concentration c_0 constante, pompée du réservoir, percole à travers l'électrode de travail et passe dans la cuve de mesure du spectrophotomètre UV pour l'analyse de la concentration en ONP dans l'effluent. Deux cuves à circulation de trajet optique 1 mm ou 10 mm ont été utilisées selon la concentration en ONP à mesurer. L'acquisition des densités optiques s'effectue sur un IBM PC AT à intervalles de temps réguliers. Le temps de saturation étant trés long à cause de la grande capacité du charbon actif, une valeur de 120 secondes est habituellement convenable.

(b) *Déroulement d'une étape de saturation* : En faisant passer d'abord l'électrolyte NaCl sans ONP, on réalise l'échelon de potentiel à l'électrode de travail à une valeur désirée (on l'appelle potentiel d'adsorption ϕ_A), et on attend que le courant de charge devienne quasiment nul.
Alors (t=0), on commence à percoler la solution d'ONP-NaCl contenue dans le réservoir. Pendant toute la durée de saturation, on mesure la densité optique de la solution de sortie par l'absorption dans l'ultra-violet à la longueur d'onde de 278 nm. La courbe de perçage est alors obtenue par la courbe d'étalonnage. Le débit d'alimentation est mesuré en recueillant la solution de sortie sur un volume de 200 ml en fiole jaugée.



1 : lit fixe (électrode de travail : ET)
2 : charbon actif en grain
3 : plaque de platine
4 : amenée de courant pour ET
5 : capillaire à électrode de référence au calomel (ER)
6 : compartiment de contre-électrode (CE)
7 : grille de titane platinée
8 : amenée de courant pour CE
9 : membrane échangeuse de cations (NAFION N415)
10 : joint torique
11 : toile
12 : frité perforé
13 : bille de verre
14 : entrée solution
15 : sortie solution
16 : entrée électrolyte pour CE
17 : sortie électrolyte pour CE

Figure 2.9 : Schéma de la cellule d'électroadsorption



1 : cellule d'électroadsorption
2 : entrée solution
3 : sortie solution
4 : réservoir de solution
5 : pompe
6 : agitateur
7 : bouteille d'azote
8 : spectrophotomètre UV
9 : aquisition de densité optique (PC)
10 : pompe à circulation d'électrolyte
11 : réservoir d'électrolyte
12 : potentiostat
13 : millivoltamètre
14 : enregistreur

Figure 2.10 : Montage expérimental pour la mesure de fronts isopotentiels
Circuit hydraulique et électrique

(c) *Conditions expérimentales* : Les paramètres opératoires qui interviennent dans le modèle et qui peuvent être modifiés facilement sont : la longueur de l'électrode de travail, soit la masse de charbon actif, et le débit d'alimentation de solution. En effet, comme le charbon actif utilisé est le même CECA GAC 1240 (tamisé autour de 1 mm de diamètre), la diffusivité effective dans les pores du charbon actif est supposée constante pour toutes les expériences. Changer le débit permet donc de modifier les nombres de transfert externe et interne, ainsi que P_e. Le potentiel d'adsorption ϕ_A est maintenu à environ 302 mV/ECS. La concentration en ONP d'alimentation est fixée à 100 mg/l incluant l'électrolyte support de 0,2 N NaCl.
Nous avons effectué une première série d'expériences avec l'électrode de travail dont la longueur est de 1,9 cm (1,5 g de charbon actif) avec quatres débits différents d'alimentation. Nous avons effectué également une deuxième série d'expériences avec l'électrode de travail de longueur 5,1 cm (correspondant à 4,0 g de charbon actif). Les conditions expérimentales se trouvent dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Conditions expérimentales

	débit Q (ml/min)	longueur de ET L (cm)	masse du charbon W (g)	concentration en électrolyte support C_{NaCl} (N)	potentiel deconsigne ϕ (mV/ECS)
O1C1	2,584	1,9	1,5	0,2	302
O2C1	5,184	1,9	1,5	0,2	302
O3C1	9,256	1,9	1,5	0,2	302
O4C1	14,891	1,9	1,5	0,2	302
O2L2	6,81	5,1	4,0	0,5	316

Remarque : L'emploi d'une faible quantité de charbon actif était inévitable dans ces travaux, afin de ne pas avoir des temps de charge et surtout d'adsorption trop longs, compte-tenu de la capacité élevée du charbon, comme on le verra plus loin. Pour la plus grande longueur de lit, on a utilisé NaCl 0,5 N afin de diminuer la résistance, et par conséquent le temps de caractéristique de charge qui, autrement, allongerait considérablement le temps d'initialisation de l'expérience.

2.4.6 Résultats expérimentaux et interprétation à l'aide du modèle

(a) *Paramètres du modèle* : Le calcul du modèle en vue de la prédiction des courbes de perçage nécessite bien évidemment la connaissance des paramètres suivant : le coefficient de transfert externe à travers la couche limite entourant le grain sphérique, la diffusivité interne et le coefficient de dispersion hydrodynamique axiale.

Coefficient de transfert externe k_f : On trouve en général dans la littérature diverses corrélations permettant l'estimation de la valeur k_f correspondant aux conditions des expériences dans un lit fixe. Il est caractérisé au moyen d'un nombre sans dimension Sherwood, défini par $d_p k_f/D_m$, qui est de la forme $S_h = f(R_e,S_c)$. Par exemple, certaines corrélations tirées de la littérature sont :

Carrbery [40] : $j_D = 1{,}15\, \varepsilon^{-3/2} R_e^{-1/2}$

Kataoka [41] : $j_D = 1{,}85\, \varepsilon^{-2/3} (1-\varepsilon)^{1/3} R_e^{-2/3}$ pour $10^{-2} < \frac{R_e}{1-\varepsilon} < 10^2$

Pfeffer [42] : $j_D = 1{,}26\, \varepsilon^{-1} \left(\frac{(1-(1-\varepsilon))^{-5/3}}{W}\right)^{1/3} R_e^{-2/3}$

avec $j_D = \frac{S_h}{R_e S_c^{1/3}}$, nombre de Reynold, $R_e = \frac{v_i \varepsilon d_p}{\nu}$, nombre de Schmidt, $S_c = \frac{\nu}{D_m}$ et
$W = 2 - 3\gamma + 3\gamma^5 - 2\gamma^6$ avec $\gamma^3 = 1 - \varepsilon$.

Les expériences de nos travaux concernent un régime de $R_e/(1-\varepsilon)$ inférieur à 10, donc nous allons utiliser la corrélation de Kataoka [41] pour obtenir la valeur k_f.

Diffusivité interne D_e : Cette valeur dépend des propriétés géométriques du grain (porosité, tortuosité des pores, état de la surface externe, etc...) et de la diffusivité moléculaire du soluté. Nous l'avons dans ces travaux déterminée par la comparaison d'une courbe de perçage obtenue par l'expérience avec les courbes de perçages calculées en introduisant plusieurs valeurs D_e dans le modèle. Cette méthode est souvent utilisée dans plusieurs articles [16, 19, 24, 29, 31, 34] à défaut d'autre. La diffusivité effective a été ainsi estimée à 2,0 10^{-8} cm^2/sec, valeur qui est en bon accord avec les données de la littérature : 2,5

~ 0,87 10^{-8} cm^2/sec pour le phénol sur charbon actif [20], 7,75 ~ 9,01 10^{-8} cm^2/sec pour le phénol sur charbon actif [26], ~ 2,0 10^{-8} cm^2/sec pour le p-nitrophenol sur charbon actif [31] et ~ 1,05 10^{-8} pour le p-nitrophénol sur charbon actif [24]. On aurait d'ailleurs pu prendre directement une des ces deux dernières valeurs.

Coefficient de dispersion hydrodynamique axiale D_a : Le nombre Péclet de grain ($v_i d_p/D_a$) est en général de l'ordre de 0,5 à 2,0 selon le nombre de R_e pour un lit fixe percolé [43] ; donc le nombre de Péclet axial ($v_i L/D_a$) vaut approximativement de 0,5 L/d_p à 2,0 L/d_p. Par exemple, pour la colonne de longueur 1,9 cm, remplie de grains de charbon actif d'un diamètre de 0,1 cm, et percolée par une solution à une vitesse d'écoulement de 0,1223 cm/sec, on trouve un coefficient de dispersion axiale de 0,0245 cm^2/sec soit Péclet :$P_e = 9,5$.

(b) ***Expériences aux différents débits*** : Les Figures 2.11 à 2.14 montrent les résultats expérimentaux obtenus sur le lit de 1,9 cm pour quatre débits croissants. Les temps d'expériences sont très longs (plusieurs dizaines d'heures) car la capacité d'adsorption du charbon est très élevée. Les courbes calculées à l'aide du modèle sont également figurées et on constate un très bon accord avec la quasi-totalité des résultats expérimentaux(à l'exception des temps trés courts pour lesquels la pente est différente). Le tableau ci-dessous résume les paramètres correspondant à chaque expérience et les hauteurs de fuite données par le calcul.

Expérience	Q (ml/min)	S_{tl} (-)	N_d (-)	hauteur de la fuite
O1C1	2,584	1,0048	2,495 10^{-4}	0,05
O2C1	5,184	0,6317	1,236 10^{-4}	0,12
O3C1	9,256	0,4290	6,970 10^{-5}	0,20
O4C1	14,891	0,3126	4,329 10^{-5}	0,30

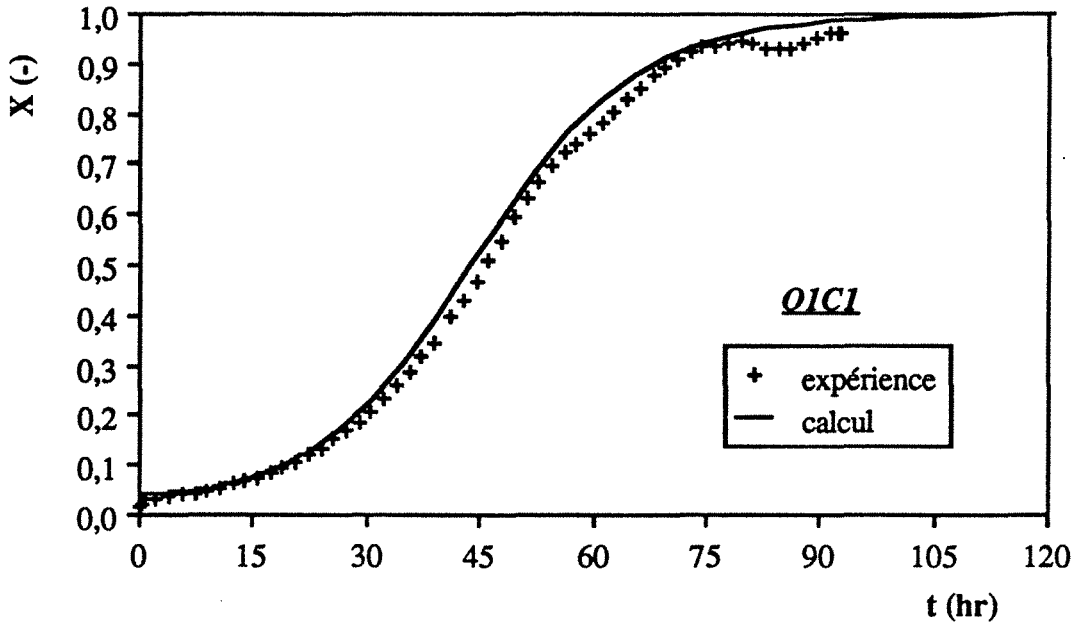


Figure 2.11 : Courbe de perçage à débit Q = 2,584 ml/min et pour L = 1,9 cm
k_f = 1,611 10^{-3} (cm/sec) ; v_i = 0,06093 (cm/sec) ; ϕ_A = 302 (mV/ECS) ; N_d = 2,495 10^{-4} (-)
ζ = 5039,34 (-); S_{tl} = 1,0048 (-) ; t_{st} (calcul) = 43,662 (hr) ; t_{st} (expérience) = 46,092 (hr)

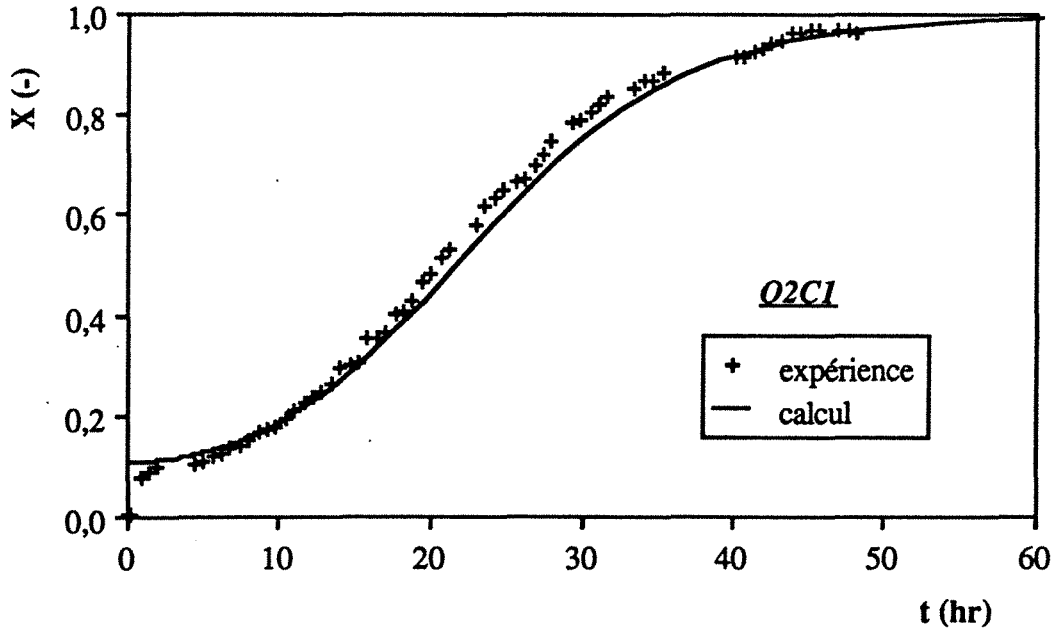


Figure 2.12 : Courbe de perçage à débit Q = 5,184 ml/min et pour L = 1,9 cm
k_f = 2,032 10^{-3} (cm/sec) ; v_i = 0,122228 (cm/sec) ; ϕ_A = 302 (mV/ECS) ; N_d = 1,244 10^{-4} (-)
ζ = 5039,34 (-); S_{tl} = 0,6317 (-) ; t_{st} (calcul) = 21,764 (hr) ; t_{st} (expérience) = 20,683 (hr)

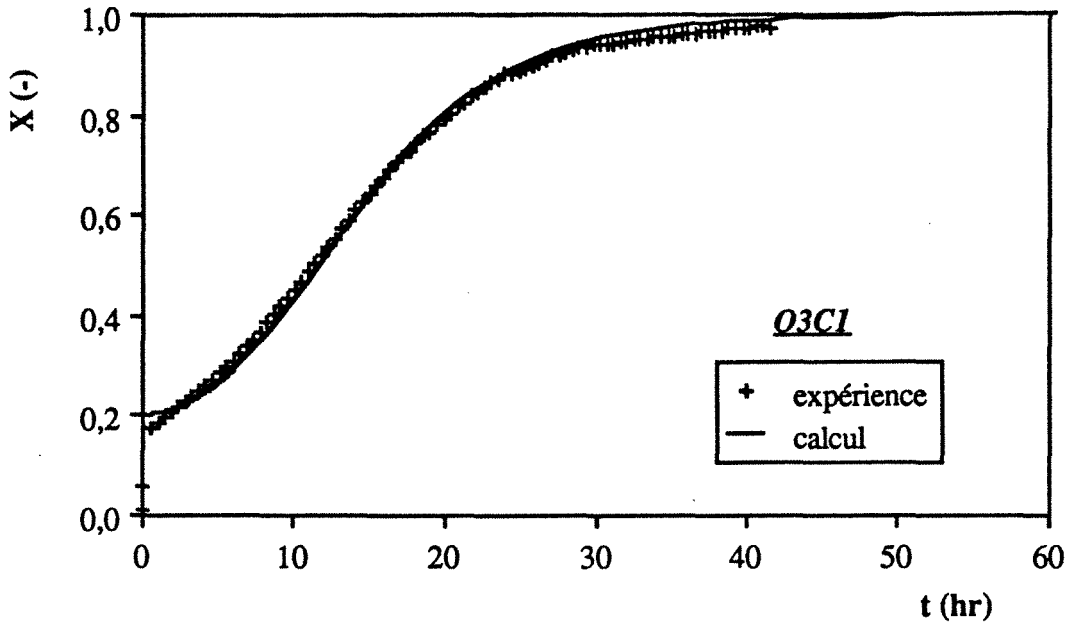


Figure 2.13 : Courbe de perçage à débit Q = 9,256 ml/min et pour L = 1,9 cm
k_f = 2,465 10^{-3} (cm/sec) ; v_i = 0,21824 (cm/sec) ; ϕ_A = 302 (mV/ECS) ; N_d = 6,96 10^{-5} (-)
ζ = 5039,34 (-); S_{tl} = 0,4292 (-) ; t_{st} (calcul) = 12,189 (hr) ; t_{st} (expérience) = 12,582 (hr)

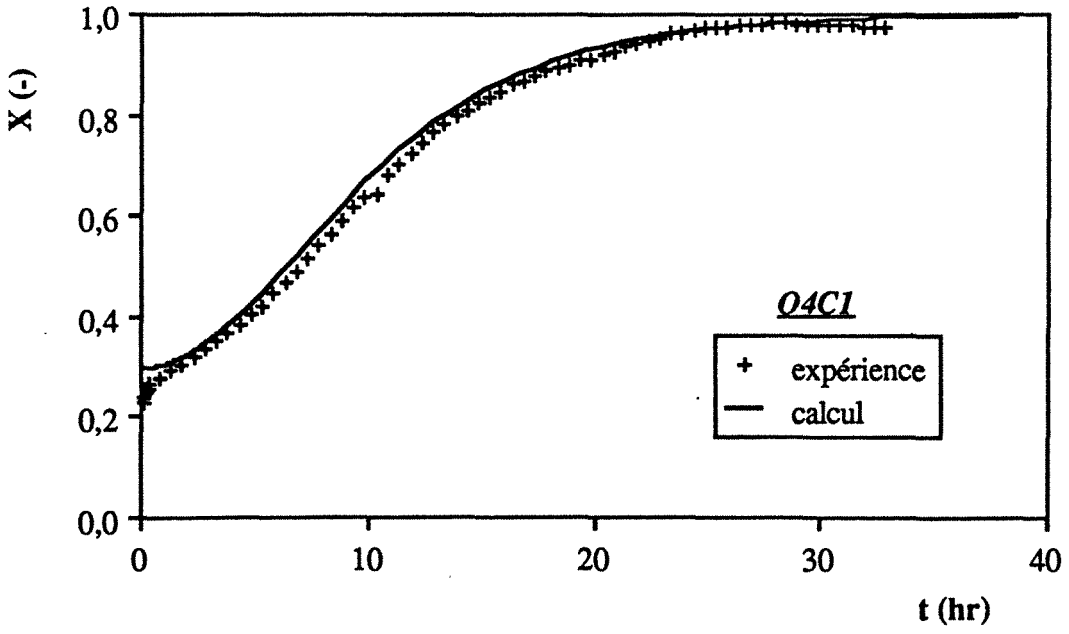


Figure 2.14 : Courbe de perçage à débit Q = 14,891 ml/min et pour L = 1,9 cm
k_f = 2,888 10^{-3} (cm/sec) ; v_i = 0,351098 (cm/sec) ; ϕ_A = 302 (mV/ECS) ; N_d = 4,33 10^{-5} (-)
ζ = 5039,34 (-); S_{tl} = 0,3126 (-) ; t_{st} (calcul) = 7,576 (hr) ; t_{st} (expérience) = 8,131 (hr)

(c) ***Expérience avec une électrode de travail de 5,1 cm*** : Une autre expérience de saturation a été effectuée afin de tester le calcul numérique sur une électrode de travail plus longue que la précédente. Nous voyons sur la Figure 2.15 que nous pouvons effectivement prévoir de façon **satisfaisante** la courbe de perçage par le calcul numérique du modèle. Dans le cas présent, la valeur S_{tl} est de 1,4136, c'est à dire plus grande que celles du tableau précédent (pour la colonne de 1,9 cm) : on voit que la fuite est nulle pendant près de 16 heure d'adsorption.

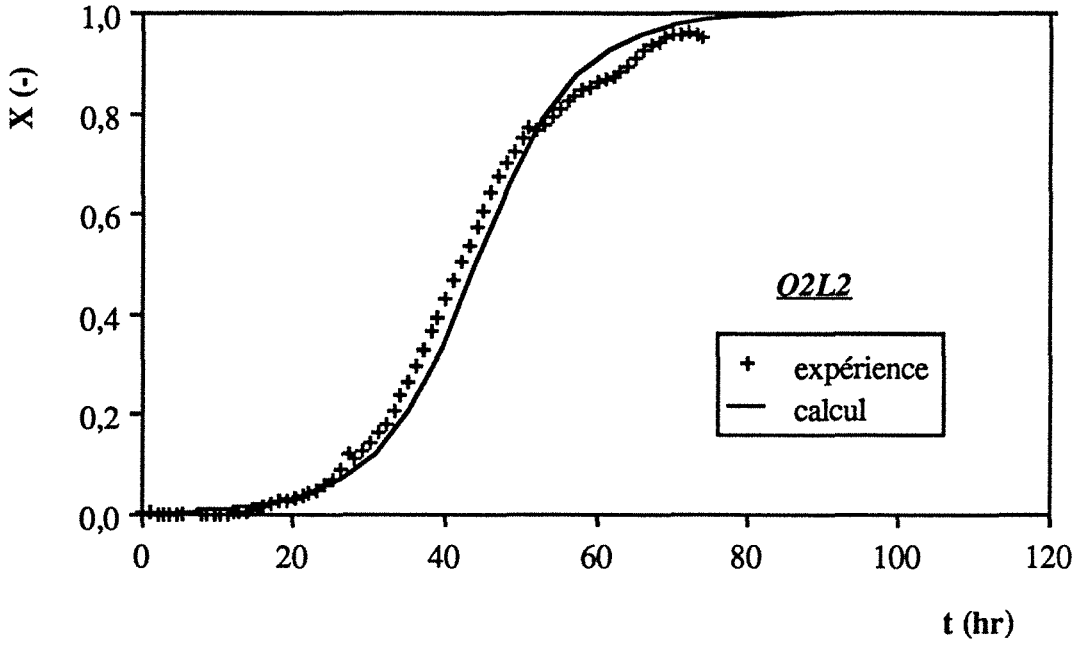


Figure 2.15 : Courbe de perçage à débit Q = 6,81 ml/min et pour L = 5,1 cm
$k_f = 2{,}225\ 10^{-3}$ (cm/sec) ; $v_i = 0{,}160565$ (cm/sec) ; $\phi_A = 316$ (mV/ECS) ; $N_d = 2{,}541\ 10^{-4}$ (-)
$\zeta = 4983{,}83$ (-); $S_{tl} = 1{,}4136$ (-) ; t_{st} (calcul) = 43,98 (hr) ; t_{st} (expérience) = 43,885 (hr)

2.5 CONCLUSION

Cette étude a permis de déterminer les isothermes d'électroadsorption d'ONP sur le charbon actif et de montrer

- qu'elles correspondent au type de Freundlich,
- que la quantité adsorbée augmente quand le potentiel diminue,
- que sa variation relative est d'environ 16 % dans la plage de potentiel étudiée.

Ces isothermes ont été utilisées dans un modèle de front d'adsorption incluant la dispersion axiale et des cinétiques de transfert de matière interne et externe. Le modèle représente bien les fronts isopotentiels expérimentaux pour plusieurs débits et deux longueurs d'électrode de travail.

Notons que ce modèle général peut être utilisé pour représenter le comportement d'une colonne d'adsorption classique en système mono-constituant, c'est à dire qu'il est d'application plus large que celle qui est en faite ici.

Avec les études réalisées au chapitre I, on dispose maintenant de tous les éléments permettant d'étudier la dynamique de sorption d'un lit non-isopotentiel.

CHAPITRE III

DYNAMIQUE DE L'ELECTROSORPTION NON-ISOPOTENTIELLE DANS UNE ELECTRODE DE CHARBON ACTIF A LIT FIXE

3.1 INTRODUCTION

Le but de ce chapitre consiste à étudier la réponse du lit fixe (charbon actif), soumis à une alimentation constante, à un échelon de potentiel. Dans ce cas, la propagation de l'onde de potentiel et l'adsorption/désorption interviennent simultanément. Suivant le cas, on obtient un enrichissement ou un appauvrissement du soluté par rapport à l'alimentation. L'étude dynamique par le modèle nous permettra essentiellement de connaître quels paramètres opératoires produisent des influences importantes sur la variation de la concentration après la modification du potentiel au lit fixe. On comparera ensuite avec des résultats expérimentaux.

Les travaux les plus proches de la présente étude sont ceux de Alkire et Eisinger [1]. Ils comprennent des mesures d'isothermes (non-linéaires) à plusieurs potentiels et deux expériences en colonne. Le modèle proposé, qui prend en compte la dispersion axiale et une cinétique de transfert de matière externe, représente assez bien les deux résultats en colonne. Le système considéré est l'adsorption du β-naphtol en solution aqueuse sur du carbone vitreux : l'adsorbant est non-poreux, donc à surface spécifique très faible (1,51 - 6,04 m^2/g), et par conséquent la solution utilisée est très diluée (10^{-5} M)

3.2 DEFINITION DES CELLULES D'ELECTROSORPTION

Différents types de cellules ont été élaborés dans la littérature et utilisés pour l'électrosorption. Nous considérerons ici les cellules à seul lit fixe, celui-ci étant analogue à **une colonne chromatographique**. La Figure 3.1 illustre une classification de ces cellules en trois catégories selon les sens des propagations à la fois du potentiel électrique transitoire et du front de sorption. L'électrode de référence (contrôle du potentiel électrique), quand elle existe, est généralement placée à la fois près de l'électrode de travail et entre celle-ci et la contre-électrode. Si elle se trouve à l'autre extrémité de l'électrode de travail par rapport à la contre-électrode, le potentiel dans le lit peut atteindre une valeur très supérieure au potentiel de consigne et il peut se produire des phénomènes d'électrolyse de la solution aqueuse [1].

Lorsqu'on applique un échelon de potentiel à l'électrode de travail, le potentiel transitoire se propage à partir de l'extrémité voisine de l'électrode de référence vers l'autre extrémité. Par contre, la propagation du front de sorption s'effectue suivant la direction de l'écoulement de la solution. Il y a donc deux types de configurations possibles :

a) <u>système parallèle</u>

<u>*mode à co-courant (Figure 3.1 (a))*</u> : La contre-électrode, le séparateur et l'électrode de référence sont dans l'axe de l'écoulement à travers le lit fixe ; de plus, la solution percole depuis l'extrémité située du côté de l'électrode de référence vers l'autre extrémité de l'électrode de travail : alors le front de sorption évolue dans le <u>même sens</u> que l'onde de potentiel.

<u>*mode à contre-courant (Figure 3.1 (b))*</u> : La disposition géomètrique est la même mais l'écoulement dans le lit s'effectue en sens inverse.

b) <u>système perpendiculaire (Figure 3.1 (c))</u> : La contre-électrode est parallèle au sens d'écoulement et donc au lit, qui est dans ce cas parallèlipipèdique (une variante consiste à avoir la contre-électrode et le lit, cylindriques, concentriques). Dans ce cas, l'onde de potentiel se développe dans une direction perpendiculaire à l'écoulement.

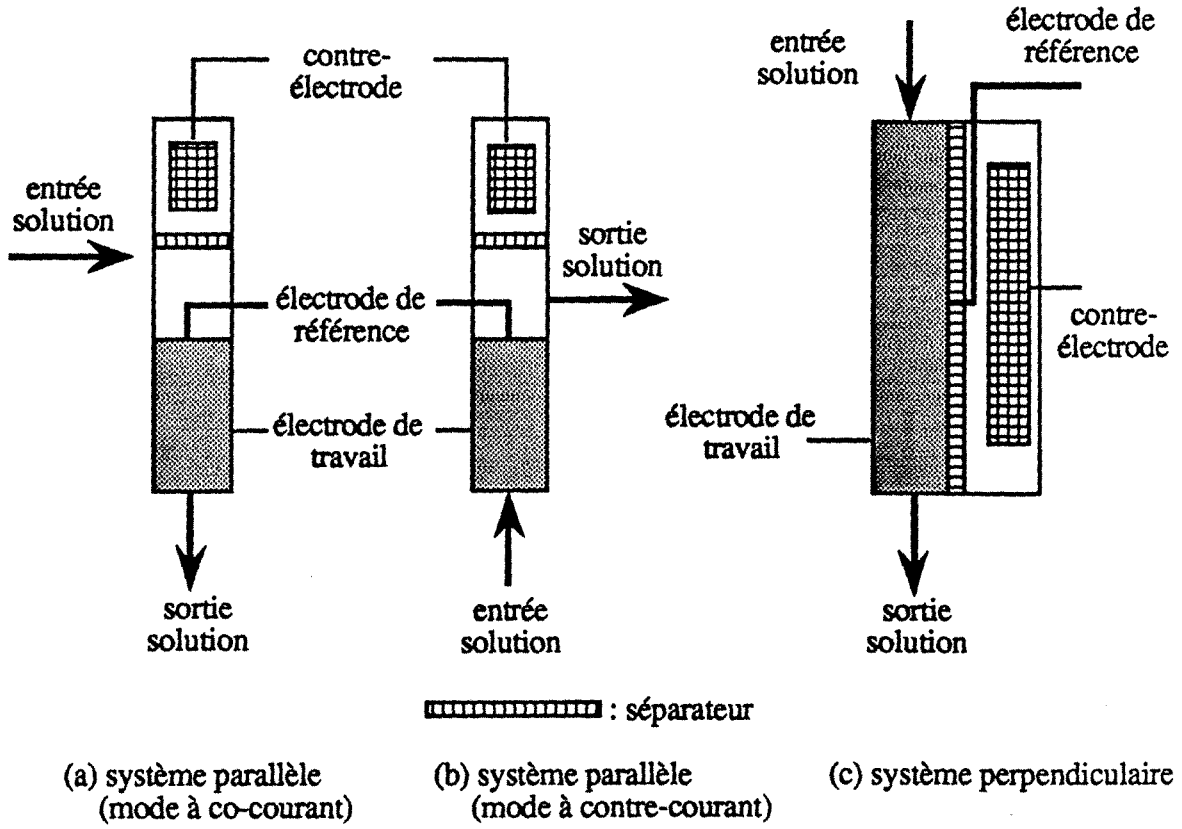


Figure 3.1 : Configurations de cellules d'électrosorption à un lit

Si l'on remplace la contre-électrode par un second lit, on obtient un système symétrique à deux lits et suivant la façon d'appliquer le potentiel, on peut définir plusieur modes de fonctionnement. Il est possible également d'enlever l'électrode de référence et d'appliquer la différence de potentiel entre les deux lits. Par ce jeu d'assemblage, on pourrait construire de nombreux systèmes de cellules d'électrosorption.

Pour conserver l'analogie avec la chromatographie, nous nous limiterons ici au système parallèle et, dans ce chapitre, à co-courant (le contre-courant sera examiné au chapitre suivant).

3.3 MODE OPERATOIRE DE LA CELLULE

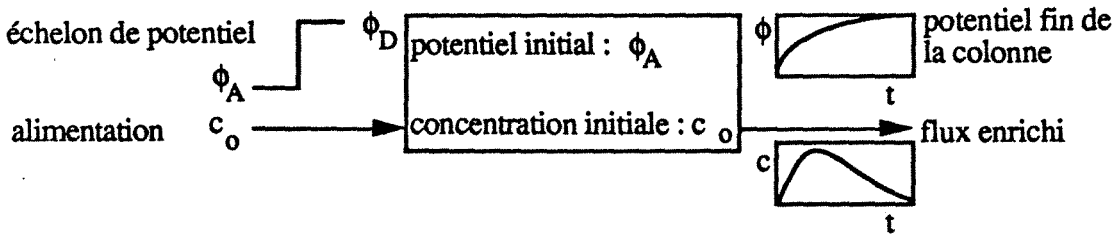
Pour mettre en évidence la dynamique de l'électrosorption, et pour réaliser la séparation, on fera fonctionner la cellule de la manière suivante : l'alimentation du lit étant de concentration constante c_0, on réalise des échelons de potentiel de consigne, positif (étape d'électrodésorption) puis négatif (étape d'électroadsorption). Le comportement qualitatif du système est le suivant :

étape d'électrodésorption

Supposons qu'à l'instant initial, le système est en équilibre au potentiel initial (ϕ_i), soit au potentiel d'électroadsorption (ϕ_A), et que tout le lit de grains de charbon actif est saturé de soluté ONP avec l'alimentation c_0 et la concentration dans l'effluent est la même que celle de l'alimentation. Le lit est donc en équilibre avec c_0 au potentiel ϕ_A.

Tout en percolant dans l'électrode la solution d'ONP à c_0, on porte "instantanément" le potentiel de consigne de la valeur initiale ($\phi_i = \phi_A$) à une valeur finale ($\phi_f = \phi_D$). Le soluté adsorbé sur le charbon actif est expulsé en partie dans la phase fluide : on produira donc un flux enrichi en ONP par rapport à l'alimentation. Puis, la concentration dans l'effluent regagne progressivment celle de l'alimentation. A la fin de cette étape toute l'électrode atteint un nouvel état d'équilibre simultanément avec les conditions de ϕ_D et de c_0. On observera donc durant cette étape une variation de la concentration de l'effluent en forme de pic.

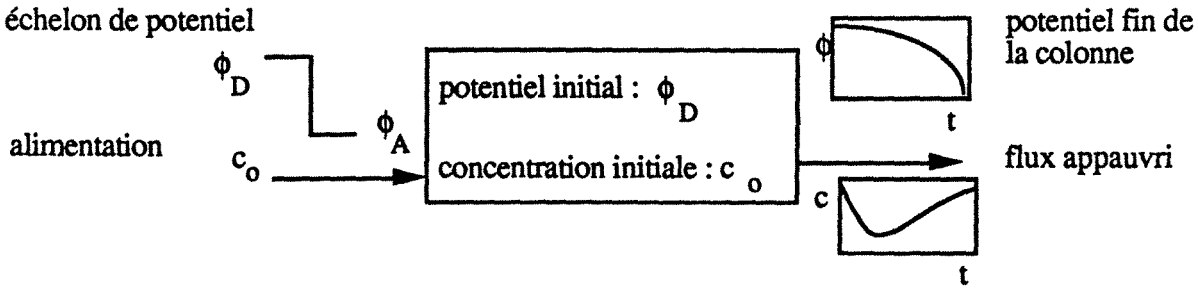
Cette étape peut être illustrée par :



étape d'électroadsorption

L'état initial étant maintenant l'état final de l'étape précédente, on porte "instantanément" le potentiel de consigne de la valeur initiale ($\phi_i = \phi_D$) à une valeur finale ($\phi_f = \phi_A$). Il y a cette fois électroadsorption de soluté sur la phase solide. La concentration de l'effluent diminue d'abord puis regagne progressivement celle d'alimentation. Pendant cette période, on produit par conséquent un flux appauvri en ONP par rapport à l'alimentation, et la variation de concentration dans l'effluent est en forme de **vallée**.

Cette étape peut être illustrée par :



Si les deux étapes s'effectuent d'une manière cyclique, la solution dans l'effluent de l'électrode consistera en flux enrichi et en flux appauvri en ONP. On réalise ainsi une séparation soluté-solvant.

3.4 MODELE DU SYSTEME

Afin d'étudier la dynamique de l'électrosorbeur et notamment pour la prédiction de la réponse (pic et vallée) dûe à l'échelon de potentiel, on va établir un modèle du système. Compte-tenu des études présentées aux chapitres précédents, nous ferons une hypothèse relativement simple : l'adsorption ou la désorption d'o-nitrophénol sur le charbon actif ne fait pas varier la charge de double couche, c'est à dire que le potentiel électrique se développe indépendamment du phénomène de sorption. Ceci semble à priori raisonnable compte-tenu des ordres de grandeur des concentration de l'eau, de NaCl et de l'o-nitrophenol.

3.4.1 Mise en équations

Le système d'électrosorption non-isopotentielle doit prendre en considération : la distribution de différence de potentiel, étudiée dans le chapitre I et l'évolution du soluté étudiée dans le chapitre II.

distribution de potentiel dans l'électrode :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\kappa_e}{C_{d.v}} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \tag{3.1}$$

équation de bilan matière :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial(\rho_a \bar{q})}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \tag{3.2}$$

diffusion interne dans les pores de la particule :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial q}{\partial r}\right) \tag{3.3}$$

variation de la concentration adsorbée en moyenne :

$$\frac{\partial(\rho_a \bar{q})}{\partial t} = \frac{3k_f}{R_o}(c - c^*) \tag{3.4}$$

isotherme d'électroadsorption :

$$q^* = K(\phi)c^{*\beta(\phi)} \tag{3.5}$$

corrélation des coefficients des isothermes en fonction du potentiel :

$$K(\phi) = 124{,}1143 - 0{,}0496\,\phi \tag{3.6}$$

$$\beta(\phi) = 0{,}2995 + 2{,}88783\ 10^{-5}\,\phi \tag{3.7}$$

REMARQUE : ces équations aux dérivées partielles ne sont pas couplées entre le potentiel $\phi(z,t)$ et la concentration en phase liquide $c(z,t,\phi)$. Le potentiel électrique ϕ intervient dans les isotherme d'adsorption (3.5), qui fait varier les concentrations des phases solide et liquide.

3.4.2 Conditions initiales et aux limites

Pour compléter le système d'équations, il nous faut de plus les conditions initiales et aux limites correspondant à l'étape d'électroadsorption et aussi à l'électrodésorption.

