



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

## THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de **Doctorat**

**Option** : Chimie Analytique et Environnement

## THEME

**Valorisation de laitier granulé d'Arcelor- Mittal  
(Algérie) pour l'adsorption d'un colorant  
cationique à partir d'une solution aqueuse en  
mode dynamique**

Par : M<sup>me</sup> MAZOUZ Radia

Devant le jury :

**Président :**

M<sup>f</sup> REBBANI Nacer                      Professeur                      Université Badji Mokhtar Annaba

**Directeur de thèse :**

M<sup>f</sup> GUERFI Kamel                      Professeur                      Université Badji Mokhtar Annaba

**Examineurs :**

M<sup>f</sup> HAZOURLI Sabir                      Professeur                      Université Badji Mokhtar Annaba

M<sup>f</sup> BOUHEDJA Yacine                      Professeur                      Université Badji Mokhtar Annaba

M<sup>f</sup> GHEID Abdelhak                      Professeur                      Université Cherif Messadia S/ Ahras

M<sup>me</sup> BERREDJEM Yamina                      MCA                      Université Cherif Messadia S/ Ahras

## ***Dédicace,***

***À l'âme de mon père, et ma très chère mère qui n'a jamais cessé de me soutenir et de m'encourager.***

***A mon mari, pour sa patience et son réconfort dans les moments de découragement,***

***Ainsi que mes chers frères et chères sœurs.***

***A Mes beaux parents et toute la famille***

***Et je ne pourrai oublier la prunelle de mes yeux, mon adorable fille***

***« Dhoha ».***

***A toutes mes amies***

***A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour,***

***Merci à tous, très sincèrement***

***Radia***

## ***Remerciements***

Au terme de ce travail je remercie le bon Dieu le tout miséricordieux pour m'avoir donné la santé, la volonté et la force sans lesquelles ce travail n'aurait pas été réalisé.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire des Traitements des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI) à l'université de Badji Mokhtar Annaba.

J'ai eu l'honneur d'être dirigé par mon enseignant et mon Professeur **GUERFI Kamel**, dans la présente recherche. Je vous remercie énormément pour avoir encadré et suivi ce travail avec patience au long de ces années. *Merci* beaucoup pour votre disponibilité, pour les nombreuses et intéressantes discussions scientifiques, pour les remarques et orientations constructives, pour les nombreux conseils avisés, pour vos encouragements quotidiens, pour votre compréhension, pour la confiance que vous avez accordée, pour votre écoute et, tout simplement pour votre gentillesse.

Je voudrais également adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur le professeur **REBBANI Nacer** de l'Université Badji Mokhtar Annaba pour avoir bien voulu me faire l'honneur en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je désire très sincèrement remercier Monsieur **HAZOURLI Sabir** professeur de l'Université Badji Mokhtar Annaba qui a accepté d'être membre du jury de ce travail,

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **BOUHEDJA Yacine. A/K** professeur de l'Université Badji Mokhtar Annaba pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Je voudrais également remercier Monsieur **GHEID Abdelhak** professeur de l'Université Cherif Messadia S/Ahras pour son participation au jury comme examinateur.

J'adresse ma gratitude à Madame **BERREDJEM Yamina**, Maître de conférences à l'Université Cherif Messadia S/Ahras pour avoir accepté d'examiner ce travail : Merci

Je n'oublie pas aussi les membres du Laboratoire :

Le Professeur **BOULMOKH Ahmed**, Docteur **HATTAB Zhour**, Docteur **FILALI Naima** et M<sup>elle</sup> **FARHI Fatma Zohra**, pour leurs conseils et pour les aides qu'elles m'ont octroyées durant le déroulement de ce travail : merci énormément.

Une thèse ne se bâti pas seul, aux personnes qui m'ont soutenu, de prés ou de loin, tout au long de ce travail, qu'elles trouvent ici le témoignage de ma plus sincère gratitude.



## Résumé

L'objectif principal de cette étude porte sur la valorisation du laitier granulé (LG) d'Arcelor-Mittal (Algérie) pour l'adsorption du bleu de méthylène (BM) à partir d'une solution aqueuse. Des essais en colonne à lit fixe ont été réalisés afin d'étudier l'effet de certains paramètres. Les résultats obtenus confirment que les temps de percée  $t_b$  et de saturation  $t_e$  sont dépendants de ces facteurs. La capacité maximale d'adsorption du LG calculée à 50% de percée ( $q_{exp} = 0.296 \text{ mg.g}^{-1}$ ) a été obtenue pour une hauteur de lit de 15 cm à un débit de  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ , une concentration initiale du BM de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  et à un pH 7.5.

La modélisation cinétique des résultats expérimentaux montre que les modèles de (Thomas et Yoon-Nelson) sont valables pour la description de l'ensemble des courbes de percées, tandis que les modèles de Bohart-Adams et Wolborska, leurs validités se limitent à la description de la partie initiale du processus dynamique. Les résultats sont également en bon accord avec le modèle de BDST.

Finalement, des essais de régénération et une réutilisation de l'adsorbant ont été effectués afin de vérifier son efficacité. Le mécanisme d'adsorption des ions de bleu de méthylène sur le LG est caractérisé par un échange ionique.

**Mots-clés** | Valorisation – Laitier granulé – Colorant – Adsorption dynamique – Modélisation

## **Abstract**

The aim of the present study is to valorize the granulated slag of "Arcelor-Mittal" for adsorption of methylene blue (MB) from aqueous solution. Tests in a fixed bed column were carried out in order to study the effect of various parameters. Obtained results confirmed that the breakthrough time and exhaustion time were dependent on these factors. The maximum adsorption capacity of GS calculated at 50% breakthrough point ( $q_{exp}=0.296 \text{ mg.g}^{-1}$ ), was obtained with a 15 cm bed height and a  $2 \text{ mL.min}^{-1}$  flow rate by using initial MB concentration  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  at pH 7.5.

The modeling of the obtained results shows that the Thomas and Yoon-Nelson models were found suitable for the description of whole breakthrough curve, while the Bohart – Adams and Wolborska models were used only to predict the initial part of the dynamic process. Also, the data were in a good agreement with the BDST model.

Finally, desorption and a reuse study were carried out in order to verify the GS efficacy. The adsorption mechanism of methylene blue ions onto the granulated slag can be characterized by an ion exchange.

**Key words** | Valorization - Granulated slag - Dye - Dynamic adsorption, Modelization

## ملخص

يتمثل الهدف الرئيسي لهذه الدراسة في اعادة الاعتبار لإحدى نفايات الحديد و الصلب "الخبث المحبب لأرسيلور ميتال" و ذلك باستعماله في عملية ادمصاص "ازرق الميثيلين" من محلول مائي. وقد أجريت سلسلة من التجارب داخل عمود على اساس سرير ثابت لدراسة تأثير بعض العوامل. النتائج اثبتت ان كل من زمن الاختراق و التشبع يتعلقان بتغير هذه الاخيرة. و في ذات السياق تم احتساب السعة الاعظمية للادمصاص في نقطة اختراق 50% ( $q_{exp} = 0.296$  مغ / غ) و قد وجدت في ارتفاع سرير يعادل 15 سم بمعدل تدفق يساوي 2 مل/دقيقة و تركيز اولي للصبغة يساوي 10 مغ/غ في وسط  $pH = 7.5$ .

النماذج الديناميكية (بوهارت آدمز، ولبورسكه، بدست، توماس ويون نيلسون)، تم تطبيقها على النتائج التجريبية وقد بينت هذه الاخيرة ان كل من النموذجين توماس ويون نيلسون صالحين لوصف مجمل منحنيات الاختراق، في حين النموذج بوهارت-آدمز و ولبورسكه استخدموا فقط لوصف الجزء الأول من العملية الديناميكية. كذلك وجدنا ان النتائج في اتفاق جيد مع نموذج بدست .

وفي الاخير تطرقنا الى تنفيذ عملية نزع الصبغة من سرير الخبث المحبب لإعادة استخدامه مرة اخرى والتأكد من فعاليته. اما بالنسبة لالية ادمصاص ايونات ازرق الميثيلين على الخبث المحبب فقد رجحت لان تكون تبادل ايوني .

**الكلمات المفتاحية:** تثمين - الخبث المحبب - ملون - ادمصاص ديناميكي- نمذجة.

# Liste des tableaux



## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>I.1</b>	Composition chimique des laitiers de haut fourneau	<b>13</b>
<b>I.2</b>	Principaux groupes chromophores et auxochromes	<b>19</b>
<b>I.3</b>	Classification chimique des colorants	<b>19</b>
<b>I.4</b>	Classification tinctoriale des colorants	<b>20</b>
<b>I.5</b>	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	<b>23</b>
<b>I.6</b>	Modélisation d'isotherme d'adsorption en mode statique	<b>25</b>
<b>II.1</b>	Composition chimique de laitier granulé en pourcentage massique	<b>46</b>
<b>II.2</b>	Caractéristiques principales du bleu de méthylène	<b>54</b>
<b>II.3</b>	Récapitulatif des résultats obtenus	<b>66</b>
<b>II.4</b>	Paramètres du modèle de Bohart-Adams à différentes conditions	<b>68</b>
<b>II.5</b>	Paramètres du modèle de Wolborska à différentes conditions	<b>70</b>
<b>II.6</b>	Paramètres du modèle de BDST pour différentes hauteurs de lit	<b>72</b>
<b>II.7</b>	Paramètres du modèle de Thomas à différentes conditions	<b>74</b>
<b>II.8</b>	Paramètres du modèle de Yoon- Nelson à différentes conditions.	<b>76</b>
<b>II.9</b>	Valeurs d'erreurs pour les différents modèles à différentes conditions.	<b>79</b>
<b>II.10</b>	Comparaison des modèles	<b>80</b>
<b>II.11</b>	Capacités d'adsorption du BM sur différents déchets de différentes origines.	<b>81</b>

# Liste des figures

## Liste des figures

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Représentation schématique de la production de laitier du haut fourneau	<b>11</b>
<b>I.2</b>	Granulation du laitier de haut fourneau d'EL HADJAR	<b>12</b>
<b>I.3</b>	Photo d'un échantillon de laitier granulé.	<b>12</b>
<b>I.4</b>	Photo d'un échantillon de laitier cristallisé : roche	<b>13</b>
<b>I.5</b>	Photo d'un échantillon de laitier cristallisé : concassé.	<b>13</b>
<b>I.6</b>	Diagramme de Keil	<b>14</b>
<b>I.7</b>	Morphologie des particules vitreuses de laitier en blanc	<b>15</b>
<b>I.8</b>	Morphologie des grains du laitier granulé	<b>15</b>
<b>I.9</b>	Morphologie des cristaux de méililite dans une particule vitreuse du laitier granulé	<b>15</b>
<b>I.10</b>	Schéma de la structure du laitier vitreux	<b>16</b>
<b>I.11</b>	Courbe de percée typique	<b>27</b>
<b>II.1</b>	Distribution granulométrique du laitier granulé	<b>46</b>
<b>II.2</b>	Courbes (ATD-ATG) de laitier granulé	<b>48</b>
<b>II.3</b>	Diffractogramme du DRX de laitier granulé	<b>50</b>
<b>II.4</b>	Morphologie de laitier granulé d'ARCELOR -MITTAL	<b>51</b>
<b>II.5</b>	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur le laitier granulé	<b>52</b>
<b>II.6</b>	pH de la suspension de LG	<b>52</b>
<b>II.7</b>	Dispositif expérimental de l'adsorption dynamique de bleu de méthylène sur le laitier granulé	<b>55</b>
<b>II.8</b>	Courbes d'épuisement : effet de la hauteur du lit sur l'adsorption du BM	<b>57</b>
<b>II.9</b>	Courbes d'épuisement : effet de la concentration initiale sur l'adsorption du BM	<b>58</b>
<b>II.10</b>	Courbes d'épuisement : effet de débit sur l'adsorption du BM	<b>59</b>
<b>II.11</b>	Courbes d'épuisement: effet de pH sur l'adsorption du BM	<b>60</b>

<b>II.12</b>	Quantité des silicates du laitier solubles en fonction des valeurs du pH.	<b>60</b>
<b>II.13</b>	Valeur de pH après adsorption du BM sur le laitier granulé	<b>61</b>
<b>II.14</b>	Courbes de percées : effet de salinité sur l'adsorption de bleu de méthylène	<b>62</b>
<b>II.15</b>	Courbes d'épuisement : effet du diamètre de la colonne sur l'adsorption du BM	<b>63</b>
<b>II.16</b>	Essai de régénération de la colonne	<b>64</b>
<b>II.17</b>	Comparaison des courbes de percées de laitier granulé brut et régénéré	<b>65</b>
<b>II.18</b>	Régression Linéaire du modèle de Bohart-Adams et Wolborska dans les différentes conditions	<b>71</b>
<b>II.19</b>	Régression linéaire du modèle BDST à différents points de percée	<b>73</b>
<b>II.20</b>	Régression linéaire du modèle de Thomas dans les différentes conditions	<b>75</b>
<b>II.21</b>	Régression Linéaire du modèle de Yoon- Nelson dans les différentes conditions	<b>78</b>

# Liste des abréviations

## Abréviations et symboles utilisés

BM : Bleu de méthylène

LG : Laitier granulé

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermique gravimétrique

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

S : surface spécifique d'adsorbant ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )

DIB : Déchets industriels banals

DI : Déchets inertes

DIS : Déchets industriels spéciaux

$C_0$  : Concentration initiale du BM ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_t$  : Concentration de sortie de BM ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_b$  : Concentration de percée ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

F : Vitesse linéaire ( $\text{cm.min}^{-1}$ )

$K_a$  : Constante de vitesse du modèle de BDST ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

$K_{BA}$  : Constante cinétique du modèle de Bohart-Adams ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

$K_{TH}$  : Constante de vitesse du modèle de Thomas ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

$K_{YN}$  : Constante de vitesse du modèle de Yoon-Nelson ( $\text{min}^{-1}$ )

$N_0$  : Concentration de saturation du modèle de Bohart – Adams ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$N'_0$  : Capacité d'adsorption du modèle de BDST ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$q_{50\%}$  : Capacité de percée en ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_{cal}$  : Capacité d'adsorption du modèle de Thomas ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

Q : Débit d'alimentation ( $\text{mL.min}^{-1}$ )

$R^2$  : Coefficient de corrélation

$SS$ : Erreur quadratique standard

$t$  : Temps d'écoulement (min)

$t_b$  : Temps de percé (min)

$t_e$  : Temps d'épuisement ou de saturation (min)

$W$  : Masse d'adsorbant (g)

$\Phi_{\text{Colonne}}$  : Diamètre de la colonne (mm)

$Z$  : Hauteur du lit adsorbant (cm)

$\tau$  : Temps requis pour maintenir 50% de la percée, calculé à partir du modèle de Yoon-Nelson (min).

$\tau_{\text{exp}}$  : Temps requis pour maintenir 50% de la percée, déterminé expérimentalement (min).

$\beta_a$  : Coefficient cinétique du processus de transfert de masse externe ( $\text{min}^{-1}$ ).

$D$  : Coefficient de diffusion axiale ( $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ )

$u$  : Taux de migration du soluté à travers le lit fixe ( $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ )

# Sommaire



# Sommaire

**Résumé**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

**Liste des abréviations**

**Introduction générale** 1

Référence bibliographique 4

**Partie I : Synthèse bibliographique**

## **Chapitre I : Valorisation Des Déchets**

**I. Introduction** 8

**II. Définition du terme "déchet"** 8

**III. Classification des déchets solides** 8

    III.1. Les déchets urbains 9

    III.2. Les déchets agricoles 9

    III.3. Les déchets industriels 9

**IV. Valorisation du laitier en Algérie** 10

**V. Présentation du laitier du haut fourneau** 10

    V.1. Refroidissement rapide à l'eau 11

    V.2. Refroidissement rapide à l'air et à l'eau 12

    V.3. Refroidissement lent à l'air 12

**VI. Propriétés physico-chimiques et minéralogiques du LG** 13

    VI.1. Composition chimique 13

    VI.2. Masse volumique 14

    VI.3. Diagramme de Keil 14

    VI.4. Composition minéralogique 14

**VII. Considération théorique sur la structure du laitier granulé vitreux** 16

VIII. Conclusion	17
<b>Chapitre II : Pollution par les colorants et leurs méthodes de traitement</b>	
<b>I. Introduction</b>	<b>18</b>
<b>II. LES COLORANTS</b>	<b>18</b>
II.1. Définition	18
II.2. Classification	19
II.3. Pollution et toxicité des colorants	22
II.4. Législation sur l'environnement	22
II.5. Procédés de traitement des effluents textiles	23
<b>III. PHENOMENE D'ADSORPTION</b>	<b>24</b>
III.1. Description	24
III.2. Mécanisme d'adsorption	24
III.3. Les modes d'adsorption	25
III.3.1. Adsorption en système batch	25
A -Modélisation de l'adsorption en mode statique	25
III.3.2. Adsorption en système dynamique	26
A- Présentation	26
B- Courbe de percée	26
C. Protocole d'une adsorption dynamique	27
D- Modèles d'adsorption en mode dynamique	27
* Modèle de Bohart et Adams	28
* Modèle de Bed depth service time (BDST)	29
* Modèle de Wolborska	29
* Modèle de Thomas	30
* Modèle de Yoon-Nelson	31
<b>IV. Conclusion</b>	<b>31</b>
Référence bibliographique	33

## **Partie II : Expérimentale**

### **Chapitre I : Caractérisation physico-chimique du matériau utilisé**

<b>I. Introduction</b>	<b>45</b>
<b>II. Détermination de la distribution granulométrique</b>	<b>45</b>
<b>III. Analyse chimique</b>	<b>46</b>
<b>IV. Caractéristiques modulaires</b>	<b>47</b>
<b>V. Analyse thermique</b>	<b>48</b>
<b>VI. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)</b>	<b>49</b>
<b>VII. Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)</b>	<b>50</b>
<b>VIII. Mesure de la surface spécifique</b>	<b>51</b>
<b>X. Mesure du pH de la suspension du laitier granulé</b>	<b>52</b>
<b>XI. Conclusion</b>	<b>53</b>

### **Chapitre II : Adsorption du bleu de méthylène sur le laitier granulé en mode dynamique**

<b>I. Introduction</b>	<b>54</b>
<b>II. Caractéristiques du colorant (adsorbat)</b>	<b>54</b>
<b>III. Dispositif expérimental</b>	<b>55</b>
<b>IV. Influence de certains paramètres sur l'adsorption du BM par le LG</b>	<b>55</b>
<b>IV.1. Effet de la hauteur de lit</b>	<b>55</b>
<b>IV.2. Effet de la concentration initiale</b>	<b>56</b>
<b>IV.3. Effet du débit d'alimentation</b>	<b>56</b>
<b>IV.4. Effet du pH</b>	<b>56</b>
<b>IV.5. Effet de la force ionique</b>	<b>56</b>
<b>IV.6. Effet du diamètre de la colonne</b>	<b>56</b>

<b>V. Etude de régénération de la colonne</b>	<b>57</b>
<b>VI. Résultats et discussions</b>	<b>57</b>
VI.1. Effet de la hauteur de lit	57
VI.2. Effet de la concentration initiale	58
VI.3. Effet du débit d'alimentation	59
VI.4. Effet du pH	59
VI.5. Effet de la force ionique	61
VI.6. Effet du diamètre de la colonne	62
VI.7. L'essai de la régénération	63
VI.8. Etude d'adsorption après régénération	64
<b>VII. Conclusion</b>	<b>66</b>

### **Chapitre III : Modélisation des résultats**

<b>I. Introduction</b>	<b>67</b>
<b>II. Modélisation d'adsorption en mode dynamique</b>	<b>67</b>
II.1. Modèle de Bohart –Adams	67
II.2. Modèle de Wolborska	68
II.3. Modèle de BDST	71
II.4. Modèle de Thomas	72
II.5. Modèle de Yoon- Nelson	75
<b>III. Validité des modèles</b>	<b>77</b>
<b>IV. Comparaison des modèles</b>	<b>79</b>
<b>V. La comparaison avec d'autres supports utilisés (déchets de différentes origines)</b>	<b>79</b>
<b>VI. Proposition d'un mécanisme de fixation du BM sur la surface du LG</b>	<b>80</b>
<b>VII. Conclusion</b>	<b>81</b>
Référence bibliographiques	82
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>90</b>
Références bibliographiques	93

# Introduction générale

## **Introduction générale**

L'accroissement du nombre de sites industriels et des activités humaines a eu un impact néfaste sur l'environnement (Gao and Chen., 2012, Xu *et al.*, 2014), suite aux quantités de déchets générées et émises dans la nature sous différentes formes (solide, liquide et gaz).

L'industrie en Algérie a une part de responsabilité majeure dans la pollution globale du pays, notamment : pétrochimique, chimique et métallurgique. L'accumulation des déchets industriels issus de la sidérurgie a influencé d'une façon négative l'état environnemental, ce qui incite les gens à appliquer une gestion afin de préserver la faune et la flore. La production annuelle des déchets issus essentiellement du domaine de construction et de démolition, représente environ 11 millions de tonnes (2012) (Rapport., 2014). Ces derniers peuvent présenter un gisement valorisable rentable, il est donc important d'en tirer un bénéfice maximal en trouvant des alternatives efficaces, pérennes et rentable sur le plan économique.

Dans la zone industrielle de la Wilaya d'Annaba des quantités énormes de déchets sidérurgiques dont le laitier sont produites chaque année par le complexe sidérurgique d'El hadjar (700.000 tonnes/an annuellement) (Adjoudj., 2015). Leur dépôt et stockage posent un problème de pollution, tant à l'intérieur de l'usine que dans son voisinage immédiat.. L'utilisation de laitier granulé qui est un sous-produit issu de la fabrication de la fonte est limitée à quelques applications malgré sa production progressante (Behim *et al.*, 2003, Naceri *et Messaoudene.*, 2006, Mezghiche., 1989, Arabi., 1988, Achoura *et al.*, 2004, Zeghiche., 2006) ce qui pousse les chercheurs à le valoriser dans le domaine de traitement des effluents liquides (Dimitrova., 2002, Das *et al.*, 2007, Zhou *et Haynes.*, 2010, Kostura *et al.*, 2005) vue sa composition chimique qui est riche en CaO , SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui présentent un pouvoir adsorbant.

D'autre part, la contamination des eaux par des polluants de différentes origines pose un problème sérieux qui menace l'environnement et la santé humaine (Benaissa, 2012). En effet, les effluents colorés de différentes industries présentent en particulier cette pollution (textile, papier, peintures, encres d'impression, alimentation et plastique) (Zulfikar *et Setiyanto.*, 2013 , Milenova *et al.*, 2014). Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en ces matières. Ces

dernières décennies, les colorants synthétiques sont très demandés par rapport aux colorants naturels (Abdul Halim *et Kar Me.*, 2011). Leur décharge dans les milieux récepteurs constitue un vrai danger pour l'environnement (McMullan *et al.*, 2001, Pearce *et al.*, 2003, Ravi *et al.*, 2005, Lee *et al.*, 2006, Yasemin & Haluk., 2006) à cause de leurs structures aromatiques complexes qui les rend plus stables et plus difficiles à biodégrader (Seshadri *et al.*, 1994, Fewson., 1998).

Pour éviter les effets toxiques de ces substances, il convient de procéder à un traitement approprié avant qu'elles soient déversées dans le réseau d'assainissement (Elkassimi *et al.*, 1998) par application de différentes techniques physiques et chimiques adéquates (Blackburn., 2004, Sampredo *et al.*, 2004, Crini., 2006, Mustafa *et al.*, 2008). Certains de ces processus sont la coagulation-floculation, l'osmose inverse, l'ultrafiltration, l'échange d'ions, et l'adsorption sur charbon actif. Ces derniers se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitements utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles et certains déchets industriels en raison de leur disponibilité, et de leurs faibles couts (Albariji *et al.*, 2006, Tahiri *et al.*, 2003).

Dans cette optique, l'adsorption apparait comme une méthode favorable pour l'élimination des colorants et est devenue une technique analytique de choix, simple et très efficace (Aksu., 2005). L'adsorption sur « colonne » est considérée comme étant plus performante que celle en « batch » puisque la solution est en contact, dans le cheminement de la colonne, avec des adsorbant de moins en moins contaminés et donc plus performants. De plus cette technique est la plus applicable sur le terrain (Cheknane., 2012).

L'objectif de l'étude suivante s'inscrit dans le cadre de la valorisation du laitier granulé d'Arcelor-Mittal, afin de décolorer les rejets industriels textiles par adsorption en mode dynamique. Ce qui nous permettra d'atteindre un triple objectif, diminuer la pollution, valoriser un déchet et recycler les eaux.

