

Élimination de métaux par adsorption en réacteur à membranes à lit mobile de particules et en réacteur lit fixe continu - Approche cinétique

Metal removal by adsorption on particles in a membrane moving-bed reactor and in a continuous packed bed reactor - Kinetic approach

V. Flores, F. Sutter and C. Cabassud

Volume 11, Number 2, 1998

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705305ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705305ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Flores, V., Sutter, F. & Cabassud, C. (1998). Élimination de métaux par adsorption en réacteur à membranes à lit mobile de particules et en réacteur lit fixe continu - Approche cinétique. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 11(2), 225–240. <https://doi.org/10.7202/705305ar>

Article abstract

Legislation in France and in Europe is becoming more rigorous for industrial fluid wastes, which is encouraging many industries to find a proper solution to their effluent problems and to include a complete wastewater treatment plant in their process. This paper focuses on effluents containing metallic compounds, which can be toxic. For Cu(II) the maximal allowed concentration is 1 mg/L. Many unit operations can be used to remove metal compounds from industrial waste waters, but the most widely used are scaling followed by settling and/or filtration, adsorption, solvent extraction and incineration. The main drawbacks encountered with these processes are:

1. a low yield,
2. high operating and investment costs,
3. sludge production.

This paper deals with a new unit operation to be included in a complete treatment line in place of adsorption, for removing metallic compounds. This new operation consists of a membrane moving bed reactor, which uses very fine dispersed adsorbent particles, so as to increase the particles' specific area. The particles are circulated with the water and separated from the treated water by an ultrafiltration hollow fibre or tubular membrane. The potential advantages of the process are the following: use of high specific area particles, production of a permeate without particles or suspended matter, no bed fouling (in comparison with fixed bed adsorption), continuous separation of metallic compounds and particles by the membrane. Moreover, we have chosen porous ion exchange resins as adsorbent particles, thus allowing a further continuous regeneration and recycling of the particles.

The aim of this first paper on this new reactor is to introduce a comparison between the performances of a conventional fixed bed reactor and those of the moving bed membrane reactor, for the removal of Cu(II) from pure water. The first step for this study consists of a characterization of the particles/metallic compounds interactions in terms of kinetic rates and adsorption isotherms. Ion exchange is here considered with a chemical engineering approach, as a heterogeneous liquid/solid reaction.

Experiments have been carried out in a thermostatted 1 litre stirred batch reactor. The solutions are prepared with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in demineralised water. Cu(II) concentrations are measured by spectro-colorimetry using the regulation T90022 from AFNOR. Particles are cationic ion exchange resins referenced as Mono C-350H. Their mean diameter (315 nm) is higher than the membrane pore diameter (0.01 mm). No membrane internal fouling will then occur during particle filtration. Moreover the particle diameter is lower than the inner diameter of the fibres to prevent plugging of the hollow fibre.

The adsorption isotherms have been determined at 21°C and the relevant Langmuir and Freundlich parameters are given in Table 2. The influence of stirring velocity and temperature in the reactor on the reaction rate has been studied. For stirring velocities above 100 rpm, the apparent reaction rate is independent of the stirring velocity. That means that the kinetic regime is obtained for stirring Reynolds numbers higher than 4700. The plot of $\ln k_{\text{app}}$ against T^{-1} , at a constant and high enough stirring velocity to prevent external diffusion limitations, shows two linear areas:

- under 60°C, the kinetic regime is obtained, thus allowing the determination of the reaction activation energy (given in Table 3);
- above 60°C, the internal diffusion is limiting.

In the kinetic controlled area, the reaction was found to be first-order and the rate constant expressed by mass of particles is $k_{\text{app}} = 0.03721 \text{ l.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ at 21 °C.

Using the kinetic data, it is possible to design and to compare the characteristics of a fixed bed reactor and a moving bed reactor, which would have the same conversion rate (95 %), for the same effluent flow rate to treat (5 m³/h). As a first approximation, we consider operating conditions inducing a kinetic regime. We also consider that the reaction mostly takes place at the particle surface. This assumption allows one to obtain the reaction rate expressed by particle's area for any particle size. At 21 °C, the previously defined reaction rate is $k = 4.43 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s.m}^2$. The expression of the conversion rate as a function of k_s , the reaction volume and the particle diameter is obtained for each reactor from the mass balance written in terms of Cu(II). The pressure drop expression is also given for the reactors. In the case of the moving bed reactor the increase of dynamic viscosity induced by the presence of particles has been taken into account. For each reactor, a solid retention, particle diameter and fluid velocity corresponding to values widely used industrially have been chosen (see Table 4). For the membrane reactor, we consider hollow fibres with 0.93 mm inner diameter, 1.2 m length and a total filtration area of 50 m² per module. Calculations have been done for two limit values of the permeation flux: 50 and 100 l/h.m².

A comparison of the two reactors is given in Table 5, which demonstrates the interest of the moving-bed reactor, as it allows one to reduce the volume of adsorbent particles by a factor 4. This result is linked to the high specific surface of the fine dispersed particles. The membrane reactor also induces a high reduction of the pressure drop (by a factor 40) and of the energy consumption (from 4.7 for a one-module plant to 2.6 for a two-module plant).

These promising results are encouraging to continue the research on this process with the aim to optimize it. Further studies will include:

- comparison of different adsorbent particles and choice of the best available;
- validation of this preliminary simulation by experiments on a pilot plant, with synthetic and then industrial waters;
- integration of this unit operation in a complete treatment plant.

Élimination de métaux par adsorption en réacteur à membranes à lit mobile de particules et en réacteur lit fixe continu – Approche cinétique

Metal removal by adsorption on particles in a membrane moving-bed reactor and in a continuous packed bed reactor – Kinetic approach

V. FLORES, F. SUTTER et C. CABASSUD*

Reçu le 12 mai 1997, accepté le 12 décembre 1997**.