(a) *conditions pour la distribution du potentiel*

étape d'électrodésorption : Puisque, pendant cette étape, on effectue un échelon du potentiel initial ($\phi_i = \phi_A$) au potentiel final ($\phi_f = \phi_D$) à l'électrode, on écrit :

$$t = 0,\ \forall z \qquad \phi = \phi_i\ (= \phi_A) \tag{3.8}$$

$$z = 0,\ \forall t \qquad \phi = \phi_f\ (= \phi_D) \tag{3.9}$$

$$z = L,\ \forall t \qquad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \tag{3.10}$$

étape d'électroadsorption : Puisque, pendant cette étape, on effectue un échelon du potentiel initial ($\phi_i = \phi_D$) au potentiel final ($\phi_f = \phi_A$) à l'électrode, on écrit :

$$t = 0, \forall z \qquad \phi = \phi_i \ (= \phi_D) \tag{3.11}$$

$$z = 0, \forall t \qquad \phi = \phi_f \ (= \phi_A) \tag{3.12}$$

$$z = L, \forall t \qquad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \tag{3.10}$$

(b) ***conditions pour les concentrations***

phase fluide : Chaque étape se termine au moment où la concentration en soluté dans l'effluent de l'électrode regagne la concentration d'entrée. Donc, l'électrode est rééquilibrée avec c_o à la fin de chaque étape qui devient l'état initial. On écrit :

$$t = 0, \forall z \qquad c = c_o \tag{3.13}$$

Puisque l'on fait passer dans l'électrode une solution de concentration donnée en o-nitrophénol non seulement pendant l'étape d'électroadsorption mais aussi pendant l'étape d'électrodésorption, on écrit :

$$z = 0, \forall t \qquad v_i c = v_i c_o + D_a \frac{\partial c}{\partial z} \tag{3.14}$$

$$z = L, \forall t \qquad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \tag{3.15}$$

phase solide : A l'instant initial, le grain de charbon actif est équilibré avec la concentration c_o au potentiel initial ϕ_i. On écrit :

$$t = 0, \forall r \qquad q = q_o = K(\phi_i) c_o^{\beta(\phi_i)} \tag{3.16}$$

et par la continuité de flux à la surface du grain de charbon actif ainsi que par la condition symétrique au centre du grain,

$$r = 0, \forall t \qquad \frac{\partial(\rho_a q)}{\partial r} = \frac{k_f}{D_e}(c - c^*) \tag{3.18}$$

$$r = R_o, \forall t \qquad \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \tag{3.17}$$

3.4.3 Mise sous forme adimensionnelle des équations et des conditions

Les équations du modèle peuvent être réécrites plus simplement par l'utilisation de variables ou nombres sans dimensions:

$$\Phi = \frac{\phi - \phi_i}{\phi_f - \phi_i}, \quad X = \frac{c}{c_o}, \quad X^* = \frac{c^*}{c_o}, \quad Y = \frac{q}{q_o}, \quad Y^* = \frac{q^*}{q_o}$$

$$\bar{Y} = \frac{\bar{q}}{q_o}, \quad Z = \frac{z}{L}, \quad \rho = \frac{r}{R_o}, \quad T = \frac{t}{t_{st}}, \quad t_{st} = \frac{L}{v_i}(1+\lambda)$$

$$G = \frac{t_{dl}}{t_{st}}, \quad P_e = \frac{Lv_i}{D_a}, \quad S_{tl} = \frac{L/v_i}{R_o/k_f}, \quad N_d = \frac{L/v_i}{R_o^2/D_e}$$

$$\zeta = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\rho_a q_o}{c_o 10^{-3}}, \quad \lambda = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\rho_a \Delta q}{\Delta c 10^{-3}}$$

distribution de potentiel dans l'électrode :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{1}{G}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial Z^2} \tag{3.19}$$

équation de bilan matière :

$$\frac{\partial X}{\partial T} + (1+\lambda)\frac{\partial X}{\partial Z} + \zeta\frac{\partial \bar{Y}}{\partial T} = \frac{1+\lambda}{P_e}\frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} \tag{3.20}$$

diffusion interne dans les pores de la particule :

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = N_d\,(1+\lambda)\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\partial Y}{\partial \rho}\right) \tag{3.21}$$

variation de la concentration adsorbée en moyenne :

$$\frac{\partial \bar{Y}}{\partial T} = 3\,S_{tl}\,\frac{1+\lambda}{\zeta}\,\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,(X - X^*) \tag{3.22}$$

$$\frac{\partial \bar{Y}}{\partial T} = 3\, S_{tl} \frac{1+\lambda}{\zeta} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (X - X^*) \tag{3.22}$$

isotherme d'électroadsorption de Freundlich :

$$Y^* = \frac{K(\Phi)}{K(0)} \frac{c_o^{\beta(\Phi)}}{c_o^{\beta(0)}} X^{*\beta(\Phi)} \tag{3.23}$$

avec K(0) et $\beta(0)$ qui sont les coefficients d'isothermes d'équilibre au potentiel initial (ϕ_i ou Φ = 0)

corrélation des coefficients des isothermes en fonction du potentiel :

$$K(\Phi) = (124{,}1143 - 0{,}0496\, \phi_i) - 0{,}0496\, (\phi_f - \phi_i)\Phi \tag{3.24}$$

$$\beta(\Phi) = (0{,}2995 + 2{,}88783\ 10^{-5}\, \phi_i) + 2{,}88783\ 10^{-5}\, (\phi_f - \phi_i)\Phi \tag{3.25}$$

Les conditions initiales et aux limites s'expriment aussi sous forme adimensionnelle.

pour la distribution du potentiel :

pour l'étape d'électrodésorption :

$$T = 0, \forall Z \qquad \Phi = 0 \tag{3.26}$$

$$Z = 0, \forall T \qquad \Phi = 1 \tag{3.27}$$

$$Z = 1, \forall T \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = 0 \tag{3.28}$$

pour l'étape d'électroadsorption :

$$T = 0, \forall Z \qquad \Phi = 0 \tag{3.29}$$

$$Z = 0, \forall T \qquad \Phi = 1 \tag{3.30}$$

$$Z = 1, \forall T \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = 0 \tag{3.28}$$

<u>pour les concentrations</u> :

pour la phase liquide :

$$T = 0, \forall Z \qquad X = 1 \tag{3.31}$$

$$Z = 0, \forall T \qquad X = 1 + \frac{1}{P_e}\frac{\partial X}{\partial Z} \tag{3.32}$$

$$Z = 1, \forall T \qquad \frac{\partial X}{\partial Z} = \text{fini} \tag{3.33}$$

pour la phase solide :

$$T = 0, \forall \rho \qquad Y = 1 \tag{3.34}$$

$$\rho = 0, \forall T \qquad \frac{\partial Y}{\partial \rho} = 0 \tag{3.35}$$

$$\rho = 1, \forall T \qquad \frac{\partial Y}{\partial \rho} = \frac{S_{tl}}{N_d}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{1}{\zeta}(X - X^*) \tag{3.36}$$

3.5 ANALYSE THEORIQUE DE LA DYNAMIQUE DE L'ELECTROSORPTION

3.5.1 Etude d'un cas limite : modèle d'équilibre

Avant d'analyser le comportement dynamique d'un électroadsorbeur au moyen des résultats du calcul numérique des équations, nous traiterons d'abord un cas limite qui présente un intérêt essentiellement didactique et qui satisfait les deux hypothèses suivantes :

- théorie de l'équilibre : cette théorie, utilisée en chromatographie, néglige toute résistance au transfert de matière ainsi que la dispersion axiale : l'équilibre local entre les phases solide-liquide est réalisé en tout point et à tout instant, ici selon l'isotherme d'électroadsorption au potentiel appliqué.

- distribution du potentiel infiniment rapide : nous supposons que le potentiel se propage infiniment rapidement dans l'électrode dès que l'échelon de potentiel s'effectue à l'entrée de l'électrode. Cette condition est possible à réaliser expérimentalement si on attend, sans faire passer l'alimentation, que toute l'électrode ait atteint le potentiel final.

Avec ces hypothèses, l'application d'un échelon de potentiel (ϕ_A à ϕ_D) à l'électrode de charbon actif engendrera un déplacement immédiat de l'état d'équilibre : de l'état initial représenté par le point O (c_o, q_o) sur la Figure 3.2 à l'état d'équilibre représenté par le point D, intersection de la droite opératoire passant par O avec l'isotherme à ϕ_D.

La droite opératoire représente le bilan global de matière :

$$\varepsilon(c_o - c_D) = (1-\varepsilon)\, \rho_a\, (q_D - q_o)$$

Du fait de l'équilibre local entre phases liquide-solide, on obtient alors,

$$c_o - c_D = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_a \left(K(\phi_D) c_D^{\beta(\phi_D)} - K(\phi_A) c_o^{\beta(\phi_A)} \right) \qquad (3.37)$$

d'où l'on peut tirer la concentration C_D du point D. La concentration de l'alimentation étant toujours c_o, le lit devra se mettre à l'équilibre représenté par le point F. Il y a donc formation d'une onde de concentration dont la borne amont est F et la borne aval est D. On sait que, dans ce cas, c'est une onde dispersive, car la vitesse de D est supérieure à celle de F. En effet, l'équation de conservation (3.2) et l'isotherme d'électrosorption (3.5) conduisent à :

$$w_c = \frac{v_i}{1+\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\left[\frac{d(\rho_a q)}{dc}\right]_{c\cdot\phi_D}}$$

soit,

$$w_c = \frac{v_i}{1+\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_a\left[K(\phi_D)\beta(\phi_D)c^{\beta(\phi_D)-1}\right]}$$

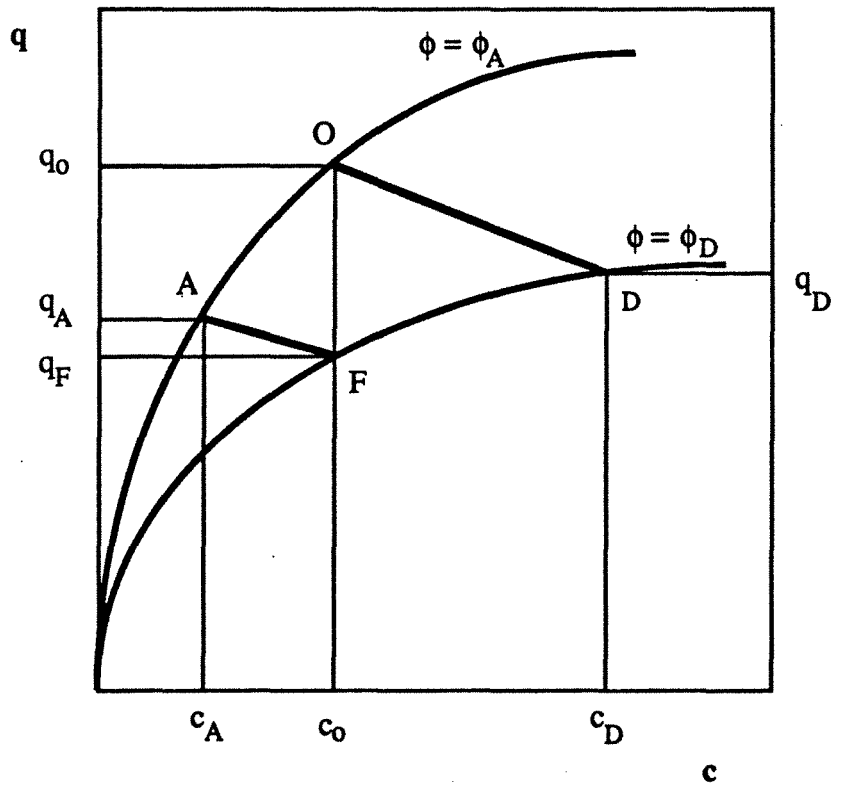


Figure 3.2 : Trajets d'électrosorption dans le plan des isothermes. Modèle d'équilibre

La concentration dans l'effluent sera c_D pendant la durée $t_D = L/w_c(c=c_D)$ puis elle diminuera jusqu'à c_o sous forme dispersive entre t_D et $t_F=L/w_c(c=c_o)$ (Figure 3.3). Le temps stœchiométrique t_{st} pour l'électrodésorption est défini par :

$$t_{st} = \frac{L}{v_i}[1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\rho_a \Delta q}{\Delta c 10^{-3}}] = \frac{L}{v_i}[1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\rho_a}{10^{-3}}(\frac{q_F-q_D}{c_o-c_D})_{\phi_D}] \qquad (3.38)$$

Si maintenant on considère l'échelon de potentiel opposé amenant l'électrode du potentiel ϕ_D à ϕ_A, le même raisonnement qualitatif s'applique pour montrer le comportement de l'électrode. L'état d'équilibre initial est représenté par le point F puis le changement de potentiel très rapide amène à un nouvel état d'équilibre représenté par le point A. La concentration de l'alimentation c_o étant plus grande que celle du point A, il y a formation d'une onde compressive dont la borne aval est A et la borne amont O. La vitesse de propagation est donnée par :

$$w_c = \frac{v_i}{1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_a (\frac{q_o-q_A}{c_o-c_A})_{\phi_A}}$$

Le temps stœchiométrique t_{st} pour l'électroadsorption est défini par :

$$t_{st} = \frac{L}{v_i}[1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\rho_a \Delta q}{\Delta c 10^{-3}}] = \frac{L}{v_i}[1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\rho_a}{10^{-3}}(\frac{q_o-q_A}{c_o-c_A})_{\phi_A}] \qquad (3.39)$$

La concentration dans l'effluent sera c_A pendant $t < t_{st}$ et c_o pendant la durée $t > t_{st}$ (Figure 3.3).

Il est alors facile de calculer, à partir des expressions des deux vitesses de concentration (3.33) et (3.34), la variation de concentration dans l'effluent en fonction du temps. Ceci est illustré sur l'exemple numérique suivant :

échelon de potentiel positif	: ϕ_A = 302 à ϕ_D = 720 mV/ECS
concentration de l'alimentation	: c_o = 100 mg/l d'ONP
longueur de l'électrode	: L = 1,9 cm (W=1,5 g)
débit d'alimentation	: Q = 2,76 ml/min

et

échelon de potentiel positif	: ϕ_A = 720 à ϕ_D = 298 mV/ECS
concentration de l'alimentation	: c_o = 100 mg/l d'ONP

longueur de l'électrode : L = 1,9 cm (W=1,5 g)
débit d'alimentation : Q = 2,61 ml/min.

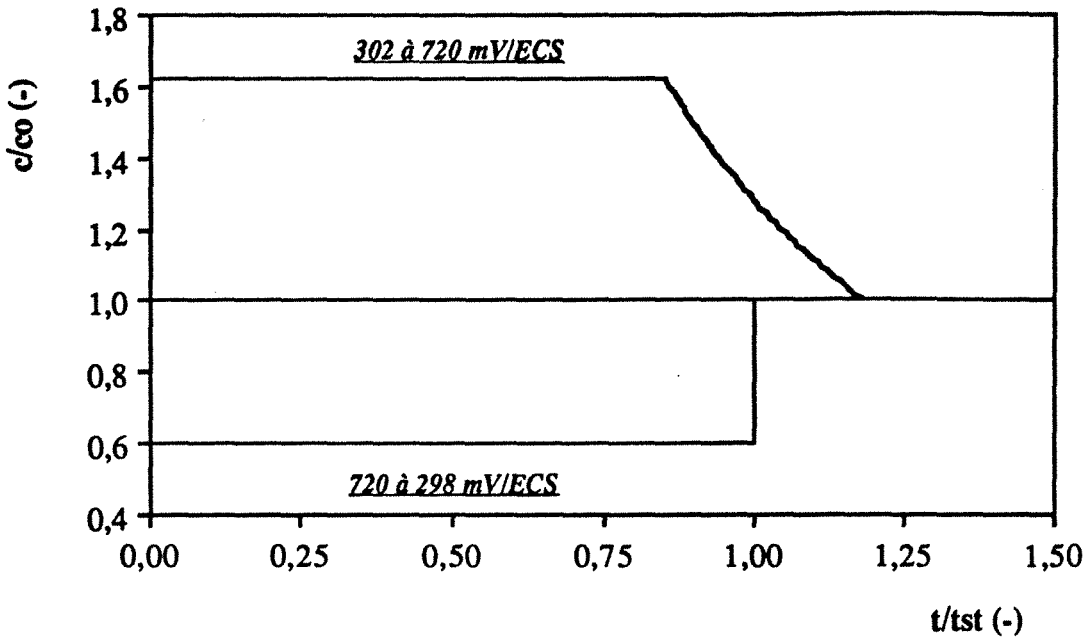


Figure 3.3 : concentrations dans l'effluent selon le modèle d'équilibre
t_{st} (302 à 720 mV/ECS) = 9,435 hr : t_{st} (720 à 298 mV/ECS) = 15,749 hr

La Figure 3.3 représente la variation de concentration dans l'effluent de l'électrode poreuse à lit fixe de charbon actif. La courbe au dessus montre la concentration pour l'application du potentiel dans le sens positif (électrodésorption). Le plateau (X = 1,623) prévu par la théorie d'équilibre dure pendant $t_M = 0{,}856t_{st}$ et est suivi par une onde dispersive entre le temps t_M et $t_F = 1{,}181t_{st}$. La courbe au dessous représente la variation de concentration pendant l'électroadsorption et la propagation de l'onde de choc. La théorie d'équilibre prévoit une concentration constante (X = 0,602) depuis le temps 0 jusqu'à t_{st}.

Le modèle simplifié par la théorie de l'équilibre est un moyen de compréhension simple d'un électroadsorbeur pour le cas de l'avancement très rapide du front diffusionnel de potentiel. L'interprétation des résultats expérimentaux de Eisinger et Alkire [1] par cette théorie [2] a

montré une bonne prédiction du profil de concentration car la propagation du potentiel était relativement rapide par rapport à celle de la concentration (adsorbant non-poreux).

Ce cas limite ne sera en général pas suffisant pour interpréter le comportement d'un électroadsorbeur à support très poreux du type charbon actif à cause de la propagation du potentiel à une vitesse finie et des cinétiques de transfert de matière. Donc, le modèle de non-équilibre devrait représenter plus correctement la dynamique de l'électrosorption.

3.5.2 Cas général : calcul numérique

On calcule d'abord la distribution du potentiel $\Phi(Z,T)$, par suite de l'application du potentiel à l'entrée de l'électrode d'une valeur initiale à une valeur finale, à l'aide de l'équation (3.19) et des conditions (3.26 - 3.28) pour l'étape d'électrodésorption ou des conditions (3.28 - 3.30) pour l'étape d'électroadsorption.
Ensuite, les équations d'électrosorption (3.20 - 3.25) sont résolues avec les conditions (3.31 - 3.36), en y introduisant les valeurs calculées $\Phi(Z,T)$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les équations aux dérivées partielles (PDE) sont converties en équations différentielles ordinaires (ODE), en calculant les dérivées spatiales en Z par l'approximation des différences finies et ensuite le système ODE est intégré par le logiciel LSODA.

3.5.3 Analyse des résultats du calcul numérique : influence des paramètres

Les figures issues du calcul ont été tracées avec une échelle de temps réduit par rapport au temps stœchiométrique t_{st} pour faciliter la compréhension.

Influence du nombre G

Le potentiel transitoire, qui se développe sous forme diffusionnelle tout au long de l'électrode à tout instant, peut-être considéré comme la propagation du changement d'isotherme. La concentration dans l'effluent de l'électrode sera donc différente selon la vitesse de la propagation du potentiel, autrement dit selon le temps caractéristique de charge t_{dl}. Ceci est comparable, en première approximation seulement, avec l'adsorption modulée en température, notamment quand la chaleur est amenée par l'alimentation.

Reposant sur cette idée, nous pouvons considérer une quantité : longueur de l'électrode divisée par le temps caractéristique de charge soit L/t_{dl}. Elle caractérise une "vitesse" d'avancement du front diffusionnel de potentiel dans l'électrode. Plus précisément, il s'agit de la vitesse d'avancement du potentiel qui atteint environ 90 % du potentiel de consigne.
Suivant la compétition entre la vitesse de concentration et la vitesse du potentiel, diverses situations auront lieu dans l'électrode. Nous sommes amenés à caractériser cette compétition par un nombre sans dimension $\underline{G}$ définie par G.Grévillot [2] : <u>rapport de la vitesse de concentration w_c à une quantité L/t_{dl}</u>. Alors,

$$G = \frac{w_c}{L/t_{dl}} \tag{3.40}$$

qui est en effet le rapport du temps caractéristique de charge t_{dl} au temps stoechiométrique t_{st} :

$$G = \frac{t_{dl}}{t_{st}} = \frac{\rho_c S_{BET} C_d L v_i}{\kappa_e [1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\Delta(\rho_a q)}{\Delta c 10^{-3}}]} \tag{3.41}$$

On voit que la valeur de G dépend de la concentration du soluté en solution ainsi que des variables de la charge de l'électrode : conductivité de l'électrolyte, longueur de l'électrode, capacité différentielle de double couche. Si G a une valeur très petite ($t_{dl} << t_{st}$), le potentiel se propagera relativement très rapidement par rapport à la concentration. Ceci n'est pas surprenant si l'on envisage le cas limite pour l'équation (3.17). Si G tend vers 0, on voit clairement que le potentiel final ($\Phi = 1$) s'établit très rapidement dans toute l'électrode.

Le nombre G apparait ainsi comme un paramètre clé [1, 2] de la dynamique de l'électrosorption. Les Figures 3.4.a et b illustrent les courbes typiques de la concentration dans l'effluent en fonction du temps respectivement comme réponse à un échelon de potentiel positif (298 à 720 mV/ECS) et potentiel négatif (298 à 720 mV/ECS) avec différents nombres G compris entre 0,1 et 2.

Chacune des courbes de la Figure 3.4.a consiste en une partie ascendante suivie par une partie descendante jusqu'au moment où elle retrouve la concentration de l'alimentation. On peut faire les observations suivantes :

- la concentration maximum du pic est d'autant plus élevée que G est plus petit. Pour le cas de G inférieur à 1, il nous semble qu'elle est située au voisinage de la valeur G sur l'échelle de temps réduite T ($=t/t_{st}$), c'est-à-dire au temps caractéristique de charge t_{dl} sur l'échelle de temps réel.

- la partie ascendante de la courbe pour une petite valeur de G est plus raide, ce qui est évident en raison de la variation plus rapide du potentiel.

- à cause des limitations cinétiques externe et interne, on ne voit plus une concentration constante (plateau) comme ceci était le cas lors de l'analyse du comportement par la théorie de l'équilibre.

- pour des limitations cinétiques interne et externe données (nombres S_{tl} et N_d fixés respectivement aux valeurs de 0,6 et 1,2 10^{-3}), le pic est plus dispersé pour les grandes valeurs de G : l'avancement des concentrations est limité par l'avancement du potentiel.

La Figure 3.4.b représente les résultats du calcul pour le cas de l'échelon négatif de potentiel. L'électroadsorption est figurée par des vallées. On peut faire des observations tout à fait similaires aux précédentes.

Le calcul du modèle montre une influence significative du nombre G sur la variation des concentrations en électrosorption. Afin d'utiliser l'électrosorption comme technique de séparation soluté-solvant (éventuellement en mode de la fonctionnement cyclique), il sera essentiel de chercher des conditions permettant d'obtenir un nombre G aussi petit que possible, donc de concevoir une cellule d'électroadsorption où, pour une masse donnée de charbon, la charge de l'électrode se fait le plus rapidement. Quant aux conditions opératoires, il sera préférable d'avoir un milieu de forte concentration en électrolyte pour diminuer le temps de charge.

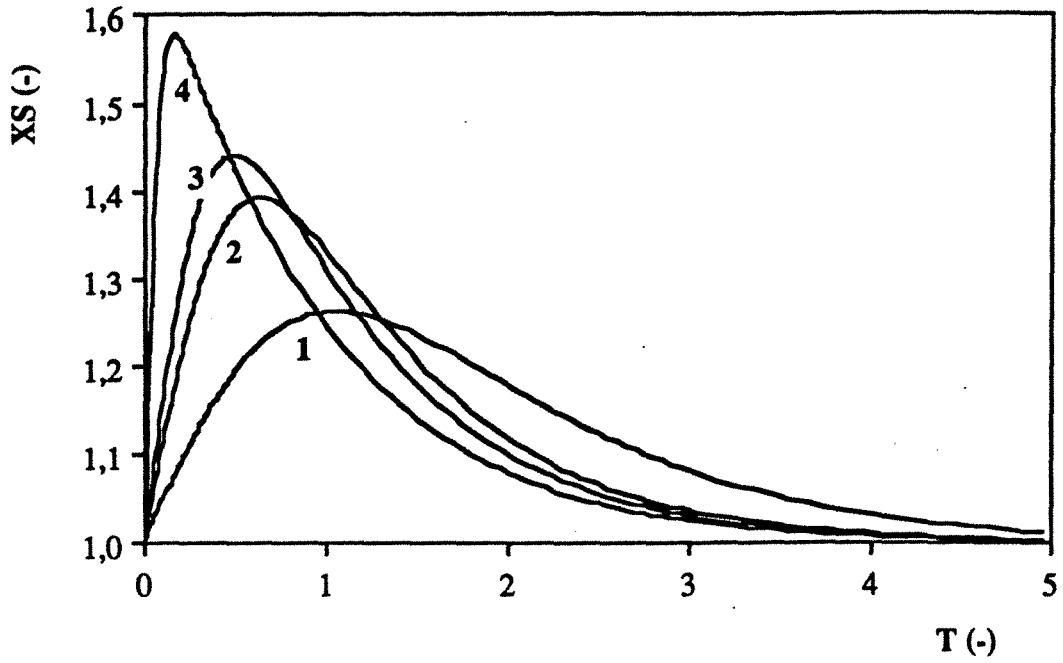


Figure 3.4.a : Influence du nombre G (ϕ : 298 --> 720 (mV/ECS))
Courbe 1 : G=2 ; Courbe 2 : G=0,75 ; Courbe 3 : G=0,5 ; Courbe 4 : G=0,1
λ =1333, ζ=3750, P_e=10, N_d=0,0012 S_{tl}=0,6

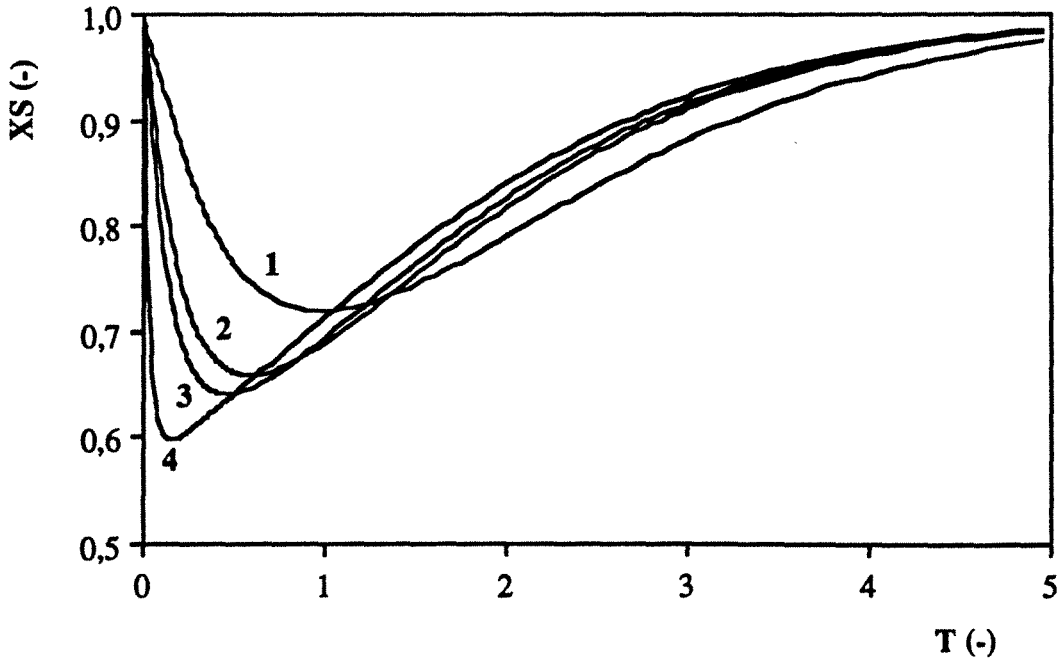


Figure 3.4.b : Influence du nombre G (ϕ : 720 --> 298 (mV/ECS))
Courbe 1 : G=2 ; Courbe 2 : G=0,75 ; Courbe 3 : G=0,5 ; Courbe 4 : G=0,1
λ =1333, ζ=3750, P_e=10, N_d=0,0012 S_{tl}=0,6

Influence du nombre de diffusion interne N_d

L'application de l'électrosorption pour des séparations quantitatives nécessite l'utilisation d'un adsorbant à grande surface spécifique donc poreux. Mais dans ce cas, la cinétique de la diffusion peut contrôler le transfert de matière induit par le potentiel. Nous avons calculé les équations du modèle en variant le nombre N_d qui est le rapport du temps de passage (L/v_i) sur le temps de la diffusion dans la particule (R_o^2/D_e). Si l'on diminue N_d pour un nombre S_{tl} (= 0,6) et pour un nombre G (=0,5) donnés, on accroit évidemment la résistance à la diffusion interne dans le grain de charbon actif.

La Figure 3.5.a montre les résultats du calcul pour le cas de l'échelon de potentiel de 298 à 720 mV/ECS. On voit que N_d est particulièrement sensible sur la concentration maximum du pic et aussi sur la partie descendante de la courbe qui évolue très lentement lorsque il y a une forte résistance à la diffusion interne. L'influence de N_d est également sensible sur le temps de la concentration maximum. Par contre la partie ascendante des pics semble indépendante de N_d.

La Figure 3.5.b montre des phénomènes similaires pour la vallée, dans le cas de l'échelon de potentiel négatif de 720 à 298 mV/ECS.

Il est évident d'employer un adsorbant ayant la moindre résistance à la diffusion dans la particule pour avoir une efficacité de séparation. C'est une condition à rechercher non seulement dans la technique d'électrosorption mais également dans les procédés d'adsorption en général.

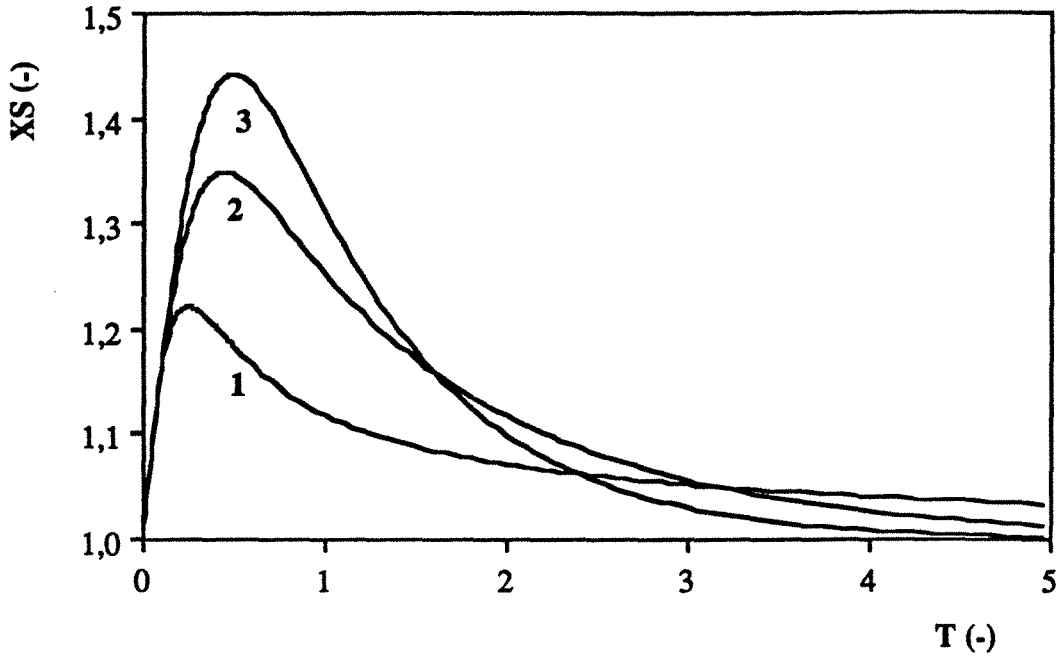


Figure 3.5.a : Influence du nombre N_d (ϕ : 298 --> 720 (mV/ECS))
Courbe 1 : N_d=0,000012 ; Courbe 2 : N_d=0,00012 ; Courbe 3 : N_d=0,0012
λ =1333, ζ=3750, P_e=10, G=0,5, S_{ll}=0,6

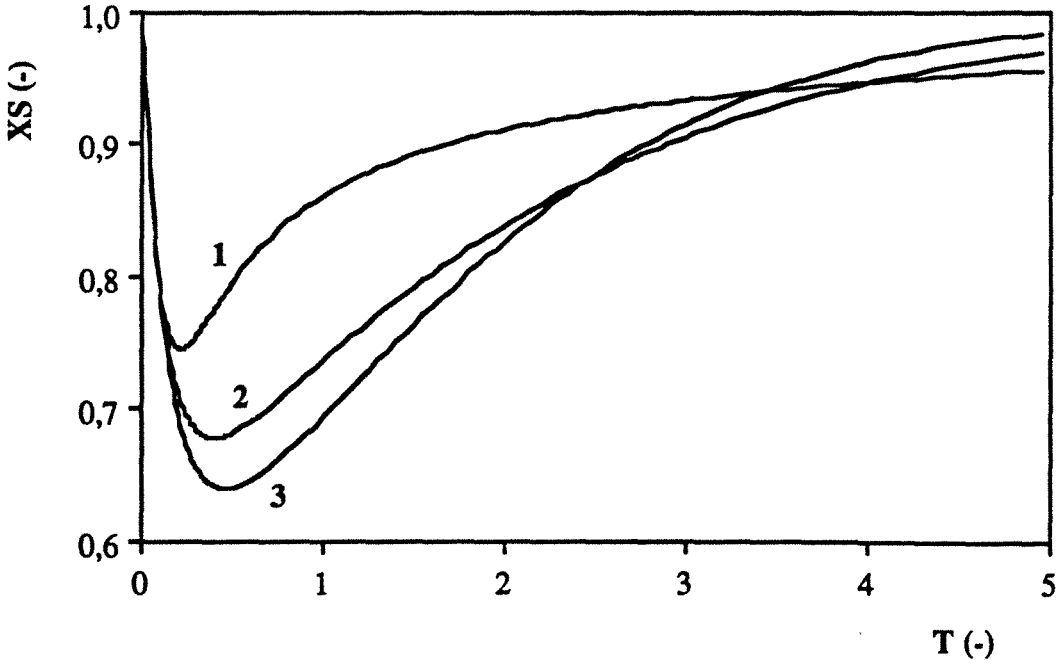


Figure 3.5.b : Influence du nombre N_d (ϕ : 720 --> 298 (mV/ECS))
Courbe 1 : N_d=0,000012 ; Courbe 2 : N_d=0,00012 ; Courbe 3 : N_d=0,0012
λ = 1333, ζ=3750, P_e=10, G=0,5, S_{ll}=0,6

Influence du nombre S_{tl}

Le nombre S_{tl} caractérise le rapport du temps de passage (L/v_i) au temps de diffusion externe (R_o/k_f). Les influences de ce paramètre sont illustrées sur les Figures 3.6.a et b pour les nombres N_d (=0,0012) et G (=0,5) donnés. On observe que la concentration maximum devient plus grande et la partie de la courbe descendante est moins dispersive pour un grand S_{tl} (Figure 3.6.a).
Comme on l'a vu précédemment, le coefficient de transfert externe k_f est une valeur qui varie en fonction de la vitesse d'écoulement : l'élévation de la vitesse d'écoulement v_i accroit le coefficient de transfert externe k_f donc diminue la résistance à la diffusion à travers la couche limite mais augmente le temps de passage. Par conséquent, pour une électrode de charbon actif de longueur fixée, on aura un grand S_{tl} lorsque la vitesse d'écoulement sera petite.

Selon les résultats du calcul, un grand nombre S_{tl} produit une séparation plus efficace au niveau de la concentration maximum. Mais, il est évident que si la vitesse d'écoulement devient petite, la séparation de soluté par unité de temps décroit. Donc, un nombre optimal de S_{tl} est à considérer.

Influence du nombre P_e

La Figure 3.7 montre les pics et vallées pour deux valeurs très différentes de P_e. On sait qu'une augmentation de P_e diminue la dispersion axiale, mais l'effet résultant sur le pic est négligeable devant celles des autres paramètres étudiés auparavant. On remarque par ailleurs que la partie ascendante de la courbe n'est pas affectée par la dispersion axiale : le pic d'électroadsorption est donc un cas très particulier de pic chromatographique, car en général la dispersion axiale affecte tout le pic. Cette particularité s'interprête en remarquant que la partie ascendante du pic est aussi son flanc aval lors de la propagation dans le lit: les concentrations qui le composent proviennent de la dispersion dans les dernières couches du lit et elles effectuent donc peu de trajet dans le milieu poreux avant de sortir : elles sont donc peu dispersées.

