

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN
Mohamed Boudiaf



Faculté de Chimie
Département de Chimie Organique Industrielle
Spécialité : Chimie **Option : Sciences de l'environnement et**
valorisation des déchets

MEMOIRE
Présenté par

Mme. MELDJEM Amel

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Chimie

Thème

Etude De Recyclage D'un Déchet Issus Du
Complexe GL2Z pour élimination des ions
ammoniums.

Soutenue le / / **2014** devant la commission d'examen composée de :

Président	Mr. ILIKTI Houcine	Professeur	USTO -MB
Rapporteur	Mr. BENDRAOUA Abdelaziz	MCA	USTO -MB
Examineur	Mme BOUABDESLEM Hassiba	MCA	ENPO
Examineur	Mr. DAAOU Mortada	MCA	USTO -MB

Année universitaire : 2013-2014

REMERCIEMENT

A mon père qui ma appris comment lire et écrire et même comment réfléchir, c'est grâce a toi, a tes encouragements que je suis arrivée a ce jours la.....milles merci

A ma mère qui a passer des nuits blanches pour mon confort et pour que je réussisse c'est grâce a tes efforts et ta patience que je suis arrivée a ce jours la.....milles merci

A mon mari qui m'a toujours soutenu, encourager pour finir mes études et vivre mon rêve, c'est grâce a ton confiance a moi que je suis arrivée a ce jours la.....milles merci

A mon encadreur M BENDRAOUA qui ma toujours dirigé et orienté toute la durée de mon magister, c'est grâce a ta courtoisie que je suis arrivée a ce jours la.....milles merci

J'ai une pensée spéciale et chaleureuse pour toute ma famille et ma belle famille

Mes remerciements vont éventuellement au Mr. ILIKTI Houcine de nous honorer par sa présence et d'avoir accepté de présider les membres de jury, au Mme BOUABDESLEM Hassiba et au Mr. DAAOU Mortada d'être mes examinateurs

***A* la fin je souhaite que ce travail ait une bonne continuation bien définie et par la suite des études pareilles peuvent traiter des polluants bien définit.**

Abréviations

D.I.I : Les déchets industriels inertes

D.I.B : Les déchets industriels banals

D.I.S : Les déchets industriels spéciaux

OM : Ordures Ménagères

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

GL1Z : complexe de liquéfaction du gaz naturel N°1 de la zone d'Arzew

GN : gaz naturel

MEA : Mono Ethyle Amine

TM : tamis moléculaire ;

JCPDS : Joint Committee Powder Diffraction Standards

DRX : diffractogrammes des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET :microscopie électronique à transmission

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermogravimétrique

FRX : Fluorescence des RX

Abs : Absorbance

TMg : tamis moléculaire sous forme grain

TMp : tamis moléculaire sous forme poudre

C0 : concentration initiale

Cad : concentration adsorbé

EaB : échantillon a blanc

R : Rendement

Cres : concentration résiduel

Pd : poids

pH : Potentiel d'Hydrogène

TMPC : Tamis moléculaire activé chimiquement

TMPT : Tamis moléculaire activé thermiquement

TMPS : Tamis moléculaire lavé avec une solution saline (NaCl)

ED : eau distillé

EBD : eau bi distillé

Liste des figures ; courbes ; graphes et des photos

- 1- Figure I-1.1.Répartition des déchets ménagers.
- 2- Figure I-1.7.Le gisement annuel des déchets valorisables.
- 3- Figure I-1.7.1.a. Production annuelle des déchets spéciaux par région en tonnes.
- 4- Figure I-1.7.1.b. Le stock des D.I.S en tonnes suivant les 4région du pays.
- 5- Figure I-2. Des différents Zéolithes naturelles.
- 6- Figure I-2.3.a- Différents types de canaux de zéolithes.
- 7- Figure I-2.3.b. AlO_4 ou SiO_4 tétraédriques.
- 8- Figure I-3.3.b. Représentation schématique de la structure de grains
d'adsorbants hétérogènes et homogènes.
- 9- Figure I-3.4.a : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes
gazeux.
- 10-Figure I-3.4.a : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes
gazeux
- 11-Photo II. les fûts remplis des tamis moléculaires usés au niveau du parc déchets
du complexe GL1Z
- 12-Figure II -2 .Schéma du sécheur
- 13-Figure II-3.Courbe de percée et principe de la saturation d'un filtre
- 14-Photos II -4.1. Les tamis moléculaires vidangés du sécheur R-310
- 15-Figure II-5.a : La forme de l'adsorbant
- 16-Figure II-5.b. : Effet de tamisage moléculaire (sélection des molécules selon
leur taille et leur forme).

- 17-Figure II.6.1.a. : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe 4A neuve
- 18-Figure II.6.1.b. : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe 4A usagée
- 19-Figure II-6.2.a : Spectre IR de la zéolithe 4A usagée
- 20-Figure II-6.2.b. Spectre IR de la zéolithe 4A non utilisé
- 21-Photo II-6.3 .Morphologie des tamis moléculaires
- 22-Figure II.6.5.a ATG/ATD du Tamis Moléculaire utilisé
- 23-Figure II.6.5.b ATG/ATD du Tamis Moléculaire non utilisé
- 24-Figure II -6.6.a. Spectre obtenu par RX d'un tamis moléculaire 4A non utilisé
- 25-Figure II-6.6.b. Spectre obtenu par RX d'un tamis moléculaire 4A utilisé
- 26-Figure III-1.1 : Teneur en sels dans l'eau de mer
- 27-Figure III-2. Molécule de NH_4^+
- 28-Figure III-4.2 : Tamis moléculaire de type 4A
- 29-Figure III.4.3. : Les deux appareils utilisés Broyeur et tamiseur
- 30-Courbe III-4.5. Courbe d'étalonnage d'ion d'ammonium
- 31-Graphe III-5.1.a. $C_{ad} = f(t)$; comparaison entre TMg et TMp pour 1gr de TM
- 32-Graphe III-5.1.b. $C_{ad} = f(t)$; comparaison entre TMg/ TMp et EaB
- 33-Graphe III-5.1.c. $C_{ad} = f(t)$; comparaison entre TMG et TMP pour 3gr de TM
- 34-Graphe III-5.1.d. $C_{ad} = f(t)$; comparaison entre TMG/ TMP et EaB
- 35-Graphe III-5.2.a. $C_{ad} = f(t)$ dans un milieu auto équilibré
- 36-Graphe III-5.2.b. $C_{ad} = f(t)$ dans un milieu acide
- 37-Graphe III-5.2.c. $C_{ad} = f(t)$ dans un milieu auto basic
- 38-Graphe III-5.2.d. $C_{ad} = f(t)$ dans un milieu neutre
- 39-Graphe III-5.2.e. $C_{ad} = f(t)$ comparaison entre les 4 milieux

- 40-Graphe III-5.3.a. $C_{ad} = f(p_d TM)$ avec essai à blanc pour $C_0=1\text{mg/l}$
- 41-Graphe III-5.3.b. $C_{ad} = f(p_d TM)$ avec essai à blanc pour $C_0=2\text{mg/l}$
- 42-Graphe III-5.3.c. $C_{ad} = f(p_d TM)$ avec essai à blanc pour $C_0=3\text{mg/l}$
- 43-Graphe III-5.3.d. $C_{ad} = f(p_d TM)$ avec essai à blanc pour $C_0=4\text{mg/l}$
- 44-Graphe III-5.3.e. $C_{ad} = f(p_d TM)$ comparaison
- 45-Figure IV.1.2.a. : Courbe de percée et principe de la saturation d'un filtre.
- 46-Figure IV-1.3.2: Représentation graphique de l'équation de Bohart -Adams
- 47-Graphe IV-2.3.a. Cinétique d'adsorption d'ion d'ammonium sur la TM en système continue $C/C_0 = f(t)$
- 48-Graphe IV-2.3.b. La courbe de Bohart- Adams linéairisée $\ln((C/C_0)-1) = f(t)$
- 49-Graphe IV-2.3.a. Rendement d'adsorption de l'ion ammonium par la zéolithe 4A en 2Cm d'épaisseur en système continu en fonction du temps
- 50-Graphe IV-2.3.b. Rendement d'adsorption de l'ion ammonium par la zéolithe 4A en 5Cm d'épaisseur en système continu en fonction du temps

Liste des tableaux

- 1- Tableau I-3.3.d Principales caractéristiques physiques des principaux adsorbants
- 2- Tableau II.1 les différentes dimensions d'un tamis moléculaire
- 3- Tableau II -3.6. Résultats des paramètres opératoires durant le test de perçage
- 4- Tableau II-5 : Propriétés du tamis moléculaire 4A utilisé.
- 5- Tableau II.6.1 : Caractéristiques des principaux pics de la LTA
- 6- Tableau II-6.2.a. L'interprétation des pics
- 7- Tableau II-6.2.b .L'interprétation des pics
- 8- Tableau II.6.6.a des Résultats de l'analyse par RX du tamis moléculaire non utilisé
- 9- Tableau II.6.6.b des Résultats de l'analyse par RX du tamis moléculaire utilisé
- 10-Tableau III-1.1 : Composition de l'eau de mer
- 11-Tableau III-4.5.résultats d'étalonnage
- 12-Tableau III-5.1.a. Les résultats d'analyse on variant la forme de TM
- 13-Tableau III-5.1. b. Les résultats de l'essai a blanc
- 14-Tableau III-5.2.a Les résultats d'analyse on variant le pH et le temps de contacte
- 15-Tableau III-5.3.a1. Les résultats d'analyses a $C_0 = 1\text{mg/l}$
- 16-Tableau III-5.3.a2. Les résultats d'analyses de l'essai a blanc pour $C_0 = 1\text{mg/l}$
- 17-Tableau III-5.3.b1. Les résultats d'analyses pour $C_0 = 2\text{mg/l}$
- 18-Tableau III-5.3.b2. Les résultats d'analyses de l'essai à blanc pour $C_0 = 2\text{mg/l}$
- 19-Tableau III-5.3.c1. Les résultats d'analyses pour $C_0 = 3\text{mg/l}$

20-Tableau III-5.3.c2. Les résultats d'analyses de l'essai à blanc pour $C_0=3\text{mg/l}$

21-Tableau III-5.3.d1. Les résultats d'analyses pour $C_0= 4\text{mg/l}$

22-Tableau III-5.3.d2. Les résultats d'analyses de l'essai à blanc pour $C_0=4\text{mg/l}$

23-Tableau IV-2.3 Résultats d'adsorption de l'ion ammonium par la zéolithe 4A
poudre en système continu

Sommaire

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I : Etude bibliographique

I-1-Les déchets.....	04
I-1-1. Historique.....	04
I-1.2. Définition.....	05
I-1.3. Type de déchets.....	06
I-1.3.1.Par l'origine des déchets.....	06
I-1.3.2. Par nature des déchets.....	07
I-1.4. Déchet industriel	08
I-1.4.1 Les déchets industriels inertes.....	09
I-1.4.2 Les déchets industriels banals.....	09
I-1.4.3.Les déchets industriels spéciaux.....	09
I-1.5. Traitement et valorisation des déchets.....	10
I-1.5.1.La stratégie des trois R	10
I-1.6.Le Recyclage	10
I-1.7. Les Déchets en Algérie.....	12
I-2.Les zéolithes	14
I-2.1.Historique.....	16
I-2.2. Étymologie	18
I-2.3.Structure.....	18
I-2.4. Nomenclature et classification.....	20
I-2.5.Origine.....	21
I-2.6. Les applications et les propriétés des zéolithes	21

I-2.7. Acidité basicité des zéolithes.....	24
I-3. L'adsorption	25
I-3.1.Définition	25
I-3.2 Applications.....	26
I-3.3 Les adsorbants.....	26
I-3.4. Isothermes d'équilibre d'adsorption.....	28
I-3.5. Paramètres influant sur l'adsorption.....	30
 Chapitre II Caractérisation des tamis moléculaire 4A°	
II- Introduction.....	32
II-1. Les différents types de tamis moléculaires	34
II-2. Source des tamis moléculaire usés	35
II -2.1 .Données de base	37
II -3. Évaluation de la performance des Tamis moléculaires.....	37
II -3.1. Méthode.....	38
II -3.2. Déroulement du test.....	41
II -3.3.Condition opératoires.....	41
II-3.4 Modélisation des courbes de percée.....	42
II -3.5.Calcul du temps d'adsorption théoriques	42
II -3.6. Résultats du test.....	43
II -3.7.Analyse des résultats	44
II -3.8.Conclusion.....	44
II -3.9.Recommandations.....	45
II -4. Dégradation et déchargement des tamis moléculaires	45
II -4.1.état des tamis moléculaires déchargés.....	46
II -4.2. Impact de la dégradation du tamis sur le procédé.....	48

II -4.3.Cause de dégradation du tamis moléculaires.....	48
II-4.4.Conclusion.....	49
II-4.5.Recommandations.....	50
II-5. Caractérisation des Tamis Moléculaires.....	50
II-5.1. Rôle et utilisation de tamis moléculaires 4A.....	52
II-6. Techniques de Caractérisation des zéolithes.....	53
II.6.1. Diffraction des rayons X.....	53
II-6.2. Spectroscopie infrarouge	56
II-6.3. Microscopie électronique à balayage.....	60
II-6.4. Microscopie électronique à transmission.....	61
II.6.4 Analyses thermiques.....	64
II.6.4.1 Analyse thermique différentielle (ATD).....	64
II.6.4.2Analyse thermogravimétrique.....	65
II-6.5. Etude de l'analyse par Fluorescence des RX.....	67

Chapitre III détermination des paramètres optimaux

III-Introduction	70
III-1.La pollution de l'eau	71
III-1.1.caractéristique des eaux de mers	72
III-2.Généralités sur l'ion ammonium	73
III-3. Impact de l'ammonium sur la sante et l'environnement	75
III-3.1. Effets sur la santé	75
III-3.2. Effets sur l'environnement et le milieu industriel	76
III-4.Méthodologie :	76
III-4.1.Mode opératoire	76
III-4.2.Produits et appareillages utilisés	77

III-4.3.Préparation de l'adsorbat	77
III-4.4.Méthode analytique.....	78
III-4.5.Courbe d'étalonnage.....	79
III-5.Les résultats d'analyses	80
III-5.1. Forme de matériaux.....	80
➤ Interprétation.....	84
III-5.2. pH et Temps de contact.....	85
➤ Interprétation.....	89
III-5.3.Concentration initiale du polluant et Poids du TM utilisé.....	90
➤ Interprétation.....	96
 Chapitre IV Simulation d'un procédé et activation des TM	
IV-Introduction.....	98
IV-1. Types de systèmes d'adsorption	99
IV-1.1.Adsorption statique.....	99
IV-1.2.Adsorption dynamique.....	99
IV-1.2.a. Comportement des colonnes d'adsorption de la zéolithe.....	100
IV-1.3.Conception des colonnes d'adsorption.....	101
IV-1.3.1. Procédé de laboratoire	101
IV-1.3.2. Modélisation de l'adsorption par le modèle de Bohart-Adams	101
IV-2. Application à l'adsorption	103
IV-2.1.Élimination de l'ion ammonium par la zéolithe 4A en système continu	103
IV-2.3.Résultats et discussion	105
IV-2.4- Effet de la masse de zéolithe 4A (poudre et grains) sur le taux d'élimination de l'ion ammonium en système continue.....	106
IV-3.L'activation	108

IV-3.1.l'activation chimique.....	108
IV-3.2.Lavage avec une solution de NaCl	108
IV-3.3.Thermique	108
IV-3.4.Résultats.....	109
Conclusion générale.....	110

Introduction :

Le progrès économique et social, en même temps que les multiples avantages que nous lui connaissons, a amené son lot de problème dont l'augmentation continuelle des quantités des déchets ménagères et la brusque apparition des déchets industriels et toxiques. Donc l'amélioration de nos conditions d'existence s'accompagne d'un sérieux danger pour la santé publique, les écosystèmes, le cadre de vie et l'économie, et malgré ces faits le droit des déchets en Algérie reste assez retardataire et inopérant.

En Algérie, l'industrialisation produit des déchets toxiques et dangereux, estimés en 1991 à 530 milliers de tonnes ^[1]. L'activité médicale génère également des déchets hospitaliers qui peuvent plus ou moins être dangereux, en fonction des différents services hospitaliers d'où ils proviennent. Face à l'importance et aux risques que génèrent les déchets, il est nécessaire de prendre en charge rapidement leurs gestion.

Les plates-formes industrielles sont à la fois « ***de formidables prouesses technologiques et de véritables monstres écologiques*** ». C'est par cette formule forte que Marie-Axelle Gautier ouvre l'introduction de son ouvrage consacré aux « ***plates-formes industrielles et le droit de l'environnement, contradictions et avancées juridiques*** ». Il n'est pas rare que les sujets de recherche en matière de l'environnement soient pluridisciplinaires tant les activités humaines face à l'environnement sont le plus souvent complexes et imbriquées les unes aux autres. Cependant, le sujet choisi s'agit de s'intéresser à des lieux d'exploitation industrielle intégrée, car ces plateformes réunissent sur un même espace géographique plusieurs activités industrielles complémentaires.

On comprend aisément que cette technique de gestion industrielle a pour effet de concentrer les risques tant industriels qu'environnementaux. On est là face à un phénomène nouveau par rapport aux sites de type mono-industrie dont il est plus facile de cerner les risques et donc de prévenir les atteintes possibles à la santé de l'homme ou à l'environnement.

L'intérêt du sujet choisie est un carrefour en lui-même il s'agit de gérer un aspect environnemental par un autre :

1/ Le premier aspect concerne la plate forme d'Arzew –Oran –Algérie ; plusieurs complexes exercent leurs activités et ils rejettent leurs eaux usées (traitées ou non) dans la cote d'Arzew, Le complexe GL1/Z ainsi que les autres complexes de liquéfaction tels que GL2/Z et GP1/Z et GP2/Z subissent des pollutions ammoniacale dans l'eau de mer, sachant que l'eau de mer est un élément important pour assurer le bon fonctionnement du complexe et la présence des ions ammonium dans l'eau de mer notamment dans l'eau distillée produite induit :

- ✓ Le manque à produire d'eau dessalée car l'eau contaminée est rejetée vers égout
- ✓ La surconsommation d'eau distillée provenant KAHRAMA.
- ✓ Un taux élevé en ions ammonium provoque à long terme la corrosion des installations en alliage à base de **Cu/Ni**.

Ce problème se récidive plusieurs fois citons celles du 10 au 17 Septembre 2011 ou le pique d'ion d'ammonium a pu atteindre 80 mg/l et le 14/02/2013 a battu le record avec un pique de 100 mg/l, (ces résultats sont prise a la sortie des dessaleurs de GL1/Z) contre **0.5mg/l d'ammonium selon normes de l'UE et 20 mg/l selon la réglementation algérienne (voir Annexe 1)**

2/ Le deuxième aspect est l'aspect des déchets, du faite que notre travail s'inscrit dans le cadre de la préparation de la thèse de magistère en « **Science de l'environnement et valorisation des déchets** » les tamis moléculaires ont une durée de vie de dix ans, Ces derniers autant qu'un déchet sont stockées dans des fûts au niveau du parc Déchets du complexe GL1Z , selon une situation arrêtée à la journée du **31/01/2012 , 1300 fûts de 80 Kg (moyennes)** sont stockés .Le problème a été soulevé est aucun organisme n'a fait une étude approfondie sur ces tamis moléculaires afin de savoir leurs classification autant que déchet industriel pour mieux le gérer.

Pour remédier à ces deux problèmes : éliminer le déchet des tamis moléculaire on les recyclant et assurer la qualité d'eau désirée libre d'ion d'ammonium, Nous allons structurer notre travail comme suit, tout d'abord une approche théorique ou nous allons décrire brièvement :

- | | |
|--------------------|--|
| 1- L'unité étudiée | Chapitre I : Description du complexe GL1Z ; |
| 2- Les déchets | Chapitre II : Généralités sur les déchets ; |
| 3- Les Zéolithes | Chapitre III: Généralité sur les zéolithes ; |
| 4- L'ammonium | Chapitre IV: La pollution ammoniacale. |

Notre partie expérimentale s'articule selon l'ordre suivant :

Après la caractérisation des tamis moléculaire usées et neufs et faire la comparaison entre les deux nous allons passer a faire le captage des ions d'ammonium dans l'eau par les TMU et TMn mais avant nous allons consacrer une partie pour définir les conditions opératoire optimale pour favoriser l'adsorption des ions d'ammonium, et enfin pour voir si l'utilisation des TMu peut être améliorer on a procédé a des activation thermique et chimique et un traitement avec le Nacl des TMu ce qui nous mènera à faire une interprétation et donner des résultats qui ressoudera nos deux aspects environnementaux a la fois .

Chapitre I
Etude bibliographique

I-1-Les déchets:

En ces temps où la dégradation de notre environnement est devenue un problème majeur et où le développement durable apparaît comme un nouvel enjeu, nous avons décidé de traiter un sujet d'actualité concernant l'environnement : Le traitement des déchets. Mais commençons par un peu d'histoire...

I-1-1. Historique :

Pendant la préhistoire, les hommes se contentent de laisser leurs déchets dans la nature. Essentiellement des restes de nourritures, ceux-ci se décomposent selon le cycle naturel et sont produits en petite quantité. Le problème des déchets apparaît avec le développement des villes où les ordures s'entassent sur la voie publique ^[2].

Depuis des siècles, les hommes ont vécu dans des villes dont la propreté ainsi que l'hygiène étaient quasi-inexistantes. En effet, les hommes se débarrassaient de leurs ordures ménagères en les jetant dans la rue, ce qui encombrait la voie publique. Ce n'est qu'en 1884 qu'Eugène Poubelle (préfet de Paris à l'époque) décréta que les déchets des parisiens devaient être collectés par les services municipaux afin qu'ils soient transférés vers les centres de traitement. Nous avons donc la création de la poubelle .A cette époque, les déchets étaient tous traités par incinération. C'est donc à partir du XIX^e siècle que la collecte municipale se développe dans les grandes villes.

Suite à cela, la quantité de déchets n'a cessé de croître ^[3]. En 30 ans, notre production de déchets ménagers a augmenté de 60 %. De nos jours, chaque français jette, en moyenne, 1,5 kg de déchets par jour. Comme nous pouvons l'imaginer, cette augmentation n'est pas sans conséquences sur l'environnement. Aujourd'hui, nous avons pris conscience que l'incinération n'était pas le meilleur moyen pour lutter contre l'invasion des déchets. En effet, 3 nouvelles méthodes viennent s'ajouter à celle-ci; nous pouvons maintenant compter :

- L'incinération
- L'enfouissement
- Le compostage
- Le recyclage

Le graphique suivant présente le pourcentage des déchets ménagers pris en charge par chaque méthode :

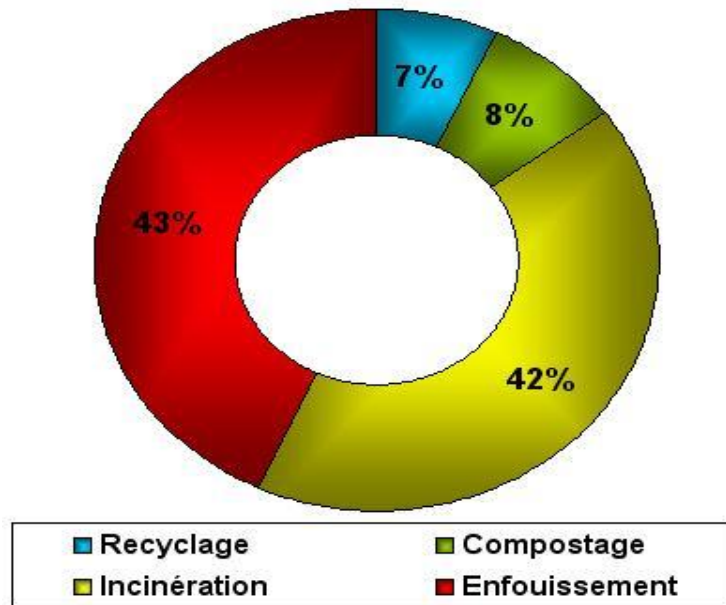


Figure I-1.1. Répartition des déchets ménagers

I-1.2. Définition :

- Selon la Convention de Bâle sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux évoque deux catégories de déchets : les déchets dangereux et d'autres déchets. Elle entend par déchets les « substances ou objets qu'on élimine, qu'on a l'intention d'éliminer ou qu'on est tenu d'éliminer en vertu des dispositions du droit national » et par déchets dangereux ceux qui appartiennent à l'une des catégories figurant en annexe. Sont exclus de cette convention les déchets radioactifs et ceux provenant de l'exploitation normale d'un navire.
- Selon le Code de l'Environnement français (art. L541-1), un déchet est : « Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, tout matériau, produit ou substance destiné à l'abandon » Ou plus généralement, « tout bien meuble abandonné, ou que son détenteur destine à l'abandon ». Autrement dit, tout élément qui est abandonné est un déchet. Ce n'est pas pour autant que cet élément est inutilisable, en l'état ou après modification.

- La loi donne une définition précise du déchet : « Est un déchet tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit... que son détenteur destine à l'abandon ».
 - Article 1 de la loi du 15 juillet 1975, Modifiée par la loi n°92-646 du 13 juillet 1992. « Toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire ».
- Directive européenne du 18 mars 1991. Nous générons en permanence une multitude et une grande diversité d'objets, de résidus auxquels s'appliquent ces définitions.

I-1.3. Type de déchets : ^[4]

On peut distinguer plusieurs façons pour classer les déchets:

I-1.3.1.Par l'origine des déchets :

I-1.3.1.a. Les déchets municipaux:

Il s'agit des déchets dont l'élimination doit légalement être assurée par les communes. Ils sont composés :

- des déchets ménagers issus de l'activité des ménages :
 - ordures ménagères
 - encombrants des ménages
 - déchets dangereux ménagers
 - etc
- des déchets de la collectivité :
 - déchets du nettoyage
 - déchets des espaces verts des collectivités territoriales
 - déchets de l'assainissement collectif (boues de stations d'épuration)
- des déchets banals des artisans, commerçants et administrations collectés par les services des ordures ménagères.

I-1.3.1.b. Les déchets agricoles :

Ces déchets proviennent des exploitations agricoles, de l'exploitation forestière et de la pêche.

I-1.3.1.c. Les déchets industriels :

Ce sont les déchets issus des activités industrielles, commerciales et artisanales dont l'élimination incombe légalement aux entreprises. Ils comprennent des matériaux de natures divers (déchets de fabrication, emballages vides...).

I-1.3.1.d. Les déchets spécifiques :

Ces déchets n'appartiennent à aucune catégorie décrite précédemment. Ce sont par exemple : les déchets d'activités de soins, les déchets radioactifs...

I-1.3.2. Par nature des déchets :

On peut distinguer quatre grandes catégories de nature de déchets qui représentent l'essentiel de la production et rendent compte de leur diversité :

I-1.3.2.a. Les déchets organiques : Ces déchets sont des déchets composés de matière organique et sont issus d'organismes vivants végétaux ou animaux.

I-1.3.2.b. Les déchets inertes : Ce sont des déchets composés d'éléments minéraux qui n'évoluent pas dans le temps et qui ne contiennent pas de substances toxiques ou dangereuses. Ce sont les gravats, les résidus..

I-1.3.2.c. Les déchets banals : Ce sont des déchets qui ne contiennent pas de substances toxiques ou dangereuses. Ce sont les déchets ménagers et les déchets qui leur sont assimilables et peuvent être traités de la même façon. Ce sont les emballages..

I-1.3.2.d. Les déchets dangereux : Sont considérés comme déchets dangereux, les déchets qui présentent une ou plusieurs des propriétés suivantes :

- H1 : Explosif
- H2 : Comburant
- H3-A : Facilement inflammable
- H3-B : Inflammable
- H4 : Irritant
- H5 : Nocif

- H6 : Toxique
- H7 : Cancérogène
- H8 : Corrosif
- H9 : Infectieux
- H10 : Toxique pour la reproduction
- H11 : Mutagène
- H12 : Substances et préparations qui, au contact de l'eau, de l'air ou d'un acide, dégagent un gaz toxique ou très toxique
- H13 : Substances et préparations susceptibles, après élimination de donner naissance à une autre substance possédant l'une des caractéristiques énumérées ci-avant
- H14 : Ecotoxique

Certains déchets dangereux doivent être stabilisés avant stockage. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon à respecter certains seuils pour différents paramètres (pH, siccité, fraction soluble...).

I-1.4. Déchet industriel :

Un déchet industriel est un type de déchet produit par l'activité d'industries et qui affecte négativement le bien-être. Les secteurs les plus visés sont manufacturiers, la construction, les services et l'agriculture. Il existe depuis le début de la révolution industrielle. Les déchets toxiques et les déchets chimiques sont deux désignations de déchets industriels ^[5].

Ce secteur considère que le traitement de leurs déchets est lié à une valeur nulle ou négative, entraînant une perte financière. À l'inverse, une grande partie des déchets industriels ne sont pas dangereux ni toxiques, tels que les déchets de fibres produites par l'agriculture et de l'exploitation forestière. Plusieurs secteurs peuvent donner une valeur commerciale positive à leurs déchets et ne plus considérer ces derniers comme des déchets, ce qui induit une perception différente de celle des autorités compétentes en ce domaine.

Les déchets industriels se classifient en deux grandes familles : les recyclables et les destructibles (incinérables ou enfouissables). D'une part, la valorisation des déchets qui ont une valeur positive et qui peuvent trouver une nouvelle utilité, soit en recyclant soit par des procédés qui permettraient d'en tirer de nouveaux matériaux ou en optimisant le contenu énergétique des déchets. D'autre part, l'élimination finale consiste en la destruction ou le dépôt définitif sur ou dans le sol^[6].

De plus en plus d'industries considèrent l'élimination coûteuse et tentent d'en tirer une valeur d'échange positive.

I-1.4.1 Les déchets industriels inertes (D.I.I) :

Ce sont les déchets qui ne subissent aucun traitement en cas de stockage en effet, ces déchets ne se décomposent pas ne brûlent pas et ne produisent aucune réaction chimique risquant de nuire à l'environnement. Ces déchets seront donc directement stockés.

I-1.4.2 Les déchets industriels banals (D.I.B):

Les déchets industriels banals sont les déchets non dangereux et non inertes produits par les entreprises. Ces déchets ne sont pas contaminés par des substances dangereuses et peuvent être traités comme les ordures ménagères. L'élimination de ces déchets est la responsabilité des entreprises productrices.

I-1.4.3. Les déchets industriels spéciaux (D.I.S) : Ce sont des déchets industriels qui peuvent présenter un danger pour l'homme et l'environnement et qui diffèrent du traitement des déchets ménagers et assimilés Les déchets industriels spéciaux peuvent être classés en deux catégories :

I-1.4.3.a Déchets organiques : Tels que solvants, hydrocarbures, boues d'épuration, etc.

I-1.4.3.b. Déchets minéral solide : Cendres Refractories et mâchefers d'incinération laitiers, poussières, amiante

I-1.5. Traitement et valorisation des déchets ^[7] :

Les déchets industriels banals (DIB): Les DIB sont traités par valorisation soit par recyclage ou bien par incinération ou bien par avec récupération de l'énergie produite.

Les déchets industriels spéciaux (DIS): Selon leurs caractéristique, la valorisation de certains DIS peut être envisagée:

Valorisation matière: elle peut se faire dans l'entreprise après traitement et dans le respect de la loi une réutilisation comme matière première.

Valorisation énergétique: il s'agit généralement de l'incinération en installations autorisées. Le choix de la filière de traitement dépend de la nature du déchet.

