

Chapitre 11 Adsorption

- ☞ adsorption = fixation de composés sur la surface de certains matériaux solides
- ☞ en traitement des eaux, on utilise le charbon actif (activated carbon)
- ☞ Sur ce dernier, l'adsorption résulte de forces attractives (de type Van der Waals) entre l'adsorbant (le charbon) et l'adsorbat (le soluté que l'on veut retenir)

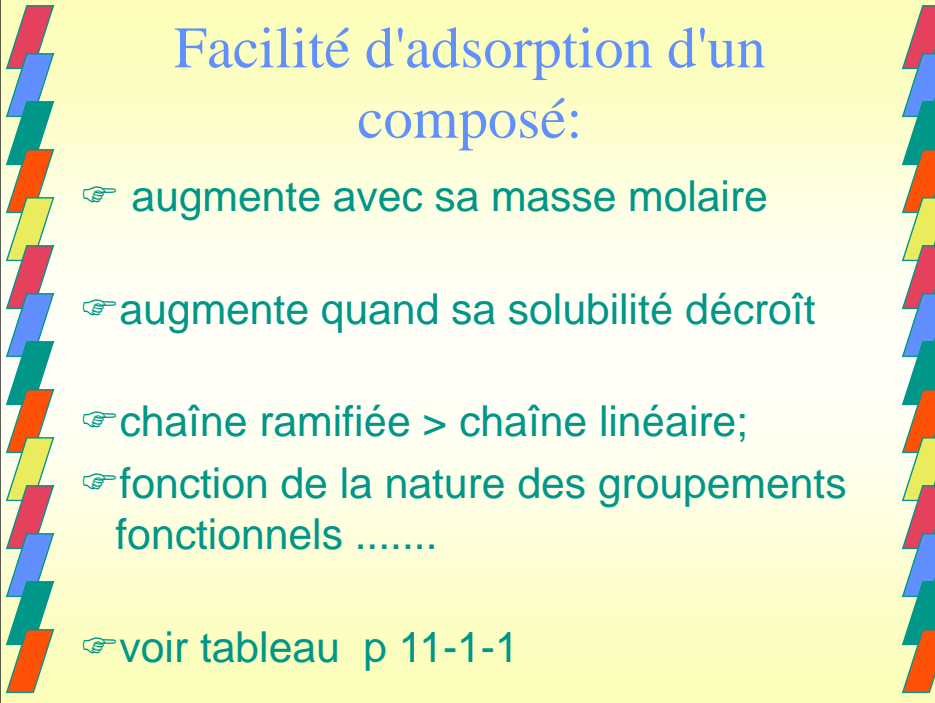
Charbons actifs:

- ☞ forte micro porosité: très bonnes surfaces spécifiques: 500 à 1300 m²/g
- ☞ en poudre (particules de 10 à 50 μm)
- ☞ en grains (de 0.5 à 3 mm).
- ☞ après une certaine période d'utilisation, l'adsorbant doit être régénéré (ou remplacé): régénérations à la vapeur, thermique ou chimique.



Adsorption en traitement des eaux

- ☞ pour traiter des composés organiques solubles plus ou moins réfractaires aux traitements biologiques: utilisation après un procédé biologique classique (en aval)
- ☞ pour traiter des composés inhibiteurs d'un traitement biologique: utilisation avant le traitement biologique (en amont)



Facilité d'adsorption d'un composé:

- ☞ augmente avec sa masse molaire
- ☞ augmente quand sa solubilité décroît
- ☞ chaîne ramifiée > chaîne linéaire;
- ☞ fonction de la nature des groupements fonctionnels
- ☞ voir tableau p 11-1-1

Isotherme d'adsorption: détermination expérimentale

- ☞ Un volume V_0 d'effluent de concentration en soluté C_0 est mis en contact, à une température constante, avec une masse m , de charbon actif.
- ☞ Sous bonne agitation et après un temps suffisamment long (de 1 à 4 heures) , la concentration de soluté dans la phase liquide a diminué jusqu'à une valeur d'équilibre C_e

Isotherme d'adsorption (suite)