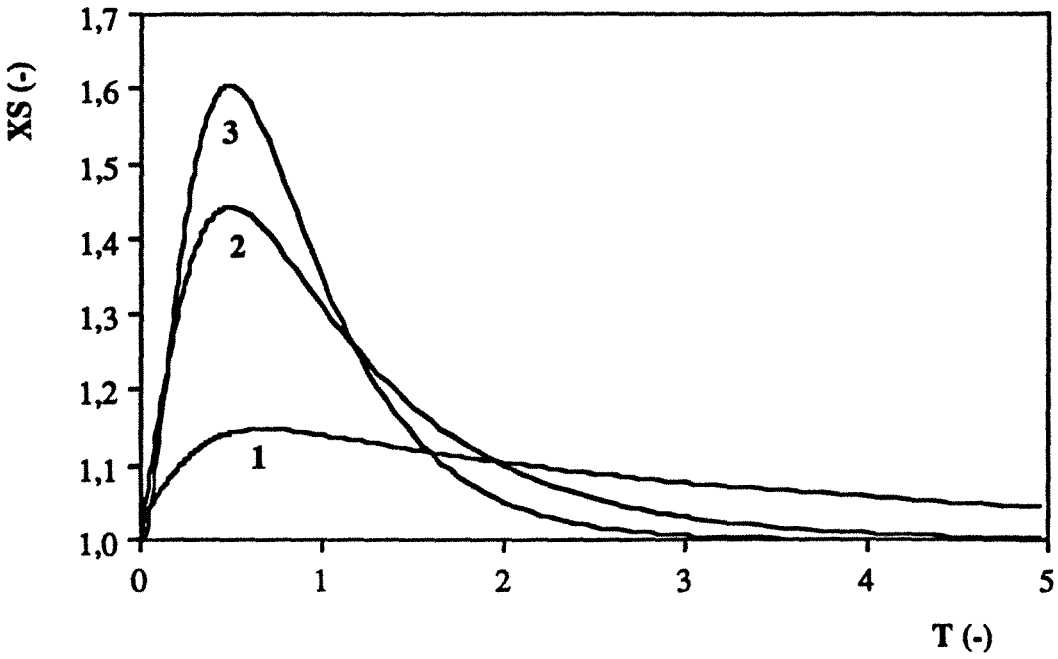


Figure 3.6.a : Influence du nombre S_{tl} (ϕ : 298 --> 720 (mV/ECS))
Courbe 1 : S_{tl}=0,06 ; Courbe 2 : S_{tl}=0,6 ; Courbe 3 : S_{tl}= 6
λ =1333, ζ=3750, P_e=10, N_d=0,0012, G=0,5

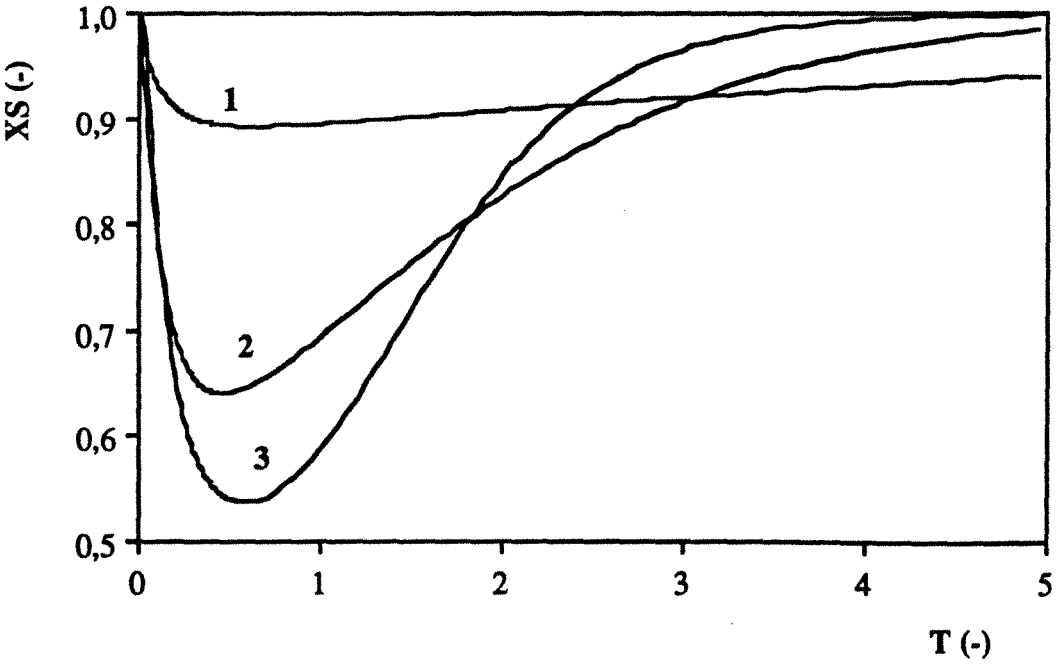


Figure 3.6.b : Influence du nombre S_{tl} (ϕ : 720 --> 298 (mV/ECS))
Courbe 1 : S_{tl}=0,06 ; Courbe 2 : S_{tl}=0,6 ; Courbe 3 : S_{tl}= 6
λ =1333, ζ=3750, P_e=10, N_d=0,0012, G=0,5

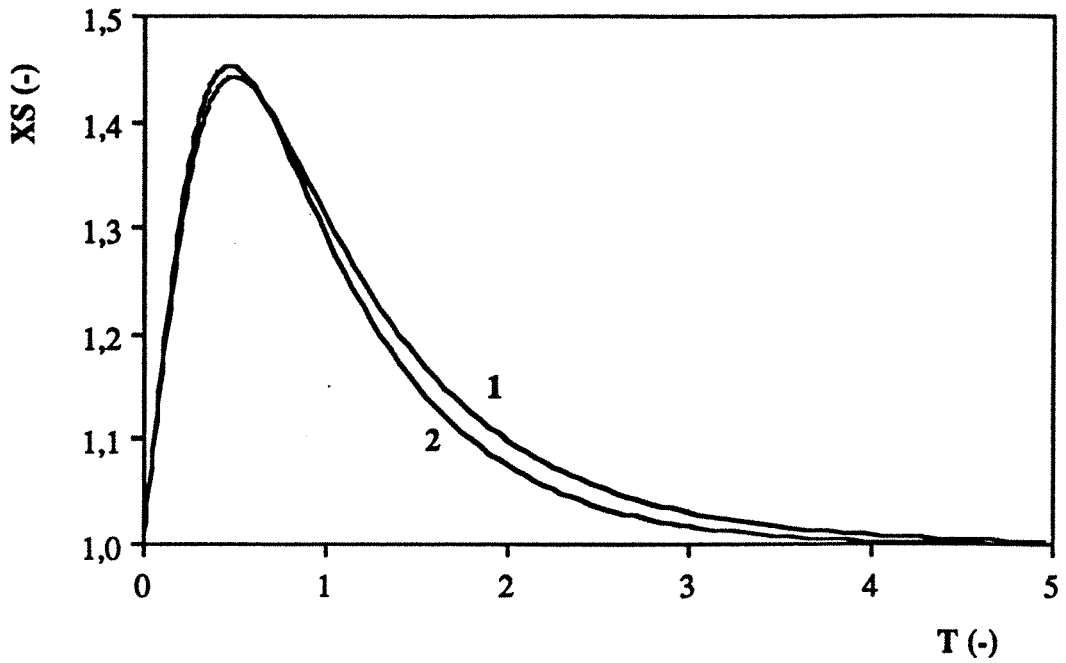


Figure 3.7.a : Effet de nombre P_e (ϕ : 298 --> 720 (mV/ECS))
Courbe 1 : P_e=10 ; Courbe 2 : P_e=500
λ =1333, ζ=3750, P_e=10, S_{tl}=0,6, N_d=0,0012, G=0,5

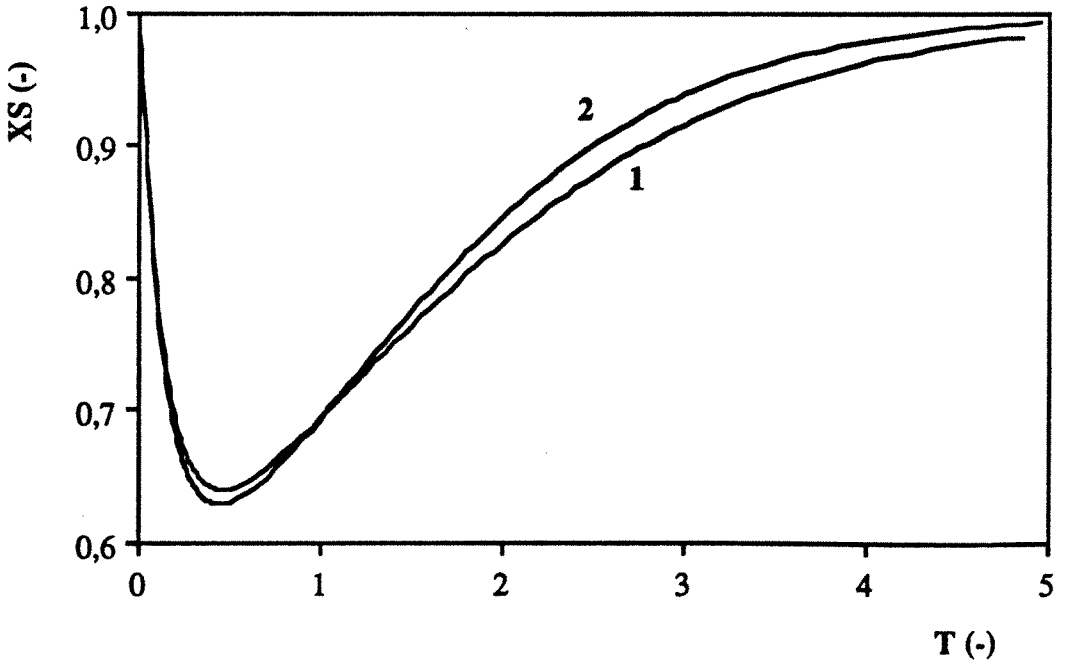


Figure 3.7.b : Influence du nombre P_e (ϕ : 720 --> 298 (mV/ECS))
Courbe 1 : P_e=10 ; Courbe 2 : P_e=500
λ = 1333, ζ=3750, P_e=10, S_{tl}=0,6, N_d=0,0012, G=0,5

3.5.4 Conclusion sur l'influence des paramètres

On considérera seulement les pics. Des conclusions similaires s'appliquent aux vallées.

1. L'effet de la courbure des isothermes (non-linéarité) est faible. (on l'a vu avec le modèle d'équilibre) car les trajets sur les isothermes mis en jeu dans le pic sont courts. Ces trajets sont donc peu non-linéaires même si les isothermes dans leur ensemble sont très non-linéaires. L'effet dispersif sur le pic, et compressif sur la vallée, est masqué par la dispersion produite par tous les autres paramètres. Cet effet devrait devenir plus apparent si les isothermes étaient plus écartés.

2. La partie ascendante du pic, ou, plus précisémment la pente à l'origine, est entièrement contrôlée par le nombre G. Le pic sera d'autant moins dispersé que G est petit.

3. Toute résistance au transfert de matière disperse le pic et donc diminue la concentration maximale.

4. La dispersion axiale n'est pas un paramètre dominant, ce qui est plutôt inhabituel en chromatographie. Il affecte peu la concentration maximale du pic. (l'effet sera d'autant plus faible que le maximum sort tôt).

Comme pour toute étude numérique, ces conclusions ne sont strictement valables que dans les intervalles des valeurs des paramètres étudiés.

3.6 EXPERIENCES ET DISCUSSION A L'AIDE DU MODELE

Dans cette section, nous allons étudier, d'une manière expérimentale, certains des aspects du comportement de l'électrode poreuse à lit fixe de charbon actif et tenter d'interpréter les résultats expérimentaux par le calcul numérique du modèle non-isopotentiel.

Le mode de fonctionnement est potentiostatique comme nous l'avons vu précédemment.

3.6.1 Conditions expérimentales

Le montage expérimental est le même que celui décrit au chapitre II. Nous avons effectué plusieurs expériences en tenant compte des conditions opératoires qui joueront un rôle important sur la variation de quantité d'ONP après l'échelon de potentiel. Les paramètres considérés pour ces expériences sont le débit d'alimentation, la concentration en électrolyte support (NaCl) et la longueur de l'électrode. La concentration d'alimentation est toujours 100 mg ONP/l. Les conditions sont présentées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Conditions des expériences d'électrosorption en lit fixe

expérience		longueur de l'électrode L (cm)	masse du charbon W (g)	concentration en électrolyte CNaCl (N)	débit Q (ml/min)	potentiel appliqué initial ϕ_i (mV)	final ϕ_f (mV)
1a	o1np1c1	1,9	1,5	0,2	2,76	302	720
1b	o1pn1c1	1,9	1,5	0,2	2,61	720	298
2a	o3np1c1	1,9	1,5	0,2	9,71	300	715
2b	o3pn1c1	1,9	1,5	0,2	9,52	715	295
3a	o2np1c2	1,9	1,5	0,5	5,72	302	701
3b	o2pn1c2	1,9	1,5	0,5	5,51	701	280
4a	o2np1c3	1,9	1,5	1,0	5,36	280	675
4b	o2pn1c3	1,9	1,5	1,0	5,47	675	288
5a	o2np1l2	5,1	4,0	0,5	6,60	316	715
5b	o2pn1l2	5,1	4,0	0,5	6,81	715	266

3.6.2 Résultats et Discussion

Les Figures 3.8 à 3.12 (pages 116 et suivantes) montrent la concentration réduite d'ONP (par rapport à 100 mg/l) mesurée dans l'effluent en fonction du temps comme réponse à l'échelon du potentiel entre les deux valeurs : 280 et 720 mV/ECS (environ) et la prédiction par le calcul numérique du modèle non-isopotentiel avec les conditions opératoires de chaque expérience.

En ce qui concerne la dépendance qualitative de l'électrosorption d'ONP en fonction du potentiel appliqué, les résultats expérimentaux montrent la même tendance pour toutes les expériences :

- l'échelon de potentiel de 280 à 720 mV/ECS engendre l'électrodésorption de l'ONP c'est à dire un pic de concentration.
- l'échelon de potentiel de 720 à 300 mV/ECS engendre l'électroadsorption de l'ONP c'est à dire une vallée de concentration.
- cette dépendance de l'électrosorption d'ONP sur le charbon actif est tout à fait en accord avec les isothermes d'électroadsorption déterminées précédemment en boucle fermée, aux deux potentiels.

Qualitativement encore, le modèle fournit des allures de courbes qui sont bien représentatives des résultats expérimentaux. Quantitativement, on peut noter que :

- la concentration maximale du pic expérimental est presque toujours légèrement supérieure à celle prévue par le modèle (sauf Figure 3.8.a : elles sont égales).
- la position temporelle de cette concentration est souvent légérement plus précoce que celle prévue par le modèle.
- ceci n'est pas nécessairement vrai pour les vallées.

On a intégré les courbes pour comparer les quantités d'ONP adsorbée et désorbée expérimentales et théoriques (Tableau 3.2). D'abord, pour les pics, le modèle estime la quantité désorbée à environ 8 % près en moyenne, ce qui est raisonnable. En général, il la sous-estime. Pour les vallées, la précision est moins bonne : à 18 % près en moyenne ; en général, le modèle surestime la quantité désorbée.

Ce moins bon accord pour les vallées peut s'expliquer en considérant que chaque vallée a été obtenue expérimentalement de façon consécutive à un pic ; or, les expériences conduisant à un pic ont été arrêtées avant que l'équilibre complet avec l'alimentation ne soit atteint (pour ne pas allonger considérablement des expériences déjà très longues; voir Tableau 3.2). Par conséquent, l'état initial pour une expérience conduisant à une vallée n'est pas strictement uniforme, contrairement au modèle. Ceci peut expliquer à la fois l'écart et sa direction sur la quantité désorbée.

Tableau 3.2 : Comparaison de la quantité d'ONP adsorbée et désorbée

	durée (hr)	expérience (A) (mg)	prédiction (B) (mg)	$\frac{\lvert B-A \rvert}{B}*100$ (%)	figure
1a	22,79	83,32	81,92	1,71	Fig.3.8.a
1b	40,78	117,79	92,46	27,39	Fig.3.8.b
2a	21,39	99,86	86,14	15,93	Fig.3.9.a
2b	22,59	72,03	82,71	12,91	Fig.3.9.b
3a	17,75	90,79	80,15	13,28	Fig.3.10.a
3b	20,42	65,55	79,27	17,31	Fig.3.10.b
4a	13,79	75,81	82,96	8,62	Fig.3.11.a
4b	21,39	88,54	91,95	3,71	Fig.3.11.b
5a	34,69	223,39	228,06	2,05	Fig.3.12.a
5b	36,24	162,37	243,17	33,23	Fig.3.12.b

Effet du débit de percolation (Figures 3.8 et 3.9) :

Les expériences 1a et 2a sont à la même normalité (donc même t_{dl}), mais le débit de la seconde est 3,5 fois plus élevé. Par conséquent, la valeur de G également. Comme cette valeur contrôle la partie ascendante du pic, on voit clairement sur les figures que le pic monte de façon beaucoup plus rapide dans l'expérience 1a (Figure 3.8.a).

En ce qui concerne la concentration maximale, beaucoup plus élevée à faible débit, la valeur de G suffirait à l'expliquer (voir les simulations Figure 3.4.a). Le nombre S_{tl} joue dans le même sens : un débit faible défavorise le transfert de matière externe mais augmente le temps de passage ; les valeurs de S_{tl} sont ainsi respectivement de 0,96 et 0,42 pour les expériences 1a et 2a, donc (voir simulation Figure 3.6.a) on a une concentration maximale plus élevée dans l'expérience 1a.

On a tracé également sur la Figure 3.8 les concentrations prévues par le modèle d'équilibre, c'est à dire les moins dispersées que l'on puisse obtenir (G très faible). La concentration maximum que l'on obtiendrait est de 1,62, la concentration minimum de 0,6, soit un facteur de séparation de 2,7. On voit sur la Figure 3.8.a que la dispersivité du front d'équilibre est très faible et, par conséquent, la non-linéarité de l'isotherme <u>ne contrôle pas</u> la dispersion du pic.

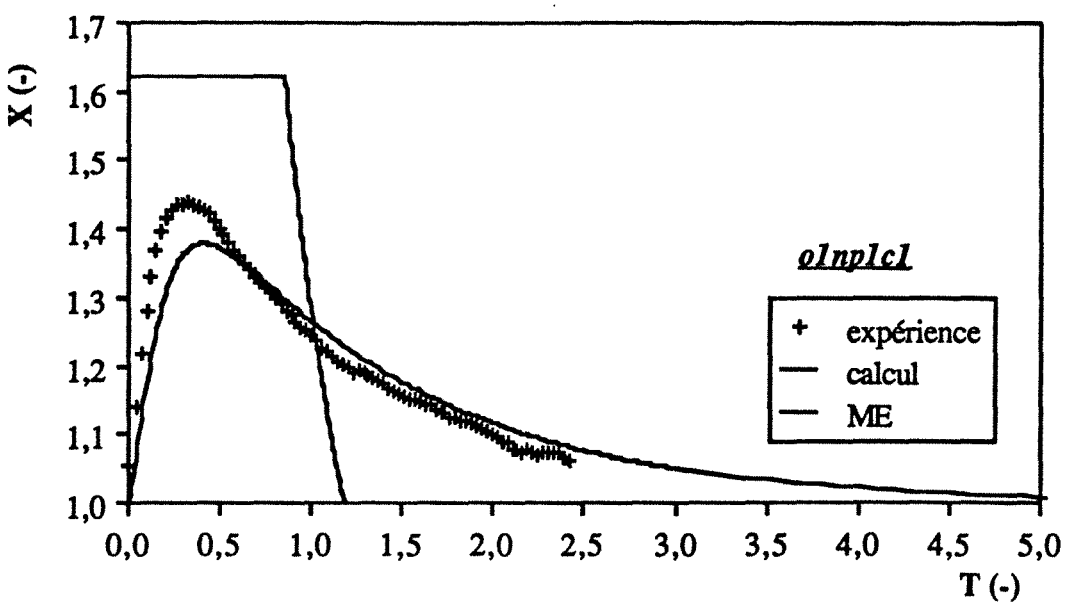


Figure 3.8.a : Réponse à l'échelon de 302 à 720 mV/ECS (expérience 1a)

v_i=0,0651 cm/sec, t_{st}=9,435 hr, t_{dl}=4,03 hr, G=0,427, S_{tl}=0,962, N_d=2,336 10^{-4}

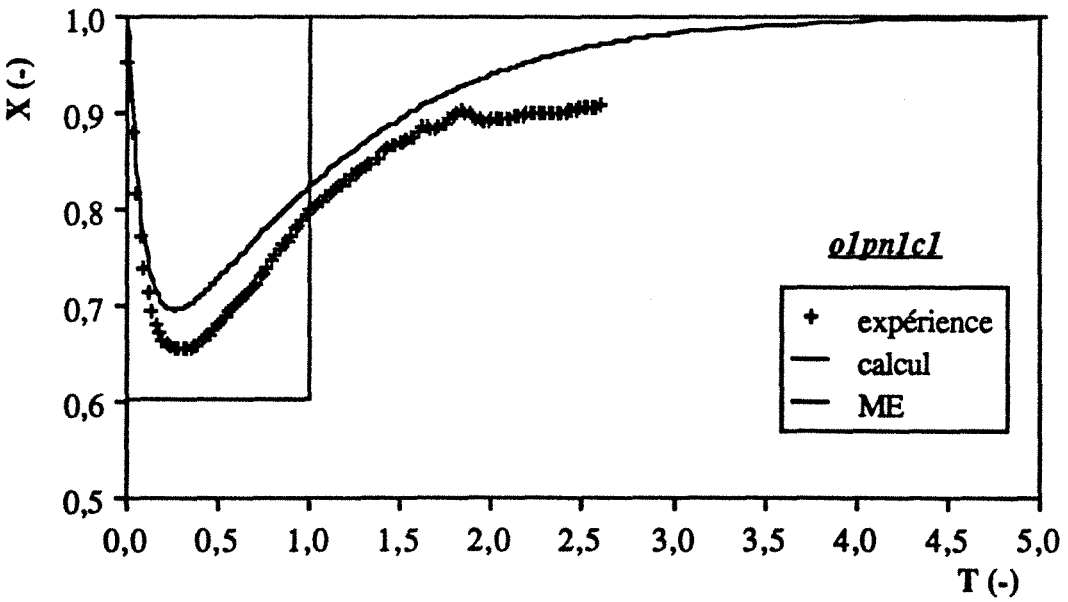


Figure 3.8.b : Réponse à l'échelon de 720 à 298 mV/ECS (expérience 1b)

v_i=0,0615 cm/sec, t_{st}=15,749 hr, t_{dl}=4,03 hr, G=0,256, S_{tl}=0,998, N_d=2,47 10^{-4}

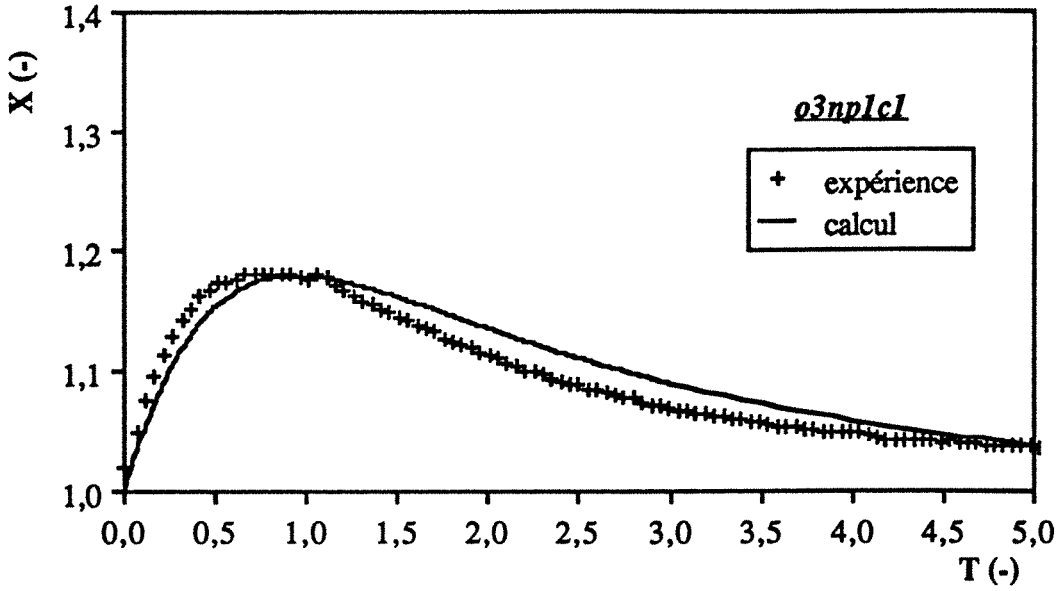


Figure 3.9.a : Réponse à l'échelon de 300 à 715 mV/ECS (expérience 2a)

v_i=0,2289 cm/sec, t_{st}=2,691 hr, t_{dl}=4,03 hr, G=1,498, S_{tl}=0,416, N_d=6,64 10^{-5}

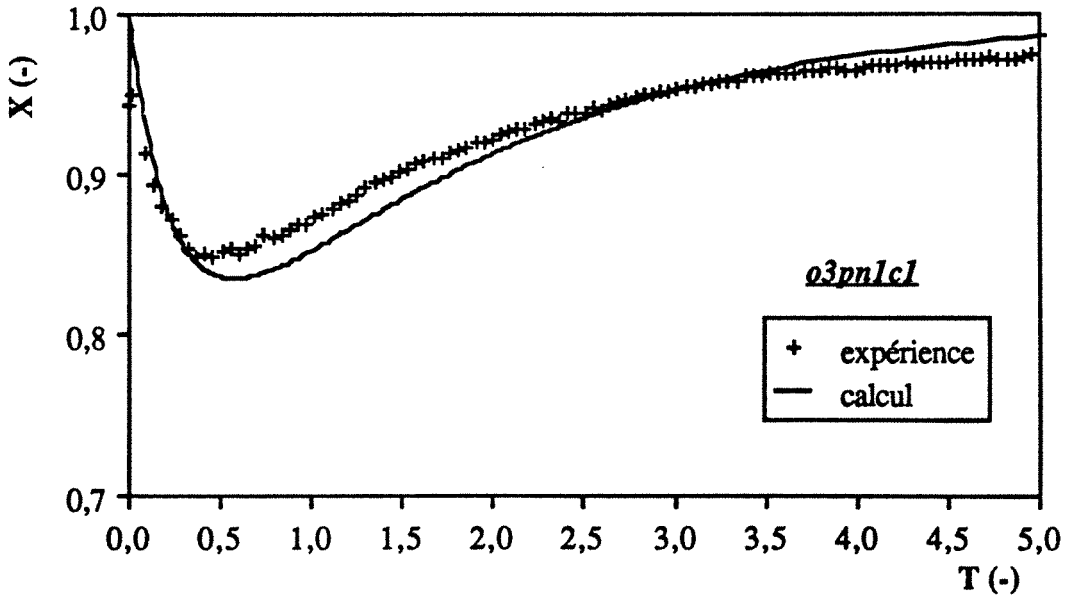


Figure 3.9.b : Réponse à l'échelon de 715 à 295 mV/ECS (expérience 2b)

v_i=0,2245 cm/sec, t_{st}=4,316 hr, t_{dl}=4,03 hr, G=0,934, S_{tl}=0,421, N_d=6,77 10^{-5}

Effet de la concentration en électrolyte (Figures 3.10 et 3.11)

La concentration en électrolyte modifie la conductivité laquelle n'affecte que le nombre G, par l'intermédiare de t_{dl}.

Comparons les expériences 3 et 4 (Figures 3.10.a et 3.11.a) pour lesquelles le débit est quasiment le même. La concentration est doublée de l'une à l'autre (0,5 N et 1 N) et le nombre G diminue de 0,45 à 0,3. On peut examiner en effet que le pic expérimental monte plus rapidement sur la Figure 3.10.a que sur la Figure 3.11.a. Toutefois la différence est faible, comme le montre également le modèle. Dans l'ensemble, les deux pics sont peu différents bien qu'il y ait une grande variation de normalité de l'électrolyte.

Comparons maintenant les expériences 1 et 3 (Figures 3.8 et 3.10). Les valeurs de G sont sensiblement les mêmes (0,427 et 0,45 : on voit d'ailleurs que le pic expérimental Figure 3.8.a est légèrement plus pentu à l'origine). La concentration maximale du pic est nettement supérieure pour l'expérience 1. Ceci doit être attribué aux nombres S_{tl} et N_d beaucoup plus élevés à cause du débit plus faible agissant sur le temps de passage.

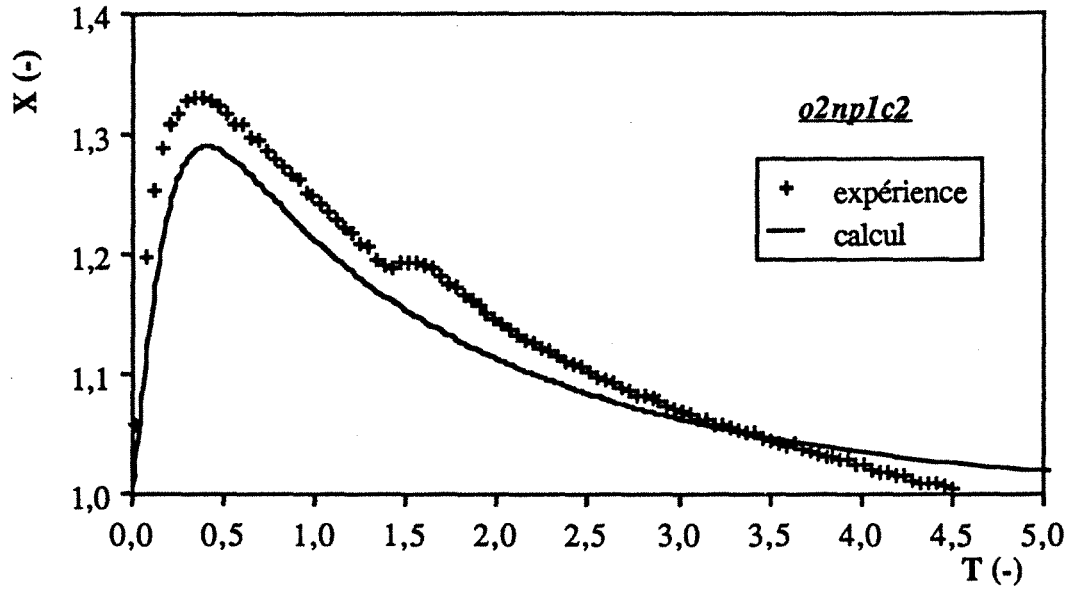


Figure 3.10.a : Réponse à l'échelon de 302 à 701 mV/ECS (expéience 3a)

v_i=0,1349 cm/sec, t_{st}=4,623 hr, t_{dl}=2,08 hr, G=0,45, S_{tl}=0,592, N_d=1,127 10^{-4}

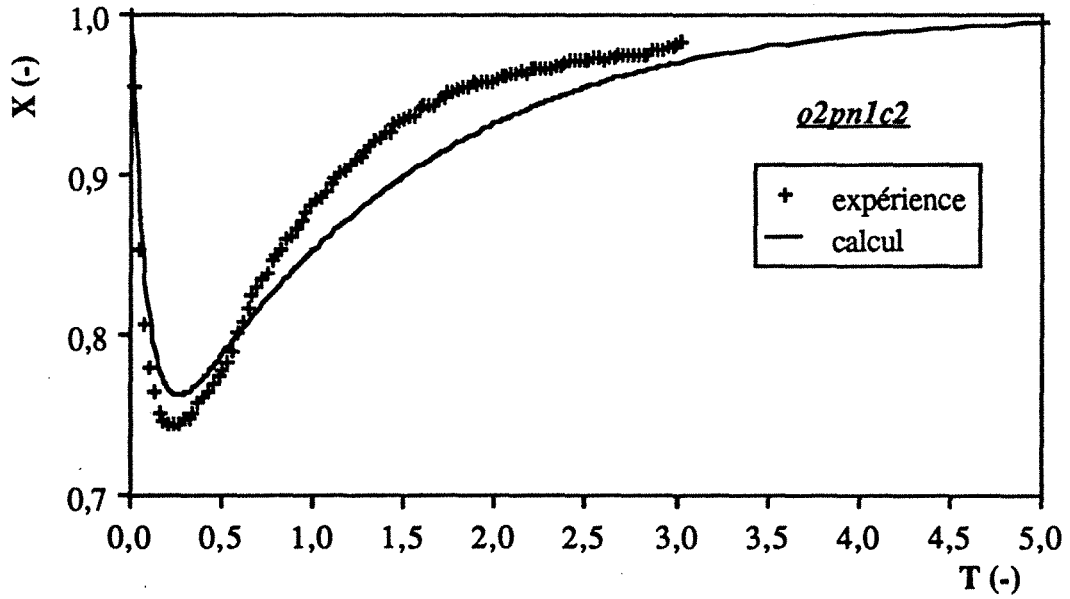


Figure 3.10.b : Réponse à l'échelon de 701 à 280 mV/ECS (expérience 3b)

v_i=0,1299 cm/sec, t_{st}=7,476 hr, t_{dl}=2,08 hr, G=0,278, S_{tl}=0,606, N_d=1,17 10^{-4}

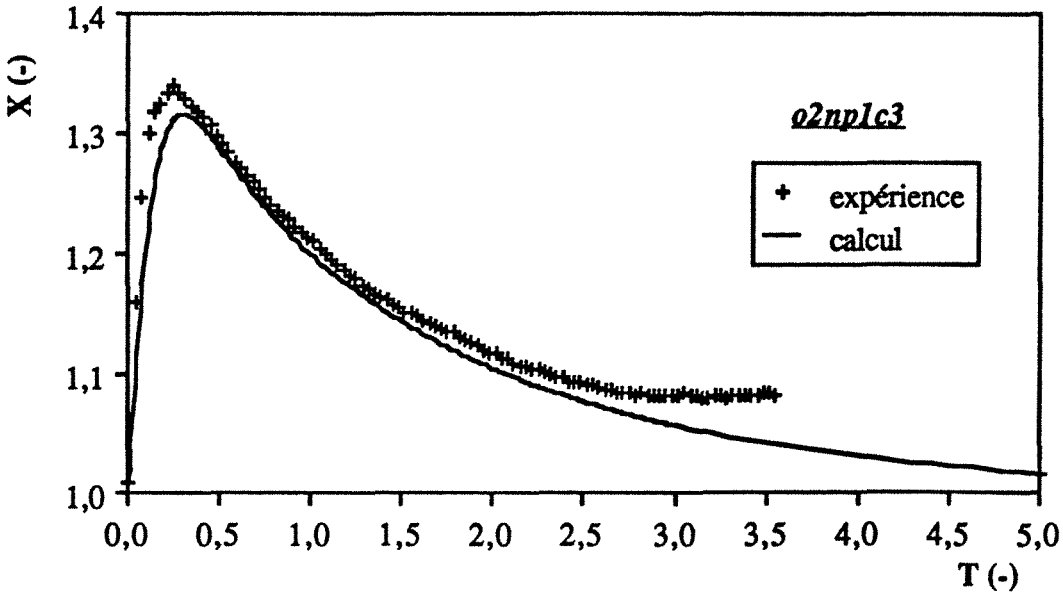


Figure 3.11.a : Réponse à l'échelon de 280 à 675 mV/ECS (expérience 4a)

v_i=0,1263 cm/sec, t_{st}=4,995 hr, t_{dl}=1,5 hr, G=0,3, S_{tl}=0,618, N_d=1,203 10^{-4}

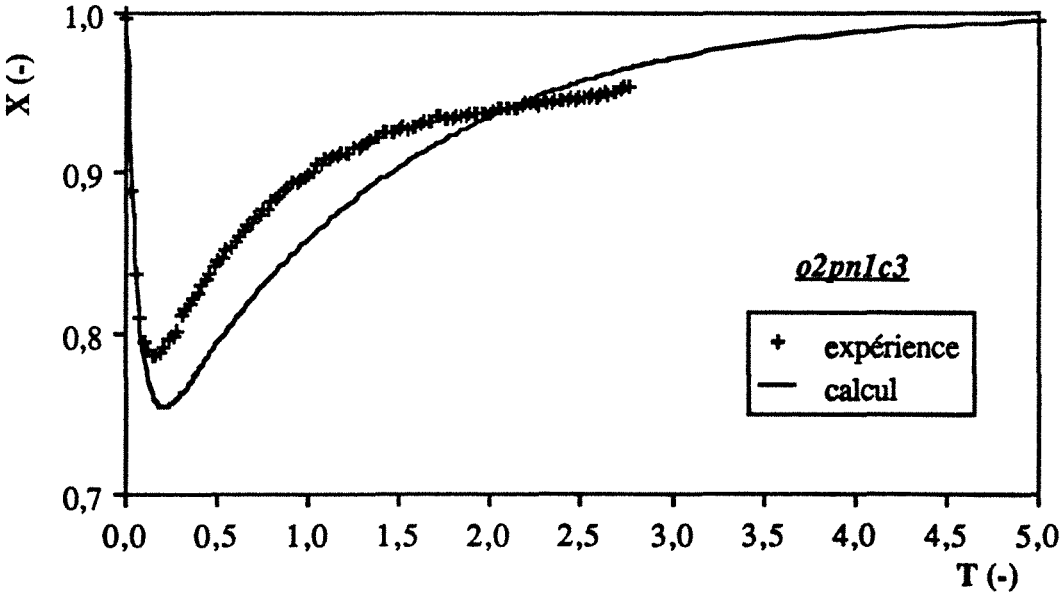


Figure 3.11.b : Réponse à l'échelon de 675 à 288 mV/ECS (expérience 4b)

v_i=0,1289 cm/sec, t_{st}=7,417 hr, t_{dl}=1,5 hr, G=0,202, S_{tl}=0,609, N_d=1,179 10^{-4}

Effet de la longueur de l'électrode (Figures 3.10 et 3.12) :

Les Figures 3.12.a et b présentent les concentrations d'effluent pour le lit de 5,1 cm de longueur. On voit tout de suite que l'accord du calcul par le modèle avec le résultat d'expérience n'est très pas satisfaisant. On peut noter que la quantité désorbée est bien prévue (Tableau 3.2) mais la valeur de G expérimentale serait plus faible que la valeur théorique.

Comparons les expériences 3 et 5 (Figures 3.10 et 3.12) qui sont à la même normalité et à des débits voisins.

Etant donné que t_{dl} s'accroit proportionnellement au carré de la longueur (L^2) et que t_{st} s'accroit proportionnellement à L, le nombre G augmente donc proportionnellement à L. Expérimentalement il augmenterait moins vite. Si l'on attribue cet écart à la façon dont varie t_{dl} avec L, ce qui est probable (t_{st} ne peut pas a priori être mis en cause), le potentiel se propagerait plus vite que prévu par le modèle.

On voit également pour ces deux expériences (Figure 3.10.a et 3.12.a) que les concentrations maximales sont sensiblement égales, tant théoriquement qu'expérimentalement. L'influence de G seul diminuerait cette concentration pour la grande électrode. Mais les nombres S_{tl} et N_d augmentent à cause de l'accroissement du temps de passage ; l'influence relative des résistances au transfert de matière est donc minorée.

