

L'adsorption du fluor par les os calcinés : étude des paramètres cinétiques.

Adsorption of fluorine by bone char: study of kinetic parameters

Tine, S.Ch.M.¹, Diop, C.M.^{1*}, Samb, F.M.¹, Nong, M.¹, Thiam, El. D.¹

Résumé

L'adsorption du fluor par les os calcinés est une technique de défluoruration récente et toujours en phase de recherche. De ce fait, plusieurs paramètres régissant le transfert de matière ne sont pas encore totalement maîtrisés.

Cette étude a pour but de déterminer un nombre adimensionnel très usité dans les calculs de transfert de matière en phase transitoire : le nombre de Biot de transfert de masse noté B_{im} . L'étude va permettre aussi d'avoir des informations sur d'autres paramètres intervenant dans le phénomène d'adsorption du fluor par les os calcinés (l'ordre de la réaction entre l'ion fluorure et le groupe hydroxyde qui se trouve dans les os calcinés, la valeur du coefficient de diffusion du fluor dans les os calcinés et l'épaisseur du film liquide).

Mots Clés :

défluoruration ; os calcinés ; adsorption ; nombre de BIOT de transfert de masse.

Summary:

The adsorption of fluorine by bone char is a recent defluoridation technique which is always in phase of research. So several parameters governing the mass transfer are not yet completely controlled. The purpose of this study is to determine a widely used non-dimensional number in transient mass transfer calculations: the Biot mass transfer number noted B_{im} . The study will also make it possible to have information on other parameters intervening in the phenomenon of adsorption of the fluorine by bone char (the order of the reaction between the ion fluoride and the hydroxide group within bone char, the value of the diffusion coefficient of fluorine in bone char and the thickness of liquid film).

Key words:

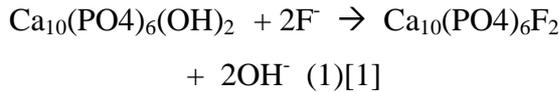
Defluoridation; Bone char; Adsorption; Biot mass transfer number.

¹ Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés membranaires, ESP de Dakar, UCAD, BP : 5085 Dakar Fann, Sénégal.

*Correspondant : C. MAR.DIOP. Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires Ecole Supérieure Polytechnique, Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, BP : 5085 Fann-Sénégal..
Email : cymar@ucad.sn.

1. Introduction

L'adsorption se fait avec des matériaux tels que les os calcinés, l'alumine activée, l'argile, le charbon actif... Les tests au laboratoire ont montré que les os calcinés présentent une bonne capacité de rétention du fluor. Ce sont des grains poreuses, composés d'hydroxyapatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. L'ion fluorure est fixé selon la réaction suivante :



L'ion fluorure transféré de la phase liquide vers la phase solide traverse successivement le film liquide, puis se diffuse dans le solide.

La vitesse du modèle de diffusion réaction est obtenue en faisant la somme des deux vitesses (diffusion et réaction). Ce qui donne l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - kC^\alpha \quad (2) [2]$$

Avec :

D_f : le coefficient de diffusion du fluor (en phase liquide ou en phase solide en m^2/s)

Z : position (m)

C : concentration en fluor (Kg/m^3)

α l'ordre de la réaction, k la constante de vitesse et t le temps.

La forme de l'équation (2) varie donc en fonction de l'ordre de la réaction. Deux cas ont été étudiés : une réaction d'ordre 0 et une réaction d'ordre 1.

En tenant compte des conditions aux limites suivantes :

Pour $t=0$, $Z=0$ alors $C=C_{i0}$ et pour $Z=L_f$ alors $C=C_{s0}$ la résolution de l'équation (2) donne selon l'ordre de la réaction :

- Réaction d'ordre 0 :

$$C_i = (C_{i0} - C_{s0}) \operatorname{erfc}\left(\frac{L_f}{2\sqrt{D_f t}}\right) - k_1 t + C_{s0} \quad (3)$$