Notre travail est articulé autour de deux grandes parties :

➤ Dans la première partie, nous passons en revue deux chapitres, l'un est consacré aux déchets solides et leurs valorisations dans le traitement des eaux et l'autre à la pollution par les colorants, leurs classifications, et leurs techniques de traitement.

➤ Dans la deuxième partie expérimentale, qui est scindée en trois chapitres, une caractérisation nécessaire de ce matériau sera réalisée. La seconde étape sera consacrée à la mise en place de la méthodologie d'adsorption du colorant choisi sur le laitier granulé, suivie des essais d'adsorption afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur ce procédé. Ensuite, une régénération de la colonne et une étude de réutilisation de l'adsorbant seront également effectuées pour tester et vérifier sa rentabilité. Le dernier chapitre sera consacré à la modélisation des résultats d'adsorption par application de quelques modèles dynamiques.

Enfin, ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale où nous présentons les résultats obtenus et nous indiquerons les voies qui nous semblent possibles, pour le développement futures.



# Références bibliographiques

**-A-**

**Abdul Halim. H. N et Kar Mee. K. L.** Adsorption of basic Red 46 by granular activated carbon in a fixed bed column. *International conference on environment and Industrial Innovation*. 12, 263–267, 2011.

**Achoura. D.** Jauberthie. R, Lanos. C, Redjel. B, Influence de la substitution partielle du ciment par du laitier granulé de haut fourneau sur la résistance des mortiers en milieu acide. *Journal de physique IV*, France. n°118, 159-164, 2004.

**Adjoudj. M.** Effet des additions minérales et organiques sur le comportement rhéologique du béton. universite de Cergy-Pontoise (France). Thèse de Doctorat, 2015.

**Aksu. Z.** Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem*. 40, 997–1026, 2005.

**Albariji. S,** Alamine. M, Kabli. H, Lacherai. A, El bourine. A. Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels, *C. R. Chimie*. 9 : 2, 1314-1321, 2006.

**Arabi. N.** Etude des briques silico-calcaires à base de laitier granulé, Mémoire de magister, Université d'Annaba, Algérie, 1988.

**-B-**

**Behim. M,** Cyr. M, Habita. M. F, et Clastres. P. Réactivité du laitier granulé des hauts fourneaux d'El Hadjar - Algérie, *Revue CBPC*, 860, 2003.

**Benaissa. A.** Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, 15-36, 2012.

**Blackburn, R. S.** Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. *Environmental Science & Technology*. 38 , 4905–4909, 2004.

**-C-**

**Cheknane. B.**, Badu. M, Basly. J. P, Bouras. O, Zermane. F. Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo–inorgano pillared clays (GOICs) in column reactor. *Chemical Engineering Journal*. 209, 7-12, 2012.

**Crini. G.** Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*. 97, 1061–1085, 2006.

**-D-**

**Das. B.**, Prakash, S., Reddy, P. S. R. & Misra, V. N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*. 50, 40–57, 2007.

**Dimitrova. S. V.** Use of granular slag columns for lead removal. *Water Research*. 36, 4001–4008, 2002.

**-E-**

**Elkassimi. M.**, Meziane. D, Abouarnadasse. S, Azizi. H. Elimination des colorants de l'industrie de textile par le charbon de bois. *Proceeding de la 2ème conférence Maghrébine de Génie des Procédés*, 555-558, 1998.

**-F-**

**Fewson. C. A.** Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: the causes of recalcitrance. *Trends in Biotechnology*. 6, 148–153, 1998.

**-G-**

**Gao. X.**, Chen-T .A. C. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Research*. 46: 6, p 1901–1911, 2012.

**-K-**

**Kostura. B.**, Kulveitova. H & Lesko. J. Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions. *Water Research*. 39, 1795–1802, 2005.

**-L-**

**Lee. J. W**, Choi. S. P, Thiruvengkatachari. R, Shim. W. G, Moon. H. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes Pigments*.69, 196–203, 2006.

**-M-**

**McMullan. G**, Meehan. C, Conneely. A, Kirby. N, Robinson. T, Nigam, P, Banat. I. M, Marchant. R, Smyth. W. F. Microbial decolourisation and degradation of textiles dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*.56, 81–87, 2001

**Mezghiche. B**. Technologie des bétons à laitier basique pour les conditions de la république algérienne. Thèse de doctorat, Université de Kiev, Kiev, URSS, 1989.

**Milenova. K. I**, Nikolov. P. M, Georgieva. A. L, Batakliiev. T. T, Georgiev. V. F & Rakovsky. S. K. Discoloration of reactive dyes in wastewaters by ozonation. *Journal of international Scientific Publications: Ecology & Safety* . 8, 1314–7234, 2014.

**Mustafa. A. I**, Alam. S, Amin. N, Bahadur. N. M, Habib. A. Phenol removal from aqueous system by jute stick. *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*. 9, 92–95, 2008.

**-N-**

**Naceri. A** et Messaoudene. I. Effet de l'activation mécanique du laitier de haut fourneau sur le comportement mécanique du mortier. *Lebanese Science Journal*. 7: 2, 85-96, 2006

**-P-**

**Pearce.C. I**, Lloyd. J. R & Guthrie. J. T. The removal of colour from textiles wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments*. 58, 179–196, 2003.

**-R-**

**Rapport** sur la gestion des déchets solides en Algérie. Avril 2014

**Ravi. K**, Deebika. B, Balu. K. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *J. Hazard. Materials*. B 122, 75–83, 2005.

**-S-**

**Sampedro. I**, Romero. C, Ocampo. J. A, Brenes. M, Habib. A. Removal of monomeric phenols in dry mill olive residue by saprobic fungi. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 4487–4492, 2004.

**Seshadri. S**, Bishop. P. L, Agha. A. M. Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. *Waste Manage.* 15, 127– 137, 1994

**-T-**

**Tahiri. S**, Messaoudi. A, Alibizane. A, Azzi. M, Bouhria. M, Alami Younsi. S, Mabrou. J. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry. *Water Quality Research*. 38, 2, 393411, 2003.

**-X-**

**Xu. Y**, Sun. Q, Yi. L, Yin. X, Wang. A, Li. Y, Chen. J. The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary (SE China): Implications for historical pollution. *Science of the Total Environment*. 493: 15, 729–736, 2014.

**-Y-**

**Yasemin. B & Haluk. A. A.** Kinetics and thermodynamics study of metylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*. 194, 259-267, 2006.

**-Z-**

**Zeghichi. L.** Etude des bétons basiques à base des différents granulats. Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2006.

**Zhou. Y. F. & Haynes. R. J.** Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. *Water Air Soil & Pollution*. 215, 631–643, 2010.

**Zulfikar. M. A & Setiyanto. H.** Adsorption of congo red from aqueous solution using powdered eggshell. *International Journal of ChemTech Research*. 5: 4, 1532–1540, 2013 .

# Partie I

## Synthèse bibliographique

# Chapitre I

Valorisation Des Déchets

## I. Introduction

Les activités humaines génèrent beaucoup de rejets qui se présentent sous différentes formes : déchets solides (urbains, agricoles et industriels), effluents liquides (eaux usées domestiques, industrielles et agricoles..) et effluents gazeux (combustibles fossiles «dioxyde de soufre », dioxyde de carbone...) (Louai., 2009) et qui perturbent la faune et la flore. Plusieurs projets porteront, d'une part sur la limitation de la production de ces déchets et d'autre part la promotion de leur réutilisation, leur recyclage et leur valorisation. La notion de déchet peut être définie de différentes manières selon le domaine et l'intérêt de l'étude et parfois l'origine et l'état du déchet (Hamzaoui., 2011). Nous nous intéressons particulièrement dans ce chapitre, aux déchets solides, et leurs valorisations bien que le traitement des déchets liquides (effluents) et gazeux représente un enjeu tout aussi important au niveau environnemental et de santé publique.

Notre pays génère de grandes quantités des déchets et sous produits industriels dont la valorisation a fait l'objet d'attentions ces dernières années. Alors, l'objectif principal est de faire une présentation sommaire des déchets solides en général ainsi qu'une description d'un sous produit industriel.

## II. Définition du terme "déchet"

On définit le déchet comme un produit ou n'importe quel résidu issu du métabolisme ou d'une activité humaine : domestiques, industrielles et agricoles, quand il ne peut plus être utilisé à d'autres fins par celui qui l'a fabriqué (Louai., 2009, Galaup et Baudoin., 1996).

On entend par un déchet (d'après la *Loi n°75-633 du 15 juillet 1975*) ; tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou, plus généralement, tout bien meuble abandonné que son destinataire destine à l'abandon». (Ballester., 1992, Gérard., 1999).

## III. Classification de déchets solides

Différentes classifications sont possibles selon que l'on distingue les déchets par, leur origine ou suivant la nature du danger qu'ils font courir à l'homme ou à son environnement. En se limitant à la description des déchets urbains, industriels et agricoles, on peut citer : (Farinet et Niang., 2004).



**III.1. Les déchets urbains :** ils représentent l'ensemble des déchets de la collectivité dont la gestion incombe aux municipalités (ménages, activités économiques, nettoyage et assainissement).

**III.2. Les déchets agricoles :** ils peuvent provenir des exploitations d'agriculture et des industries agroalimentaires (*artisanales*). La plupart de ces déchets sont liquides que l'on considère comme effluents.

**III.3. Les déchets industriels :** ils correspondent à l'ensemble des déchets produits par les entreprises industrielles, et commerciales. Ces derniers regroupent des catégories différentes du fait de leur variété, origine et quantité. Ils sont souvent considérés comme dangereux ou toxiques, parfois à tort. Ils peuvent être groupés en trois catégories (Weber., 1994, Gnangui., 2010).

✚ **Catégorie 1: Déchets Industriels Banals (DIB);** sont produits par les industries d'artisanat et de service. Ils sont exempts de tout caractère toxique, mais ils ne sont pas inertes. Ce sont essentiellement les emballages, les matériaux à base de bois, les papiers cartons, les ferrailles, les métaux divers, les textiles, les verres.

✚ **Catégorie 2 : Déchets Inertes (DI);** provenant de chantiers de construction et de transformation des combustibles. Ils ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique importante. Ils ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune autre réaction physique ou chimique. Ils ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières.

✚ **Catégorie 3 : Déchets Industriels Spéciaux (DIS) :** sont constitués des autres déchets pouvant occasionner des nuisances. Ils présentent un caractère dangereux soit parce qu'ils contiennent des éléments polluants (chrome, arsenic, mercure...) soit en raison de leurs propriétés (écotoxique, inflammable, explosif, cancérigène...) et leur élimination nécessite des précautions particulières (Behim., 2005).

*Le complexe « Arcelor-Mittal d'EL HADJAR » (Annaba) génère deux types de déchets industriels. Les uns sont non utilisables « mis en décharge » et les autres qu'on appelle « sous-produits » sont valorisables,. Plus particulièrement, Les laitiers des hauts fourneaux qui constituent un exemple de ces derniers.*

#### **IV. Valorisation du laitier en Algérie**

Dans une optique de développement durable, mais aussi d'un point de vue économique, il est indispensable de préserver les ressources naturelles en utilisant les sous produits industriels. L'utilisation de laitier en Algérie est limitée à quelques applications malgré sa production progressante (cimenterie, briques silico calcaire, et travaux routiers) (Behim., 2003, Naceri., 2006, Zeghichi., 2006, Arabi., 1988, Mezghiche., 1989).

Des études antérieures ont montré aussi que le laitier peut être valorisé dans le domaine des traitements des effluents (Dimitrova., 2002, Das., 2007, Zhou et Haynes., 2010, Kostura et al ., 2005).

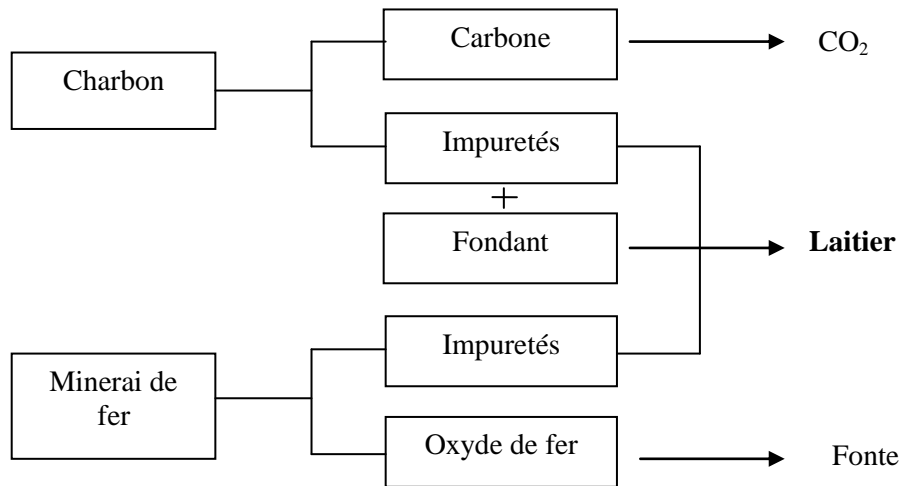
#### **V. Présentation du laitier du haut fourneau**

Le laitier est un matériau non-métallique formé essentiellement de silicates et aluminosilicates de calcium. C'est un sous-produit de l'industrie sidérurgique provenant de l'élaboration de la fonte. Il est constitué par la partie non ferreuse de la « charge », c'est-à-dire la gangue du minerai et par des constituants secondaires tels que les résidus de minerais de fer, de combustion du coke et de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$  ou dolomie) (Dron., 1984, Murgier., 2004). Dans le haut fourneau, à une température de l'ordre de 1400 à 1500°C, les constituants non métalliques et non gazeux (chaux, silice, alumine et magnésie) se liquéfient et se séparent de la fonte par différence de densité (Cherfa., 2010)

*Selon l'annexe 2 de l'article R541-8 du Code de l'Environnement relative à la classification des déchets, les laitiers de haut-fourneau sont classés comme déchets non dangereux (rubrique 10 02 01).*

En Algérie, la production annuelle du laitier est estimée à 700.000 tonnes/an. L'histoire du laitier montre que ce matériau, considéré à l'origine comme un sous-produit fatal, est devenu aujourd'hui très recherché du fait de la diversification de son utilisation (Alexandre et Sebileau., 1988).

La figure I.1 illustre un schéma de la production de laitier du haut fourneau :



**Figure I.1** : Représentation schématique de la production de laitier du haut fourneau

(Aïtcin., 2001)

A la sortie du haut fourneau, le laitier fondu peut être traité de différentes façons. Les procédés de refroidissement (lent ou rapide) diffèrent selon le produit et la structure que l'on désire à obtenir.

### V.1. Refroidissement rapide à l'eau

C'est la granulation du laitier : consiste à mettre brusquement le laitier liquide, en contact avec l'eau, afin de le conserver à l'état vitreux (la cristallisation des laitier commence en effet vers 800 – 850°C). On fait tomber le courant du laitier sortant du haut fourneau sur une forte arrivée d'eau (Document technique., 1989, Sujin *et* Hamlin., 1999, Komar., 1978), (voir figure I.2), la masse du laitier se divise en grains d'un diamètre allant jusqu'à 5 mm environ et qui se solidifient aussitôt (il faut 3 à 10 m<sup>3</sup> d'eau pour granuler une tonne de laitier). Le laitier granulé « LG » se présente donc sous la forme de petits grains arrondis assez légers poreux de couleur terne « grisâtre ou jaunâtre selon les laitiers », (figure 1.3). La granulation à l'eau de mer est possible (laitiers un peu salé) (Venuat., 1984, 1989)



**Figure I.2** - Granulation du laitier de haut fourneau d'EL HADJAR

### **V.2. Refroidissement rapide à l'air et à l'eau**

C'est le bouletage et il consiste à cisailer une nappe de laitier par des jets d'eau et à projeter le mélange obtenu dans l'air par centrifugation sur un tambour tournant (0,6 à 1 m<sup>3</sup> d'eau par tonne de laitier). Les grains obtenus ont une granulométrie qui s'échelonne de 1 à 25 mm. Les grains inférieurs à 3mm sont presque entièrement vitreux. Les gros grains, légers, ont un cœur plus au moins cristallisé.

### **V.3. Refroidissement lent à l'air (Behim., 2009)**

Le laitier liquide contenu dans des poches de 8 à 10 m<sup>3</sup> est déversé en couches parallèles de 5 à 10 cm d'épaisseur (hauteur de 2 à 3 m), il se refroidi lentement et se cristallise formant des blocs prêts au concassage à la granulométrie voulue. Une fois concassé, il constitue un granulat artificiel dont les caractéristiques sont importantes (figure I.4 et I.5).



**Figure 1.3** : Photo d'un échantillon de laitier granulé.



**Figure 1.4** : Photo d'un échantillon de laitier cristallisé : roche.



**Figure 1.5** : Photo d'un échantillon de laitier cristallisé : concassé.

## VI. Propriétés physico-chimiques et minéralogiques du LG

### VI.1. Composition chimique

Le tableau qui suit donne les proportions des quatre principaux constituants des laitiers granulés : chaux, silice, alumine et magnésie, ainsi que les quantités des éléments mineurs (Houzé., 2013)

**Tableau I.1** : Composition chimique des laitiers de haut fourneau (Alexandre *et* Sebileau., 1988, Bellmann *et* Stark., 2009, Regourd *et al.*, 1983)

<i>Constituant</i>	<i>Teneur en %</i>
<i>CaO</i>	35-48
<i>SiO<sub>2</sub></i>	32-41
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	9-18
<i>MgO</i>	1-9
<i>MnO</i>	0,4-0,7
<i>Fe</i>	0,2-3
<i>S</i>	0,4-1,5

Des traces de TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O et SO<sub>3</sub> sont également présentes.

## VI.2. Masse volumique

La masse volumique apparente du LG peut varier de 900 à 1000 Kg/m<sup>3</sup> et la masse volumique absolue varie de 2800 à 3000 Kg/m<sup>3</sup> (Belghit., 2009)

## VI.3. Diagramme de Keil

Ce diagramme triangulaire représentant le système ternaire chaux-silice-alumine (Figure I.6), permet de situer le laitier de haut-fourneau par rapport à divers matériaux, utilisés en technique routière.

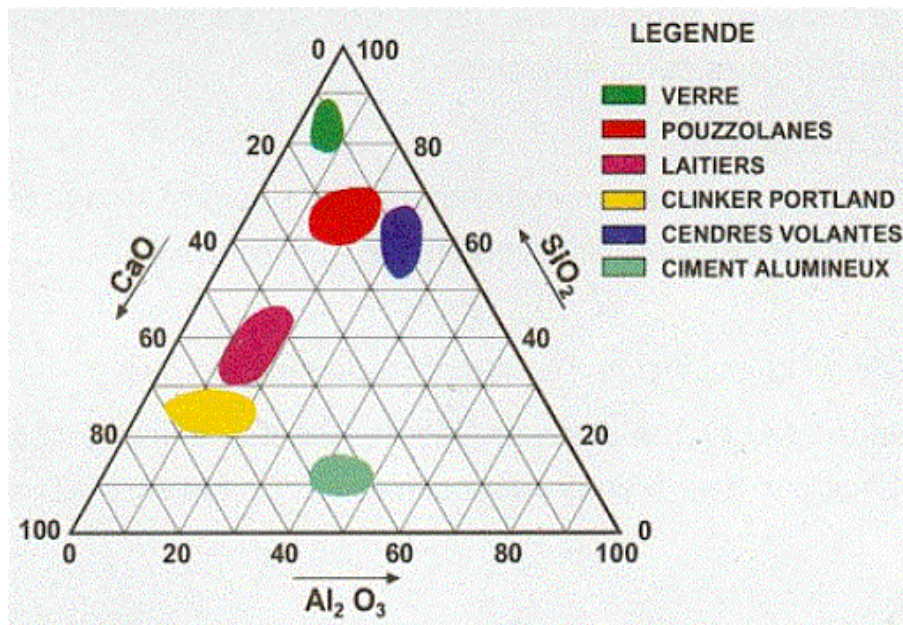
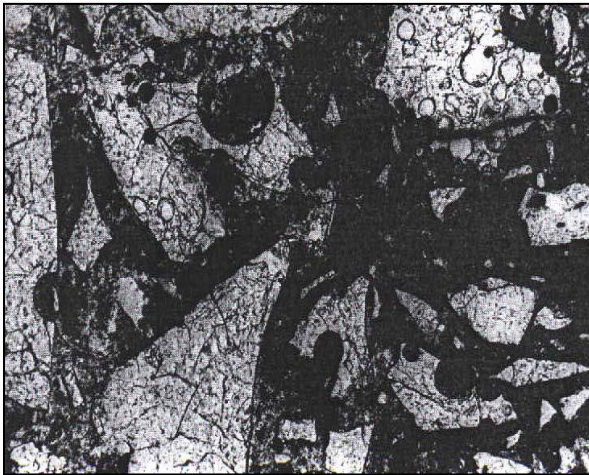


Figure I.6 : Diagramme de Keil (Guides techniques)

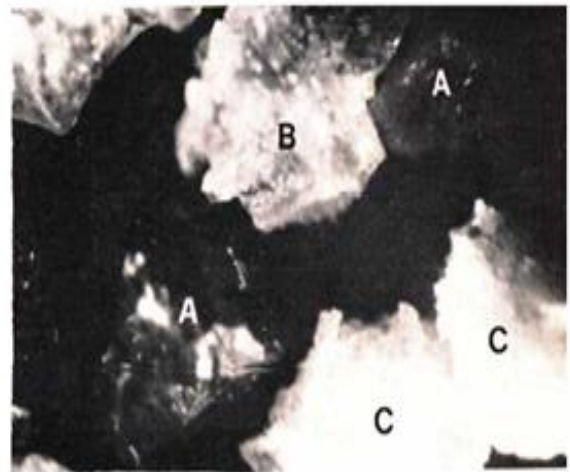
## VI.4. Composition minéralogique

Du point de vue minéralogique, le LG est une sorte de verre (la teneur de verre dépasse les 90 % et atteint parfois 100 %), il est considéré comme un liquide rapidement refroidi (super cooled liquids) . La rapidité du refroidissement est une caractéristique des silicates fondus pour acquérir la forme des verres. Le passage de l'état liquide à l'état solide est accompagné par un arrangement des molécules, qui prennent une orientation bien définie dans les cristaux (Lea., 1973).

La microscopie de la poudre du LG présente des grains transparents clairs désignant le verre et une zone noire (pour un laitier mal granulé) qui indique le début de la cristallisation (voir figure I.7 et I.8).



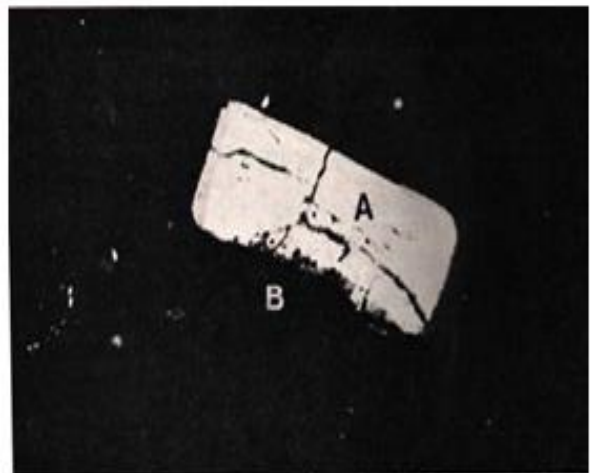
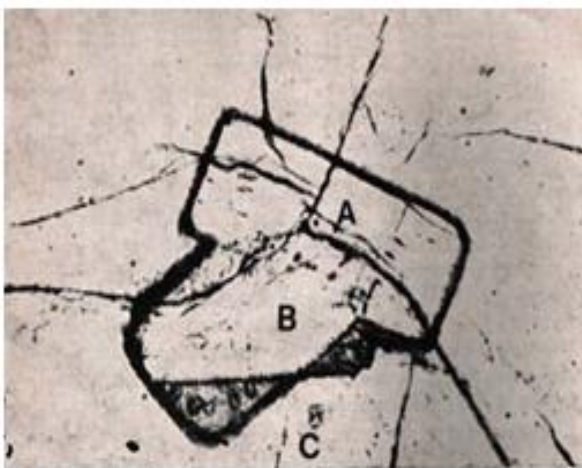
**Figure I.7 :** Morphologie des particules vitreuses de laitier en blanc (Aïtcin., 2001)



**A: grains noirs, B : grains gris, C : grains jaunes**

**Figure I.8 :** Morphologie des grains du laitier granulé (Aïtcin, 1968)

Les particules de laitier totalement vitreuses indiquent que la température de ce laitier était élevée au moment de sa trempe (laitier chaud). Par contre si la température du laitier fondu n'est pas trop élevée, certains cristaux ont déjà pu se former dans la phase liquide et après sa trempe. Un tel laitier est présenté par la figure I.9 :



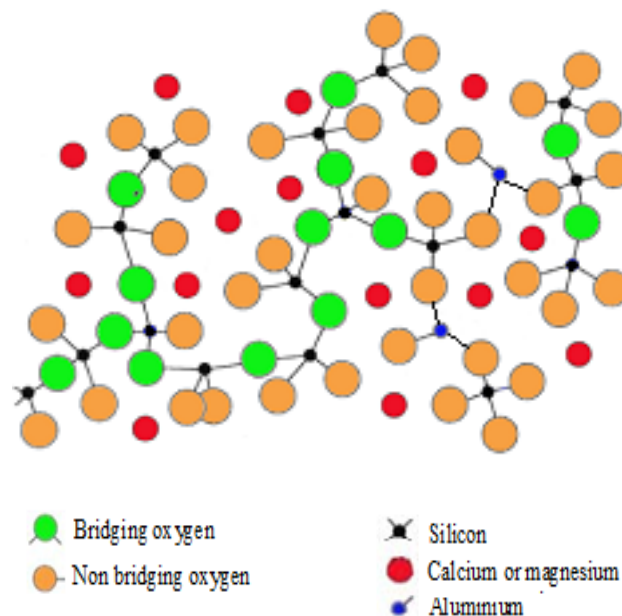
**Figure I.9:** Morphologie des cristaux de mélilite dans une particule vitreuse du laitier granulé (Aïtcin, 1968)

## VII. Considération théorique sur la structure du laitier granulé vitreux

(Michel., 2009)

La phase vitreuse du LG est un verre d'oxydes dont le cation formateur de réseau est le silicium. Les principaux modificateurs sont le calcium et le magnésium (Run-Zhang *et al.*, 1983), et les modificateurs secondaires sont le sodium et le potassium, tandis que l'aluminium est l'élément intermédiaire (Ouili., 1994).