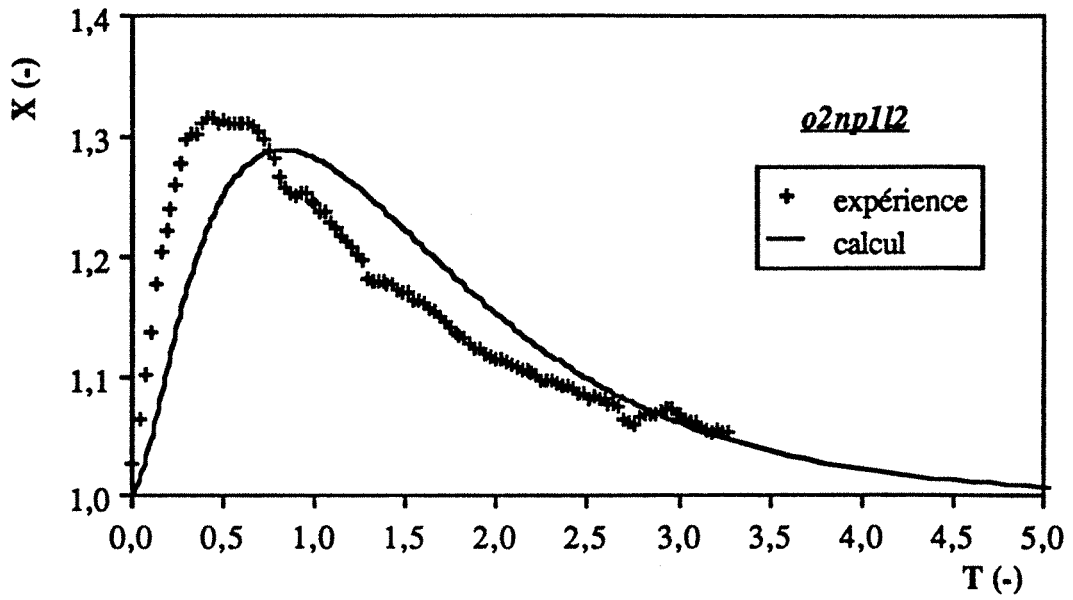


Figure 3.12.a : Réponse à l'échelon de 316 à 715 mV/ECS (expérience 5a)

v_i=0,1556 cm/sec, t_{st}=10,62 hr, t_{dl}=15,02 hr, G=1,414, S_{tl}=1,443, N_d=2,622 10^{-4}

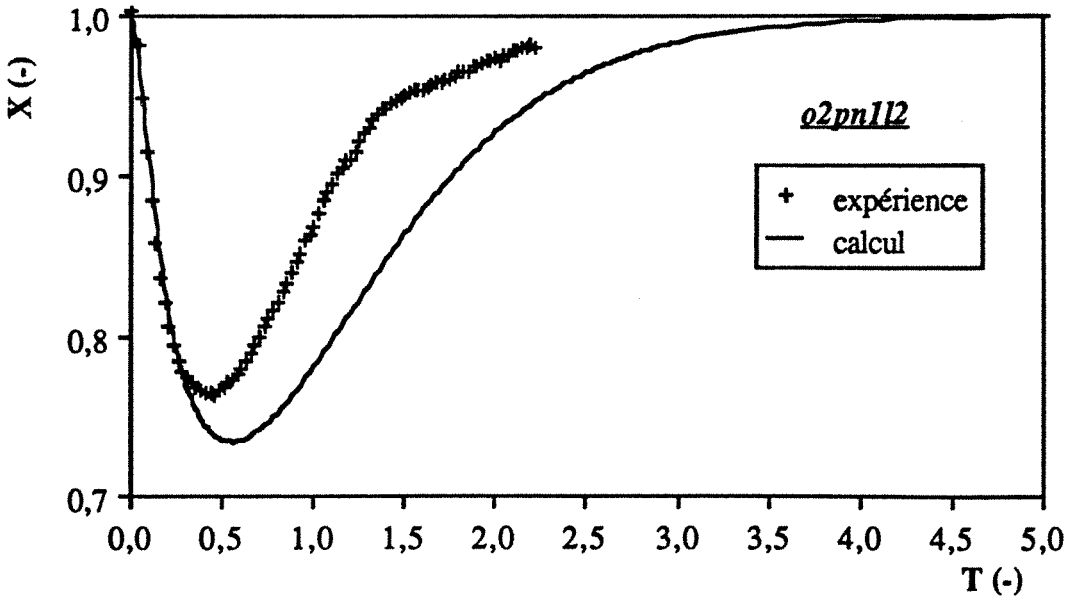


Figure 3.12.b : Réponse à l'échelon de 715 à 266 mV/ECS (expérience 5b)

v_i=0,1606 cm/sec, t_{st}=16,35 hr, t_{dl}=15,02 hr, G=0,918, S_{tl}=1,414, N_d=2,541 10^{-4}

3.7 CONCLUSIONS

Nous avons montré expérimentalement, de façon très nette, qu'une variation de potentiel appliquée à un lit fixe de charbon actif permet de moduler la concentration d'un soluté adsorbable.

L'étude réalisée tant théorique qu'expérimentale permet une bonne compréhension de la dynamique d'électrosorption dans le lit fixe.

L'effet de la courbure des isothermes (non-linéarité) est faible : l'effet dispersif sur le pic, et compressif sur la vallée est masqué par la dispersion produite par les limitations cinétiques et la dispersion hydrodynamique.

Quatres paramètres majeurs (G, S_{tl}, N_d et P_e) influencent, de façon différente, la variation des concentrations. Le nombre G est l'un des plus sensibles. Ce paramètre dépend notamment de la concentration de l'électrolyte support, de la longueur de colonne et du débit d'alimentation. Nous soulignerons les points suivants :

- une petite valeur de G favorise le facteur de séparation,

- la concentration en électrolyte n'est pas aussi déterminante sur le facteur de séparation maximal qu'on aurait pu le penser à priori. Travailler à relativement faible concentration en électrolyte est possible à condition de diminuer le débit : le meilleur résultat est celui de l'expérience 1 (Figure 3.8). Ceci est important si on envisage par exemple des opérations de concentration/dilution de polluants dont les solutions ne sont pas nécessairement très salines.

L'opération cyclique en une seule colonne montre clairement une faisabilité d'utilisation de l'électrosorption pour la concentration/dilution d'un soluté, si la dépendance du potentiel sur la capacité d'adsorption est suffisante.

CHAPITRE IV

ELECTROADSORPTION CYCLIQUE EN ZONES

4.1 INTRODUCTION

Nous avons étudié dans le chapitre III une opération effectuée avec une seule colonne d'électrosorption : désorption suivie par adsorption en balayant un intervalle de potentiel électrique. Le taux de séparation d'ONP sur charbon actif n'est pas très important, car la différence de la capacité d'adsorption est peu élevée entre les deux potentiels. Cependant, pour des isothermes d'électrosorption déterminées, la séparation pourrait s'améliorer par la mise en œuvre de deux ou de plusieurs colonnes en série, fonctionnant cycliquement. Nous allons maintenant rappeler le principe de tels procédés.

4.1.1 Adsorption Cyclique en Zone (ACZ)

L'Adsorption Cyclique en Zone (ACZ) a été inventée par Pigford et al. [1-3] et la connaissance de base de cette technique a été étudiée en détail pour s'appliquer généralement à la séparation cyclique. Gupta et Sweed [4] ont également développé l'application de la théorie de l'équilibre à l'adsorption cyclique en zone pour le cas d'isotherme linéaire.
L'adsorption cyclique en zone (Figure 4.1 : page 126) utilise le principe d'une variation périodique d'une force motrice thermodynamique (température, pH ou force ionique) à un système constitué de plusieurs colonnes (ou zones) en série.

Dans la plupart des cas, la température est utilisée comme force motrice de la séparation et deux modes principaux de mise en œuvre sont employés :

- le mode **direct** : la colonne est chauffée ou refroidie "directement", à l'aide d'une circulation dans une jaquette, d'une manière périodique,
- le mode à **onde progressive** : le fluide entrant dans la colonne est chauffé ou refroidi périodiquement par un échangeur de chaleur.

La séparation est produite par la variation de la température qui fait varier la quantité adsorbée sur le solide dans chaque colonne. Par conséquent, il existe une variation périodique de la composition de l'effluent dans chaque colonne. Si cette variation cyclique est en phase avec la variation périodique de température, elle sera amplifiée de colonne en colonne. Ce procédé a l'avantage d'un fonctionnement continu : on peut obtenir le flux enrichi et appauvri en soluté d'une manière périodique.

4.1.2 Pompage Paramètrique

L'adsorption cyclique en zones est une transposition spatio-temporelle du pompage paramètrique dont l'invention par Wilhelm et Sweed [5] est d'ailleurs très légèrement antérieure.

Le pompage paramètrique (Figure 4.2) consiste à percoler une solution dans une colonne, alternativement dans un sens puis dans l'autre, et à changer, en phase, la valeur de la force motrice (en général la température). Il existe deux modes : direct et récupératif (ce dernier, consacré par l'usage, est analogue au mode à onde progressive de l'ACZ). Le système fonctionne avec deux réservoirs, chaque réservoir recevant l'effluent durant un demi-cycle afin de le réinjecter en sens inverse au demi-cycle suivant. Le système évolue à partir d'un état initial vers un état cyclique stationnaire, la séparation augmentant en général avec le nombre de cycles. Dans sa version "batch", ou fermée pour la matière, il n'y a ni alimentation, ni soutirages.

Il existe de nombreuses versions "ouvertes" avec une alimentation et deux soutirages, appauvri et enrichi en soluté(s), comme pour la distillation à reflux partiel (la version "batch" s'apparente à la distillation à reflux total). Grévillot [6 - 10] a effectué une revue exhaustive de ces procédés. On trouvera également de larges développements dans l'ouvrage de Wankat [11 - 13].

On peut dire que la séparation est **spatiale** en pompage paramètrique (elle existe entre les deux extrémités de la colonne) tandis qu'elle est **temporelle** en ACZ (elle existe dans le temps à la sortie de la $n^{ème}$ zone). On peut montrer que, dans certains cas (notamment de déphasage et avec isotherme linéaire), la séparation croît exponentiellement avec le **nombre de cycles** en pompage paramètrique et avec le **nombre de zones** en ACZ, ce qui justifie au moins partiellement l'analogie spatio-temporelle entre les deux procédés.

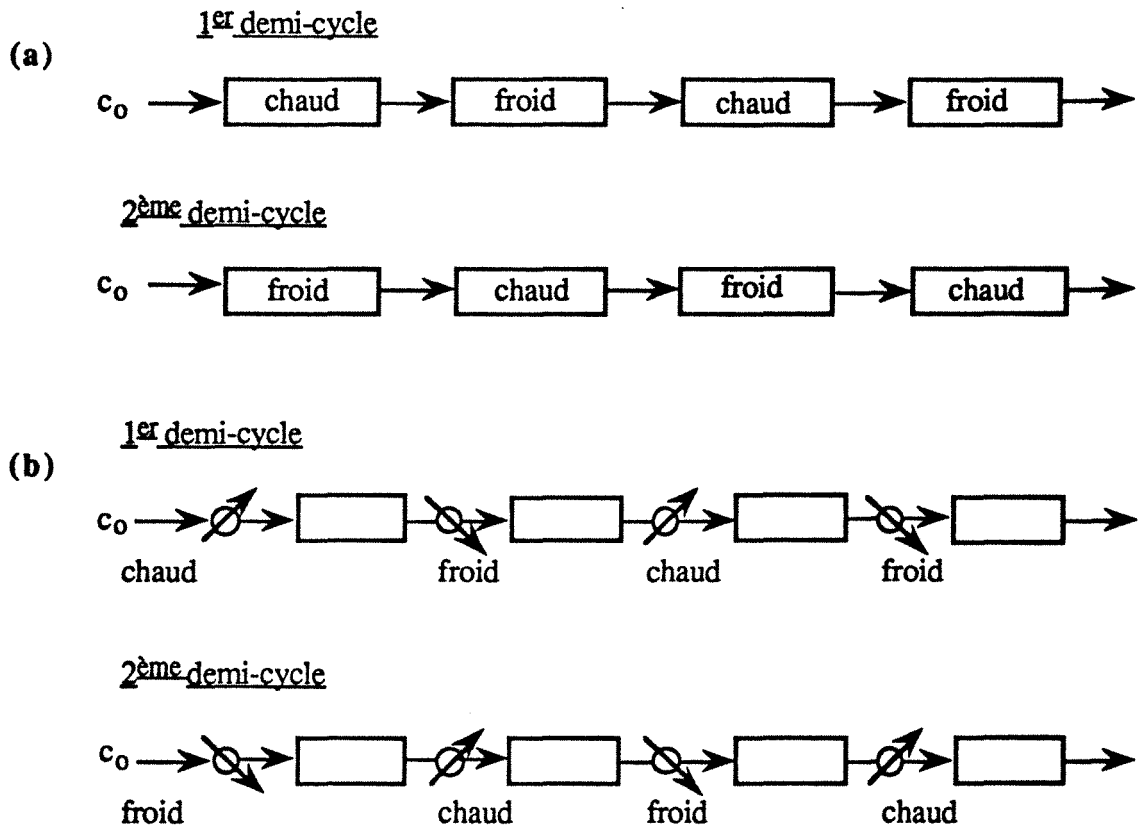


Figure 4.1 : Principe de l'Adsorption Cyclique en Zones : (a) mode direct ; (b) mode progressif

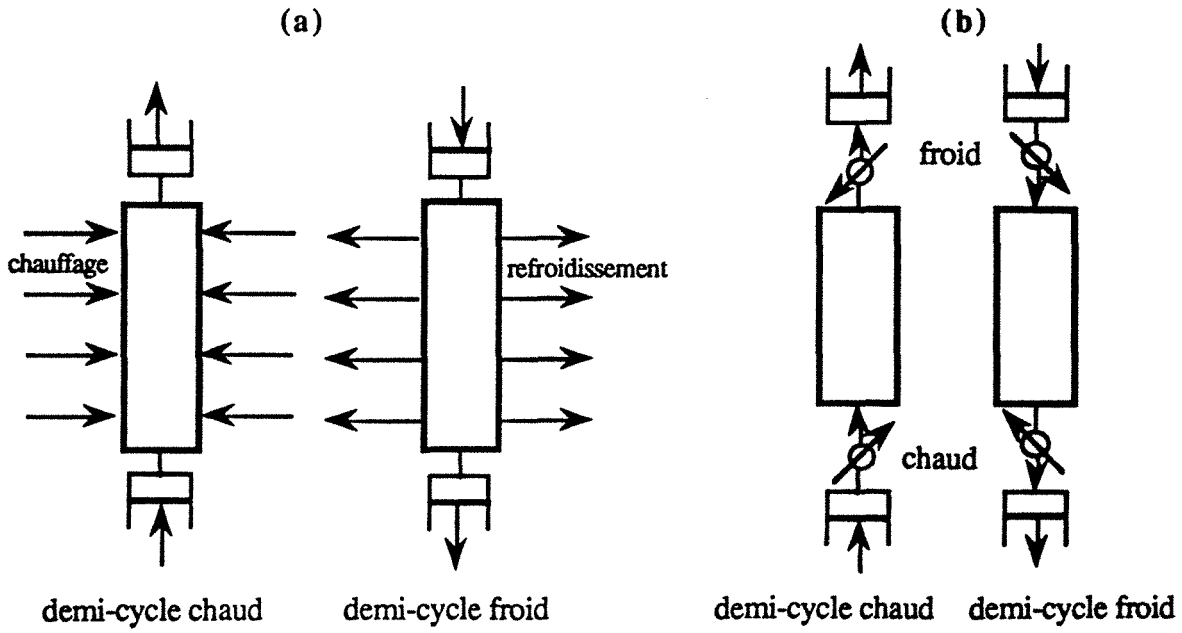


Figure 4.2 : Principe du Pompage Paramètrique (batch) : (a) mode direct ; (b) mode récupératif

4.1.3 Electrosorption cyclique en zones (ECZ)

Il serait donc intéressant et original d'étudier un système constitué de plusieurs colonnes d'électrosorption en série. C'est essentiellement ce que nous allons nous attacher à faire dans ce qui suit, à l'aide de simulations. Nous ne considérerons pas dans ce mémoire, le pompage paramètrique, bien qu'il n'y ait pas de difficultés particulières à le simuler.

Par conséquent, une **première partie** de ce chapitre considérera deux systèmes de trois et neuf colonnes en série ainsi qu'une étude des paramètres opératoires tels que le temps de demi-cycle, le temps caractéristique de charge et le nombre de colonnes.

Dans la **deuxième partie** de ce chapitre, nous traiterons par la méthode numérique, deux modes de fonctionnement différents : à co-courant et à contre-courant.

En effet, dans le mode à onde progressive de l'ACZ, la propagation de la force motrice (température, pH, force ionique) est couplée à celle du soluté puisque elles ont le même fluide **vecteur**. Avec le potentiel électrique, on dispose d'un degré de liberté supplémentaire : la position de l'électrode de référence. Si celle-ci est située près de l'entrée de la colonne, l'onde de potentiel se développera de l'entrée vers la sortie, c'est à dire dans le même sens que l'écoulement: à **co-courant**. Si elle est située près de la sortie, l'onde de potentiel se développera à **contre-courant** de l'écoulement. Ce sont ces deux modes originaux de changement d'isotherme que nous étudierons.

Principe

La Figure 4.3 illustre l'opération cyclique avec trois colonnes. Une solution de concentration constante en ONP est pompée pendant toute opération dans la première colonne et le flux sortant d'une colonne est envoyé directement à la colonne suivante.
Supposons qu'à l'instant initial (T=0), les colonnes I et III sont saturées avec la solution d'alimentation (X=1) au potentiel d'électroadsorption (Φ_A) et que la colonne II est saturée avec la solution d'alimentation (X=1) mais au potentiel d'électrodésorption (Φ_D). La concentration dans l'effluent de la colonne III est égale à celle de l'alimentation.

Une opération cyclique est possible par la modulation du potentiel de chaque colonne. Pour cela, on applique l'échelon de potentiel électrique de Φ_A à Φ_D aux colonnes I et III, et de Φ_D à

Φ_A à la colonne II. Ceci constitue le premier demi-cycle, de durée t_c. Ensuite on inverse tous les potentiels de consigne. On applique donc les échelons: de Φ_D à Φ_A aux colonnes I, III et de Φ_A à Φ_D à la colonne II. Ceci constitue le deuxième demi-cycle de durée t_c.

On répète ensuite de tels cycles autant de fois qu'on le désire.

Remarque: On considère dans ce texte des durées égales (t_c)pour les deux demi-cycles, mais ceci n'est pas indispensable. On peut même peut-être tirer avantage de durées inégales, notamment avec des isothermes non-linéaires.

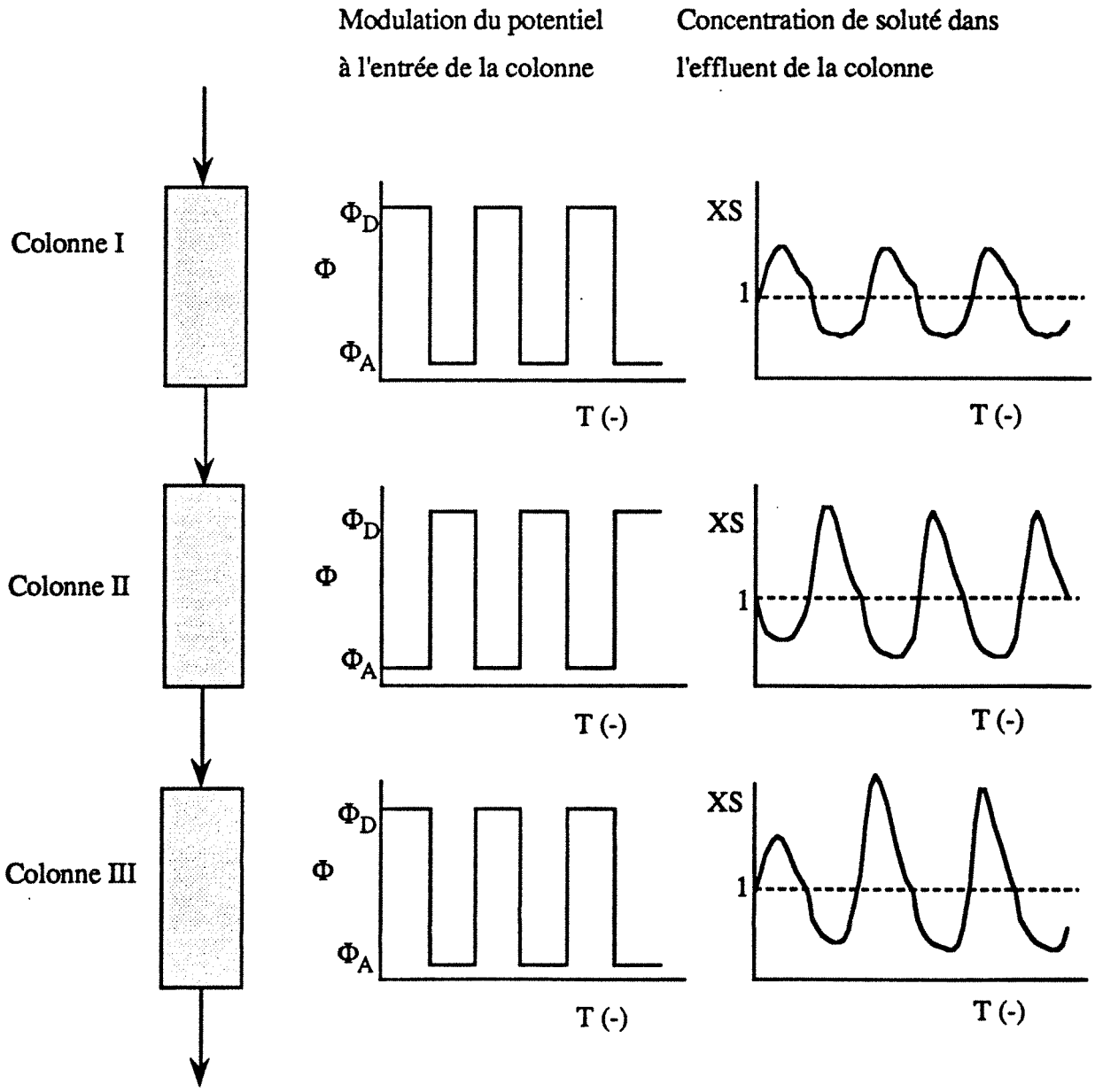


Figure 4.3 : Principe de l'Electrosorption Cyclique en Zones

4.2 ECZ : MODE A CO-COURANT

4.2.1 Mise sous forme adimensionnelle des équations du système

Lors de l'étude numérique avec une seule colonne d'électrosorption, nous avons tenu compte des cinétiques interne et externe. Pour le système d'ECZ également, le modèle complet incluant les effets de la dispersion axiale ainsi que les deux cinétiques de transfert de matière serait utile pour obtenir une description plus réelle de la séparation. Cependant la résolution de ce modèle sophistiqué dans le cas de plusieurs colonnes nécessitera un temps de calcul très important. Par contre elle ne modifiera pas beaucoup le comportement qualitatif de l'opération cyclique en zones par rapport à un modèle plus simple.

Pour ces deux raisons, nous allons simplifier le modèle du système, en disant que l'équilibre local est établi entre les phases solide-liquide en tout point et à tout instant, c'est à dire que le transfert de matière est infiniment rapide. On prendra en compte la dispersion axiale : ainsi, ce qu'on entend ici par "modèle d'équilibre" n'a pas tout à fait le même sens que celui utilisé habituellement en chromatographie, qui est sans dispersion axiale.

Les effets des cinétiques de transfert de matière tendent en général à diminuer les séparations dans une seule colonne. On peut penser qu'il en est de même sens dans l'ECZ, sans toutefois pouvoir l'affirmer car on met en jeu dans cette configuration des phénomènes de résonance qu'il est difficile d'appréhender. On est ainsi conduit à considérer que le modèle d'équilibre <u>indiquerait la séparation maximale</u> que l'on peut obtenir, ce qui est une information importante.

On definira les variables adimensionnelles suivantes :

$$\Phi = \frac{\phi-\phi_A}{\phi_D-\phi_A}, \qquad X = \frac{c}{c_o}, \qquad Y = \frac{q}{q_o}, \qquad Z = \frac{z}{L}, \qquad T = \frac{t}{t_c}$$

$$t_{dl} = \frac{\rho_c S_{BET} C_d L^2}{\kappa_e}, \quad t_p = \frac{L}{v_i}, \qquad \zeta = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\rho_a q_o}{c_o 10^{-3}}, \qquad P_e = \frac{L v_i}{D_a}$$

Notons que l'on considèrera que toutes les colonnes ont la même longueur L.

équation de bilan matière :

$$\frac{\partial X}{\partial T} + \frac{t_c}{t_p}\frac{\partial X}{\partial Z} + \zeta\frac{\partial Y}{\partial T} = \frac{t_c}{t_p}\frac{1}{P_e}\frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} \tag{4.1}$$

distribution de potentiel dans l'électrode :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{t_c}{t_{dl}}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial Z^2} \tag{4.2}$$

isotherme d'adsorption en fonction du potentiel électrique :

$$Y = \frac{K(\Phi)}{K(0)}\frac{c_o^{\beta(\Phi)}}{c_o^{\beta(0)}} X^{\beta(\Phi)} \tag{4.3}$$

avec K(0) et $\beta(0)$: coefficients des isothermes d'équilibre au potentiel d'électroadsorption ($\phi = \phi_A$ ou $\Phi = 0$)

corrélation des coefficients des isothermes en fonction du potentiel :

$$K(\Phi) = (114{,}567 - 0{,}07865\cdot\phi_A) - 0{,}07865\ (\phi_D-\phi_A)\cdot\Phi \tag{4.4}$$

$$\beta(\Phi) = (0{,}314 + 1{,}186\ 10^{-4}\cdot\phi_A) + 1{,}186\ 10^{-4}\ (\phi_D-\phi_A)\cdot\Phi \tag{4.5}$$

4.2.2 Conditions initiales et aux limites

Conditions initiales :

A l'instant initial on considérera que les trois colonnes sont saturées avec une solution de concentration réduite constante (X=1), ce qui entre dans la colonne I, et que les colonnes I et III sont en adsorption et la colonne II en désorption. Alors,

A T = 0 : X = 1 pour tout Z en colonnes I, II et III

$\Phi = 0$ ($\phi = \phi_A$) pour tout Z en colonnes I, III

$\Phi = 1$ ($\phi = \phi_D$) pour tout Z en colonne II

Conditions aux limites en Z = 0 :

Une solution de concentration réduite constante (X = 1) est envoyée dans la colonne I au cours de toute l'opération cyclique, tandis que le flux sortant des colonnes I et II sont directement envoyés aux colonnes II et III respectivement. Si il n'y a pas de temps de retard entre deux colonnes, la composition qui varie avec le temps à la sortie d'une colonne devient donc la condition aux limites à l'entrée de la colonne suivante. Alors,

$$\left.\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_{Z=0} = Pe\,[X_{Z=0} - 1] \qquad \text{pour la colonne I}$$

$$\left.\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_{Z=0} = Pe\,[X_{Z=0} - XS(I)] \qquad \text{pour la colonne II}$$

$$\left.\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_{Z=0} = Pe\,[X_{Z=0} - XS(II)] \qquad \text{pour la colonne III}$$

où XS(i) est la concentration réduite en sortie de colonne i.

Compte tenu du mode à co-courant, le balayage périodique de potentiel électrique s'effectue à l'entrée de chaque colonne entre un intervalle de deux valeurs ($\Phi = 0$ et $\Phi = 1$).

Pendant le premier demi-cycle :

$\Phi = 1$ ($\phi = \phi_D$) pour les colonnes I, III

$\Phi = 0$ ($\phi = \phi_A$) pour la colonne II.

Pendant le deuxième demi-cycle :

$\Phi = 0$ ($\phi = \phi_A$) pour les colonnes I, III

$\Phi = 1$ ($\phi = \phi_D$) pour la colonne II.

On ne considérera que le cas où les deux demi-cycles ont des durées égales : t_c.

Conditions aux limites en Z = 1 :

A la sortie de la colonne, le calcul des dérivées spatiales se fait par l'approximation des différences finies non-centrées à deux points, donc il suffit d'écrire pour les concentrations :

$$\left.\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_{Z=1} = \text{finie} \qquad \text{pour les colonnes I, II et III.}$$

Pour le potentiel électrique, le calcul des dérivées spatiales se fait par l'approximation des différences finies centrées à trois points. Donc,

$$\left.\frac{\partial \Phi}{\partial Z}\right)_{Z=1} = 0 \qquad \text{pour les colonnes I, II et III.}$$

4.2.3 Résultats du calcul numérique et discussion

Les paramètres qui peuvent être considérés dans les équations du système ECZ sont la vitesse de la distribution de potentiel électrique, la longueur de la colonne, le nombre de colonnes, le débit d'alimentation et le type d'isotherme d'adsorption. De plus, l'état de la colonne au moment où se réalise un balayage de potentiel sera important sur la séparation cyclique : ceci étant lié au temps de demi-cycle, ce temps est une clé importante dans l'opération cyclique en zone, permettant d'obtenir plus ou moins de résonance, c'est à dire d'amplification de la séparation. Dans cette étude, nous fixerons les isothermes et les corrélations de leurs coefficients en fonction du potentiel. Nous prendrons en considération les trois paramètres : le temps de demi-cycle, le temps caractéristique de charge et le nombre de zones.

Pour tous les calculs, nous avons introduit dans les équations du système les valeurs numériques suivants :

- débit d'alimentation, Q	:	5,512	(ml/mn)
- potentiel d'électroadsorption, ϕ_A	:	280	(mV/ECS)
- potentiel d'électrodésorption, ϕ_D	:	701	(mV/ECS)
- concentration d'alimentation, c_0	:	100	(mg/l)

4.2.3.1 Influence du temps de demi-cycle :

On a étudié l'influence de t_c pour deux longueurs de colonnes différentes : 1,9 cm et 14 cm. Les temps caractéristiques de charge sont donc différents :

$L = 1{,}9$ cm $\quad t_{dl} = 2{,}32$ hr
$L = 14$ cm $\quad t_{dl} = 125{,}78$ hr.

Les Figures 4.4.a-e présentent la variation de concentration dans l'effluent de chaque colonne en fonction du temps réduit t/t_c pour différentes valeurs de t_c, et pour $L = 1{,}9$ cm. Considérons la Figure 4.4.a où le temps de demi-cycle ($t_c = 32{,}49$ hr) est beaucoup plus grand que le temps caractéristique de charge de la colonne ($t_{dl} = 2{,}32$ hr).
L'examen du premier demi-cycle montre que la concentration de l'effluent passe par un maximum pour la colonne I, par deux extrema pour la colonne II, par trois extrema pour la colonne III : étant donnée que la colonne I se comporte toujours indépendamment, la variation de concentration de la colonne I est identique à celle de l'opération d'une seule colonne que nous avons vue dans le chapitre III ; pour la colonne II, qui est en adsorption, le premier extremum (vallée) est dû au changement d'isotherme par rapport à l'état initial (équilibre de désorption) changement qui se produit rapidement car t_{dl} est petit, tandis que le deuxième extremum (pic) est dû principalement à la condition d'entrée, à savoir le pic provenant de la première colonne (avec une concentration maximale plus faible due à l'adsorption dans la colonne II) ; pour la colonne III, le premier pic est dû au changement d'isotherme, tandis que la vallée et le pic suivant sont dus aux conditions d'entrée, à savoir l'effluent de colonne II.
A la fin du demi-cycle, toutes les concentrations retournent à la valeur de l'alimentation : il n'y a pas donc pas d'influence sur le deuxième demi-cycle, pour lequel la situation inverse se produit dans chaque colonne : la même forme oscillante de concentration.

Par conséquent, pour t_c grand, le nombre d'extrema par demi-cycle à la sortie d'une colonne est égal au nombre de colonnes en amont. Chaque colonne engendre un extremum par demi-cycle qui est ensuite atténué dans les colonnes avals : il n'y a pas de résonance. Il est facile de voir que nous n'obtiendrons pas une plus grande efficacité avec ces trois colonnes par rapport à une seule.

Considérons maintenant les Figures 4.4.b-e dont les valeurs de t_c sont : 5,74 ; 7,31 ; 8,93 et 10,56 heure respectivement. Contrairement à la situation précédente, il n'y a maintemant qu'un extremum pour chaque demi-cycle et chaque colonne (à l'exception toutefois de la 3ème colonne, Figure 4.4.e).

L'allure de concentration montre que le système arrive à un état cyclique stationnaire à partir du deuxième cycle environ : l'histoire des concentrations durant un cycle se reproduit au cycle suivant, ceci pour chaque colonne. On peut vérifier que la période de chaque signal est égale au temps de cycle $2t_c$ et que, pour chaque colonne, l'aire sous le pic est égale à l'aire sous la vallée. Par contre, on peut remarquer clairement que les deux fractions de période donnant le flux appauvri et le flux enrichi en soluté (par rapport à l'alimentation) ne sont pas égales. La durée du flux appauvri est plus longue que celle du flux enrichi.

En d'autre termes, la durée d'électroadsorption effective (pendant laquelle le flux est appauvri) est supérieure à la durée t_c pendant laquelle on impose le potentiel d'adsorption et la durée d'électrodésorption effective (pendant laquelle le flux est enrichi) est inférieure à la durée t_c pendant laquelle on impose le potentiel de désorption.

Par exemple, pour la Figure 4.4.c où t_c = 7,31 heure, la durée d'électroadsorption effective est estimée à 8,28 hr et la durée d'électrodésorption est éstimée à 6,34 heure. Cette dissymètrie résulte probablement de la non-linéarité des isothermes.

La Figure 4.4.f montre la concentration de l'effluent de la 3ème colonne, durant un cycle, en régime cyclique stationnaire, pour quatre temps de cycle différents. On constate des déphasages, difficiles à interpréter, mais on voit clairement, sur les maxima, qu'il y a un temps de cycle optimum.

Nous pouvons exploiter d'une manière plus quantitative les courbes de concentration à l'état cyclique stationnaire, en définissant des facteurs de séparation par :

$$\alpha_{pk} = \left[\frac{\text{concentration maximum}}{\text{concentration minimum}}\right]_{\text{colonne III}}$$

et

$$\alpha_m = \left[\frac{\text{concentration moyenne du flux enrichi}}{\text{concentration moyenne du flux appauvri}}\right]_{\text{colonne III}}$$

Le facteur de séparation α_m serait à priori un critère plus intéressant que le facteur de séparation α_{pk}, car ce dernier sous-entend qu'on ne récupère qu'une partie de l'effluent. Les courbes des deux facteurs de séparation en fonction de temps de demi-cycle sont présentées sur la figure 4.5.a. On constate que la séparation passe par un maximum et que la valeur optimale de t_c n'est pas la même pour les deux facteurs de séparation. Pour α_m, la valeur optimale de t_c est voisine de t_{st}.

Pour t_c = 7,31 hr, les concentrations réduites maximum et minimum obtenues par la mise en œuvre des trois colonnes sont respectivement de 2,23 et de 0,31, tandis que par l'opération en une seule colonne on peut obtenir 1,71 et 0,54. Par conséquent, l'opération cyclique en trois colonnes augmente l'efficacité de la séparation.

La Figure 4.5.b présente les résultats du calcul effectué avec trois colonnes de 14 cm chacune. Une meilleure séparation peut être obtenue dans le cas où l'on fait le balayage du potentiel avec t_c = 62,84 hr, lequel étant 1,16 et 1,51 fois le temps stoechiométrique de l'électroadsorption (54,27 hr) et de l'électrodésorption (41,51 hr). De plus les concentrations réduite maximum et minimum obtenues avec trois colonnes sont respectivement de 1,89 et de 0,35, c'est à dire amplifiées vis-à-vis de 1,45 et 0,62 que l'on peut obtenir par l'opération avec une seule colonne.