SUMMARY

Legislation in France and in Europe is becoming more rigorous for industrial fluid wastes, which is encouraging many industries to find a proper solution to their effluent problems and to include a complete wastewater treatment plant in their process. This paper focuses on effluents containing metallic compounds, which can be toxic. For Cu(II) the maximal allowed concentration is 1 mg/L. Many unit operations can be used to remove metal compounds from industrial waste waters, but the most widely used are scaling followed by settling and/or filtration, adsorption, solvent extraction and incineration. The main drawbacks encountered with these processes are: (i) a low yield, (ii) high operating and investment costs, and (iii) sludge production. This paper deals with a new unit operation to be included in a complete treatment line in place of adsorption, for removing metallic compounds. This new operation consists in a membrane moving bed reactor, which uses very fine dispersed adsorbent particles, so as to increase the particles' specific area. The particles are circulated with the water and separated from the treated water by an ultrafiltration hollow fibre or tubular membrane. The potential advantages of the process are the following: use of high specific area particles, production of a permeate without particles or suspended matter, no bed fouling (in comparison with fixed bed adsorption), continuous separation of metallic compounds and particles by the membrane. Moreover, we have chosen porous ion exchange resins as adsorbent particles, thus allowing a further continuous regeneration and recycling of the particles. The aim of this first paper on this new reactor is to introduce a comparison between the performances of a conventional fixed bed reactor and those of the moving bed membrane reactor, for the removal of Cu(II) from pure water. The first step for this study consists in a characterisa-

Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement, Département Génie des Procédés Industriels, Institut National des Sciences Appliquées. Complexe Scientifique de Rangueil, 31077 Toulouse, cedex, France.

Communication présentée au Colloque International du GRUTTEE, les 19 et 20 mars 1997 à Rennes.

* Correspondance.

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 décembre 1998.

tion of the particles/metallic compounds interactions in terms of kinetic rates and adsorption isotherms. Ion exchange is here considered with a chemical engineering approach, as a heterogeneous liquid/solid reaction. Experiments have been carried out in a thermostated 1 litre stirred batch reactor. The solutions are prepared with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in demineralised water. Cu(II) concentrations are measured by spectro-colorimetry using the regulation T90022 from AFNOR. Particles are cationic ion exchange resins referenced as Mono C-350H. Their mean diameter ($315 \mu\text{m}$) is higher than the membrane pore diameter ($0.01 \mu\text{m}$). No membrane internal fouling will then occur during particle filtration. Moreover the particle diameter is lower than the inner diameter of the fibres to prevent plugging of the hollow fibre. The adsorption isotherms have been determined at 21°C and the relevant Langmuir and Freundlich parameters are given in Table 2. The influence of stirring velocity and temperature in the reactor on the reaction rate has been studied. For stirring velocities above 100 rpm, the apparent reaction rate is independent on the stirring velocity. That means that the kinetic regime is obtained for stirring Reynolds numbers higher than 4700. The plot of $\text{Ln}k_{\text{wapp}}$ against T^{-1} , at a constant and high enough stirring velocity to prevent external diffusion limitations, shows two linear areas:

- under 60°C , the kinetic regime is obtained, thus allowing the determination of the reaction activation energy (given in Table 3);
- above 60°C , the internal diffusion is limiting.

In the kinetic controlled area, the reaction was found to be first-order and the rate constant expressed by mass of particles is $k_{\text{wapp}} = 0.03721 \text{ Lg}_{\text{rés}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ at 21°C . Using the kinetic data, it is possible to design and to compare the characteristics of a fixed bed reactor and a moving bed reactor, which would have the same conversion rate (95%), for the same effluent flow rate to treat ($5 \text{ m}^3/\text{h}$). As a first approximation, we consider operating conditions inducing a kinetic regime. We also consider that the reaction mostly takes place at the particle surface. This assumption allows one to obtain the reaction rate expressed by particle's area for any particle size. At 21°C , the previously defined reaction rate is $k_s = 4.43 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$. The expression of the conversion rate as a function of k_s , the reaction volume and the particle diameter is obtained for each reactor from the mass balance written in terms of Cu(II) . The pressure drop expression is also given for the reactors. In the case of the moving bed reactor the increase of dynamic viscosity induced by the presence of particles has been taken into account. For each reactor, a solid retention, particle diameter and fluid velocity corresponding to values widely used industrially have been chosen (see Table 4). For the membrane reactor, we consider hollow fibres with 0.93 mm inner diameter, 1.2 m length and a total filtration area of 50 m^2 per module. Calculations have been done for two limit values of the permeation flux: 50 and $100 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2$. A comparison of the two reactors is given in Table 5, which demonstrates the interest of the moving-bed reactor, as it allows one to reduce the volume of adsorbent particles by a factor 4. This result is linked to the high specific surface of the fine dispersed particles. The membrane reactor also induces a high reduction of the pressure drop (by a factor 40) and of the energy consumption (from 4.7 for a one-module plant to 2.6 for a two-modules plant). These promising results are encouraging to continue the research on this process with the aim to optimize it. Further studies will include:

- comparison of different adsorbent particles and choice of the best available;
- validation of this preliminary simulation by experiments on a pilot plant, with synthetic and then industrial waters;
- integration of this unit operation in a complete treatment plant.

Key-words: *metallic compounds, Cu(II), adsorption, kinetic study, closed stirred reactor, continuous fixed bed reactor, ultrafiltration membranes, membrane reactor, industrial waste waters.*

RÉSUMÉ

Ce travail propose un nouveau procédé d'élimination du Cu^{2+} par adsorption sur des résines échangeuses d'ions poreuses, mises en œuvre dans un réacteur à membrane à lit mobile de particules. Ce procédé a été étudié sur le plan cinétique pour des solutions synthétiques de $\text{Cu}(\text{II})$ dans de l'eau. L'application visée à moyen terme est l'intégration de cette opération unitaire dans une filière de traitement complète des effluents industriels liquides. L'étude cinétique a été réalisée avec une résine cationique forte Mono C-350H en réacteur agité fermé et thermostaté. Les isothermes d'adsorption ont été établies à 21 °C et les paramètres de Langmuir et de Freundlich ont été calculés. Une étude de l'influence de la vitesse d'agitation et de la température sur la vitesse réactionnelle apparente a permis de déterminer la zone opératoire correspondant à un régime cinétique. Ce régime est obtenu pour un Reynolds d'agitation supérieur à 4 700 et une température inférieure à 60 °C. Dans ces conditions, l'ordre de la réaction par rapport au Cu^{2+} est de un et la constante cinétique exprimée par unité de masse de particules est $k_{\text{wapp}} = 0,03721 \text{ L}_{\text{grés}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ à 21 °C. L'énergie d'activation de la réaction a également été déterminée. Par ailleurs, en s'appuyant sur les résultats de l'étude cinétique, les premiers éléments de comparaison d'un réacteur classique à lit fixe et d'un réacteur original à membranes à lit de particules sont présentés. Pour le même débit à traiter, en fixant dans les deux cas un taux de conversion objectif de 95 %, le nouveau procédé permettant d'utiliser des particules de plus faible diamètre conduit à une réduction du volume de particules réactives d'un facteur 4, de la puissance énergétique à fournir au système d'un facteur 3 à 5. Les performances prometteuses de ce procédé restent à valider lors d'une étude pilote.