Le réseau est formé d'une part d'un sous-réseau anionique constitué de chaînes silicatées droites ramifiées, dont la longueur n'est pas uniforme comme dans un cristal mais distribuée suivant une progression géométrique et d'autre part, par un sous-réseau cationique sans liaisons internes formé par les ions calcium et magnésium. Ces deux réseaux sont imbriqués l'un dans l'autre par l'attraction coulombienne (les valences négatives du réseau anionique sont neutralisées par les valences positives du réseau cationique). Ils forment le réseau vitreux dont les nœuds sont occupés par les atomes de Si, Al, Ca et Mg et reliés par des atomes d'oxygène. Les liaisons entre les atomes sont plus ou moins fortes : les liaisons silice-oxygène sont de type covalent tandis que les liaisons calcium-oxygène, magnésium-oxygène, aluminium-oxygène sont essentiellement de type ionique et de moindre énergie



**Figure I.10:** Schéma de la structure du laitier vitreux (Dron., 1984)



## **VIII. Conclusion**

La diversité de nature de déchet nous a permis de distinguer trois types : solides, liquides et gazeux. Les déchets solides atteignent une quantité importante dans notre pays qui nous a incité à les valoriser. Parmi ces derniers nous nous sommes intéressés au sous produit sidérurgique « laitier granulé » du haut fourneau d'Arcelor-Mittal (Annaba). Selon les propriétés physico-chimiques de ce dernier, il peut être valorisé dans plusieurs domaines tels que la fabrication des matériaux de construction et de balustre de routes. Récemment, le laitier a été utilisé dans les procédés de traitement des effluents liquides (Dimitrova., 2002, Das., 2007, Zhou *et* Haynes., 2010, Kostura *et al* ., 2005) en raison de sa composition minéralogique et chimique qui est riche en CaO , SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui présentent un pouvoir adsorbant important.

# Chapitre II

Pollution par les colorants et  
leurs méthodes de traitement

## I. Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants utilisés n'étaient qu'une quinzaine. Ils étaient tous extraits de produits naturels et souvent d'origine végétale. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques les ont presque complètement supplantés (Welham., 2000). Le premier colorant synthétique, la mauveine a été obtenu par Perkin dans son extrême jeunesse (il avait 18 ans) en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés (Jaussaud., 1993) et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. ...) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...) (Welham., 2000). Les colorants constituent un groupe très diversifié ayant en commun la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués (tissus, cuirs ou papiers) (Fghire *et al.*, 2006, Guechi., 2013).

## II. LES COLORANTS

### II.1. Définition

Un colorant est appelé « **teinture** » s'il est complètement soluble dans le milieu qu'il colore ou « **pigment** » s'il est insoluble et se disperse seulement dans la matière. Les pigments sont donc des petites particules qui généralement sont broyées très finement avant d'être mises en suspension dans un liant liquide, plus ou moins fluide ou visqueux, pour obtenir des peintures, enduits, ou encres.

Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). Les molécules de ces derniers comportent deux groupements importants : chromophores qui sont responsables de la production de la couleur (Harrelkas., 2008, Roques., 1979) et auxochromes qui permettent leur fixation (augmentent l'affinité du colorant vers les fibres) (Turner., 1988, Barka., 2008).

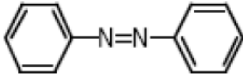
**Tableau I.2** : Principaux groupes chromophores et auxochromes (Yao-Tung *et al.*, 2008)

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (-C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

## II.2. Classification

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc). Le classement d'après la structure chimique (tableau I.3) s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule (Saidi., 2013). Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale (tableau I.4) (Guechi., 2013).

**Tableau I.3**: Classification chimique des colorants

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Structure chimique
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques,...etc.</li> <li>- Toxiques, cancérigènes</li> <li>- ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes.</li> </ul>	

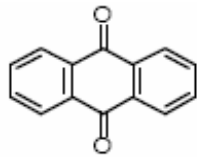
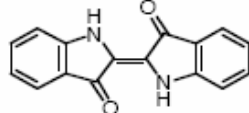
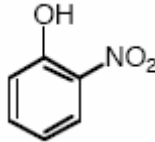
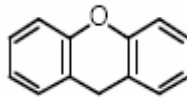
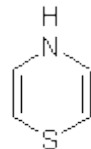
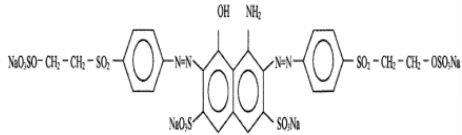
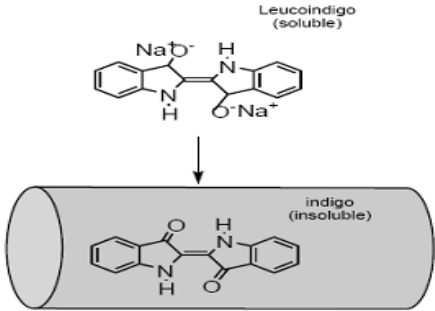
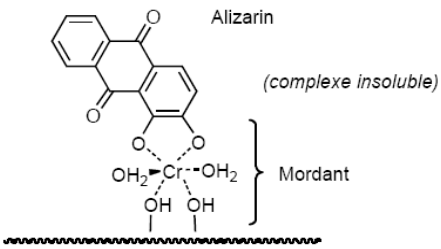
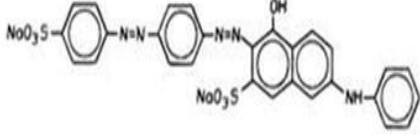
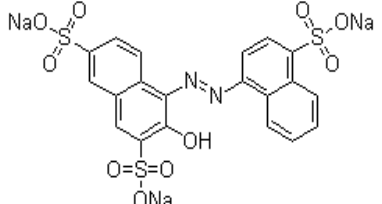
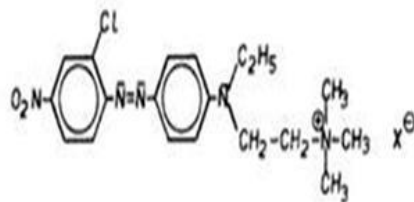
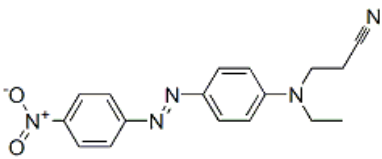
Anthra-quinoniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les plus importants après les colorants azoïques;</li> <li>- Forme générale dérivée de l'antracène;</li> <li>- Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino;</li> </ul>	
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forme générale dérivée de l'indigo;</li> <li>- Faible solidité à la lumière.</li> </ul>	
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un groupe nitro (NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyl ou groupes aminés);</li> <li>- Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.</li> </ul>	
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intense fluorescence;</li> <li>- Peu utilisés en tant que teinture</li> </ul>	
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un anneau de quatre carbone, un azote et un atome de soufre.</li> </ul>	

Tableau I.4 : Classification tinctoriale des colorants

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Exemples
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques</li> <li>- Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres;</li> <li>- Solubles dans l'eau.</li> </ul>	

Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insolubles dans l'eau;</li> <li>- Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.</li> </ul>	
Colorants à mordant	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile</li> </ul>	
Directs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres;</li> <li>- Prix modéré et facilité d'application</li> </ul>	
Acides ou anioniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates;</li> <li>- Affinité élevée aux fibres textiles;</li> </ul>	
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques);</li> <li>- Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres;</li> <li>- Faible résistance à la lumière.</li> </ul>	
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très peu solubles dans l'eau;</li> <li>- Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.</li> </ul>	

### II.3. Pollution et toxicité des colorants

Les rejets colorés de différentes industries (textile, papier, peintures, encres d'impression, alimentation et plastique) présentent un problème majeur de pollution (Zulfikar et Setiyanto., 2013, Milenova *et al.*, 2014). Ces dernières décennies, les colorants synthétiques sont très demandés dans l'industrie de textile par rapport aux colorants naturels (Abdul Halim et Kar Mee., 2011). Leur décharge dans les milieux récepteurs constitue un vrai danger pour l'environnement (McMullan *et al.*, 2001, Pearce *et al.*, 2003, Ravi *et al.*, 2005, Lee *et al.*, 2006, Yasemin et Haluk., 2006) à cause de leurs structures aromatiques complexes qui les rendent plus stables et plus difficiles à biodégrader (Seshadri., 1994, Fewson., 1998).

Beaucoup d'études (Ansari *et al.*, 2011, Chih-Huang *et al.*, 2009) ont montré que les colorants présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal. Leur toxicité est en fait due à leurs structures complexes et à la teneur en groupements cancérigènes. Ils peuvent aussi engendrer des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (inhibition de la croissance des végétaux aquatiques) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes). En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, et dermatologiques (Crini *et al.*, 2007). Par ailleurs, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Les propriétés toxiques de ces derniers sont notamment dues à la libération d'amines aromatiques qui sont connues mutagéniques (El-Tahlawy., 2006, Desoilleh *et al.*, 1987).

### II.4. Législation Sur L'environnement

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation **06-141** (du 19 avril 2006) sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique.

**Tableau I.5:** Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles (2006)

Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes Installations
Température	°C	30	35
pH	-	6.5 - 8.5	6 - 9
DBO <sub>5</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	150	200
DCO	mg.L <sup>-1</sup>	250	300
Matière décantable	mg.L <sup>-1</sup>	0.4	0.5
Matière non dissoute	mg.L <sup>-1</sup>	30	40
Oxydabilité	mg.L <sup>-1</sup>	100	120
Permanganate	mg.L <sup>-1</sup>	20	25

### II.5. Procédés de traitement des effluents textiles

En raison des effets mentionnés ci-dessus, le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux (Zawlotski., 2004, Brossillon *et al.*, 2007) par application de différentes techniques adéquates (Blackburn., 2004, Sampedro *et al.*, 2004, Crini., 2006, Mustafa *et al.*, 2008, Rahbar *et al.*, 2006). Parmi les méthodes proposées, on peut citer : l'osmose inverse (Osnick., 2007), l'échange d'ions, la coagulation-floculation, (Chandra *et al.*, 2007), l'adsorption sur charbon actif (Barka., 2013), l'ultrafiltration, et les traitements biologiques. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes (Benaissa., 2012). Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux naturels, biologiques et des déchets industriels et d'agriculture (Han *et al.*, 2009, Atshan., 2014).

L'adsorption est une méthode largement utilisée et recommandée dans les procédés de traitement des rejets textiles en raison de sa rentabilité et sa simplicité.



### III. PHENOMENE D'ADSORPTION

#### III.1. Description :

Le terme *adsorption* est un phénomène d'interface, par lequel des molécules présentes dans les effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide (Benamraoui., 2014). Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé adsorbé est appelé adsorbat. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide. Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués (Benamraoui., 2014, Ettlili., 2009, Ortega., 2008, Poirier., 2006).

➤ L'adsorption physique due à des forces d'attraction faible de type Vander Waals, et les molécules restent entièrement sur la surface de l'adsorbant. L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 kcal/mole (Glinka., 1981).

➤ L'adsorption chimique due à une liaison chimique forte de type covalente entre atomes superficiels du solide et molécules adsorbées, et met en jeu des énergies supérieures à celles de la physisorption, entre 20 et 100 kcal/mole (Wolkestein., 1977).

L'équilibre d'adsorption entre « **adsorbât-adsorbant** » dépend de la structure texturale de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, le pH et la température (Edline., 1992).

#### III.2. Mécanisme d'adsorption : (Azzouz., 1991, Robert., 2000)

L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide est atteint plus ou moins rapidement selon la vitesse d'adsorption. On admet que se sont les étapes du transfert de matière externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption:

- Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant;
- Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant;
- L'adsorption proprement dite.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

### III.3. Les modes d'adsorption

#### III.3.1. Adsorption en batch

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être dans un premier temps approchée par des essais en batch. Ces essais se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis au contact de l'adsorbant. Les résultats obtenus au cours de tels essais peuvent être généralement interprétés par des modèles théoriques et empiriques.

#### A. Modélisation de l'adsorption en mode statique

Les isothermes d'adsorption sont couramment utilisées pour décrire une relation entre la concentration en solution aqueuse et la quantité fixée sur l'adsorbant lorsque les deux phases sont en équilibre (Edline., 1992, Slejko et Dekker., 1985, Rorrer et Hsein., 1993). Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes (Roger., 2000). Le tableau suivant présente l'isotherme de Langmuir et celui de Freundlich :

**Tableau I.6** : Modélisation d'isotherme d'adsorption en mode statique

Modèle	Forme non linéaire	Forme linéaire	Références
Langmuir	$Q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$	(Robert., 1989, Weber <i>et al.</i> , 1993)
Freundlich	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	(Slejko et Dekker., 1985, Weber <i>et al.</i> , 1993)

L'isotherme d'adsorption de Langmuir, est basée sur l'hypothèse que l'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée de molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant qui suppose une surface d'adsorption homogène avec une énergie de liaison constante.

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique basée sur une surface hétérogène. Une bonne représentation de cette équation indique l'adsorption multicouche (Bouberka *et al.*, 2009, Li *et al.* 2007, Futralan *et al.*, 2011).

### III. 3. 2. Adsorption en système dynamique

#### A. Présentation :

Les expériences d'adsorption en batch sont généralement limitées par rapport aux essais en mode dynamique sur une colonne à lit fixe qui est souvent souhaitée et pratiquée pour le traitement des eaux usées industrielles (Cheknane *et al.*, 2012). Les essais dynamiques sont réalisés dans des colonnes d'adsorption à hauteur et section connues. Le lit fixe d'adsorbant est traversé par un courant d'adsorbat en continu avec un débit connu. Au cours du passage, le soluté est retenu progressivement par l'adsorbant. Il a été remarqué que durant le processus d'adsorption, ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène de transfert, mais seulement une portion du lit dont la profondeur est variable. Cette portion nommée « zone de transfert de matière » se déplace vers le bas à travers le lit adsorbant jusqu'à ce qu'elle arrive à la sortie de la colonne, où la concentration de *l'adsorbat* commence à monter dans la phase aqueuse (Faust *et Aly.*, 1987). Lorsque la solution traverse le lit, *l'adsorbat* est transféré vers le solide. Ainsi, trois zones peuvent être différenciées:

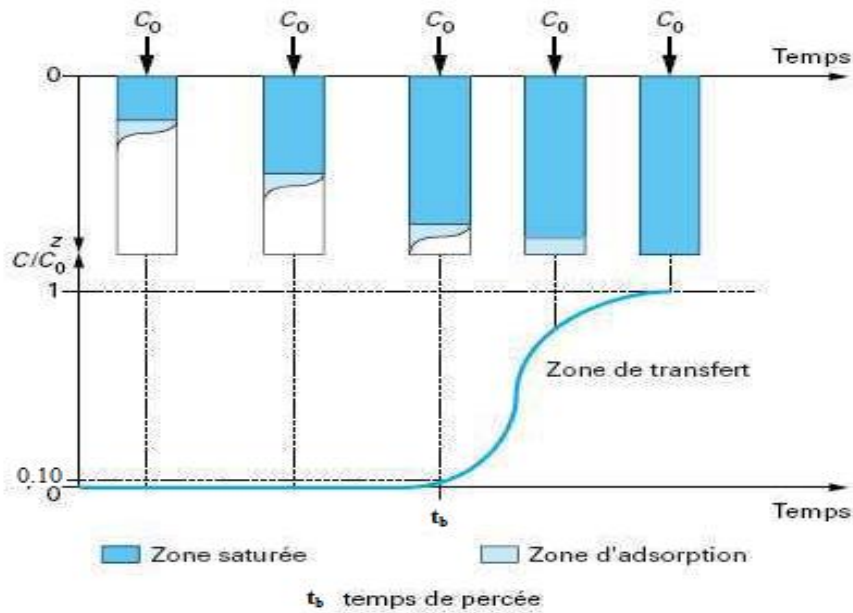
\* La zone, où il n'existe plus de site d'adsorption disponible puisque l'adsorbant est totalement chargé en molécules d'adsorbat.

\*La zone où se tient le transfert, appelée front d'adsorption, dans laquelle l'adsorbant est partiellement chargé en adsorbat. Au fur et à mesure, cette zone se déplace dans le sens de l'écoulement.

\* La zone vierge en adsorbat (vide).

#### B. Courbe de percée

La courbe de percée rend compte du déplacement du front d'adsorption. En début de cycle, la concentration en sortie est nulle si l'épaisseur du front d'adsorption est inférieure à l'épaisseur du lit. Progressivement, l'adsorbant se charge. En fin de cycle, la concentration de sortie est presque égale à celle en entrée, alors le lit est saturé. L'ensemble du phénomène est illustré par la figure I.11.



**Figure I.11** : Courbe de percée typique

(Le cloirec., 2003, Bao *et al.*, 1999, Al-Degs *et al.*, 2009)

### C. Protocole d'une adsorption dynamique

La forme de la courbe d'épuisement et le temps de percée sont des caractéristiques importantes pour la détermination du fonctionnement d'une colonne d'adsorption en mode dynamique. En traçant les valeurs de  $C_t$  (concentration de sortie) ou  $C_t / C_0$  en fonction du volume traité  $V$  ou temps de service  $t$ , on obtient une courbe dite « d'épuisement » des sites actifs de la colonne. La concentration au point de percée est choisie arbitrairement à une certaine valeur faible. Dans cette étude, le point où  $C_t$  atteint 10% de sa valeur initiale est appelé le point de percée (voir figure I.11). Lorsque la concentration  $C_t$  s'approche de 90% de  $C_0$  l'adsorbant est considéré comme étant essentiellement épuisé (Faust et Aly., 1987), Suksabye *et al.*, 2008). Entre  $t_e$  et  $t_b$ , cette courbe est appelée « courbe de saturation » ou « courbe de percée ».

### D. Modèles d'adsorption en mode dynamique

Depuis longtemps de nombreuses recherches ont été consacrées et développées sur l'étude des phénomènes d'adsorptions sur supports solides. Bohart et Adams, en 1920, était les premiers chercheurs à exploiter les courbes de percées, mais par la suite beaucoup d'autres

scientifiques se sont inspirés de leurs équations en proposant à leur tour d'autres modèles (Abu-Lail *et al.*, 2012; Cheknane *et al.*, 2012; Meng *et al.*, 2012; Nwabanne and Igbokwe, 2012; Yi *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2012) tels que le modèle de *Thomas* en 1944, *Dole et Klotz* (Bed Depth Servic Time) en 1946, *Hutchins* en 1973, *Yoon et Nelson* en 1984, *Clark* en 1987, *Wolborska* en 1989, *Wang* en 2003.

L'étude d'adsorption a d'abord débuté par celle des gaz sur les solides. La modélisation conçues par les auteurs a été transposée par la suite aux équilibres liquide –solide en remplaçant tout simplement les termes pressions par des termes de concentrations (Sahal et Rerrandon- Dussart., 1993).

L'exploitation de ces modèles a permis de faire l'étude cinétique, l'étude des capacités d'adsorption et du déplacement des fronts d'adsorption en fonction des vitesses de passage.

Nous avons appliqué dans cette étude cinq modèles mathématiques pour décrire, prédire et estimer les différents paramètres caractéristiques qui sont indispensables pour la performance de la colonne.

➤ **Modèle de Bohart-Adams** (Bohart et Adams., 1920)

L'étude de l'adsorption a débuté historiquement par celle des gaz sur des solides que ce soit par BOHART et ADAMS (1920), LANGMUIR (1915), ou FREUNDLICH (1906). Le modèle de Bohart-Adams est basé sur la théorie de la réaction de surface, il suppose que *l'équilibre n'est pas instantané*. Ils ont établi l'équation fondamentale, qui décrit le rapport  $C_t/C_0$  en fonction de temps dans un système continu. Ils ont développé un modèle d'adsorption et aussi établi des équations en supposant que l'on a une courbe de fuite d'adsorption *symétrique*, c'est à dire que *l'équilibre est réalisé sur chaque grain ou tranche dz d'adsorbant* (Bohart et Adams., 1920). Ce modèle est employé pour la description de la partie initiale de la courbe de percée.

Son équation peut être décrite comme suit : (Insari et al., 2012)

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp(K_{BA} C_0 t - K_{BA} N_0 \frac{Z}{F}) \quad (1)$$

Avec :

$K_{BA}$  est la constante cinétique du modèle en  $(L.mg^{-1}.min^{-1})$  ;

$N_0$  est la concentration de saturation du modèle en  $(mg.L^{-1})$  ;

$C_t$  est la concentration de sortie du soluté en  $(mg.L^{-1})$  ;

$C_0$  est la concentration initiale du soluté en solution en ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$F$  est la vitesse linéaire en ( $\text{cm.min}^{-1}$ ) ;

$Z$  est la hauteur du lit adsorbant en (cm).

$t$  est le temps d'écoulement (min).

➤ **Modèle de Bed depth service time (BDST) (Hutchins., 1973)**

Initialement développé par Bohart–Adams. Il a été utilisé pour prédire la capacité de lit en termes des concentrations opératoires. Hutchins, (1973) établit une équation basée sur la relation linéaire entre la hauteur de lit ( $Z$ ) et le temps de service ( $t$ ). L'équation est donnée par :

$$t_b = \frac{N_0'}{C_0 F} Z - \frac{1}{K_a C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (2)$$

Où :

$t_b$  : Le temps de percé (min),

$N_0'$  : La capacité d'adsorption de ce modèle ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$Z$  : La hauteur du lit adsorbant en (cm).

$C_0$  : La concentration initiale du soluté en solution en ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$F$  : La vitesse linéaire en ( $\text{cm.min}^{-1}$ ),

$K_a$  et  $C_b$  sont la constante cinétique ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) et la concentration de percée ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Ce modèle simplifiée ne tient pas compte de *la résistance de transfert de masse intraparticulaire et de film externe* et considère que l'adsorbat est adsorbé sur la surface d'adsorbant directement.

