



Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire

Marianne Miguet

► **To cite this version:**

Marianne Miguet. Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire. Autre. Université de Perpignan, 2015. Français. <NNT : 2015PERP0029>. <tel-01236848>

HAL Id: tel-01236848

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01236848>

Submitted on 2 Dec 2015

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale
Énergie et Environnement ED 305

Et de l'unité de recherche
PROMES – CNRS UPR 8521

Spécialité
Sciences de l'ingénieur

Présentée par
Marianne Miguet

**Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et
régénération des charbons actifs par voie solaire**

Soutenue le 20 novembre 2015 devant le jury composé de

M. H. MANERO, Professeur, Université de Toulouse
C. MORLAY, Maître de conférences-HDR, Université de Lyon
B. CAGNON, Maître de conférences, Université d'Orléans
H. CARRERE, Directrice de recherche, INRA-LBE
V. GOETZ, Directeur de recherche, CNRS-PROMES
G. PLANTARD, Maître de conférences-HDR, Université de Perpignan
Y. JAEGER, Ingénieur, Veolia
J.F. LLUCH, Ingénieur, Veolia

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité
Invité

COMMUNICATIONS/REALISATION

Scientifique

✓ Publications

Miguet M., Goetz V., Plantard G., Jaeger Y. “Removal of a Chlorinated Volatile Organic Compound (Perchloroethylene) from the Aqueous Phase by Adsorption on Activated Carbon”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, 54 (40), pp 9813–9823.

Miguet M., Goetz V., Plantard G., Jaeger Y. “Sustainable thermal regeneration of spent activated carbon by solar energy, application to water treatment”. En préparation.

✓ Conférences - Oraux

Miguet M., Jaeger Y., Plantard G., Goetz V., “*A comprehensive groundwater treatment using activated carbon and solar energy to regenerate the adsorbents and to mineralize the pollutants*”, 10th European congress of Chemical Engineering, Nice (France), September 27-October 1, 2015.

Miguet M., Plantard G., Jaeger Y., Goetz V., “*Removal of perchloroethylene, a common pollutant, in groundwater using activated carbon*”. 12th International Conference on Water Pollution and Treatment, London (UK), May 25-26, 2015.

Miguet M., Plantard G., Jaeger Y., Goetz V., “*To make contaminated groundwater drinkable by adsorption on GAC in a sustainable way: application to the tetrachloroethylene*”, 63rd World Conference on Carbon, Jeju (South Korea), June 29 – July 4, 2014.

✓ Conférence - Poster

Miguet M., Plantard G., Jaeger Y., Goetz V., “*To make contaminated groundwater drinkable by adsorption on GAC: application to the PCE*”. 4th International Congress on Green Process Engineering, Seville (Espagne), April 7-10, 2014.

Technique

Pilote colonne lit fixe (séparation sur CA)

Réalisation du procédé industriel de dépollution par séparation sur CA

Valorisation

Cours magistral/Vulgarisation grand public

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I - Étude bibliographique.....	5
Introduction	5
I.1. Les pollutions des nappes : un enjeu durable	6
I.1.1. Les eaux souterraines : une ressource indispensable.....	6
I.1.2. La réglementation de l'eau potable et de la ressource	9
I.1.3. Les pollutions des nappes.....	11
I.1.3.1. Les polluants microbiologiques.....	11
I.1.3.2. Les polluants chimiques	12
I.1.3.3. Transfert et évolution du polluant	15
I.1.4. Les procédés de traitement des eaux souterraines	16
I.1.4.1. Procédés in situ, dépollution dans la nappe.....	17
I.1.4.2. Pompage suivi d'un traitement.....	19
I.2. Séparation des polluants par adsorption sur charbons actifs.....	23
I.2.1. Matériaux adsorbants.....	23
I.2.1.1. Caractéristiques du matériau poreux	23
I.2.1.2. Généralités sur les adsorbants	24
I.2.2. Charbons actifs.....	26
I.2.3. Le phénomène d'adsorption.....	28
I.2.4. Capacité d'adsorption de l'adsorbant : isotherme	30
I.2.5. Procédé de séparation par adsorption sur colonne.....	33
I.2.5.1. Cinétiques d'adsorption	34
I.2.5.2. Généralités sur les colonnes d'adsorption en lit fixe.....	37
I.2.5.3. Caractéristiques d'une colonne en lit fixe	39
I.2.5.4. Performance d'une colonne.....	42
I.3. Régénération des charbons actifs stockant les polluants.....	44
I.3.1. La production de charbons actifs : impacts environnementaux.....	44
I.3.2. Procédés de régénération existants.....	46

I.3.2.1.	Régénération chimique.....	47
I.3.2.2.	Régénération microbiologique	51
I.3.2.3.	Autres méthodes	51
I.3.2.4.	Régénération thermique.....	52
I.4.	Dégradation du polluant, intérêt de la photocatalyse hétérogène.....	55
I.4.1.	Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)	55
I.4.2.	La photocatalyse hétérogène	56
I.4.2.1.	Le mécanisme de photo-excitation	57
I.4.2.2.	La photocatalyse solaire - spectre solaire	58
I.4.2.3.	Le photocatalyseur TiO ₂	60
I.4.2.4.	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	61
	Conclusion	64

Chapitre II - Procédé d'adsorption sur des charbons actifs pour dépolluer l'eau 67

	Introduction	67
II.1.	La nappe de Bir Hakeim à Perpignan, l'exemple local d'une pollution répandue au tri et tétrachloroéthylène	68
II.1.1.	La pollution des eaux souterraines par le trichloréthylène et le tétrachloroéthylène.....	68
II.1.1.1.	Le trichloréthylène et le tétrachloroéthylène	68
II.1.1.2.	Nappes polluées par le PCE et le TCE	71
II.1.2.	Le cas d'étude à Perpignan avec une pollution au TCE et au PCE.....	72
II.1.2.1.	Structure géologique de l'aquifère de la nappe phréatique	72
II.1.2.2.	Evolution des concentrations et exploitation du forage de 2006 à 2014	73
II.1.2.3.	Mise en place d'une solution de dépollution	75
II.2.	Etude en batch de la capacité d'adsorption des charbons actifs	76
II.2.1.	Matériels	76
II.2.1.1.	Préparation des solutions polluées au PCE.....	76
II.2.1.2.	Charbons actifs	77
II.2.1.3.	Appareillage analytique : HPLC.....	79
II.2.1.4.	Dispositif expérimental des mesures d'isothermes	82

II.2.2.	Méthode utilisée pour la construction d'une isotherme	83
II.2.3.	Isothermes d'adsorption du PCE	85
II.2.3.1.	Répétabilité des mesures d'isotherme	86
II.2.3.2.	Isothermes de différents charbons actifs	86
II.2.3.3.	Influence des propriétés de l'eau : eau ultra pure/eau souterraine	91
II.2.3.4.	Influence de la température	94
II.2.3.5.	Influence de la granulométrie	96
II.2.4.	Conclusion intermédiaire.....	98
II.3.	Expérimentation et modélisation sur des colonnes d'adsorption en lit fixe	98
II.3.1.	Montage expérimental des colonnes d'adsorption en lit fixe.....	99
II.3.2.	Modélisation des cinétiques d'adsorption dans une colonne.....	102
II.3.3.	Résultats expérimentaux et simulations	104
II.3.3.1.	Influence de la vitesse sur les fronts de polluant	105
II.3.3.2.	Influence de la vitesse sur les courbes de percée.....	108
II.3.3.3.	Performances des colonnes en fonction de la vitesse	109
II.3.3.4.	Influence de la granulométrie sur les fronts de polluant.....	112
II.3.3.5.	Influence de la granulométrie sur les courbes de percée	114
II.3.3.6.	Performances des colonnes en fonction de la granulométrie.....	115
II.3.4.	Conclusion intermédiaire.....	117
II.4.	Dépollution d'eau contaminée par des COV, du laboratoire à l'échelle préindustrielle	118
II.4.1.	Mise en place du pilote sur un site pollué	118
II.4.1.1.	Caractéristiques du forage	118
II.4.1.2.	Choix et installation du pilote en vue d'un futur procédé industriel	120
II.4.1.3.	Description du pilote	120
II.4.1.4.	Méthode d'échantillonnage	123
II.4.2.	Résultats expérimentaux.....	124
II.4.3.	Simulations	127
II.4.4.	Performances du procédé industriel à échelle 1	128
II.4.5.	Conclusion intermédiaire.....	130
Conclusion	131

Chapitre III - Régénération des charbons actifs et minéralisation du polluant 133

Introduction	133
III.1. Identification des conditions opératoires de régénération	134
III.1.1. Matériel et méthode	134
III.1.1.1. Charbons actifs et solutions de PCE	134
III.1.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	135
III.1.1.3. Dispositif pour la régénération des charbons actifs	135
III.1.1.4. Méthode pour réaliser les cycles de régénération	138
III.1.2. Détermination de la plage de températures de régénération	139
III.2. Influence des conditions opératoires	143
III.2.1. Fonctionnement en système fermé/ouvert	144
III.2.2. Influence de la température de régénération et du nombre de cycles	146
III.2.2.1. Résultats expérimentaux	146
III.2.2.2. Taux de régénération	149
III.2.3. Régénération de charbons actifs faiblement chargés en polluant	151
III.2.4. Analyses des états de surface des charbons actifs originaux et régénérés	152
III.2.4.1. Données issues de la littérature	152
III.2.4.2. Analyses réalisées	153
III.2.5. Conclusion intermédiaire	157
III.3. Faisabilité d'une régénération à partir d'énergie solaire	158
III.3.1. Choix de la technologie solaire	158
III.3.2. Dispositif utilisé pour la régénération par voie solaire	159
III.3.3. Performance de la régénération par voie solaire	163
III.3.4. Conclusion intermédiaire	165
III.4. Minéralisation du polluant	165
III.4.1. Estimation de la composition du distillat et des quantités de PCE à traiter	165
III.4.2. Matériels et méthode	166
III.4.2.1. Dispositif expérimental	166
III.4.2.2. Appareillage analytique : COT-mètre	168
III.4.3. Résultats expérimentaux	169
III.4.3.1. Photolyse	170
III.4.3.2. Adsorption du PCE sur le TiO ₂	170

III.4.3.3. Etapes d'une expérience de photocatalyse	171
III.4.3.4. Influence de la concentration initiale en PCE sur la réaction de photocatalyse ..	172
III.4.4. Modélisation	174
III.4.5. Estimation d'une photocatalyse solaire appliquée au distillat de régénération.....	176
III.4.6. Conclusion intermédiaire.....	179
Conclusion	180
Conclusion générale - Perspectives.....	183
Nomenclatures.....	187
Acronymes.....	191
Référence bibliographique	193
Table des figures	205
Table des tableaux	211
Table des équations	213
Annexe I - Analyse de l'eau du forage de Bir Hakeim entre 2006 et 2014	215
Annexe II - Ensemble des modélisations réalisées sur les isothermes des charbons actifs.....	217
Annexe III - Détermination des incertitudes reportées sur les isothermes	219
Annexe IV - Arrêté préfectoral 2015015-0006	221
Annexe V - Analyses EDS	227
Annexe VI - Rapport d'analyse FTIR.....	231
Annexe VII - Rapport d'analyse Thermo-balance-spectromètre de masse.....	239

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément vital, riche d'une symbolique forte présente dans toutes les civilisations et toutes les cultures. L'eau symbolise le renouveau, la purification, la fertilité. De nombreuses croyances lui attribuent le mystère de l'origine. On peut citer la Genèse où « l'esprit de Dieu planait sur les eaux » avant toute création, les mythologies romaines et grecques où plusieurs dieux et déesses sont issus des eaux, comme Vénus « celle qui sort de la mer », et les références se poursuivent dans l'Islam ou l'Hindouisme par exemple. L'eau peut également être associée à la destruction. Des événements décrits comme des inondations ou des tsunamis sont présents dans des croyances de fin du monde. Cette diversité symbolique donne un aperçu du rôle de l'eau dans nos cultures. Elle s'appuie sur un principe bien réel : l'eau « pure », lorsqu'elle est potable, donne la vie, alors que l'absence d'eau ou l'eau polluée donne la mort.

Certains chiffres marquants établissent l'importance de cet élément vital. Chaque année, 2,2 millions de personnes meurent dans le monde à cause de maladies liées à l'absence ou à la mauvaise qualité de l'eau [1]. L'approvisionnement, l'assainissement et l'hygiène sont responsables de ce constat. Les risques sanitaires sont les principales et les plus étendues des préoccupations mondiales liées à la qualité de l'eau. La part des maladies imputable à l'eau est ainsi estimée à 10% dans le monde [2]. Plus de 2,5 milliards de personnes n'ont pas accès à un assainissement de base et près de 1 milliard de personnes n'ont pas accès à l'eau potable [3]. Dans ce contexte, il est important de savoir que la très grande majorité de l'eau douce non gelée à travers le monde se trouve dans les nappes phréatiques. Ces réservoirs naturels sont donc essentiels. Leur pollution est un enjeu majeur pour notre environnement et notre santé.

Les contaminants présents dans les eaux souterraines sont variés. Ils peuvent être microbiologiques ou chimiques. Ces derniers sont présents naturellement ou sont issus de l'activité humaine, principalement produits par l'agriculture et l'industrie. Une préoccupation de plus en plus forte concerne une nouvelle classe de contaminants : les micropolluants. La fréquence de ces polluants, aussi appelés contaminants émergents, dans les eaux naturelles est devenue un problème international ces dernières décennies [4]. Les micropolluants sont toxiques à des concentrations infimes, de l'ordre du $\mu\text{g.l}^{-1}$. Cette dangerosité a poussé l'Union européenne à légiférer sur cette problématique majeure avec la Directive Cadre sur l'Eau [5]. Elle vise à donner une cohérence à l'ensemble de la législation avec une politique communautaire globale dans le domaine de l'eau. Cette directive a été transposée en droit français et des normes fixent désormais des valeurs seuils pour les micropolluants. La réduction de la mauvaise qualité des milieux aquatiques causée par les micropolluants répond à plusieurs enjeux : environnementaux, puisque ces composés sont des

substances susceptibles d'avoir une action toxique à faible dose dans un milieu donné, et sanitaires, car la protection des eaux souterraines revient à protéger les ressources en eau destinées à la production d'eau potable [6].

En France, le Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie a établi que 40% des nappes souterraines sont en mauvais état chimique au regard des paramètres définis par la Directive Cadre sur l'Eau [7]. Les quantités à dépolluer sont donc très importantes. Plusieurs procédés ont été développés pour dépolluer les eaux souterraines. Les plus efficaces et reconnus pompent l'eau contenue dans les nappes phréatiques et un traitement est appliqué en surface. Il peut s'agir d'un stripping, de membranes, de résines échangeuses d'ions et d'adsorption sur charbons actifs. Ces techniques reposent sur le principe d'une séparation des contaminants et ne dégradent pas les substances toxiques. L'emploi du charbon actif est particulièrement attractif. Il possède l'avantage de ne pas être sélectif et peut donc séparer un grand nombre de composés. De plus, une fois la séparation effectuée, il stocke la pollution sans la rejeter. Ces qualités expliquent son utilisation courante dans la potabilisation d'eau contenant des micropolluants.

Dans ce contexte, Veolia Eau a recours à ce procédé de potabilisation par adsorption sur charbons actifs pour approvisionner des villes en eau potable. Parmi les micropolluants les plus répandus, les composés organiques volatils (COV) sont particulièrement dangereux et persistants. Le trichloréthylène et le tétrachloroéthylène sont deux COV trouvés fréquemment dans les nappes phréatiques. Ces micropolluants d'origine humaine sont toxiques et cancérigènes. La dépollution de ces eaux contaminées est donc une nécessité. Veolia Eau exploite plus de 200 captages contaminés en France par ces deux molécules. Un cas de pollution causé par du tétrachloroéthylène et du trichloréthylène a été identifié dans des eaux souterraines de la ville de Perpignan. Le forage qui capte ces eaux est situé en centre-ville. C'est une ressource stratégique pour cette ville. Les analyses de ces eaux souterraines ont montré qu'elles contiennent les deux COV à des concentrations environ quatre fois supérieures à la limite autorisée. Ce cas spécifique est représentatif des nappes contaminées par du trichloréthylène et du tétrachloroéthylène. Il servira à la fois de référence et de sujet d'expérience dans ces travaux de recherche.

L'utilisation des charbons actifs a toutefois des limites. En effet, les polluants sont transférés, mais ne sont pas dégradés et la pollution, même si elle a été extraite de l'eau, demeure. D'un point de vue environnemental, un autre frein à ce procédé relève du coût énergétique élevé lié à la production des charbons actifs. Il faut extraire la matière première et la transformer avec des procédés énergivores. Enfin, la question de la gestion et du devenir des charbons actifs une fois chargés en polluant se pose.

Dans ce contexte, ce travail de thèse consiste à tirer parti des qualités indéniables de l'adsorption sur charbons actifs et de construire une filière durable de dépollution globale. Le premier

objectif est d'étudier un procédé de dépollution par séparation sur colonne d'adsorption. L'optimisation de cette technique doit permettre une utilisation maximale des adsorbants et une dépollution la plus efficace possible.

Le deuxième objectif est de proposer une gestion vertueuse des sous-produits issus de la dépollution des eaux : les charbons actifs et les contaminants. Une logique de développement durable sert de fil conducteur dans les objectifs fixés. La volonté est ici de recourir aussi souvent que possible à une énergie renouvelable, l'énergie solaire, et de minimiser les déchets. En premier lieu, il s'agit de rechercher une méthode de régénération des charbons actifs économe en énergie. Ce procédé doit également permettre de récupérer le polluant. Le deuxième axe de recherche concerne la dégradation des polluants. De nouvelles techniques, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), ont fait leurs preuves dans la dégradation de polluants récalcitrants. Leur utilisation dans la filière proposée ici sera testée.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à une étude bibliographique. La description et l'importance des nappes phréatiques sont exposées avec les différents polluants susceptibles de causer des dommages. Les techniques existantes de dépollution des eaux souterraines sont présentées. Cette première partie est suivie d'une description du procédé d'adsorption. Les matériaux adsorbants, en particulier les charbons actifs, et le phénomène d'adsorption sont décrits. Les conditions de fonctionnement d'une colonne de séparation par adsorption qui opère en lit fixe, procédé de dépollution bien décrit dans la littérature, sont ensuite rapidement rappelées. La troisième partie est consacrée à l'état de l'art de la régénération des charbons actifs. L'intérêt de la régénération est montré, car elle évite la pollution engendrée par la production des adsorbants. Enfin, les POA sont présentés avec une attention particulière pour la photocatalyse hétérogène.

Le deuxième chapitre est consacré à la dépollution de l'eau par adsorption sur charbons actifs. Le cas d'étude du forage exploitant les eaux polluées à Perpignan est présenté et servira de référence pour les conditions réelles dans ces travaux. Les capacités d'adsorption des charbons actifs à retenir le polluant cible, le tétrachloroéthylène, sont mesurées. Différents paramètres opératoires seront testés pour connaître leurs influences sur la capacité d'adsorption. Ensuite, des colonnes en lit fixe sont expérimentées en laboratoire, l'objectif étant d'obtenir une plage de données significatives selon plusieurs paramètres opératoires. L'ensemble de ces résultats sera modélisé par un bilan de matière en phase adsorbée et liquide pour décrire le fonctionnement de ces colonnes de laboratoire. Pour tester ce procédé d'adsorption en condition réelle, un pilote à l'échelle préindustriel est installé sur le site du forage. Les données obtenues permettront de tester le modèle. Ce dernier sera utilisé *in fine* pour dimensionner un procédé à échelle 1.

Le troisième chapitre présente la régénération des adsorbants. Une première étape consiste à définir une gamme de températures dans laquelle les charbons actifs désorbent le polluant. Le taux de régénération devra ensuite être évalué, en fonction de plusieurs paramètres tels que la température et le nombre de cycles de régénération. Une régénération thermique par voie solaire en accord avec la gamme de températures identifiées en laboratoire sera testée.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, la minéralisation complète de la solution de polluant est étudiée avec la photocatalyse hétérogène. L'utilisation d'un photocatalyseur courant, le dioxyde de titane (TiO_2), avec une lampe reproduisant le spectre solaire est testée. L'objectif est d'expérimenter la photocatalyse sur le polluant cible et de pouvoir extrapoler les résultats à une photocatalyse solaire.

CHAPITRE I - ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Les eaux souterraines sont une ressource primordiale en eau potable. Leur contamination est une atteinte grave aux écosystèmes et à notre santé [2]. Les polluants qualifiés de récalcitrants sont une préoccupation particulièrement majeure en raison de leur dangerosité et de leur persistance. Ils ne sont ni éliminés par le milieu naturel ni par les procédés classiques de traitement des eaux usées tels que les boues activées et les procédés de coagulation-floculation [6]. Ils peuvent ainsi s'accumuler dans le milieu naturel [8]. Différentes techniques ont été mises au point pour décontaminer les eaux souterraines polluées. Elles consistent soit à détruire les contaminants, notamment via des processus d'oxydation, soit à simplement assurer leur séparation de l'eau issue de la nappe phréatique afin de la rendre consommable [9].

Ce chapitre est dédié à une étude bibliographique qui s'intéresse tout d'abord à l'importance des eaux souterraines dans le monde et en France. Le contexte réglementaire français sur la qualité de l'eau est abordé succinctement, puis les principales familles de polluants sont présentées. Pour faire face aux polluants récalcitrants, les différentes techniques de dépollution utilisées sont présentées.

Dans cette étude, les travaux se sont orientés vers une première étape de séparation sur charbons actifs. C'est l'un des procédés les plus fréquemment utilisés dans l'industrie en cas de pollution avec des contaminants récalcitrants. Son coût, son efficacité et sa maturité le rendent attractif. Cette séparation des polluants sur des matériaux adsorbants est décrite avec les caractéristiques des matériaux adsorbants, et le cas du charbon actif est détaillé. La capacité et la cinétique d'adsorption nécessaires à la description de ce procédé sont également présentées. Le fonctionnement des colonnes en lit fixe, très utilisé, est décrit.

Se pose ensuite la question du devenir des charbons actifs chargés en polluant. Le recours à un processus de régénération est particulièrement intéressant puisqu'il est moins coûteux économiquement et énergétiquement, et donc moins polluant, que la production de nouveaux adsorbants. Un état des lieux des procédés de régénération est présenté. L'accent est mis sur les deux techniques les plus employées, l'extraction par solvant et la régénération thermique. Avec ces procédés, les contaminants sont partiellement dégradés ou pas du tout endommagés en fin de régénération. La pollution est ainsi transférée sans être minéralisée.

Ainsi, la pollution est dans un premier temps transférée de l'eau de la nappe vers les charbons actifs. Dans un deuxième temps, la régénération des adsorbants va permettre d'extraire cette pollution. La dernière étape vise donc à traiter les polluants récupérés lors de la régénération. Pour cette dernière phase, les procédés d'oxydation avancée sont pertinents. Ils sont capables de dégrader les polluants

réfractaires de manière non sélective et jusqu'à leur minéralisation. La photocatalyse hétérogène, qui fait partie de ces procédés d'oxydation avancée, sera développée en particulier. Elle présente l'avantage d'être peu énergivore et d'offrir la possibilité d'utiliser le rayonnement solaire. Son principe est bien maîtrisé et largement décrit dans la littérature.

I.1. Les pollutions des nappes : un enjeu durable

I.1.1. Les eaux souterraines : une ressource indispensable

La grande majorité de la surface de la Terre est couverte d'océans dont l'eau salée est la composante la plus importante. L'eau douce représente uniquement 2,5% de la ressource [10]. Cette eau douce est quasiment exclusivement composée des eaux souterraines mondiales avec 96% des ressources en eau douce non gelée. Entre 25 et 40% de l'eau potable mondiale provient de ces réserves souterraines. Elles répondent à des fonctions vitales pour l'homme et l'environnement. C'est un réservoir pour notre consommation d'eau potable, pour l'alimentation des rivières, des sources et des zones humides, et pour le maintien de la stabilité des sols dans les zones d'instabilité [2].

Le volume mondial des eaux souterraines est difficile à évaluer. Il est estimé entre 15 et 25 millions de km³ avec 8 à 10 millions de km³ d'eau douce, le reste étant de l'eau saumâtre et saline [11]. Parmi les plus grandes nappes mondiales, on peut citer celle de Guarani en Amérique du Sud avec un volume d'environ 40 000 km³ qui s'étend sur quatre pays : Brésil, Paraguay, Argentine et Uruguay [12]. L'aquifère d'Ogallala traverse les Etats-Unis du nord au sud, du Wyoming et Sud Dakota au Texas. Il est estimé à environ 3 600 km³.

Les eaux souterraines sont restées une ressource peu exploitée jusqu'à très récemment. En effet, c'est au cours du XX^{ème} siècle que l'extraction de l'eau des nappes s'est développée et a connu une véritable expansion [13]. L'augmentation de la population et le besoin croissant en eau et en nourriture, associés aux progrès scientifiques et technologiques expliquent cette soudaine explosion de l'exploitation des eaux souterraines. L'extraction intensive de ces eaux a commencé dans la première partie du XX^{ème} siècle dans un nombre restreint de pays (Italie, Mexique, Espagne, Etats-Unis), puis s'est répandue mondialement à partir des années 1960 comme le montre la figure I-1. Ce changement fondamental dans le rôle des eaux souterraines dans nos sociétés, en particulier dans le secteur de l'agriculture, a permis d'augmenter significativement la production alimentaire. Les prélèvements mondiaux dans les nappes ont au moins triplé ces 50 dernières années. Ils continuent d'augmenter à un taux annuel d'un à deux pourcent pour atteindre 1 000 km³.an⁻¹ en 2010. Les deux tiers sont prélevés en Asie, avec comme plus gros consommateurs l'Inde et la Chine. Les 3/4 de l'extraction sont effectués

par 10 pays. Les usages sont majoritairement dédiés à l'irrigation (67%) suivie de l'utilisation domestique (22%) puis de l'industrie (11%).

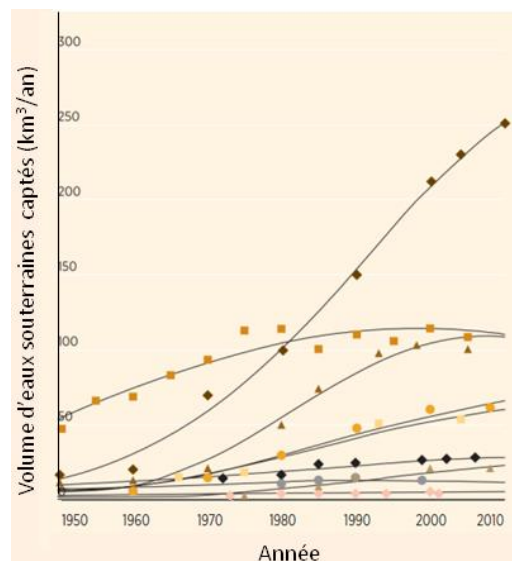


Figure I-1 : Évolution des captages d'eaux souterraines dans plusieurs pays ($\text{km}^3 \cdot \text{an}^{-1}$) entre 1950 et 2010 : Inde (◆), Etats-Unis (■), Chine (▲), Pakistan (●), Iran (□), Mexique (◆), Arabie Saoudite (▲), Russie (●) et France (◆) (d'après [13])

Les précipitations alimentent principalement les nappes phréatiques par infiltration. Les eaux souterraines sont contenues dans les interstices, les fissures ou la porosité des roches, qu'on nomme aquifère. Ainsi, la nappe désigne l'eau et l'aquifère est la roche contenant l'eau [14]. Ces aquifères sont composés de deux zones (figure I-2). La zone non-saturée est en contact avec la roche aquifère. L'eau ne remplit pas l'intégralité des pores de la roche, elle adhère plus ou moins fortement par effet de la tension superficielle à la partie solide. La zone non-saturée contient trois phases : liquide pour l'eau, solide pour les grains et gazeuse pour l'air. La zone saturée est celle dans laquelle l'ensemble des pores est rempli d'eau. Elle contient deux phases : liquide pour l'eau et solide pour les grains. La nappe est composée uniquement de l'eau libre de la zone saturée, capable de circuler dans les espaces libres des roches. La frange capillaire marque la transition de la zone non-saturée à celle saturée. L'épaisseur est d'une dizaine de centimètres pour du sable à plus de deux mètres pour de l'argile. La surface piézométrique, ou niveau piézométrique, est la profondeur de la limite entre la zone saturée et la zone non-saturée, la pression y est égale à la pression atmosphérique. Le substratum marque la limite inférieure de la nappe, il est donc imperméable.

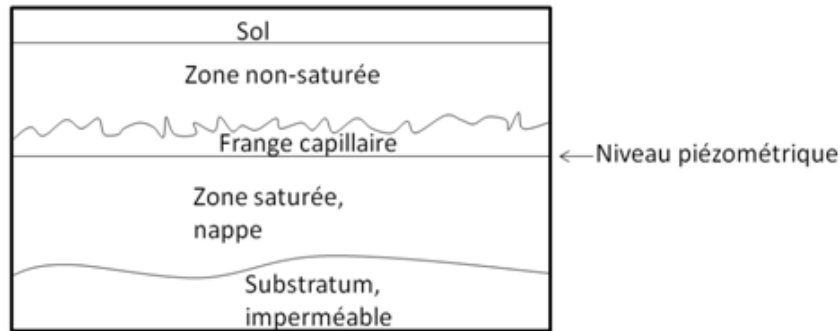


Figure I-2 : Éléments constituant une nappe phréatique (d'après [14])

Il existe de grandes variations entre les eaux en termes de répartition, de taux de renouvellement, de volume stocké et de caractéristiques géologiques des roches aquifères [15]. Les nappes peuvent être libres, c'est-à-dire que la surface supérieure de l'eau se trouve au niveau du sol, il n'y a pas de « couvercle » imperméable sur la partie supérieure de la nappe. Le toit de la nappe et son niveau piézométrique sont identiques. D'autres nappes sont dites captives, elles sont contenues dans des roches poreuses (sable, craie, calcaire), mais sont recouvertes par au moins une couche géologique imperméable qui confine l'eau. Celle-ci est piégée dans l'aquifère. Mise sous pression, elle peut jaillir dans des forages (forages artésiens). L'alimentation ne peut se faire que par des zones d'affleurement limitées, périphériques, ou des communications souterraines. Enfin, il existe des nappes alluviales qui sont contenues dans les grands épandages de limons, sables et graviers des fleuves et des rivières. Ces nappes suivent la même géométrie que le réservoir, et sont étroites, allongées et sinueuses.

En France métropolitaine, la ressource en eau souterraine est abondante sur les 2/3 du territoire [11]. Il y a environ 450 aquifères répertoriés de plus de 10 km² de superficie dont 200 aquifères régionaux de tailles variées (100 à 100 000 km²) à ressource exploitable (25 nappes captives et 175 nappes libres). On estime que ces 200 aquifères renferment 2 000 km³ d'eau dont environ 100 km³ s'écoulent annuellement vers les sources, les cours d'eau et les littoraux pour être renouvelés dans le même temps par les pluies. La majorité des captages en service sont de petites tailles et prélèvent de l'eau des nappes comme l'atteste le tableau I-1. La productivité individuelle des forages d'exploitation varie de quelques m³.h⁻¹ à 400 m³.h⁻¹, parfois plus. Suivant les nappes, les volumes soutirés par année sont de l'ordre de 1 à 10% de leur débit naturel.

Débit des captages (m ³ .h ⁻¹)	Nombre de captages			Total
	Eau souterraine	Eau de surface	Autre (eau de mer...)	
< 4	16 926	392	73	17 391
4 à 80	9 756	573	12	10 341
80 à 415	1 081	284	4	1 369
415 à 2 100	104	97	1	202
2 100 à 4 100	2	11	0	13
≥ 4 100	3	11	0	14
Total	27 872	1 368	90	29 330

Tableau I-1 : Répartition des captages selon l'origine de l'eau prélevée et les débits captés en 2004 (d'après [4])

Environ 30 à 40 km³ par an sont puisés dans les nappes françaises par captage des sources, puits ou forages. Déduction faite des volumes qui retournent aux nappes, le soutirage net est de l'ordre de 8 km³. Dans 73 départements, dont les Pyrénées-Orientales, plus de 75% des prélèvements d'eau pour la production d'eau potable sont réalisés dans les nappes [4].

Le tableau I-2 reporte les prélèvements selon les ressources en eau, souterraine ou superficielle, pour l'année 2009 en Languedoc-Roussillon. Le prélèvement diffère de la consommation. En effet, le volume consommé n'est pas nécessairement restitué au cycle de l'eau à proximité du lieu de prélèvement. Pour la production d'énergie en revanche, une grande majorité des volumes prélevés est restituée au milieu après usage. Notons que la majorité des eaux destinées à la consommation et à l'industrie est d'origine souterraine.

	Prélèvements totaux (km ³)	Usage domestique (km ³)	Agriculture (irrigation) (km ³)	Industrie (km ³)	Production d'énergie (km ³)
Eaux superficielles	0,780	0,048	0,308	0,044	0,399
Eaux souterraines	0,560	0,268	0,018	0,275	0
Total	1,36	0,316	0,326	0,318	0,399

Tableau I-2 : Prélèvements en eaux superficielles et souterraines par usage en 2009 en Languedoc-Roussillon (d'après [16])

I.1.2. La réglementation de l'eau potable et de la ressource

Si les nappes phréatiques nous sont vitales, contrôler leur qualité et leur pollution éventuelle est impératif. Au début du XX^{ème} siècle, seuls 5 paramètres étaient analysés pour définir une eau potable [4]. Dans les années 1950, la croissance des préoccupations sanitaires s'est traduite par l'augmentation des paramètres, une vingtaine, pour qualifier l'eau potable. A partir des années 1980, l'amélioration des connaissances scientifiques et l'apparition de nouvelles méthodes d'analyses,

ajoutées à l'évolution des pollutions chimiques dans les ressources en eau, ont conduit à augmenter le nombre de paramètres suivis.

Aujourd'hui, l'eau du robinet est l'un des aliments les plus contrôlés en France [17]. Au niveau européen, la directive 98/83/CE du 3 novembre 1998 fixe les normes à respecter pour la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, à l'exception des eaux minérales naturelles et des eaux médicinales. Elle concerne en particulier les eaux fournies par un réseau de distribution publique ou privée, les eaux conditionnées et les eaux utilisées dans les entreprises alimentaires. Ainsi, l'eau potable, au robinet du consommateur, doit respecter dans chaque état membre de l'Union européenne au minimum les exigences de qualité fixées.

La directive 98/83/CE a été transposée en droit français dans le code de la santé publique avec l'arrêté du 11 janvier 2007 aux articles R. 1321-1 à R. 1321-66. Cet arrêté fixe des normes de qualité à respecter pour un certain nombre de substances dans l'eau potable dont le chlore, le calcaire, le plomb, les nitrates, les pesticides et les bactéries.

L'article R. 1321-1 précise que la réglementation est applicable à toutes les eaux qui sont destinées à la boisson, à la cuisson, à la préparation d'aliments ou à d'autres usages domestiques.

Les articles R. 1321-2 et 3 indiquent que les eaux destinées à la consommation humaine doivent :

- ne pas contenir un nombre ou une concentration de microorganismes, de parasites ou de toutes autres substances constituant un danger potentiel pour la santé
- être conformes aux limites de qualités définies
- satisfaire à des références de qualité

L'article R. 1321-5 notifie les limites et les références devant être respectées aux robinets normalement utilisés pour la consommation humaine.

Les ressources en eau sont principalement protégées par la Directive Cadre Européenne 2000/60/CE du 23 novembre 2000, dite Directive Cadre de l'Eau. Elle fixe les objectifs pour la préservation et la restauration des eaux superficielles et souterraines. C'est la législation la plus importante concernant l'eau dans l'Union européenne. Cette directive est également le seul accord supranational dans ce domaine dans le monde [13].

I.1.3. Les pollutions des nappes

Les ressources vitales que sont les eaux souterraines sont naturellement mieux protégées aux pollutions que les eaux de surface. Cependant, si des polluants atteignent la nappe par infiltration, il sera beaucoup plus difficile de la décontaminer [14, 18]. Les contaminations sont diffuses lorsqu'elles proviennent d'épandages de polluants à la surface du sol sur des superficies importantes. Ce sont par exemple les engrais et les pesticides. La contamination est ponctuelle si elle a pour origine une surface délimitée, faible en comparaison de la surface des eaux souterraines. Elles peuvent provenir de fuites sur des conduites ou des cuves, ou encore être le résultat d'infiltration de lixiviats. Les origines des pollutions sont liées aux activités humaines telles que l'agriculture, l'énergie, l'industrie, le transport et les usages domestiques.

Les conséquences d'une telle pollution dépendent en partie de la nature de la nappe, son confinement et ses caractéristiques géologiques [19]. Une nappe alluviale bénéficiera des capacités épuratoires naturelles de la zone non-saturée de constituants tels que le sable, alors qu'une nappe captive alimentée par des fissures dans une zone non-saturée de calcaire ou de grès ne dégradera pas la pollution. D'autre part, la pollution dépend également de la nature du contaminant, de sa toxicité et de ses caractéristiques physico-chimiques. La pollution peut être "mono-produit" avec un seul polluant, par exemple dans le cas d'un déversement suite à un accident de la route. Dans le cas des contaminations de sites industriels, c'est en général à une combinaison de divers polluants à laquelle on est confronté.

Les polluants sont des microorganismes ou des substances chimiques, minérales ou organiques. On distingue les composés dégradables et ceux récalcitrants, non dégradés naturellement. Ces composés récalcitrants, ou réfractaires, sont les polluants à traiter pour rétablir une qualité d'eau acceptable. Dans le cas des polluants chimiques, on distingue les micropolluants et les macropolluants [20]. Les micropolluants sont des substances minérales ou organiques toxiques pour l'homme et les écosystèmes mêmes à très faible concentration, de l'ordre du $\mu\text{g.l}^{-1}$ ou même du ng.l^{-1} . Les micropolluants les plus répandus en France sont les pesticides, suivis par les métaux et les produits chimiques. Les macropolluants peuvent être présents naturellement dans l'eau, comme les matières en suspension, les matières organiques et les nitrates. Cependant, l'activité humaine en accroît les concentrations et ils deviennent dangereux à ces concentrations plus élevées.

1.1.3.1. Les polluants microbiologiques

L'épuration naturelle du sol nécessite du temps, et les bactéries, virus et autres agents pathogènes entraînés par les pluies peuvent avoir un temps de passage trop court pour être traités [14].

Ce risque est d'autant plus élevé durant les fortes pluies. La provenance de ces pollutions est variée : fosses septiques, décharges, élevage, ou encore fuites de canalisations d'égouts. Cependant, les conditions anaérobies généralement rencontrées dans les eaux souterraines limitent la diversité de ces pollutions. Parmi les microorganismes à risque, on peut citer les coliformes thermotolérants (comme *Escherichia coli*) et les streptocoques fécaux (genres *Enterococcus* et *Streptococcus*).

1.1.3.2. Les polluants chimiques

Polluants minéraux

La présence de métaux toxiques a des origines anthropiques et/ou naturelles dues à la géologie de l'aquifère [14, 21]. Les métaux toxiques comme le cadmium, le chrome et le mercure dans les eaux souterraines sont fréquemment issus d'industries comme les mines et les tanneries [20]. Des éléments tels que le cyanure et l'arsenic sont également susceptibles de polluer les nappes. Ces métaux sont toxiques et peuvent affecter le système nerveux et gastro-intestinal et déclencher de nombreuses maladies (Alzheimer, Parkinson...). D'autres éléments sont considérés comme indésirables et peuvent présenter des inconvénients au consommateur d'ordre organoleptique (goût, saveur, coloration) tel que le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse et l'aluminium. Le fluor, le bore et le fer sont les trois éléments les plus fréquemment quantifiés dans les nappes françaises. La répartition des polluants minéraux dans les nappes phréatiques françaises est représentée sur la figure I-3.

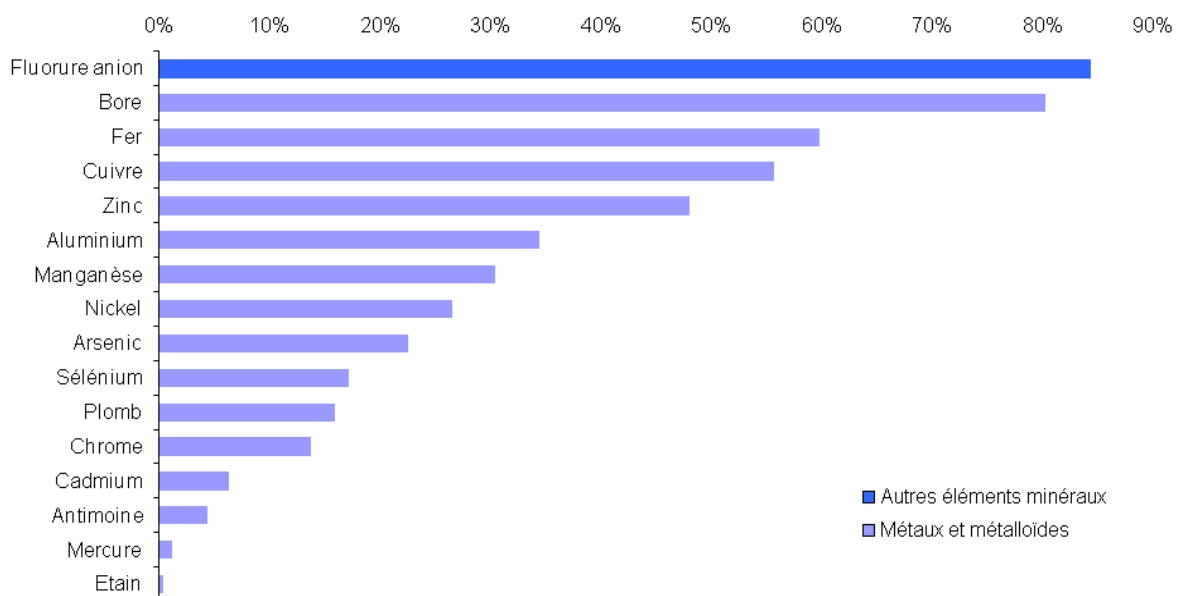
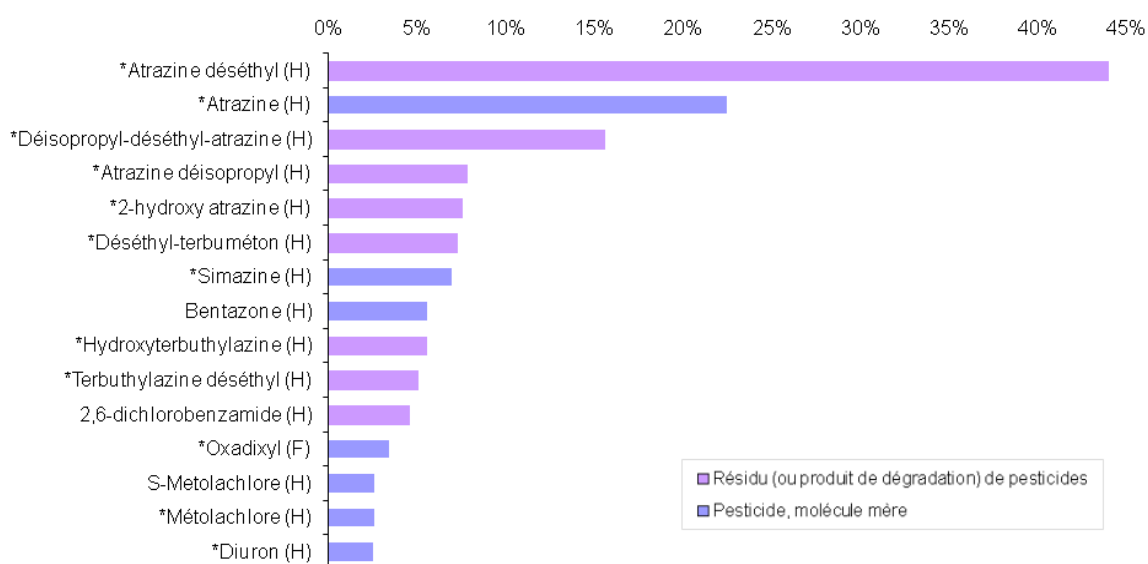


Figure I-3 : Quantification des métaux, métalloïdes et fluor dans les eaux souterraines françaises en 2011 (d'après [20])

Les nitrates existent naturellement, mais une concentration au-delà de 10 mg.l⁻¹ atteste d'une pollution d'origine anthropique [20, 22]. Ils proviennent principalement des produits issus de l'activité agricole tels que des engrais et des effluents d'élevages. En milieu urbain, les eaux usées et les engrais utilisés par les particuliers et les collectivités sont responsables de cette pollution. Les nitrates s'infiltrent dans le sol avec les pluies lorsqu'ils sont épandus. Ils sont très solubles. Toutes les formes d'azote (azote organique, ammoniac, etc.) sont susceptibles d'être à l'origine des nitrates par un processus d'oxydation biologique. Un excès de nitrates entraîne l'eutrophisation des cours d'eau lorsqu'ils sont alimentés par des nappes alluviales. Les risques sont également importants sur la santé humaine (risque de cancer).

Polluants organiques

Les pesticides sont des substances destinées à lutter contre les organismes jugés nuisibles en agriculture. Ils regroupent les insecticides, les herbicides et les fongicides. Ils sont surtout utilisés dans le milieu agricole, mais aussi dans les jardins privés, les espaces verts et les voies de chemin de fer. Ils peuvent également être présents dans certains rejets industriels de conditionnement ou de fabrication. La plupart des pesticides sont constitués de molécules organiques de synthèse [21, 23]. L'atrazine, un herbicide, est le pesticide le plus fréquemment trouvé dans les eaux souterraines françaises comme le montre la figure I-4. Les risques pour la santé humaine et animale sont une baisse de la fertilité et des effets cancérigènes. Pour réduire l'utilisation des pesticides en France, le plan ECOPHYTO, piloté par le Ministère de l'agriculture, a été mis en place en 2008. Il vise notamment à diminuer l'utilisation des pesticides de 50% d'ici à 2018.



Note : * Pesticide, ou son résidu, interdit.
H : Herbicide ou son résidu ; F : Fongicide.

Figure I-4 : Quantification des pesticides dans les eaux souterraines françaises en 2011 (d'après [20])

Les hydrocarbures se trouvent essentiellement dans les mélanges de combustibles, de carburants et de lubrifiants. Il existe des hydrocarbures aliphatiques et des hydrocarbures avec des cycles aromatiques. Cette pollution est issue des industries de raffinage et de transformation, du transport, du stockage et de la distribution de ces produits [18]. Les composés les plus fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines sont les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) comme le pyrène et les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène). La quantification de ces micropolluants est indiquée dans la figure I-5. De nombreux hydrocarbures sont toxiques et cancérigènes.

Les Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV) sont synthétisés à partir d'hydrocarbures et contiennent du chlore et/ou du brome et/ou du fluor. Ils sont, ou étaient, employés couramment dans l'industrie chimique et mécanique comme solvant pour le dégraissage des métaux ou encore pour le nettoyage [14]. Ils possèdent des propriétés physico-chimiques qui rendent leur utilisation particulièrement problématique du point de vue environnemental. Ils sont très peu biodégradables et de faible viscosité [18, 21]. Les principales molécules de ce groupe, listées dans la figure I-5, sont le tétrachloroéthylène, le trichloroéthylène, le chloroforme et le bromoforme. Les eaux souterraines contaminées par ces composés posent de graves problèmes pour la santé humaine et l'environnement. Ils sont en effet souvent très toxiques et cancérigènes.

Parmi ces substances, des molécules seront étudiées dans la suite de ce manuscrit, il s'agit du tétrachloroéthylène, ou perchloroéthylène, et du trichloroéthylène. Ces solvants ont une composition très proche : la formule du tétrachloroéthylène est C_2Cl_4 et celle du trichloroéthylène est C_2HCl_3 . Ces micropolluants sont fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines françaises et ils sont également quantifiés dans des nappes phréatiques à l'étranger. La directive européenne de 2013 qui a mis à jour la politique Cadre sur l'Eau (2013/39/EU) cite les polluants les plus préoccupants devant suivre des normes de qualités environnementales [24]. Le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène font partie de cette liste. Leur dangerosité ajoutée à leur présence fréquente dans les eaux souterraines sont les raisons du choix de ces composés dans les travaux présentés ici.

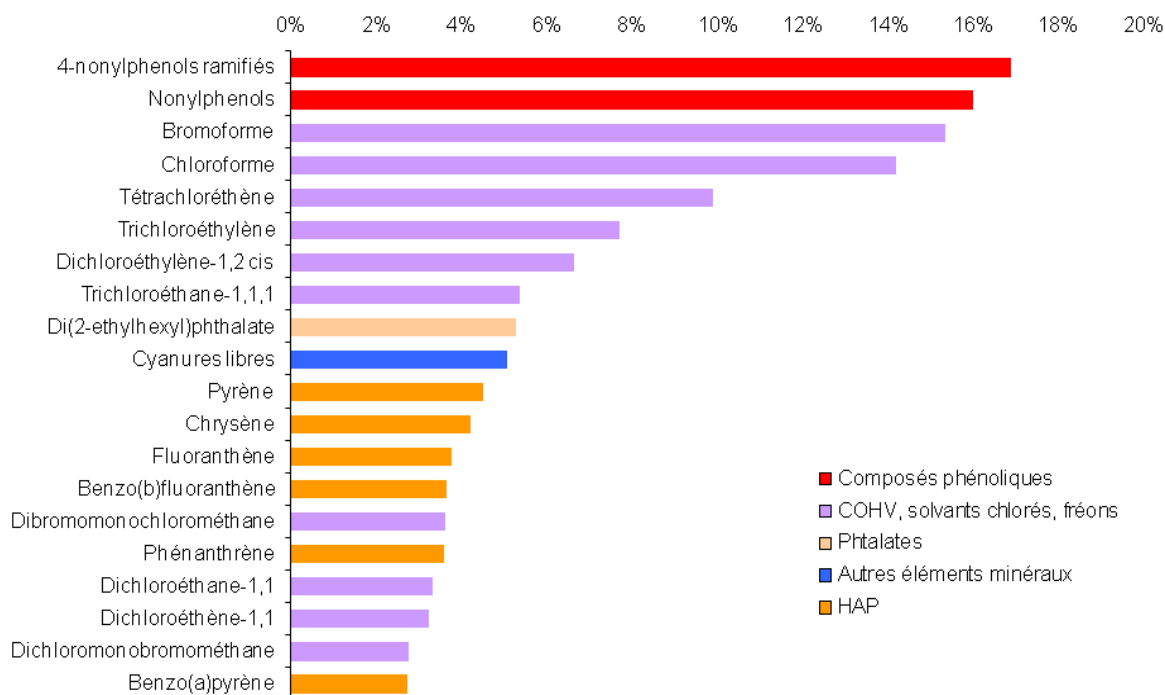


Figure I-5 : Quantification des micropolluants, hors métaux, métalloïde et fluor, dans les eaux souterraines françaises en 2011 (d'après [20])

D'autres polluants représentent des risques [14, 21]. Les PCB (polychlorobiphényles), utilisés autrefois pour leurs propriétés d'isolants diélectriques, sont encore dans certaines nappes. Ils sont toxiques, reprotoxiques et écotoxiques. On peut également citer les détergents, ou tensioactifs, qui sont rares dans les eaux souterraines et peu toxiques. En revanche, ce sont des produits qui facilitent la dispersion et le transfert d'autres polluants, comme les pesticides, par leur pouvoir mouillant. Enfin, la matière organique résiduelle peut être rencontrée dans les aquifères fissurés et alluviaux. Elle constitue un milieu nutritif favorable au développement des microorganismes. Elle favorise ainsi une pollution microbiologique.

1.1.3.3. Transfert et évolution du polluant

Le temps de transfert d'un polluant vers la nappe varie de quelques jours à plusieurs années [25]. Il dépend principalement de la zone non saturée (épaisseur, perméabilité) et des caractéristiques du polluant. Les argiles et la matière organique peuvent aider à retenir des composés organiques dans le sol. Le polluant migre d'abord verticalement dans le milieu non-saturé entre le sol et la nappe. Suivant sa volatilité, le polluant a tendance à plus ou moins diffuser dans la phase gazeuse du milieu non-saturé. Une fois la surface piézométrique franchie, la propagation du polluant ne rencontre pratiquement plus d'obstacles dans la zone saturée. La vitesse de propagation dans la nappe dépend essentiellement de la direction et de la vitesse d'écoulement de l'eau et des caractéristiques du polluant

(densité, viscosité, solubilité, volatilité). Le rôle épurateur de la nappe est très réduit, car il y a peu d'oxygène et de microorganismes.

Les polluants peu solubles plus légers que l'eau restent à la surface de la nappe où ils s'étalent. C'est principalement le cas des hydrocarbures. Les polluants peu solubles et plus denses que l'eau, les DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid), migrent jusqu'à l'aquifère [26]. Une fois arrivés à la nappe, ils continuent de descendre jusqu'à la base, le substratum, puis migrent dans le sens d'écoulement. Même si la solubilité des DNAPL est faible, le niveau de risque pour la santé et les écosystèmes est encore plus bas. Leur durée de vie sous la nappe est de l'ordre de plusieurs dizaines d'années à plusieurs siècles selon les vitesses d'écoulement et la solubilité du polluant. Ils sont très difficiles à localiser et à éliminer. Les principaux DNAPL sont le chlorobenzène, le chlorométhane, les PCB et les polluants qui seront étudiés dans la suite de cette étude : les tri et tétrachloroéthylène.

I.1.4. Les procédés de traitement des eaux souterraines

Les procédés de dépollution dépendent des polluants, de la nappe et de l'objectif fixé : réhabilitation de la nappe et/ou consommation d'eau potable. De façon générale, la dépollution est plus longue pour les nappes phréatiques que pour les lacs et les rivières. En effet, une fois polluées, les eaux souterraines sont les plus difficiles à traiter d'un point de vue technique et économique. Lorsque les polluants ont pénétré dans l'aquifère, ils y sont stockés, alors qu'ils ne font que transiter dans les rivières. L'accessibilité plus difficile des eaux souterraines comparée aux eaux de surface devient un inconvénient lorsqu'il faut installer un procédé de dépollution [21].

Les techniques de dépollution des eaux souterraines polluées font appel à des procédés physico-chimiques, thermiques, biologiques et de confinement [9, 14]. Elles se distinguent par leur mode de mise en œuvre. Les techniques in situ sont mises là où le polluant se trouve dans les zones saturée et non-saturée. Les techniques ex situ pompent l'eau souterraine et le traitement se fait en surface. Elles sont également désignées par les termes « *pump and treat* ». Ce dernier principe est privilégié lorsque l'on souhaite exploiter l'eau souterraine pour la consommation humaine.

Il est fréquent de trouver les termes « traitements de dépollution » pour toutes ces techniques. Toutefois, il est important d'identifier deux types de procédés : les méthodes destructives, qui dégradent les polluants jusqu'à l'obtention de composés non toxiques, et les méthodes non destructives, qui sont des opérations de séparation où le polluant est transféré de l'eau vers une autre phase. Le tableau I-3 recense les technologies possibles de traitement des nappes phréatiques.

Technologies actuelles de dépollution des eaux souterraines		
Méthodes non destructives	Méthodes destructives	
	Incinération thermique et dégradation naturelle	Procédés d'oxydation (ou de réduction)
<ul style="list-style-type: none"> • Sparging • Extraction multiphasique • Confinement • Barrière perméable réactive • Stripping • Adsorption 	<ul style="list-style-type: none"> • Incinération thermique • Biodégradation naturelle et contrôlée 	<ul style="list-style-type: none"> • Ozonation • Oxydation photocatalytique • Oxydation Fenton • Oxydation électrochimique • Réduction de métal de valence zéro

Tableau I-3 : Résumé des technologies actuelles de dépollution des eaux souterraines (d'après [27])

La répartition des techniques de dépollution des eaux souterraines en France est représentée sur la figure I-6. La plus utilisée est le pompage suivi d'une séparation par adsorption sur des charbons actifs, suivi par la biostimulation et la bioaugmentation qui sont des biodégradations contrôlées. Les autres techniques courantes de dépollution sont le confinement, le pompage suivi d'un traitement physico-chimique ou de stripping et l'extraction multiphasique.

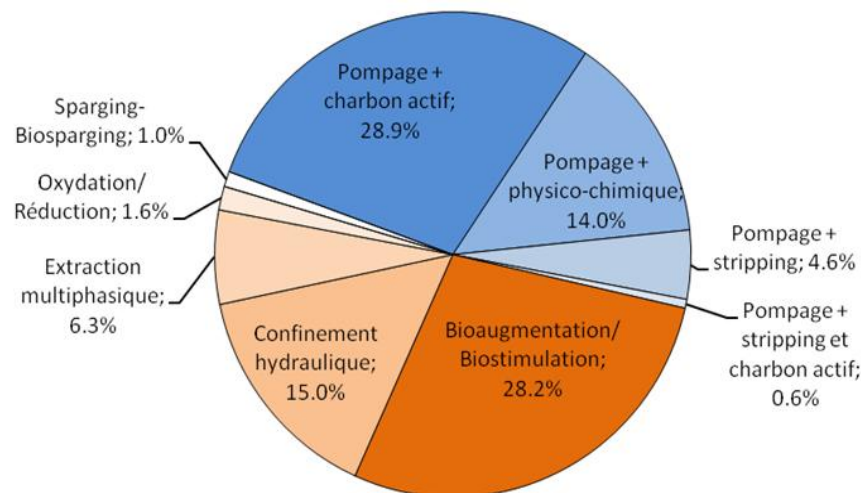


Figure I-6 : Utilisation des techniques de traitement des eaux souterraines polluées en France en 2010 (d'après [28])

I.1.4.1. Procédés in situ, dépollution dans la nappe

L'atténuation naturelle est la capacité des sols à épurer certains polluants [29, 30]. Les composés organiques peuvent être détruits selon deux processus microbiologiques. Une première voie est la biodégradation via la croissance bactérienne utilisant le polluant comme source d'énergie (oxydation ou réduction des composés, fermentation des composés organiques). Une deuxième voie

est le co-métabolisme, le polluant est alors dégradé par l'activité métabolique sans que le microorganisme ne tire de bénéfice de cette dégradation. L'utilisation naturelle des capacités épuratoires présente l'intérêt d'un coût très faible, les investissements se limitant aux ouvrages de surveillance de la pollution. Cependant, les durées de traitement sont particulièrement longues, de l'ordre de plusieurs décennies, et les polluants récalcitrants ne sont pas dégradés.

La biostimulation et la bioaugmentation utilisent également les microorganismes, mais ces derniers sont contrôlés par l'homme. La biostimulation stimule le pouvoir de biodégradation des microorganismes endogènes en favorisant les conditions du milieu : apport d'oxygène et de nutriments principalement [30]. La bioaugmentation consiste en l'ajout de microorganismes acclimatés au polluant, exogènes ou endogènes, dans la zone polluée pour augmenter la biodégradation des contaminants [14, 31]. Elle nécessite parfois la mise en œuvre d'une biostimulation avec l'ajout d'oxygène et de nutriments. Elles s'appliquent principalement à des polluants organiques et peuvent durer plusieurs années. Comme précédemment, cette technique est particulièrement lente et ne cible que les polluants biodégradables.

Le sparging consiste à injecter du gaz dans la zone saturée pour faire passer les polluants contenus dans la nappe en phase gazeuse [32]. Le gaz injecté est souvent de l'air. Ce dernier, ainsi chargé en polluant, est ensuite extrait puis traité. L'injection se fait en dessous du niveau de la nappe. Le gaz remonte à la surface en entraînant les polluants volatilisables. Lorsque de l'oxygène est présent dans le gaz, la biodégradation aérobie augmente (biosparging). D'autres gaz que l'air peuvent être utilisés, comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , la décomposition de H_2O_2 provoquant un dégagement d'oxygène) et l'azote (évite les risques de précipitation d'oxydes métalliques dans le terrain ou de développement accru d'une microflore colmatante). Les aquifères confinés ne peuvent pas recevoir ce traitement, car la perméabilité des sols doit être suffisante pour laisser sortir le gaz injecté dans la nappe.

L'extraction multiphasique est l'extraction des liquides et des gaz contenus dans le sol [30]. Le principe est d'appliquer une dépression au niveau de la frange capillaire et au niveau supérieur de la zone saturée. Les liquides et gaz extraits doivent ensuite être traités. Ce procédé ne concerne toutefois que les polluants ayant une densité inférieure à 1 puisque la récupération des composés se fait à la frange capillaire. Les DNAPL, comme les tri et tétrachloroéthylène, qui se déposent sur le substratum ne sont donc pas concernés par cette technique [32].

Le confinement maintient les eaux polluées dans un espace restreint. Il peut être physique (il empêche les écoulements hydrauliques) ou hydraulique (il sépare la pollution de la nappe en la retenant et en la pompant) [30]. Ce procédé n'est pas sélectif, mais les pollutions ne sont pas détruites et restent en place.

La barrière perméable réactive est constituée d'une zone perméable et installée depuis la surface jusqu'à la base de l'aquifère, le substratum [32]. Les matériaux réactifs de la zone perméable sont des métaux réducteurs, des oxydants, des adsorbants ou un lit bactérien. L'eau souterraine polluée

est dégradée ou adsorbée par l'écoulement au travers de la barrière [30]. Le rendement épuratoire est élevé, il peut dépasser les 90% si le procédé est dimensionné correctement [33]. Cependant, le coût d'installation est important et seulement les nappes peu profondes (moins de 20 m de profondeur) sont attractives d'un point de vue technico-économique.

L'oxydation ou la réduction chimique est l'injection d'un oxydant, ou d'un réducteur, dans les sols (zones saturée et non-saturée) [30, 34]. Cette réaction entraîne la destruction des polluants en créant de nouveaux composés moins ou non toxiques. Son efficacité dépend de la composition du sol et de la stabilité de l'oxydant utilisé dans le milieu. Il existe plusieurs technologies de mise en œuvre de l'oxydation/réduction in situ selon la nature du réactif utilisé. On peut citer l'ozone (agent oxydant très puissant), le permanganate (MnO_4^-), le réactif de Fenton (OH^\bullet) et le fer à valence zéro (le réducteur le plus utilisé). Ce procédé présente l'avantage de détruire la pollution. Il y a toutefois une possibilité de transfert des oxydants ou réducteurs dans la nappe. Les propriétés chimiques, physiques et biologiques du sol peuvent également être modifiées et entraîner la formation de composés toxiques. Si l'oxydation n'est pas totale, il existe un risque d'obtenir des sous-produits aussi dangereux, voire plus toxiques, que les composés initiaux.

D'autres techniques de dépollution sont recensées, mais elles sont beaucoup moins courantes, comme le lavage, la désorption thermique et l'électroremédiation [32].

1.1.4.2. Pompage suivi d'un traitement

Ce procédé consiste à coupler l'extraction de l'eau et son traitement, quel qu'il soit, en surface (ex situ). Le traitement est adapté selon les polluants ciblés. Il est également possible de mettre plusieurs traitements en cascade. Le *pump and treat* est utilisé pour extraire de l'eau qui peut être soit destinée à la consommation, soit réinjectée dans la nappe pour réhabiliter le milieu naturel.

Les traitements les plus utilisés sont le stripping, les résines échangeuses d'ions, les membranes et l'adsorption sur charbons actifs [28, 35]. Parmi les techniques physico-chimiques utilisées moins fréquemment, on peut citer les traitements d'oxydoréduction et de précipitation.

Les techniques d'oxydoréduction font appel à des réactions d'oxydation ou de réduction permettant d'éliminer des contaminants variés (cyanure, dérivés soufrés, pesticides) en les oxydant sur le même principe que ce qui est fait in situ [32]. La réduction est surtout employée pour dégrader le chrome hexavalent [9]. Les réactions d'oxydoréduction présentent l'avantage de détruire le polluant, mais les temps de traitement, très longs, sont rédhibitoires pour la production d'eau potable.

Les traitements par précipitation reposent sur l'ajout d'un réactif soluble qui forme un précipité avec les ions indésirables [9, 32]. Il faut donc inclure après la formation du précipité une séparation solide-liquide avec des traitements classiques tels que la décantation et la filtration. Les métaux sont

traités avec cette technique. Par exemple, pour éliminer l'arsenic, il faut introduire du fer à un pH entre 5 et 6 ; la plupart des métaux lourds précipitent à un pH supérieur à 7. Les phosphates sont également bien séparés par précipitation.

Le stripping consiste à faire circuler un gaz dans l'eau polluée de manière à transférer les polluants vers la phase gazeuse [9]. L'eau est mise en contact avec le gaz extracteur dans une tour d'aération, aussi appelé « stripper ». Les bulles générées créent ainsi une surface de contact maximale entre le gaz et l'eau. Le gaz, en général de l'air ou de la vapeur, ainsi chargé en polluant est ensuite traité par adsorption sur charbons actifs ou détruit par combustion. Les polluants soufrés, azotés et les COV (composés organiques volatils) sont bien séparés avec cette technique. Les niveaux de concentration atteints après le stripping sont cependant élevés et ne permettent pas une dépollution totale. Ainsi, l'utilisation de cette technique avec une eau polluée à différentes concentrations de trichloréthylène et différents débits de gaz ne permet pas de descendre en dessous de la norme de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ [36]. Un autre inconvénient majeur de cette technique est que les polluants sont séparés sans être stockés.

Le principe des résines échangeuses d'ions repose sur la permutation des ions présents dans la solution (les polluants) par ceux fixés sur les groupements fonctionnels de la résine [37]. Cette opération est sélective et dépend des affinités des composés à traiter avec la résine [38]. La capacité d'échange des ions mobiles de la résine se sature progressivement avec le passage de l'effluent à dépolluer à travers la résine. Lorsqu'un échangeur d'ions est saturé, sa capacité de fixation devient nulle. Un cycle de régénération est alors nécessaire pour rétablir la capacité initiale. Une solution de lavage, par exemple de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium, est utilisée pour cette régénération. Les éluats ainsi produits doivent être évacués comme déchets liquides ou retraités. Les résines échangeuses d'ions sont principalement utilisées pour l'élimination des nitrates. La nature même de ce principe limite la séparation à des substances ionisées, ce qui l'exclut pour des composés tels que le tri et tétrachloroéthylène.

Les procédés de séparation comprennent également la filtration sur membrane. Leur principe repose sur le transfert du solvant (eau) ou de soluté (matières dissoutes, polluants) à travers une membrane semi-perméable ou microporeuse. Ce transfert a lieu lorsqu'une différence de pression ou de concentration existe entre les deux phases séparées par la membrane. Cette technique est non sélective et très efficace. Les différentes membranes sont définies par la taille des pores telle que présentée dans la figure I-7. Plus la porosité est faible, plus les composés séparés sont de faibles dimensions [9, 39]. L'osmose inverse est utilisée pour produire de l'eau potable à partir d'eau salée ou saumâtre et pour séparer des contaminants tels que les pesticides, l'arsenic et les nitrates. La nanofiltration est employée pour adoucir l'eau dure en enlevant les ions magnésiums et calciums et

pour réduire la concentration des matières organiques. L'ultrafiltration permet d'éliminer toutes les particules en suspension, les bactéries et les virus, ainsi que les plus grosses molécules organiques. La microfiltration sépare quant à elle les matières en suspension.

L'inconvénient majeur des séparations membranaires est l'apport important d'énergie à ce procédé, d'autant plus important que les pores sont faibles. Ceci engendre un coût très élevé pour le fonctionnement. C'est pourquoi son utilisation est limitée et se fait uniquement en cas de pollutions multiples. À titre d'exemple, le tétrachloroéthylène a un diamètre moléculaire effectif estimé à 0,7 nm [40]. La séparation membranaire d'une eau polluée avec ce COV imposerait une nanofiltration voire une osmose inverse.

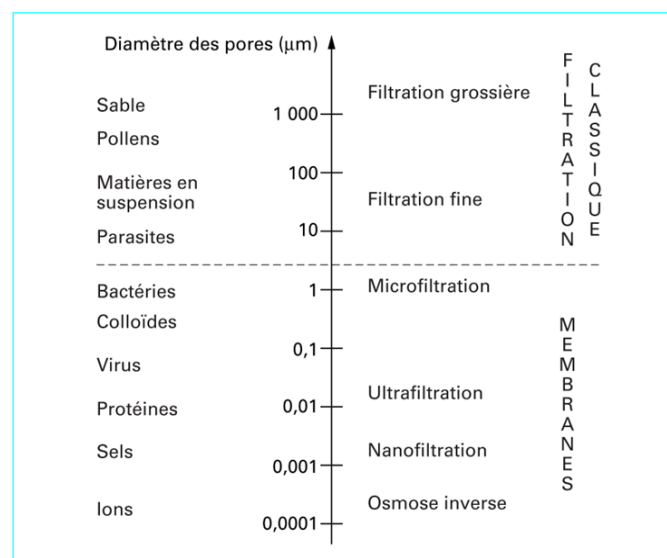


Figure I-7 : Seuils de coupures des différents procédés membranaires dans le traitement de l'eau (d'après [9])

L'adsorption sur charbons actifs est très couramment utilisée pour la séparation des polluants contenus dans l'eau. Comme les membranes, elle est non sélective et permet de filtrer de nombreux contaminants. C'est une technique de séparation qui permet de stocker la pollution. Les procédés avec des charbons actifs visent principalement à séparer les produits chimiques organiques synthétiques en faible concentration (micropolluants) et la matière organique [39, 41]. Ils peuvent également concerner des composés responsables d'odeurs et de goût, les colorants et des composés inorganiques. L'Agence de Protection américaine de l'Environnement (EPA) a listé les principaux polluants des eaux contaminées et donne la ou les meilleure(s) technologie(s) disponible(s) pour réaliser la dépollution. Certains de ces contaminants, associés avec les meilleures technologies, sont reportés dans le tableau I-4. Cette liste, bien que non exhaustive, indique les tendances fortes des meilleurs procédés de dépollution en fonction des trois grandes familles que sont les polluants organiques, inorganiques et microbiologiques. L'adsorption sur Charbon Actif en Grain (CAG) est systématiquement citée pour

les polluants organiques. C'est une des meilleures technologies actuelles dans la dépollution d'eaux chargées en polluants organiques.

Famille de polluants	Nom du polluant	Meilleure(s) technologie(s) disponible(s)
Organique	Atrazine	Charbon actif en grain
	Benzène	Charbon actif en grain, stripping
	Dichloroéthylène	Charbon actif en grain, stripping
	PCB	Charbon actif en grain
	Tétrachloroéthylène	Charbon actif en grain , stripping
	Toluène	Charbon actif en grain, stripping
Inorganique	Trichloréthylène	Charbon actif en grain , stripping
	Cyanure	Osmose inverse, chloration
Microbiologique	Fluorure	Osmose inverse, aluminés activés
	E. coli	Coagulation et filtration
	Légionellose	Coagulation et filtration
	Virus	Coagulation et filtration

Tableau I-4 : Polluants et technologies de dépollution (d'après [41])

L'avantage de cette technique, comme tous les *pump and treat*, est de ne pas modifier physiquement ou chimiquement les eaux souterraines in situ et d'éviter ainsi une pollution éventuelle supplémentaire. La mise en place de cette technique est également économe. En effet, l'adsorption sur charbons actifs représente un coût environ quatre fois plus faible que la nanofiltration et deux fois plus faible que les résines échangeuses d'ions pour l'ensemble des frais d'investissements et d'exploitations [42]. Le procédé d'adsorption peut utiliser les adsorbants sous forme de poudres dans un réacteur ou de grains dans des colonnes. Cette dernière nécessite peu de place avec un encombrement réduit, ce qui est particulièrement intéressant en milieu urbain. Pourtant, les polluants ne sont pas détruits, mais transférés de l'eau vers les charbons actifs [39].

Afin de tirer avantage de ce procédé d'adsorption sur charbons actifs, efficace et éprouvé, la possibilité de mettre en place une filière globale et durable de traitement est étudiée ici sur la base d'un état de l'art concernant les différentes étapes ou opérations unitaires à effectuer. Les parties suivantes sont consacrées consécutivement à la dépollution de l'eau par adsorption sur charbons actifs, à la régénération de ces adsorbants, afin de recycler ces matériaux en vue d'utilisations successives, puis au traitement des polluants eux-mêmes grâce à un procédé d'oxydation avancée.

I.2. Séparation des polluants par adsorption sur charbons actifs

La dépollution des eaux souterraines grâce aux procédés d'adsorption est couramment utilisée. Ce procédé est mature, fiable, économiquement compétitif et non sélectif [43]. Le principe consiste à séquestrer la pollution sur des adsorbants en filtrant l'eau polluée. Il existe de nombreux adsorbants. Les charbons actifs, fréquemment utilisés, se présentent sous forme de poudre ou de grain. Dans la dépollution des micropolluants pour l'eau potable, les charbons actifs en grain sont privilégiés [39]. Ils sont confinés dans des colonnes pour remplir leur fonction de filtration. Les dimensions de la colonne sont définies pour assurer le stockage des polluants sur les charbons actifs et restituer une eau propre en sortie. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de définir le couple adsorbant/polluant (les propriétés physico/chimiques des charbons actifs doivent être maîtrisées et adaptées au polluant) et les dimensions de la colonne doivent être adaptées aux conditions opératoires (débit et concentration de polluant). Les éléments nécessaires pour caractériser et dimensionner une colonne sont la quantité de polluant que peuvent contenir les adsorbants et la vitesse de transfert qui peut être réalisée. Ils sont respectivement définis par les capacités et les cinétiques d'adsorption des charbons actifs.

I.2.1. Matériaux adsorbants

Tous les solides sont des adsorbants au sens strict. La surface totale d'un solide poreux est définie comme la somme de sa surface interne et externe [44]. Elle est appelée usuellement la surface spécifique. C'est la surface spécifique qui est la grandeur clé, car elle définit le rapport de surface sur le volume ou la masse de l'adsorbant. Cette grandeur peut être considérée dans un premier temps comme une référence pour estimer rapidement la capacité de stockage d'un adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de texture de l'adsorbant (réseau poreux). Les matériaux poreux qui possèdent une très grande surface spécifique sont potentiellement les plus efficaces pour stocker des composés par adsorption. Leurs caractéristiques et la présentation de ces matériaux sont développées.

I.2.1.1. Caractéristiques du matériau poreux

Un matériau poreux est caractérisé par des cavités, appelées pores, dont les parois augmentent la surface spécifique. Un pore est une cavité plus profonde que large. Les propriétés d'un solide poreux dépendent principalement de la géométrie, de la taille et de la distribution de ses pores. Les diamètres des pores sont classés en trois groupes par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) :

- Macropores : $50 \text{ nm} < d_{\text{pore}}$
- Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$
- Micropores : $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$

La taille des pores est sélective pour fixer certaines catégories de composés et empêcher d'autres de rentrer [9]. Par exemple un virus n'aura pas accès aux micropores alors que les polluants chimiques qui ont typiquement un diamètre moléculaire effectif inférieur à 2 nm peuvent entrer dans l'ensemble du réseau poreux. Un polluant tel que le tétrachloroéthylène, avec un diamètre moléculaire effectif estimé à 0,7 nm, aura accès à tous les pores [40].

Le réseau poreux contient différents types de pores qui sont illustrés sur la figure I-8. Les parois des pores ouverts sont responsables de la surface spécifique importante des matériaux poreux. Cependant, les polluants ne peuvent être adsorbés que sur les parois des pores dont la largeur est supérieure à l'encombrement stérique des polluants.

Les tailles des pores ont des rôles importants dans le phénomène d'adsorption. En effet, l'adsorption a lieu principalement dans le réseau microporeux [45–47]. Les réseaux mésoporeux et macroporeux rendent accessible ce réseau microporeux aux adsorbats. Il faut donc trouver un compromis entre ces différents réseaux. En fonction de l'application recherchée, le matériau possèdera un optimum de structure poreuse en termes de surface microporeuse et de distribution des tailles de pores.

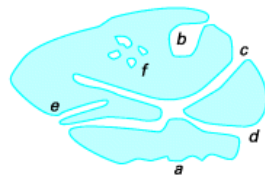


Figure I-8 : Schéma d'un matériau poreux avec différents types de pores, a : irrégularité, b, c, d et e : pores ouverts, f : pore fermé, b et e : pores borgnes, c et d : pores en intercommunication (d'après [44])

La porosité interne d'un grain est définie par le rapport entre le volume occupé par le vide sur le volume total occupé par le grain. La porosité des adsorbants n'excède pas 50% en général. Cette limite est due à la solidité de l'adsorbant. Au-delà, l'adsorbant devient très poreux, cassant et finit par être endommagé et détruit par attrition.

1.2.1.2. Généralités sur les adsorbants

Les meilleurs adsorbants sont ceux avec des surfaces spécifiques significatives, ce sont les matériaux poreux. Ils se présentent sous une forme pulvérulente ou granulaire. Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées et les zéolites. Les caractéristiques physiques de ces adsorbants sont reportées dans le tableau I-5.

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2 à 5	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0,3 à 0,6	800 à 950
Charbons actifs	400 à 2 000	1 à 4	0,4 à 0,8	300 à 600

Tableau I-5 : Caractéristiques des principaux adsorbants (d'après [48])

Les zéolites ont la particularité d'avoir une structure cristalline avec des micropores réguliers de taille uniforme, appelée tamis moléculaires [46, 49]. Cette structure cristalline est un enchaînement de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Elle est uniforme et sans distribution de taille. Les zéolites ont généralement des structures ioniques qui affectent les propriétés d'adsorption. Si sa structure est riche en aluminium, elle a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires. Au contraire, si elle est pauvre en aluminium, elle est plutôt hydrophobe. L'adsorption sur zéolites est sélective en termes de taille et de polarité des composés à séparer. La faible taille de ses pores exclut la filtration de certains composés organiques.

Les gels de silice sont obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique) [48]. Le terme "gel" reflète les conditions du matériau durant la préparation et non du produit final. Les gels de silice sont une substance vitreuse dure. Leur surface est polaire en raison des groupements hydroxyles. Les gels adsorbent de préférence les molécules polaires. Les utilisations principales de ces adsorbants sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel.

Les alumines activées sont un oxyde d'aluminium poreux (Al_2O_3) [48, 50]. Leur surface est, comme les gels de silice, polaire. Les alumines sont surtout utilisées dans le séchage pour des dessiccations. Elles possèdent le désavantage d'avoir une faible surface spécifique, et donc une capacité d'adsorption limitée.

Les charbons actifs, ou carbones activés, sont des adsorbants très utilisés industriellement [45, 48]. Ils sont obtenus à partir de différents matériaux carbonés, tels que le bois et le charbon, par des processus de carbonisation suivis d'activation à haute température. La structure des charbons actifs est complexe. Elle est composée de structures microcristallines élémentaires de graphite et de structures amorphes. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large, du micro au macropore. La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire. Ces matériaux adsorbent de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires, mais ils ne sont pas impliqués dans une adsorption spécifique sélective. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures et la séparation de nombreux composés en dépollution de l'eau. Leur très grande surface spécifique ainsi que la non-sélectivité des adsorbats en font des adsorbants très attractifs. Ils sont étudiés plus en détail par la suite.

I.2.2. Charbons actifs

Les charbons actifs ont de nombreuses applications. Leurs propriétés sont utilisées depuis longtemps. Dans l'Égypte antique, les charbons étaient déjà employés sous la forme de charbon de bois pour la purification de l'eau [51]. Les propriétés adsorbantes du charbon actif et des pierres poreuses volcaniques étaient recherchées en médecine (aspiration du venin d'une plaie) et dans la fabrication de poterie par exemple [44]. L'adsorption d'odeurs et la décoloration des liquides ont eu recours aux charbons à partir du XVIII^{ème} siècle. Le phénomène d'adsorption a été observé en premier par Lowitz en 1785 avec du charbon de bois utilisé pour la décoloration des solutions d'acide tartrique [50]. Les charbons ont été également employés lors de la Première Guerre mondiale pour la fabrication de masques à gaz à usage militaire. Les premières unités de charbons actifs en grain pour le traitement de l'eau potable ont été construites en Allemagne en 1929 et aux Etats-Unis en 1930 [39]. Aujourd'hui, ces adsorbants sont employés dans de nombreux procédés de purification, comme dans celui de la Pressure Swing Adsorption pour produire du dihydrogène, de séparation dans la dépollution de liquide et de gaz, en médecine contre les intoxications ou encore dans l'agroalimentaire pour décolorer des composés.

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus utilisés dans le traitement de l'eau [48, 52]. Ils se présentent sous forme pulvérulente ou granulaire, plus rarement de bâtonnets. La plupart des carbones activés sont employés dans l'adsorption liquide pour la dépollution et le traitement des eaux. La figure I-9 détaille la provenance des précurseurs et l'utilisation des charbons actifs. Leur surface spécifique est très grande, elle est typiquement d'environ $1\ 000\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et peut aller jusqu'à $2\ 000\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Les précurseurs sont en majorité du charbon, du bois, de la tourbe et de la noix de coco, mais de nombreuses autres matières premières peuvent être utilisées (résidus pétroliers, noyaux d'olives ou d'amandes...). La matière première est transformée en carbone activé par une voie physique ou une voie chimique [45].

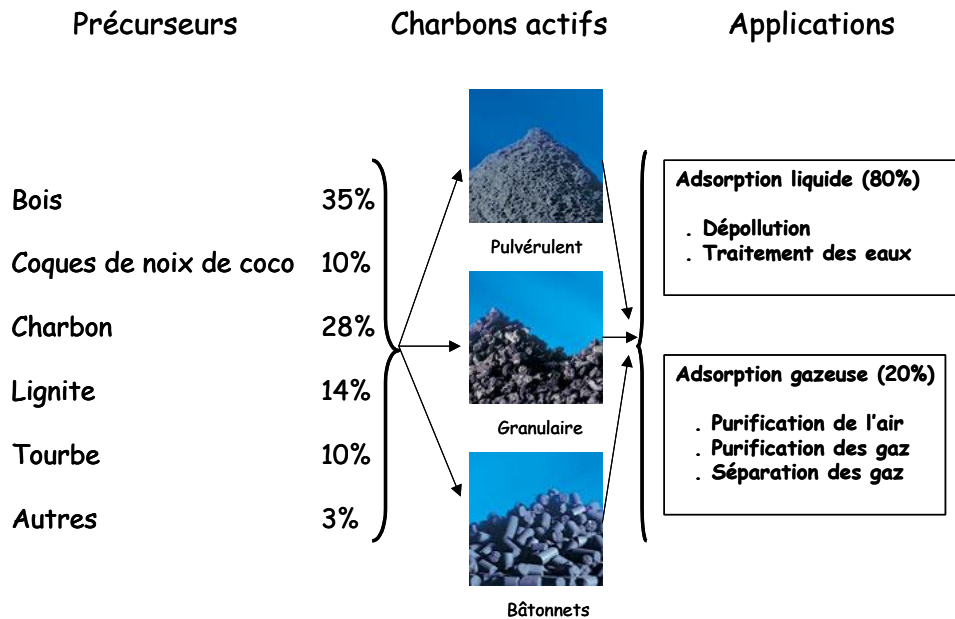


Figure I-9 : Précurseurs commerciaux couramment utilisés pour la production industrielle de charbons actifs à des fins d'adsorption liquide ou gazeuse (d'après [45])

La voie physique se fait en deux traitements thermiques successifs : la carbonisation sous atmosphère inerte, suivi de l'activation sous atmosphère oxydante [45]. La carbonisation s'effectue entre 600 et 900°C sous un flux de gaz inerte (typiquement de l'azote) pour éviter la combustion. À la fin de cette étape, le carbonisat est constitué d'une structure poreuse primaire. La deuxième étape d'activation permet le dégagement et le développement de la porosité rudimentaire. Cette oxydation ménagée se déroule entre 700 et 1 000°C en présence d'un gaz oxydant (vapeur d'eau ou dioxyde de carbone CO₂). L'étape d'activation contrôle le développement de la porosité, notamment avec l'ouverture de la porosité fermée, l'élargissement des pores existants et la création de nouveaux pores.