- ☞ par bilan, on détermine alors la masse, x , de soluté adsorbé.
- ☞ On répète l'expérience pour différentes quantités de charbon actif et on obtient ainsi l'isotherme d'adsorption du soluté.
- ☞ Représentation: Isotherme de Freundlich:

$$\frac{x}{m} = K C_e^{\frac{1}{n}}$$

K, n : ajustés expérimentalement :p11-1.1

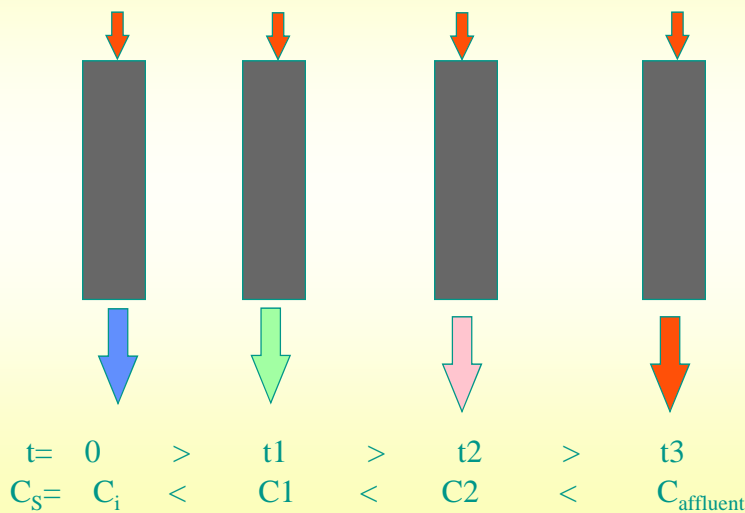
Isotherme de Langmuir:

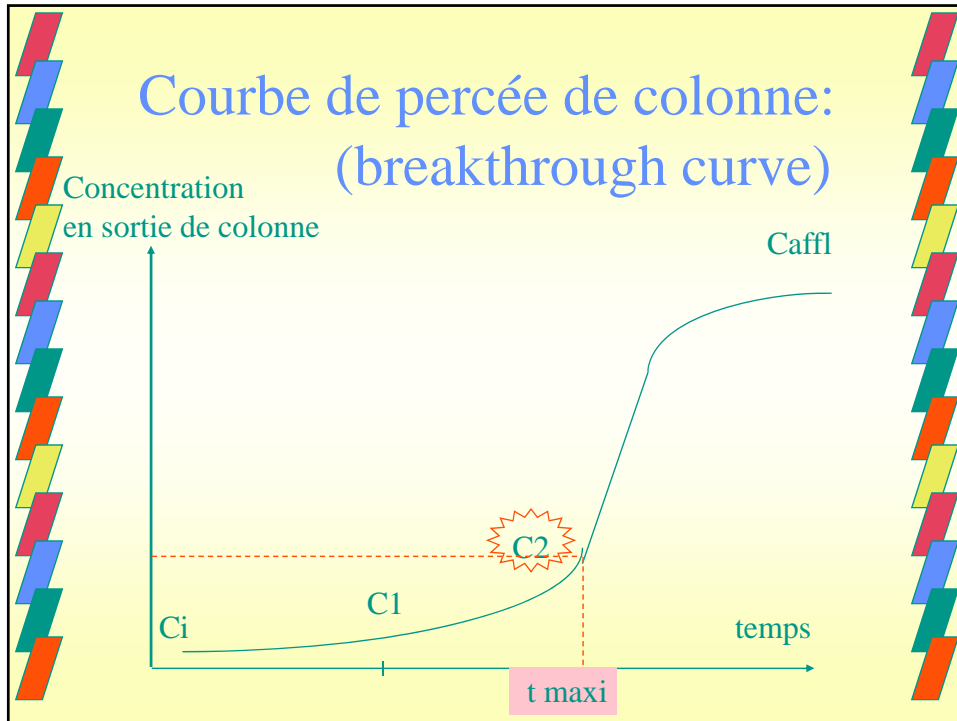
$$\frac{x}{m} = \frac{aK C_e}{1 + KC_e} \Rightarrow \frac{1}{x/m} = \frac{1}{aKC_e} + \frac{1}{a}$$

à partir des mesures expérimentales, le tracé de $[1/(x/m)]$ vs $[1/C_e]$ permet la détermination des paramètres a et K .

Colonne d'adsorption en lit fixe

$$C_{\text{affluent}} = C_0$$





Courbe de percée: modèle de Bohart et Adams:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{k_1 q_0 m}{Q} - k_1 C_0 \left(\frac{V}{Q} \right)$$

- ☞ C₀ concentration à l'entrée de la colonne (ex: mg/L)
- ☞ C concentration en sortie (ex: mg/L)
- ☞ Q débit (L/h.)
- ☞ V volume total d'effluent écoulé dans la colonne = (débit) x (durée) (ex: L) => V/Q = t=temps d'utilisation
- ☞ m masse d'adsorbant dans la colonne (ex: g)
- ☞ k₁ constante (vitesse du transfert de matière)
- ☞ q₀ concentration maximale de soluté sur l'adsorbant en masse de soluté par masse d'adsorbant (ex: g/g) (équilibre thermodynamique)