➤ **Modèle de Wolborska (Wolborska, 1989)**

Ce modèle est utilisé pour la description de la dynamique d'adsorption utilisant des équations de transfert de masse pour les mécanismes de diffusion dans le domaine des faibles concentrations de la courbe de percée. Le transfert de masse dans l'adsorption à lit fixe est décrit par les équations suivantes: (Ghorai *et* Plant., 2004, Hamdaoui., 2006, Sag *et* Aktay., 2001, Tran *et* Roddick., 1999, Shen *et al.*, 2003, Wolborska *et* Pustelnik., 1966)

$$\left( \frac{\delta C_b}{\delta t} \right) + F \left( \frac{\delta C_b}{\delta Z} \right) + \left( \frac{\delta q}{\delta t} \right) = D_{ax} \left( \frac{\delta^2 C_b}{\delta Z^2} \right) \quad (3)$$

$$\left(\frac{\delta q}{\delta t}\right) = -u \left(\frac{\delta q}{\delta Z}\right) = \beta_a (C_b - C_i) \quad (4)$$

Où  $C_b$  est la concentration de l'adsorbat dans la solution,  $C_i$  est la concentration de l'adsorbat à l'interface solid/liquide ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $D$  est le coefficient de diffusion axiale ( $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ );  $u$ , est le taux de migration du soluté à travers le lit fixe ( $\text{cm.min}^{-1}$ ); et  $\beta_a$  est le coefficient cinétique du processus de transfert de masse externe ( $\text{min}^{-1}$ ). Selon certaines hypothèses décrites par Wolborska, lorsque  $C_i \ll C_b$ ,  $u \ll F$  et en supposant que  $D = 0$  quand  $t = 0$ , l'équation (4) devient :

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp \left[ \left( \frac{\beta_a C_0 t}{N_0} \right) - \left( \frac{\beta_a Z}{F} \right) \right] \quad (5)$$

➤ **Modèle de Thomas** (Thomas. H. C., 1944)

Ce modèle peut être utilisé pour estimer et comparer les courbes de percées obtenues pour l'enlèvement de l'adsorbat à partir des eaux usées. Il est l'un des modèles les plus employés et utilisés dans la théorie de la performance de la colonne. Les hypothèses de base de Thomas sont:

- (i) La dispersion axiale est négligeable dans la colonne à lit fixe;
- (ii) l'adsorption est décrite par une cinétique de pseudo- second ordre (Ghasemi *et al.*, 2011).
- (iii) Le processus d'adsorption suit l'isotherme de Langmuir à l'équilibre; (Hasan., 2010)
- (iv) La diffusion intra-particulaire et la résistance externe au cours des processus de transfert de masse sont considérées comme négligeables (Dolphin *et al.*, 2007).

La forme du modèle de Thomas peut être exprimée comme suit:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{K_{TH}qW}{Q}\right) - K_{TH}C_0t\right]} \quad (6)$$

Avec :

$K_{TH}$  est la constante de vitesse du modèle de Thomas ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

$q$  est la capacité d'adsorption du modèle ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_t$  est la concentration de sortie du soluté en ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$C_0$  est la concentration initiale du soluté en solution en ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$Z$  est la hauteur du lit adsorbant en (cm) ;

Q : Débit d'alimentation ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ;

W est la masse d'adsorbant (g)

t est le temps d'écoulement (min).

Les principaux avantages de ce modèle sont sa simplicité d'application et sa cohérence adéquate dans la prédiction des courbes de percée dans différentes conditions (Kose *et Ozturk.*, 2008, Unuabonah *et al.*, 2012).

➤ **Modèle de Yoon-Nelson** (Yoon *et Nelson.*, 1984)

Ce modèle est mathématiquement équivalent au modèle de Thomas. Yoon et Nelson ont développé un modèle relativement simple pour décrire le perçage d'un composé gazeux sur un adsorbant. Le modèle est basé sur l'hypothèse que la variation de la probabilité d'adsorption de l'adsorbant est proportionnelle à la probabilité de l'adsorption de l'adsorbant sur l'adsorbant et à la probabilité du perçage de l'adsorbant (Kandaswamy *et SriKrishna.*, 2013) ;

L'équation de ce modèle est exprimée par :

$$\frac{C_t}{C_0 - C_t} = \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN}) \quad (7)$$

Avec :

$C_t$  est la concentration de sortie du soluté en ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ;

$C_0$  est la concentration initiale du soluté en solution en ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ;

$\tau$  : Temps requis pour maintenir 50% de la percée, calculé à partir du modèle de Yoon-Nelson (min).

t est le temps d'écoulement (min).

$K_{YN}$  est la constante de vitesse du modèle ( $\text{min}^{-1}$ )

## IV. Conclusion

Cette revue bibliographique montre que les colorants ne sont pas biodégradables et engendrent des pollutions persistantes. Ils sont également toxiques et nocifs pour la santé humaine. Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des colorants présents dans les effluents industriels. Parmi-eux, l'adsorption s'est avéré la meilleure technique de traitement des effluents industriels en raison du coût, de la



simplicité de conception et de la facilité d'emploi. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement employé mais son utilisation est limitée en raison de son coût élevé. De ce fait, les recherches sont orientées vers l'utilisation d'adsorbants peu coûteux pour éliminer les colorants présents dans les eaux.

# Références bibliographiques

## -A-

**Abdul Halim. H. N & Kar Mee. K. L.** Adsorption of basic Red 46 by granular activated carbon in a fixed bed column. *International Conference on Environment and Industrial Innovation*. 12, 263–267, 2011.

**Abu-Lail. L,** Bergendahl. J. A, and Thompson. R.W. Mathematical modeling of chloroform adsorption onto fixed-bed columns of highly siliceous granular zeolites. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 31: 4, 591-596, 2012.

**Aïtcin. P. C.** Les propriétés minéralogiques des sables de laitiers de haut fourneau de fonte Thomas et leur utilisation dans les mortiers en bétons. *Revue des matériaux de construction*. 185-94, 1968.

**Aïtcin. P. C.** Bétons, Haute performance. Edition, Eyrolles, Paris 683, 2001.

**Al-Degs. Y. S,** Khraisheh. M. A. M, Allen. S. J, Ahmad. M. N. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *Journal of Hazardous and Materials*. 165, 944-949, 2009.

**Alexandre. J et Sebileau J. L.** Le laitier de haut fourneau (élaborations, traitements, propriétés et emplois), C.T.P.L, Paris, 1988.

**Ansari. R,** Mosayebzadeh. Z, Mohammad-khah. Ali. Application of a Cost Effective Biosorbent for Basic Dye Removal from Textile Industries. *Journal of Advanced Scientific Research*. 2: 3, 25-31, 2011.

**Ansari. R,** Seyghali. B, Mohammad-khah . A, Zanjanchi. M. A. Highly Efficient Adsorption of Anionic Dyes from Aqueous Solutions Using Sawdust Modified by Cationic Surfactant of Cetyltrimethylammonium Bromide. *Journal of Surfactants & Detergents*. 15: 5, 557-565. 2012.

**Arabi. N.** Etude des briques silico-calcaires à base de laitier granulé. Université d'Annaba Mémoire de magister, 1988.

**Atshan. A. A.** Adsorption of methyl green dye onto bamboo in batch and continuous system. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*. 15: 1, 65–72. 2014.

**Azzouz. A. E. K.** Cinétique chimique. 1<sup>ère</sup> édition. Alger, 1991.

**-B-**

**Ballester. J. M.** Traitement et valorisation des déchets solides, 1992.

**Bao. M. L,** Griffini. O, Santianni. D, Barbieri. K, Burrini. D. et Pantani. F. Removal of bromate ion from water using granular activated carbon. *Water Research*. 33 : 13, 2959–2970, 1999.

**Barka. N.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Université Ibn zohr Agadir. Thèse de Doctorat, 2008.

**Barka. N,** Ouzaouit K., Abdennouri M., Makhfouk M. Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44, 52–60, 2013.

**Behim. M,** Cyr. M, Habita. M. F, et Clastres. P. Réactivité du laitier granulé des hauts fourneaux d'El Hadjar - Algérie, *Revue CBPC*, 860, 2003.

**Behim M.** Réactivité, rôle et durabilité des laitiers d'El Hadjar dans les matériaux à matrice cimentaire. Université d'Annaba. Thèse de Doctorat, 2005.

**Belghit. C.** Contribution à la formulation d'un béton autoplaçant à base de matériaux locaux effet du laitier granulé micronisé sur l'ouvrabilité. Thèse de Magister, 2009.

**Bellmann. F et Stark. J.** Activation of Blast Furnace Slag by a new method. *Cement and Concrete Research*. 39, 644-650, 2009.

**Benaissa. A.** Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen. Mémoire de Master, 2012.

**Benamraoui. F.** Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Université Ferhat Abbas Setif-1. Mémoire de Magister, 2014.

**Blackburn, R. S.** Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. *Environmental Science & Technology*. 38 , 4905–4909, 2004.

**Bohart. G. S, Adams. E.Q.** Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine. *Journal of the American Chemical Society*. 42, 523–544. 1920.

**Bouberka. Z,** Khenifi. A, Ait. M. H, Haddou. B, Belkaid. N, Bettahar. N, derriche. Z. Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite. *Journal of Hazardous and Materials* .162, 378–385, 2009.

**Brossillon . S,** Djelal. H, Merienne. N, Amrane. A. Traitement de colorants azoïques par une technologie innovante : couplage photocatalyse – biodégradation . *Réc. Progr. Génie des Procédés*, 96, 1-8, 2007.

-C-

**Chandra. T. C,** Mirna, M. M, Sudaryanto, Y, et Ismadji. S. Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Journal*. 127: 1-3, 121-129, 2007.

**Cheknane. B,** Badu. M, Basly. J. P, Bouras. O, Zermane. F. Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo–inorgano pillared clays (GOICs) in column reactor. *Chemical Engineering Journal*. 209, 7-12, 2012.

**Cherfa. H.** stabilisation des sols et des couches de chaussée par des résidus industriels – application au laitier de haut fourneau. Université des Sciences et de technologie Houari Boumediene. Alger. Thèse de Magister, 2010.

**Chih-Huang. Weng,** Yao-Tung. Lin, Tai-Wei. Tzeng. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous and Materials*. 170 , 417–424, 2009.

**Crini. G.** Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085, 2006.

**Crini. G**, Robert. C, Gimbert. F, Martel. B, Adam. O, De Giorgi. F. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: batch studies. *Journal of Hazardous and Materials*. 153: 1–2, 96–106, 2008.

**-D-**

**Das. B**, Prakash, S., Reddy, P. S. R. & Misra, V. N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation & Recycling*. 50, 40–57, 2007.

**Desoille. H, Scherrer. J, Truhauter. R.** Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson, p 838-845. 1987.

**Dimitrova. S. V et Mehandgiev. D. R.** Lead removal from aqueous solution by granulated blast-furnace slag. *Water Research*. 32, 3289–3292, 1998.

**Dimitrova. S. V.** Use of granular slag columns for lead removal. *Water Research*. 36, 4001–4008, 2002.

**Document technique** de la direction de la recherche appliquée (DRA) du complexe sidérurgique d'EL HADJAR, 1989.

**Dolphen. R**, Sakkayanwong. N, Thiravetyan. P, Nakbanpote. W. Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin. *J Hazard Mater* 145, 250–255, 2007.

**Dron. R.** Structure et réactivité des laitiers vitreux. Université de Paris VI et Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, *PhD thesis*, 1984.

**-E-**

**Edline. F.** L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie. Édition Cebedoc Editeur, 2ème édition, LIEGE, 251- 271, 1992.

**El-Tahlawy. K. F**, Gaffar. M. A, El-Rafie. S. Novel method for preparation of bcyclodextrin/grafted chitosan and its application. *Carbohydrate Polymers*. 92-385, 2006.

**Ettlili. N.** Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Ecole Nationale Supérieure Des Industries Chimiques. Thèse de doctorat, 2008.

**-F-**

**Farinet, J. L.; Niang, S.**, Développement durable de l'agriculture urbaine en Afrique Francophone : enjeux, concepts et méthodes; CIRAD: Montpellier, 2004.

**Faust. S. D et Aly. O. M.** Adsorption Processes for Water Treatment. Butterworth Publishers, Boston. 1987.

**Fewson. C. A.** Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: the causes of recalcitrance. *Trends in Biotechnology*. 6, 148–153, 1998.

**Fghire. R,** Elbouhali. H, Esshaimi. M, Khouhaddo. Caractérisation d'un Colorant Naturel; Université Cadi Ayyad. Marrakech, Maroc. Mémoire de la licence professionnelle, 2006.

**Futalan. C. M,** Kan. C. C, Dalida. M. L, Hsien. K. J, Pascua. C, Wan. M. W. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers* . Vol. 83, 528–536, 2011.

**-G-**

**Galaup. S, Baudoin. C.** Droit et politiques des déchets industriels. *Déchets Sciences & Techniques*, 1, 4-7, 1996.

**Gérard. M.** Recyclage et valorisation des déchets ménagers. 415, 86-99, 1999.

**Ghorai. S et Plant. K. K.** Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed *Chemical Engineering Journal*. 98, 165-173, 2004.

**Glinka. N.** Chimie générale, traduit du Russe. Tome 1. Édition MIR, Moscou, 1981.

**Gnangui. A.** Droit des déchets en Afrique, le cas de la Côte d'Ivoire. Editions L'Harmattan. 284 pages, 2010.

**Guechi.E. K.** Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. Université d'Annaba. Thèse de Doctorat, 2013.

**Guides techniques** régionaux relatifs à la valorisation des déchets et coproduits industriels.

**-H-**

**Hamdaoui. O.** Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns. *Journal of Hazardous and Materials*. 138: 2, 293- 303, 2006.

**Hamzaoui. S.** Gestion et impact des déchets solides urbains sur l'environnement, El Tarf commune. Thèse de Magister , 2011

**Han, R. P.,** Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y. F., Xie, F. L., Cheng, J. M. & Tang, M. S. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*. 245, 284–297, 2009.

**Harrelkas. F.** Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour traitement des rejets liquides de l'industrie textile. Université Marrakech (Maroc). Thèse de doctorat, 2008.

**Hasan. S. H,** Ranjana. D, Talat. M. Agro-industrial waste wheat bran for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column. *Journal of Hazardous and Materials*. 181, 1134–1142, 2010.

**Houzé. C.** Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silicomanganèse. Paris Est. Thèse de Doctorat, 2013.

**Hutchins. R. A.** New method simplifies design of activated carbon systems. *Chemical Engineering*.0, 133–138, 1973.

**-J-**

**Jaussaud. P.** Histoire des colorants naturels. P 3, 1993.

**-K-**

**Kandaswamy. S. B, SriKrishna. P. T. R.** Fixed-bed column studies on biosorption of crystal violet from aqueous solution by *Citrullus lanatus* rind And *Cyperus rotundus*. *Applied Water Science*3, 673–687, 2013.

**Komar. A.** Matériaux et éléments de construction. 3<sup>ème</sup> édition Mir, p 380, 1978.



**Kose. T. E, Ozturk. N.** Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: column sorption–elution studies. *Journal of Hazardous and Materials*. 152, 744–749, 2008.

**Kostura. B,** Kulveitova. H & Lesko. J. Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions. *Water Research*. 39, 1795–1802, 2005.

-L-

**Lea. F. M.** The chemistry of cement and concrete. First American édition, New York, 727, 1971.

**Lee. J. W,** Choi. S. P, Thiruvengkatachari. R, Shim. W. G, Moon. H. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes Pigments*.69, 196–203, 2006.

**Le Cloirec. P.** Adsorption en traitement de l'air. Techniques de l'ingénieur, 2003

**Li. Q,** Yue. Q. Y, Su. Y, Gao. B. Y, Fu. L. Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye. *Journal of Hazardous and Materials*.147, 370–380, 2007.

**Louai. N.** Evaluation Energétique des déchets solides en Algérie, une solution climatique et un nouveau vecteur énergétique. Thèse de Magister, 2009.

-M-

**McMullan. G,** Meehan. C, Conneely. A, Kirby. N, Robinson. T, Nigam, P, Banat. I. M, Marchant. R, Smyth. W. F. Microbial decolourisation and degradation of textiles dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*.56, 81–87, 2001

**Meng. M. J,** Wang. Z. P, Ma. L, Zhang. M, Wang. J, Dai. X. H, Yan. Y. S. Selective adsorption of methylparaben by submicrosized molecularly imprinted polymer: batch and dynamic flow mode studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 51: 45, 14915-14924, 2012.

**Mezghiche. B.** Technologie des bétons à laitier basique pour les conditions de la république algérienne. Université de Kiev, URSS. Thèse de doctorat, 1989.

**Michel. M.** Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux, 2009.

**Milenova. K. I,** Nikolov. P. M, Georgieva. A. L, Batakliiev. T. T, Georgiev. V. F & Rakovsky. S. K. Discoloration of reactive dyes in wastewaters by ozonation. *Journal of International Scientific Publications : Ecology & Safety.* 8, 1314–7234, 2014.

**Mustafa. A. I,** Alam. S, Amin. N, Bahadur. N. M, Habib. A. Phenol removal from aqueous system by jute stick. *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry.* 9, 92–95, 2008.

**Murgier. S,** H. Zanni, D. Gouvenot . Blast furnace slag cement: a  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR study. *C.R. Chim.* 7, 389–394, 2004.

-N-

**Naceri. A et Messaoudene. I.** Effet de l'activation mécanique du laitier de haut fourneau sur le comportement mécanique du mortier. *Lebanese Science Journal.* 7 : 2, 2006.

**Nwabanne. J. T, Igbokwe. P. K.** Kinetic modeling of heavy metals adsorption on fixed bed column. *International Journal of Environmental Research.* 6 : 4, 945-952, 2012.

-O-

**Ortega. D. R.** Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux: application au traitement des biogaz. Université de Nantes. Thèse de doctorat, 2009.

**Osnick . J.** Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Lyon. Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées, 2009.

**Oulli. A.** Contribution à l'activation des laitiers de hauts fourneaux. Thèse: Génie Civil et sciences de la conception, INSA de Lyon, 153, 1994.

-P-

**Pearce. C. I,** Lloyd. J. R & Guthrie. J. T. The removal of colour from textiles wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments.* 58, 179–196, 2003.

**Poirier. E.** Etude du stockage de l'hydrogène sur des nanostructures de carbone Microporeuses. Université du Québec. Thèse de doctorat. 2006.

**-R-**

**Rahbar. M. S,** Alipour. E et Sedighi. R. E. Color removal from industrial wastewater with a novel coagulant flocculant formulation. *International Journal of Environment Science and Technology*.3, 79-88, 2006.

**Ramakrishna. K. R et Viraraghvan. T.** Use of slag for dye removal. *Waste Manage.* 17: 8, 483–488, 1997.

**Ravi. K,** Deebika. B, Balu. K. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous and Materials.* B 122, 75–83, 2005.

**Regourd. M,** Thomassin. J. H, Baillif. P, Touray. J. C. Blast furnace slag hydration, surface analysis. *Cement and Concrete Research.* n°13, 549-556, 1983.

**Robert. L.** Opération unitaire « Adsorption ». Technique de l'ingénieur, 2000.

**Robert. L.** Opération unitaire « Désorption ». Techniques de l'ingénieur, 1989.

**Roger. P.** Transfert de matière, Adsorption physique des vapeurs par les solides. Technique de l'ingénieur, 2000.

**Roques. H.** Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Vol 01. Technique et Documentation, Paris, 1979.

**Rorrer. G et Hsein. Tzu-Uang.** Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 32, 2170-2178, 1993.

**Run-Zhang Yuan,** Ouyans Shi-Xi and Gao Qiong-Ying. Structure and Hydraulic Activity of Slags in the System “CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>”. *Silicates Industriels.* 01, 3-6, 1983.

**Ruthven. D. M.** Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, 433 pages, 5 juin 1984.

**-S-**

**Sag. Y. et Aktay . Y.** Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr(VI) ions by Chitin in packed column reactor. *Process Biochemistry*. 36 : 12, 1187-1197, 2001.

**Sahal. M** et Rerrandon- Dussart. O. Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles. *Revue des sciences de l'eau*. 6, 63 – 80, 1993.

**Saidi. F. Z.** Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Université Abou Bakr Belkaid- TLEMCEM. These de Doctorat, 2013.

**Sampedro. I,** Romero. C, Ocampo. J. A, Brenes. M, Habib. A. Removal of monomeric phenols in dry mill olive residue by saprobic fungi. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 4487–4492, 2004.

**Seshadri. S,** Bishop. P. L, Agha. A. M. Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. *Waste Manage*. 15, 127– 137, 1994

**Shen. Y. S,** Ku. Y, and Wu. M. H. The cementation of cadmium ion in aqueous solution by a zinc column test. *Sep. Sci. Technol*. 38: 3513–3534, 2003.

**Slejko. E. L et Dekker. M.** Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M. DKKER, New York, 1985.

**Sujin. S, Hamlin. M.** Pore Solution Chemistry Of Alkali – Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag. *Cem. Con. Res*. 29, 159 – 170, 1999.

**Suksabye. P,** Thiravetyan. P, Nakbanpote. W. Column study of chromium (VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith. *Journal of Hazardous and Materials*. 160, 56-62, 2008.

**-T-**

**Thomas. H. C.** Heterogeneous ion exchange in flowing system. *Journal of the American Chemical Society*. 66, 1664–1666, 1944.

**Tran. H. H et Roddick. F .A.** Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions. II. Fixed-bed study. *Water Research*. 33, 3001-3011, 1999.

**Turner. G. P. A.** Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour, Chapman and Hall, USA. 3<sup>ème</sup> Edition, 1988.

-U-

**Unuabonah. E. I,** El-Khaiary. M. I, Olu-Owolabi. B. I, Adebowale. K.O. Predicting the dynamics and performance of a polymer–clay based composite in a fixed bed system for the removal of lead (II) ion. *Chemical Engineering Research and Design*. 90, 1105–1115, 2012.

-V-

**Venuat. M.** Adjuvants et traitements. 1<sup>ère</sup> édition, Eyrolles, Paris, 814 p, 1984.

**Venuat. M.** La pratique des ciments, mortiers et bétons. 2<sup>ème</sup> édition, Eyrolles, Paris, 1989.

-W-

**Weber. M.** La gestion des déchets industriels et ménagers dans la communauté européenne; Librairie Droz, 1995.

**Weber. W. J,** Mc GINLEY. P. M, KTZ. L. E. Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*. 25, 499- 528, 1991.

**Welham. A.** The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of The Society of Dyers and Colourists*. 116, 140-143. 2000.

**Wolborska. A.** Adsorption on activated carbon of pnitrophenol from aqueous solution. *Water Res*. 23, 85-91. 1989

**Wolborska. A and Pustelnik. P. A** simplified method for determination of the break-through time of an adsorbent layer. *Water Research*. 30, 2643–2650, 1996.

**Wolkestein. T. H.** Physico - chimie de la surface des semi – conducteurs. Édition MIR MOSCOU, 1977.

**-Y-**

**Yao-Tung. L,** Wenig. C. H, Chen. F. Y. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*. 64, 26-30, 2008.

**Yasemin. B & Haluk. A. A.** Kinetics and thermodynamics study of metylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*. 194, 259-267, 2006.

**Yi. H. H,** Deng. H, Tang. X. L, Yu. Q. F, Zhou. X, Liu. H. Y. Adsorption equilibrium and kinetics for SO<sub>2</sub>, NO, CO<sub>2</sub> on zeolites FAU and LTA. *Journal of Hazardous and Materials*. 203-204, 111-117, 2012.

**Yoon. Y. H, Nelson. J. H.** Application of gas adsorption kinetics.1. A theoretical model for respirator cartridge service time. *American Industrial Hygiene Association Journal*.45, 509-516, 1984.

**-Z-**

**Zawlotski. G. V.** Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Université de Marne-LaVallée. Thèse de Doctorat , 2004.

**Zeghichi. L.** Etude des bétons basiques à base des différents granulats. Université Mohamed Khider, Biskra. Thèse De Doctorat, 2006.

**Zhao. Y,** Shen. Y. M, Bai. L, Ni. S. Q. Carbon dioxide adsorption on polyacrylamide-impregnated silica gel and breakthrough modeling. *Applied Surface Science*. 261, 708-716, 2012.

**Zhou. Y. F. & Haynes. R. J.** Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. *Water Air & Soil Pollution*. 215, 631-643, 2010.

**Zulfikar. M. A & Setiyanto. H.** Adsorption of congo red from aqueous solution using powdered eggshell. *International Journal of ChemTech Research*. 5: 4, 1532-1540, 2013.