La voie chimique est réalisée en un seul traitement : le précurseur est mis en contact avec l'agent activant (acide phosphorique, potasse ou chlorure de zinc). Le mélange subit un traitement thermique, et enfin les étapes de rinçage et de lavage viennent clore ce procédé. Le traitement thermique se fait en général sous un flux de gaz inerte et à des températures allant de 200 à 500°C. Un problème majeur de l'activation chimique est l'utilisation d'agents chimiques polluants. L'intérêt de cette voie chimique est la production de carbones activés aux propriétés microporeuses bien définies [53].

La surface des charbons actifs est majoritairement non polaire [39]. Une oxydation de surface peut toutefois produire une légère polarité. Les carbones activés adsorbent donc de préférence les composés organiques non ou peu polaires. La sélectivité stérique des molécules adsorbées par les charbons actifs est assez faible compte tenu de la large distribution des tailles de pores. Il est toutefois possible de fabriquer des carbones avec une distribution de pores plus étroite et d'avoir ainsi des tamis moléculaires carbonés. La figure I-10 représente la répartition des pores en fonction des précurseurs.

Les charbons activés fabriqués à partir de noix de coco sont microporeux. Ceux à base de bois ont la répartition la plus équilibrée entre micro, méso et macropores.

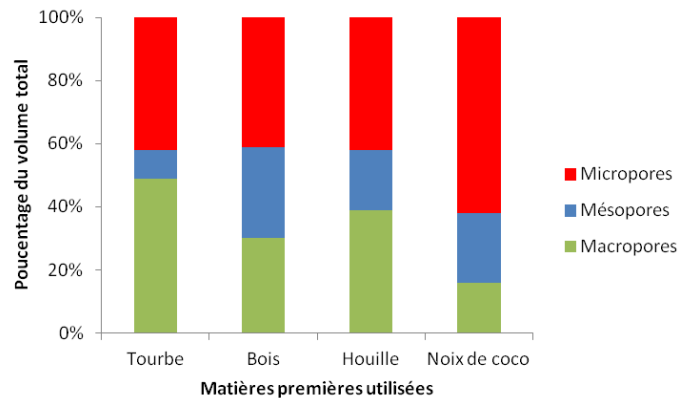


Figure I-10 : Distribution de la taille des pores de charbons actifs en fonction de la matière première utilisée (d'après [39])

I.2.3. Le phénomène d'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules ou des atomes d'un fluide, appelé adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Pendant ce phénomène, les composés dissous dans le fluide sont transportés par diffusion vers le matériau poreux et sont adsorbés à sa surface. Le transfert des polluants est régi par plusieurs phénomènes physico-chimiques. L'adsorption est un phénomène exothermique : la capacité d'adsorption augmente avec la baisse de la température. La concentration dans le fluide intervient également dans la capacité d'adsorption. Plus la concentration en polluant est forte dans le liquide, plus l'adsorbant stocke de contaminants. Enfin, en présence d'un mélange dans le liquide, la capacité d'adsorption est modifiée avec une compétition entre les différents composés.

L'adsorption est soit une réaction chimique (chimisorption), avec un transfert d'électrons et la création de liaisons chimiques, soit une attraction physique, la physisorption.

L'adsorption physique se fait par des forces d'interactions physiques non spécifiques de type Van der Waals. Elle n'implique pas de modification de la structure moléculaire de l'adsorbat. La physisorption est réversible. L'adsorbat peut être désorbé sans être altéré en changeant les conditions d'équilibre (baisse de la concentration dans la solution liquide ou augmentation de la température).

À l'inverse, l'adsorption chimique est plus spécifique, car c'est une réaction chimique avec un transfert d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cette réaction entraîne la formation de liaisons fortes de type covalent [54]. Elle est généralement irréversible. L'énergie nécessaire pour la chimisorption est bien plus importante que pour la physisorption. La chaleur d'adsorption chimique est au moins cinq fois plus grande que celle d'adsorption physique (tableau I-6).

	Physisorption	Chimisorption
Vitesse du phénomène	Limitée par le transfert de masse	Variable
Type de liaisons	Van der Waals	Liaison chimique
Type de réaction	Réversible, exothermique	Non réversible, exothermique
Chaleur d'adsorption	4-40 kJ.mol ⁻¹	>200 kJ.mol ⁻¹

Tableau I-6 : Mécanisme d'adsorption physique et chimique (d'après [39])

Les interactions impliquées dans l'adsorption en phase liquide sont les interactions adsorbat/eau, adsorbat/surface de l'adsorbant et eau/surface de l'adsorbant [39]. Plus la solubilité d'un adsorbat est faible dans le solvant, plus les forces d'adsorption sont élevées. De plus, les espèces chimiques neutres sont fortement retenues par les surfaces non polaires du charbon actif. Ce dernier est typiquement utilisé pour séparer les polluants organiques. Dans le cas du tétrachloroéthylène, sa solubilité est faible (0,15 g.l⁻¹) et c'est une espèce apolaire, son adsorption sera donc facilitée sur un charbon actif.

Le tableau I-7 résume les forces qui entrent en jeu dans ces différentes interfaces. Les niveaux d'énergie décrits correspondent bien à la chimisorption (création d'une liaison covalente) pour des énergies élevées (supérieure à 40 kJ.mol⁻¹) et à la physisorption pour des énergies faibles (inférieure à 40 kJ.mol⁻¹, Van der Waals).

Force	Énergie d'interaction (kJ.mol ⁻¹)	Interface		
		adsorbat/adsorbant	eau/adsorbant	eau/adsorbat
Répulsion coulombienne	>42	Oui	Non	Non
Attraction coulombienne	>42	Oui	Non	Non
Attraction espèce ionique et neutre	>42	Oui	Non	Non
Liaison covalente	>42	Oui	Non	Non
Attraction espèce ionique et dipôle	<8	Oui	Oui	Oui
Attraction dipôle et dipôle	<8	Oui	Oui	Oui
Liaison hydrogène	8-42	Oui	Oui	Oui
Attractions de Van der Waals	8-42	Oui	Oui	Oui

Tableau I-7 : Résumé des forces aux trois interfaces impliquées dans l'adsorption (d'après [39])

Dans l'application qui sera développée dans ce manuscrit, il a été reporté que l'adsorption du trichloréthylène en phase aqueuse sur des charbons actifs peut être uniquement liée à des interactions de dispersion de type Van der Waals [55]. Il s'agit donc à priori d'une adsorption physique réversible favorable à une désorption ultérieure lors du processus de régénération.

I.2.4. Capacité d'adsorption de l'adsorbant : isotherme

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est décrite par une isotherme. C'est l'ensemble des états d'équilibre à une température donnée. Elle représente la capacité d'un adsorbant à adsorber un ou plusieurs adsorbat(s). Une isotherme est ainsi caractéristique d'un couple adsorbant/adsorbat à une température fixée. Dans le traitement de l'eau, les états d'équilibre sont des concentrations en polluant à l'équilibre entre la phase liquide et la phase adsorbée. La classification IUPAC répertorie six types d'isothermes (figure I-11). Les types d'isothermes définissent différents comportements.

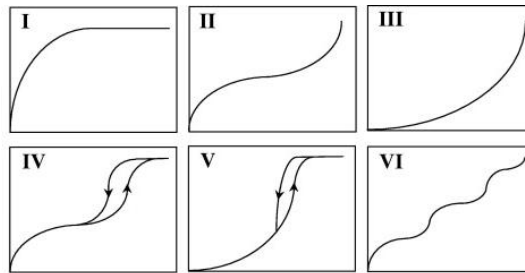


Figure I-11 : Classification des isothermes d'adsorption donnée par l'IUPAC (d'après [56])

Type I : ce type d'isotherme est caractérisé par un plateau horizontal jusqu'à saturation. Ce plateau représente la saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la concentration. C'est la conséquence d'une structure composée majoritairement de micropores. Il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement monocouche. Ce type d'isotherme est attendu avec les charbons actifs.

Type II : ces isothermes sont très répandues pour des solides non poreux ou macroporeux. L'absence de plateau horizontal clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche) et une montée continue de la quantité adsorbée sont le signe d'un épaissement progressif de la couche adsorbée. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multicouche.

Type III : ces isothermes sont rares. Elles correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbant/adsorbant.

Type IV : Elle est caractérisée par un palier de saturation et est obtenue avec le remplissage de mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire (hystérèse).

Type V : Il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbant/adsorbant sont plus faibles comme pour le type III.

Type VI : Ce type d'isotherme en « marche » est très rare : elle ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

Une isotherme est obtenue expérimentalement [39]. Le protocole usuel, appelé « bottle-point », est de mettre une quantité connue de carbone activé dans plusieurs flacons sertis remplis de liquide à différentes concentrations connues de polluants. Après un temps fixé comme étant l'équilibre et déterminé avec des expériences préalables, l'analyse de la concentration en phase liquide est réalisée [39, 46]. Le bilan de matière permet de déduire la quantité de polluant adsorbée sur le charbon actif. La quantité adsorbée de polluant par masse d'adsorbat à l'équilibre est ainsi calculée.

Les isothermes de nombreux polluants sont disponibles dans la littérature. Par exemple, la quantité adsorbée par des charbons actifs à température ambiante de l'atrazine se situe à 70 mg.g^{-1} pour une concentration de 1 mg.l^{-1} [57] et dans les mêmes conditions la quantité adsorbée est inférieure à 1 mg.g^{-1} avec le chrome [58]. Les composés cibles dans cette étude sont également répertoriés. Pour une concentration de 1 mg.l^{-1} et à température ambiante, la quantité adsorbée de différents charbons avec du trichloréthylène se situe entre 45 et 100 mg.g^{-1} [55, 59, 60]. Les travaux sur le tétrachloroéthylène sont peu abondants. On peut citer l'étude de Bemnowska et al. qui rapporte une quantité de 30 mg.g^{-1} pour le tétrachloroéthylène dans les mêmes conditions que celles citées précédemment [40].

Plusieurs modèles d'isothermes ont été mis au point pour estimer les capacités d'adsorption des adsorbants. Ils se basent sur des mécanismes d'interaction adsorbant/adsorbat, les propriétés de surface et la surface spécifique des adsorbants. Les modèles les plus courants pour estimer la capacité de stockage sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est une théorie d'adsorption en monocouche sur une surface idéale développée en 1918 [39]. La surface de l'adsorbant est supposée homogène, i.e. l'énergie d'adsorption est constante quel que soit le site et tous les sites d'adsorption sont équivalents. L'adsorption sur la surface est également supposée localisée, impliquant qu'aucune interaction n'existe entre les molécules. Chaque site ne peut être lié qu'à une molécule d'adsorbat dans ce modèle.

L'expression de l'équation du modèle de Langmuir est reportée dans l'équation (I-1). Elle est utilisée pour la modélisation de nombreuses isothermes avec différents adsorbants comme par exemple avec les résines échangeuses d'ions [38], les zéolites [61] et les charbons actifs [40]. L'adsorption de divers adsorbats est modélisée avec cette équation. On peut citer différentes familles de micropolluants comme les pesticides [62], les résidus médicamenteux [63] et différentes molécules issues de l'industrie comme les COV [40, 64].

$$q = \frac{q_m b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (I-1)$$

Avec : q quantité adsorbée d'adsorbant sur l'adsorbant (mg.g⁻¹)
q_m quantité adsorbée maximale d'adsorption par quantité d'adsorbant (mg.g⁻¹)
C concentration de l'adsorbant en solution (mg.l⁻¹)
b constante d'affinité d'adsorption, ou constante de Langmuir (l.mg⁻¹), dépend du couple adsorbant/adsorbant et de la température

Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été proposé comme modèle empirique en 1906 pour décrire des adsorbants hétérogènes tels que les charbons actifs (I-2). À titre d'exemple, il a notamment décrit convenablement les équilibres d'adsorption du tétrachloroéthylène sur des charbons actifs [65].

$$q = F \cdot C^{1/n} \quad (I-2)$$

Avec : F paramètre de la quantité d'adsorption de Freundlich (l.g⁻¹)
n paramètre adimensionnel d'intensité d'adsorption de Freundlich (-)

En général, n est supérieur 1. Plus n est grand et plus l'isotherme est non linéaire et approche une forme rectangulaire, représentative des isothermes irréversibles. Ce modèle est très utilisé, mais il ne décrit pas correctement le comportement aux faibles concentrations dans la zone de la loi de Henry [46].

Equation de Dubinin-Radushkevitch-Kaganer (DRK)

Le remplissage des micropores peut être décrit par le modèle de DRK. Il est employé pour des adsorbants tels que les carbones activés. Il est semi-empirique et a été développé pour la description des vapeurs subcritiques dans les solides microporeux [46, 64]. L'équation de DRK est donnée par l'équation (I-3).

$$q = q_m \cdot \exp \left[- \left(R \cdot T \cdot \frac{\ln \frac{C^*}{C}}{E_s} \right)^2 \right] \quad (I-3)$$

Avec : C* concentration à saturation de l'adsorbant dans la phase liquide (mg.l⁻¹)
E_s constante quantifiant l'énergie caractéristique d'adsorption du couple adsorbant/adsorbant (J.mol⁻¹)

Équation de Temkin

Le modèle empirique de Temkin a été utilisé à l'origine pour l'adsorption d'hydrogène sur des électrodes dans des solutions acides. Surtout utilisé pour décrire la chimisorption [46], ce modèle tient compte de la variation de l'énergie d'adsorption. Il suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement. Zarrouki (1990) a transposé le modèle de Temkin à la phase liquide [66]. L'équation de Temkin est l'équation (I-4).

$$q = b_T \cdot \ln(K_T C) \quad (I-4)$$

Avec : K_T constante ($l \cdot mg^{-1}$)
 b_T constante ($mg \cdot g^{-1}$)

D'autres modèles existent, tels que celui de Sips, d'Unilan et de Toth. Ils sont plus rarement utilisés et ne seront pas développés [46].

I.2.5. Procédé de séparation par adsorption sur colonne

L'efficacité de l'abattement de la pollution dépend des propriétés des adsorbants, de la composition du flux d'entrée (concentration et nature des polluants) et des conditions expérimentales. La quantité adsorbée à l'équilibre est déterminée en batch avec les isothermes. C'est le cas idéal où le temps de contact entre le polluant et le carbone activé est prolongé jusqu'à ce qu'aucune variation de concentration en phase liquide ne soit observée. Dans une utilisation pratique de dépollution en continu, c'est une colonne qui est employée pour dépolluer de l'eau. Le principe général est le passage d'un flux composé d'eau et de polluant en entrée de la colonne. Le polluant reste fixé par adsorption sur les carbones activés dans la colonne et le flux sortant est décontaminé. Avec un couple adsorbant/adsorbat fixé, les conditions expérimentales, en particulier de la vitesse du fluide dans la colonne, sont responsables de la qualité de la séparation. Cette vitesse est directement liée au temps de contact de l'eau polluée.

La cinétique de l'adsorption de polluants sur des particules de charbons actifs est tout d'abord décrite. Le fonctionnement des colonnes pour dépolluer l'eau en continu est ensuite rapidement exposé.

1.2.5.1. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est, comme la capacité d'adsorption, une donnée nécessaire pour comprendre et dimensionner une opération de séparation. Elle correspond au transfert de matière de la phase liquide vers le solide. Elle décrit l'atteinte de l'équilibre entre les phases adsorbée et liquide. La cinétique dépend des affinités entre l'adsorbant et l'adsorbat, de leurs propriétés et des conditions opératoires [41, 67]. Elle est limitée par les mécanismes de transport de matière. Ce dernier se fait en plusieurs étapes successives ; à savoir la convection, la diffusion externe, aussi appelé diffusion dans le film, et la diffusion interne ou intraparticulaire. Ces étapes sont illustrées sur la figure I-12.

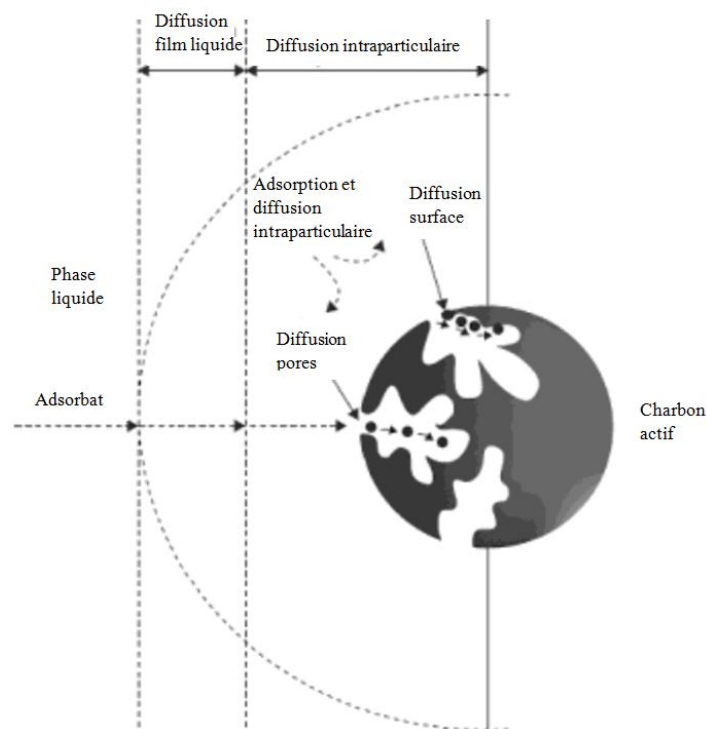


Figure I-12 : Mécanismes de transport externe et intraparticulaire d'un adsorbat vers une particule de charbon actif (d'après [67])

Le transport dans la phase liquide de l'adsorbat vers la couche limite entourant la particule d'adsorbant peut se faire par convection forcée. C'est le cas dans une colonne avec un débit imposé [39]. En absence de convection, ce transport est assuré par diffusion. Les conditions d'écoulement sont déterminantes dans cette étape de transfert de matière. Cette étape n'est généralement pas celle contrôlant la cinétique du phénomène d'adsorption.

Lorsque les polluants sont arrivés à proximité de la particule de charbon actif, ils atteignent la couche limite. Cette couche limite est une résistance au transport de l'adsorbat depuis la phase liquide à travers une couche stationnaire d'eau qui entoure la particule [68]. Elle est appelée film liquide ou

film externe. Le transport de matière à travers ce film se fait par diffusion. La force motrice de diffusion est la différence de concentration entre l'intérieur de la particule et ce film.

Une fois que les contaminants ont atteint la particule d'adsorbant, le transfert de matière a lieu par diffusion intraparticulaire. C'est le transfert de l'adsorbat depuis la surface de la particule vers les sites d'adsorption interne dans les pores. Elle dépend de la taille et de la structure du réseau poreux. La diffusion intraparticulaire peut se faire par diffusion de l'adsorbat dans les pores remplis de fluide. Elle prend également la forme de diffusion de surface : l'adsorbat diffuse le long de la surface des pores après que l'adsorption ait eu lieu. La diffusion de surface ne peut avoir lieu que si les forces d'attraction de surface ne sont pas assez fortes pour éviter la mobilité des molécules. La diffusion dans les pores peut être négligée avec un unique polluant, car la concentration dans les pores est faible comparée à la concentration sur la surface des charbons actifs [39, 41].

L'adsorption de l'adsorbat sur un site actif du carbone activé est très rapide et n'influence pas la cinétique globale du phénomène [39]. La cinétique globale est contrôlée par l'étape la plus lente : la diffusion dans le film ou la diffusion intraparticulaire.

La modélisation du transfert de matière doit prendre en compte les différents processus de transport : la convection, la diffusion vers le solide (film) et dans le solide (intraparticulaire). Un bilan de matière est écrit sur la phase liquide pour modéliser ce processus. La modélisation de la phase adsorbée est plus délicate. Elle demande une connaissance précise de la texture du milieu poreux et/ou des propriétés physico-chimiques par nature difficile à appréhender. Différentes approches sont proposées dans la littérature pour représenter le transfert dans la particule d'adsorbant.

Le modèle homogène de diffusion de surface (Homogeneous Surface Diffusion Model : HSDM) est décrit par l'équation (I-5) [69]. Il est souvent appliqué aux colonnes d'adsorption en lit fixe. Les particules poreuses sont considérées comme un milieu pseudo-homogène. Lorsque le polluant atteint la surface de l'adsorbant, l'adsorption est supposée instantanée et les molécules adsorbées se déplacent vers les sites vacants le long de la surface des parois des pores par diffusion de surface.

$$\frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left(D_s r'^2 \frac{\partial q}{\partial r'} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (I-5)$$

Avec D_s coefficient de diffusion de surface ($m^2.s^{-1}$)
 r' coordonnée radiale dans la particule de charbon actif (m), $0 \leq r' \leq \text{diamètre particule}/2$

Le modèle de diffusion dans les pores (Pore Diffusion Model : PDM) suppose que la diffusion de l'adsorbat se fait dans le liquide contenu dans les pores de la particule. Il est défini par l'équation (I-6) [59].

$$\frac{\left(\frac{D_p}{r'^2}\right) \left(\frac{\partial}{\partial r'}\right) \left(r'^2 \left(\frac{\partial C}{\partial r'}\right)\right)}{\varepsilon_p + \rho_p \left(\frac{\partial q}{\partial C}\right)} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (I-6)$$

Avec D_p coefficient de diffusion dans les pores ($m^2.s^{-1}$)
 ρ_p densité de la particule ($kg.m^{-3}$)
 ε_p porosité de la particule (-)

Le Pore Surface Diffusion Model (PSDM) combine le PDM et le HSDM. Il suppose que les deux phénomènes de diffusion intraparticulaire ont lieu simultanément. Ce modèle est plus complexe et peu utilisé [70]. De plus, les diffusions de surface et dans les pores ne peuvent pas être déterminées indépendamment [71]. Un autre point important est que, comme il a été écrit précédemment, la diffusion dans les pores peut être négligée dans le cas d'une adsorption mono composée sur des charbons actifs [39]. C'est pourquoi, parmi ces modèles, le HSDM est privilégié.

Le transfert de matière dans la particule peut également être décrit plus simplement en utilisant la LDF (Linear Driving Force), la force motrice linéaire. Le modèle LDF est une équation simplifiée du transfert de matière dans la particule. Il suppose que la cinétique d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (isotherme) et la quantité moyenne adsorbée dans la particule (I-7) [71]. La force motrice est la différence entre \bar{q} et q_e .

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q_e - \bar{q}) \quad (I-7)$$

Avec : \bar{q} quantité moyenne adsorbée dans la particule de charbon actif ($mg.g^{-1}$)
 k coefficient de transfert de matière effectif (s^{-1})
 q_e quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$)

Dans le cas de grains sphériques, l'approche de Glueckauf utilise une relation reliant le coefficient de transfert de matière k et le coefficient de diffusivité effective dans la particule D_e (équation I-8) [71]. Yang (1987) a utilisé cette relation pour l'adsorption en phase gazeuse [72], et d'autres études ont également eu recours à cette équation en phase liquide [66].

$$k = \frac{15D_e}{r^2} \quad (I-8)$$

Avec D_e coefficient de diffusion effectif ($m^2.s^{-1}$)
 r rayon de la particule de charbon actif (m)

Les deux approches utilisées majoritairement pour décrire la cinétique dans la particule sont le HSDM et la LDF [67]. La LDF est souvent utilisée dans la conception d'adsorbants [64]. Elle est très employée en phase gazeuse [73, 74]. Ce modèle est également appliqué en phase liquide, par exemple avec l'adsorption de phénol sur des charbons actifs dans une colonne en lit fixe [75].

1.2.5.2. Généralités sur les colonnes d'adsorption en lit fixe

Les charbons actifs sont utilisés dans une colonne en lit fixe ou mobile [9]. Les lits mobiles sont expansés ou fluidisés. L'effluent passe dans le lit expansé de bas en haut à un débit suffisant pour augmenter le volume du lit. Un principe similaire est employé dans le lit fluidisé où les particules d'adsorbants sont maintenues en suspension par l'effluent. Ils minimisent l'encrassement et le colmatage et sont principalement utilisés dans le traitement des eaux usées industrielles et urbaines. Le lit fixe est un écoulement piston réalisé sous pression ou gravité. Cette configuration est privilégiée dans le traitement d'eau potable lorsqu'il y a peu de matières en suspension. Pour cette raison, la suite de l'étude porte sur l'utilisation de colonne fonctionnant en lit fixe.

Dans le cas des lits fixes, les adsorbants sont compactés et ils se chargent progressivement en contaminant de l'entrée de la colonne vers la sortie. Cette évolution est représentée sur la figure I-13. À la mise en service de la colonne, les polluants sont adsorbés par les carbones activés en tête de colonne. La concentration en polluant diminue de l'entrée de la colonne jusqu'à devenir nulle à une certaine longueur de colonne. Cette longueur de colonne est le front de polluant, aussi appelé zone de transfert de masse. L'équilibre entre la concentration en polluant d'entrée et les adsorbants n'est pas atteint dans cette zone. Au cours du fonctionnement de la colonne, les adsorbants en tête de colonne atteignent l'équilibre avec la concentration d'entrée. Le front de polluant se déplace alors dans le sens d'écoulement vers la sortie de la colonne. En amont du front, l'adsorbant est en équilibre avec le flux entrant. En aval, l'adsorbant est dans son état d'origine. Au fur et à mesure de l'utilisation de la colonne, le front atteint la sortie et la concentration en polluant en sortie n'est plus nulle. Lorsque le front de polluant est sorti de la colonne, la concentration en polluant en sortie est égale à celle d'entrée. La colonne est alors à l'équilibre et ne sépare plus aucun polluant. Lorsque la colonne est à l'équilibre, les charbons actifs ont fixé une quantité de polluant à l'équilibre avec la concentration dans le liquide définie par l'isotherme.

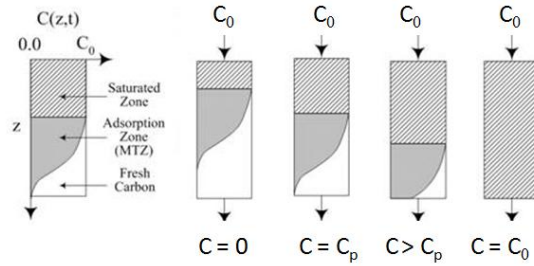


Figure I-13 : Zone de transfert de masse (MTZ) évoluant avec le temps, C_0 , C et C_p sont respectivement la concentration en polluant en entrée, en sortie et maximale de percée tolérée (d'après [76])

Il est à noter que les lits fixes ne sont jamais utilisés industriellement jusqu'à l'équilibre. Le procédé est arrêté lorsque la concentration en sortie a atteint l'objectif de traitement, aussi appelé valeur seuil. Par exemple, dans le cas d'une pollution au tri et tétrachloroéthylène, les eaux souterraines contenant ces COV ont des concentrations pouvant aller jusqu'au mg.l^{-1} alors que la norme fixe la concentration maximale de ces deux molécules à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ [77, 78]. Les charbons actifs doivent être remplacés ou régénérés dès que ce seuil est atteint en sortie du lit fixe. Le temps mis pour que la concentration en sortie atteigne l'objectif de traitement est le temps de percée qui détermine la durée d'utilisation d'un lit. La pleine capacité des adsorbants n'est donc pas utilisée. Plus le front de polluant est large, plus la longueur de lit inutilisée sera importante.

Un autre mode de représentation du fonctionnement d'un lit fixe est la mesure de la concentration en sortie. C'est la courbe de percée qui représente le tracé de la concentration de sortie C divisée par la concentration en entrée C_0 en fonction du temps. Elle représente l'évolution de la concentration en sortie de la colonne. La figure I-14 présente une courbe de percée typique obtenue dans un lit fixe. Dans un cas idéal, le front de polluant est infiniment faible et la courbe de percée prend la forme d'un Dirac. La courbe de percée réelle est plus étalée. Cette dispersion est due à la cinétique d'adsorption qui n'est pas instantanée et qui induit un front plus étendu. La courbe de percée dépend des conditions d'équilibre d'adsorption (capacité d'adsorption de l'adsorbant pour le(s) polluant(s) cible(s)) et des limitations dues au transfert de matière (résistance externe et interne de l'adsorbant) [67].

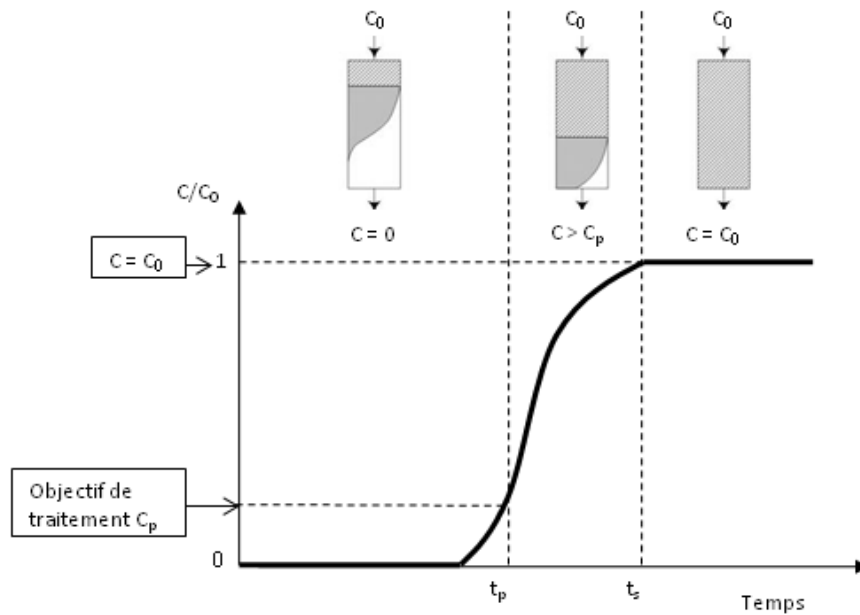


Figure I-14 : Courbe de percée C/C_0 en fonction du temps, avec C_0 la concentration en polluant en entrée, C_p la concentration maximale de percée tolérée, t_p le temps de percée et t_s le temps à l'équilibre (d'après [76])

I.2.5.3. Caractéristiques d'une colonne en lit fixe

Dans le cadre d'une application de potabilisation ou de dépollution, le débit est généralement imposé. La colonne doit donc être dimensionnée en fonction de ce débit et de la concentration en polluant. L'objectif est de définir un temps de contact et une vitesse du flux adéquats. Ces conditions opératoires doivent permettre de répondre aux contraintes imposées : une concentration en sortie inférieure à l'objectif de traitement et un débit suffisant.

Le temps de contact du lit vide EBCT (Empty Bed Contact Time) est défini par le volume occupé par le lit divisé par le débit (I-9). Ce temps de séjour est mesuré dans la colonne vide. Il ne représente donc pas une véritable mesure du temps de contact entre l'eau et les adsorbants. L'EBCT est néanmoins le temps de référence utilisé pour décrire une colonne. Les lits fixes d'adsorption ont un EBCT qui peut varier de 5 à 15 minutes pour la plupart des polluants organiques, comme le tétrachloroéthylène [39, 41].

$$EBCT = \frac{V_L}{Q} = \frac{L}{Q/S} \quad (I-9)$$

Avec : V_L volume du lit (colonne vide) (m^3)
 Q débit ($m^3 \cdot h^{-1}$)
 S surface de la section de la colonne (m^2)
 L longueur du lit d'adsorbant (m)

Le temps de séjour effectif est défini par l'équation (I-10). C'est le temps réel de passage de l'eau dans la colonne. Il est important puisqu'il intervient dans le transfert de matière de la phase liquide vers les particules d'adsorbants. Cependant, l'EBCT est systématiquement privilégié dans la littérature pour caractériser une colonne.

$$\tau = \frac{V_L \cdot \varepsilon}{Q} = \varepsilon \cdot \text{EBCT} \quad (\text{I-10})$$

Avec : ε fraction de vide dans le lit de charbon (-)

La vitesse en fût vide, aussi appelée taux de charge hydraulique ou vitesse superficielle, est donnée par l'équation (I-11). C'est la vitesse du flux dans la colonne vide. Elle est utilisée, tout comme l'EBCT, pour caractériser un procédé de séparation par adsorption. Elle est comprise typiquement entre 5 à 15 m.h⁻¹ [39].

$$U = \frac{Q}{S} \quad (\text{I-11})$$

La vitesse interstitielle dans le lit chargé en adsorbant est la vitesse réelle du flux dans la colonne en fonctionnement avec les charbons actifs. Elle est définie par l'équation I-12.

$$U_{\text{inter}} = \frac{Q}{S\varepsilon} = \frac{U}{\varepsilon} \quad (\text{I-12})$$

Les valeurs typiquement utilisées dans les lits fixes de charbons actifs en grain sont listés dans le tableau I-8. Il n'y a pas de lignes directrices fixes pour dimensionner des lits fixes. Les variables employées le plus fréquemment dans la conception des adsorbants sont la vitesse superficielle, la longueur du lit et l'EBCT. Ils fonctionnent en débit ascendant ou descendant [67].

	Eau potable	Eaux usées	
		urbaines	industrielles
Débit (m ³ .h ⁻¹)	50 à 400	200 à 16 000	1 à 700
EBCT (mn)	5 à 30	20 à 66	30 à 540
Vitesse superficielle (m.h ⁻¹)	5 à 15	6 à 15	
Longueur (m)	1 à 4	3 à 10	2,7 à 11
Fraction de vide dans le lit (m ³ .m ⁻³)	0,3 à 0,6	0,3 à 0,6	0,3 à 0,6
Densité apparente du lit (kg _{CA} .m _{lit} ⁻³)	430 à 550	430 à 550	430 à 550

Tableau I-8 : Valeurs typiques des lits fixes avec des charbons actifs en grain (d'après [39, 67, 79])

En dehors des conditions opératoires, les propriétés physiques des charbons actifs sont importantes dans le procédé du lit fixe pour leur tenue dans le temps et la limitation des pertes de charge. En effet, plus les particules sont dures, moins il y aura d'attrition et d'encrassement. D'autre part, plus les particules sont petites, plus la cinétique sera rapide, mais plus les pertes de charge et donc les coûts énergétiques seront importants. Il faut trouver le meilleur compromis entre une cinétique rapide et des pertes de charge faibles. Les pertes de charge sont identifiées par la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne. Au démarrage de la colonne, les pertes de charge sont inférieures à 0,1 bar. Pendant le fonctionnement du procédé, elles augmentent à cause du colmatage. Une colonne peut supporter en général des pertes de charge maximales de 0,3 bar, voire 0,4 bar [41, 80].

Le contre lavage est un élément important dans le fonctionnement d'une colonne en lit fixe. En effet, au fur et à mesure du passage de l'eau dans la colonne contenant les carbones activés, les particules en suspension dans l'eau brute provoquent un colmatage [39]. Une croissance bactérienne peut également avoir lieu, conduisant à la formation d'un biofilm sur les particules d'adsorbant. Pour continuer à utiliser le filtre, un lavage à contre-courant est nécessaire. Le front de polluant est perturbé par ce contre lavage, ce qui peut causer une percée prématurée des polluants. Le contre lavage est nécessaire au procédé, mais il en abaisse les performances.

La masse de carbones activés nécessaire dépend de l'eau à dépolluer et des contraintes de traitement. Par exemple, cette masse a été évaluée par Bayer et al. [81] pour une eau souterraine polluée à différentes concentrations par du tétrachloroéthylène (PCE) et du cis-dichloroéthylène (DCE). La séparation est effectuée avec un lit fixe de charbons actifs. L'objectif de dépollution est fixé à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ et plusieurs débits sont testés. Ces résultats sont présentés sur la figure I-15 pour un traitement d'une durée d'un an. Le DCE est moins bien adsorbé que le PCE, ce qui résulte en une quantité de charbon actif plus importante. En se plaçant dans les mêmes conditions, avec un débit de $50 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ et une concentration en entrée de 1 mg.l^{-1} , il faut 30 tonnes de charbons actifs en grain dans le cas d'une pollution au DCE alors que seulement 3 tonnes sont nécessaires avec le PCE. Ces données montrent l'importance de chaque paramètre dans le dimensionnement d'un procédé de séparation en lit fixe.

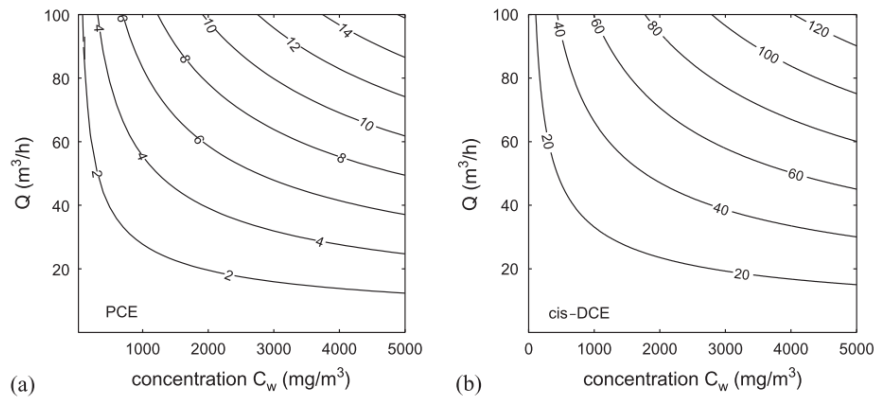


Figure I-15 : Masse de CAG (tonne) dans une colonne en lit fixe nécessaire pendant 1 an en fonction du débit à dépolluer (Q) et de la concentration avec une pollution au PCE (a) et au DCE (b) (d'après [81])

1.2.5.4. Performance d'une colonne

Déterminer la performance d'une colonne consiste à définir la capacité et la cinétique d'adsorption ainsi que le temps de fonctionnement de la colonne. Un procédé optimal est défini par une utilisation maximale des adsorbants, un volume traité le plus grand possible et un temps de fonctionnement le plus court possible. Différents éléments permettent de maîtriser et de moduler ces critères de performance.

La percée spécifique donne la capacité d'un procédé à dépolluer un volume d'eau par masse de charbons actifs. C'est le rapport entre le volume total décontaminé au temps de percée sur la masse de charbons actifs (I-13). Plus la percée spécifique est grande, plus une quantité importante de polluants a été séparée par masse de charbons actifs et plus les charbons actifs sont efficaces [39]. Il s'agit d'une efficacité en termes de quantité adsorbée sans prendre en compte le temps de traitement. Le débit de dépollution n'est pas considéré par ce paramètre.

$$\text{percée spécifique} = \frac{Q \cdot t_p}{m_{CA}} = \frac{V_{\text{décontaminé}} \cdot t_p}{\text{EBCT} \cdot m_{CA}} = \frac{Q \cdot t_p}{\text{EBCT} \cdot \rho_{\text{app}} \cdot V} = \frac{t_p}{\text{EBCT} \cdot \rho_{\text{app}}} \quad (\text{I-13})$$

Avec : m_{CA} masse de charbon actif (kg)
 t_p temps de percée (h)
 ρ_{app} densité apparente du charbon actif dans la colonne (kg.m⁻³)
 $V_{\text{décontaminé}}$ volume total décontaminé (m³)

Le taux d'usage du charbon actif est aussi utilisé, c'est l'inverse de la percée spécifique (I-14). Plus il est faible, plus les charbons actifs sont efficaces.

$$\text{taux d'usage du CAG} = \frac{1}{\text{percée spécifique}} \quad (\text{I-14})$$

Comme cela a été expliqué, la qualité de la séparation est directement liée à la forme du front de polluant. Si le front de polluant se développe sur une distance extrêmement courte, les carbones activés présents dans l'ensemble de la colonne seront à l'équilibre avec la concentration d'entrée au temps de percée. Dans ce cas idéal, la quantité adsorbée par les adsorbants est maximale et les charbons actifs sont en équilibre avec la concentration d'entrée (I-15). Ce cas idéal correspond à la percée spécifique maximale (I-16) et au taux d'usage minimal (I-17) [39].

$$Q \cdot C_0 \cdot t_p = m_{CA} \cdot q_e \quad (\text{I-15})$$

$$\text{percée spécifique maximale} = \frac{q_e}{C_0} \quad (\text{I-16})$$

$$\text{taux d'usage minimal} = \frac{C_0}{q_e} \quad (\text{I-17})$$

Avec : C_0 concentration en polluant en entrée (mg.l^{-1})

Lorsque la longueur de lit est égale ou inférieure au front de polluant, la percée spécifique approche zéro. Le temps de contact entre les polluants et les adsorbants est bien trop rapide pour une séparation efficace permettant de respecter la contrainte de concentration en sortie de colonne. La quantité adsorbée par les charbons actifs est très en dessous de celle à l'équilibre donnée par l'isotherme. Le polluant apparaît très rapidement à la sortie de la colonne, voire dès le début de la mise en fonctionnement.

Les rendements sur l'utilisation des charbons sont à mettre en parallèle avec un rendement sur l'eau décontaminée (le volume total décontaminé) et le temps nécessaire pour dépolluer un volume fixé ou un débit à dépolluer. Un compromis doit être trouvé entre la meilleure utilisation des adsorbants, un volume décontaminé le plus important possible et les contraintes de temps de traitement ou de débit. Pour cela, le front de polluant et la courbe de percée doivent être décrits pour évaluer ces performances. Les conditions de fonctionnement nécessaires pour atteindre les objectifs de dépollution peuvent ainsi être déterminées.

Les colonnes d'adsorption en lit fixe sont très utiles dans la dépollution et peuvent être dimensionnées selon les performances recherchées. Cependant, les charbons actifs après utilisation sont des déchets dangereux, chargés en polluant, qu'il faut traiter. Le devenir de ces matériaux est problématique et il est discuté dans la partie suivante.

I.3. Régénération des charbons actifs stockant les polluants

Lorsque la concentration en sortie de colonne atteint la valeur seuil à ne pas dépasser, il faut remplacer les adsorbants. Le remplacement impose l'utilisation de nouveaux carbones activés et/ou le traitement de ceux utilisés. Le traitement en tant que déchets, c'est-à-dire l'incinération ou l'enfouissement en décharge, n'est pas satisfaisant d'un point de vue économique et environnemental. De plus, les charbons actifs incinérés doivent être remplacés ce qui impose la production de nouveaux adsorbants. Cette production émettrice de CO₂ est non durable. La régénération de ces adsorbants offre donc une alternative intéressante qui permet d'abaisser la consommation énergétique et l'impact environnemental.

L'intérêt de la régénération comparé à la production systématique de nouveaux adsorbants est d'abord présenté. Les différents procédés de régénération des matériaux carbonés sont ensuite décrits.

I.3.1. La production de charbons actifs : impacts environnementaux

L'adsorption sur charbons actifs est une technologie largement développée et sa production représente de grandes quantités. La consommation de charbons actifs par habitant en 2005 était de 0,5 kg au Japon, de 0,4 kg aux Etats-Unis, de 0,2 kg en Europe et de 0,03 kg dans le reste du monde [82]. Cette répartition est due au fait que les pays asiatiques n'ont pas commencé à utiliser les carbones activés en grandes quantités pour le contrôle des pollutions de l'air et de l'eau. La demande mondiale devrait atteindre 2,3 millions de tonnes en 2017 [83]. La consommation de charbons actifs pour une utilisation industrielle est même devenue un indicateur de développement et de l'efficacité en matière de gestion de l'environnement.

Si l'utilisation de nouveaux charbons actifs est nécessaire lors de la mise en fonctionnement des colonnes, elle peut être évitée après la phase d'adsorption en régénérant les adsorbants. Pour évaluer l'intérêt de la régénération par rapport à la production, des études ont été menées sur l'impact environnemental de ces deux techniques.

L'Analyse du Cycle de Vie (ACV) est une approche globale pour quantifier les impacts d'un produit, que ce soit un bien, un service ou un procédé. C'est une méthode adaptée pour estimer les impacts environnementaux d'une filière telle que le procédé d'adsorption sur charbons actifs pour le traitement de l'eau. L'ensemble de la vie de ce produit est pris en compte, de l'extraction des matières premières jusqu'à sa distribution, son utilisation et finalement sa fin de vie (mise en décharge, recyclage...). La réalisation d'une ACV est fastidieuse et se doit d'être aussi exhaustive que possible. Il existe donc peu de publications dans ce domaine. Toutefois, les travaux de Bayer et al. (2005) et de Gabarrell et al. (2012) ont établi une ACV complète des charbons actifs utilisés dans le domaine de la

dépollution de l'eau selon le principe du *pump and treat* [81, 84]. Cette ACV est reportée dans le tableau I-9.

L'ACV propose de considérer trois étapes pour prendre en compte le coût énergétique de la filière : la production, le transport et la régénération des adsorbants [81]. Le modèle retenu est un charbon actif produit à partir de houille et activé avec de la vapeur d'eau et du CO₂ à des températures de 800 à 1 000°C. Pour produire une tonne de charbons actifs en grain, il faut 3 tonnes de houille et 12 tonnes de vapeur d'eau chauffée par 330 m³ de gaz naturel. La dépense énergétique est d'environ 1 600 kWh.

Une fois chargés en polluant, les carbones activés peuvent être régénérés thermiquement. La régénération a lieu le plus souvent hors du site d'utilisation, dans ce cas d'étude la distance prise est de 400 km. L'ACV décrite ici a considéré que les adsorbants sont chauffés à 700°C sous un gaz inerte, puis gazéifiés avec de la vapeur entre 800 et 1 000°C. Une perte de 10% de masse est supposée à chaque régénération. Ces 10% sont remplacés par des charbons actifs neufs.

Le tableau I-9 indique les valeurs de l'ACV avec ces hypothèses. La régénération évite les pollutions générées par l'extraction minière et les transformations du charbon brut. Il est à remarquer que les processus de production et de régénération des charbons actifs sont comparables. Ces procédés sont évalués par l'épuisement des ressources exprimé en masse d'équivalent pétrole par masse d'adsorbant. Ces deux techniques sont responsables d'un épuisement des ressources. En effet, Gabarrell et al. [84] ont montré que, lors de la régénération, le principal contributeur en émission est le gaz naturel nécessaire pour atteindre les hautes températures. C'est pourquoi la régénération représente tout de même 40% des ressources énergétiques de la production. Les impacts sur la santé sont également importants. Le risque de toxicité représente le risque potentiel de développer un cancer. La régénération représente 75% du risque lié à la production des adsorbants. La toxicité de la régénération repose sur les émissions des énergies fossiles dues à la température de régénération et à de possibles rejets des polluants désorbés dans l'atmosphère qui expliquent l'impact élevé pour cette catégorie [81].

Les émissions de CO₂ sont de 11 kg_{CO2}.kg_{CAG}⁻¹ pour des adsorbants non réutilisés [81]. Les carbones régénérés émettent seulement 1 kg_{CO2}.kg_{CAG}⁻¹. C'est une diminution marquante de 90% avec la régénération.

	Unités	Charbons actifs		
		Non réutilisés	Recyclés	Transport
Epuisement des ressources énergétiques	$\text{kg}_{(\text{éq pétrole brut})} \cdot \text{kg}_{\text{CAG}}^{-1}$	0,90	0,33	$3,5 \cdot 10^{-2}$
Risque de réchauffement mondial	$\text{kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{kg}_{\text{CAG}}^{-1}$	11,0	1,17	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Risque de création photochimique d'ozone	$\text{kg}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \text{kg}_{\text{CAG}}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Risque d'acidification	$\text{kg}_{\text{SO}_2} \cdot \text{kg}_{\text{CAG}}^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Risque d'eutrophisation terrestre	$\text{kg}_{\text{PO}_4} \cdot \text{kg}_{\text{CAG}}^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Risque de toxicité humaine	$\text{kg}_{\text{As}} \cdot \text{kg}_{\text{CAG}}^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$

Tableau I-9 : Valeurs indicatives pour des catégories de l'ACV de charbons actifs en grain non utilisés et recyclés (d'après [81])

Ainsi, l'un des principaux avantages de la régénération comparée au recours systématique à la production de nouveaux charbons actifs est une diminution drastique des émissions de CO₂. Tous les indicateurs sont plus faibles avec le recyclage des adsorbants. La réutilisation des charbons actifs doit donc être privilégiée.

I.3.2. Procédés de régénération existants

La régénération évite la production énergivore de nouveaux adsorbants. L'objectif est de parvenir à « retirer » ou « extraire » les polluants du réseau microporeux pour retrouver idéalement la capacité d'adsorption originelle du matériau.

La première régénération à échelle commerciale a été réalisée en chauffant des charbons fabriqués à partir d'os d'animaux en 1828 [85]. Par la suite, les techniques se sont diversifiées. Les méthodes de régénération sont aujourd'hui basées sur la désorption (augmentation de la température ou extraction avec un solvant) et/ou sur la décomposition du polluant (procédé chimique, électrochimique ou microbiologique). La figure I-16 présente les différentes régénérations possibles. Plusieurs agents de régénérations sont utilisés selon le procédé, il peut s'agir de gaz (inerte, CO₂, vapeur), de courant électrique, d'ondes, de réactifs chimiques, de fluides supercritiques ou encore de microorganismes. Certaines techniques sont matures et très employées, d'autres sont au stade de recherche et développement.

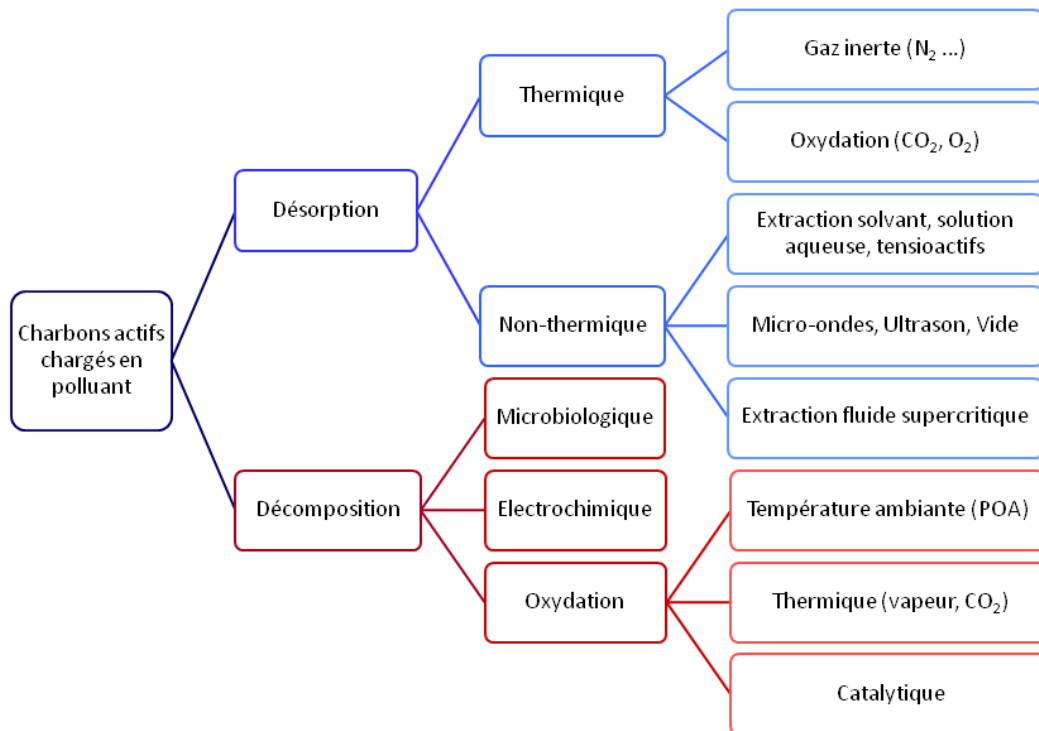


Figure I-16 : Les différentes techniques disponibles pour la régénération des charbons actifs (d'après [85])

Différents procédés existent pour effectuer cette régénération et rétablir au maximum les propriétés adsorbantes du carbone activé. Les principales techniques se classent selon trois familles, à savoir : les procédés thermiques, chimiques et biologiques.

1.3.2.1. Régénération chimique

La régénération chimique emploie un vaste panel de réactifs. Après la régénération thermique, c'est la méthode la plus courante. Elle a été mise en place pour réduire les coûts énergétiques et améliorer le rendement de la méthode thermique [79, 86].

Extraction en solution aqueuse et solvant organique

La régénération la plus simple est avec de l'eau à température ambiante et pression atmosphérique [86]. L'eau se comporte comme un solvant et extrait les composés adsorbés. Même si la concentration en polluant dans cette eau d'extraction est plus élevée que celle de l'étape d'adsorption, l'opération consiste à polluer à nouveau de l'eau, ce qui n'est pas satisfaisant. Les rendements de ce type de régénération sont faibles. Cette technique est très peu répandue.

Pour pallier à ces inconvénients, des solutions salines sont employées. Il a par exemple été montré qu'une solution de chlorure de sodium (NaCl) peut faire désorber de l'arsenic fixé sur des charbons actifs pour restaurer jusqu'à 80% de la capacité d'origine [87]. On peut aussi citer

l'extraction par solution aqueuse de soude (NaOH). Des rendements de 25 à 60% pour la restauration de la capacité de charbons actifs avec du phénol sont reportés dans la littérature [86].

Des solutions de tensioactifs sont également une alternative possible [85, 86]. La formation de micelles améliore la dissolution des composés organiques, et encourage donc la désorption. L'augmentation de la température favorise la désorption et la solubilité de composés organiques.

Les inconvénients majeurs de ces méthodes d'extraction sont d'une part leur faible rendement, d'autre part la régénération des charbons actifs entraîne également la contamination de la solution aqueuse qu'il faudra à nouveau dépolluer.

L'extraction par solvant organique s'appuie sur le fait que des substances ont plus d'affinités et sont plus solubles avec des solvants organiques qu'avec l'eau [79, 86]. Des solvants organiques très différents peuvent être utilisés : des alcools, des acides carboxyliques, des amines ou encore du benzène. Un lavage en fin de procédé est nécessaire pour faire désorber le solvant fixé sur le carbone activé. Un rendement élevé est obtenu avec cette technique. Plus de 80 à 90% de la capacité d'adsorption est restaurée en utilisant comme solvant du méthanol, de l'acétone ou de l'éthanol avec comme polluant cible le phénol [86]. La plupart des solvants sont généralement polluants et toxiques. Par conséquent, cette alternative intéressante du point de vue de l'efficacité n'est pas en accord avec une démarche générale de développement durable. De plus, le recours aux solvants organiques augmente le coût du procédé.

L'utilisation des fluides supercritiques tire avantage de leurs propriétés remarquables : viscosité faible et diffusivité importante. Ils sont de bons solvants pour l'extraction des composés organiques [85, 86]. L'eau et le CO₂ ne présentent pas les inconvénients des solvants classiques en ne générant pas de problèmes environnementaux. La formation d'eau supercritique demande cependant une température de 374°C avec une pression de 221 bars ; pour le CO₂, il faut atteindre 31°C à 74 bars. Du fait des propriétés de ce fluide, des micropores peuvent être ouverts. Les rendements peuvent ainsi dépasser les 100%. Il a été mesuré une restauration de la capacité d'adsorption de charbons actifs chargés avec du benzène et du toluène avoisinant les 90% après 8 cycles de régénération [88]. Malgré ces avantages, les conditions opératoires de formation du fluide supercritique sont très exigeantes et énergivores. Cette méthode, au stade du développement, est encore limitée par cet inconvénient majeur.

Electrochimique

La régénération électrochimique utilise le courant électrique dans une cellule électrochimique [67, 86]. Le charbon actif est placé sur l'une des électrodes, habituellement la cathode. L'électrolyte est en général du NaCl ou du NaOH. L'intérêt de cette méthode est son fonctionnement à température

ambiante et la non-production ou utilisation de produits chimiques. Des rendements élevés autour de 80 à 90% sont obtenus avec du toluène et du phénol par électrochimie [86]. Toutefois, la régénération électrochimique implique que les charbons actifs soient en contact direct avec l'électrode, ce qui le rend rédhibitoire pour une application industrielle afin de régénérer des quantités importantes d'adsorbants.

Une variante de cette technique est la régénération électrothermique [89]. Un courant électrique chauffe les carbones activés par effet Joule et les adsorbats sont désorbés. Les polluants désorbés sont entraînés par un gaz inerte ou en réalisant un vide. Cette technique est au stade de la recherche, et comme l'électrochimie, elle semble difficile à mettre en œuvre sur une quantité importante d'adsorbants.

Régénérations oxydantes à température ambiante

Les régénérations oxydantes consistent à utiliser un agent oxydant capable de dégrader les polluants. Elles peuvent être couplées à un traitement thermique pour accélérer le processus d'oxydation. Ces dernières seront décrites dans la partie consacrée à la régénération thermique. Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont les principales techniques oxydantes à température ambiante. Les principaux POA sont l'ozonation, la photocatalyse, le peroxyde couplé UV et le Fenton. Ces techniques permettent la régénération en se basant sur la production d'espèces radicalaires extrêmement active pour dégrader les polluants en surface des charbons actifs. Les radicaux produits sont principalement les hydroxyles OH^\bullet , très oxydants, et les superoxydes O_2^\bullet .

L'ozone est un oxydant bien plus puissant que le dioxygène [86, 90]. Il est toujours généré sur site à cause de sa faible durée de vie. Les deux principales techniques de génération d'ozone sont les rayonnements ultra-violet (UV) et les décharges corona. Ces deux méthodes permettent la dissociation des molécules d'oxygène et leur recombinaison en ozone. La capacité d'adsorption peut être restaurée à 80-90% pour des adsorbats comme le benzène, le toluène et l'acétone [91, 92]. Le principal inconvénient de l'ozonation est le coût lié à la production de l'ozone. De plus, la quantité d'ozone doit être bien maîtrisée. Une concentration trop faible ne régénérera pas convenablement les adsorbants. Une concentration trop élevée endommagera la surface des charbons actifs par des attaques radicalaires, ce qui modifie le réseau poreux et fragilise le matériau par attrition.

La photocatalyse repose sur le principe de l'irradiation d'un photocatalyseur, typiquement du dioxyde de titane (TiO_2), par un rayonnement UV [86]. Le photocatalyseur est imprégné sur les charbons actifs. Une fois que l'étape d'adsorption a eu lieu, les matériaux sont mis sous rayonnements UV. Les polluants présents en surface du charbon actif sont alors dégradés par des réactions d'oxydoréductions initiées par les radicaux. La restauration de la capacité d'adsorption reste limitée.

Des rendements en dessous de 80% sont reportés avec un charbon actif dopé en TiO₂ pour le phénol [93] et un charbon actif dopé en N-TiO₂ pour le bisphénol A [94]. Cette méthode est encore au stade de la recherche et de développement. En outre, comme tous les carbones activés modifiés en laboratoire, leur utilisation n'est pas certifiée pour être employée industriellement dans la production d'eau potable.

Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) produit les radicaux hydroxyles OH[•] en se dissociant. Il peut être couplé à un traitement UV ou à un traitement thermique pour catalyser sa dissociation [86, 95]. Une possibilité est d'utiliser H₂O₂ avec de l'eau à haute température. Les polluants doivent être extraits du charbon actif, puis ils sont dégradés par les OH[•]. Cette technique présente un faible rendement, du fait que les polluants doivent être préalablement extraits du charbon actif avant d'être traités. A titre d'exemple, Okawa et al. ont montré qu'il est possible de régénérer 48% de la capacité de charbons actifs, initialement chargé en trichloréthylène, avec un traitement au peroxyde d'hydrogène à 180°C pendant 14 heures [96].

L'une des techniques les plus étudiées parmi les régénérations oxydantes est la réaction de Fenton [86]. Les radicaux sont générés par la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux Fe²⁺ (Fenton) avec éventuellement un rayonnement UV-Visible (Photo-Fenton). La méthode classique est de mettre en contact le charbon actif chargé en polluant dans une solution contenant le fer et le peroxyde d'hydrogène. Une alternative est d'imprégner l'adsorbant de fer. Dans ce cas, la régénération a lieu en plongeant l'adsorbant dans une solution de H₂O₂. Des rendements de régénération jusqu'à 90% sont reportés avec le Fenton. Il est toutefois à noter que les adsorbants peuvent être endommagés par les réactions radicalaires. En outre, comme pour l'ozonation, l'utilisation des réactifs (fer et eau oxygénée) est une contrainte à la fois économique et environnementale.

Le persulfate S₂O₈²⁻ peut être également utilisé comme source de production de radicaux oxydants (SO₄^{•-}) lorsqu'il est chauffé ou en présence d'ions ferreux [86, 97]. Les rendements sont faibles, avec par exemple environ 40% de la capacité retrouvée pour un charbon actif exposé au trichloréthylène [98]. Ce principe est au stade de recherche et développement et doit obtenir de meilleurs rendements.

Les régénérations oxydantes à température ambiante sont des POA. Leur condition opératoire et leur capacité à dégrader les polluants leur confèrent un avantage unique sur les autres techniques. Malgré ces atouts, ces procédés sont lents, peu efficaces ou requièrent des réactifs onéreux ce qui freinent leur développement.

1.3.2.2. Régénération microbiologique

La régénération microbiologique a recours aux microorganismes qui dégradent les substances polluantes. Deux grandes variantes existent. L'introduction des microorganismes sur les charbons activés peut avoir lieu avant l'adsorption, cette technique s'appelle les charbons actifs biologiques. Si le contact entre les microorganismes et les adsorbants se déroule après l'adsorption, il s'agit de biorégénération.

Dans le cas où les microorganismes sont inoculés avant l'adsorption avec les charbons actifs biologiques, un biofilm se développe autour du charbon actif. Ce biofilm permet la dégradation des polluants biodégradables, mais est un frein à l'adsorption en bloquant l'accès au réseau poreux. Lorsque ces charbons actifs recouverts de biofilm sont en contact avec l'eau à traiter, une partie des polluants est directement dégradée par les microorganismes. La fraction restante est adsorbée sur le carbone activé. Après un certain temps, la concentration en polluant dans la phase aqueuse diminue en raison du couplage des cinétiques d'adsorption et de l'activité microbienne [86]. Cette synergie de l'adsorption/dégradation microbienne est utilisée dans le procédé de boues activées.

L'autre technique possible consiste à séparer les étapes d'adsorption et de régénération microbiologique [39, 86]. Une première étape d'adsorption classique avec les charbons actifs est effectuée. La deuxième étape du procédé est la mise en contact des adsorbants avec les microorganismes. Le mécanisme de biorégénération le plus accepté est que les polluants désorbent dans la solution où les microorganismes les dégradent. Cette technique est simple, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. Toutefois, le biofilm gêne la désorption des adsorbats et une croissance microbienne insuffisante entraîne une dégradation incomplète des polluants. De plus, un temps long, de plusieurs jours, est nécessaire. Un autre obstacle d'importance est la nature même des polluants à traiter : seuls ceux biodégradables sont susceptibles d'être éligibles avec un tel procédé.

1.3.2.3. Autres méthodes

Le procédé de "Vacuum Swing Adsorption" consiste à appliquer une faible pression pour accélérer et faciliter la désorption des molécules adsorbées sur les charbons actifs. Il repose sur le principe d'équilibre d'adsorption/désorption des molécules sur les adsorbants. Les charbons actifs, une fois chargés en adsorbats, sont placés dans une enceinte dépressurisée (entre 0,05 et 1 bar) souvent couplée avec une purge à contre-courant. Cette technique permet de purifier des gaz. On peut citer la purification de l'hydrogène produit par reformage de gaz naturel ou par gazéification du charbon. Les applications du "Vacuum Swing Adsorption" concernent les gaz. Il n'y a pas d'études consacrées à la régénération au vide de charbons actifs chargés en polluant en traitement des eaux [86].

Un moyen étudié pour chauffer directement les charbons actifs sont les microondes et les ultrasons, qui désorbent et peuvent aussi décomposer les adsorbats [99, 100]. Les microondes chauffent jusqu'à 1 200 à 1 800°C. Cependant, les carbones activés sont dégradés avec une baisse de leur surface spécifique et de leur réseau microporeux. Les ultrasons ne semblent pas atteindre le système microporeux, mais la capacité d'adsorption s'en trouve diminuée.

1.3.2.4. Régénération thermique

La régénération thermique est une désorption accélérée par un traitement thermique à haute température (700 à 1 000°C) en présence de gaz inertes ou oxydants (vapeur d'eau ou CO₂) [54, 67, 89]. Le principe repose sur le transfert des polluants en phase gazeuse. C'est le procédé industriel le plus largement utilisé. Les unités de régénération ne sont souvent pas sur le site d'utilisation des carbones activés, car les températures élevées nécessitent des équipements spéciaux (four à soles étagées ou four rotatif). Il faut donc assurer le transport des charbons actifs.

Deux étapes sont généralement utilisées dans la régénération thermique [101]. La première est une pyrolyse réalisée avec une atmosphère inerte. La seconde est une étape oxydante avec une atmosphère contenant un oxydant pour effectuer une gazéification contrôlée. Les polluants sont transférés en phase gazeuse mais pas systématiquement dégradés. Les conditions opératoires sont similaires à celles de la production des charbons actifs avec l'activation par voie physique. Cette étape dégrade également l'adsorbant. Il en résulte une fragilité dans la structure des carbones. La perte de masse à chaque cycle est estimée entre 10% et 15% qu'il faut remplacer par de nouveaux charbons actifs [67, 85, 89].

L'objectif est de restaurer au maximum le réseau poreux et d'altérer le moins possible les propriétés physico-chimiques de surface des carbones activés. Les procédés thermiques sont présentés selon la composition des gaz : avec ou sans agent oxydant.

Régénération thermique avec un agent oxydant

La régénération thermique oxydante est le passage d'un air chaud, environ 500°C, à travers les charbons actifs. Le dioxygène de l'air est adsorbé puis oxyde les polluants. Ce traitement endommage la structure poreuse et induit une perte de masse. Les conditions expérimentales (temps et température) efficaces sans dégradation de la structure du carbone activé sont délicates à établir. Par exemple, des charbons actifs contenant un surfactant ont retrouvé 84% de leur capacité d'adsorption d'origine après avoir été régénérés à 525°C pendant 40 mn [86]. Un temps plus long endommagerait la structure de l'adsorbant.

Une variation de la technique précédente est la régénération catalytique oxydative thermique [85, 86]. Le charbon actif est imprégné avec des oxydes métalliques (Fe_2O_3 , CuO , Al_2O_3) ou des métaux (Pt, Pd). Le but est d'obtenir des températures de régénération plus basses avec le catalyseur, de 150°C à 300°C . Le mécanisme suit le même déroulement que la régénération thermique oxydante. Cette méthode est au stade de recherche et développement.

La régénération par oxydation à l'air humide (Wet Air Oxidation) met en contact le carbone activé avec de l'eau et du dioxygène ou de l'air à environ 150 à 200°C à plusieurs dizaines de bars (50 à 70 bars). L'avantage d'utiliser l'eau est sa capacité calorifique, plus grande que les gaz inertes. Bien qu'efficace et mature, cette méthode est coûteuse et endommage rapidement l'adsorbant car elle a recours à la fois à des températures et à des pressions élevées avec une atmosphère oxydante [67, 85, 86]. Cette méthode présente deux autres inconvénients. Les adsorbants chargés en contaminant contiennent beaucoup d'eau, de l'ordre de 1 à $1,5$ kg d'eau par kg de charbons actifs, et certains composés non volatiles ne désorbent pas ou seulement partiellement. Ces effets conduisent à une diminution de la capacité d'absorption des charbons actifs [79, 89, 102].

Le procédé de gazéification utilisant de la vapeur ou du CO_2 est employé en général après une première étape de régénération thermique sous atmosphère inerte [89]. Il désorbe les adsorbats et retire les dépôts carbonisés. Ces derniers sont formés par la décomposition des adsorbats lors de traitements thermiques précédents. La température du gaz est de l'ordre de 800 à 900°C . La gazéification concerne les dépôts carbonisés et la structure même du charbon actif. Son intérêt est d'éliminer ces résidus et de rendre ainsi accessible l'entrée des pores. Mais la destruction de la structure de l'adsorbant a également lieu. Un autre point important est que la présence de calcium, courante sur les carbones activés utilisés dans le traitement de l'eau, catalyse la gazéification et endommage d'autant plus la structure des adsorbants.

Régénération thermique – Gaz inerte

C'est la méthode la plus utilisée dans l'industrie pour régénérer les charbons actifs. Le gaz inerte est en général de l'azote ; l'hélium et l'argon étant moins employés. Le gaz joue plusieurs rôles. Il assure une atmosphère non oxydante qui rend la pyrolyse possible. Ensuite, l'écoulement du gaz permet de purger les polluants désorbés. Certains polluants peuvent être désorbés en dessous des 400°C , mais les procédés industriels fonctionnent à une température minimale de 700°C et jusqu'à $1\ 000^\circ\text{C}$, ce qui facilite également le traitement thermique (décomposition) d'une partie des polluants. Mais ces très hautes températures endommagent les charbons actifs de manière irréversible. Une perte de masse entre 2 et 5% a été observée avec une diminution de la surface spécifique et du réseau microporeux. Ledesma et al [103] ont effectué 5 cycles d'adsorption/régénération avec un charbon actif chargé en nitrophénol et sous atmosphère inerte (azote) à 900°C . La surface spécifique a diminué

de 96% après 5 cycles. De plus, des changements dans la composition et les propriétés de surface sont également observés avec la décomposition de groupes oxygénés [104]. La restauration de la capacité d'adsorption est néanmoins susceptible d'atteindre de bons rendements selon les couples adsorbants/adsorbats considérés. Moreno-Castilla et al. [105] rapportent une capacité restaurée à 90% avec du crésol alors que seulement 60% est atteint avec du phénol pour le même charbon actif.

Des expériences menées par Sontheimer et al. ont été faites sur des charbons actifs chargés en tri et tétrachloroéthylène. Les adsorbants sont chauffés à 400°C sous argon. L'évolution de la désorption est suivie en mesurant la concentration en polluant du gaz. Il apparaît que le trichloréthylène désorbe entre 100 et 270°C. Le tétrachloroéthylène désorbe lui entre 140 et 340°C. De manière plus générale, une température de moins de 400°C est considérée comme suffisante pour des composés volatils [79].

L'ensemble des méthodes de régénération thermique altère les propriétés du charbon actif au fur et à mesure des cycles de régénération. Malgré ces freins, la restauration de la capacité d'adsorption peut être élevée en fonction du couple adsorbant/adsorbat. De plus, ces procédés offrent l'avantage de désorber les polluants dans une phase gazeuse, donc récupérable [67, 89].

Le développement d'une filière globale de dépollution pourrait tirer avantage des forces de la régénération thermique. Notons également que l'ACV de la régénération thermique, déjà plus avantageuse que celle de la production de charbons actifs, pourrait encore être améliorée en diminuant le recours aux énergies fossiles, notamment lors de l'opération clé de traitement thermique à haute température. L'utilisation d'une énergie renouvelable sera testée avec cet objectif dans la suite de ce travail. Le solaire à concentration peut atteindre plusieurs centaines de degrés, ce qui pourrait être compatible avec une régénération à basse température de carbones activés chargés avec un COV. La régénération thermique sous atmosphère inerte est donc choisie pour la réutilisation des adsorbants.

I.4. Dégradation du polluant, intérêt de la photocatalyse hétérogène

La séparation du polluant par adsorption sur les charbons actifs est très efficace pour dépolluer l'eau. Cependant, le polluant fixé sur le matériau adsorbant n'est pas traité au sens propre du terme : la pollution a été transférée de la phase liquide vers la phase solide. Lors de la régénération thermique, le contaminant est séparé du support solide, mais reste intact ou est partiellement décomposé. Pour piéger ces gaz pollués, il existe trois techniques [54, 67, 89]. Un lit d'adsorbant peut être placé en sortie de procédé. Il s'agit à nouveau d'un transfert et le polluant n'est pas dégradé. Une autre possibilité est un brûleur en sortie qui détruit les contaminants mais requiert un apport d'énergie important. Une dernière possibilité est de condenser les polluants pour récupérer une solution liquide qu'il faudra traiter.

Une solution attractive pour dégrader les polluants récalcitrants est le recours aux POA. Ces procédés sont très efficaces pour minéraliser les pollutions, c'est-à-dire assurer la transformation de la matière organique en CO₂ et autres composés minéraux. Les POA, déjà présentés brièvement, sont décrits plus en détail dans cette partie en mettant l'accent sur la photocatalyse hétérogène.

I.4.1. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Les POA sont apparus dans les années 1970. Glaze les a définis en 1987 comme des procédés produisant des oxydants très puissants, en particulier les radicaux hydroxyles OH[•], à température ambiante et pression atmosphérique. Les radicaux produits sont très réactifs et non sélectifs [106]. Ce principe permet de dégrader un large panel de polluants organiques réfractaires aux traitements biologiques. Le potentiel d'oxydoréduction du radical hydroxyle est le plus puissant des oxydants utilisés dans le domaine du traitement de l'eau (tableau I-10) [66, 107].

Couple redox	Potentiel (V/ENH)
OH[•]/H₂O	2,81
O ₃ /O ₂	2,07
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	2,05
H ₂ O ₂ /H ₂ O	1,77
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	1,51
HClO/Cl ⁻	1,49
Cl ₂ /Cl ⁻	1,36

Tableau I-10 : Potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement de l'eau (d'après [106])

Comme décrits précédemment, les techniques utilisées pour la formation de radicaux sont nombreuses. Elles mettent en œuvre généralement une activation chimique, photochimique ou catalytique pour activer l'ozone (O₃), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'oxygène (O₂) ou un

photocatalyseur activé par un rayonnement (TiO_2) [107]. D'autres principes, au stade de recherche, sont basés par exemple sur l'électrolyse de l'eau, la sonolyse et la décharge plasma [66, 106, 107]. Les procédés les plus utilisés sont les suivants :

- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$: procédé Fenton
- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$: procédé photo-Fenton
- O_3/UV : procédé UV/ozone
- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: photochimie assistée
- TiO_2/UV : photocatalyse hétérogène

Deux grandes classes de procédés se distinguent selon la nature de l'activation catalytique : les procédés homogènes et hétérogènes. Le procédé est homogène lorsque la réaction a lieu dans un milieu monophasique avec un catalyseur liquide. Elle est hétérogène lorsque le milieu est diphasique (présence de catalyseur solide ou de gaz).

Les procédés homogènes sont les techniques de Fenton, de photo-Fenton, d'ozonation et de photolyse [66, 108]. Comme il l'a été écrit auparavant, l'ozone est un oxydant très puissant mais très onéreux. Il requiert des opérations complexes et sa production est énergivore. La technique de Fenton produit des radicaux hydroxyles à partir d'eau oxygénée H_2O_2 et d'ions ferreux Fe^{2+} . Dans le cas du photo-Fenton, un rayonnement UV améliore l'efficacité du procédé. Cette technique possède l'inconvénient du contrôle strict du pH durant la réaction. De façon générale, l'emploi de produits chimiques en solution dans l'eau pour la dépollution est à éviter.

La photolyse est la photo-excitation directe de la molécule par le rayonnement UV. Elle peut dégrader des polluants récalcitrants mais son efficacité est très limitée. La technique de la photocatalyse hétérogène consiste à générer des radicaux par l'intermédiaire d'un photocatalyseur, le plus souvent le dioxyde de titane TiO_2 [109]. Elle est particulièrement intéressante, car elle peut être autonome énergétiquement avec l'utilisation du rayonnement solaire sans ajout de composé chimique soluble.

I.4.2. La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène a été décrite pour la première fois par Renz en 1921 avec l'observation d'un changement de couleur du titane, sous illumination solaire et en présence de glycérol. Mais ce n'est vraiment que dans les années 1970 que des études mettent en évidence le potentiel du dioxyde de titane pour la purification de l'eau lorsqu'il est soumis à une irradiation UV. La photocatalyse devient une des techniques d'oxydation avancée les plus étudiées pour le traitement d'effluents liquides ou gazeux non biodégradables [66, 109, 110]. A titre d'exemple, la littérature axée sur l'application des POA pour traiter les contaminants listés dans la Directive Cadre sur l'Eau est à

plus de 50% consacrée aux procédés de Fenton (avec ou sans UV) et à la photocatalyse hétérogène [24].

1.4.2.1. Le mécanisme de photo-excitation

Le photocatalyseur est un semi-conducteur constitué d'une bande interdite (E_g) qui est la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette caractéristique est fondamentale pour initier la photocatalyse. En effet, l'irradiation du photocatalyseur engendre des modifications électroniques au niveau du matériau si le rayonnement est suffisamment énergétique (I-18). Ces photo-excitations conduisent à la production des radicaux qui initient les réactions d'oxydoréductions. Son principe est illustré sur la figure I-17. Ainsi, les radicaux formés conduisent à la minéralisation totale ou partielle des molécules afin de produire au final du CO_2 , de l'eau et des acides inorganiques.

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\text{ex}}} \quad (\text{I-18})$$

Avec λ longueur d'onde de l'irradiation (m)
 h constante de Planck ($h=6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s)
 c célérité de la lumière ($c=3,0 \cdot 10^8$ m.s $^{-1}$)
 E_{ex} énergie d'excitation (J)

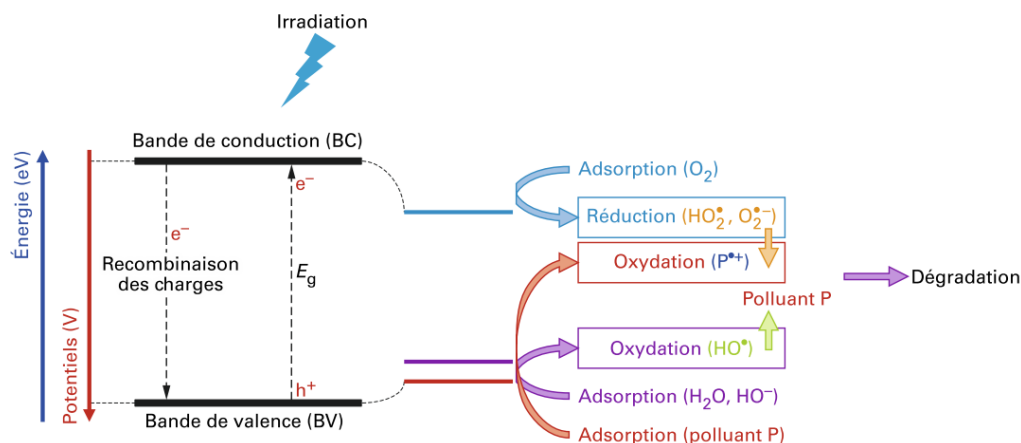


Figure I-17 : Schéma de principe de la photocatalyse hétérogène (d'après [111])

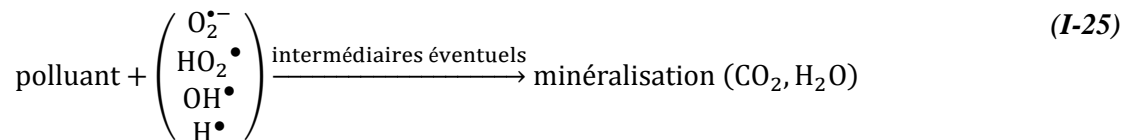
L'activation du photocatalyseur a lieu lorsque des photons suffisamment énergétiques sont absorbés [112]. Ces photons, avec une énergie égale ou supérieure à E_g , permettent le passage d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Des paires électron/trou (e^-/h^+) sont ainsi créées selon l'équation I-19.



Les paires électron/trou migrent vers la surface du photocatalyseur. Lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant d'atteindre la surface et n'interviennent pas dans une réaction chimique. Les charges qui atteignent la surface du photocatalyseur initient des réactions d'oxydoréductions à l'origine de la formation des radicaux. Les électrons réagissent avec un accepteur (O₂) et les trous avec un donneur (produit organique R, H₂O, OH) d'électrons. Ces réactions d'oxydoréductions sont reportées dans les équations (I-20 à I-24) [66, 111–113] :



La dégradation du polluant se fait suivant la réaction (I-25) sous l'action des radicaux. Lorsque le processus se déroule sur une période suffisante, il mène à la minéralisation des produits et sous-produits contenus dans l'eau pour former du CO₂ et de l'eau.



1.4.2.2. La photocatalyse solaire - spectre solaire

Il est possible de réaliser la photocatalyse hétérogène en utilisant l'énergie solaire comme source d'UV. Cette option est intéressante en termes de réduction des coûts et en vue du développement d'un procédé durable. L'irradiation solaire reçue sur la surface de la terre dans des conditions d'ensoleillement, d'orientation et d'inclinaison optimales est d'environ 1 000 W.m⁻². Une partie du spectre solaire est filtrée par les différentes couches atmosphériques. En effet, alors que le spectre solaire est compris entre 200 et 50 000 nm à la surface de l'atmosphère, il est réduit aux longueurs d'onde allant de 300 à 3 000 nm sur la terre. Ces deux spectres sont représentés sur la figure I-18, AM0 représentant le spectre du rayonnement solaire mesuré à l'extérieur de l'atmosphère et AM1,5 représentant celui mesuré à un angle zénithal de 48° à la surface de la Terre.

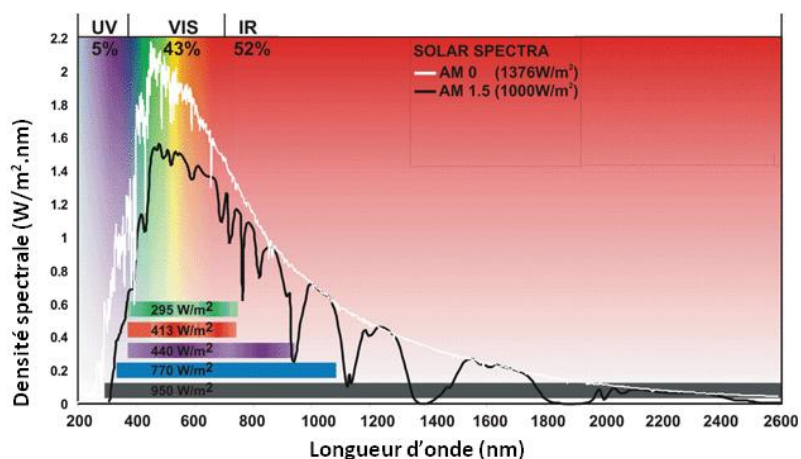


Figure I-18 : Spectre ASTM (American Society for Testing and Materials) solaire avant (AM0) et après (AM1,5) pénétration dans l'atmosphère (d'après [114])

Le rayonnement solaire atteignant la surface de la Terre est appelé rayonnement global. Ce dernier est la somme de deux types de rayonnement : le direct et le diffus. La part du rayonnement solaire qui atteint la surface de la Terre sans être dévié par des éléments présents dans l'atmosphère est le rayonnement direct. A l'inverse, la part des rayonnements qui subit des déviations, en particulier en présence de nuages, est le rayonnement diffus. La répartition de ces rayonnements n'est pas constante et dépend des conditions climatiques. Ainsi, la part du direct peut atteindre 90% du rayonnement global pour un ciel ensoleillé alors qu'elle n'est que de 10% avec un ciel très nuageux [66, 110].

Le spectre solaire est divisé en trois domaines principaux reportés sur la figure I-18 : l'ultra-violet (UV), le visible (VIS) et l'infra rouge (IR). Ils représentent respectivement 5%, 45% et 50% du rayonnement solaire à la surface de la Terre. Les rayonnements UV couvrent une plage de 200 à 400 nm, le VIS est dans la gamme de 400 à 700 nm et l'IR se situe au-delà de 700 nm. La contribution de chacun de ces rayonnements dans le spectre solaire est donnée dans le tableau I-11. Pour la photocatalyse, seul le rayonnement UV et une très faible partie du VIS sont utilisables. En effet, la photo-excitation du photocatalyseur a lieu seulement si l'énergie du rayonnement est supérieure à E_g . La majorité des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, et en particulier le TiO_2 , est activée pour des longueurs inférieures à 400 nm, le domaine des UV.