Courbes de percée (suite) et design

- ☞ pour un système soluté/charbon les valeurs de k_1 et q_0 dépendent des conditions d'opération (Temp, vitesse d'écoulement) : test en labo. (voir TD)
- ☞ k_1 et q_0 connus \Rightarrow on détermine la masse de charbon pour les conditions choisies
- ☞ colonnes en série (on opère ainsi les colonnes jusqu'à la saturation)
- ☞ lit fluidisé si effluent chargé en solide ou si activité biologique possible (pb colmatage)

Autre expression de Bohart-Adams

- ☞ Au lieu d'utiliser la masse de charbon et le volume d'effluent écoulé, on peut utiliser le temps d'opération de la colonne et la hauteur du lit de charbon actif.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{K N_0 X}{U} - K C_0 t$$

- ☞ X, hauteur de charbon (m)
- ☞ U, vitesse superficielle du liquide (Q/A) (m/h)
- ☞ K constante (m³ /kg.hr) (L/g.hr)
- ☞ N₀ capacité d'adsorption (kg/m³) (g/L)
- ☞ t, temps d'utilisation (h)
- ☞ C₀, concentration de l'affluent (kg/m³) (g/L)

Autre expression de Bohart-Adams(suite)

☞ Si on applique la relation pour $t=0$, on peut trouver la hauteur X_0 de lit initialement utilisé pour atteindre C_{effluent} en sortie:

$$X_0 = \frac{U}{K N_0} \text{Ln} \left(\frac{C_0}{C_{\text{effluent}}} - 1 \right)$$

☞ Cette grandeur permet de déterminer l'efficacité d'une colonne = $(X-X_0)/X$

☞ De même avec l'autre équation = $(m-m_0)/m$

☞ autre calcul de l'efficacité:

(ce qui est retenu)/(ce qui serait retenu sur la base de N_0)

Autre expression de Bohart-Adams(fin)

☞ Pour un couple (soluté, charbon actif), des essais en laboratoire, pour différentes hauteurs de lit, on mesure la concentration en sortie de colonne à différents temps. Le tracé de t vs X donne une droite dont la pente vaut $N_0/(UC_0)$ et l'intercepte à l'origine b donne la valeur de K :

$$b = -\frac{1}{C_0 K} \text{Ln} \left(\frac{C_0}{C_{\text{effluent}}} - 1 \right)$$

Régénération du charbon

- ☞ on régénère le charbon actif après utilisation (économies)
- ☞ on retire le soluté adsorbé auparavant.
- ☞ **Régénération chimique**: in situ comme pour le phénol par lavage à la soude puis à la vapeur.

Régénération thermique:

- ☞ Souvent le traitement thermique est nécessaire. combustion entre 650 et 980°C en présence de quantité limitée d'oxygène et de vapeur d'eau.
- ☞ Lors de cette combustion ménagée, les pertes en charbon sont de l'ordre de 5 à 10 %. Après régénération des pertes dans la capacité d'adsorption peuvent être observées mais celles-ci s'estompent en général après 3 cycles.

Procédé à boues activées avec ajout de charbon actif: PAC

- ☞ diminution des effets inhibiteurs sur l'activité biologique de certains composés organiques toxiques
- ☞ dégradation de substances habituellement non biodégradable à cause de leur fixation sur le charbon et de leur rétention plus longue dans le bassin d'aération.
- ☞ voir tableaux p 11.5.1 et 11.5.2