**Partie II**

**Expérimentale**

# Chapitre I

Caractérisation Physico -  
chimique du matériau utilisé



## I. Introduction

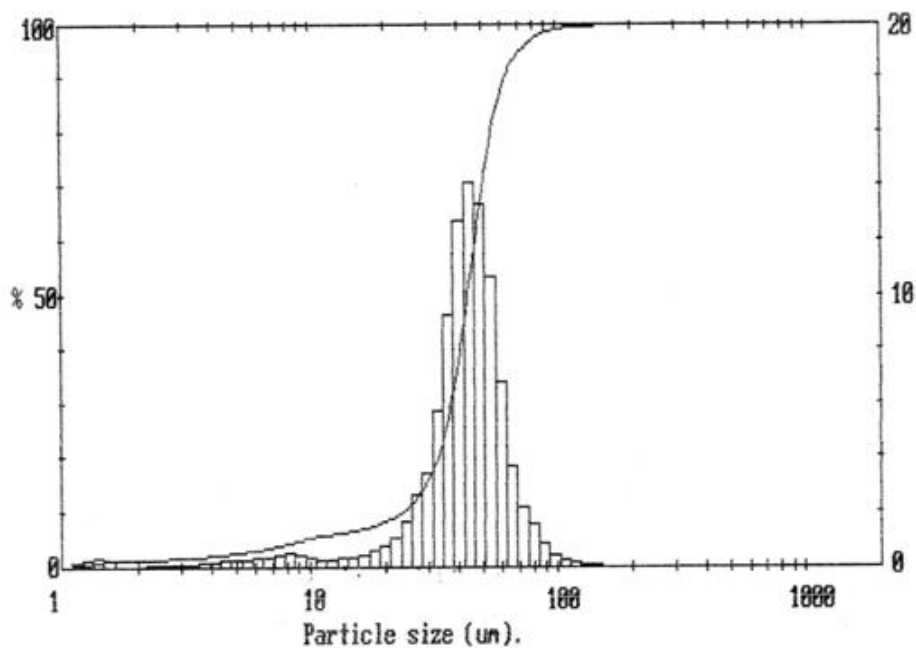
Le laitier granulé utilisé dans cette étude provient du haut fourneau Arcelor-Mittal d'El Hadjar (ANNABA) issu de la fabrication de la fonte, obtenu par un refroidissement brusque par un courant d'eau, ce qui permet de freiner le processus de cristallisation et d'obtenir ainsi, un matériau vitrifié et granulé (Ader., 1981). Le matériau est séché dans une étuve à température 105-110°C pendant 24 heures et utilisé sans traitement préalable.

L'emploi des supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. Ces propriétés requièrent l'association de plusieurs techniques analytiques qui permettent de caractériser ces matériaux. En fonction de ces techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure, la chimie et la morphologie.

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser notre matériau sont : la détermination de distribution granulométrique, la composition chimique, la diffraction par les rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique par la méthode BET et la microscopie électronique à balayage (MEB).

## II. Détermination de la distribution granulométrique

L'analyse granulométrique permet de déterminer la répartition des grains suivant leurs dimensions. Le tamisage est l'une des plus anciennes méthodes d'analyse granulométrique et aussi l'une des plus largement utilisées lorsqu'il s'agit de mesurer la taille de particules supérieures à 45  $\mu\text{m}$ : c'est en effet une technique peu coûteuse. Cependant, cette méthode de mesure est longue à mettre en œuvre. L'apparition du laser a permis de mettre en œuvre une nouvelle méthode de mesure de la granulométrie. Celle-ci est basée sur l'analyse de la tache de diffraction d'un faisceau laser passant au travers d'une poudre mise en suspension. Cette mesure est très rapide, très fiable et totalement automatisée (Filali., 2015). La courbe de distribution de taille est réalisée grâce à un granulomètre laser (MASTER SIZER Malvern) et elle est présentée par la figure II.1.



**Figure II.1.** Distribution granulométrique du LG

D'après cette figure, nous pouvons observer que le diamètre des particules est compris entre  $50 < \Phi < 80 \mu\text{m}$ .

### III. Analyse chimique

La composition chimique du LG (tableau II.1) a été déterminée par voie humide.

**Tableau II.1:** Composition chimique du LG en pourcentage massique.

Constituants	% massique
SiO <sub>2</sub>	35.68
CaO	42.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.92
MgO	7.49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
TiO <sub>2</sub>	0.29
MnO	3.04
S	1.518
K <sub>2</sub> O	0.51
Na <sub>2</sub> O	0.29
BaO	1.74

D'après les résultats, il apparaît que le matériau est essentiellement composé de quatre éléments : chaux (CaO), silice (SiO<sub>2</sub>), alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnésie (MgO). Les autres constituants sont des oxydes secondaires ainsi que des composés sulfurés.

#### IV. Caractéristiques modulaires

Plusieurs formules sont développées, afin d'obtenir une composition favorable du laitier, à partir des essais effectués sur les mélanges du laitier granulé.

• **Le module de basicité ( $M_b$ )** : il représente le rapport entre la somme des oxydes basiques que contient le laitier à la somme des oxydes acides. Suivant les auteurs (Aïtcin., 1968, Venuat., 1989), et (Lea., 1971), les conventions qui définissent cet indice de basicité sont très différentes, c'est la valeur d'un des rapports suivants :

$$M_{01} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} \quad , \quad M_{02} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \quad , \quad M_{03} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}$$

La valeur idéale de l'indice  $M_{03}$ , correspondant au meilleur laitier s'établit à environ (1,32 - 1,34).

Suivant le module de basicité, les laitiers peuvent être classés en 3 catégories :

- $M_{03} > 1$  : les laitiers sont basiques.
- $M_{03} < 1$  : les laitiers sont acides.
- $M = 1$  : les laitiers sont neutres.

• **Le module d'activité ( $M_a$ )** : il est donné par la formule suivante :

$$M_a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$$

Pour ( $M_a = 0,33$  à  $0,40$ ) le laitier est acide et pour ( $M_a = 0,17$  à  $0,25$ ) le laitier est basique.

Pour notre laitier les modules sont:  $M_b = 1.13$ , et  $M_a = 0.22$ , ce qui signifie qu'il a un caractère basique.

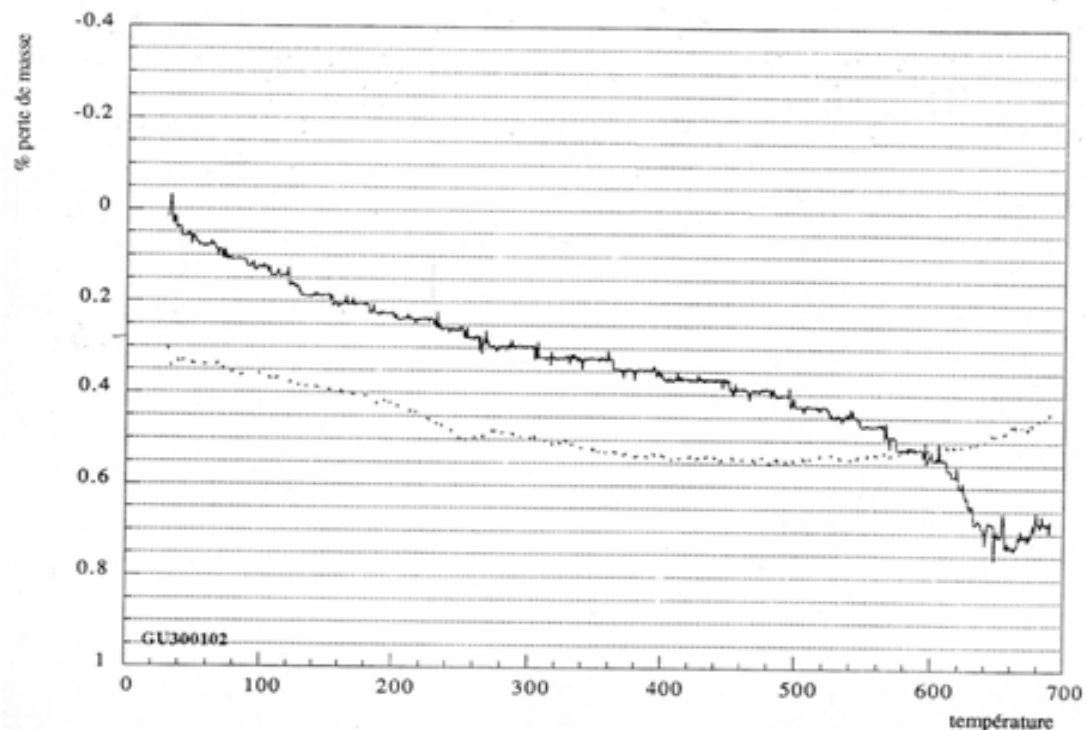
## V. Analyse thermique

L'analyse thermique a pour but d'indiquer la nature des minéraux constituant le laitier ainsi que les minéraux l'accompagnant (identifiés par les rayons X). Elle permettra d'obtenir des informations sur les transformations structurales des minéraux en fonction de la température. Cette technique est enfin le moyen d'accéder à la teneur en eau de constitution.

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la perte de masse et par la suite la décomposition de la matière organique de l'échantillon.

L'analyse thermique a été effectuée entre 20°C et 700°C à l'aide d'un appareil de conception. Celui-ci permet l'enregistrement simultané, en fonction du temps des courbes de température (T), d'analyse thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG).

Nous avons suivi l'évolution thermique du LG par l'analyse ATG-ATD. Elles consistent à placer dans une thermobalance une certaine quantité de poudre et de mesurer simultanément la variation de poids de l'échantillon (suivi de la déshydratation et des transformations de phases avec la température) ainsi que les gains ou pertes de chaleur en fonction de la température de l'échantillon. La vitesse de chauffage a été 10°C.min<sup>-1</sup>. La figure II.2 montre les courbes (ATD-ATG) du matériau.



**Figure II.2 :** Courbe d'analyse thermique (ATG et ATD) du LG

Notre échantillon de LG est caractérisé en ATD par deux groupes de pics endothermiques, *le premier* à une température entre 20°C et 350°C présentant un maximum à 250°C. Il est dû au **départ de l'eau hygroscopique et interfoliaire**. Au niveau de cette première inflexion, on note de faibles perturbations traduisant la présence de cations divalents en position interfoliaire tels que  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ .

*Le second pic* endothermique s'étale entre 600°C et 700°C est présenté par un maximum de 680°C. Il marque la deshydratation. Il s'agit du **départ des premiers hydroxyles** de la couche octaédrique. Enfin nous pouvons dire qu'à partir de 700°C il y a départ des derniers hydroxyles, ce stade ne s'accompagne d'aucune variation de masse et il est dû à la destruction ou au réarrangement du réseau.

Pour la courbe ATG, cette dernière fait apparaître un **départ d'eau d'hydratation**, entre 20°C et 140°C. Cette perte est appréciable d'eau suivi par une perte faible progressive d'eau jusqu'à 300°C. Le départ de l'eau de constitution s'amorce aux environs de 350°C et se prolonge jusqu'à 600 °C.

## VI. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. En effet, la DRX constitue aujourd'hui l'une de techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux (Brindley et Brown., 1980, Guinier., 1964) à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Le principe de cette technique repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg (Binette., 1999) :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

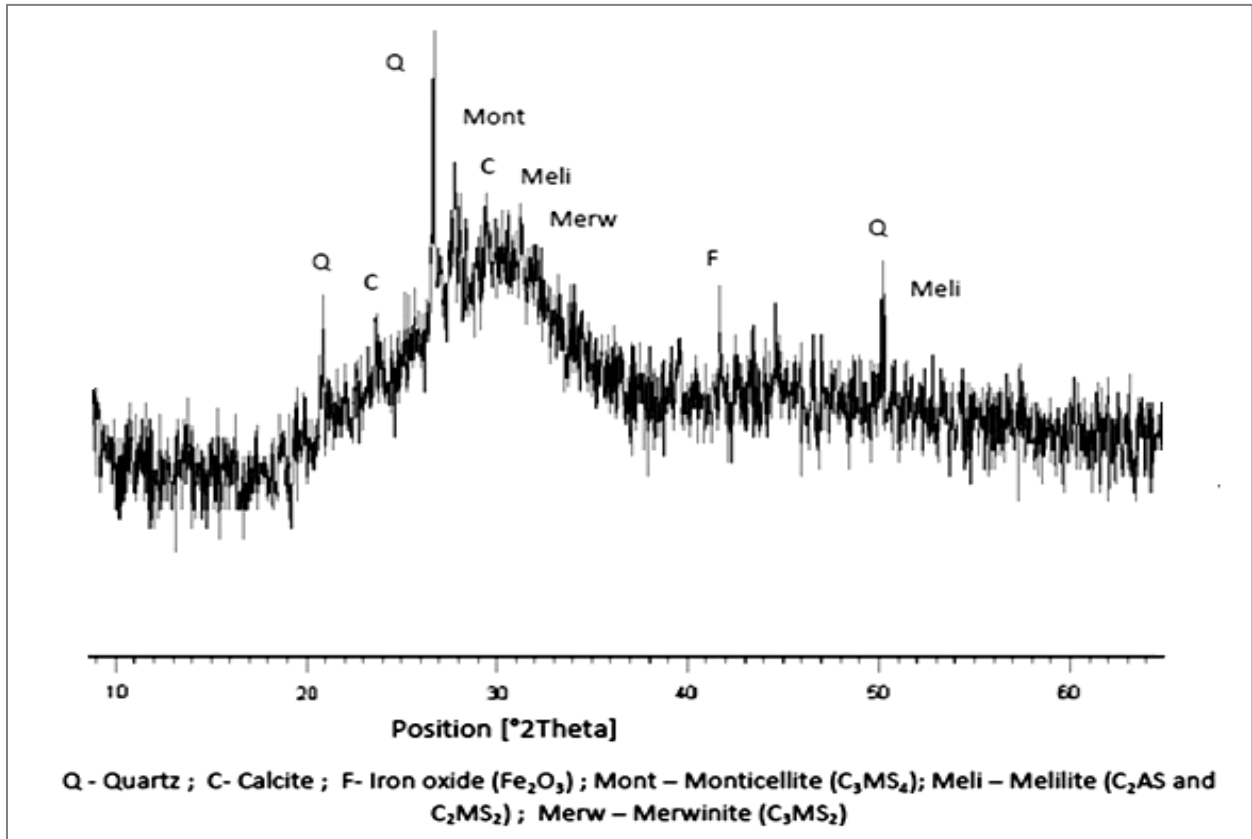
Où :

$\lambda$ : La longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$ )

d: La distance interréticulaire entre les plans diffractants.

$\theta$ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.

L'analyse de diffraction des rayons X a été réalisée par fluorescence X (TW16006 PHILIPS). Le diffractogramme sera donc présenté en fonction de l'angle  $2\theta$ .



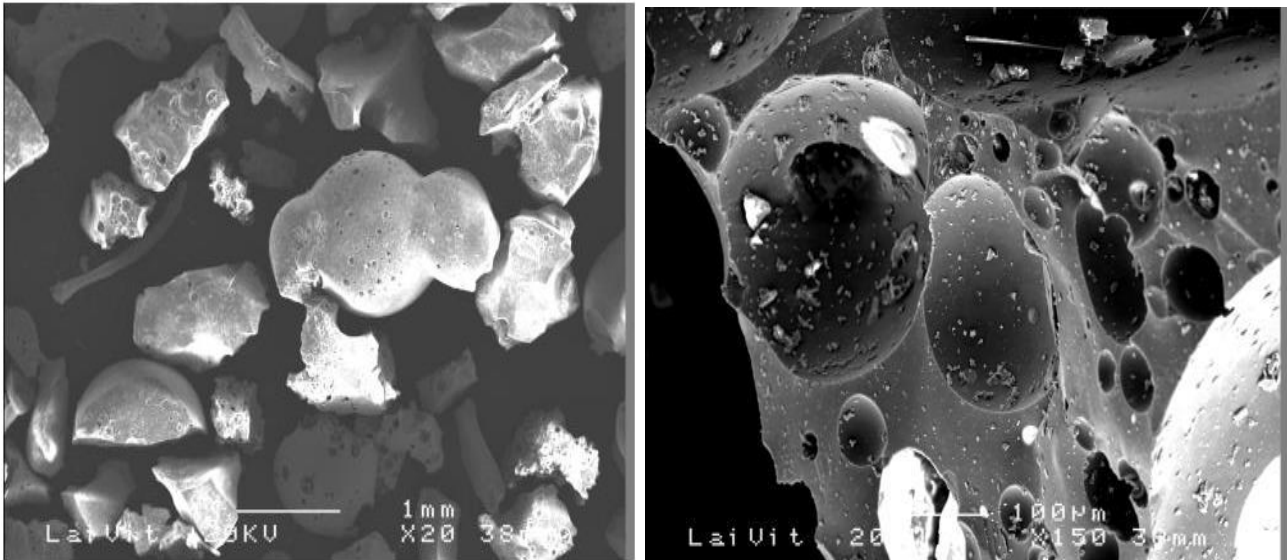
**Figure II.3:** Diffractogramme du DRX de laitier granulé

Comme l'illustre la figure II.3, la structure du LG est presque entièrement amorphe (les pics sont difficilement identifiables). Une bande angulaire comprise entre  $25$  et  $35^\circ$  ( $2\theta$ ) est attribuée à une proportion importante de verre (amorphe). Toutefois, des traces de méllilite, de merwinite et probablement de la monticellite à la position  $2\theta = 27.7^\circ$  sont identifiables sur des portions de laitier mieux cristallisé: certains agglomérats de laitier ont probablement subi une cristallisation partielle. En plus de ces minéraux, on peut noter la présence de quelques traces de quartz, de calcite et d'oxyde de fer.

## VII. Analyse par la microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (**MEB** ou **SEM** pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matières. Cette technique de caractérisation de surface permet des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Avant d'être observé au MEB, un dépôt or/palladium (Au/Pd) est réalisé sur les échantillons. Cette métallisation évite l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon et diminue la profondeur de pénétration du faisceau,

améliorant ainsi la qualité de l'image. Les observations MEB du solide utilisé ont été réalisées et les photos sont présentées sur la figure II.4. En effet, Le laitier étudié est composé macroscopiquement de grains poreux et majoritairement vitreux.

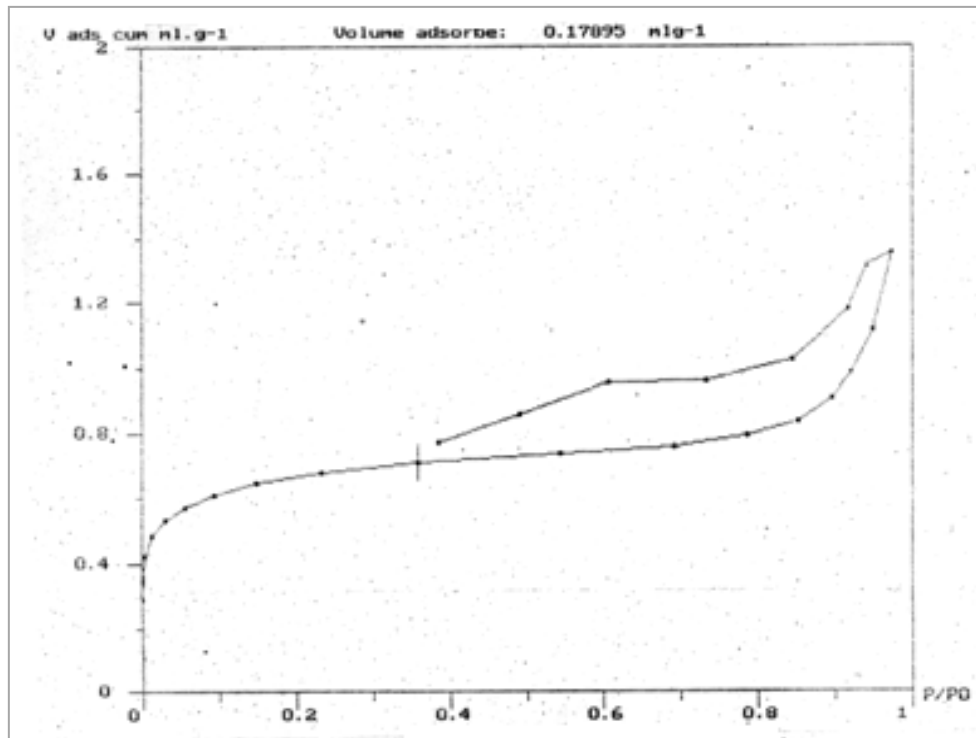


**Figure II.4:** Morphologie de LG d'ARCELOR –MITTAL (Melais *et al.*, 2015)

### VIII. Mesure de la surface spécifique

La détermination de la surface spécifique de l'échantillon utilisé a été réalisée par la méthode BET (BRUNAUER-EMMET-TELLER) (Brunaure *et al.*, 1938) à l'aide d'un appareil «ATELIANCE Instruments ANALSORB 9011 ». La mesure de la surface spécifique d'un corps solide quelconque divisé par la technique de BET nécessite la réalisation de l'isotherme d'adsorption du gaz inerte comme l'azote ( $N_2$ ) ou l'argon (Ar) ou encore le Krypton (Kr) à 77K. L'isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  sur la surface de LG est présentée par la figure II.5.

L'isotherme obtenue est définie par une augmentation successive sur la surface disponible du solide de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative pour des valeurs de  $P/P_0$  inférieures à 0.15. Pour des pressions relativement élevées ( $0.15 < P/P_0 < 0.9$ ), l'isotherme est caractérisées par un palier de saturation, qui est une particularité des adsorbants mésoporeux qui amène à une condensation capillaire. L'hystérèse peut donc être analysée quantitativement afin d'obtenir une distribution des tailles des pores. Pour des pressions élevées ( $0.9 < P/P_0 < 1$ ) l'adsorption se poursuit sur les molécules déjà adsorbées.

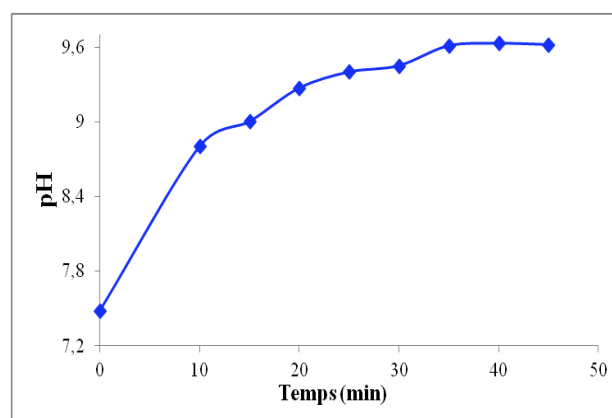


**Figure II.5:** Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur LG

La surface spécifique du LG mesurée en utilisant des données d'adsorption dans la gamme de pression relative ( $P/P_0$ ) allant de 0.05 à 0.40, est de  $2.42 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

## X. Mesure de pH de la suspension du LG

On place une masse de 0,1 g de LG dans un bécher et on ajoute 100 mL d'eau distillée puis on agite la suspension et ensuite on contrôle le pH de surnageant en fonction de temps à T égale à  $24.6 \text{ }^\circ\text{C}$  (figure II.7).



**Figure II.6 :** pH de la suspension de LG



D'après la figure nous remarquons que le pH de la suspension augmente avec le temps vers un intervalle basique, le pH de la suspension est de l'ordre de 9.62. Ceci explique le caractère basique du LG.

## **XI. Conclusion**

Les différentes techniques d'analyses utilisées, au cours de cette étude, ont permis de caractériser le sous produit industriel «le laitier granulé du haut fourneau d'Arcelor-Mittal ANNABA ». Ce matériau a une structure entièrement amorphe (verre). Dans la suite de travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du laitier dans les procédés d'adsorption des composés organiques (colorants).

# Chapitre II

Adsorption de bleu de  
méthylène par le laitier  
granulé en mode dynamique

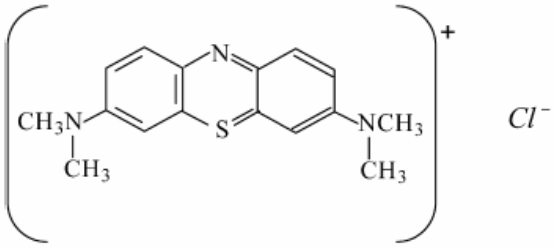
## I. Introduction

L'étude entreprise vise à tester le matériau utilisé pour la fixation du bleu de méthylène à partir d'une solution aqueuse dans une colonne à lit fixe et étudier l'influence de différents paramètres (masse de LG, concentration de BM, débit d'alimentation, pH de la solution, force ionique et diamètre interne de la colonne) sur la performance de la colonne.

## II. Caractéristiques du colorant (adsorbat)

Le bleu de méthylène (BM), est un colorant cationique (Cenens *et* Schoonheydt., 1988), utilisé dans plusieurs applications. Il existe comme une poudre vert foncé. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique (en raison de sa structure moléculaire stable et sa forte adsorption sur les solides (Huang *et al.*, 2010)). Les caractéristiques principales de ce colorant sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau II.2.** Caractéristiques principales du bleu de méthylène (Wilson.,1907, Dutta *et al.*, 2001, Boualla *et al.*, 2012).