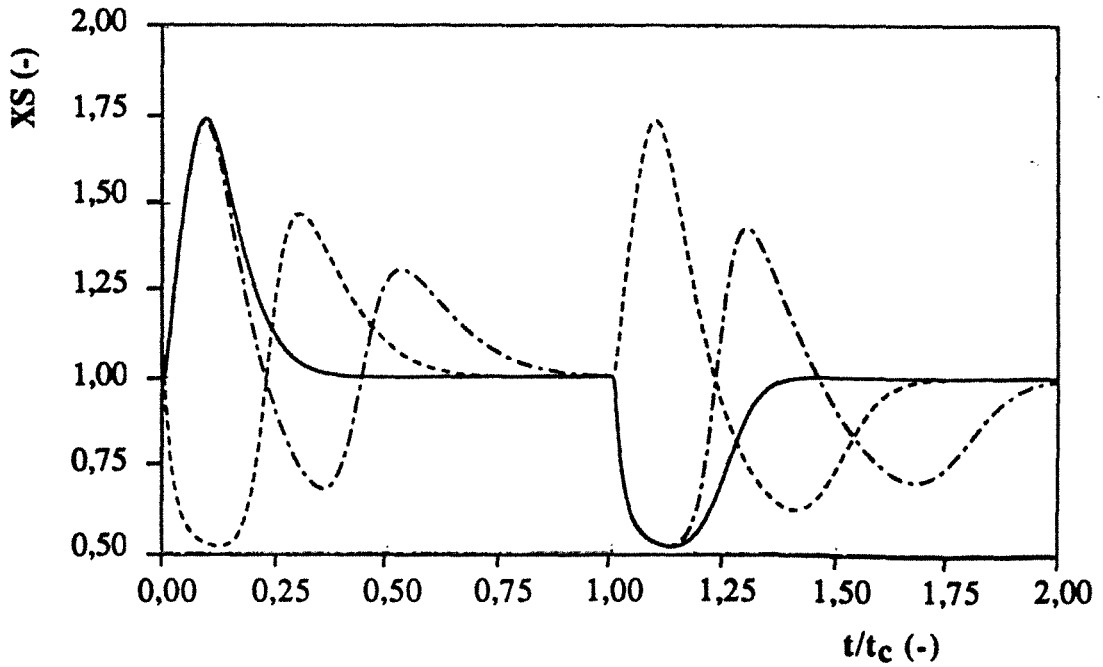


Figure 4.4.a : Concentration dans l'effluent (t_c = 32,49 hr)

——— : 1e colonne ; ------- : 2e colonne ; —·—·— : 3e colonne

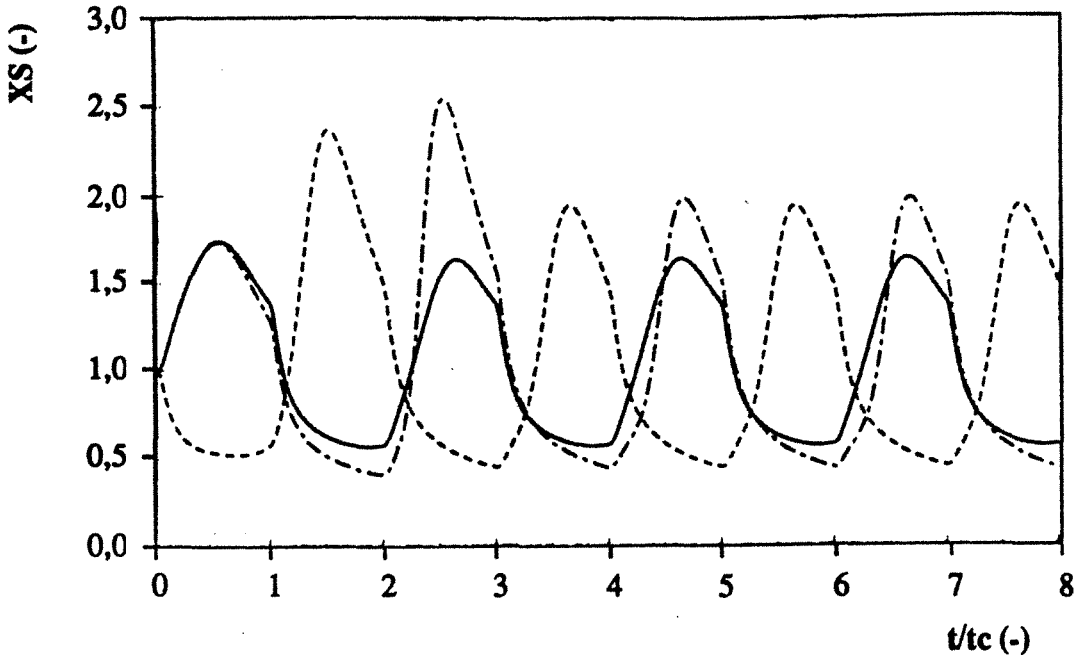


Figure 4.4.b : Influence du temps de demi-cycle en mode à co-courant (t_c = **5,74 hr**)

——— : 1e colonne ; ------- : 2e colonne ; —·—·— : 3e colonne

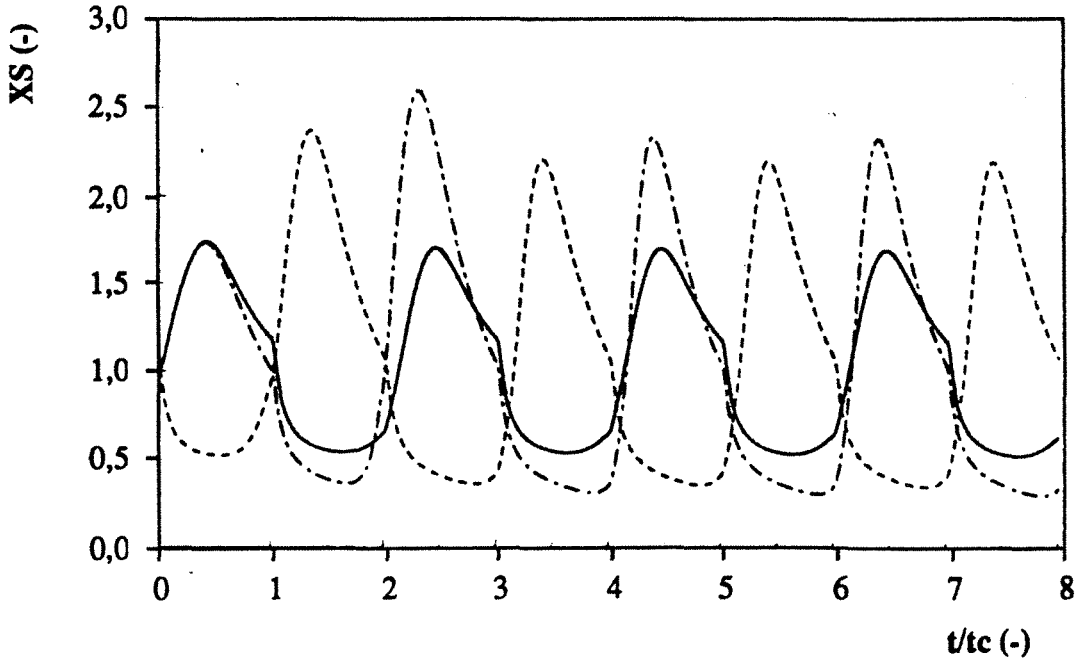


Figure 4.4.c : Influence du temps de demi-cycle en mode à co-courant (t_c = **7,31 hr**)

——— : 1e colonne ; ------- : 2e colonne ; —·—·— : 3e colonne

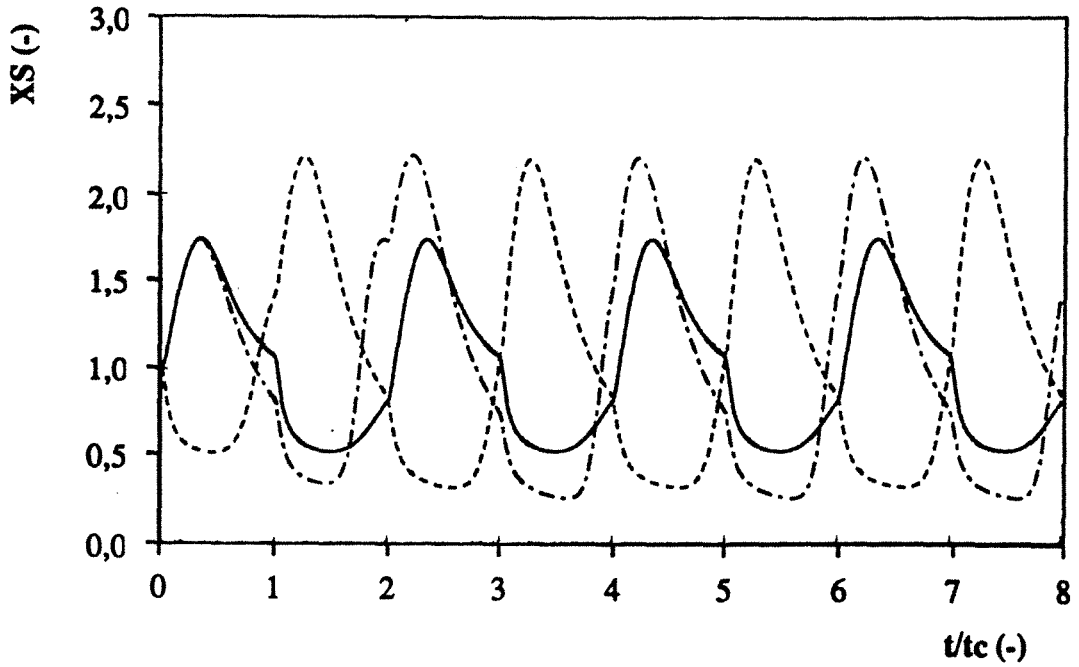


Figure 4.4.d : Influence du temps de demi-cycle en mode à co-courant (t_c = **8,93 hr**)

——— : **1e colonne** ; ------- : **2e colonne** ; —·—·— : **3e colonne**

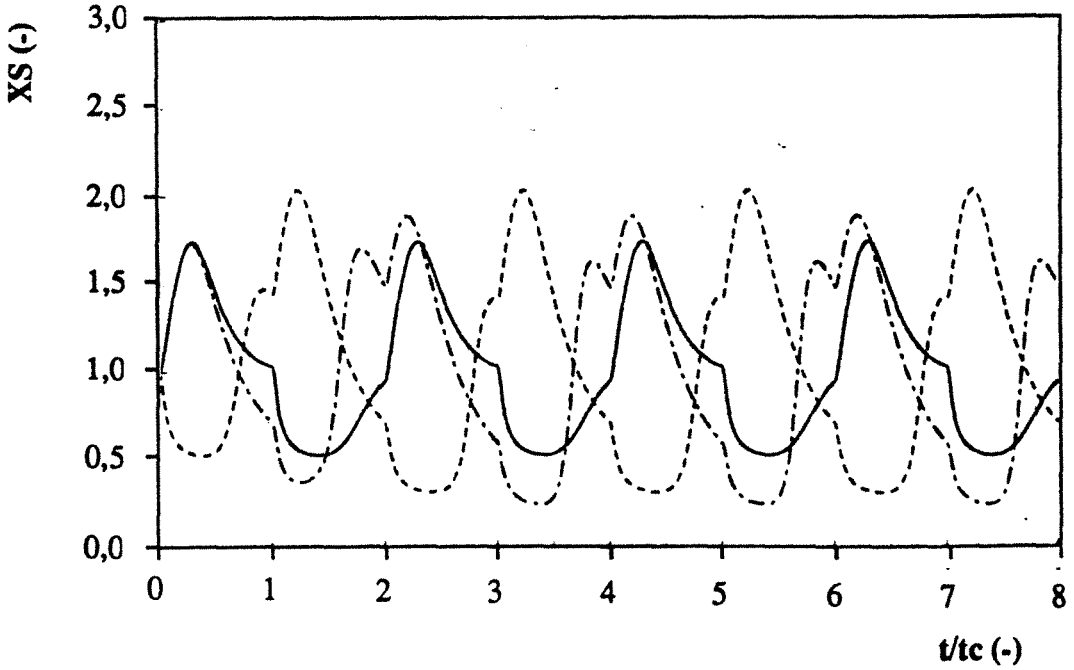


Figure 4.4.e : Influence du temps de demi-cycle en mode à co-courant (t_c = **10,56 hr**)

——— : **1e colonne** ; ------- : **2e colonne** ; —·—·— : **3e colonne**

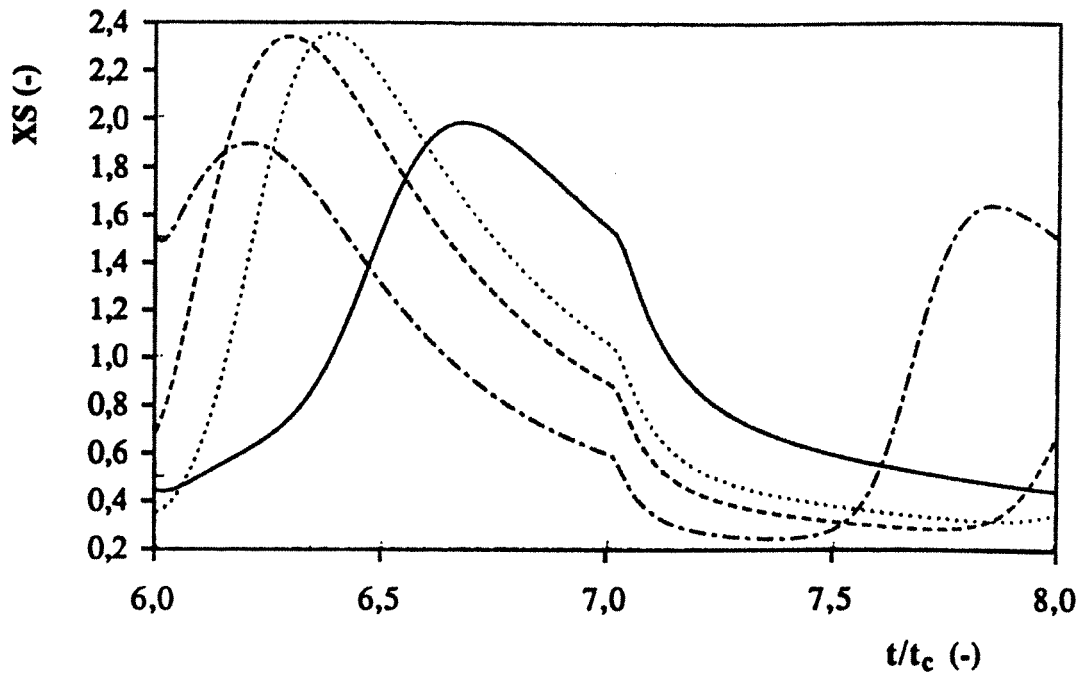


Figure 4.4.f : Effluents de la 3ème colonne pour les 4 t_c en régime stationnaire

---------- : t_c = 5,74 hr ; ····· : t_c = 7,31 hr

- - - - - - - - : t_c = 8,93 hr ; –·–·–·–·– : t_c = 10,56 hr

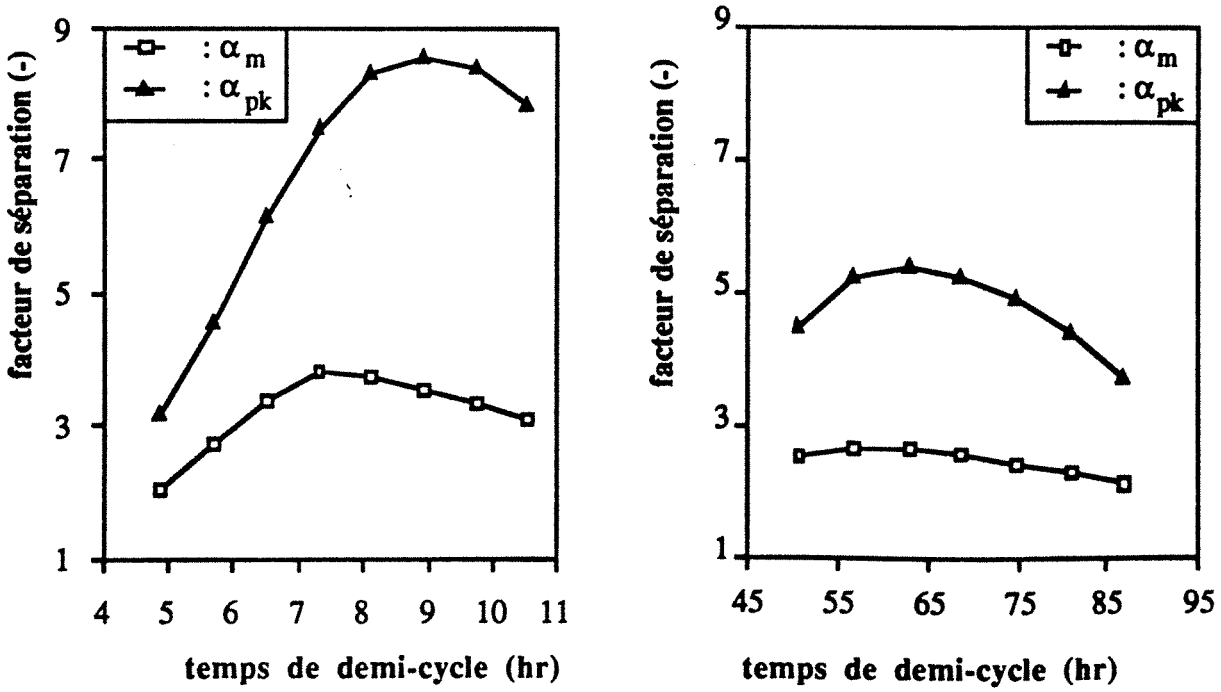


Figure 4.5.a et b : Facteurs de séparation en fonction du temps de demi-cycle (3 colonnes) : gauche: colonnes de 1,9 cm de longueur ; droite: colonnes de 14 cm de longueur

4.2.3.2 Influence du temps caractéristique de charge

Compte tenu de la propagation du potentiel électrique dans le temps et dans la colonne, il nous a paru intéressant d'étudier le deuxième paramètre : le temps caractéristique de charge. Pour ce faire, nous avons pris les mêmes conditions d'opération que celles du paragraphe 4.2.3. Le calcul a été fait en introduisant dans les équations du système les valeurs suivantes :

- débit d'alimentation, Q	:	5,512	(ml/mn)
- longueur de chaque colonne, L	:	1,9	(cm)
- potentiel d'électroadsorption, ϕ_A	:	280	(mV/ECS)
- potentiel d'électrodésorption, ϕ_D	:	701	(mV/ECS)
- concentration d'alimentation, c_o	:	100	(mg/l)

Pour une longueur de colonne donnée, changer le temps caractéristique de charge consiste pratiquement à changer la concentration de l'électrolyte. Le temps de demi-cycle a été fixé à t_c = 7,31 hr qui d'après les calculs précédents apporte le maximum α_m. Nous avons comparé l'adsorption cyclique en trois colonnes sur quatres valeurs de t_{dl} différents : 0,58 ; 3,38 ; 5,79 et 8,11 hr. La Figure 4.6 montre l'histoire des concentrations dans l'effluent de la colonne III en fonction du temps.

Discussions des figures :

Nous nous intéressons au régime cyclique stationnaire (à partir du 2ème cycle, soit $4t_c$). Rappelons que plus la valeur de t_{dl} est élevée, plus la mise au nouveau potentiel est lente.

- On constate par conséquent que, pour la plus faible valeur de t_{dl}, la montée en concentration du pic s'effectue quasi-simultanément avec le début du cycle. De même, la descente vers la vallée coïncide avec le début du 2ème cycle. Par rapport à cette situation, lorsque t_{dl} augmente, le déphasage des courbes augmente. Il ne s'agit pas d'un retard pur car on peut observer que le déphasage n'est pas égal à t_{dl}.

- La concentration réduite maximum est d'autant plus élevée que t_{dl} est plus petit. Ce phénomène a été corrélé par le nombre G pour le cas d'une seule colonne dans le chapitre III. Par contre la concentration réduite minimum est moins sensible aux valeurs de t_{dl}.

- La Figure 4.7 montre que les facteurs de séparation décroissent quand t_{dl} augmente.

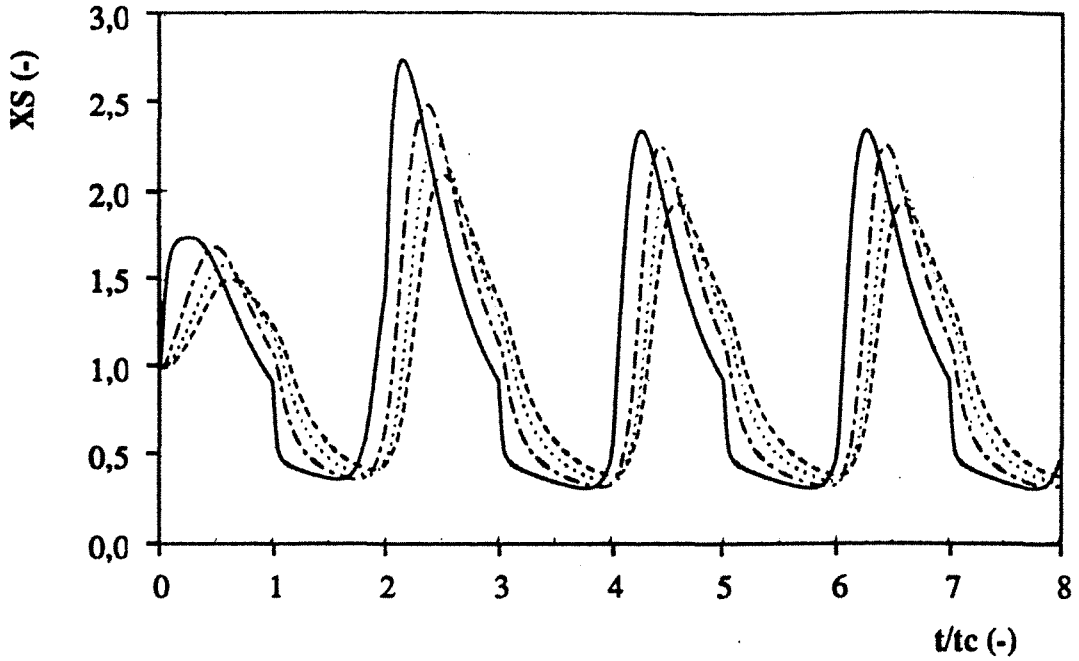


Figure 4.6 : Influence du temps caractéristique de charge en mode à co-courant (t_c=7,31 hr)
—— : t_{dl}=0,58 hr ; —·— : t_{dl}=3,38 hr ; ····· : t_{dl}=5,79 hr ; ----- : t_{dl}=8,11 hr

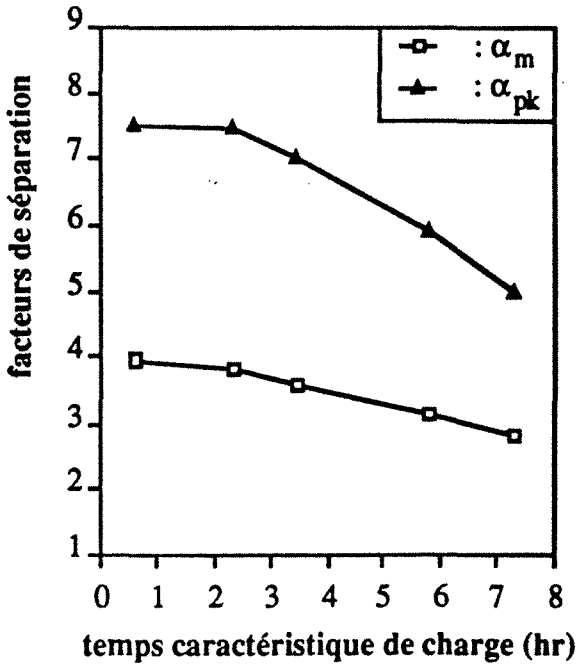


Figure 4.7 : Sensibilité des facteurs de séparation en fonction du temps caractéristique de charge

En fait, plus t_{dl} est grand, moins on exploite l'écart entre les deux isothermes correspondant aux deux potentiels de consigne.

Pour une longueur de colonne fixée, le temps caractéristique t_{dl} est petit pour une forte concentration en électrolyte support. Il est donc essentiel de faire fonctionner l'électrosorption cyclique en milieu de forte concentration en électrolyte en vue d'avoir une bonne séparation. Ce serait éventuellement une contrainte au niveau de l'utilisation de la technique d'électrosorption en colonne.

4.2.3.3 Influence du nombre de zones

Plusieurs séries de calculs ont été effectués sur un système à 9 colonnes en série avec des valeurs variées des paramètres L, t_{dl}, t_{st} et t_c. La Figure 4.8 montre un résultat typique. On y a porté les valeurs des facteurs de séparation relevés à la sortie de chaque zone à l'état cyclique stationnaire. On constate que les facteurs de séparation passent par un léger maximum, et, surtout, qu'ils tendent vers une valeur constante pour un nombre de zones suffisant.

Cette limitation de la séparation est très probablement due à la non-linéarité des isothermes. En effet, on sait qu'avec des isothermes linéaires (et la température comme force motrice), on peut obtenir un accroissement exponentiel du facteur de séparation en fonction du nombre de zones [4]. Nous allons tenter de le montrer.

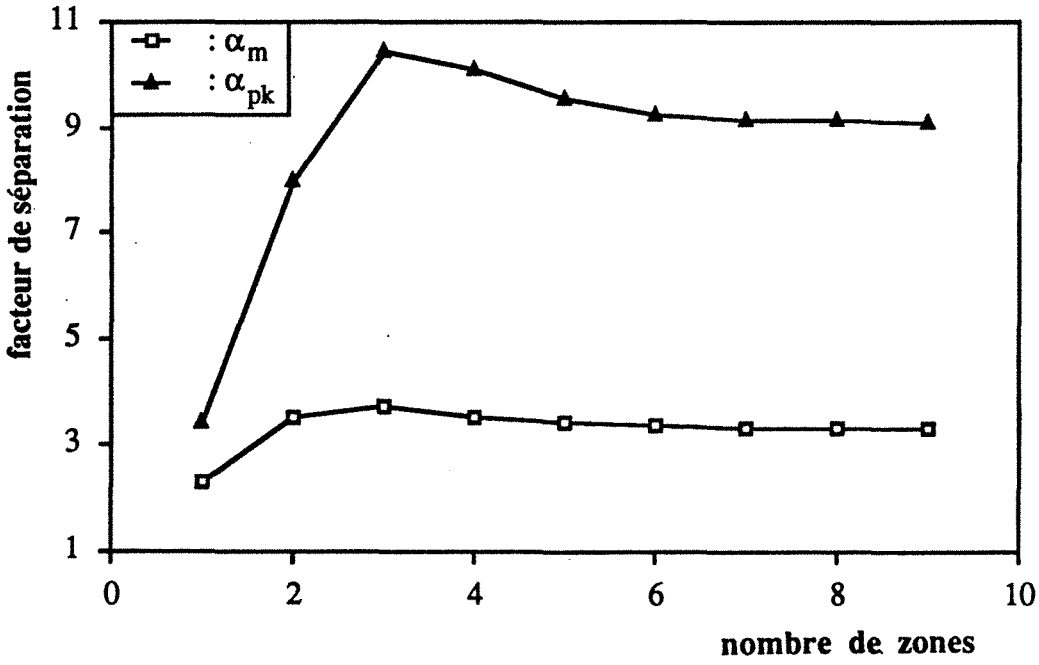


Figure 4.8 : Facteurs de séparation pour un système de 9 colonnes

L = 10,8 cm : G = 0,2 : t_{dl} = 6,388 hr : t_{st} = 31,939 hr : t_c = 55,401 hr

Limite de la séparation et non-linéarité des isothermes

Considérons une colonne en équilibre avec un soluté de concentration c_0, adsorbé de façon non-linéaire.

Considérons la propagation d'un créneau "positif" (pic) de concentration initiale c_1 (Figure 4.9.a). Ce créneau va se déformer en avançant dans la colonne : le flanc aval est un choc (ou onde compressive) et reste donc une discontinuité entre c_1 et c_0 ; le flanc amont est une onde dispersive, la vitesse de A étant supérieure à celle de B. Il est simple de montrer que la vitesse de A est supérieure à celle du choc, si bien que la largeur où la concentration est c_1 diminue constamment jusqu'à s'annuler. A partir de ce moment, l'onde dispersive interfère avec le choc et le "pic" résultant n'atteint plus c_1. La hauteur de ce pic diminue constamment et le flanc amont se disperse au fur et à mesure de l'avancement.

Considérons maintenant le cas d'un créneau "négatif" (vallée) de concentration initiale c_2 inférieure à c_0 (Figure 4.9.b). Le même phénomène se produit, mais ici le flanc aval de la "vallée" est dispersive et le flanc amont est compressif. La "profondeur" de la vallée diminue constamment au fur et à mesure de l'avancement.

Dans la première colonne d'une ECZ, on engendre un pic pendant le demi-cycle d'électrodésorption et une vallée pendant le demi-cycle d'électroadsorption. Ce signal composite se propage dans les colonnes suivantes : si le temps de cycle est correctement choisi, la propagation sera en phase avec le changement de potentiel, c'est à dire que le pic arrivera dans une colonne pendant l'électroadsorption et la vallée pendant l'électrodésorption. Par conséquent le pic augmentera un peu de hauteur et la vallée de profondeur.

> On peut concevoir que cet effet **amplificateur** dû au **changement d'isotherme** compense l'effet **atténuateur** dû à la **non-linéarité** des isothermes.

Dans ce cas, l'amplitude du signal (sommet du pic - base de la vallée), représentée par le facteur de séparation, sera constante de colonne en colonne.

Interprétation des profils et des histoires de concentration

Dans la ligne de ce qui vient d'être dit, on peut interpréter les profils et les histoires de concentration d'une ECZ, dans le cas de temps de cycle pas trop longs, c'est à dire dans le cas où il n'y a que deux extrema par cycle. Considérons le signal composite précédent qui est périodique en régime cyclique stationnaire (Figure 4.10).

Schématiquement, le signal comportera :

- une zone compressive constituée des deux parties compressives du pic et de la vallée, distribuée autour de c_0
- une zone dispersive constituée des deux parties dispersive du pic et de la vallée, distribuée autour de c_0.

Ceci peut être parfaitement observé sur les histoires, par exemple, sur la Figure 4.4.c. Les profils de concentration dans les colonnes montrent évidemment les mêmes caractéristiques comme on peut le voir sur la Figure 4.11. On a tracé sur cette figure les profils à plusieurs instants du cycle dans deux colonnes consécutives ce qui permet par ailleurs d'observer la déformation du signal au cours du cycle.

4.2.3.4 Cas des isothermes linéaires

La Figure 4.12.a montre un exemple de résultat avec isothermes linéaires,

$$q = K(\phi)\, c$$
$$K(\phi) = 85{,}3047 - 0{,}05856\phi.$$

On constate que les pics sont quasi-symétriques (de même, les vallées). Les facteurs de séparations augmentent fortement avec le nombre de zones (Figure 4.12.b). Toutefois, pour α_m, l'augmentation se réduit vers la 8ème zone. Il n'est pas sûr que, dans ces conditions de t_{dl} et t_c, on obtienne une augmentation continue de α_m. La valeur du temps de demi-cycle t_c est sûrement un paramètre important. Des simulations balayant les valeurs de différents paramètres permettraient probablement d'apporter des conclusions plus nettes.

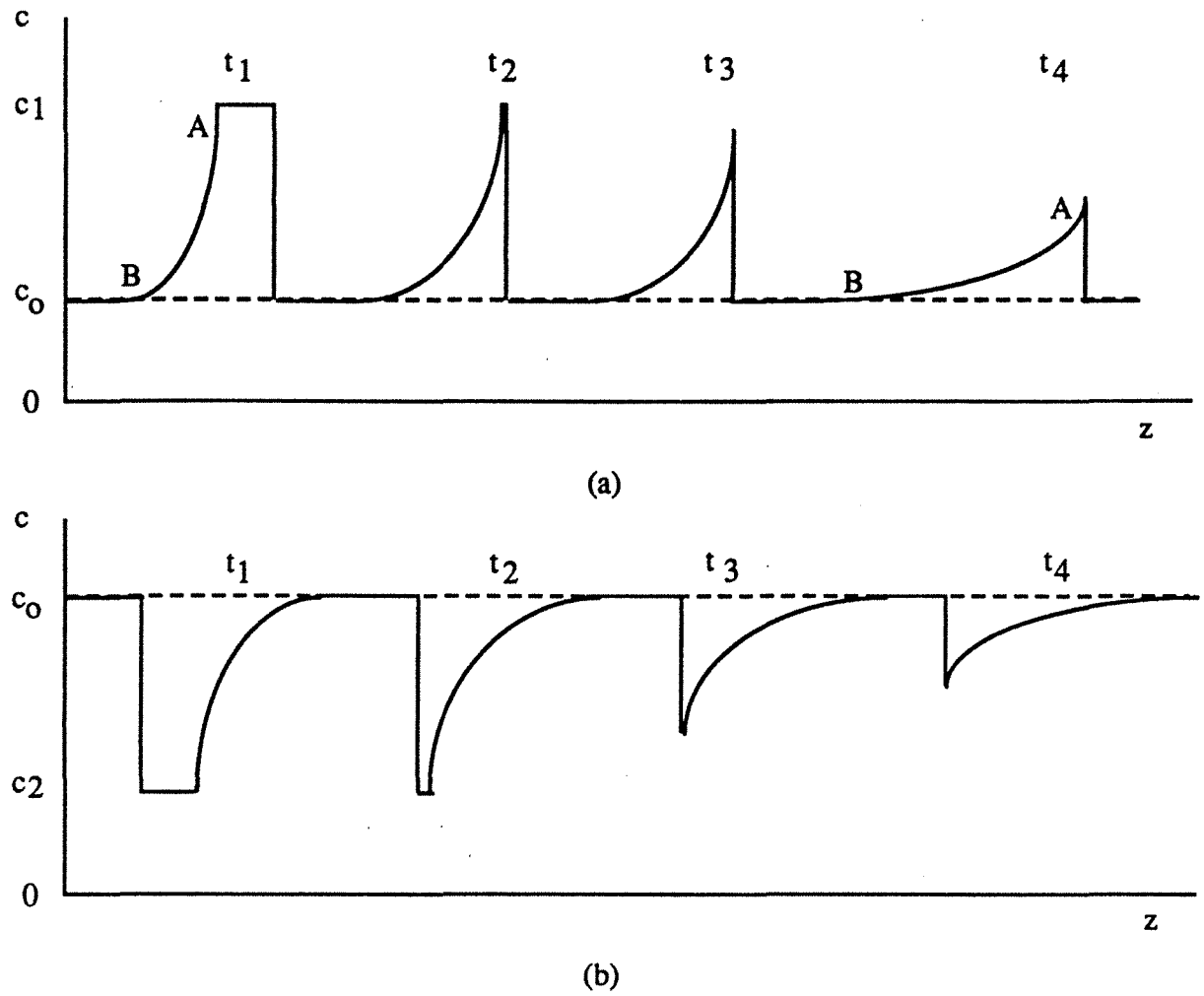


Figure 4.9.a et b : Représentation dans la colonne de l'état, à plusieurs instants successifs, d'une perturbation initialement en forme de créneau de hauteur $c_1 > c_o$ (a) et $c_2 < c_o$ (b). Isotherme non-linéaire.

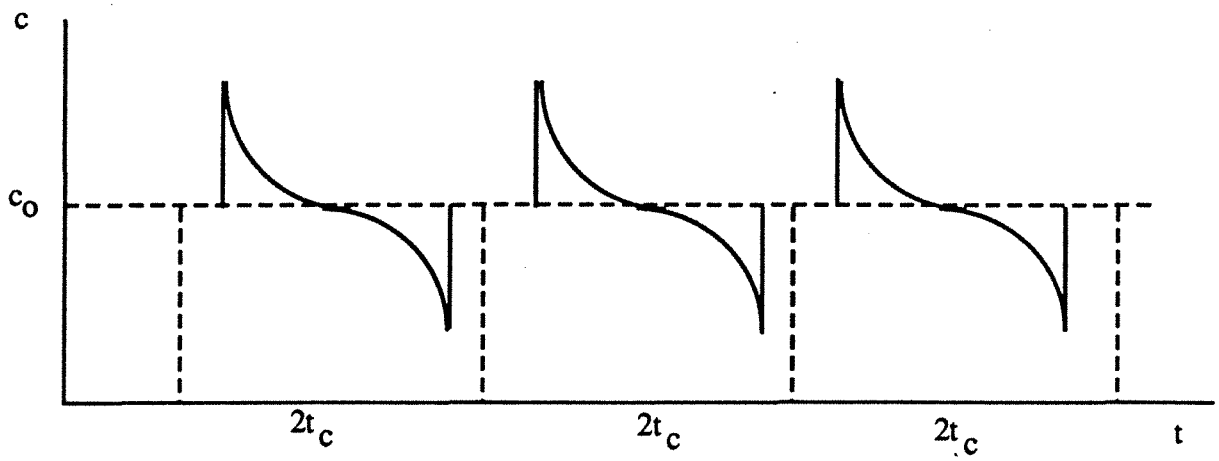


Figure 4.10 : Signal composite en régime cyclique stationnaire à la sortie de la $n^{ème}$ colonne

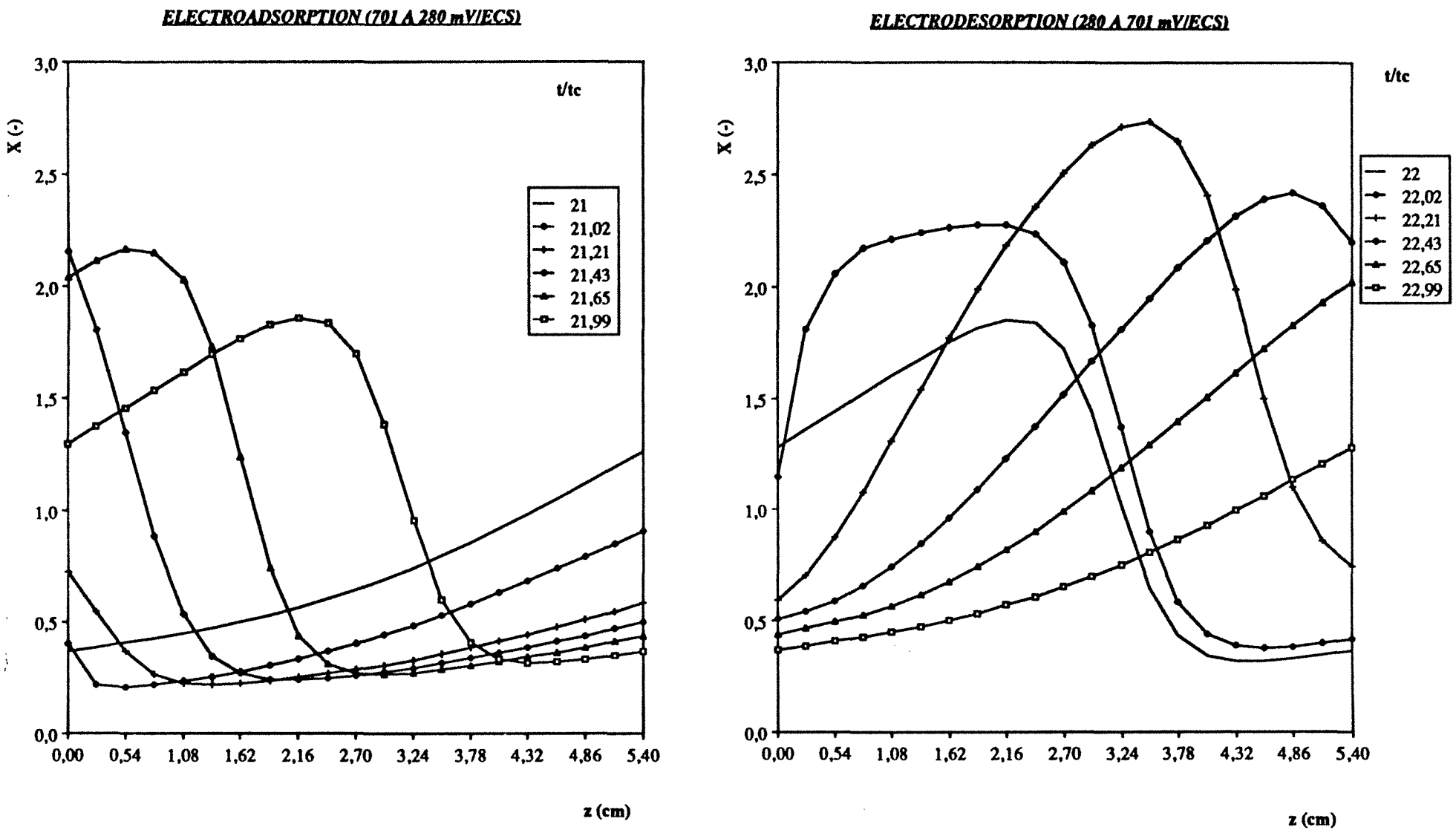


Figure 4.11 : Profils de concentration de la 9ème colonne en régime stationnaire

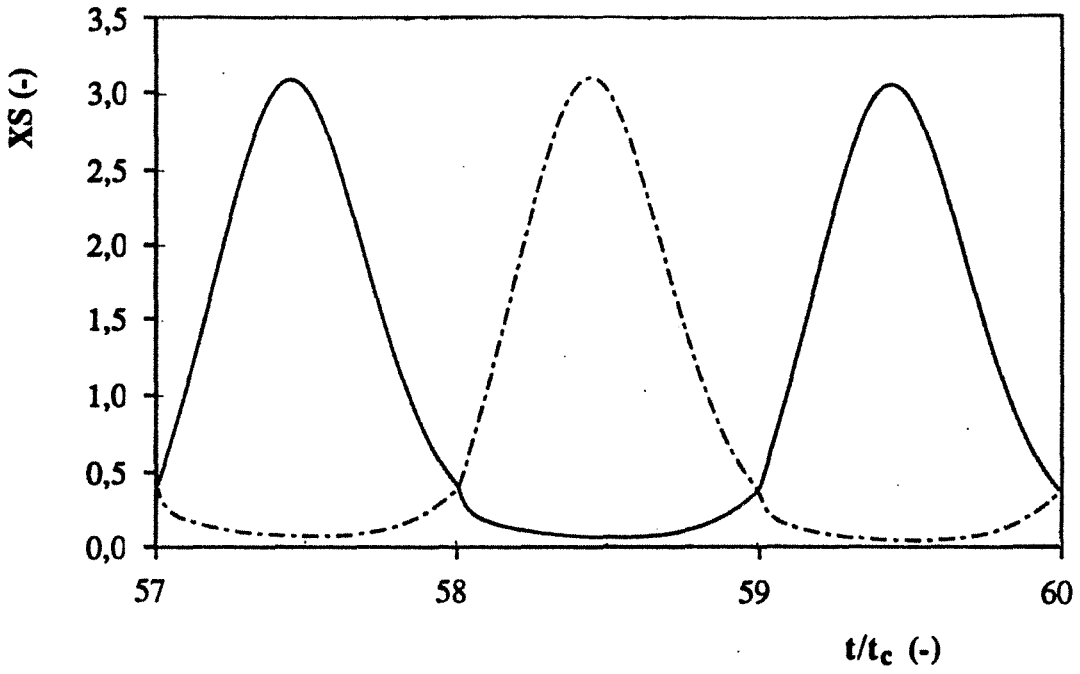


Figure 4.12.a : Effluent de la 8ème et de la 9ème colonne pour le cas d'une isotherme linéaire

-·-·-·- : 8ème colonne ; ——— : 9ème colonne

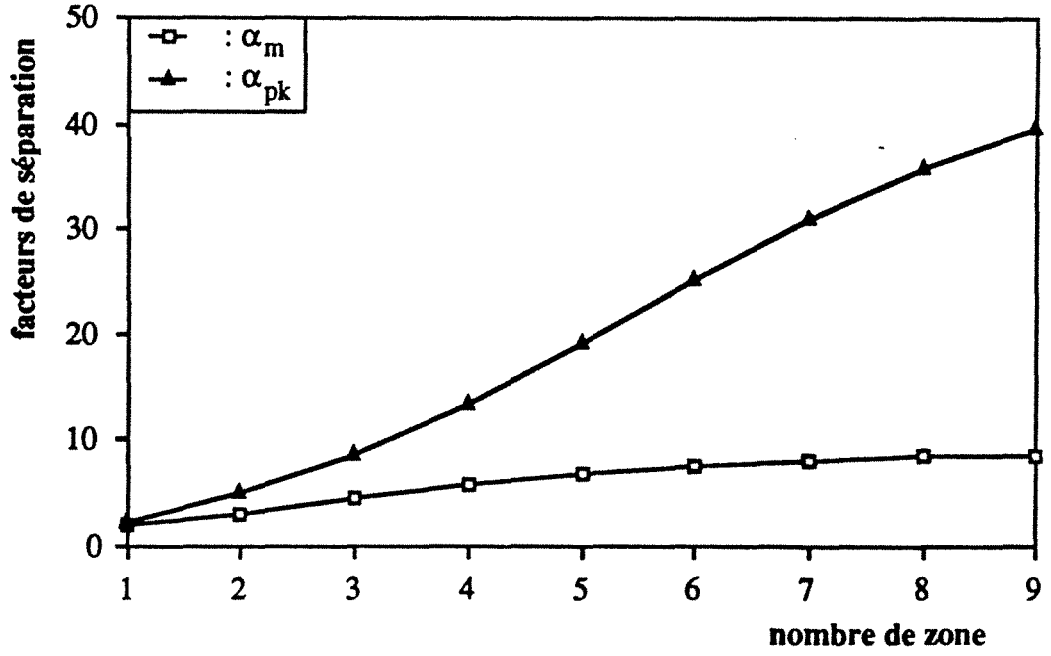


Figure 4.12.b : Facteurs de séparation pour le cas d'isotherme linéaire

L = 10,8 cm : G = 0,08 : t_{dl} = 0,159 hr : t_{st} = 1,982 hr : t_c = 1,982 hr

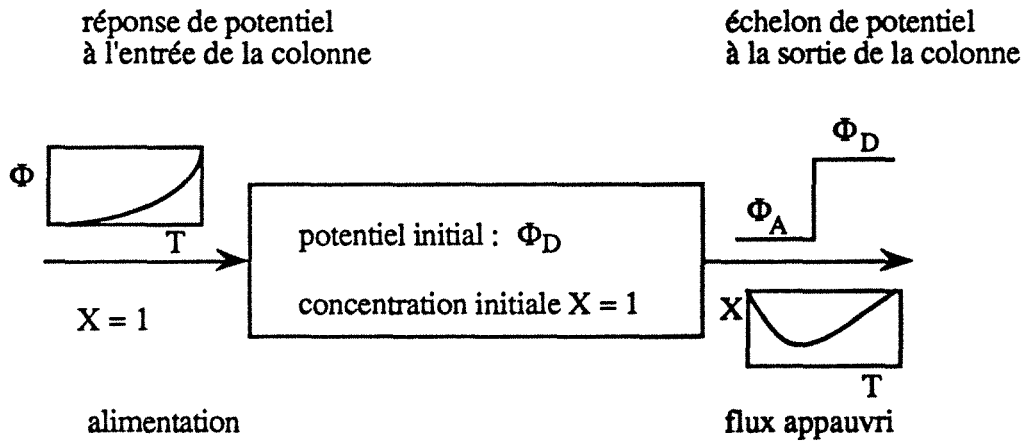
4.3 COMPARAISON DE MODE A CO- ET CONTRE-COURANT

Cette partie a pour objectif de comparer les modes à co- et contre-courant, d'abord sur une seule colonne et un échelon de potentiel, puis en ECZ, avec 9 colonnes, en régime cyclique stationnaire.