	Longueur d'onde (nm)	Irradiation ($W.m^{-2}$)	Irradiation (%)
UV _B	280-320	5	0,4
UV _A	320-400	63	5,6
VIS	400-780	560	50
IR	780-3 000	492	44
Total	280-3 000	1 120	100

Tableau I-11 : Distribution spectrale du rayonnement global à la surface de la Terre (d'après [115])

Les UV sont divisés en trois groupes : les UV_A de 320 à 400 nm, suivi par les UV_B de 280 à 320 nm et les UV_C inférieurs à 280 nm. Comme le tableau I-11 le présente, les UV_A sont la part très majoritaire des UV issus du spectre solaire à la surface de la Terre (95% des UV). Les UV_B sont plus énergétiques mais représentent seulement 5% des UV. Les UV_C, les plus énergétiques, ne sont pas présents naturellement car ils sont absorbés par la couche atmosphérique. Ils peuvent néanmoins être produits artificiellement par des lampes. Certaines liaisons chimiques peuvent être rompues par un rayonnement UV_A telles que les liaisons C-Cl (360 nm) et C-C (345 nm). Cependant, d'autres liaisons ne sont dissociées qu'à des énergies correspondant au moins aux UV_B, comme les liaisons C-H (290 nm), voire aux UV_C comme les liaisons C=C (entre 190 et 225 nm) [116]. La plupart des composés organiques récalcitrants sont composés de ces liaisons qui ne sont pas (C=C) ou peu (C-H) dissociées par le rayonnement du spectre solaire. La photolyse est donc limitée avec ces polluants. A titre d'exemple, les composés cibles qui sont étudiés, les tri et tétrachloroéthylène, ont des liaisons C=C, C-Cl et C-H.

1.4.2.3. Le photocatalyseur TiO₂

De nombreux semi-conducteurs sont envisageables pour la photocatalyse, comme le sulfure de cadmium (CdS), l'oxyde de zinc (ZnO) et le trioxyde de tungstène (WO₃). Le dioxyde de titane (TiO₂) est le plus largement utilisé et étudié [117, 118]. Il n'est pas toxique, chimiquement et biologiquement inerte, peu coûteux et facile à produire et à utiliser. De plus, ce photocatalyseur a montré son efficacité pour dégrader de nombreux polluants. En effet, une littérature abondante porte sur la dégradation de polluants par photocatalyse hétérogène. Ainsi, plus de 2 000 publications sont parues chaque année en 2013, 2014 et 2015 sur la photocatalyse avec TiO₂. Les composés les plus étudiés avec ce procédé sont les pesticides, les composés industriels, pharmaceutiques et bactériologiques [24]. La dégradation et la minéralisation complète sont observées pour des contaminants différents, comme l'herbicide propanil [119] et l'antibiotique oxacilline [120]. Parmi les COV, la minéralisation du tétrachloroéthylène [121] et du trichloroéthylène [122] a été reportée. Le TiO₂, en raison de ses nombreux avantages, est le photocatalyseur retenu dans cette étude.

Le TiO₂ existe sous trois formes cristallines naturelles (anatase, rutil et brookite). La forme anatase est la plus utilisée et la plus efficace en photocatalyse. L'énergie de la bande interdite E_g est de 3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour le rutil, les deux formes cristallines photo-actives du TiO₂. D'après l'équation (I-18), la photo-activation a lieu lorsque l'énergie d'excitation E_{ex} est supérieure à E_g ce qui correspond à une irradiation d'une longueur d'onde maximale de 388 nm pour l'anatase et de 414 nm pour le rutil. Seuls les photons avec une longueur d'onde inférieure ou égale à 388 nm peuvent activer l'anatase, ce qui correspond aux UV_C, aux UV_B et à une partie des UV_A. Cette gamme

spectrale représente moins de 5% du spectre solaire et limite de fait l'efficacité du traitement oxydatif dans le cas d'une utilisation directe du rayonnement solaire.

Récemment, des applications pour la dépollution de l'eau fonctionnant sous irradiation artificielle ont été mises sur le marché. On peut citer Photo-Cat de la société canadienne Purifics qui est vendu pour détruire les polluants organiques et les agents pathogènes [39]. Ce système est un réacteur rempli d'une suspension de TiO_2 suivi d'une membrane pour récupérer les poudres et les réinjecter dans le réacteur. Le procédé photocat a lui été mis sur le marché par la société française Résolution pour le traitement des effluents agricoles sous lumière artificielle [109].

1.4.2.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

L'efficacité de la photocatalyse hétérogène dépend de plusieurs facteurs. Les conditions expérimentales ont une incidence sur ce procédé.

L'oxygène dissous dans la solution à traiter est un des paramètres clés. Il a deux effets positifs sur la photocatalyse. C'est un accepteur d'électrons, il limite la recombinaison des charges électron/trou. De plus, la réduction de l' O_2 dissous conduit à la formation des radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\cdot-}$. Ces radicaux, très oxydants, participent à la dégradation des polluants. Blanco & Malato [117] rapportent que la présence d' O_2 dissous est nécessaire à la minéralisation complète. Ils indiquent également que l'oxygène n'est pas en concurrence avec d'autres réactifs lors de l'adsorption sur le TiO_2 car les sites où l'oxydation a lieu sont différents de ceux de la réduction. La vitesse de dégradation augmente proportionnellement avec la concentration en oxygène jusqu'à une certaine teneur ; au-delà de cette valeur, la vitesse est indépendante de cette concentration. Une agitation est généralement suffisante pour assurer le transfert de l'oxygène de l'air vers la phase liquide.

Le pH peut également jouer un rôle dans la photocatalyse. Il peut modifier la forme moléculaire ou dissocier des espèces en solution, le spectre d'absorption des molécules et les propriétés de surface du TiO_2 . En effet, la surface du TiO_2 est amphotère, c'est-à-dire qu'elle peut développer des charges positives ou négatives en fonction du pH. Dans le cas où le polluant est dissocié en une forme anionique ou cationique, son adsorption est plus ou moins privilégiée comme c'est le cas pour le phénol et le benzène par exemple. Il est intéressant de remarquer que Gupta & Tanaka [121] indiquent que le PCE n'est pas dissocié en forme ionique, et ce quel que soit le pH. Ils n'ont observé aucune incidence du pH sur la minéralisation du PCE.

Dans une gamme comprise entre 20 et 80°C, l'activité photocatalytique n'est pas affectée par la température [117]. A partir de 70 à 80°C, le phénomène exothermique d'adsorption est défavorisé et la réaction catalytique devient limitante. La température élevée entraîne également la diminution de la concentration en oxygène dissout. Cette baisse limite la cinétique de dégradation puisqu'elle facilite la

recombinaison des charges du semi-conducteur. En revanche, à basse température, en dessous de 0°C, l'adsorption est favorisée et c'est la désorption des produits qui est l'étape limitante. Pour s'affranchir de l'influence de la température en photocatalyse, il est préférable de travailler à température ambiante.

L'irradiation est primordiale dans la photocatalyse. Des travaux précédents se sont intéressés à la relation entre le flux photonique et la vitesse de dégradation du polluant [117, 118, 123]. Trois régimes sont identifiés. Le premier domaine correspond au flux photonique le plus faible où la cinétique est directement proportionnelle à l'irradiation. La production d'espèce radicalaire et le flux photonique sont directement proportionnels. Au-delà d'une certaine valeur d'irradiation, le deuxième régime a lieu. Il correspond à une cinétique proportionnelle à la racine carrée de l'irradiation. La cinétique élevée de recombinaisons des charges électron/trou est alors dominante comparée à la cinétique de dégradation des polluants. Le dernier domaine est celui des intensités très élevées où la vitesse de dégradation est indépendante de l'irradiation. La photocatalyse est limitée par le transfert de matière correspondant à la migration des polluants vers la surface du semi-conducteur.

La masse de photocatalyseur intervient dans la photocatalyse. Elle est directement proportionnelle à la vitesse de dégradation du polluant. Cependant, après une certaine valeur, la cinétique devient indépendante de ce paramètre. Cette valeur limite est optimale car elle correspond à une absorption totale des photons tout en évitant un excès de photocatalyseur [123]. Elle dépend des conditions opératoires et de la géométrie du réacteur. Au-delà de cette valeur optimale, le ratio entre le nombre de molécules dégradées et la masse de photocatalyseur diminue, ce qui indique qu'une partie du photocatalyseur n'est pas utilisée. Une quantité optimale peut ainsi être obtenue pour chaque mise en forme et chaque géométrie de réacteur.

Le photocatalyseur est utilisé sous forme dispersée ou supportée. L'avantage de la forme pulvérulente réside dans sa simplicité d'utilisation et sa surface spécifique importante. Cependant, il faut intégrer une étape de séparation avec l'utilisation des poudres pour ne pas rejeter le photocatalyseur avec l'eau traitée. Les photocatalyseurs supportés permettent de maintenir les catalyseurs dans le réacteur. Ils engendrent toutefois une limitation du transfert de matière et du transfert de rayonnement dans le réacteur. Avec la masse optimale de photocatalyseur, la vitesse de dégradation avec la suspension est généralement supérieure à celle obtenue avec la forme supportée pour le même semi-conducteur [124]. C'est pourquoi le TiO_2 sous forme de suspension reste la référence en termes de cinétique de minéralisation.

Différents types de lois cinétiques existent. Elles sont toutes basées sur la dépendance de la vitesse de réaction r à la concentration du polluant C et à l'irradiation I . Le modèle de Langmuir-Hinselwood est largement utilisé pour décrire ces cinétiques photocatalytiques [121, 125] (I-26). En

considérant que l'irradiation est constante, comme c'est le cas en laboratoire, si la concentration initiale est très faible $\beta C \ll 1$, la vitesse de réaction est de type pseudo premier ordre ($r = \alpha C$). La cinétique est proportionnelle à la concentration en polluant. Lorsque la concentration initiale est très élevée, soit $\beta C \gg 1$, la vitesse suit une réaction d'ordre zéro ($r = \alpha/\beta$). Une série de tests doit donc être réalisée pour identifier les constantes α et β . Dans le cas du PCE, Selli et al [125] ont mis en évidence une réaction de pseudo premier ordre pour des concentrations initiales de 1 à 7 mg.l⁻¹. L'application finale de la photocatalyse recherchée dans notre étude est la minéralisation du distillat obtenu lors de l'opération de régénération. Il faudra donc déterminer la concentration initiale à traiter pour pouvoir en décrire la cinétique.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{\alpha(I)C}{1 + \beta C} \quad (I-26)$$

Avec	C	concentration en PCE (mg.l ⁻¹)
	α	constante de Langmuir–Hinshelwood avec des paramètres ajustables (s ⁻¹)
	β	constante de Langmuir–Hinshelwood (l.mg ⁻¹)
	I	irradiation (W _{UV} .m ⁻²)

Conclusion

Cette étude bibliographique a tout d'abord fait ressortir l'importance des eaux souterraines. Représentant environ 1/3 de l'eau potable dans le monde, cette ressource est utilisée pour tous les usages : domestiques, industrielles et agricoles. Malgré la prise de conscience en faveur de la protection des eaux souterraines, avec notamment l'application de la Directive Cadre sur l'Eau, divers polluants sont quantifiés dans les nappes. Ce constat implique que les eaux doivent être traitées avant leur utilisation. Parmi les contaminants organiques, deux polluants cibles seront retenus dans la suite de cette étude en raison de leur dangerosité et de leur fréquence dans les eaux souterraines. Il s'agit des tri et tétrachloroéthylène.

Les procédés de dépollution font appel à des opérations directement dans la nappe, ou à la surface après pompage. Ces dernières techniques de *pump and treat* sont les plus courantes et celles qui sont privilégiées pour produire de l'eau potable. Parmi les techniques éprouvées, on peut citer les charbons actifs, les membranes et les résines échangeuses d'ions. Ces dernières, en raison de leur sélectivité avec des composés ioniques, ont été écartées. L'adsorption sur charbons actifs, très compétitive économiquement, ne représente qu'environ 1/4 du coût d'un traitement membranaire. Ce procédé est mature, fiable, non sélectif et économe.

Ainsi, l'opération de séparation effectuée par des charbons actifs a été retenue pour cette étude. La caractérisation du matériau adsorbant ainsi que celle du couple adsorbant/adsorbat doit être connue pour dimensionner correctement le procédé. Pour cette étude, il faudra donc connaître la texture des matériaux (surface spécifique élevée et réseau microporeux majoritaire) pour sélectionner les meilleurs adsorbants pour les tri et tétrachloroéthylène. Les isothermes des couples charbons actifs/polluant cible devront également être établis pour connaître les capacités d'adsorption.

L'opération de potabilisation est réalisée avec une colonne en lit fixe remplie de charbons actifs en grain. Les conditions opératoires, et en particulier le temps de contact et la vitesse du fluide, permettent d'optimiser le dimensionnement de la colonne pour obtenir la meilleure efficacité de traitement. La détermination du meilleur compromis entre l'utilisation des charbons actifs, le volume décontaminé et le débit imposé implique d'avoir un modèle capable de décrire le fonctionnement de cette colonne, et en particulier les données caractéristiques telles que la courbe de percée et le front de polluant. Ainsi, en s'appuyant sur les travaux réalisés dans la littérature, un modèle réalisé avec un bilan de matière sur la phase liquide et l'utilisation de la LDF sur la phase adsorbée sera proposé.

Malgré les avantages de l'adsorption sur charbons actifs, les polluants ne sont pas dégradés. L'objectif est de développer une filière globale et durable de dépollution en proposant la réutilisation des charbons actifs et la dégradation des pollutions. L'analyse du cycle de vie des charbons actifs a montré l'intérêt de régénérer les adsorbants plutôt que de recourir systématiquement à la production de

nouveaux matériaux. Il faut donc privilégier la réutilisation des adsorbants. Les principales techniques de régénération font intervenir des procédés chimiques et thermiques. L'extraction avec un solvant est la technique la plus utilisée avec la voie chimique. Ses rendements sont élevés et sa mise en place est relativement aisée. Toutefois, ses coûts sont élevés, les solvants sont eux-mêmes polluants et la solution de solvant et de contaminants désorbés doit à son tour être traitée. La régénération thermique, bien qu'altérant partiellement les charbons actifs, présente de nombreux avantages. Cette technique est éprouvée, permet de récupérer les adsorbats après condensation et a montré sa capacité à restaurer convenablement des couples adsorbant/adsorbat. En outre, les émissions de CO₂ pourraient encore être abaissées en remplaçant la source d'énergie fossile. La voie solaire sera proposée comme alternative dans la suite de ces travaux. Une régénération solaire permettrait en effet de proposer un procédé économique et durable.

Le déchet final de cette filière est le distillat composé des molécules désorbées lors de l'opération de régénération thermique. Pour traiter les composés chimiques dits récalcitrants, les procédés d'oxydation avancée sont pertinents. La photocatalyse hétérogène est une bonne candidate car cette méthode est non sélective et ne nécessite pas l'ajout d'un composé chimique dissolvable. Un atout supplémentaire est la possibilité d'utiliser l'énergie solaire comme rayonnement pour photo-activer le catalyseur. Différents facteurs influencent la photocatalyse, comme l'irradiation, la concentration en polluant et la concentration en oxygène dissous. La littérature montre que la minéralisation de polluants récalcitrants, dont les tri et tétrachloroéthylène, est possible et efficace par photocatalyse. Lors de cette étude, la faisabilité de la minéralisation du distillat issu de la régénération sera testée.

CHAPITRE II - PROCÉDE D'ADSORPTION SUR DES CHARBONS ACTIFS POUR DÉPOLLUER L'EAU

Introduction

Le cadre général de ce travail de recherche est de proposer une filière de dépollution des eaux souterraines qui soit véritablement compatible avec le principe de développement durable. Celle-ci repose sur plusieurs étapes ou opérations unitaires où l'on tentera d'associer au maximum, lorsqu'une consommation énergétique est nécessaire, l'utilisation de l'énergie solaire. Ce chapitre est consacré à la première étape qui correspond à la production d'eau potable par séparation en réalisant une adsorption des contaminants sur des charbons actifs. De nombreux polluants peuvent être présents dans les nappes phréatiques, causant des problèmes majeurs sur les écosystèmes et sur notre santé. Les recherches se sont concentrées ici sur les Composés Organiques Volatils (COV), et en particulier le perchloroéthylène (PCE) et le tétrachloroéthylène (TCE). Ces deux molécules, bien que répandues dans les eaux souterraines, sont relativement peu étudiées. L'intérêt de travailler avec de tels contaminants est donc à la fois scientifique, environnemental, mais aussi industriel. Ces polluants sont de plus directement impliqués dans un problème de pollution locale qui a contribué à la mise en place de la collaboration entre le CNRS et Veolia.

La première partie de ce chapitre débute avec la présentation des molécules de PCE et de TCE. Il est ensuite question de la répartition des nappes polluées par le PCE et le TCE. Ces généralités sont suivies par la présentation du problème de pollution d'une nappe phréatique qui intéresse la communauté d'agglomération de Perpignan pour son alimentation en eau potable. Cette nappe phréatique polluée servira de cas d'étude et/ou de référence tout au long de ces recherches qui ont pour objectif pratique d'aboutir *in fine* à la mise en place sur site d'un dispositif de production d'eau potable.

La deuxième partie est dédiée à la séparation du polluant présent dans les eaux souterraines par adsorption sur des charbons actifs. Les caractéristiques de plusieurs charbons actifs et de différentes eaux sont exposées. Les outils d'analyses sont également détaillés. Il s'agit d'établir les équilibres d'adsorption de couples adsorbant/adsorbat regroupés sous la forme d'isothermes. Cependant, la réalisation de ces mesures doit tenir compte de la contrainte forte que représente la manipulation d'un composé très volatil. Un montage original adapté à cette particularité est présenté. Il est mis à contribution pour déterminer les capacités d'adsorption de différents charbons actifs et aboutir à la sélection du meilleur adsorbant pour l'opération de séparation. L'influence de divers paramètres opératoires est ensuite étudiée.

La continuité de ce travail est de maîtriser le processus de séparation dans une colonne d'adsorption de charbons actifs qui fonctionne en régime dynamique. La meilleure technologie disponible dans la dépollution des eaux souterraines est la colonne en lit fixe garnie de charbons actifs en grain. Plusieurs colonnes de charbons actifs en lit fixe seront donc testées en laboratoire dans des conditions opératoires comparables aux procédés industriels. Les paramètres déterminants, tout particulièrement étudiés et bien identifiés dans ces procédés de séparation, sont la vitesse et la granulométrie des carbones activés. Parallèlement aux essais expérimentaux, un modèle représentatif du fonctionnement de la colonne est développé. Il est basé sur les bilans de matière opérés classiquement sur le polluant dans les phases liquide et adsorbée en vue de pouvoir simuler le comportement dynamique d'une colonne.

La modélisation des résultats obtenus avec les colonnes de laboratoire doit permettre de dimensionner une installation sur site de production d'eau potable. Afin de vérifier la fiabilité du passage de l'échelle laboratoire à la colonne de séparation à échelle 1, un pilote de taille intermédiaire a été installé. L'eau souterraine de la nappe polluée étudiée alimente ce pilote. L'intérêt est de travailler avec des conditions réelles de fonctionnement et similaires en tout point au procédé final. Les résultats seront comparés avec ceux de laboratoire pour obtenir un dimensionnement optimal. Le projet d'implantation d'une unité de production d'eau potable, brièvement exposé, clôturera ce chapitre.

II.1. La nappe de Bir Hakeim à Perpignan, l'exemple local d'une pollution répandue au tri et tétrachloroéthylène

L'enjeu sanitaire et environnemental des eaux souterraines polluées a été présenté dans le premier chapitre. Le cas d'étude de composés cibles, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène, est exposé. Les structures et les caractéristiques de ces deux molécules sont tout d'abord décrites. La répartition des eaux souterraines contaminées par ces molécules est détaillée. Une problématique locale est ensuite proposée pour illustrer les enjeux d'une telle pollution.

II.1.1. La pollution des eaux souterraines par le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène

II.1.1.1. Le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène

Le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène sont des solvants chlorés et font partie des COV. Ils sont très peu solubles dans l'eau, mais miscibles dans la plupart des solvants organiques et

lipophiles. Ils sont volatils, incolores et inodores. Tous les deux ne sont pas présents naturellement dans l'environnement, ils sont anthropiques.

Le tétrachloroéthylène, aussi désigné perchloroéthylène ou PCE, est un alcène de formule C_2Cl_4 . Il figure depuis 1995 sur la liste des cancérigènes du groupe 2 (probablement cancérigènes pour l'homme) du Centre International de Recherche sur le Cancer, organisme rattaché à l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [126]. Il est classé en tant que cancérigène possible (catégorie 3) par l'Union européenne. Le PCE serait notamment en cause dans le "cancer du pressing".

Le PCE est surtout utilisé pour le nettoyage à sec, le traitement des textiles et le dégraissage des métaux. Il peut dissoudre les tâches de graisse, d'huile et de cire sans endommager les tissus. C'est le solvant le plus utilisé pour le nettoyage à sec des tissus. Sur les 5 900 pressings et blanchisseries français, 90% d'entre eux l'utilisaient en 2011 [127]. Le PCE est également utilisé fréquemment comme agent dégraissant et nettoyant pour pièces métalliques dans l'industrie automobile et la métallurgie. On le trouve aussi dans l'extraction des huiles et des graisses et en tant qu'intermédiaire de synthèse. Enfin, il entre dans la composition de décapants, d'encre d'imprimerie, de détachants et d'adhésifs. La production de PCE était de 195 000 tonnes en 2002 aux Etats-Unis, de 25 000 tonnes en 2005 en Chine et elle a diminué en Europe de 164 000 tonnes en 1994 à 44 000 tonnes en 2004 [27].

Le trichloroéthylène est souvent abrégé en TCE. Sa formule est très proche du tétrachloroéthylène, à la différence d'avoir un atome d'hydrogène à la place d'un de chlore (C_2Cl_3H). Il est classé en catégorie 2 par l'Union européenne en tant que substance cancérigène pour l'homme [128].

Le TCE est principalement employé pour dégraisser les métaux et comme intermédiaire réactionnel. On peut citer son utilisation comme décapant pour peinture, solvants adhésifs, peintures et vernis, et comme dégraissant de métal dans la fabrication de composés électroniques. La production de TCE était de 145 000 tonnes en 1991 aux Etats-Unis, de 131 000 tonnes en 1990 en Europe, de 57 000 tonnes en 1990 au Japon et de 250 000 tonnes en 2011 en Chine [27].

Les principales caractéristiques physiques du PCE et du TCE sont présentées dans le tableau

II-1.

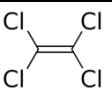
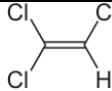
	Tétrachloroéthylène/ Perchloroéthylène/ PCE	Trichloréthylène/ TCE
Formule topologique		
Masse molaire	165,9 g.mol ⁻¹	131,4 g.mol ⁻¹
Point de fusion	-22,7°C à -22°C	-87 à -84,7°C
Point d'ébullition	121,2°C	87°C
Densité	1,6	1,5
Pressions de vapeur	1,9 kPa à 20°C 5,46 kPa à 40°C 30,13 kPa à 80°C 58,46 kPa à 100°C	8,6 kPa à 20°C 9,08 kPa à 25°C 59 kPa à 70°C
Solubilité dans l'eau à 25°C	0,15 g.l ⁻¹	1 g.l ⁻¹
A 25°C et 101,3 kPa	1ppm = 6,78 mg.m ⁻³	1ppm = 0,18 mg.m ⁻³

Tableau II-1 : Caractéristiques du PCE et du TCE (d'après [27, 126, 128])

Les chemins de contamination de l'environnement à l'homme des COV sont l'absorption par la peau, l'ingestion et l'inhalation [27]. Dans le cas des pollutions des eaux par le TCE et le PCE, le risque pour l'être humain est dans les deux premiers chemins de contaminations, lorsque l'eau est utilisée pour boire ou se laver. Les risques liés à l'inhalation sont limités avec les eaux contaminées. Cependant, ils sont importants avec des concentrations élevées (de l'ordre de la dizaine de mg.l⁻¹) voire avec des solutions pures de polluant telles que celles employées dans l'industrie. Les risques pour la santé engendrés par une exposition sont détaillés dans le tableau II-2. De nombreux effets néfastes sur l'homme sont causés par l'exposition au TCE et au PCE [126, 128]. Cette toxicité touche également les écosystèmes et les animaux subissent aussi ces conséquences. A titre d'exemple, il a été observé des effets neurotoxiques, hépatiques et rénaux chez le rat et une irritation du système respiratoire chez le chien après exposition au PCE. Le PCE est également un cancérigène hépatique chez la souris. Le TCE a un effet sur le système nerveux, rénal et hépatique du rat et est cancérigène chez le rat et la souris.

	Mode d'exposition			Organes et/ou fonctions atteints
	Alimentation et eau	Air	Contact (peau)	
TCE	Elevé	Très élevé	Peu élevé	Système nerveux central, peau. Cancérigène possible
PCE	Elevé	Très élevé	Peu élevé	Système nerveux central, poumons, cœur. Cancérigène possible

Tableau II-2 : Exposition humaine au PCE et TCE et risques pour la santé (d'après [126, 128])

II.1.1.2. Nappes polluées par le PCE et le TCE

Les COV sont des micropolluants rencontrés fréquemment dans les eaux souterraines [26, 27, 78, 129]. Ces polluants, tels que le PCE et le TCE, sont particulièrement récalcitrants et cancérigènes. Les PCE et TCE ont été introduits dans l'environnement à cause des activités humaines depuis le début du XX^{ème} siècle. Ils ont été utilisés principalement comme solvant et libérés dans l'environnement par des fuites et des déversements. Ces molécules sont désormais présentes dans des nappes phréatiques situées à proximité de nombreux sites industriels, existants et anciens, ainsi que dans les zones de stockage ou de confinements des déchets à travers le monde [26, 27, 130].

La contamination des nappes phréatiques par le TCE et le PCE est décrite dès 1985 par Plumb et Pitchford [131]. Ces deux polluants étaient les plus fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines de 183 sites pollués aux Etats-Unis [131]. Le TCE est le polluant organique le plus présent dans les eaux souterraines aux Etats-Unis. Il arrive en troisième position des contaminants les plus fréquemment détectés au-delà de la limite autorisée [27]. En plus de l'Amérique du Nord, les molécules de TCE et de PCE ont contaminé des nappes phréatiques en Asie [26, 27, 132] (Taiwan, Chine, Corée du Sud) et en Europe [55, 133] (Italie, Allemagne, France). L'utilisation de ces molécules comme solvant dans l'industrie explique que ces contaminations soient surtout rencontrées dans les pays industrialisés.

Les concentrations dans les eaux souterraines en TCE et PCE sont typiquement de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g.l}^{-1}$ [26, 77]. Ces valeurs peuvent augmenter grandement à proximité de la source de pollution et atteindre un niveau de l'ordre du mg.l^{-1} . Des concentrations dans les nappes phréatiques en PCE ont été mesurées jusqu'à 80 mg.l^{-1} et en TCE jusqu'à 20 mg.l^{-1} [77, 78, 134].

En France, le Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie a recensé en 2012 les micropolluants les plus présents dans les eaux souterraines. Ce recensement a montré que les solvants chlorés sont parmi les micropolluants les plus présents dans les nappes de métropole. En particulier, les PCE et TCE arrivent en 5^{ème} et 6^{ème} place des micropolluants les plus répandus dans les eaux souterraines françaises après les pesticides et l'arsenic [20].

L'inventaire des sites et sols pollués BASOL du Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie fait état de 43 sites ayant une teneur anormale dans les eaux souterraines en TCE. Les solvants halogénés y sont répertoriés dans plus de 800 sites et dans 646 d'entre eux, la teneur dans les eaux souterraines est trop élevée. Les solvants halogénés représentent 15% des polluants rencontrés dans les sols et nappes pollués [135].

Les réglementations fixant la concentration maximale en TCE et PCE dans l'eau sont propres à chaque pays. La norme est en général de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour la somme de ces deux molécules. Ainsi, l'Agence de Protection Environnementale de Taiwan fixe la concentration maximale

à $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour le PCE et pour le TCE [26]. L'agence américaine EPA a déterminé une norme à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour les deux molécules avec un maximum de $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour chacune [136]. L'Union Européenne a imposé une limite maximale de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour chacun de ces composés [133]. En France, la concentration maximale autorisée pour l'eau potable est de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour la somme du TCE et PCE. Cette limite est fixée par l'arrêté du 11 janvier 2007.

II.1.2. Le cas d'étude à Perpignan avec une pollution au TCE et au PCE

Les recherches présentées dans cette étude se sont appuyées sur le cas concret d'une nappe phréatique polluée au PCE et au TCE. Il s'agit des eaux souterraines provenant du forage du square Bir Hakeim situé au centre-ville de Perpignan. C'est une ressource vitale pour cette ville. En raison de la contamination de la nappe, son exploitation a été restreinte drastiquement. La production et la distribution de l'eau potable sur la ville de Perpignan font l'objet d'un contrat de délégation de service public avec la société Veolia Eau depuis le 1^{er} janvier 2011. Dans ce contexte, les recherches présentées dans cette étude ont été menées en partenariat entre Veolia Eau et le laboratoire CNRS-PROMES pour mettre en œuvre une filière de dépollution la plus efficace possible et la dimensionner pour son installation sur site.

II.1.2.1. Structure géologique de l'aquifère de la nappe phréatique

L'aquifère contenant la nappe phréatique étudiée est complexe. En effet, les couches géologiques de la plaine du Roussillon sont globalement construites sur la même base : une couche géologique d'une dizaine de mètres datant du Quaternaire, la plus récente ; et une couche géologique datant du Pliocène, la plus ancienne. L'eau contenue dans le Pliocène se régénère très doucement, de l'ordre de la dizaine de milliers d'années, alors que celle du Quaternaire est régénérée plus rapidement. La couche supérieure du Quaternaire est une nappe libre, plus ou moins en contact avec la surface et rechargée par les cours d'eau. La nappe du Pliocène est de type captive, avec peu de contact avec la surface (d'où une régénération très lente). L'eau prélevée par le forage a été datée du Pliocène. Cependant, les deux nappes peuvent être en contact, car il n'y a pas de couche imperméable et continue entre elles.

La nappe du Quaternaire à Perpignan est alimentée par l'ouest avec un écoulement vers l'est. Ainsi, elle reçoit l'eau de la rivière Têt, elle-même alimentée par la rivière Basse. La Basse passe par la zone industrielle de St Charles à l'ouest de Perpignan, et les possibilités de pollution sont potentiellement présentes.

Comme il a été détaillé dans le premier chapitre, la dépollution in situ des nappes phréatiques est délicate. La structure de l'aquifère des eaux souterraines étudiées est complexe avec plusieurs types

de nappes, captive et libre. Ceci rendrait d'autant plus ardu le traitement au sein même de la nappe. La solution de traitement de ces eaux doit donc avoir lieu en surface après un pompage.

II.1.2.2. Evolution des concentrations et exploitation du forage de 2006 à 2014

Les pollutions au TCE et au PCE dans les eaux souterraines prélevées au captage du square Bir Hakeim ont été régulièrement mesurées au-dessus de la norme française, fixée à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour la somme de ces deux COV. La figure II-1 indique les concentrations mesurées au cours de ces dernières années de 2006 à 2014. Les concentrations cumulées en PCE et en TCE sont au-dessus de la norme de façon récurrente, indiquée par le trait rouge sur la figure. La pollution la plus élevée est le PCE, avec des concentrations allant jusqu'à $30 \mu\text{g.l}^{-1}$. Il y a eu 73 analyses réalisées sur cette période, dont 47 étaient au-dessus de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour la somme des deux molécules. Ceci représente un dépassement de la norme dans 64% des analyses.

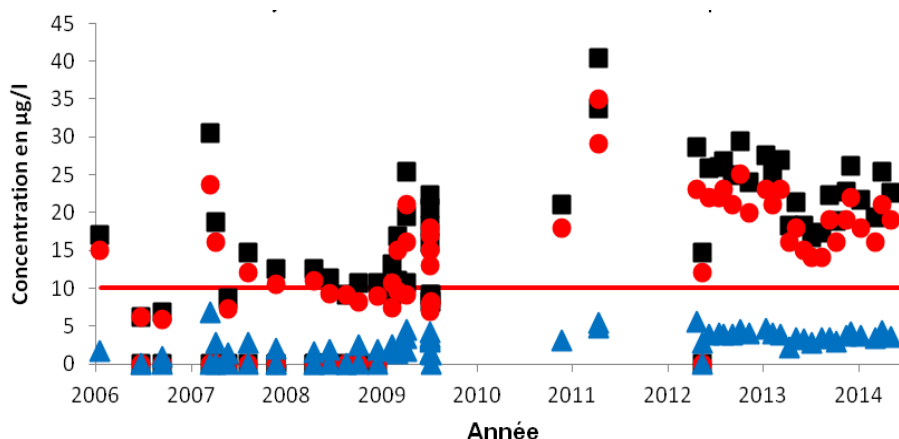


Figure II-1 : Evolution des concentrations en TCE (▲), PCE(●), pour la somme du PCE et du TCE (■) et seuil de concentration limite imposée par la loi (—) de 2006 à 2014

La figure II-2 représente la répartition en PCE et en TCE dans les analyses réalisées de 2006 à 2014. Les analyses où la composition est de 0% correspondent à un échantillon où aucune trace de polluant n'a été détectée. Il est clairement visible que le contaminant majoritaire est le PCE. Il représente environ 80% de la pollution.

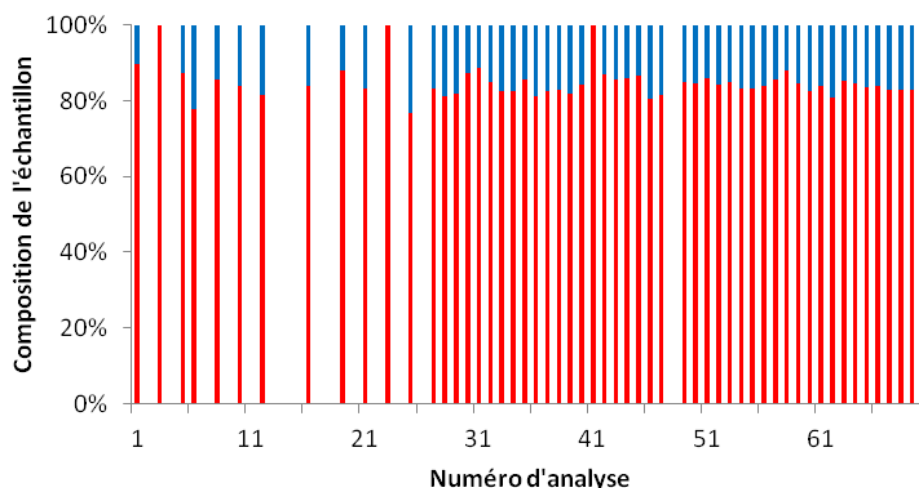


Figure II-2 : Répartition en TCE (—) et PCE(—) sur les analyses réalisées de 2006 à 2014

Dans ce contexte, Perpignan Méditerranée Communauté d'Agglomération (PMCA) a sollicité en 2008 une dérogation allant jusqu'à $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour la somme du PCE et du TCE pour utiliser l'eau de cette nappe. Une dérogation de 3 ans a été acceptée et a fait l'objet d'un arrêté préfectoral notifié en décembre 2008. Au cours de cette dérogation, PMCA a demandé une étude sur l'origine de la contamination. Au terme de cette étude réalisée par la Safège, la source de contamination responsable de la dégradation des eaux prélevées n'a pu être identifiée. Cette étude a néanmoins permis de mettre en évidence une pollution chronique (par une ou plusieurs source(s) de pollution) qui transite dans l'aquifère profond du Pliocène. Durant la période de dérogation, aucune mesure corrective ou solution technique durable n'a pu être proposée et aucune amélioration de la qualité de l'eau n'a été observée. Par ailleurs, des situations successives de crises entre 2010 et 2011 ont mis en évidence la nécessité de conserver ce captage pour sécuriser l'alimentation en eau potable de Perpignan. Sa position intra-muros est stratégique en cas de casse sur une autre installation d'adduction.

Dans l'attente d'une autre solution, il a paru nécessaire de reconduire la dérogation pour 3 années supplémentaires. Après examen du second dossier de dérogation par le Conseil Départemental de l'Environnement et des Risques Sanitaires et Technologiques, un avis favorable a été rendu en mars 2012. Cet avis a conduit à la signature d'un nouvel arrêté préfectoral qui autorise pendant trois ans la distribution en secours de l'eau provenant du forage de Bir Hakeim aux habitants de la ville de Perpignan sous réserve que l'eau respecte les valeurs maximales répertoriées dans les équations II-1 à II-3.

$$[\text{trichloroéthylène}] < 20 \mu\text{g.l}^{-1} \quad (\text{II-1})$$

$$[\text{tétrachloroéthylène}] < 40 \mu\text{g.l}^{-1} \quad (\text{II-2})$$

$$\frac{[\text{trichloroéthylène}]}{20 \mu\text{g.l}^{-1}} + \frac{[\text{tétrachloroéthylène}]}{40 \mu\text{g.l}^{-1}} < 1 \quad (\text{II-3})$$

II.1.2.3. Mise en place d'une solution de dépollution

L'exploitation du forage de Bir Hakeim étant indispensable pour couvrir les besoins en eau potable de la ville de Perpignan, l'installation d'un procédé de dépollution de cette ressource s'est avérée nécessaire. L'Agence Régionale de Santé (ARS) a fait preuve d'une volonté insistante pour que cette problématique soit résolue au terme de la seconde dérogation (2015). Dans le cas contraire, la ressource ne pourrait plus être utilisée. Dans ce contexte, Veolia Eau et le CNRS se sont proposés de mettre en place une filière de dépollution de la nappe qui soit performante, respectueuse de l'environnement et de faible dimension pour être en accord avec les contraintes d'urbanisme.

Le procédé à mettre en place pour dépolluer des eaux souterraines doit suivre plusieurs exigences. Tout d'abord, il doit être efficace : abattre les concentrations de PCE et de TCE en dessous de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ avec des débits élevés. Dans le cas du forage étudié, le débit est de $108 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. De plus, le square Bir Hakeim est un site classé par les Monuments de France, l'impact visuel et l'encombrement y sont limités (hauteur maximale de 2 m). Le procédé doit donc être compact pour respecter les contraintes d'urbanisme. Enfin, la logique de dépollution de l'eau est à inscrire dans un cadre plus large de dépollution environnementale : réhabiliter autant que possible notre environnement des contaminants anthropiques. Il est donc souhaitable d'installer une filière de traitement écologique, en accord avec les principes de développement durable, en limitant au maximum la pollution et les impacts sur l'environnement.

Plusieurs techniques de dépollution pouvant convenir aux contaminants cibles sont envisageables. Les résines échangeuses d'ions ne sont pas considérées ici car les molécules polluantes sont soit apolaire (PCE) soit très faiblement polaire (TCE). La filtration, en particulier la nanofiltration, a été écartée en raison de son coût élevé dû à l'investissement et à l'exploitation.

Les procédés d'aération et d'adsorption sur charbons actifs sont très employés, et parfois de manière complémentaire. Le stripping est un dégazage forcé qui consiste à transférer dans l'air les COV indésirables dissous dans l'eau. Les rendements d'élimination dépendent du polluant, de la qualité de l'eau mais aussi du ratio débit d'air sur débit d'eau. De manière générale, le TCE et le PCE sont facilement éliminés pour des rapports supérieurs à 8, mais Veolia préconise un rapport de 15 pour une élimination à 80% de ces composés. L'inconvénient majeur du stripping est le transfert des micropolluants dans l'air ce qui nécessite donc un traitement en aval. Parallèlement à cet inconvénient, il pourrait être nécessaire de mettre en place une étape de remise à l'équilibre de l'eau traitée compte tenu du dégazage de CO_2 et donc du caractère incrustant (teneur élevée en sels minéraux tels que le calcium et le magnésium conduisant à un fort encrassement des canalisations) conféré à l'eau ainsi traitée. Pour conclure sur ce procédé, son efficacité a été prouvée sur des eaux contenant d'importantes concentrations en PCE (supérieure à $100 \mu\text{g.l}^{-1}$). Pour des eaux contenant de faibles

concentrations comme c'est le cas pour le square Bir Hakeim, l'abattement de la pollution risque de ne pas être suffisant pour obtenir un niveau inférieur au seuil légal de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Pour cette application, l'adsorption sur charbons actifs est le procédé le plus attractif. Il est efficace en termes d'abattement de la pollution. Ce procédé ne nécessite pas de grandes constructions et le génie civil à mettre en place est compact. Les charbons actifs en grain ont été privilégiés à la forme pulvérulente. En effet, les poudres sont un média principalement utilisé pour des pollutions accidentelles occasionnelles. Dans le cas de pollution chronique, une étape de filtration sur charbons actifs en grain est la seule option possible. Cette solution présente l'avantage de concentrer les polluants sur un faible volume d'adsorbants. Cependant, il est important de noter qu'il s'agit uniquement d'un transfert de pollution puisque les contaminants sont fixés sur les charbons actifs sans être dégradés. Le traitement des carbonnes activés et des contaminants une fois la phase de séparation effectuée est abordée dans le chapitre 3.

II.2. Etude en batch de la capacité d'adsorption des charbons actifs

La solution retenue pour dépolluer les eaux souterraines polluées en PCE est l'adsorption sur charbons actifs. La première étape pour étudier ce procédé est de connaître les équilibres d'adsorption des couples adsorbants/PCE. La méthode habituelle du « bottle-point », détaillée dans le chapitre 1, est difficilement applicable dans cette étude. En effet, le PCE est très volatil ce qui rend sa manipulation particulièrement délicate. Il faut bien entendu tenir compte de cette caractéristique pour la sécurité de l'opérateur, mais également pour s'assurer de réaliser des bilans de matières corrects. Il a donc été nécessaire de mettre au point un dispositif expérimental qui soit parfaitement étanche. Un tel montage a ensuite été utilisé pour caractériser un couple charbon actif/polluant en faisant varier différents paramètres, tels que la température et les propriétés de l'eau.

II.2.1. Matériels

II.2.1.1. Préparation des solutions polluées au PCE

Les expériences en batch sont réalisées avec des solutions mères concentrées en PCE. Ces solutions sont produites à partir d'eau ultra pure MQ ou d'eau souterraine. Les solutions mères sont préparées en ajoutant un volume défini ($50 \mu\text{l}$) de PCE dans une bouteille contenant 500 ml d'eau. Le ciel gazeux est minimisé en remplissant la bouteille au maximum pour éviter le passage du polluant de la phase liquide à la phase gazeuse. Les bouteilles de solutions mères sont fermées avec un bouchon

contenant un joint en PTFE. Les concentrations de PCE des solutions mères sont comprises entre 70 et 100 mg.l⁻¹.

L'eau ultra pure MQ est composée de molécules d'eau en équilibre avec les ions hydroxyle (OH⁻) et hydronium (H₃O⁺). Elle est produite avec un système de purification d'eau Synergy® à partir d'eau distillée. Sa résistivité est de 18,2 MΩ.cm à 25°C et le Carbone Organique Total (COT) est de moins de 0,5 mg.l⁻¹.

L'eau souterraine provient du forage Bir Hakeim situé à Perpignan. Cette eau contient déjà une concentration en PCE de 10 à 40 µg.l⁻¹. Son COT est compris entre 1 et 2 mg.l⁻¹. L'eau souterraine est seulement dopée en PCE, sans être filtrée avant utilisation. Le détail des analyses sur cette eau est présenté en Annexe I.

II.2.1.2. Charbons actifs

Plusieurs charbons actifs ont été utilisés. Ils sont tous certifiés pour être employés dans un procédé de production d'eau potable. Ils ont été fournis par Chemviron Carbon et Pica Jacobi. Les 5 charbons actifs testés dans cette étude ont été fabriqués à partir de houille (charbon aggloméré) ou de noix de coco. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II-3. L'utilisation prévue (potabilisation, et en particulier l'adsorption des micropolluants) a conduit les fabricants à produire des charbons actifs avec une structure similaire, majoritairement microporeuse. Les surfaces spécifiques et microporeuses des charbons actifs sont semblables, de l'ordre de 920 m².g⁻¹ pour la première et de 850 m².g⁻¹ pour la seconde.

Le diamètre des particules de charbons actifs utilisés dans l'industrie est classiquement compris entre 1 et 2 mm. Les adsorbants testés sont tamisés mécaniquement entre 1 et 2 mm pour éliminer les fines. A partir de cette granulométrie de 1 à 2 mm, les particules ont été broyées et à nouveau tamisées. Plusieurs granulométries ont été obtenues : 112 à 200 µm, 300 à 500 µm et 500 µm à 1 mm. Toutes les particules sont ensuite soumises à un traitement thermique en les chauffant à 230°C à basse pression en dessous de 50 µmHg selon la procédure mise en place sur l'appareillage Micrometrics ASAP 2000. Ce traitement permet d'obtenir la masse « nette » de charbons actifs sans adsorbat. Le principal adsorbat fixé lors du stockage des carbones activés est l'eau contenue dans l'air. La masse des adsorbants désorbés a été comparée à la masse avant désorption. Cette variation se situe entre 5 et 10%.

	Filtrisorb 400-C	Filtrisorb 200	Aquacarb 207C	AquaSorb 2000	AquaSorb CX
Fabricant	Chemviron Carbon			Pica Jacobi	
Matière première	Charbon aggloméré	Charbon aggloméré	Noix de coco	Charbon aggloméré	Noix de coco
Densité apparente (kg.m ⁻³)	425	500	450	500	490
Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	902	809	893	933	1 069
Surface microporeuse (m ² .g ⁻¹)	811	737	873	797	1 036
Utilisations	Micro-polluants (pesticides)	Molécules organiques spécifiques (COV : PCE, TCE...)	Polluants dissous, déchloration, production eau potable...	Micro-polluants (pesticides)	Polluants dissous, déchloration, production eau potable...

Tableau II-3 : Liste des charbons actifs agréés eau potable et testés dans le banc d'isotherme

Les charbons actifs ont été observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Ces images sont visibles sur la figure II-3. Le plus fort grossissement montre la taille des particules. Des poudres d'AquaSorb 2000 sont ainsi représentées à une granulométrie de 112 à 200 µm, alors que les autres images de charbons actifs ont été prises avec des grains de 1 à 2 mm. La surface des adsorbants est visible sur le plus fort grossissement. Les zones noires correspondent à des trous, c'est-à-dire au début du réseau poreux. Il n'a pas été possible avec cette technique de voir les mésopores et les micropores.

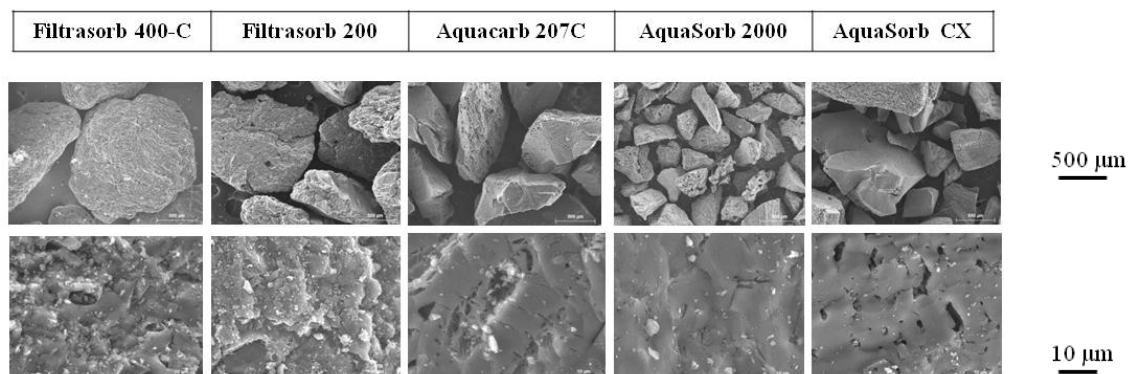


Figure II-3 : Images des charbons actifs en grain obtenues au MEB à deux grossissements

II.2.1.3. Appareillage analytique : HPLC

La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) est l'une des techniques les plus employées dans les laboratoires d'analyses chimiques. C'est une méthode d'analyse basée sur la séparation, l'identification et le dosage des différents constituants d'un mélange. Les mesures des concentrations de PCE présentées dans ces travaux ont été réalisées grâce à l'HPLC présentée sur la figure II-4.



Figure II-4 : HPLC Ultimate 3000 composée des solvants (1), d'une pompe haute pression (2), d'un détecteur UV multi longueurs d'onde (3), d'un plateau d'échantillons avec l'injecteur automatique (4) et d'une colonne de séparation Accucore C18 (5)

La technique utilisée est la chromatographie de partage à polarité de phase inversée (solvant polaire et phase stationnaire apolaire). La chaîne HPLC (UltiMate3000, Thermo Scientific) est composée d'une pompe haute pression (Fig. II-4 (2)), d'une colonne de séparation (5), d'un détecteur UV multi longueurs d'onde (3) et d'un injecteur automatique (4). La colonne de séparation est une Accucore C18 (100×2,1 mm, granulométrie : 2,6 μm avec un taux de carbone de 9%). Elle est particulièrement adaptée à la rétention des composés apolaires, comme le tétrachloroéthylène, grâce à des interactions principalement hydrophobes. La température de la colonne est fixée à 35°C. La température du plateau où sont placés les échantillons (4) a été fixée à 4°C afin d'abaisser la pression de vapeur saturante pour limiter l'évaporation de la solution. La phase mobile (solvant polaire) est composée d'acétonitrile et d'eau ultra pure MQ (1). La composition du mélange des solvants constituant la phase éluante est gardée constante durant l'analyse : c'est le mode isocratique. Elle

parcourt en permanence la phase stationnaire (colonne) avec un débit de $0,4 \text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$. Les conditions analytiques sont résumées dans le tableau II-4.

L'injecteur automatique permet d'introduire l'échantillon à l'entrée de la colonne. Les constituants du mélange sont retenus par la phase stationnaire en fonction de leur affinité. Ils se déplacent donc moins vite que la phase mobile, ils sont élués et donc séparés en sortie de la colonne. Le détecteur UV mesure l'absorbance en sortie de la colonne. Le logiciel Chromeleon permet d'obtenir le chromatographe avec l'aire correspondant au pic d'absorption détecté.

Molécule	Tétrachloroéthylène C_2Cl_4
Solvant (mode isocratique)	acétonitrile (72%) / eau (28%)
Longueur d'onde de détection	199 nm
Temps de rétention	1,6 mn
Boucle d'injection	500 μl
Débit pompe	$0,4 \text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$
Température colonne	35°C
Température échantillon	4°C

Tableau II-4 : Conditions analytiques de l'HPLC pour la mesure du PCE

Suite à la séparation des constituants du mélange analysé, ces derniers sont identifiés et dosés. Dans cette étude, seul le PCE est suivi. L'identification est faite avec le temps de rétention spécifique pour un composé donné avec des conditions analytiques fixées. Avec les conditions analytiques reportées dans le tableau II-4, le temps de rétention est de 1,6 mn pour le PCE. Le dosage est réalisé à partir d'un étalonnage préalable dont le principe est que l'aire des pics chromatographiques est proportionnelle à la concentration ou à la quantité de produit analysé. Cet étalonnage a été réalisé grâce à une solution certifiée conforme de PCE à $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ dans de l'eau et du méthanol fournie par Dr Ehrenstorfer. La méthode habituelle utilisée en étalonnage externe est la mesure d'une gamme de plusieurs solutions étalons avec des concentrations différentes encadrant les valeurs attendues. Comme il n'existe pas de solution certifiée conforme avec une concentration autre que $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pour le PCE, il a été décidé de réaliser un étalonnage en quantité de matière. Pour cela, l'aire de pics correspondant à des injections de $0,1 \mu\text{l}$ à $10 \mu\text{l}$ de la solution certifiée de PCE a été mesurée, ce qui représente des quantités de matières allant de 10 ng à $1 \mu\text{g}$. La droite d'étalonnage obtenue est l'aire mesurée par l'HPLC en fonction de la quantité de matière dont le coefficient directeur est δ . Chaque injection a été faite au moins trois fois. L'ensemble de l'étalonnage a été répété trois fois pendant la durée des expériences pour s'assurer de la fiabilité et de la répétabilité des analyses effectuées.

Le dosage des échantillons prélevés a été réalisé à la longueur d'onde assurant un maximum d'adsorption par la molécule, à 199 nm pour le PCE. La concentration de l'échantillon est déterminée par l'équation II-4 qui prend en compte le volume injecté dans la colonne et le coefficient δ reliant l'aire du pic à la quantité de matière.

$$C = \frac{\text{Aire} \times \delta}{V} \quad (\text{II-4})$$

Avec C concentration en PCE de l'échantillon (mg.l^{-1})
Aire aire du pic de PCE mesuré (-)
 δ coefficient reliant l'air à la quantité de matière ($7,013 \cdot 10^{-6} \text{ mg}$)
V volume injecté dans la colonne de l'HPLC (l)

Un exemple de chromatogramme et du spectre d'absorption sur l'ensemble des UV d'un échantillon analysé sont montrés sur la figure II-5. Le spectre d'absorption du PCE montre clairement une absorption maximale autour de 200 nm, ce qui est en accord avec la littérature [137].

Sur le chromatogramme, deux pics sont visibles : le premier correspond au pic d'injection et le second au pic du PCE. Une bonne séparation se traduit par une séparation distincte des pics correspondant à chacun des produits et à une symétrie de chacun des pics. Le pic du PCE sur la figure II-5 est symétrique, la séparation est donc tout à fait correcte. A titre d'exemple, le chromatogramme montré ici a été obtenu avec un volume injecté de 2 μl ; en reprenant l'aire de ce pic visible sous le titre "Area" (13,0706) et l'équation II-4, il est possible de doser la concentration de l'échantillon à 45,8 mg.l^{-1} .

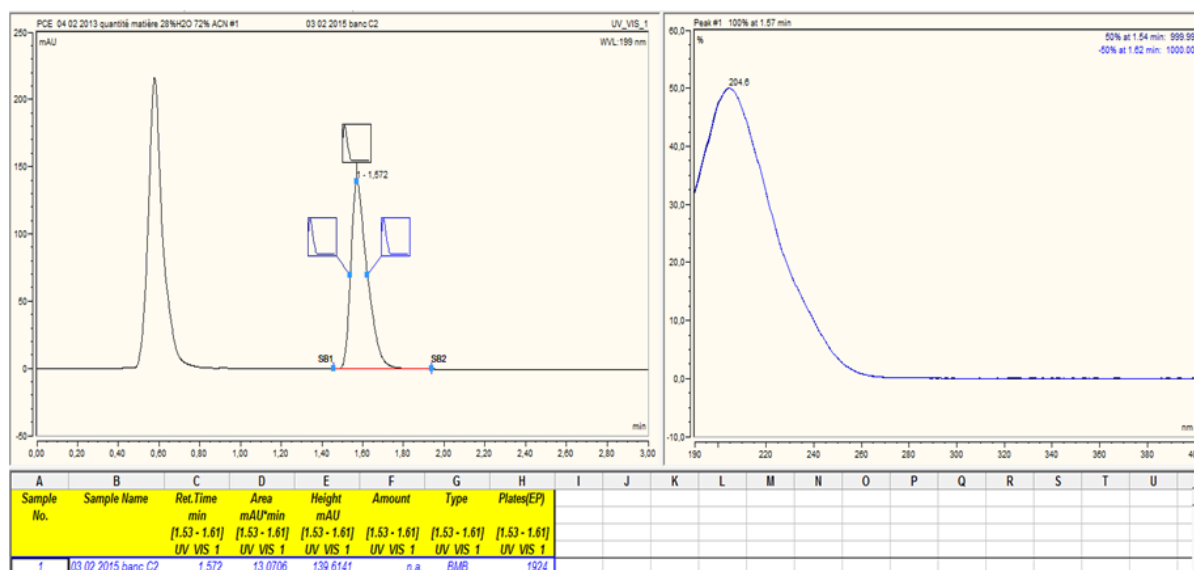


Figure II-5 : Chromatogramme d'une solution de PCE à 199 nm (à gauche) et spectre d'absorbance de cette même solution sur l'ensemble des UV (à droite)

II.2.1.4. Dispositif expérimental des mesures d'isothermes

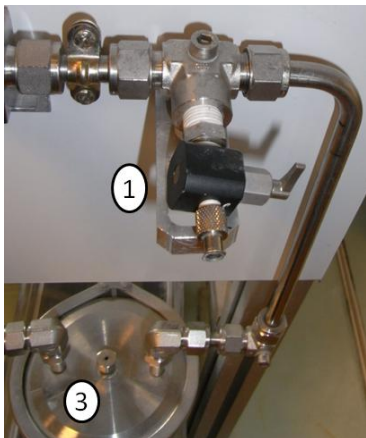
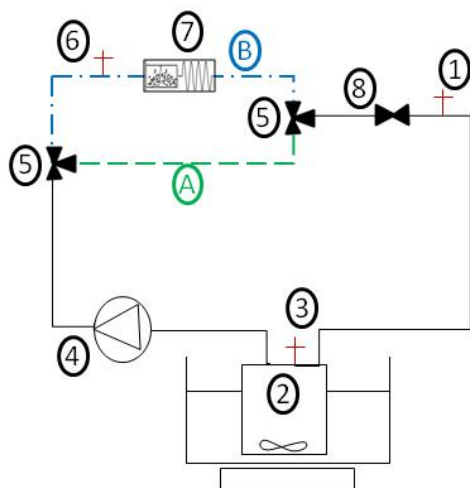
Le banc d'essai développé au laboratoire permet de mesurer la capacité et la cinétique d'adsorption d'un couple donné charbon actif/polluant. Ce montage, étanche au gaz, permet d'éviter toute perte de polluant durant l'expérience. C'est un montage original qui a été conçu dans le cadre de cette étude.

Une photographie du banc d'essai et un schéma détaillé sont présentés sur la figure II-6. L'étanchéité du dispositif est assurée par des connexions en inox (Swagelok). Le circuit est composé d'une cuve de 0,9 l (Fig. II-6 (2)) pour un volume total du banc de 1,05 l avec toutes les connectiques. La cuve est placée dans un bain thermostaté pour maintenir une température constante tout au long de l'expérience. Un agitateur magnétique situé sous la cuve homogénéise le liquide dans la cuve. Les charbons actifs sont placés dans une cellule frittée de 60 μm de porosité et recouverte d'un bouchon en inox. L'ensemble est introduit dans un compartiment permettant le passage du liquide et le maintien de la cellule frittée avec le bouchon (7). La masse de carbones activés est de $0,5 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$. Une pompe (Cole-Parmer, modèle 75211-27) assure la circulation et le débit est fixé à $230 \text{ ml} \cdot \text{mn}^{-1}$, soit $13,8 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$.

Les charbons actifs sont placés dans le compartiment (7) au début de l'expérience. Le banc d'isotherme est rempli entièrement d'eau. Ensuite, une solution concentrée en PCE est injectée grâce à une seringue par la micro-vanne d'injection (1) et l'excédent (eau de remplissage sans PCE) est évacué par la vanne de purge (6). Par cette opération, le banc d'isotherme est ainsi totalement rempli de liquide sans formation possible de ciel gazeux. Lors de l'injection, la vanne 2 voies (8) est fermée pour s'assurer que la solution concentrée en PCE est bien injectée dans la cuve.

Une fois l'injection terminée, la vanne 2 voies est ouverte. Un système de vannes 3 voies (5) permet la circulation du liquide soit en by-pass (chemin (A)) en évitant les carbones activés, soit en contact avec les adsorbants dans le compartiment (B).

Après l'injection, les vannes 3 voies sont positionnées pour obtenir le chemin (A). Le démarrage de la pompe assure l'homogénéisation de la solution dans le banc. Le bouchon de prélèvement avec un septum en téflon étanche au gaz (3) situé sur la cuve permet de connaître la concentration dans le montage. A ce stade, les charbons actifs ne sont pas en contact avec la solution de PCE. Au minimum deux prélèvements sont pris après au moins 14 mn de circulation avec le chemin (A) (soit plus de 3 fois le volume total du banc passé par la pompe). Un prélèvement représente un volume de 2 ml, ce qui est très faible comparé au volume total du montage et crée un ciel gazeux négligeable. La concentration initiale est ainsi connue. Les positions des vannes 3 voies sont alors positionnées pour obtenir le chemin (B). La solution en PCE est mise en contact avec les charbons actifs. Le même système de prélèvement (3) est utilisé durant l'adsorption pour mesurer l'évolution de la concentration en PCE.



Compartiment contenant les charbons actifs avec la cellule frittée de 60 µm et le bouchon

Figure II-6 : Banc d'essai des mesures d'isothermes avec vue générale et détails, micro-vanne d'injection (1), cuve agitée dans un bain thermostaté (2), bouchon de prélèvement étanche (3), pompe (4), vannes 3 voies (5), vanne de purge (6), compartiment contenant les charbons actifs (7), vanne 2 voies (8). Deux chemins sont possibles : (A) by-pass pour homogénéiser la solution de PCE et (B) mise en contact entre les charbons actifs et la solution de PCE

II.2.2. Méthode utilisée pour la construction d'une isotherme

Une isotherme d'adsorption consiste à définir les quantités adsorbées de PCE sur les carbones activés à l'équilibre avec la concentration en phase liquide. Elle est réalisée pas à pas avec une succession d'équilibre entre la phase liquide et adsorbée.

Au départ, le charbon actif présent dans la cellule est exempt de toute trace de PCE. Une quantité de solutions mères est injectée dans le banc d'isotherme. L'expérience commence à une concentration en polluant connue dans la phase liquide. Ensuite, la solution de polluant est mise en contact avec les carbones activés et l'adsorption a lieu. La mesure de la concentration durant

l'expérience permet le suivi cinétique. La stabilité de la concentration indique que l'équilibre est atteint entre la phase adsorbée sur les carbones activés et la phase liquide.

Les travaux dédiés aux capacités d'adsorption du tri et tétrachloroéthylène avec des charbons actifs en phase liquide font état d'un temps fixé comme un critère d'équilibre arrêté souvent de manière arbitraire (technique du « bottle-point »). Ainsi, les temps pris varient de manière importante d'une étude à une autre : 2 semaines (TCE [138, 139]), 20 h (PCE [40]), 2 h (TCE et PCE [140]), 15 h (TCE [59]), 5 h (TCE et PCE [26]). Il convient de préciser que l'atteinte d'équilibres parfaits sur les profils de concentration est extrêmement longue en phase liquide. Cette dispersion des temps d'équilibre indique la nécessité de travailler avec un critère quantitatif permettant une définition systématique de « l'équilibre ». Aussi, le choix a été fait de définir un critère cinétique d'arrêt de l'expérience correspondant à l'équilibre de la concentration en polluant en phase liquide. Ce critère est obtenu lorsque la pente du profil de concentration est inférieure à $0,4 \text{ mg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour deux mesures successives prises avec un intervalle d'au moins 30 mn. Si l'adoption de ce critère permet de considérer une atteinte de l'équilibre sur une base quantitative, la valeur absolue de ce critère reste subjective. Malgré tout, elle a été déterminée à partir de séries d'expériences préliminaires réalisées dans des conditions différentes : gamme de granulométries, quantités adsorbées sur les charbons actifs et propriétés de l'eau.

La quantité de contaminants adsorbée sur le carbone activé est déduite d'un bilan de matière effectué sur la phase liquide entre l'état initial et l'équilibre (état final). La quantité adsorbée à l'équilibre est définie par l'équation (II-5).

$$q_e = \frac{\text{masse polluant adsorbée}}{\text{masse charbon actif}} = \frac{(C_0 - C_f)V_i}{m_{CA}} = \frac{\text{mg PCE}}{\text{g CA}} \quad (\text{II-5})$$

Avec : q_e quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})
 C_0 concentration initiale en PCE en phase liquide (mg.l^{-1})
 C_f concentration à l'équilibre en PCE en phase liquide (mg.l^{-1})
 V_i volume total du banc d'isotherme (l)
 m_{CA} masse de charbon actif (g)

La méthode décrite permet d'obtenir un point d'isotherme défini par la quantité de polluant adsorbée et la concentration d'équilibre qui lui est associée. L'isotherme caractérise le couple adsorbant/adsorbat sur l'ensemble des concentrations d'équilibre jusqu'à saturation des carbones activés. Pour cela, une fois le premier équilibre atteint, une autre injection est réalisée pour initier une seconde adsorption. Un deuxième équilibre est alors atteint avec le même échantillon de charbon actif

permettant de définir un nouveau point d'isotherme. Ce protocole est répété jusqu'à l'atteinte d'une asymptote visible sur l'isotherme indiquant la saturation de l'adsorbant.

A chaque construction d'un point (n+1) de l'isotherme, la concentration d'équilibre $C_{(n+1)E}$ correspond à une quantité adsorbée $q_{(n+1)}$ qui est la somme de toute la masse adsorbée en contaminant depuis le début de l'isotherme telle que définie par l'équation (II-6). La figure II-7 schématise la méthode utilisée pour construire une isotherme.

$$q_{(n+1)} = \Delta q_{(n+1)} + q_n \quad (II-6)$$

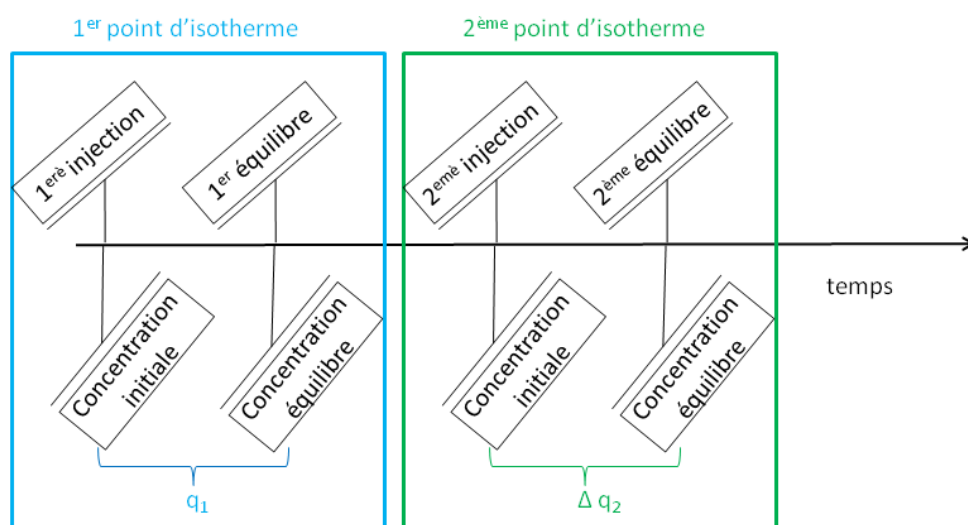


Figure II-7 : Méthode utilisée pour mesurer une isotherme

Les isothermes sont ainsi construites selon un schéma qui s'inspire des modes opératoires standards utilisés durant l'adsorption d'azote gazeux sur des carbones activés avec l'appareil commercial Micrometrics ASAP. Cette technique d'étapes successives d'adsorption permet de construire l'ensemble de l'isotherme des concentrations d'équilibre les plus basses jusqu'aux plus hautes avec le même échantillon d'adsorbant.

II.2.3. Isothermes d'adsorption du PCE

La fiabilité et la répétabilité du protocole et du dispositif expérimental sont testées. Ensuite, les capacités d'adsorption de plusieurs carbones activés sont établies. L'adsorbant avec la capacité d'adsorption la plus élevée est choisi dans la suite de l'étude. L'influence des conditions expérimentales telles que les propriétés de l'eau, la température et la granulométrie est étudiée.

II.2.3.1. Répétabilité des mesures d'isotherme

La vérification de la répétabilité est essentielle pour valider la fiabilité des mesures. Pour cela, deux isothermes sont réalisées dans les mêmes conditions : conditions opératoires identiques (type d'eau, polluant, température, type d'adsorbant et granulométrie) et même opérateur. Ces deux isothermes sont présentées sur la figure II-8. Le graphique montrant l'ensemble de l'isotherme des plus petites aux plus grandes concentrations (à gauche) donne un aperçu global. Le zoom sur les faibles concentrations (à droite) montre l'isotherme dans une zone particulièrement intéressante et pertinente dans l'application étudiée : les concentrations en PCE des eaux souterraines sont très majoritairement en dessous de 2 mg.l^{-1} . Les allures des deux isothermes se superposent, à la fois sur l'ensemble des concentrations et sur les faibles concentrations. Pour une concentration d'équilibre de $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$, les valeurs de la quantité adsorbée des deux isothermes sont de 143 et 133 mg.g^{-1} , soit un écart type de 5 mg.g^{-1} (inférieur à 4%). Ceci confirme la bonne répétabilité des mesures réalisées et valide la fiabilité de la méthode.

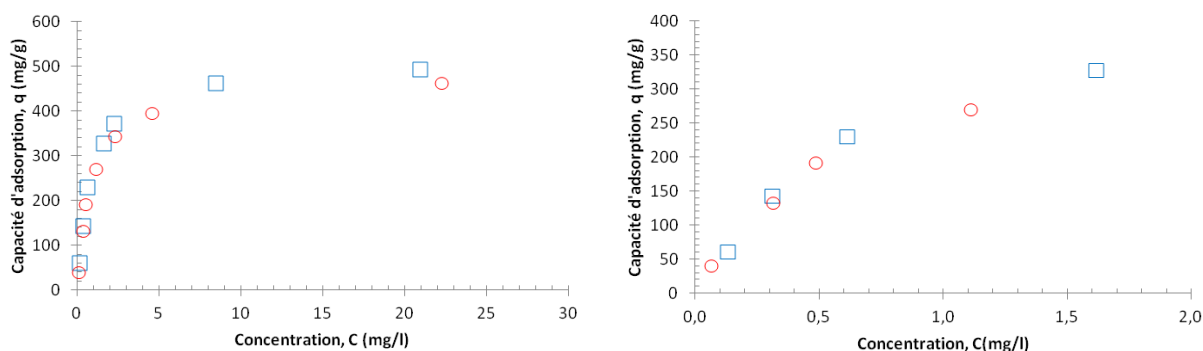


Figure II-8 : Isothermes PCE/eau MQ à 25°C avec les poudres 112-200 μm d'Aquacarb réalisées dans les mêmes conditions, isotherme 1 (\square) et isotherme 2 (\circ)

II.2.3.2. Isothermes de différents charbons actifs

Plusieurs charbons actifs sont testés dans les mêmes conditions afin d'identifier le plus performant. Les propriétés de ces adsorbants ont été présentées précédemment (tableau II-3). Les plus faibles granulométries sont utilisées (112-200 μm) pour des raisons pratiques. En effet, la capacité d'adsorption n'est pas affectée par la granulométrie, mais la cinétique est d'autant plus rapide que la granulométrie est faible [46]. L'eau ultra pure MQ, de composition stable, est utilisée pour que les propriétés de l'eau n'influencent pas les résultats.

Les isothermes des carbones activés sont présentées sur la figure II-9 avec un graphique pour l'ensemble des isothermes et un pour le début des isothermes aux faibles concentrations. Les isothermes sont toutes de type I selon le classement de l'IUPAC, caractéristique d'une adsorption

monocouche. Elles présentent une allure linéaire aux faibles concentrations (loi de Henry) puis l'atteinte d'un palier aux concentrations élevées. En effet, la surface du charbon actif est libre au début de l'isotherme et adsorbe une grande quantité de polluant. Puis, une grande partie des sites d'adsorption est occupée et de moins en moins de molécules de contaminants sont adsorbées. La quantité adsorbée ne varie plus, ce qui correspond à la saturation de l'adsorbant. Il est à noter que les échantillons fournis par les fabricants sont classiquement utilisés pour la séparation des micropolluants. Ces adsorbants présentent des isothermes globalement semblables montrant qu'ils sont performants. Cependant, l'augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration est plus ou moins marquée aux faibles concentrations. Les points expérimentaux du charbon actif Aquacarb montrent clairement une quantité adsorbée plus importante aux faibles concentrations. A l'inverse, les quantités adsorbées par Aquasorb 2000 sont les plus basses.

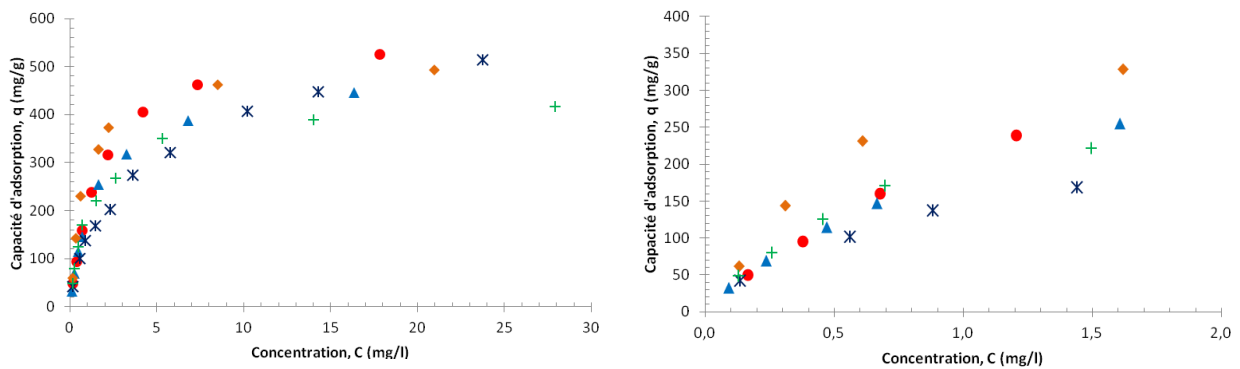


Figure II-9 : Isothermes PCE/eau MQ à 25°C avec les poudres 112-200 μm d'Aquasorb CX (●), de Filtrasorb 400 (▲), d'Aquacarb (◆), d'Aquasorb 2000 (*) et de Filtrasorb 200 (+)

Sur la base de ces résultats expérimentaux, les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et DRK (Dubinin-Radushkevich-Kaganer) ont été testés pour représenter ces équilibres. Le tableau II-5 indique les équations des modèles retenus.

Langmuir	$q = \frac{b \cdot q_m \cdot C}{1 + b \cdot C}$	(II-7)
Freundlich	$q = F \cdot C^{1/n}$	(II-8)
Temkin	$q = b_T \cdot \ln(K_T \cdot C)$	(II-9)
DRK	$q = q_m \exp\left(-\left[\frac{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{C^*}{C}\right)}{E_s}\right]^2\right)$	(II-10)

Tableau II-5 : Equations des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et DRK

Avec : q	quantité de polluants adsorbés (mg.g ⁻¹)
b	constante de Langmuir (l.mg ⁻¹), dépend du couple adsorbant/adsorbat et de la température
q _m	quantité adsorbée maximale (mg.g ⁻¹)
F	paramètre de la quantité d'adsorption de Freundlich (l.g ⁻¹)
n	paramètre d'intensité d'adsorption de Freundlich (-)
C	concentration de polluant en phase liquide (mg.l ⁻¹)
b _T	constante à déterminer (mg.g ⁻¹)
K _T	constante à déterminer (l.mg ⁻¹)
C*	concentration à saturation de la molécule dans la phase liquide (150 mg.l ⁻¹ pour le PCE à 25°C)
E _s	énergie caractéristique d'adsorption du couple adsorbant/adsorbat (J.mol ⁻¹)

L'identification des différents paramètres qui interviennent dans les formulations des isothermes a été effectuée par une méthode d'optimisation. Cette méthode, assurant la minimisation du critère des moindres carrés, est définie par l'équation (II-11). Elle permet d'obtenir le meilleur accord possible entre valeurs expérimentales et valeurs calculées. Plus le critère est faible, plus les valeurs calculées sont proches des données expérimentales.

$$\text{Critère} = \frac{1}{n_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} \sqrt{\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2}{q_{\text{exp}}}} \quad (\text{II-11})$$

Avec : n _{exp}	nombre de points expérimentaux (-)
q _{cal}	quantité adsorbée théorique calculée (mg.g ⁻¹)
q _{exp}	quantité adsorbée expérimentale (mg.g ⁻¹)

Les paramètres identifiés avec les modélisations sont listés dans le tableau II-6. A l'exception de l'Aquasorb 2000, l'adsorption du PCE sur les charbons actifs est la mieux représentée par le modèle de Langmuir.

	Aquasorb CX	Aquacarb	Filtrisorb 400	Filtrisorb 200	Aquasorb 2000
Langmuir					
Critère	0,018	0,038	0,041	0,063	0,132
q_m (mg.g ⁻¹)	575	510	488	427	569
b (l.mg ⁻¹)	0,567	1,22	0,655	0,824	0,265
Freundlich					
Critère	0,273	0,239	0,384	0,237	0,092
n	2,7	2,8	3,3	3,3	2,4
F (l.g ⁻¹)	199	217	180	174	147
Temkin					
Critère	0,132	0,057	0,19	0,065	0,256
b_T (mg.g ⁻¹)	108	96	83	75	94
K_T (l.mg ⁻¹)	8,21	14,5	11,2	13,3	6,38
DRK					
Critère	0,147	0,148	0,166	0,117	0,052
q_m (mg.g ⁻¹)	692	640	550	491	625
E_S (J.mol ⁻¹)	11350	12500	12000	12560	10110

Tableau II-6 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et DRK

Les résultats expérimentaux et les valeurs calculées des isothermes sont représentés sur la figure II-10. Le détail de chaque isotherme avec toutes les modélisations se trouve en Annexe II. Le formalisme de type Langmuir semble bien représentatif des résultats expérimentaux. Il permet de prédire de manière cohérente la quantité adsorbée à saturation (q_m) et aux faibles concentrations (zone de Henry).

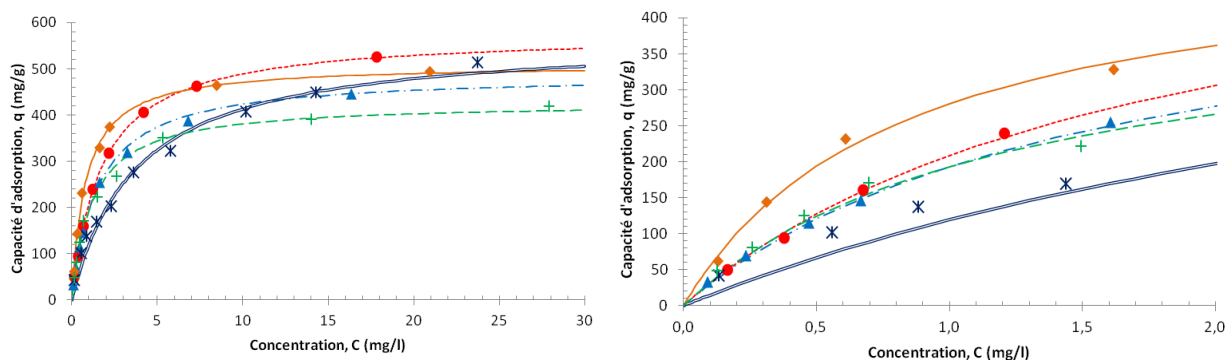


Figure II-10 : Isothermes PCE/eau MQ à 25°C avec les poudres 112-200 μm de :
- Aquasorb CX (données expérimentales : ● et simulation de Langmuir : - -),
- Filtrisorb 400 (données expérimentales : ▲ et simulation de Langmuir : - -),
- Aquacarb (données expérimentales : ◆ et simulation de Langmuir : - -),
- Aquasorb 2000 (données expérimentales : * et simulation de Langmuir : =),
- Filtrisorb 200 (données expérimentales : + et simulation de Langmuir : - -)

L'équation de Langmuir est capable de rendre compte de la quantité adsorbée aux faibles concentrations suivant la loi de Henry qui est caractérisée par une relation linéaire entre la concentration et la quantité adsorbée. Cette constante de Henry est directement donnée par la pente à

l'origine ($q_m \cdot b$ en $l \cdot g^{-1}$). Le tableau II-7 indique les valeurs des coefficients directeurs à l'origine et des quantités adsorbées maximales pour les adsorbants testés. Ces résultats confirment que la quantité adsorbée aux faibles concentrations est la plus importante pour Aquacarb et la plus faible pour Aquasorb 2000. En effet, le coefficient directeur est 4 fois plus élevé pour Aquacarb que pour Aquasorb 2000. Les coefficients des autres adsorbants se situent entre ces deux valeurs. Le choix du meilleur carbone activé est fait dans la gamme des faibles concentrations puisque les concentrations en PCE dans les eaux souterraines sont très majoritairement en dessous de $2 \text{ mg} \cdot l^{-1}$. Aquacarb est donc le meilleur candidat avec une quantité adsorbée 2 à 4 fois supérieure aux autres adsorbants.

	Aquasorb CX	Aquacarb	Filtrisorb 400	Filtrisorb 200	Aquasorb 2000
Quantité adsorbée maximale : q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	574	510	488	427	569
Coefficient directeur à l'origine : $b \cdot q_m$ ($l \cdot g^{-1}$)	325	622	320	352	151

Tableau II-7 : Quantités adsorbées maximales et coefficients directeurs à l'origine issus du modèle de Langmuir

Les résultats comparés avec les données issues de la littérature sont reportés dans le tableau II-8. Le mode opératoire utilisé dans les études précédentes est la technique du « bottle-point ». Les quantités adsorbées issues de la littérature et de cette étude sont données pour des concentrations à l'équilibre de 1 et $0,2 \text{ mg} \cdot l^{-1}$. Les résultats de cette étude avec le PCE sont compris entre 120 et $280 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ pour une concentration à l'équilibre de $1 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ et entre 29 et $100 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ pour une concentration à l'équilibre de $0,2 \text{ mg} \cdot l^{-1}$. Les valeurs issues de la littérature avec le TCE sont comprises entre 45 et $100 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ pour une concentration à l'équilibre de $1 \text{ mg} \cdot l^{-1}$. La différence est marquée avec les données bibliographiques, mais elles concernent le TCE.

Les études sur les isothermes avec du PCE en phase liquide sont peu nombreuses. Bembnowska et al. [40] rapporte des quantités adsorbées de 10 et $30 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ pour une concentration à l'équilibre de $1 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ et des charbons actifs différents, soit environ 10 fois moins que les valeurs de cette étude. Le résultat de Yu & Chou [26] ($38 \text{ mg} \cdot g^{-1}$) est du même ordre de grandeur que dans cette étude ($57 \text{ mg} \cdot g^{-1}$) avec le même charbon actif (Filtrisorb 400), la même concentration d'équilibre ($0,2 \text{ mg} \cdot l^{-1}$) et le même polluant (PCE). Cependant, même avec des conditions identiques, l'écart est significatif avec une quantité mesurée par Yu & Chou qui représente moins de 70% de la valeur établie dans cette étude. Cette différence pourrait être due à un mode opératoire (critère d'arrêt) différent ou à un défaut d'étanchéité du montage.

Ces comparaisons entre les données bibliographiques et celles obtenues dans cette étude montrent l'importance du mode et des paramètres opératoires. Comme attendu, les capacités d'adsorption dépendent du couple adsorbant/adsorbat, de la température et de la concentration

d'équilibre. Le mode opératoire de mesure et de construction de l'isotherme et le choix du critère d'arrêt sont également importants. Il ressort que les mesures des quantités adsorbées doivent impérativement être réalisées avec des paramètres fixés et un mode opératoire fiable pour être comparées.