I-1.5.1.La stratégie des trois R :

Le terme recycler est l'un des éléments de la stratégie dite des trois R appliquée au traitement des déchets :

Réduire, qui regroupe tout ce qui concerne la réduction de la production de déchets ;

Réutiliser, qui regroupe les procédés permettant de donner à un produit usagé un nouvel usage ;

Recycler, qui désigne le procédé de traitement des déchets par recyclage.

I-1.6.Le Recyclage :

Le recyclage est un procédé de traitement des déchets industriels et des déchets ménagers qui permet de réintroduire, dans le cycle de production d'un produit, des matériaux qui le composent. L'un des exemples qui illustre ce procédé est celui de la fabrication de bouteilles neuves avec le verre de bouteilles jetées puis récupérées.

I-1.6.1 Différents types de recyclage ^[8] :**➤ Recyclage dit "chimique" et recyclage dit "mécanique" :**

Ces deux types de recyclage consistent à transformer les déchets en matière première et produits semi-finis qui serviront à la fabrication de produits finis.

➤ Recyclage dit "organique" :

Dans certains cas les produits ne peuvent être recyclés ni sous leur forme initiale ni sous forme de matière première; on peut tout de même les réutiliser après compostage ou fermentation pour en faire des engrais et/ou du carburant (gaz naturel ou biogaz principalement). Une autre technique peut être utilisée pour les ordures ménagères organiques (déchets alimentaires, boues de station d'épuration, etc.). C'est la transformation de ces matières en biogaz qui produit du gaz combustible et transportable : le méthane.

I-1.6.2. Impact dans l'industrie

Le recyclage des déchets offre une source d'approvisionnement en matières premières alternatives aux autres matières premières. Par exemple, le recyclage de fil de cuivre permet d'obtenir du cuivre auprès des entreprises de recyclage et non des entreprises d'extraction. Le recyclage offre aux entreprises les bénéfices de la multiplicité des sources d'approvisionnements telles que la facilité de négociation des prix d'achat ou la sécurité des approvisionnements.

Création d'activités

Le recyclage est une activité économique à part entière. Elle est le moyen de création de richesses pour les entreprises de ce secteur.

Conséquences sur les produits issus du recyclage

Pour certains types de produits, la qualité de la matière première est altérée par l'opération de récupération de celle-ci dans les produits recyclés. Par exemple, le recyclage du papier donne des fibres de papier plus courtes et un papier de moins bonne qualité). Autre exemple, le recyclage de certaines matières plastiques contaminées par des polluants ne permet plus de les utiliser pour en faire des emballages alimentaires.

Un inconvénient majeur dans le recyclage du verre et l'altération des fours par la différence de point de fusion normal du verre et celui des verres résistant à la chaleur de type pyrex celui-ci se dépose dans le fond et abîme le four.

Néanmoins, la chimie intervient de plus en plus dans la fabrication de matériaux issus du recyclage. Les produits qui en résultent ont des caractéristiques de durabilité et de résistance qui peuvent même être supérieures à celles de certains matériaux naturels.

I-1.7. Les Déchets en Algérie ^[9]:

La quantité journalière de déchets municipaux générée est estimée à 30.000t

Les ratios des productions journalières d'OM en 2000 sont estimés à:

- 1,2 kg/ hab/jour, dans les grandes villes urbaines ;
- 1 Kg/hab/j dans les moyennes villes (contre 0,5 Kg/hab/j en 1980),

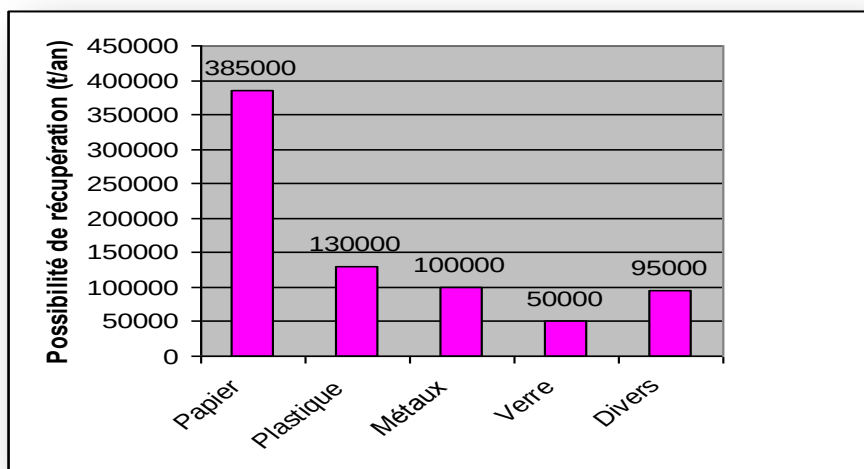


Figure I-1.7. Le gisement annuel des déchets valorisables

Concernant la valorisation des déchets, notre pays enregistre un retard

Considérable dans le domaine en raison d'absence d'une politique favorable au développement d'un marché de déchets.

Il s'agit d'une quantité annuelle de 760.000 tonnes. La valorisation de ces volumes de déchets correspondrait à un gain de 3,5 milliards de dinars, un résultat qu'on pourrait atteindre avec la mise en place d'une organisation progressive d'un système de collecte sélectif à la source et la mise en œuvre de mesure d'incitation qui devront faciliter ainsi à terme la mise en place de ce marché des matériaux recyclables.

I-1.7.1.Les déchets industriels :

Le choix de l'industrialisation comme modèle de développement économique et social de l'Algérie durant les trois dernières décennies précédentes n'a pas tenu compte des impératifs de protection du citoyen et de son environnement.

La production globale des déchets industriels y compris les déchets industriels banals et inertes est estimée à environ 2.600.000 t/an avec un volume en stock de 4.500.000 t en attente d'une gestion. Les déchets spéciaux sont générés à raison de 325.100 t/an, les quantités stockées en attente d'une solution d'élimination sont de l'ordre de 2.008.500 t.

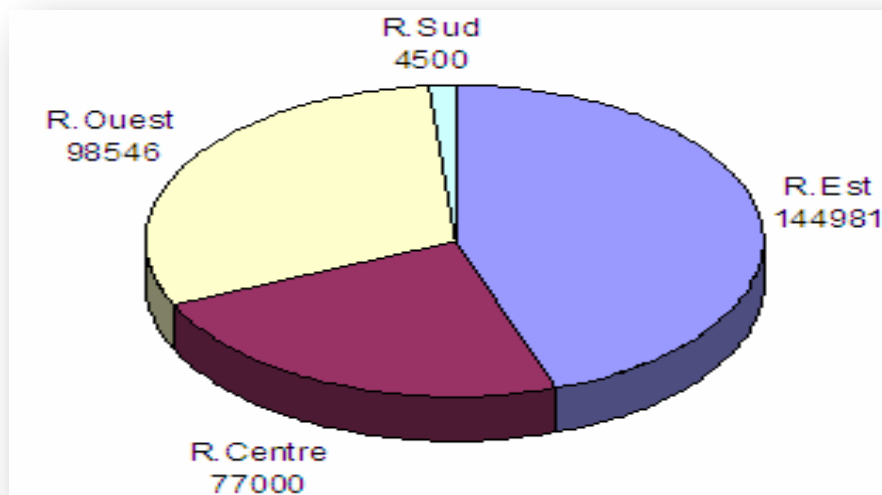


Figure I-1.7.1.a. Production annuelle des déchets spéciaux par région en tonnes

La région Ouest détient 26% du stock national, c'est la zone industrielle d'Arzew qui est la plus grosse génératrice ; avec 65.760 t/an uniquement pour la raffinerie d'Arzew et 18.500 t/an pour Alzine Ghazaouet.

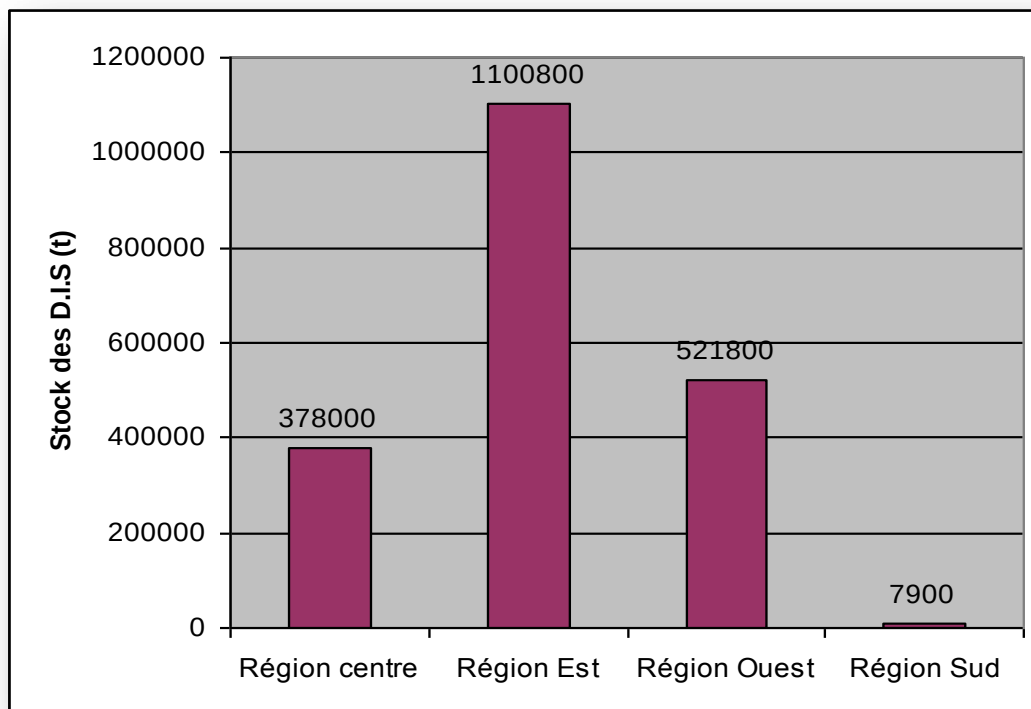


Figure I-1.7.1.b. Le stock des D.I.S en tonnes suivant les 4 régions du pays

I-2.Les zéolithes :

Les solides microporeux cristallisés dont un groupe de minéraux, les zéolithes, sont à l'origine de cette famille. On décompte quelques dizaines de zéolithes naturelles, le reste sont obtenues, généralement, par voie de synthèse hydrothermale. La littérature arrive à nos jours au foisonnement de monographies et revues traitant la synthèse des zéolithes, leurs propriétés et leurs applications.

Ces solides constituent une grande famille de composés minéraux répondant à un concept structural commun et possédant des propriétés particulières qui ont donné lieu à plusieurs applications industrielles importantes.

Les zéolithes sont un groupe de minéraux existant à l'état naturel et sont abondamment répartis à travers le globe dans des volumes considérables. Les zéolithes présentent plusieurs caractéristiques uniques, mais celle qui a un rapport avec cette recherche concerne la capacité d'échange cationique. Cette application n'a rien de nouveau - Les Romains avaient recours à la zéolithe afin de purifier l'eau potable-.

Récemment, l'industrie nucléaire a manifesté un grand intérêt pour la zéolithe. Celle-ci peut être utilisée pour éliminer des eaux usées le césium et le strontium, éléments radioactifs, dans des installations nucléaires telles que BNF à Sellafield, afin que l'eau puisse être déversée sans risques dans l'environnement. La zéolithe est aussi utilisée dans de nombreux pays pour la filtration des eaux industrielles et domestique et plus particulièrement la désintoxication ; c'est sur cette dernière est basé notre travail.

Les zéolithes peuvent être naturelles ou synthétiques. Plus de 150 types de zéolithes ont été synthétisées et 48 zéolithes sont connues.

Les zéolithes naturelles : elles se sont formées en plusieurs centaines ou milliers d'années, là où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec des eaux souterraines alcalines, ou dans les couches de dépôts organiques de bassins superficiels. Elles sont très rarement pures (plus ou moins contaminées par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes). Les zéolithes naturelles sont impropres à beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. ^[10]

Les zéolithes synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme, elles conviennent à diverses applications, dont de catalyse hétérogène en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière en particulier). Il peut fabriquer des structures Zéolithiques naturellement inconnues, qui maximisent l'efficacité d'opération pour lesquelles elles sont destinées. La recherche sur la synthèse des zéolithes est importante, et encouragée par la croissance du marché. Elles ne nécessitent comme matière première que de la silice et de l'alumine, qui sont parmi les composants minéraux terrestres les plus abondants. Le potentiel de production des zéolithes synthétiques est donc presque illimité.

La figure suivante représente quelques zéolithes naturelles :



Gonnardite



Natrolite

Figures I-2. Des différentes zéolithes naturelles

I-2.1.Historique ^[11] :

L’histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans par le minéralogiste suédois Axel Fredrik Crönstedt

En 1756, le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt découvre la première zéolithe minérale, il reconnaît les zéolithes comme une nouvelle classe de minerais constitué d'alumino-silicates hydratés et de terres alcalines.

En 1840, Alexis Damour observe que les cristaux de zéolithes peuvent être déshydratés de façon réversible sans aucune modification apparente sur leur morphologie et leur transparence.

En 1845, Schafhautle rapporte la synthèse hydrothermale du quartz.

En 1850, Way et Thompson clarifient la nature de l'échange d'ions dans les terres.

En 1858, Eichhorn démontre la réversibilité de l'échange d'ions dans les zéolithes.

En 1896, après avoir observé que des liquides variés tels que l'alcool, le benzène et le chloroforme ont été occlus dans les zéolithes, Friedel développe l'idée que la structure des zéolithes déshydratées est constituée d'une matrice spongieuse ouverte.

En 1909, Grandjean observe que la chabazite déshydratée adsorbe l'ammoniaque, l'air, l'hydrogène et d'autres molécules.

En 1925, Weigel et Steinhoff rapportent le premier effet de « tamis moléculaire » et notent que les cristaux de chabazite déshydratées adsorbent rapidement l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'acide formique mais ni l'acétone, ni l'éther ni le benzène.

En 1927, Leonard décrit le premier usage des rayons X pour l'identification dans la synthèse minérale.

Les premières structures des zéolithes sont déterminées en 1930 par Taylor et Pauling.

En 1932, McBain établit pour la première fois le terme « tamis moléculaire » pour définir les matières solides poreuses qui agissent comme des tamis à l'échelle moléculaire.

Au milieu des années 1930, la littérature décrit les échanges d'ions, l'adsorption, les tamis moléculaires, les propriétés structurales et minérales de zéolithes et relate la synthèse de nombreuses zéolithes. Barrer commence son travail de pionnier dans l'adsorption des zéolithes et leur synthèse. Il propose la première classification, basée sur des considérations de tailles moléculaires.

En 1948, il rapporte la première synthèse complète d'une zéolithe analogue à la zéolithe naturelle mordenite.^[12]

I-2.2. Étymologie :

Décrite par le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt du latin *zeolithus*, du grec *zeô* ou *zein* : « bouillir » et *lithos* : « la pierre ») la pierre qui bout.

I-2.3. Structure :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux dont le réseau ou charpente zéolithique est construit par l'enchaînement tridimensionnel d'unités élémentaires tétraédriques, SiO_4 et AlO_4^- liés par leurs sommets conformément à la règle de Lowenstein ^[13] qui dit que deux tétraèdres AlO_4^- ne peuvent pas être consécutifs à l'intérieur de la charpente.

Ces enchaînements conduisent à des unités de construction plus complexes appelées unités secondaires, qui en s'assemblant, forment un réseau poreux régulier contenant des cavités (ou cages) et/ou des canaux de dimensions calibrées ^[14]. Chaque type de zéolithe présente une distribution de taille de pores étroite et spécifique qui leur confère des propriétés de tamis moléculaires très utilisées en adsorption (sélectivité de taille). Chaque atome d'aluminium de la charpente induit une charge négative délocalisée sur le cristal qui est neutralisée par la présence de protons ou de cations en position extra-charpente (cations de compensation), d'où les propriétés d'acidité dans le cas des H^+ et d'échange ionique sinon (adoucissement de l'eau) des zéolithes. Plus la zéolithe contiendra d'aluminium (limite $\text{Si}/\text{Al}=1$), plus le nombre de cations et/ou protons augmentera et simultanément son caractère hydrophile.

Le squelette de la zéolithe peut aussi être modifié par l'introduction de cations métalliques autres que l'aluminium et le silicium, ou encore être désaluminé dans le but d'augmenter le rapport Si/Al et par conséquent le caractère hydrophobe de la zéolithe initiale.

Ces particularités structurales spécifiques, c'est-à-dire leur structure en cage à 1,2 ou 3 dimension ou en canaux, mais aussi le rapport silicium/aluminium (Si/Al) de la charpente et la présence de cations mobiles, sont responsables des propriétés physico-chimique de ces composés ^[15,23].

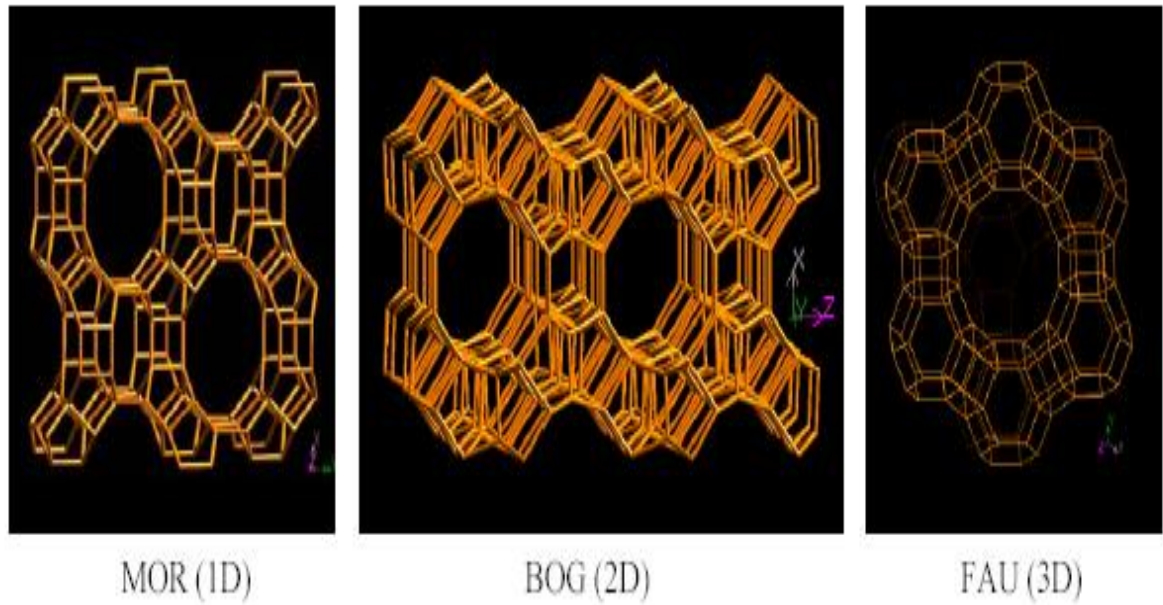


Figure I-2.3.a- Différents types de canaux de zéolithes

$\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$ tétraédriques

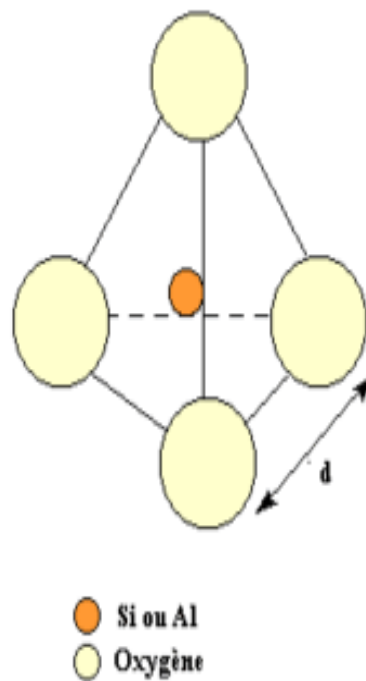


Figure I-2.3.b. AlO_4 ou SiO_4 tétraédriques

Les zéolithes sont des polymères inorganiques cristallins structurellement complexes, basés sur une suite indéfinie tridimensionnelle de structures quadri-connectées de AlO_4 et de SiO_4 tétraédriques, liées entre elles par un échange d'ions oxygène (oxyde). Chaque AlO_4 tétraédrique présent dans la structure apporte une forte charge négative qui est contre-balançée par un ou plusieurs cations, tels Ca^{2+} , Mg^{2+} ou K^+ .

I-2.4. Nomenclature et classification :

Les chercheurs qui ont synthétisé les zéolithes pour la première fois, désignent par les lettres (A, B, X et Y) les différentes zéolithes synthétisées. Ainsi, pour bien différencier entre les types d'une même zéolithe selon la dimension des pores, la société «Union Carbide division Linde» a fait précéder la lettre par des chiffres (3A, 4A, 13X, et Y). Le chiffre correspond parfois à la dimension moyenne des ouvertures de pores comme le cas ($3\text{\AA}$ pour la 3A) ou à la dimension de la cavité ($13\text{\AA}$ pour la 13X).

La nomenclature la plus récente des zéolithes, est celle retenue par l'IZA (International Zeolite Association). Cette nomenclature désigne la topologie structurale unique par un code de trois lettres : LTA (Linde type A) ; MOR(Mordénite) ; FAU(Faujasite) ; GME(Gmelinite) ; BOG(Boggsite). De ce fait, un seul type structural LTA désigne les zéolithes 4A, ZK4, alpha, Na-A.

La classification structurale des zéolithes a été entamée par SMITH ^[24], FISHEN et MEIER ^[25,27] et D.W BRECK ^[28].

La première classification étaient basées sur les propriétés morphologique des zéolithes, dans la monographie du BRECK, la classification est basée sur la topologie de la charpente, on compte 7 groupes dans cette classification.

Dans chaque groupe, les zéolithes ont une unité structurale commune, formée par les tétraèdres TO_4 (T-SI, AL). On négligé la distribution SI-AL.

Il faut signaler que J.L Guth et Caullet ^[29] ont proposé une série de critères pour permettre un choix des modules génétiques qui peuvent être envisagé pour une même zéolithe.

I-2.5.Origine :

Les zéolithes sont naturelles ou synthétiques ; Plus de 150 types de zéolithes ont été synthétisées et 48 zéolithes naturelles sont connues..

Zéolithes naturelles : elles se sont formées en plusieurs centaines ou milliers d'années, là où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec des eaux souterraines alcalines, ou dans les couches de dépôts organiques de bassins superficiels. Elles sont très rarement pures (plus ou moins contaminées par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes). Elles sont impropres à beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles.

Zéolithes synthétiques : très pures et de structure uniforme, elles conviennent à diverses applications, dont de catalyse hétérogène en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière en particulier). Il peut fabriquer des structures zéolitiques naturellement inconnues, qui maximisent l'efficacité d'opération pour lesquelles elles sont destinées. La recherche sur la synthèse des zéolithes est importante, et encouragée par la croissance du marché. Elles ne nécessitent comme matière première que de la silice et de l'alumine, qui sont parmi les composants minéraux terrestres les plus abondants. Le potentiel de production des zéolithes synthétiques est donc presque illimité.

I-2.6. Les applications et les propriétés des zéolithes :

Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse. Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange d'ions. Par exemple, suite au désastre de Tchernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs (^{137}Cs) ^[30].

➤ L'échange ionique :

La principale application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. Les tonnages utilisés sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse ^[31].

Utilisation des zéolithes pour :

- Déminéralisation des eaux ;
- Récupération des métaux nobles ;
- Dépollution des effluents aqueux ;
- Accroissement de l'acidité pour la catalyse.

La capacité d'échange d'ions des zéolithes est due à la présence dans la charpente minérale d'espèces divalentes ou trivalentes qui substituent partiellement les atomes de silicium.

L'aluminium est l'hétéro-élément le plus utilisé. Sa présence induit une charge négative au sein de la charpente minérale ; cette dernière est neutralisée par des cations de compensation (cations alcalins, alcalino-terreux, cations ammonium, cations ammonium quaternaires occlus dans les canaux et les cavités de la structure zéolithique. Les cations ammonium ou ammonium quaternaires peuvent être facilement éliminés par calcination de l'échantillon et conduisent à la zéolithe protonée. Dans le cas des synthèses industrielles, les cations Na^+ sont généralement les cations de compensation.

➤ Adsorption :

Les zéolithes font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : des fenêtres d'accès à la microporosité de dimension constante et uniforme. De plus elles possèdent un grand volume poreux.

La présence de pores de taille fixe détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans :

- La déshydratation et la purification de gaz et de liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages ;
- Elimination de H_2S des fumées d'usines ;
- Elimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières ;

- Séchage des gaz ;
- Séchage des solvants organiques ;
- Séchage d'enceinte pour vide poussé ;
- Séchage dans les réactions inhibées par l'eau ;

Les zéolithes les plus utilisées sont : Na-X (FAU), Na-A (LTA), Ca-A (LTA) ^[32].

➤ La separation :

Les propriétés de séparation des zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n et iso-paraffines sur la zéolithe 5A (LTA) ^[32]

La zéolithe Ca-A (LTA) est capable de séparer un mélange de n-hexane et 3- méthyle-heptane ^[33]. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para et métaxylène sur la zéolithe HZSM-5 (MFI) ^[34]. La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si/Al = 1, code structural FAU) est aussi un procédé important ^[35].

➤ La catalyse hétérogène :

Les compositions chimiques des zéolithes et leurs caractéristiques structurales leur confèrent des propriétés potentiellement très intéressantes en catalyse ^[36]

Les propriétés acides des zéolithes et leurs caractéristiques structurales qui leur confèrent des propriétés de sélectivité de forme, font que ces matériaux sont largement utilisés dans les Procédés de catalyse hétérogène. Depuis les années 1960, le domaine de la synthèse de produits organiques catalysés aux travers de zéolithes et de matériaux microporeux apparentés ne cesse de croître.

Plusieurs réactions de chimie organique ont été explorées sur diverses zéolithes, la revue de Venuto ^[37] regroupe une grande partie des réactions possibles sur ce type de matériau. Ainsi,

l'industrie pétrolière profite largement de ces propriétés pour la valorisation des fractions du pétrole lors de son raffinage.

L'utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées). La taille des pores est aussi un facteur important puisque la formation d'un produit dont le diamètre cinétique est en adéquation avec celui des pores de la zéolithe réduit le pourcentage de produits non désirés.

I-2.7. Acidité basicité des zéolithes :

Les zéolites sont considérées comme des acides solides. Cette acidité est due à la présence de différents types de sites acides de différentes forces d'acidité. Un site acide est capable soit de transférer un proton du solide (zéolithe) vers la molécule adsorbée (ce type de centres acides sont appelés sites de Brönstedt), soit de transférer une paire libre d'électrons de la molécule adsorbée vers la surface du solide (zéolithe) (Ce type d'acidité est appelée acidité de Lewis).

Généralement ces deux types d'acidité sont simultanément présents dans une zéolithe et sont à l'origine de leurs propriétés catalytiques. Il existe différentes théories pour décrire l'acidité mais les deux plus connues et acceptées par la communauté scientifique sont celles de Brönsted-Lowry et de Lewis ^[38]. Dans le premier cas, un acide est défini comme une espèce capable de libérer un H^+ et une base comme une espèce capable d'en accepter un. Dans le second cas, les acides de Lewis sont définis comme étant des espèces capables d'accepter une paire d'électrons pour compléter leur bande de valence et accéder ainsi à la configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire à celle du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique. De la même façon, une base de Lewis est une espèce possédant une paire d'électrons libres qu'elle peut céder pour compléter la couche électronique externe d'un atome ou d'une molécule acide.

L'acidité peut être créée à tout moment de la préparation de la zéolithe : synthèse, échange ionique, modifications chimiques ou thermiques, etc. la revue de Venuto ^[37]. Elle confère aux zéolithes des propriétés catalytiques pour certaines réactions comme l'isomérisation d'alcènes, le craquage, etc. Néanmoins, la catalyse par les zéolithes dépend du type de sites, de leur quantité, de leur force et de leur environnement.

I-3. L'adsorption :

L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un matériau (adsorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques. Les matériaux présentant des capacités d'adsorption importantes ont une structure poreuse très développée ce qui crée une grande surface spécifique. Cette structure poreuse se caractérise par la distribution de la taille des pores, qui varie selon le type d'adsorbant. Les isothermes d'équilibre d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur l'affinité des molécules pour le matériau et la capacité d'adsorption de ce dernier. Les modèles de Langmuir et Freundlich permettent de représenter la plupart des isothermes d'adsorption en phase liquide dans le cas d'un seul composé. En ce qui concerne le transport de matière dans les procédés d'adsorption, il se divise en plusieurs étapes : le transfert externe, le transfert interne macroporeux et le transfert interne microporeux. La vitesse intrinsèque d'adsorption étant très rapide devant les vitesses de diffusion des molécules, la cinétique globale de l'adsorption est contrôlée par les phénomènes de transfert.

I-3.1.Définition :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

I-3.1.a Adsorption physique^[39]

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

I-3.1.b Adsorption chimique ^[39]

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

I-3.2 Applications ^[40] :

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

I-3.3 Les adsorbants

Au sens strict, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles.

Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique.

I-3.3.a Le réseau poreux

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe trois catégories de pores :

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

I-3.3.b Structure des grains^[41]

La Figure I-3.3.b permet de distinguer deux grandes classes d'adsorbants selon leur structure :

- les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain (tels que les charbons actifs) ;
- adsorbants hétérogènes dont les grains sont constitués de microparticules d'adsorbant homogène agglomérées par un liant (telles que les zéolithes).

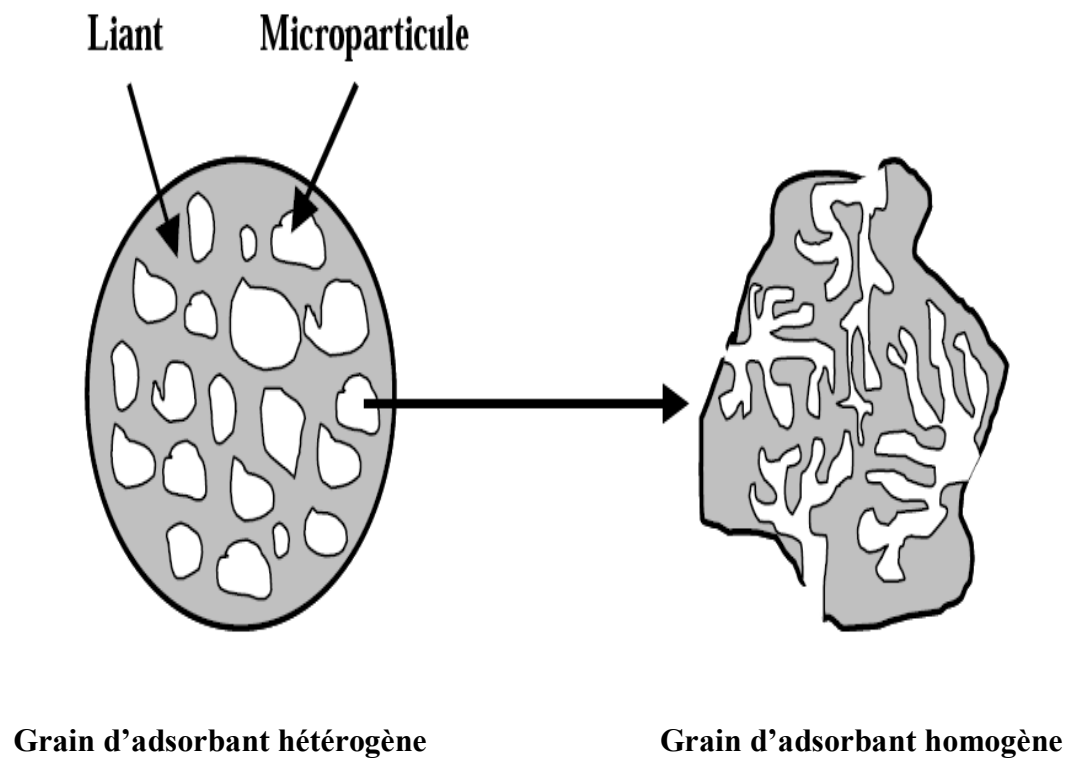


Figure I-3.3.b. Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes.