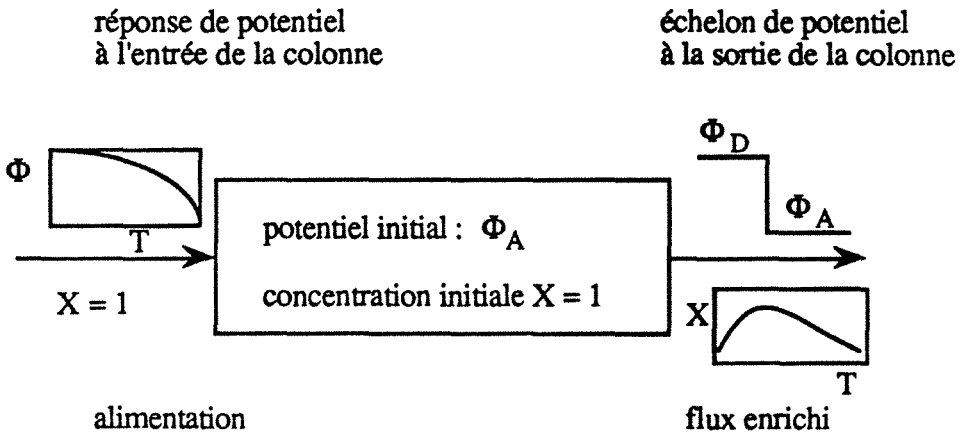
4.3.1 Une colonne - un échelon de potentiel

On comparera d'abord les deux configurations sur une seule colonne avec un seul échelon de potentiel (régime cyclique stationnaire), c'est à dire le système étudié au chapitre III. Les équations différentielles aux dérivées partielles sont les mêmes que celles du chapitre III. Les seules différences sont les conditions initiales et aux limites qui sont figurées pour l'échelon d'électroadsorption et pour l'échelon d'électrodésorption sur le schéma suivant :

électroadsorption :



électrodésorption :



Les conditions initiales et aux limites s'écrivent sous forme sans dimension pour l'électrodésorption et pour l'électroadsorption. D'abord pour le potentiel électrique elles deviennent :

étape d'électrodésorption : pendant cette étape, on effectue l'échelon de potentiel de Φ_A à Φ_D à la sortie de la colonne qui a été à l'état initial équilibrée en o-nitrophénol X = 1 au potentiel d'adsorption (Φ_A).

$$\Phi(Z,T=0) = \Phi_A$$

$$\Phi(Z=1,T) = \Phi_D$$

étape d'électroadsorption : pendant cette étape, on effectue l'échelon de potentiel de Φ_D à Φ_A dans la colonne qui a été à l'état initial équilibrée en o-nitrophénol X = 1 au potentiel de désorption (Φ_D). Donc,

$$\Phi(Z,T=0) = \Phi_D$$

$$\Phi(Z=1,T) = \Phi_A$$

Pour la concentration elles s'écrivent :

phase fluide : Puisque l'on fait passer dans la colonne une solution de même concentration en o-nitrophénol non seulement pendant l'étape d'électroadsorption mais aussi pendant l'étape d'électrodésorption, on écrit :

$$X(Z=0,T) = 1$$

Chaque étape se termine au moment où la concentration en soluté dans l'effluent de la colonne regagne celle de l'alimentation. Donc, la colonne est rééquilibrée avec X = 1 à la fin de chaque étape. Alors,

$$X(Z,T=0) = 1$$

phase solide : de même, les conditions initiales et aux limites pour la phase solide s'écrivent d'une manière habituelle,

$$Y(\rho,T=0) = Y_0$$

, Y_0 étant la concentration en phase solide en équilibre avec la solution de X = 1 au potentiel de l'état initial de chaque étape.

$$\frac{\partial Y(\rho=0,T)}{\partial \rho} = 0 \text{ (condition symétrique au centre de la particule)}$$

$$\frac{\partial Y(\rho=1,T)}{\partial \rho} = \frac{S_{tl}}{N_d}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{1}{\zeta}(X - X^*) \text{ (conservation du flux à la surface externe)}$$

Résultats du calcul et Discussion :

La différence entre le mode à co-courant et le mode à contre-courant devrait être reliée à la vitesse relative de l'onde de potentiel et des ondes de concentration cheminant en sens inverses. Le nombre G devrait être un paramètre clé qui permet de comparer les comportements de la dynamique entre les deux modes considérés dans ces études. Pour cela, nous avons pris deux valeurs de G : l'un inférieur à 1 et l'autre supérieur à 1. Nous allons montrer seulement les résultats du calcul pour le cas de l'électrodésorption.

Les Figures 4.13 et 4.14 illustrent, respectivement pour G = 0,267 et pour G = 2, la comparaison des concentrations réduites prévues par le calcul du modèle. On peut noter pour G = 0,267 (Figure 4.13.a) qu'il existe peu de différence entre les deux courbes. L'integrale sous chaque courbe, qui est égale à la quantité désorbée, montre également très peu de différence (Figure 4.13.b).

En conclusion, pour le cas de G petit, les deux modes sont quasiment équivalents. Cela s'interprète facilement, puisque, dans ce cas, la propagation du potentiel est très rapide relativement aux fronts ; les fronts se déplacent donc essentiellement dans une colonne isopotentielle et donc le sens de déplacement n'a pas d'importance.

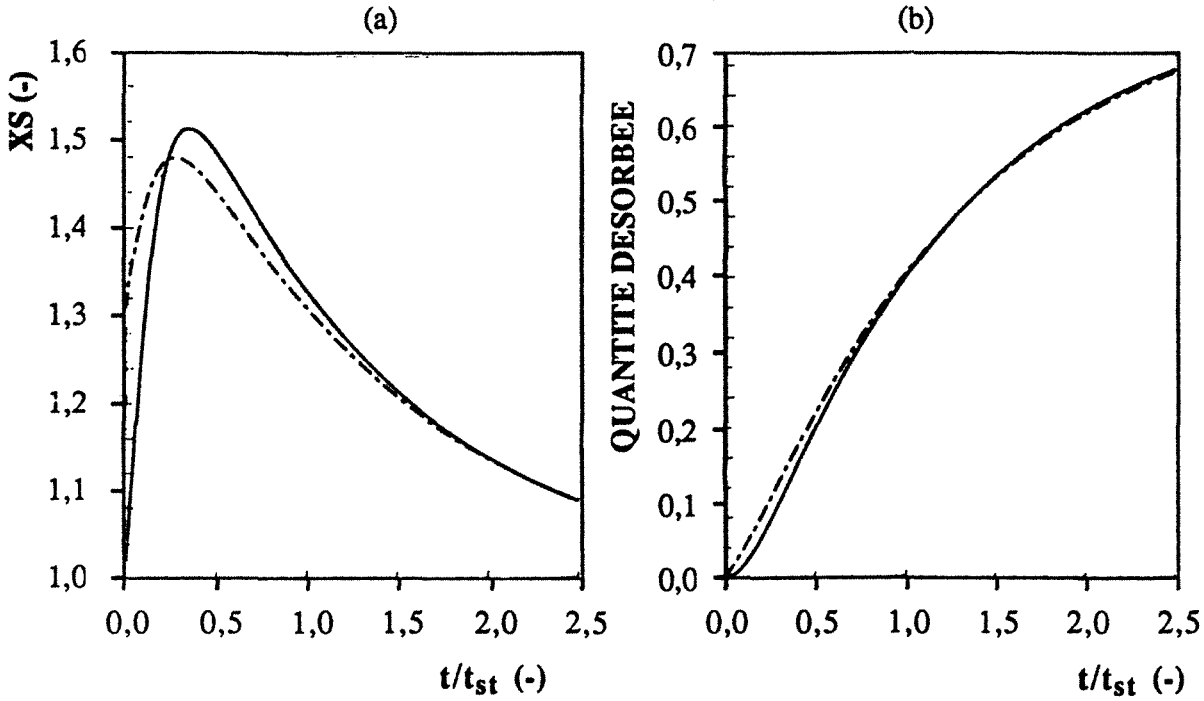


Figure 4.13.a et b : Comparaison des modes à co-courant et à contre-courant (G = 0,267)

(a) : concentrations dans l'effluent ; (b) : quantité désorbée

——— : **co-courant** ; —·—·— : **contre-courant**

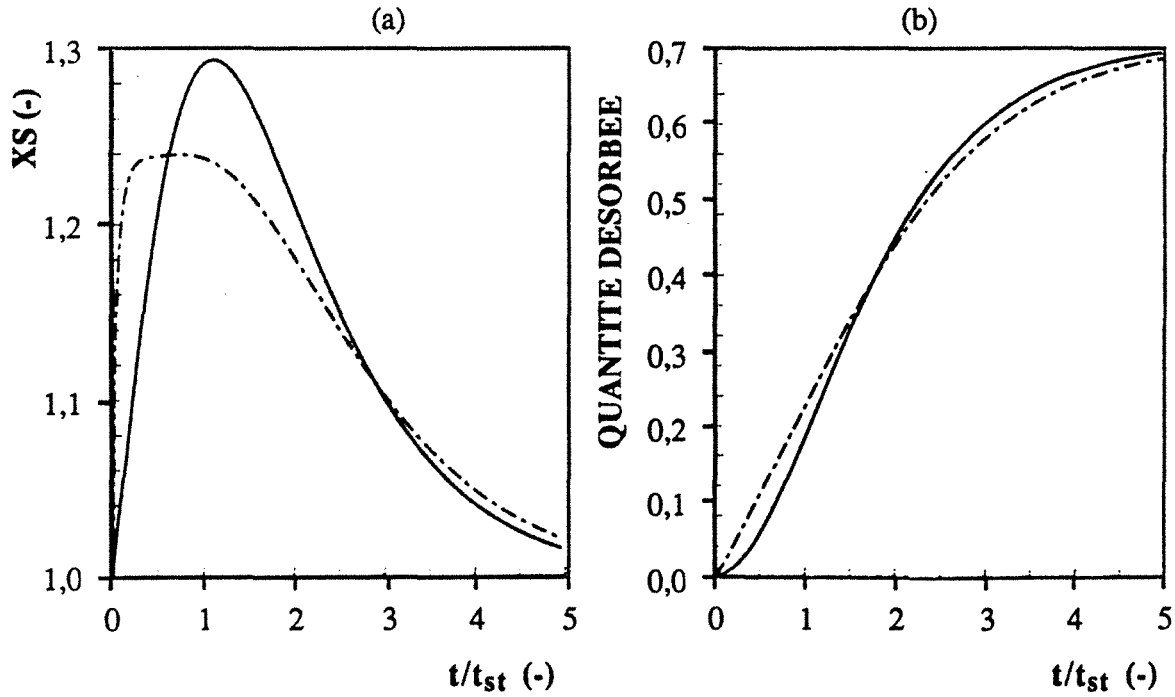


Figure 4.14.a et b : Comparaison des modes à co-courant et à contre-courant (G = 2)

(a) : concentrations dans l'effluent ; (b) : quantité désorbée

——— : **co-courant** ; —·—·— : **contre-courant**

Par contre, le calcul avec G grand, on montre une différence importante sur la Figure 4.14.a. A contre-courant, le pic sort plus tôt (ce qui est normal car le changement d'isotherme s'effectue d'abord à la sortie du lit) et monte moins haut. La quantité désorbée à contre-courant est supérieure jusqu'à $t = 2t_{st}$ (Figure 4.14.b).

Nous pouvons donc conclure pour le cas de G grand que l'efficacité, en termes de quantité désorbée est plus grande pour le mode à contre-courant pour les petites valeurs de t/t_{st} et plus petite pour les grandes valeurs de t/t_{st}.

4.3.2 Electrosorption cyclique en zones : comparaison co- et contre-courant

L'opération cyclique avec neuf colonnes en série dans la configuration à contre-courant, est comparée avec les résultats calculés pour le mode à co-courant. On considérera seulement G = 2. On utilisera deux temps de demi-cycle différents sur un système de colonnes en série de 10,8 cm de long chacune.

Pour le calcul de la configuration à contre-courant, les équations [(1)-(5)] sont résolues par la méthode numérique avec les conditions suivantes :

<u>*Conditions initiales*</u> : A l'instant initial les trois colonnes sont saturées avec une solution de concentration réduite constante (X=1), ce qui entre dans la colonne I. Alors,

A T = 0	:	$X = 1$	pour tout Z et toutes les colonnes
		$\Phi = 0$ ($\phi = \phi_A$)	pour tout Z et les colonnes impaires
		$\Phi = 1$ ($\phi = \phi_D$)	pour tout Z et les colonnes paires

<u>Conditions aux limites en Z = 0</u> : Une solution de concentration réduite constante (X = 1) est pompée en Z = 0, tandis que le flux sortant d'une colonne est directement envoyé dans la colonne qui la suit. Alors,

$$\left.\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_{Z=0} = Pe\,[X_{Z=0} - 1] \qquad \text{pour la colonne I}$$

$$\left.\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_{Z=0} = Pe\,[X_{Z=0} - XS]$$ pour les autres colonnes

Pour le potentiel électrique, le calcul des dérivées spatiales se fait par l'approximation de différences finies centrées à trois points. Donc,

$$\left.\frac{\partial \Phi}{\partial Z}\right)_{Z=0} = 0$$ pour toutes les colonnes.

<u>Conditions aux limites en Z = 1</u> : Le calcul des dérivées spatiales se fait par l'approximation de différences finies non-centrée à deux points, donc il suffit d'écrire pour les concentrations :

$$\left.\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_{Z=1} = \text{finie}$$ pour toutes les colonnes.

Le balayage périodique de potentiel électrique s'effectue en Z = 1 de chaque colonne entre un intervalle de deux valeurs ($\Phi = 0$ et $\Phi = 1$).

Pendant le premier demi-cycle :

$\Phi = 1$ ($\phi = \phi_D$) pour les colonnes impaires
$\Phi = 0$ ($\phi = \phi_A$) pour les colonnes paires.

Pendant le deuxième demi-cycle :

$\Phi = 0$ ($\phi = \phi_A$) pour les colonnes impaires
$\Phi = 1$ ($\phi = \phi_D$) pour les colonnes paires.

<u>Résultats du calcul et discussion</u> :

La Figure 4.15 montre la comparaison des concentrations réduites calculées pour la 9ème colonne. Les facteurs de séparation correspondants à ces figures sont :

$t_c = 0{,}8\ t_{st}$, soit 25,39 hr :

mode	α_m	α_{pk}
co-courant	1,46	1,8
contre-courant	1,28	1,4

et $t_c = 3t_{st}$, soit 95,83 hr :

mode	α_m	α_{pk}
co-courant	1,7	2,7
contre-courant	1,44	2,15

On constate que, dans tous les cas, la séparation tant moyenne que maximale est supérieure en mode à co-courant. D'autre calculs non-présentés ici ont été effectués avec des valeurs différentes des paramètres : ils montrent le même résultat, qui semble donc avoir un certain degré de généralité, bien qu'il ne puisse être démontré par les simulations. On constate que les courbes pour le mode à contre-courant sont plus "tourmentées" que pour le mode à co-courant. Il y a probablement de très nombreuses interférences entre les fronts dispersifs et compressifs.

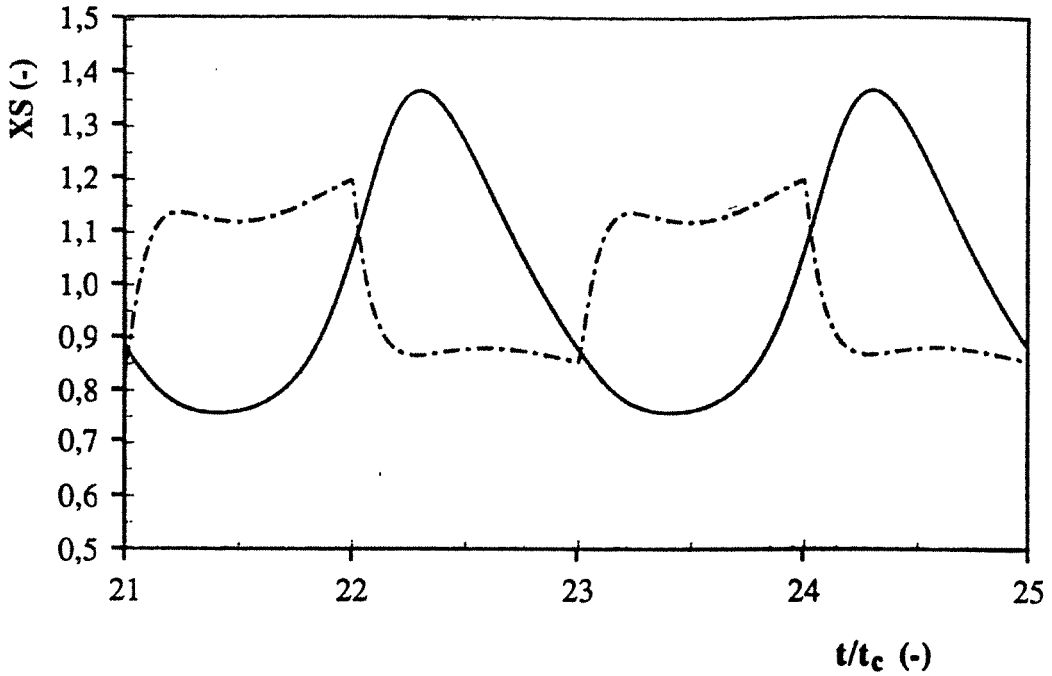


Figure 4.15.a : Comparaison du mode à co-courant avec le mode à contre-courant (9ème colonne)

——— : **co-courant** ; -·-·- : **contre-courant**

t_{dl} = 63,88 hr ; t_{st} = 31,94 hr ; t_c = 25,39 hr

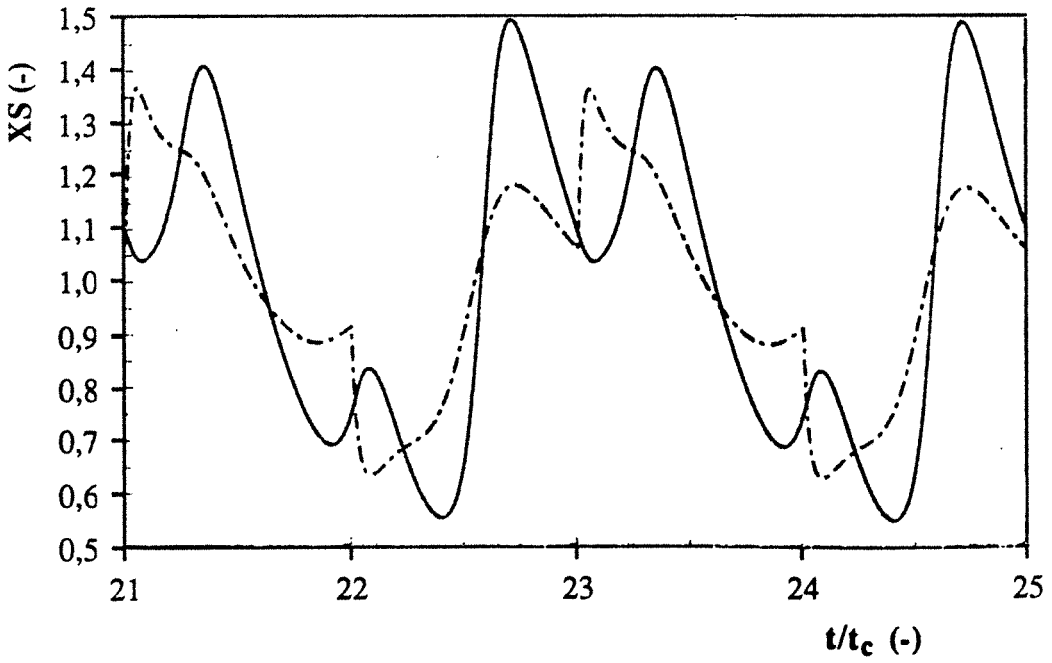


Figure 4.15.b : Comparaison du mode à co-courant avec le mode à contre-courant (9ème colonne)

——— : **co-courant** ; -·-·- : **contre-courant**

t_{dl} = 63,88 hr ; t_{st} = 31,94 hr ; t_c = 95,83 hr

4.4 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons présenté une mise en œuvre originale de l'électrosorption : l'électrosorption cyclique en zones. C'est une extension de l'adsorption cyclique en zones qui a été étudiée notamment dans le cas de la modulation de la température.

L'étude numérique réalisée à l'aide du modèle d'équilibre montre que cette méthode permet d'amplifier la séparation.

Nous soulignerons les points suivants :

- la séparation est d'autant plus élevée que la propagation du potentiel est rapide.

- le facteur de séparation passe par un maximum en fonction du nombre de zones quand l'isotherme est non-linéaire.

- le facteur de séparation passe également par un maximum en fonction du temps de demi-cycle et la valeur maximale de α_m semble être obtenue au voisinage d'un temps stœchiométrique.

En ce qui concerne la comparaison entre les deux modes à co- et contre-courant, il existe peu de différence pour le cas de G petit (distribution du potentiel rapide) et une seule colonne. Pour G plus grand et plusieurs colonnes, la séparation semble meilleure à co-courant.

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS

L'électrosorption est une nouvelle technique de séparation par adsorption qui utilise l'énergie électrique. Ici, on la met en œuvre dans une colonne conductrice qui est percolée par une solution ionique contenant un soluté adsorbable. Cette méthode est ainsi à considérer comme une généralisation de l'adsorption modulée en température ou en pression.

Isotherme d'adsorption :

Dans ce travail, on considère l'adsorption d'o-nitrophénol. Pour les conditions expérimentales considérées (charbon actif CECA GAC 1240 / électrolyte 0,5 N NaCl), l'adsorption ne montre pas une dépendance très marquée en fonction du potentiel. La capacité active est de l'ordre de 16 % entre les deux valeurs de potentiel : 300 et 720 mV/ECS. La quantité adsorbée augmente quand le charbon actif est porté au potentiel plus positif.

Charge de l'électrode poreuse de charbon actif à lit fixe :

Une étude réalisée en vue de la compréhension du comportement d'une électrode poreuse nous a conduit à écrire un modèle de charge et, en utilisant une solution analytique, certains paramètres caractérisant l'électrode ont pu être déterminés à partir de la mesure du courant de charge en réponse à un échelon de potentiel. Ce modèle permet alors d'accéder à la distribution de potentiel dans la colonne utilisée pour les études de la dynamique de sorption non-isopotentielle.

Electroadsorption isopotentielle :

Cette étude a permis de modéliser notre propre système (cellule, charbon, soluté ...) en tant qu'étape nécessaire avant de passer à l'étape concernant la dynamique des fronts non-isopotentiels. Le modèle incluant la dispersion axiale, des cinétiques de transfert de matière interne et externe et des isothermes non-linéaires conduit à une compréhension des effets des paramètres et aussi à une prévision satisfaisante des fronts isopotentiels pour les conditions expérimentales considérées : 1,9 cm et 5,1 cm de longueur de colonne et 2,5 à 15 ml/min de débit d'alimentation et un potentiel de consigne de 300 mV/ECS. Notons qu'à l'aide de ce

modèle, nous pouvons également dimensionner une colonne d'adsorption classique pour un système mono-composant et pour des conditions opératoires données.

Electroadsorption-désorption non-isopotentielle :

Le modèle de charge électrique couplé au modèle de sorption conduit à un modèle général de l'électrosorption en lit fixe qui est original. Les résultats expérimentaux montrent clairement la concentration et la dilution du soluté suivant le sens de l'échelon de potentiel, en accord avec les isothermes. Les meilleurs résultats (non-optimisés) indiquent des facteurs de concentration et de dilution de respectivement 1,45 et 0,65. Le modèle permet dans la plupart des cas une représentation semi-quantitative des résultats. La quantité désorbée (pic) est obtenue à 8 % près en moyenne. Compte-tenu que le modèle de sorption a donné des prévisions satisfaisantes, c'est probablement dans la dépendance des isothermes en fonction du potentiel, et dans la prévision du potentiel local qu'il faudrait chercher des améliorations.

Le nombre G, qui caractérise notamment la propagation de la distribution de potentiel, est un paramètre important : une petite valeur de G favorise la séparation. La non-linéarité des isothermes n'a qu'un effet mineur sur la dispersion des pics et vallées.

Electrosorption cyclique en zones :

Les résultats du calcul montrent que ce mode opératoire permet d'amplifier la séparation. En raison de la non-linéarité des isothermes, le facteur de séparation est limité. Il existe des valeurs optimales des paramètres, notamment du temps de cycle.

PERSPECTIVES

L'électroadsorption nécessite encore des recherches dans plusieurs directions pour en faire une technique de séparation utilisable. Nous mentionnerons ici quatre perspectives :

Premièrement, en vue de réaliser une concentration/dilution de solutés non sélective : la colonne chromatographique utilisée ici ne s'impose pas. Il serait préférable de concevoir une cellule de

grande surface opérant en mode parallèle ou perpendiculaire. Par extension, une cellule multicouches permettrait de réaliser l'électrosorption cyclique en zones. Les difficultés seront d'obtenir une bonne répartition du fluide et une bonne maîtrise du potentiel dans la couche.

Deuxièmement, en vue de réaliser une séparation sélective de solutés : le sens de variation de l'adsorption en fonction du potentiel est évidemment l'élément majeur. Si, pour deux solutés, les sens sont contraires, on pourra concentrer l'un et simultanément diluer l'autre et, donc, réaliser une certaine séparation. Si les sens de variation sont les mêmes, les désorptions (adsorptions) sont simultanées, au moins dans la phase initiale. L'étude du pic réalisée ici montre en effet qu'il n'y a pas de retard : en aucun cas on n'obtiendra de pics parfaitement séparés comme en chromatographie d'élution.

Troisièmement, il serait intéressant de mesurer en détail des isothermes en fonction du potentiel pour une gamme assez large de solutés afin d'avoir une vue d'ensemble des possibilités de la technique. A ce titre le dispositif expérimental utilisé ici (système ouvert), miniaturisé pour diminuer les temps de charges, équipé d'un intégrateur de pics, pourrait se révéler un instrument utile.

Quatrièmement, il devrait être possible d'utiliser l'électrode poreuse de charbon actif dans un domaine de réaction électro-chimique : après adsorption du soluté (un polluant par exemple), on réalise sa destruction in-situ ainsi que la régénération du lit par réaction électrochimique. Il ne s'agit plus ici d'électrosorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

[1] A.J. BARD et L.R. FAULKNER, Electrochemical Method : Fundamentals and Applications, John Willey and Sons (1980)

[2] M. FOULETIER, Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie, ed. PLURALIS (1980)

[3] A. YOSHIDA, A. NISHINO et I. TANAHASHI, New Mat. New Processes, 3, 352 (1985)

[4] S. SEKIDO, Y. YOSHINO, T. MURANAKA et H. MORI, New Mat. New Processes, 1, 184 (1981)

[5] M. NAWA, T. NOGAMI et M. MIKAWA, J. Electrochem. Soc., 131, 1457 (1984)

[6] T. MUSTAPHA, thèse, Université de Reims Champagne Ardenne (1989)

[7] J. McGUIRE, C.F. DWIGGINS et P.S. FEDKIW, J. Appl. Electrochem., 15, 53 (1985)

[8] K.T. CHUE et G. GREVILLOT, Récents Progrès en Génie des Procédés, 3(8a), 7 (1989)

[9] R.S. EISINGER et G.E. KELLER, AIChE Annual Meeting, San Francisco, 1989

[10] D. HORBEZ, G. VALENTIN, K. T. CHUE et G. GREVILLOT, Récents Progès en Génie des Procédés, 1[2], 271 (1987)

[11] V.S. DANIEL'-BEK, Zhur. Fiz. Khim., 22, 697 (1948)

[12] F.A. POSEY et T. MOROZUMI, J. Electrochem. Soc., 113[2], 176 (1966)

[13] R.C. ALKIRE et R.S. EISINGER, J. Electrochem. Soc.: 130[1], 85 (1983)

[14] J.C. CARD, G. VALENTIN, A. STORCK et G. GREVILLOT, AIChE Annual Metting, San Francisco, 5-10 nov. (1989)

[15] L.G. AUSTIN et E.G. GAGNON, J. Electrochem. Soc., 120[2], 251 (1973)

[16] E.G. GAGNON, J. Electrochem. Soc., 120[8], 1052 (1973)

[17] E.G. GAGNON, J. Electrochem. Soc., 121[4], 512 (1974)

[18] E.G. GAGNON, J. Electrochem. Soc. 122[4], 521(1975)

[19] M. YANIV et A. SOFFER, J. Electrochem. Soc., 123[4], 506 (1976)

[20] A.M. JOHNSON et J. NEWMAN, J. Electrochem. Soc., 118[3], 510 (1971)

[21] W. TIEDEMANN et J. NEWMAN, J. Electrochem. Soc., 122[1], 70 (1975)

[22] G.M. BROWN et F.A. POSEY, J. Electrochem. Soc., 128[2], 306 (1981)

[23] H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER, Operational Methods in Applied Mathematics, Dover Pub., 95 (1963)

[24] J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, 2e ed., Clarendon Press, Oxford (1975)

[25] Y. OREN et A. SOFFER, J. Electrochem. Soc., 125[6], 869 (1978)

[26] B. KASTENING, W. SCHIEL et M. HENSCHEL, J. Electroanal. Chem., 191, 311 (1985)

[27] A. SOFFER et M. FOLMAN, J. Electroanal. Chem., 38, 25 (1972)

[28] G. GREVILLOT, J.J. DOREAU et G. VALENTIN, Informations Chimie, 234, 127 (1983)

[29] E. YEAGER, J.O'M. BOCKRIS, B.E. CONWAY et S. SARANGAPANI, Comprehensive Treatise of Electrochemistry, vol. 6, Plenum Press (1983) : YU.A. CHIZMADZHEV et YU.G. CHIRKOV, Porous Electrodes, pp. 317-391

[30] LANDOLT et BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen , 6. AUFLAGC, BA.II/7., Elektrische Eigenschaften, pp 52-53

[31] YG'AL VOLKMAN, Electrochimica Acta, 24, 1145 (1979)

CHAPITRE II

[1] J.H. STROHL et K.L. DUNLAP, Anal. Chem., 44[13], 2166 (1972)

[2] K.C. LEE et D.J. KIRWAN, Ind. Eng. Chem. Fundam., 14[3], 279 (1975)

[3] R.S. ESINGER et R.C. ALKIRE, J. Electroanal. Chem., 112, 327 (1980)

[4] R.S. EISINGER et R.C. ALKIRE, J. Electrochem. Soc., 130[1], 93 (1983)

[5] G.J. HILLS, Chem. Br., 12, 291 (1976)

[6] P.J. MAYNE et R. SHACKLETON, J. Applied Electrochem., 15, 945 (1985)

[7] J. McGUIRE, C.F. DWIGGINS et P.S. FEDKIW, J. Appl. Electrochem., 15, 53 (1985)

[8] F.E. WOODARD, D.E. McMACKINS et R.E.W. JANSSON, J. Electroanal. Chem., 214, 303 (1986)

[9] J. O'M BOCKRIS et A.K.N. REDDY, Modern Electrochemistry, vol. 2, Plenum Press, New York, 739 (1970)

[10] R.S. EISINGER et G.E. KELLER, AIChE Annual Metting, San Francisco, 5-10 nov. (1989)

[11] Y. OREN, H. TOBIAS et A. SOFFER, Bioelectrochem. and Bioenergetics., 11, 347 (1983)

[12] E. GILEADI, Electrosorption, Plenum Press, New York (1967)

[13] J.F. RUNECKLES, UK Patent Applications, GB, 2 081 774A (1981)

[14] DE VAULT, The theory of chromatography, J. Am. Chem. Soc., 65, 532 (1943)

[15] J.C. CRITTENDEN et D.W. HAND, Modeling of Adsorption, Desorption and Displacement in Fixed-Bed Adsorbers, ADSORPTION, pp. 185-194

[16] K.T. LIU et W.J. WEBER, J. WPCF, 53[10], 1541 (1981)

[17] B.M. VAN VLIET et W.J. WEBER, J. WPCF, 53[11], 1585 (1981)

[18] A. RASMUSON et I. NERETNIEKS, AIChE J., 26[4], 686 (1980)

[19] W.J. WEBER et K. T. LIU, Chem. Eng. Commun. 6, 49 (1980)

[20] K. HASHIMOTO, K. MIURA et S. NAGATA, J. Chem. Eng. Japan, 8[5], 367 (1975)

[21] H. YOSHIDA et T. KATAOKA, Chem. Eng. Sci., 39[10], 1489 (1984)

[22] T.W. WEBER et R.K. CHAKRAVORTI, AIChE J., 20[2], 228 (1974)

[23] B.F. BRIAN III, I. ZWIEBEL et R.S. ARTIGUE, AIChE Symposium Series, 259[83], 80

[24] J. C. CRITTEDEN, B.W. C. WONG, W.E. THACKER, V.L. SNOEYINK et R. L. HINRICHS, J. WPCF, 52[11], 2780 (1980)

[25] J.C. CRITTENDEN, A.M. ASCE et W.J. WEBER, J. Environ. Eng. Div, 13685, EE2, 185 (1978)

[26] R.G. PEEL, A. BENEK et C.M. CROWE, AIChE J., 27[1], 26 (1981)

[27] K.R. HALL, L.C. EAGLETON, A. ACRIVOS et T. VERHEULEN, Ind. Eng. Chem. Fundam., 2[2], 213 (1966)

[28] K. URANO et T. NAKAI, J. Chem. Eng. Japan, 9, 1486 (1976)

[29] H. KOMIYAMA et J. M. SMITH, AIChE J, 20[4], 728 (1974)

[30] C. COSTA et A. RODRIGUES, AIChE J, 31[10], 1645 (1985)

[31] W. MERK, thèse de Universität Fridericana Karlsruhe (1978)

[32] C. COSTA, thèse de Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (1983)

[33] G. SVEDVERG, thèse de Royal Institute of Technology, S 10044 Stockholm 70 (1975)

[34] T. FURUSAWA et J.M. SMITH, Ind. Eng. Chem. Fundam., 12[2], 197 (1973)

[35] K. URANO, A. TANAKA et T. NAKAI, J. Chem. Eng. Japan, 2, 270 (1979)

[36] H. YOSHIDA et D.M. RUTHVEN, Chem. Eng. Sci., 38[6], 877 (1983)

[37] A. GORIUS, thèse de INPL-ENSIC, Nancy (1989)

[38] E. GLUECKAUF, Trans. Faraday Soc., 51, 1540 (1955)