Publications	Température	Charbon actif	Composé adsorbé	C _f (mg.l ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	Temps d'équilibre
[55]	10°C	Aquacarb	TCE	1	80	Pas d'information
	20°C			1	50	
	35°C			1	40	
	50°C			1	25	
[59]	25°C	GAC-1240	TCE	1	90	15 h
[60]	20°C	Aquacarb	TCE	1	45	Pas d'information
		Filtrisorb 400		1	90	
		GCN 1240		1	100	
		Organorb-10		1	45	
		Organorb-10CO		1	80	
[40]	30°C	DTO	PCE	1	30	20 h
		AG-5		1	10	
		WD-EXTRA		1	10	
[26]	20°C	Filtrisorb 400	TCE	0,2	20	5h
			PCE	0,2	38	
Etude présente	25°C	Aquasorb CX	PCE	1	208	1,5 h (temps moyen)
				0,2	59	
		Aquacarb		1	281	
				0,2	100	
		Filtrisorb 400		1	193	
				0,2	57	
		Filtrisorb 200		1	193	
				0,2	60	
		Aquasorb 2000		1	119	
				0,2	29	

Tableau II-8 : Concentrations d'équilibre et quantités adsorbées recueillies dans la littérature

II.2.3.3. Influence des propriétés de l'eau : eau ultra pure/eau souterraine

L'influence de l'eau est étudiée en comparant les isothermes obtenues avec de l'eau ultra pure et de l'eau souterraine. L'eau ultra pure a une teneur extrêmement faible en composés inorganiques, organiques ou colloïdaux et possède une composition stable. L'eau souterraine provient du forage Bir Hakeim à Perpignan qui capte une nappe phréatique polluée au PCE. Cette eau contient des composés inorganiques, organiques et colloïdaux. Elle est utilisée sans filtration. Sa composition fluctue au cours du temps comme le montre l'écart entre les analyses de cette eau de forage réalisées sur plusieurs années et détaillées en Annexe I. La mesure du Carbone Organique Total (COT) donne une bonne indication de la pureté d'une eau. Le COT de l'eau ultra pure est en dessous de 0,5 mg.l⁻¹ et il est compris entre 1 et 2 mg.l⁻¹ pour l'eau souterraine testée.

Sept isothermes sont faites avec de l'eau du forage dans les mêmes conditions opératoires qu'avec de l'eau ultra pure (polluant, température, type d'adsorbant et granulométrie). Elles sont représentées sur la figure II-11. Ces isothermes ont été réalisées sur une période d'un an. Les prélèvements en eau se sont donc étalés sur une année, avec une variation de la composition du liquide inhérente à une telle période. De plus, les charbons actifs ont été préparés au fur et à mesure des expériences. L'échantillonnage de l'adsorbant, nécessairement prélevé à des positions différentes du contenant, est également source d'hétérogénéité. Etant donné ces variations, il est attendu d'avoir une plage de résultats assez large.

Les incertitudes sur les points d'isothermes avec Aquacarb sont de 2,05% sur la concentration et de 12,35% sur la quantité adsorbée. Ces valeurs sont reportées sur les graphiques d'isotherme. Le détail des calculs de ces incertitudes est exposé en Annexe III.

Le modèle de Langmuir est utilisé sur l'ensemble des points expérimentaux obtenus. Cette simulation, qui représente l'isotherme moyenne de toutes les expériences réalisées dans les mêmes conditions, est reportée sur la figure II-11. Les incertitudes sur la quantité adsorbée de cette moyenne ont été calculées avec les variances de la mesure et de la répétabilité. L'incertitude d'une quantité adsorbée q_i est définie par l'équation II-12.

$$\begin{aligned} \text{Incertitude}(q_i) &= 3 \times \sqrt{\text{variance (mesure)} + \text{variance (répétabilité)}} \\ &= 3 \times \sqrt{\left(\frac{q_i \times \frac{\Delta q}{q}}{3}\right)^2 + \left(\frac{q_i \times \text{variance moyenne}}{q_{\text{moyen}}}\right)} \end{aligned} \quad (\text{II-12})$$

Avec $\frac{\Delta q}{q}$ incertitude sur la quantité adsorbée (12,35%)
variance moyenne moyenne des écarts types entre les points expérimentaux et la courbe de simulation de Langmuir (419,5)
 q_{moyen} quantité adsorbée moyenne sur l'isotherme (250 mg.g⁻¹)

Les incertitudes appliquées à l'isotherme moyenne (simulation de Langmuir) représentent les bornes supérieures et inférieures (Fig. II-11). Tous les points expérimentaux se retrouvent entre ces deux bornes. L'isotherme moyenne avec ses incertitudes représente donc correctement l'ensemble des données avec des échantillonnages étendus de l'eau souterraine et des charbons actifs. La simulation de Langmuir est obtenue avec $q_m=518 \text{ mg.g}^{-1}$ et $b=0,798 \text{ l.mg}^{-1}$.

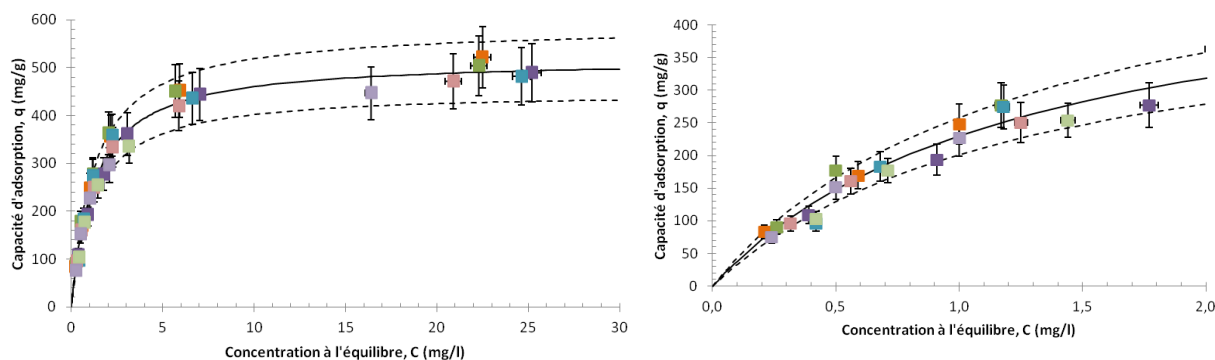


Figure II-11 : Sept isothermes PCE/eau souterraine à 25°C avec les poudres 112-200 µm d'Aquacarb : données expérimentales (■), isotherme moyenne (—) et bornes supérieures et inférieures (- -)

Les isothermes réalisées avec de l'eau souterraine et de l'eau ultra pure sont représentées sur la figure II-12. Les résultats ne font pas ressortir de différences marquées selon les propriétés de l'eau. Aux plus faibles concentrations, la quantité adsorbée mesurée avec l'eau ultra pure est légèrement supérieure à la borne supérieure de celle avec l'eau souterraine. Cette diminution de la capacité d'adsorption avec l'eau souterraine peut être attribuée à la présence de Matières Organiques Naturelles (MON), trouvées dans cette eau et absente de l'eau ultra pure. Les MON n'ont pas de structure moléculaire spécifique. Elles sont composées d'une grande variété de composés organiques, telles que les acides humiques, les acides fulviques, les carbohydrates ou encore les acides carboxyliques en composition variable. Les MON proviennent de la décomposition des résidus de plantes et d'animaux et des activités microbiennes. Il est reconnu que les MON sont des constituants importants des eaux naturelles et qu'elles affectent les performances des procédés de traitement des eaux potables [141–144].

Une baisse de la capacité d'adsorption des carbones activés en présence de MON est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [57, 145, 146]. La compétition entre les MON et le polluant est la raison invoquée pour expliquer cette diminution. Carter et al. [147] ont travaillé spécifiquement sur les effets des matières organiques lors de l'adsorption du TCE sur des charbons actifs. Ils ont travaillé avec des poudres (170 µm). Une diminution de la quantité adsorbée du TCE de 20 mg.g⁻¹ (eau ultra pure) à 15 mg.g⁻¹ (eau de rivière) a été observée pour une concentration d'équilibre de 0,1 mg.l⁻¹.

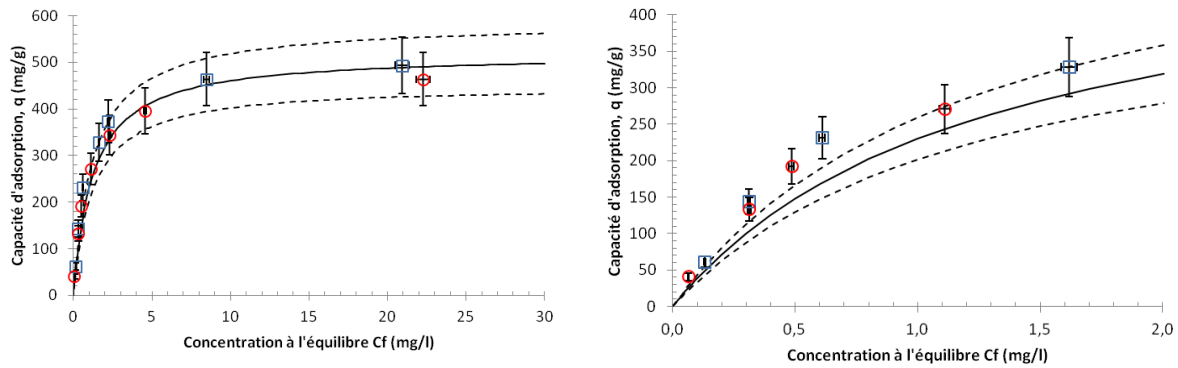


Figure II-12 : Simulation de Langmuir PCE/eau souterraine à 25°C avec les poudres 112-200 μm d’Aquacarb (—) et isothermes PCE/eau MQ à 25°C avec les poudres 112-200 μm d’Aquacarb : isotherme 1 (\square) et isotherme 2 (\circ)

II.2.3.4. Influence de la température

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption vise à caractériser le couple adsorbant/adsorbant d'un point de vue thermodynamique. De plus, les eaux souterraines sont à des températures situées entre 10°C et 15°C.

Les expériences précédentes étaient réalisées par commodité à 25°C, c'est à quelques degrés près la température du laboratoire. Le bain thermostaté assure la stabilité à cette température de consigne. Une isotherme est faite à 10°C, température des eaux souterraines. Pour avoir un panel significatif, une température de 40°C est également retenue. L'effet de la température est donc étudié sur un panel de 10°C, 25°C et 40°C.

Les résultats sont montrés sur la figure II-13. L'isotherme avec les plus faibles valeurs est celle réalisée à 40°C. L'isotherme avec la plus grande capacité d'adsorption est celle correspondant à 10°C. Comme attendu, la capacité d'adsorption est d'autant plus faible que la température est élevée. Il est important de noter que ceci est vrai aux faibles et aux grandes concentrations.

Les simulations de Langmuir sont obtenues à 10°C avec $q_m=642 \text{ mg.g}^{-1}$ et $b=0,881 \text{ l.mg}^{-1}$, à 25°C avec $q_m=518 \text{ mg.g}^{-1}$ et $b=0,798 \text{ l.mg}^{-1}$ et à 40°C avec $q_m=517 \text{ mg.g}^{-1}$ et $b=0,581 \text{ l.mg}^{-1}$.

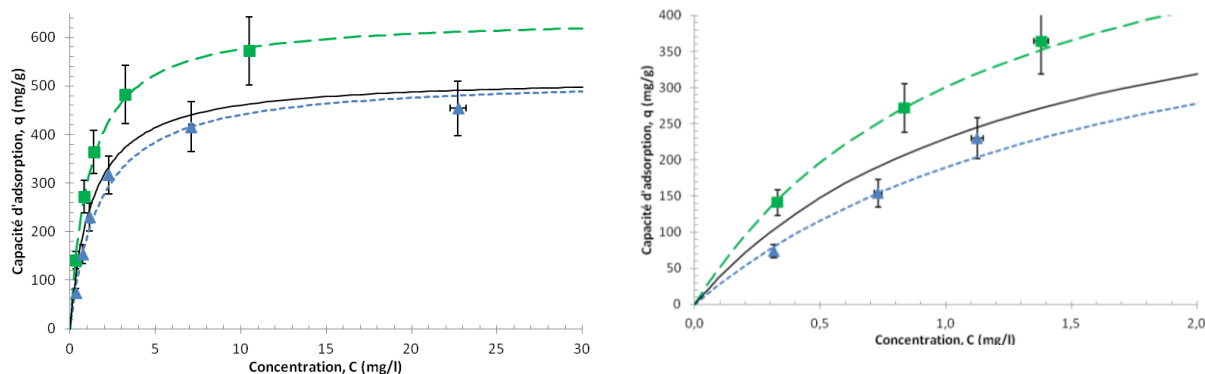


Figure II-13 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb (112-200 μm) à 10°C (■) avec simulation de Langmuir (---), à 25°C avec l'isotherme moyenne (—) et à 40°C (▲) avec simulation de Langmuir (- -)

Les paramètres thermodynamiques permettent de caractériser le phénomène d'adsorption physico-chimique. Trois paramètres thermodynamiques sont considérés : l'enthalpie standard (ΔH°), l'énergie libre standard (ΔG°) et l'entropie standard (ΔS°). Ils sont estimés grâce aux équations (II-13) et (II-14) :

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{II-13})$$

$$K = \frac{\text{quantité de PCE dans l'adsorbant}}{\text{quantité de PCE en solution}} = \frac{q \times m_{CA}}{C \times V_i} \quad (\text{II-14})$$

- Avec ΔH° enthalpie standard ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- ΔG° énergie libre standard ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- ΔS° entropie standard ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T température à laquelle est réalisée l'expérience (K)

Le tracé de $\ln K$ en fonction de $1/T$ est une droite à partir de laquelle ΔH° et ΔS° sont respectivement calculés par le coefficient directeur de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Ces calculs sont reportés dans le tableau II-9. En accord avec la littérature, la valeur négative de ΔH° indique que l'adsorption du PCE sur Aquacarb est un phénomène exothermique [63, 148, 149]. Les valeurs négatives de ΔG° à toutes les températures étudiées montrent que l'adsorption du PCE sur le carbone activé est spontanée et thermodynamiquement favorable. ΔG° augmente quand la température s'élève de 10°C à 40°C. Ceci indique qu'une diminution de température favorise le processus d'adsorption. La valeur négative de ΔS° représente une diminution dans le degré de liberté de l'adsorption du PCE sur l'adsorbant. Les molécules avant adsorption peuvent se déplacer dans les trois dimensions. Mais

lorsqu'elles sont adsorbées sur la surface du carbone, leur mouvement est restreint à cette surface et le caractère aléatoire diminue [149, 150].

T (K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹)	R ²
283	-12.9			
298	-12.6	-17.0	-14.5	0.99
313	-12.4			

Tableau II-9 : Les paramètres thermodynamiques pour le phénomène d'adsorption Aquacarb/PCE pour $q=100 \text{ mg.g}^{-1}$

La variation de l'enthalpie lors d'un processus de physisorption est comprise entre -20 et 40 kJ.mol⁻¹ et entre -80 et -400 kJ.mol⁻¹ pour la chimisorption [148]. L'adsorption du PCE sur Aquacarb est un processus dominé majoritairement par la physisorption. C'est un résultat encourageant en vue du développement d'une méthode de régénération qui sera envisagé dans le chapitre 3.

II.2.3.5. *Influence de la granulométrie*

Les charbons actifs utilisés classiquement dans le traitement de l'eau ont une granulométrie de 1 à 2 mm. Or, les adsorbants testés dans les expériences précédentes ont été préparés pour obtenir un diamètre compris entre 112 et 200 μm . Avec l'objectif de travailler en laboratoire avec des conditions opératoires aussi proches que possible des procédés industriels, des isothermes sont mesurées avec de l'eau du forage et différentes tailles de particules : de 300 à 500 μm , de 500 μm à 1 mm et de 1 à 2 mm. Ces isothermes sont visibles sur la figure II-14. Les simulations de Langmuir sont obtenues avec les coefficients listés dans le tableau II-10.

Granulométrie	Coefficients de Langmuir	
112 à 200 μm	$q_m=518 \text{ mg.g}^{-1}$	$b=0,798 \text{ l.mg}^{-1}$
300 à 500 μm	$q_m=508 \text{ mg.g}^{-1}$	$b=0,781 \text{ l.mg}^{-1}$
500 μm à 1 mm	$q_m=504 \text{ mg.g}^{-1}$	$b=0,591 \text{ l.mg}^{-1}$
1 à 2 mm	$q_m=446 \text{ mg.g}^{-1}$	$b=0,585 \text{ l.mg}^{-1}$

Tableau II-10 : Coefficients de Langmuir b et quantités adsorbées maximales q_m utilisés dans le modèle de Langmuir pour différentes granulométries

Il est communément admis que la taille des particules n'affecte pas la capacité d'adsorption [46]. Cependant, les graphiques des isothermes de la figure II-14 montrent clairement que la capacité d'adsorption tend à diminuer avec l'augmentation de la granulométrie. Cette tendance est observée aussi bien aux fortes concentrations d'équilibres qu'aux faibles concentrations. Par exemple, la quantité adsorbée à une concentration d'équilibre de 1 mg.l⁻¹ est de 230 mg.g⁻¹ pour une granulométrie

de 112 à 200 μm et de 165 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour une granulométrie de 1 à 2 mm. Cette diminution de 30% de la quantité adsorbée ne peut pas être négligée. La compétition entre les MON et les molécules de PCE ne peut pas non plus expliquer cette évolution puisque toutes les isothermes ont été réalisées avec de l'eau souterraine.

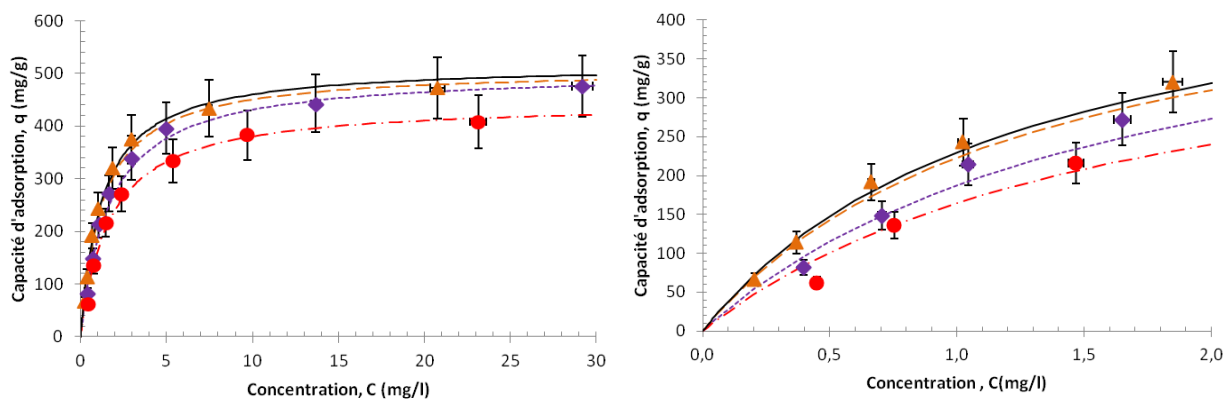


Figure II-14 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE à 25°C et Aquacarb :
- granulométrie de 112-200 μm (simulation de Langmuir : —),
- granulométrie de 300-500 μm (données expérimentales : \blacktriangle et simulation de Langmuir : — —),
- granulométrie de 500 μm - 1 mm (données expérimentales : \blacklozenge et simulation de Langmuir : - -),
- granulométrie de 1-2 mm (données expérimentales : \bullet et simulation de Langmuir : - ·)

Des études précédentes ont été dédiées à l'adsorption avec de l'eau réelle naturelle (c'est-à-dire ni distillée ni ultra pure) avec différentes granulométries d'adsorbants. Corwin & Summers [151] ont travaillé sur la capacité d'adsorption de différentes tailles de particules de charbons actifs avec du bisphénol A en présence de matières organiques dissoutes, c'est à dire de MON, à une concentration de 2 à 2,5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Ils ont montré que la capacité d'adsorption des charbons actifs dépend de la granulométrie lorsque les MON sont présentes. Ce comportement est attribué au blocage d'une partie du réseau poreux par la matière organique. Il est donc probable que les particules de forte granulométrie soient plus sensibles à cette obstruction. En effet, pour une même masse, la surface globale extérieure développée par des particules de faibles tailles est plus grande. Ainsi, le volume microporeux inaccessible par l'obstruction d'un pore augmente lorsque la granulométrie est plus élevée. Ce phénomène induit une plus faible capacité d'adsorption pour les particules de taille importante lorsque les essais sont réalisés avec de l'eau naturelle contenant des MON. Plusieurs auteurs confirment ces résultats obtenus pour l'adsorption d'ions bromates [152] et de zinc et de nickel [153] sur différentes tailles de particules de carbones activés.

Il y a donc deux effets des MON : une compétition avec les molécules cibles et une obstruction d'une partie du réseau poreux. La concentration en MON est assimilable au COT car les eaux souterraines contiennent presque exclusivement du carbone dissous mesuré par le COT. A titre d'exemple, l'eau souterraine utilisée dans cette étude et l'eau du robinet à Perpignan ont une concentration en COT comprise entre 1 et 2 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. La présence de MON dans un effluent pollué en

vue d'un procédé de séparation par adsorption sur charbons actifs ne doit pas être négligée. La granulométrie est un élément important à considérer dans la caractérisation de la capacité d'adsorption d'un couple adsorbant/adsorbat pour dépolluer une eau naturelle.

Il a été fait mention plus haut de la cinétique plus lente avec des particules plus grandes. Il est intéressant de comparer les temps d'équilibre moyens pour chaque granulométrie : 5,5 h pour les particules de 1 à 2 mm, 4,5 h pour celles de 500 μm à 1 mm, 3 h pour celles de 300 à 500 μm et 1,5 h pour celles de 112 à 200 μm . Le temps d'équilibre est plus de 3 fois plus rapide avec une granulométrie de 112 à 200 μm que de 1 à 2 mm. Le choix de travailler avec des faibles granulométries pour étudier différents paramètres afin d'avoir des équilibres plus rapides était donc pertinent.

II.2.4. Conclusion intermédiaire

Les isothermes d'adsorption du PCE ont été mesurées à l'aide d'un montage dédié et via une procédure assurant une construction de ces isothermes par atteinte d'états d'équilibres successifs. Les isothermes de plusieurs carbones activés obtenues dans les mêmes conditions ont permis de sélectionner l'adsorbant ayant les meilleures performances (Aquacarb). Ensuite, l'influence des conditions opératoires sur l'adsorption du polluant cible a été étudiée. L'augmentation de la température diminue la capacité d'adsorption, ce qui traduit un phénomène exothermique. Les matières organiques présentes dans les eaux souterraines ont deux effets néfastes : une compétition avec le polluant cible et une obstruction des pores. Cette dernière est d'autant plus marquée que la granulométrie est grande.

II.3. Expérimentation et modélisation sur des colonnes d'adsorption en lit fixe

La continuité du travail réalisé est de développer les outils d'expérimentation et de modélisation pour dimensionner une colonne d'adsorption capable de traiter la pollution d'une eau souterraine. Le principe consiste à faire circuler l'eau polluée dans la colonne chargée en charbons actifs. Le polluant est alors transféré de la phase liquide à la phase adsorbée sur le charbon actif. Le bon dimensionnement consiste à obtenir une eau propre à la consommation en sortie de colonne. Cet objectif nécessite d'évaluer le temps de séjour adapté pour une séparation efficace. Il s'agit en pratique de définir les conditions permettant de déterminer l'apparition de la percée en sortie de colonne. Cela passe par la description et la modélisation du front de polluant.

II.3.1. Montage expérimental des colonnes d'adsorption en lit fixe

Le dispositif des colonnes d'adsorption en lit fixe vise à établir l'influence de différents paramètres sur la qualité de la séparation. Comme pour le banc d'isotherme, ce montage a été conçu pour être parfaitement étanche au gaz pour travailler avec un constituant volatil. Il évite toute perte de polluant durant l'expérience, même lors des prélèvements.

Des dispositifs similaires ont été décrits dans la littérature pour des colonnes fonctionnant avec du charbon actif et le TCE et/ou le PCE comme polluant. Les études répertoriées sont rassemblées dans le tableau II-11. Elles ont pour l'essentiel été réalisées sur de faibles quantités de charbons actifs, conduisant à des colonnes de petites dimensions, et pour des concentrations d'entrée élevées. Pavoni et al. [140] ont travaillé avec un mélange de micropolluants incluant le PCE et le TCE, sur une colonne de faible longueur (20 cm) fonctionnant en batch. Yu & Chou [26] ont utilisé une longueur de lit de moins de 5 cm avec comme polluants cibles du PCE et du TCE. Sotelo et al. [59] ont étudié le TCE avec une concentration très forte (supérieure à 300 mg.l⁻¹) et une masse de charbons actifs comprise entre 10 et 20 g. Pota & Mathews [154] ont travaillé sur le TCE avec une longueur de lit de moins de 15 cm. Toutes ces expériences ont été réalisées sur des périodes de quelques jours, avec une durée maximale inférieure au mois. De plus, il est à noter que peu d'études ont utilisé le PCE, et aucune n'a été répertoriée avec seulement le PCE. Dans ce travail, des données fiables et précises sont recherchées en utilisant des colonnes à l'échelle du laboratoire.

Référence	Polluant / Concentration entrée (mg.l ⁻¹)	Vitesse (m.h ⁻¹)	Débit (l.h ⁻¹)	Temps percée (h)	Temps séjour EBCT (mn)	Masse CA (g)
[59]	TCE / 300 à 700	4,74	1,8	10	3,80	10 à 20
[140]	PCE et TCE / 0,07	2,77	2,7	600	19,48	400
[26]	PCE et TCE / 1 à 1,5	20,0	1,8	22	0,12	1
[154]	TCE / 0,5 à 1	12,4	227	240	1,9	20 à 30

Tableau II-11 : Données bibliographies sur les colonnes d'adsorption pour traiter le TCE et/ou le PCE

L'objectif final de ces expériences est d'obtenir une base de données pouvant être utilisée pour dimensionner un procédé industriel. Il s'agit donc de tester les colonnes de laboratoire dans les conditions les plus proches possibles des procédés industriels. Le tableau II-12 rassemble les valeurs classiquement utilisées dans de tels procédés à grande échelle. C'est sur la base de ces valeurs qu'ont

été choisies les conditions expérimentales mises en place (vitesse et temps de contact). La vitesse utilisée habituellement dans la littérature est la vitesse superficielle, aussi appelée vitesse en fût vide. Le temps de contact employé usuellement est celui en fût vide, noté EBCT pour Empty Bed Contact Time.

Paramètres	Valeurs typiques	Unités
Débit	50-400	m ³ .h ⁻¹
Volume du lit	10-50	m ³
Section de colonne	5-30	m ²
Longueur	2-9	m
Porosité	0,38-0,42	m ³ .m ⁻³
Densité du filtre	350-550	kg.m ⁻³
Vitesse superficielle	5-15	m.h ⁻¹
EBCT	5-30	mn
Temps de fonctionnement	100-600	jours

Tableau II-12 : Valeurs typiques des paramètres utilisés dans les lits fixes à charbons actifs en grain (d'après [79])

Le dispositif expérimental mis en place pour tester la séparation du PCE dans une eau polluée est illustré par un schéma et des photos sur la figure II-15. L'eau du réseau (Fig. II-15 (1)) passe tout d'abord par une colonne de charbons actifs (2) pour éliminer le chlore. L'eau est ensuite dopée avec le contaminant afin d'avoir une concentration en entrée de 0,7 mg.l⁻¹. Cette concentration d'entrée est une valeur proche de celle typiquement trouvée près des sources de pollution dans les aquifères [77, 78]. Le mélange eau/polluant est réalisé avec précision grâce à un pousse-seringue (3), délivrant un débit maîtrisé et constant de PCE. L'homogénéisation du polluant dans l'eau est assurée par un mélangeur statique (4). Deux cuves d'un litre avec agitation sont placées en série après le mélangeur statique pour s'assurer de la meilleure homogénéisation possible (5). Malgré ces deux opérations, la faible solubilité du PCE rend difficile l'obtention d'une concentration d'entrée parfaitement stable de 0,7 mg.l⁻¹. Des déviations jusqu'à 0,2 mg.l⁻¹ de la consigne ont été mesurées plusieurs fois pendant la durée de l'expérience. Une vanne 2 voies (6) autorise ou non l'eau dopée en PCE à s'écouler dans le reste du montage. Les débits sont ajustés à l'entrée de chaque colonne grâce à des vannes à pointeau (8). Ensuite, une nourrice assure l'alimentation simultanée de plusieurs colonnes d'adsorption en lit fixe (9) de dimensions identiques (longueur de 50 cm et diamètre interne de 2 cm). Elles sont fixées verticalement sur un support. Elles sont alimentées de bas en haut. Des micro-vannes de prélèvements (7) sont positionnées tout le long des colonnes pour établir les profils de concentration (à 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 40 cm de longueur de colonne). Enfin, les sorties des colonnes sont dirigées vers une cuve remplie de charbons actifs puis rejetées dans le réseau (10). Cette dernière précaution permet de s'assurer de ne pas rejeter de polluant lorsque la concentration de sortie d'une colonne commence à percer avec une concentration supérieure à zéro. L'ensemble du montage est en inox et les micro-

vannes sont étanches au gaz. Ce dispositif permet donc de travailler sans évaporation avec un composé volatil.

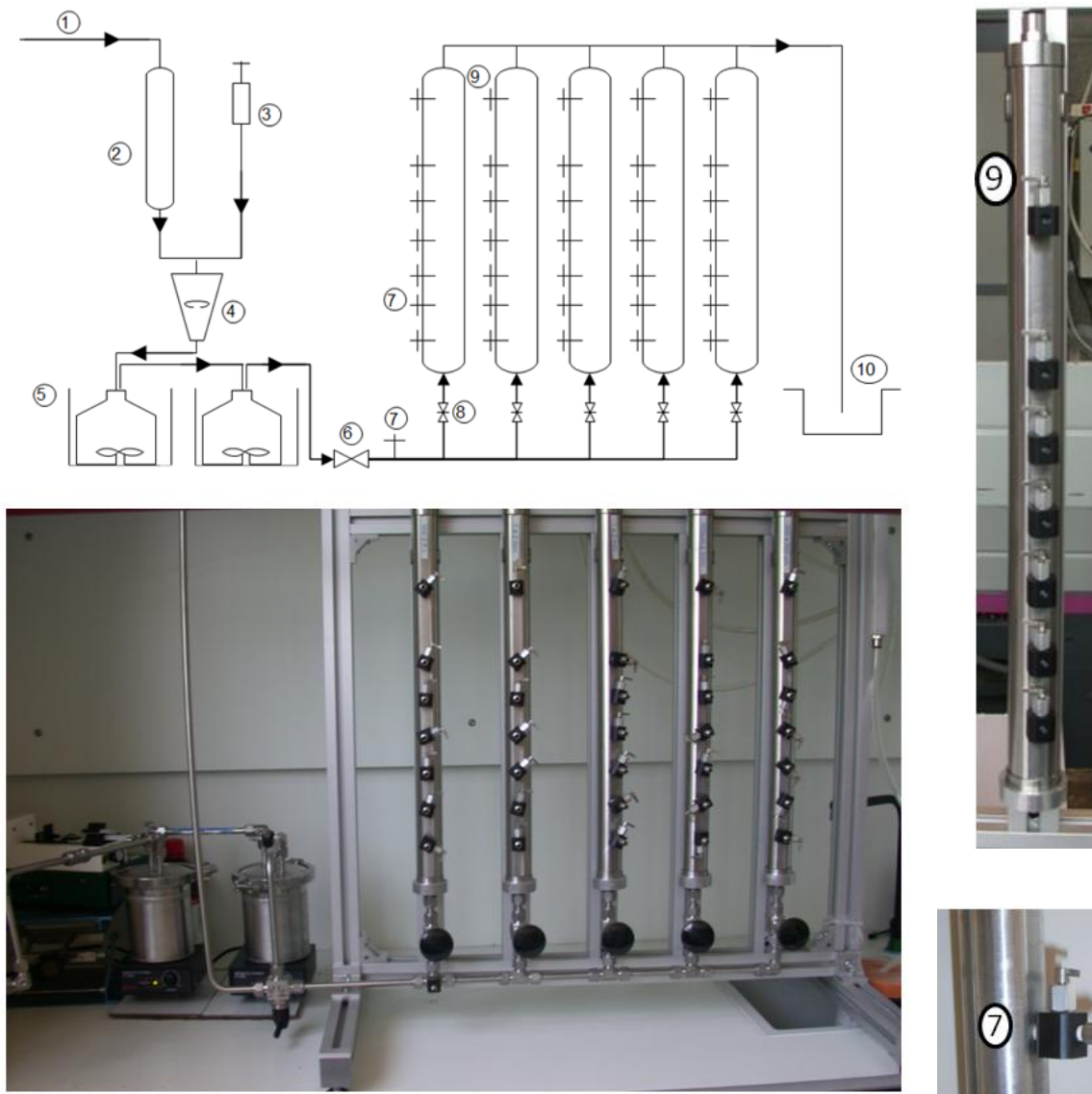


Figure II-15 : Colonnes d'adsorption en lit fixe, alimentation en eau du réseau (1), colonne remplie de charbons actifs pour enlever le chlore (2), pousse-seringue pour injecter le PCE (3), mélangeur statique (4), cuves avec agitation (5), vannes 2 voies (6), micro-vannes de prélèvement (7), vannes à pointeau (8), colonnes d'adsorption en lit fixe (9), cuve remplie de charbons actifs avant le rejet au réseau (10)

Deux séries d'expériences sont retenues. La première série porte sur l'influence de la vitesse. Comme les dimensions des colonnes sont identiques, l'influence de la vitesse, ou du débit, revient ici au même que d'étudier le temps de contact. La seconde série est dédiée à l'effet de la granulométrie. Trois colonnes sont utilisées pour chacune des séries. Le tableau II-13 expose les conditions expérimentales de la première série de tests sur la vitesse (colonnes 1, 2 et 3) et de la seconde série sur la granulométrie (colonne 2, 4 et 5). Il est à noter que la vitesse superficielle et le temps de séjour des

expériences réalisées sont bien dans la gamme des conditions opératoires utilisées dans l'industrie. Les charbons actifs garnissant les colonnes sont Aquacarb. La granulométrie utilisée dans la potabilisation est généralement comprise entre 1 et 2 mm.

	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4	Colonne 5
Vitesse superficielle (m.h ⁻¹)	2	5	11	5	5
EBCT (mn)	16	6	3	6	6
Débit total (l.h ⁻¹)	0,6	1,6	3,4	1,6	1,6
Granulométrie	1-2 mm	1-2 mm	1-2 mm	0,5-1 mm	0,3-0,5 mm
Masse de charbons actifs (g)	68				
Dimension (cm)	50 × 2				
Volume (cm ³)	157				
[PCE] _{moyen} (mg.l ⁻¹)	0,7 ± 0,2				

Tableau II-13 : Conditions expérimentales appliquées dans les colonnes de séparation

II.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption dans une colonne

La démarche consiste à décrire les profils de concentration dans la colonne sur les bases de bilans de matière en s'appuyant sur les caractéristiques des charbons actifs utilisés. Le formalisme monodimensionnel est privilégié en considérant que les effets de parois sont négligeables. Les gradients de concentration (dans le fluide et dans la phase adsorbée) sont uniquement considérés dans la direction d'écoulement du fluide. Il est choisi de décrire le transfert de matière de la phase liquide à la phase adsorbée dans les particules de charbon actif comme étant lié à deux phénomènes, à savoir la diffusion dans le film de fluide autour des particules et le transfert de matière intraparticulaire. Ces deux phénomènes peuvent être assimilés à deux résistances en série. Le formalisme de la LDF (Linear Driving Force), couramment adopté dans l'adsorption avec des adsorbants microporeux, rend compte de ce schéma [46, 58, 66, 155].

Le bilan de matière sur un élément de surface d'une colonne (figure II-16) conduit aux équations suivantes (II-15-II-18).

- Accumulation :
$$\frac{dC}{dt} \quad (II-15)$$

- Convection :
$$\frac{d \frac{U}{\epsilon} C}{dx} \quad (II-16)$$

- Diffusion axiale (Fick) :
$$\frac{dJ}{dx} = -D_x \frac{d^2C}{dx^2} \quad (II-17)$$

- Transfert de matière (film) :
$$-\rho_{app} k (q_e - \bar{q}) \quad (II-18)$$

Avec	C	concentration du polluant en phase liquide (mg.l^{-1})
	U	vitesse en fût vide ou vitesse superficielle (m.s^{-1})
	D_x	coefficient de diffusion axiale ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
	ρ_{app}	densité apparente du charbon actif (g.l^{-1})
	q_e	quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})
	\bar{q}	quantité adsorbée moyenne dans une particule de charbon (mg.g^{-1})
	k	coefficient de transfert de matière global (s^{-1})
	ε	porosité du lit (0,4 dans le cas de particules sphériques)

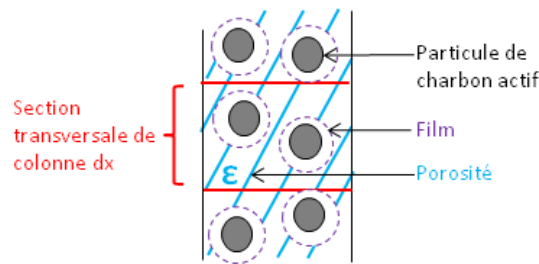


Figure II-16 : Représentation schématique d'une section transversale d'une colonne d'adsorption en lit fixe

La porosité ε définit le volume de la phase liquide, alors que le charbon actif occupe un volume de $(1-\varepsilon)$. Soit un bilan de matière sur la phase liquide qui est donné par l'équation (II-19).

$$-\varepsilon D_x \frac{d^2 C}{dx^2} + U \frac{dC}{dx} + \varepsilon \frac{dC}{dt} + \rho_{\text{app}} k (q_e - \bar{q}) = 0 \quad (\text{II-19})$$

Comme il a été précisé au chapitre 1 dans la partie I.2.5, le bilan de matière local sur un grain de charbon peut être décrit par le modèle de la LDF (II-20).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k (q_e - \bar{q}) \quad (\text{II-20})$$

La contribution de la diffusion axiale au transport du fluide a été comparée à la convection forcée avec le nombre de Péclet (Pe). Ce nombre Pe est très élevé pour toutes les conditions opératoires testées ici (entre $8,3.10^5$ et $4,6.10^6$), confirmant clairement que la diffusion axiale est négligeable. Ainsi, le bilan de matière appliqué à la phase liquide et adsorbée peut être simplifié en négligeant la diffusion axiale et exprimé par l'équation aux dérivées partielles (II-21). Notons que la quantité adsorbée à l'équilibre est issue des expérimentations réalisées sur le banc d'isotherme.

$$\varepsilon \frac{dC}{dt} = -\rho_{app}k(q_e - \bar{q}) - U \frac{dC}{dx} \quad (II-21)$$

Les conditions initiales et limites sont les suivantes (II-22 et II-23) :

$$t = 0 \quad C(x, t) = 0 \quad q(x, t) = 0 \quad (II-22)$$

$$x = 0 \quad C(x, t) = C_0 \quad (II-23)$$

La résolution de ces équations différentielles (II-20 et II-21) permet de simuler l'évolution du profil de la concentration dans la colonne, quelles que soient les conditions opératoires. Le coefficient de transfert de matière (k) est le seul paramètre à identifier pour être capable de décrire le transfert du contaminant entre les deux phases. Cette identification de k a été réalisée en minimisant le critère des moindres carrés entre les profils de concentration calculée et les points expérimentaux (II-24). Le nombre de données expérimentales n_{exp} correspond à 9 concentrations mesurées chaque semaine sur une colonne : soit 7 points de prélèvement dans la colonne, 1 prélèvement en entrée et 1 en sortie.

$$\text{critère} = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{k=1}^{n_{exp}} \sqrt{\left(\frac{C_{expk} - C_{calk}}{C_{expk}} \right)^2} \quad (II-24)$$

Avec C_{exp} concentration expérimentale du polluant en phase liquide ($mg.l^{-1}$)
 C_{cal} concentration calculée du polluant en phase liquide ($mg.l^{-1}$)
 n_{exp} nombre de données expérimentales (-)

II.3.3. Résultats expérimentaux et simulations

Plusieurs colonnes sont testées avec des conditions opératoires différentes pour obtenir une base de données comparable à des procédés industriels. Les paramètres étudiés sont la vitesse et la granulométrie. Les résultats sont présentés sous la forme de profils de concentration et de courbes de percée. L'intérêt est de confronter les résultats expérimentaux au modèle présenté et de tester sa robustesse sur une plage de conditions opératoires. A terme, ce modèle devra servir d'outil pour le dimensionnement d'installation à petite et grande échelle.

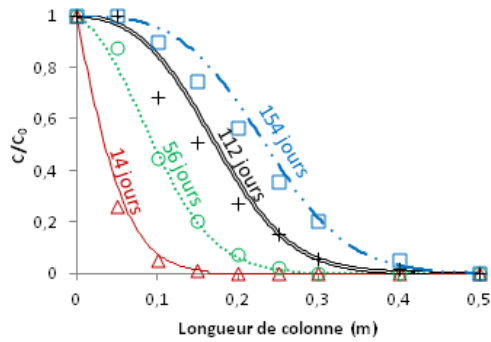
II.3.3.1. Influence de la vitesse sur les fronts de polluant

Le paramètre étudié dans cette section est la vitesse. Trois vitesses ont été imposées dans trois colonnes, ce qui correspond à des débits et des EBCT différents puisque toutes les colonnes ont la même géométrie.

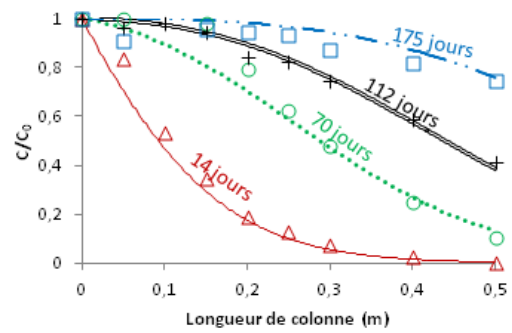
Les profils de concentrations correspondent aux concentrations mesurées grâce aux prélèvements effectués sur la colonne. Un profil de concentration à un temps t correspond à l'ensemble des mesures effectuées à ce temps t sur le long de cette colonne. Les prélèvements sont réalisés chaque semaine pendant la durée de l'expérience. La Figure II-17 représente quatre profils de concentration pour chacune des trois colonnes. La concentration est normalisée en fonction de la concentration d'entrée C_0 . La colonne 3 a été arrêtée après 70 jours d'expérience lorsqu'une concentration en sortie C/C_0 supérieure à 65% a été observée. Les colonnes 1 et 2 ont fonctionné pendant 6 mois.

L'exemple de la colonne 2 est pris pour décrire les profils de concentration durant l'expérience. Au début, le PCE est adsorbé sur les charbons actifs à l'entrée de la colonne. Le profil de concentration à 14 jours indique un front de polluant qui débute à l'entrée et s'étend sur 35 à 40 cm de longueur de colonne. Ensuite, les adsorbants à l'entrée du lit sont en équilibre avec la phase liquide. Ils n'adsorbent plus de polluant. Le front de polluant se déplace dans la colonne. A 70 jours d'expérience, la concentration de consigne est constante jusqu'à 10 cm de longueur de colonne. Le front de polluant s'étend au-delà de la sortie de la colonne. La concentration en sortie est devenue supérieure à zéro. A 112 jours, la concentration de consigne est mesurée jusqu'à 15 cm de longueur de colonne. Les charbons actifs sur l'ensemble de la colonne s'approchent des conditions d'équilibre. A 175 jours, la concentration de sortie est proche de celle d'entrée. Le lit est ne peut plus stocker de polluant.

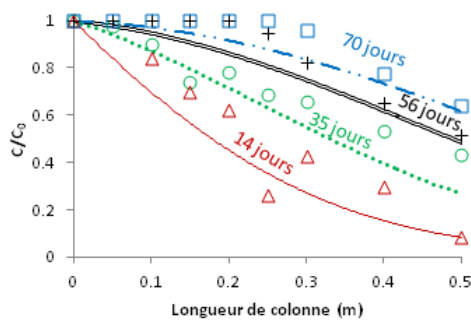
L'évolution des profils de concentration est similaire dans les trois colonnes. Cependant, la forme et la longueur du front de polluant dépendent de l'EBCT (16 mn pour la colonne 1, 6 mn pour la colonne 2 et 3 mn pour la colonne 3) ou de manière équivalente à la vitesse du fluide (2 m.h^{-1} pour la colonne 1, 5 m.h^{-1} pour la colonne 2 et 11 m.h^{-1} pour la colonne 3). Ces deux grandeurs étant inversement proportionnelles, elles donnent les mêmes informations. Ainsi, le front de polluant est d'autant plus long que l'EBCT est faible ou que la vitesse est élevée.



(a) Colonne 1



(b) Colonne 2



(c) Colonne 3

Figure II-17 : Profils de concentration expérimentaux (points) et simulés (courbes) à différents temps pour une granulométrie de 1 à 2 mm (a) dans la colonne 1 (EBCT 16 mn, $U=2 \text{ m.h}^{-1}$, $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$); (b) dans la colonne 2 (EBCT 6 mn, $U=5 \text{ m.h}^{-1}$, $k=5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$); (c) dans la colonne 3 (EBCT 3 mn, $U=11 \text{ m.h}^{-1}$, $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$)

Les simulations des profils de concentration sont également reportées sur la figure II-17. Le coefficient de transfert de masse (k) a été préalablement identifié pour obtenir les meilleurs critères (II-24). Les coefficients de transfert identifiés sont $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (colonne 1), $k=5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (colonne 2) et $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (colonne 3). Quel que soit le cas de cette étude, il est à noter que le modèle utilisé intègre les résultats expérimentaux avec un degré raisonnable de précision. Les simulations sur les trois colonnes sont bien représentatives des données expérimentales. Le modèle basé sur le bilan de matière est fiable. Notons tout de même des déviations aux fortes vitesses lorsque la colonne 3 est proche de l'équilibre.

Il ressort que les valeurs de k sont extrêmement proches les unes des autres. Ce coefficient global ou effectif de transfert de matière peut être considéré comme constant dans la gamme de vitesses étudiées. Ce résultat semble indiquer que la cinétique d'adsorption est principalement limitée par la diffusion interne dans les particules. Ainsi, un régime d'écoulement proche pour les trois colonnes implique un transfert de matière externe similaire.

Pour appuyer ce raisonnement, le nombre de Reynolds particulaire Re_p caractéristique du régime d'écoulement, a été identifié (II-25). Le régime d'écoulement est dit laminaire pour $Re_p < 1$ et inertiel pour $10 < Re_p < 250-300$. Plusieurs études ont montré qu'un régime turbulent existe au-delà de

$Re_p=300-400$ [66, 156, 157]. Dans cette étude, les valeurs de Re_p sont comprises entre 2 et 11 pour les trois colonnes. Elles se situent donc dans un régime laminaire. Ces résultats sont en accord avec un transfert de matière externe similaire dans toutes les colonnes.

$$Re_p = \frac{\rho U d_p}{\varepsilon \mu} \quad (II-25)$$

Avec ρ densité de la phase liquide ($kg.m^{-3}$)
 d_p diamètre de la particule (m)
 μ viscosité de la phase liquide ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)

Le coefficient de transfert de matière identifié est exprimé en $m.s^{-1}$ pour être comparé avec les données bibliographiques. Sachant que dans la zone des faibles concentrations, l'isotherme peut être approximée par la loi de Henry, il existe une relation directe (II-26) entre la valeur de k déterminée en s^{-1} (en raison du choix d'exprimer le modèle LDF à partir des quantités adsorbées) et une valeur de K exprimée plus classiquement en $m.s^{-1}$ [158].

$$k = \frac{K}{K_{ads}} \quad (II-26)$$

Avec k coefficient de transfert de matière (s^{-1})
 K coefficient de transfert de matière ($m.s^{-1}$)
 K_{ads} constante de Henry ($13,904 m^3.m^{-2}$)

La constante de Henry est calculée grâce à l'isotherme réalisée avec Aquacarb pour une granulométrie de 1 à 2 mm (eau du forage, 25°C). Rappelons que la constante de Henry est le coefficient directeur de l'isotherme à l'origine : la concentration est alors exprimée en $mg.m^{-3}$ et la quantité adsorbée à l'équilibre en $mg.m^{-2}$. Ainsi, les valeurs de K obtenues sont de $8.10^{-6} m.s^{-1}$ pour les colonnes 1 et 3 et de $7.10^{-6} m.s^{-1}$ pour la colonne 2. La comparaison avec des valeurs directement issues de littérature est délicate car les couples adsorbant/adsorbat sont différents. Néanmoins, ces valeurs semblent cohérentes avec des études précédentes. Nurbas et al [159] ont identifié un coefficient de transfert de masse global de $1.10^{-6} m.s^{-1}$ pour l'adsorption des ions Cu^{2+} sur des particules d'alginate de calcium. D'autres auteurs ont considéré seulement le coefficient de transfert de matière externe et les valeurs s'étendent de $5.10^{-9} m.s^{-1}$ à $8.10^{-6} m.s^{-1}$ (adsorption de plusieurs sucres comme le glucose sur des zéolites [160]) et de $8.10^{-6} m.s^{-1}$ (adsorption d'amylase sur un échangeur d'ions [161]).

II.3.3.2. Influence de la vitesse sur les courbes de percée

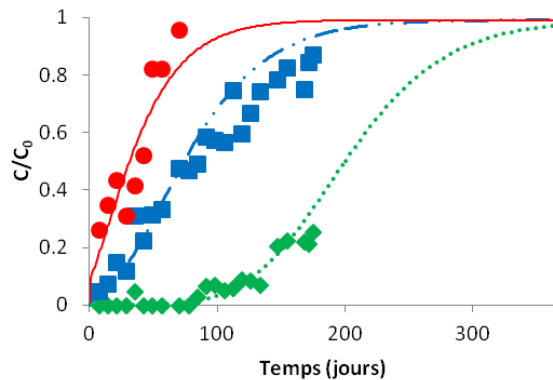
Les courbes de percée sont la mesure clé pour définir les performances d'une colonne. Elles représentent l'ensemble des concentrations à une longueur de colonne donnée au cours du temps. La forme de la courbe de percée constitue une indication qualifiant l'affinité du couple adsorbant/adsorbat. Le temps de fonctionnement d'une colonne est directement donné par la courbe de percée. En effet, ce temps correspond à la concentration seuil à ne pas dépasser en sortie. L'objectif d'une opération de séparation d'un ou plusieurs constituant(s) présent(s) dans un effluent correspond habituellement à une concentration en sortie inférieure ou égale à 5% de la concentration d'entrée.

Les données expérimentales obtenues sur les trois colonnes sont présentées sur la figure II-18. Elles représentent le suivi des concentrations sur la durée totale des expériences (70 jours pour la colonne 3 et 6 mois pour les colonnes 1 et 2). Le montage expérimental permet de prélever des échantillons à différentes longueurs de colonnes. Les courbes de percée ont donc pu être mesurées à ces différents points de prélèvement. Les résultats sélectionnés ici correspondent à des longueurs de colonnes de 30 cm, 40 cm et 50 cm. Les simulations ont été faites avec les coefficients de transfert de matière identifiés précédemment. Les courbes des simulations obtenues rendent compte de l'évolution des données expérimentales pour les trois colonnes et pour les différentes longueurs de colonne.

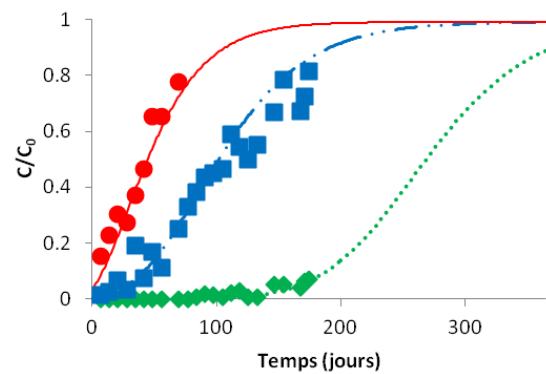
Pour décrire ces résultats, une longueur de colonne de 30 cm est prise comme référence. Comme attendu, les courbes de percée sur les différentes colonnes sont très différentes. Les résultats de la colonne 1 indiquent une concentration de sortie quasi nulle après 100 jours d'expérience. Notons que pour des vitesses plus élevées (colonnes 2 et 3) une concentration non nulle est mesurée en sortie après quelques jours seulement. L'évolution de la concentration de la colonne 3 est très rapide et la simulation montre un équilibre atteint vers 100 jours. La forme de la courbe de la colonne 2 est un peu moins raide et la simulation donne un équilibre vers 200 jours. La colonne 1, avec la vitesse la plus faible, possède le profil de courbe le plus étendu et l'équilibre est loin d'être atteinte au bout des six mois d'expérience. La simulation permet d'estimer que plus d'un an serait nécessaire pour atteindre l'équilibre de la colonne 1. Les conditions opératoires conduisent à un équilibre 3,5 fois plus lent pour la colonne 1 que pour la colonne 3.

Le choix d'établir le profil de percée à 30 cm de colonne est arbitraire. Au vu des résultats expérimentaux, il permet de comparer le fonctionnement des colonnes. Ainsi, seul l'EBCT est modifié lorsque la longueur de colonne est changée : le débit et la vitesse restent les mêmes. Il est donc attendu des courbes de percée similaires pour d'autres longueurs de colonne (figure II-18). Pour des longueurs de 40 cm et 50 cm, les concentrations de sortie des colonnes 2 et 3 sont rapidement au-dessus de zéro. La colonne 1 commence à percer seulement après 150 jours. La forme de la courbe est plus raide avec une vitesse plus élevée. Ces résultats soulignent le rôle des conditions opératoires, c'est-à-dire de l'EBCT, du débit et de la vitesse. Ces paramètres clés déterminent la forme de la courbe de percée. Les colonnes ne sont donc pas chargées en polluant de manière identique. Les quantités estimées de PCE

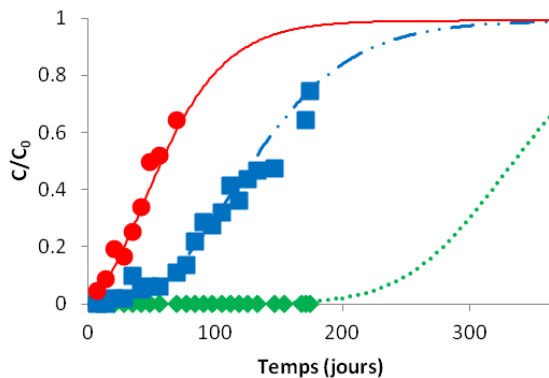
adsorbées avec les simulations à 70 jours illustrent ce propos. Elles sont de 2,7 g de PCE pour la colonne 3, de 1,8 g pour la colonne 2 et de 0,7 g pour la colonne 1.



(a) 30 cm de longueur de colonne



(b) 40 cm de longueur de colonne



(c) 50 cm de longueur de colonne

Figure II-18 : Courbes de percée expérimentales (points) et simulées (courbes) pour une granulométrie de 1 à 2 mm de la colonne 1 ((♦) et (-·-)) avec $k=6.10^{-7} s^{-1}$; la colonne 2 ((■) et (-·-·)) avec $k=5.10^{-7} s^{-1}$ et la colonne 3 ((●) et (-)) avec $k=6.10^{-7} s^{-1}$ pour des longueurs de colonnes de (a) 30 cm, (b) 40 cm et (c) 50 cm

II.3.3.3. Performances des colonnes en fonction de la vitesse

Une fois validé, le modèle mathématique peut être utilisé pour décrire le fonctionnement de colonnes en lit fixe sur des durées plus longues. Les performances étudiées sont l'utilisation des charbons actifs, le temps de fonctionnement et le volume total décontaminé. La vitesse superficielle, directement liée aux autres conditions de fonctionnement (débit et EBCT) via les dimensions du lit, est choisie pour décrire ces performances.

Le temps de fonctionnement est le temps mis par le procédé pour atteindre l'objectif de traitement. Ce temps définit le moment où la colonne doit être arrêtée et donc où les adsorbants doivent être remplacés ou régénérés. La figure II-19 représente le temps de fonctionnement en

fonction de la vitesse pour un objectif de traitement de $C/C_0=5\%$ et une longueur de colonne de 50 cm. La courbe de simulation est obtenue avec un coefficient de transfert de matière de $6.10^{-7} s^{-1}$ pour toutes les vitesses. Les points expérimentaux correspondent aux colonnes 2 et 3. Le temps de fonctionnement de la colonne 1 est estimé à 226 jours par simulation. La durée de l'expérience, inférieure à 226 jours, n'a pas permis de mesurer ce temps de fonctionnement et il n'est donc pas reporté sur la figure. La courbe simulée est en accord avec les données expérimentales. Il ressort que le temps de fonctionnement chute de 230 à 11 jours lorsque la vitesse augmente de 2 à 10 $m.h^{-1}$. Le front de polluant est beaucoup trop étendu lorsque la vitesse est trop élevée. Par exemple, à une vitesse supérieure à 14 $m.h^{-1}$, la concentration de sortie dépasse le seuil de 5% en moins d'un jour.

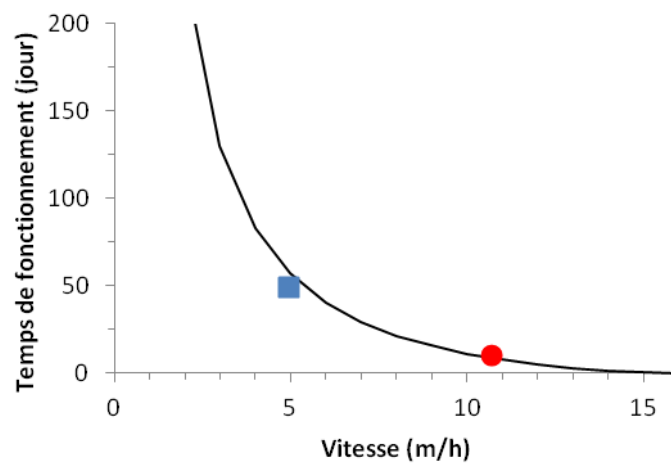


Figure II-19 : Temps de fonctionnement pour une granulométrie de 1 à 2 mm en fonction de la vitesse superficielle à 50 cm de longueur de colonne pour la colonne 2 (■) et 3 (●) et simulation avec $k=6.10^{-7} s^{-1}$ (—)

Pour être pertinente, l'évaluation des performances d'un procédé doit également prendre en compte le volume total décontaminé. Les points expérimentaux représentent le volume décontaminé par les colonnes 2 et 3 (figure II-20). La simulation montre que le volume passe de 3,5 m^3 , avec une vitesse de 2 $m.h^{-1}$, à 1 m^3 , avec une vitesse de 9 $m.h^{-1}$. Une vitesse plus faible permet de traiter un plus grand volume. Si le critère principal considéré est le volume traité, la vitesse doit être aussi faible que possible. Il est donc nécessaire de définir un compromis entre le temps de fonctionnement le plus rapide possible et le volume total décontaminé le plus grand.

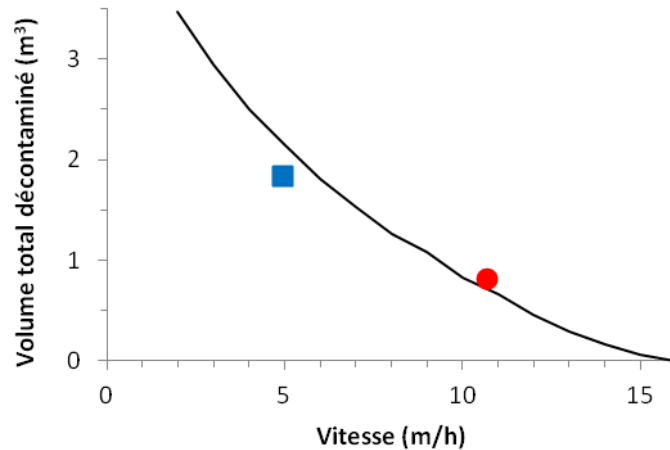


Figure II-20 : Volume total décontaminé pour une granulométrie de 1 à 2 mm en fonction de la vitesse superficielle à 50 cm de longueur de colonne pour la colonne 2 (■) et 3 (●) et simulation avec $k=6.10^{-7} s^{-1}$ (—)

Un autre paramètre important à prendre en compte est l'efficacité de l'adsorbant, exprimé par le taux d'usage des charbons actifs. Le taux d'usage des charbons actifs est défini par l'équation (I-14). Il est défini par la masse de charbon actif divisé par le débit et le temps de percée. Plus ce taux est faible, plus une quantité importante de polluants a été séparée par masse de charbons actifs et plus les charbons actifs sont efficaces. Par exemple, dans le cas idéal d'un front de polluant présentant une allure de Dirac, les adsorbants sont alors à l'équilibre lorsque la percée a lieu. Les charbons actifs ont été remplis de manière optimale : le taux d'usage est minimal (peu de charbons actifs utilisés pour dépolluer 1 m³).

Le taux d'usage est représenté sur la figure II-21 pour une longueur de colonne de 50 cm, un coefficient de transfert de matière de $6.10^{-7} s^{-1}$, et un objectif de traitement de $C/C_0=5\%$. Les taux des colonnes 2 et 3 sont reportés sur la figure. Le profil simulé en fonction de la vitesse est en accord avec les données expérimentales. Les valeurs minimales du taux sont obtenues avec une vitesse faible lorsque la quantité adsorbée au temps de percée est proche de celle à l'équilibre donnée par l'isotherme.

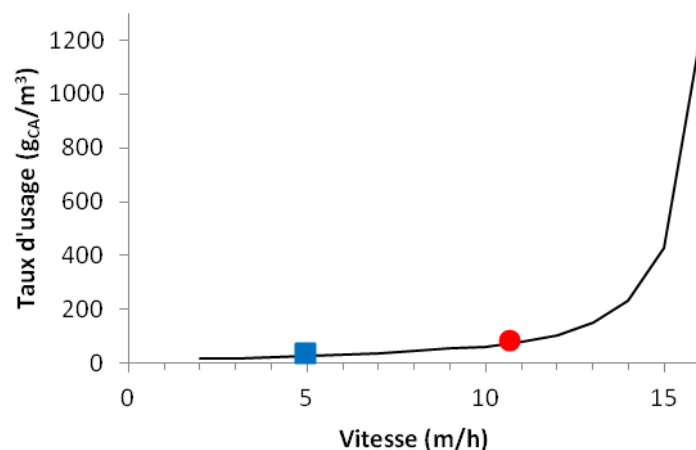


Figure II-21 : Taux d'usage des charbons actifs pour une granulométrie de 1 à 2 mm en fonction de la vitesse superficielle à 50 cm de longueur de colonne pour la colonne 2 (■) et 3 (●) et simulation avec $k=6.10^7 s^{-1}$ (—)

Le paramètre du taux d'usage peut être considéré comme représentatif du rendement sur le charbon actif, le volume décontaminé comme représentatif du rendement sur l'eau et le temps de fonctionnement comme un moyen d'évaluer le temps requis pour réaliser la séparation. Il est possible d'utiliser ces trois graphiques de performances pour concevoir une colonne appropriée en trouvant le meilleur compromis entre les rendements et la durée du procédé.

II.3.3.4. Influence de la granulométrie sur les fronts de polluant

Le paramètre étudié dans cette section est la granulométrie. Trois tailles de particules ont été préparées pour remplir les trois colonnes : des particules avec un diamètre moyen de 1,5 mm, de 750 μm et de 400 μm . Les autres conditions opératoires (EBCT : 6 mn, vitesse : 5 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ et débit : 1,6 $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$) sont identiques pour les trois colonnes. La colonne 2 a fonctionné pendant 6 mois et les colonnes 4 et 5 pendant 100 jours. Les profils de concentration sont exposés sur la figure II-22.

Les profils de concentration de la colonne 2 ont déjà été décrits. Les profils des colonnes 4 et 5 suivent la même évolution avec l'atteinte progressive de l'équilibre des charbons actifs en entrée de colonne et le déplacement du front de polluant vers la sortie au fur et à mesure de l'expérience. Cependant, il est intéressant de remarquer que la longueur et la forme du front de polluant dépendent de la granulométrie. En prenant l'exemple des profils de concentration à 14 jours, la colonne 2, remplie de particules de diamètre moyen de 1,5 mm, présente un front de 35 à 40 cm de longueur ; celle remplie de particules de 750 μm (colonne 4) possède un front d'environ 30 cm ; et celle avec des particules de 400 μm (colonne 5) a un front d'environ 20 cm. Ces profils se maintiennent sur toute la durée de l'expérience en se déplaçant progressivement vers la sortie de la colonne. Ainsi, le front de polluant est d'autant plus abrupt et court que la granulométrie est faible. La surface d'échange, plus

importante avec une faible taille de particule, favorise le transfert rapide du contaminant en solution vers le support solide. La percée a donc lieu plus rapidement avec une granulométrie plus grande.

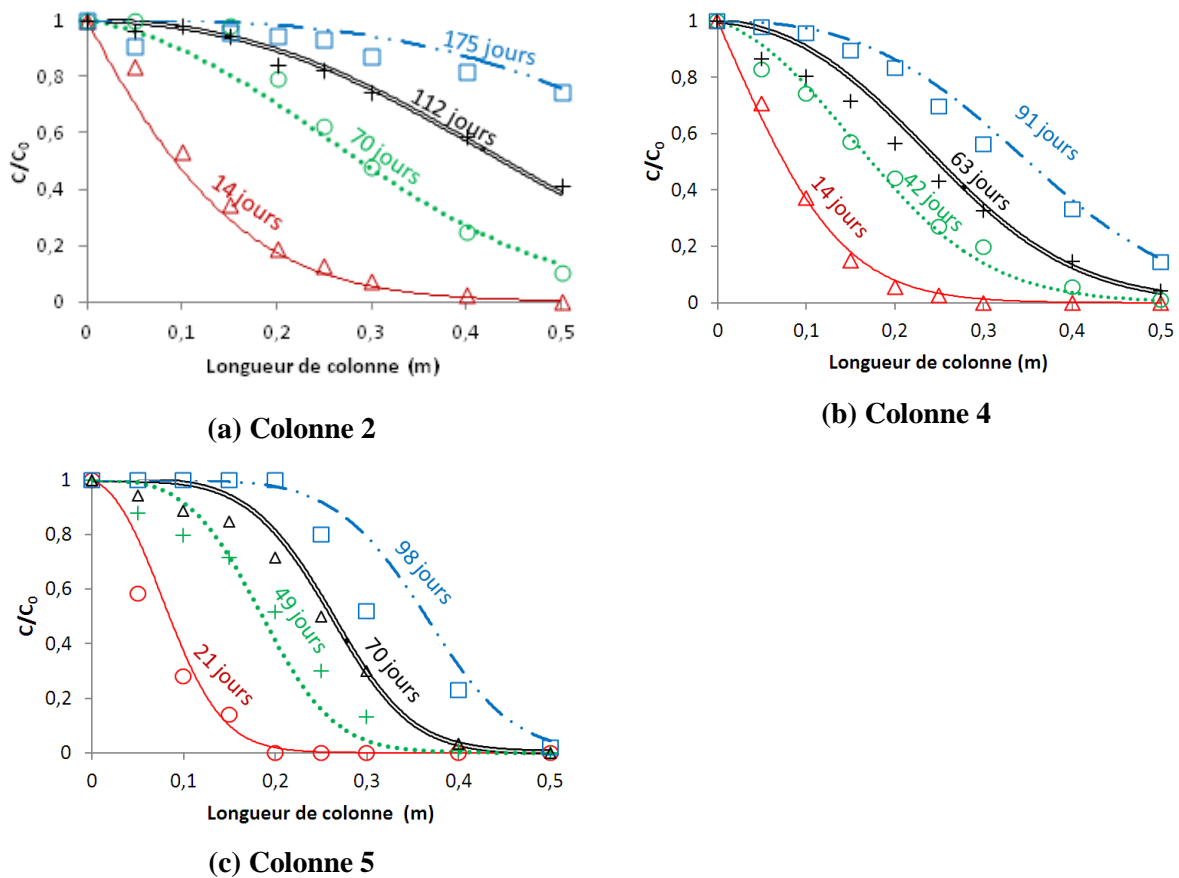


Figure II-22 : Profils de concentration à différents temps expérimentaux (points) et simulés (courbes) (a) dans la colonne 2 ($r=750 \mu\text{m}$, $k=5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ; (b) dans la colonne 4 ($r=375 \mu\text{m}$, $k=8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ; (c) dans la colonne 5 ($r=200 \mu\text{m}$, $k=2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$)

Les simulations après identification du coefficient de transfert de masse (k) sont visibles sur la figure II-22. Les valeurs de k pour lesquels le meilleur critère est trouvé sont $k=5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (colonne 2), $k=8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (colonne 4) et $k=2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (colonne 5). Ce coefficient est d'autant plus grand que la granulométrie est faible. Les simulations sont représentatives des profils expérimentaux obtenus pour les trois granulométries testées.

Il est possible d'utiliser les coefficients de transfert de matière pour déterminer la diffusivité effective. En effet, comme cela a été évoqué au chapitre 1, l'approche de Glueckauf utilise une relation reliant le coefficient de transfert de matière k et le coefficient de diffusivité effective dans le grain D_e (II-27) [71]. Le coefficient de diffusion dépend de la taille de la molécule d'adsorbant et de la porosité de l'adsorbant [64].

$$k = \frac{15D_e}{r^2} \quad (II-27)$$

Avec D_e diffusivité effective dans le milieu poreux ($m^2.s^{-1}$)
 r rayon de la particule de charbon actif (m)

L'équation II-27 appliquée aux k identifiés dans les trois cas conduit à une diffusivité de $1,9.10^{-14} m^2.s^{-1}$ pour la colonne 2 ($r=750 \mu m$), $7,5.10^{-15} m^2.s^{-1}$ pour la colonne 4 ($r=375 \mu m$) et $5,3.10^{-15} m^2.s^{-1}$ pour la colonne 5 ($r=200 \mu m$).

Dans la littérature, le coefficient de diffusion D_e est compris entre $10^{-10} m^2.s^{-1}$ et $10^{-12} m^2.s^{-1}$ lorsque le phénomène limitant est la diffusion à travers le film. Lorsque la diffusion intraparticulaire est déterminante, il est de l'ordre de $10^{-15} m^2.s^{-1}$ et $10^{-17} m^2.s^{-1}$ [63, 148]. Les valeurs de D_e obtenues expérimentalement sont caractéristiques d'une limitation due à la diffusion intraparticulaire. La diffusion est ici régie par des limitations de transfert dans le réseau microporeux de la particule. Ce résultat est cohérent avec nos précédentes expériences montrant que le régime d'écoulement dans les trois colonnes remplies de grains de même taille n'avait que peu d'influence sur la cinétique de transfert.

II.3.3.5. Influence de la granulométrie sur les courbes de percée

Les courbes de percée sont présentées sur la figure II-23. Les données expérimentales sont montrées sur l'ensemble de l'expérience (100 jours pour les colonnes 4 et 5 et 6 mois pour la colonne 2). Les simulations ont été réalisées sur une période d'un an de fonctionnement.

Comme attendu, l'influence de la taille des particules est marquée. Les résultats obtenus pour des longueurs de colonne de 50 cm sont retenus ici pour illustrer cette influence. La courbe correspondant à la colonne contenant les grains de la plus grande granulométrie ($r=750 \mu m$, colonne 2) atteint l'équilibre au bout d'environ 300 jours. Le profil de la courbe de percée est étalé. Cette colonne atteint un objectif de traitement de $C/C_0=5\%$ à seulement 50 jours environ de fonctionnement. La colonne 4 avec une granulométrie plus fine ($r=375 \mu m$) est à l'équilibre vers 220 jours. L'objectif de traitement a lieu à 70 jours. L'équilibre de la colonne 5 avec la plus faible granulométrie ($r=200 \mu m$) arrive à 170 jours. L'objectif de traitement n'est plus respecté à partir de 120 jours. L'écart entre l'équilibre ($C/C_0=1$) et l'objectif de traitement ($C/C_0=5\%$) n'est seulement que de 50 jours et indique une forme de courbe très abrupte. La différence entre les trois courbes de percées est importante. Les profils sont d'autant plus raides que la granulométrie est faible. Comme cela a été observé, la surface des poudres, comparée à celle des grains, favorise les échanges entre le contaminant et le support adsorbant. Ainsi, la colonne 5 peut être utilisée 2,5 fois plus longtemps que la colonne 2 pour le même

objectif de traitement ($C/C_0=5\%$). Comme le débit est le même, le volume total décontaminé par la colonne 2 est bien plus faible ($1,8 \text{ m}^3$) que celui de la colonne 5 ($4,6 \text{ m}^3$).

La différence entre la forme des courbes de percée en fonction de la granulométrie est retrouvée aux autres longueurs de colonnes. A vitesse égale, la forme de la courbe de percée est plus abrupte avec une petite taille de particule. Les adsorbants sont mieux utilisés puisqu'ils stockent plus de polluants lorsqu'ils sont sous la forme pulvérulente. Ainsi, en prenant une durée de 100 jours, la masse de PCE stockée dans la colonne 2 est de 2,4 g, dans la colonne 4 de 2,5 g et dans la colonne 5 de 2,6 g.

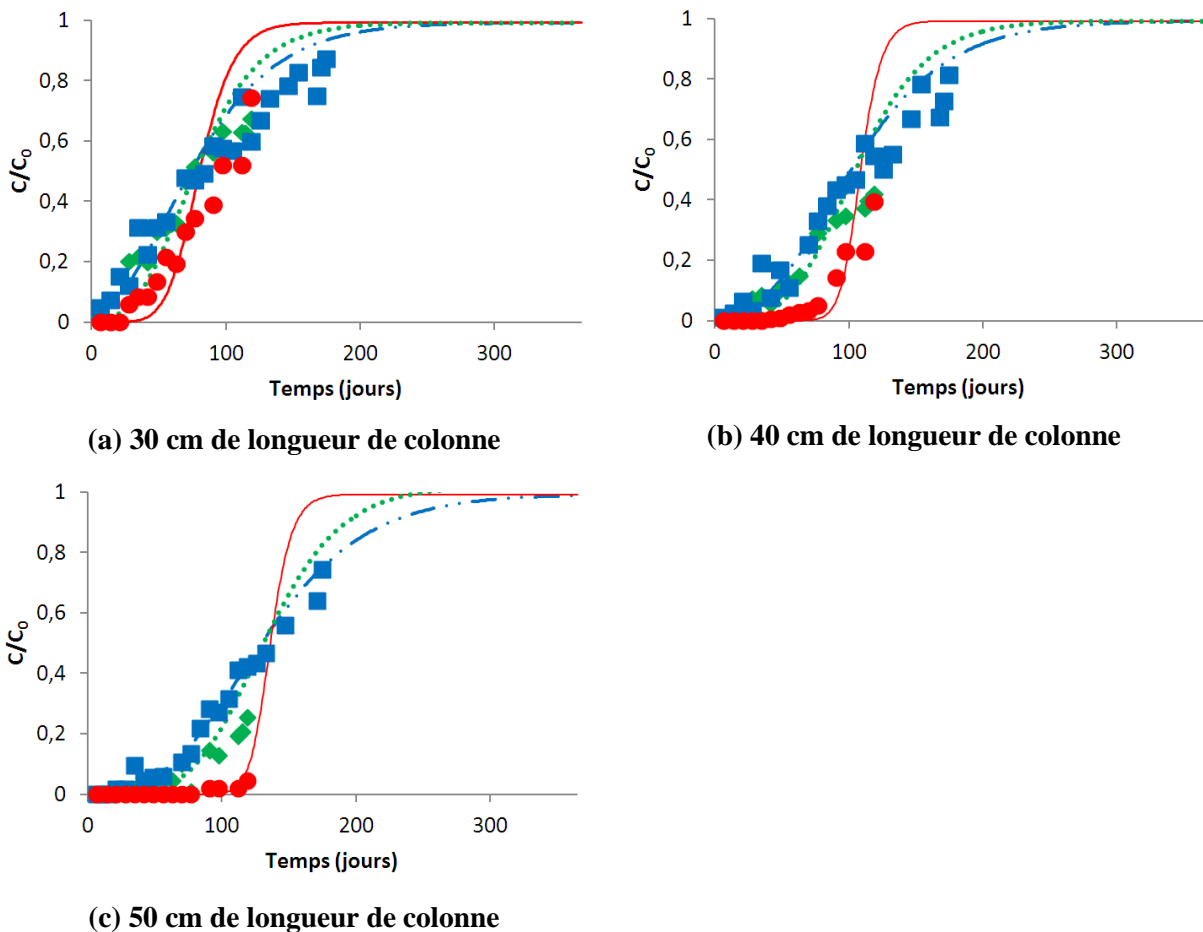


Figure II-23 : Courbes de percée expérimentales (points) et simulées (courbes) de la colonne 2 ((\blacksquare) et ($-\cdot-$) $r=750 \mu\text{m}$, $k=5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$); la colonne 4 ((\blacklozenge) et (\cdots) $r=375 \mu\text{m}$, $k=8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) et la colonne 5 ((\bullet) et ($-$) $r=200 \mu\text{m}$, $k=2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$) pour des longueurs de colonnes de (a) 30 cm, (b) 40 cm et (c) 50 cm

II.3.3.6. Performances des colonnes en fonction de la granulométrie

Les performances des colonnes en fonction de la granulométrie sont reportées dans le tableau II-14 avec le même objectif de traitement ($C/C_0=5\%$) et la même longueur de colonne (50 cm). Le temps de fonctionnement est plus de 2 fois plus long entre la plus grande et la plus petite

granulométrie. Le volume décontaminé avec la plus faible granulométrie est plus de 2 fois supérieur à celui obtenu avec les grains de charbons actifs. Le taux d'usage, comme attendu, est d'autant plus faible que le diamètre des adsorbants est petit. Les meilleures performances sont obtenues avec une faible granulométrie.

	Colonne 2 (r=750 µm)	Colonne 4 (r=375 µm)	Colonne 5 (r=200 µm)
Temps de fonctionnement (jour)	49	74	118
Volume total décontaminé (m ³)	1,8	2,8	4,6
Taux d'usage (g _{CA} .m ⁻³)	37	25	15

Tableau II-14 : Performances des colonnes en fonction de la granulométrie

Malgré les nombreux avantages des poudres de charbons actifs, elles sont réservées à des usages spécifiques, en particulier le traitement des odeurs et du goût. En effet, si les poudres sont utilisées en suspension dans un bassin, il faut les séparer soit par sédimentation (ce qui nécessite du temps), soit par filtration (ce qui demande de l'énergie).

L'utilisation des particules fines dans un lit fixe se heurte aux problèmes importants de pertes de charge qui rendent quasi rédhibitoire leur utilisation. En effet, lors de la mise en route d'un lit fixe, les pertes de charge ΔP sont en général inférieures à 0,09 bar maximum. Elles augmentent tout au long du fonctionnement de la colonne à cause de l'accumulation des impuretés contenues dans l'eau. Celles-ci colmatent les adsorbants et favorisent la formation de biomasse. A titre indicatif, une colonne de 2 m peut supporter des pertes de charge comprises entre 0,25 et 0,3 bar [41, 80]. Cependant, plus la perte de charge au démarrage de la colonne est élevée, plus elle atteindra le seuil maximal rapidement.

Les pertes de charge peuvent être estimées par des modèles comme celui de Carman-Kozeny-Ergun avec l'équation (II-28). Le premier terme est dû aux forces visqueuses et le second est d'autant plus grand que les vitesses d'écoulement sont importantes [39, 66, 162].

$$\frac{\Delta P}{H} = 4,17 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} S_{spé}^2 \cdot \mu_{fluide} \cdot U + 0,29 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} S_{spé} \rho_{fluide} U^2 \quad (II-28)$$

- Avec :
- ΔP perte de charge (Pa)
 - H longueur du lit (m)
 - $S_{spé}$ surface spécifique volumique, égale à $6/d_p$ (m².m⁻³)
 - ρ masse volumique du fluide (eau : 1 000 kg.m⁻³)
 - μ viscosité dynamique du fluide (eau : 0,001 kg.m⁻¹.s⁻¹)

Avec les trois granulométries utilisées ici, une vitesse superficielle de 15 m.h⁻¹ et une longueur de colonne de 2 m, les pertes de charge au démarrage sont de 0,04 bar pour des particules avec un

rayon de 750 μm , de 0,15 bar pour un rayon de 375 μm et de 0,30 bar pour un rayon de 200 μm . Les pertes de charge au démarrage des plus fines particules sont rédhibitoires. Celles intermédiaires peuvent être utilisées, mais représentent déjà 50% de la valeur limite (0,3 bar). Les pertes de charge des grains ($r=750\mu\text{m}$) sont tout à fait en accord avec ce qui est attendu pour un procédé industriel.

Bien que plus performantes, les poudres ne peuvent pas être employées dans une colonne en lit fixe pour des raisons techniques et du coût énergétique engendré.

II.3.4. Conclusion intermédiaire

Un dispositif a été mis en place pour obtenir une base de données expérimentales sous différentes conditions opératoires en faisant varier la vitesse et la granulométrie. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau II-15.

Un modèle basé sur un bilan de matière a été utilisé pour décrire les résultats. Il prend en compte les conditions opératoires et la quantité adsorbée à l'équilibre. Seul le coefficient de transfert de matière k a été identifié en minimisant les écarts entre les simulations et les données expérimentales. Les simulations sont bien représentatives du fonctionnement des colonnes.

Les performances du procédé sont identifiées par le temps de fonctionnement, le volume décontaminé et l'efficacité des adsorbants. Les meilleures performances sont obtenues avec les poudres, mais leur utilisation à l'échelle industrielle n'est pas possible. Les différentes vitesses testées ont mis en évidence le compromis qui doit être trouvé entre les paramètres de performance et les objectifs de dépollution.

	Etude sur la vitesse			Etude sur la granulométrie		
	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 2	Colonne 4	Colonne 5
EBCT (mn)	16	6	3	6	6	6
U ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	2	5	11	5	5	5
r (μm)	750	750	750	750	375	200
k (s^{-1})	$6\cdot 10^{-7}$	$5\cdot 10^{-7}$	$6\cdot 10^{-7}$	$5\cdot 10^{-7}$	$8\cdot 10^{-7}$	$2\cdot 10^{-6}$
ΔP (bar)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,15	0,3
hauteur : 2 m						
Temps de fonctionnement (jour)	226	49	10	49	74	118
Volume total décontaminé (m^3)	3,3	1,8	0,8	1,8	2,8	4,6
Taux d'usage ($\text{g}_{\text{CA}}\cdot\text{m}^{-3}$)	21	37	84	37	25	15

Tableau II-15 : Principaux résultats obtenus avec les colonnes en laboratoire

II.4. Dépollution d'eau contaminée par des COV, du laboratoire à l'échelle préindustrielle

Le forage utilisé comme cas d'étude et la nécessité d'y installer un procédé de dépollution par filtration sur charbons actifs ont été exposés au début de ce chapitre. La modélisation du fonctionnement des colonnes a été validée sous différentes conditions opératoires en laboratoire. Ce travail a permis de dimensionner un pilote à échelle réduite, dite préindustrielle, qui est exposé dans cette partie.

Bien qu'onéreuses et longues, les études avec un pilote de taille intermédiaire sur site sont de fait la meilleure option pour prédire de manière totalement fiable la performance d'un procédé d'adsorption à grande échelle. C'est donc le choix qui a été fait, notamment grâce à la volonté de Veolia, sa participation technique et financière. L'installation sur site du pilote, constitué d'une colonne en lit fixe recevant l'eau du forage, a ainsi pour objectif de véritablement finaliser cette étude préparatoire sur la séparation du PCE de l'eau de la nappe phréatique. Elle doit conduire à la mise en place d'une installation de production d'eau potable assurant une partie de l'alimentation de la ville de Perpignan. Ces expériences visent à valider les études en laboratoire pour proposer un dimensionnement fiable et prédire correctement le temps de fonctionnement optimal.