Mots clés : métaux, $\text{Cu}(\text{II})$, adsorption, cinétique, réacteur agité fermé, réacteur lit fixe continu, membranes d'ultrafiltration, réacteur à membrane, eaux industrielles.

1 – INTRODUCTION

L'augmentation de la demande en eau et l'évolution de la législation sur les rejets nécessitent le développement de nouveaux procédés de traitement des eaux polluées par des produits industriels. Le problème se pose en particulier pour les eaux chargées en métaux dont les traces sont très nuisibles car toxiques. Depuis 1993, la législation en vigueur en France impose des teneurs limites en métaux dans les rejets (Arrêté du 1^{er} mars 1993). Pour le $\text{Cu}(\text{II})$ la valeur limite est de 1 mg/L.

Pour respecter la législation, les entreprises doivent inclure dans leurs installations des chaînes complètes de traitement des effluents. Une ou plusieurs des opérations unitaires suivantes peuvent être mises en œuvre : précipitation chimique (par ajout d'hydroxydes, carbonates, sulfures ou silicates...), décantation, filtration, adsorption sur matériaux organiques ou minéraux (charbon, argiles...), échange ionique, procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, ultra ou microfiltration), extraction par solvant, traitements des boues générées (filtration sur presse, centrifugation, évaporation, incinération, vitrification).

Les opérations qui sont actuellement utilisées industriellement pour contribuer à l'élimination des métaux sont essentiellement la précipitation suivie d'une décantation et/ou d'une filtration, l'adsorption sur charbon actif, l'extraction par solvant et l'incinération (TUCKER, 1992 ; FABIANI, 1989). En terme d'élimination

des métaux, ces procédés présentent les inconvénients suivants (TUCKER, 1992 ; FANE, 1992) :

- un faible rendement,
- des coûts élevés d'investissement et de fonctionnement,
- une forte production de boues.

En ce qui concerne l'adsorption, les limitations des procédés qui font appel à des réacteurs à lit fixe de particules sont le colmatage du lit par les particules en suspension et l'existence d'une perte de charge d'autant plus grande que les particules utilisées sont petites. La taille des particules est choisie en prenant en compte un compromis entre l'efficacité du procédé en terme de taux de conversion et la perte de charge. Le diamètre moyen des particules est généralement compris entre 1 et 5 mm.

Pour pallier à ces inconvénients, de nombreux auteurs ont étudié des procédés à membranes pour la séparation des métaux lourds. Les procédés proposés font appel à un couplage complexation des ions métalliques et ultrafiltration pour la séparation des complexes formés (FANE, 1992 ; RUMEAU, 1992 ; HUANG, 1994 ; FRAVAL, 1996). Dans le cadre de cette étude on propose un nouveau type de procédé d'épuration des eaux chargées en métaux : le réacteur à membrane à particules mobiles. Ce procédé repose sur l'utilisation de particules adsorbantes de type échangeurs d'ions. Ce procédé sera ultérieurement intégré dans une chaîne de traitement complète des effluents.

Pour augmenter l'efficacité du procédé par rapport à un réacteur à lit fixe il faut s'orienter sur la mise en œuvre de particules de grande surface spécifique. Pour limiter les pertes de charge et le colmatage éventuel d'un lit fixe, les particules sont mises en mouvement par le fluide. Le réacteur proposé est donc un réacteur à particules mobiles. La rétention des particules dans le réacteur est assurée par une membrane située dans un module de filtration (*figure 1b*). Les avantages potentiels de ce procédé sont multiples (SUTTER, 1995) : utilisation de microparticules qui garantissent une surface spécifique élevée, obtention d'un perméat exempt de particules et de matières en suspension, pas de colmatage du lit, séparation en continu des métaux lourds et des particules par la membrane. De plus, l'utilisation de résines échangeuses d'ions permet d'envisager la possibilité de régénérer et de recycler les particules, ce qui est beaucoup plus problématique avec des adsorbants type charbon actif ou zéolithes. La mise au point de la régénération fera l'objet d'une étude future.

Cette étude est centrée sur l'élimination par adsorption de Cu(II) sur des particules échangeuses d'ions finement dispersées, poreuses, du commerce. Ces particules ne sont pas spécifiques du cuivre. D'autres ions bivalents et de nombreux métaux lourds présents dans les effluents industriels seront des compétiteurs du cuivre. L'un des objectifs de cette publication est de fournir une première comparaison des caractéristiques d'un réacteur classique à lit fixe de particules (*figure 1a*) et d'un réacteur à lit mobile des particules (*figure 1b*) qui permettraient d'obtenir un même taux de conversion sur le cuivre considéré isolément. Les effets de compétitions possibles ne sont donc pas pris en compte dans cette étude. La comparaison des deux types de réacteurs nécessite de disposer des constantes cinétiques caractérisant la fixation du cuivre sur les particules. Nous avons choisi de traiter l'échange d'ions avec une approche génie des procédés globale, c'est-à-dire en la considérant plus généralement comme une réaction hétérogène. Dans un premier temps, les isothermes et les lois cinétiques