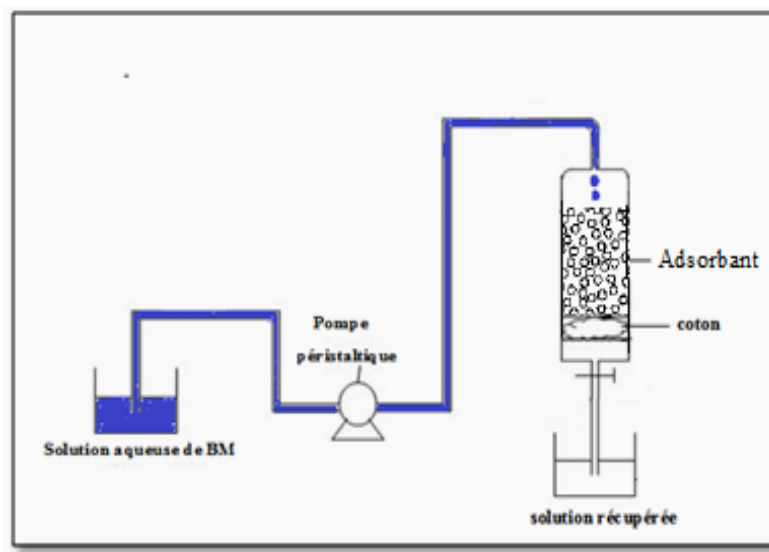
<b>Dénomination</b>	Bleu de méthylène chlorure de tétraméthylthionine.
<b>Famille</b>	Colorant basique
<b>Structure</b>	
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
<b>Masse moléculaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	319,5
<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>	663

Une solution mère de BM (Sigma Aldrich) a été préparée par dissolution d'une quantité adéquate de ce colorant dans l'eau bi-distillée. Les solutions filles ont été préparées par dilutions.

### III. Dispositif expérimental

Le procédé proposé par Rosene et Manes (Sahal *et* Rerrandon-Dussarto., 1993) utilisant des mini-colonnes constitue une méthode analytique relativement rapide, simple et reproductible.

Les essais d'adsorption dynamique ont été effectués dans une colonne en pyrex de diamètre  $\Phi = 1.1$  cm et d'une longueur de 25 cm (figure II.7). Le principe de fonctionnement consiste à percoler verticalement, de haut en bas, la solution colorée dans la colonne remplie de LG et de suivre l'évolution de la concentration de soluté à la sortie de la colonne d'adsorption en fonction du temps.



**Figure II. 7 :** Dispositif expérimental de l'adsorption dynamique du BM sur le LG

### IV. Influence de certains paramètres sur l'adsorption du BM par le LG

**IV.1. Effet de la hauteur de lit :** l'étude de l'adsorption du BM a été suivie à différentes masses de LG (5, 10 et 15 g) qui correspondent aux hauteurs de lits (5, 10 et 15 cm) en fixant la concentration initiale à  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  et le débit à  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ . Tous les essais ont été réalisés à une température ambiante et à pH libre. Au fil de temps, on prélève des parties aliquotes de la solution à la sortie de la colonne puis on les analyse à l'aide d'un Spectrophotomètre UV-Vis

(TECHCOMP 8500) sous la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 663$  nm. On arrête les prélèvements lorsqu'on atteint la saturation du matériau adsorbant.

**IV.2. Effet de la concentration initiale :** l'effet de trois concentrations initiales de BM (5, 10 et 15 mg.L<sup>-1</sup>) sur le processus d'adsorption à un débit fixe de 2 ml. min<sup>-1</sup> et une hauteur du lit de 10 cm a été étudié avec le même dispositif expérimental.

**IV.3. Effet du débit d'alimentation :** trois débits ont été choisis (1, 2 et 3 mL. min<sup>-1</sup>) pour étudier l'effet de ce dernier sur l'adsorption du BM en gardant fixe la hauteur de lit à 10 cm et la concentration initiale à 10 mg. L<sup>-1</sup>.

**IV.4. Effet du pH :** pour réaliser cette expérience, une masse de LG (10g) qui correspond à la hauteur de lit (10 cm) a été placée dans la colonne. La concentration initiale de BM est égale à 10 mg.L<sup>-1</sup> et la vitesse d'écoulement est fixée à 2 mL. min<sup>-1</sup>. Cinq valeurs de pH (3, 5, 7.5, 9 et 12) ont été utilisées en les ajustant par des solutions de NaOH (0.1M) et HCl (0.1M). On prélève des parties aliquotes à des temps allant de 3 à 360 min en contrôlant le pH après adsorption de chaque fraction récupérée puis on les analyse à l'aide du spectrophotomètre.

**IV.5. Effet de la force ionique :** Pour étudier cet effet sur le processus d'adsorption des ions du BM par le LG, nous avons utilisé les solutions de NaCl et CaCl<sub>2</sub> à 0.1M. Les essais se déroulent en gardant fixe la hauteur de lit, la concentration initiale et le débit à (10 cm, 10 mg.L<sup>-1</sup> et 2 mL.min<sup>-1</sup> respectivement).

**IV.6. Effet du diamètre de la colonne :** Deux diamètres de colonne, à savoir : 11 mm et 14 mm ont été choisis pour étudier l'effet de la variation de diamètre sur l'adsorption du BM. Pour cela, la masse d'adsorbant et le débit ont été maintenus constants respectivement à 10 g et 2 mL.min<sup>-1</sup>. Cette étude a été réalisée en utilisant le dispositif présenté précédemment voir figure II.7. La hauteur de lit adsorbant a été variée en fonction du diamètre de la colonne utilisée. La hauteur de lit adsorbant a été 10 cm pour un diamètre de 11 mm et 7.8 cm pour un diamètre de 14 mm.

■ L'évolution des concentrations résiduelles de BM dans l'effluent en fonction de temps permet de déterminer la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre « capacité de

percée  $q_{50\%}$ », exprimée en mg de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant. Elle est calculée expérimentalement par l'équation suivante : (Sadaf *et* Bhatti., 2014)

$$\text{Capacité de percée } q_{\text{exp}}(50\%) = \left[ \frac{\text{Temps de percée à 50\%} \times \text{Débit} \times \text{Concentration d'entrée}}{\text{Masse d'adsorbant}} \right] * 10^{-3} \quad (8)$$

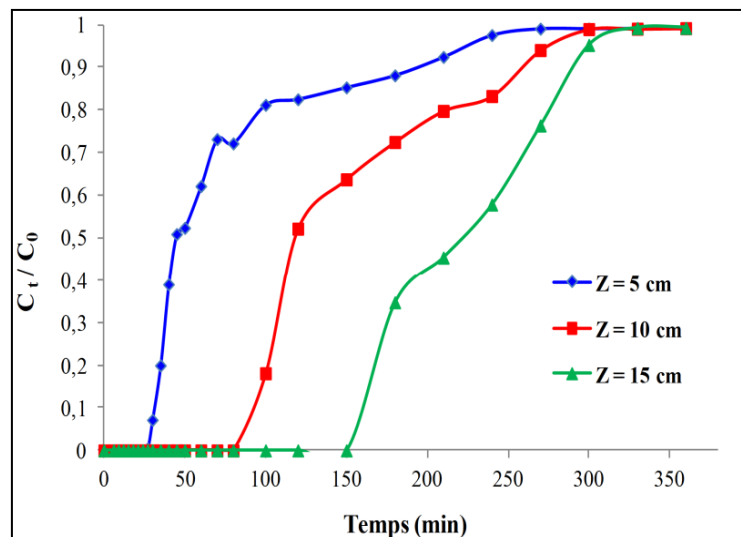
## V. Etude de la régénération de la colonne

La régénération de la colonne est réalisée selon le protocole suivant : nous avons choisi un lit fixe de LG d'une hauteur de 10 cm, préalablement saturé en élément considéré de concentration  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . La désorption a été effectuée par de l'eau déminéralisée. La concentration de sortie de BM a été mesurée au fil de temps jusqu'à la disparition complète du colorant.

## VI. Résultats et discussions

### VI.1. Effet de la hauteur de lit

L'adsorption du BM sur une colonne dépend largement de la hauteur du lit adsorbant, ce qui est directement proportionnelle à la quantité du matériau dans la colonne. Les courbes d'épuisements illustrées sur la figure II.8 sont relatives aux différentes hauteurs de lit utilisées.

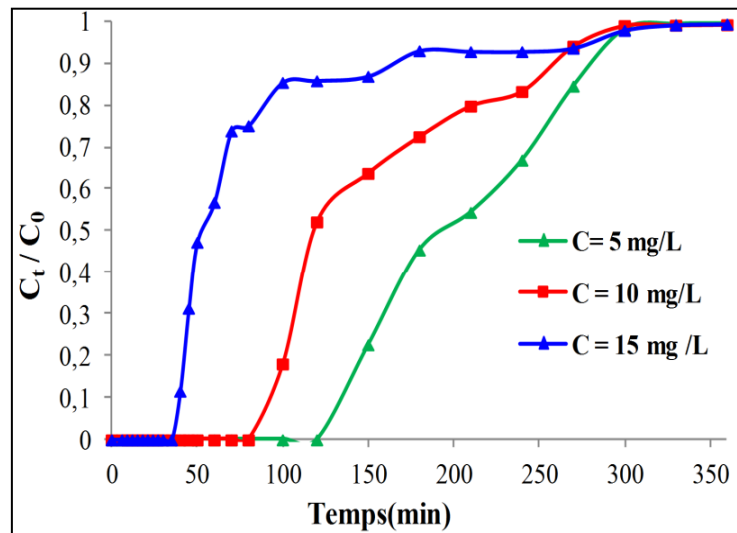


**Figure II.8.** Courbes d'épuisement : effet de la hauteur du lit sur l'adsorption du BM ( $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ )

Il est constaté qu'en augmentant la hauteur de lit, les temps de percée et de saturation sont prolongés. Ainsi, la quantité de BM adsorbé accroît nettement avec la quantité de LG à l'intérieur de la colonne. Ce résultat s'explique par l'augmentation du nombre des sites actifs sur la surface d'adsorbant (Zulfadhly *et al.*, 2001). Une tendance similaire a été observée par plusieurs auteurs : (Al-Deg *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2014, Vadivelan *et al.*, 2005, Vijayaraghavan *et al.*, 2006, Amarasinghe., 2011).

## VI.2. Effet de la concentration initiale du BM

L'effet de différentes concentrations initiales (5, 10 et 15 mg.L<sup>-1</sup>) de BM sur le processus d'adsorption à un débit de 2 mL.min<sup>-1</sup> et une hauteur du lit de 10 cm est présenté dans la figure II.9.

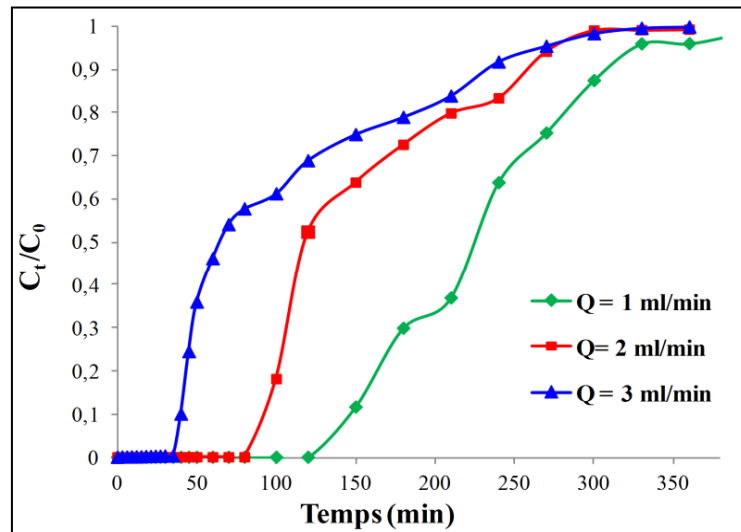


**Figure II.9:** Courbes d'épuisement : effet de la concentration initiale sur l'adsorption de BM (Z=10 cm, Q = 2 mL.min<sup>-1</sup>)

L'ensemble des courbes de percée montre que l'augmentation de la concentration de BM influe significativement sur le temps de percée et de saturation qui deviennent plus courts, cela est dû au recouvrement rapide de l'ensemble des sites d'adsorption (Han *et al.*, 2009). Donc un faible gradient de concentration conduit à un ralentissement du transport, dû au décroissement de coefficient de diffusion, ce qui va augmenter la force motrice de transfert de masse qui diminue la longueur de la zone d'adsorption (Uddin *et al.*, 2009, Ahmad *et al.*, 2010, Goel., 2005).

### VI.3. Effet du débit d'alimentation

Les courbes d'épuisement aux différents débits sont rassemblées dans la figure II.10.



**Figure II.10:** Courbes d'épuisement : effet de débit sur l'adsorption du BM ( $Z=10 \text{ cm}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ )

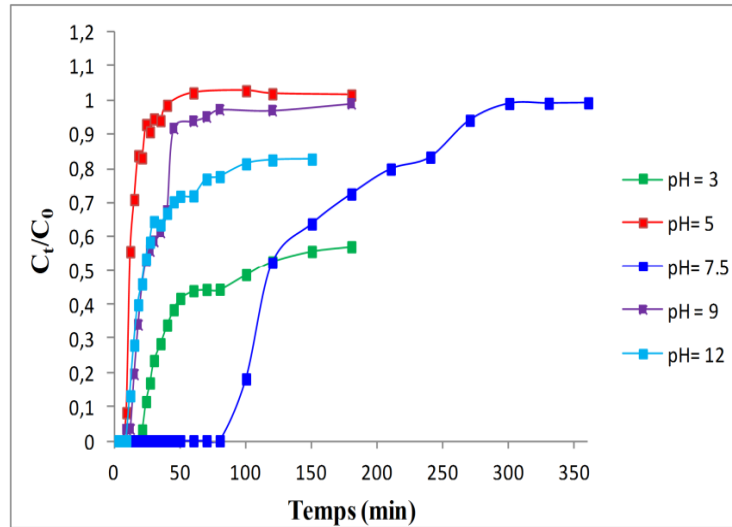
Nous constatons que la percée se produit rapidement avec un débit plus élevé. Ce dernier fait augmenter la vitesse de transfert de masse, provoquant une diminution des temps de contact:  $t_b$  et  $t_e$  (Danny *et al.*, 2000) et par conséquent, la diminution de la capacité d'adsorption (Ofomaja., 2007, Hubbe *et al.*, 2012, Danish *et al.*, 2013).

Au faible débit, l'adsorbat aura plus du temps de contact avec l'adsorbant ce qui conduit à une forte élimination de colorant (Ahmad *et Hameed.*, 2010, Taty-Costodes *et al.*, 2005, Tan *et al.*, 2008, Mondal., 2009). Des résultats similaires ont été rapportés par (Yagoub *et al.*, 2014).

### VI.4. effet du pH

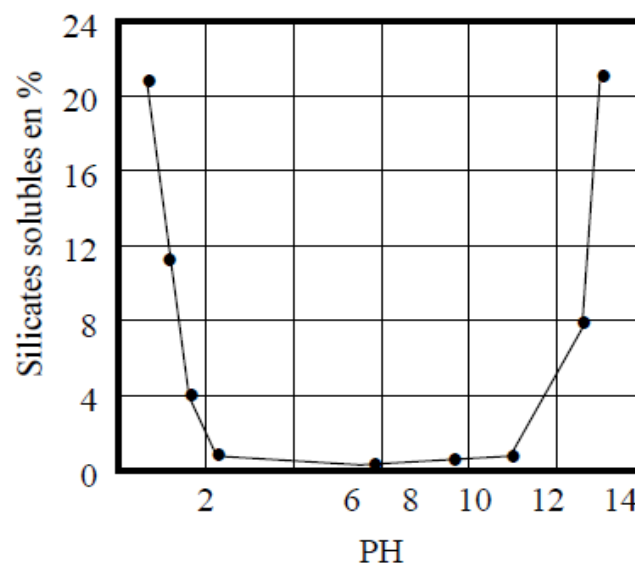
L'étude de l'influence de  $\text{pH}_{\text{initial}}$  des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption (Tavlieva *et al.*, 2013), et la quantité adsorbée ou il provoque les changements suivants : la charge de la surface, le degré d'ionisation de l'adsorbat et de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (Nandi *et al.*, 2009). Les courbes d'épuisements pour les différents  $\text{pH}_{\text{initiaux}}$  sont représentées sur la figure II.11.





**Figure II.11.** Courbes d'épuisement: effet de pH sur l'adsorption du BM ( $Z=10$  cm,  $C_0 = 10$  mg.L<sup>-1</sup>,  $Q = 2$  mL.min<sup>-1</sup>)

Il est remarqué que le pH 3 et 12 ne favorise pas l'adsorption du BM sur le LG. Notre adsorbant est constitué essentiellement de silicates et d'aluminosilicates de calcium. D'après Runzhang (Runzhang *et al.*, 1988), les milieux fortement acides et basiques provoquent la solubilisation de ces constituants (figure II.12) et donc la destruction du réseau de structure de LG ce qui se traduit par un colmatage de la colonne. D'autre part, il est évident que le pH 7.5 est le plus approprié avec un temps de percée plus élevée et donc une capacité d'adsorption du BM plus grande.



**Figure II.12:** Quantité des silicates du laitier solubles en fonction des valeurs du pH. (Runzhang *et al.*, 1988)

Nous avons aussi suivi la variation du pH au fur et à mesure de l'adsorption. La figure suivante présente les valeurs du  $\text{pH}_{\text{final}}$  en fonction de temps pour les différentes valeurs de  $\text{pH}_{\text{initial}}$  :

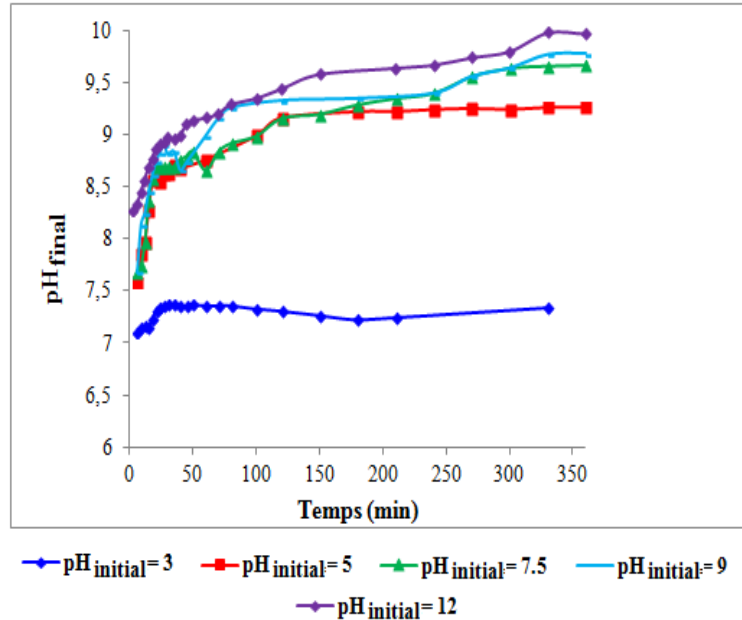
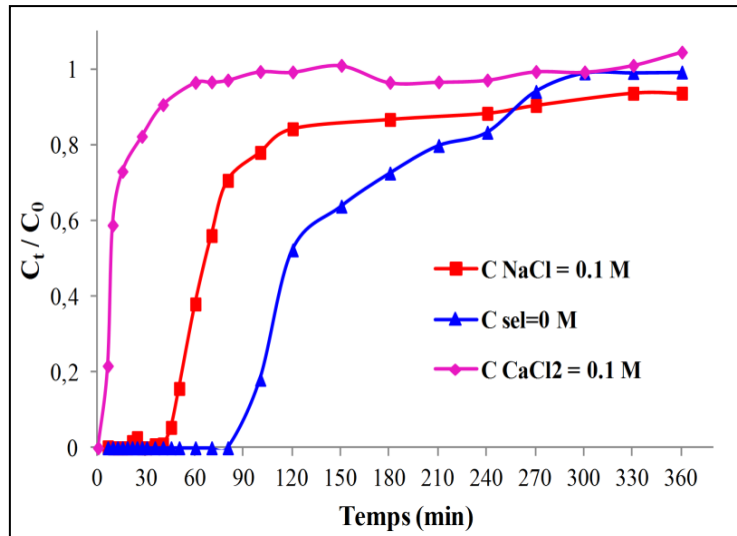


Figure II.13: Valeur de pH après adsorption du BM sur le LG

Il est remarqué qu'il y a toujours une augmentation dans la valeur de pH pendant l'adsorption du BM sur le LG. Cela est dû à la dissolution des composés basiques du LG permettant la formation de quelques hydrates.

### VI.5. Effet de la force ionique

Il est important de discuter l'effet de la force ionique (effet des sels) sur l'adsorption du BM par le LG. Habituellement, les espèces cationiques telles que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ , sont les plus couramment présents dans les eaux usées colorées (Correia *et al.*, 1994). L'étude de l'influence de la salinité sur l'adsorption du BM sur le LG a été étudiée en utilisant les sels de  $\text{NaCl}$  et  $\text{CaCl}_2$  à (0.1 M), voir la figure ci-dessous :

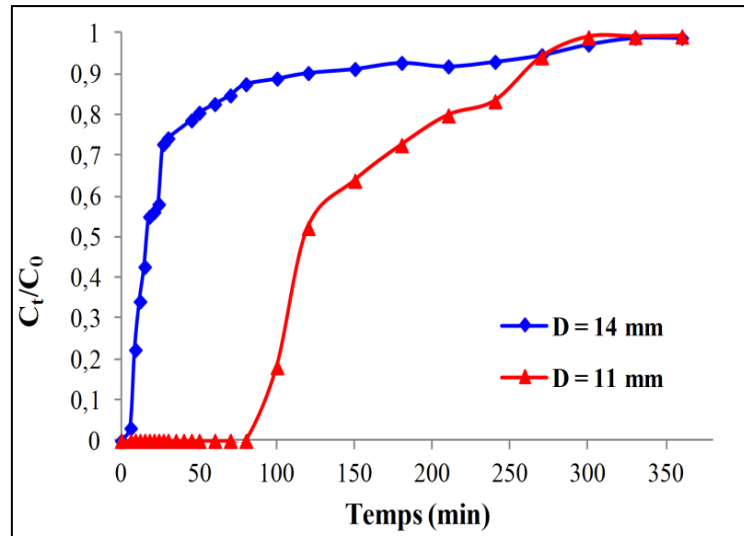


**Figure II.14:** Courbes d'épuisement: effet de la salinité sur l'adsorption du BM ( $Z=10$  cm,  $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ )

Il est remarqué que l'augmentation de la force ionique engendre un décroissement de temps de percées et de saturation et donc une diminution importante de la capacité d'adsorption. Étant donné que les sels de NaCl et CaCl<sub>2</sub> peuvent libérer en solutions les cations Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup>, ces ions entrent en compétition avec les cations BM<sup>+</sup> pour les sites actifs du LG ce qui se traduit par la diminution de la capacité d'adsorption. Ainsi, il apparaît que cette dernière a diminué de façon plus importante en présence de CaCl<sub>2</sub> que NaCl. Cela peut être attribué au rayon ionique des ions de Ca<sup>2+</sup> qui est plus petit et à son électronégativité qui est supérieure à celle des ions de Na<sup>+</sup> (Lakshmipathy *et Sarada.*, 2014, Pei-Ling *et al.*, 2012).

#### VI.6. Effet du diamètre de la colonne

L'effet de diamètre de la colonne sur le processus d'adsorption du BM a été examiné en choisissant deux diamètres internes. Cette expérience est présentée par la figure qui suit :



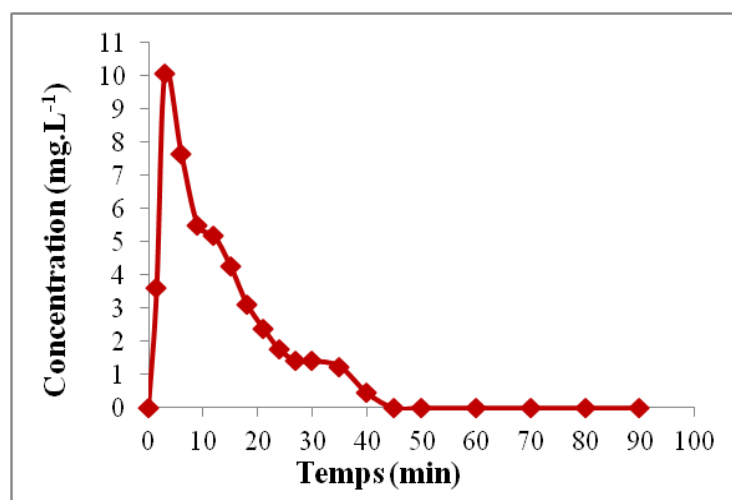
**Figure II.15 :** Courbes d'épuisement : effet du diamètre de la colonne sur l'adsorption du BM

$$(W=10 \text{ g}, C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}, Q = 2 \text{ mL.min}^{-1})$$

D'après la figure ci-dessus, on remarque que la réduction du diamètre engendre une augmentation de temps de percée de 6.62 min à 91.10 min. Ainsi, la capacité de percée ( $q_{50\%}$ ) (Voir tableau II.4) a été améliorée de 0.03 à 0.23  $\text{mg.g}^{-1}$ , ceci peut être expliqué par l'augmentation du temps de contact entre les molécules du colorant et le lit du laitier granulé, par conséquent, un processus diffusionnel amélioré (El Qada *et al.*, 2003).