II.4.1. Mise en place du pilote sur un site pollué

II.4.1.1. *Caractéristiques du forage*

Le forage étudié est situé en centre-ville de Perpignan, dans le square Bir Hakeim, en bordure de l'Allée Louis Prat, comme le montre la figure II-24. Il est situé à environ 500 m des rivières la Basse et la Têt. Le débit maximal délivré est de $108 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ soit $2\,592 \text{ m}^3 \cdot \text{jour}^{-1}$.

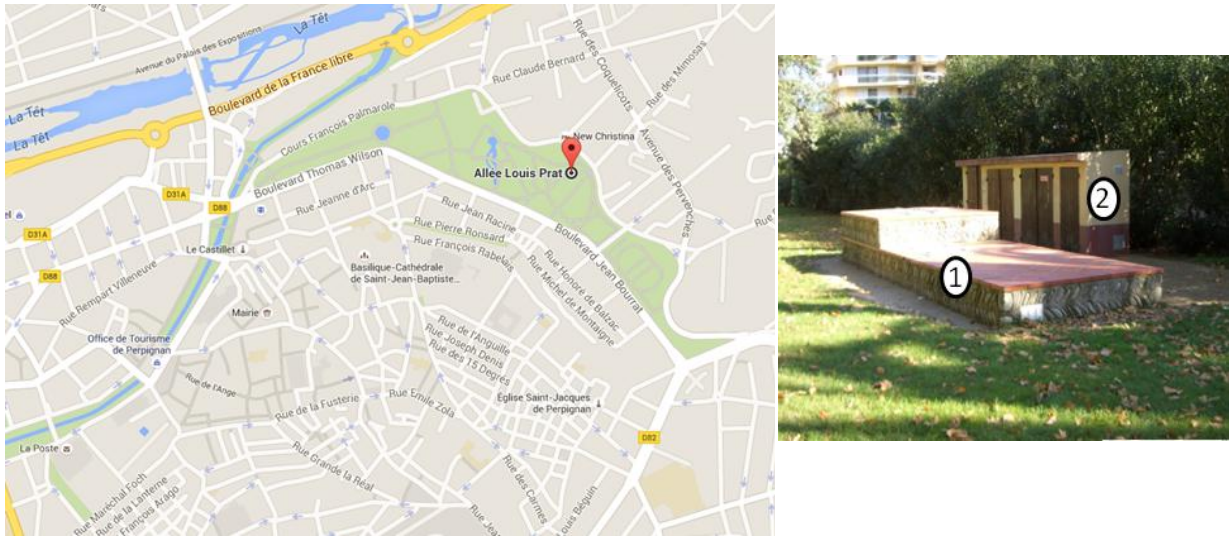


Figure II-24 : Localisation du forage et photo du captage de Bir Hakeim incluant la tête de forage (1) et le local technique (2)

Le forage a été réalisé par l'entreprise BACHY en 1973 à une profondeur de 164 m (forage de reconnaissance jusqu'à 206 m). Il exploite l'aquifère captif du Pliocène. Il a été réhabilité en 2003 par la société SADE, sous la maîtrise d'œuvre de la société HYDRO ASSISTANCE. Le niveau piézométrique mesuré à la fin des travaux en février 2003 était à 12,7 m.

Depuis juillet 2009, le forage du square Bir Hakeim est exploité uniquement en secours, quelques jours par an. Lorsqu'il est utilisé, ce captage alimente, en complément d'autres ressources, la ville de Perpignan. En 2010, il n'a été exploité que 3 jours. Un volume de 4 704 m³ a été distribué à cette occasion, soit l'équivalent d'environ 1 500 m³.jour⁻¹. En 2011, le forage a été mis en service uniquement 5 jours en secours avec un volume de 12 000 m³, soit environ 2 400 m³.jour⁻¹. L'eau prélevée à partir du forage du square Bir Hakeim est distribuée après désinfection au chlore gazeux. Le traitement au chlore est de 0,5 mg.l⁻¹, soit 54 g.h⁻¹ au débit de 108 m³.h⁻¹.

Un bilan analytique de la qualité physico-chimique et microbiologique de l'eau prélevée sur le forage de Bir Hakeim entre 2006 et 2014 est présenté dans l'Annexe I. La qualité de l'eau produite est globalement satisfaisante. En revanche, les concentrations en COV, et particulièrement en PCE, rencontrées dans cette eau sont élevées et nécessitent un traitement spécifique.

La capacité de l'unité de dépollution doit répondre aux exigences suivantes :

- Débit nominal de traitement : 108 m³.h⁻¹
- Nombre moyen d'heures de fonctionnement par jour : environ 20 h
- Volume journalier moyen : 2 400 m³.jour⁻¹
- Volume journalier de pointe : 2 592 m³.jour⁻¹
- Nombre maximum d'heures de fonctionnement par jour : 24 h

II.4.1.2. Choix et installation du pilote en vue d'un futur procédé industriel

L'objectif du pilote est d'acquérir des données sur site permettant de travailler en conditions réelles. Le pilote doit être installé dans le local technique (visible sur la figure II-24). La hauteur maximale disponible est de 1,40 m dans ce local. La hauteur de la colonne doit donc nécessairement être inférieure. Le diamètre standard de colonne pouvant s'insérer dans le local est de 0,20 m. La vitesse superficielle du pilote doit bien sûr être dans la gamme des procédés industriels (entre 5 et 15 m.h^{-1}). Un débit de $0,4 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ avec une hauteur de média d'environ 1 m et 0,2 m de diamètre correspond à une vitesse de 13 m.h^{-1} et à un EBCT de 5 minutes. Ces conditions opératoires sont tout à fait en accord avec la gamme de fonctionnements des procédés industriels.

La percée ne sera certainement pas mesurable au début de l'expérience en sortie de colonne. Il est donc choisi de fixer des points de prélèvement sur la colonne pour suivre l'évolution de la concentration à des longueurs de colonne inférieures à 1 m.

II.4.1.3. Description du pilote

Le pilote installé sur site est présenté sur la figure II-25. Le montage a été réalisé par la société Tecnofil industries. Il s'agit d'un skid, c'est-à-dire d'un filtre sur châssis prêt à être raccordé directement pour limiter les opérations à effectuer sur le site lors de l'installation du prototype. Les dimensions de l'ensemble du dispositif sont de $1,37 \text{ m} \times 0,60 \text{ m} \times 0,41 \text{ m}$.

La colonne d'adsorption en lit fixe (Fig. II-25 (1)), également appelée filtre, a un diamètre extérieur de 0,225 m et un diamètre intérieur de 0,200 m. Sa hauteur totale de 1,34 m avec une partie garnie de charbons actifs et un plancher avec des crépines. La colonne a été fabriquée en polyéthylène haute densité. Ce matériau, imperméable et imputrescible, est reconnu par l'Union européenne pour le traitement de l'eau potable. Cette colonne contient une hauteur de média de 1,10 m, le charbon actif en grain est Aquacarb. Les vannes 2 voies en inox (2) situées à l'entrée, à la sortie et sur le corps de la colonne permettent de prélever des échantillons. Deux vannes se trouvent sur la colonne, la première est située à une hauteur de 0,50 m de média et la seconde à 0,80 m de média. La vanne de sortie correspond à la hauteur de média totale, soit 1,10 m.

En fonctionnement normal, l'eau du forage s'écoule du haut vers le bas. Cet écoulement descendant est classiquement utilisé en industrie pour tasser le lit de charbons actifs sans créer de chemin préférentiel. A l'entrée, l'eau s'écoule à travers un diffuseur (figure II-26) permettant de répartir le fluide de manière homogène. De plus, les crépines (figure II-26) disposées en bas du filtre permettent de contenir les adsorbants dans l'enceinte de la colonne.

Lors d'une utilisation prolongée, la colonne peut se colmater à cause de la formation d'une biomasse se développant sur les carbones activés et/ou à cause d'une accumulation de matière en

suspension. Une opération de contre lavage est menée de manière cyclique sur les procédés industriels. Le pilote est donc équipé d'un jeu de vannes qui permet d'envoyer le débit entrant par le bas de la colonne pour une arrivée d'eau ascendante. Un lavage en contre-courant peut ainsi être effectué avec un fort débit d'eau pour laver le média filtrant. La sortie de ce contre lavage (8) est évacuée de la colonne par le diffuseur.

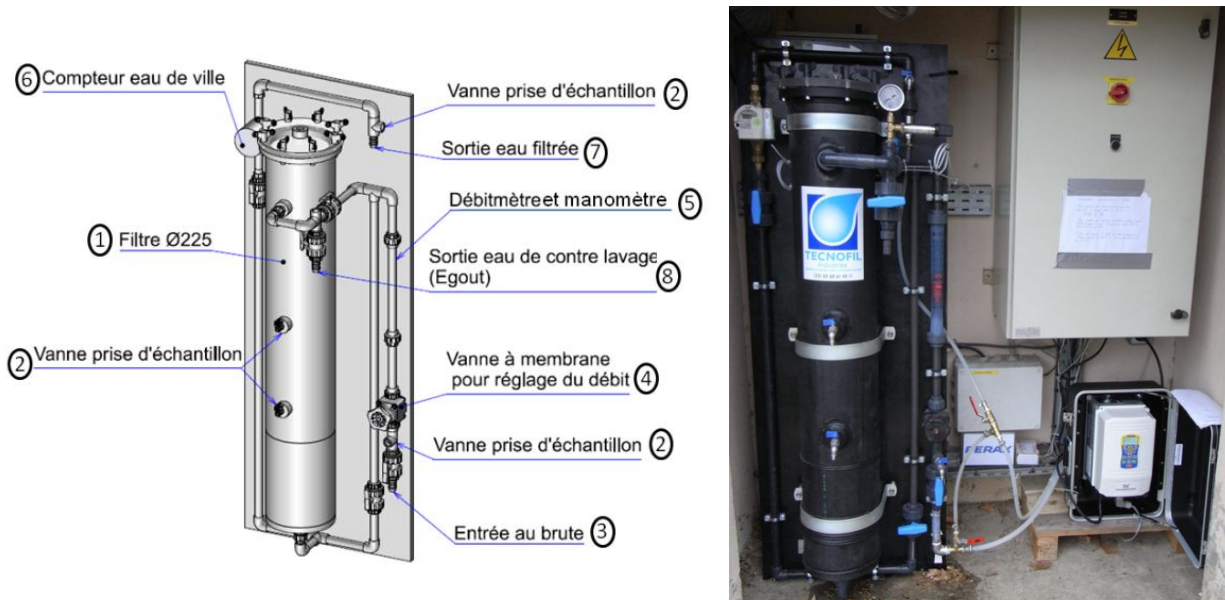


Figure II-25 : Pilote installé sur le site du forage de Bir Hakeim à Perpignan : colonne contenant les charbons actifs (1), vanne de prélèvement (2), entrée de l'eau de la nappe phréatique (3), vanne à membrane (4), débitmètre et manomètre (5), compteur d'eau (6) et sortie de l'eau (7). Un jeu de vannes 2 voies permet un contre lavage avec une sortie d'eau (8).

La colonne a été remplie avec des charbons actifs Aquacarb sur une hauteur de 1,10 m, ce qui correspond à une masse de 15,6 kg, et de masse volumique apparente de 450 kg.m^{-3} . Les adsorbants ont été utilisés sans aucune préparation spécifique (dégazage, tamisage) comme ils le seront dans un procédé à échelle 1. Le diamètre de ces particules de charbons actifs est compris entre 1 et 2 mm. La bride en PMMA (un polymère) est fixée par des vis papillon qui écrasent un joint torique en EPDM (un élastomère) pour assurer l'étanchéité de la colonne. Le couvercle du filtre est équipé d'une vanne manuelle pour purger l'air (voire figure II-26). Cette purge est utilisée pour retirer l'air résiduel en haut du filtre lors de la mise en route et des arrêts/démarrages de la pompe.

Toutes les colonnes traitant l'eau potable sont équipées d'un plancher horizontal sur lesquels sont fixés des crépines indépendantes. Le montage standard est de 50 crépines au m^2 . Ces dispositifs évitent de perdre les adsorbants. Plusieurs modèles existent. Les crépines utilisées sont en polypropylène agréée Agrément Contact Sanitaire (figure II-26). Elles possèdent des fentes de largeur de 0,25 mm et peuvent supporter un débit de $1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ avec des pertes de charge négligeables. Ces crépines permettent également un lavage en contre-courant avec un fort débit d'eau.



Colonne avec diffuseur au centre



Colonne fermée



Crépines vissées sur le fond de la colonne



Purge

Figure II-26 : Intérieur de la colonne et fermeture équipée de vis papillons, crépines sur le fond de la colonne et purge sur le couvercle

La pompe du forage déjà en place ne peut pas délivrer de débit dans la gamme recherchée entre 0 et 1 m³.h⁻¹. Une nouvelle pompe convenant aux conditions souhaitées a été installée. La tête de forage (voire sur la figure II-24) a été levée grâce à un camion équipé d'une grue. La nouvelle pompe a été placée à 15 m de profondeur, sous le niveau piézométrique. Il s'agit d'une pompe immergée Grundfos MP1. Elle est conçue spécialement pour le prélèvement d'échantillons à des fins d'analyses dans des forages. Elle est construite en matériaux inertes qui ne contaminent pas le liquide pompé. Sa gamme de fonctionnements se situe entre 0 et 2 m³.h⁻¹ pour des températures de liquide comprises entre 1°C et 35°C.

Le débit est réglé avec le convertisseur de fréquence de la pompe (figure II-27). Le débit est ensuite ajusté avec la vanne à membrane (figure II-25) et le débitmètre donne une lecture instantanée du débit (figure II-27). Un relevé automatique du volume passé dans la colonne est pris par un compteur d'eau (figure II-27). La pression est mesurée par un manomètre (figure II-27). Chaque jour, la valeur moyenne, maximale et minimale de la pression ainsi que le volume sont relevés. Une perturbation de la pression indique un dysfonctionnement de la colonne voire un arrêt du système.



Manomètre



Compteur d'eau



Convertisseur de fréquence de la pompe



Débitmètre

Figure II-27 : Détail des éléments pour la mesure et la régulation du débit du pilote

Les caractéristiques du pilote et les conditions opératoires sont listées dans le tableau II-16.

Hauteur de média	1,10 m
Média utilisé	Aquacarb (charbons actifs en grain)
Diamètre	0,20 m
Section	0,031 m ²
Volume du lit de charbons actifs	0,035 m ³
Masse de charbons actifs	16 kg
Débit	0,43 m ³ .h ⁻¹
Vitesse superficielle	14 m.h ⁻¹
EBCT	5 mn

Tableau II-16 : Caractéristiques et conditions opératoires du pilote

II.4.1.4. Méthode d'échantillonnage

Les prélèvements sont effectués en entrée, à mi-hauteur et en sortie de la colonne. Ces échantillons ont été prélevés régulièrement toutes les unes à deux semaines tout au long de l'expérience. Chaque prélèvement est dupliqué avec deux flacons de 40 ml.

La méthode d'analyse utilisée pour ces échantillons respecte la norme NF EN ISO 15680. Cette norme spécifie une méthode générale de dosage des COV dans l'eau par dégazage et piégeage suivis d'une chromatographie en phase gazeuse. L'ISO 15680 peut être appliquée à l'eau potable, à l'eau souterraine, à l'eau de surface, à l'eau de mer et aux eaux résiduaires diluées.

Le laboratoire CNRS-PROMES n'étant pas habilité à suivre la norme NF EN ISO 15680, les prélèvements sont envoyés au Centre d'Analyses Environnementales (CAE). Le CAE est le pôle d'expertise analytique de Veolia en France. Chaque prélèvement (soit deux flacons) est envoyé par transporteur dans une glacière au CAE. Les analyses sont effectuées avec une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les composés dosés sont listés dans le tableau II-17.

Sous-produits de désinfection (trihalogénométhane)	Composés organohalogénés volatils (COHV)
Bromoforme	1,1,1 Trichloroéthane
Chloroforme	1,1 Dichloroéthylène
Dibromochlorométhane	1,1 Dichloroéthane
Bromodichlorométhane	1,2 Dichloroéthane
	1,2 Dichloroéthylène cis
	1,2 Dichloroéthylène trans
	Dichlorométhane
	Tétrachloroéthylène
	Tétrachlorure de carbone
	Trichloroéthylène
	1,1,2 Trichlorotrifluoroéthane

Tableau II-17 : Composés dosés dans les échantillons prélevés

II.4.2. Résultats expérimentaux

Le pilote a fonctionné pendant 155 jours. Un contre lavage a été réalisé au 113^{ème} jour pour évaluer ses impacts sur la séparation du procédé. Ce contre lavage a duré 15 mn avec une vitesse environ deux fois plus élevée qu'en fonctionnement normal (29 m.h⁻¹), soit un débit d'environ 0,9 m³.h⁻¹, ce qui est typiquement dans la gamme des valeurs utilisées dans les procédés à échelle 1.

Les analyses ont révélé la présence de trois composés dans les eaux souterraines. Les composés dosés sont le TCE, le PCE et le cis-dichloroéthylène (DCE). Ce dernier est également un COV, comme le TCE et le PCE. La formule brute du DCE est C₂H₂Cl₂. La somme de ces trois molécules et leur répartition en entrée est reportée sur les figures II-28. La concentration totale moyenne relevée en entrée est de 50 µg.l⁻¹. Le polluant majoritaire est le PCE avec environ 70% de la concentration totale d'entrée.

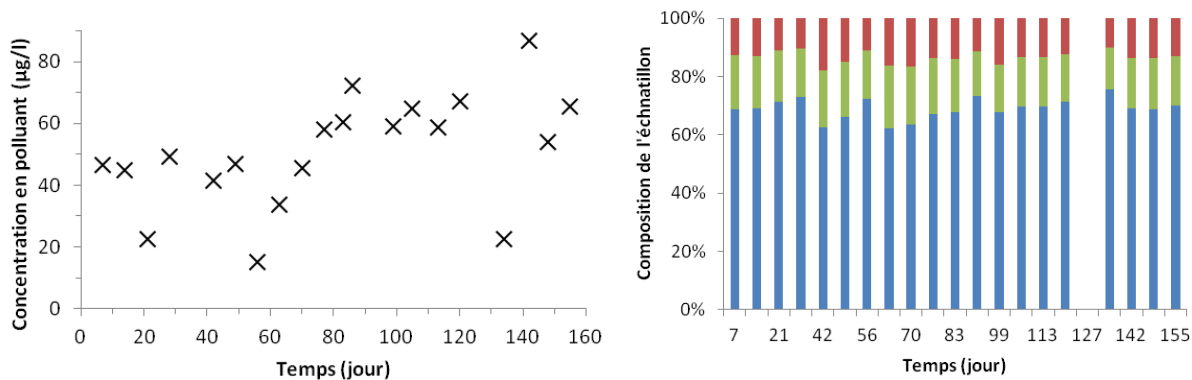


Figure II-28 : Concentration totale et composition de l'eau souterraine à l'entrée du pilote : DCE (■), TCE (■) et PCE (■)

Les courbes de percée de la somme de ces trois molécules ont été réalisées à différentes longueurs de colonnes soit 0,5 m, 0,8 m et 1,1 m. Elles sont reportées sur les figures II-29. La répartition des trois COV dans la concentration totale aux trois longueurs de colonne est donnée par les figures II-30. Notons qu'aucun polluant n'a été mesuré en sortie de colonne en début d'expérience. Il est intéressant de remarquer que le DCE perce en premier, suivi du PCE et enfin du TCE. Les mesures effectuées après le contre lavage (113 jours) indiquent, comme attendu, une perturbation du front de polluant. Le contre lavage a modifié la répartition des carbones activés dans la colonne. Une partie des adsorbants peu chargés en polluants situés à la sortie a pu se retrouver à l'entrée après le contre lavage. Ce changement implique une capacité de stockage plus importante en début de colonne. La concentration en sortie se stabilise après un contre lavage. Ce résultat est d'autant plus marqué que la longueur de colonne est faible.

Les eaux du contre lavage ont été analysées. Elles contiennent une concentration de $2,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ en PCE, de $1,8 \mu\text{g.l}^{-1}$ en TCE et de $11 \mu\text{g.l}^{-1}$ en DCE. Cette mesure permet d'évaluer le niveau de la toxicité des eaux de contre lavage. Le DCE n'a pas de limite fixée par la loi. La somme du TCE et du PCE dans les eaux de lavage est de $4,3 \mu\text{g.l}^{-1}$, en dessous de la valeur limite ($10 \mu\text{g.l}^{-1}$). Les eaux de contre lavage doivent être dépolluées si elles sont au-dessus du seuil. En revanche, si elles sont conformes, elles sont rejetées aux égouts ou recyclées pour l'irrigation des espaces verts, cette dernière option sera le cas pour l'installation industrielle.

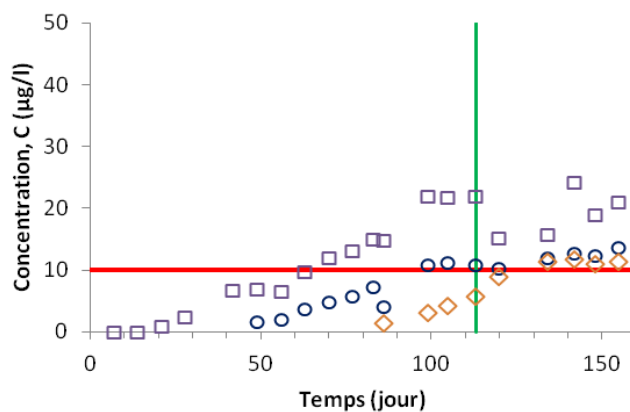


Figure II-29 : Courbes de percée, données expérimentales à 0,5 m (□), 0,8 m (○) et à 1,1 m (◇), contre lavage (|) et limite de 10 µg.l⁻¹ fixée par la loi (—)

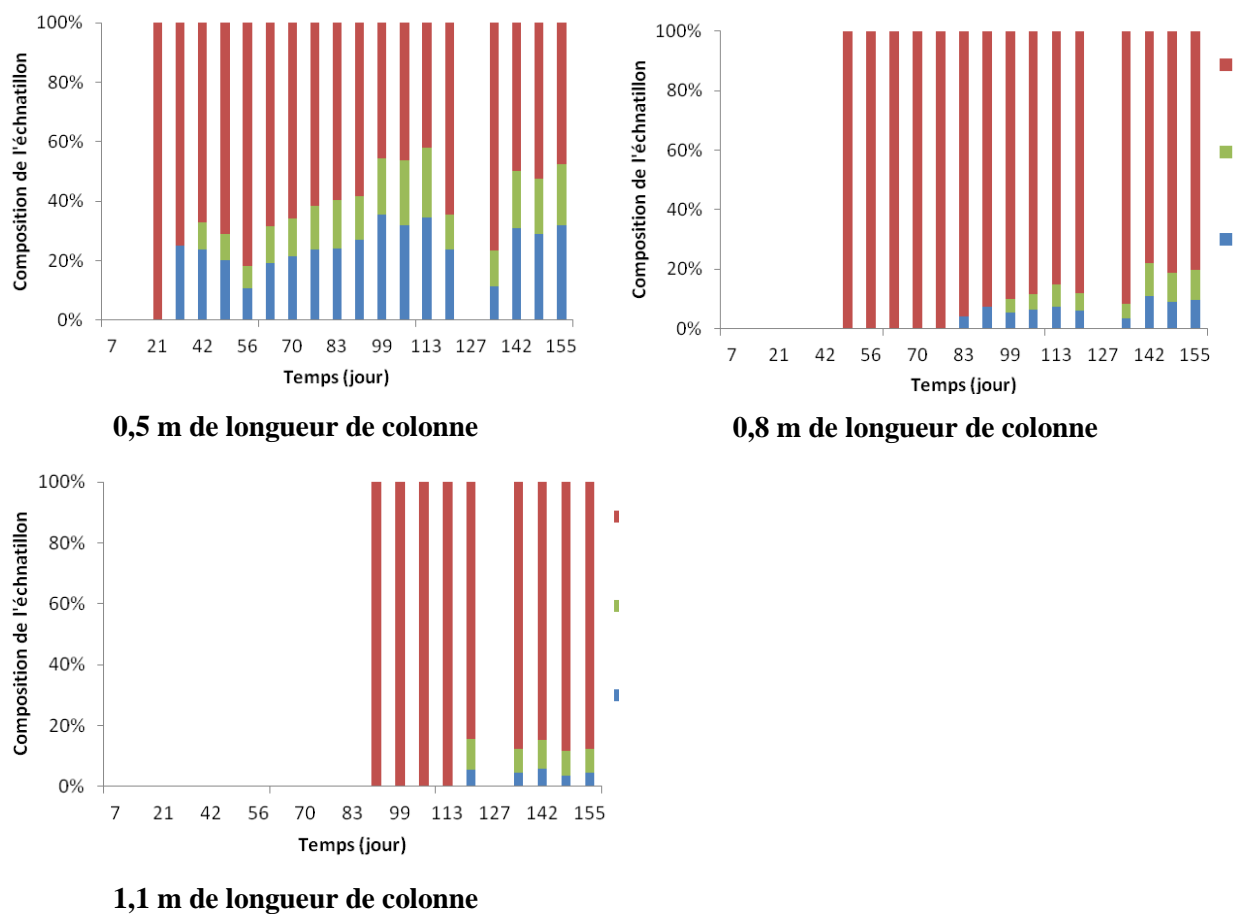


Figure II-30 : Composition des analyses effectuées durant le fonctionnement du pilote : DCE (■), TCE (■) et PCE (■)

II.4.3. Simulations

Pour simuler le fonctionnement du pilote, le même modèle développé sur les colonnes de laboratoire et validé sous différentes conditions opératoires a été appliqué. Les constantes et le coefficient de transfert de matière de $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$, identifié en laboratoire, ont été utilisés et sont rappelés dans le tableau II-18.

Pour la simulation, une concentration moyenne en entrée de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ entièrement constituée de PCE a été considérée. Cette concentration moyenne est en fait constituée de PCE (70%), de DCE et de TCE. La quantité de polluant adsorbée intervient dans les bilans de matière en phase liquide et adsorbée (II-20 et II-21). Elle est de 17 mg.g^{-1} à la concentration d'équilibre de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. Elle a été évaluée à partir de l'isotherme réalisée avec le PCE et des charbons actifs de granulométries de 1 à 2 mm. Cette isotherme a été mesurée avec l'eau du forage à une température de 25°C . Notons que la température de l'eau du forage mesurée se situe entre 15 et 17°C . Ainsi, pour définir la quantité adsorbée, l'isotherme de 1 à 2 mm a été corrigée proportionnellement à l'écart entre les isothermes de 112 à $200 \mu\text{m}$ mesurées à des températures de 25°C et 10°C .

Coefficient de transfert de matière	6.10^{-7} s^{-1}
Concentration d'entrée	$50 \mu\text{g.l}^{-1}$
Quantité adsorbée à l'équilibre	17 mg.g^{-1}
Porosité du lit	0,4
Vitesse superficielle	$13,7 \text{ m.h}^{-1}$
Longueur du lit	1,10 m

Tableau II-18 : Variables utilisées dans la simulation du pilote

Les courbes de simulation obtenues sont reportées sur la figure II-31. Des déviations, en particulier avec la plus courte longueur de colonne, sont observées. Elles sont probablement dues aux arrêts provoqués par des problèmes techniques ayant eu lieu durant l'expérience. Ces problèmes techniques, inhérents à toute installation industrielle, ont duré jusqu'à 6 jours. Le temps reporté sur les figures correspond au temps de fonctionnement effectif hors arrêt. Les simulations jusqu'au contre lavage (113 jours) représentent de façon satisfaisante les données expérimentales.

Le modèle développé ici ne permet pas de prendre en compte le contre lavage. L'écart entre les données expérimentales et les simulations est significatif pour les plus courtes longueurs de colonnes (0,5 et 0,8 m) après le contre lavage. Malgré tout, les simulations proposent une représentation relativement fidèle de l'évolution de la concentration au cours du temps en sortie de colonne. La modélisation est suffisamment robuste pour s'appliquer au fonctionnement de ce pilote en situation réelle.

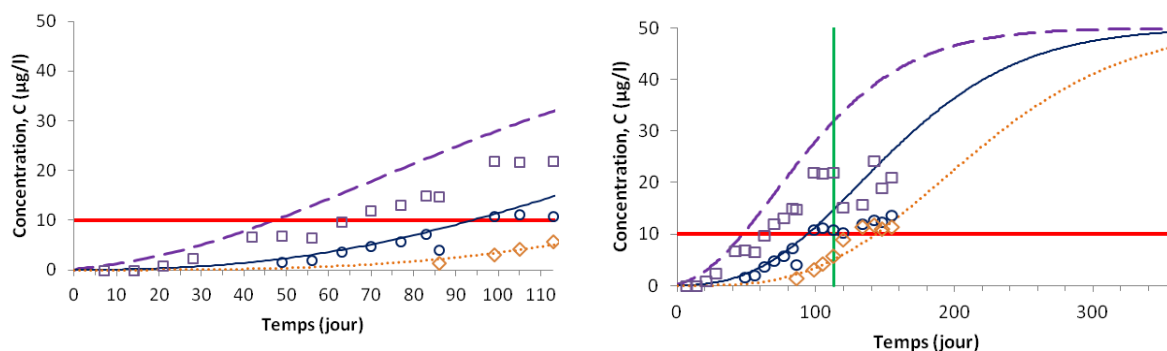


Figure II-31 : Courbes de percée, données expérimentales à 0,5 m (□), 0,8 m (○) et à 1,1 m (◇) et concentrations simulées avec $k=6.10^7 \text{ s}^{-1}$ à 0,5 m (---), 0,8 m (—) et à 1,1 m (···), contre lavage (|) et limite de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ fixée par la loi (—)

Les performances du pilote sont évaluées avec un objectif de traitement de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ et avec la longueur totale de la colonne (1,10 m). Le temps de fonctionnement est d'environ 130 jours pour un volume total dépollué de $1\,300 \text{ m}^3$ et un taux d'usage de $12 \text{ g}_{\text{CA}}.\text{m}^{-3}$. Le taux d'usage est inférieur à celui obtenu en laboratoire. Cette différence est certainement due à l'objectif de traitement en laboratoire qui a été pris avec $C/C_0=5\%$ alors qu'il correspond à 10% dans les conditions du pilote.

II.4.4. Performances du procédé industriel à échelle 1

Le procédé industriel mis en place par Veolia a été dimensionné pour répondre aux contraintes de débit à traiter et de génie civil énoncées précédemment. Il a été validé avec un arrêté préfectoral début 2015 (Annexe IV). L'installation sur site doit démarrer à l'automne 2015 pour une fin des travaux prévue pour début 2016. Trois colonnes, dont les caractéristiques unitaires sont détaillées dans le tableau II-19, sont prévues. L'eau souterraine s'écoulera de manière descendante. Compte tenu de la hauteur d'environ 4,5 m de l'unité de traitement, le bâtiment devra être semi-enterré pour être en adéquation avec les conditions architecturales du site, à savoir ne pas excéder une hauteur de 2 m. L'emprise au sol sera d'environ de 120 m^2 ($8 \text{ m} \times 15 \text{ m}$). Cette installation est représentée sur la figure II-32.

Nombre de colonnes	3
Diamètre unitaire des filtres	2,30 m
Vitesse superficielle	$8,66 \text{ m.h}^{-1}$
Hauteur de média	1,73 m
Hauteur expansion 40 %	0,69 m
Hauteur totale	4,00 m
Matériau d'adsorption/filtration	Charbons actifs en grain (diamètre particule : 1 à 2 mm)
Matière	Acier revêtu résine époxy agréé eau potable
Equipement intérieur	Plancher filtrant en acier équipé de crépines ($50 \text{ crépines.m}^{-2}$)

Tableau II-19 : Caractéristiques du procédé de dépollution avec 3 filtres en série

Au fur et à mesure de l'écoulement descendant de l'eau dans les colonnes, les particules en suspension contenues dans l'eau brute vont provoquer le colmatage progressif du média filtrant. Des lavages à contre-courant du filtre seront appliqués. Cette opération sera initiée soit sur pertes de charge, soit sur comptabilisation des volumes, soit sur demande de l'opérateur. Compte tenu des caractéristiques physico-chimiques de l'eau brute du forage Bir Hakeim, un contre lavage sera effectué toutes les 2 semaines. Les eaux de lavage seront collectées dans une bache tampon enterrée à côté du bâtiment d'exploitation. Elle pourra contenir 50 m³.

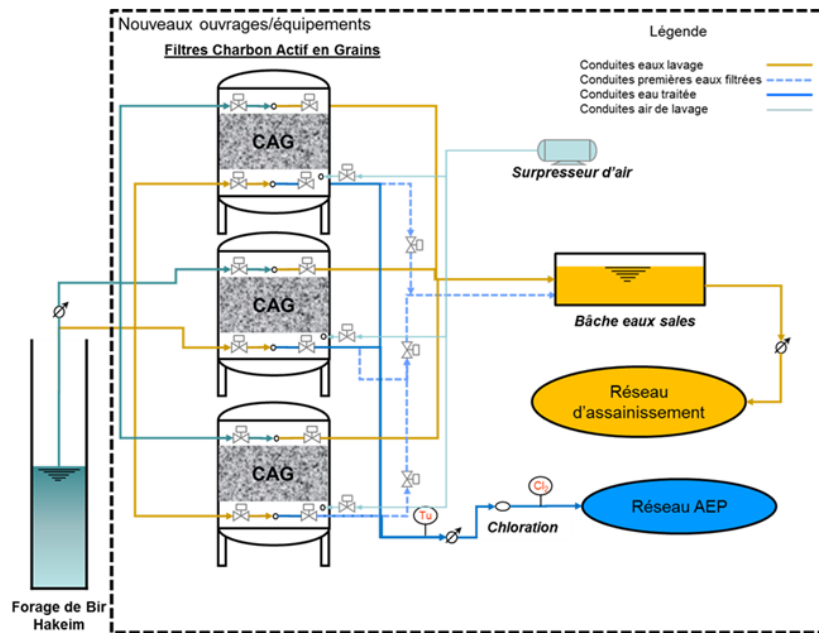


Figure II-32 : Schéma de l'installation au square Bir Hakeim

Le modèle validé sur le pilote a servi à estimer les performances de ce procédé. La simulation est réalisée sur une seule des trois colonnes installées au square Bir Hakeim. Le résultat de cette simulation est reporté sur la figure II-33. La valeur seuil de traitement de 10 µg.l⁻¹ est atteinte au bout de 250 jours. Un volume décontaminé de 216 000 m³ et un taux d'usage de 15 g_{CA}.m⁻³ seront atteints. Le volume décontaminé sur l'ensemble du procédé est trois fois plus élevé et atteint 648 000 m³.

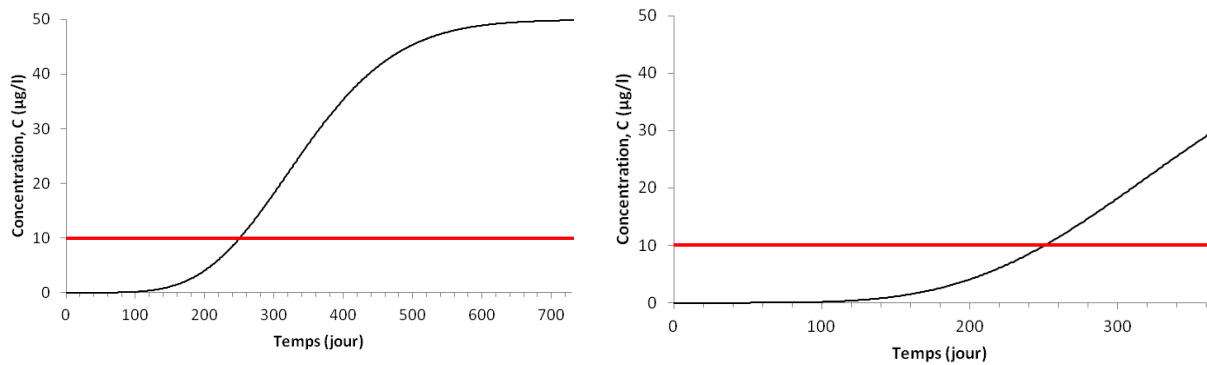


Figure II-33 : Courbe de percée simulée d'une colonne de 1,73 m avec une vitesse de 8,66 m.h⁻¹ et avec $k=6.10^{-7} s^{-1}$ (—) et limite de 10 µg.l⁻¹ fixée par la loi (—)

II.4.5. Conclusion intermédiaire

L'intérêt de développer un pilote à l'échelle préindustrielle a été d'obtenir des données réelles et de valider le modèle.

Les contraintes liées aux conditions de fonctionnement réelles sont de différents ordres. La concentration en entrée n'est pas mono composé et est fluctuante. De plus, les MON sont présentes, elles aussi en concentration fluctuante. Il faut également prendre en compte le contre lavage qui perturbe le front de polluant dans la colonne. Malgré ces éléments, les résultats sont satisfaisants. Le modèle semble suffisamment robuste pour être représentatif du fonctionnement du pilote en conditions réelles d'exploitation. Cette démarche a permis de proposer un dimensionnement de la future installation sur le site et d'en prévoir les performances.

Ce pilote était destiné à tester à plus petite échelle un procédé industriel. Il est tout de même intéressant de remarquer qu'il pourrait approvisionner un hameau en eau potable. La consommation en eau est d'environ 150 litres par jour et par personne. A raison d'environ 10 m³.jour⁻¹, une soixantaine de personnes pourrait être approvisionnées pendant environ 130 jours avec un tel procédé.

Conclusion

La dépollution a été étudiée avec la séparation par adsorption des contaminants sur des charbons actifs. Les recherches menées en laboratoire sur ce procédé se sont appuyées sur le cas concret d'une nappe phréatique polluée majoritairement au PCE. Les niveaux de concentration sont faibles, de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans cette eau souterraine, et sont typiques de ceux rencontrés dans les eaux souterraines contaminées au PCE. L'intérêt de cette étude dépasse donc la dépollution de cette nappe phréatique précise.

Dans un premier temps, un dispositif original a été conçu pour mesurer les capacités d'adsorption avec la contrainte liée à la volatilité du PCE. Les isothermes de cinq charbons actifs ont été obtenues. Le modèle de Langmuir a été retenu comme le plus représentatif des données expérimentales. L'adsorbant avec la plus forte capacité aux faibles concentrations a été sélectionné pour la suite des expériences. La présence de matières organiques a deux effets néfastes sur l'adsorption. Premièrement, elle entre en compétition avec la molécule cible. Deuxièmement, elles obstruent certains pores et une partie du réseau poreux devient inaccessible au PCE. Ce dernier phénomène est d'autant plus marqué que la granulométrie est grande. L'influence des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption a ainsi été montrée. Ces essais mettent en évidence l'intérêt de se positionner au plus près des conditions réelles pour se confronter aux problématiques techniques rencontrées sur le terrain.

L'objectif final de ce chapitre a été de décrire et de dimensionner un procédé de séparation industriel. Pour cela, des colonnes en lit fixe fonctionnant en parallèle ont été testées en laboratoire. Les paramètres clés que sont la vitesse et la granulométrie ont été étudiés. Un modèle mathématique reposant sur un bilan de matière en phase liquide et adsorbée a été utilisé pour décrire les cinétiques d'adsorption et établir les profils de concentration dans une colonne. L'exploitation de ce modèle nécessite de connaître la quantité adsorbée à l'équilibre, établie avec les isothermes, et le coefficient de transfert de matière k , à identifier. Les simulations sont en accord avec les résultats expérimentaux et sont bien représentatives du fonctionnement des colonnes sous différentes conditions opératoires.

Les résultats ont mis en évidence l'importance de la vitesse. La vitesse est déterminante pour les performances du procédé : plus elle est élevée, plus le temps de fonctionnement est court avec un volume décontaminé faible et une mauvaise utilisation des adsorbants.

Les expériences sur la granulométrie ont montré l'influence de cette variable. La séparation est plus efficace lorsque les particules les plus fines sont employées. Cependant, les contraintes liées aux pertes de charge sont réhibitoires pour utiliser les poudres dans une colonne à lit fixe.

Afin de vérifier la fiabilité de la modélisation issue d'expérimentations en laboratoire, un pilote à l'échelle préindustrielle a été installé. Les conditions opératoires correspondent à celles imposées au futur procédé de séparation industriel. La dépollution d'eau souterraine a été réalisée avec succès. La validation du modèle a permis d'obtenir un dimensionnement optimal de colonnes en lit fixe à échelle 1. Le temps de fonctionnement prévu est de 250 jours avec un volume décontaminé d'environ 650 000 m³ et taux d'usage de 15 g_{CA}.m⁻³. Ces colonnes seront installées courant 2016 sur le site du forage étudié.

CHAPITRE III - REGENERATION DES CHARBONS ACTIFS ET MINERALISATION DU POLLUANT

Introduction

La filière de traitement d'eaux souterraines polluées comprend une première étape essentielle de séparation du polluant sur des charbons actifs. Cette étape, décrite dans le chapitre 2, a été réalisée avec succès mais elle conduit au transfert du contaminant de la phase liquide vers la phase adsorbée. La régénération des adsorbants chargés en polluant, de plus en plus couramment envisagée [103, 163], permet de réduire le coût financier et énergétique associé à tout procédé de séparation par adsorption. Cette opération évite en effet l'acquisition systématique de nouveaux charbons actifs, et l'enfouissement ou l'incinération des adsorbants chargés en molécules toxiques [164]. La technique la plus utilisée aujourd'hui pour réutiliser les charbons actifs est la régénération thermique [90, 99]. Ce procédé mature de régénération consiste à appliquer une température élevée aux adsorbants pour faire désorber les polluants. Il est toutefois à noter que les températures appliquées sont très élevées (supérieures à 700°C) et impliquent donc une consommation d'énergie primaire qui n'est pas négligeable. En outre, les polluants désorbés ne sont pas minéralisés [54].

Dans un objectif de développement durable, la finalité d'une filière de traitement doit être de permettre une destruction du polluant, une réutilisation complète ou partielle de l'adsorbant sans pour autant accroître de manière excessive le coût énergétique. L'objectif développé dans cette partie est de s'appuyer sur le procédé de régénération thermique en proposant une alternative environnementale et attractive économiquement basée sur l'utilisation de l'énergie solaire. Cette option est tout à fait réaliste en tenant compte du fait que des températures de plusieurs centaines de degrés sont en accord avec l'utilisation du rayonnement solaire sous réserve d'opérer une étape préalable de concentration de ce rayonnement. Elle est également favorisée par le caractère volatil du PCE, susceptible de limiter le niveau de température nécessaire pour assurer un processus de désorption efficace. Ce chapitre débute ainsi par la présentation du matériel et des méthodes employés dans la régénération thermique des charbons actifs chargés en PCE. Des essais en série sont tout d'abord effectués dans un montage classique utilisant un four électrique pour étudier les conditions opératoires requises. Ces dernières se déclinent notamment en termes de niveau de températures, mais aussi de validation de deux types de fonctionnement en régénération ouverte et en boucle fermée.

L'influence de la température de régénération sur la restauration de la capacité d'adsorption est ainsi évaluée. La quantité adsorbée sur les charbons actifs est aussi testée. Des analyses effectuées sur les charbons actifs sont présentées pour expliquer les évolutions de la capacité d'adsorption au

cours des cycles de régénération. Sur la base des conditions opératoires précédemment établies, une régénération par voie solaire est finalement menée via l'utilisation d'un montage expérimental spécifiquement dédié. La comparaison entre une régénération classique et solaire permettra d'évaluer la faisabilité de cette technique.

Afin de compléter le cycle de traitement, la dégradation de la solution de distillat obtenue au cours de la régénération doit être effectuée. Le recours à l'énergie solaire est à nouveau possible avec le procédé de photocatalyse hétérogène. Ce procédé doit mener à la minéralisation des contaminants. Celui-ci repose sur l'utilisation des rayonnements UV, présent dans le spectre solaire, pour produire des espèces radicalaires extrêmement réactives. Le principe d'une minéralisation de différentes solutions de PCE, correspondant à la plage de concentrations obtenues dans le distillat, sera testé pour finaliser cette étude.

III.1. Identification des conditions opératoires de régénération

Lorsque la concentration en sortie d'une colonne d'adsorption atteint le maximum autorisé, il faut soit changer les charbons actifs soit les régénérer. Un des moyens les moins coûteux et les plus efficaces de traiter les adsorbants est la régénération thermique sous atmosphère contrôlée [105, 165, 166]. La régénération des charbons actifs se fait entre 700 et 900°C dans l'industrie, sous atmosphère inerte et/ou oxydante [89, 167]. Cependant, cette gamme de températures est une donnée générale, quel que soit le polluant. Le cas étudié ici est un COV fortement volatil. Cette étude se propose de montrer que la température de désorption à atteindre est très probablement bien en dessous des valeurs habituelles. Il s'agit de définir la gamme de températures de fonctionnement d'une telle opération. Avec des températures de régénération suffisamment basses, l'objectif d'une régénération par voie thermique solaire sera une alternative réalisable.

III.1.1. Matériel et méthode

III.1.1.1. Charbons actifs et solutions de PCE

Le carbone activé utilisé, Aquacarb fourni par Chemviron, a été précédemment retenu pour les essais sur colonnes. Les caractéristiques et la préparation de ces charbons actifs ont été décrites en détail dans le chapitre 2 (II.2.1). Il est rappelé ici succinctement les principales informations. La structure d'Aquacarb est majoritairement microporeuse et la matière première est de la noix de coco. Les grains broyés ont une granulométrie de 112 à 200 µm. Les poudres de charbons actifs subissent

finalement un traitement thermique (230°C) sous basse pression (50 µmHg) pour éliminer les molécules adsorbées et avoir un matériau de référence identique pour toutes les opérations.

Les expériences sont réalisées avec des solutions mères concentrées en PCE. Ces solutions sont produites à partir d'eaux souterraines prélevées au square Bir Hakeim (Perpignan). Le détail de leur préparation est donné dans le chapitre 2. La saturation des charbons actifs en PCE est effectuée dans le banc d'isotherme.

III.1.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La détermination de la gamme de températures de désorption est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique d'analyse mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. L'intérêt est de mettre en évidence le phénomène de désorption et d'identifier une gamme de températures efficaces.

La thermo-balance SETSYS Evolution 1750 fournie par SETERAM Instrumentation est utilisée. Il s'agit d'une balance de haute précision (10^{-4} mg) avec programmation/régulation de consigne de température. L'atmosphère est contrôlée : air ou inerte, balayage ou enceinte close. Les consignes de température sont programmées avant le début d'une expérience. Pour cette étude, la rampe utilisée pendant tous les tests est de $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La thermo-balance mesure simultanément le flux de chaleur et la masse.

Un balayage d'azote assure une atmosphère inerte durant toute l'expérience. L'atmosphère d'azote et l'absence d'oxygène créent les conditions pour ne pas dégrader les charbons actifs. Le balayage permet de se placer dans les conditions idéales et maîtrisées en ayant une atmosphère avec une pression partielle en PCE nulle. Les adsorbants utilisés dans les tests d'ATG sont tous issus de la même isotherme.

III.1.1.3. Dispositif pour la régénération des charbons actifs

L'étude de l'influence de la régénération sur la capacité d'adsorption est menée avec la réalisation de cycles d'adsorption/régénération. La partie adsorption est réalisée avec le banc d'isotherme (cf chapitre 2). Un montage original a été conçu pour la partie régénération. Le principe est d'appliquer un traitement thermique à des poudres de charbons actifs pendant une durée définie sous un balayage de gaz inerte. Le montage peut fonctionner selon deux modes : ouvert ou fermé. Ce montage est présenté sur la figure III-1. Le traitement thermique est assuré par un four (Fig. III-1 (1)) ou directement à partir d'énergie solaire comme cela sera détaillé dans la partie 3 de ce chapitre. Quel que soit le dispositif effectuant le traitement thermique, le reste du montage est identique.

La voie A représentée sur la figure III-1 est le fonctionnement en système ouvert : l'azote en sortie du four est rejeté dans l'atmosphère. Le four utilisé est un four tubulaire Nabertherm R120/1000/12 (1). Sa puissance de 6 kW permet d'atteindre une température de 1 200°C. Le tube en céramique dans lequel est placé l'échantillon à chauffer a un diamètre interne de 0,10 m et une longueur de 1,4 m. La longueur de tube utile où la température est constante et conforme à celle affichée par le régulateur est de 0,33 m. L'échantillon de charbon actif de 0,5 g est donc placé au centre du tube.

Une bouteille d'azote (3) est reliée à un débitmètre avec vanne de régulation (4) qui délivre un débit de 400 ml.min⁻¹. Les conditions de balayage sous atmosphère inerte sont en accord avec la littérature [165, 168, 169]. Une cellule frittée de 60 µm de porosité contenant les adsorbants est introduite dans un compartiment (2) permettant le passage du gaz. Des connexions et tubes inox (Swagelok) assurent l'étanchéité du montage. Les thermocouples situés à l'entrée (T1) et à la sortie (T2) du four permettent de mesurer la température du gaz. Un thermocouple en contact direct avec les charbons actifs (T3) indique la température réelle à laquelle les adsorbants sont soumis. Un autre thermocouple positionné hors du compartiment contenant les charbons actifs (T4) est placé à la surface du tube en céramique et donne la température appliquée au montage.

Le dispositif peut également être utilisé en système fermé (voie B). La voie B est positionnée entre la sortie et l'entrée du four pour assurer la recirculation d'azote en circuit fermé. Avant le début du chauffage, le compartiment contenant les charbons actifs est placé dans le circuit. Trois balayages d'azote successifs sont préalablement réalisés grâce au jeu de deux vannes 3 voies pour s'assurer que tout le circuit soit sous atmosphère inerte. Ensuite, les vannes 3 voies sont positionnées pour que le montage A+B soit une boucle fermée. La pompe Escap 28L28 fournie par Portescap (7) assure la circulation de l'azote dans ce système fermé. Le débit est de 120 ml.min⁻¹. Un échangeur simple (5) sert à refroidir le gaz pour condenser les polluants désorbés. Ce condenseur est composé d'une longueur de tube (1,75 m) enroulée et placée dans un bain à 10°C. Le thermocouple (T5) mesure la température du bain. Un manomètre est placé dans le circuit (4) pour mesurer un changement de pression.

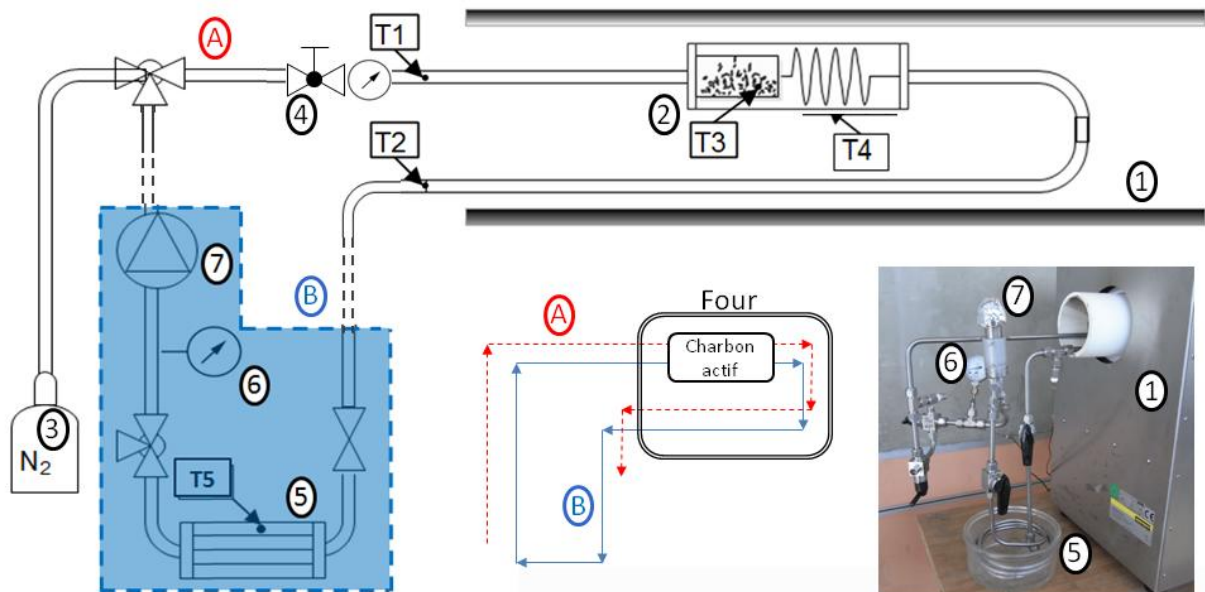


Figure III-1 : Régénération dans un four tubulaire (1) de charbons actifs contenus dans un compartiment (2) sous balayage d'azote (3) régulé avec un débitmètre avec vanne de pression (4) selon deux voies : (A) système ouvert (- -) et (B) système fermé (—) avec bain de glace (5), manomètre (6) et pompe de circulation (7) ; thermocouples (T1, T2, T3, T4 et T5)

La consigne de température des montages A et A+B est identique. Ce programme est une montée en température de 2 h, puis un palier de 20 h et enfin un arrêt du chauffage. Lorsque la consigne atteint la température de palier, une courte phase transitoire est observée avant que la stabilité en température soit obtenue. Des essais préliminaires ont permis d'effectuer les calages nécessaires pour s'assurer que la température de consigne (T3) souhaitée, considérée comme température de régénération, est bien obtenue.

L'exemple des relevés de températures pour une consigne de 200°C est reporté sur la figure III-2. Obtenir une valeur proche de 200°C au sein des charbons actifs (T3) demande une consigne du four (T4) de 230°C. Cette température de consigne (T4) est atteinte après une période de transition marquant une montée jusqu'à 295°C et puis une stabilisation à 230°C. La température des carbonnes activés suit la même tendance avec l'atteinte d'un maximum à 230°C et une stabilisation à 190°C. L'écart entre la température de consigne et la température des charbons actifs est limité à 10°C. Cet écart est retrouvé sur l'ensemble des températures de régénération testées.

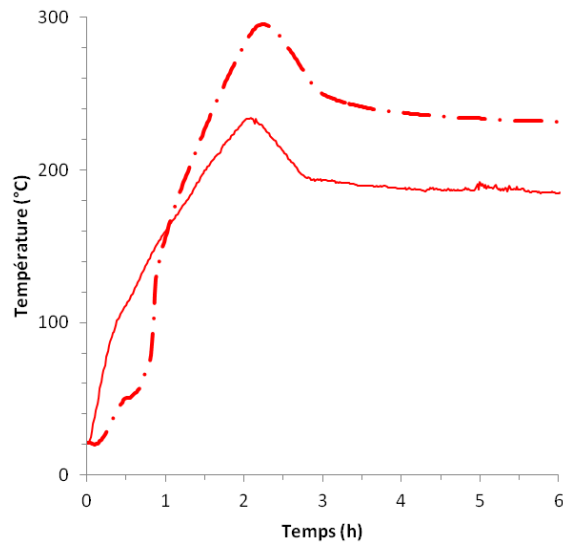


Figure III-2 : Mesures des températures (T4) dans le four tubulaire (· -) et (T3) en contact direct avec les charbons activés (-) pour une consigne de 200°C

III.1.1.4. Méthode pour réaliser les cycles de régénération

Pour étudier la régénération de charbons actifs chargés en PCE, il faut tester la capacité d'adsorption avant et après un cycle de traitement. La démarche consiste à successivement saturer les adsorbants en polluant puis à les régénérer. La variation de la capacité d'adsorption des carbones actifs permet de qualifier l'efficacité ou le rendement du procédé de régénération.

La méthode utilisée pour réaliser plusieurs cycles successifs de régénération est illustrée sur la figure III-3. L'échantillon de charbons actifs testé est d'environ 0,5 g. Il est placé dans la cellule frittée qui permet le passage de liquide et de gaz sans perte d'adsorbant. Cette cellule est placée dans le banc d'isotherme. Les carbones actifs sont chargés en polluant au cours d'une première phase d'adsorption. Cette phase d'adsorption est réalisée selon la procédure établie dans le chapitre 2 (II.2.2). Une première isotherme est ainsi établie pour définir la capacité des charbons actifs. Les adsorbants sont ensuite régénérés. Pour ce faire, la cellule contenant les carbones actifs est placée dans le dispositif de régénération (montage A ou A+B). Les charbons actifs sont soumis à un traitement thermique pendant 20 h sous atmosphère inerte, c'est la première régénération. Ensuite, l'échantillon est à nouveau exposé au polluant avec la réalisation d'une deuxième isotherme qui vient clore le premier cycle.

Une régénération correspond à un traitement thermique ; un cycle correspond à deux isothermes et un traitement thermique. Les charbons actifs sont successivement chargés en polluant et régénérés pour effectuer autant de cycles et de régénérations que souhaités.

Il est intéressant de remarquer qu'avec cette méthode la cellule frittée contenant les carbones activés est déplacée du banc d'isotherme au four et du four au banc d'isotherme sans manipulation de l'adsorbant. Il est ainsi assuré de travailler à masse constante.

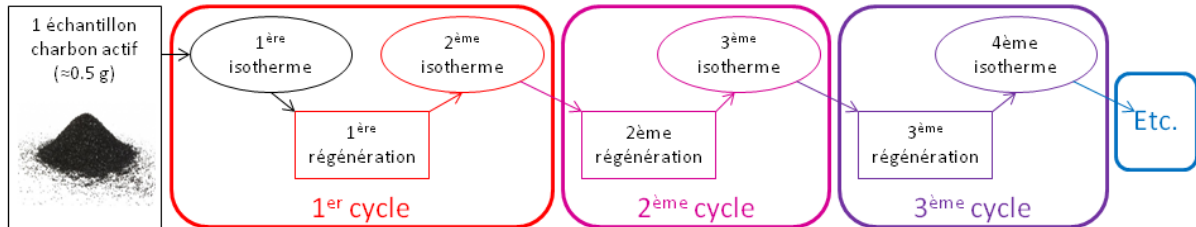


Figure III-3 : Méthode employée dans les régénérations cycliques d'un même échantillon de charbons actifs

Le taux de régénération représente le rapport de la quantité adsorbée du charbon actif régénéré *n* fois sur la quantité adsorbée du charbon actif originel à une concentration d'équilibre donnée (équation III-1). Il sert d'indicateur de l'efficacité de ces cycles de régénération. Il peut également être appelé rendement ou performance du procédé de régénération.

$$\text{taux de régénération} = \frac{q_{n \text{ régénération}}}{q_{\text{originel}}} \times 100\% \quad (\text{III-1})$$

Avec $q_{n \text{ régénération}}$ quantité adsorbée du charbon actif régénéré *n* fois à une concentration d'équilibre donnée (mg.g^{-1})

q_{originel} quantité adsorbée du charbon actif originel à une concentration d'équilibre donnée (mg.g^{-1})

III.1.2. Détermination de la plage de températures de régénération

Les tests préliminaires effectués par ATG doivent permettre de déterminer une gamme de températures dans laquelle les charbons actifs sont désorbés et donc régénérés. Cette gamme est propre à un couple adsorbant/adsorbat donné. La borne inférieure est la température en dessous de laquelle la désorption est négligeable. La borne supérieure est la température au-delà de laquelle le phénomène de désorption devient indépendant de la température.

Le premier essai d'ATG est reporté sur la figure III-4. Il est fait avec un carbone chargé en PCE auquel a été appliqué des paliers de températures successifs de 50°C, 100°C, 200°C, 300°C et 400°C de 4 h chacun. Un dernier palier à 900°C a été imposé.

L'évolution de la masse à ces différents paliers de températures est nette. La première perte de masse rapide à 50°C est probablement due à l'évaporation de liquide (eau) dans le charbon. Puis, à

chaque palier de température de 100°C jusqu'à 400°C, le profil de la perte de masse se stabilise. La stabilisation de la masse à partir de 400°C indique que tous les composés (eau et PCE) sont désorbés.

Le dernier palier à 900°C permet de s'assurer que tout est désorbé. Il n'y a pas d'évolution de la masse entre une température de 400°C et de 900°C. Ceci indique qu'une température supérieure à 400°C ne permet pas d'obtenir de meilleurs résultats (quantité désorbée) que ceux obtenus à 400°C. Le phénomène de désorption se produit a priori entre 100 et 400°C et sur une durée de 20 h.

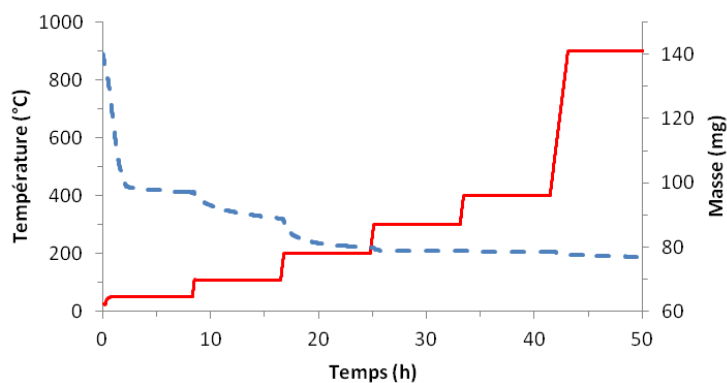


Figure III-4 : Evolution de la température (—) et de la masse de charbons actifs (- -) en fonction du temps

Les expériences suivantes consistent à appliquer une consigne de température de 100°C, 200°C, 300°C et 400°C sur une durée de 40 h. A la fin de ce premier traitement, une deuxième consigne à 1 000°C est imposée. Elle doit permettre de détecter une perte de masse révélatrice d'une désorption incomplète au premier palier. Ces tests sont reportés sur la figure III-5. Toutes ces désorptions ont été obtenues à partir d'un même lot de charbons actifs chargés en PCE. La masse de PCE et d'eau adsorbée est donc supposée être la même pour tous les échantillons testés.

La masse se stabilise très vite pour les températures de 200°C, 300°C et 400°C. Le dernier palier à 1 000°C confirme que les carbones activés ont été totalement désorbés lors du premier palier. En revanche, pour un traitement à 100°C, la masse de carbone activé n'est pas stabilisée après 40 h de traitement. Une deuxième perte de masse est observée au palier à 1 000°C. Ce résultat indique que la désorption n'est pas complète à 100°C.

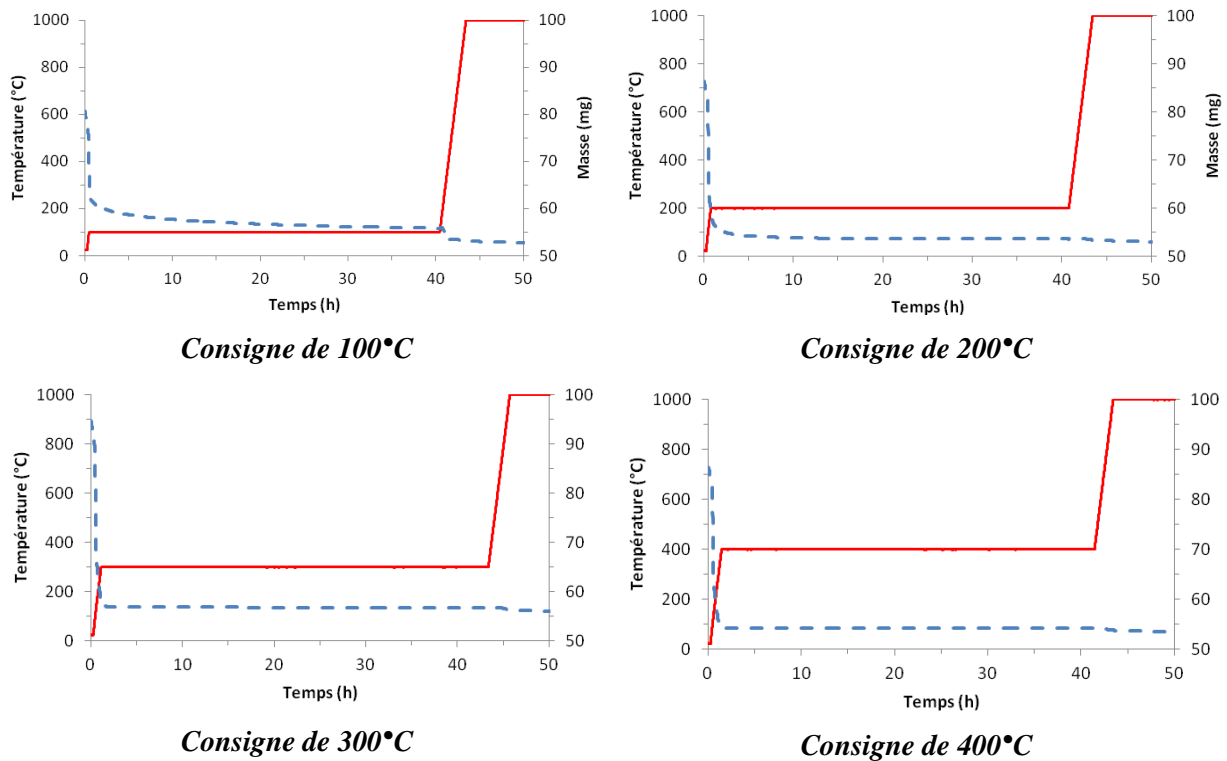


Figure III-5 : Evolution de la température (—) et de la masse de charbons actifs (- -) en fonction du temps pour des consignes de températures de 100°C à 400°C et un dernier palier à 1 000°C

Les premières heures sont déterminantes dans la variation de la perte de masse. Le flux de chaleur et la perte de masse sur les deux premières heures sont reportés sur la figure III-6 pour être comparés. Ces évolutions sont représentées pour des charbons actifs exposés à des solutions de PCE puis chauffés à 200°C, 300°C et 400°C. Les résultats d'adsorbants n'ayant été en contact qu'avec de l'eau puis chauffés à 300°C sont également reportés sur la figure.

Plusieurs points d'intérêts sont à relever. Concernant les adsorbants chargés en PCE, l'évolution de la masse atteint beaucoup plus rapidement une asymptote à 300°C et à 400°C. A 200°C, la pente devient faible après 1h30. Pour des températures supérieures à 200°C, la perte de masse est négligeable après 2 h (entre 1 et 4%). En revanche, les charbons actifs chargés en eau montrent une stabilisation de la masse dès 30 mn. Dans tous les cas, après 20 h, il n'est observé aucune variation de masse. La désorption est réalisée en grande partie après 2 h et elle est complètement terminée après 20 h. Le profil du flux de chaleur au départ indique un phénomène endothermique pour toutes les expériences qui traduit l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon.

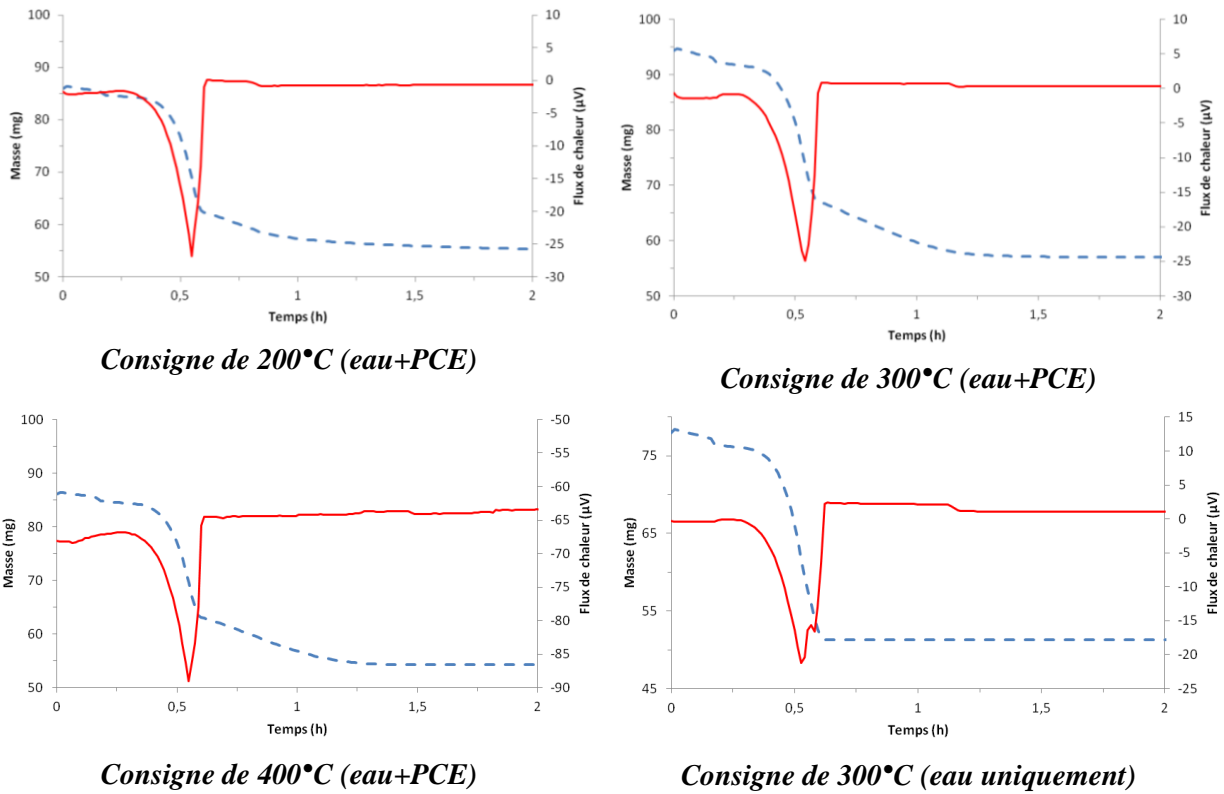


Figure III-6 : Evolution du flux de chaleur(—) et de la masse de charbons actifs (- -) les deux premières heures avec des paliers de températures de 200°C à 400°C pour des charbons actifs exposés à une solution de PCE et à de l'eau uniquement

On peut distinguer deux droites pour décrire l'évolution de la masse des charbons actifs chargés en PCE. En revanche, une seule droite est visible lorsque les adsorbants n'ont été exposés qu'à de l'eau. Ces observations semblent montrer que la première droite serait essentiellement due à la perte de l'eau et la seconde à celle du PCE. La figure III-7 illustre ce propos avec l'expérience à 300°C et un charbon actif exposé au PCE.

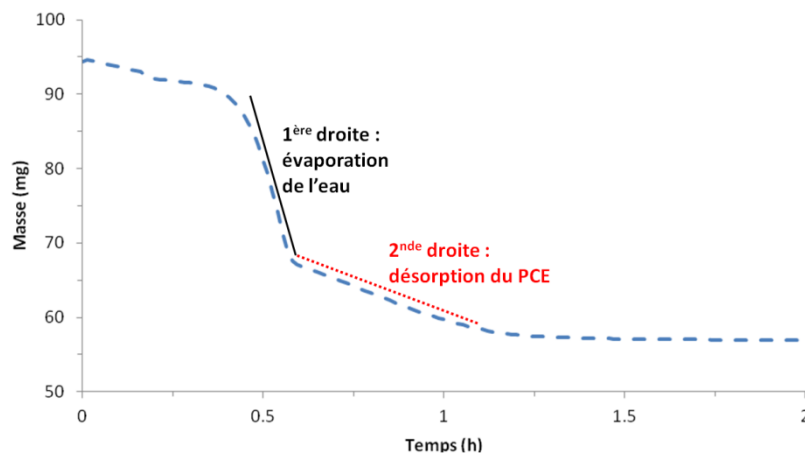


Figure III-7 : Evolution de la masse de charbons actifs (- -) les deux premières heures avec un palier de températures à 300°C pour des charbons actifs exposés à une solution de PCE et représentation de la 1^{ère} droite (—) et de la 2^{nde} droite (••)

Ces tests ont permis de définir une gamme de travail. Il ressort qu'une température seuil de 100°C a été mise en évidence en dessous de laquelle la désorption n'est que partielle. Les essais à plus forte température mettent tous en évidence la possibilité de désorber complètement le polluant. Il ne semble pas y avoir d'intérêt particulier à appliquer des températures supérieures à 400°C. Le processus de désorption a lieu, à partir de 200°C, majoritairement au cours des deux premières heures. Une durée de 20 h est très largement suffisante pour que la désorption soit terminée et totale. Cette durée de 20 h est retenue pour la suite des expériences.

Les conditions requises pour la désorption se situent entre une température minimale comprise entre 100°C et 200°C et une température maximale de 400°C. Cette gamme de températures est cohérente avec la littérature. En effet, une étude rapportée par Sontheimer et al. [79] a consisté à régénérer des charbons activés chargés en TCE et en PCE sous un balayage d'argon. Une thermo-balance couplée à un spectromètre de masse a permis d'analyser les concentrations des substances désorbées sur une plage de températures de 30 à 370°C. Il ressort que le TCE a été désorbé entre 100°C et 270°C. Le PCE a lui été désorbé entre 140°C et 340°C.

III.2. Influence des conditions opératoires

Les tests préliminaires ont permis d'identifier une température minimale de désorption qui se situe entre 100 et 200°C pour le seuil bas. Ces expériences ont mis en évidence un phénomène de désorption. Mais elles ne démontrent pas de manière formelle la capacité des charbons actifs à adsorber à nouveau après régénération. Or l'application finale recherchée est de régénérer la capacité d'adsorption. Pour cela, elles doivent être testées après chaque régénération.

Une comparaison est tout d'abord effectuée entre un cycle de régénération en système fermé, qui serait l'application finale d'un point de vue industriel, et en système ouvert, dont la mise en place est la plus facile. Ensuite, une plage de températures de 130°C à 400°C est testée pour étudier l'influence de ce paramètre sur le taux de régénération. Enfin, l'effet de la concentration en PCE est étudié. Des analyses sur les charbons actifs pour expliquer l'évolution de la capacité d'adsorption au cours des cycles viennent clore cette partie.

III.2.1. Fonctionnement en système fermé/ouvert

Le système ouvert est un balayage d'azote durant le traitement thermique qui entraîne le PCE désorbé dans l'atmosphère. C'est le procédé le plus favorable pour la désorption puisque la pression partielle de PCE entourant les adsorbants est toujours nulle. Cependant, pour une application industrielle, le polluant doit être séparé et confiné pour être traité. Il est donc nécessaire de réaliser la régénération en système fermé. L'objectif est de comparer la capacité d'adsorption suivant le montage de régénération utilisé. Pour cela, deux séries d'expériences ont été effectuées : un cycle de régénération en système ouvert (montage A, figure III-1) et un cycle en système fermé (montage A+B).

Les deux montages de régénération sont testés à 400°C. Dans le système fermé (montage A+B), la moyenne de la température dans le bain est maintenue à 10°C. Les températures moyennes du gaz en système fermé sont de 24°C en entrée (T1) du four et de 42°C en sortie (T2). Ces valeurs diminuent à 19°C (T1) et 23°C (T2) en système ouvert. La pompe utilisée dans le montage A+B assure la recirculation du gaz inerte afin que le ciel gazeux soit homogène et que les molécules désorbées ne s'accumulent pas au-dessus du carbone activé.

Les isothermes obtenues à la suite des essais en circulation fermée et ouverte sont présentées sur la figure III-8. Le graphique sur l'ensemble des concentrations donne un aperçu global du comportement du couple adsorbant/adsorbat. Le zoom sur les faibles concentrations montre les isothermes dans une zone particulièrement intéressante et pertinente dans l'application étudiée ici.

Les premières isothermes des deux séries sont représentées par des carrés rouges sur les deux graphiques. Les différences observées sont attribuées à l'hétérogénéité du prélèvement des échantillons de charbons actifs et des prélèvements des eaux souterraines. En effet, la concentration en matières organiques diffère d'un prélèvement à un autre. De plus, l'échantillonnage des carbones activés testés dans chaque expérience a été préparé au fur et à mesure. Pour comparer l'évolution de la capacité d'adsorption d'un même échantillon de charbons actifs en s'affranchissant de ces variations, un même prélèvement d'eau est utilisé pour l'ensemble des isothermes issues d'une série de régénération. La composition, en particulier les MON et donc le COT, est stable sur l'ensemble des isothermes issues des cycles pour une série de régénération donnée.

L'évolution des deux séries d'isothermes est proche. Les secondes isothermes, obtenues après la régénération à 400°C, semblent suivre la même évolution, en particulier aux plus faibles concentrations. Pour comparer l'évolution avant et après régénération, le taux de régénération est utilisé. Il indique directement l'évolution de la capacité d'adsorption après un cycle de régénération. C'est le rapport de la quantité adsorbée à un cycle donné sur la quantité adsorbée d'origine à une concentration d'équilibre fixée (défini par l'équation (III-1)). La construction de l'ensemble de l'isotherme après chaque régénération permet d'avoir une gamme étendue de concentrations

d'équilibre. Le taux de régénération de référence est défini à une concentration de $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Ce choix est fait pour deux raisons. Premièrement, cette valeur est inférieure à 2 mg.l^{-1} et se situe donc dans la zone d'intérêt pour une pollution au PCE des eaux souterraines. Deuxièmement, les premiers points expérimentaux des isothermes sont inférieurs à $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Ceci permet de calculer le taux de régénération dans une gamme où des résultats expérimentaux sont mesurés et de ne pas s'appuyer uniquement sur les simulations. Le cycle "0" correspond à la première isotherme, le taux de régénération associé est toujours de "1". Le taux de régénération est du même ordre de grandeur en circuit ouvert et fermé, respectivement de 78% et de 82%. Ces taux sont très proches et c'est donc un résultat comparable qui est obtenu pour une régénération réalisée en système ouvert et fermé.

La pression partielle de PCE présent dans le ciel gazeux du montage A+B se situe à des valeurs de l'ordre de 0,01 à 0,03 bar correspondant respectivement aux pressions de vapeur saturante du PCE à 10°C et à 25°C . Elle n'affecte donc pas significativement la qualité de la régénération.

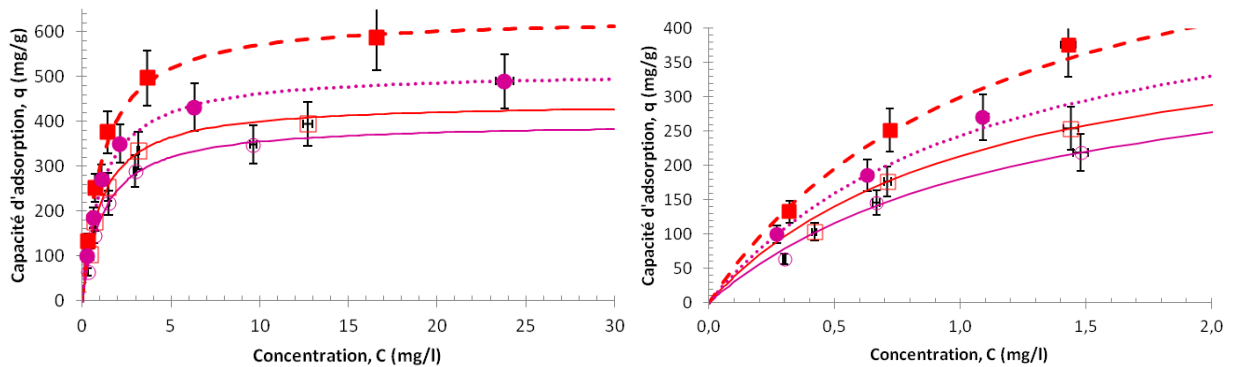


Figure III-8 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb ($112\text{-}200 \mu\text{m}$) à 25°C sur 1 cycle de régénération à 400°C en circulation fermée : 1^{ère} isotherme (\square) et 2^{ème} isotherme (\circ) avec simulation de Langmuir (—) et en circuit ouvert : 1^{ère} isotherme (\blacksquare) et 2^{ème} isotherme (\bullet) avec simulation de Langmuir (- -)

Les simulations des isothermes expérimentales sont réalisées avec le modèle de Langmuir. L'identification des différents paramètres qui interviennent dans la formulation de Langmuir est effectuée par la minimisation du critère des moindres carrés (voire équation II-11). Les coefficients de Langmuir b et les quantités adsorbées maximales q_m sont listés dans le tableau III-1.

	Fermé (A+B)	Ouvert (A)
1 ^{ère} isotherme	$q_m=443 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,935 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=635 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,892 \text{ l.mg}^{-1}$
2 ^{ème} isotherme	$q_m=398 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,826 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=532 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=1,36 \text{ l.mg}^{-1}$

Tableau III-1 : Coefficients de Langmuir b et quantités adsorbées maximales q_m utilisés dans le modèle de Langmuir pour les régénérations à 400°C

Pour la suite des études menées sur l'influence des conditions opératoires sur le taux de régénération, le système ouvert a été utilisé pour des raisons techniques en raison de sa mise en place relativement simple en comparaison du système fermé. Il est évident que le processus de régénération tel que présenté n'a de sens au point de vue industriel qu'uniquement en circuit fermé.

III.2.2. Influence de la température de régénération et du nombre de cycles

La gamme de températures de régénération se situe entre plus de 100°C et 400°C. Pour étudier l'effet possible de ce paramètre sur la restauration de la capacité d'adsorption des charbons actifs, les températures de 130°C, 200°C, 300°C et 400°C ont été retenues. La température de 130°C a été choisie car elle est juste au-dessus de la température d'ébullition du PCE tout en étant assez éloignée de la température seuil de 100°C. L'ensemble de ces tests est réalisé avec une régénération en système ouvert (montage A). Le nombre de 4 cycles, soit 5 isothermes, est retenu pour obtenir une évolution significative de la capacité d'adsorption.

III.2.2.1. Résultats expérimentaux

Les successions des 4 cycles d'adsorption/régénération pour des températures de 130°C, 200°C, 300°C et 400°C ont conduit aux 5 isothermes présentées sur la figure III-9. Les différences entre les premières isothermes de chaque série sont attribuées, comme précédemment, à la variation de la concentration des MON et à l'hétérogénéité de l'échantillonnage des adsorbants. L'ensemble des isothermes réalisées à une température de régénération donnée est effectué avec le même prélèvement d'eau pour connaître l'évolution de la capacité d'adsorption en s'affranchissant des fluctuations des MON.

Pour un même carbone activé subissant plusieurs cycles de régénération, la capacité d'adsorption tend à diminuer. Cette tendance est clairement mise en évidence pour les températures de régénération de 300°C et 400°C. En revanche, les conclusions sont moins claires pour les plus faibles températures.