I-3.3.c Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores. Cette distinction vient du fait que, en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant et l'adsorption est donc beaucoup plus forte que sur la surface externe.

I-3.3.d Les principaux adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau I-3.3.d.

Adsorbant	Surface spécifique $M^2.g^{-1}$	Taille des pores (nm)
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8
zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	0,4 à 0,6
Alumines activées	200 à 400	0,3 à 0,6

Tableau I-3.3.d Principales caractéristiques physiques des principaux adsorbants

I-3.4. Isothermes d'équilibre d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche,

interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter.

I-3.4.a. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption^[41]

La Figure III-2.4.a montre les cinq types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isothermes se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.

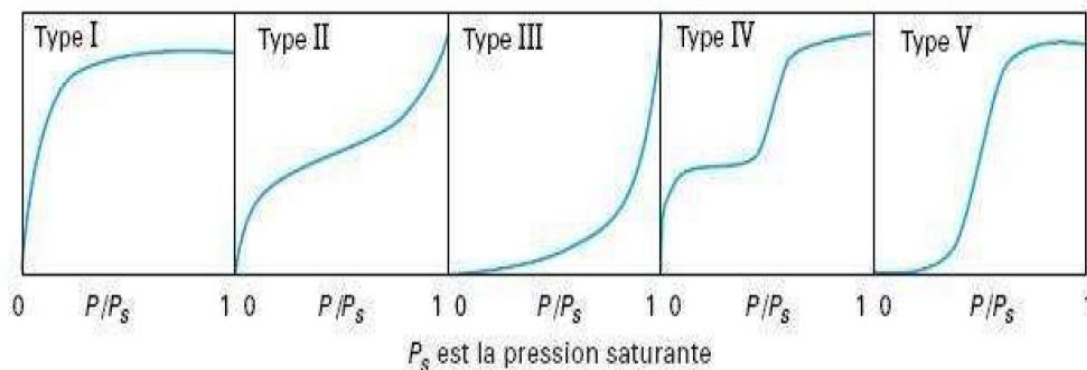


Figure I-3.4.a : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches.

Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

I-3.4.b Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

I-3.5. Paramètres influant sur l'adsorption**I-3.5.a Surface spécifique et diamètre des pores de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications afin d'obtenir une bonne adsorption. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que le diamètre du pore soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

I-3.5.b Structure et concentration du polluant :

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur (§ I-2.6) Un mélange de composés va impliquer une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption. Une concentration forte ($> 0,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) donne des capacités d'adsorption élevées, mais exige généralement une régénération in situ du matériau poreux du fait de sa saturation rapide. L'adsorption est aussi particulièrement efficace pour l'élimination de composés présent dans l'eau à l'état de traces.

I-3.5.c Température :

Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Des températures inférieures à 40 °C sont préconisées.

CHAPITRE
II

Caractérisation des tamis moléculaire 4A°

II- Introduction :

Après plusieurs régénérations des tamis moléculaires ont une durée d'utilisation de dix ans, Ces tamis moléculaires sont stockés au niveau du complexe GL1/Z, Le problème a soulevé est aucun organisme n'a fait une étude approfondi sur ces tamis moléculaires afin de savoir leurs classification autant que déchet industriel pour mieux le gérer.

On sait que le gaz contient plusieurs impuretés parmi eux le mercure, donc si ces tamis sont contaminés on doit d'abord les traités avant de les jetés dans la nature, une caractérisation de ce tamis moléculaire peut nous prouver quel type est ce déchet afin qu'il soit bien gérer.

Or mis les tamis moléculaires il ya d'autre déchet dans le complexe GL1/Z.





Photo II: les fûts remplis des tamis moléculaires usés au niveau du parc déchets du complexe GL1Z

Les tamis moléculaire siliporite sont des zéolites synthétiques, ou silico-aluminates métalliques, à structure cristalline tridimensionnelle poreuse. Ils présentent un réseau de pores de dimension uniforme qui suivant les types de produits fabriqués, sont dits de 3, 4,5 ou 10A°, bien que les ouvertures effectives de pores soient légèrement inférieures à ces valeurs.

II-1. Les différents types de tamis moléculaires :

La siliporite 4 Å est le tamis moléculaire de base obtenu dans la synthèse de la zéolite de type A. En remplaçant partiellement les canaux sodium du tamis 4 Å par des cations potassium, on obtient la siliporite 3 Å.

La siliporite 10 Å est le tamis moléculaire de base obtenu dans la synthèse de la zéolite de type X. Le terme « tamis moléculaires » est issu de cette propriété de permettre un tamisage à l'échelle moléculaire

Produit	Structure Cristalline	Formule
SILIPORITE 3Å°	A	Silico Aluminate Na-K
SILIPORITE 4Å°	A	Silico Aluminate Na
SILIPORITE 5Å°	A	Silico Aluminate Na-Ca
SILIPORITE 10Å°	X	Silico Aluminate Na

Tableau II.1 les différentes dimensions d'un tamis moléculaire

Quelques propriétés de tamis moléculaires fournis par « UNION CARBIDE LINDE » sont données comme suit ^[42] :

- ❖ 3A (taille des pores 3 Å) : adsorbe NH₃, H₂O, (pas C₂H₆), bon pour sécher les liquides polaires.
- ❖ 4A (taille des pores 4 Å) : adsorbe H₂O, CO₂, SO₂, H₂S, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, Et OH. N'adsorbe pas C₃H₈ et les chaînes carbonées plus longues. Bon pour sécher les liquides apolaires et les gaz.
- ❖ 5A (taille des pores 5 Å) : adsorbe les chaînes carbonées normales (linéaires) de type n-C₄H₁₀, alcools de type C₄H₉OH et thiols de type C₄H₉SH. N'adsorbe pas les isomères ou les composés cycliques plus grands que C₄.

- ❖ 10X (taille des pores 8 Å) : adsorbe les chaînes carbonées ramifiées et les cycles aromatiques. Utile pour sécher les gaz.
- ❖ 13X (taille des pores 10 Å) : adsorbe le di-n-butylamine (pas le tri-n-butylamine). Utile pour sécher le HMPA.

II-2. Source des tamis moléculaire usés :

La liquéfaction du GN est un impératif lié au transport du gaz naturel. Cette liquéfaction ne peut s'effectuer qu'à la suite d'un certain nombre de traitements préliminaires destinés à purifier le gaz naturel de composants qui peuvent être source de graves problèmes dans le train de liquéfaction, tels que le CO_2 , H_2O , Hg ^[43].

Le CO_2 est éliminé dans un absorbeur ; à sa sortie de l'absorbeur ; le gaz est humide saturé en eau par le fait qu'il a absorbé de l'eau de la solution MEA. La prochaine étape du traitement du gaz consiste en l'élimination de l'eau en vue de réduire sa teneur à moins de 1ppm en volume.

Le gaz alors passe ensuite dans un circuit de 02 sécheurs à tamis moléculaires de TYPE TRISIV-4A° -DG^[44]. (Voir Annexe2)

Les tamis moléculaire vont être régénérés autrement dit activés. L'activation consiste à désorber l'eau zéolithique qui se trouve dans les pores. On obtient un produit adsorbant extrêmement actif, la combinaison de la structure poreuse uniforme et de haute capacité d'adsorption permet la rétention sélective des molécules suivant leurs dimensions^[43].

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation des molécules d'un fluide à la surface d'un solide. Les solides poreux, qui présentent une grande

porosité interne et dont la surface développée de pores est de l'ordre de plusieurs centaines de m^2/g , sont appelés adsorbants. Les tamis moléculaires zéolithiques sont des adsorbants qui, de par leur structure cristalline à pores de dimensions bien déterminées, ont en outre une sélectivité d'adsorption maximale.

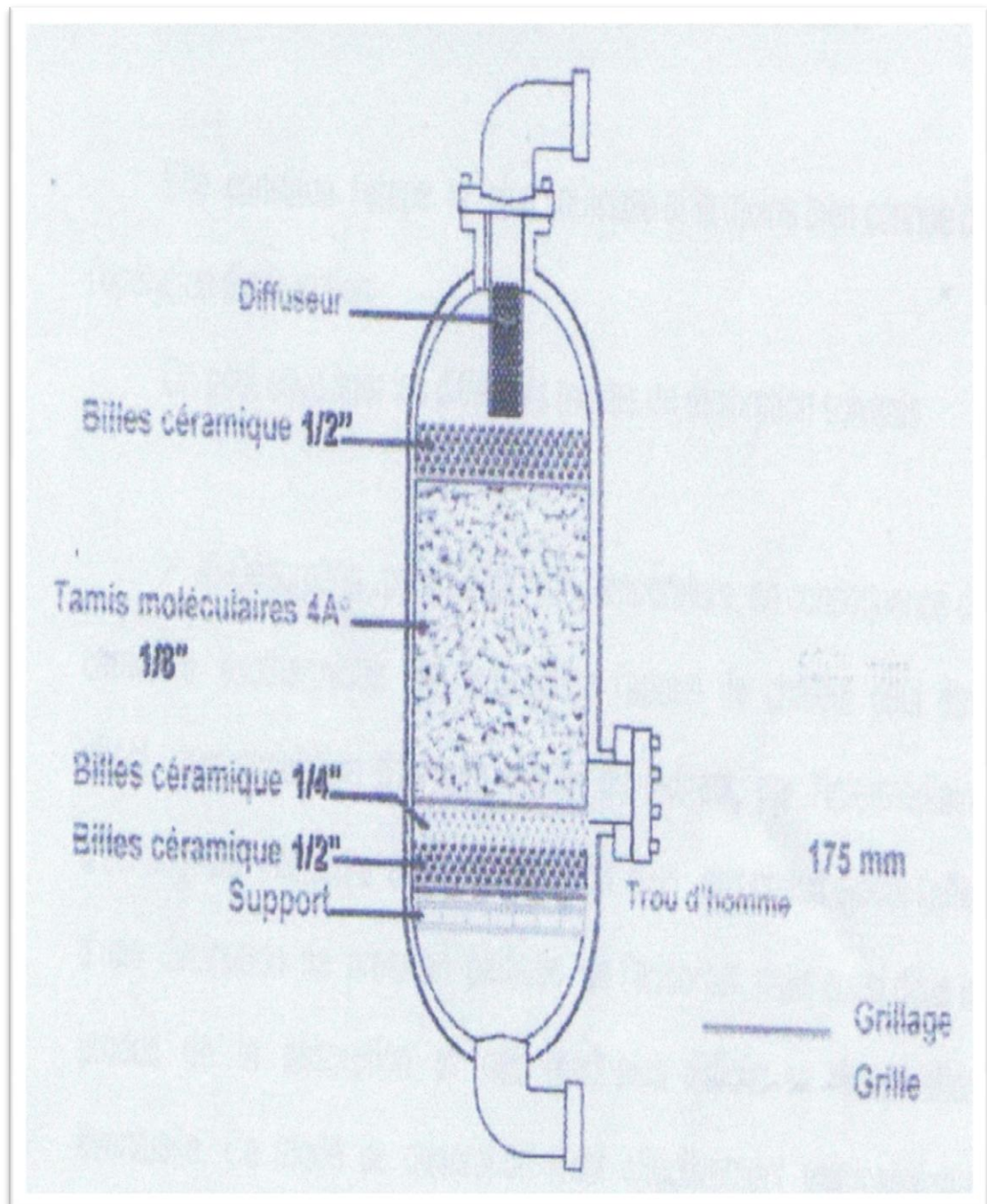


Figure II -2 .Schéma du sécheur

II -2.1 .Données de base :**II -2.1.a. Paramètre du GN d'alimentation à l'entrée du sécheur ^[45]:**

- Débit : 298300 Nm³/h
- Température : 21°C
- Pression : 41.6 bar a
- Teneur en eau vapeur : saturé

II -2.1.b. paramètre gaz de régénération (phase réchauffage) ^[46] :

- Débit de gaz de régénération : 20900 Nm³/h
- Température du gaz de régénération : 280°C
- Pression du gaz de régénération : 44.4 bar a
- Teneur en humidité (H₂O) : <0.05 ppm

II -2.1.c. paramètre gaz de régénération (phase refroidissement) ^[46] :

- Débit de gaz de régénération : 20900 Nm³/h
- Température du gaz de régénération : 33.2°C
- Pression du gaz de régénération : 44.7 bar a
- Teneur en humidité (H₂O) : <0.05 ppm

II -3. Évaluation de la performance des Tamis moléculaires :

L'air à traiter traverse l'adsorbant et le polluant est éliminé par transfert de la phase fluide dans le solide poreux. La portion de garnissage où se tient le transfert de matière est appelée zone de transfert ou front d'adsorption. En fonction du temps, cette zone se déplace dans l'adsorbeur pour atteindre la sortie du lit. En fin de cycle, la

concentration de sortie (C) est égale à celle de l'entrée (C_0) et le lit est complètement saturé. L'ensemble du phénomène est illustré par une courbe de percée.

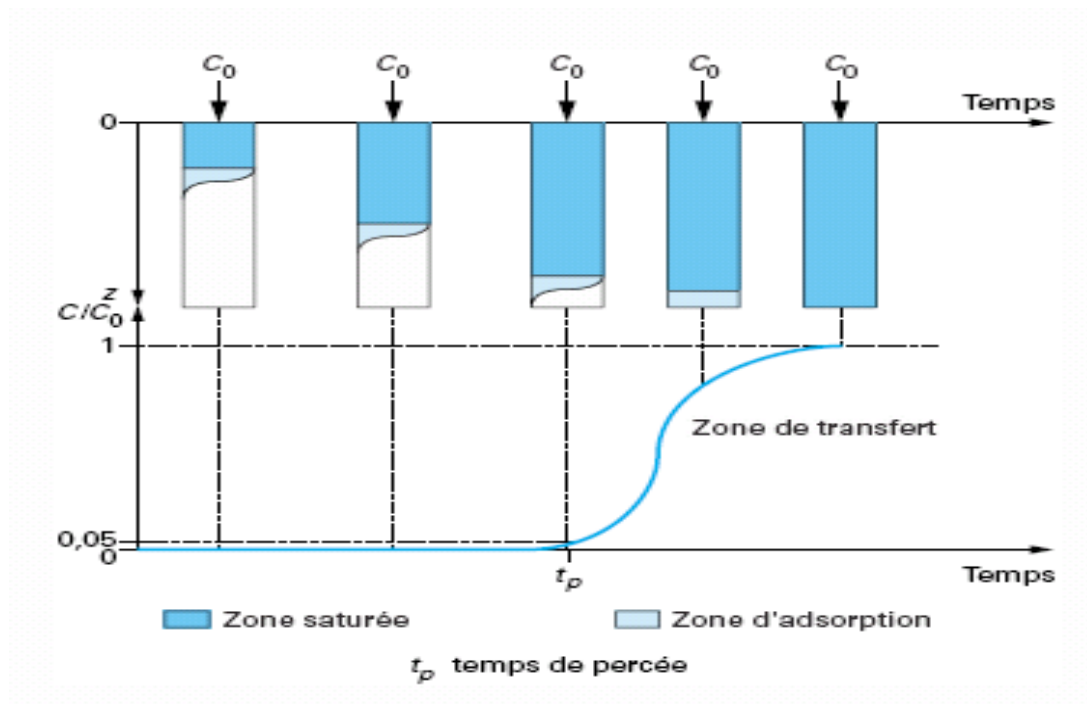


Figure II-3. Courbe de percée et principe de la saturation d'un filtre

II -3.1. Méthode :

Dans le cadre d'un suivi de la performance des sécheurs pour réduire la production des tamis moléculaire usés on va effectuer un test de perçage

La procédure ^[47] est très simple surtout pour un système à deux lits ; il suffit de laisser courir le cycle d'adsorption jusqu'à l'apparition de traces d'eau inférieure à 1ppmV en sortie.

Pour ce faire ; il faut disposer de sondes de mesures très fiables et récemment calibrées et il faut une supervision attentive afin de ne pas risquer de bloquer la boîte froide en aval des sécheurs ; Dès l'apparition de traces d'eau ; on bascule le lit testé en régénération ensuite on rapporte nos résultats selon Courbe de perçage UOP.

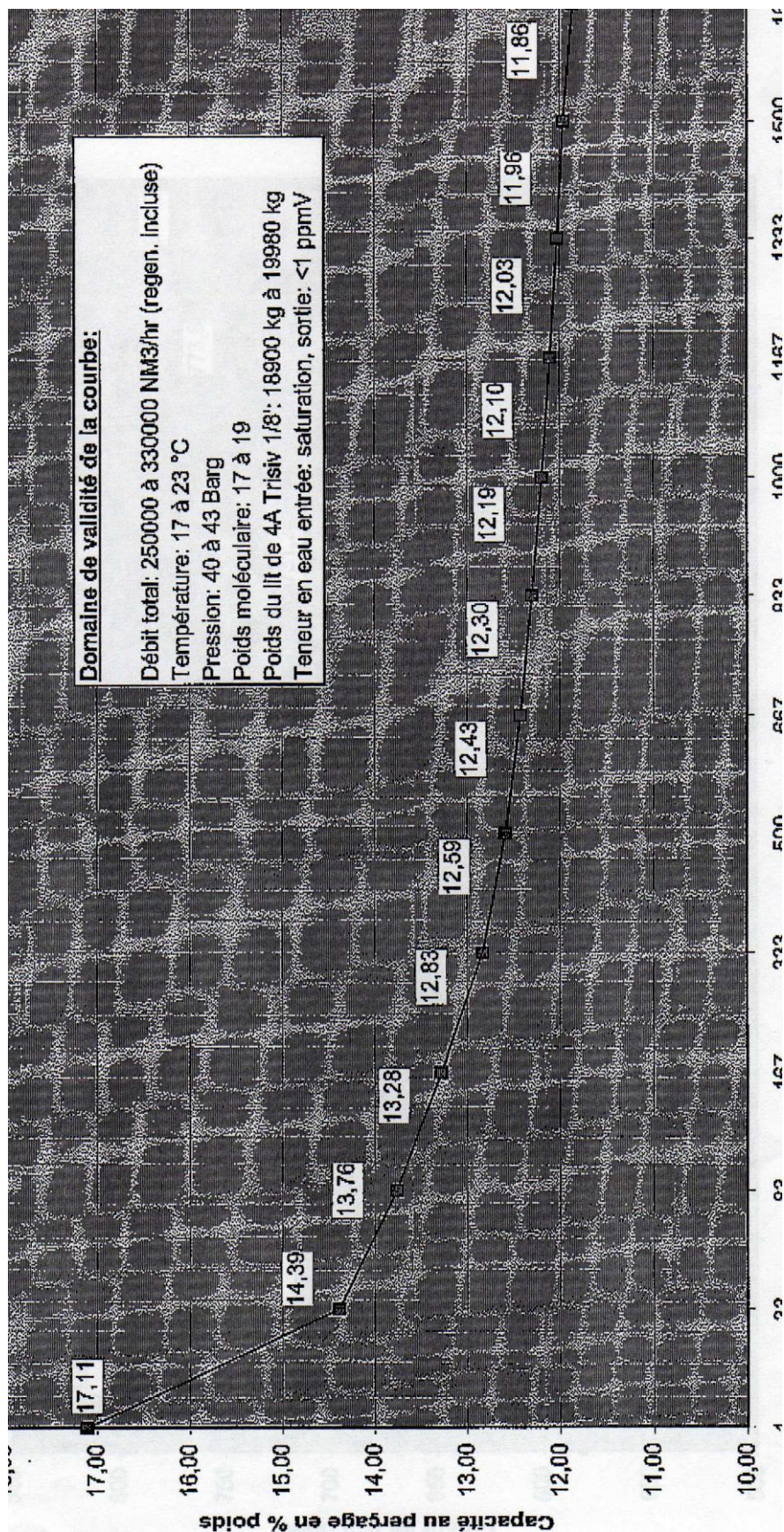


Figure II -3.1.a-La courbe théorique de perçage UOP

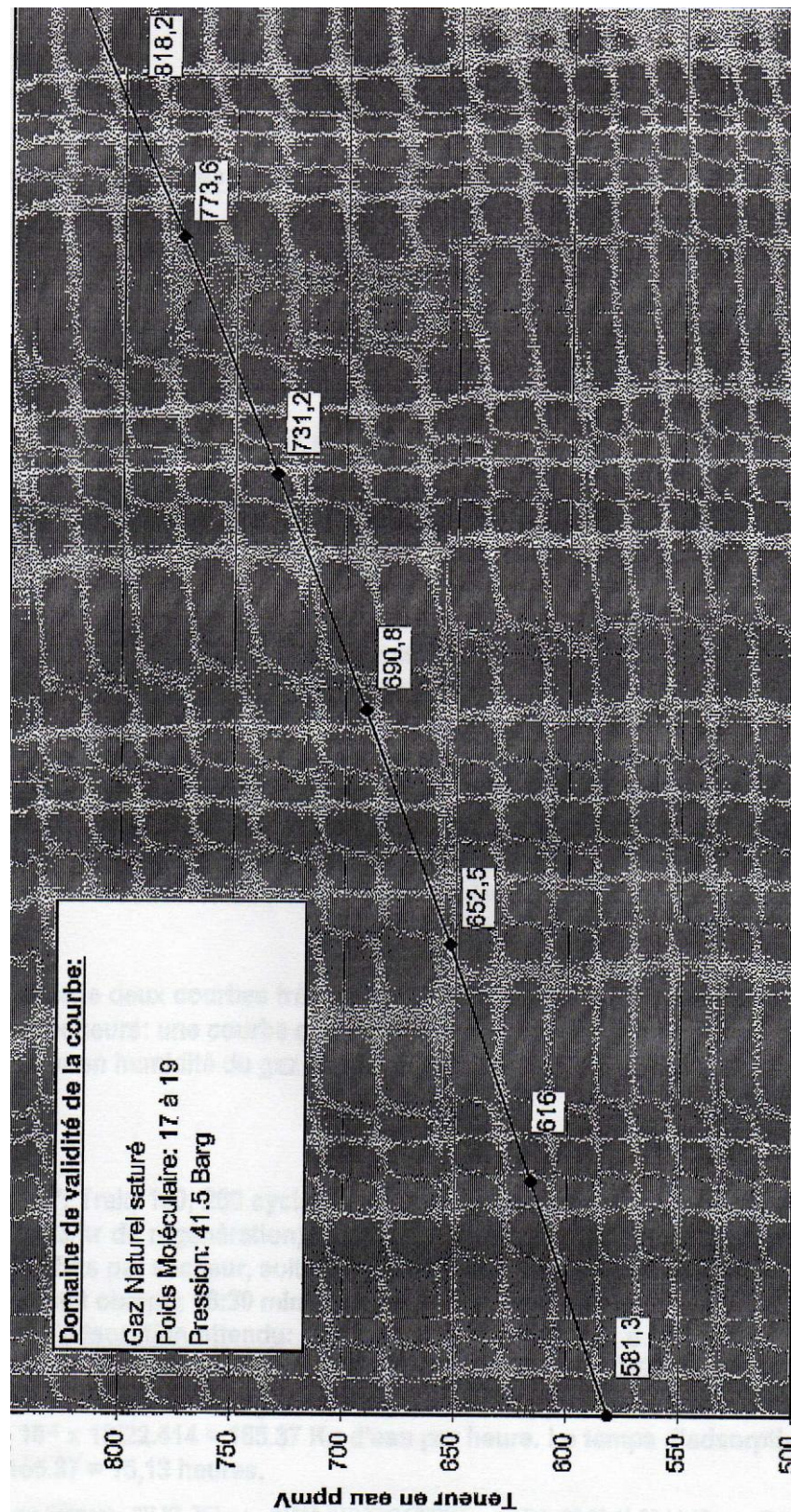


Figure II -3.1.b. La courbe théorique de perçage UOP

II -3.2. Déroulement du test :

Au train 100 existe deux sécheurs qui travaillent en mode de permutation le R310 et R311.

Le temps de perçage du sécheur R-310 aux condition du teste^[47] est de 13h40min correspondant a un temps théorique prévu de 15h09min et celui du R311 est de 14h20min correspondant à un temps théorique prévu de 14h31min

Les deux sécheurs R310 et R311 on été chargés par de nouveau tamis moléculaires pendant le mois de Juin 2009^[48] et on effectué respectivement 602 et 601 cycles chacun à la date du test.

On a maintenu le sécheur en ligne et en service jusqu'à la saturation de la charge des tamis moléculaires.

II -3.3. Condition opératoires^[47] :

- Durée de vie (nombre de cycles effectues) : 602 Cycls
- Débit GN entrée sécheur : 276083,955 Nm3/h
- Température moyenne du GN entrée sécheurs : 20.31°C
- Pression moyenne du GN entrée sécheur : 39.272 bar g
- Poids de la charge des tamis moléculaires : 19170 Kg
- Temps de perçage actuel à 0.1 ppmV : 13h 40 min

II-3.4 Modélisation des courbes de percée :

Il existe dans la littérature de nombreux modèles disponibles pour décrire les courbes de percée. Deux modélisations sont présentées, nous on a utilisé le model Temps de percée. Modèle **d'Adams – Bohart**

$$t_{p=\frac{N_0}{C_0 U_0}} (H - Z_0)$$

Avec

tp : temps de percée (h),

C₀ : concentration initiale (mg · L⁻¹),

U₀ vitesse dans le réacteur supposé vide (m · h⁻¹),

N₀ capacité d'adsorption dynamique (mg · L⁻¹),

H : hauteur de garnissage (m),

Z₀ : zone d'adsorption (m).

Cette équation donne le temps de percée en fonction de paramètres opératoires de l'adsorbent :

II -3.5.Calcul du temps d'adsorption théoriques :

- Capacité au perçage théorique en % poids en fonction du nombre de cycles :
12.46 %

$$\checkmark \text{ soit, } \frac{19170 \text{ Kg} \times 12.46}{100} = 2388.582 \text{ Kg}$$

- Teneur en eau entrée sécheur en fonction de la température moyenne du GN
qui est de 20.31°C : 710.5 ppmV

$$\checkmark \text{ Soit, } 276083,955 \times 710.5 \times 10^{-6} \times 18/22.414 = 157.528 \text{ Kg/h}$$

- Temps d'adsorption théorique est de 15.15 h donc **15h.09min**
- Calcul du temps d'adsorption corrigé aux conditions design :

$$\checkmark T_c = ((276083,955 \times 710.5)/(253400 \times 731.2)) \times 15.15 = 16.03h$$

Donc **16h02min**

II -3.6. Résultats du test :

TRAIN : 100
SÉCHEUR : R-310

Totaliseur GN début séchage: 644155418
Totaliseur GN Fin séchage: 647964872

Date	heure	FR-10105 (NM3/h)	FC-102219 (NM3/h)	FC-10104 (bar)	PI102149 (bar)	PC10204A (bar)	TI-102761 (°C)	TI-102763 (°C)	MI-102110 (ppm)	TI-104182 (T5, entrée)	ouverture TV-442 (out)
04/09/2008	13:00:00	246450.11	18442.20	40.155	37.859	0.0104	17.20	280.5	0.0259	-29.6303	28.184
04/09/2008	12:00:00	247057.86	20683.18	39.954	37.403	0.023	17.076	19.757	0.0406	-29.6303	32.934
04/09/2008	11:00:00	246950.77	20683.18	39.954	37.403	0.0732	17.509	19.757	0.0018	-29.6303	33.83
04/09/2008	10:00:00	246901.41	20683.18	39.954	37.628	0.0732	18.323	20.290	0.0018	-29.6303	32.776
04/09/2008	09:00:00	250413.3	20177.47	39.954	37.628	0.0732	20.224	21.353	0.0018	-29.6303	34.230
04/09/2008	08:00:00	253421.81	20677.15	40.155	37.857	0.0828	21.134	22.175	0.0018	-29.6303	33.022
04/09/2008	07:00:00	255358.02	20677.15	40.759	38.309	0.0828	21.212	22.45	0.0018	-29.6303	34.388
04/09/2008	06:00:00	257096.8	20677.15	41.161	38.987	0.0828	21.479	22.476	0.0018	-29.6303	32.647
04/09/2008	05:00:00	258528.91	21201.74	41.763	39.442	0.0828	21.625	22.78	0.0018	-29.6303	33.571
04/09/2008	04:00:00	258879.28	21201.74	41.763	39.442	0.0828	21.358	22.78	0.0018	-29.6303	33.87
04/09/2008	03:00:00	260172.56	21201.74	41.763	39.442	0.0828	21.293	22.78	0.0018	-29.6303	33.557
04/09/2008	02:00:00	259518.16	21201.74	41.763	39.442	0.0828	21.521	22.78	0.0018	-29.6303	33.734
04/09/2008	01:00:00	262153.97	21201.74	41.763	39.442	0.0828	21.508	23.04	0.0018	-29.6303	33.972
04/09/2008	00:00:00	259456.5	21201.74	41.583	39.217	0.0828	21.43	23.009	0.0018	-29.6303	33.915
04/09/2008	23:00:00	264687.81	23229.87	41.757	39.445	0.0828	21.714	25.191	0.0095	-29.6303	31.9
		255202.8847	20878.02967	40.9454	38.5964	0.076471429	20.31733333				

Tableau II -3.6. Résultats des paramètres opératoires durant le test de perçage

Le temps de perçage du sécheur R-310 du train 100 aux conditions du test est 13h40min, tandis que le temps d'adsorption corrigés aux conditions design est de 16h02min.

II -3.7.Analyse des résultats :

Le sécheur de GN R-310 du train 100 a été chargé avec des tamis moléculaire du type 4A-DG-TRISIV en date du 29 et 30 juins 2006 avec 142 futs chacun conformément a la procédure ^[49]

Les résultats du teste de perçage est de 13h40 min contre un temps d'adsorption théorique actuels aux conditions du test est 15h09min.

Cela nous donne 90.209 % de la capacité théorique, la capacité réel du teste représente une marge opérationnelles de l'ordre de 13.88% au-delà du temps d'adsorption actuellement utilisées.

On comparant les résultats obtenus avec celles des tests précédents nous constatons que le rendement du sécheurs a nettement chuté , ce faible rendement est expliqué par la mauvaise régénération du tamis moléculaires causée par le faible débit du GN sec destinée pour cette opération (environ $1600 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ^[43] au lieu de $2100 \text{ Nm}^3/\text{h}$) ce qui empêche de maintenir , comme recommandée par le fournisseur ^[50] , la température de 280°C à la sortie du sécheur , pendant au moins une heurs lors des cycles de réchauffage pour assurer une régénération adéquate du tamis moléculaire.

II -3.8.Conclusion :

Les capacités d'adsorption réelles du sécheur R-310 du train 100 représentent une baisse de l'ordre 9.79% par rapport aux valeurs théoriques.

La pression différentielle moyenne observée lors du test ^[51] est de 0.6764 Bar correspondant à un débit de gaz d'alimentation de $276083.95553 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et aux nombres de cycles de 610 cycles.

Comparée au ΔP pour une charge de tamis moléculaires neuve (Courbe UOP)^[47] qui est de l'ordre de 0.43 bar au débit de gaz d'alimentation correspondant, ces valeurs sont à la limite supérieure acceptable.