[39] J.H. HILLS, Chem. Eng. Sci., 41[11], 2779 (1986)
[40] J.J. CARBERRY, AIChE J., 6[3], 460 (1960)
[41] T. KATAOKA, H. YOSHIDA et K. UEYAMA, J. Chem. Eng. Japan, 5[2], 132 (1972)
[42] R. PFEFFER, Ind. Eng. Chem. Fundam., 3[4], 380 (1964)
[43] O. LEVENSPIEL, Chemical Reaction Eng., John Willey & Sons (1972)
[44] N.S. RAGHAVAN et D.M. RUTHVEN, AIChE J., 29(6), 922 (1988)
[45] D. GOLUB, Y. OREN et A. SOFFER, carbon, 25(1), 109 (1987)

CHAPITRE III

[1] R.S. EISINGER et R.C. ALKIRE, J. Electrochem. Soc., 130(1), 93 (1983)
[2] G. GREVILLOT, Adsorption : Science and Technologie, A.E. Rodigues et al. Eds, Kluwer Academic Pub., 193-221 (1989)

CHAPITRE IV

[1] R.L. PIGFORD, B. BAKERD et D.E. BLUM, Ind. Eng. Chem. Fundam., 8(4), 144 (1969a)
[2] R.L. PIGFORD, B. BAKER et D.E. BLUM, Ind. Eng. Chem. Fundam., 8(4), 848 (1969b)
[3] B. BAKER et R.L. PIGFORD, Ind. Eng. Chem. Fundam., 10(2), 283 (1971)
[4] R. GUPTA et N.H. SWEED, Ind. Eng. Chem. Fundam., 10(2), 280 (1971)
[5] R.H WILHELM et N.H SWEED, Science, 159, 522 (1968)
[6] G. GREVILLOT et D. TONDEUR, AIChE J., 22(6), 1055 (1976)
[7] G. GREVILLOT et D. TONDEUR, AIChE J., 23(6), 840 (1977)
[8] G. GREVILLOT, AIChE J., 26(1), 120 (1980)
[9] G. GREVILLOT, Handbook of Heat and Mass Transfer, Gulf Pub., Houston, chap.36, 1429 (1986)
[10] G. GREVILLOT, M. BAILLY et D. TONDEUR, Ind. Chem. Eng., 22(3), 440 (1982)
[11] P.C. WANKAT, Separation Sci., 8, 473 (1973)
[12] P.C. WANKAT, J. of Chromatography, 88, 211 (1974)
[13] W.C. NELSON et P.C. WANKAT, J. of Chromatography, 121, 205 (1976)

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

Lettres latines

A	:	section droite (cm^2)
a	:	surface spécifique (cm^2/cm^3)
c	:	concentration du soluté dans le fluide (mg/l)
c	:	concentration molaire de l'électrolyte (chapitre I) ($mole/cm^3$)
c^*	:	concentration de soluté du côté de l'interface solution (mg/l)
C_d	:	capacité différentielle (F/cm^2)
$C_{d.v}$	:	capacité volumique (F/cm^3)
c_i	:	concentration d'un ion i ($mole/cm^3$)
c_i^∞	:	concentration d'un ion i au sein de la solution ($mole/cm^3$)
c_o	:	concentration du soluté dans l'alimentation (mg/l)
c_p	:	concentration de soluté dans les pores (mg/l)
c_s	:	concentration de soluté en solution mère (mg/l)
C_T	:	capacité totale de charge (F)
D_+	:	diffusivité effective des cations (cm^2/sec)
D_-	:	diffusivité effective des anions (cm^2/sec)
D_a	:	coefficient de dispersion axiale (cm^2/sec)
D_e	:	diffusivité effective dans la particule (cm^2/sec)
D_i	:	diffusivité effective d'une espèce i (cm^2/sec)
D_m	:	diffusivité moléculaire (cm^2/sec)
D_p	:	diffusivité de soluté dans les pores (cm^2/sec)
D_s	:	diffusivité surfacique de soluté (cm^2/sec)
F	:	constante de Faraday (C/éq.)
G	:	nombre sans dimension (t_{dl}/t_{st}) (-)
I	:	courant de charge (A)
i_c	:	densité de courant de charge (A/cm^2)
i_M	:	densité de courant de la phase solide (A/cm^2)
I_o	:	courant de charge extrapolé (A)
I_o	:	courant imposé (paragraphe 1.1.5.2) (A)
i_S	:	densité de courant de la phase solution (A/cm^2)
J^*	:	flux de soluté ($mg/cm^2/sec$)
K	:	constante de l'isotherme de Freundlich
k_f	:	coefficient de transfert de matière à travers la couche limite (cm/sec)
k_i	:	coefficient de transfert interne (1/sec)
L	:	longueur de l'électrode (cm)
N_d	:	nombre de diffusion interne ($(L/v_i)/(R_o^2/D_e)$) (-)
N_i	:	densité de flux d'une espèce ionique i ($mole/cm^2/sec$)
P_e	:	nombre de Péclet (Lv_i/D_a) (-)
Q	:	débit d'alimentation (ml/min)
q	:	concentration du soluté adsorbé (mg/g)
q^*	:	concentration de soluté en phase solide en équilibre avec c^* (mg/g)

$\bar{q}$: concentration de soluté adsorbé (mg/g)
q_e : concentration de soluté adsorbé à l'état d'équilibre (mg/g)
q_i : concentration de soluté adsorbé à l'état initial (mg/g)
q_o : concentration de soluté adsorbé en équilibre avec c_o (mg/g)
r : dimension radiale de la particule (cm)
R' : résistance spécifique par unité de longueur de l'électrode poreuse (ohm/cm)
R_e : nombre de Reynolds (-)
R_e : résistance effective de l'électrode poreuse (ohm)
R_o : rayon de la particule (cm)
R_T : résistance totale du système (ohm)
S' : surface spécifique par unité de longueur de l'électrode (cm^2/cm)
S_{BET} : surface BET de l'adsorbant (cm^2/g)
S_c : nombre de Schmid (ν/D_m) (-)
S_h : nombre de Sherwood ($d_p k_f/D_m$) (-)
S_{tl} : nombre de transfert externe (-)
T : température absolue (K)
T : temps reduit (t/t_{dl}) (chapitre I) (-)
T : temps réduit (t/t_{st}) (-)
t : temps réel (sec)
t_c : temps de demi-cycle (hr)
t_{dl} : temps caractéristique de charge de l'électrode (sec)
t_p : temps de passage (L/v_i) (sec)
t_{st} : temps stœchiométrique (sec)
V : volume (cm^3)
v : vitesse convective d'espèce ionique i (chapitre I) (cm/sec)
v_i : vitesse intersticielle d'écoulement (cm/sec)
W : masse du charbon (g)
w_c : vitesse de concentration (cm/sec)
X : concentration réduite dans le fluide (c/c_o) (-)
X : distance réduite (x/L) (chapitre I) (-)
x : distance (chapitre I) (cm)
X^* : concentration réduite de soluté du côté de l'interface solution (-)
XS : concentration réduite en sortie de la colonne (c_s/c_o) (-) ; Ce c_s n'est pas la même que celle de la solution mère.
Y : concentration réduite dans l'adsorbant (-)
Y^* : concentration réduite de soluté adsorbé du côté de l'interface solide (-)
$\bar{Y}$: concentration réduite de soluté adsorbé moyenne (-)
Z : abscisse réduite dans la colonne (z/L) (-)
z : abscisse longitudinale (cm)
z_i : charge d'une espèce ionique i (éq./mol)

Lettres grecques

α : pente (chapitre I) ($-\pi^2/4/t_{dl}$) (-)
α_m, α_{pk} : facteurs de séparation (-)
β : exposant de l'isotherme d'adsorption de Freundlich
ε : porosité externe de l'électrode poreuse à lit fixe de charbon actif (-)
ε_d : constante diélectrique d'un milieu aqueux (-)
ε_o : permittivité du vide (F/m)
ε_p : porosité interne (-)
ε_T : porosité globale (-)
Φ : potentiel électrique adimensionnel $[(\phi - \phi_i)/(\phi_f - \phi_i)]$ (-)
ϕ : potentiel électrique (V/ECS, V)
$\dot{\phi}$: vitesse de balayage de potentiel (V/sec)
ϕ_A : potentiel électrique d'électroadsorption (mV/ECS)
ϕ_D : potentiel électrique d'électrodésorption (mV/ECS)
ϕ_f : potentiel final de consigne (V)
ϕ_i : potentiel initial de consigne (V)
ϕ_M : potentiel de la matrice solide (V/ECS)
ϕ_o : potentiel à la surface z=0 (V)
ϕ_S : potentiel de la solution dans les pores (V/ECS)
κ : conductivité effective de l'électrolyte dans les pores $(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$
κ_e : conductivité effective de l'électrode $(\sigma\kappa/(\sigma+\kappa))$ $(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$
κ_o : conductivité libre de l'électrolyte $(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$
μ_i : mobilité ionique ($m^2\cdot$mole/J/sec)
ν_+, ν_- : nombre de moles de cations et d'anions par mole d'électrolyte (-)
ρ : dimension réduite radiale de la particule (r/R_o) (-)
ρ_a : densité apparente de l'adsorbant (cm^3/g)
[masse/(volume de pores + volume de solide)
$\rho(x)$: densité volumique de charge (C/cm^3)
ρ_c : densité de la colonne (g/cm^3)
σ : conductivité de la matrice solide $(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$
σ^M, σ^S : densité de charge en phase solide et solution (C/cm^2)
τ_p : tortuosité (-)
ζ : nombre de la capacité d'adsorption $((1-\varepsilon)\cdot\rho_a\cdot q_o/(\varepsilon\cdot c_o\cdot 10^{-3}))$ (-)

ANNEXES

ANNEXE I : COURBES DE COURANT DE CHARGE

1. Longueur de l'électrode : 1,4 cm et W = 1 g

1.1 C_{NaCl} = 0,1 N

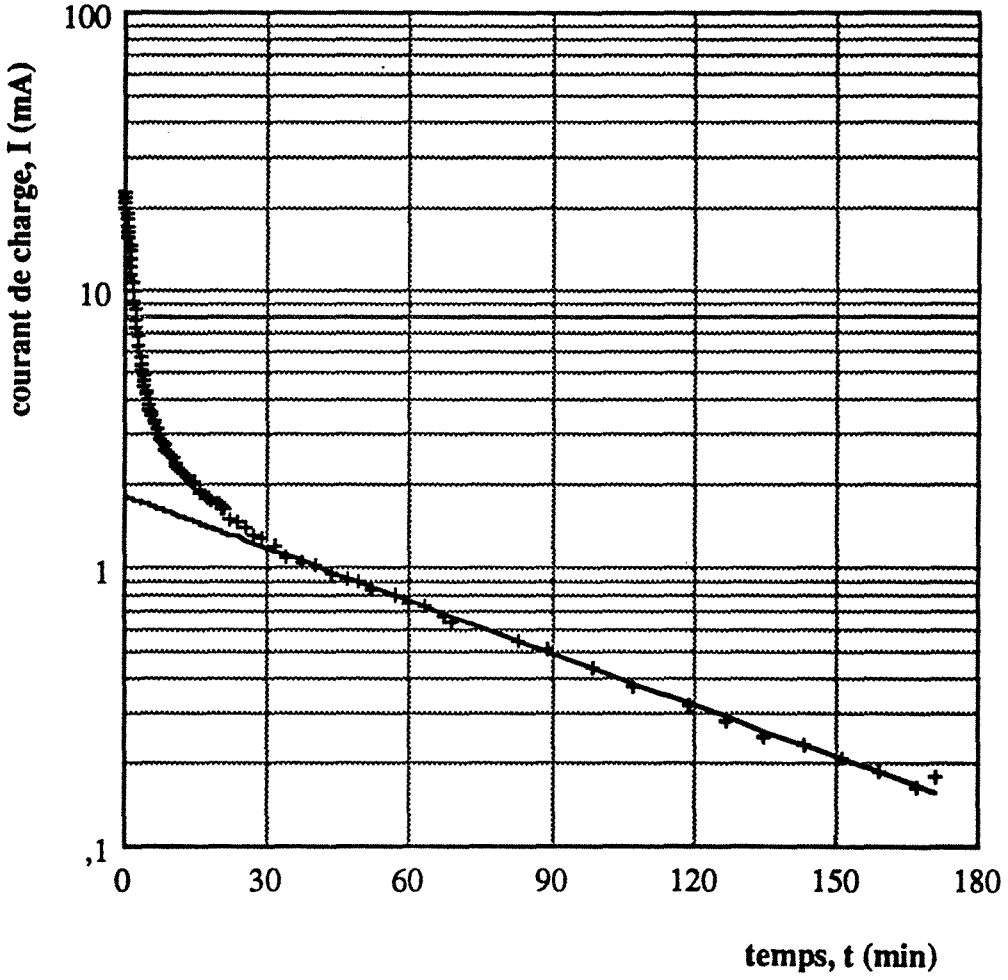


Figure A1.1 : Courant de charge (M43a)

ϕ_i = -11 mV/ECS	ϕ_f = +207 mV/ECS	Q = 3,75 ml/min	R_e = 242,2 ohm
κ_e = 0,00375 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 172,2 min	C_d = 4,26 $\mu F/cm^2$	
I_o = 1,81 mA	I(t=0) = 22,6 mA		

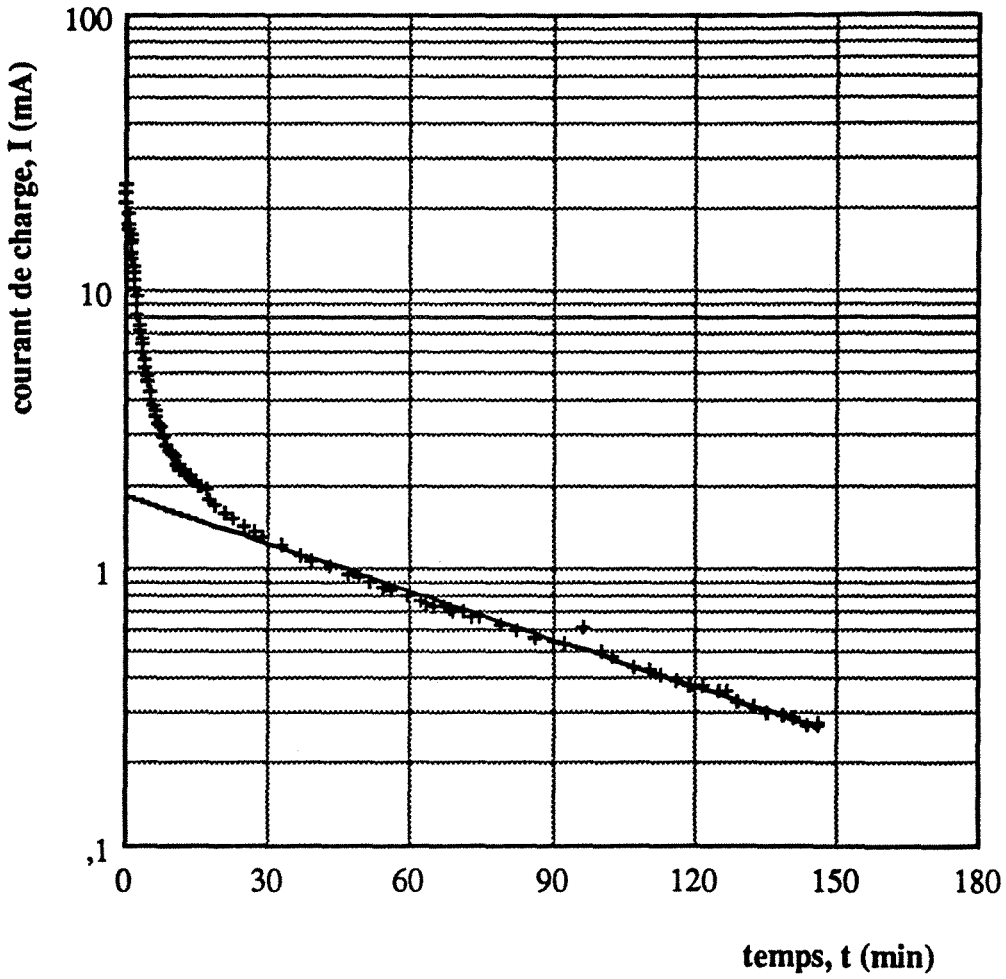


Figure A1.2 : Courant de charge (M42)

$\phi_i = 0$ mV/ECS	$\phi_f = +211$ mV/ECS	Q = 3,75 ml/min	$R_e = 230{,}0$ ohm
$\kappa_e = 0{,}00395$ ohm^{-1}cm^{-1}	$t_{dl} = 186{,}6$ min	$C_d = 4{,}87$ µF/cm^2	
$I_o = 1{,}834$ mA	$I(t=0) = 24{,}1$ mA		

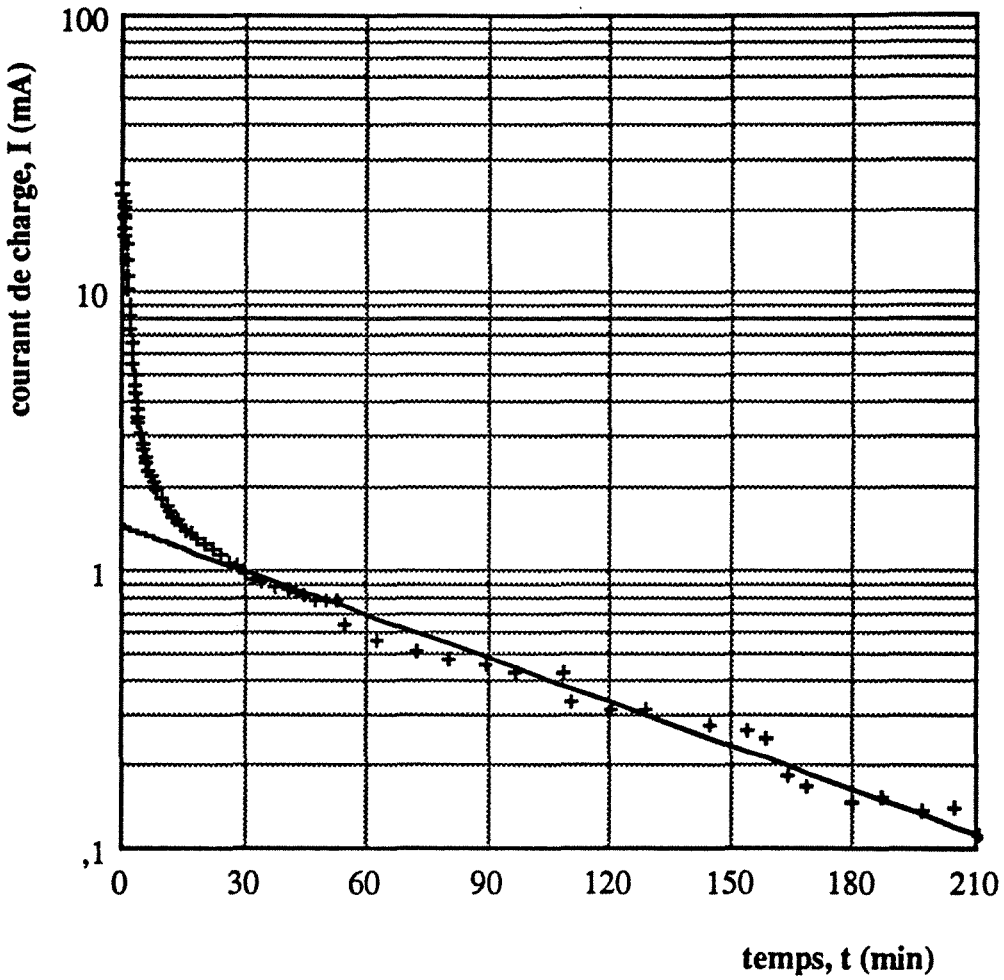


Figure A1.3 : Courant de charge (M44)

$\phi_i = 0$ mV/ECS	$\phi_f = +214$ mV/ECS	Q = 3,75 ml/min	$R_e = 295{,}6$ ohm
$\kappa_e = 0{,}00308$ ohm^{-1}cm^{-1}	$t_{dl} = 203{,}1$ min	$C_d = 4{,}12$ µF/cm^2	
$I_0 = 1{,}45$ mA	I(t=0) = 24,6 mA		

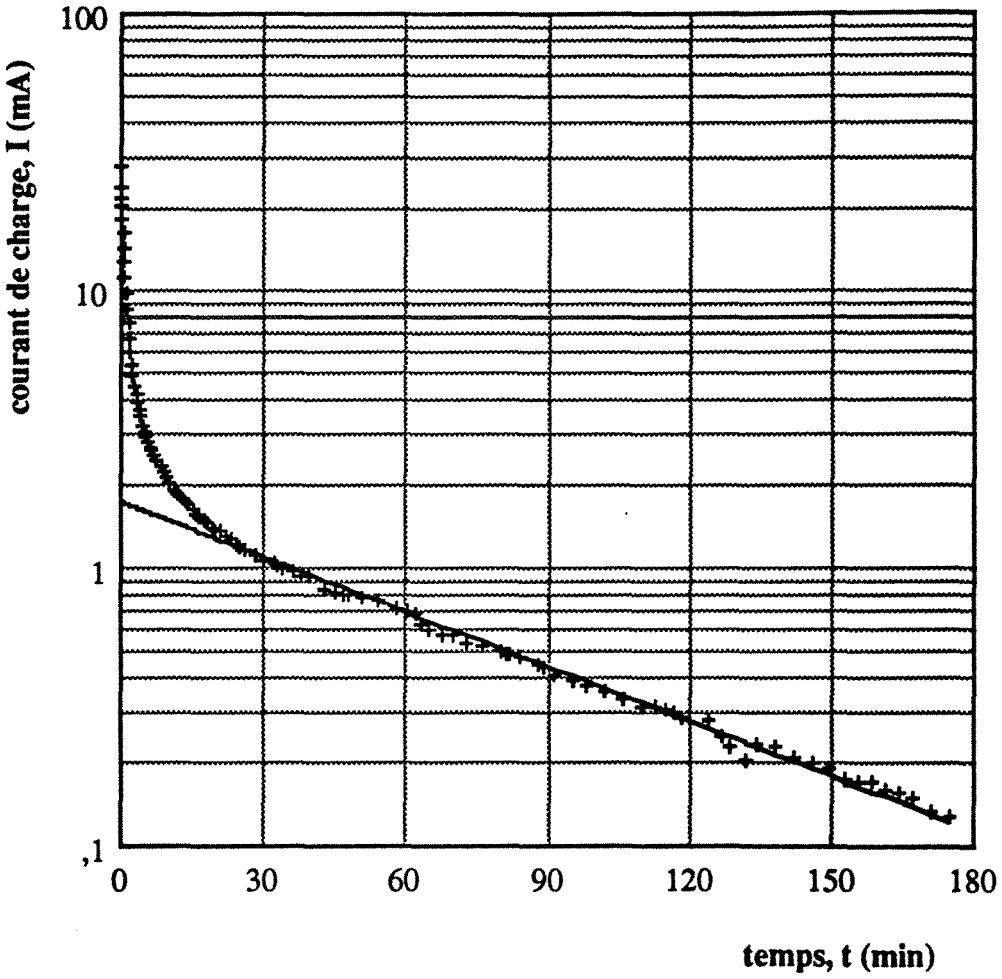


Figure A1.4 : Courant de charge (M38)

ϕ_i = -11 mV/ECS	ϕ_f = +190 mV/ECS	Q = 10 ml/min	R_e = 232,0 ohm
κ_e = 0,00392 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 162,9 min	C_d = 4,21 $\mu F/cm^2$	
I_o = 1,73 mA	I(t=0) = 28,5 mA		

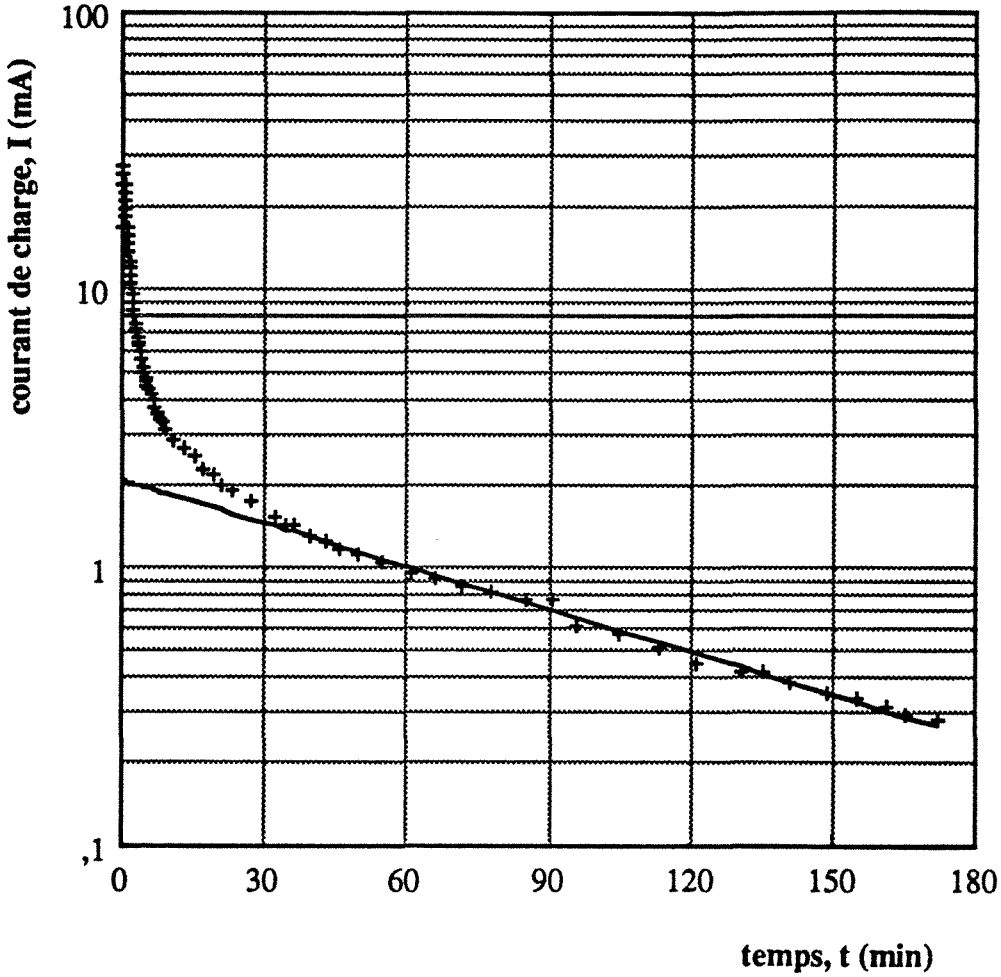


Figure A1.5 : Courant de charge (M36)

ϕ_i = -11 mV/ECS	ϕ_f = +240 mV/ECS	Q = 10 ml/min	R_e = 242,0 ohm
κ_e = 0,00376 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 207,6 min	C_d = 5,14 $\mu F/cm^2$	
I_o = 2,06 mA	I(t=0) = 27,27 mA		

1.2 C_{NaCl} = 0,2 N

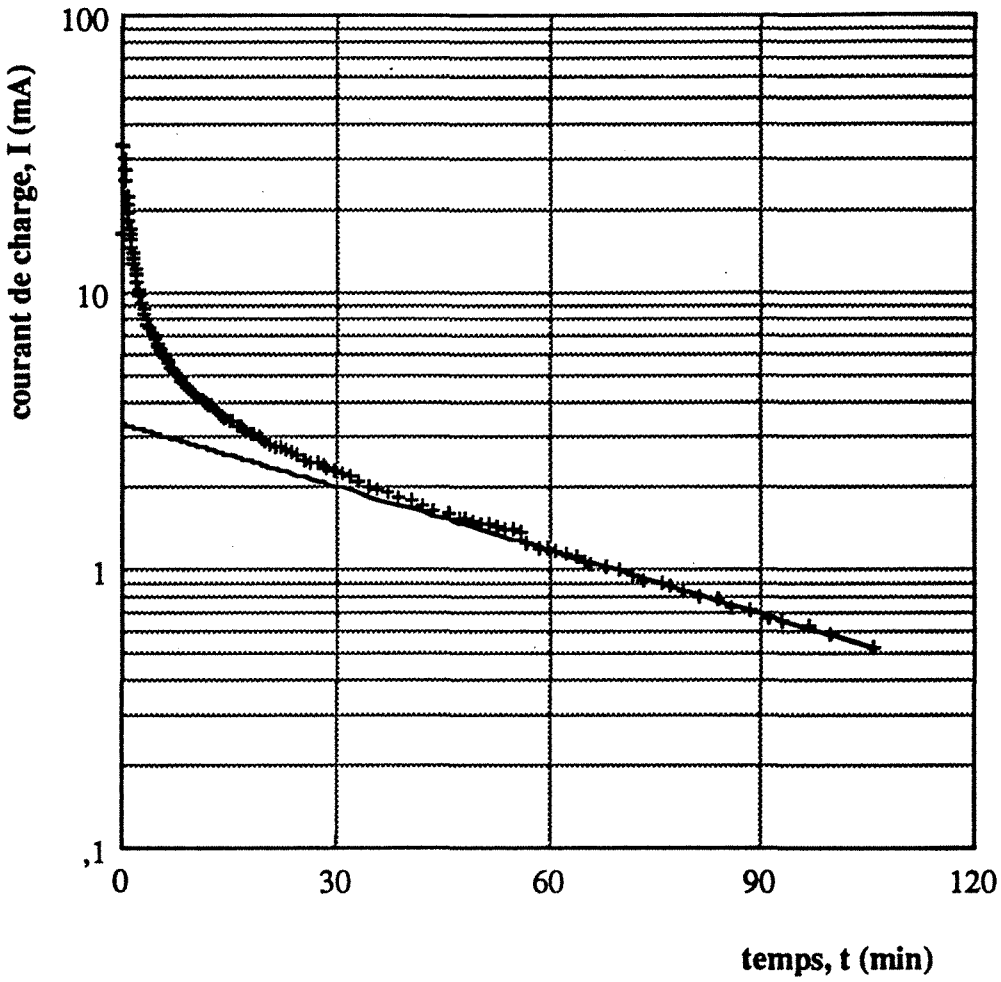


Figure A1.6 : Courant de charge (M17a)

ϕ_i = -11 mV/ECS	ϕ_f = +250 mV/ECS	Q = 3,75 ml/min	R_e = 155,0 ohm
κ_e = 0,00587 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 140,9 min	C_d = 5,45 $\mu F/cm^2$	
I_o = 3,36 mA	I(t=0) = 32,5 mA		

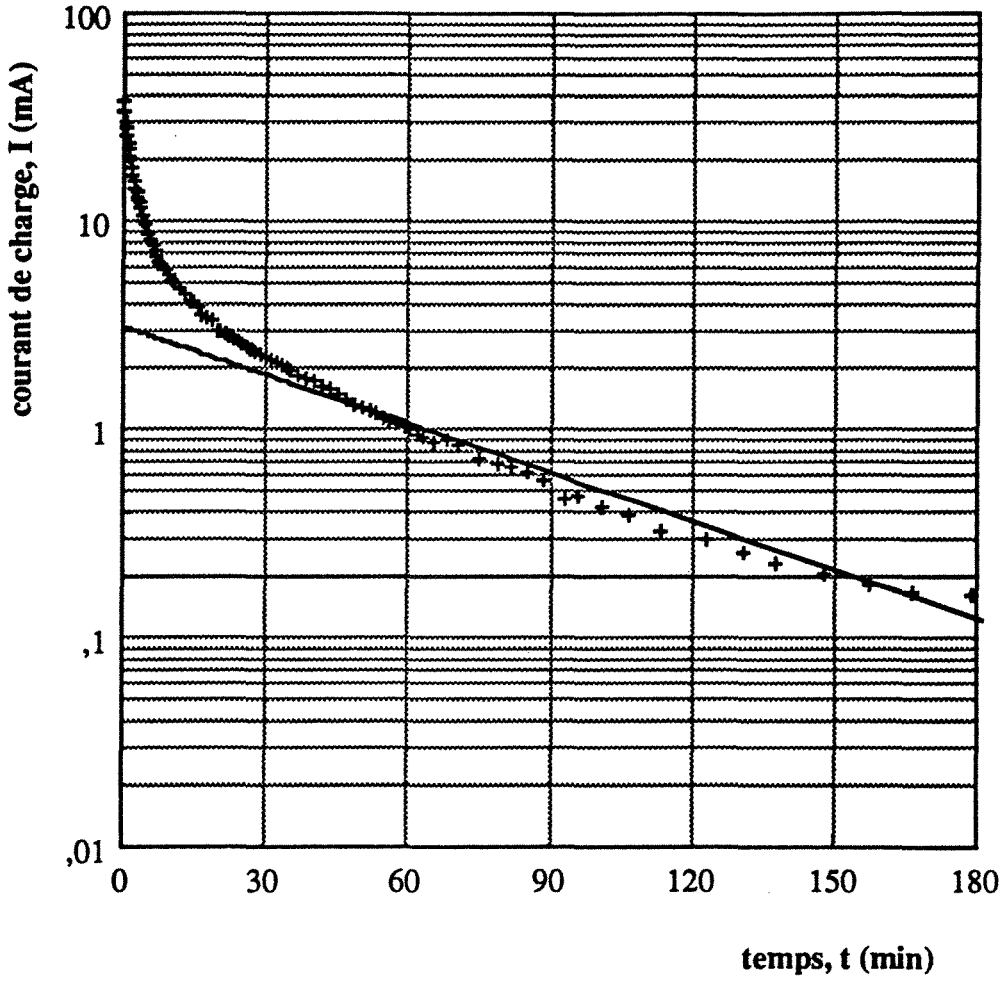


Figure A1.7 : Courant de charge (M21)

ϕ_i = -11 mV/ECS	ϕ_f = +242 mV/ECS	Q = 3,75 ml/min	R_e = 162,0 ohm
κ_e = 0,00561 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 137,9 min	C_d = 5,11 $\mu F/cm^2$	
I_o = 3,11 mA	I(t=0) = 37,5 mA		

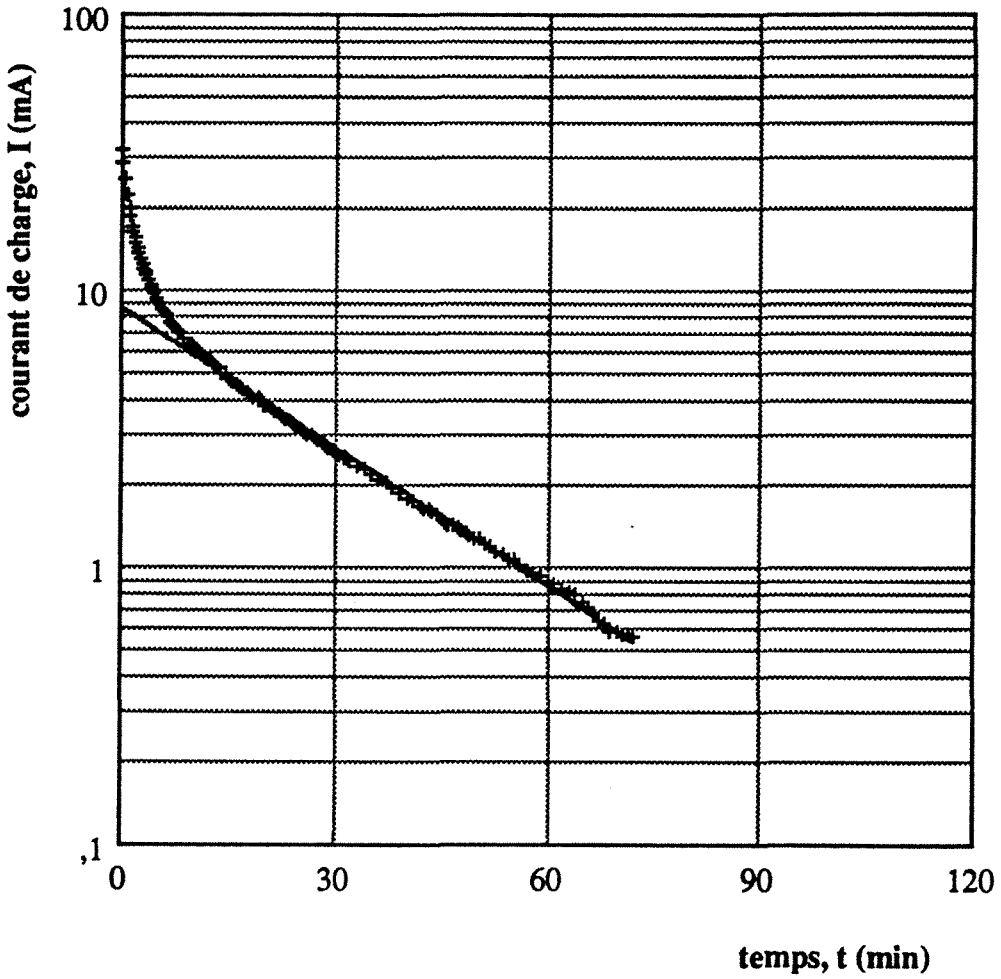


Figure A1.9 : Courant de charge (M30)

ϕ_i = -11 mV/ECS	ϕ_f = +242 mV/ECS	Q = 3,75 ml/min	R_e = 58,8 ohm
κ_e = 0,01547 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 64,0 min	C_d = 6,53 $\mu F/cm^2$	
I_o = 8,7 mA	I(t=0) = 32,5 mA		

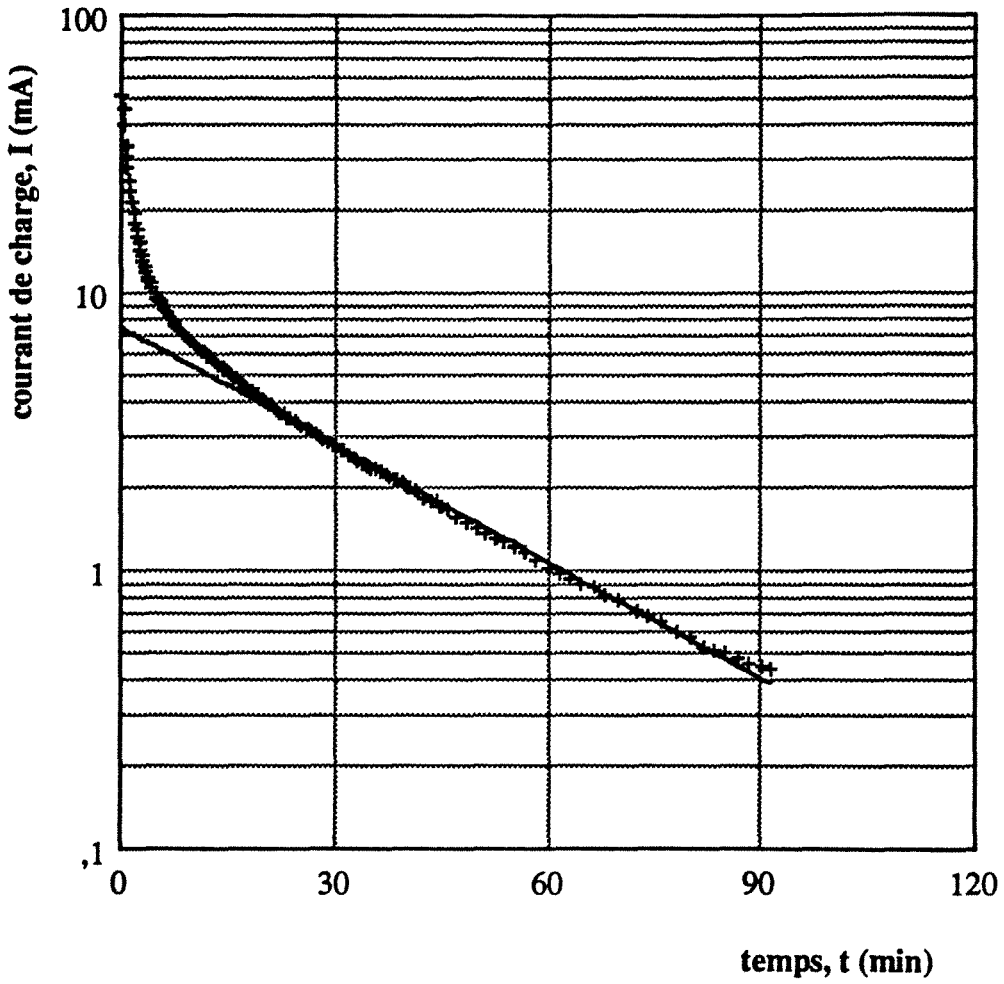


Figure A1.11 : Courant de charge (M32)