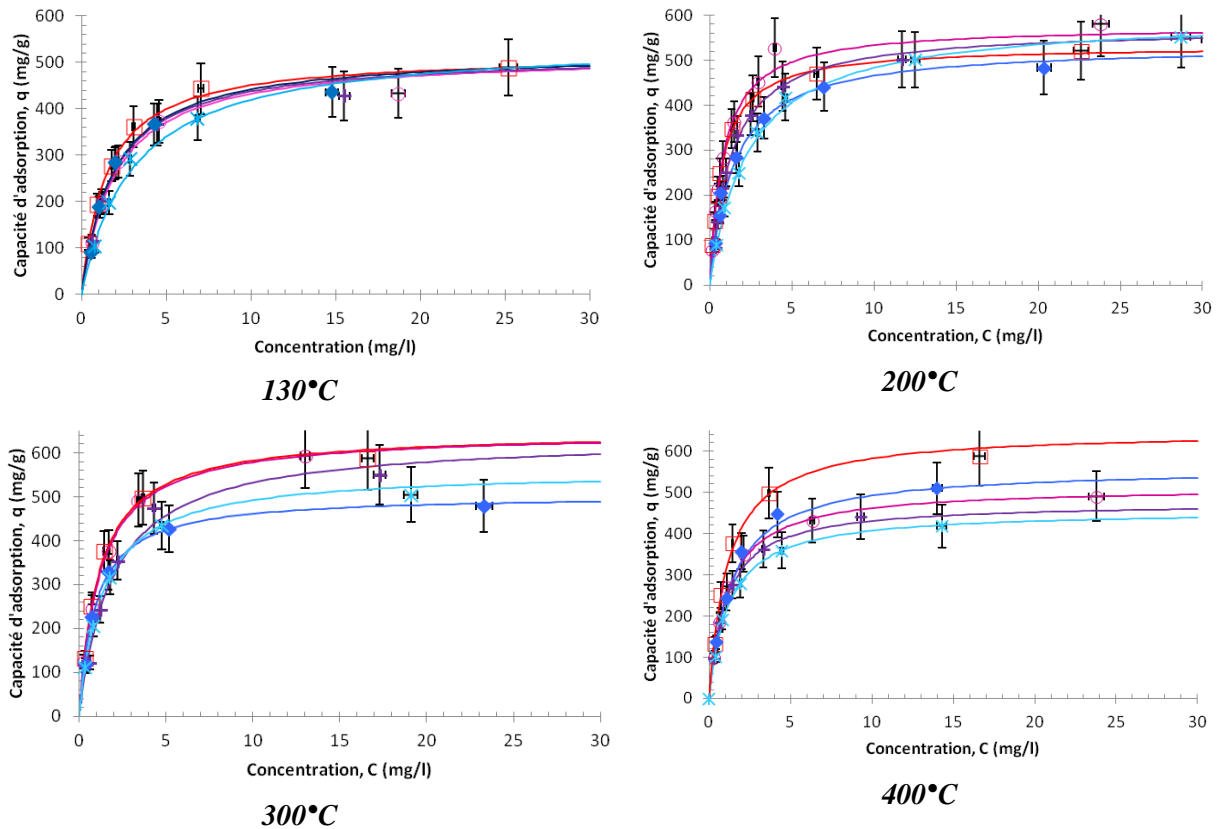


Figure III-9 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb (112-200 μm) à 25°C sur 4 cycles de régénération à 130°C, 200°C, 300°C et 400°C (système ouvert) : 1^{ère} isotherme (\square), 2^{ème} isotherme (\circ), 3^{ème} isotherme (+), 4^{ème} isotherme (\diamond) et 5^{ème} isotherme ($*$) avec simulation de Langmuir (—)

Les séries de 5 isothermes aux 4 températures de régénération testées sont montrées sur la figure III-10 pour les faibles concentrations. Dans cette zone, et ce quelle que soit la température, la capacité d'adsorption diminue avec les cycles de régénération. Cette diminution est plus ou moins marquée selon la température appliquée lors de la régénération. A titre d'illustration, la quantité adsorbée à la concentration de 0,5 mg.l⁻¹ et à la température de 200°C est de 215 mg.g⁻¹ pour la première isotherme et chute à 104 mg.g⁻¹ pour la cinquième isotherme.

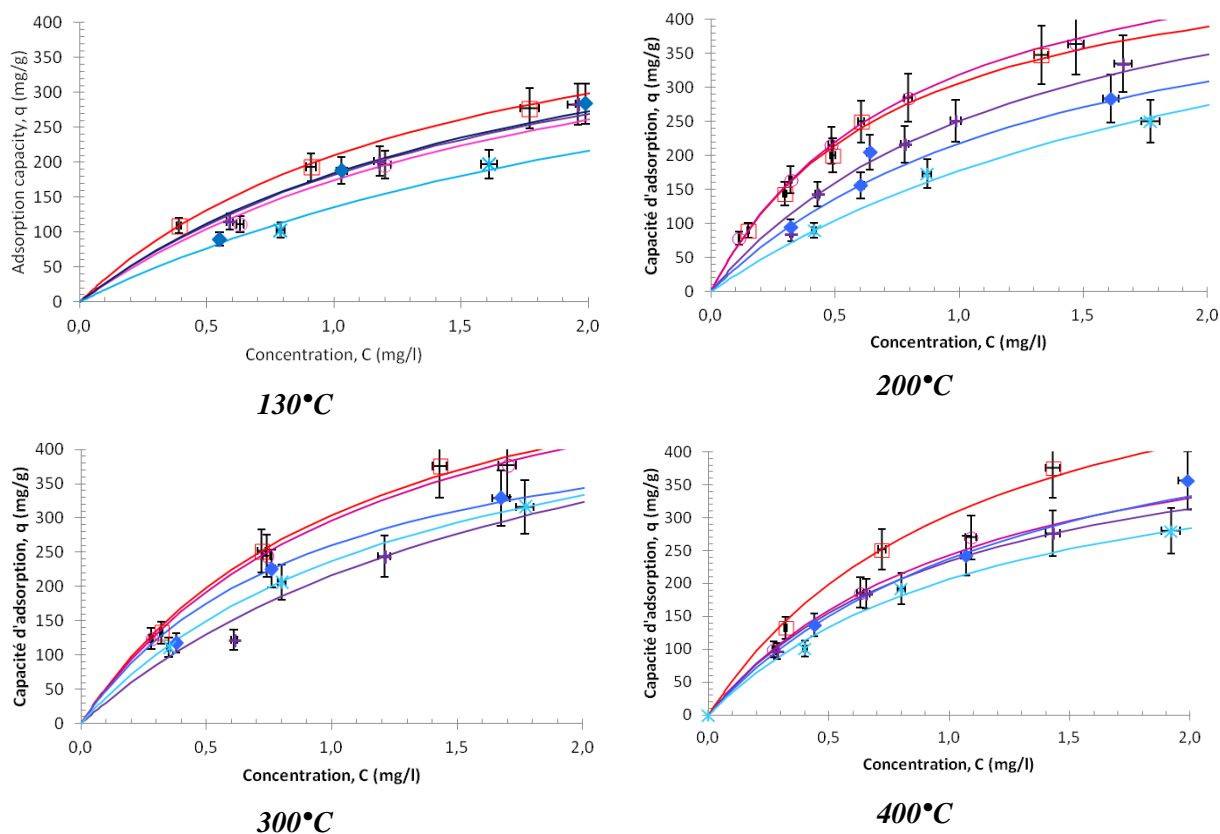


Figure III-10 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb (112-200 μm) à 25°C sur 4 cycles de régénération à 130°C, 200°C, 300°C et 400°C (système ouvert) : 1^{ère} isotherme (\square), 2^{ème} isotherme (\circ), 3^{ème} isotherme ($+$), 4^{ème} isotherme (\diamond) et 5^{ème} isotherme ($*$) avec simulation de Langmuir ($-$)

Les simulations de Langmuir pour les 5 isothermes aux différentes températures de régénération sont obtenues avec le modèle de Langmuir. Les coefficients de Langmuir b et les quantités adsorbées maximales q_m sont regroupés dans le tableau III-2.

	Température de régénération			
	130°C	200°C	300°C	400°C
1 ^{ère} isotherme	$q_m=517 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,683 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=532 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=1,36 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=648 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,885 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=635 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,892 \text{ l.mg}^{-1}$
2 ^{ème} isotherme	$q_m=518 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,507 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=576 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=1,24 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=647 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,847 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=532 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=1,36 \text{ l.mg}^{-1}$
3 ^{ème} isotherme	$q_m=518 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,543 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=572 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,779 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=635 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,516 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=744 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,759 \text{ l.mg}^{-1}$
4 ^{ème} isotherme	$q_m=523 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,545 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=533 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,690 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=504 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=1,07 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=513 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,903 \text{ l.mg}^{-1}$
5 ^{ème} isotherme	$q_m=547 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,329 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=598 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,422 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=559 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,736 \text{ l.mg}^{-1}$	$q_m=475 \text{ mg.g}^{-1}$ $b=0,969 \text{ l.mg}^{-1}$

Tableau III-2 : Coefficients de Langmuir b et quantités adsorbées maximales q_m utilisés dans le modèle de Langmuir

III.2.2.2. Taux de régénération

Les taux de régénération sont déduits des isothermes. Les résultats sont reportés sur la figure III-11. La tendance observée est une baisse du taux de régénération avec l'augmentation du nombre de cycles pour toutes les températures appliquées.

La moyenne des taux de régénération entre 130°C et 400°C est également reportée sur la figure III-11. Les incertitudes de cette moyenne sont reportées sur le graphique. Il est intéressant de remarquer que tous les points expérimentaux sont compris dans ces incertitudes. Cette observation confirme que la capacité d'adsorption est bien restaurée sur cette gamme de températures de manière analogue. La moyenne des taux de régénération évolue de manière linéaire. Cette droite, reportée sur la figure, possède un coefficient directeur de -0,1 (-). Il indique que, indépendamment de la température appliquée, le taux de régénération moyen est de 60% après 4 cycles. Si la tendance se poursuit avec plus de cycles, il faudrait environ 10 cycles pour que la capacité des adsorbants tende vers zéro.

La variation du taux de régénération au cours de cycles d'adsorption/régénération est également décrite dans la littérature. Par exemple, Moreno-Castilla et al. [105] ont effectué jusqu'à 7 cycles d'adsorption/régénération de carbones activés chargés de différentes molécules (phénol, aminophénol, crésol, nitrophénol) à 700°C sous atmosphère inerte (azote). Il ressort que les variations du taux de régénération varient fortement en fonction du polluant adsorbé : une diminution au début des cycles puis un palier avec le crésol (50% à la fin des cycles), une baisse constante pour le phénol et l'aminophénol (80%) et une diminution jusqu'à 0% au sixième cycle pour le nitrophénol. L'influence du couple adsorbat/adsorbant est donc particulièrement importante dans le taux de régénération obtenu après plusieurs cycles. Globalement, les pertes dépassent la moitié de la capacité d'adsorption après 5 cycles.

La température définie comme le seuil bas en dessous duquel l'adsorbant ne désorbe pas a été identifiée à 100°C. Il a été décidé de réaliser une expérience à 25°C pour vérifier le seuil bas de la gamme de températures. Le résultat est visible sur la figure III-11. Le taux de régénération est inférieur à 20% après le premier cycle et inférieur à 10% après le second cycle. Ces taux, très faibles, confirment la nécessité de travailler au-dessus de 100°C.

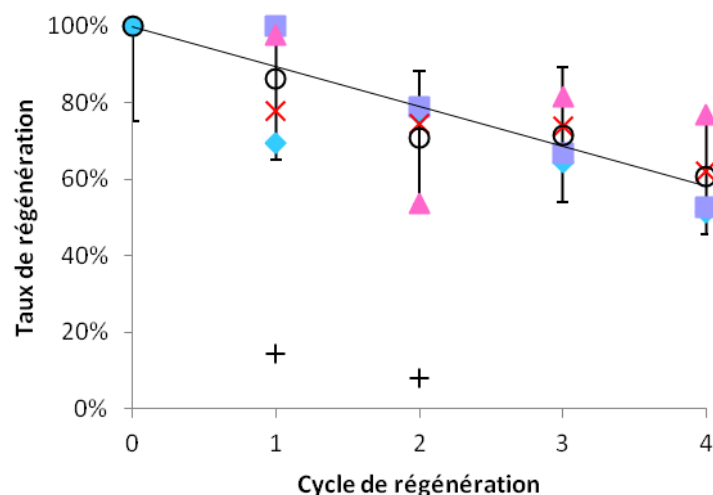


Figure III-11 : Taux de régénération en fonction du cycle de régénération pour des températures de 25°C (+), 130°C (◆), 200°C (■), 300°C (▲), 400°C (×) et moyenne des taux de régénération entre 130°C et 400°C (○) à une concentration d'équilibre de 0,5 mg.l⁻¹

Pour envisager l'utilisation de la voie thermique pour la régénération, l'évolution de la masse d'adsorbant est une donnée importante. En effet, la régénération thermique la plus fréquemment appliquée à une température élevée (de 700 à 1 000°C) sous atmosphère contrôlée induit de fortes pertes de masse. Deux étapes sont généralement utilisées, la première est une pyrolyse (sous atmosphère inerte) et la seconde est une étape oxydante (vapeur d'eau ou CO₂, gazéification contrôlée). Les polluants sont transférés en phase gazeuse, mais pas systématiquement dégradés. Le recours à une gazéification est très souvent privilégié pour carboniser les matières organiques non volatiles et les gazéifier. Elle possède cependant le désavantage de dégrader l'adsorbant. Il en résulte une fragilité dans la structure des carbones. La perte de masse à chaque cycle est estimée entre 10% et 15% qu'il faut remplacer par de nouveaux charbons actifs. Après 10 cycles réalisés dans l'industrie, les carbones activés ont été totalement remplacés [67, 85, 101].

Le suivi de la masse de charbon actif a donc été effectué. Après la cinquième isotherme, les adsorbants ont subi un dernier traitement thermique pour obtenir un total de 5 régénérations et déterminer leur perte en masse. Pour les 5 régénérations effectuées à 200°C, les résultats montrent que la perte est très faible (4%). Des résultats similaires ont été obtenus pour les températures de 130°C à 400°C. Il n'y a donc pas de perte significative de charbons actifs au cours des cycles de régénération.

Ce résultat implique également que la diminution constante du taux de régénération mesurée n'est pas due à une perte de matière par oxydation/combustion du charbon actif. Le procédé étudié ici engendre une baisse des performances de l'adsorbant mais ne le détruit pas.

III.2.3. Régénération de charbons actifs faiblement chargés en polluant

Afin de connaître l'influence de la quantité d'adsorbats sur le taux de régénération, des expériences sont réalisées avec une concentration d'équilibre de 1 mg.l^{-1} maximum. Les isothermes obtenues à faibles concentrations après chaque régénération appliquée successivement sont représentées sur la figure III-12. La température de régénération est de 400°C . Les isothermes sont établies sur le même principe que celui détaillé précédemment, mais seuls les deux premiers points d'isotherme sont réalisés. Notons que la concentration d'équilibre du deuxième point reste inférieure à 1 mg.l^{-1} . Ainsi, 9 isothermes issues de 8 régénérations sont établies pour définir la capacité de régénération des charbons actifs. Les résultats indiquent que les points des 9 isothermes se confondent. Il n'apparaît pas y avoir de variations significatives de la capacité d'adsorption lors des 8 régénérations effectuées.

Les bornes supérieures et inférieures de l'isotherme moyenne (simulation de Langmuir, établie au chapitre 2 (II.2.3.3)) obtenue avec des charbons actifs originaux (non régénérés) sont également représentées sur la figure III-12. Les résultats des 9 isothermes sont compris dans ces bornes. La capacité d'adsorption des charbons actifs régénérés varie peu et semble totalement restaurée sur 8 cycles.

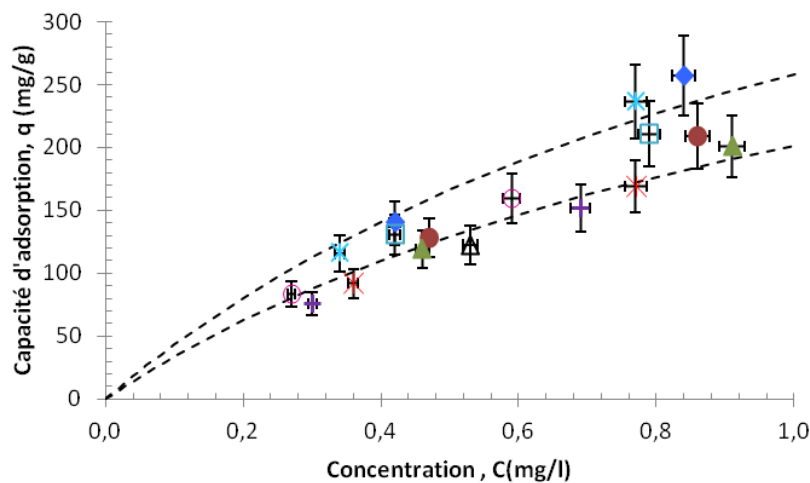


Figure III-12 : Isothermes avec 2 points avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb ($112\text{-}200 \mu\text{m}$) à 25°C sur 8 cycles de régénération à 400°C (système ouvert) : 1^{ère} isotherme (*), 2^{ème} isotherme (o), 3^{ème} isotherme (+), 4^{ème} isotherme (d), 5^{ème} isotherme (*), 6^{ème} isotherme (o), 7^{ème} isotherme (.), 8^{ème} isotherme (^) et 9^{ème} isotherme (A), et bornes supérieures et inférieures de l'isotherme moyenne avec des charbons actifs originaux (- -)

Le taux de régénération est représenté sur la figure III-13. Il se situe autour de 100% pour l'ensemble des cycles. Alors que les isothermes établies sur une large plage de concentrations montraient une diminution significative de la capacité d'adsorption au cours des régénérations, celles réalisées aux faibles concentrations ont une capacité stable. Le seul paramètre à varier entre ces deux

séries d'expériences est la quantité d'adsorbats constitués de PCE et de MON. Ces résultats seuls ne permettent pas de conclure sur l'origine de cette différence dans la restauration de la capacité d'adsorption.

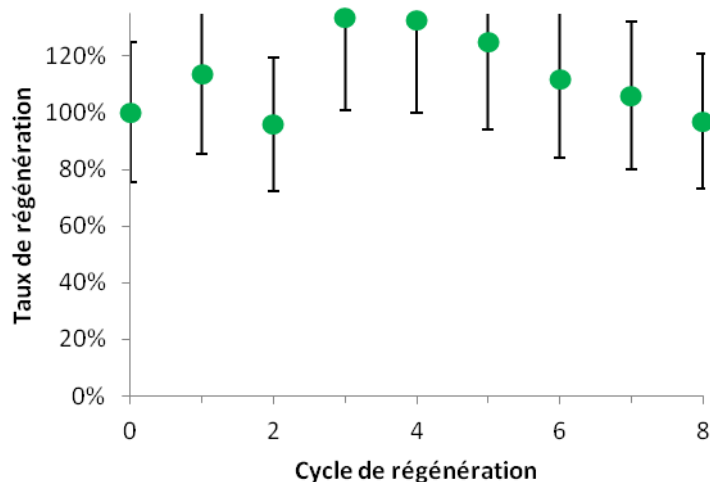


Figure III-13 : Taux de régénération en fonction du cycle de régénération pour une température de 400°C (●) à une concentration d'équilibre de 0,5 mg.l⁻¹

III.2.4. Analyses des états de surface des charbons actifs originaux et régénérés

La différence de comportement entre les régénérations « isotherme complète », appelées RIC, et « 2 points », appelées R2P, est recherchée dans l'analyse des charbons actifs. En effet, il est étonnant qu'en suivant un protocole si proche, les taux de régénération suivent des tendances aussi différentes. Pour comprendre ces différences, les évolutions de la capacité d'adsorption obtenues dans des conditions similaires rapportées dans la littérature sont d'abord décrites. Ensuite, les analyses des charbons actifs testés dans cette étude seront détaillées.

III.2.4.1. Données issues de la littérature

Les causes de la diminution des capacités d'adsorption peuvent être attribuées à une dégradation de la matrice de l'adsorbant (réseau poreux obstrué et propriétés de surface altérées). Des études ont été menées sur les charbons actifs avant et après régénération thermique sous atmosphère inerte à des températures supérieures à 400°C, en général autour de 800°C, pour déterminer ces causes.

Dans la littérature, plusieurs travaux ont montré deux types de tendance avec une régénération thermique sous atmosphère inerte ou faiblement oxydante. On observe soit une baisse constante jusqu'à une capacité d'adsorption qui devient négligeable [105] soit une baisse jusqu'à l'atteinte d'un palier stable au cours des cycles [99, 105, 168]. Il a été montré que l'évolution de la capacité d'adsorption au cours des régénérations dépend du couple adsorbant/adsorbat. Ainsi, un même charbon actif peut être régénéré à des taux différents selon le polluant adsorbé [105]. Par exemple, la capacité d'adsorption du phénol diminue constamment et ne représente plus que 20% de la capacité initiale après 5 cycles avec une atmosphère inerte dans les expériences d'Ania et al. [99]. Han et al. [168] ont observé une diminution de la capacité d'adsorption de plusieurs hydrocarbures, tels que le naphthalène, sur les 5 premiers cycles puis elle se stabilise entre 30% et 40% de la capacité d'origine sur un total de 9 cycles.

Plusieurs études rapportent la diminution de la surface spécifique après des cycles de régénération. Les travaux d'Ania et al. [99] ont porté sur la régénération thermique de charbons actifs chargés en phénol. Deux protocoles ont été utilisés : une régénération sous gaz inerte (azote) et une autre sous atmosphère légèrement oxydante (azote et CO₂). La surface spécifique des carbones activés diminue de façon constante au fur et à mesure des cycles. Elle ne représente plus que 25% avec une régénération sous atmosphère oxydante et 15% avec une régénération sous atmosphère entièrement inerte après 6 cycles. Durant la régénération, le phénol désorbé est décomposé et forme des résidus carbonés qui peuvent rester dans les pores de l'adsorbant et bloquer l'accès au réseau poreux. Sous atmosphère oxydante, la gazéification partielle du squelette carboné et des résidus contribue à préserver la structure poreuse. Des résultats similaires sont rapportés par Ledesma et al. [103] et Han et al. [168] avec comme polluant cible le nitrophénol et des hydrocarbures.

Les analyses de la surface des charbons actifs révèlent également des modifications. Une diminution de la composition des atomes d'oxygène est observée par plusieurs auteurs pour une régénération sous atmosphère inerte ou légèrement oxydante [99, 104, 168]. Les groupes fonctionnels de surface contenant des oxygènes, tels que les groupes carboxyliques et phénoliques, sont moins présents après un traitement thermique [104].

III.2.4.2. Analyses réalisées

Dans cette étude, la diminution constante de la capacité d'adsorption dans le cas des RIC sur plusieurs cycles est en accord avec la littérature. La question qui se pose est de savoir si la dégradation des capacités de stockage pour les RIC est due à l'obstruction et/ou à une altération des propriétés de surface. Un autre enjeu est de comprendre la différence de comportement entre les RIC et les R2P.

Pour ce faire, les adsorbants testés ici ont été analysés dans la perspective de déterminer d'éventuelles modifications responsables de la diminution du taux de régénération au cours des cycles. Le tableau III-3 présente ces analyses pour des RIC.

Les surfaces spécifiques BET des charbons actifs originaux et après 5 régénérations à 130°C et 400°C se situe autour de 900 m².g⁻¹. La surface microporeuse est d'environ 850 m².g⁻¹ pour ces trois adsorbants. Il n'y a donc pas d'évolutions significatives de la surface spécifique et de la surface microporeuse après 5 régénérations avec les carbones activés testés. Ces observations, à l'opposé de ce qui est rapporté par la littérature, peuvent être attribuées aux faibles températures de régénération (400°C ou moins) qui n'endommagent pas le réseau poreux.

Les analyses sur la composition atomique de surface réalisées à l'EDS (Spectroscopie à Dispersion d'Énergie) révèlent en revanche une modification significative des états de surface. Des exemples de spectres sont reportés en Annexe V. La composition varie fortement montrant que la quantité d'atomes d'oxygène diminue de plus de 60% et que celle des carbones augmente de 25%. Ces résultats sont obtenus après 5 régénérations, quelle que soit la température de régénération entre 130°C et 400°C. Il y a des traces de différents atomes tels que le silicium et le calcium liés aux matières présentes dans les eaux de forage (MON). La présence de traces de chlore traduit un phénomène de chimisorption du PCE sur le charbon actif. Le chlore est cependant à l'état de trace. La chimisorption est un phénomène minoritaire, comme cela a été montré avec l'étude thermodynamique (cf. chapitre 2, II.2.3.4) et comme la régénération totale obtenue avec R2P le confirme.

Les groupements de surface sont directement impliqués dans le phénomène d'adsorption. Pour déterminer dans quelle mesure la régénération altère les fonctions de surface, les groupes fonctionnels ont été analysés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Cette étude a été réalisée par l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon (Annexe VI). La présence de fonctions CH₃, CO, OH et SiO a été notée. Mais l'analyse de la surface des charbons actifs est particulièrement délicate. Ainsi, aucune différence mesurable entre les échantillons n'a été relevée.

Au-delà des analyses portant sur l'adsorbant, des charbons actifs chargés en PCE ont subi différents paliers de température avec une thermo-balance couplée à un spectromètre de masse pour analyser les composés désorbés. Ces analyses ont été réalisées par l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon (Annexe VII). Une série de 4 expériences a été faite à différentes températures. Un balayage d'hélium a assuré une atmosphère inerte et recréé les conditions de régénération utilisées en laboratoire. Une expérience est composée d'une rampe de 10°C.min⁻¹ jusqu'à l'atteinte de la température de consigne. Le palier à cette température de consigne dure 2 h. L'expérience 1 est un palier de 100°C, l'expérience 2 un palier de 150°C et l'expérience 3 un palier de 200°C. L'expérience 4

est un palier de 300°C (2 h) suivi d'une montée jusqu'à 900°C. Il ressort que le PCE est présent très majoritairement. Ces résultats indiquent que le PCE désorbé lors des régénérations n'est pas dégradé, même à 900°C. Une étude rapportée par Sontheimer et al. [79] a enregistré le même phénomène avec un charbon actif chargé en TCE et en PCE chauffé jusqu'à 400°C sous flux d'argon. Les deux molécules ont été désorbées sans être décomposées.

Etat du charbon actif (Aquacarb, 112-200 µm)					
	Original	Après 5 régénérations RIC			
		à 130°C	à 200°C	à 300°C	à 400°C
Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	893	788			1039
Surface microporeuse (m ² .g ⁻¹)	873	745			940
Composition atomique de la surface (EDS)	C : 69 % O : 26 %	C : 82 % O : 9 % Traces : Cl, Si, Al	C : 88 % O : 7 % Traces : Cl, Si, Ca	C : 89 % O : 11 % Traces : Cl, Si, Ca	C : 88 % O : 10 % Traces : Fe, Ca, Cl
FTIR	Difficilement exploitable, pas de différences entre les échantillons, présence de fonctions CH ₃ , CO, OH et SiO				

Tableau III-3 : Analyses des charbons actifs testés dans cette étude

Dans cette étude, la baisse progressive du taux de régénération avec les RIC n'est pas due à la modification du réseau poreux. En revanche, la surface de l'adsorbant est affectée par détérioration et/ou réarrangement des groupements fonctionnels. Les recherches sur la composition atomique de surface des charbons actifs et son influence sont bien documentées. Les groupes fonctionnels les plus souvent rencontrés sur les charbons actifs sont des groupes carboxyles, hydroxyles phénoliques, carbonyles et lactones [170, 171]. Il est admis qu'une diminution des oxygènes engendre une augmentation de la capacité d'adsorption [41]. Plusieurs auteurs ont observé ce phénomène avec le TCE [55, 138, 145]. La conséquence de la diminution des oxygènes est une augmentation des carbones qui est également associée à une capacité plus importante [60]. La surface des adsorbants moins oxydée conduit à un charbon actif plus hydrophobe. La compétition sur les sites d'adsorption entre la molécule cible et l'eau est donc moins marquée ce qui semble être favorable à l'adsorption du polluant.

Cependant, les expériences de cette étude ont été réalisées avec de l'eau souterraine. Les adsorbats ne sont donc pas seulement constitués des molécules de PCE et d'eau, mais aussi des MON. Il est d'ailleurs à noter que les études sur les cycles de régénération ne font le plus souvent pas état de

la présence ou non de matières organiques dans les eaux dopées en polluant ([99, 103, 105]). Zhang et al. [172] ont montré que l'adsorption de composés organiques synthétiques, tels que le PCE, est favorisée lorsque la surface de l'adsorbant est hydrophobe. Le même phénomène est observé avec les MON. Un charbon actif avec une surface hydrophobe favorisera donc l'adsorption de tous les composés (PCE et MON). La compétition entre le polluant cible et les MON sur cette surface hydrophobe est forte et mène à la diminution de la capacité d'adsorption du contaminant.

Un autre effet néfaste de la MON est son implication dans un effet de blocage des pores. Ce phénomène induit une diminution de l'accessibilité du réseau poreux et donc une baisse de la capacité d'adsorption, comme cela a été détaillé dans le chapitre 2 (cf. II.2.3.5). Cet effet a été étudié en détail par Summers et al. [173]. La capacité d'adsorption de charbons actifs exposés à des MON pendant des temps plus ou moins longs avant de les charger en TCE a été comparé. Elle diminue de 55% après une exposition de 25 semaines aux MON comparé à celle d'adsorbants non préchargés. Il semblerait que cela soit dû à des phénomènes d'exclusion stérique liés au rapport de taille entre les molécules et les pores de l'adsorbant [79]. En effet, les molécules de PCE et de TCE ont un encombrement stérique faible et peuvent atteindre tous les pores. Le diamètre moléculaire effectif du PCE est estimé à 0,7 nm [40]. Il est difficile d'établir avec certitude l'encombrement stérique des MON, mais Carter et al. [147] rapporte que le diamètre moyen peut varier de 1 à 6 nm alors que le diamètre d'un micropore est inférieur à 2 nm. Les molécules de matières organiques les plus grandes ne peuvent pas accéder au volume microporeux. Elles obstruent une partie de l'accès aux réseaux microporeux, le rendant inaccessible aux molécules de PCE.

Enfin, une dernière cause de la diminution des capacités d'adsorption avec des eaux naturelles évoquées par Sontheimer et al. [79] est à attribuer au fait que les MON ne sont que partiellement désorbées aux faibles températures (inférieures à 400°C) [79]. Sontheimer et al. [79] ont effectué des régénérations sur un carbone activé ayant été exposé au TCE avec et sans la présence de MON. Sans matières organiques, la capacité d'adsorption diminue de 20% puis se stabilise dès la deuxième régénération. Au contraire, la capacité d'adsorption baisse constamment en présence de MON et elle atteint seulement 50% de la capacité originelle après la quatrième régénération. Ainsi, les MON non désorbées lors des régénérations à basse température s'accumulent dans le support adsorbant. La baisse de la capacité d'adsorption est induite par le blocage progressif du réseau poreux par accumulation de MON. Dans nos expériences, la mise en contact avec un plus grand volume d'eaux souterraines (6 fois plus grand) lors d'un cycle de régénération complète (RIC) conduit à une accumulation plus importante des larges molécules de MON. Le réseau poreux devient de moins en moins accessible aux molécules de PCE. Il est à noter que ce constat laisse entendre que l'utilisation des carbones activés sur des cycles répétés à faibles concentrations (R2P) finira par aboutir à une diminution de la capacité d'adsorption.

Pour étayer ce propos, la composition atomique de l'échantillon de charbons actifs régénérés 8 fois avec la R2P a été analysée à l'EDS. La quantité d'oxygène présente à la surface du carbone activé

(8%) est du même ordre de grandeur que la composition à la surface des adsorbants régénérés avec les RIC. La modification des groupes fonctionnels de surface joue donc un rôle secondaire dans l'évolution de la capacité d'adsorption au cours des cycles.

III.2.5. Conclusion intermédiaire

Les conditions de régénération des charbons actifs chargés en PCE ont été définies. Un test de faisabilité a été mis en place pour comparer une régénération en système fermé et ouvert. Les deux taux de régénération sont très proches (78% et 82%). Il n'y a donc pas d'influence de ce paramètre sur le taux de régénération. Pour des raisons de praticité, la suite des expériences a été effectuée en système ouvert.

Dans la gamme de 130 à 400°C, le taux de régénération est le même et est indépendant de la température. Il diminue constamment sur les 4 cycles. L'influence de la concentration en PCE a également été évaluée. L'évolution du taux de régénération d'adsorbants peu chargés est stable autour de 100%. Le comportement est donc différent selon que l'adsorbant soit très ou peu chargé en adsorbats.

Contrairement aux données bibliographiques, il n'y a pas de modification du réseau poreux des charbons actifs après régénération dans cette étude en raison des faibles températures de régénération. La modification de la surface des adsorbants est observée, en accord avec les travaux précédents. La comparaison entre les RIC et les R2P a permis de mettre en évidence deux effets néfastes de la présence des MON qui engendre une baisse dans la capacité d'adsorption. D'une part, les MON bloquent une partie du réseau poreux qui devient inaccessible au PCE. D'autre part, les MON ne sont que faiblement désorbées aux faibles températures de régénération. L'accumulation des MON a lieu au fur et à mesure de la construction de l'isotherme et des cycles de régénération. Cette accumulation est plus importante avec les RIC qu'avec les R2P et explique la différence d'évolution de la capacité d'adsorption. Les cycles de régénération effectués avec les R2P permettent de conclure que la modification de l'état de la surface de l'adsorbant n'est pas déterminante dans ces régénérations.

Les analyses ont également permis de montrer que le PCE n'est pas dégradé en sous-produits lors d'une régénération sous atmosphère inerte, même lorsqu'il subit une haute température telle que celle appliquée dans l'industrie (900°C). C'est un résultat important puisque la dernière opération de la filière de dépollution s'intéressera à la minéralisation du distillat de régénération. Ce distillat est donc composé exclusivement d'eau et de PCE sans sous-produit.

III.3. Faisabilité d'une régénération à partir d'énergie solaire

Une des finalités recherchées dans la filière de dépollution globale et durable est de parvenir à effectuer la régénération par voie solaire. Les dépenses énergétiques liées à la dépollution des eaux par séparation sur des charbons actifs sont principalement liées à la production et à la régénération des adsorbants. Pour une durée de vie de trois à cinq ans, le coût de la régénération représente entre 35 et 45% du coût total d'exploitation dans le traitement d'eau potable [174]. Plus la durée de vie est courte, plus le pourcentage est élevé. Ainsi, pour une durée de vie de 6 mois, la régénération représente près de 85% du coût total [67]. Ces coûts incluent le transport, l'extraction et la mise en place du charbon actif régénéré et le traitement thermique. L'alternative d'une régénération solaire présenterait donc un avantage économique important. L'intérêt est également de limiter les émissions de CO₂ et de réduire au maximum l'impact environnemental. On se propose donc d'étudier la faisabilité expérimentale d'une régénération grâce à un procédé solaire. Le choix de la technologie est d'abord développé. Le dispositif de régénération solaire est ensuite présenté, ainsi que les principaux résultats obtenus.

III.3.1. Choix de la technologie solaire

L'utilisation de l'énergie solaire dans l'industrie est encore marginale. Ce secteur est cependant celui qui consomme le plus d'énergie comparé aux usages domestiques, au secteur des services et aux transports. Sa consommation est estimée à 30% dans les pays de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) [175]. Un tiers de cette demande d'énergie est dédiée à la production d'électricité, mais les deux tiers sont liés à la production de chaleur. Dans ce contexte, des réacteurs ont été mis au point pour tirer parti de l'énergie solaire. Ils peuvent être classés en deux grandes catégories : les réacteurs qui utilisent directement le rayonnement solaire et les réacteurs qui fonctionnent après une étape de concentration du rayonnement.

Les réacteurs « non-concentrés » utilisent le rayonnement global, i.e. le rayonnement direct et diffus. Ils ne nécessitent pas de suivi de la course du soleil dans le ciel, ce qui diminue le coût d'investissement et de maintenance.

Parmi ces systèmes robustes, on peut citer les réacteurs plans [176]. Dans ces récepteurs fixes, le rayonnement solaire pénètre dans le collecteur à travers une paroi transparente et atteint l'absorbeur. Le rayonnement absorbé est transformé en chaleur. Les températures des réacteurs plans sont dans une gamme comprise entre 30/40°C et 90/120°C. C'est le collecteur le plus répandu dans la production d'eau chaude.

Un autre type de réacteur est le réacteur tubulaire avec réflecteurs CPC (Compound Parabolic Collectors). Comme pour les réacteurs plans, les CPC sont des récepteurs fixes et utilisent la totalité

du rayonnement, global et diffus [110]. Le système de réflexion sur lequel est installé l'absorbeur permet une augmentation de la surface utile du réacteur et une irradiation homogène sur toute sa surface. Ils ont des pertes de chaleur très élevées car la surface d'absorbeur est importante. La plage de températures dans laquelle ils fonctionnent est de 80 à 120°C.

Les réacteurs « concentrés » sont moins simples que ceux cités précédemment. Ils requièrent un système de suivi de la course apparente du soleil, ce qui engendre des coûts plus importants pour la mise en place et l'exploitation du procédé. La concentration du rayonnement ne peut être effectuée que sur la part directe du rayonnement solaire en incidence normale, c'est-à-dire le rayonnement perpendiculaire à la surface d'ouverture du concentrateur. L'intérêt essentiel est d'obtenir des densités de flux qui permettent un fonctionnement du réacteur à haute température. Différents niveaux de concentrations et de températures de fonctionnement associés sont ainsi envisageables en fonction de la technologie du concentrateur.

Le réacteur cylindro-parabolique PTC (Parabolic Trough Collectors) est constitué de surfaces réfléchissantes incurvées en une forme cylindro-parabolique qui concentre le rayonnement direct sur un tube absorbeur sur toute la longueur du réacteur [110, 175]. La surface réfléchissante du PTC a une section transversale parabolique. Le principe est qu'une grande surface collecte l'énergie solaire (surface d'ouverture) réfléchi sur une petite surface d'absorbeur. La courbe parabolique est telle que le rayonnement direct est reflété au point focal en tout endroit le long du PTC. L'absorbeur est placé sur la ligne focale du collecteur. Un concentrateur PTC est généralement conçu pour atteindre des températures maximales de 450°C. Ils sont donc parfaitement adaptés aux conditions de fonctionnement précédemment établies pour effectuer une régénération thermique des adsorbants.

Les capteurs à tubes sous vide sont un composant standard des systèmes solaires thermiques pour travailler à des températures élevées. C'est ce système de tube double enveloppe sous vide qui est retenu pour servir d'absorbeur.

III.3.2. Dispositif utilisé pour la régénération par voie solaire

Le dispositif expérimental pour la régénération solaire est un concentrateur cylindro-parabolique PTC. Comme tous les systèmes de concentrations solaires, le PTC doit être équipé d'un système de suivi de la course apparente du soleil. Dans notre cas, ce dernier est constitué par un héliostat sur lequel est fixé le PTC.

Les essais avec le PTC ont eu lieu au Laboratoire d'Essais Solaires à Perpignan équipé d'un héliostat. Ce dernier est une structure métallique qui permet d'orienter le PTC par rapport au

rayonnement solaire direct tout au long de la journée en suivant le mouvement apparent du soleil dans le ciel tel qu'illustré sur la figure III-14. Il est mobile sur deux axes : l'azimut (est-ouest) et l'inclinaison (altitude). Le suivi sur deux axes permet de capter la totalité du rayonnement direct.

L'héliostat est le modèle SF-70T-PV de la marque Sol-Focus. Le suivi est automatisé grâce à l'unité de contrôle SunDog. Cet équipement est basé sur le calcul d'éphémérides solaires à partir d'une horloge interne et des coordonnées géographiques d'installation. Les coordonnées solaires obtenues sont ensuite transcrites en angles de rotation à appliquer aux axes de l'héliostat.

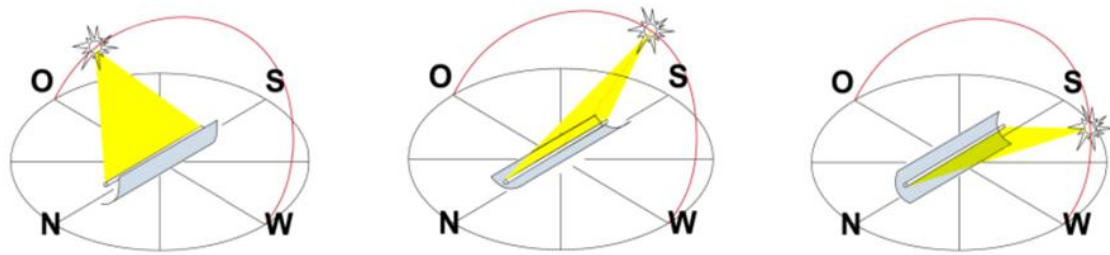


Figure III-14 : Suivi du soleil par un collecteur cylindro-parabolique avec l'axe de collection orienté nord-sud (d'après [176])

L'ensemble du dispositif utilisé pour la régénération par voie solaire est illustré sur la figure III-15. Le PTC (Fig. III-15 (1)) a une longueur de 1 m, un rayon d'ouverture de 0,5 m et une distance focale de 0,4 m. Le facteur de concentration moyen (CR_{moy} , équation III-2) est le rapport entre le diamètre d'ouverture du concentrateur et le périmètre du tube recevant le rayonnement concentré au foyer. Le facteur de concentration CR_{moy} de cette installation est de 6,6.

$$CR_{moy} = \frac{2R_{ouv}}{P} \quad (III-2)$$

Avec R_{ouv} rayon d'ouverture (m)
 P périmètre du tube (m)

Le PTC est fixé sur l'héliostat (2). Les mesures du rayonnement direct et global sont assurées respectivement par un pyréliomètre ((4b), modèle : Kipp & Zonen CH1) et un pyranomètre ((4a), Kipp & Zonen CMP11). Ces appareils de mesures sont fixés sur l'héliostat. Un balayage d'azote (5) est appliqué tout au long de la régénération solaire avec un débit de 400 ml.min⁻¹.

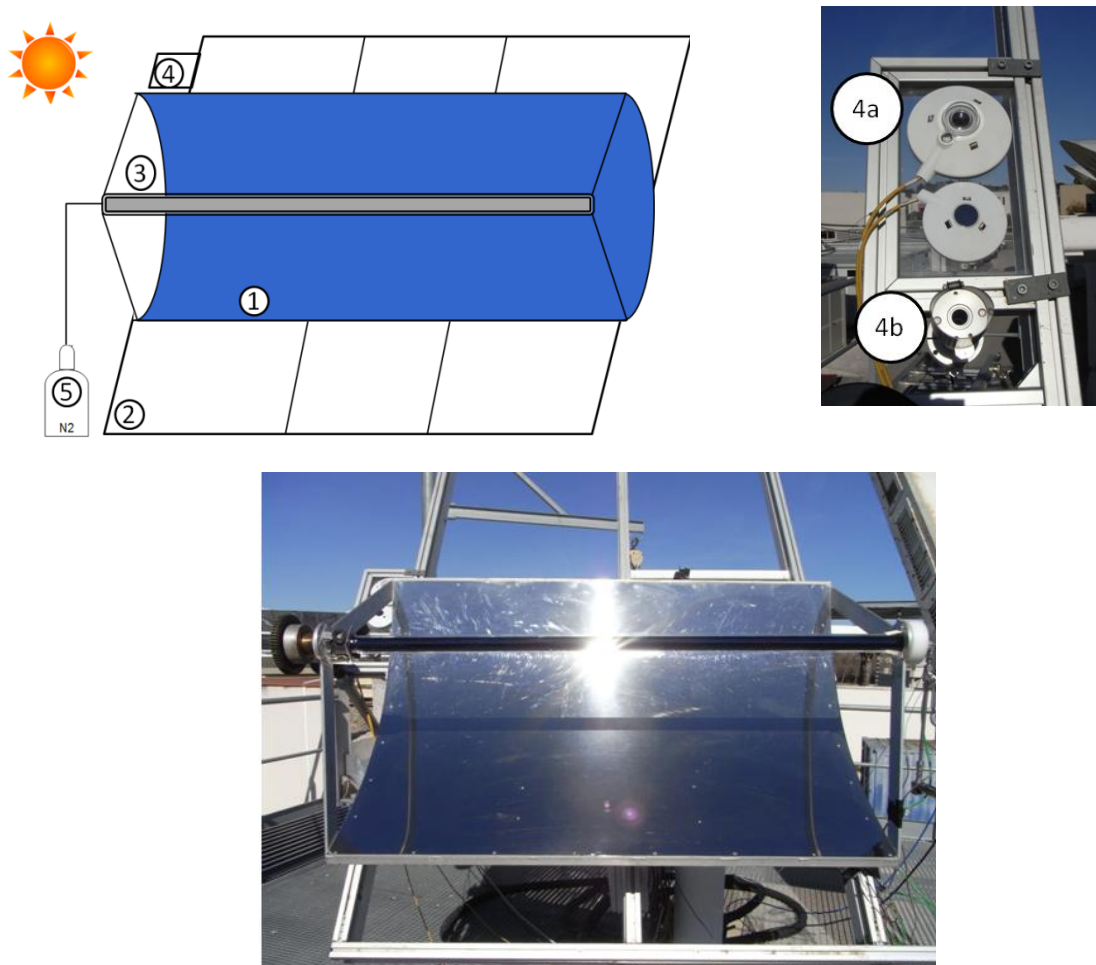


Figure III-15 : PTC pour régénérer les charbons actifs avec vue générale et détails : PTC (1) fixé sur un héliostat (2), tube double enveloppe sous vide dans lequel se trouve les charbons actifs (3), balayage d'azote (5) et mesure du rayonnement (4) : Pyranomètre (4a) et Pyrhéliomètre (4b)

L'absorbeur est placé dans le foyer du concentrateur. C'est un tube double enveloppe sous vide (3) d'un diamètre externe de 4,8 cm. Les charbons actifs sont placés dans un compartiment qui est présenté sur la figure III-16. Les adsorbants sont mis dans une cellule frittée de 60 μm (Fig. III-16 (2)) fermée par un bouchon en inox (3) et le tout est placé dans un compartiment (1) qui autorise le passage de l'azote. Le compartiment est inséré dans le tube double enveloppe. Un thermocouple est placé sur l'extérieur du compartiment contenant les carbones activés. En contact avec la paroi interne du tube double enveloppe, il mesure la température atteinte avec la concentration. Le fonctionnement est ouvert, c'est-à-dire que le balayage d'azote pendant le traitement thermique est rejeté dans l'atmosphère (montage A). Ce système est identique à celui utilisé dans le four.



Figure III-16 : Montage de régénération dans le PTC : charbons actifs contenus dans un compartiment (1) avec la cellule frittée de 60 μm (2) et le bouchon (3) et placé dans le tube sous vide

La méthode est la même que pour la régénération en laboratoire. Une masse de 0,5 g de charbons actifs préalablement désorbés est utilisée. La granulométrie du carbone activé Aquacarb est de 112 à 200 μm . Les adsorbants sont saturés en PCE dans le banc d'isotherme avec la réalisation d'une première isotherme. Ils subissent ensuite le traitement thermique de régénération solaire. Une seconde isotherme est enfin mesurée pour évaluer l'impact de la régénération sur la capacité d'adsorption.

La régénération solaire impose plusieurs différences importantes comparée à celle réalisée en laboratoire avec un four électrique. Le temps et les conditions d'exposition des adsorbants dans le PTC ne peuvent pas être maîtrisés. La température imposée aux adsorbants dépend des conditions d'irradiations solaires, fluctuantes par nature. Pour rester dans des conditions similaires à celles mises en place lors de la régénération en four électrique, une durée proche de 20 h à une température minimale de 130°C est recherchée. Le dispositif est donc mis en fonctionnement sur plusieurs jours. Il n'est en effet pas possible de faire fonctionner plus de 8 h par jour le PTC avec l'héliostat. De plus, les jours de pluie, de trop forte couverture nuageuse ou avec un fort vent (supérieur à 30 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$), le dispositif PTC et héliostat n'est pas utilisable. Ainsi, 3 jours de fonctionnement non successifs répartis sur une semaine et demie ont été nécessaires.

Il est à noter qu'aucune étude n'a été identifiée dans la littérature sur la régénération thermique de charbons actifs par voie solaire. Seuls des travaux utilisant des rayonnements UV appliqués à des charbons actifs dopés en photocatalyseur, généralement du TiO_2 , sont reportés. Elles ne s'intéressent

pas à la régénération thermique mais à la synergie possible entre adsorption et désorption/dégradation du polluant par photocatalyse [85, 177–179]. Le principe est un procédé en deux étapes d'adsorption et de photocatalyse. Après la première étape d'adsorption, la minéralisation est ensuite enclenchée où le catalyseur est photo-excité sous rayonnement UV pour dégrader les polluants stockés. Il ressort que le taux de régénération obtenu avec des charbons activés chargés en PCE, compris entre 30 et 60% après 8 cycles, est acceptable [177]. D'autres études montrent également que ce principe est valable avec des polluants tel que le bisphénol A avec une restauration de la capacité d'adsorption de 75% après 3 cycles [94].

III.3.3. Performance de la régénération par voie solaire

La durée d'exposition au soleil recherchée est d'environ 20 h avec une température d'au moins 130°C pour être proches des conditions obtenues avec le four tubulaire en laboratoire. La régénération solaire s'est déroulée sur 3 jours en mars pour une exposition d'environ 23 h. Comme on peut le voir sur la figure III-17, les conditions météorologiques ont été fortement fluctuantes : le premier jour avec des nuages, le deuxième jour avec un fort ensoleillement et le troisième jour avec une alternance de périodes nuageuses et ensoleillées. Le rayonnement direct et global ainsi que la température mesurée dans le compartiment contenant les charbons activés ont été enregistrés et sont reportés sur la figure III-17.

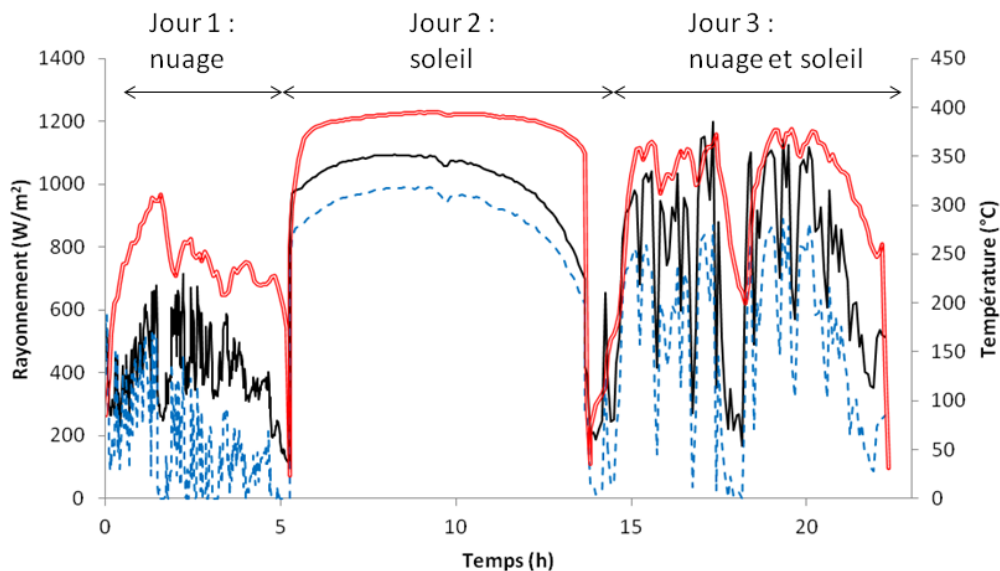


Figure III-17 : Rayonnement global (—) et direct (- -) et température (≡) du compartiment contenant les charbons actifs mesurés pendant la régénération solaire

La température appliquée aux charbons actifs est directement liée au rayonnement direct. Les températures moyennes, minimales et maximales sur les trois jours sont listées dans le tableau III-4. Lors de la journée la moins favorable (jour 1, nuage), la température reste au-dessus de 168°C. La journée avec un temps mitigé (jour 3, nuage et soleil) a conduit à des variations importantes du rayonnement direct et donc de la température. Elle descend à 101°C mais la moyenne se situe à 310°C avec des montées jusqu'à 377°C. La journée la plus favorable (jour 2, soleil sans nuage) a permis d'obtenir une température stable et élevée autour de 390°C. Il est intéressant de remarquer que la température appliquée aux adsorbants est comprise entre 170°C et 400°C pendant la majorité des 23 h de régénération solaire, même pendant la journée nuageuse (jour 1). Ces variations sont dans la plage des températures appliquées pour la régénération en conditions maîtrisées étudiées en laboratoire.

	Jour 1, nuage	Jour 2, soleil	Jour 3, nuage et soleil
Température moyenne	240°C	385°C	310°C
Température minimale	168°C	300°C	101°C
Température maximale	311°C	396°C	377°C

Tableau III-4 : Températures relevées sur les 3 jours de régénération

Les isothermes réalisées avant et après régénération par voie solaire sont reportées sur la figure III-18. Comme on peut l'observer, ces deux isothermes sont très proches, malgré une légère dispersion des points pour les fortes concentrations. Notons que sur le domaine des faibles concentrations, la quantité adsorbée est tout à fait répétable. Le taux de régénération à une concentration de 0,5 mg.l⁻¹ est de 99%. Ce résultat est similaire à celui obtenu après une régénération dans le four électrique dans la gamme de 130°C à 400°C (86%). Le principe de faisabilité de régénération thermique par voie solaire est ainsi validé.

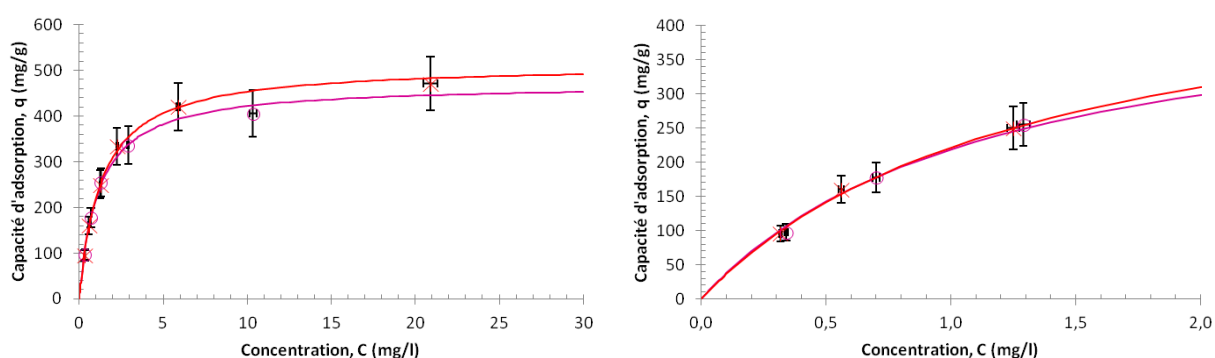


Figure III-18 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb (112-200 μm) à 25°C sur 1 cycle de régénération solaire (système ouvert) : 1^{ère} isotherme (\square) et 2^{ème} isotherme (\circ) avec simulation de Langmuir (—)

III.3.4. Conclusion intermédiaire

La régénération par voie solaire a été réalisée avec un concentrateur PTC fixé sur un héliostat. Les principales différences avec une régénération en laboratoire sont que le temps et la température du traitement thermique ne sont pas maîtrisés. Les mesures des températures appliquées aux charbons actifs sont dans la gamme de celles utilisées avec le four électrique. La capacité d'adsorption est restaurée à 99%, ce qui est tout à fait comparable avec les résultats obtenus en laboratoire. La régénération par voie solaire est validée. Elle peut être envisagée comme une alternative à la régénération thermique classique. Les avantages sont d'ordre économique et environnemental avec l'utilisation d'une énergie renouvelable.

III.4. Minéralisation du polluant

Le distillat issu de l'étape de régénération est le déchet ultime de la filière de dépollution des eaux. La dernière opération de cette filière est le traitement de cette solution de polluant. Une possibilité attractive est la photocatalyse hétérogène. Elle utilise un photocatalyseur et les rayonnements UV pour dégrader les molécules de polluants et obtenir des composés inorganiques par minéralisation. Elle a lieu à pression atmosphérique et température ambiante, ne nécessitant pas de conditions opératoires contraignantes. Les rayonnements sont émis par une lampe ou par le soleil.

Une estimation de la composition du distillat est tout d'abord donnée pour déterminer un ordre de grandeur de la concentration en PCE. Ensuite, le dispositif expérimental pour suivre la minéralisation du polluant est détaillé. La photolyse et l'adsorption du PCE sur le photocatalyseur sont étudiées. Des expériences de photocatalyse sont réalisées, avec des concentrations conformes à l'ordre de grandeur de celles attendues dans le distillat. Finalement, une estimation du temps nécessaire pour minéraliser une solution de distillat par photocatalyse solaire est présentée.

III.4.1. Estimation de la composition du distillat et des quantités de PCE à traiter

La régénération solaire ouvre la voie vers une filière de dépollution durable. Pour continuer dans cette logique, il est essentiel de s'intéresser à la composition du distillat obtenu lors de cette régénération en vue de le traiter. Les analyses détaillées dans la section III.2.4 de ce chapitre ont mis en évidence que les composés désorbés étaient du PCE. Ce polluant ne se décompose pas en sous-produit lors d'une régénération thermique sous atmosphère inerte. Les molécules de PCE désorbées peuvent donc être condensées pour former une phase liquide.

Pour définir la composition du distillat, il est intéressant de reprendre les données du pilote qui a été utilisé au square Bir Hakeim à Perpignan pour la dépollution des eaux souterraines. En prenant un temps de fonctionnement qui correspond à l'atteinte de la norme à la concentration de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ en sortie, le pilote dépollue l'eau pendant environ 130 jours. A l'issue de cette période de traitement qui a assuré la potabilisation de $1\,300 \text{ m}^3$ d'eau, 60 g de PCE sont adsorbés dans la colonne qui contient également une quinzaine de litres d'eau. En phase liquide, la concentration de saturation du PCE se situe entre 100 et 150 mg.l^{-1} . Après régénération des charbons actifs, la solution obtenue sera diphasique : très majoritairement composée d'eau mélangée au PCE à très forte concentration et d'une phase de PCE pur représentant moins de 1% du volume du distillat.

Une expérience complémentaire de micro-distillation a été réalisée avec des charbons actifs issus de la colonne 3 utilisée en laboratoire (chapitre 2) dans le but d'estimer la concentration en PCE dans la phase aqueuse. Il a été possible de mesurer une concentration en PCE d'environ 50 mg.l^{-1} . Ceci confirme la forte concentration attendue, de l'ordre de la dizaine de mg.l^{-1} , dans le distillat obtenu lors de l'opération de régénération. La minéralisation du PCE en phase aqueuse conduirait à la dissolution progressive du PCE pur vers la phase aqueuse. Au final, l'étude de la minéralisation d'une solution aqueuse très concentrée en PCE est équivalente à l'étude de la minéralisation du distillat.

Il est intéressant de comparer le volume décontaminé et le volume du distillat. Pour un fonctionnement pendant 130 jours, le pilote a dépollué environ $1\,300 \text{ m}^3$. Les charbons actifs ont non seulement assurer le stockage de la pollution, mais ils l'ont également concentré. C'est un point positif important pour la filière globale de dépollution. Il est en effet possible de stocker la solution diphasique de distillat pour un traitement ultérieur et de réutiliser les charbons actifs juste après la régénération.

III.4.2. Matériels et méthode

III.4.2.1. Dispositif expérimental

Un montage permettant de réaliser les expériences de photocatalyse en batch a été conçu pour cette étude. Sa conception a été faite en prenant en compte la spécificité imposée par le PCE : avoir un dispositif étanche au gaz, y compris lors des prélèvements.

Un schéma avec une photographie de la vue générale et une photo du banc en fonctionnement sont représentés sur la figure III-19. Le banc de photocatalyse est constitué d'un réacteur en verre (Fig. III-19 (1)) d'un diamètre interne de 10 cm et d'une contenance de 2,8 l. Un couvercle en verre est fermé hermétiquement par un collier métallique (4) qui vient appuyer les deux parties en verre sur un joint torique. Deux bouchons (5) sur le couvercle servent de points de prélèvement ou d'injection.

L'étanchéité des bouchons est assurée par des joints de silicone recouverts de téflon. Un agitateur magnétique avec un barreau aimanté (3) homogénéise la solution dans le réacteur. L'ensemble du dispositif est fixé à une potence.

La lampe xénon TXE 150 a été fournie par UV-Consulting Peschl (2). La lampe est placée dans une double enveloppe en quartz (2) alimentée en eau du réseau (6) pour maintenir une température d'environ 20°C. Ce système de refroidissement évite la détérioration de la lampe. L'ensemble est immergé dans le volume du réacteur. L'étanchéité entre la double enveloppe en quartz et le réacteur est assurée par un bouchon qui comprime un joint de silicone recouvert de téflon.

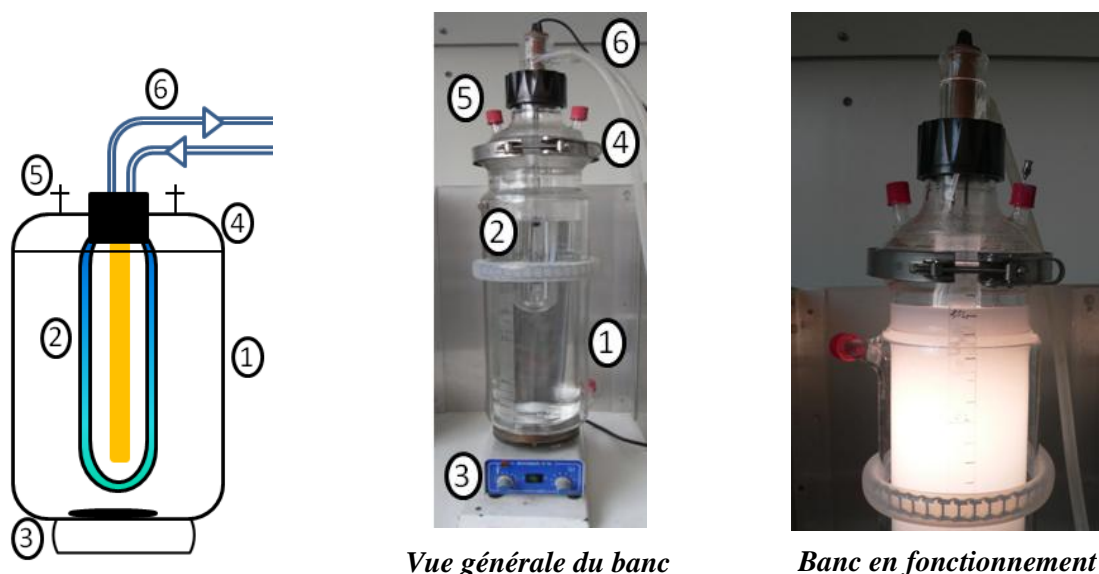


Figure III-19 : Banc d'essai de photocatalyse : réacteur (1), lampe avec double enveloppe de refroidissement immergée (2), agitateur magnétique (3), couvercle fermé par un collier métallique (4), bouchons de prélèvement/injection (5) et circulation d'eau (6)

La lampe émet un spectre assez représentatif de celui émis par le soleil du point de vue spectral sur les domaines des UV, du visible et du proche IR. Le spectre a été mesuré grâce à un montage constitué d'une sphère d'intégration couplée à un spectromètre par une fibre optique [180]. Ce montage permet de collecter le rayonnement diffus et direct. Le spectrophotomètre utilisé est un Ocean optique HR4000. Il détecte des rayonnements sur un large domaine de 190 à 1 100 nm. Le domaine d'analyse du spectrophotomètre s'étend des UV (jusqu'à 400 nm) au visible (de 400 à 700 nm) et aux proches infrarouges (de 700 nm à 1 100 nm).

Lors de l'enregistrement du spectre, les conditions de mesure sont définies par rapport à la configuration du montage de traitement photocatalytique. Le spectre de la lampe xénon est mesuré dans les conditions de fonctionnement, c'est-à-dire que la lampe est placée dans la double enveloppe en quartz alimentée en eau du réseau. L'ensemble lampe/double enveloppe est inséré dans la sphère d'intégration. L'irradiation à la surface de la lampe est de $6 \text{ W}_{\text{UV}}.\text{m}^2$. Son spectre est reporté sur la figure III-20.

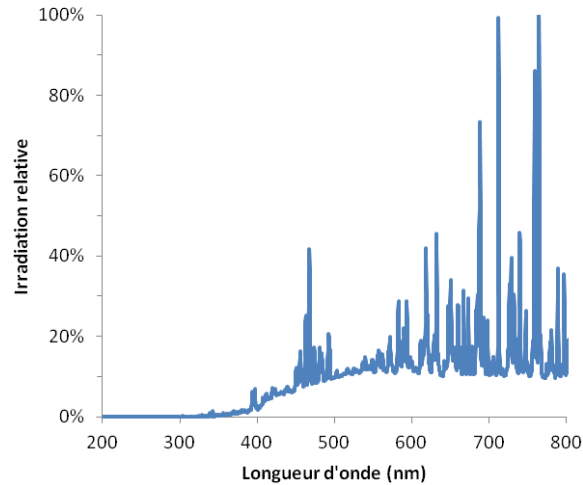


Figure III-20 : Spectre de la lampe xénon TXE 150

Les expériences de photocatalyse ont été réalisées avec des solutions d'eau du réseau dopée en PCE. Ces solutions ont été produites à partir de solutions mères préparées en ajoutant un volume défini (50 μ l) de PCE dans une bouteille contenant 500 ml d'eau du réseau. Les concentrations de PCE des solutions mères sont comprises entre 70 et 100 mg.l^{-1} .

Le photocatalyseur employé est le TiO_2 sous forme pulvérulente P-25 fourni par Degussa. Il est reconnu comme étant la référence des dioxydes de titane avec une excellente efficacité grâce à sa granulométrie, ses propriétés physico-chimiques et semi-conductrices [125]. Cette poudre est constituée de deux formes cristallines : l'anatase (80%) et le rutile (20%). Sa surface spécifique, déterminée en laboratoire, est de $54 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et sa granulométrie est centrée sur 20 nm [66].

La concentration en TiO_2 est de $1,2 \text{ g.l}^{-1}$. Cette concentration a été déterminée dans une étude précédente. Elle correspond à une absorption totale du rayonnement incident pour une épaisseur de liquide de 2,5 cm entre les parois du réacteur et la double enveloppe [66]. Au-delà de cette concentration, une partie du TiO_2 en suspension ne reçoit plus de photons et est donc inutile pour la photocatalyse.

III.4.2.2. Appareillage analytique : COT-mètre

Pour ces expérimentations, le suivi de la concentration du PCE par HPLC est complété par le suivi de la minéralisation via la mesure du Carbone Organique Total (COT) présent dans la solution. La diminution de la concentration du polluant cible, le PCE, durant une réaction de photocatalyse s'effectue en effet par une minéralisation progressive du PCE conduisant à la formation de sous-

produits. Le suivi du COT permet ainsi de quantifier la matière organique. Il est représentatif du processus de minéralisation qui constitue l'objectif du traitement.

Le carbone présent dans l'eau est trouvé sous deux formes : le COT et le carbone inorganique (CI). La somme du COT et du CI est le carbone total (CT). Le COT-mètre utilisé est un modèle TOC-V CSH/CSN fourni par Shimadzu (figure III-21). Le principe est de transformer les substances carbonées (CT et CI) en un composé plus facile à doser directement, tel que le CO₂.

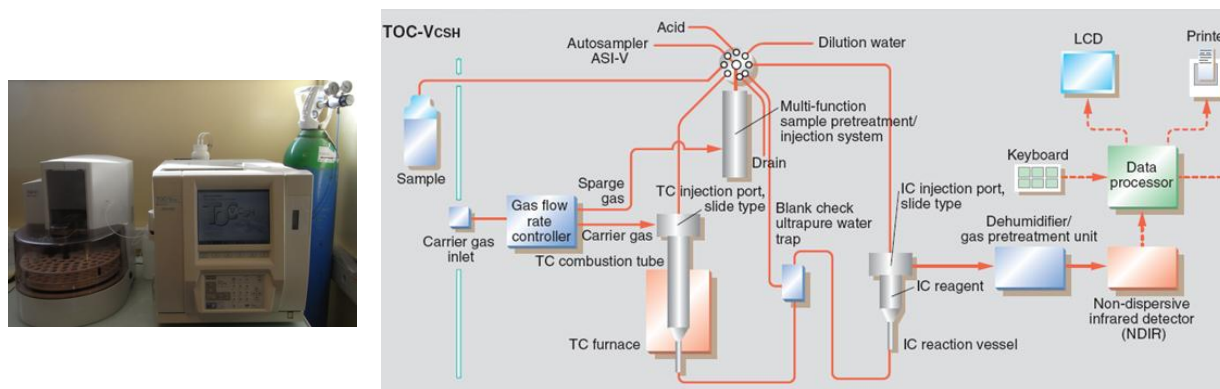


Figure III-21 : Photo et schéma de fonctionnement du COT-mètre (TOC-V CSH/CSN)

La mesure du CT est illustrée sur la figure III-21. Elle est réalisée avec un gaz porteur (air purifié) qui passe à un débit de 150 ml.min⁻¹ à travers un tube à combustion chauffé à 680°C contenant un catalyseur (platine) agissant comme un oxydant. Lorsque l'échantillon à tester est injecté dans le tube de combustion, le CT est oxydé et décomposé en CO₂. Le gaz porteur transporte les produits de combustion pour être déshumidifié et refroidit vers un déshumidificateur réglé à 1°C. Le CO₂ est détecté dans une cellule infrarouge. Le signal obtenu forme un pic et l'aire de ce pic permet la quantification du CT.

La mesure du CI est représentée sur la figure III-21. Elle est déterminée en acidifiant l'échantillon avec une solution acide (H₃PO₄) et un barbotage du gaz porteur. Seule la part de CI de l'échantillon est converti en CO₂ qui est entraîné par le gaz porteur vers le détecteur infrarouge de la même façon que le CT. Le CI correspond au carbonate et au bicarbonate.

Le COT est déduit du CT et du CI (COT=CT-CI).

III.4.3. Résultats expérimentaux

Des expériences préliminaires visent à déterminer si la photolyse a lieu et à quantifier l'adsorption du PCE sur le photocatalyseur. Ensuite, les différentes étapes pour réaliser une expérience de photocatalyse sont présentées. L'influence de la concentration initiale en PCE est enfin testée. La configuration du dispositif ne permet pas de faire varier l'intensité de la lampe. Comme il a été détaillé précédemment, l'irradiation de la lampe dans les UV est de 6 W_{UV}.m⁻². La concentration en TiO₂ est

identique dans toutes les expériences et égale à $1,2 \text{ g.l}^{-1}$. Le volume de solution est également gardé identique pour chaque test (2,8 l) afin d'avoir le même ciel gazeux.

III.4.3.1. Photolyse

L'effet d'une irradiation sans photocatalyseur est expérimenté pour mettre en évidence une éventuelle photolyse. L'évolution de la concentration en PCE au cours du temps d'irradiation est reportée sur la figure III-22. La concentration initiale est de 50 mg.l^{-1} . La variation durant les 7 h d'irradiation est inférieure à 5 %. Ceci indique que le phénomène de photolyse est négligeable.

Des travaux antérieurs font état d'une photolyse du PCE pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm, correspondants aux UV_C et à une partie des UV_B [121, 137, 181]. En effet, il a été observé qu'une excitation UV de 254 nm et de 185 nm conduit à la dissociation de la liaison C-Cl de la molécule de PCE et de la molécule de TCE, respectivement [182]. Or les rayonnements solaires atteignant la surface de la Terre sont coupés à 300 nm. Selli et al. [125] rapporte qu'en utilisant une lampe au xénon, aucune dégradation du PCE n'avait lieu par photolyse. Ces résultats confirment les mesures obtenues sur le banc d'essai.

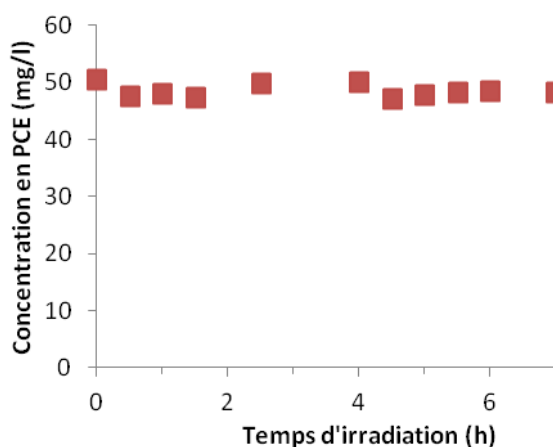


Figure III-22 : Evolution de la concentration en PCE pendant une irradiation sans TiO_2

III.4.3.2. Adsorption du PCE sur le TiO_2

L'évaluation de la quantité de PCE stockée sur les poudres de TiO_2 est réalisée avec différentes concentrations initiales de PCE. Le seul paramètre opératoire à changer est la concentration initiale en PCE, tous les autres paramètres sont identiques (concentration en TiO_2 et volume de la solution identique, pas d'irradiation). L'intérêt est de mettre en évidence le phénomène d'adsorption du polluant sur le photocatalyseur.

Le suivi de la concentration en PCE indique qu'après 2 h, la concentration est stable. Les valeurs mesurées des concentrations initiales et à l'équilibre (après 2 h) sont reportées dans le tableau III-5. La baisse de la concentration de PCE dans la phase liquide due à l'adsorption sur le TiO_2 est entre 30 et 40% de la concentration avant injection du photocatalyseur. L'isotherme est établie à partir du bilan de matière entre l'état initial et l'état d'équilibre. Elle est représentée sur la figure III-23.

$[\text{PCE}]_{\text{initiale}} (\text{mg.l}^{-1})$	85	53	45	33	23	7
$[\text{PCE}]_{\text{après 2 h}} (\text{mg.l}^{-1})$	60	36	29	22	15	5
% [PCE] adsorbée	30%	33%	36%	35%	38%	31%
Masse PCE adsorbée (mg)	73	49	46	33	25	6
Quantité adsorbée ($\text{mg}_{\text{PCE}} \cdot \text{g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$)	22,0	14,8	14,0	10,0	7,4	1,8

Tableau III-5 : Valeurs obtenues lors de la mesure de l'isotherme PCE/eau du réseau avec les poudres de TiO_2 Degussa P-25 (20 nm)

L'isotherme d'adsorption du PCE sur le TiO_2 est de type II selon le classement de l'IUPAC. Ces isothermes sont répandues pour des solides non poreux ou macroporeux. Il n'y a pas de plateau horizontal correspondant au remplissage d'une monocouche mais une montée continue de la quantité adsorbée. Ceci est révélateur d'un épaissement progressif de la couche adsorbée.

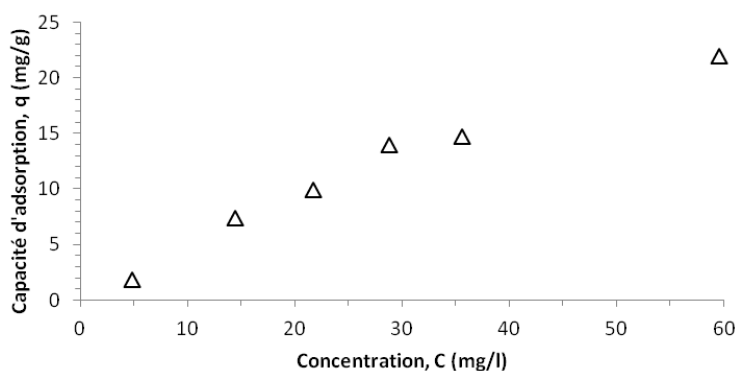


Figure III-23 : Isotherme PCE/eau du réseau avec les poudres de TiO_2 Degussa P-25 (20 nm)

III.4.3.3. Etapes d'une expérience de photocatalyse

La réalisation d'une expérience de photocatalyse avec le montage présenté précédemment se déroule en trois étapes illustrées sur la figure III-24.

La première étape d'une expérience est le versement d'une solution concentrée en PCE dans le réacteur qui est ensuite fermé (Fig. III-24 (1)). Les tests préliminaires ont mis en évidence une baisse de la concentration en PCE. Elle devient stable après un temps de minimum 5 h. Cette diminution est due à la saturation du ciel gazeux dans le réacteur.

La deuxième étape est l'ajout de la poudre de TiO_2 Degussa P-25 (2). Une diminution de la concentration en PCE est à nouveau observée. La concentration en PCE devient stable 2 h après l'ajout du photocatalyseur. L'adsorption du polluant sur les particules de photocatalyseur est responsable de cette baisse de PCE dans la phase liquide.

La dernière étape est la photocatalyse (3). Lorsque la lampe xénon est allumée, les particules de TiO_2 sont soumises au rayonnement UV et produisent des radicaux qui dégradent les molécules de PCE.

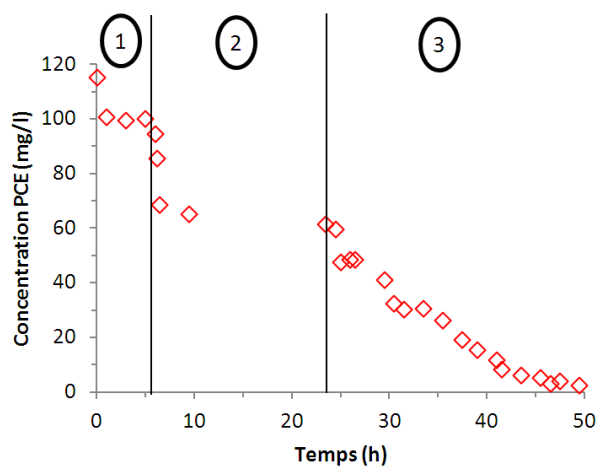


Figure III-24 : Evolution de la concentration en PCE lors des trois étapes de l'expérience : saturation du ciel gazeux (1), adsorption du TiO_2 (2) et photocatalyse (3)

III.4.3.4. Influence de la concentration initiale en PCE sur la réaction de photocatalyse

Une série de plusieurs expériences ont été réalisées avec différentes concentrations initiales de polluant. Ces concentrations initiales, très élevées, ont été choisies à partir de l'estimation de la composition du distillat obtenu lors de la régénération des charbons actifs. Elles sont de l'ordre de la dizaine de mg.l^{-1} . Le terme de concentration initiale s'entend ici comme la concentration en PCE dans la phase liquide au début de l'irradiation, après les étapes de saturation du ciel gazeux et d'adsorption sur le photocatalyseur. Les concentrations initiales en PCE au début de la photocatalyse sont comprises entre 15 et 60 mg.l^{-1} . Les autres conditions opératoires telles que le volume de la solution, l'irradiation et la quantité de catalyseur sont constantes. Les évolutions des concentrations en PCE et en COT lors de l'irradiation sont reportées sur la figure III-25.

Les essais de photocatalyse sont menés sur 30 h réparties sur 3 jours. Les mesures des concentrations en PCE (figure III-25) indiquent clairement une dégradation du polluant cible, et ce quelle que soit la concentration initiale. La dégradation du PCE est due au phénomène de photocatalyse hétérogène, i.e. à la formation de radicaux très oxydants, en particulier les radicaux

hydroxyles OH^\bullet , formés par l'action des UV sur le TiO_2 . Ces résultats sont en accord avec la littérature. Ainsi, Selli et al. [125] rapporte une dégradation d'une concentration initiale en PCE de 120 mg.l^{-1} à une concentration de 30 mg.l^{-1} après 1h30 de photocatalyse avec des poudres de Degussa P-25. Gupta & Tanaka [121] ont montré, pour une concentration initiale de 100 mg.l^{-1} en PCE et le même photocatalyseur, une diminution de 75% de la concentration après 1 h de photocatalyse.

L'évolution du COT a pu être mesurée seulement avec les plus grandes concentrations initiales de PCE de 29 et 60 mg.l^{-1} , soit des concentrations en COT de respectivement 4 et 9 mg.l^{-1} . En effet, la mesure du COT est fiable au mg.l^{-1} près. Les résultats confirment que la photocatalyse permet la dégradation du polluant cible et que cette dégradation va jusqu'à la minéralisation. Dans le cas étudié ici, la diminution simultanée de la concentration du PCE et du COT indique que le PCE est soit minéralisé complètement sans formation de sous-produits, soit que les intermédiaires produits sont minéralisés à leur tour pour atteindre une minéralisation complète.

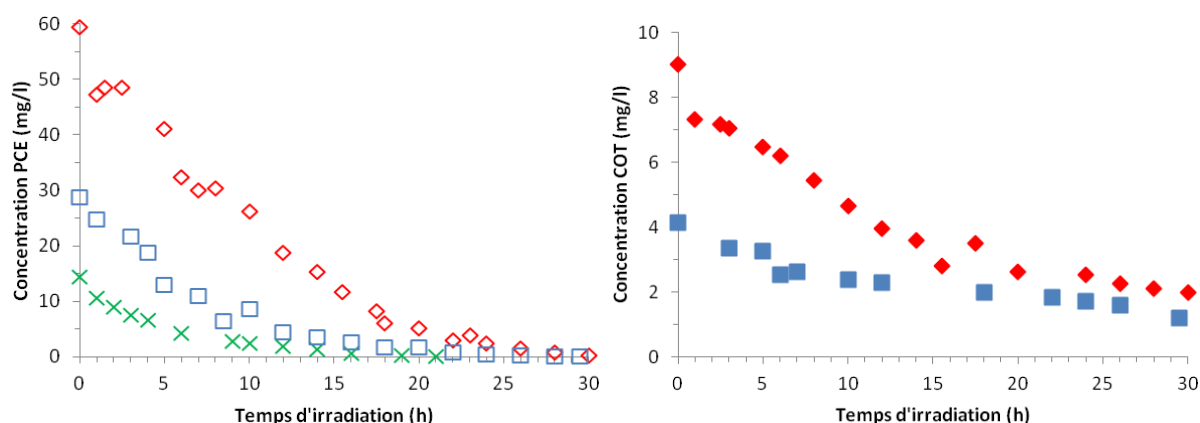


Figure III-25 : Evolution de la concentration pour des concentrations initiales en PCE de 60 mg.l^{-1} (◇), 29 mg.l^{-1} (□) et 15 mg.l^{-1} (×) et en COT de 9 mg.l^{-1} (◇) et de 4 mg.l^{-1} (■) pendant la photocatalyse

Les réactions d'oxydoréductions dans lesquelles sont impliquées les radicaux et le polluant sont multiples. Gupta & Tanaka proposent la réaction bilan de la photo-dégradation du PCE suivante (III-3) [121].



Les chemins réactionnels menant à la photo-dégradation du PCE en présence du TiO_2 ont été proposés par Selli et al. [125]. Comme pour l'ensemble des réactions photocatalytiques, elles sont initiées par une voie oxydative (avec les réactifs OH^\bullet et $h\nu$) et une voie réductrice (avec e^- et O_2^\bullet) tel qu'illustré sur la figure III-26. La voie d'oxydation prédominante dans la photo-dégradation du PCE est l'attaque des radicaux hydroxyles. Plusieurs auteurs [122, 125] ont mis en évidence la formation

d'une principale espèce intermédiaire, l'acide dichloroacétique (CHCl_2COOH), issu de réactions de réduction du PCE. Comme le confirme nos expériences, les sous-produits, et donc à priori l'acide dichloroacétique, sont minéralisés. En accord avec la littérature, le PCE peut être totalement minéralisé par photocatalyse.

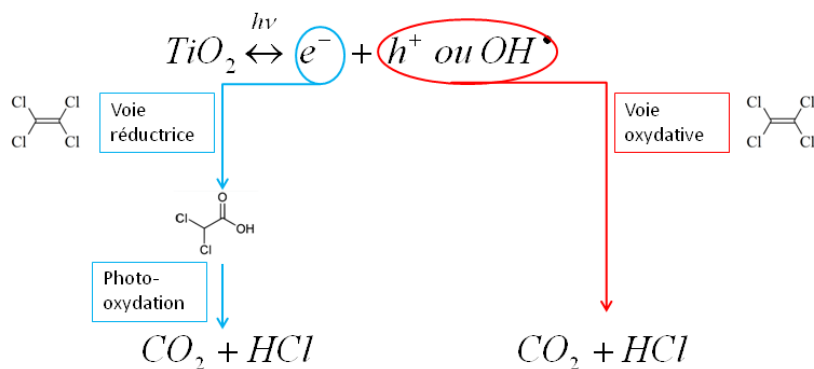


Figure III-26 : Schéma de la réaction de photo-dégradation du PCE avec du TiO_2 (d'après [125])

III.4.4. Modélisation

La cinétique de dégradation de polluants organiques a été très étudiée. Elle dépend en particulier des conditions expérimentales (concentration en photocatalyseur et en polluant), des conditions d'irradiation et de la géométrie du réacteur [183–185]. La cinétique de la réaction de photocatalyse des polluants organiques, comme le PCE, est très souvent décrite avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood (III-4) [121, 125]. Cette équation peut être utilisée pour décrire l'évolution de la concentration du polluant cible et du COT.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{\alpha(I) \cdot C}{1 + \beta C} \quad (\text{III-4})$$

Avec	C	concentration en PCE (mg.l^{-1})
	α	« constante » de Langmuir–Hinshelwood qui dépend de l'irradiation I (s^{-1})
	I	irradiation de la surface de la lampe ($\text{W}_{\text{UV}}.\text{m}^{-2}$)
	β	constante de Langmuir–Hinshelwood (l.mg^{-1})

La « constante » α peut être exprimée en fonction du volume du réacteur, de l'irradiation délivrée par la lampe et de la surface du réacteur irradiée (III-5). Pour une dépendance linéaire de α par rapport à I on obtient :

$$\alpha = \frac{\gamma S_{\text{réacteur}} I}{V_{\text{réacteur}}} \quad (\text{III-5})$$

Avec γ constante ($\text{m}^3 \cdot \text{W}_{\text{UV}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 $V_{\text{réacteur}}$ volume du réacteur (m^3)
 $S_{\text{réacteur}}$ surface irradiée du réacteur (m^2)

Dans les conditions opératoires de cette étude, la surface irradiée est $S_{\text{réacteur}} = 0,025 \text{ m}^2$ et le volume du réacteur $V_{\text{réacteur}} = 0,0028 \text{ m}^3$.