Tenant compte du nombre de cycles garantis de 1500 pour les tamis moléculaire 4A-DG-TRISIV, le sécheur R-310 du train 100 est à 40.66% de sa capacité.

II -3.9.Recommandations :

Afin de limiter la production des tamis moléculaire autant qu'un déchet et après avoir effectuer le test de perçage nous recommandons :

- ✓ Maintenir des cycles de séchage de douze (12) heures ;
- ✓ Maintenir la température du GN a l'entrée des sécheurs à 21°C ;
- ✓ Maintenir un temps de réchauffage de six (06) heurs ;
- ✓ Réparer les vannes régulatrices afin d'assurer un débit de gaz de régénération recommandé par le fournisseur qui est de 280°C à la sortie du sécheurs en phase de régénération pendant une durée d'au moins (01) heure .

II -4. Dégradation et déchargement des tamis moléculaires :

Du faite que la ΔP a travers les sécheurs R-310 s'est augmentée, il a été procédé à la vidange des deux sécheurs du train 100 en date de 17et le 18 décembre 2012 pour le renouvellement de leurs charges.

L'objectif de cette partie est de déterminer les causes de la dégradation des tamis moléculaires des sécheurs de train 100 on liant cette étude avec les résultats du passage II-3 du présent mémoire et ce afin de limiter ou même optimiser la

production des déchets a base de tamis moléculaire sachant que le parc de GL1Z dispose d'un espace réservé à ce type de déchet où 1300 fûts sont en attente d'un traitement ou une valorisation .

II -4.1.état des tamis moléculaires déchargés :

Lors de l'opération de vidange des sécheurs du train 100, on a constaté ce qui suit :

- ✓ Les adsorbants vidangés des deux sécheurs sont de couleurs noirâtres et d'autre blanches ;



Photos II -4.1. Les tamis moléculaires vidangés du sécheur R-310

- ✓ Le grillage intermédiaire du R-310 est dans un état satisfaisant, tandis que le supérieur présente des déchirures sur plusieurs endroits ainsi que celui du plan inférieur ;
- ✓ Les deux grillages du plan intermédiaire et supérieur du R-311 sont dans un état satisfaisant, tandis que celui du fond présente quelques déchirures ;
- ✓ Effritement d'une quantité de tamis moléculaires estimée d'environ 5 à 10 % de la charge totale principalement au niveau du R-310 ;
- ✓ Présence d'une quantité importante de tamis moléculaire au fond du sécheur R-310 ;
- ✓ Présence d'une quantité importante d'adsorbants sous forme colmatée de dimensions différentes sur le sécheur R-310 ;
- ✓ Présence d'une quantité importante de billes céramiques mélangées avec le tamis au niveau de la couche inférieure ;
- ✓ Engorgement d'eau du démisteur « Wermesh » du ballon séparateur des sécheurs ;
- ✓ Présence d'une quantité importante de tamis moléculaires au niveau des cartouches du filtre, dans un état dégradé ;
- ✓ Le tamis moléculaire retiré de la partie supérieur des deux sécheurs a une couleur noire, ceci est dû à un entraînement résultant de la dégradation de la solution de MEA.

II -4.2. Impact de la dégradation du tamis sur le procédé :

La dégradation des tamis moléculaires des sécheurs a provoqué une augmentation de la pression différentielle à travers les lits d'adsorbants des deux sécheurs notamment le sécheur R-310 .En conséquence, le taux de production du train 500 a été réduit afin de respecter la valeur recommandée de la pression différentielle de un (01) bar.

II -4.3.Cause de dégradation du tamis moléculaires :

Les causes les plus probables de la dégradation du tamis moléculaire des sécheurs sont

II-4.3.a. Entraînement d'eau :

Le débit de gaz naturel traité dans le séparateur des sécheurs est supérieur à la valeur de design de l'équipement, d'où la capacité de séparation de l'eau dans le ballon séparateur est réduite et se traduit par des entraînements d'eau vers les lits des tamis moléculaires. Aussi, l'état du tamis débriseur (demister) du ballon séparateur des sécheurs affecte l'efficacité de la rétention de gouttelettes d'eau.

L'entraînement de l'eau à l'état liquide a un effet négatif sur la structure cristalline des tamis moléculaires. L'eau provoque l'effritement et le colmatage des tamis moléculaires. Causant une augmentation de la pression différentielle à travers le lit. Cette cause est donc possible.

II-4.3.b.Montée rapide de la température du réchauffage lors de la régénération :

Une température de réchauffage accélérée, provoque l'endommagement des tamis moléculaires saturés en eau .Ce problème est observé lors de la phase de réchauffage du lit au début de la réactivation suite à la difficulté de contrôle du gradient de température tout au long de cette phase de régénération.

Etant donné que les adsorbants saturés se trouvent au niveau de la partie supérieure et au milieu du lit, leur réchauffement est graduel. Cette cause est probable et peut s'ajouter à la précédente.

II-4.4.Conclusion

Les causes évoquées aux points II-4.3.a et II-4.3.b sont les plus probables. Ces causes expliquent que l'augmentation prématurée des pressions différentielles à travers les lits d'adsorbants est due à la dégradation des tamis moléculaires causée par le colmatage partiel des tamis moléculaires effrités.

Le colmatage des tamis moléculaires est favorisé par l'état des adsorbants et est accéléré par l'eau entraînée du ballon séparateur des sécheurs sous forme de gouttelettes.

Les tamis moléculaire sont affectés par l'eau entraînée, puis se colmatent par réchauffage /refroidissement et s'effritent finalement pour produire une poussière très fine. Cet entrainement d'eau accentué par le phénomène de moussage au niveau de la section de décarbonatation. Provient du ballon séparateur des sécheurs. Sachant que le débit maximal que le séparateur peut traiter est de $293\,496\text{ Nm}^3/\text{h}$; or dans le cas d'une exploitation courante, le débit de gaz à l'entrée du train est de $278\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$.

En conséquence, le débit de gaz à l'entrée du séparateur des sécheurs est $278\,000 + 21\,000$ (gaz de régénération), soit un débit total de $299\,000\text{ Nm}^3/\text{hr}$. D'où un excès de $5524\text{ Nm}^3/\text{h}$. ceci montre que la séparateur des sécheurs fonctionne à sa limite, et ne peut en aucun cas répondre au besoin d'une séparation adéquate.

La haute pression différentielle et la saturation précoce du lit témoignent de l'inefficacité du ballon séparateur, donc de son sousdimensionnement.

II-4.5.Recommandations :

Afin d'éliminer le problème d'effritement des tamis moléculaires des sécheurs, nous recommandons ce qui suit :

- ✓ Suivre la teneur en humidité du gaz de réactivation des sécheurs à la sortie du réchauffeur de régénération ;
- ✓ Eviter l'entraînement de liquides (eau, MEA et tous les produits néfaste au tamis moléculaire) vers la section déshydratation ;
- ✓ Eviter le moussage ;
- ✓ Maintenir la durée du cycle de séchage à un seuil optimale (12heures), car on sait que plus le nombre de cycle de réactivation augmente, plus la durée de vie du tamis moléculaires diminue ;

II-5. Caractérisation des Tamis Moléculaires:

Afin de pouvoir identifier les zéolithes synthétisées et prévoir leur comportement dans les différentes applications industrielles ainsi autant qu'un déchet, il est nécessaire d'effectuer une caractérisation précise et complète de celle-ci car on sait que le gaz contient plusieurs impuretés parmi eux le mercure, donc si ces tamis sont contaminés on doit d'abord les traités avant de les jetés dans la nature, une caractérisation de ce tamis moléculaire peut nous prouver quel type est ce déchet afin qu'il soit bien gérer.

Cela peut se faire par le biais de certaines techniques d'analyse.

Les caractéristiques du tamis moléculaire 4A sont représentées dans le tableau suivant :

Critère	Exemple
Désignation du produit	4A-DG MOLSIVTM ADSORBENT (1/8" TRISIV)
Non du fabricant et le pays	UOP FRANCE
Produit de base	Zéolithes 1318-02-1 Liant minéral 999999-99-4 Quartz
Diamètre nominal du pore	4A°
Diamètre des particules	3,2 mm
Masse volumique apparente	641 Kg/m ³
Référence d'utilisation du tamis	GL 1 Z
Chaleur d'adsorption de l'eau	4186 KJ/Kg d'eau
Humidité à l'emballage mesurée à 17,5mmHg et 25°C	1,5 %
Humidité à l'équilibre mesurée à 17,5mmHg et 25°C	22 %
Formule chimique	$\text{Na}_x [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO})_y], z\text{H}_2\text{O}$
Forme géométrique	Trilobique (Bâtonnets)
Résistance à l'écrasement	8 kgf
Capacité d'adsorption à l'équilibre	22 %
Durée de cycle d'adsorption	12h
Durée de réchauffage	6h
Durée refroidissement	3h
Durée de vie (nombre cycle)	36 mois 3 ans à partir réception 1095 cycle

Tableau II-5 : Propriétés du tamis moléculaire 4A utilisé ^[50].

II-5.1. Rôle et utilisation de tamis moléculaires 4A :

L'intérêt majeur des zéolithes 4A comme adsorbant découle de leur charpente très structurée, où l'absence d'irrégularités permet un tamisage quantitatif. Ce tamisage résulte tout d'abord d'un effet géométrique, dû à la taille des cages. Les propriétés de tamis moléculaire des zéolithes sont couramment utilisées pour la séparation d'hydrocarbures. Les zéolithes sont utilisées comme dessiccant ou déshydratant dans le séchage des gaz humides. Leur grande affinité énergétique pour l'eau, pratiquement jusqu'à saturation de leur capacité d'adsorption, les fait préférer aux adsorbants classiques.

Les molécules, comme l'eau, le méthanol, et l'éthanol, etc ont des pôles électriques positifs et négatifs (dipolaires). Ces molécules dipolaires sont attirées fortement par les tamis moléculaires. Par contre, les molécules non polarisées, comme le méthane ou l'éthane sont beaucoup plus faiblement attirées.

Grâce à sa forme particulière Trilobique (Bâtonnets) (Figure II-5.a), l'adsorbant 4A à une capacité d'adsorption supérieure à celle des particules de forme conventionnelle [52].

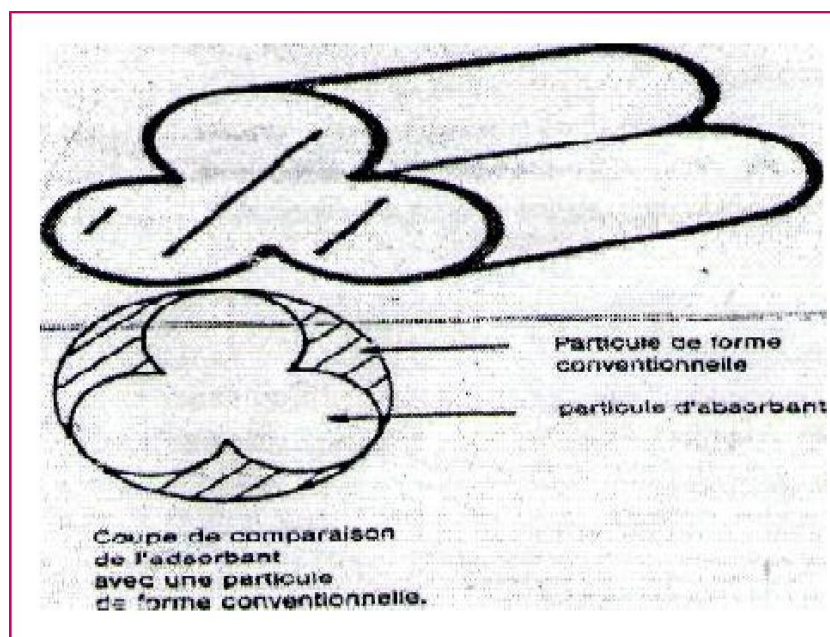


Figure II-5.a : La forme de l'adsorbant 4A°

Une telle zéolithe est donc perméable à toute molécule étrangère de diamètre à cette dimension (Figure II.5.b) ^[53].

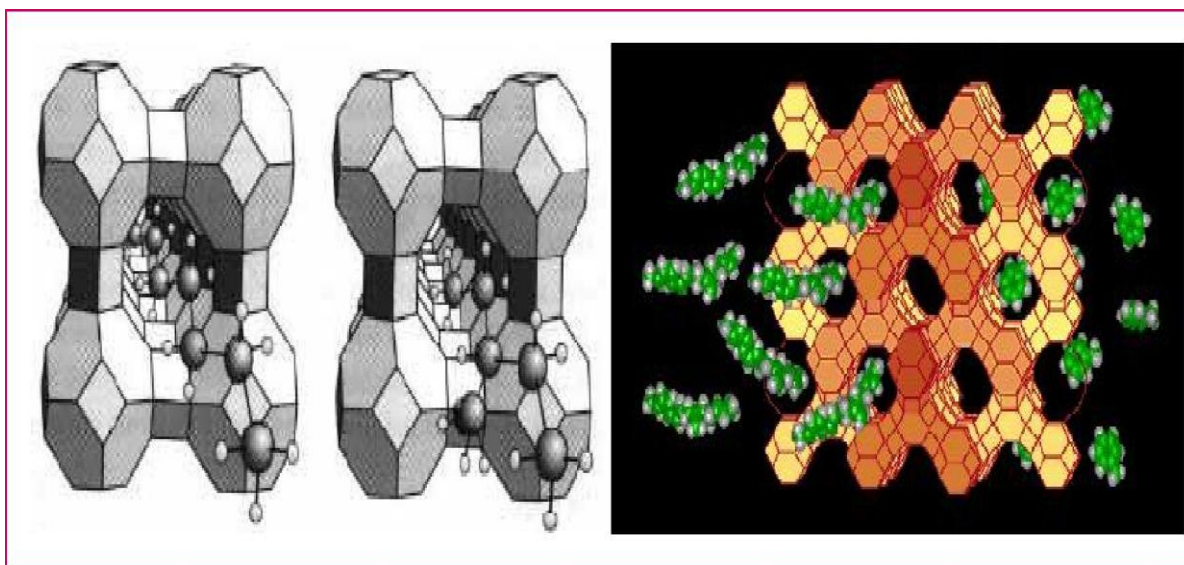


Figure II-5.b. : Effet de tamisage moléculaire (sélection des molécules selon leur taille et leur forme).

II-6. Techniques de Caractérisation des zéolithes :

II.6.1. Diffraction des rayons X :

C'est une technique facile à mettre en œuvre, elle donne généralement des résultats suffisants et permet d'identifier la structure de la zéolithe et de suivre son évolution cristallographique. Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support.

Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards). Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Phillips, de type PW 1009/80, avec goniomètre vertical et en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Le pourcentage de cristallinité, peut être calculé à l'aide d'un rapport utilisé par Howel (1963).

$$\%de\ cristallinité = \frac{\sum_{i=1}^n I_{rel}}{\sum_{i=1}^n I_{ref}}$$

Où :

I_{rel} : représente les intensités mesurées des pics de l'échantillon,

I_{ref} : celle des pics de la référence

n : le nombre de pics.

Les références standard utilisées sont les zéolites commerciales ^[54-57]

hkl	2θ	d (Å)	I/Imax
200	7.18	12.305	100.0
220	10.17	8.701	51.3
622	23.99	3.710	44.3
642	27.11	3.289	41.0
644	29.94	2.984	19.7
600	21.67	4.102	10.6
222	12.46	7.104	31.8
664	34.18	2.623	27.1

Tableau II.6.1 : Caractéristiques des principaux ^[58].

Ou

d : distance interarticulaire,

h, k, l : indices de Miller,

I/Imax : intensité relative.

Les diffractogrammes des rayons X (DRX) de la zéolithe 4A neuve et usagée sont présentés sur les Figures II-6.1.a et II-6.1.b

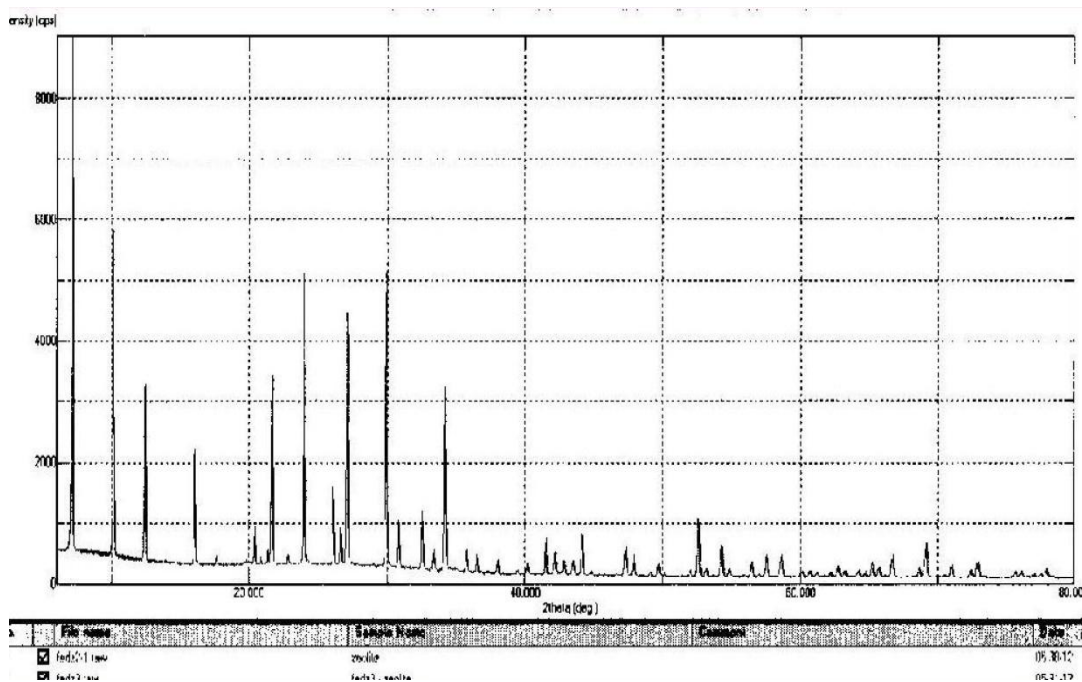


Figure II.6.1.a : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe 4A neuve.^[62]

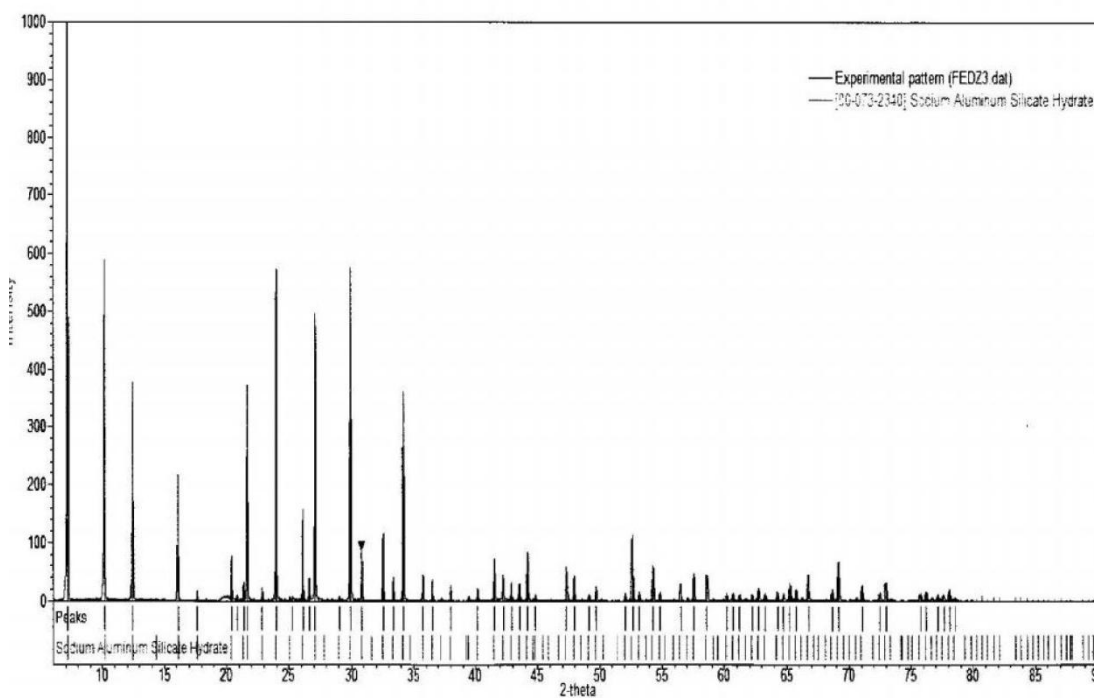


Figure II.6.1.b : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe 4A usagée.^[62]

Discussion :

L'analyse par diffraction des rayons X des solides montre les diffractogrammes

(Figure : II-6.1.a et II-6.1.b) en accord avec celui donné dans la monographie de Olson^[57] et présente des raies très intenses. Ce qui signifie que les produits sont très purs.

En effet, les diagrammes de diffraction des rayons X de 4A neuve et usagée sont presque identiques.

Le degré de cristallinité pour les deux zéolithes, évalué à partir des diagrammes de diffraction des rayons X, est supérieur à 90 % et montre que les produits sont très bien cristallisés.

II-6.2. Spectroscopie infrarouge :

Cette technique donne des informations importantes sur les structures zéolithiques.

La spectroscopie infra-rouge dans le domaine des vibrations fondamentales des tétraèdres TO_4 (T= Si ou Al) entre 200 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} , nous renseigne sur les caractéristiques structurales ainsi sur le rapport Si /Al des solides au même titre que la DRX, elle permet d'identifier les phases cristallines et de suivre l'avancement de la cristallisation. Elle offre de plus l'avantage de pouvoir étudier les solides, du fait qu'elle met en valeur les vibrations des liaisons indépendamment de leur distribution à longue distance.

Elle permet de détecter la présence ou non des unités secondaires et polyhydriques de construction dans la charpente.

La région du spectre qui contient les vibrations fondamentales de la charpente et qui peut refléter la structure, est celle située entre 200 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} dans cette région, deux classes de vibration apparaissent :

- ❖ Les vibrations internes du tétraèdre TO_4 (unité primaire de construction présente dans tous les zéolithes), se présentent sous forme de trois bandes : l'une de forte intensité à $950\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ et les deux autres de moyenne intensité à $420\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ et $600\text{--}720\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes correspondent, respectivement à une élongation asymétrique --TO--O , une déformation de la liaison T--O et une élongation symétrique --OTO-- .
- ❖ Les vibrations relatives aux liaisons externes entre les tétraèdres (sensibles à la topologie et à la forme de la charpente) se présentent sur le spectre sous forme de deux bandes : l'une de moyenne intensité, située entre 500 et 600 cm^{-1} , indique la présence des D-R (double cycle à 4 et 6 tétraèdres) dans la charpente, l'autre entre 300 et 420 cm^{-1} , correspond au mouvement des cycles isolés S-R (cycles à 4, 6 et 8 tétraèdres) formant les ouvertures des pores ^[59,60,61].

Il est nécessaire de noter que les modes d'élongations sont sensibles aux changements du rapport Si/Al et les bandes respectives se déplacent vers les basses vibrations lorsque ce rapport augmente.

Les échantillons (tamis moléculaire 4A neuve et usagée) sont préparés selon la méthode dite de dispersion qui consiste à broyer le solide dans du KBr à raison de $0,1\text{mg}/100\text{mg}$ et à comprimer la pastille ainsi formée sous une pression de 6 à 10 t/cm^2 .

L'interprétation des résultats ne peut être réalisée en deçà de 415 cm^{-1} car dans cette région, le spectre du KBr se superpose à celui de l'échantillon.

L'appareil utilisé pour l'analyse de nos échantillons est du type SHIMADZU.

Les spectres caractéristiques de la spectroscopie infra-rouge des échantillons (tamis moléculaire 4A neuve et usagée) sont présentés sur les Figures II-6.2.a et II-6.2

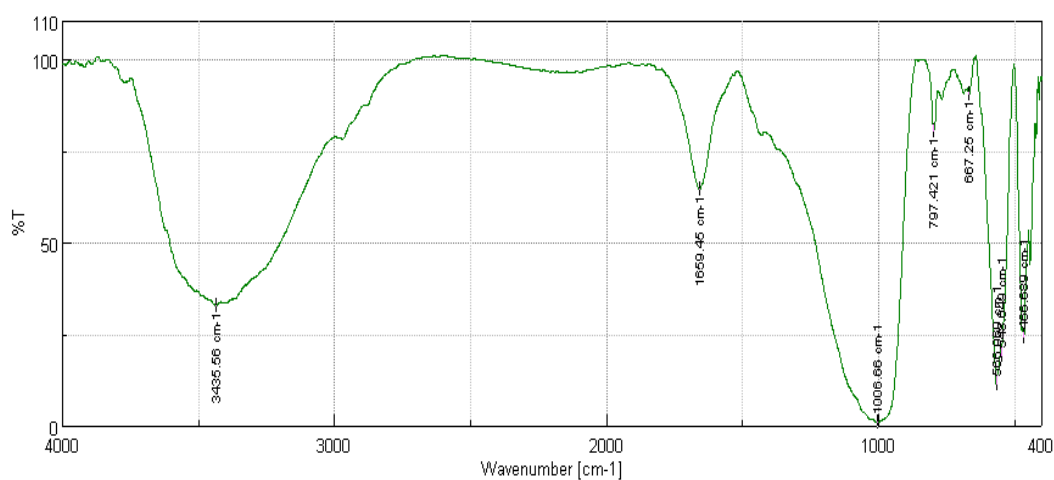


Figure II-6.2.a : Spectre IR de la zéolithe 4A usagée. ^[62]

pics	Interprétation
566.93 cm ⁻¹	AL-OH
667.25 cm ⁻¹	AL-O
1006.66 cm ⁻¹	Si-O
1659.45 cm ⁻¹	Diffraction de l'eau adsorbée
3435.56 cm ⁻¹	Elongation d'eau

Tableau II-6.2.a. L'interprétation des pics

Les vibrations relatives aux liaisons externes entre les tétraèdres et qui sont sensibles à la structure générale du tamis moléculaire et à l'agencement structurale des unités secondaires : les unités cubiques, prismatiques et polyédriques (cage sodalité).

Elles se présentent sur le spectre sous la forme de plusieurs bandes d'adsorption parmi lesquelles, se situant entre 50 et 600 cm⁻¹ ^[63] est caractéristique des tamis moléculaire A et celle localisée entre 300 et 420 cm⁻¹ correspond aux ouvertures des pores.

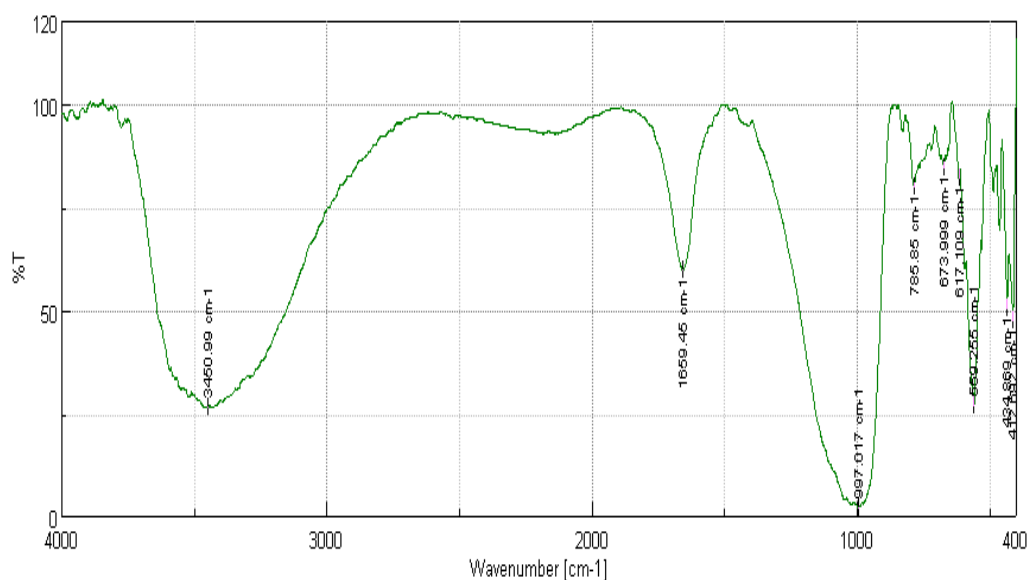


Figure II-6.2.b. Spectre IR de la zéolithe 4A non utilisé ^[62]

Pics	Interprétation
673.99 cm ⁻¹	AL-OH
785.85 cm ⁻¹	AL-O
997.017 cm ⁻¹	Si-O
1659.45 cm ⁻¹	Diffraction de l'eau adsorbée
3450.99cm ⁻¹	Elongation d'eau adsorbée

Tableau II-6.2.b .L'interprétation des pics

Les vibrations internes aux tétraèdres de la charpente aluminosilicique sont communes à tous les tamis moléculaires.

Elles sont représentées par trois bandes d'adsorption dont la plus intense se situe entre 950-1250 cm⁻¹ ^[67, 70] et les autres entre 650-720 cm⁻¹ et 420-500 cm⁻¹ ^[71, 72,73]

II-6.3. Microscopie électronique à balayage:

Le MEB est une technique qui est largement utilisée dans l'examen des particules finement divisées. En effet, la taille des cristaux ainsi que leur morphologie sont déterminés par microscope électronique à balayage.

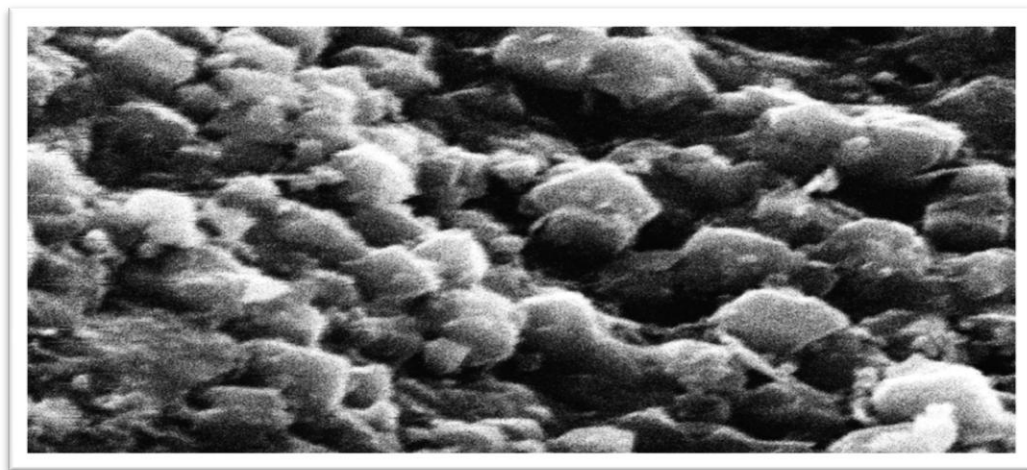


Photo II-6.3 .Morphologie des tamis moléculaires

La déshydroxylation dépend de l'ordre ou du désordre de la zéolithe. Une zéolithe désordonnée se déshydroxyle rapidement et il ne reste aucun OH résiduel dans la métazéolithe. Une zéolithe ordonnée se déshydroxyle lentement car la structure a tendance à retenir plus longtemps les derniers hydroxyles. L'énergie d'activation de la déshydroxylation d'une zéolithe désordonnée est plus faible que celle d'une zéolithe ordonnée ^[74]. Les équations de diffusion (D3) sont établies à partir de la taille des particules. S. TSANGARI – AKHOUAYRI ^[75] a observé une diminution de l'énergie d'activation caractérisant la déshydroxylation de tamis moléculaire lorsque la taille des particules augmente. Par conséquent, l'énergie d'activation est également fonction de la taille des pores. En effet, celle-ci diminue d'environ 25% pendant la déshydroxylation ce qui rend le processus de diffusion des molécules d'eau au travers de la structure cristalline très difficile) ^[76]. Certains auteurs considèrent que le mécanisme de la réaction de déshydroxylation est en quelque sorte fonction de la taille des particules du tamis moléculaire ^[77]; [HEIDE] observe que la réaction de déshydroxylation est une réaction chimique simple pour des tamis de diamètre inférieur à 6 mm.