- Réaction d'ordre 1 :

$$C_i = F(t) + G(t) + H(t) + I(t) \quad (4)$$

$$F(t) = \frac{C_{s0}}{2} \exp\left(-L_f \sqrt{\frac{k_2}{D_f}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{L_f}{2} \sqrt{\frac{1}{D_f t}} - \sqrt{k_2 t}\right) \quad (5)$$

$$G(t) = \frac{C_{s0}}{2} \exp\left(L_f \sqrt{\frac{k_2}{D_f}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{L_f}{2} \sqrt{\frac{1}{D_f t}} + \sqrt{k_2 t}\right) \quad (6)$$

$$H(t) = -C_{i0} \operatorname{erfc}\left(\frac{L_f}{2} \sqrt{\frac{1}{D_f t}}\right) \quad (7)$$

$$I(t) = C_{i0} \exp(-kt) \quad (8) [3]$$

C_i est la concentration à l'interface liquide solide. L_f est le rayon moyen des particules d'adsorbant. Pour calculer la concentration dans le liquide on ne tient pas compte de la réaction chimique et donc on doit considérer l'équation suivante :

$$C_b = (C_{b0} - C_i) \operatorname{erfc}\left(\frac{L - L_f}{2\sqrt{Dt}}\right) + C_i \quad (9) [2]$$

Les paramètres de l'équation (9) sont identifiés en utilisant la fonction `cftool` du toolbox du logiciel MATLAB. L'exploitation des données expérimentales va donner les valeurs de C_{i0}

$$C_{s0} \frac{L_f}{\sqrt{D_f}} \frac{L - L_f}{\sqrt{D}} k_1 \text{ et } k_2.$$

Des contraintes sont posées sur les différents paramètres lors de l'identification. Elles permettent d'éviter les dérives des valeurs qui deviennent dénuées de sens physique.

Les différentes concentrations C_{i0} et C_{s0} sont positives et doivent vérifier l'inéquation suivante :

$$C_{b0} > C_{i0} > C_{s0}$$

Le coefficient de diffusion du fluor dans l'eau qui sera calculé à partir des équations trouvées dans la littérature doit être inférieur à celui du fluor dans les os calcinés qui sera obtenu à partir des identifications.

Les valeurs des films liquides obtenues à partir de l'identification paramétrique seront comparées aux valeurs calculées en utilisant la relation de Goto et Col (1975) qui, prédisent la longueur du film liquide $L - L_f$ selon la formule suivante :

$$L - L_f = \frac{D}{1.31V_{sL}} Re_L^{0.436} Sc_c^{2/3} \quad (10) [3]$$

2. Matériels et méthodes

✓ Détermination de l'ordre de la réaction

Pour déterminer l'ordre de la réaction entre l'ion fluorure et les os calcinés, on fait réagir une solution de fluorure de sodium (NaF) et de la poudre d'os de granulométrie très petite (<100 μ m). En effet les particules d'adsorbant doivent être très petits pour éviter l'intervention du phénomène de diffusion.

Matériel utilisé :

- Fiole de 1000 mL
- Agitateur magnétique
- Papier filtre
- Potentiomètre avec une électrode sélective de fluor.

Méthode

On prépare une solution de volume d'environ 800 mL en dissolvant dans de l'eau distillée de la poudre d'os calciné (20g) et du fluorure de sodium. La concentration initiale de la solution en élément fluor est inférieure à 100 mg/L.

On met ensuite la solution sous agitation et on fait des prélèvements d'échantillons de 30 mL toutes les 30 mn. La durée totale de la réaction est de 5h.

On mesure enfin la concentration en fluor de chaque échantillon par dosage potentiométrique après avoir effectué au préalable une filtration.

✓ Détermination du nombre de Biot

On effectue une opération d'adsorption en procédé batch entre l'adsorbant disposé dans une colonne et une solution de fluorure de sodium. Pour ce faire, la solution sortant de la colonne est recyclée vers la solution d'alimentation.

Matériels :

- Colonne en verre
- Pompe d'alimentation
- Seau de 5 L
- Potentiomètre avec une électrode sélective de fluor.

Méthode :

On prépare un volume de 3L d'une solution de fluorure de sodium de concentration d'environ 100 mg/L qu'on dispose dans le seau de 5L. La pompe aspire dans cette solution et refoule vers le haut de la colonne remplie en adsorbant. Après contact avec l'adsorbant, la solution sort en bas de colonne et retourne dans la solution d'alimentation, qui est fréquemment agitée pour assurer son homogénéisation.

On fait des prélèvements d'échantillons toutes les 30 mn pour y effectuer le dosage du fluor. La manipulation est faite avec trois débits : 20 mL/mn, 50 mL/min et 100mL/min.