ϕ_i = -11 mV/ECS	ϕ_f = +245 mV/ECS	Q = 3,75 ml/min	R_e = 68,3 ohm
κ_e = 0,01332 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 76,3 min	C_d = 6,70 $\mu F/cm^2$	
I_o = 7,5 mA	I(t=0) = 51,3 mA		

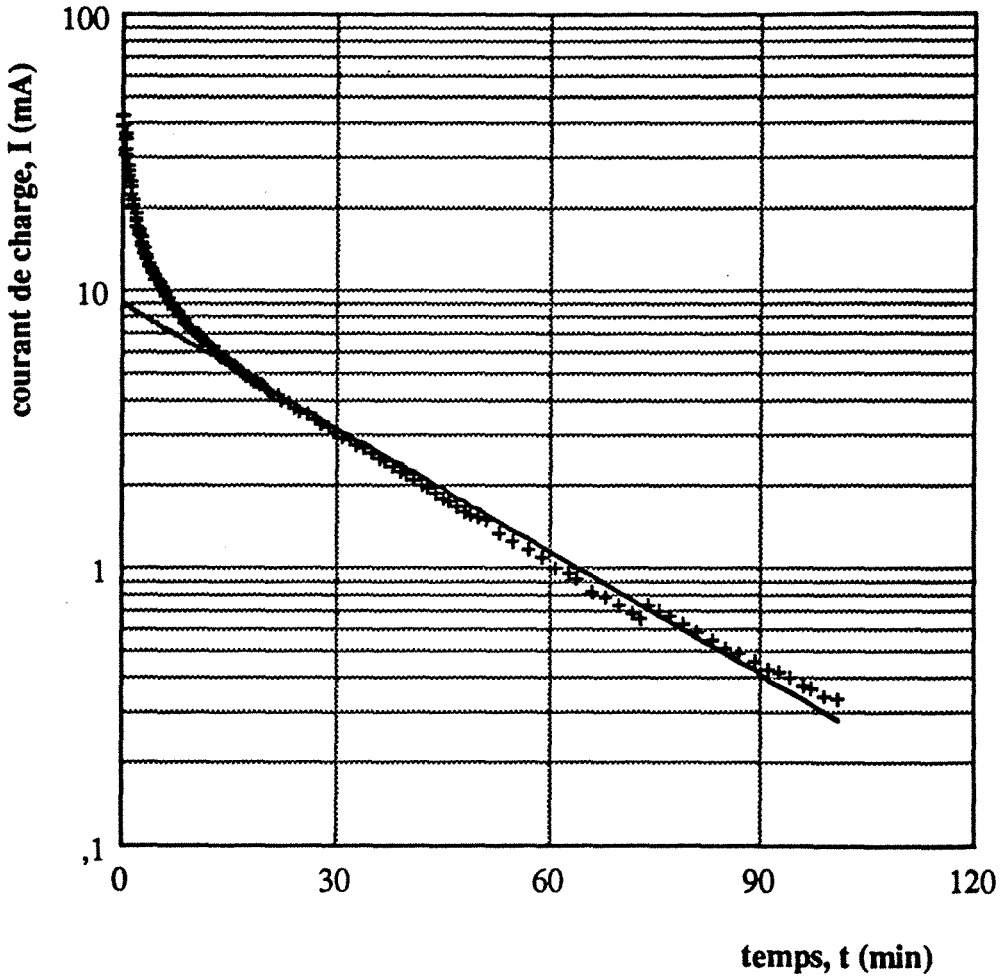


Figure A1.12 : Courant de charge (M27)

ϕ_i = -11 mV/ECS	ϕ_f = +249 mV/ECS	Q = 10 ml/min	R_e = 58,1 ohm
κ_e = 0,01565 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 72,1 min	C_d = 7,45 $\mu F/cm^2$	
I_o = 8,9 mA	I(t=0) = 42,9 mA		

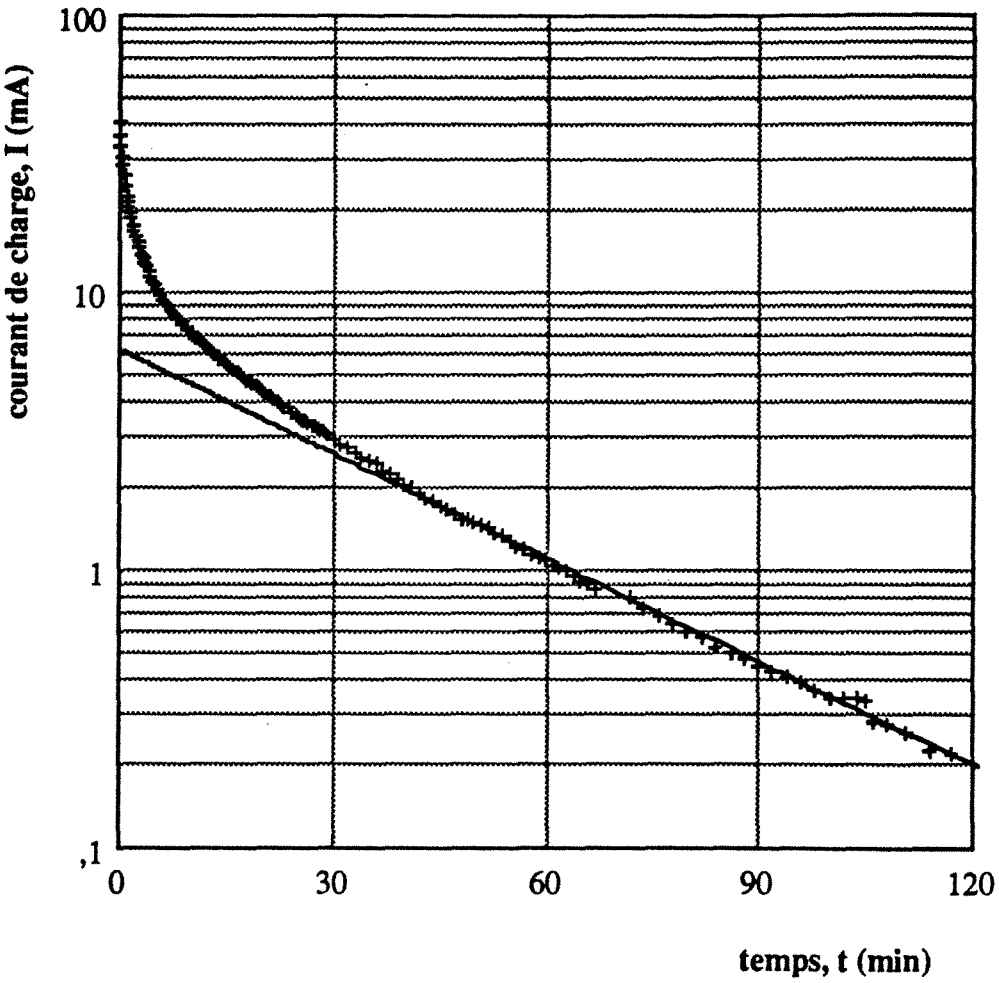


Figure A1.13 : Courant de charge (M28)

ϕ_i = -11 mV/ECS	ϕ_f = +246 mV/ECS	Q = 10 ml/min	R_e = 82,5 ohm
κ_e = 0,01102 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 85,8 min	C_d = 6,24 $\mu F/cm^2$	
I_0 = 6,23 mA	I(t=0) = 41,5 mA		

1.4 C_{NaCl} = 1,0 N

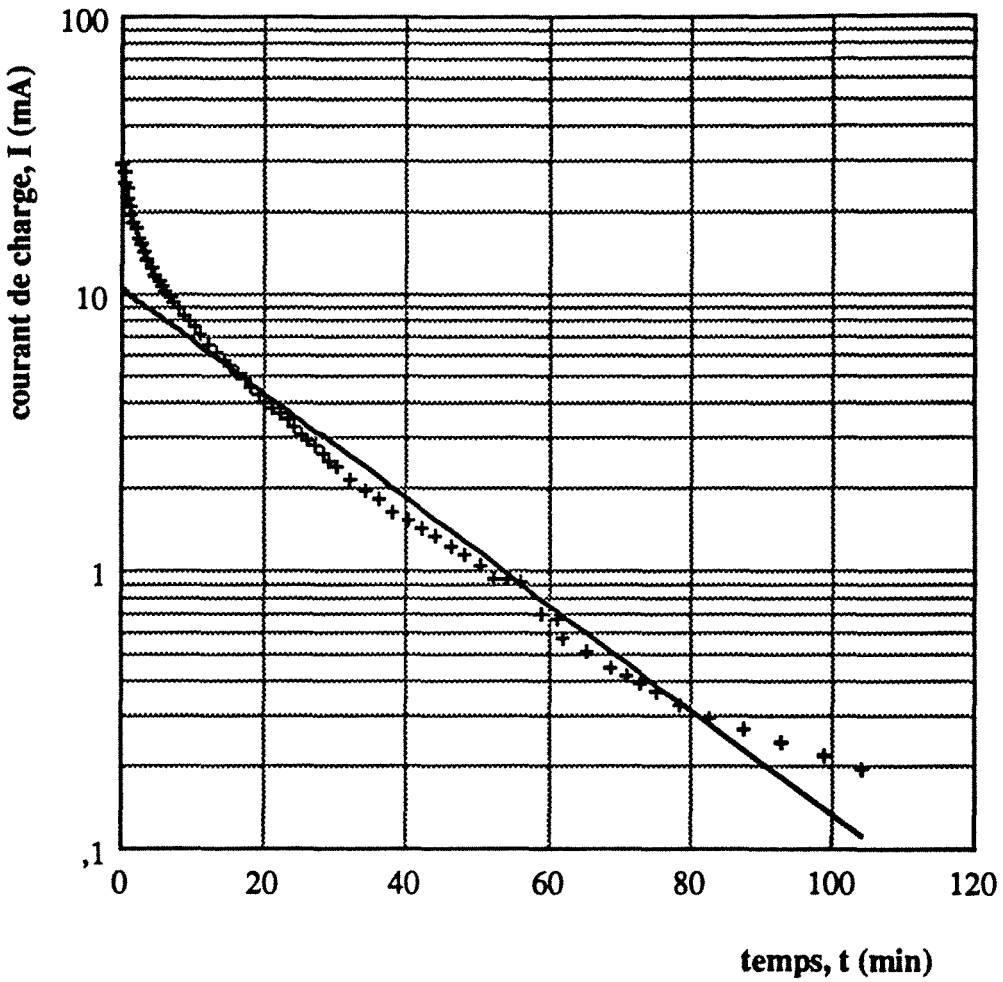


Figure A1.14 : Courant de charge (M47)

ϕ_i = -5 mV/ECS	ϕ_f = +245 mV/ECS	Q = 3,75 ml/min	R_e = 47,9 ohm
κ_e = 0,01899 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 56,6 min	C_d = 7,09 $\mu F/cm^2$	
I_o = 10,4 mA	I(t=0) = 29,8 mA		

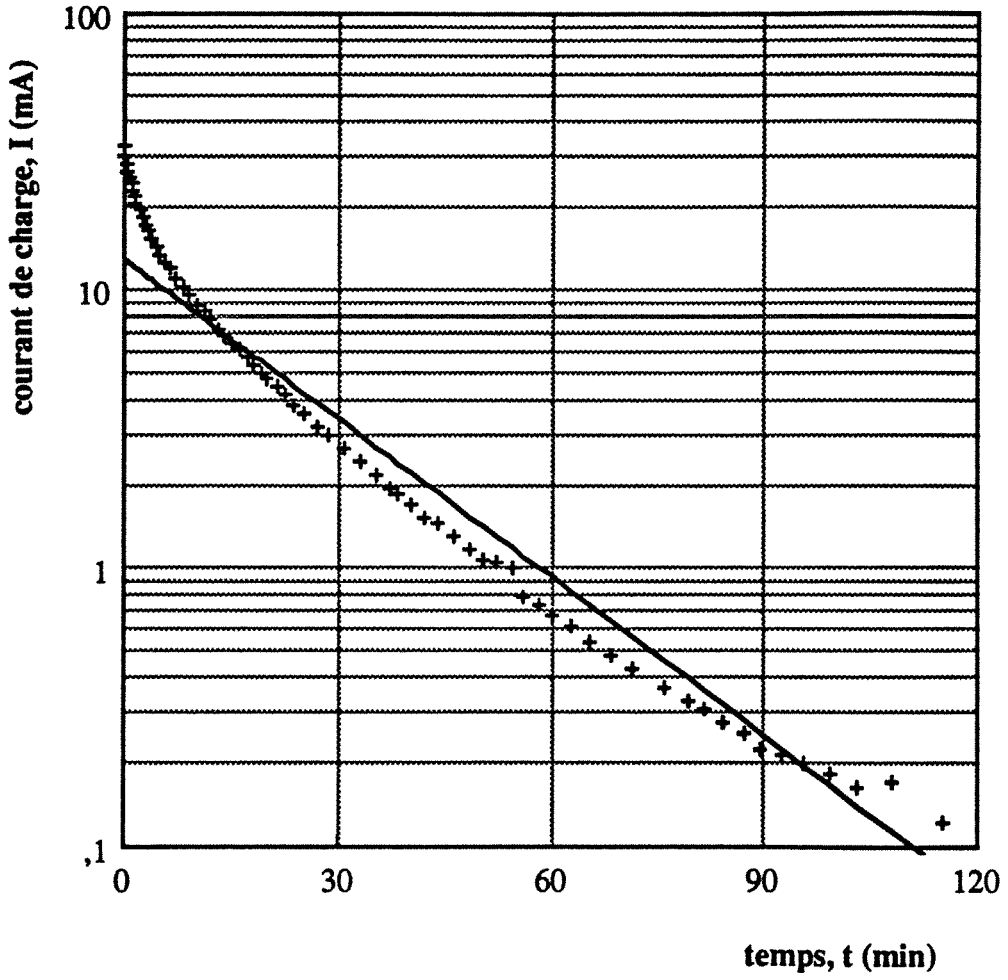


Figure A1.15 : Courant de charge (M48a)

ϕ_i = -11 mV/ECS	ϕ_f = +248 mV/ECS	Q = 10 ml/min	R_e = 40,5 ohm
κ_e = 0,02246 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 56,5 min	C_d = 8,37 $\mu F/cm^2$	
I_o = 12,8 mA	I(t=0) = 32,9 mA		

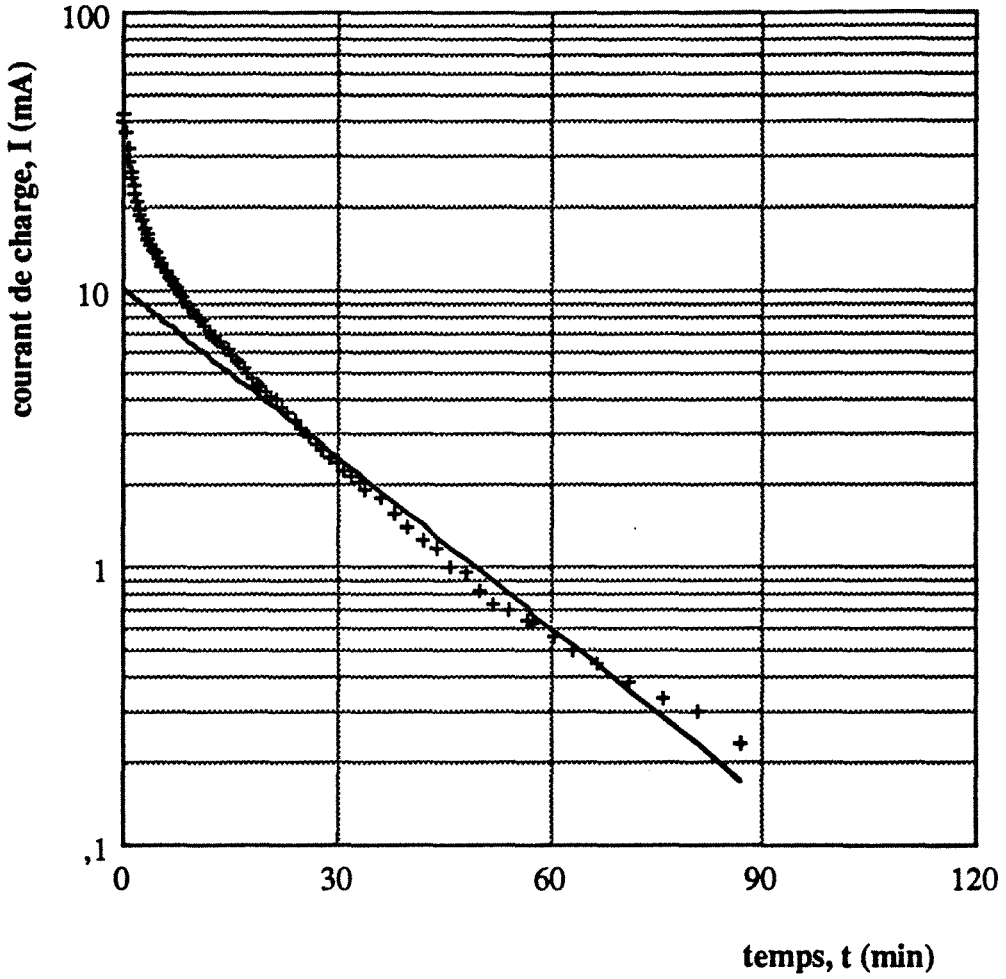


Figure A1.16 : Courant de charge (M48)

$\phi_i = 0$ mV/ECS	$\phi_f = +246$ mV/ECS	Q = 10 ml/min	$R_e = 48{,}3$ ohm
$\kappa_e = 0{,}01883$ ohm^{-1}cm^{-1}	$t_{dl} = 52{,}5$ min	$C_d = 6{,}52$ µF/cm^2	
$I_o = 10{,}19$ mA	$I(t=0) = 43{,}2$ mA		

2. Longueur de l'électrode : 4,2 cm et W = 3 g

2.1 C_{NaCl} = 0,5 N

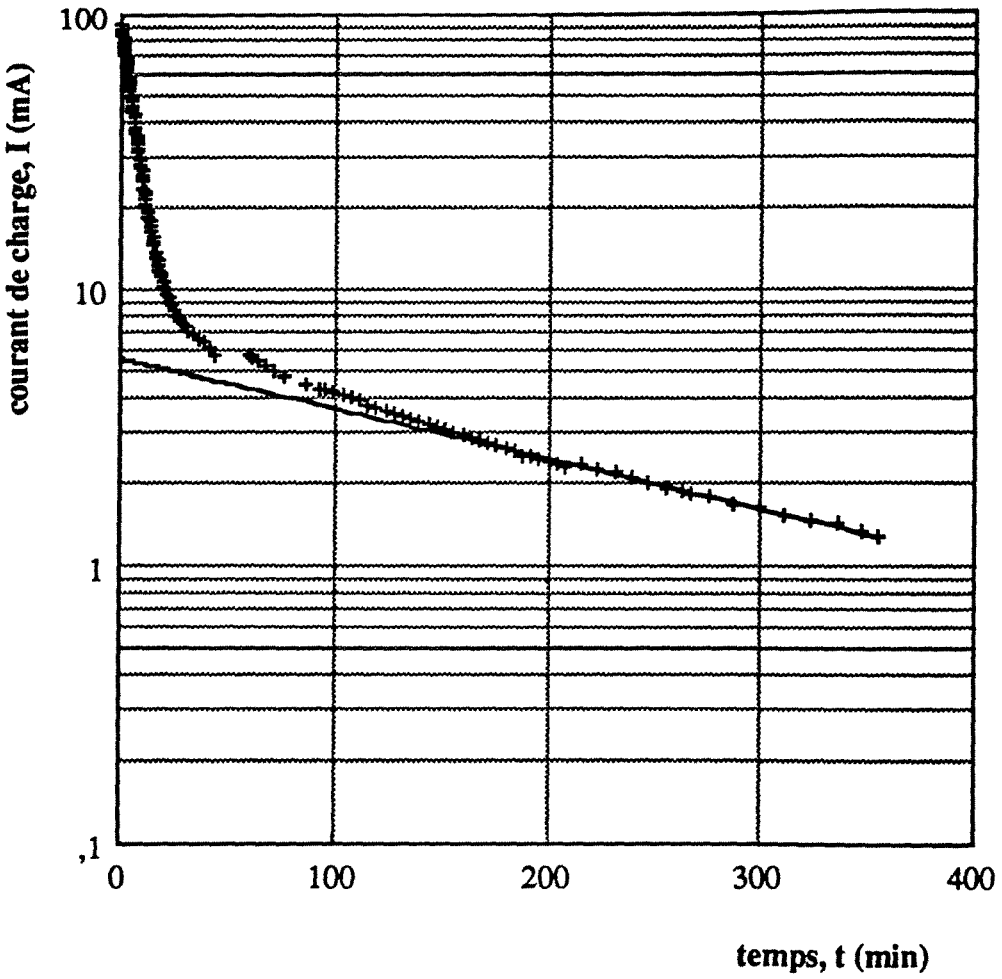


Figure A2.1 : Courant de charge (M95)

ϕ_i = 0 mV/ECS	ϕ_f = +402 mV/ECS	Q = 3,75 ml/min	R_e = 143,7 ohm
κ_e = 0,01899 $ohm^{-1}cm^{-1}$	t_{dl} = 591,1 min	C_d = 8,22 $\mu F/cm^2$	
I_o = 5,6 mA	I(t=0) = 90,9 mA		

La dérivée $X''_1 = (d^2X/dZ^2)_T$ est calculée par le développement en série de Taylor d'une fonction $X' = (dX/dZ)_T$ pour $Z=Z_2$ et $Z=Z_3$ par rapport à $Z=Z_1$.

$$X'_2 \cong X'_1 + \frac{dX'_1}{dZ}\frac{(\Delta Z)}{1!} + \frac{d^2X'_1}{dZ^2}\frac{(\Delta Z)^2}{2!} + \frac{d^3X'_1}{dZ^3}\frac{(\Delta Z)^3}{3!} + \ldots \qquad (A.8)$$

$$X'_3 \cong X'_1 + \frac{dX'_1}{dZ}\frac{(2\Delta Z)}{1!} + \frac{d^2X'_1}{dZ^2}\frac{(2\Delta Z)^2}{2!} + \frac{d^3X'_1}{dZ^3}\frac{(2\Delta Z)^3}{3!} + \ldots \qquad (A.9)$$

d'où on obtient par la combinaison de (A.8) et (A.9) avec la troncature $O(\Delta Z^3)$,

$$\frac{dX'_1}{dZ} = \frac{-3X'_1 + 4X'_2 - X'_3}{2\Delta Z}$$

soit,

$$\boxed{X''_1 = \frac{d^2X_1}{dZ^2} = \frac{-X_3 + 5X_2 - (4+3P_e)X_1 + 3P_eX_0}{2\Delta Z^2} \quad \text{pour } i = 1 \qquad (A.10)}$$

De la même façon, on obtient la dérivée $X''_M = (d^2X/dZ^2)_T$ à maille M :

$$X''_M = \frac{dX'_M}{dZ} = \frac{X'_{M-2} - 4X'_{M-1} + 3X'_M}{2\Delta Z}$$

soit,

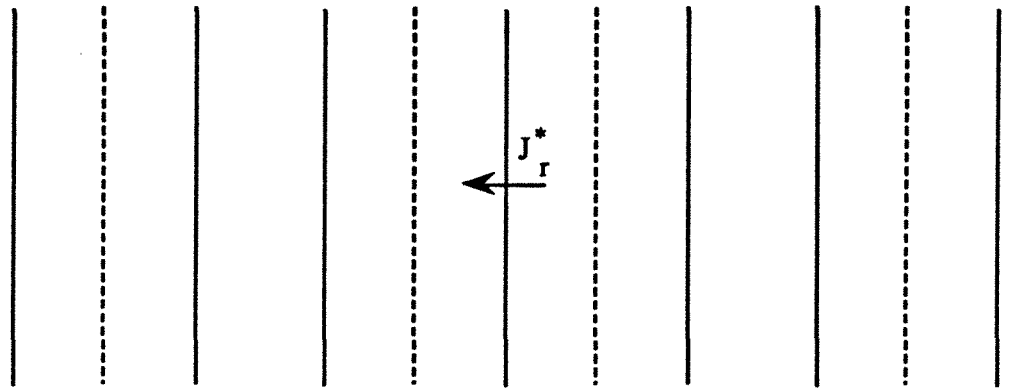
$$\boxed{X''_M = \frac{d^2X_M}{dZ^2} = \frac{-X_{M-3} + 5X_{M-2} - 7X_{M-1} + 3X_M}{2\Delta Z^2} \quad \text{pour } i = M \qquad (A.11)}$$

A.2 CALCUL DES DERIVEES SPATIALES POUR LA PHASE SOLIDE

Considérons un grain sphérique dans lequel un soluté diffuse de la surface externe ($r = R_0$) vers le centre du grain ($r = 0$) et posons le flux de soluté J^*_r à un point r par $D_e\frac{\partial q}{\partial r}$. Le bilan de matière sur un mélangeur ayant le volume ΔV compris entre $r+\Delta r/2$ et $r-\Delta r/2$ (Figure A.2) pour $2 \leq j \leq N-1$ pendant le temps Δt s'écrit d'une manière habituelle :

$$J^*_{r+\Delta/2}\, S_{r+\Delta/2} \quad = \quad J^*_{r-\Delta/2}\, S_{r-\Delta/2} \quad + \quad (\Delta V)\left(\frac{dq}{dt}\right)_{r+\Delta/2:r-\Delta/2} \qquad (A.12)$$

flux entrant en $r+\Delta r/2$	flux sortant de $r-\Delta r/2$	accumulation dans le volume élémentaire ΔV entre $r+\Delta r/2$ et $r-\Delta r/2$



j :	1	1/2	2	j-1	j-1/2	j	j+1/2	j+1	N-1	N-1/2	N
r :	0	$\Delta r/2$	Δr	$r-\Delta r$	$r-\Delta r/2$	r	$r+\Delta r/2$	$r+\Delta r$	$R_o-\Delta r$	$R_o-\Delta r/2$	R_o

Figure A.2 : Discrétisation spatiale du grain sphérique

Avec $S_{r+\Delta r/2} = 4\pi(r+\Delta r/2)^2$, $S_{r-\Delta r/2} = 4\pi(r-\Delta r/2)^2$ et $\Delta V = 4\pi/3\cdot[(r+\Delta r/2)^3 - (r-\Delta r/2)^3]$, on obtient le terme d'accumulation dans un volume élémentaire :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{r-\Delta r/2:r+\Delta r/2} = \frac{3D_e}{(r+\Delta r/2)^3-(r-\Delta r/2)^3}\left[(r+\Delta r/2)^2\left(\frac{dq}{dr}\right)_{r+\Delta r/2} - (r-\Delta r/2)^2\left(\frac{dq}{dr}\right)_{r-\Delta r/2}\right] \qquad (A.13)$$

Avec $r = (j-1)\Delta r$ et $\Delta r = R_o/(N-1)$, l'équation (A.13) devient :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_j = \frac{3D_e}{R_o}\frac{N-1}{(j-1/2)^3-(j-3/2)^3}\left[(j-1/2)^2\left(\frac{dq}{dr}\right)_{j+1/2} - (j-3/2)^2\left(\frac{dq}{dr}\right)_{j-1/2}\right] \qquad (A.14)$$

Avec l'approximation de $\left(\frac{dq}{dr}\right)_{j+1/2} = \frac{q_{j+1}-q_j}{\Delta r}$ et $\left(\frac{dq}{dr}\right)_{j-1/2} = \frac{q_j-q_{j-1}}{\Delta r}$, on a pour $2 \le j \le N-1$:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_j = \frac{3D_e}{R_o^2}\frac{(N-1)^2}{(j-1/2)^3-(j-3/2)^3}\left[(j-1/2)^2 q_{j+1} - \{(j-3/2)^2+(j-1/2)^2\}q_j + (j-3/2)^2 q_{j-1}\right] \quad (A.15)$$

Pour l'élément au centre du grain ($0 \leq r \leq \Delta r$ soit $j = 1$), on l'assimile à un mélangeur semi-fermé de rayon Δr (Figure A.3.a) et le bilan de matière pendant le temps de diffusion Δt s'écrit par :

$$J^*_{\Delta r/2}\, S_{\Delta r/2} = (\Delta V)\left(\frac{dq}{dt}\right)_{0:\Delta r/2} \quad (A.16)$$

flux entrant en $\Delta r/2$ — accumulation dans le volume élémentaire ΔV entre 0 et $\Delta r/2$

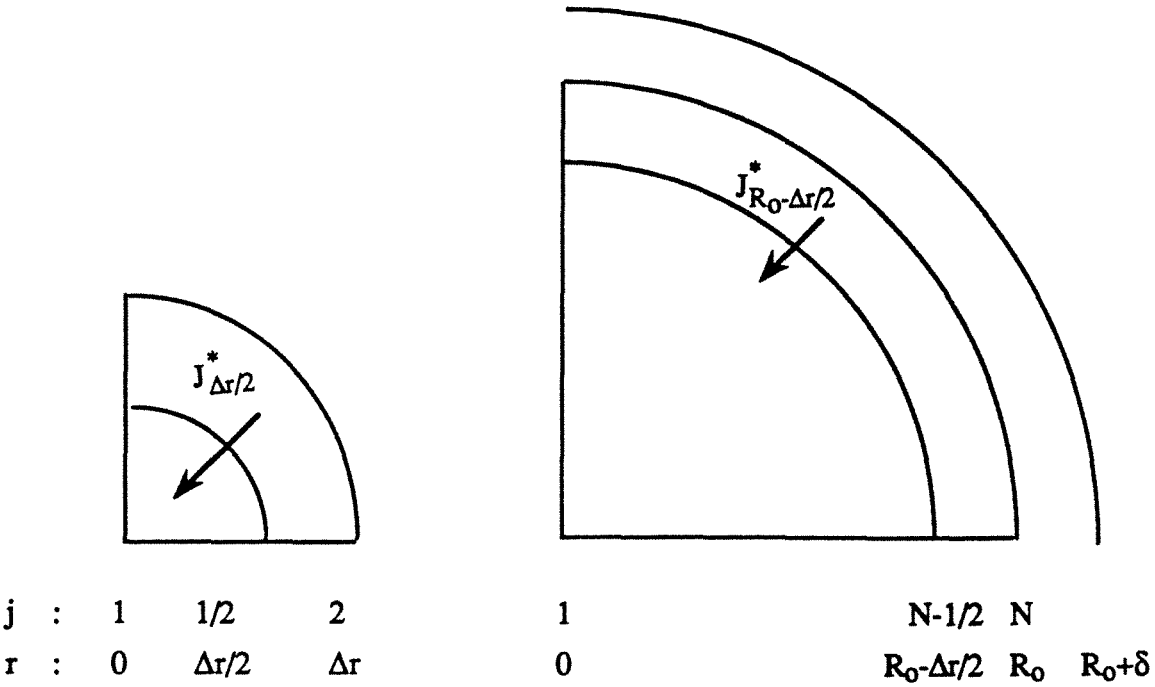


Figure A.3.a.b : Maille au centre et à la surface externe du grain sphérique

Avec $S_{\Delta r/2} = 4\pi(\Delta r/2)^2$ et $\Delta V = 4\pi/3\cdot(\Delta r/2)^3$, l'équation (A.16) devient alors :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{0:\Delta r/2} = \frac{6D_e}{\Delta r}\left(\frac{dq}{dr}\right)_{\Delta r/2} \quad (A.17)$$

ou bien avec $\Delta r = R_o/(N-1)$ et $(\frac{dq}{dr})_{\Delta r/2} = (q_2-q_1)/\Delta r$, on a pour j = 1:

$$\boxed{\left(\frac{dq}{dt}\right)_1 = \frac{6D_e}{R_o^2}(N-1)^2(q_2-q_1) \qquad (A.18)}$$

Pour la surface externe du grain sphérique au point R_o (Figure A.3.b), le bilan de matière selon la continuité de flux entre les deux phases s'écrit par :

$$J^*_{Ro+\delta}\, S_{Ro+\delta} \quad = \quad J^*_{Ro-\Delta r/2}\, S_{Ro-\Delta r/2} \quad + \quad (\Delta V)\left(\frac{dq}{dt}\right)_{Ro:Ro-\Delta r/2} \qquad (A.19)$$

flux à travers la couche limite δ	flux sortant de $R_o-\Delta r/2$	accumulation dans le volume élémentaire ΔV entre R_o et $R_o-\Delta r/2$

Avec $S_\delta \cong S_{Ro} = 4\pi R_o^2$ et $S_{Ro-\Delta r/2} = 4\pi(R_o-\Delta r/2)^2$ et $\Delta V = 4\pi/3\cdot[R_o^3 - (R_o-\Delta r/2)^3]$, on obtient le terme d'accumulation dans le volume élémentaire :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{Ro:Ro-\Delta r/2} = \frac{3k_f R_o^2}{R_o^3 - (R_o - \Delta r/2)^3}(c-c^*) - \frac{3D_e(R_o - \Delta r/2)^2}{R_o^3 - (R_o - \Delta r/2)^3}\left(\frac{dq}{dr}\right)_{R_o-\Delta r/2} \qquad (A.20)$$

soit, avec $\Delta r = R_o/(N-1)$ et $(\frac{dq}{dr})_{Ro-\Delta r/2} = (q_N - q_{N-1})/\Delta r$, et $c^* = (q_N/K)^{1/\beta}$, on réécrit :

$$\boxed{\left(\frac{dq}{dt}\right)_N = \frac{3k_f}{R_o}\frac{(N-1)^2}{(N-1)^3 - (N-3/2)^3}[c - (q_N/K)^{1/\beta}] - \frac{3D_e}{R_o^2}\frac{(N-1)^2(N-3/2)^2}{(N-1)^3-(N-3/2)^3}[q_N-q_{N-1}] \qquad (A.21)}$$

A.3 EQUATIONS SANS DIMENSION

Pour la phase solide, les équations (A.18), (A.15) et (A.21) peuvent être réécrite avec des variables sans dimension pour maille i et pour $1 \le j \le N$:

$$\boxed{\frac{dY_{1:i}}{d\Gamma} = 6N_d\,(1+\zeta)\,(N-1)^2\,(Y_{2:i} - Y_{1:i}) \qquad (A.22)}$$

$$\boxed{\frac{dY_{j:i}}{d\Gamma} = 3N_d(1+\zeta)\frac{(N-1)^2}{(j-1/2)^3-(j-3/2)^3}[(j-1/2)^2Y_{j+1:i} - \{(j-3/2)^2 + (j-1/2)^2\}Y_{j:i} + (j-3/2)^2Y_{j-1:i}] \qquad (A.23)}$$

$$\frac{dY_{N:i}}{dT} = 3S_{tl}\frac{1+\zeta}{\zeta}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{(N-1)^2}{(N-1)^3-(N-3/2)^3}(X_i - Y^{1/\beta}_{N:i}) - 3N_d(1+\zeta)\frac{(N-1)^2(N-3/2)^2}{(N-1)^3-(N-3/2)^3}[Y_{N:i} - Y_{N-1:i}] \quad (A.24)$$

avec le nombre de transfert externe : $S_{tl} = \frac{L/v_i}{R_o/k_f}$ et le nombre de diffusion dans les pores : $N_d = \frac{L/v_i}{R_o^2/D_e}$.

Pour la phase fluide, reprenons l'équation de conservation (2.34) de matière.

$$\frac{\partial X}{\partial T} + (1+\zeta)\frac{\partial X}{\partial Z} + \zeta\frac{\partial \bar{Y}}{\partial T} = \frac{1+\zeta}{P_e}\frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} \quad (2.34)$$

En introduisant (A.2), (A.3), (A.7), (A.10), (A.11) dans (2.34), on obtient alors M équations différentielles ordinaires :

$$\frac{dX_1}{dT} = (1+\zeta)\left[- P_e(X_1-1) - 3S_{tl}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}(X_1 - Y^{1/\beta}_{N:1}) + \frac{1}{P_e}\frac{-X_3+5X_2-(4+3P_e)X_1+3P_e}{2\Delta Z^2}\right] \quad (A.25)$$

$$\frac{dX_i}{dT} = (1+\zeta)\left[-\frac{X_i-X_{i-1}}{\Delta Z} - 3S_{tl}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}(X_i - Y^{1/\beta}_{N:i}) + \frac{1}{P_e}\frac{X_{i+1}-X_i-X_{i-1}+X_{i-2}}{2\Delta Z^2}\right] \quad (A.26)$$

$$\frac{dX_M}{dT} = (1+\zeta)\left[-\frac{X_M-X_{M-1}}{\Delta Z} - 3S_{tl}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}(X_M - Y^{1/\beta}_{N:M}) + \frac{1}{P_e}\frac{-X_{M-3}+5X_{M-2}-7X_{M-1}+3X_M}{2\Delta Z^2}\right] \quad (A.27)$$

INPL
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur MARTIN Michel, Directeur de Recherches , ESPCI Paris,
Monsieur STORCK Alain, Professeur, ENSIC/INPL.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur CHUE Kuck Tack

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :
"Dynamique de l'électroadsorption-désorption en lit fixe. Application à la séparation de nitrophénol sur charbon actif"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, 29 Janvier 1991

Le Président de l'I.N.P.L.,
M. GANTOIS

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE LORRAINE NANCY

2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3 - 54501 VANDŒUVRE CEDEX

Téléphone : 83. 59. 59. 59 - Télex : 961 715 F - Télécopie : 83. 59. 59. 55