II-6.4. Microscopie électronique à transmission:

La réalisation du premier microscope électronique à transmission (M.E.T.) date d'un demi-siècle. D'une manière générale, le MET est utilisé pour visualiser la matière dans son volume, simultanément dans l'espace réel et dans l'espace réciproque (espace de Fourier). Des progrès spectaculaires ont porté sur la nature des sources d'électrons et la correction des défauts instrumentaux. Ils permettent d'atteindre des résolutions spatiales de 1 à 2 Å.

La structure des matériaux cristallins peut ainsi être visualisée à l'échelle atomique.

Une avancée technique importante est aussi celle du couplage désormais possible de la microscopie électronique haute résolution et microanalyses chimiques. L'utilisateur peut ainsi disposer à la fois d'une information diffractionnelle, structurale directe et microchimique.

Nous avons passé le tamis moléculaire au microscope électronique à transmission, nous avons analysé le tamis en deux zones différentes.

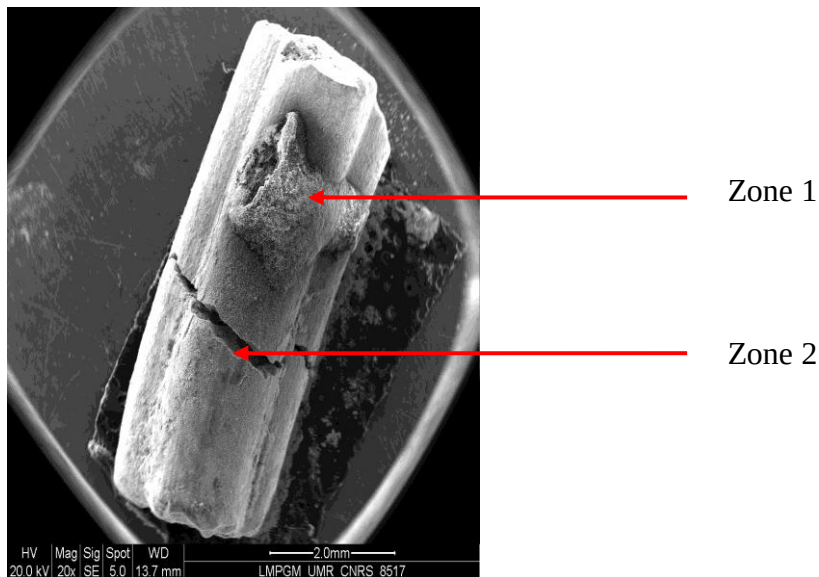


Photo II-6.4. La surface du Tamis Moléculaire utilisé

Nous avons analysé la zone 1 au niveau de la cassure du tamis moléculaire dont nous puis nous avons analysé la croute qui est au-dessus du tamis moléculaire qu'on appelé zone 2.

■ 090401_s1.pgt

FS: 8000

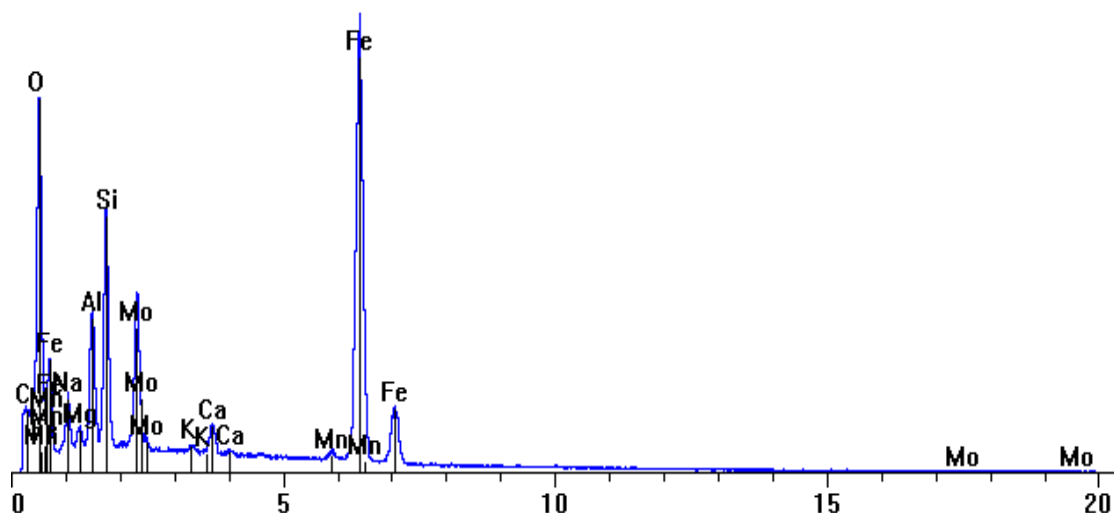


Figure II-6.4.a Spectre de la zone 1 de la surface du Tamis Moléculaire utilisé

Element	keV	KRatio	Wt%	At%	ChiSquared
O	0,523	0,0592	45,58	39,03	141,33
Na	1,041	0,0003	0,07	0,04	46,29
Mg	1,254	0,0001	0,01	0,01	46,29
Al	1,487	0,0006	0,08	0,04	46,29
Si	1,740	0,0010	0,12	0,06	46,29
K	3,313	0,0000	0,00	0,00	3,07
Ca	3,691	0,0002	0,02	0,01	3,07
Mn	5,898	0,0002	0,02	0,00	73,05
Fe	6,403	0,0064	0,76	0,19	73,05
Mo	2,293	0,0021	0,21	0,03	46,29
C	0,277	0,3760	53,12	60,59	141,33
Total		0,4459	100,00	100,00	61,25

Tableau II-6.4.a des Résultats de l'analyse de la Zone 1 de la surface du tamis moléculaire utilisé

■ 090401_s4.pgt

FS: 14000

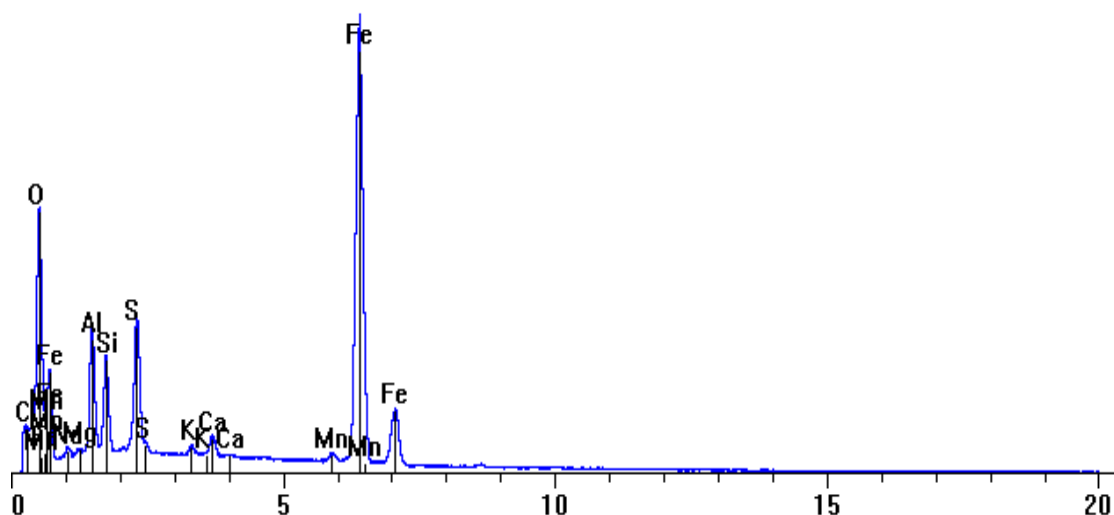


Figure II-6.4.b Spectre de la zone 1 de la surface du Tamis Moléculaire utilisé

Element	keV	KRatio	Wt%	At%	ChiSquared
C	0,277	0,3703	53,31	60,81	220,87
O	0,523	0,0593	45,28	38,77	220,87
Na	1,041	0,0001	0,02	0,01	24,28
Mg	1,254	0,0000	0,01	0,00	24,28
Al	1,487	0,0007	0,10	0,05	24,28
Si	1,740	0,0006	0,07	0,03	24,28
S	2,307	0,0009	0,10	0,04	49,73
K	3,313	0,0001	0,01	0,00	2,95
Ca	3,691	0,0002	0,02	0,01	2,95
Mn	5,898	0,0002	0,03	0,01	97,13
Fe	6,403	0,0090	1,07	0,26	97,13
Total		0,4413	100,00	100,00	77,68

Tableau II-6.4.b des résultats d'analyse de la zone 1 de la surface du Tamis Moléculaire utilisé

Nous remarquons que notre tamis moléculaire n'est pas pur que des impuretés ce sont rassemblées et mélangées avec les composantes du tamis moléculaire précédent, on travaille dans des conditions variables de pressions et de températures qui probablement influent sur l'ensemble matériaux et équipements.

L'engorgement de l'eau dans les cavités interstitielle de ce tamis moléculaire et après plusieurs régénérations le rend saturé, épuisé donc son rendement est faible c'est-à-dire que l'adsorption qui est un phénomène physique s'arrête donc notre matériau devient un déchet que nous devons gérer afin d'avoir un environnement sein.

Donc le type de déchet utilisé est un tamis moléculaire zéolitique de type A, il s'agit d'une zéolithe aluminosilicate de formule structurale $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}, 27\text{H}_2\text{O}$,

II.6.5 Analyses thermiques :

II.6.5.1 Analyse thermique différentielle (ATD) :

Cette méthode permet d'étudier l'élimination thermique des molécules organiques occluses dans les micropores des matériaux par l'enregistrement au cours du chauffage des variations enthalpiques (endothermiques ou exothermiques) liées aux réactions de désorption ou de décomposition.

Elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon à étudier et un corps de référence soumis à la même loi de chauffage. Toute transformation cristalline où tout départ de molécules entraîne une différence de température T entre la référence et le produit analysé, ce qui se traduit par l'apparition d'un pic. La transformation est exothermique si $T > 0$ et endothermique si $T < 0$.

Les enregistrements peuvent être réalisés sous différentes atmosphères, le plus souvent l'air, l'oxygène ou l'argon. L'évacuation d'eau d'une structure microporeuse se traduit toujours par un endotherme et ce, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Par contre, dans le cas d'une molécule organique, le départ conduit à un signal endothermique sous argon et exothermique sous

atmosphère oxydante (O_2 ou air) en raison de la combustion des molécules organiques.

II.6.5.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse au cours du chauffage d'un échantillon et permet de déterminer les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux «bruts de synthèse » [78, 79,80]. Les enregistrements ont été effectués sur un thermoanalyseur LABSYS SETARAM qui permet de réaliser en même temps les analyses thermogravimétrique et les analyses thermiques différentielles, sous air ($1 \text{ dm}^3/\text{h}$), avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sur une gamme de températures allant de 20 à 1100°C . Les courbes caractéristiques d'Analyses thermiques ATG et ATD des échantillons (tamis moléculaire 4A neuve et usagée) sont présentées sur les Figures II-6.5.2.a et II-6.5.2.b

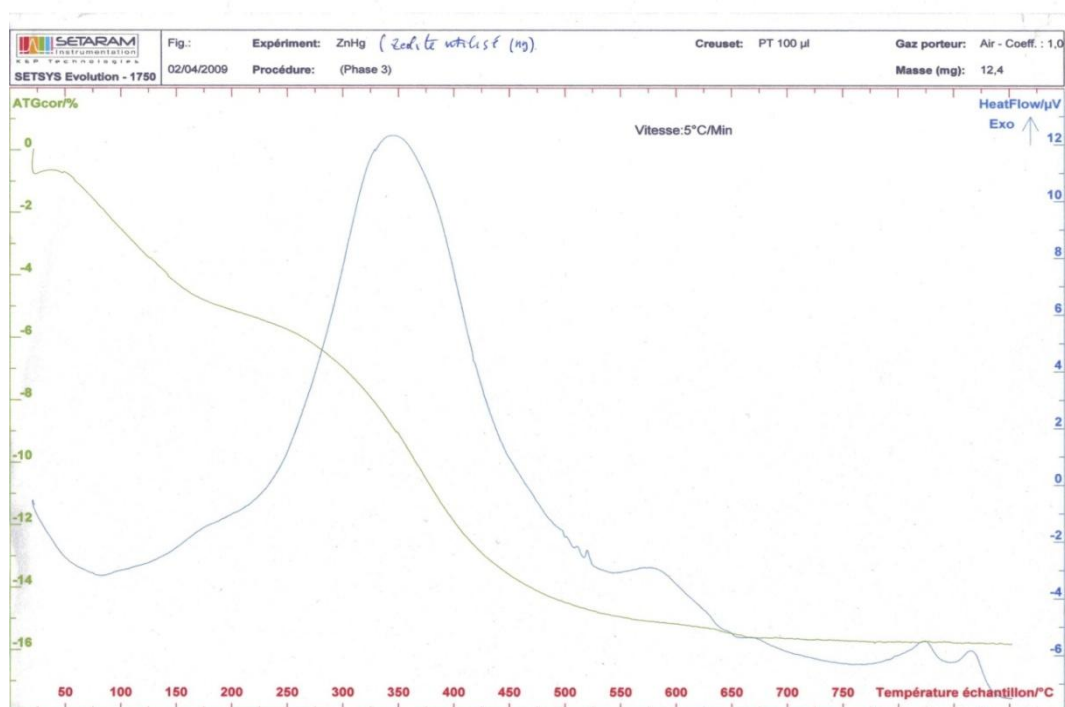


Figure II.6.5.2.a ATG/ATD du Tamis Moléculaire utilisé

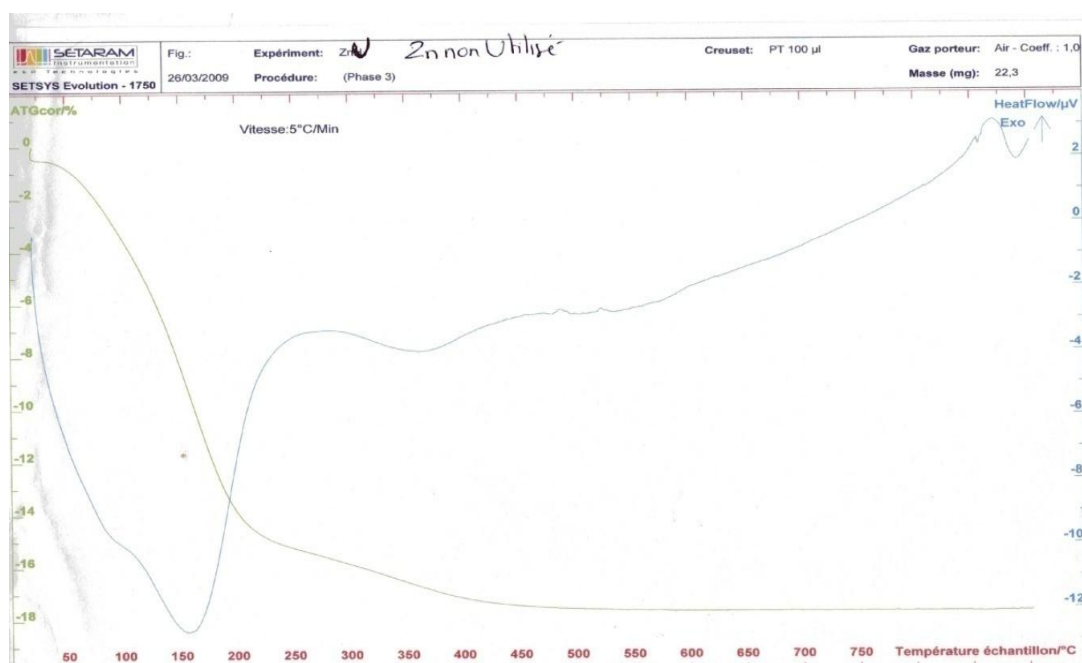


Figure II.6.5.2.b ATG/ATD du Tamis Moléculaire non utilisé

Discussion des graphes :

Au cours de l'analyse n°1 (Figure II.6.5.2.a) l'échantillon perd 17,4% de sa masse totale. De ~20°C jusqu'à 99°C, la perte de masse (~2,6% de la masse totale) peut s'interpréter par le départ des molécules d'eau de surface. Puis, entre environ 99 et 180°C la perte de masse rapide (~9,5% de masse totale), peut être attribuée à la désorption des molécules d'eau. Enfin, entre ~180 et 500°C (perte de masse de ~5,3%) on peut penser que la perte de masse correspond au départ des molécules d'eau les plus liées.

La courbe ATD montre que de 20 jusqu'à ~750°C les réactions sont endothermiques et les signaux ATG s'interprètent comme une déshydratation de l'échantillon. Au delà de ~750°C le pic exothermique (ATD) est attribué à la décomposition du structurant organique et s'accompagne d'une perte de masse de l'échantillon lente de ~0,3% et demeure stable.

Dans l'analyse n°2 (Figure II-6.5.2.b) une perte de masse totale de 15,7% est observable pour la 4A usagée entre 20°C et 700°C.

Cette perte peut être séparée en deux étapes, une partie endothermique entre 20 et 240°C accompagnée d'une perte de masse d'environ 5,7% attribuée à l'élimination de molécules d'eau occluses dans la structure puis une partie exothermique, elle se produit après 240°C accompagnée d'une perte de masse d'environ 10% est attribuée à l'élimination par décomposition du structurant organique et au départ d'anions OH⁻ et de molécules d'eau.

Si on compare les deux analyses thermiques, on retrouve presque le même comportement à basse température (désorption d'eau surfacique puis structurale), mais les réactions exothermiques à plus haute température sont probablement de nature différente dans les deux cas.

II-6.6. Etude de l'analyse par Fluorescence des RX^[62]

C'est une méthode utilisée pour l'analyse quantitative. La spectrométrie de fluorescence RX consiste à envoyer des rayons X, générés par un tube cathodique, sur l'échantillon. Ces rayons X primaires excitent les atomes lesquels en retour émettent un rayonnement X secondaire dont le spectre est analysé par un spectromètre.

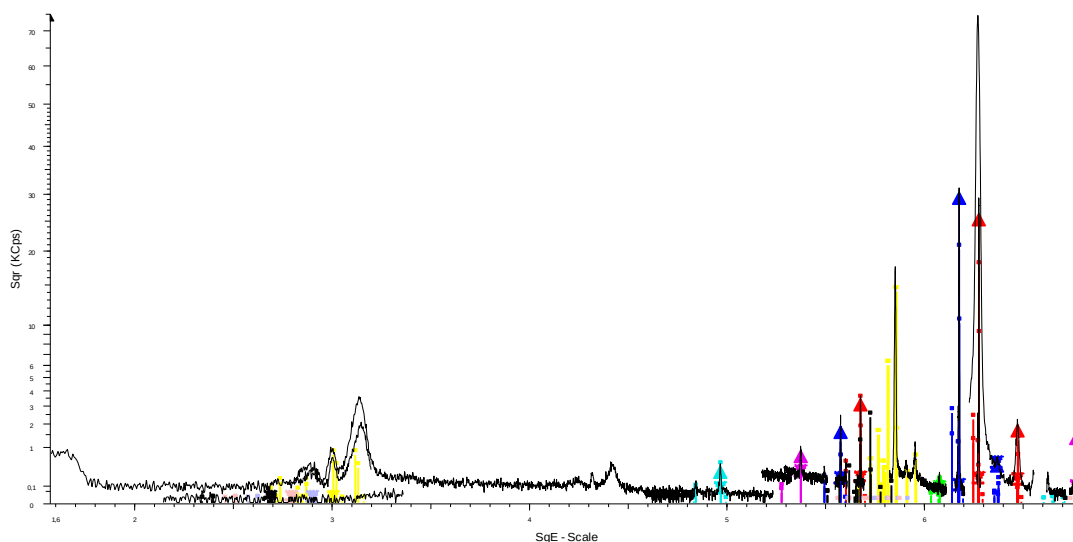


Figure II-6.6.a. Spectre obtenu par FRX d'un tamis moléculaire 4A non utilisé

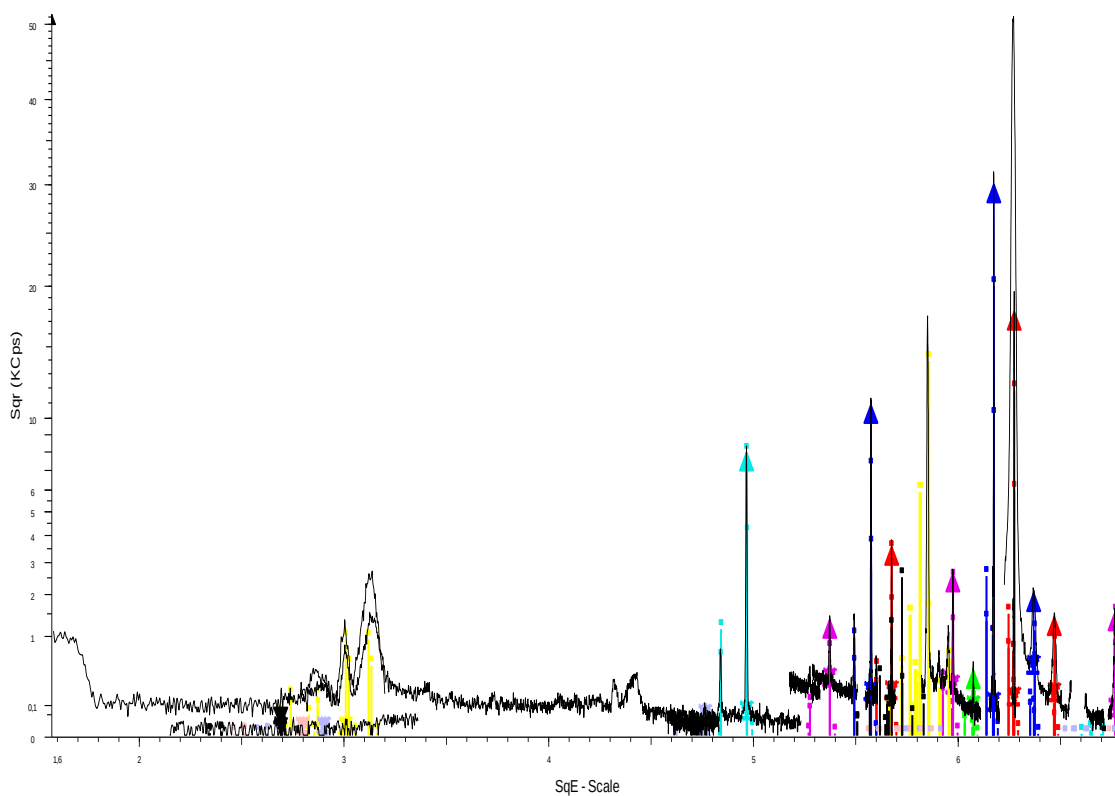


Figure II-6.6.b. Spectre obtenu par FRX d'un tamis moléculaire 4A utilisé

Eléments	Concentration massique de l'oxyde en %	Concentrations massique de l'élément en %
Na_2O	5.75	4.26
Al_2O_3	34.8	18.4
SiO_2	56.9	26.6
P_2O_5	0.42	0.18
K_2O	0.981	0.814
CaO	0.527	0.377
TiO_2	0.18	0.11
Fe_2O_3	0.20	0.14

Tableau II.6.6.a des Résultats de l'analyse par FRX du tamis moléculaire non utilisé

Eléments	Concentrations massique de l'oxyde en %	Concentrations massique de l'élément en %
Na ₂ O	4.43	3.29
Al ₂ O ₃	25.5	13.5
SiO ₂	54.7	25.6
P ₂ O ₅	0.78	0.34
K ₂ O	1.02	0.844
CaO	3.30	2.36
TiO ₂	0.312	0.187
Fe ₂ O ₃	4.41	3.08
MgO	1.78	1.07
SO ₃	3.76	1.51

Tableau II.6.6.b des Résultats de l'analyse par RX du tamis moléculaire utilisé

Chapitre III
Détermination des paramètres
optimaux

III-Introduction :

L'échange ionique est semblable à l'adsorption, puisque le transfert de masse à partir d'un fluide à une phase solide est commun dans les deux processus, c.-à-d. ils sont fondamentalement des procédés de diffusion. L'échange ionique est également un processus de sorption, mais les ions sont les espèces absorbées contrairement à l'adsorption, où électriquement des espèces neutres sont absorbées (noble et Terry, 2004 ; Perry et Green, 1999). Il est courant que l'échange ionique et l'adsorption puissent être groupés ensemble comme sorption pour un traitement unifié dans des applications pratiques de traitement des eaux.

L'importance qu'on attache de plus en plus aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître.

A ce propos, de nombreux procédés de traitement des eaux résiduaires telles que les techniques d'adsorption, de séparation membranaire, etc. ont été développés.

Le critère de choix d'un procédé de traitement dépend à la fois des caractéristiques des eaux à traiter et surtout du coût de revient du traitement en question. Dans ce contexte, différents procédés de traitement utilisant des matériaux à base d'aluminosilicates (zéolithes, argiles naturelles et/ou synthétiques) ont été mis au point.

Après avoir caractérisé les déchets des tamis moléculaires issus de la section déshydratation et avant de faire l'étude d'adsorption de l'ion ammonium nous devons étudier les paramètres qui peuvent agir en favorisant ou en défavorisant l'adsorption

Dans cette étude nous avons choisi de valoriser un déchet industriel qui consiste en des tamis moléculaires 4A en vue de l'élimination d'un polluant.

Nous nous sommes intéressés à l'ion d'ammonium présent dans les eaux de rejets industrielles.

Pour cela nous allons consacrer ce chapitre pour déterminer les valeurs optimales (ou l'adsorption de l'ion ammonium sera maximale) des paramètres suivants:

- **Forme de matériaux**
- **pH**
- **Temps de contact**
- **Concentration initiale du polluant**
- **Température**

III-1. La pollution de l'eau

On définit la pollution de l'eau par la présence en quantité anormale d'agents chimiques ou biologiques dans le milieu aquatique, entraînant une altération de ce milieu de nature à mettre en danger la santé humaine, endommager les ressources alimentaires, biologiques, les écosystèmes et détériorer les biens matériels.

Le développement humain et la croissance de la population ont amené diverses modifications des ressources hydriques et de sa distribution. Dans l'actualité, plusieurs problèmes de santé (infections, maladies, décès) ont été rattachés avec la qualité de l'eau potable et à sa pollution. Même si la plupart des maladies comme la fièvre typhoïde et le choléra sont dues à des agents pathogènes classiques, de nouveaux polluants responsables de maladies similaires ont aussi été détectés dans l'eau, ce qui représente un grand défi en ce qui concerne son traitement ^[81].

Les eaux polluées contiennent un mélange de produits facilement biodégradables comme les solvants légers et des composés peu ou non biodégradables, parfois toxiques, donc la purification des eaux devient alors un problème technologique important à résoudre.

L'objectif du traitement des eaux résiduaires est l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation et pouvant par la suite être évacuée sans danger dans le milieu naturel ou bien être utilisée dans le cadre des mesures nécessaires à une bonne gestion de l'eau (recyclage), plus particulièrement en milieu industriel.

La caractéristique la plus importante des eaux de mer est leur salinité, c'est-à-dire leur teneur globale en sels (chlorures de sodium et de magnésium, sulfates, carbonates). La salinité moyenne des eaux des mers et océans est de 35 g/L;

III-1.1.caractéristique des eaux de mers^[82]

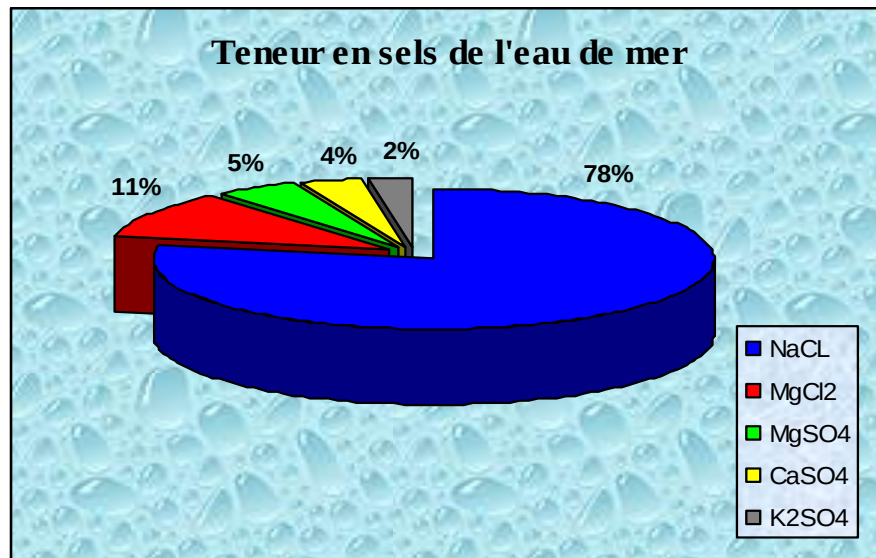


Figure III-1.1 : Teneur en sels dans l'eau de mer

Cette salinité peut être différente dans le cas de mers fermées :

- ✦ Golfe Arabo-Persique : 36 à 39 g/L,
- ✦ Mer Méditerranée : 36 à 39 g/L,
- ✦ Mer Rouge : environ 40 g/L,
- ✦ Mer Caspienne : 13 g/L,
- ✦ Mer Morte : 270 g/L.

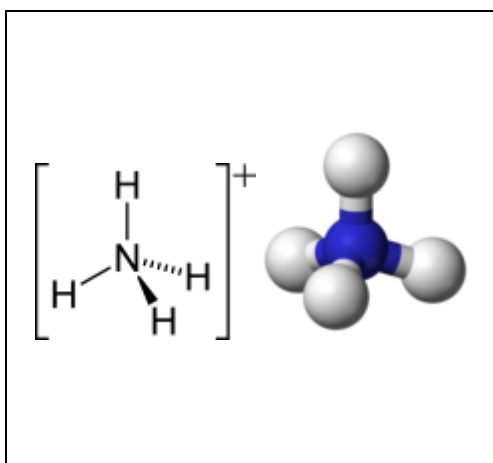
Le pH moyen des eaux de mer varie entre 7,5 et 8,4 : l'eau de mer est un milieu légèrement basique. Le tableau ci-dessous regroupe les composants cationiques et anioniques ainsi que leurs concentrations en ppm dans l'eau de mer

ANION	ppm	CATION	ppm
Chlore Cl^-	18980	Sodium Na^+	10556,1
Sulfate SO_4^{2-}	2646	Magnesium Mg^{2+}	1272
Bicarbonate HCO_3^-	13970	Calcium Ca^{2+}	400,1
Fluor F^-	64,8	Potassium K^+	380
Bromure Br^-	1,3	Strontium Sr^{2+}	13,3

Tableau III-1.1 : Composition de l'eau de mer

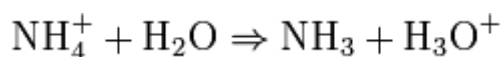
III-2. Généralités sur l'ion ammonium ^[83]

L'ion ammonium (de formule NH_4^+) est un ion polyatomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation polyatomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniac (NH_3) ; Il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniac ionisée.