3. Résultats et discussions

✓ Détermination de l'ordre de la réaction

Les deux modèles donnent une très bonne représentation de la cinétique de la réaction. Cependant le modèle d'une réaction d'ordre 1 est meilleur car elle a le plus grand

coefficient de corrélation (tabl. 1). Nous allons vérifier ces résultats avec l'analyse des données concernant la détermination du nombre de Biot. Notons aussi que l'hypothèse d'avoir d'autres ordres de réactions différents de ceux étudiés a été faite. Néanmoins, elles ne donnent pas des résultats meilleurs. On a calculé les constantes de vitesses des réactions à partir des équations de la droite de régression linéaire. Les vitesses de réaction trouvées par l'identification doivent être proches de ces valeurs.

Tableau 1 : Constantes de vitesse calculées

Réaction	Coefficients de corrélation	k*10 ⁻⁵
Ordre 0	0,9843	0,1135
Ordre 1	0,9851	1,757

✓ **Détermination du nombre de Biot**

Le tableau suivant donne les paramètres de la colonne.

Tableau 2 : Paramètres de la colonne

diamètre (cm)	2
masse d'adsorbant (g)	117
hauteur du lit (cm)	36
volume de solution (L)	3
concentration (mg/L)	91
temps de percolage (h)	5 à 6

Nous allons considérer que la diffusion du fluor se fait seulement dans le liquide et donc la concentration à l'interface liquide solide C_i ne varie pas en fonction du temps. Elle est donc égale à une constante C_{i0} . L'équation (3.16) devient donc :

$$C_b = (C_{b0} - C_{i0}) \operatorname{erf}\left(\frac{L - L_f}{2\sqrt{Dt}}\right) + C_{i0} \quad (11)$$

L'hypothèse sera étudiée en analysant les coefficients de corrélation entre les valeurs expérimentales mesurées et les valeurs calculées à partir de l'équation (3.17). Pour ce faire, on calcule les constantes de

l'équation en effectuant l'identification paramétrique.

Tableau 3 : Identification paramétrique (avec l'hypothèse)

Données			
Débit (mL/min)	20	50	100
L_f [μm]	250	250	250
D [m ² /s] * 10 ¹³	1,40077	1,40077	1,40077
C_{b0} [mg/L]	90,66	90,66	90,66
Paramètres identifiés			
$C_{b0} \cdot C_{i0}$ [mg/L]	49,39	54,51	54,51
$(L - L_f)/D^{0.5}$ [s ^{0.5}]	34,08	32,07	20,78
C_{i0} [mg/L]	41,29	36,16	41,12
Coef de corrélation	0,9993	0,9996	0,9987
Paramètres calculé			
C_{b0} [mg/L]	90,68	90,67	95,635
$L - L_f$ [μm]	12,76	12	7,78
$L - L_f$ [μm] Goto et Col	2,83	1,69	1,14

Les coefficients de corrélation obtenus sont très grands. De même, les constantes trouvées respectent les contraintes qui leur sont assignées. Donc on peut dire que l'équation utilisée donne une excellente approximation de la concentration dans le liquide. Néanmoins la très grande différence notée entre les valeurs de l'épaisseur du film liquide trouvées et les prédictions de Goto et Col va nous pousser à rejeter l'hypothèse.

Nous allons considérer donc, que la concentration à l'interface liquide solide est une fonction du temps. L'expression de la concentration C_i dépend de l'ordre de réaction retenue (ordre 0 ou ordre 1). En faisant l'identification, la concentration à l'interface liquide solide va être remplacée par son expression. Les analyses seront faites sur les deux possibilités des ordres de réaction et sur les trois débits pour permettre de tirer des conclusions. L'identification a pu donner les résultats suivants :

Tableau 4 : Identification paramétrique (réaction d'ordre 0)