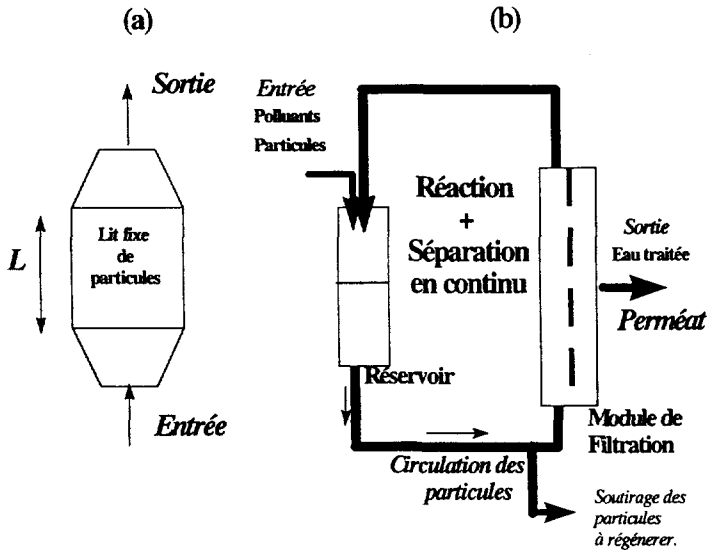


Figure 1 a) Réacteur à lit fixe de particules. b) Réacteur à lit mobile des particules.
 a) Fixed bed reactor. b) Moving bed reactor.

d'adsorption du métal sur les particules sont déterminées en fonction des conditions opératoires dans un réacteur fermé parfaitement agité. Les zones opératoires de régime cinétique, diffusionnel interne et diffusionnel externe sont identifiées, ce qui permet d'atteindre les constantes cinétiques vraies.

2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Dispositif expérimental

L'étude cinétique a été réalisée dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté, présenté figure 2.

Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur agité de capacité 1000 mL ($H = 13,5$ cm, $D = 10$ cm) et thermostaté (Thermostat W.G.W. Lauda). L'agitation du réacteur est réalisée grâce à un agitateur mécanique (Servodyne Mixer Head model 50000-15), muni d'un régulateur permettant de régler la vitesse d'agitation de 0 à 180 tours/min (Servodyne Bioblock Scientific 85765). Le mobile d'agitation utilisé est un mobile à flux mixte constitué de six pales inclinées à 45° , de diamètre 5,3 cm. Le pH est mesuré par un pH-mètre (Microprocesseur pH Meter, 539 W.T.W). La température est mesurée avec un capteur de température. Au cours du temps, des échantillons de la solution sont prélevés à l'aide d'une pipette de 1 mL. Le dosage du Cu(II) est effectué par spectro-colorimétrie selon la méthode AFNOR n° T 90022.

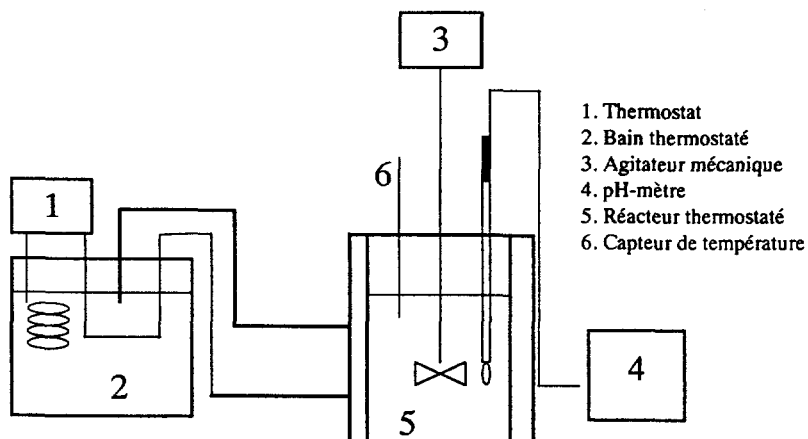


Figure 2 Réacteur fermé, agité et thermostaté.
Thermostatted batch stirred reactor.

2.2 Solutions et Réactifs

Les expériences ont été réalisées avec des solutions de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PRO-LABO Réf. 23174.290) à des concentrations de l'ordre de 200 mg/L. L'eau utilisée pour préparer les solutions est de l'eau du réseau déminéralisée. Elle présente un pH voisin de 6,5 et un titre hydrotimétrique total de 0,1 à 0,5°F.

La résine utilisée dans cette étude est de type gel (polystyrène/divinylbenzène) et l'ensemble des propriétés fournies par le fabricant sont présentées dans le tableau 1.

Les particules ont été choisies avec une taille largement supérieure ($d_p = 315 \mu\text{m}$) au diamètre des pores de membranes d'ultrafiltration (de l'ordre de $0,01 \mu\text{m}$), de manière à éviter le colmatage interne des membranes (les particules vont constituer un dépôt en surface uniquement). De plus, le diamètre des particules est inférieur au diamètre interne des fibres creuses ($0,93 \text{ mm}$), ce qui permet leur circulation sans obstruction du canal interne des fibres.

Tableau 1 Caractéristiques de la résine échangeuse d'ions Mono C-350H.

Table 1 *Properties of the ion exchange resin Mono C-350H.*

Résine cationique acide forte	
Nom	Dowex Monosphère C 350-H
Ion libéré	Proton H^+
Groupe fonctionnel	RSO_3^-
Matrice	Gel de Polystyrène - Divinylbenzène
Capacité	2,4 meq/g minimum
Teneur en eau	46-53 %
Plage de pH d'utilisation	0-14
Diamètre de particules μm	315

3 – CARACTÉRISATION DE LA RÉACTION D'ADSORPTION DU Cu^{2+} SUR LES RÉSINES

3.1 Détermination des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent être décrites par la loi de Langmuir ou par la loi de Freundlich qui permettent de relier la masse de Cu^{2+} fixée, notée X , par unité de masse de résine ($M_{\text{rés}}$) à la concentration en Cu^{2+} dans la solution à l'équilibre, notée C_e .

$$\text{Loi de Langmuir} \quad \frac{C_e}{X/M_{\text{rés}}} = \frac{1}{X/M_{\text{rés}}} \cdot C_e + \frac{1}{b(X/M_{\text{rés}})_0} \quad (1)$$

$$\text{Loi de Freundlich} \quad X/M_{\text{rés}} = K_f(C_e)^{1/n} \quad (2)$$

où :

$X/M_{\text{rés}}$ masse de Cu^{2+} adsorbé par masse de résine [mg/L g_{rés}]

C_e Cu^{2+} à l'équilibre

n, K_f Constantes de Freundlich

Les isothermes d'adsorption sont établies à 21 °C. Les paramètres de Langmuir et de Freundlich obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich de la résine cationique C-350H.