L'intégration de l'équation (III-4) à irradiation constante conduit à l'expression (III-6).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) + \beta C_0 \left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = -\alpha \cdot t \quad (\text{III-6})$$

Avec C_0 concentration initiale en PCE au début de la photocatalyse ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

La valeur de β est identifiée en recherchant la valeur qui permet d'obtenir la meilleure linéarisation de la fonction $f(C/C_0, \beta)$ pour l'ensemble des concentrations initiales testées. La valeur optimale de β est de $0,07 \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1}$ pour le PCE et de $0,02 \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1}$ pour le COT. Les courbes tracées avec ces valeurs de β sont reportées sur la figure III-27. Les valeurs de α sont les coefficients directeurs des droites des courbes de la figure III-27 issues de l'équation (III-6). Ces valeurs de α sont de $0,28 \text{ s}^{-1}$ pour les concentrations de PCE et de $0,054 \text{ s}^{-1}$ pour celles de COT. Ces résultats indiquent que l'expression de la cinétique de type Langmuir-Hinshelwood est adaptée à la gamme de concentrations testées.

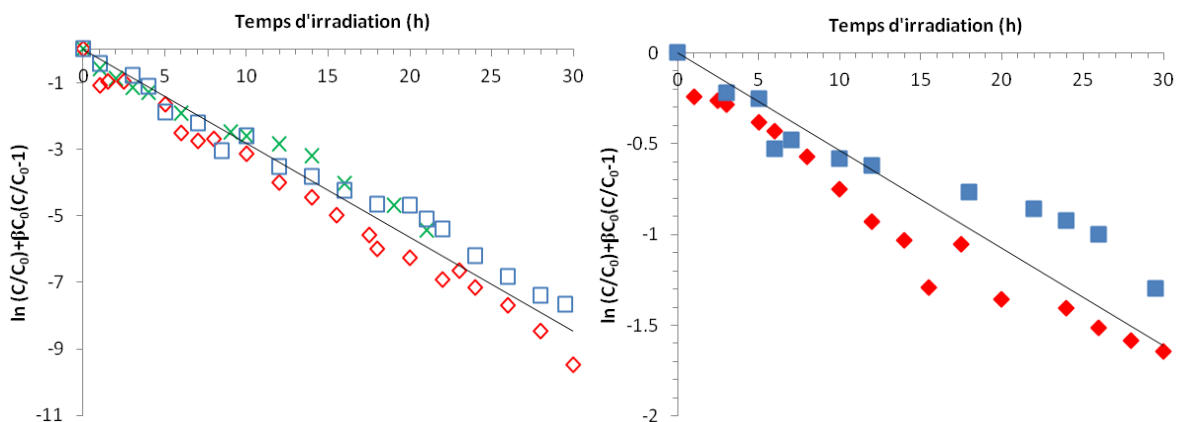


Figure III-27 : Evolution de la fonction $f(C/C_0, \beta)$ avec des concentrations initiales en PCE de $60 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (\diamond), $29 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (\square) et $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (\times) et en COT de $9 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (\diamond) et de $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (\square)

Les résultats expérimentaux et les simulations sont reportés sur la figure III-28. Ils sont cohérents et indiquent que le modèle permet de décrire correctement les cinétiques de photocatalyse avec les paramètres identifiés.

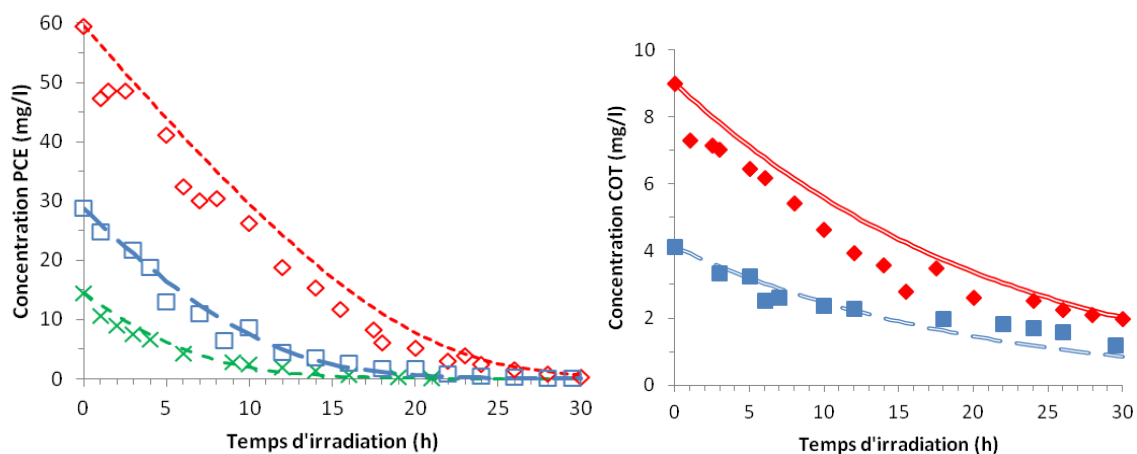


Figure III-28 : Evolution des concentrations expérimentales pour des concentrations initiales en PCE de 60 mg.l^{-1} (\diamond), 29 mg.l^{-1} (\square) et 15 mg.l^{-1} (\times) avec simulation pour 60 mg.l^{-1} (---), 29 mg.l^{-1} (—) et 15 mg.l^{-1} (- -); et en COT de 9 mg.l^{-1} (\blacklozenge) et de 4 mg.l^{-1} (\blacksquare) avec simulation pour 9 mg.l^{-1} (==) et de 4 mg.l^{-1} (==)

Il est intéressant de comparer l'évolution des concentrations en PCE et en COT. La molécule cible est complètement dégradée après 25 h de photocatalyse pour $C_0=60 \text{ mg.l}^{-1}$ et entre 20 h et 25 h pour $C_0=29 \text{ mg.l}^{-1}$. Dans les deux cas, la dégradation du COT est plus lente que celle du PCE. Cette observation est tout à fait cohérente avec la formation d'un ou plusieurs intermédiaire(s) cité(s) dans la littérature, en particulier l'acide dichloroacétique, qui est ensuite minéralisé. Après 25 h d'irradiation pour les deux expériences, la concentration en PCE devient nulle alors qu'il reste des composés intermédiaires dans la solution en faible quantité, inférieure à 25% de la concentration initiale en COT.

III.4.5. Estimation d'une photocatalyse solaire appliquée au distillat de régénération

Une solution de PCE peut être minéralisée par des rayonnements UV issus d'un spectre reproduisant celui du soleil. Une minéralisation directement effectuée sous rayonnement solaire naturel est donc possible sur ce composé cible. L'objectif final de cette étude sur la photocatalyse est d'étudier la faisabilité de la minéralisation de la solution de distillat obtenue lors de la régénération des charbons actifs. Le travail développé ici a pour but d'estimer un temps de traitement de ce distillat.

En reprenant le cas du pilote testé au square Bir Hakeim, le distillat obtenu après régénération est constitué d'un volume de 14 l d'eau et d'une masse de PCE pur de 60 g. La concentration de la phase aqueuse est élevée, de l'ordre de plusieurs dizaines de mg.l^{-1} . La minéralisation d'une solution

avec une concentration initiale de 60 mg.l⁻¹ a été mesurée dans les expériences précédentes. On peut supposer qu'au fur et à mesure de la dégradation du PCE dans la phase aqueuse, une partie du PCE pur se dissout, maintenant la concentration en PCE à une valeur constante jusqu'à ce que la phase organique de PCE pur soit totalement dissoute. Avec ces hypothèses, la cinétique de dégradation du distillat correspond à la vitesse (initiale) obtenue pour une concentration de 60 mg.l⁻¹.

Les cycles saisonniers, les cycles jour/nuit et les conditions météorologiques sont autant de raisons qui conduisent à un flux solaire variable à la surface de la Terre. L'extrapolation des résultats obtenus au cours d'expériences de laboratoire sous UV artificiels à un traitement solaire ne peut donc pas se faire sur la base d'une durée de réaction. Mais il est possible d'exprimer les résultats issus du laboratoire en fonction de l'énergie accumulée par litre de solution à traiter comme le proposent Blanco & Malato [117] avec l'équation (III-7). Cette expression a été utilisée dans des précédents travaux pour comparer des expériences de photocatalyse en s'affranchissant des conditions d'irradiation [180, 186].

$$Q_{UV} = \frac{S_{réacteur}}{V_{réacteur}} \int_0^{t_i} I(t) dt \quad (III-7)$$

Avec Q_{UV} énergie accumulée à chaque instant t_i (J.l⁻¹)

Dans le cas des expériences menées en laboratoire, comme l'irradiation est constante, l'équation III-7 se simplifie et s'écrit selon l'équation III-8.

$$Q_{UV} = 0,049. t \quad (III-8)$$

L'évolution de la concentration en PCE et en COT peut ainsi être exprimée en fonction de l'énergie UV nécessaire par volume à traiter, comme cela est montré sur la figure III-29. Le coefficient directeur pris entre 0 et 1 h est de -0,018 mg.J⁻¹ pour le PCE et de -0,0023 mg.J⁻¹ pour le COT. Avec la masse de PCE présente dans le distillat (60 g), il faudrait 3 300 kJ pour dégrader cette masse de PCE et 26 000 kJ pour la minéraliser totalement.

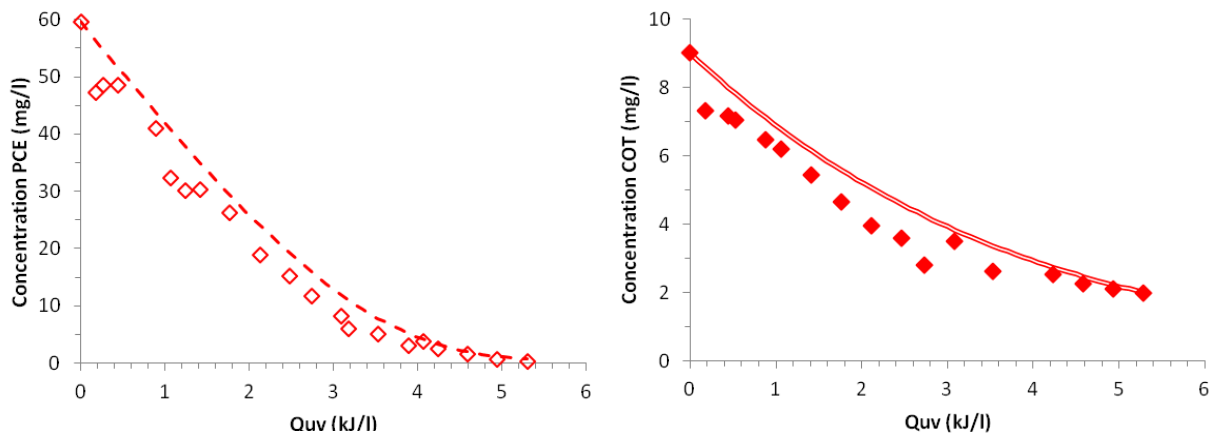


Figure III-29 : Evolution des concentrations pour une concentration initiale en PCE de 60 mg.l^{-1} (\diamond) avec simulation (- -) et en COT de 9 mg.l^{-1} (\blacklozenge) avec simulation (=) en fonction de l'énergie accumulée par litre de solution à traiter pendant la photocatalyse

La ressource solaire annuelle dans le domaine des UV est de $280\,000 \text{ kJ}_{\text{UV}}.\text{m}^{-2}$ à Perpignan pour une surface avec une inclinaison de 45° et une orientation sud [110]. Au cours d'une journée et dans les mêmes conditions, l'irradiation moyenne est de $1\,030 \text{ kJ}_{\text{UV}}.\text{m}^{-2}$ en juillet et de $550 \text{ kJ}_{\text{UV}}.\text{m}^{-2}$ en décembre. Le traitement de la solution pourrait ainsi être réalisé sur une période de 25 jours en photocatalyse solaire avec 1 m^2 avec les conditions les plus favorables (juillet) et sur une période de 47 jours avec une faible irradiation (décembre). Il s'agit d'une estimation qui permet d'avoir un ordre de grandeur de la durée de traitement du distillat obtenu. Pour une dépollution des eaux souterraines avec une colonne en lit fixe fonctionnant 130 jours, dans de bonnes conditions, il faudrait 1 mois de traitement pour minéraliser les polluants accumulés sur les charbons actifs.

La solution de distillat après minéralisation complète serait composée de $1,4 \text{ mol}$ de HCl et de $0,7 \text{ mol}$ de CO_2 . Le CO_2 est sous forme de gaz et peut être rejeté dans l'atmosphère. Le HCl est présent sous forme d'ions H^+ et Cl^- . Les $1,4 \text{ mol}$ de HCl correspondent à une concentration de 51 g.l^{-1} de ces ions. La concentration en Cl^- est limitée à 250 mg.l^{-1} au robinet du consommateur et le pH de l'eau doit être compris entre 6,5 et 9. Les ions Cl^- ne seront pas un problème. Cependant, le pH serait de 1 ce qui nécessitera de diluer la solution avant de l'évacuer.

L'inconvénient majeur de la photocatalyse appliquée directement au traitement d'eaux faiblement polluées est le temps de traitement. Cette contrainte est ici contournée avec une opération d'adsorption rapide qui s'opère à faible concentration et qui permet une très forte concentration du polluant. Cette concentration du contaminant est extrêmement favorable à une cinétique rapide de photocatalyse.

III.4.6. Conclusion intermédiaire

La dernière étape de la filière de traitement des eaux est la dégradation du distillat issu de la régénération en système fermé. Une estimation de la composition du distillat a été faite en reprenant les données du pilote qui a fonctionné en condition réelle au square Bir Hakeim. Le distillat obtenu sera diphasique. La phase aqueuse, avec 99% du volume total, a une concentration très élevée en PCE. La seconde phase est du PCE pur.

Les expériences de photocatalyse ont mis en évidence une dégradation du polluant et une très nette diminution du COT (valeur s'approchant du minimum détectable). Ces évolutions indiquent que le PCE et les sous-produits formés sont minéralisés. La minéralisation du PCE est observée, et ce même pour des concentrations initiales très élevées supérieures à 50 mg.l⁻¹. Le formalisme de Langmuir-Hinshelwood permet de rendre compte des vitesses de dégradation et de minéralisation dans la gamme de concentrations étudiées.

Pour extrapoler les résultats obtenus sous irradiation artificielle à une photocatalyse solaire, la minéralisation du PCE a été exprimée en fonction de l'énergie délivrée par volume de solution à traiter. En tenant compte du rayonnement solaire reçu à Perpignan et des données issues du pilote de Bir Hakeim, le temps nécessaire pour traiter ce déchet ultime serait compris entre 25 et 47 jours, selon la période de l'année et pour une surface de captation de 1 m².

Conclusion

Proposer des solutions pour une gestion durable des charbons actifs chargés en polluant après l'étape de séparation sur colonne constituait l'objectif de ce chapitre.

La régénération thermique, opérée sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation des adsorbants, constitue une option permettant leur réutilisation en maintenant un niveau de performance tout à fait acceptable. Ce niveau de performance, caractérisé par le taux de régénération, n'est que très peu influencé par la valeur de la température imposée dès lors que celle-ci se situe dans une plage de 130 à 400°C. Il diminue régulièrement jusqu'à atteindre 60% après 4 cycles (5 phases d'adsorption). La concentration en adsorbats (PCE et MON) a également été testée avec des cycles de régénération effectués sur des charbons actifs faiblement chargés. Dans ces conditions opératoires, la réponse est très nettement différente et beaucoup plus favorable. Les analyses effectuées pour caractériser la surface des carbones activés et les données bibliographiques permettent d'attribuer cette différence de comportement aux MON. En effet, ces dernières abaissent la capacité d'adsorption du polluant cible en obstruant une partie du réseau poreux. Cette obstruction est d'autant plus importante que les MON ne sont pas totalement désorbées avec des régénérations à basse température, comme c'est le cas ici. Elles s'accumulent donc à chaque cycle et rendent l'accès au réseau poreux, et en particulier microporeux, de plus en plus difficile.

Après avoir étudié la régénération à basse température dans des conditions maîtrisées, un traitement thermique solaire a été appliqué. Un concentrateur cylindro-parabolique avec un tube double enveloppe placé au foyer a permis d'atteindre des températures dans la gamme de celles de laboratoire. Malgré des conditions opératoires différentes en termes de fractionnement du temps de régénération et de variation de la température, les résultats en régénération solaire sont similaires à ceux obtenus en régénération classique. L'utilisation directe du rayonnement solaire apparaît donc comme une alternative crédible. Celle-ci permet de combiner avantageusement le principe de régénération thermique d'un adsorbant à une nouvelle voie de valorisation de l'énergie solaire.

Finalement, la dernière étape de la filière de dépollution des eaux consiste à traiter la solution de distillat obtenue pendant la régénération thermique. Pour étudier cette minéralisation, le photocatalyseur utilisé a été le TiO_2 , activé par une lampe reproduisant un spectre similaire à celui du soleil. L'oxydation avancée de solution de PCE à des concentrations initiales très élevées (plusieurs dizaines de mg.l^{-1}), correspondant au type de distillat à traiter après régénération, conduit à la minéralisation du polluant, sans accumulation de sous-produits. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est validé pour décrire ces résultats expérimentaux. En s'appuyant sur le cas d'étude du pilote du square Bir Hakeim, le besoin en énergie (UV) pour la minéralisation du faible volume de distillat

fortement concentré en PCE qui serait issu de la régénération des charbons actifs a été estimé. Il est tout à fait compatible avec l'utilisation de la ressource solaire.

CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES

La contamination des eaux souterraines par les micropolluants représente une problématique forte qu'il convient de résoudre pour des raisons environnementales et sanitaires. Les procédés de pompage suivi d'un traitement sont les plus adaptés pour produire de l'eau potable. Parmi les traitements efficaces, l'adsorption sur charbons actifs offre le meilleur compromis en termes d'économie, de robustesse et de maturité. Cependant, les polluants ne sont pas dégradés mais transférés sur les adsorbants. Ces derniers doivent donc être incinérés, mis en décharge ou régénérés. La régénération est une option qui apparaît particulièrement intéressante car elle permet de minimiser l'impact sur l'environnement en diminuant le coût énergétique d'une opération de séparation : le support absorbant est réutilisable. De plus, idéalement, le distillat issu de la régénération peut être minéralisé après l'opération de régénération pour respecter une logique de développement durable. Ces constats issus de l'étude bibliographique ont amené à envisager plusieurs voies de recherche. L'énergie solaire a été envisagée à la fois pour atteindre les températures nécessaires à la régénération et comme source de rayonnement dans le procédé de photocatalyse pour minéraliser le distillat. Le polluant cible retenu dans cette étude, le tétrachloroéthylène, est fréquemment trouvé dans les eaux souterraines, justifiant le choix de cette molécule. De plus, c'est un composé volatil ce qui doit favoriser sa désorption lors d'une régénération thermique à « basse température », condition opératoire particulièrement adaptée à l'utilisation de l'énergie solaire.

Le deuxième chapitre a été consacré à la dépollution de l'eau par adsorption sur charbons actifs. Cette opération doit être dimensionnée de façon à utiliser au mieux les adsorbants pour obtenir un traitement efficace et économique. Pour ce faire, les isothermes et les cinétiques d'adsorption doivent être connues. Dans un premier temps, les isothermes ont été mesurées avec un banc conçu et adapté pour les mesures d'un composé volatil. Elles ont permis de comparer différents charbons actifs et de sélectionner celui avec la plus grande capacité d'adsorption. Les isothermes ont mis en évidence l'importance des paramètres opératoires. En particulier, les matières organiques, toujours présentes dans les eaux naturelles, diminuent les capacités d'adsorption en entrant en compétition avec le polluant et surtout en obstruant une partie du réseau poreux. Ce dernier effet est d'autant plus marqué que la granulométrie est grande. L'étude cinétique a été réalisée ensuite avec des colonnes en lit fixe et différents paramètres ont été testés. Comme attendu, une faible granulométrie est favorable à la dépollution d'un volume plus important et assure une meilleure utilisation des charbons actifs grâce à une cinétique d'adsorption améliorée. Mais les poudres sont également synonymes de pertes de charge, ce qui exclut leur utilisation dans une colonne de séparation à échelle industrielle. L'influence de la vitesse dans plusieurs colonnes remplies de charbons actifs en grain a montré la nécessité de

trouver un compromis entre la rapidité du traitement et l'utilisation des adsorbants. Le modèle, basé sur un bilan de matière des phases adsorbée et liquide, est en accord avec l'ensemble des données expérimentales obtenues avec les différentes vitesses et granulométries testées.

Dans l'optique d'utiliser le modèle développé pour dimensionner et décrire les performances d'un procédé d'adsorption à grande échelle, un pilote a été installé sur le site d'un captage d'eaux souterraines polluées par le tétrachloroéthylène. Ce pilote préindustriel a fonctionné pendant plus de 150 jours et a permis d'avoir des résultats en conditions réelles de fonctionnement : concentration en entrée fluctuante, présence de plusieurs polluants, contre lavage et arrêts du pilote pendant le fonctionnement. Le modèle développé décrit correctement les résultats du pilote. Il est donc validé à une échelle préindustrielle et peut être utilisé avec un degré de confiance suffisant pour dimensionner un procédé à échelle 1.

Le troisième et dernier chapitre a été dédié à l'étude d'une gestion durable des carbones activés stockant les polluants. Les objectifs étaient de réutiliser les adsorbants et de minéraliser les contaminants par voie solaire pour minimiser les coûts et les impacts environnementaux. La gamme de températures de régénération de charbons actifs chargés en tétrachloroéthylène a été identifiée entre plus de 100°C et 400°C, températures compatibles avec du solaire concentré. Si le taux de régénération diminue régulièrement, il reste maintenu à une valeur de l'ordre de 60% après 4 cycles équivalents à 5 phases d'adsorption. Les résultats expérimentaux montrent que le taux de régénération est indépendant de la consigne en température dans la gamme de travail. Ceci représente un avantage certain pour une régénération solaire intervenant nécessairement dans des conditions de températures variables en raison de la discontinuité de cette ressource. La régénération d'adsorbants faiblement chargés en adsorbats associé à la caractérisation des charbons actifs a également permis de mettre en évidence l'importance des matières organiques dans la restauration de la capacité d'adsorption. En effet, elles ne sont que faiblement désorbées aux basses températures de régénération (inférieures à 400°C) et s'accumulent dans les charbons actifs à chaque cycle. Les matières organiques obstruent le réseau poreux au fur et à mesure des cycles, ce qui diminue la capacité d'adsorption. Enfin, une régénération solaire a été effectuée avec un concentrateur cylindro-parabolique. Le taux de régénération est comparable à celui obtenu par la voie classique avec un four électrique. La régénération solaire est donc validée comme une alternative crédible au procédé usuel.

L'autre enjeu de ce chapitre était d'évaluer la minéralisation du distillat issu de la régénération. L'estimation de la composition de cette solution a abouti à une concentration très forte en tétrachloroéthylène, de l'ordre de la dizaine de mg.l^{-1} , dans la phase aqueuse et d'une phase organique de polluant pur très minoritaire. Un banc de photocatalyse a permis d'observer, pour des concentrations initiales de PCE élevées, les profils de concentrations en fonction du temps de la molécule cible et du COT. La minéralisation complète du PCE est obtenue par photocatalyse. La très forte concentration en polluant de la solution traitée favorise par ailleurs la cinétique de minéralisation

et permet de s'affranchir d'un des inconvénients souvent associé à ce type de POA : la faible capacité de traitement.

L'ensemble des résultats présentés tend à démontrer la faisabilité d'une filière globale et durable de dépollution des eaux avec l'énergie solaire, en particulier grâce à la régénération solaire des carbones activés et à la photocatalyse. Néanmoins, des expérimentations supplémentaires et des perspectives seraient nécessaires pour définitivement fiabiliser ce résultat, optimiser l'ensemble de la filière et étendre le champ d'utilisation. (i) Bien que particulièrement chronophage, plus de 180 jours sont nécessaires pour charger les colonnes en polluant, il serait important de tester l'ensemble des opérations de séparation/régénération en boucle fermée/minéralisation du distillat à l'échelle de plusieurs cycles réalisés sur des charbons actifs placés dans une colonne de laboratoire. (ii) Les aspects cinétiques liés à la régénération n'ont pas été abordés, ils seraient particulièrement intéressants à maîtriser dans le cas d'une régénération solaire qui se déroulera nécessairement de manière fractionnée avec des conditions variables. (iii) Le procédé de régénération thermique a été étudié sous atmosphère inerte. Un des principaux freins à la restauration de la capacité d'adsorption est la présence de matières organiques, principalement non désorbées à faible température. Une régénération sous atmosphère légèrement oxydante pourrait gazéifier partiellement ces composés. Une meilleure restauration du réseau poreux permettrait ainsi d'obtenir un taux de régénération plus élevé. (iv) Compte tenu de la limite basse de la température de régénération dans le cas du tétrachloroéthylène, l'utilisation d'une technologie solaire non-concentrée de type Compound Parabolic Collector (CPC) associé à un tube double enveloppe sous vide peut être envisagée. Cette technique, plus robuste, présenterait l'avantage d'une mise en place et d'une utilisation plus aisée (pas de suivi de la course apparente du soleil) et moins onéreuse, à condition d'obtenir une température d'au moins 130°C pendant une durée minimale qu'il reste à établir. (v) Enfin, il serait tout particulièrement pertinent de tester la possibilité d'étendre cette proposition globale de traitement à d'autre type de contaminants moins volatils comme les pesticides qui sont également et malheureusement très répandus dans les eaux souterraines.

NOMENCLATURES

b	constante d'affinité d'adsorption ou constante de Langmuir	l.mg^{-1}
b_T	constante de Temkin	mg.g^{-1}
C	concentration de l'adsorbat en solution	mg.l^{-1}
C^*	concentration à saturation de l'adsorbat dans la phase liquide	mg.l^{-1}
C_0	concentration en adsorbat en entrée (colonne) ou à $t=0$ (batch)	mg.l^{-1}
C_{cal}	concentration calculée du polluant en phase liquide	mg.l^{-1}
C_{exp}	concentration expérimentale du polluant en phase liquide	mg.l^{-1}
C_f	concentration à l'équilibre en phase liquide	mg.l^{-1}
CR_{moy}	facteur moyen de concentration	-
c	célérité de la lumière	m.s^{-1}
D_e	coefficient de diffusion effectif	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_p	coefficient de diffusion dans les pores	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_s	coefficient de diffusion de surface	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_x	coefficient de diffusion axiale	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
d_p	diamètre de la particule de charbon actif	m
E_{ex}	énergie d'excitation	J
E_g	énergie de la bande interdite	J
E_s	constante quantifiant l'énergie caractéristique d'adsorption du couple adsorbant/adsorbat	J.mol^{-1}
F	paramètre de la quantité d'adsorption de Freundlich	l.g^{-1}
H	longueur du lit	m
h	constante de Planck	J.s
I	irradiation UV de la lampe	$\text{W}_{\text{UV}}.\text{m}^{-2}$
K	coefficient de transfert de matière	m.s^{-1}
K_{ads}	constante de Henry	$\text{m}^3.\text{m}^{-2}$
K_T	constante de Temkin	l.mg^{-1}
k	coefficient de transfert de matière effectif	s^{-1}
L	longueur du lit d'adsorbant	m
n	paramètre d'intensité d'adsorption de Freundlich	-
n_{exp}	nombre de points expérimentaux	-
m_{CA}	masse de charbon actif	kg
P	périmètre du tube	m
Q	débit	$\text{m}^3.\text{h}^{-1}$
Q_{UV}	énergie accumulée à chaque instant	J.l^{-1}

q	quantité adsorbée d'adsorbat sur l'adsorbant	mg.g^{-1}
\bar{q}	quantité moyenne adsorbée dans la particule de charbon actif	mg.g^{-1}
q_{cal}	quantité adsorbée théorique calculée	mg.g^{-1}
q_e	quantité adsorbée à l'équilibre	mg.g^{-1}
q_{exp}	quantité adsorbée expérimentale	mg.g^{-1}
q_m	quantité adsorbée maximale	mg.g^{-1}
$q_{n \text{ régénération}}$	quantité adsorbée par le charbon actif régénéré n fois à une concentration d'équilibre donnée	mg.g^{-1}
q_{origine1}	quantité adsorbée par le charbon actif originel à une concentration d'équilibre donnée	mg.g^{-1}
R	constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Re_p	Reynolds particulaire	-
R_{ouv}	rayon d'ouverture	m
r	rayon de la particule de charbon actif	m
r'	coordonnée radiale dans la particule de charbon actif	m
S	surface de la section de la colonne	m^2
$S_{\text{spé}}$	surface spécifique volumique du charbon actif	$\text{m}^2.\text{m}^{-3}$
$S_{\text{réacteur}}$	surface irradiée du réacteur	m^2
T	température	K
t_p	temps de percée	h
U	vitesse en fût vide ou vitesse superficielle	m.s^{-1}
V	volume injecté dans la colonne de l'HPLC	l
$V_{\text{décontaminé}}$	volume total décontaminé	m^3
V_i	volume total du banc d'isotherme	l
V_L	volume du lit (colonne vide)	m^3
$V_{\text{réacteur}}$	volume du réacteur	m^3
α	constante de Langmuir–Hinshelwood qui dépend de l'irradiation I	s^{-1}
β	constante de Langmuir–Hinshelwood	l.mg^{-1}
γ	constante	$\text{W}_{\text{UV}}^{-1}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
ΔG°	énergie libre standard	kJ.mol^{-1}
ΔH°	enthalpie standard	kJ.mol^{-1}
ΔP	pertes de charge	bar
ΔS°	entropie standard	kJ.mol^{-1}
δ	coefficient reliant l'air à la quantité de matière dans l'analyse par HPLC	mg
ε_p	porosité de la particule de charbon actif	-
ε	fraction de vide dans le lit de charbon	-

λ	longueur d'onde de l'irradiation	m
μ	viscosité de la phase liquide (eau)	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
ρ	densité de la phase liquide (eau)	kg.m^{-3}
ρ_p	densité de la particule de charbon actif	kg.m^{-3}
ρ_{app}	densité apparente du charbon actif dans la colonne	kg.m^{-3}

ACRONYMES

ACV	Analyse du Cycle de Vie
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
CA	Charbon Actif
CAG	Charbon Actif en Grain
CI	Carbone Inorganique
COHV	Composés Organiques Halogénés Volatils
COT	Carbone Organique Total
COV	Composés Organiques Volatils
CT	Carbone Total
DCE	dichloroéthylène
DNAPL	Dense Non Aqueous Phase Liquid
EBCT	Empty Bed Contact Time, temps de contact en fût vide
EDS	Spectroscopie à Dispersion d'Energie
EPA	Agence de Protection américaine de l'Environnement
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
HSDM	Homogeneous Surface Diffusion Model
IR	Infra Rouge
LDF	Linear Driving Force
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MON	Matières Organiques Naturelles
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
PCE	tétrachloroéthylène, aussi appelé perchloroéthylène
PDM	Pore Diffusion Model
PTC	Parabolic Trough Collectors, concentrateur cylindro-parabolique
PSDM	Pore Surface Diffusion Model
RIC	isotherme complète, des plus faibles aux plus fortes concentrations
R2P	isotherme réalisée avec seulement 2 points, aux plus faibles concentrations
TCE	trichloréthylène
UV	Ultra Violet
VIS	visible

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Frérot A. L'eau : pour une culture de la responsabilité. Editions Autrement, Paris, 2009.
- [2] Young G., Fernández-Jáuregui C. The United Nations World Water Development Report 2: Water, A Shared Responsibility. UNESCO, Paris, 2006.
- [3] OMS. "2,4 milliards de personnes n'auront toujours pas accès à un assainissement amélioré en 2015". http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2013/sanitation_mdg_20130513/fr/ (juillet 2015).
- [4] La qualité de l'eau potable en France : Aspects sanitaires et réglementaires. Ministère de la Santé et des Solidarités ; Direction générale de la santé, 2005.
- [5] Eaufrance. "La Directive Cadre sur l'Eau". <http://www.eaufrance.fr/comprendre/la-politique-publique-de-l-eau/la-directive-cadre-sur-l-eau> (mai 2015).
- [6] Luo Y., Guo W., Ngo H. H., Nghiem L. D., Hai F. I., Zhang J., Liang S., Wang X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 2014, 473–474, 619–641.
- [7] Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie. "Les micropolluants dans les milieux aquatiques". <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-micropolluants-dans-les.html> (juillet 2015).
- [8] Sudhakaran S., Lattemann S., Amy G. L. Appropriate drinking water treatment processes for organic micropollutants removal based on experimental and model studies - a multi-criteria analysis study. *Sci. Total Environ.* 2013, 442, 478–88.
- [9] Boeglin J. C. Traitements physico-chimiques de la pollution soluble. Techniques de l'ingénieur, 2002.
- [10] Shiklomanov I. A., Rodda J. C. World water resources at the beginning of the twenty-first century. University of Cambridge, Cambridge, 2003.
- [11] UNESCO. "World-wide hydrogeological mapping and assessment programme". http://www.whymap.org/whymap/EN/Home/whymap_node.html (janvier 2013).
- [12] McGuire V. L. Changes in water levels and storage in the high plains aquifer, predevelopment to 2005. USGS Nebraska Water Science Center, Denver, 2007.
- [13] Managing water under uncertainty and risk. UNESCO, Paris, 2012.
- [14] Décontamination des nappes : Etat de l'art. Agence de l'eau et du Ministère de l'environnement, Avignon, 1994.
- [15] BRGM. "Nappes d'eau". <http://www2.brgm.fr/divers/nappes.htm> (janvier 2015).
- [16] Commissariat général au développement durable, "L'eau en région Languedoc-Roussillon". www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr (décembre 2012).

- [17] Quevauviller P. Protection des eaux souterraines □: Cadre technique de la législation européenne. Techniques de l'ingénieur, 2012.
- [18] Lemière B., Seguin J. J., Le Guern C., Guyonnet D., Baranger P. Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes : Applications dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau. BRGM, 2001.
- [19] Chilton J., Schmoll O., Appleyard S. Protecting groundwater for health: Managing the quality of drinking-water sources. WHO, London, 2006.
- [20] Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie. "Observation et statistiques". <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/1981/0/respect-normes-micropolluants-eaux-souterraines-2010.html> (janvier 2012).
- [21] Nirascou F., Blum A., Coutellier A., Juin D., François M., Thorette, J. L'état des eaux souterraines en France □: Aspects quantitatifs et qualitatifs. Institut français de l'environnement, Orléans, 2004.
- [22] CNRS. "La pollution par les nitrates". http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/07_pollution.htm (mars 2015).
- [23] Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie. "Les micropolluants les plus rencontrés dans les eaux souterraines". <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/1981/0/micropolluants-plus-rencontres-eaux-souterraines.html> (mars 2014).
- [24] Ribeiro A. R., Nunes O. C., Pereira M. F., Silva A. M. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* 2015, 75, 33–51.
- [25] Beauchamp J. Pollution et dépollution des nappes d'eau souterraine. Université de Picardie, 2002.
- [26] Yu J. J., Chou S. Y. Contaminated site remedial investigation and feasibility removal of chlorinated volatile organic compounds from groundwater by activated carbon fiber adsorption. *Chemosphere.* 2000, 41, 371–8.
- [27] Huang B., Lei C., Wei C., Zeng G. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment - sources, potential human health impacts, and current remediation technologies. *Environ. Int.* 2014, 71, 118–138.
- [28] Cadriere F. Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines pollués en France - Synthèse des données 2010. ADEME, Angers, 2012.
- [29] Wiedemeier T. H., Rifai H. S., Newell C. J., Wilson J. T. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. Wiley, 1999.
- [30] ADEME et BRGM. "SelecDEPOL". <http://www.selecdepol.fr/> (mai 2015).
- [31] Benner J., Helbling D. E., Kohler H. P., Wittebol J., Kaiser E., Prasse C., Ternes T., Albers C. N., Aamand J., Horemans B., Springael D., Walravens E., Boon N. Is biological treatment a

- viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes?" *Water Res.* 2013, *47*, 5955–5976.
- [32] Roudier P. Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués : Fiches de synthèse. Techniques de l'ingénieur, 2012.
- [33] Kao C. M., Chen S. C., Liu J. K. Development of a biobarrier for the remediation of PCE-contaminated aquifer. *Chemosphere.* 2001, *43*, 1071–8.
- [34] Fu F., Dionysiou D. D., Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* 2014, *267*, 194–205.
- [35] Cadere F. Taux d'utilisation et coût des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines pollués en France. ADEME, Angers, 2011.
- [36] Tammaro M., Salluzzo A., Romano G., Lancia A. Comparative evaluation of ozonation and stripping methods to treat contaminated groundwater by trichloroethylene. Assessment of effects on the other matrix components. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, *2*, 943–951.
- [37] Welté B., Autugelle C., Boudenne J. L., Chambon P., Montiel A., Pontié M., Rumeau M. Lignes directrices pour l'évaluation des échangeurs d'ions utilisés pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine. AFSSA, 2009.
- [38] Darracq G., Baron J., Joyeux M. Kinetic and isotherm studies on perchlorate sorption by ion-exchange resins in drinking water treatment. *J. Water Process Eng.* 2014, *3*, 123–131.
- [39] Crittenden J. C., Trussell R. R., Hand D. W., Howe K. J., Tchobanoglous G. Water treatment: Principles and design. Wiley, 2012.
- [40] Bemnowska A., Pelech R., Milchert E. Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, *265*, 276–282.
- [41] Faust S., Aly O. Chemistry of water treatment. CRC Press, Boca Raton, 1998.
- [42] Jaeger Y. Rapport interne - Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques. Veolia Eau, Paris, 2013.
- [43] Integrated pollution prevention and control reference document on best available techniques in common waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector. European IPPC Bureau, 2003.
- [44] Rouquerol P., Luciani F., Llewellyn L., Denoye L. J., Rouquerol R. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'ingénieur, 2003.
- [45] Cagnon B. Elaboration de charbons actifs à texture contrôlée pour la purification par PSA de mélanges gazeux. Thèse, UPVD, 2002.
- [46] Do D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London, 1998.
- [47] Py X., Guillot A., Cagnon B. Activated carbon porosity tailoring by cyclic sorption/decomposition of molecular oxygen. *Carbon.* 2003, *41*, 1533–1543.
- [48] Sun L. M., Meunier F. Adsorption - Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, 2003.

- [49] Sun L. M., Meunier F., Baron G. Adsorption - Procédés et applications. Techniques de l'ingénieur, 2005.
- [50] Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chem. Eng. J.* 2010, *157*, 277–296.
- [51] Mohan D., Sarswat A., Ok Y. S., Pittman C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. *Bioresour. Technol.* 2014, *160*, 191–202.
- [52] Morlay C., Laidin I., Chesneau M., Joly J. Charbons actifs et traitement des eaux. *Actual. Chim.* 2006, *295–296*, 95–99.
- [53] Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem. Eng. J.* 2012, *219*, 499–511.
- [54] Le Cloirec P. Adsorption en traitement de l'air. Techniques de l'ingénieur, 2003.
- [55] Erto A., Andreozzi R., Di Natale F., Lancia A., Musmarra D. Experimental and statistical analysis of trichloroethylene adsorption onto activated carbon. *Chem. Eng. J.* 2010, *156*, 353–359.
- [56] Carmody O., Frost R., Xi Y., Kokot S. Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. *Surf. Sci.* 2007, *601*, 2066–2076.
- [57] Wang G. S., Alben K. T. Effect of preadsorbed background organic matter on granular activated carbon adsorption of atrazine. *Sci. Total Environ.* 1998, *224*, 221–226.
- [58] Di Natale F., Erto A., Lancia A., Musmarra D. Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 2015, *281*, 47–55.
- [59] Sotelo J. L., Uguina M. A., Delgado J. A., Celemin L. I. Adsorption of methyl ethyl ketone and trichloroethene from aqueous solutions onto activated carbon fixed-bed adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* 2004, *37*, 149–160.
- [60] Erto A., Andreozzi R., Lancia A., Musmarra D. Factors affecting the adsorption of trichloroethylene onto activated carbons. *Appl. Surf. Sci.* 2010, *256*, 5237–5242.
- [61] Cabrera-Lafaurie W. A., Román F. R., Hernández-Maldonado A. J. Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, *2*, 899–906.
- [62] Tan I. A. W., Ahmad A. L., Hameed B. H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 2009, *164*, 473–82.
- [63] Kumar A. K., Mohan S. V., Sarma P. N. Sorptive removal of endocrine-disruptive compound (estriol, E3) from aqueous phase by batch and column studies: kinetic and mechanistic evaluation. *J. Hazard. Mater.* 2009, *164*, 820–8.

- [64] Chauveau R., Grévillet G., Marsteau S., Vallières C. Values of the mass transfer coefficient of the linear driving force model for VOC adsorption on activated carbons. *Chem. Eng. Res. Des.* 2013, *91*, 955–962.
- [65] Erto A., Lancia A., Musmarra D. Fixed-bed adsorption of trichloroethylene onto activated carbon. *Ital. Assoc. Chem. Eng.* 2013, *32*, 1969–1974.
- [66] Janin T. Traitement d’effluents phytosanitaires par héliocatalyse - Hybridation sorption/photocatalyse. Thèse, UPVD, 2011.
- [67] Cecen F., Aktas O. Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment. Wiley, Weinheim, 2011.
- [68] LeVan D. Asymptotic fixed-bed behavior: Proportionate and constant patterns. *Adsorpt. Sci. Technol.* 1989, *158*, 149–168.
- [69] Sze M. F., McKay G. Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns. *Water Res.* 2012, *46*, 700–10.
- [70] Shaverdi G. Developing a model for mass transfer in adsorption packed-bed filters. Thèse, Concordia University, 2012.
- [71] Worch E. Fixed-bed adsorption in drinking water treatment: A critical review on models and parameter estimation. *J. Water Supply Res. Technol.* 2008, *57*, 171–183.
- [72] Yang R. T. Gas separation by adsorption processes. Butterworths, Stoneham, 1987.
- [73] Kuboňová L., Obalová L., Vlach O., Troppová I., Kalousek J. Modelling of NO adsorption in fixed bed on activated carbon. *Chem. Process Eng.* 2011, *32*, 367–377.
- [74] Fournel L., Mocho P., Brown R., Le Cloirec P. Modeling breakthrough curves of volatile organic compounds on activated carbon fibers. *Adsorption.* 2010, *16*, 147–153.
- [75] Kawakita T., Fujiki J., Tsubomatsu K., Furuya E. A simple determination method of adsorption kinetics from a liquid phase fixed-bed breakthrough curve. *Chem. Eng. Technol.* 2013, *36*, 259–267.
- [76] Barros M. A., Arroyo P. A., Silva E. A. General aspects of aqueous sorption process in fixed beds. Intech, 2013.
- [77] Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine - Tétrachloroéthylène. Conseil canadien des ministres de l’environnement, Winnipeg, 1999.
- [78] Postigo C., Barceló D. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: Occurrence, fate and mitigation. *Sci. Total Environ.* 2015, *503–504*, 32–47.
- [79] Sontheimer H., Crittenden J. C., Summers R. S. Activated carbon for water treatment. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, 1988.
- [80] Faivre M., Papet J., Lebeau T. Guide filtration : Objectifs, conception, exploitation. Générale des eaux, 2001.

- [81] Bayer P., Heuer E., Karl U., Finkel M. Economical and ecological comparison of granular activated carbon (GAC) adsorber refill strategies. *Water Res.* 2005, 39, 1719–28.
- [82] Bansal R., Goyal M. Activated carbon adsorption. CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [83] Shah I. K., Pre P., Alappat B. J. Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, 45, 1733–1738.
- [84] Gabarrell X., Font M., Vicent T., Caminal G., Sarra M., Blanquez P. A comparative life cycle assessment of two treatment technologies for the grey lanaset g textile dye: Biodegradation by *trametes versicolor* and granular activated carbon adsorption. *Life Cycle Assess.* 2012, 17, 613–624.
- [85] Sheintuch M., Matatov-meytal Y. I. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. *Catal. Today.* 1999, 53, 73–80.
- [86] Salvador F., Martin-Sanchez N., Sanchez-Hernandez R., Sanchez-Montero M., Izquierdo C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: chemical, microbiological and vacuum regeneration. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 202, 277–296.
- [87] Di Natale M., Erto A., Lancia A. Desorption of arsenic from exhaust activated carbons used for water purification. *J. Hazard. Mater.* 2013, 260, 451–458.
- [88] Sunarso J., Suryadi I. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. *J. Hazard. Mater.* 2009, 160, 1–20.
- [89] Salvador F., Martin-Sanchez N., Sanchez-Hernandez R., Sanchez-Montero M. J., Izquierdo C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: thermal regeneration. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 202, 259–276.
- [90] Alvarez P. M., Beltrán F. J., Gómez-Serrano V., Jaramillo J., Rodríguez E. M. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Res.* 2004, 38, 2155–65.
- [91] Dusenbury J., Cannon F. S. Advanced oxident regeneration pertaining to granular activated carbon beds for air pollution control. *Carbon.* 1996, 34, 1577–1589.
- [92] Zaitan H., Manero M. H., Valdés H. Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination. *J. of Environ. Sci.* 2015, In Press.
- [93] Liu S. X., Sun C. L., Zhang S. R. Photocatalytic regeneration of exhausted activated carbon saturated with phenol. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2004, 73, 1017–1024.
- [94] Yap P. S., Lim T. T. Solar regeneration of powdered activated carbon impregnated with visible-light responsive photocatalyst: Factors affecting performances and predictive model. *Water Res.* 2012, 46, 3054–64.
- [95] Anfruns A., Montes-Morán M., Gonzalez-Olmos R., Martin M. J. H₂O₂-based oxidation processes for the regeneration of activated carbons saturated with volatile organic compounds of different polarity. *Chemosphere.* 2013, 91, 48–54.

- [96] Okawa K., Suzuki K., Takeshita T., Nakano K. Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation. *Water Res.* 2007, *41*, 1045–51.
- [97] Chiu C. A., Hristovski K., Huling S., Westerhoff P. In-situ regeneration of saturated granular activated carbon by an iron oxide nanocatalyst. *Water Res.* 2013, *47*, 1596–603.
- [98] Liang C., Lin Y. T., Shin W. H. Persulfate regeneration of trichloroethylene spent activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 2009, *168*, 187–92.
- [99] Ania C. O., Menéndez J. A., Parra J. B., Pis J. J. Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration. *Carbon.* 2004, *42*, 1383–1387.
- [100] Çalışkan E., Bermúdez J. M., Parra J. B., Menéndez J. A., Mahramanlioğlu M., Ania C. O. Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom. *J. Environ. Manage.* 2012, *102*, 134–140.
- [101] Miguel G. S., Lambert S. D., Graham N. J. The regeneration of field-spent granular-activated carbons. *Water Res.* 2001, *35*, 2740–8.
- [102] Ledesma B., Román S., Sabio E., Álvarez-Murillo A. Aqueous thermal desorption as an effective way to regenerate spent activated carbons. *J. Supercrit. Fluids.* 2014, *85*, 24–30.
- [103] Ledesma B., Román S., Álvarez-Murillo A., Sabio E., González J. F. Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014, *106*, 112–117.
- [104] Guo Y., Li Y., Wang J., Zhu T., Ye M. Effects of activated carbon properties on chlorobenzene adsorption and adsorption product analysis. *Chem. Eng. J.* 2013, *236*, 506–512.
- [105] Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Joly J. P., López-Ramón M. V., Ferro-García M. A., Carrasco-Marín F. Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols. *Carbon.* 1995, *33*, 1417–1423.
- [106] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J. F. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Rev. des Sci. l'eau.* 2009, *22*, 535–564.
- [107] Baig S., Mouchet P. Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau - Ozone - Autres oxydants - Oxydation avancée - Réducteurs. *Techniques de l'ingénieur*, 2010.
- [108] Crini G., Badot P. M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [109] Plantard G. Du matériau divisé au photo-réacteur solaire. HDR, UPVD, 2014.
- [110] Corraera F. Etude expérimentale et modélisation de réacteurs photochimiques solaires : Performances de médias photocatalytiques. Thèse, UPVD, 2011.
- [111] Guillard C., Kartheuser B., Lacombe S. La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants. *Techniques de l'ingénieur*, 2011.

- [112] Debono O. Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermédiaires réactionnels : Etude en réacteurs statique et dynamique à des concentrations typiques de l'air intérieur. Thèse, Ecole des Mines de Nantes, 2011.
- [113] Plantard G., Janin T., Goetz V., Brosillon S. Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 2012, *115–116*, 38–44.
- [114] Kruse O., Rupprecht J., Mussnug J. H., Dismukes G. C., Hankamer B. Photosynthesis: A blueprint for solar energy capture and biohydrogen production technologies. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2005, *4*, 957–970.
- [115] Robinson J., Linder A., Gemmel A., Poulsen K. V., Burkhard H., Hogstrom P. A., Kobilsek M. In *Comparison of standard UV test methods for the ageing of cables*, Proceedings of the 60th IWCS Conference, 2011.
- [116] Botter R. In *Carbon sub-oxide*, Proceedings of Advances in Mass Spectrometry a Conference, Oxford, 1961.
- [117] Blanco Galvez J., Malato Rodriguez S. Solar detoxification. UNESCO, 2003.
- [118] Herrmann J. M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.* 2005, *34*, 49–65.
- [119] González Sánchez O. M., Araña J., González Díaz O., Herrera Melián J. A., Doña Rodríguez J. M., Pérez Peña J. Detoxification of the herbicide propanil by means of Fenton process and TiO₂-photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2014, *291*, 34–43.
- [120] Giraldo-Aguirre A. L., Erazo-Erazo E. D., Flórez-Acosta O. A., Serna-Galvis E. A., Torres-Palma R. A. TiO₂ photocatalysis applied to the degradation and antimicrobial activity removal of oxacillin: Evaluation of matrix components, experimental parameters, degradation pathways and identification of organics by-products. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2015, *311*, 95–103.
- [121] Gupta H., Tanaka S. Photocatalytic mineralisation of perchloroethylene using titanium dioxide. *Water Sci. Technol.* 1995, *31*, 47–54.
- [122] Hirvonen A., Tuhkanen T., Kalliokoski P. Formation of chlorinated acetic acids during UV/H₂O₂-oxidation of ground water contaminated with chlorinated ethylenes. *Chemosphere.* 1996, *32*, 1091–1102.
- [123] Herrmann J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today.* 1999, *53*, 115–129.
- [124] Brandi R. J., Alfano O. M., Cassano A. E. Evaluation of radiation absorption in slurry photocatalytic reactors: Assessment of methods in use and new proposal. *Environ. Sci. Technol.* 2000, *12*, 2631–2639.
- [125] Selli E., Baglio D., Montanarella L., Bidoglio G., Milano A., Golgi V., Fisica C. Role of humic acids in the TiO₂-photocatalyzed degradation of tetrachloroethene in water. *Water Res.* 1999, *33*, 1827–1836.
- [126] Bonnard N., Brondeau M. T., Jargot D., Lafon D., Schneider O., Serre P. Tétrachloroéthylène. INRS, 2012.

- [127] Le Monde. “Mobilisation contre le perchloroéthylène, cause probable du ‘cancer du pressing,’” 2012. http://www.lemonde.fr/planete/article/2012/02/21/mobilisation-contre-le-perchloroethylene-cause-probable-du-cancer-du-pressing_1646060_3244.html (mars 2014).
- [128] Bonnard N., Brondeau M. T., Jargot D., Lafon D., Schneider O., Serre P. Trichloroéthylène. INRS, 2011.
- [129] Guillemot M., Mijoin J., Mignard S., Magnoux P. Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system. *Appl. Catal. B Environ.* 2007, 75, 249–255.
- [130] Kao C. M., Lei S. E. Using a peat biobarrier to remediate PCE/TCE contaminated aquifers. *Water Res.* 2000, 34, 835–845.
- [131] Plumb R., Pitchford A. Volatile Organic Scans: Implications for Ground Water Monitoring. United States Environmental Protection Agency, 1985.
- [132] Ahmad M., Lee S. S., Dou X., Mohan D., Sung J. K., Yang J. E., Ok Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* 2012, 118, 536–44.
- [133] Erto A., Lancia A., Musmarra D. A modelling analysis of PCE/TCE mixture adsorption based on Ideal Adsorbed Solution Theory. *Sep. Purif. Technol.* 2011, 80, 140–147.
- [134] Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine - Trichloroéthylène. Conseil canadien des ministres de l’environnement, Winnipeg, 2006.
- [135] Ministère de l’écologie du développement durable et de l’énergie. “Pollution des sols.” <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/tableaux/home.htm#nature> polluant (décembre 2012).
- [136] United States Environmental Protection Agency. “Basic information about tetrachloroethylene in Drinking Water.” <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/tetrachloroethylene.cfm#four> (janvier 2015).
- [137] Mertens R., Von Sonntag C. Photolysis ($\lambda=254$ nm) of tetrachloroethene in aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1995, 85, 1–9.
- [138] Li L., Quinlivan P. A., Knappe D. R. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon.* 2002, 40, 2085–2100.
- [139] Kilduff J. E., Karanfil T. Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: Effects of solution chemistry. *Water Res.* 2002, 36, 1685–98.
- [140] Pavoni B., Drusian D., Giacometti A., Zanette M. Assessment of organic chlorinated compound removal from aqueous matrices by adsorption on activated carbon. *Water Res.* 2006, 40, 3571–9.
- [141] Owen D. M., Amy G. L., Chowdhury Z. K. Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability. American Water Works Assotiation, Denver, 1993.

- [142] Jansen R. Ozonation of humic substances in a membrane contactor. Thèse, University of Twente, 2005.
- [143] Schreiber B., Brinkmann T., Schmalz V., Worch E. Adsorption of dissolved organic matter onto activated carbon - The influence of temperature, absorption wavelength, and molecular size. *Water Res.* 2005, *39*, 3449–3456.
- [144] Velten S., Knappe D. R., Traber J., Kaiser H. P., Von Gunten U., Boller M., Meylan S. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. *Water Res.* 2011, *45*, 3951–3959.
- [145] Quinlivan P. A., Li L., Knappe D. R. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Res.* 2005, *39*, 1663–73.
- [146] Alben K., Shpirt E., Mathevet L., Kaczmarczyk J., Notthakun S., Bhuvendralingam S., Hand D., Crittenden J. C. GAC adsorption of SOCs under dynamic conditions in surface water treatment, final project report. American Water Works Association, Denver, 1994.
- [147] Carter M., Weber W., Olmstead K. Effects of background dissolved organic matter on TCE adsorption by GAC. *Am. Water Work. Assoc.* 1992, *84*, 81–91.
- [148] Malkoc E., Ozturk A. Adsorptive potential of cationic basic yellow 2 (By2) dye onto natural untreated clay (Nuc) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile. *Appl. Surf. Sci.* 2014, *299*, 105–115.
- [149] Konicki W., Sibera D., Mijowska E., Lendzion-Bieluń Z., Narkiewicz U. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 2013, *398*, 152–60.
- [150] Singha B., Das S. K. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids Surf. B. Biointerfaces.* 2011, *84*, 221–32.
- [151] Corwin C., Summers R. S. Scaling trace organic contaminant adsorption capacity by granular activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* 2010, *44*, 5403–5408.
- [152] Huang W. J., Cheng Y. L. Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate. *Sep. Purif. Technol.* 2008, *59*, 101–107.
- [153] Aniyankunju C., Feroz S. In *Palm date seeds and its application as activated carbon*, Proceedings of the International Conference CBEE, 2009.
- [154] Pota A. A., Mathews A. P. Adsorption dynamics in a stratified convergent tapered bed. *Chem. Eng. Sci.* 2000, *55*, 1399–1409.
- [155] Sicar S., Hufton J. R. Why does the linear driving force model for adsorption kinetic work? *Adsorption.* 2000, *6*, 137–147.
- [156] Rhodes M. J. Introduction to particle technology. Wiley, Chichester, 2008.
- [157] Ranade V. V., Chaudhari R., Gunjal P. R. Trickle bed reactors: Reactor engineering & applications. Elsevier, Oxford, 2011.

- [158] Schork J., Fair J. Parametric analysis of thermal regeneration of adsorption beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 457–469.
- [159] Nurbas M., Kaçar Y., Kutsal T. Determining the overall mass transfer coefficient for adsorption of Cu²⁺ ions onto Ca-Alginate in fixed bed column. *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* 2002, 2, 55–60.
- [160] Kuhn R. C., Mazutti M. A., Filho F. M. Kinetic and mass transfer effects for adsorption of glucose, fructose, sucrose and fructooligosaccharides into X zeolite. *LWT - Food Sci. Technol.* 2012, 48, 127–133.
- [161] Babu B. V., Gupta S. Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: Effect of operating variables. *J. Eng. Technol.* 2005, 4, 1–15.
- [162] Spellman F. R. The science of water: Concepts and applications. CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [163] Nahm S. W., Shim W. G., Park Y. K., Kim S. C. Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene. *Chem. Eng. J.* 2012, 210, 500–509.
- [164] Cazetta A. L., Junior O. P., Vargas A. M., Da Silva A. P., Zou X., Asefa T., Almeida V. C. Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013, 101, 53–60.
- [165] Sabio E., González E., González J., González-García C., Ramiro A., Gañan J. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. *Carbon.* 2004, 42, 2285–2293.
- [166] Tang S., Lu N., Li J., Shang K., Wu Y. Improved phenol decomposition and simultaneous regeneration of granular activated carbon by the addition of a titanium dioxide catalyst under a dielectric barrier discharge plasma. *Carbon.* 2013, 53, 380–390.
- [167] Xin-hui D., Srinivasakannan C., Jin-sheng L. Process optimization of thermal regeneration of spent coal based activated carbon using steam and application to methylene blue dye adsorption. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, 45, 1618–1627.
- [168] Han X., Lin H., Zheng Y. Regeneration methods to restore carbon adsorptive capacity of dibenzothiophene and neutral nitrogen heteroaromatic compounds. *Chem. Eng. J.* 2014, 243, 315–325.
- [169] Román S., Ledesma B., Álvarez-Murillo A., González J. F. Comparative study on the thermal reactivation of spent adsorbents. *Fuel Process. Technol.* 2013, 116, 358–365.
- [170] Rauthula M. S., Srivastava V. C. Studies on adsorption/desorption of nitrobenzene and humic acid onto/from activated carbon. *Chem. Eng. J.* 2011, 168, 35–43.
- [171] Karanfil T., Kilduff J. E. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 3217–3224.
- [172] Zhang S., Shao T., Karanfil T. The effects of dissolved natural organic matter on the adsorption of synthetic organic chemicals by activated carbons and carbon nanotubes. *Water Res.* 2011, 45, 1378–1386.

- [173] Summers R. S., Haist B., Koehler J., Ritz J., Zimmer G., Sontheimer H. The influence of background organic matter on GAC adsorption. *Am. Water Work. Assoc.* 1989, *81*, 66–74.
- [174] Pilard M. In *Coûts d'investissements et coûts d'exploitation de la filtration sur charbon actif dans le traitement de l'eau potable*, Symposium sur le charbon actif, 1992.
- [175] Weiss W., Rommel M. Process heat collectors: State of the art. AEE INTEC, Feldgasse, 2008.
- [176] Thermal use of solar energy. AEE INTEC, Feldgasse, 2009.
- [177] Crittenden J. C., Suri R., Perram D., Hand D. Decontamination of water using adsorption and photocatalysis. *Water Res.* 1997, *31*, 411-418.
- [178] Liu J., Hand D., Crittenden J. C., Perram D., Suri R. Removal and destruction of organic contaminants in water using adsorption, steam regeneration, and photocatalytic oxidation: A pilot-scale study. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 1999, *49*, 951-958.
- [179] Notthakun S., Crittenden J. C., Hand D., Perram D., Mullins M. Regeneration of adsorbents using heterogeneous advanced oxidation. *J. Environ. Eng.* 1993, *119*, 695–714.
- [180] Elatmani K., Plantard G., Sacco D., Aitichou I., Goetz V. Innovative photocatalytic media optimized for solar-powered remediation: Application to pyrimethanil treatment. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2013, *16*, 1117–1124.
- [181] Kargar M., Nabizadeh R., Naddafi K., Nasserri S., Mesdaghinia A., Mahvi A. H., Alimohammadi M., Nazmara S. Kinetics of degradation of perchloroethylene under ultrasonic irradiation and photooxidation in aqueous solution. *Environ. Prot. Eng.* 2013, *39*, 29-38.
- [182] Shirayama H., Tohezo Y., Taguchi S. Photodegradation of chlorinated hydrocarbons in the presence and absence of dissolved oxygen in water. *Water Res.* 2001, *35*, 1941–1950.
- [183] Janin T., Goetz V., Brosillon S., Plantard G. Solar photocatalytic mineralization of 2,4-dichlorophenol and mixtures of pesticides: Kinetic model of mineralization. *Sol. Energy.* 2013, *87*, 127-135.
- [184] Chong M. N., Jin B., Chow C. W., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 2010, *44*, 2997–3027.
- [185] Emeline A. V., Ryabchuk V., Serpone N. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: Prospect of distinguishing between two kinetic models. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2000, *133*, 89–97.
- [186] Plantard G., Correia F., Goetz V. Kinetic and efficiency of TiO₂-coated on foam or tissue and TiO₂-suspension in a photocatalytic reactor applied to the degradation of the 2,4-dichlorophenol. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2011, *222*, 111–116.

TABLE DES FIGURES

Figure I-1 : Évolution des captages d'eaux souterraines dans plusieurs pays ($\text{km}^3 \cdot \text{an}^{-1}$) entre 1950 et 2010 : Inde (◆), Etats-Unis (■), Chine (▲), Pakistan (●), Iran (■), Mexique (◆), Arabie Saoudite (▲), Russie (●) et France (◆) (d'après [13]).....	7
Figure I-2 : Éléments constituant une nappe phréatique (d'après [14])	8
Figure I-3 : Quantification des métaux, métalloïdes et fluor dans les eaux souterraines françaises en 2011 (d'après [20]).....	12
Figure I-4 : Quantification des pesticides dans les eaux souterraines françaises en 2011 (d'après [20])	13
Figure I-5 : Quantification des micropolluants, hors métaux, métalloïde et fluor, dans les eaux souterraines françaises en 2011 (d'après [20]).....	15
Figure I-6 : Utilisation des techniques de traitement des eaux souterraines polluées en France en 2010 (d'après [28])	17
Figure I-7 : Seuils de coupures des différents procédés membranaires dans le traitement de l'eau (d'après [9]).....	21
Figure I-8 : Schéma d'un matériau poreux avec différents types de pores, a : irrégularité, b, c, d et e : pores ouverts, f : pore fermé, b et e : pores borgnes, c et d : pores en intercommunication (d'après [44])	24
Figure I-9 : Précurseurs commerciaux couramment utilisés pour la production industrielle de charbons actifs à des fins d'adsorption liquide ou gazeuse (d'après [45]).....	27
Figure I-10 : Distribution de la taille des pores de charbons actifs en fonction de la matière première utilisée (d'après [39])	28
Figure I-11 : Classification des isothermes d'adsorption donnée par l'IUPAC (d'après [56])	30
Figure I-12 : Mécanismes de transport externe et intraparticulaire d'un adsorbat vers une particule de charbon actif (d'après [67]).....	34
Figure I-13 : Zone de transfert de masse (MTZ) évoluant avec le temps, C_0 , C et C_p sont respectivement la concentration en polluant en entrée, en sortie et maximale de percée tolérée (d'après [76]).....	38
Figure I-14 : Courbe de percée C/C_0 en fonction du temps, avec C_0 la concentration en polluant en entrée, C_p la concentration maximale de percée tolérée, t_p le temps de percée et t_s le temps à l'équilibre (d'après [76]).....	39
Figure I-15 : Masse de CAG (tonne) dans une colonne en lit fixe nécessaire pendant 1 an en fonction du débit à dépolluer (Q) et de la concentration avec une pollution au PCE (a) et au DCE (b) (d'après [81]).....	42
Figure I-16 : Les différentes techniques disponibles pour la régénération des carbones actifs (d'après [85]).....	47

Figure I-17 : Schéma de principe de la photocatalyse hétérogène (d'après [111]).....	57
Figure I-18 : Spectre ASTM (American Society for Testing and Materials) solaire avant (AM0) et après (AM1,5) pénétration dans l'atmosphère (d'après [114]).....	59
Figure II-1 : Evolution des concentrations en TCE (▲), PCE(●), pour la somme du PCE et du TCE (■) et seuil de concentration limite imposée par la loi (—) de 2006 à 2014	73
Figure II-2 : Répartition en TCE (—) et PCE(—) sur les analyses réalisées de 2006 à 2014.....	74
Figure II-3 : Images des charbons actifs en grain obtenues au MEB à deux grossissements.....	78
Figure II-4 : HPLC Ultimate 3000 composée des solvants (1), d'une pompe haute pression (2), d'un détecteur UV multi longueurs d'onde (3), d'un plateau d'échantillons avec l'injecteur automatique (4) et d'une colonne de séparation Accucore C18 (5).....	79
Figure II-5 : Chromatogramme d'une solution de PCE à 199 nm (à gauche) et spectre d'absorbance de cette même solution sur l'ensemble des UV (à droite)	81
Figure II-6 : Banc d'essai des mesures d'isothermes avec vue générale et détails, micro-vanne d'injection (1), cuve agitée dans un bain thermostaté (2), bouchon de prélèvement étanche (3), pompe (4), vannes 3 voies (5), vanne de purge (6), compartiment contenant les charbons actifs (7), vanne 2 voies (8). Deux chemins sont possibles : (A) by-pass pour homogénéiser la solution de PCE et (B) mise en contact entre les charbons actifs et la solution de PCE	83
Figure II-7 : Méthode utilisée pour mesurer une isotherme	85
Figure II-8 : Isothermes PCE/eau MQ à 25°C avec les poudres 112-200 µm d'Aquacarb réalisées dans les mêmes conditions, isotherme 1 (□) et isotherme 2 (○)	86
Figure II-9 : Isothermes PCE/eau MQ à 25°C avec les poudres 112-200 µm d'Aquasorb CX (●), de Filtrasorb 400 (▲), d'Aquacarb (◆), d'Aquasorb 2000 (*) et de Filtrasorb 200 (+)	87
Figure II-10 : Isothermes PCE/eau MQ à 25°C avec les poudres 112-200 µm de : Aquasorb CX (données expérimentales : ● et simulation de Langmuir : - -), Filtrasorb 400 (données expérimentales : ▲ et simulation de Langmuir : —), Aquacarb (données expérimentales : ◆ et simulation de Langmuir : —), Aquasorb 2000 (données expérimentales : * et simulation de Langmuir : =), Filtrasorb 200 (données expérimentales : + et simulation de Langmuir : — —).....	89
Figure II-11 : Sept isothermes PCE/eau souterraine à 25°C avec les poudres 112-200 µm d'Aquacarb : données expérimentales (■), isotherme moyenne (—) et bornes supérieures et inférieures (- -).....	93
Figure II-12 : Simulation de Langmuir PCE/eau souterraine à 25°C avec les poudres 112-200 µm d'Aquacarb (—) et isothermes PCE/eau MQ à 25°C avec les poudres 112-200 µm d'Aquacarb : isotherme 1 (□) et isotherme 2 (○)	94
Figure II-13 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb (112-200 µm) à 10°C (■) avec simulation de Langmuir (— —), à 25°C avec l'isotherme moyenne (—) et à 40°C (▲) avec simulation de Langmuir (- -)	95

Figure II-14 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE à 25°C et Aquacarb : granulométrie de 112-200 µm (simulation de Langmuir : —), granulométrie de 300-500 µm (données expérimentales : ▲ et simulation de Langmuir : — —), granulométrie de 500 µm - 1 mm (données expérimentales : ◆ et simulation de Langmuir : - -), granulométrie de 1-2 mm (données expérimentales : ● et simulation de Langmuir : —).....	97
Figure II-15 : Colonnes d'adsorption en lit fixe, alimentation en eau du réseau (1), colonne remplie de charbons actifs pour enlever le chlore (2), pousse-seringue pour injecter le PCE (3), mélangeur statique (4), cuves avec agitation (5), vannes 2 voies (6), micro-vannes de prélèvement (7), vannes à pointeau (8), colonnes d'adsorption en lit fixe (9), cuve remplie de charbons actifs avant le rejet au réseau (10).....	101
Figure II-16 : Représentation schématique d'une section transversale d'une colonne d'adsorption en lit fixe.....	103
Figure II-17 : Profils de concentration expérimentaux (points) et simulés (courbes) à différents temps pour une granulométrie de 1 à 2 mm (a) dans la colonne 1 (EBCT 16 mn, $U=2 \text{ m.h}^{-1}$, $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ; (b) dans la colonne 2 (EBCT 6 mn, $U=5 \text{ m.h}^{-1}$, $k=5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ; (c) dans la colonne 3 (EBCT 3 mn, $U=11 \text{ m.h}^{-1}$, $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$)	106
Figure II-18 : Courbes de percée expérimentales (points) et simulées (courbes) pour une granulométrie de 1 à 2 mm de la colonne 1 ((◆) et (··) avec $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ; la colonne 2 ((■) et (—·) avec $k=5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) et la colonne 3 ((●) et (—)avec $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) pour des longueurs de colonnes de (a) 30 cm, (b) 40 cm et (c) 50 cm.....	109
Figure II-19 : Temps de fonctionnement pour une granulométrie de 1 à 2 mm en fonction de la vitesse superficielle à 50 cm de longueur de colonne pour la colonne 2 (■) et 3 (●) et simulation avec $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (—).....	110
Figure II-20 : Volume total décontaminé pour une granulométrie de 1 à 2 mm en fonction de la vitesse superficielle à 50 cm de longueur de colonne pour la colonne 2 (■) et 3 (●) et simulation avec $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (—).....	111
Figure II-21 : Taux d'usage des charbons actifs pour une granulométrie de 1 à 2 mm en fonction de la vitesse superficielle à 50 cm de longueur de colonne pour la colonne 2 (■) et 3 (●) et simulation avec $k=6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (—)	112
Figure II-22 : Profils de concentration à différents temps expérimentaux (points) et simulés (courbes) (a) dans la colonne 2 ($r=750 \text{ µm}$, $k=5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ; (b) dans la colonne 4 ($r=375 \text{ µm}$, $k=8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ; (c) dans la colonne 5 ($r=200 \text{ µm}$, $k=2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$).....	113
Figure II-23 : Courbes de percée expérimentales (points) et simulées (courbes) de la colonne 2 ((■) et (—·) $r=750 \text{ µm}$, $k=5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ; la colonne 4 ((◆) et (··) $r=375 \text{ µm}$, $k=8.10^{-7} \text{ s}^{-1}$) et la colonne 5 ((●) et (—) $r=200 \text{ µm}$, $k=2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$) pour des longueurs de colonnes de (a) 30 cm, (b) 40 cm et (c) 50 cm ...	115
Figure II-24 : Localisation du forage et photo du captage de Bir Hakeim incluant la tête de forage (1) et le local technique (2)	119

Figure II-25 : Pilote installé sur le site du forage de Bir Hakeim à Perpignan : colonne contenant les charbons actifs (1), vanne de prélèvement (2), entrée de l'eau de la nappe phréatique (3), vanne à membrane (4), débitmètre et manomètre (5), compteur d'eau (6) et sortie de l'eau (7). Un jeu de vannes 2 voies permet un contre lavage avec une sortie d'eau (8).....	121
Figure II-26 : Intérieur de la colonne et fermeture équipée de vis papillons, crépines sur le fond de la colonne et purge sur le couvercle	122
Figure II-27 : Détail des éléments pour la mesure et la régulation du débit du pilote.....	123
Figure II-28 : Concentration totale et composition de l'eau souterraine à l'entrée du pilote : DCE (■), TCE (■) et PCE (■).....	125
Figure II-29 : Courbes de percée, données expérimentales à 0,5 m (□), 0,8 m (○) et à 1,1 m (◇), contre lavage () et limite de 10 µg.l ⁻¹ fixée par la loi (—).....	126
Figure II-30 : Composition des analyses effectuées durant le fonctionnement du pilote : DCE (■), TCE (■) et PCE (■).....	126
Figure II-31 : Courbes de percée, données expérimentales à 0,5 m (□), 0,8 m (○) et à 1,1 m (◇) et concentrations simulées avec $k=6.10^{-7} s^{-1}$ à 0,5 m (— —), 0,8 m (—) et à 1,1 m (· ·), contre lavage () et limite de 10 µg.l ⁻¹ fixée par la loi (—).....	128
Figure II-32 : Schéma de l'installation au square Bir Hakeim	129
Figure II-33 : Courbe de percée simulée d'une colonne de 1,73 m avec une vitesse de 8,66 m.h ⁻¹ et avec $k=6.10^{-7} s^{-1}$ (—) et limite de 10 µg.l ⁻¹ fixée par la loi (—)	130
Figure III-1 : Régénération dans un four tubulaire (1) de charbons actifs contenus dans un compartiment (2) sous balayage d'azote (3) régulé avec un débitmètre avec vanne de pression (4) selon deux voies : (A) système ouvert (- -) et (B) système fermé (—) avec bain de glace (5), manomètre (6) et pompe de circulation (7) ; thermocouples (T1, T2, T3, T4 et T5)	137
Figure III-2 : Mesures des températures (T4) dans le four tubulaire (· —) et (T3) en contact direct avec les charbons activés (—) pour une consigne de 200°C	138
Figure III-3 : Méthode employée dans les régénérations cycliques d'un même échantillon de charbons actifs	139
Figure III-4 : Evolution de la température (—) et de la masse de charbons actifs (- -) en fonction du temps	140
Figure III-5 : Evolution de la température (—) et de la masse de charbons actifs (- -) en fonction du temps pour des consignes de températures de 100°C à 400°C et un dernier palier à 1 000°C.....	141
Figure III-6 : Evolution du flux de chaleur(—) et de la masse de charbons actifs (- -) les deux premières heures avec des paliers de températures de 200°C à 400°C pour des charbons actifs exposés à une solution de PCE et à de l'eau uniquement.....	142

Figure III-7 : Evolution de la masse de charbons actifs (- -) les deux premières heures avec un palier de températures à 300°C pour des charbons actifs exposés à une solution de PCE et représentation de la 1 ^{ère} droite (—) et de la 2 ^{nde} droite (••).....	142
Figure III-8 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb (112-200 µm) à 25°C sur 1 cycle de régénération à 400°C en circulation fermée : 1 ^{ère} isotherme (□) et 2 ^{ème} isotherme (○) avec simulation de Langmuir (—) et en circuit ouvert : 1 ^{ère} isotherme (■) et 2 ^{ème} isotherme (●) avec simulation de Langmuir (- -).....	145
Figure III-9 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb (112-200 µm) à 25°C sur 4 cycles de régénération à 130°C, 200°C, 300°C et 400°C (système ouvert) : 1 ^{ère} isotherme (□), 2 ^{ème} isotherme (○), 3 ^{ème} isotherme (+), 4 ^{ème} isotherme (◆) et 5 ^{ème} isotherme (*) avec simulation de Langmuir (—)...	147
Figure III-10 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb (112-200 µm) à 25°C sur 4 cycles de régénération à 130°C, 200°C, 300°C et 400°C (système ouvert) : 1 ^{ère} isotherme (□), 2 ^{ème} isotherme (○), 3 ^{ème} isotherme (+), 4 ^{ème} isotherme (◆) et 5 ^{ème} isotherme (*) avec simulation de Langmuir (—).....	148
Figure III-11 : Taux de régénération en fonction du cycle de régénération pour des températures de 25°C (+), 130°C (◆), 200°C (■), 300°C (▲), 400°C (×) et moyenne des taux de régénération entre 130°C et 400°C (○) à une concentration d'équilibre de 0,5 mg.l ⁻¹	150
Figure III-12 : Isothermes avec 2 points avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb (112-200 µm) à 25°C sur 8 cycles de régénération à 400°C (système ouvert) : 1 ^{ère} isotherme (*), 2 ^{ème} isotherme (○), 3 ^{ème} isotherme (+), 4 ^{ème} isotherme (◆), 5 ^{ème} isotherme (*), 6 ^{ème} isotherme (□), 7 ^{ème} isotherme (●), 8 ^{ème} isotherme (▲) et 9 ^{ème} isotherme (Δ), et bornes supérieures et inférieures de l'isotherme moyenne avec des charbons actifs originaux (- -).....	151
Figure III-13 : Taux de régénération en fonction du cycle de régénération pour une température de 400°C (●) à une concentration d'équilibre de 0,5 mg.l ⁻¹	152
Figure III-14 : Suivi du soleil par un collecteur cylindro-parabolique avec l'axe de collection orienté nord-sud (d'après [176]).....	160
Figure III-15 : PTC pour régénérer les charbons actifs avec vue générale et détails : PTC (1) fixé sur un héliostat (2), tube double enveloppe sous vide dans lequel se trouve les charbons actifs (3), balayage d'azote (5) et mesure du rayonnement (4) : Pyranomètre (4a) et Pyrhéliomètre (4b).....	161
Figure III-16 : Montage de régénération dans le PTC : charbons actifs contenus dans un compartiment (1) avec la cellule frittée de 60 µm (2) et le bouchon (3) et placé dans le tube sous vide.....	162
Figure III-17 : Rayonnement global (—) et direct (- -) et température (=) du compartiment contenant les charbons actifs mesurés pendant la régénération solaire.....	163
Figure III-18 : Isothermes avec de l'eau souterraine/PCE et Aquacarb (112-200 µm) à 25°C sur 1 cycle de régénération solaire (système ouvert) : 1 ^{ère} isotherme (□) et 2 ^{ème} isotherme (○) avec simulation de Langmuir (—).....	164

Figure III-19 : Banc d'essai de photocatalyse : réacteur (1), lampe avec double enveloppe de refroidissement immergée (2), agitateur magnétique (3), couvercle fermé par un collier métallique (4), bouchons de prélèvement/injection (5) et circulation d'eau (6).....	167
Figure III-20 : Spectre de la lampe xénon TXE 150	168
Figure III-21 : Photo et schéma de fonctionnement du COT-mètre (TOC-V CSH/CSN)	169
Figure III-22 : Evolution de la concentration en PCE pendant une irradiation sans TiO ₂	170
Figure III-23 : Isotherme PCE/eau du réseau avec les poudres de TiO ₂ Degussa P-25 (20 nm)	171
Figure III-24 : Evolution de la concentration en PCE lors des trois étapes de l'expérience : saturation du ciel gazeux (1), adsorption du TiO ₂ (2) et photocatalyse (3).....	172
Figure III-25 : Evolution de la concentration pour des concentrations initiales en PCE de 60 mg.l ⁻¹ (◇), 29 mg.l ⁻¹ (□) et 15 mg.l ⁻¹ (×) et en COT de 9 mg.l ⁻¹ (◆) et de 4 mg.l ⁻¹ (■) pendant la photocatalyse..	173
Figure III-26 : Schéma de la réaction de photo-dégradation du PCE avec du TiO ₂ (d'après [125]) ...	174
Figure III-27 : Evolution de la fonction $f(C/C_0, \beta)$ avec des concentrations initiales en PCE de 60 mg.l ⁻¹ (◇), 29 mg.l ⁻¹ (□) et 15 mg.l ⁻¹ (×) et en COT de 9 mg.l ⁻¹ (◆) et de 4 mg.l ⁻¹ (■)	175
Figure III-28 : Evolution des concentrations expérimentales pour des concentrations initiales en PCE de 60 mg.l ⁻¹ (◇), 29 mg.l ⁻¹ (□) et 15 mg.l ⁻¹ (×) avec simulation pour 60 mg.l ⁻¹ (- -), 29 mg.l ⁻¹ (—) et 15 mg.l ⁻¹ (- -) ; et en COT de 9 mg.l ⁻¹ (◆) et de 4 mg.l ⁻¹ (■) avec simulation pour 9 mg.l ⁻¹ (=) et de 4 mg.l ⁻¹ (=)	176
Figure III-29 : Evolution des concentrations pour une concentration initiale en PCE de 60 mg.l ⁻¹ (◇) avec simulation (- -) et en COT de 9 mg.l ⁻¹ (◆) avec simulation (=) en fonction de l'énergie accumulée par litre de solution à traiter pendant la photocatalyse	178

TABLE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Répartition des captages selon l'origine de l'eau prélevée et les débits captés en 2004 (d'après [4]).....	9
Tableau I-2 : Prélèvements en eaux superficielles et souterraines par usage en 2009 en Languedoc-Roussillon (d'après [16]).....	9
Tableau I-3 : Résumé des technologies actuelles de dépollution des eaux souterraines (d'après [27]).	17
Tableau I-4 : Polluants et technologies de dépollution (d'après [41])	22
Tableau I-5 : Caractéristiques des principaux adsorbants (d'après [48])	25
Tableau I-6 : Mécanisme d'adsorption physique et chimique (d'après [39])	29
Tableau I-7 : Résumé des forces aux trois interfaces impliquées dans l'adsorption (d'après [39]).....	29
Tableau I-8 : Valeurs typiques des lits fixes avec des charbons actifs en grain (d'après [39, 67, 79]).	40
Tableau I-9 : Valeurs indicatives pour des catégories de l'ACV de charbons actifs en grain non utilisés et recyclés (d'après [81]).....	46
Tableau I-10 : Potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement de l'eau (d'après [106])	55
Tableau I-11 : Distribution spectrale du rayonnement global à la surface de la Terre (d'après [115]) .	59
Tableau II-1 : Caractéristiques du PCE et du TCE (d'après [27, 126, 128])	70
Tableau II-2 : Exposition humaine au PCE et TCE et risques pour la santé (d'après [126, 128]).....	70
Tableau II-3 : Liste des charbons actifs agréés eau potable et testés dans le banc d'isotherme.....	78
Tableau II-4 : Conditions analytiques de l'HPLC pour la mesure du PCE.....	80
Tableau II-5 : Equations des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et DRK	87
Tableau II-6 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et DRK	89
Tableau II-7 : Quantités adsorbées maximales et coefficients directeurs à l'origine issus du modèle de Langmuir	90
Tableau II-8 : Concentrations d'équilibre et quantités adsorbées recueillies dans la littérature	91
Tableau II-9 : Les paramètres thermodynamiques pour le phénomène d'adsorption Aquacarb/PCE pour $q=100 \text{ mg.g}^{-1}$	96
Tableau II-10 : Coefficients de Langmuir b et quantités adsorbées maximales q_m utilisés dans le modèle de Langmuir pour différentes granulométries	96
Tableau II-11 : Données bibliographies sur les colonnes d'adsorption pour traiter le TCE et/ou le PCE	99
Tableau II-12 : Valeurs typiques des paramètres utilisés dans les lits fixes à charbons actifs en grain (d'après [79]).....	100
Tableau II-13 : Conditions expérimentales appliquées dans les colonnes de séparation	102
Tableau II-14 : Performances des colonnes en fonction de la granulométrie.....	116