Données			
Débit (mL/min)	20	50	100
L_f [μm]	250	250	250
D [m^2/s] * 10^{13}	1,40077	1,40077	1,40077
C_{b0} [mg/L]	90,66	90,66	90,66
Paramètres identifiés			
C_{i0} [mg/L]	55.17	52.72	51.27
C_{s0} [mg/L]	0.25	0.25	0.25
$L_f/(D_f^{0.5})$ [$\text{s}^{0.5}$]	1002	1002	1002
$(L-L_f)/D^{0.5}$ [$\text{s}^{0.5}$]	8	5	3.5
k_0 [$\text{kg}/\text{m}^3.\text{s}$] 10^7	4.80	6.63	4.37
Coef de corrélation	0.97512	0.97963	0.99666
Paramètres calculés			
D_f [m^2/s] * 10^{14}	6.225	6.225	6.225
$L-L_f$ [μm]	2.99	1.87	1.31
B_{im}	188	300	429
k_0 [$\text{kg}/\text{m}^3.\text{s}$] 10^7	11.35	11.35	11.35
$L-L_f$ [μm] Goto et Col.	2.83	1.69	1.14

Tableau 5 : Identification paramétrique (réaction d'ordre 1)

Données : idem que l'ordre 0			
Paramètres identifiés			
C_{i0} [mg/L]	55.76	53.64	51.71
C_{s0} [mg/L]	0.25	0.25	0.25
$L_f/(D_f^{0.5})$ [$\text{s}^{0.5}$]	1002	1002	1002
$(L-L_f)/D^{0.5}$ [$\text{s}^{0.5}$]	7.507	4.505	3.005
k_1 [$\text{kg}/\text{m}^3.\text{s}$] 10^5	1.00	1.52	0.959
Coef de corrélation	0.9762	0.98124	0.99676
Paramètres calculés			
D_f [m^2/s] * 10^{14}	6.225	6.225	6.225
$L-L_f$ [μm]	2.80	1.68	1.125
B_{im}	200	333	500
k_1 [$\text{kg}/\text{m}^3.\text{s}$] 10^5	1.757	1.757	1.757
$L-L_f$ [μm] Goto et Col.	2.83	1.69	1.14

Les résultats obtenus montrent clairement que le phénomène de diffusion se passe et dans le milieu liquide et dans le milieu solide. En effet, les coefficients de corrélation sont satisfaisants et les valeurs de l'épaisseur du film liquide sont très proches des prédictions de Goto et Col. Les

résultats de l'identification paramétrique confirment aussi que la réaction de substitution entre l'ion fluorure et les os calcinés est une réaction d'ordre 1. Comme le montre les tableaux (4) et (5), que ce soit au niveau des coefficients de corrélation ou des valeurs de l'épaisseur du film liquide, la résolution de l'équation (2) avec comme hypothèse un réaction d'ordre 1 donne toujours les meilleurs résultats.

Le nombre de Biot se calcule par la relation suivante :

$$B_{im} = \frac{L_f D}{(L - L_f) D_f} \quad (12)$$

4. Conclusion

Au terme de cette étude, plusieurs conclusions de très grande portée peuvent être dégagées :

- ✓ Le phénomène physique qui est la diffusion se produisant pendant l'opération d'adsorption du fluor sur les os calcinés se passe aussi bien dans le liquide que dans le solide. En effet l'étude a montré que l'hypothèse selon laquelle la diffusion se fait seulement dans le liquide est erronée.
- ✓ Le phénomène chimique, qui est en fait la réaction de substitution entre l'ion fluorure de l'eau et l'ion hydroxyde se trouvant dans les os calcinés est une réaction d'ordre 1.
- ✓ Les valeurs du nombre de Biot trouvées sont très grandes ($\gg 1$). Ce qui montre que la résistance au transfert dans le film liquide est faible et même négligeable devant la résistance au transfert dans le film solide.
- ✓ La valeur de l'épaisseur du film liquide peut être estimée en utilisant la formule de Goto et Col avec une très bonne précision.

5. Bibliographie

- [1] Mohamed Ndong et Elage Ngom, 2005. « Projet d'Amélioration et de Renforcement des Points d'Eau du Bassin Arachidier », mémoire

d'ingénieur de conception en génie chimique, ESP de Dakar, 82 pages.

composés récalcitrants ». Thèse de doctorat, EPFL Suisse.

[2] Falilou Mbacke Samb, mars 97. « Contribution à l'optimisation d'un système à biomasse fixée appliquée à des effluents industriels contenant des

[3] V.G. Jenson et G.V. Jeffreys, 1963. « Mathematical Methods in Chemical Engineering » 2^e édition, ACADEMIC PRESS, New York pages 298-300.