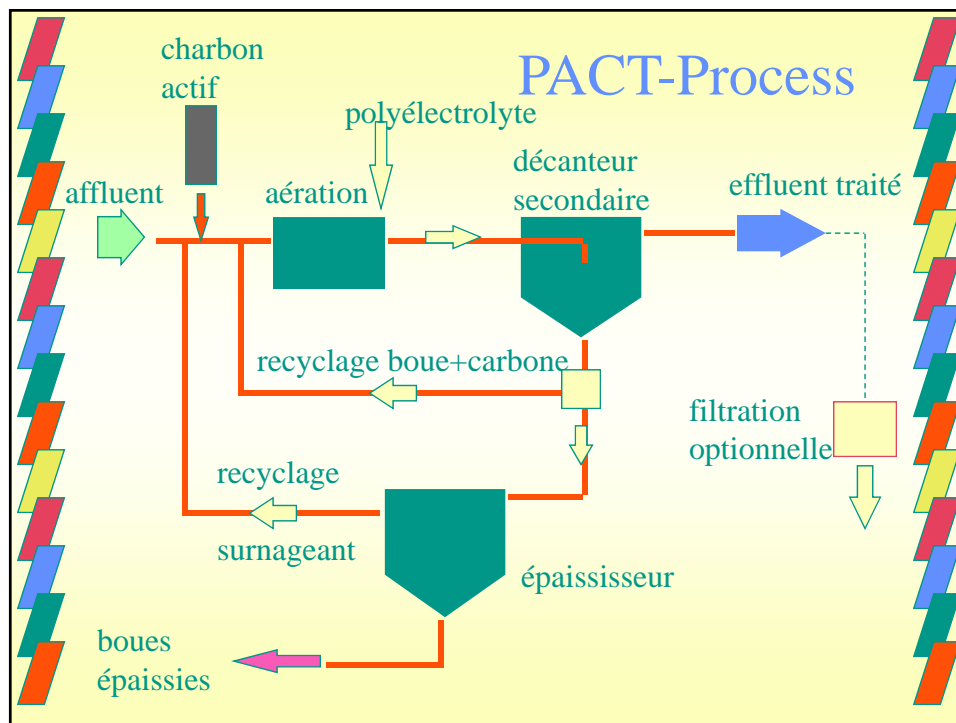


Table 1
Recent reports on various adsorbents used in wastewater treatment

Adsorbents	Pollutant	Reference	
Activated carbon	Cr(VI)	[21]	
	Benzoic acid	[22]	
	Dyes	[23]	
	Pb ²⁺ , Cd ²⁺	[24]	
	Cresol	[25]	
Chlorophenols	[26]		
Zeolites			
Scolecite	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺	[27]	
Clinoptilolite	Pb ²⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺	[28]	
Clays			
	Montmorillonite	Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺	[29]
	Bentonite	Phenol	[30]
	Organobentonite	Phenol	[31]
Sepiolite	Hg ²⁺ , Pb ²⁺	[32]	
Kaolinite	Cu ²⁺ , Co ²⁺	[33]	

Silica beads	Pb ²⁺ , Cd ²⁺	[34]
Dyes		[35]
Low cost-adsorbents		
Rolling mill scale	Cu ²⁺	[36]
Saw-dust	Dyes	[37]
Metal hydroxide sludge	Dyes	[38]
Bagasse fly ash	Cd ²⁺	[39]
Sugar beet pulp	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	[40]
Papermill sludges	Phenols	[41]
Comcob	Dyes	[42]
Wheat straw paille	Dyes	[43]
Baker's yeast levure	Cd ²⁺	[44]
Fungal biomass	As(V)	[45]
Polymeric materials		
Organic polymer resin	U(VI)	[46]
	Cu ²⁺ , Pb ²⁺	[47]
Hypercrosslinked polymer	Phenols	[48]
	Aniline, benzene	[49]

G. Crini / Bioresource Technology 97 (2006) 1061–1085

Table 4
Recent reported adsorption capacities q_m (mg/g) for waste materials from agriculture and industry

Adsorbent	Dye	q_m	Sources
Bark écorce	Basic red 2	1119	McKay et al. (1999)
Bark	Basic blue 9	914	McKay et al. (1999)
Rice husk enveloppe	Basic red 2	838	McKay et al. (1999)
Sugar-industry-mud boue	Basic red 22	519	Magdy and Daifullah (1998)
Tree fern	Basic red 13	408	Ho et al. (2005)



Review

Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review

Amit Bhatnagar^{a, b, *}, Mika Sillanpää^b

^a Institute of Environmental Technology and Energy Economics, Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH), 21073 Hamburg-Harburg, Germany
^b Laboratory of Applied Environmental Chemistry (LAEC), Department of Environmental Sciences, University of Kuopio, FI-50100 Mikkeli, Finland

ARTICLE INFO

Article history:
Received 10 May 2009
Received in revised form 3 January 2010
Accepted 7 January 2010

Keywords:
Aquatic pollutants
Water and wastewater treatment
Adsorption
Waste utilization
Low-cost adsorbents
Adsorption capacities

ABSTRACT

Adsorption process has been proven one of the best water treatment technologies around the world and activated carbon is undoubtedly considered as universal adsorbent for the removal of diverse types of pollutants from water. However, widespread use of commercial activated carbon is sometimes restricted due to its higher costs. Attempts have been made to develop inexpensive adsorbents utilizing numerous agro-industrial and municipal waste materials. Use of waste materials as low-cost adsorbents is attractive due to their contribution in the reduction of costs for waste disposal, therefore contributing to environmental protection. In this review, an extensive list of low-cost adsorbents (prepared by utilizing different types of waste materials) from vast literature has been compiled and their adsorption capacities for various aquatic pollutants as available in the literature are presented. It is evident from the literature survey that various low-cost adsorbents have shown good potential for the removal of various aquatic pollutants. However, there are few issues and drawbacks on the use of low-cost adsorbents in water treatment that have been discussed in this paper. Additionally, more research is needed to find the practical utility of low-cost adsorbents on commercial scale.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.