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for a C-350H cationic resin.

Conditions opératoires	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	b	$[X/M_{\text{rés}}]_0$	K_f	K_f	n	
	L/mg	mg/g	meq/g	mg/g	meq/g	
	-1,86	131,58	4,14	117,19	3,69	29,68

3.2 Détermination de l'ordre de la réaction

La détermination de l'ordre apparent de réaction a été réalisée avec une concentration initiale en Cu(II) de 150, 200 et 250 mg/L, une masse de résine en suspension de 1,02 g/L (4,225 meq/L), une vitesse d'agitation de 178 tours/min, et une température de 21 °C.

Dans un réacteur agité fermé, le bilan de matière sur le Cu(II) s'écrit :

$$-r_{V \text{ app}} = \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} \quad (3)$$

Soit, dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 :

$$-k_{V \text{ app}} [\text{Cu}^{2+}] = \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} \quad (4)$$

où :

$r_{V \text{ app}}$ est la vitesse d'adsorption du Cu^{2+} rapportée au volume réactionnel,

$k_{V \text{ app}}$ est la constante cinétique correspondante pour une cinétique d'ordre 1.

On doit alors obtenir une relation linéaire entre $\ln[\text{Cu}^{2+}]$ et t . D'après la figure 3, la vitesse d'adsorption de $[\text{Cu}^{2+}]$ sur la résine Mono C-350 est bien d'ordre 1 en $[\text{Cu}^{2+}]$. Il a de plus été vérifié que la constante cinétique apparente est indépendante de la concentration initiale en cuivre.

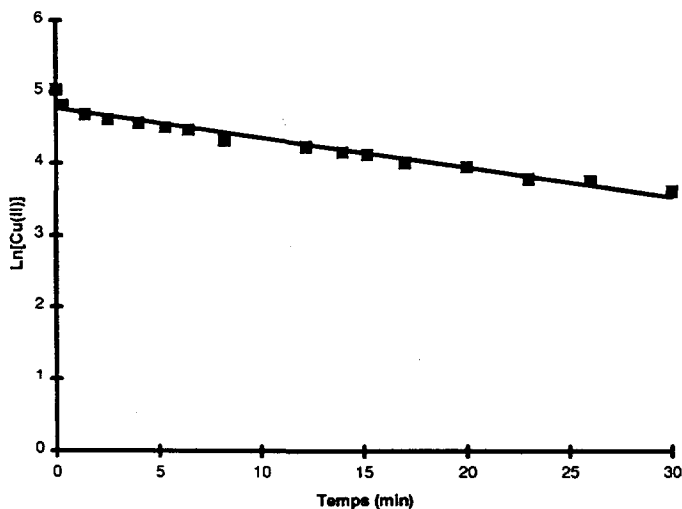


Figure 3 Relation du 1^{er} ordre entre Cu(II) et le temps.
 $\text{Cu(II)}_0 = 150 \text{ mg/L}$, $M_{\text{rés}} = 1,02 \text{ g/L}$, $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$, Vitesse d'agitation = 178 t/min.

First-order relationship between Cu(II) and time.

$\text{Cu(II)}_0 = 150 \text{ mg/L}$, $M_{\text{rés}} = 1.02 \text{ g/L}$, $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring velocity = 178 rpm.

3.3 Détermination du domaine limité par la diffusion externe

Les expériences réalisées avec 1 g/L de résine, avec une concentration initiale en Cu(II) de 200 mg/L, une température de 21 °C, et pour une gamme de vitesse d'agitation entre 60 et 180 tours/min mettent en évidence l'existence de deux domaines cinétiques (figure 4).

Lorsque la vitesse d'agitation est inférieure à 80 tours/min, la constante de vitesse apparente $k_{W \text{ app}}$ varie en fonction de la vitesse d'agitation, et est inférieure à la constante cinétique vraie. Le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion externe qui est limitante. C'est le régime diffusionnel externe.

Lorsque la vitesse d'agitation est supérieure à 100 tours/min, la constante cinétique apparente $k_{W \text{ app}}$ est indépendante de la vitesse d'agitation. Le processus d'adsorption est contrôlé par la cinétique réactionnelle. C'est le régime chimique, qui permet d'atteindre la constante cinétique vraie. On obtient alors une constante k_{Vr} de $0,0372 \text{ min}^{-1}$, et une constante par unité de masse de particule $k_{W \text{ app}}$ de $0,0372 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

3.4 Détermination du domaine limité par la diffusion interne

Pour déterminer la zone de limitation interne, la vitesse d'agitation dans le réacteur a été fixée à 178 tours/min, ce qui permet de s'affranchir des limitations

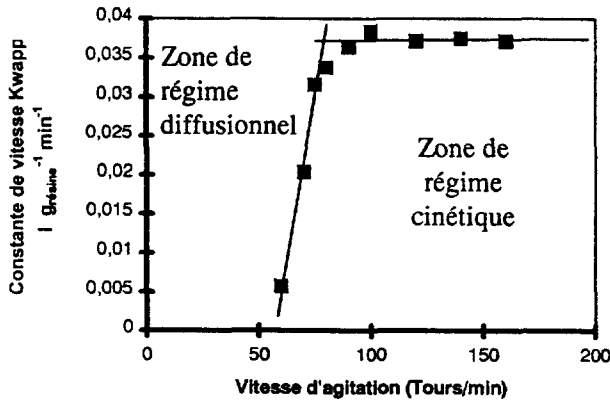


Figure 4 Délimitation des deux régimes (cinétiques et diffusionnel) par variation de la vitesse d'agitation à T = 21 °C, Cu(II)₀ = 200 mg/L, M_{rés} = 1 g.
Determination of the two operating regimes using variation of the stirring velocity, T = 21 °C, Cu(II)₀ = 200 mg/L, M_{rés} = 1 g.

diffusionnelles externes. Les seuls régimes possibles sont alors le régime cinétique et le régime de diffusion interne. Les manipulations ont été réalisées à différentes températures entre 23 et 77 °C.