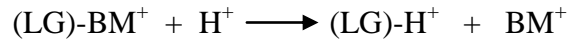
### VI.7. L'essai de la régénération

Les résultats de cette expérience ont été présentés sur la figure suivante :



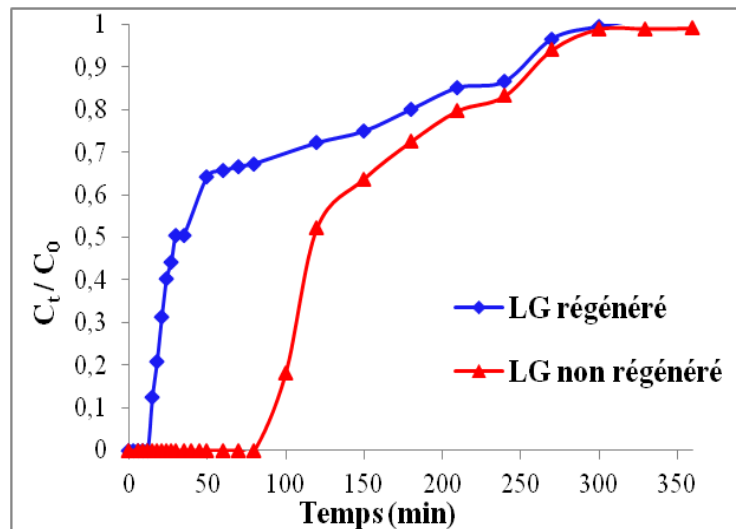
**Figure II.16 :** Essai de régénération de la colonne

Il est observé que la désorption du BM fixé sur le LG avec l'eau déminéralisée est plus rapide. En effet, pour un temps d'élution de 3min, la concentration maximale éluée de BM est atteinte  $10.06 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette valeur représente la même concentration initiale de notre adsorbat. Ces résultats révèlent qu'il s'agit d'une réaction d'échange ionique (Oscar., 2014), c'est-à-dire, il y a un échange entre les ions  $\text{H}^+$  d'éluant et ceux du  $\text{BM}^+$ . Cette réaction se traduit par l'équation suivante :



### VI.8. Etude d'adsorption après régénération

Afin de vérifier l'efficacité d'adsorption du LG régénéré, nous avons percolé de nouveau une solution de BM d'une concentration de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  en fixant le débit à  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ . La courbe de percée obtenue a été comparée avec celle du LG aux mêmes conditions opératoires ( $Z= 10 \text{ cm}$ ;  $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ ). Les courbes de percées sont présentées par la figure II.17.



**Figure II.17:** Comparaison des courbes de percées de LG brut et régénéré

Les résultats portés sur la figure montrent que l'efficacité de LG régénéré devient faible pour seulement un cycle adsorption-désorption (un temps de percée plus court  $t_b=14.30 \text{ min}$ ). ce résultats peut être expliqué par le fait que les nombre des sites actifs de LG régénéré restent encore saturés, et que l'agent désorbant (eau déminéralisée) ne permet pas la désorption totale de BM, ce qui nous incite à tester d'autres agents désorbants tels que HCl,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , NaOH afin de vérifier l'efficacité du support à long terme.

Le tableau suivant récapitule tous les paramètres étudiés avec leurs résultats obtenus lors de l'adsorption du BM sur le LG en régime dynamique.

**Tableau II.3** : Récapitulatif des résultats obtenus

Paramètres		Conditions opératoires	$t_b$ (min)	$t_e$ (min)	$q_{exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )
<b>Concentration</b> $C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	5	Z = 10 cm, Q = 2 mL.min <sup>-1</sup> , pH libre, T= 20°C	134	282.97	0.195
	10		91.17	260.21	0.236
	15		39.15	165.64	0.160
<b>Hauteur de lit</b> Z (cm)	5	$C_0=10$ mg.L <sup>-1</sup> , Q =2 mL.min <sup>-1</sup> , pH libre, T= 20°C	31.17	196.67	0.181
	10		91.17	260.21	0.236
	15		158.55	292.42	0.296
<b>Débit Q</b> (mL.min <sup>-1</sup> )	1	Z =10 cm, $C_0 =10$ mg.L <sup>-1</sup> , pH libre, T= 20°C	145.91	309.93	0.224
	2		91.17	260.21	0.236
	3		40.33	236.57	0.191
<b>pH</b>	5	Z = 10 cm, Q =2 mL.min <sup>-1</sup> , $C_0=10$ mg.L <sup>-1</sup> , T= 20°C	9.18	22.89	0.024
	7.5		91.17	260.21	0.236
	9		13.5	43.44	0.045
<b>Force ionique</b>	Pas de sel	Z = 10 cm, Q = 2 mL.min <sup>-1</sup> , $C_0=10$ mg.L <sup>-1</sup> , T= 20°C, pH libre	91.17	260.21	0.236
	NaCl		47.06	259.79	0.134
	CaCl <sub>2</sub>		2.47	39.10	0.021
<b>Diamètre de la colonne (mm)</b>	11	Z = 10 cm, Q = 2 mL.min <sup>-1</sup> , $C_0=10$ mg.L <sup>-1</sup> , pH libre, T= 20°C	91.17	260.21	0.236
	14		6.62	119.72	0.033

## VII. Conclusion

Un certain nombre de paramètres influençant sur l'adsorption du BM en phase aqueuse par le LG a été réalisé en colonne (dynamique). Sur la base des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude nous pouvons conclure que:

- ✓ L'adsorption en régime dynamique du BM dépend de tous les paramètres. Ces derniers influent sur les temps de percée  $t_b$  et de saturation  $t_e$  des courbes obtenues.
- ✓ Le pH approprié pour l'adsorption du BM sur le LG est de 7.5.
- ✓ La capacité de percée d'adsorption des ions du BM augmente avec la hauteur de lit, et diminue avec la concentration initiale et le débit.
- ✓ L'augmentation de la force ionique influe sur le processus d'adsorption en diminuant la quantité adsorbée de BM.
- ✓ Le diamètre de la colonne contribue aussi à une variation dans la capacité d'adsorption.
- ✓ La capacité maximale d'adsorption du LG a été calculée à 50% de percée, à pour une concentration initiale du BM  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , à une hauteur de lit de 15 cm avec un débit de  $2 \text{ mL.min}^{-1}$  et à un pH de 7.5.

Le pouvoir d'adsorption du LG nous incite à étudier les interactions mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat.

# Chapitre III

Modélisation des résultats



## I. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous avons essayé d'appliquer cinq modèles mathématiques dont ceux de Bohart-Adams, Wolborska, BDST, Thomas et Yoon-Nelson, aux résultats expérimentaux pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et estimer quelques coefficients cinétiques afin de choisir le modèle qui décrit mieux le processus d'adsorption.

## II. Modélisation d'adsorption en mode dynamique

### II.1. Modèle de Bohart -Adams

La forme linéaire de ce modèle est la suivante : (Bohart *et* Adams., 1920)

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{AB}C_0(t) - \frac{K_{AB}N_0Z}{F} \quad (9)$$

Les paramètres  $N_0$  et  $K_{BA}$  ont été déterminés à partir de la dépendance linéaire  $\ln(C_t/C_0) = f(t)$  à différentes conditions « voir figure II.18 ». Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.4.

Nous constatons que l'ensemble des valeurs de  $R^2$  sont supérieures à 0.89, cela révèle la validité du modèle pour la prédiction des résultats expérimentaux (Kanadasan *et al.* 2010).

**Tableau II.4 :** Paramètres du modèle de Bohart-Adams aux différentes conditions

Paramètres		Conditions opératoires	$k_{BA}$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) ×10 <sup>3</sup>	$N_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$R^2$
(a) Concentration $C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	5	Z = 10 cm, Q = 2 mL.min <sup>-1</sup> , pH libre, T= 20°C	2.94	259.5	0.895
	10		5.91	274.68	0.986
	15		1.76	294.4	0.646
(b) Hauteur de lit Z (cm)	5	C <sub>0</sub> = 10 mg.L <sup>-1</sup> , Q = 2 mL.min <sup>-1</sup> , pH libre, T= 20°C	131.2	212.8	0.938
	10		5.91	274.68	0.986
	15		0.85	430.5	0.999
(c) Débit Q	1	Z = 10 cm, C <sub>0</sub> = 2 mg.L <sup>-1</sup> , pH libre,	1.77	558.3	0.936
	2		5.91	274.68	0.986

(mL.min <sup>-1</sup> )	3	T= 20°C	12.68	215.9	0.768
(d) pH	5	Z = 10 cm, Q = 2	35.93	32.18	0.833
	7.5	mL.min <sup>-1</sup> , C <sub>0</sub> =10 mg.L <sup>-1</sup> ,	5.91	274.68	0.986
	9	T= 20°C	21.01	53.30	0.807
(e) Force ionique	Pas de sel	Z = 10 cm, Q = 2	5.91	274.68	0.986
	NaCl	mL.min <sup>-1</sup> , C <sub>0</sub> =10 mg.L <sup>-1</sup> ,	8.9	156.96	0.900
	CaCl <sub>2</sub>	T= 20°C, pH libre	21.89	25.33	0.916
(f) Φ <sub>Colonne</sub> (mm)	11	Z = 10 cm, Q = 2	5.91	274.68	0.986
	14	mL.min <sup>-1</sup> , C <sub>0</sub> =10 mg.L <sup>-1</sup> , pH libre, T= 20°C	9.75	50.50	0.976

## II.2. Modèle de Wolborska :

La forme linéaire de ce modèle est présentée par l'équation suivante : (Wolborska, 1989)

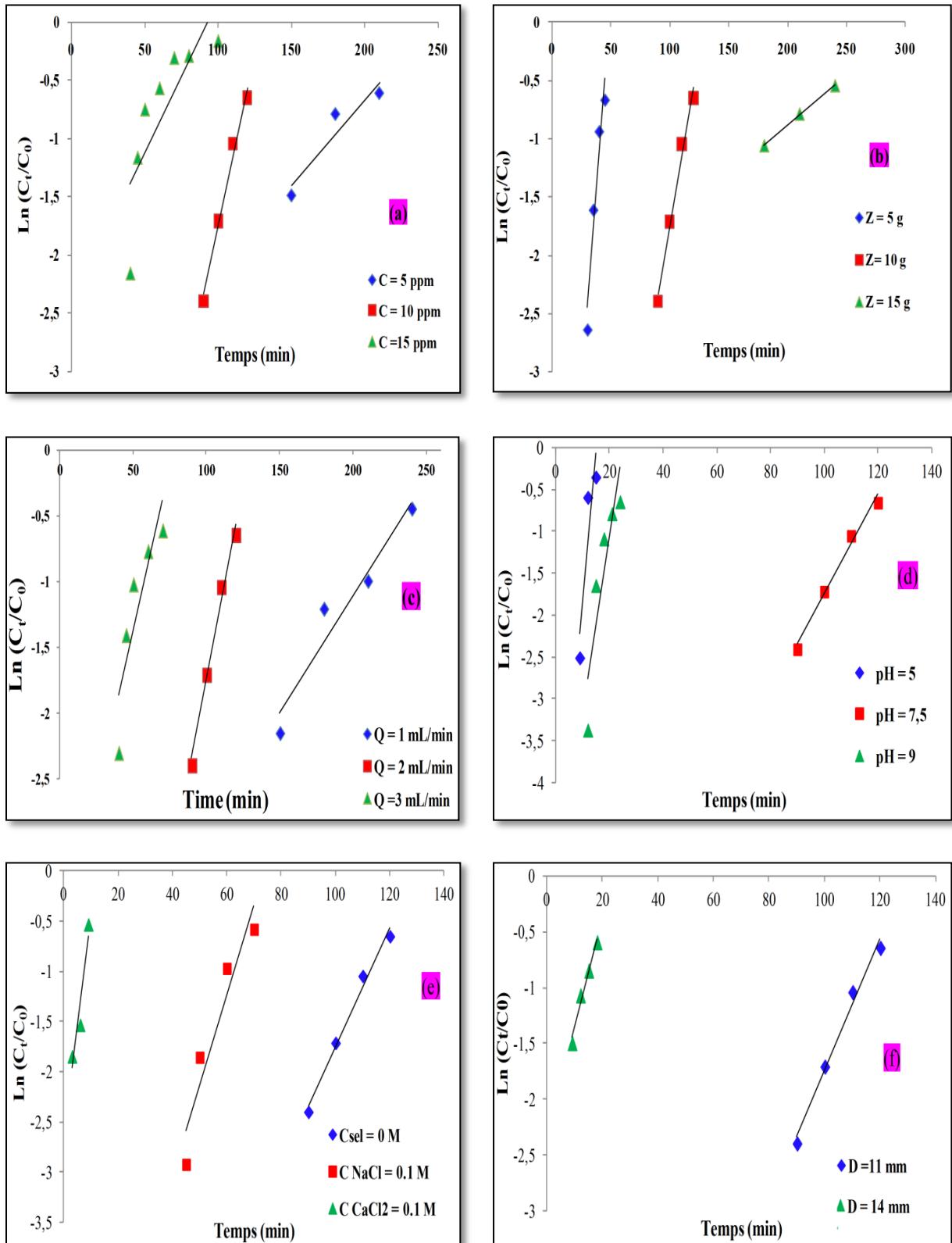
$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \frac{\beta_a C_0}{N_0} (t) - \frac{\beta_a Z}{F} \quad (10)$$

À partir de la dépendance linéaire  $\ln(C_t/C_0) = f(t)$  à différentes conditions « voir figure II.18 », les paramètres  $\beta_a$  et  $N_0$  peuvent être calculés. L'expression du modèle de Wolborska est équivalente à celle de Bohart-Adams si, le coefficient  $k_{BA}$  est égale à  $(\beta_a/N_0)$ . Alors, le tracé de  $\ln(C_t/C_0) = f(t)$  permettrait également de donner des informations sur ce modèle (Treybal., 1980). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II. 5.

Il a été observé que les prédictions du modèle sont très convenables avec les données expérimentales en présentant une relation linéaire jusqu'à 50% de percée pour toutes les courbes de percée ( $R^2 > 0.89$ ). Cependant les prédictions de modèle de Bohart-Adams et Wolborska pour la valeur de  $N_0$  sont bien adaptés. Bien que ces modèles fournissent une approche simple et complète à l'exécution et l'évaluation des tests d'adsorption en colonne, leurs validités sont limitées par l'intervalle des conditions utilisées.

Tableau II.5 : Paramètres du modèle de Wolborska aux différentes conditions

Paramètres		Conditions opératoires	$\beta_a$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$N_o$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$R^2$
(a) Concentration $C_0$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	5	$Z = 10 \text{ cm}$ , $Q = 2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , pH libre, $T = 20^\circ\text{C}$	0.76	259.51	0.895
	10		1.62	274.68	0.986
	15		0.51	294.49	0.646
(b) Hauteur de lit $Z$ (cm)	5	$C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $Q = 2$ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , pH libre, $T = 20^\circ\text{C}$	2.70	206.35	0.938
	10		1.62	274.68	0.986
	15		0.36	430.53	0.999
(c) Débit $Q$ ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	1	$Z = 10 \text{ cm}$ , $C_0 = 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH libre, $T = 20^\circ\text{C}$	0.98	558.36	0.936
	2		1.62	274.68	0.986
	3		1.82	143.97	0.768
(d) pH	5	$Z = 10 \text{ cm}$ , $Q = 2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $T = 20^\circ\text{C}$	1.15	32.18	0.833
	7.5		1.62	274.68	0.986
	9		1.12	53.30	0.807
(e) Force ionique	Pas de sel	$Z = 10 \text{ cm}$ , $Q = 2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , pH libre	1.62	274.68	0.986
	NaCl		1.39	156.96	0.900
	CaCl <sub>2</sub>		0.55	25.33	0.916
(f) $\Phi_{\text{Colonne}}$ (mm)	11	$Z = 10 \text{ cm}$ , $Q = 2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH libre, $T =$ $20^\circ\text{C}$	1.62	274.68	0.986
	14		0.49	50.50	0.976



**Figure II.18:** Régression Linéaire du modèle de *Bohart-Adams et Wolborska* dans les différentes conditions (a) : effet de la hauteur de lit, (b) : effet de concentration, (c) : effet de débit d'alimentation, (d) : effet de pH, (e) : effet de la force ionique, (f) : effet de diamètre de la colonne

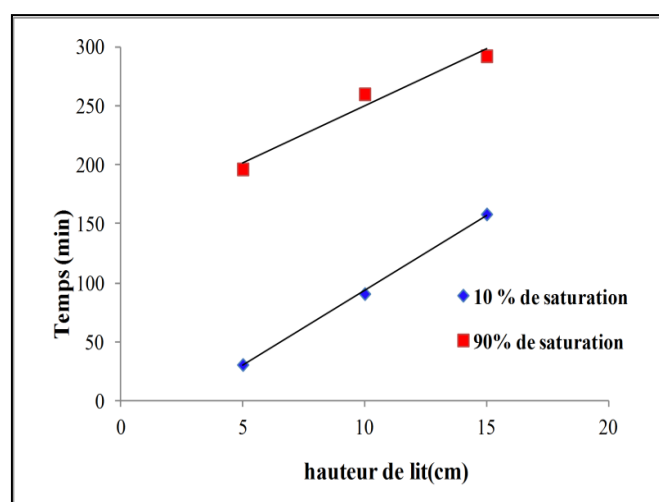
### II.3. Modèle de BDST :

La forme linéaire de ce modèle nous a permis de suivre la variation des temps de percée et de saturation en fonction de la hauteur de lit « voir figure II.19 ». Nous obtenons deux droites qui sont de la forme  $y = ax + b$ , en accord avec l'équation de Hutchins où les valeurs de  $N'_0$  et  $K_a$  de cette dernière peuvent être déterminées. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.6.

**Tableau II.6:** Paramètres du modèle de BDST pour différentes hauteurs de lit avec ( $C = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ )

$C_t/C_0$	$K_a \text{ (L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$N'_0 \text{ (mg.L}^{-1})$	$R^2$
10 %	-0.0065	269.24	0.998
90 %	-0.0014	209.88	0.965

On peut en déduire qu'à différents rapports  $C_t / C_0$ , les valeurs du coefficient de corrélation sont élevées, ce qui montre que ce modèle décrit parfaitement les résultats expérimentaux. Les constantes obtenues à partir de ce modèle pourraient être utilisés à l'extension du processus d'une colonne à lit fixe (Han *et al.*, 2007). Par conséquent, d'après les hypothèses de ce modèle, on peut constater que ce dernier fonctionne bien et fournit des équations de modélisation utiles lors des changements dans les paramètres du système (Padmesh *et al.*, 2006).



**Figure II.19 :** Régression linéaire du modèle BDST à différents points de percée (10% et 90%) aux conditions fixes ( $C_0=10 \text{ mg. L}^{-1}$  and  $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ )

#### II.4. Modèle de Thomas :

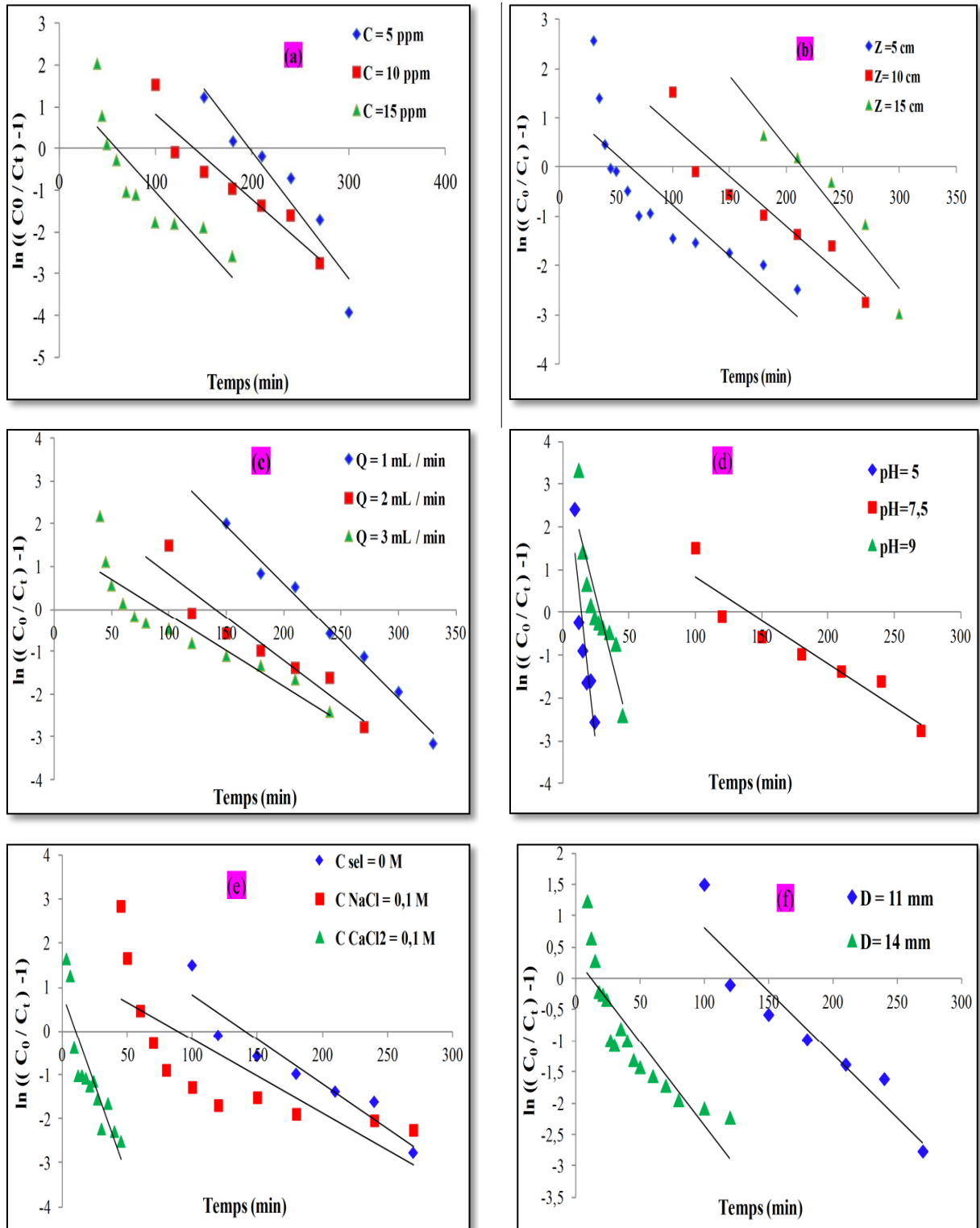
La forme linéaire de ce modèle est exprimée par : (Thomas., 1944)

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{TH} q W}{Q} - K_{TH} C_0 t \quad (11)$$

La capacité maximale d'adsorption ( $q_{calculée}$ ) et la constante cinétique ( $K_{TH}$ ) sont déterminées à partir de la régression linéaire de  $\ln [(C_t / C_0)-1] = f(t)$  à différentes conditions « figure II.20 ». Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.7. Nous pouvons déduire que tous les paramètres étudiés influent sur la constante de vitesse ( $K_{TH}$ ) et la capacité d'adsorption ( $q_{calculée}$ ). Notons aussi que les valeurs de  $q_{exp}$  et  $q_{calculée}$  sont assez proches pour une condition opératoire. En outre, la plupart des valeurs de  $R^2$  sont supérieures à 0.89 ce qui montre que le modèle de Thomas est représentatif pour notre système (Kanadasan *et al.*, 2010). Par conséquent, l'isotherme de Langmuir s'applique pour expliquer l'adsorption de BM par le LG dans une colonne dynamique (Rao *et Viraraghavan.*, 2002). On pourrait également en conclure que ce modèle est adapté pour les procédés d'adsorption où les diffusions externes et internes ne sont pas les facteurs limitant ce qui a été rapporté précédemment (Aksu *et Gonen.*, 2004).