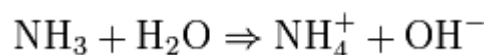
Figure III-2. Molécule de NH_4^+

Dans l'ion ammonium, l'atome d'azote forme quatre liaisons covalentes (dont une liaison covalente de coordination), au lieu de trois comme dans l'ammoniaque, formant une structure qui est iso-électronique (électroniquement semblable) à celle d'une molécule de méthane.

La mise en solution de NH_4^+ dans l'eau correspond à l'équation suivante :



Alors que la préparation d'une solution aqueuse d'hydroxyde d'**ammonium** :



Ce sont des réactions acido-basique, d'où le couple acide/base suivant :

$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$. Ce couple a une constante d'acidité ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-10}$). On dit donc que la constante de dissociation acide de NH_4^+ ($\text{p}K_a=9,25$).

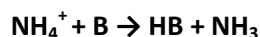
Dans l'eau, l'ammoniac se dissocie partiellement et forme une solution ionique qui conduit l'électricité. Si on travaille avec de la vapeur d'ammoniac, elle peut réagir avec HCl pour former le complexe $\text{NH}_4^+ / \text{Cl}^-$.

L'ammonium forme souvent un sel avec un anion. La plupart des sels d'ammonium sont solubles dans l'eau.

L'ion ammonium est généré par la réaction de l'ammoniac (une base faible) avec un acide de Bronsted (donneurs de protons)



L'ion ammonium est un acide conjugué relativement fort, qui réagit avec les bases de Bronsted pour revenir à l'état de molécule d'ammoniac non chargé



Le taux d'ammoniac converti en ion ammonium dépend du pH de la solution. Si le pH est bas (c'est-à-dire il y a une forte concentration en ions hydronium), les changements s'équilibrent en produisant une plus grande conversion d'ammoniac (par protonation) en ions ammonium. Si au contraire le pH est élevé (la concentration en ions hydronium est faible).

L'équilibre est obtenu avec captage de protons de l'ion ammonium par les ions hydroxyde, générant de l'ammoniac.

Les cations ammonium ressemblent à des ions de métal alcalin tels que ceux du sodium, Na^+ , ou du potassium, K^+ , et peuvent être trouvée dans des sels comme le bicarbonate d'ammonium, chlorure d'ammonium ou nitrate d'ammonium.

La plupart des sels d'ammonium simples sont très solubles dans l'eau. Ces ions ammoniums ont une grande importance en chimie car ^[84]:

- Ils sont des porteurs de charges positives à l'intérieur de molécules organiques et sont utiles dans des applications comme les résines échangeuses d'ions.
- Le sulfate d'ammonium est un des engrais chimiques qui ont permis l'agriculture industrielle.
- Les ions ammonium peuvent se dissoudre dans le mercure pour former un amalgame (un alliage).

III-3. Impact de l'ammonium sur la sante et l'environnement :

Les normes de l'UE autorisent 0.5mg/L d'ammonium dans l'eau.

L'ammonium dans l'eau traduit habituellement un processus de dégradation incomplet de la matière organique. L'ammonium provient de la réaction de minéraux contenant du fer avec des nitrates. C'est donc un excellent indicateur de la pollution de l'eau par des rejets organiques d'origine agricole, domestique ou industriel.

III-3.1. Effets sur la santé ^[85]:

NH_4^+ n'est pas très toxique. Ces effets directs sur la santé sont encore assez méconnus, l'ammonium est le plus fréquemment rencontré sous forme de chlorure d'ammonium. Cette substance n'est pas réellement dangereuse pour la santé. Néanmoins son inhalation peut provoquer des toux, son contact avec la peau ou les yeux des rougeurs, son ingestion des nausées, des maux de gorge, des vomissements.

Aussi en cas d'inhalation il est préférable de rester à l'air frais au repos et de consulter un médecin. En cas de contact avec la peau ou les yeux il faut rincer abondamment avec de l'eau. En cas d'inhalation il faut boire de l'eau abondamment et consulter un médecin.

III-3.2. Effets sur l'environnement et le milieu industriel ^[86] :

L'ammonium est lui-même peu toxique mais il peut provoquer plusieurs problèmes tels que la corrosion des conduites, la reviviscence bactérienne à l'intérieur de celles-ci, la diminution de l'efficacité du traitement au chlore et le développement de microorganismes responsables de saveurs et d'odeurs désagréables. Au niveau du milieu naturel, sur les plantes, cela entraîne un déséquilibre dans leur alimentation et augmente leur fragilité vis-à-vis d'autres facteurs secondaires de stress. Suivant les caractéristiques physico-chimiques des sols et des eaux cela peut déboucher, soit sur un enrichissement en azote, soit sur une acidification avec disparition de la faune et de la flore dans les cas extrêmes.

III-4.Méthodologie :**III-4.1.Mode opératoire:**

Les réactions d'échange sont effectuées dans des flacons en polypropylène. Le volume de la solution est de 100ml du chlorure d'ammonium (1M) , on introduit la même quantité de zéolithe 4A°mais sous forme différente (poudre ou granulé) pour déterminer la forme la plus adéquate ou l'adsorption sera maximale.

Pour le paramètre pH nous allons ajuster l'ensemble solution – zéolithe par l'acide sulfamique ou la soude caustique.

L'ensemble solution – zéolithe est soumis à l'agitation pour homogénéiser les solutions on va faire varier les temps de contact.

La zéolithe 4A° subit des échanges par le chlorure d'ammonium ou nous allons varier la concentration initiale du polluant (chlorure d'ammonium), et finalement nous allons faire varier la température.

III-4.2.Produits et appareillages utilisés :○ **Appareillage:**

- L'appareil d'absorption atomique utilisé est un SHIMADZU AA-6501F
- Les dosages de l'ion d'ammonium s'effectuent à des longueurs d'ondes
- Bain thermostat type HAAKE F3
- pH METRE PI Model PHJS-3F

○ **Produits:**

- Chlorure d'ammonium :
- Eau bidistillé
- Zéolite 4A°
- Acide sulfurique
- La solution de Nestler



Figure III-4.2 : Tamis moléculaire de type 4A

III-4.3.Préparation de l'adsorbat :

Dans le cadre de ce travail, nous avons récupéré le tamis moléculaire 4A, sur lequel nous avons travaillé sous deux formes : grains, et poudres obtenus après broyage et tamisage pour cela nous avons utilisé :

- ❖ Un Broyeur à boulet (remplissage : trois grands et huit petits boulets, avec une vitesse de 400tr/min pendant 20 min) ;
- ❖ Une Tamiseuse à un seul tamis de diamètre d'ouverture : 1,25mm



Figure III.4.3. : Les deux appareils utilisés Broyeur (à gauche) et Tamiseur (à droite)

III-4.4.Méthode analytique:

Après chaque expérience, le filtrat de chaque solution (TM ;Chlorure d'ammonium) est analysé par infrarouge a une longueur d'onde = 425 nm qui se révèle un bon moyen d'analyse tant par sa sélectivité que par sa sensibilité.

L'efficacité du procédé est déterminée par l'évaluation de la teneur résiduelle de ce derniers en (mg/l) et par le calcul du rendement d'élimination

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_e (M^{2+})}{C_0 (M^{2+})} \right) \times 100$$

Où

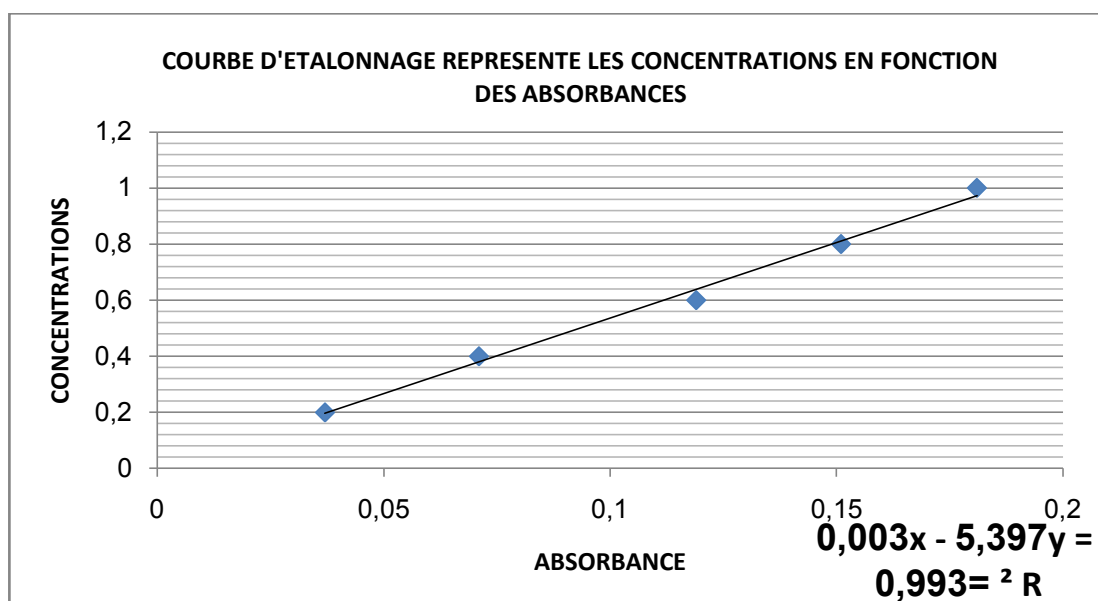
C_0 : la concentration initiale en (mg/l).

C_e : concentration résiduelle (mg/l).

M^{2+} : (NH_4^+) dans le mélange.

III-4.5.Courbe d'étalonnage :**APPAREIL PRKIN ELMER (0 - 1 mg/l)****Longueur d'onde : 425 nm****Facteur = 5.40**

ABSORBANCE	NH₄⁺ (mg/l)
0,036	0,20
0,07	0,40
0,116	0,60
0,14	0,80
0,179	1

Tableau III-4.5.résultats d'étalonnage**Courbe III-4.5. Courbe d'étalonnage d'ion d'ammonium**

Analyse de confirmation pour une solution étalon de 0,60 mg/l :

	Abs	Facteur	Concentration
1 ^{er} lecture	0,115	5,40	0,621
2 ^{eme} lecture	0,116	5,40	0,626
3 ^{eme} lecture	0,114	5,40	0,616

Calcul l'Ecart relatif : $R = \sqrt{\sum (X_i - M)^2 / N - 1} = 0.005$

Calcul l'erreur : $E = |X_e - M| / X_e = 3,5\%$

Avec

X_e : les concentrations de l'étalon

M : la moyenne des concentrations

X_i : les différentes lectures

III-5. Les résultats d'analyses :

III-5.1. Forme de matériaux

La capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air ou de l'eau afin d'obtenir une bonne adsorption. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que le diamètre du pore soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

Alors pour augmenter la quantité des molécules adsorbées il faut que la surface de contact sera importante, on va travailler avec des TMp broyés (poudre) et des TMg sous forme bâtonnet (grains) pour voir si en broyant les TM on obtiendra une surface de contact plus grande donc une adsorption meilleurs.

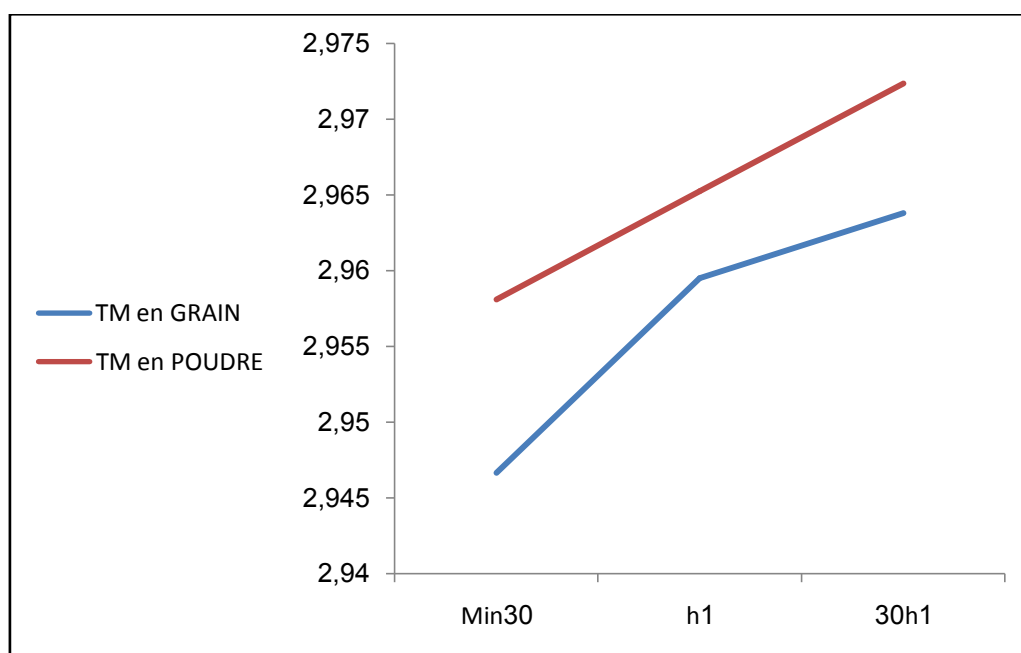
			Abs	C0	C é	C ad	R
G	1gr	30Min	0,39	3	0,053331	2,946669	0,9822
		1h	0,3	3	0,04047	2,95953	0,9865
		1h30	0,27	3	0,036183	2,963817	0,9879
	3gr	30Min	0,3	3	0,04047	2,95953	0,9865
		1h	0,24	3	0,031896	2,968104	0,9894
		1h30	0,19	3	0,024751	2,975249	0,9917
	5gr	30Min	/	3			
		1h	/	3			
		1h30	/	3			
P	1gr	30Min	0,31	3	0,041899	2,958101	0,9860
		1h	0,26	3	0,034754	2,965246	0,9884
		1h30	0,21	3	0,027609	2,972391	0,9908
	3gr	30Min	0,28	3	0,037612	2,962388	0,9875
		1h	0,22	3	0,029038	2,970962	0,9903
		1h30	0,17	3	0,021893	2,978107	0,9927
	5gr	30Min	/	3			
		1h	/	3			
		1h30	/	3			

Tableau III-5.1.a. Les résultats d'analyse on variant la forme de TM

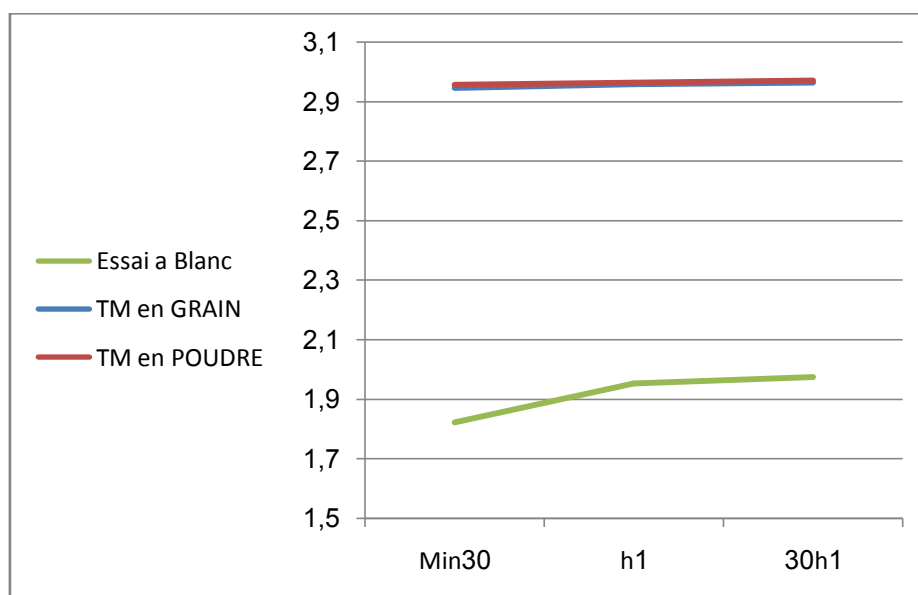
	Abs	Ce	C volatilisé
30Min	8,25	1,176525	1,823475
1h	7,34	1,046486	1,953514
1h30	7,19	1,025051	1,974949

Tableau III-5.1. b. Les résultats de l'essai a blanc

❖ pour 1Gr de TM

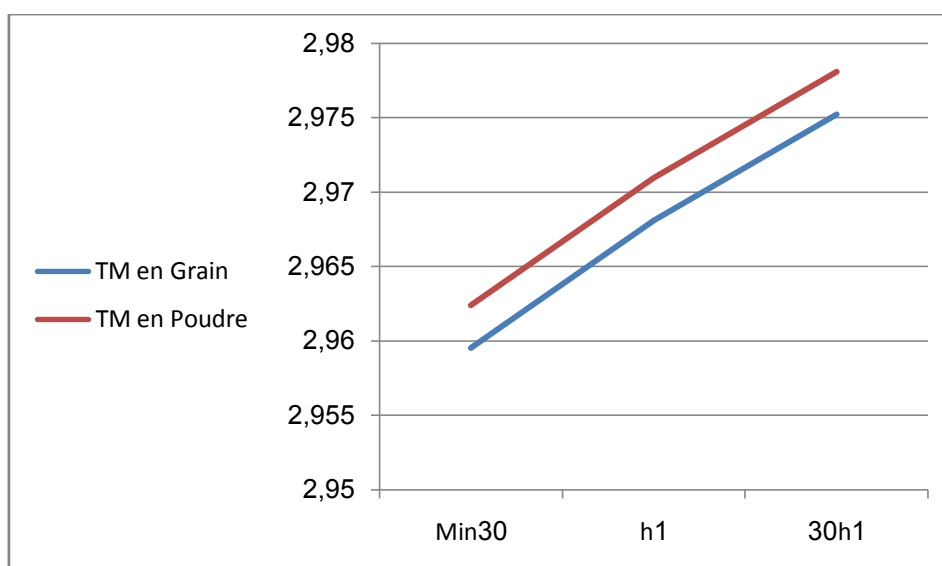
Graphe III-5.1.a. $C_{ad} = f(t)$; comparaison entre TMG et TMP pour 1gr de TM

- En comparant avec l'essai a Blanc :



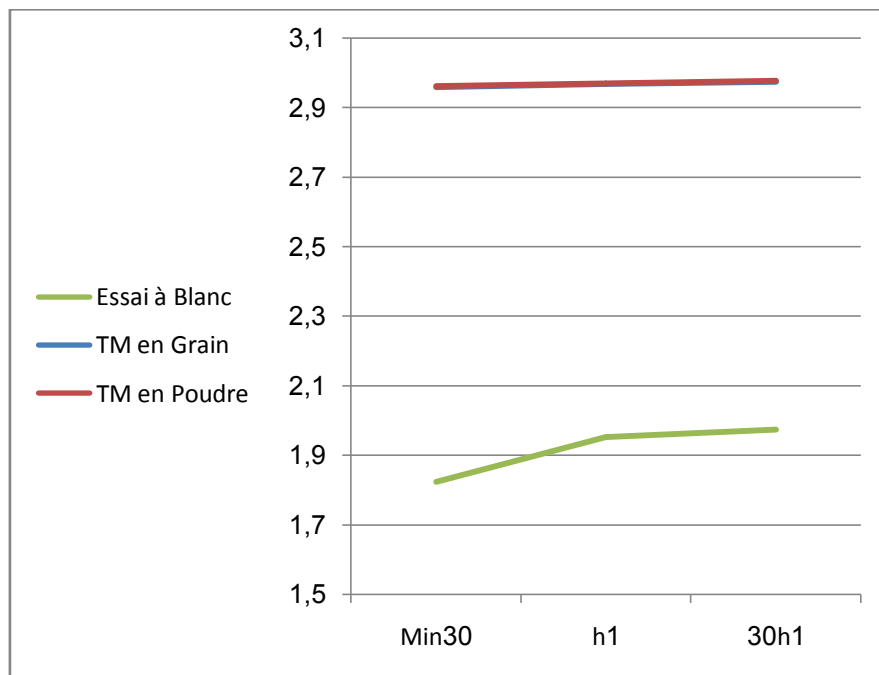
Graph III-5.1.b. $C_{ad} = f(t)$; comparaison entre TMg/ TMp et EaB

- ❖ Pour 3 Gr de TM



Graph III-5.1.c. $C_{ad} = f(t)$; comparaison entre TMG et TMP pour 3gr de TM

- En comparant avec l'essai à Blanc :



Graphe III-5.1.d. $C_{ad} = f(t)$; comparaison entre TMG/ TMP et EaB

Interprétation :

Dans les Graphe **III-5.1.a; b ; c et d** ou on a tracez la concentration adsorbé en fonction du temps pour les graphes **a** et **b** on a utilisé **1 gr** de TM et 5gr dans les graphes **c** et **d**.

On remarque dans le graphe **a** que la concentration adsorbé par les TMP est plus importante que celle adsorbé par les TMG. Ce qui est le cas dans le graphe **c**.

Les deux graphes **b** et **d** qui compare le taux d'ion d'ammonium adsorbé par les TMP et les TMG avec le taux d'ion d'ammonium volatilisé exprimé par l'analyse à blanc; nous rassure que le taux d'ion d'ammonium adsorbé est supérieur à celui volatilisé.

On comparant les rendements calculés dans le tableau III-6.1 on trouve que le rendement calculé pour 3gr de TM que ce soit pour TMP ou TMG et pour un temps de contact de 1h30 est le plus important.

Donc on conclue que c'est aussi clair que l'utilisation des TMP est plus avantageuse que l'utilisation des TMG et ce est due a la surface d'échange importante fournie par les TMP.

NB : la forme du matériau est fixée (TMP) et les TM utilisé dans toutes les expériences suivantes sont de forme poudre.

III-5.2. pH et Temps de contact :

Dans un premier temps, les expériences sont menées au pH d'auto-équilibre dans un seconde temps le pH sera fixé de façon a obtenir des isothermes d'adsorption en milieu acide ($\text{pH} < 6$) et basique ($8 < \text{pH}$)

Les pH des suspensions sont ajustés avec de l'acide sulfurique pour les rendre acide et avec la soude concentré pour avoir un milieu basic.

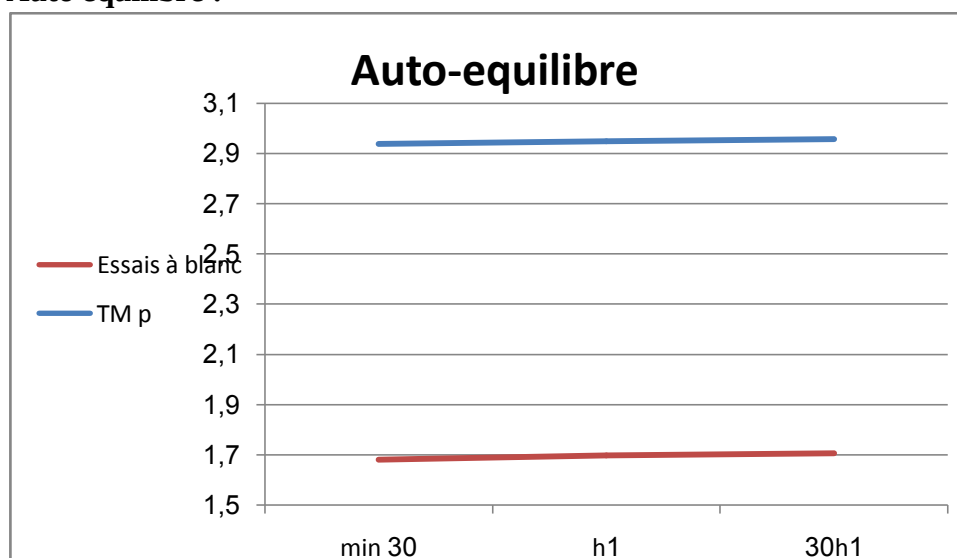
Pour voir l'influence du temps de contact on a fixé trois durée d'agitation

- 30 Min
- 1h
- 1h30min

	T de contact	pH 0	Abs	C0	C e	M	R
Auto équilibre	30 min	10.4	0,45	3	0,0619	2,9381	0,9794
	1h	10.35	0,38	3	0,0519	2,9481	0,9827
	1h30	9.87	0,32	3	0,0433	2,9567	0,9856
pH Acide (2.5~3.5)	30 min	2.87	1,35	3	0,1905	2,8095	0,9365
	1h	3.02	1,39	3	0,1962	2,8038	0,9346
	1h30	2.95	1,41	3	0,1991	2,8009	0,9336
pH Basic (11.5~12.5)	30 min	11.67	0,49	3	0,0676	2,9324	0,9775
	1h	11.98	0,41	3	0,0562	2,9438	0,9813
	1h30	11.70	0,33	3	0,0448	2,9552	0,9851
pH Neutre (6.5~7.5)	30min	6.68	0,87	3	0,1219	2,8781	0,9594
	1h	7.06	0,81	3	0,1133	2,8867	0,9622
	1h30	6.85	0,77	3	0,1076	2,8924	0,9641

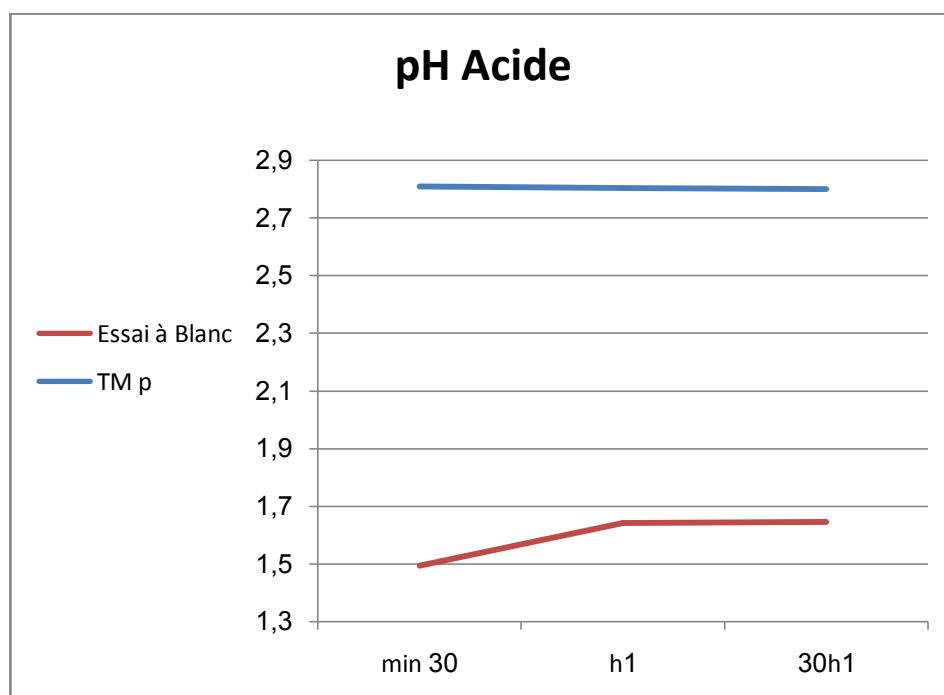
Tableau III-5.2.a Les résultats d'analyse on variant le pH et le temps de contacte

❖ **Auto équilibre :**

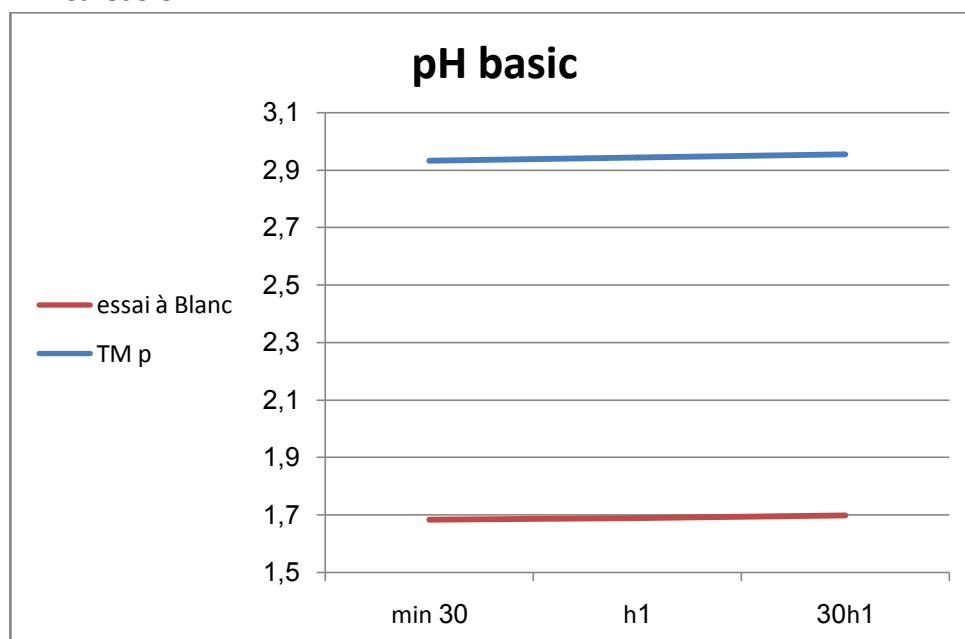


Graphe III-5.2.a. C ad =f(t) dans un milieu auto équilibré

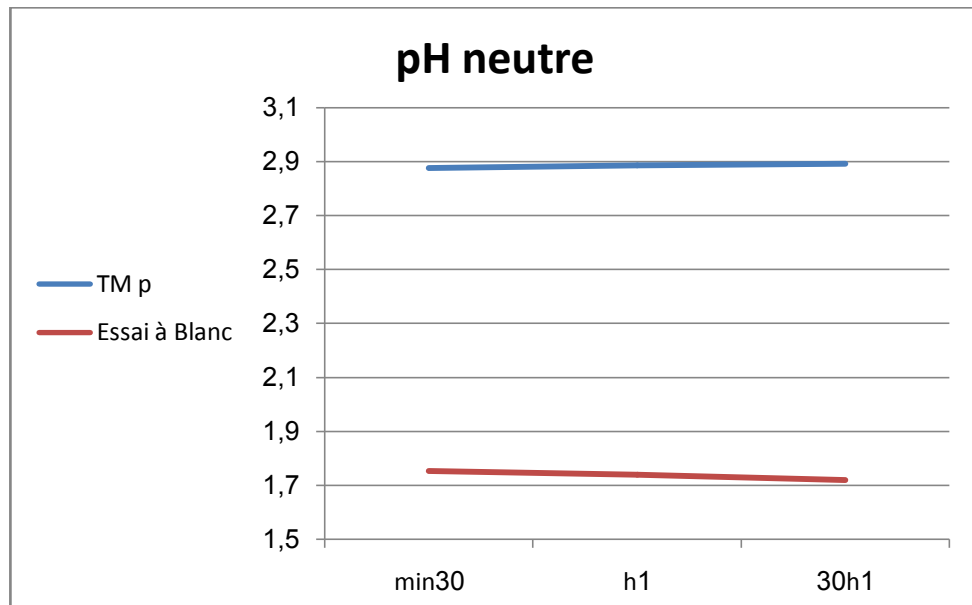
❖ Milieu acide :

Graphe III-5.2.b. $C_{ad} = f(t)$ dans un milieu acide

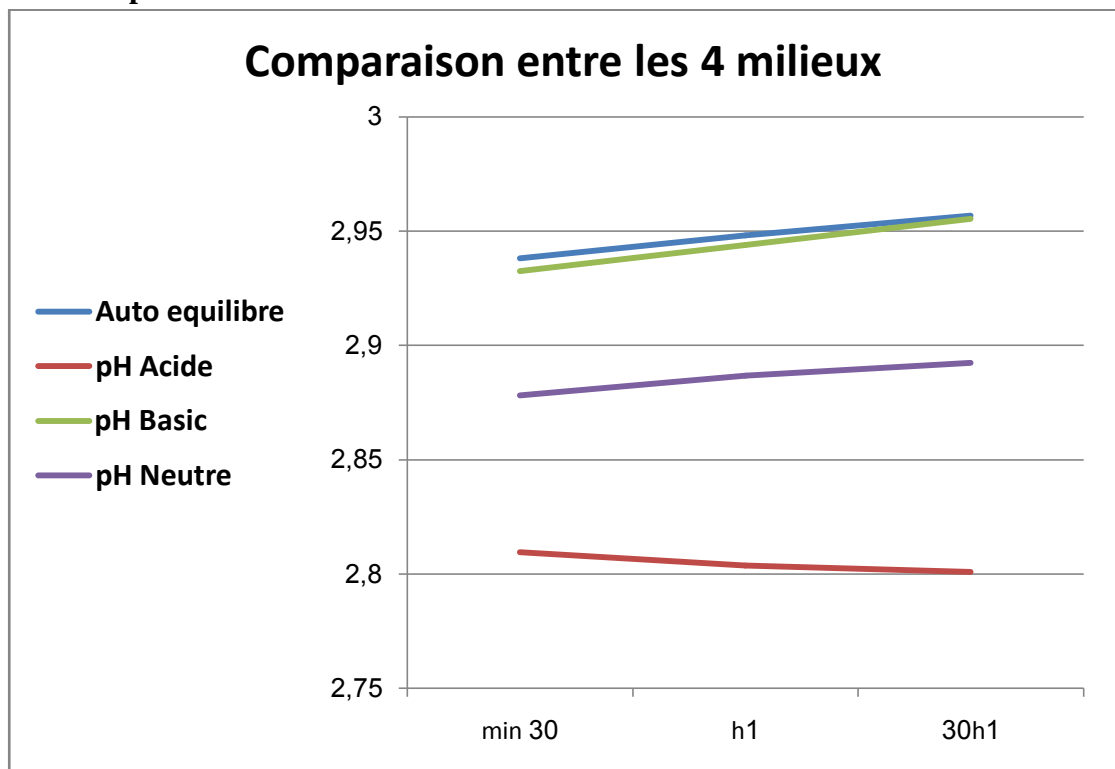
❖ Milieu basic

Graphe III-5.2.c. $C_{ad} = f(t)$ dans un milieu auto basic

❖ Milieu neutre :

Graphe III-5.2.d. $C_{ad} = f(t)$ dans un milieu neutre

❖ Comparaison entre les 4 milieux

Graphe III-5.2.e. $C_{ad} = f(t)$ comparaison entre les 4 milieux

Interprétation :

Dans les graphes III-5.2.**a ; b ; c** et **d** on a tracez la concentration adsorbé en fonction du temps

Dans le graphe **a** on a rien ajoutez a la solution (chlorure d'ammonium /zéolithe) donc le pH de la solution est auto équilibré puis on compare avec l'échantillon a blanc on remarque que le taux d'ammonium adsorbé et supérieur a celui volatilisé ;

Dans le graphe **b** on a ajouté des gouttes de l'acide sulfurique afin de rendre le milieu acide et puis on compare avec l'échantillon a blanc on remarque que le taux d'ammonium adsorbé et supérieur a celui volatilisé ;

Dans le graphe **c** on a ajouté des gouttes de la soude caustique afin de rendre le milieu basique et puis on compare avec l'échantillon a blanc on remarque que le taux d'ammonium adsorbé et supérieur a celui volatilisé ;

Dans le graphe **d** on a ajouté des gouttes de l'acide sulfurique afin de neutraliser le milieu et puis on compare avec l'échantillon a blanc on remarque que le taux d'ammonium adsorbé et supérieur a celui volatilisé

Depuis les graphes **a b c** et **d** on conclue que le pH n'influe pas sur la volatilité de l'ion d'ammonium

Dans le graphe **e** on a comparé le taux d'ion d'ammonium adsorbé dans les 4 milieux (auto équilibré ; acide ; basic et neutre) ou on peut voir clairement l'effet du pH sur l'adsorption d'où l'adsorption est minime a un milieu basic par contre elle est maximale dans les milieux basic et l'auto équilibre;

L'interprétation de cette piste devrait être exploitée dans le cadre d'une étude d'un niveau supérieur à celui du Magister.