La constante cinétique apparente dépend de la température T. La figure 5 présente l'évolution de Ln k_{w app} en fonction de T⁻¹ qui permet d'identifier l'énergie d'activation de la réaction selon la loi d'Arrhénius :

$$k_{wapp} = k_{wapp0} e^{-(Ea/RT)} \tag{5}$$

Soit,

$$\ln k_{wapp} = \ln k_{wapp0} - \frac{Ea}{RT} \tag{6}$$

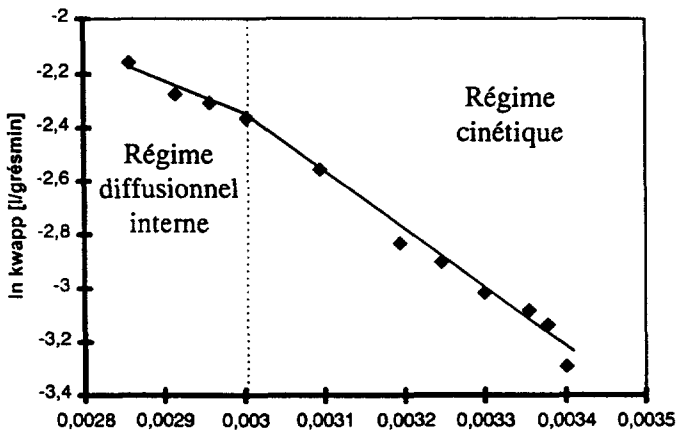


Figure 5 Détermination des régimes cinétique et diffusionnel interne.
Determination of kinetic and internal diffusion regimes.

La figure 5 permet d'observer que la pente de la droite $\ln k_{w \text{ app}} = f(T^{-1})$ est différente dans deux domaines de température :

- La droite obtenue aux basses températures ($T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$) correspond au régime cinétique. Elle permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption E_a et le facteur de fréquence $k_{w \text{ app}0}$ (tableau 3).
- La droite obtenue pour $T > 60 \text{ }^\circ\text{C}$, correspond au domaine de limitation par la diffusion interne. La droite obtenue présente une pente égale à $-E_a/2R$.

Si on se place dans le domaine cinétique, défini par $T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$ et $V_{\text{agitation}} > 100$ tours/min, soit en l'absence de limitation diffusionnelle, il est possible d'atteindre la loi cinétique réactionnelle selon l'expression suivante :

$$r_{w \text{ app}} = k_{w \text{ app}0} e^{-\frac{E_a}{RT}} [\text{Cu}^{2+}] \quad (7)$$

avec les valeurs de $k_{w \text{ app}0}$ et de E_a définies précédemment (tableau 3).

Tableau 3 Énergie d'activation et facteur de fréquence de la réaction.

Table 3 Activation energy and frequency factor for the reaction.

Énergie d'activation E_a	17 916 J mol ⁻¹
Facteur de fréquence $k_{w \text{ app}0}$	60,24 l.g _{rés} ⁻¹ min ⁻¹

4 - COMPARAISON D'UN RÉACTEUR À LIT FIXE AVEC UN RÉACTEUR À LIT MOBILE DES PARTICULES

À partir des données cinétiques, il est possible de dimensionner et de comparer les caractéristiques d'un réacteur à lit fixe et d'un réacteur à lit des particules circulantes, qui présenteraient le même taux de conversion du Cu^{2+} . On choisit de fixer un taux de conversion de 95 %.

En première approximation, on se place dans un domaine opératoire dans lequel on peut s'affranchir de la prise en compte des limitations diffusionnelles externe et interne. On considère également que la réaction a lieu à la surface externe des particules. La vitesse réactionnelle ne dépend alors que de la surface développée par les particules. On choisit donc de raisonner à partir de la vitesse réactionnelle rapportée à la surface des particules r_s (en mol.s⁻¹ m⁻²).

Pour une cinétique d'ordre 1,

$$r_s = k_s [\text{Cu}^{2+}] \quad (8)$$

k_s est caractéristique de la réaction et indépendante du diamètre d_p des particules. La relation entre k_w et k_s est la suivante :

$$k_s = k_{w \text{ app}} \rho_p \frac{d_p}{6} \quad (9)$$

À une température de 21 °C, d'après le tableau 3 et les équations (7) et (9) on obtient, à partir d'un diamètre moyen de particules de 314 μm, $k_s = 4,43 \cdot 10^{-5}$ m³/s.m² de particules.

4.1 Analyse du Réacteur à Lit fixe

4.1.1 Expression du taux de conversion

Bilan de matière

Le bilan de matière en régime permanent pour ce réacteur piston est effectué sur un volume réactionnel élémentaire contenant un volume élémentaire de particule (figure 6). La surface de particule disponible pour l'adsorption dans le volume est notée dS_{part} . Le bilan de matière est le suivant :

$$d(QC_A) = -r_s dS_{\text{part}} = -r_s (1-\epsilon) dS \quad (10)$$

$$QdC = -k_s(C)a_s dV \quad (11)$$

Soit l'équation différentielle suivante qui relie le taux de conversion X_C à dz .

$$\frac{dX_C}{1-X_C} = \frac{k_s}{Q} a_s S dz = \frac{k_s}{Q} \frac{6}{dp} (1-\epsilon) S dz \quad (12)$$

Soit après intégration sur la longueur L du lit fixe.

$$1 - X_f = e^{-\frac{k_s 6 dp (1-\epsilon) L}{u_0 dp}} \quad (13)$$

où :

a_s = surface de particule/volume de réacteur = $6(1-\epsilon)/dp$.

$(1-\epsilon)$ = volume de particule/volume de réacteur.

dp = diamètre de la particule.

u_0 = vitesse du fluide en fût vide.

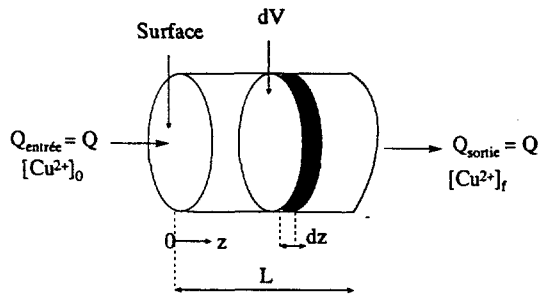


Figure 6 Réacteur piston.
Plug flow reactor.