Tableau II-15 : Principaux résultats obtenus avec les colonnes en laboratoire	117
Tableau II-16 : Caractéristiques et conditions opératoires du pilote	123
Tableau II-17 : Composés dosés dans les échantillons prélevés	124
Tableau II-18 : Variables utilisées dans la simulation du pilote.....	127
Tableau II-19 : Caractéristiques du procédé de dépollution avec 3 filtres en série	128
Tableau III-1 : Coefficients de Langmuir b et quantités adsorbées maximales q_m utilisés dans le modèle de Langmuir pour les régénérations à 400°C	145
Tableau III-2 : Coefficients de Langmuir b et quantités adsorbées maximales q_m utilisés dans le modèle de Langmuir.....	148
Tableau III-3 : Analyses des charbons actifs testés dans cette étude	155
Tableau III-4 : Températures relevées sur les 3 jours de régénération.....	164
Tableau III-5 : Valeurs obtenues lors de la mesure de l'isotherme PCE/eau du réseau avec les poudres de TiO ₂ Degussa P-25 (20 nm).....	171

TABLE DES EQUATIONS

(I-1).....	32
(I-2).....	32
(I-3).....	32
(I-4).....	33
(I-5).....	35
(I-6).....	36
(I-7).....	36
(I-8).....	36
(I-9).....	39
(I-10).....	40
(I-11).....	40
(I-12).....	40
(I-13).....	42
(I-14).....	43
(I-15).....	43
(I-16).....	43
(I-17).....	43
(I-18).....	57
(I-19).....	58
(I-20).....	58
(I-21).....	58
(I-22).....	58
(I-23).....	58
(I-24).....	58
(I-25).....	58
(I-26).....	63
(II-1).....	74
(II-2).....	74
(II-3).....	74
(II-4).....	81
(II-5).....	84
(II-6).....	85
(II-7).....	87
(II-8).....	87

(II-9)	87
(II-10)	87
(II-11)	88
(II-12)	92
(II-13)	95
(II-14)	95
(II-15)	102
(II-16)	102
(II-17)	102
(II-18)	102
(II-19)	103
(II-20)	103
(II-21)	104
(II-22)	104
(II-23)	104
(II-24)	104
(II-25)	107
(II-26)	107
(II-27)	114
(II-28)	116
(III-1)	139
(III-2)	160
(III-3)	173
(III-4)	174
(III-5)	175
(III-6)	175
(III-7)	177
(III-8)	177
(A-1)	219
(A-2)	219
(A-3)	219
(A-4)	219
(A-5)	220
(A-6)	220
(A-7)	220

ANNEXE I

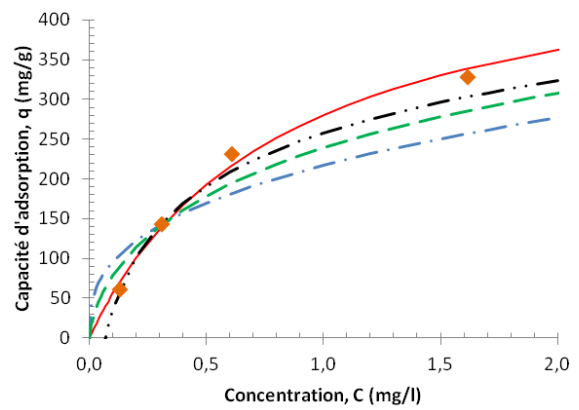
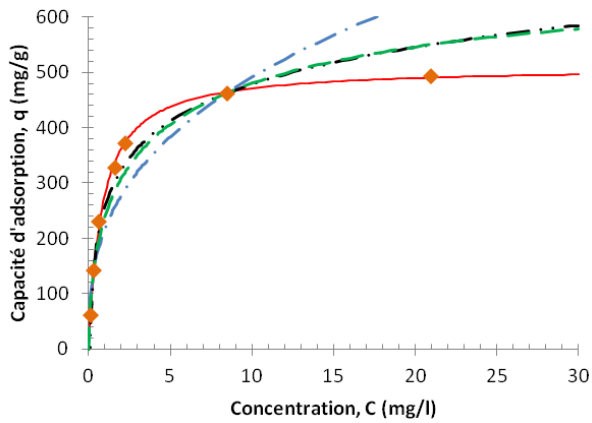
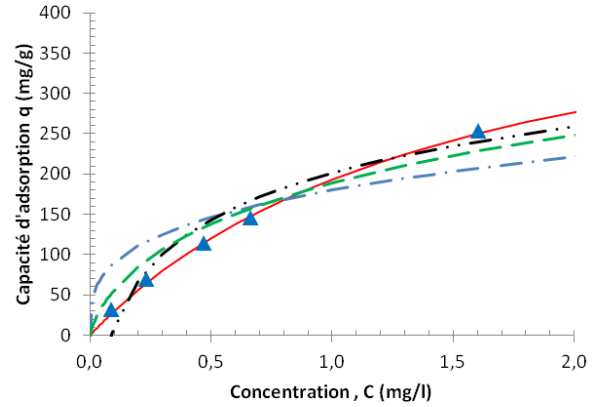
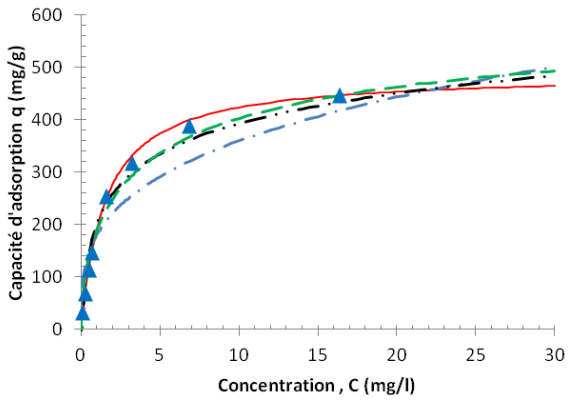
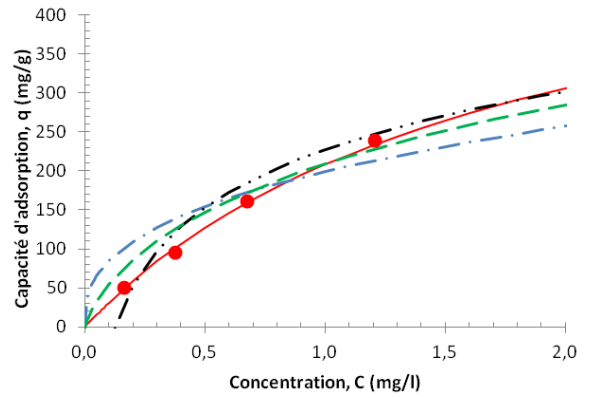
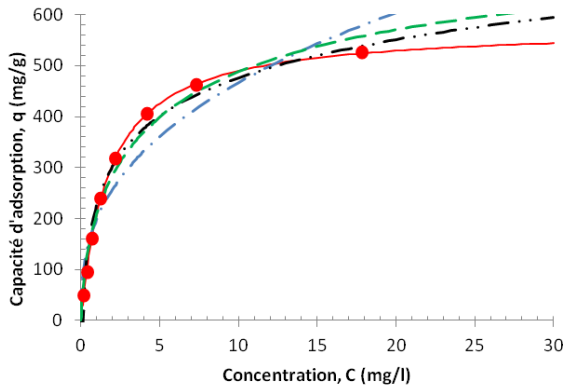
ANALYSE DE L'EAU DU FORAGE DE BIR HAKEIM ENTRE 2006 ET 2014

Paramètres	Unité	Nombre d'analyses	Nombre de NC ou dépassements	Valeurs moyennes	Valeurs min.	Valeurs max.
Principaux paramètres physico-chimiques						
pH	Unité pH	16	0	7,63	6,8	7,78
Turbidité	NFU	18	<u>2</u>	0,98	0,12	9,32
Conductivité à 25°C	µS.cm ⁻¹	17	0	419	285	634
Titre Alcalimétrique Complet	°F	13	0	13,3	10,0	18,6
Calcium	mg.l ⁻¹	5	0	49,1	33,7	67,0
Magnésium	mg.l ⁻¹	5	0	1,1	1,0	1,3
Titre Hydrotimétrique	°F	15	0	17,4	10,9	33,0
Fer total	µg.l ⁻¹	3	0	53,7	0	143
Manganèse total	µg.l ⁻¹	5	0	3,8	0	11
Chlorures	mg.l ⁻¹	15	0	22,1	6,4	59,2
Sulfates	mg.l ⁻¹	15	0	33,8	25,9	51,8
Paramètres microbiologiques						
Germes totaux à 22°C	n.ml ⁻¹	14	0	4,7	0	52
Germe totaux à 37°C	n.ml ⁻¹	14	0	10,6	0	111
Bactéries coliformes	n.100ml ⁻¹	14	0	0	0	0
Entérocoques fécaux	n.100 ml ⁻¹	15	0	0	0	0
Escherichia coli /100ml	n.100 ml ⁻¹	16	0	0	0	0
Bactéries et spores sulfito-réductrices	n.100 ml ⁻¹	3	0	0	0	0
Paramètres liés à la matière organique						
Carbone Organique Total	mg.l ⁻¹	15	0	1,07	0	2,59
Autres paramètres physico-chimiques						
Aluminium	µg.l ⁻¹	3	0	0	0	0
Ammonium	mg.l ⁻¹	17	0	0	0	0,02
Nitrates	mg.l ⁻¹	15	0	8,8	2,4	24,2
Nitrites	mg.l ⁻¹	15	0	0,01	0	0,06
Bore	µg.l ⁻¹	5	0	15,9	0	42,6
Cadmium	µg.l ⁻¹	2	0	0	0	0
HAP*	µg.l ⁻¹	1	0	0	0	0
Fluorures	µg.l ⁻¹	5	0	173	0	286
Nickel	µg.l ⁻¹	5	0	0	0	0

Paramètres	Unité	Nombre d'analyses	Nombre de NC ou dépassements	Valeurs moyennes	Valeurs min.	Valeurs max.
Pesticides totaux	µg.l ⁻¹	12	0	0	0	0
Sélénium	µg.l ⁻¹	5	0	0,11	0	0,59
Tetra et Trichloroéthylène	µg.l ⁻¹	73	47	15,6	0	40,4
Equilibre calco-carbonique calculé						
			Indice de saturation	0,1	1,28	- 0,40
			pH d'équilibre	7,73	6,80	7,38
			Nature de l'eau	à l'équilibre	agressive	entartrante

ANNEXE II

ENSEMBLE DES MODELISATIONS REALISEES SUR LES ISOTHERMES DES CHARBONS ACTIFS



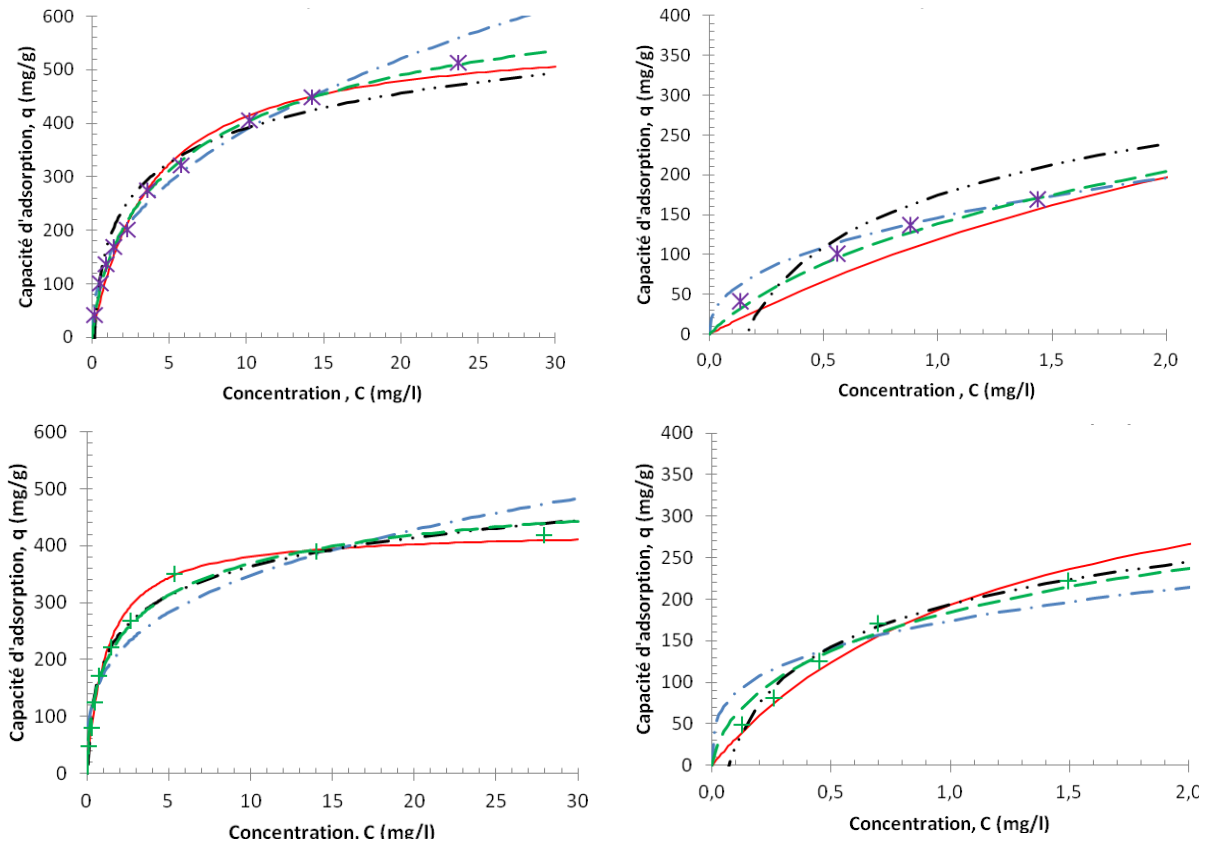


Figure A : Isothermes PCE/eau MQ à 25°C avec les poudres 112-200 μm d'Aquasorb CX (\bullet), de Filtrisorb 400 (\blacktriangle), d'Aquacarb (\blacklozenge), d'Aquasorb 2000 ($*$) et Filtrisorb 200 ($+$) avec les simulations de Langmuir ($-$), de Freundlich ($- \cdot -$), de Temkin ($- \cdot \cdot -$) et de DRK ($- - -$)

ANNEXE III

DETERMINATION DES INCERTITUDES REPORTEES SUR LES ISOTHERMES

Les incertitudes ont été calculées sur les concentrations C et les quantités adsorbées q avec le charbon actif Aquacarb.

Les incertitudes sur les concentrations C sont données par l'équation (A-1).

$$\frac{\Delta C}{C} = \text{incertitude de mesure HPLC} + \text{incertitude d'étalonnage} \quad (\text{A-1})$$

L'incertitude de mesure est celle de l'HPLC, elle est de 1%. L'incertitude d'étalonnage est l'incertitude de la courbe d'étalonnage ajoutée à l'incertitude de mesure de l'HPLC tel que décrit dans l'équation (A-2).

$$\begin{aligned} \text{incertitude d'étalonnage} &= \frac{\Delta m_{\text{étalonnage}}}{m_{\text{étalonnage}}} + \frac{\Delta C_{\text{HPLC}}}{C_{\text{HPLC}}} \quad (\text{A-2}) \\ &= \frac{\text{écart type masse PCE à } 10 \mu\text{l}}{\text{masse PCE à } 10 \mu\text{l}} + \frac{\Delta C_{\text{HPLC}}}{C_{\text{HPLC}}} = \frac{0,005}{1} + 0,01 = 1,05\% \end{aligned}$$

Les incertitudes sont calculées avec un volume de 10 μl car c'est celui utilisé dans la mesure de la concentration avec l'HPLC. Ainsi, les incertitudes sur les concentrations en PCE sont données par l'équation (A-3).

$$\frac{\Delta C}{C} = 2,05\% \quad (\text{A-3})$$

La quantité adsorbée est définie par la différence entre les concentrations initiales et d'équilibre du liquide multiplié par le volume du banc d'isotherme et divisé par la masse de charbon actif. Les incertitudes sur les quantités adsorbées sont décrites par l'équation (équation A-4).

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{2\Delta C}{C} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m_{\text{CA}}}{m_{\text{CA}}} \quad (\text{A-4})$$

Les incertitudes sur la masse de charbon actif m_{CA} sont la précision de la balance sur la masse de charbon totale utilisée pour une isotherme et l'incertitude liée à la désorption du charbon actif Aquacarb (chauffage et sous-pression avec l'appareil Micrometrics ASAP 2000) détaillées par l'équation (A-5).

$$\frac{\Delta m_{CA}}{m_{CA}} = \frac{0,001}{0,5} + 7,3\% = 7,5\% \quad (A-5)$$

Les incertitudes sur le volume du banc d'isotherme est celui de l'éprouvette de 500 ml utilisée pour mesurer ce dispositif (équation A-6).

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3,75}{500} = 0,75\% \quad (A-6)$$

D'où ce résultat sur les incertitudes sur les quantités adsorbées donné par l'équation (A-7).

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{2\Delta C}{C} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m_{CA}}{m_{CA}} = (2 \times 2,05\%) + 0,75\% + (7,5\%) = 12,35\% \quad (A-7)$$

Les incertitudes totales dans les points d'isothermes avec Aquacarb sont donc de 2,05% sur les concentrations et de 12,35% sur les quantités adsorbées. Ces valeurs sont reportées sur les graphiques d'isothermes.

ANNEXE IV

ARRETE PREFECTORAL 2015015-0006



PREFET DES PYRENEES-ORIENTALES



Délégation territoriale
des Pyrénées-Orientales

ARRETE PREFECTORAL N° 2015015-0006

portant

AUTORISATION DE TRAITER
par filtration sur charbon actif en grains
les eaux produites par le forage « BIR HAKEIM »
et utilisées pour la consommation humaine
sur la commune de PERPIGNAN

PERPIGNAN MEDITERRANEE COMMUNAUTE
D'AGGLOMERATION

LA PREFETE DES PYRENEES-ORIENTALES,
Chevalier de la Légion d'Honneur,
Officier de l'Ordre National du Mérite,
Chevalier du Mérite Agricole

VU le Code de la Santé Publique concernant les eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles et notamment les articles R.1321-1 et suivants,

VU le Code Général des Collectivités Territoriales,

VU l'arrêté ministériel du 29 mai 1997 modifié relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine,

VU l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique,

VU l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution, pris en application des articles R. 1321-10, R. 1321-15 et R.1321-16 du code de la santé publique,

VU l'arrêté du 20 juin 2007 notamment l'article 6 relatif à la constitution du dossier de la demande d'autorisation d'utilisation d'eau destinée à la consommation humaine mentionnée aux articles R. 1321-6 à R. 1321-12 et R. 1321-42 du code de la santé publique,

VU la circulaire du 7 mai 1990 relative aux produits et procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine,

VU la circulaire du 28 mars 2000 relative aux produits et procédés de traitement des eaux de consommation humaine,

VU la circulaire DGS n° 524/DE n° 19-03 du 7 novembre 2003 relative aux mesures à mettre en œuvre en matière de protection des systèmes d'alimentation en eau destinée à la consommation humaine, y compris les eaux conditionnées, dans le cadre de l'application du plan VIGIPIRATE,

VU la circulaire DGS/SD7A n°633 du 30 décembre 2003 relative à l'application des articles R.1321-1 et suivants du code de la santé publique concernant les eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles,

VU la circulaire DGS/SD7A/2007/57 du 2 février 2007 relative aux modifications apportées aux dispositions réglementaires du code de la santé publique par le décret n°2007-49 du 11 janvier 2007 relatif à la sécurité sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine,

ARS du Languedoc-Roussillon – Délégation territoriale des Pyrénées-Orientales
12, boulevard Mercader – BP 928 – 66020 Perpignan Cedex
Tel : 04.68.81.78.00 – Fax : 04.68.81.78.00 – www.ars.languedocroussillon.sante.fr

VU l'arrêté préfectoral 2070/87 portant déclaration d'utilité de la mise en place des périmètres de protection autour des captages d'alimentation en eau potable de la Ville de Perpignan, situés sur le territoire des communes de PERPIGNAN, PEZILLA LA RIVIERE et SAINT ESTEVE – dérivation par pompage d'eaux souterraines et autorisant la Ville de PERPIGNAN à délivrer de l'eau au public,

VU l'arrêté préfectoral n°5087/2004 du 31 décembre 2004 autorisant la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine par chlore gazeux – Commune de PERPIGNAN,

VU l'arrêté préfectoral n°2012073-0003 du 13 mars 2012 portant dérogation à la limite de qualité pour la somme du trichloroéthylène et tétrachloroéthylène dans les eaux distribuées à partir du forage Bir Hakeim pour l'alimentation de la ville de PERPIGNAN – Perpignan Méditerranée Communauté d'Agglomération,

VU la délibération du Conseil Communautaire en date du 22 septembre 2014 sollicitant l'autorisation administrative de la mise en place d'un traitement des eaux distribuées sur la commune,

VU le dossier de traitement établi par Véolia eau et transmis à l'ARS le 26 août 2014,

VU l'avis du Conseil Départemental de l'Environnement et des Risques Sanitaires et Technologiques en date du 20 novembre 2014,

CONSIDERANT que les eaux produites par le forage Bir Hakeim présentent des taux en somme de trichloroéthylène et tétrachloroéthylène supérieurs à la limite de qualité fixée pour les eaux destinées à la consommation humaine,

CONSIDERANT que les eaux du forage Bir Hakeim sont indispensables à l'alimentation en eau de la commune de Perpignan,

CONSIDERANT que la filtration sur charbon actif en grain est un procédé agréé par le Ministère chargé de la Santé pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine,

CONSIDERANT que le dossier présenté apporte les solutions permettant d'obtenir des taux en somme de trichloroéthylène et tétrachloroéthylène sur les eaux conformes à l'exigence de qualité fixée pour les eaux destinées à la consommation humaine,

SUR PROPOSITION de Monsieur le Secrétaire Général de la préfecture des Pyrénées Orientales,

ARRETE

TRAITEMENT DE L'EAU

ARTICLE 1 :

Autorisation de traiter l'eau :

Perpignan Méditerranée Communauté d'Agglomération est autorisée à installer une filtration sur charbon actif en grains pour traiter les eaux du forage Bir Hakeim.

L'installation sera située sur la commune de Perpignan à proximité du forage Bir Hakeim.

La désinfection par chlore gazeux sera conservée.

ARTICLE 2 :

Filière de traitement

La filière comprendra :

- trois filtres à charbon actif en grains d'un diamètre unitaire de 2,3 m et d'une hauteur de 4 mètres.
Le lavage air/eau des filtres se déclenchera soit sur perte de charges soit sur comptabilisation des volumes, soit sur demande de l'opérateur,
- une bacle de stockage des eaux de lavage des filtres d'une capacité de 45 m³,

- l'injection de chlore (à partir de l'installation au chlore gazeux existante) se fera en aval des filtres,
- un turbidimètre permettra de suivre en continu la turbidité sur l'eau traitée.

ARTICLE 3 :

Mesures de sécurité et de surveillance

Le maître d'ouvrage doit assurer ou faire assurer la sécurité et la surveillance des installations.

D'une façon générale, le bénéficiaire de la présente autorisation devra mettre en place un programme de surveillance conforme à l'article R.1321-23 du code de la santé publique, et à ce titre il procédera donc à :

- un examen régulier des installations,
- un programme de tests ou d'analyses effectués sur des points déterminés en fonction des risques identifiés que peuvent présenter les installations,
- la tenue d'un carnet sanitaire,
- la vérification de l'efficacité du traitement.

DISTRIBUTION DE L'EAU

ARTICLE 4 :

Autorisation de distribuer l'eau :

Perpignan Méditerranée Communauté d'Agglomération est autorisée à distribuer aux abonnés de la commune de Perpignan de l'eau du forage « Bir Hakeim » traitée conformément à l'article 2 du présent arrêté.

ARTICLE 5 :

Qualité des eaux :

Les eaux distribuées doivent répondre aux conditions exigées par le code de la Santé Publique et ses textes d'application.

ARTICLE 6 :

Surveillance :

Le bénéficiaire de la présente autorisation devra mettre en place un programme de surveillance conforme à l'article R.1321-23 du code de la santé publique.

Le bénéficiaire de la présente autorisation s'assurera de la tenue d'un fichier sanitaire recueillant l'ensemble des informations collectées au titre de la surveillance permanente de la qualité des eaux distribuées.

Un turbidimètre sera placé sur l'eau filtrée, il permettra de détecter tout dysfonctionnement des filtres.

ARTICLE 7 :

Contrôle sanitaire de la qualité des eaux :

Le programme de contrôle sanitaire est établi conformément aux prescriptions du Code de la Santé Publique.

Il sera complété par la recherche trimestrielle de trichloroéthylène et tétrachloroéthylène sur l'eau brute et sur l'eau filtrée.

A la fin de chaque année, il fera l'objet d'un bilan. En fonction des résultats, l'autorité sanitaire décidera de sa poursuite, de sa modification ou de son abandon.

ARTICLE 8 :

Dispositions permettant le contrôle des installations :

Les agents de l'Agence Régionale de Santé Languedoc-Roussillon chargés de l'application du Code de la Santé Publique ont constamment accès aux installations. L'exploitant responsable des installations est tenu de leur laisser à disposition le registre d'exploitation et le fichier sanitaire.

Afin de permettre le contrôle de la qualité de l'eau brute et des eaux traitées, des robinets de prise d'échantillons sont installés :

- sur l'eau brute,
- en aval des filtres et en amont de la chloration...
- en aval de la chloration.

ARTICLE 9 :

Modalité de la distribution :

Les réseaux de distribution et les réservoirs doivent être conçus et entretenus suivant les dispositions de la réglementation en vigueur.

DISPOSITIONS DIVERSES

ARTICLE 10 :

Respect de l'application du présent arrêté :

Le bénéficiaire de la présente autorisation veillera au respect de l'application de cet arrêté.

ARTICLE 11 :

Notifications et publicité de l'arrêté :

Le présent arrêté est transmis à :

- Monsieur le Président de Perpignan Méditerranée Communauté d'Agglomération en vue :
 - de la mise en œuvre des dispositions de cet arrêté,
 - de la mise à disposition du public,
 - de l'affichage au siège de Perpignan Méditerranée Communauté d'Agglomération pendant une durée minimale d'un mois.

- Monsieur le Maire de la commune de Perpignan en vue :
 - de la mise en œuvre des dispositions de cet arrêté,
 - de la mise à disposition du public,
 - de l'affichage à la mairie de Perpignan pendant une durée minimale d'un mois.

En outre :

- l'arrêté sera mentionné au recueil des actes administratifs de la Préfecture.

ARTICLE 12 :

Délais et voies de recours :

Le présent arrêté peut faire l'objet d'un recours gracieux auprès du préfet des Pyrénées-Orientales. L'absence de réponse dans un délai de deux mois vaut décision implicite de rejet.

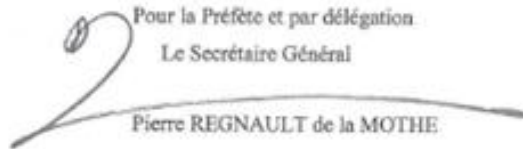
Le présent arrêté peut également faire l'objet d'un recours hiérarchique auprès du ministre chargé de la santé (Direction générale de la santé- EA 4, avenue Duquesne, 75350 Paris 07 SP). L'absence de réponse dans un délai de quatre mois vaut décision implicite de rejet.

Un recours contentieux peut être déposé auprès du tribunal administratif de Montpellier (6, rue Pitot 34000 Montpellier), également dans le délai de deux mois à compter de la notification, ou dans le délai de deux mois à partir de la réponse de l'administration si un recours administratif a été déposé.

ARTICLE 13 :

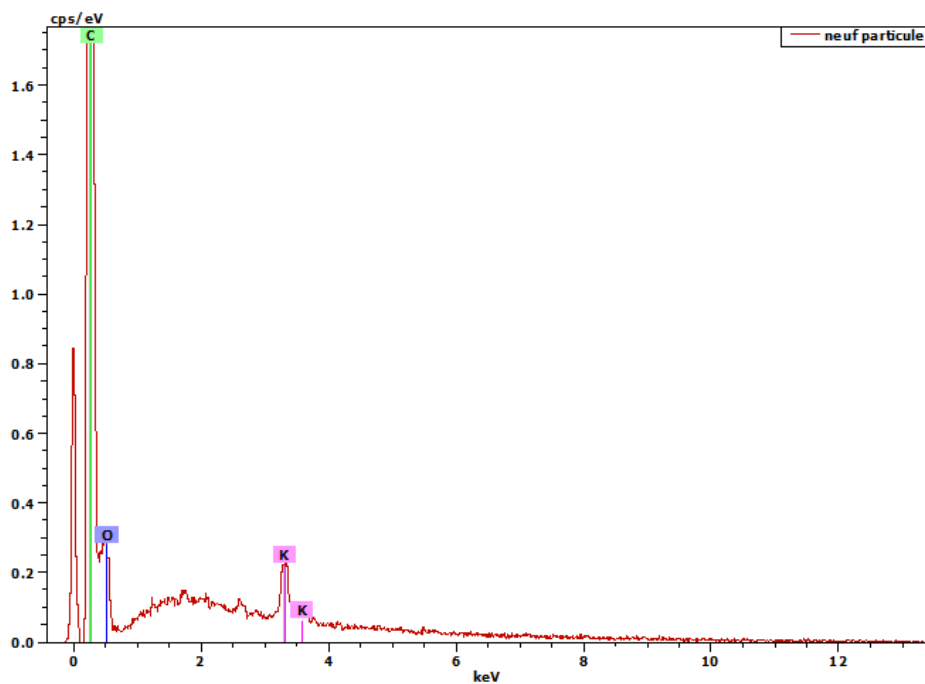
M. le Secrétaire Général de la préfecture des Pyrénées-Orientales,
M. le Président de Perpignan Méditerranée Communauté d'Agglomération,
M. le Maire de la commune de Perpignan,
Mme le Directeur Général de l'Agence Régionale de Santé Languedoc-Roussillon,
sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté.

Fait à PERPIGNAN, le 15 JAN. 2015

Pour la Préfète et par délégation
Le Secrétaire Général

Pierre REGNAULT de la MOTHE

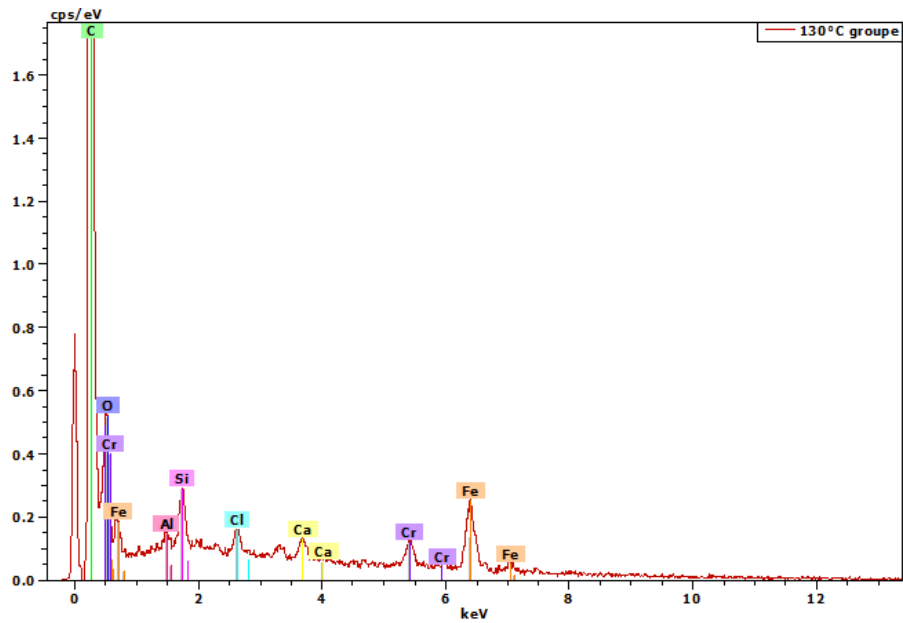
ANNEXE V

ANALYSES EDS



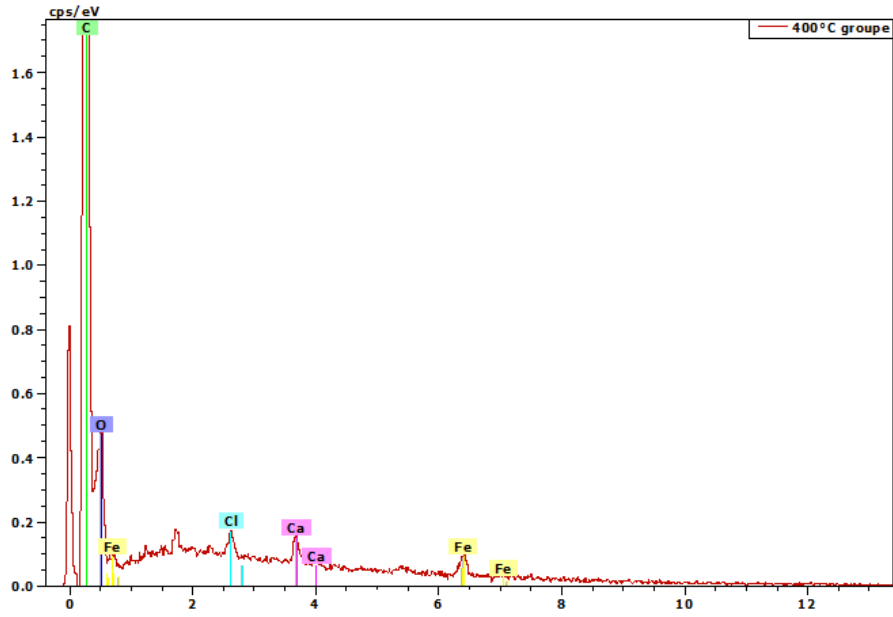
CAoriginal Date:13/02/2015 09:42:05 HT:15.0kV Taux de comptage (sortie) :1.20kcoups/s

El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]	K fact.	Z corr.	A corr.	F corr.
C	6	K-series	69.17	69.17	76.75	10.35	1.000	1.000	1.000	1.000
O	8	K-series	25.88	25.88	21.56	4.75	1.000	1.000	1.000	1.000
K	19	K-series	4.95	4.95	1.69	0.22	1.000	1.000	1.000	1.000
Total:			100.00	100.00	100.00					



CA régénéré à 130°C Date : 13/02/2015 09:53:47 HT : 15.0kV Taux de comptage (sortie) : 1.23kcps/s

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]	K fact.	Z corr.	A corr.	F corr.
C	6	K-series	82.43	82.43	90.18	10.08	1.000	1.000	1.000	1.000
O	8	K-series	9.16	9.16	7.52	1.56	1.000	1.000	1.000	1.000
Al	13	K-series	0.21	0.21	0.10	0.04	1.000	1.000	1.000	1.000
Si	14	K-series	0.64	0.64	0.30	0.06	1.000	1.000	1.000	1.000
Cl	17	K-series	0.40	0.40	0.15	0.05	1.000	1.000	1.000	1.000
Ca	20	K-series	0.47	0.47	0.15	0.05	1.000	1.000	1.000	1.000
Cr	24	K-series	1.27	1.27	0.32	0.08	1.000	1.000	1.000	1.000
Fe	26	K-series	5.41	5.41	1.27	0.22	1.000	1.000	1.000	1.000
Total:			100.00	100.00	100.00					



CA régénéré à 400°C Date: 13/02/2015 09:18:57 HT : 15.0kV Taux de comptage (sortie)
: 1.29kcps/s

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]	K fact.	Z corr.	A corr.	F corr.
C	6	K-series	87.93	87.93	91.62	10.55	1.000	1.000	1.000	1.000
O	8	K-series	10.00	10.00	7.82	1.70	1.000	1.000	1.000	1.000
Cl	17	K-series	0.32	0.32	0.11	0.04	1.000	1.000	1.000	1.000
Ca	20	K-series	0.57	0.57	0.18	0.05	1.000	1.000	1.000	1.000
Fe	26	K-series	1.18	1.18	0.26	0.08	1.000	1.000	1.000	1.000
Total:			100.00	100.00	100.00					

ANNEXE VI

RAPPORT D'ANALYSE FTIR



INSTITUT DES SCIENCES ANALYTIQUES
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Villeurbanne le : 13/04/2015

Renseignements :
Gestion de la prestation analytique
De 8h -12 h et 13h – 16h30
Tel : 04.37.42.36.36
Télécopie : 04. 37.42.36.37
Mél : bda@isa-lyon.fr

CNRS UPR8521
LABORATOIRE PROCÉDES, MATERIAUX ET ENERGIE
SOLAIRE
Mme MIGUET
RAMBLA DE LA THERMODYNAMIQUE
TECNOSUD

66100 PERPIGNAN
Tél : 04.68.68.27.27.

RAPPORT D'ANALYSE N° 15/00096

OBJET :

Etude de fonctions en surface de charbons actifs

RESPONSABLE SCIENTIFIQUE

BONHOMME Anne
04.37.42.36.15.
anne.bonhomme@isa-lyon.fr



1. Vos références

Bon de commande : 0125L48910 du 05/03/2015

2. Echantillons soumis aux analyses

Date d'enregistrement de la demande d'analyse : 09/03/2015

Référence des échantillons	N° SCA :	Date de réception
Aquacarb	15/00967	09/03/2015
Aquacarb 130°C	15/00968	09/03/2015
Aquacarb 400°C	15/00969	09/03/2015

3. Analyse(s) réalisée(s) par

BONHOMME Anne

4. Conditions analytiques

Les spectres infrarouges ont été obtenus grâce à 2 techniques d'échantillonnage :

- En Réflexion Totale Atténuée (ATR) sur cristal de germanium en monoréflexion qui est une technique permettant l'analyse de la surface des échantillons : Le faisceau infrarouge traverse un cristal de germanium d'indice de réfraction élevé ($n=4$) à un angle de 45° , ce qui génère une onde évanescente à l'interface cristal-échantillon. Cette onde pénètre dans l'échantillon de l'ordre de quelques dixièmes de microns et repart vers le détecteur. L'onde réfléchie comporte le spectre de l'échantillon.
- En transmission, le faisceau infrarouge traverse l'échantillon. L'échantillon est mélangé à du KBr (0.5% en masse). Le mélange est placé dans un moule puis pressé sous une force pressante de 10 tonnes afin d'obtenir une pastille.
 - Appareil : NEXUS NICOLET-THERMO-FISHER
 - Accessoire
 - ATR : Thunderdome de spectratech, cristal germanium monoréflexion à 45 degrés
 - Transmission : pastille de KBr
 - Source : SiC
 - Séparatrice : KBr / Ge
 - Détecteur : DTGS
 - Résolution : 4 cm^{-1}
 - Apodisation : Happ – Genzel
 - Accumulations :
 - ATR : 256 scans
 - Transmission : 128 scans

5. Résultats

Les spectres sont complexes et difficilement exploitables quelle que soit la technique d'échantillonnage utilisée.

Les spectres obtenus en ATR comportent des bandes très larges difficilement interprétables et compatibles avec la présence de composés inorganiques : la bande large vers 1100 cm^{-1} est compatible avec la présence de liaison Si-O. La bande vers 1570 cm^{-1} n'est pas interprétée.

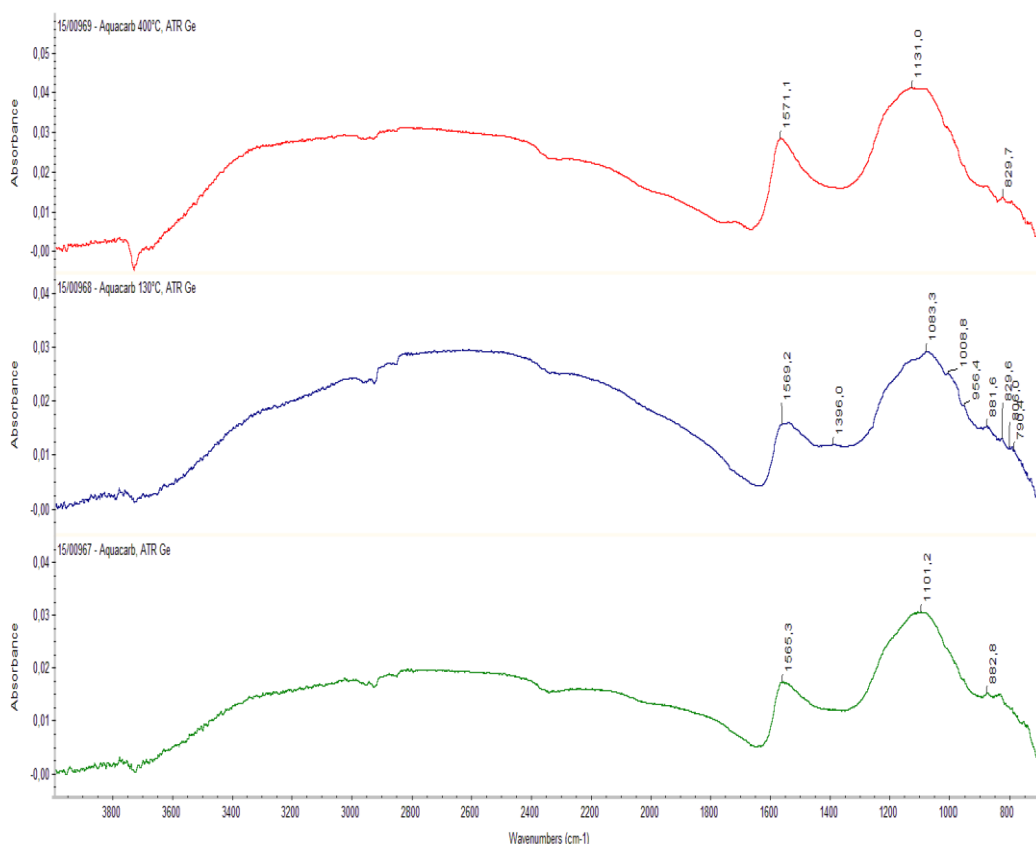


Figure 1 : Spectres obtenus en ATR Ge

Sur les spectres obtenus en transmission, les premiers spectres (Figure 2) comportent des bandes intenses caractéristiques de la présence de fonctions hydroxyles (bandes larges à 3433 et vers 1630 cm^{-1}), compatibles avec la présence d'eau. Les pastilles sont laissées 5 jours en armoire dessiccante chauffée à 70°C puis de nouveau analysé afin d'obtenir un spectre de l'échantillon sans eau (Figure 4).

Sur chacun des spectres, on note la présence de fonctions alkyles (νCH_2 à 2918, 2850 cm^{-1} , δCH_2 à 1466 cm^{-1} et νCH_3 à 2957 cm^{-1}). La présence de fonction $-\text{CH}_3$ semble plus présente dans l'échantillon Aquacarb (15/00967).

Dans l'échantillon Aquacarb, on observe une bande à 1669 cm^{-1} qui peut correspondre à la présence d'un carbonyle de type carboxylate, ou acide abaissée par une insaturation éthylénique ou aromatique, voir amine, NH_3^+ , ou NH_2^+ ...

La bande n'est pas assez caractéristique pour formuler une interprétation certaine. La bande large qui subsiste vers 3400 cm^{-1} est compatible avec les vibrations de valence des $-\text{OH}$, on note toujours la présence de la bande large vers 1100 cm^{-1} compatible avec des Si-O .

Mise à part la présence d'alkyles, on ne met pas en évidence de façon certaine la présence d'autres fonctions organiques.

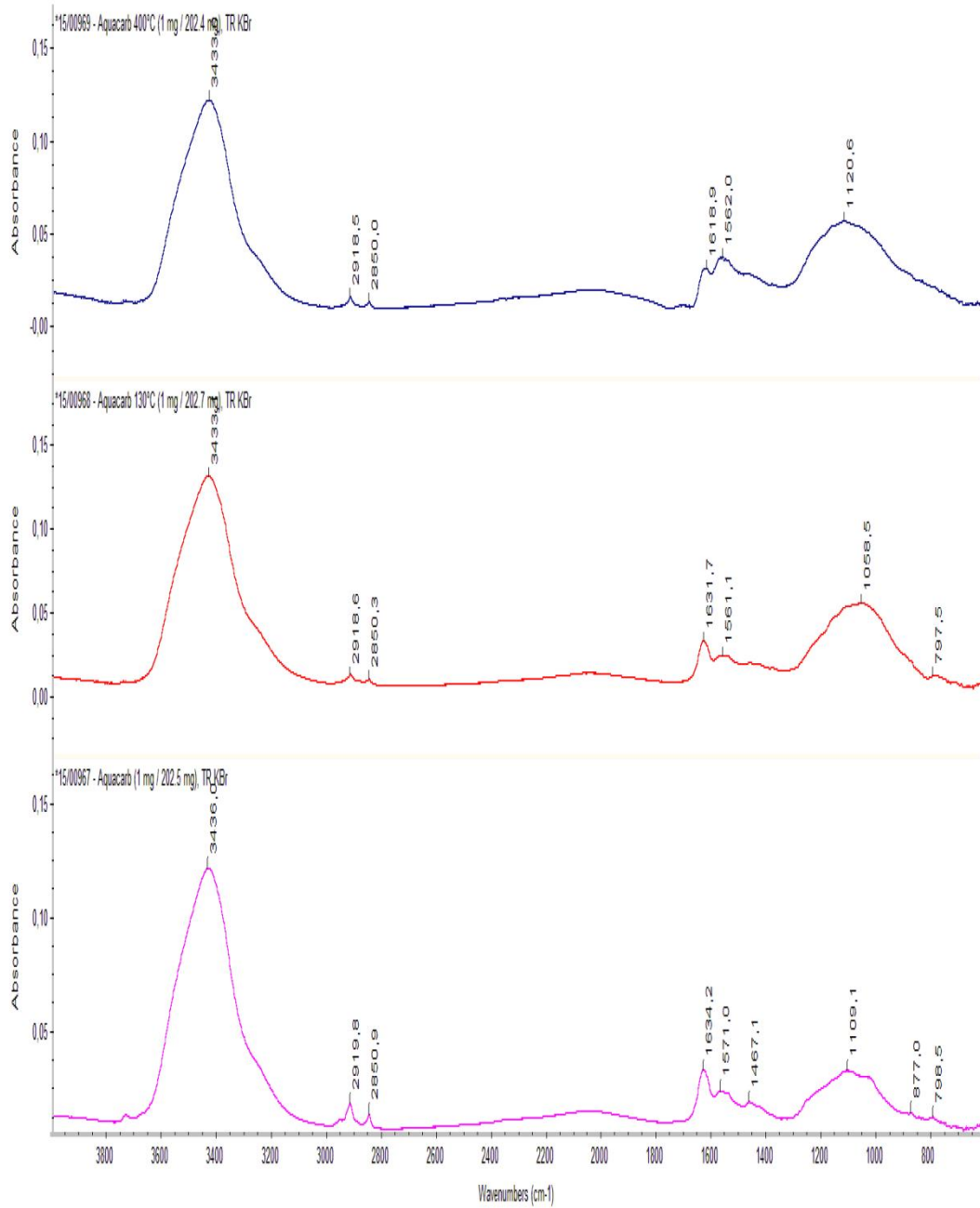


Figure 2 : Spectres obtenus en transmission KBr

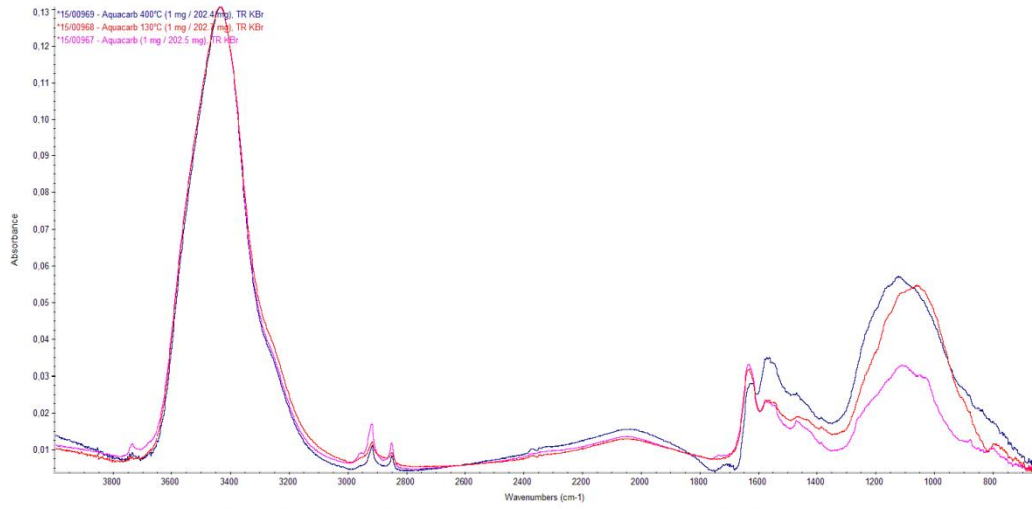


Figure 3 : Superposition des spectres obtenus en transmission KBr

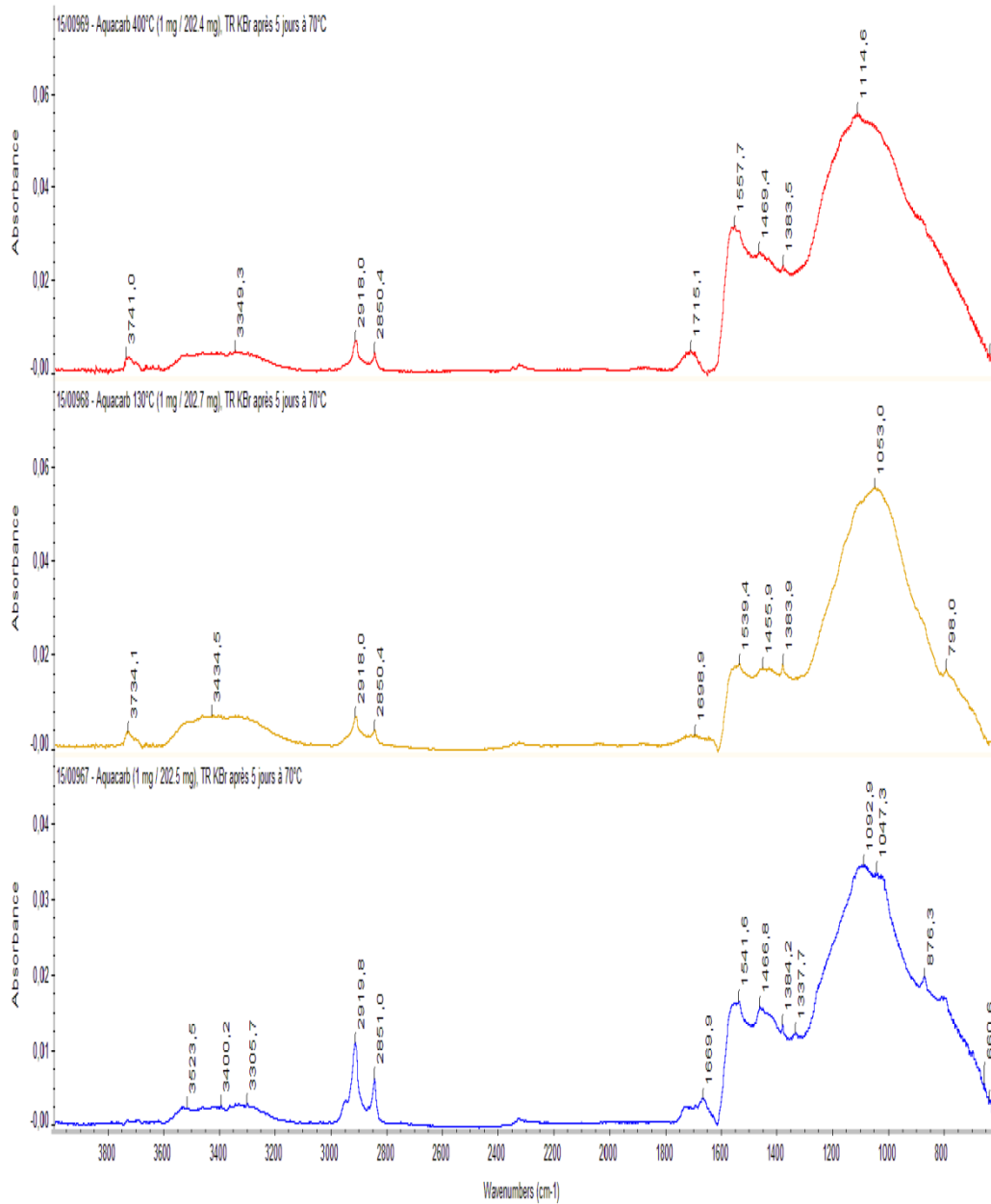


Figure 4 : Spectres obtenus en transmission KBr après 5 jours à 70°C

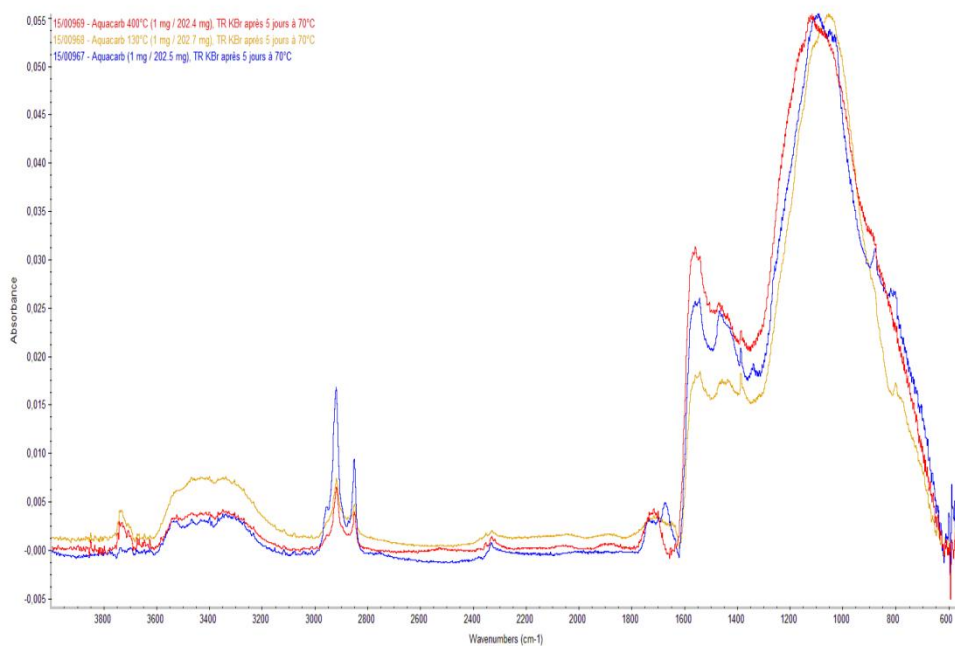


Figure 5 : Superposition des spectres obtenus en transmission KBr après 5 jours à 70°C

-----FIN DU RAPPORT-----

ANNEXE VII

RAPPORT D'ANALYSE THERMO-BALANCE-SPECTROMETRE DE MASSE



INSTITUT DES SCIENCES ANALYTIQUES
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Villeurbanne le 22 janvier 2014

Renseignements :
Gestion de la prestation analytique
De 8h – 12 h et 13h – 16h30
Tel : 04.37.42.36.36
Télécopie : 04. 37.42.36.37
Mèl : bda@sca.cnrs.fr

CNRS UPR8521
LABORATOIRE PROCÉDES, MATERIAUX ET ENERGIE
SOLAIRE
M. GOETZ
RAMBLA DE LA THERMODYNAMIQUE
TECNOSUD
66100 PERPIGNAN

RAPPORT D'ANALYSE N° 14/00019

OBJET :

Analyses ATG/TD-CPG-SM sur du charbon actif chargé en perchloroéthylène.

RESPONSABLE SCIENTIFIQUE

RAFFIN Guy
04.37.42.36.13.
g.raffin@sca.cnrs.fr



INSTITUT DES SCIENCES ANALYTIQUES
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1. Vos références

Bon de commande : 0125L43983/P du 07/11/2013

2. Echantillons soumis aux analyses

Date d'enregistrement de la demande d'analyse : 27/11/2013

Référence des échantillons	N° SCA	Date de réception
Charbon actif	13/09906	27/11/2013

3. Analyse(s) réalisée(s) par

IECKER Thibaut

4. Conditions analytiques

Prélèvement :

Une masse de l'ordre de 1.3 mg d'échantillon a été introduite dans la nacelle platine de l'analyseur TGA Q 50 (I). Les effluents gazeux sortants de l'analyseur ont été piégés sur des cartouches adsorbantes de type Tenax et Chromosorb106 montées en série.

Analyses thermogravimétriques (Annexes 1 à 4)

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées sur un appareil TGA de la marque TA Instruments Q50 (I). Deux logiciels sous Windows XP sont utilisés, l'un pour l'acquisition : Advantage Q-series version 2.3.0 et l'autre pour le retraitement du signal : Universal Analysis 2000 v4.2E. De l'hélium à un débit de 45 mL.min⁻¹ est utilisé comme gaz de balayage au niveau du four en quartz. La balance, d'une précision au µg est balayée par un courant d'hélium à 5 mL.min⁻¹. L'appareil est calibré en masse avec deux masses étalon certifiées d'environ/exactement 1 et 100 mg et contrôlé à l'aide d'une masse étalon certifiée d'environ/exactement 10 mg. L'appareil est aussi calibré en température à l'ambiante à l'aide d'un thermomètre certifié et par points de Curie avec de l'alumel et du nickel à une température de 154,16 et 356,86 °C. La masse d'échantillon prélevée est introduite dans une nacelle en platine et l'essai est réalisé sous hélium suivant les cycles thermique :

Cycle T1

- chauffe de l'ambiante à 100°C à raison de 10°C.min⁻¹
- isotherme de 120 minutes

→ Les tubes sont mis en place en sortie d'ATG durant tout le cycle thermique.

Cycle T2

- chauffe de l'ambiante à 150°C à raison de 10°C.min⁻¹
- isotherme de 120 minutes

→ Les tubes sont mis en place en sortie d'ATG durant tout le cycle thermique.

Cycle T3

- chauffe de l'ambiante à 200°C à raison de 10°C.min⁻¹
- isotherme de 120 minutes

→ Les tubes sont mis en place en sortie d'ATG durant tout le cycle thermique.



INSTITUT DES SCIENCES ANALYTIQUES

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Cycle T4

- chauffe de l'ambiante à 300°C à raison de 10°C.min⁻¹
- isotherme de 120 minutes

→ Deux tubes sont mis en place en sortie d'ATG

- chauffe de 300 à 900°C à raison de 10°C.min⁻¹

→ Deux autres tubes sont mis en place en sortie d'ATG.

Analyse par couplage TD-CPG-SM

Les analyses sont effectuées sur un thermodésorbteur Markes Unity, suivi d'un couplage chromatographe en phase gazeuse – spectromètre de masse Agilent 6890/5973 N. La colonne utilisée est une colonne DB-VRX de 30 mètres de long, de diamètre interne 0,25 mm et d'une épaisseur de phase 1,4 µm. Le gaz vecteur est de l'hélium.

En fonction de la phase adsorbante des tubes de thermodésorption, un programme différent est appliqué pour le thermodésorbteur.

Thermodésorbteur :	
Température de désorption des tubes Tenax	320°C
Température de désorption des tubes Chromosorb	220°C
Temps de désorption	5 minutes
Piège froid	Tenax/carbone graphité
Température de piégeage	-10°C
Température désorption secondaire	320°C
Temps de désorption secondaire	4 minutes
Température interface	180°C
Débit de piégeage	10 mL.min ⁻¹
Split durant désorption du tube	100 mL.min ⁻¹

Four chromatographe	
Première rampe	35°C (5 min) → 200 °C @ 6°C/min
Deuxième rampe	→ 250°C (15 min) @ 12°C/min

Spectromètre de masse	
Ionisation	Impact électronique
Energie électron	70 eV
Mode	SCAN
Domaine de balayage de masses	de 29 à 450 u.m.a.

5. Résultats

A. Echantillon Charbon Actif [13/09906], (Annexe 5.1 à 5.4)

Nous avons effectué deux désorptions successives des tubes. Les tableaux suivants regroupent les temps de rétention des pics observés, ainsi que leurs identifications, faites à partir des spectres de masse de la bibliothèque (numérotation des pics notée sur les chromatogrammes). Les spectres de masse relatifs aux composés sont donnés en annexes.



INSTITUT DES SCIENCES ANALYTIQUES

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

A.1 Piégeage de l'ambiante à 100°C (Annexe 5.1)

A.1.a Tube Tenax Mi140430, résultats globaux pour les deux désorptions successives (Annexe 5.1.a)

N° pic	t _R (min)	Espèces	N° CAS	Surfaces
1	13,397	Tetrachloroethylene	127-18-4	7,35E+10

Tableau 1 : Résultats obtenus lors du piégeage de l'ambiante à 100°C pour l'échantillon Charbon Actif (Tenax)

A.1.b Tube Chromosorb Mi140337, résultats globaux pour les deux désorptions successives : (Annexe 5.1.b)

N° pic	t _R (min)	Espèces	N° CAS	Surfaces
1	13,404	Tetrachloroethylene	127-18-4	1,11E+10

Tableau 2 : Résultats obtenus lors du piégeage de l'ambiante à 100°C pour l'échantillon Charbon Actif (Chromosorb)

A.2 Piégeage de l'ambiante à 150°C (Annexe 5.2)

A.2.a Tube Tenax Mi140428, résultats globaux pour les deux désorptions successives (Annexe 5.2.a)

N° pic	t _R (min)	Espèces	N° CAS	Surfaces
1	13,459	Tetrachloroethylene	127-18-4	5,80E+10

Tableau 3 : Résultats obtenus lors du piégeage de l'ambiante à 150°C pour l'échantillon Charbon Actif (Tenax)

A.2.b Tube Chromosorb Mi140335, résultats globaux pour les deux désorptions successives : (Annexe 5.2.b)

N° pic	t _R (min)	Espèces	N° CAS	Surfaces
1	13,459	Tetrachloroethylene	127-18-4	3,44E+09
2	4,256	Ethane, 1,1-dichloro-	75-34-3	1,94E+08
3	5,476	Trichloromethane	67-66-3	5,92E+08
4	7,350	Carbon Tetrachloride	56-23-5	2,71E+08

Tableau 4 : Résultats obtenus lors du piégeage de l'ambiante à 150°C pour l'échantillon Charbon Actif (Chromosorb)

A.3 Piégeage de l'ambiante à 200°C (Annexe 5.3)

A.3.a Tube Tenax Mi140430, résultats globaux pour les deux désorptions successives (Annexe 5.3.a)

N° pic	t _R (min)	Espèces	N° CAS	Surfaces
1	13,552	Tetrachloroethylene	127-18-4	2,68E+10

Tableau 5 : Résultats obtenus lors du piégeage de l'ambiante à 200°C pour l'échantillon Charbon Actif (Tenax)

A.3.b Tube Chromosorb Mi140337, résultats globaux pour les deux désorptions successives : (Annexe 5.3.b)

N° pic	t _R (min)	Espèces	N° CAS	Surfaces
1	13,382	Tetrachloroethylene	127-18-4	3,39E+9

Tableau 6 : Résultats obtenus lors du piégeage de l'ambiante à 200°C pour l'échantillon Charbon Actif (Chromosorb)



INSTITUT DES SCIENCES ANALYTIQUES
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

A.4 Piégeage de l'ambiante à 300°C° (Annexe 5.4)

A.4.a Tube Tenax Mi140428, résultats globaux pour les deux désorptions successives (Annexe 5.4.a)

N° pic	t _R (min)	Espèces	N° CAS	Surfaces
1	13,541	Tetrachloroethylene	127-18-4	1,80E+10

Tableau 7 : Résultats obtenus lors du piégeage de l'ambiante à 300°C pour l'échantillon Charbon Actif (Tenax)

A.4.b Tube Chromosorb Mi140336, résultats globaux pour les deux désorptions successives : (Annexe 5.4.b)

N° pic	t _R (min)	Espèces	N° CAS	Surfaces
1	13,352	Tetrachloroethylene	127-18-4	1,94E+9

Tableau 8 : Résultats obtenus lors du piégeage de l'ambiante à 300°C pour l'échantillon Charbon Actif (Chromosorb)

A.5 Piégeage de 300 à 900°C° (Annexe 5.4)

A.5.a Tube Tenax Mi140429, résultats globaux pour les deux désorptions successives (Annexe 5.4.c)

N° pic	t _R (min)	Espèces	N° CAS	Surfaces
1	13,331	Tetrachloroethylene	127-18-4	1,98E+8

Tableau 9 : Résultats obtenus lors du piégeage de 300 à 900°C pour l'échantillon Charbon Actif (Tenax)

A.5.b Tube Chromosorb Mi140338, résultats globaux pour les deux désorptions successives : (Annexe 5.4.d)

Aucuns pics n'ont été détectés

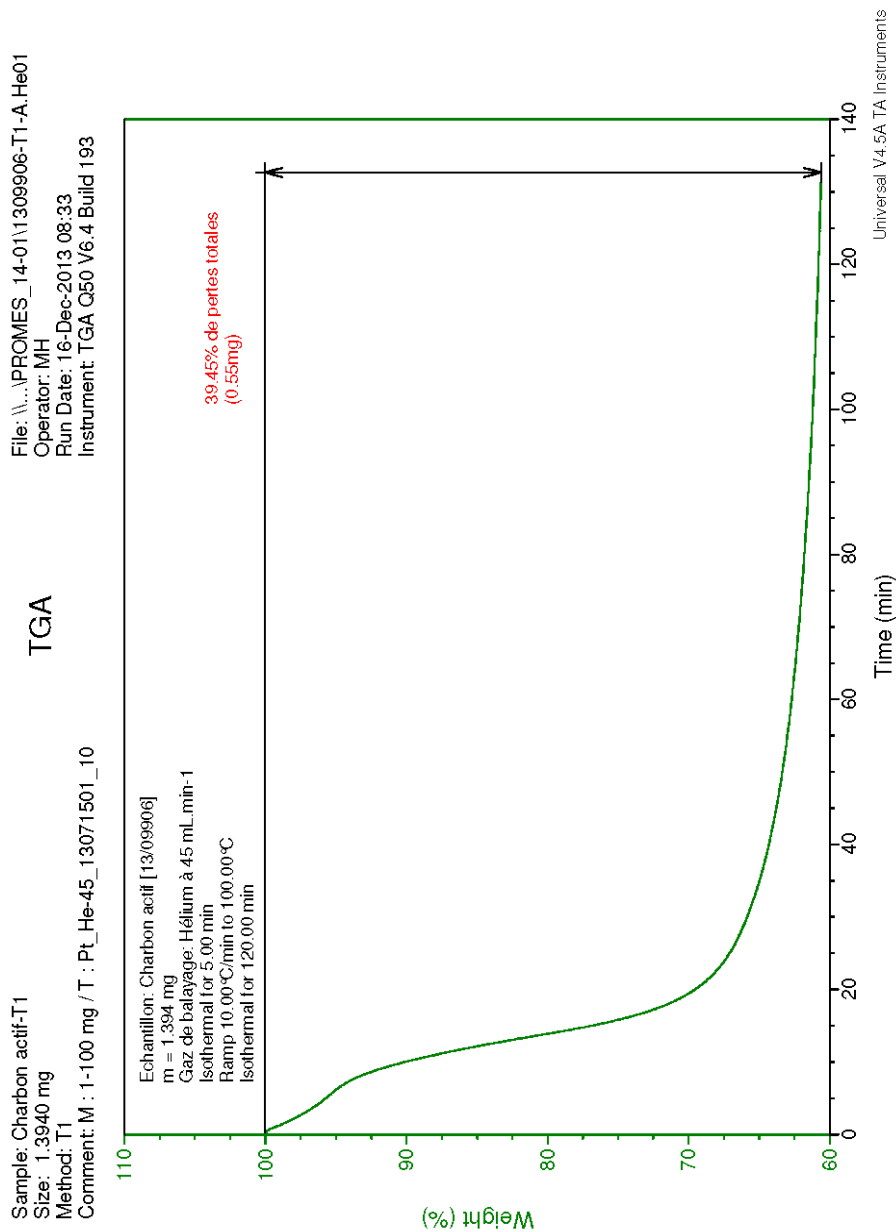
6. Commentaires et/ou conclusions

L'ensemble des spectres de masse ainsi que les différents chromatogrammes obtenus sont donnés en annexes. Le composé majoritaire est le tetrachloroéthylène mais on trouve également des dérivés chlorés sur l'un des chromatogrammes.

Aucune présence de phosgène n'est visible sur les chromatogrammes mais on ne peut pas conclure sur sa présence ou non car nous ne l'avons pas injecté sur notre système afin de connaître son comportement.

Les surfaces des pics du Tetrachloroethylene ne servent que d'indication car le composé sature sur la colonne.

7. Annexes

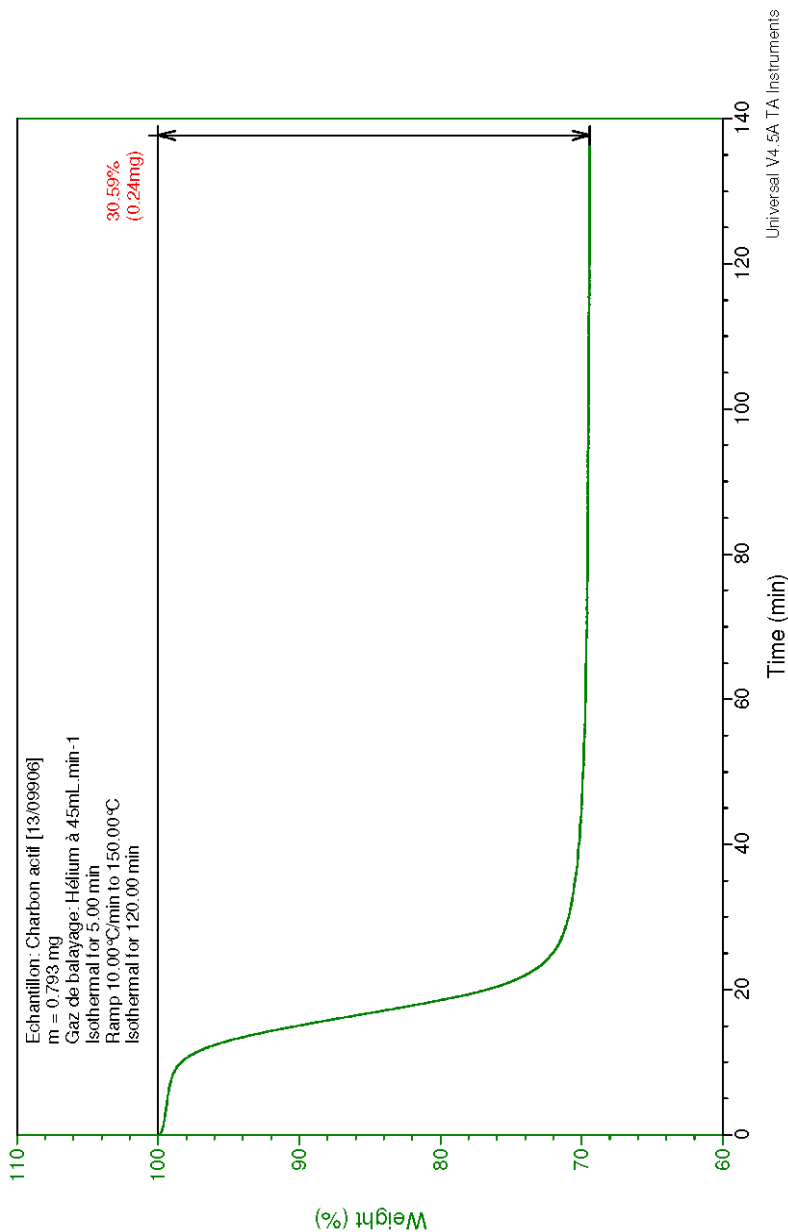


Annexe 1 : Thermogramme obtenu lors de l'analyse du Charbon Actif [13/09906] de l'ambiante à 100 °C. Piégeage sur les tubes Tenax Mi140430 et Chromosorb Mi140337

File: \\.\PPROMES_14-01\130906-T2-A_He01
Operator: MH
Run Date: 18-Dec-2013 11:02
Instrument: TGA Q50 V6.4 Build 193

TGA

Sample: Charbon actif-T2
Size: 0.7930 mg
Method: T2
Comment: M : -100 mg / T : Pt_He-45_13071501_10

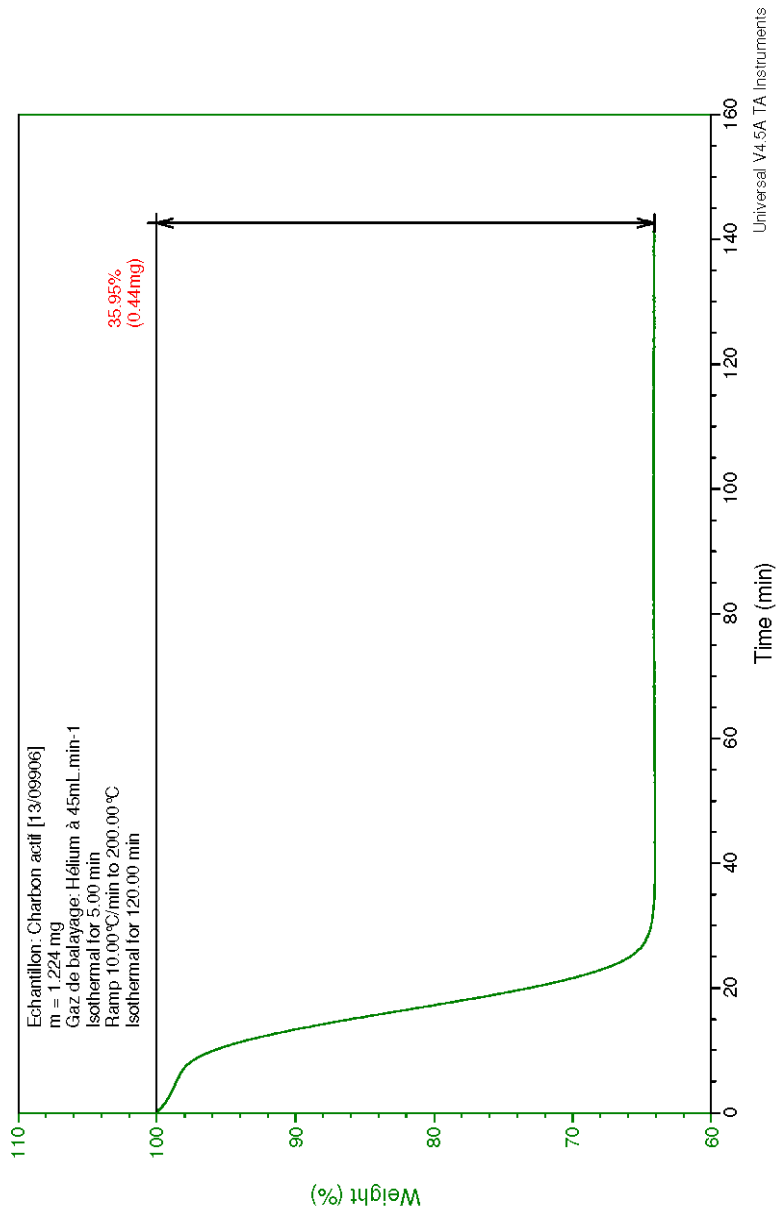


Annexe 2 : Thermogramme obtenu lors de l'analyse du Charbon Actif [13/09906] de l'ambiante à 150 °C. Piégeage sur les tubes Tenax Mi140428 et Chromosorb Mi140335

File: \\... \PROMES_14-01\1309906-T3-A_He01
Operator: TI
Run Date: 08-Jan-2014 14:20
Instrument: TGA Q50 V6.4 Build 193

TGA

Sample: Charbon actif
Size: 1.2240 mg
Method: T3
Comment: M : 1-100 mg / T : Pt_He-45_14010601_10

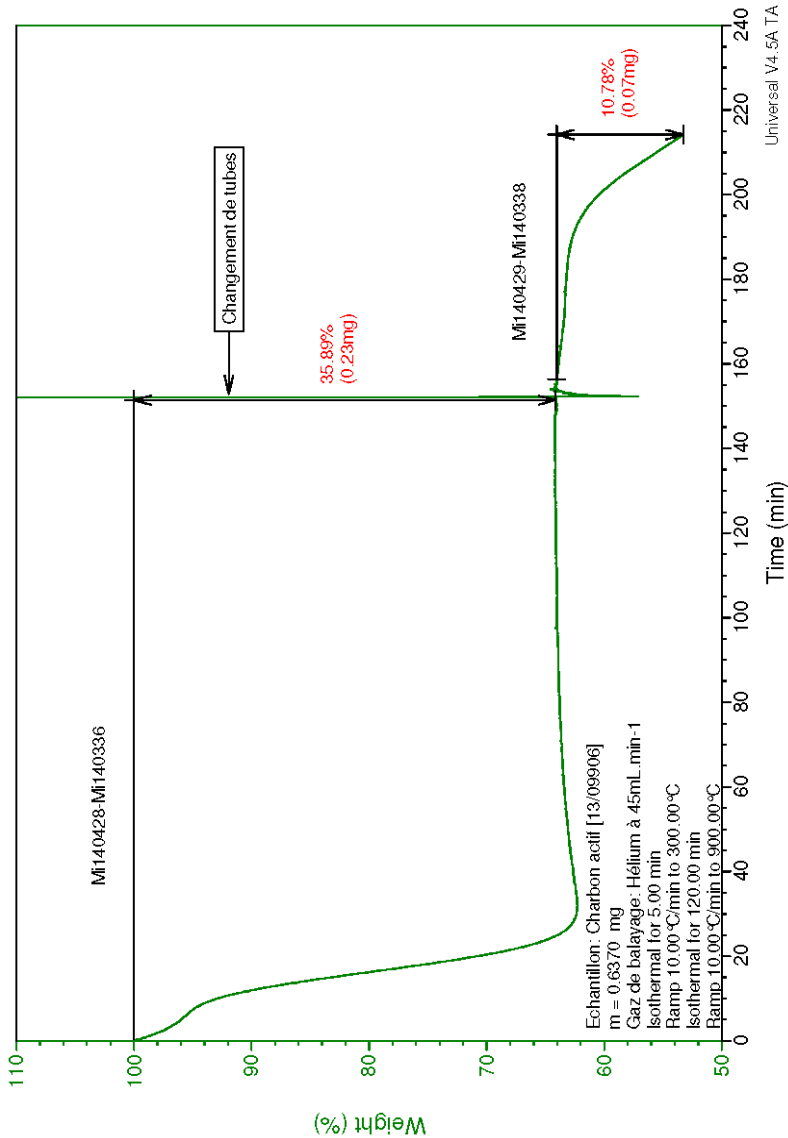


Annexe 3 : Thermogramme obtenu lors de l'analyse du Charbon Actif [13/09906] de l'ambiante à 200 °C. Piégeage sur les tubes Tenax Mi1 40430 et Chromosorb Mi140337

File: \\...\\PROMES_14-01\\1309906-T4-A-He01
Operator: TI
Run Date: 10-Jan-2014 09:09
Instrument: TGA Q50 V6.4 Build 193

Sample: Charbon actif
Size: 0.6370 mg
Method: T4
Comment: M.: 1-100 mg / T.: Pt_He-45_14010601_10

TGA



Annexe 4 : Thermogramme obtenu lors de l'analyse du Charbon Actif [13/09906] de l'ambiante à 900 °C.
Piégeage de l'ambiante à 300°C sur les tubes Tenax Mi140428 et Chromosorb Mi140336
Piégeage de 300 à 900 °C sur les tubes Tenax Mi140429 et Chromosorb Mi140338



INSTITUT DES SCIENCES ANALYTIQUES
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Annexe 5.1 : Résultats obtenus pour l'échantillon Charbon Actif [13/09906] pour le chauffage de l'ambiante à 100°C (*Annexes au rapport Charbon-actif_T1.pdf*)

Annexe 5.2 : Résultats obtenus pour l'échantillon Charbon Actif [13/09906] pour le chauffage de l'ambiante à 150°C (*Annexes au rapport Charbon-actif_T2.pdf*)

Annexe 5.3 : Résultats obtenus pour l'échantillon Charbon Actif [13/09906] pour le chauffage de l'ambiante à 200°C (*Annexes au rapport Charbon-actif_T3.pdf*)

Annexe 5.4 : Résultats obtenus pour l'échantillon Charbon Actif [13/09906] pour le chauffage de l'ambiante à 900°C (*Annexes au rapport Charbon-actif_T4.pdf*)

RESUME

Ce manuscrit s'intéresse à une filière globale et durable de dépollution des eaux souterraines. Le polluant cible, le tétrachloroéthylène, est un composé organique volatil. La première étape de cette filière est la séparation du contaminant de l'eau. Elle a été réalisée par adsorption sur charbons actifs dans une colonne en lit fixe. Les résultats obtenus en laboratoire sur les capacités et les cinétiques d'adsorption ont permis de montrer l'efficacité de ce procédé. Un modèle issu de ces expériences a représenté correctement des conditions opératoires variées correspondant à celles utilisées dans l'industrie. Ce modèle a été validé par un pilote préindustriel installé sur site et fonctionnant en conditions réelles.

La gestion des charbons actifs chargés en polluant a été étudiée. La régénération thermique a été privilégiée. Cette opération présente l'intérêt de rétablir les capacités d'adsorption des carbones activés et de récupérer les polluants en phase liquide. Bien que préférable à la production d'adsorbants, elle pourrait encore être plus durable et compétitive économiquement en effectuant le traitement thermique par voie solaire. Il a été montré que le taux de régénération est le même pour les régénérations solaire et classique. Il est donc possible, dans le cas du tétrachloroéthylène, de remplacer une source d'énergie fossile par le soleil.

La solution de distillat obtenue lors de la régénération peut être minéralisée par photocatalyse hétérogène. Cette opération a été réalisée en laboratoire avec une lampe reproduisant le spectre solaire. La faisabilité de la photocatalyse solaire sur le résidu issu de cette filière de dépollution a ainsi été montrée.

Mots clés : dépollution, composé organique volatil, adsorption, charbon actif, régénération thermique, photocatalyse hétérogène

ABSTRACT

This manuscript focuses on a comprehensive and durable treatment of polluted groundwater. The target contaminant, tetrachlorethylene, is a volatile organic compound. The first step in the treatment is the separation of contaminants. It was carried out by adsorption on activated carbons in a fixed bed column. The results obtained in the laboratory on the adsorption capacity and kinetics have shown the efficiency of this process. A mathematical model represented properly the various operating conditions corresponding to those used in the industry. This model has been validated by a pre-industrial pilot installed onsite and operating in real conditions.

Management of spent activated carbons was studied. The thermal regeneration was chosen because it has the interest to restore the adsorption capacity of adsorbents and to collect the pollutants in a liquid phase. Although preferable to the production of activated carbons, it could still be economically more competitive and more sustainable by performing the heat treatment by solar means. It has been shown that the regeneration rate is the same for the solar and classical regenerations. It is therefore possible, in the case of tetrachlorethylene, to replace a fossil energy source by the sun.

The distillate solution obtained during the regeneration can be mineralized by heterogeneous photocatalysis. This operation was carried out in the laboratory with a lamp reproducing the solar spectrum. The feasibility of solar photocatalysis on the final residue of the water treatment has been shown.

Keywords: water treatment, volatile organic compound, adsorption, activated carbon, thermal regeneration, heterogeneous photocatalysis