Le rendement le plus élevé est celui de l'expérience faite a un pH auto-équilibré et avec un temps de contact de 1h30 le deuxième est celui de l'expérience faite dans le même milieu (auto-équilibré) avec un temps de contact d'une heure 1h et la différence est négligeable.

On conclue que la manipulation dans un milieu basic augmentera l'adsorption d'ion d'ammonium et même la volatilité de ce dernier n'est pas influencer par le pH

NB : Dans toutes les expériences suivantes les solutions vont être menés vers une auto équilibre et le temps de contact est fixé a 1heure.

III-5.3.Concentration initiale du polluant et Poids du TM utilisé :

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) ^[87,88]. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés va impliquer une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

Une concentration forte ($> 0,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) donne des capacités d'adsorption élevées, mais exige généralement une régénération in situ du matériau poreux du fait de sa saturation rapide. L'adsorption est aussi particulièrement efficace pour l'élimination de composés présent dans l'air ou dans l'eau à l'état de traces.

Pour cela nous allons déterminer le point de saturation et la capacité maximale d'adsorption des ions d'ammonium de différentes concentrations, on a fait les expériences en utilisant 4 concentrations initiales :

- $C_0 = 1 \text{ mg/l}$
- $C_0 = 2 \text{ mg/l}$
- $C_0 = 3 \text{ mg/l}$
- $C_0 = 4 \text{ mg/l}$

La capacité d'adsorption croit encore avec la concentration de l'adsorbat.

Cependant, les tamis moléculaires ont la particularité, de présenter à faibles concentrations des capacités d'adsorption sensiblement supérieures à celles des autres adsorbants. Cette propriété impose bien souvent le choix des seuls tamis moléculaires.

On a fait aussi varié le poids du TM utilisé comme adsorbant et on a pris :

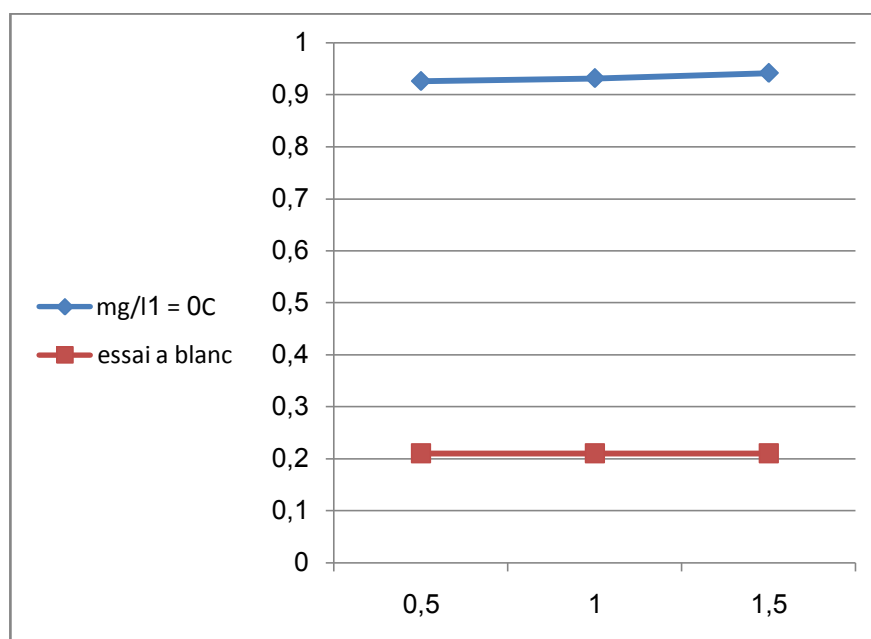
- 0.5 gr
- 1 gr
- 1.5 gr

❖ $C_0=1\text{mg/l}$

$C_0= 1 \text{ mg/l}$					
pd TM	Abs	C e	cad	C0	R
0,5	0,53	0,073337	0,926663	1	0,926663
1	0,49	0,067621	0,932379	1	0,932379
1,5	0,42	0,057618	0,942382	1	0,942382

Tableau III-5.3.a1. Les résultats d'analyses a $C_0= 1\text{mg/l}$

essai a blanc			
pd TM	Abs	c res	c
0,5	5,54	0,789266	0,210734
1	5,54	0,789266	0,210734
1,5	5,54	0,789266	0,210734

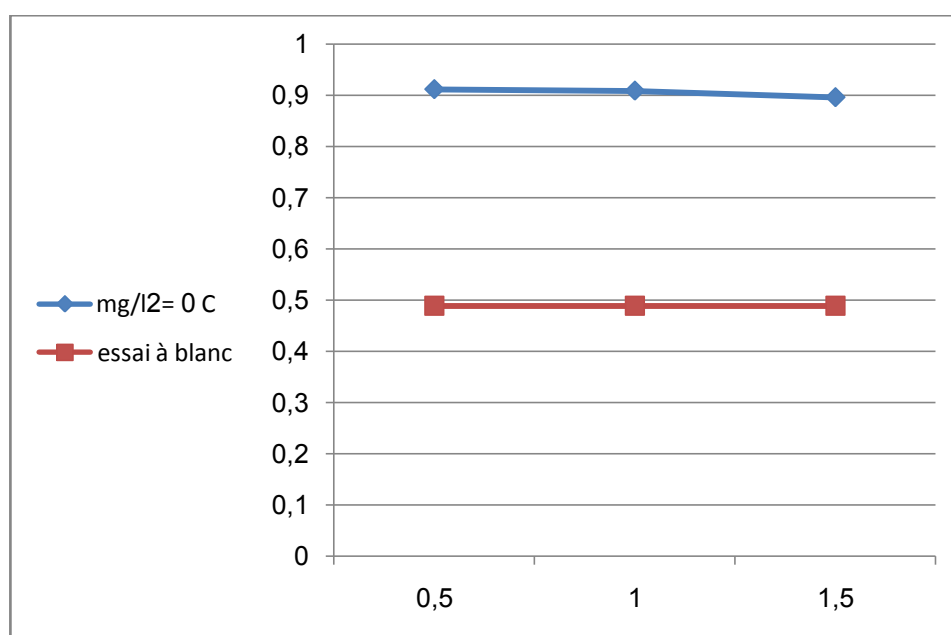
Tableau III-5.3.a2. Les résultats d'analyses de l'essai a blanc pour $C_0=1\text{mg/l}$ Graphes III-5.3.a. $C_{ad} = f(\text{pd TM})$ avec essai à blanc pour $C_0=1\text{mg/l}$

❖ $C_0=2\text{mg/l}$

C0= 2 mg/l					
pd TM	Abs	C res	c	C0	R
0,5	0,63	0,087627	0,912373	2	0,9561865
1	0,65	0,090485	0,909515	2	0,9547575
1,5	0,74	0,103346	0,896654	2	0,948327

Tableau III-5.3.b1. Les résultats d'analyses pour $C_0= 2\text{mg/l}$

essai à blanc		
Abs	c res	c
10,59	1,510911	0,489089
10,59	1,510911	0,489089
10,59	1,510911	0,489089

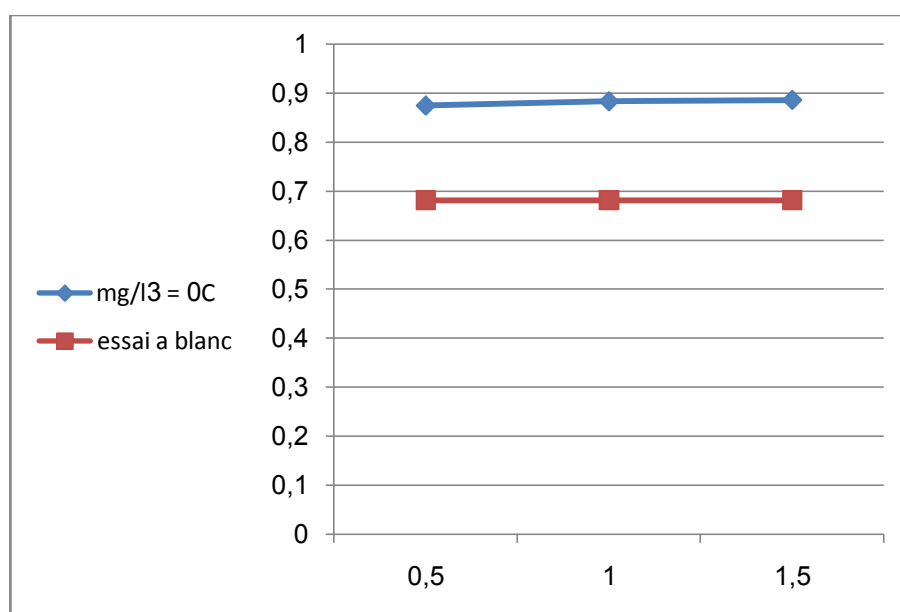
Tableau III-5.3.b2. Les résultats d'analyses de l'essai à blanc pour $C_0=2\text{mg/l}$ Graphe III-5.3.b. $C_{ad} = f(\text{pd TM})$ avec essai à blanc pour $C_0=2\text{mg/l}$

❖ $C_0=3\text{mg/l}$

C ₀ = 3 mg/l					
pd TM	Abs	C res	cads	C ₀	R
0,5	0,89	0,124781	0,875219	3	0,95840633
1	0,83	0,116207	0,883793	3	0,96126433
1,5	0,81	0,113349	0,886651	3	0,962217

Tableau III-5.3.c1. Les résultats d'analyses pour $C_0= 3\text{mg/l}$

essai a blanc		
Abs	c res	c
16,24	2,318296	0,681704
16,24	2,318296	0,681704
16,24	2,318296	0,681704

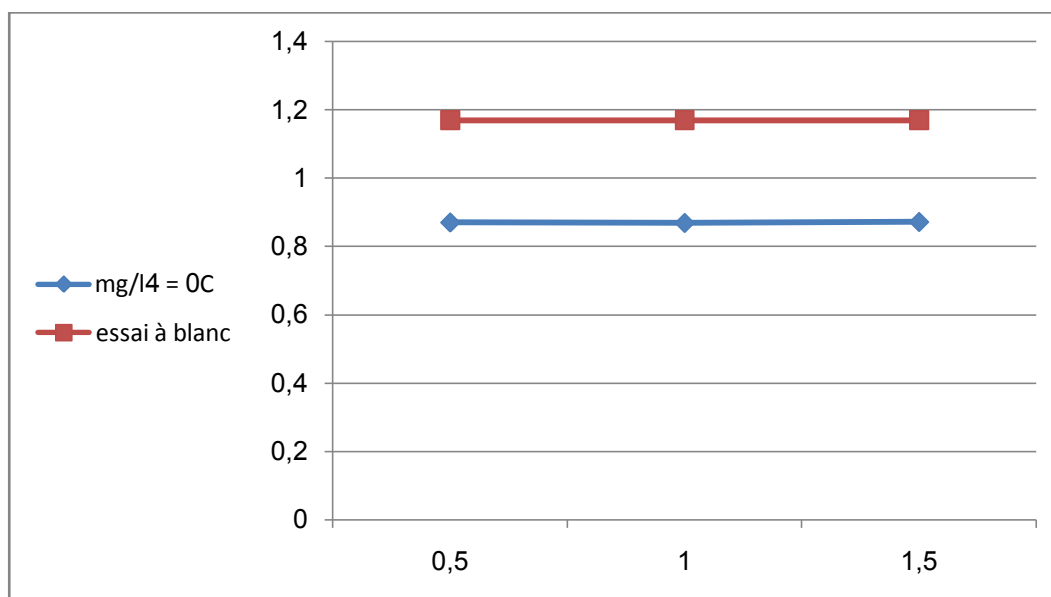
Tableau III-5.3.c2. Les résultats d'analyses de l'essai à blanc pour $C_0=3\text{mg/l}$ Graphe III-5.3.c. $C_{ad} = f(\text{pd TM})$ avec essai à blanc pour $C_0=3\text{mg/l}$

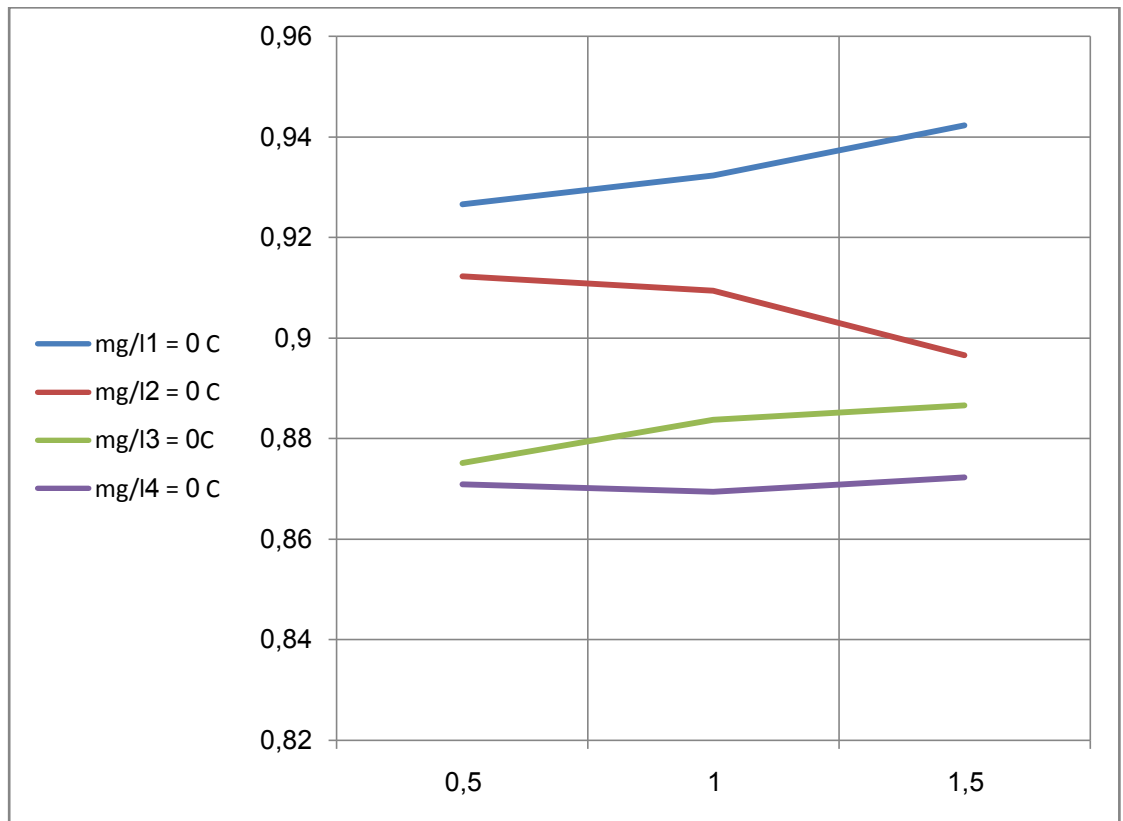
❖ $C_0=4\text{mg/l}$

C0= 4 mg/l					
pd TM	Abs	C res	cad	C0	R
0,5	0,92	0,129068	0,870932	4	0,967733
1	0,93	0,130497	0,869503	4	0,96737575
1,5	0,91	0,127639	0,872361	4	0,96809025

Tableau III-5.3.d1. Les résultats d'analyses pour $C_0= 4\text{mg/l}$

essai a blanc		
Abs	c res	c
19,82	2,829878	1,170122
19,82	2,829878	1,170122
19,82	2,829878	1,170122

Tableau III-5.3.d2. Les résultats d'analyses de l'essai à blanc pour $C_0=4\text{mg/l}$ Graphique III-5.3.d. $C_{ad} = f(\text{pd TM})$ avec essai à blanc pour $C_0=4\text{mg/l}$

Graph III-5.3.e. $C_{ad} = f(p_d TM)$ comparison**Interprétation:**

Dans les graphes **III-5.3. a ; b ; c ; d** et **e** on a tracez le taux d'ion d'ammonium adsorbé en mg en fonction du poids de TM utilisé

Dans le graphe **a** on remarque que le taux d'ion d'ammonium adsorbé est supérieur a celui volatilisé ; si on fait la moyenne de la différence entre ces deux valeur ($C_{adsorbé}$ et $C_{volatilisé}$) on trouvera **0,723074**

Ce chiffre indique la concentration réellement adsorbé et ce; en prenant compte le taux de volatilité

Dans le graphe **b** on remarque que le taux d'ion d'ammonium adsorbé reste supérieur a celui volatilisé ; si on fait la moyenne de la différence entre ces deux valeur ($C_{adsorbé}$ et $C_{volatilisé}$) on trouvera **0,41709167**

Ce chiffre indique la concentration réellement adsorbé et ce; on prenant compte le taux de volatilité

Dans le graphe **C** on remarque que le taux d'ion d'ammonium adsorbé est légèrement supérieur a celui volatilisé ; si on fait la moyenne de la différence entre ces deux valeur (C adsorbé et C volatilisé) on trouvera **0,200183**

Ce chiffre indique la concentration réellement adsorbé et ce; on prenant compte le taux de volatilité

Dans le graphe **d** le taux d'ion d'ammonium adsorbé est inférieur a celui volatilisé ; si on fait la moyenne de la différence entre ces deux valeur (C adsorbé et C volatilisé) on trouvera **-0,29919**

Ce chiffre est négatif ca veux dire les ions d'ammonium sont plutôt volatilisés qu'adsorbé sur les TM

On retienne que la concentration initiale du polluant agisse sur le processus d'adsorption et cette dernière sera meilleur dans des faibles concentrations tandis pour les solutions fortement concentré l'ion d'ammonium auront plus une tendance d'être volatilisés' qu'adsorbé

Et dans le graphe **e** on confirme que les solutions a faible concentration favorisent l'adsorption ainsi que la présence des TM ou on vois clairement qu'a un poids de 1;5 gr l'adsorption est maximale.

On conclue que la faible concentration d'ion d'ammonium ainsi que le poids important des TM utilisé augmentera l'adsorption d'ion d'ammonium

NB : Dans toutes les expériences suivantes les solutions vont a une concentration de 1mg/l d'ion d'ammonium et on va utilisé 1;5gr de tamis moléculaire.

Chapitre IV
Simulation d'un procédé et
activation des TM

IV-Introduction:

Le phénomène d'adsorption se traduit à l'équilibre par un état de saturation. Le tamis moléculaire saturé n'adsorbe plus.

Cependant l'adsorption est réversible, c'est-à-dire que le corps adsorbé peut être désorbé, ou éliminé, de l'adsorbant par déplacement de l'équilibre d'adsorption en modifiant les conditions opératoires, soit par augmentation de la température de l'adsorbant, soit par diminution de la pression partielle de l'adsorbat ou, éventuellement, par élution à l'aide d'un autre adsorbat.

On restitue au tamis moléculaire saturé sa capacité d'adsorption en le désorbant, c'est la régénération.

L'activation chimique qui met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles .

En fonction du matériau d'origine, du type d'activation et des conditions de sa mise en œuvre, toute une gamme de charbons actifs est obtenue. Leurs surfaces spécifiques

Peuvent s'étendre de 400 à 2000 m²/g, leurs distributions de microporosité sont variées

et peuvent être adaptés à différents usages .

Dans ce chapitre on a procédé à 3 type d'activation :

- Chimique
- Thermique
- Un lavage avec NaCl

IV-1. Types de systèmes d'adsorption :

Le procédé d'adsorption peut s'opérer soit en batch (adsorption statique), soit par flux continu (adsorption dynamique).

IV-1.1. Adsorption statique:

En procédé batch, l'adsorbant est introduit dans le fluide contenant l'adsorbat et bien mélangé afin d'avoir une répartition uniforme, jusqu'à ce que la concentration du soluté soit réduite au niveau désiré. Cette technique est utilisée pour le traitement des solutions qui contiennent de petites quantités de produits (industrie pharmaceutique), soit en vue de récupérer certaines substances, soit en vue de purifier les solutions.

L'appareillage d'une telle installation se compose habituellement :

- ❖ D'un agitateur, nécessaire à la mise en contact du liquide avec l'adsorbant.
- ❖ D'un séparateur (filtre) utilisé dans la séparation du liquide purifié et du solide usagé.

IV-1.2. Adsorption dynamique:

Plusieurs systèmes d'adsorption continue sont opérés par colonne d'adsorption à lit fixe. Ces systèmes sont capables de traiter de grands volumes d'eau usée et sont largement utilisés pour les applications municipales et industrielles. Les lits fixes peuvent être utilisés comme une simple colonne ou dans plusieurs colonnes en série.

La vitesse d'adsorption étant relativement lente, il faut adopter un temps de contact suffisant et régulier. En conséquence, le débit d'écoulement du liquide se fait par pesanteur. On arrête l'adsorption lorsque l'effluent n'a plus la qualité requise.

IV-1.2.a.Comportement des colonnes d'adsorption de la zéolithe:

Les colonnes d'adsorption se comportent plus ou moins de la même façon en tant que colonnes d'échange ionique durant leur fonctionnement. Quand les eaux sont introduites au dessus d'un lit propre d'adsorbant, l'élimination de la plus grande proportion des corps dissous se produit dans une couche étroite au top de la colonne, désignée sous le nom de zone d'adsorption. Pendant que l'opération continue, les couches supérieures se saturent avec le corps dissous, la zone d'adsorption atteint le fond de la colonne et la concentration en corps dissous dans l'effluent commence à augmenter.

Un graphe représentant la concentration de corps dissous dans l'effluent en fonction du temps, donne une courbe en forme de S désignée sous le nom de « **courbe de percée** ». La formation et le mouvement de la zone d'adsorption ainsi que la courbe résultante de percée sont représentés sur la **Figure IV.1.2.a**. Le point sur la courbe en forme de S à laquelle la concentration en corps dissous atteint sa valeur maximale permise est désignée sous le nom de percée. Le point où la concentration effluente en corps dissous a atteint 95% de sa valeur initiale, s'appelle habituellement le point d'épuisement de la colonne. La formation et le mouvement de la zone d'adsorption ont été écrits mathématiquement par Michael (1952). Le temps requis pour la zone d'adsorption pour se déplacer le long d'une colonne ^[89,90], une fois établie est:

$$T_z = \frac{V_s}{Q_w}$$

V_s : le volume total d'eau usée traité entre la percée et l'épuisement (m^3).

Q_w : le débit d'eau usée (m^3/s).

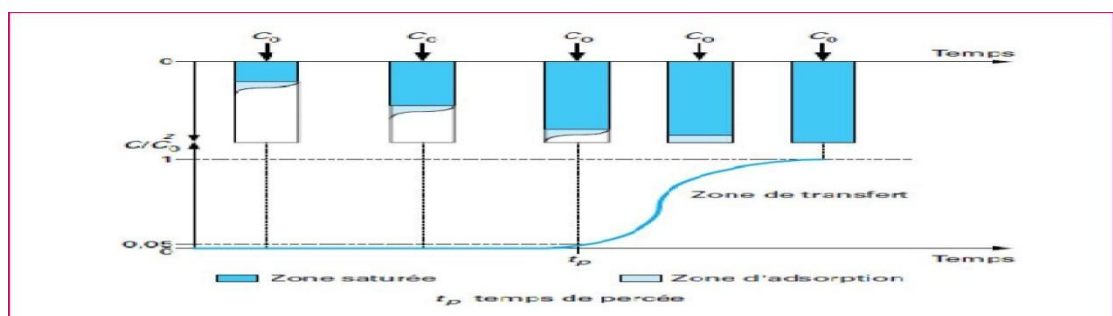


Figure IV.1.2.a. : Courbe de percée et principe de la saturation d'un filtre.

IV-1.3. Conception des colonnes d'adsorption ^[91]:**IV-1.3.1. Procédé de laboratoire :**

La conception des colonnes d'adsorption de la zéolithe doit être précédée par des essais au laboratoire dans des colonnes de petites tailles. Les essais peuvent être effectués pour déterminer :

- ❖ Le temps de séjour de la colonne.
- ❖ Le volume d'eau usée traité avant la percée.
- ❖ La forme de la courbe d'épuisement de la colonne.

IV-1.3.2) Modélisation de l'adsorption par le modèle de Bohart-Adams :

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Au lieu d'utiliser la masse d'adsorbant et le volume d'effluent écoulé, on peut utiliser le temps d'opération de la colonne et la hauteur du lit d'adsorbant. Elle se présente sous la forme ^[92,93] :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{KN_0 X}{U} - KC_0 t$$

X : Hauteur d'adsorbant (m)

U : vitesse superficielle du liquide (Q/A) (m/h).

K: constante (m³/kg.h) (L/g.h).

N₀: capacité d'adsorption (kg/m³) (g/L).

t : temps d'utilisation (h).

C₀: concentration de l'effluent (kg/m³) (g/L).

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 :

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

Pour différentes hauteurs de lit, on mesure la concentration en sortie de colonne à différents temps. Le trace de t en fonction de X donne une droite dont la pente vaut $N_0/(UC_0)$ et l'intercepte l'origine b donne la valeur de K :

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

La représentation de $\ln((C_0/C)-1)$ en fonction du temps est une droite de pente KC_0 et

D'ordonnée à l'origine $\frac{u}{KNX_0}$ (**Figure IV-1.3.2**), représentation graphique de l'équation de Bohart -Adams.