4.1.2 Expression de la perte de charge

La perte de charge est un facteur important à prendre en compte lors du dimensionnement du réacteur. La perte de charge est fonction de la taille des particules, des caractéristiques du lit et de la vitesse du fluide. Elle est calculée en utilisant l'équation d'Ergun :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 u_0 \mu (1-\epsilon)^2}{dp^2 \epsilon^3} + \frac{1.75 \rho u_0^2 (1-\epsilon)}{dp \epsilon^3} \quad (14)$$

4.2 Analyse d'un réacteur à lit mobile de particules

4.2.1 Expression du taux de conversion

Le réacteur à lit mobile peut être considéré comme un réacteur parfaitement agité continu (figure 7).

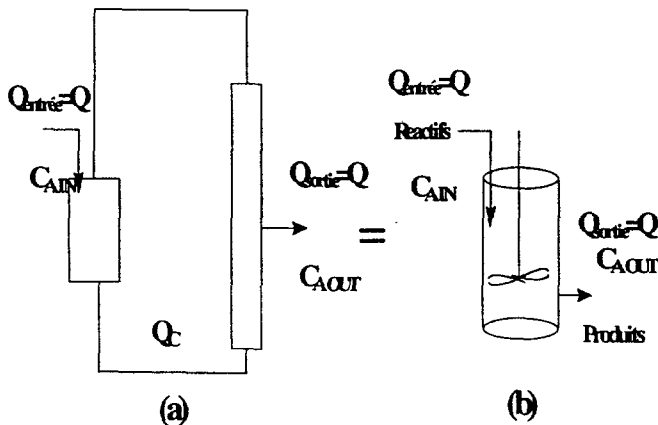


Figure 7 a) Réacteur à lit mobile de particules. b) Réacteur agité continu.
a) Moving bed of particles reactor. b) CSTR.

Bilan de matière

Le bilan de matière en régime permanent sur le réacteur est le suivant :

$$QC_{\text{AIN}} - r_s S_{\text{part}} = QC_{\text{AOUT}} \quad (15)$$

La surface totale de particules dans le réacteur de volume réactionnel V_R est :

$$S_{\text{part}} = a_s V_R = \frac{6}{dp} (1 - \varepsilon) V_R \quad (16)$$

L'équation (14) devient alors :

$$-k_s C_{\text{AOUT}} \frac{6}{dp} (1 - \varepsilon) V_R = Q(C_{\text{AOUT}} - C_{\text{AIN}}) \quad (17)$$

Soit l'expression du taux de conversion X_f , défini par

$$X_f = \frac{C_{\text{AIN}} - C_{\text{AOUT}}}{C_{\text{AIN}}}$$

$$-k_s \frac{6}{dp} (1 - \varepsilon) V_R = \frac{X_f}{1 - X_f} \quad (18)$$

4.2.2 Expression de la perte de charge

La perte de charge dans le réacteur est due principalement à la circulation du mélange réactionnel dans les modules de filtration. Les modules de filtration retenus pour cette étude sont des modules fibres creuses constitués de n tubes de diamètre interne D , disposés en parallèle.

Pour limiter le dépôt de particules à la surface des membranes et améliorer le transfert de matière à travers les membranes, on utilise une circulation du fluide à un débit Q_C qui impose une vitesse moyenne u_C à l'intérieur des membranes.

La perte de charge due à la circulation dans le réacteur en régime laminaire découle alors de la loi de Hagen Poiseuille dans laquelle on considère la viscosité du fluide équivalent à la suspension de particules selon la loi d'Einstein soit,

$$\Delta P = \frac{32\mu_s L u_C}{b^2} = \frac{32\mu_s L Q_C}{D^2 (\pi D^2 / 4)} = \frac{128\mu_s L Q_C}{\pi D^4} \quad (19)$$

$$\mu_s = \mu(1 + 2,5\alpha) \quad (20)$$

où α est la rétention solide définie par

$$\alpha = \frac{\text{volume.solide}}{\text{volume.total}}$$

4.3 Caractéristiques des deux réacteurs dimensionnés pour obtenir le même taux de conversion

Pour comparer les caractéristiques d'un réacteur à lit fixe et d'un réacteur à particules mobiles, on prend en compte pour les deux réacteurs un taux de conversion identique, égal à $X_f = 0,95$, un débit d'effluent à traiter Q de $5 \text{ m}^3/\text{h}$, et une constante de vitesse vraie k_s de $4,43 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2_{\text{part}}$ à $21 \text{ }^\circ\text{C}$, conformément aux résultats de l'étude cinétique. On choisit pour chaque réacteur un taux de vide, un diamètre de particules et une vitesse de circulation employés couramment dans un réacteur lit fixe et dans un réacteur agité type lit fluidisé par exemple (tableau 4).

Tableau 4 Caractéristiques des réacteurs prises en compte pour le dimensionnement.

Table 4 Reactor properties considered for reactor design.

Paramètres et caractéristiques	Réacteur à lit fixe de particules	Réacteur à lit mobile de particules
Taux de vide du réacteur	0,4	0,8
Diamètre des particules d_p [m]	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Vitesse de circulation [m/s]	0,2	1

Pour le réacteur à lit mobile de particules, la vitesse de circulation dans les membranes est fixée à 1 m/s . On considère des fibres creuses de diamètre interne $0,93 \text{ mm}$, de longueur $1,20 \text{ m}$, assemblées en module de surface filtrante globale de 50 m^2 . Les résultats sont présentés dans le tableau 4 pour deux valeurs du flux de perméat : 50 et $100 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2$, la première valeur représentant la valeur minimale du flux accessible sur ce type de module avec des particules de résine. Suivant l'hypothèse prise sur le flux, respectivement deux modules de filtration en parallèle, ou un seul module, suffisent à traiter l'ensemble de l'effluent.

La longueur du réacteur lit fixe et donc son volume sont calculés à partir de l'équation (13). Les caractéristiques du lit permettent de déterminer le volume de particules dans le réacteur. La perte de charge est calculée en utilisant l'équation (14). Le volume réactionnel du réacteur à lit mobile découle de l'équation (18) et la perte de charge de l'équation (19).

Le tableau 5 compare les deux réacteurs et met en évidence certains des intérêts du réacteur à lit mobile de particules par rapport à un réacteur d'adsorption classique à lit fixe. Le réacteur à lit mobile de particules permet de traiter le même débit d'effluent avec le même taux de conversion en divisant le volume de particules réactives à utiliser par environ 4. Il permet également une forte diminution de la perte de charge et de la puissance à fournir au fluide. Cette dernière est diminuée d'un facteur 4,7 dans le cas d'une installation à un module et d'un facteur 2,6 pour une installation à deux modules.

Tableau 5 Fonctionnement des deux réacteurs ($X_f = 0,95$; $Q = 5 \text{ m}^3/\text{h}$).

Table 5 Operation of the two reactors ($X_f = 0.95$; $Q = 5 \text{ m}^3/\text{h}$).

	Réacteur à lit fixe	Réacteur à lit mobile $Q_p = 100 \text{ L/h.m}^2$ 1 module	Réacteur à lit mobile $Q_p = 50 \text{ L/h.m}^2$ 2 modules
Volume réactionnel $V_R \text{ [m}^3\text{]}$	0,130	0,099	0,099
Volume de particules $V_{part} \text{ [m}^3\text{]}$	0,0782	0,0198	0,0198
Hauteur du lit (m)	18,78	–	–
Perte de charge (Pa)	$25,9 \cdot 10^5$	$6,66 \cdot 10^4$	$6,66 \cdot 10^4$
Puissance à fournir au fluide* (W)	3 597	766	1 393

* La puissance à fournir au fluide prend en compte la circulation du fluide dans le réacteur (lit fixe ou membrane) et la perméation à travers les membranes.

Le faible volume de particules est lié à l'utilisation de particules finement divisées ($d_p = 200 \mu\text{m}$), présentant une grande surface spécifique. De telles particules ne peuvent être employées dans un réacteur à lit fixe. En effet, la hauteur du lit fixe utilisé pourrait alors être réduite à 0,75 m, mais la perte de charge dans ce lit représenterait $5,6 \cdot 10^6 \text{ Pa}$, ce qui n'est pas envisageable industriellement pour des effluents industriels de faible valeur ajoutée. De plus, se poserait alors le problème du colmatage du lit par les matières en suspension contenues dans l'effluent.

5 – CONCLUSION

Cette étude a permis de mettre en évidence les intérêts potentiels d'un réacteur d'adsorption à lit mobile de particules échangeuses d'ions finement dispersées et poreuses pour la séparation de Cu(II) de l'eau.

Une étude cinétique préalable, menée en réacteur fermé parfaitement agité, a permis d'acquérir les lois relatives à la cinétique d'adsorption de Cu(II) sur des particules commerciales cationiques Mono C-350 H, de diamètre moyen de 200 à 300 μm , en absence de phénomènes d'adsorption compétitifs.

La réaction d'adsorption est du premier ordre par rapport au cuivre. La constante de vitesse en régime cinétique à une température de 21 °C pour une vitesse réactionnelle exprimée par unité de masse de particule est égale à $0,0372 \text{ L g}_{\text{résine}}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Les conditions opératoires nécessaires pour éviter les limitations diffusionnelles autour ou dans les particules ont été déterminées pour une concentration initiale en Cu(II) de 200 mg/L :

- pour éliminer les limitations diffusionnelles externes, il faut utiliser un Reynolds d'agitation Re_{ea} supérieur à 4682, c'est-à-dire à une vitesse d'agitation dans un réacteur agité de 1 litre supérieure à 100 tours/min,
- pour éliminer les limitations diffusionnelles internes, il faut utiliser une température réactionnelle inférieure à 60 °C.

À partir de ces lois cinétiques, il a été possible de comparer les caractéristiques d'un réacteur à lit fixe et d'un réacteur à membranes à particules mobiles en considérant en première approximation que la réaction a lieu à la surface des particules et que la solution à traiter ne contient que du Cu(II). Un réacteur à lit mobile de particules permettrait de traiter le même débit d'effluent qu'un réacteur lit fixe avec le même taux de conversion en diminuant fortement les coûts de fonctionnement du procédé puisque le volume de particules réactives à utiliser est divisé par environ 4, la perte de charge par environ 40 et la puissance à fournir au fluide par 3 à 5 selon le flux de perméat.

Face aux perspectives intéressantes offertes par ce procédé, cette étude est poursuivie dans l'objectif de l'optimiser, ce qui nécessite de :

- sélectionner d'autres types de particules adsorbantes plus performantes et/ou plus finement dispersées ;
- sélectionner la membrane la mieux adaptée à ce procédé ;
- valider les résultats de cette première simulation par une expérimentation sur un réacteur à membrane à particules mobiles pilote, avec des solutions synthétiques puis avec un effluent industriel ;
- intégrer le procédé dans une filière complète de traitement des eaux industrielles.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Arrêté du 1^{er} mars 1993 relatif aux prélèvements d'eau et aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. *J.O. du 28 mars 1993*.
- FABIANI C., 1989. "Metal removal from aqueous wastes by means of membrane hybrid processes", *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 4, pp. 211-216.
- FANE A.G. *et al.*, 1992. "Metal recovery from wastewater using membranes", *Water Science Technology*, Vol. 25, n° 10, pp. 5-18.
- FAVRAL S., 1996. « Mise au point d'une nouvelle filière de traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération », *Thèse INPL* soutenue le 25 oct. 1996.
- HUANG Y. *et al.*, 1994. "Crossflow surfactant-based ultrafiltration of heavy metals from waste streams", *Separation Science and Technology*, 29, pp. 1979-1998.
- RUMEAU M. *et al.* "Separation by coupling ultrafiltration and complexation of metallic species with industrial water soluble polymers: application for removal or concen-

- tration of metallic cations", *Journal of Membrane Science*, 73, pp. 313-322.
- SUTTER F., 1995. « Étude cinétique de l'élimination des métaux lourds par particules réactives », *DEA INSA Toulouse*.
- TUCKER E. *et al.*, 1992. "Removal of chromate from aqueous streams by ultrafiltration and precipitation", *American Chemical Society*, pp. 84-9.