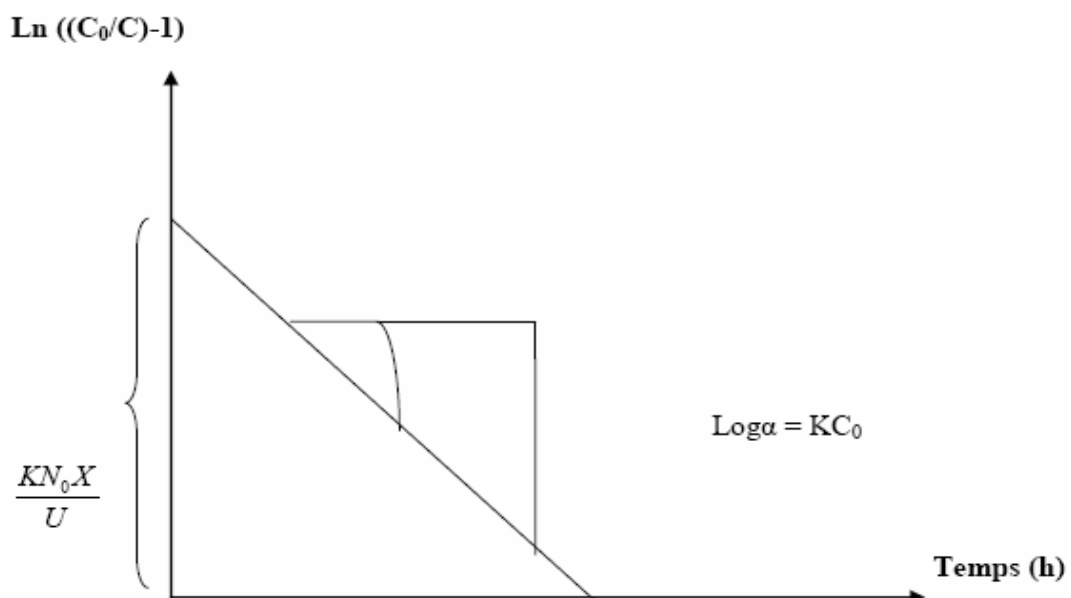


Figure IV-1.3.2: Représentation graphique de l'équation de Bohart - Adams

IV-2. Application à l'adsorption :**IV-2.1.Élimination de l'ion ammonium par la zéolithe 4A en système continu :**

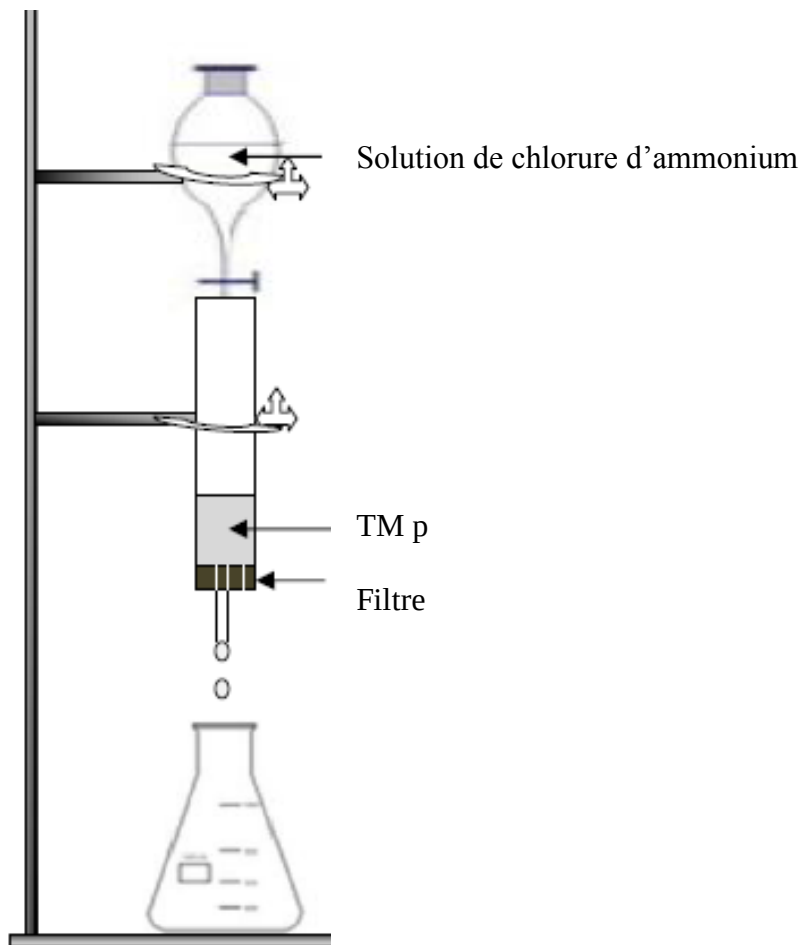
Plusieurs systèmes d'élimination continus sont opérés par colonne à lit fixe. Ces Systèmes sont capables de traiter de grands volumes d'eaux usées et sont largement utilisés Pour les applications municipales et industrielles. Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce Sens ^[94, 95,96].

L'avantage de l'application des systèmes à lit fixe sont ^[97] :

- ❖ La séparation du matériau des eaux usées après leur contact n'est pas nécessaire. La concentration du soluté fixé est en équilibre avec la concentration de l'influent plutôt qu'avec la concentration du soluté dans l'effluent, ce qui rend possible une plus grande élimination du soluté.
- ❖ Une plus grande flexibilité d'opération peut être atteinte.
- ❖ Les lits fixes peuvent être utilisés comme simple ou plusieurs colonnes en série.
- ❖ La vitesse d'élimination étant relativement lente, il faut adopter un temps de contact suffisant et régulier en conséquence, le débit d'écoulement du fluide se fait par pesanteur.

IV-2.2.Installation expérimentale :

L'expérience d'élimination, est réalisée dans un système continu constitué d'une colonne en pyrex de diamètre interne de 9,1mm et une longueur de 30 cm la colonne est remplie avec la zéolithe 4A usée dont le diamètre des particules après broyage, et tamisage $\leq 1,25\text{mm}$. La solution est introduite par le haut de la colonne et laissée égoutter par la force de gravité, le dispositif est représenté dans la **Figure** suivante :



Une fois la zéolithe (la 4A poudre) placée dans la colonne, des solutions d'ion d'ammonium à des concentrations initiales de 1mg/L est introduites par le haut de la colonne, le débit est maintenu à 0,5ml/min.

L'étude de l'adsorption d'un composé volatil sur un adsorbant par colonne nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée de l'ion ammonium, depuis leur passage. Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, les solutions ont été successivement passées par 1g d'adsorbant.

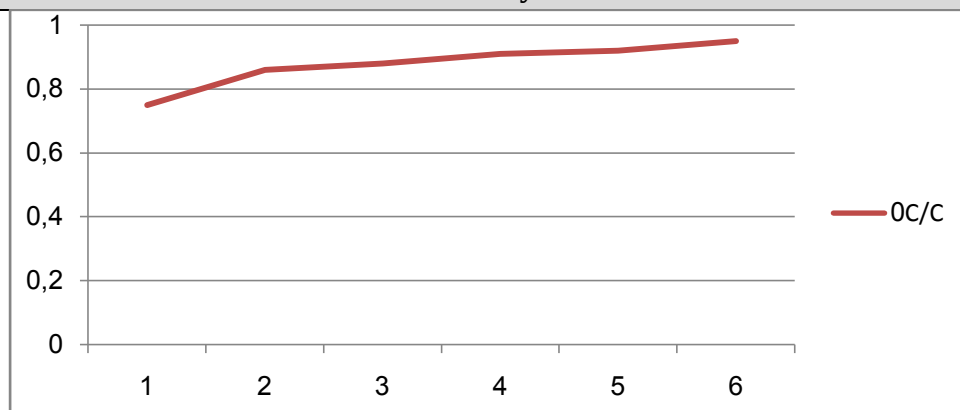
Les solutions ont été analysées au bout de plusieurs heures pour les différents résultats obtenus sont tracées graphiquement sous la forme de la concentration relative : $C/C_0 = f(t)$ (courbe de percée) ^[89,98].

IV-2.3.Résultats et discussion :

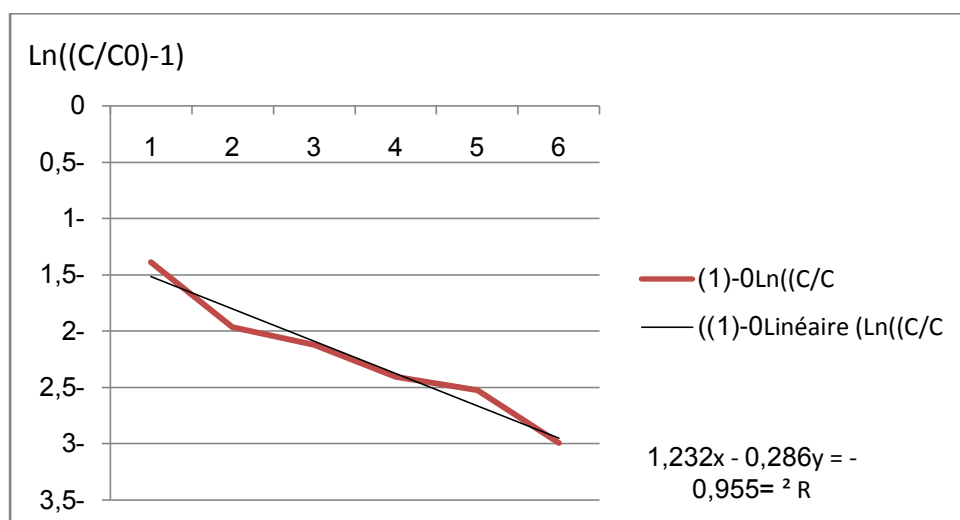
Les résultats d'adsorption de l'ion ammonium par la zéolithe 4A poudre en système continu sont regroupés dans les tableaux IV.2.3, et représentés graphiquement sur les figures (IV-2.3).

Temps (h)	1	2	3	4	5	6
C	0,25	0,36	0,58	0,69	0,72	0,75
C/C0	0,75	0,86	0,88	0,91	0,92	0,95
Ln((C/C0)-1)	-	-	-	-	-	-
	1,38629436	1,96611286	2,12026354	2,40794561	2,52572864	2,99573227
R %	7500%	86	88	91	92	95

Tableau IV-2.3 Résultats d'adsorption de l'ion ammonium par la zéolithe 4A poudre en système continu



Graph IV-2.3.a. Cinétique d'adsorption d'ion d'ammonium sur la TM en système continue $C/C_0 = f(t)$



Graph IV-2.3.b. La courbe de Bohart- Adams linéarisée $\ln((C/C_0) - 1) = f(t)$

IV.2.4- Effet de la masse de zéolithe 4A (poudre et grains) sur le taux d'élimination de l'ion ammonium en système continue :

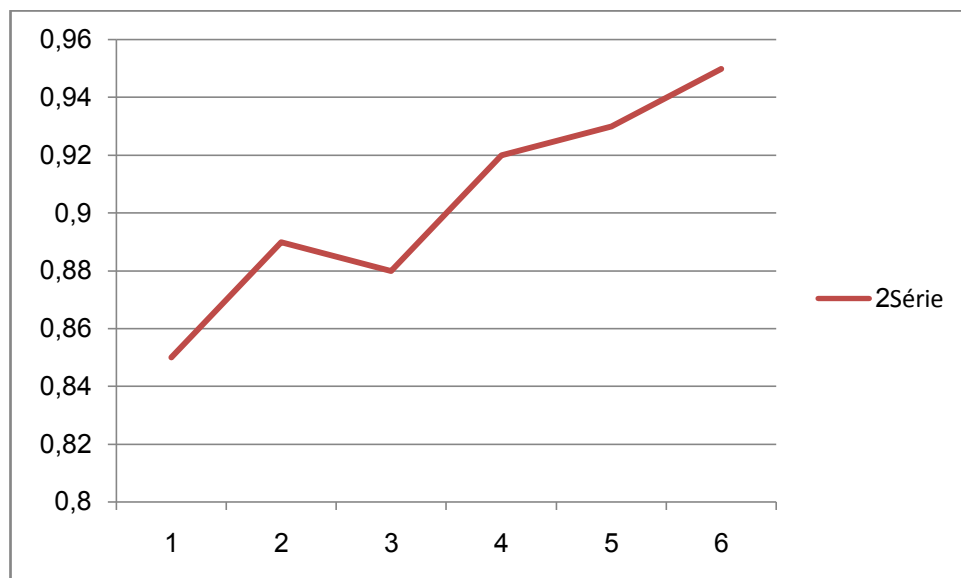
Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : on a maintenue erlenmeyers contenant 100 mL d'une Solution d'ion d'ammonium de concentration initiale connue $C_0 = 1\text{ppm}$ mais on a différencier l'épaisseur des TM utilisés, 2Cm, et 5Cm d'adsorbant.

Les résultats pour 1Cm sont les résultats précédents

❖ Pour 2Cm d'épaisseur

2Cm						
Temps (h)	1	2	3	4	5	6
C	0,25	0,36	0,58	0,69	0,72	0,75
C/C ₀	0,85	0,89	0,88	0,92	0,93	0,95
Ln((C/C ₀)-1)	-	-	-	-	-	-
	1,89711998	2,20727491	2,12026354	2,52572864	2,65926004	2,99573227

Tableau IV-2.3.a. Résultats d'adsorption de l'ion ammonium par la zéolithe 4A en 1Cm d'épaisseur en système continu

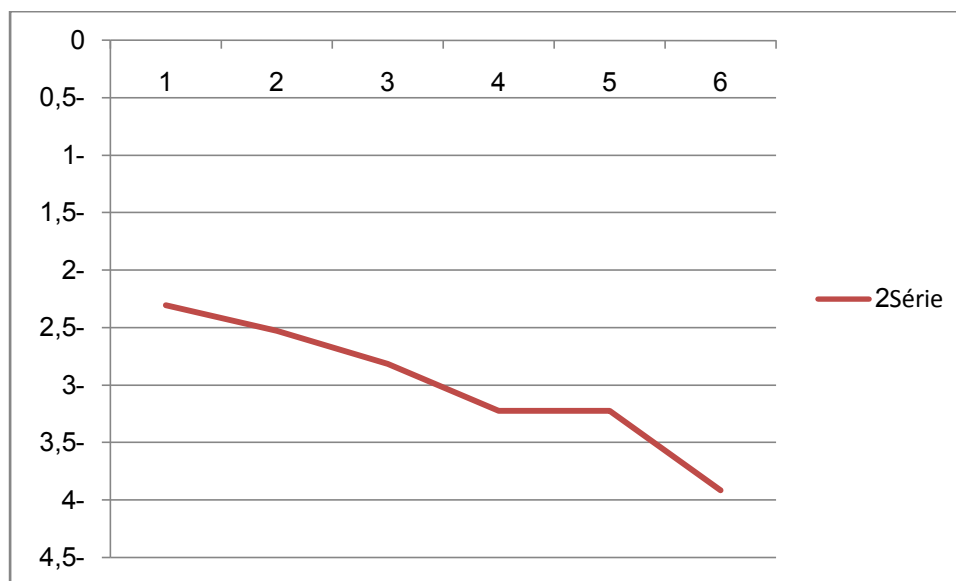


Graphe IV-2.3.a. Rendement d'adsorption de l'ion ammonium par la zéolithe 4A en 1Cm d'épaisseur en système continu en fonction du temps

❖ Pour 5Cm d'épaisseur

3Cm						
Temps (h)	1	2	3	4	5	6
C	0,25	0,36	0,58	0,69	0,72	0,75
C/C0	0,9	0,92	0,94	0,96	0,96	0,98
Ln((C/C0)-1)	-	-	-	-	-	-
	2,30258509	2,52572864	2,81341072	3,21887582	3,21887582	3,91202301

Tableau IV-2.3.b. Résultats d'adsorption de l'ion ammonium par la zéolithe 4A en 5Cm d'épaisseur en système continu



Graphe IV-2.3.b. Rendement d'adsorption de l'ion ammonium par la zéolithe 4A en 1Cm d'épaisseur en système continu en fonction du temps

Discussion

Les résultats obtenus apparaissant sur les graphes IV-2.3.a et b montrent l'évolution de la teneur résiduelle de l'ion d'ammonium en fonction de la masse de zéolithe 4A.

L'allure des courbes montre une croissance rapide du taux d'élimination d'ion d'ammonium pour une masse de zéolithe comprise de 3g et atteint une valeur presque maximale 98%

IV-1.L'activation :**IV-1.1.l'activation chimique:**

L'activation chimique est un procédé altératif qui met en jeu un agent chimique T.Q H_3PO_4 favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale a des temps plus faibles que dans le procédé thermique.

L'activation des tamis moléculaire usée s'est déroulée comme suit

- On a mis 10gr des TMP dans 100 ml de H_3PO_4 (1M)
- On a agité durant 2h pour homogénéiser la solution
- On a filtré la solution
- On a mis les TMPC dans une étuve à 45°C durant 6h
- On a mis les TMPC dans une étuve à 105°C durant 6h

V-1.2.Thermique :

Le but du processus d'activation thermique est d'augmenter le volume et dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés.

V-1.3.Lavage avec une solution de NaCl :**Etape1:**

10.000g zeolithe +150ml de NaCl (24 h)

Etape2 :

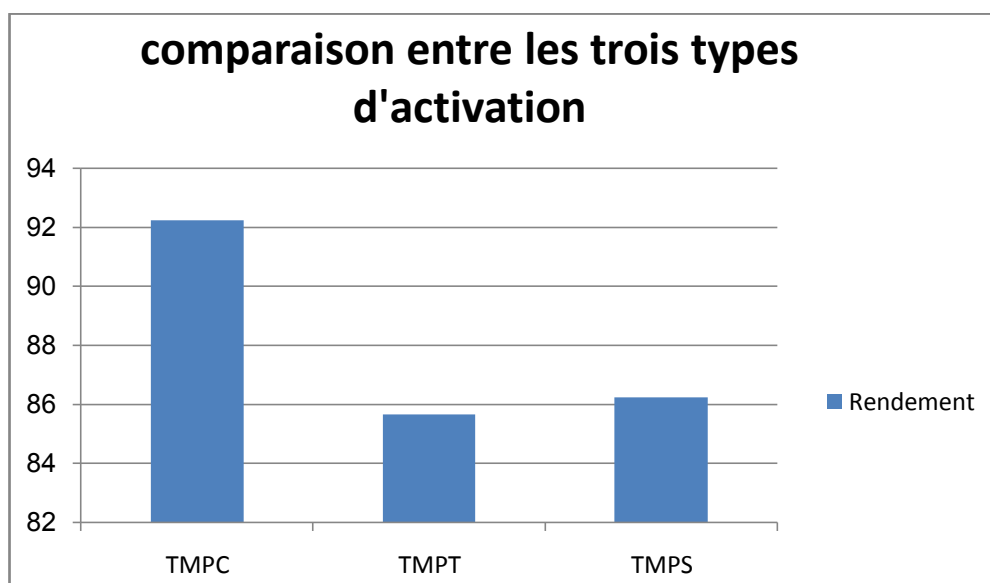
Rinçage avec ED → centrifuge a 4000 rpm pour 20 min

Etape 3 :

Séchage a 45°C pour 12h +105°C pour 1h

IV-1.4.Résultats

	TMPC	TMPT	TMPS
Abs	0,56	0,16	0,98
C	0,077624	0,020464	0,137642
C0	1	1	1
R	92,2376	97,9536	86,2358



Figurel V-1.4.comparaison entre le rendement des tamis moléculaire activé a trois façons

Discutions :

La figureI V-1.4.montre une comparaison entre les rendements on utilise des tamis activés chimiquement et thermiquement et le troisième a subit un lavage avec la solution NaCl

Les propriétés d'adsorption des tamis liées à leurs porosités et à leurs surfaces spécifiques sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide ou gazeuse et ces trois modifications vont attribuer a la réorganisation des pores des tamis moléculaire.

Conclusion Générale

En gestion des déchets, la **valorisation des déchets** ou **revalorisation** (*upcycling* en anglais) est un ensemble de procédés par lesquels on transforme un déchet matériel ou un produit en apparence inutile en un nouveau matériau ou produit de qualité ou d'utilité supérieure. La valorisation des déchets est généralement considérée comme l'inverse du décyclage ou de la mise en décharge du contenu des poubelles.

La caractérisation des déchets et des matières est également un axe majeur de recherche afin de bien adapter les équipements de traitement à la nature des déchets, d'orienter les flux vers les filières adéquates, d'extraire les polluants ou encore de "tracer" les substances et les matières... Les techniques de métrologie doivent être simples et répondre à des besoins d'information en temps réel, que ce soit pour la reconnaissance des matières ou la caractérisation moléculaire.

Dans cette recherche nous sommes intéressés à un déchet industriel ou sa fréquence de génération n'est pas aussi grande (environ chaque 4ans) mais d'une grande quantité (environ 120 futs de 120 kg par sécheur par train) donc * 12

Après avoir caractérisé ce déchet on a constaté que ce déchet n'est pas nocif pour l'environnement, il contient une quantité importante du fer ainsi une grande quantité d'eau qui après un simple chauffage à 100°C pour enlever l'eau physiosorbé et avec un chauffage à 350°C pour se débarrasser de l'eau inertielle ce tamis peut être réutilisé dans plusieurs domaines.

Durant la caractérisation de ce tamis on a découvert sa grande surface spécifique ainsi sa grande capacité d'adsorption pour cela on a pensé à valoriser ce dernier en le réutilisons comme un adsorbant pour éliminer les ions d'ammonium présent dans les eaux de mers ,

un autre problème écologique, depuis l'implantation des 03 complexes de production des urées (AOA , FERTIAL et SORFERT) les autres usines avoisinantes réclament souvent la présence

d'une teneur élevée des ions d'ammonium dans l'eau de mer un élément essentiel pour le fonctionnement de ces complexes

Donc on a fait des essais afin de déterminer les paramètres optimaux d'adsorption puis on a fait une petite simulation d'un équipement d'adsorption où les teneurs d'ion d'ammonium adsorbé ont dépassé les 96% lorsqu'on a réactivé ces tamis moléculaires

Donc prolonger son cycle de vie à quelques années encore

Rien ne se perd tout se transforme est l'avenir du déchet au futur.

Bibliographie

[1] : Marie-Axelle GAUTIER, la protection de l'environnement sur les plates-formes industrielles, HARMATTAN, 2010

[2] : Service aménagement, ministère française de l'agriculture de l'alimentation et de la pêche et des affaires rurales, les type de déchet et leurs stockage, 2004.

[3] : Les déchets en chiffres, ADEME, édition 2007

[4] : D.M. Ruthven, « Principles of adsorption a », Wiley Interscience, USA, (1984).

[5] : Les déchets industriels spéciaux", Fiche 30: Qu'est-ce qu'un déchet MATE, 1999

[6] : valorisation des déchets, revue de n° 05 de l'agence métropolitaine des déchets ménagers ; 2010

[7] : Traitement des déchets industriels spéciaux", Environnement & Technique, n° 165, avril 1997

[8] : valorisation des dechets , revue de n° 14 de l'agence métropolitaine des déchets ménagers ; 2012

[9] : Pr B.MOUFFOK ,Les déchets en Algérie ,Université Djilali Liabes de Sidi Bel-Abbés ,2012

[10] Fleisher. M, Mandarino J.A, « Glossary of Mineral Species », 6th Ed, The Mineralogical Record Inc, Tucson, (1991).

[11] CG.Coe, G.E.Paris, R.Sriu Vsan and S.R.Avill, proceeding of 7th international conference on zéolites (1968)

[12] W.M. Meir and D.H. Olson, « Atlas of Zeolites structure types », 3rd Revised Edition, Butterwoerth-Heinemann, (1992).

[13]:W. Lowenstein, Amer. Mineral, 39, 92, (1954).

[14]: H.Lechert, H.Weyda, Synthesis of micro porous materials (1987)

[15] W.M. Meler, Molecular Sieves, Soc. of chem. Ind, Londres, 10, (1968).

[16] D.W. Breck, « Molecular Sieves Zeolite », Adv. chem. ser, 10, Amer. Chem. soc, Washington. DC 1, (1971).

[17] D.M. Ruthven, « Principles of adsorption and adsorption processes », Wiley Interscience, USA, (1984).

- [18] CH. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson. « Atlas of Zeolite Framework types », 5th Revised edition, Elsevier Science, (2001).
- [19] I. Claire, Fialips et al, Icarus, volume 178, 1st nov, 74- 83, (2005).
- [20] I.E. Maxwell, Stork W.H.J, in « Introduction to zeolite science and practice », van Bukkum H, Flanigen E.M, Jansen J.C (Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal, 58, 571- 630, (1991).
- [21] Dakporiave, A.P Chapple, D.M Clark, J Duyer, I.S Elliott and D.J Rawlance, « New Developments in zeolites science and technology proceeding », 7th Intern.Conf.tokyo, (1987).
- [22] P. M. M Blauwhoff, J. W Gosselink, E. P Kieffer, S. T Sie, et W. H. J Stork, « Catalysis And Zeolite: Fundamentals and Applications », Weitkamp J, and Puppe L, (Eds.), Springer, Berlin, p 564, (1999).
- [23] Z.Z. Gao, « Applied Catalysis », 121, (1996).
- [24] J.V Smith Mineral soc.Amer, Spee.Pap N° 1(1963).
- [25] W.Meller « Molecular sieves » chem.ind.London (1968).
- [26] DW breck W.G eversole KM Milton T.L Thomas (1956).
- [27] Engineering Data Book Volume II (2003).
- [28] D.W Breck « Zéolithes moléculaire sieves Johm Willy Ny (1974).
- [29] J.L Guth J.Caullet J.phys.chem p.83.155. (1968).
- [30] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus et I. Kiricsi, « Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials », Z. Konza and V. Tubac (Technical editors), Deca. Gen Ltd, Zseged, p.192, (1998).
- [31] D. G. Nolte, Application: US4982052, (1991).
- [32] J.Ciric, journal of colloid and interface science 28.2.315 (1968).
- [33] F. Benaliouche, Y Boucheffa, P Magnoux, « Evidence of molecular encumbrance during iso-alkanes adsorption on 5A zeolite », J. Soc. Alger. Chim, 13, 207-214, (2003).
- [34] O.Rouet thèse Dring and experimental study of a modified 13X-water adsorption. Mulhouse (1984).
- [35] O. Talu, J. Li, R. Kumar, P. M. Mathias, J. D. Moyer, Jr. et J. M. Schork, « Measurement and analysis of oxygen/nitrogen/ 5A-zeolite adsorption equilibria for air separation, Gas Separation and Purification », 10, 149- 159, (1996).
- [36] F.Remare, synthèse et activation des zéolithes de structure tome 5 (1989).
- [37] P. B. Venuto, « Organic catalysis over zeolites : a perspective on reaction paths within micropores, Microporous Materials », 2, 297- 411, (1994).

- [38] Précis de chimie générale et de la chimie minérale, 3^{ème} édition, 1974.
- [39] D.M. Ruthven, « Principles of adsorption and adsorption processes », Wiley Interscience, USA, (1984).
- [40] Mc Bain J.W, « The sorption of gases and vapors by solids », Rutledge and sons, London, (1932).
- [41] Louis Robert, Techniques de l'ingénieur, « Adsorption : Aspects théoriques », Génie de procédé, Opération unitaire, J 2730.
- [42] CH. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson. « Atlas of Zeolite Framework types », 5th revised edition, Elsevier Science, (2001).
- [43] Manuel opératoire séchage Volume IV. (1984)
- [44] FDS des Tamis moléculaire ; doc GL1Z, 2012
- [45] Manuel process Volume II. (1982)
- [46] Projet de contrat : fourniture des tamis moléculaire pour GL1Z, doc GL1Z, 2012
- [47] Procédure de perçage UOP France, doc GL1Z, 2009
- [48] PV de remplissage des tamis moléculaire du train 100 ; doc GL1Z ,2009
- [49] Procédure de remplissage des tamis moléculaire dans les sécheurs, doc GL1Z, 2007
- [50] Fiche technique des tamis moléculaire SLIPORITE 4A° UOP, Doc GL1Z, 2009
- [51] Registre d'analyse de la salle de contrôle à distance CCR de GL1Z, 2012
- [52] Formation d'ingénieur « Module déshydratation, dessicants », volume 27, (1993).
- [53] V. Gramlich, Z.M. Meier, « Crystal structure of hydrated NaA- Detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure », Zeitschrift für Kristallographie, 133, 134, (1971).
- [54] A. Feddag, Thèse de Magister, Oran, Algerie, « Etude de la synthèse et de l'échange ionique des zéolites du type X et Y Application à la réaction $\text{CO} + \text{H}_2$ », (1997).
- [55] Eberhart J.P, « Analyse Structurale et Chimique des Matériaux », Ed Dunod, (1989).
- [56] Nuffield, « X-Ray Diffraction Methods », Eds John Willey & Sons Inc, (1966).
- [57] D.H. Olson. J. Phys.chem, 74, 2758-2764, (1970).
- [58] M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, « Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites », (2001).
- [59] Sohn J.R, Decanio SJ, Lunsford J.H, « Determination of framework aluminium content in dealuminated Y-type zeolites : a comparison based on unit cell size and wavenumber of IR. bands », Zeolites, 6, 225- 227, (1986).

- [60] Flanigen E.M, « Structural analysis by infrared spectroscopy », in Rabo J.A. ed, Zeolite chemistry and catalysis, 80-117, (1976).
- [61] Khabtou. S, Chevreau. T, Lavalley. J.C, « Quantitative study of the distinct acidic hydroxyl groups contained in modified Y zeolites », Microporous Materials, 3, 133-148, (1994).
- [62] L.BELARBI , Thèse de magistère ,USTOran ,recyclage des matériaux de l'industrie pétrolière,2010
- [63] P.K.Dutta , B.D.Barco, J.phys.chem.92 (1988)
- [67] K.T.NO.D.H.Base, M.S.Jhon, J.phys.chem.90 (1987)
- [68] C.L Angell, J.phys.chem.77 222 (1973)
- [69] P.P K.Dutta, B.D.Barco, J.phys.chem.92
- [70] A.Miecznikowski, J.Hanuza, zeolithe 5 (1985)
- [71] P.K Dutta.D.C.Shieh, M.Puri,J.phys.chem.91 (1987)
- [72] P.Mcmillan, Am.Mineral.69 (1984)
- [73] W.P Griffith, J.chem.soc.A9(1969)
- [74] BELLOTTO M., GUALTIERI A., ARTIOLI G., CLARK S.M. Kinetics study of the kaolinite–mullite reaction sequence. I Kaolinite dehydroxylation. Physics and chemistry of minerals, 1995, vol. 20, p207-214.
- [75] TSANGARI-AKHOUAYRI S. Utilisation de l'analyse thermique à vitesse contrôlée pour l'étude cinétique de la thermolyse de la dolomite et de la kaolinite. Thèse. Marseille: Université de Provence–Aix Marseille I, 1989, 145p
- [76] STOCH L. Significance of structural factors in dehydroxylation of kaolinite polytypes. Journal of thermal analysis, 1984, vol. 29, p919-931.
- [77] HEIDE K., KLUGE G., HLAWATSCH V. Investigation of the reaction kinetics of consecutive reactions by TGA. Thermochimica Acta, 1980, vol. 36, p151-160.
- [78] Bogdan Harbuzaru, Thèse de doctorat, « Préparation de Structurants Organiques et Leur Engagement en Synthèse Hydrothermale de Zéolithes », (2003).
- [79] Paul Gabbott, « Principles and Applications of Thermal Analysis », (2008).
- [80] Wei-Ping Pan, Lawrence Judovits, « Techniques in Thermal Analysis », (2007).
- [81] World Health Organization, « Emerging issues in water and infectious diseases », (2003).
- [82] Jean Rodier , « L'analyse de l'eau ,Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer » 2009 –
- [83] Chantal Clavel-Monin , Physique Chimie , 2004

- [84] Impact de l'ammonium sur la santé et l'environnement, dossier thématique d'INERIS
- [86] Lauwerys. R, « Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles », 3ième édition, e. Masson, Paris, (1992).
- [87] F.L Slejeko, « Adsorption Technology », Marcel Dekker, New York, (1985).
- [88] M. Suzuki, « Adsorption Engineering », Elsevier, Amsterdam, (1990).
- [89] Techniques d'ingenieur, « Traitement des composés organiques volatils (COV) ».
- [90] Simgen. H, « Adsorption techniques for gas purification », AIP Conf. Proc, 785, 121-129,(2005).
- [91] W.W. Weber, W.J. Jr, « Physico Processes for Water Quality Control. New York, Wiley Interscience », (1972).
- [92] Damene. M, These de magister, « Etude de la synthese et de la desalumination d'une zeolithe de type Y Application a l'elimination des COV », (2007).
- [93] Chater. F, These de magister, « flexibilite de la coordination de l'aluminium dans les structure d'une zeolithe desaluminee et faisabilite de la realumination », (2010).
- [94] Barros, M.A.S.D, « Evaluation of the chromium exchange mechanism in zeolitic systems », Portuguese. Doctorate Thesis, PEQ/DEQ/UEM, Maringá, Brazi, (2003).
- [95] Sag. Y, Aktay. Y, « Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr ions by chitin in packed column reactor ». Process Biochemistry, 36, 1187, (2001).
- [96] Silva. E.A, Cossich. E.S, Tavares, C.R.G, Cardozo L.F, Guirardelo R, « Modeling of copper (II) biosorption by marine alga Sargassum sp. in fixed bed column », Process Biochemistry, 38, 791, (2002).
- [97] Noble. R.D, Terry. P.A, « Principles of Chemical Separations with Environmental Applications », Cambridge University Press, UK, (2004).
- [98] U. Forstner, « The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes », (M. Bernhard, F.E. Brinckmann and P.J. Sadler, eds.), p. 465,491, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1986).