Tableau II.7: Paramètres du modèle de Thomas à différentes conditions

Paramètres		Conditions opératoires	$K_{TH}$ ( $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ) $\times 10^2$	$q_{cal}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$
(a) Concentration $C_0$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	5	$Z = 10$ cm, $Q = 2$ $mL \cdot min^{-1}$ , pH libre, $T = 20^\circ C$	0.60	0.199	0.195	0.909
	10		0.20	0.280	0.236	0.898
	15		0.17	0.181	0.160	0.746
(b) Hauteur de lit $Z$ (cm)	5	$C_0 = 10$ $mg \cdot L^{-1}$ , $Q =$ $2$ $mL \cdot min^{-1}$ , pH libre, $T = 20^\circ C$	0.20	0.248	0.181	0.714
	10		0.20	0.280	0.236	0.898
	15		0.28	0.285	0.296	0.905
(c) Débit $Q$ ( $mL \cdot min^{-1}$ )	1	$Z = 10$ cm, $C_0 = 10$ $mg \cdot L^{-1}$ , pH libre, $T =$ $20^\circ C$	0.27	0.223	0.224	0.986
	2		0.20	0.280	0.236	0.898
	3		0.16	0.274	0.191	0.830
(d) pH	5	$Z = 10$ cm, $Q = 2$ $mL \cdot min^{-1}$ , $C_0 = 10$ $mg \cdot L^{-1}$ , $T =$ $20^\circ C$	2.83	0.027	0.024	0.836
	7.5		0.20	0.280	0.236	0.898
	9		1.23	0.055	0.045	0.802
(e) Force ionique	Pas de sel	$Z = 10$ cm, $Q = 2$ $mL \cdot min^{-1}$ , $C_0 = 10$ $mg \cdot L^{-1}$ , $T =$ $20^\circ C$ , pH libre	0.20	0.280	0.236	0.898
	NaCl		0.167	0.175	0.134	0.608
	CaCl <sub>2</sub>		0.837	0.020	0.021	0.770
(f) $\Phi_{Colonne}$ (mm)	11	$W = 10$ g, $Q = 2$ $mL \cdot min^{-1}$ , $C_0 = 10$ $mg \cdot L^{-1}$ , pH libre, $T = 20^\circ C$	0.20	0.280	0.236	0.898
	14		0.268	0.024	0.033	0.772



**Figure II.20** : Régression linéaire du modèle de Thomas dans les différentes conditions (a) : effet de la hauteur de lit, (b) : effet de concentration, (c) : effet de débit d'alimentation, (d) : effet de pH, (e) : effet de la force ionique, (f) : effet de diamètre de la colonne



### II.5. Modèle de Yoon- Nelson :

La linéarisation de l'équation de ce modèle est présentée par la relation suivante :

$$\ln \left[ \frac{C_t}{C_0 - C_t} \right] = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (12)$$

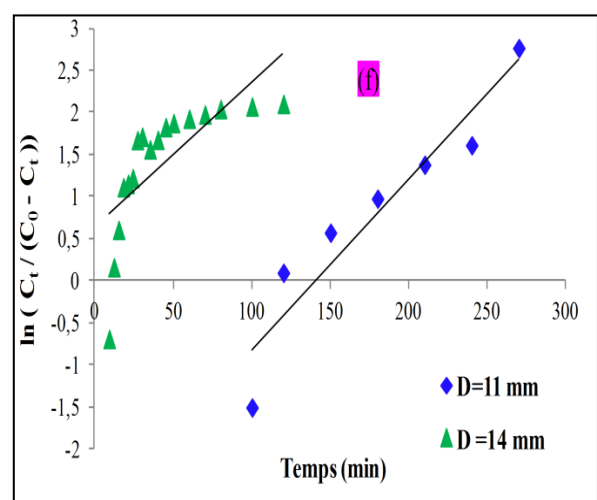
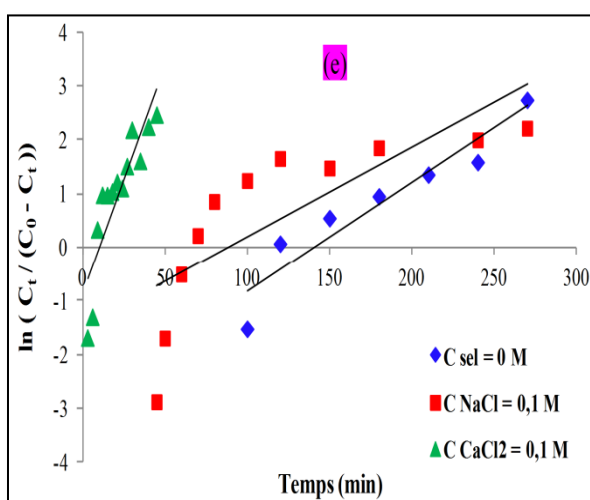
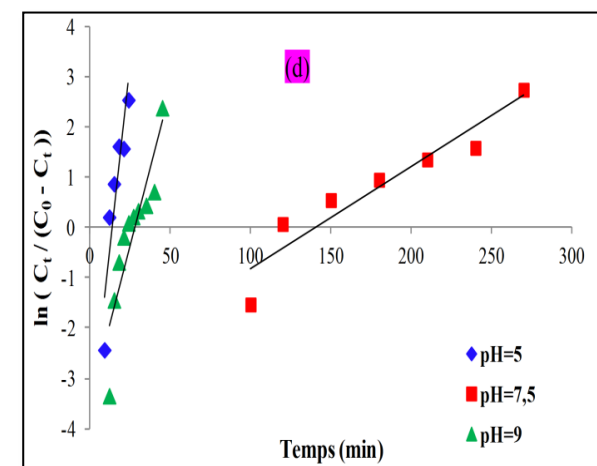
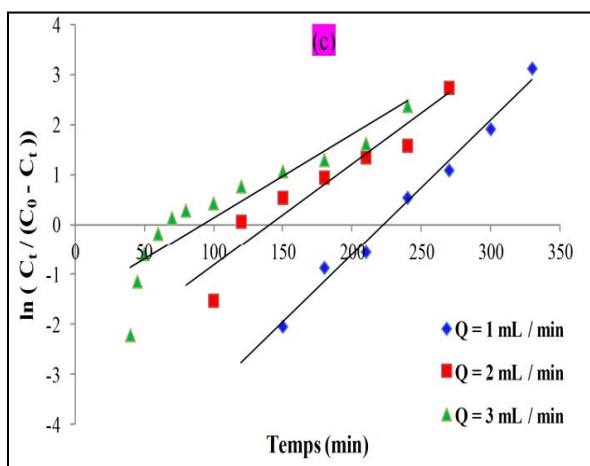
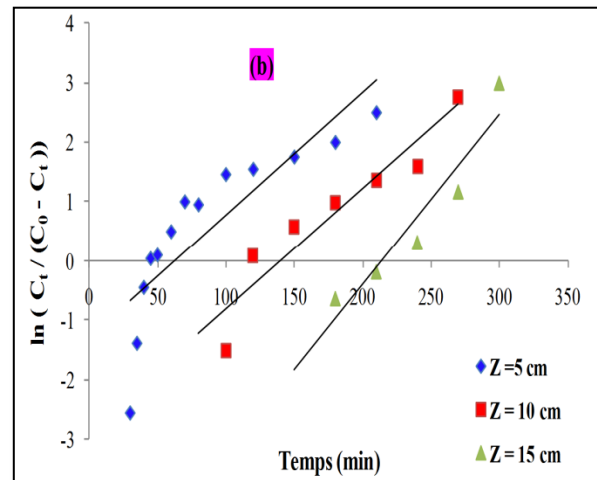
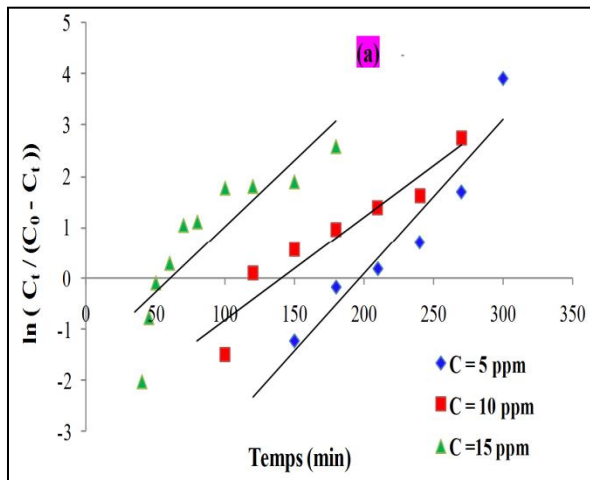
Les paramètres  $\tau$  et  $K_{YN}$  peuvent être calculés à partir de la dépendance linéaire  $\ln[C_t/(C_0-C_t)] = f(t)$  « voir figure II.21 ». Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.8.

**Tableau II.8 :** Paramètres du modèle de Yoon- Nelson à différentes conditions

Paramètres		Conditions opératoires	$K_{YN}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $\times 10^2$	$\tau_{\text{cal}}$ (min)	$\tau_{\text{exp}}$ (min)	$R^2$
(a) Concentration $C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	5	$Z = 10 \text{ cm}$ , $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ , pH libre, $T = 20^\circ\text{C}$	3.04	196.8	195.4	0.909
	10		2.03	140	118.3	0.898
	15		2.58	60.3	53.3	0.746
(b) Hauteur de lit $Z$ (cm)	5	$C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ , pH libre, $T = 20^\circ\text{C}$	2.06	62.1	45.3	0.714
	10		2.03	140	118.3	0.898
	15		2.87	214.4	222.3	0.905
(c) Débit $Q$ ( $\text{mL.min}^{-1}$ )	1	$Z = 10 \text{ cm}$ , $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH libre, $T = 20^\circ\text{C}$	2.71	222.3	224.2	0.986
	2		2.03	140	118.3	0.898
	3		1.68	91.6	63.9	0.830
(d) pH	5	$Z = 10 \text{ cm}$ , $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ , $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , $T = 20^\circ\text{C}$	28.3	13.85	13.05	0.836
	7.5		2.03	140	118.3	0.898
	9		12.34	27.73	24.22	0.802
(e) Force ionique	Pas de sel	$Z = 10 \text{ cm}$ , $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ , $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , pH libre	2.03	140	118.3	0.898
	NaCl		1.67	87.72	66.77	0.608
	CaCl <sub>2</sub>		8.37	10.5	9.66	0.770
(f) $\Phi_{\text{Colonne}}$ (mm)	11	$Z = 10 \text{ cm}$ , $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ , $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH libre, $T = 20^\circ\text{C}$	2.03	140	118.3	0.898
	14		1.71	37.65	19.10	0.515

Nous remarquons que pour une condition opératoire, les valeurs de  $\tau$  calculés sont comparables aux valeurs de  $\tau$  expérimentales. La majorité des valeurs de  $R^2$  sont supérieures à

0.89. Ces constatations nous ont permis alors de dire que le modèle de Yoon-Nelson peut être utilisé pour décrire l'ensemble des courbes de percées.



**Figure II.21:** Régression Linéaire du modèle de Yoon- Nelson dans les différentes conditions  
 (a) : effet de la hauteur de lit, (b) : effet de concentration, (c) : effet de débit d'alimentation,  
 (d) : effet de pH, (e) : effet de la force ionique, (f) : effet de diamètre de la colonne

### III. Validité des modèles

Afin de déterminer la validité des modèles, il existe différentes formes d'erreurs (Tabatabaee *et al.*, 2011, Foo *et Hameed.*, 2012, Papita *et Rahul.*, 2012), qui indiquent l'adéquation entre les valeurs de capacité d'adsorption expérimentale et calculée. Par conséquent, la conformité d'un modèle est meilleure quand le coefficient de corrélation est plus élevé tel que rapporté par (Mathialagan *et Viraraghavan.*, 2002), et lorsque la faible valeur d'erreur comme indiqué par (Tan *et al.*, 2007) et en bon accord entre les résultats expérimentaux et calculés ( $q_{e.exp}$  et  $q_{e.cal}$ ).

Dans le cadre de ce travail, nous avons effectué l'analyse des données expérimentales à l'aide de la formule mathématique de l'erreur SS relative (Han *et al.*, 2009) :

$$SS = \frac{\sum \left[ \left( \frac{C_t}{C_0} \right)_c - \left( \frac{C_t}{C_0} \right)_e \right]^2}{N}$$

Où  $\left( \frac{C_t}{C_0} \right)_c$ ,  $\left( \frac{C_t}{C_0} \right)_e$  sont les rapports des concentrations de BM respectivement calculés et expérimentales.

N est le nombre des points expérimentaux.

Le tableau suivant rassemble les valeurs d'erreurs dans les différentes conditions.

Tableau II.9 : Valeurs d'erreurs SS des différents modèles à différentes conditions

Paramètres	Modèle	Bohart-Adams	Wolborska	Thomas	Yoon-Nelson
Concentration $C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	5	0.0084	0.0085	0.0046	0.0051
	10	0.0013	0.0016	0.0120	0.0118
	15	0.0346	0.0340	0.0147	0.0238
Hauteur de lit $Z$ (cm)	5	0.0387	0.0044	0.0165	0.0161
	10	0.0013	0.0016	0.0120	0.0118
	15	0.0180	0.0188	0.0038	5.515
Débit $Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	1	0.0024	0.0025	0.0010	0.0010
	2	0.0013	0.0016	0.0120	0.0118
	3	0.1358	0.1389	0.0084	0.0082
pH	5	0.0364	0.0362	0.0104	0.0115
	7.5	0.0013	0.0016	0.0120	0.0118
	9	0.0177	0.0177	0.0097	0.0231
Force ionique	Pas de sel	0.0013	0.0016	0.0120	0.0118
	NaCl	0.0074	0.0074	0.0268	0.0234
	CaCl <sub>2</sub>	0.0024	0.0024	0.0165	0.0120
$\Phi_{\text{Colonne}}$ (mm)	11	0.0013	0.0016	0.0120	0.0118
	14	0.0002	0.0002	0.0089	0.0082

D'après le tableau on remarque que les valeurs d'erreur SS pour les modèles de Bohart – Adams et Wolborska se situent entre (0.0002- 0.1389), tandis que celles de Thomas et Yoon-Nelson sont inférieures à 0.0268 et 0.0238 respectivement.

#### IV. Comparaison des modèles

La comparaison entre les modèles appliqués aux conditions opératoires optimales est présentée dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II.10** : comparaison des modèles

paramètre Modèle	Z (cm)	C (mg.g <sup>-1</sup> )	Q (mL.min <sup>-1</sup> )	pH	C <sub>sel</sub>	Φ <sub>Col</sub> (mm)	R <sup>2</sup>	SS
<b>Bohart-Adams</b>	10	10	2	7.5	0	11	0.986	0.0013
<b>Wolborska</b>	10	10	2	7.5	0	11	0.986	0.0016
<b>Thomas</b>	10	10	2	7.5	0	11	0.905	0.0120
<b>Yoon- Nelson</b>	10	10	2	7.5	0	11	0.905	0.0118

Selon les valeurs de R<sup>2</sup> et SS obtenues, nous constatons que le modèle Bohart-Adams est celui qui décrit mieux la partie initiale de la courbe de percée avec une grande valeur du coefficient de corrélation et une faible valeur d'erreur, tandis que l'ensemble de la courbe a été bien ajusté par le modèle de Yoon-Nelson.

#### V. Comparaison avec d'autres supports utilisés (déchets de différentes origines)

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour la valorisation des matériaux naturels abondants, des sous-produits ou de déchets de l'industrie. Dans la littérature, on trouve un certain nombre d'application de ces matériaux dans le traitement des eaux. Le tableau II.11 résume les résultats de quelques travaux effectués sur l'adsorption en mode dynamique et statique du Bleu de Méthylène sur des déchets de différentes origines utilisés à l'état brut ou traités physico-chimiquement.

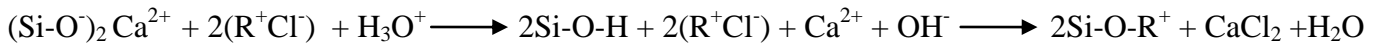
Tableau II.11: Capacités d'adsorption du BM sur différents déchets de différentes origines

Adsorbant (différent déchets)	Capacité d'adsorption $q_{exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )		Reference bibliographique
	Mode dynamique	Mode statique	
Laitier granulé	0.236	-	Cette étude
Boue de chrome	-	0.51	(Lee <i>et al.</i> , 1996)
Charbon actif préparé à partir d'un déchet	6.20	-	(Ozdemir., 2013)
Cendres voloantes	-	1.10	(Woolard <i>et al.</i> , 2002)
Palm oil mill effluent waste activated sludge	20.16	-	(Kanadasan <i>et al.</i> , 2010)
Acid modified local clay beads	29.04	-	(Auta <i>et Hameed.</i> , 2013)
Cendres voloantes	-	4.47	(Wang <i>et al.</i> , 2005)
Noix de coco	50.75	-	(Hasfalina <i>et al.</i> , 2015)
Boue rouge	-	2.49	(Wang <i>et al.</i> , 2005)

## VI. Proposition d'un mécanisme de fixation du BM sur la surface de LG

Les résultats obtenus en régime dynamique sont très importants et sont directement associés avec le mécanisme de processus qui se déroule dans la colonne. Compte tenu de la nature de laitier il est difficile de déterminer quelle espèce de surface (AlOH, AlO<sup>-</sup>, SiOH, SiO<sup>-</sup>) est responsable de l'enlèvement du BM. Étant donné que le laitier contient plus de Si que d'Al, les sites de surface de la silice devraient être prédominants. Ils sont occupés par le calcium et quand le LG mis en solution aqueuse les processus d'hydrolyse et d'échange d'ions commencent à la fois (Dimitrova., 2002). À notre avis, le processus d'élimination dépend de la possibilité de libérer les ions calcium et de les remplacer par les ions de BM. Donc le mécanisme de l'élimination de BM sur le LG est *l'échange d'ion*. Les interactions qui se déroulent sont présentées ci-dessous :

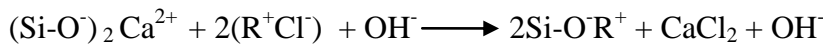
- *En milieu acide*



- *En milieu neutre*



- *En milieu basique*



## VII. Conclusion

L'exploitation des cinq modèles d'adsorption en régime dynamique a permis de conclure que les modèles de Bohart-Adams et Wolborska décrivent parfaitement la partie initiale de la courbe de percée avec un coefficient de corrélation élevé et une faible valeur d'erreur, tandis que le modèle de BDST a été utilisé pour prédire la relation entre le temps de service et la hauteur du lit pour deux (02) points de fonctionnement (10 % et 90 %), ce qui est essentiel dans la conception de processus de la colonne. Les données expérimentales ont été bien ajustées à ce modèle dont les valeurs des  $R^2$  sont supérieures à 0.97 et les modèles de Thomas et Yoon-Nelson sont appliqués en général pour simuler l'ensemble de la courbe de percée. La comparaison de ces derniers, montre une description du processus d'adsorption pour un lit fixe de façon similaire ( $R^2 = 0.9$ ) avec une valeur d'erreur  $SS$  faible, On pourrait également conclure que ce dernier est adapté pour les procédés d'adsorption où les diffusions externes et internes ne sont pas les facteurs limitant ce qui a également été rapporté précédemment (Aksu et Gonen., 2004).

-Le mécanisme d'adsorption des ions du BM sur le laitier granulé peut être favorisé par un échange ionique.

-Pour une meilleure adsorption du colorant, les conditions **optimales** déterminées sont : ( $Z_{\text{hauteur}} = 10 \text{ cm}$ ,  $C_{\text{concentration initiale}} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $Q_{\text{débit}} = 2 \text{ mL.min}^{-1}$  et  $\text{pH} = 7.5$ , diamètre de colonne : 11mm et absence des sels).

# Références bibliographiques



**-A-**

**Ader. R.** Psychoneuroimmunology. Academic Press, New York, pp 321, 1981.

**Ahmad. A. A** et Hameed. B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*. 175, 298–303, 2010.

**Aïtcin. P. C.** Les propriétés minéralogiques des sables de laitiers de haut fourneau de fonte Thomas et leur utilisation dans les mortiers en bétons. *Revue des matériaux de construction*. 185-94, 1968.

**Aksu. Z et Gonen. F.** Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*. 39, 599–613, 2004.

**Al-Degs. Y. S,** Khraisheh. M. A. M, Allen. S. J et Ahmad, M. N. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 165, 944–949, 2009.

**Amarasinghe. B. M. W. P. K.** Lead and cadmium removal from aqueous medium using coir pith as adsorbent: Batch and fixed bed column studies. *Journal of Tropical Forestry and Environment*. 1: 1, 36-47. 2011.

**Auta. M et Hameed. B. H.** Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19, 1153–1161, 2013.

**-B-**

**Binette. M. J.** Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates Lamellaires. Thèse de doctorat, université d'Ottawa, 1999.

**Bohart. G. S, Adams. E. Q.** Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine. *Journal of the American Chemical Society*. 42, 523–544, 1920.

**Boualla. N,** Saad. F. H, Hadj Hassan. B, Derrich. Z. et Benzian. Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. ScienceLib Editions, 2012.

**Brindley. G. W et Brown.G.** Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5.Mineralogical Society, London, 1980.

**Brunaure. S,** Emmet. P. H et Teller. E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society.* 60, 309–319, 1938.

-C-

**Cenens. J et Schoonheydt. R. A.** Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, lapnite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals.* 36, 214-224, 1988

**Correia. V. M,** Stephenson. T, Judd. S. J. Characterisation of textile wastewaters—a review. *Environmental Technology.* 15, 917– 927, 1994.

-D-

**Danny. C. K. Ko,** John. F. Porter, Gordon McKay. Optimized correlations for the fix-bed adsorption of metal ions on bone char, *Chemical Engineering Science.* 55, 5819-5829, 2000.

**Danish. M,** Hashim. R, Ibrahim. M. M. N, and Sulaiman. O. Characterization of physically activated Acacia mangium wood-based carbon for the removal of methyl orange dye. *BioResources.* 8: 3, 4323-4339, 2013.

**Dimitrova. S. V.** Use of granular slag columns for lead removal *Water Research.* 36, 4001–4008, 2002.

**Dutta. K,** Mukhopadhyaya. S, Bhattacharjee. S, Chaudhuri. B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials.* B 84, 57– 71, 2001 .

-E-

**El Qada. E. N,** Abdelghany. E. A, Magdy. Y. H. Utilization of activated carbon for the removal of basic dyes in fixed-bed microcolumn. *International Journal of Energy and Environment.* 4 :5, 815-824, 2013.

**-F-**

**Filali. N.** Utilisation des composés naturels (phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds. Université d'Annaba. Thèse de doctorat, 2015.

**Foo. K. Y et Hameed. B. H.** Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular activated carbon prepared by microwave heating. *Chemical Engineering Journal*. 203, 81–87, 2012.

**-G-**

**Guinier. A.** Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris, p 740, 1964.

**Goel. J, K.** Kadirvelu, C. Rajagopal, V. K. Garg. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*. 25, 211–220, 2005.

**-H-**

**Han. R. P,** Wang. Y. F, Yu. W. H, Zou. W. H, Shi. H et Liu. H. M. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 141, (3), 713-718, 2007.

**Han. R. P,** Wang. Y, Zhao. X, Wang. Y. F, Xie. F. L, Cheng. J. M et Tang. M. S. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*. 245, 284–297, 2009.

**Hasfalina. C. B. M,** Christopher. O. A et Chin. X. J. Coconut Husk Adsorbent For the Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater. *BioResources*. 10: 2, 2859-2872, 2015.

**Huang. F,** Chen. L, Wang. H, Yan. Z. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*. 162, 250–256, 2010.

**Hubbe. M. A,** Beck. K. R, O'Neal. W. G, and Sharma. Y. C. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 2. Dyes. *BioResources*. 7: 2, 2592-2687, 2012.

**-K-**

**Kanadasan. G**, Mashitah. M. D et Vadivelu. V. M. Fixed bed adsorption of methylene blue by using palm oil mill effluent waste activated sludge. In: 3rd ISWA Asia Pacific Young Water Professional Conference 2010 Achieving Sustainable Development in the New Era, Singapore, 2010.

**-L-**

**Lakshmipathy. R et Sarada. N. C.** Adsorptive removal of basic cationic dyes from aqueous solution by chemically protonated watermelon (*Citrullus lanatus*) rind biomass. *Desalination and Water Treatment*. 52, 6175–6184, 2014.

**Lea. F. M.** The Chemistry of Cement and Concrete. 3<sup>rd</sup> edition. Chemical Publishing Co., New York. 454- 489, 1971.

**Lee. C. K**, Low. K. S, Chow. S. W. Chrome sludge as an adsorbent for colour removal. *Environmental Technology*. 17: 9, 1023–1028, 1996.

**-M-**

**Mathialagan. T et Viraraghavan. T.** Adsorption of cadmium from aqueous solution by perlite. *Journal of Hazardous Materials*. B94, 291–303, 2002.

**Melais. F. Z**, Melais. S, Achoura. D, Jauberthie. R. Valorisation des sous-produits de hauts fourneaux dans la fabrication d'une nouvelle gamme de béton de sable (Valorisation of under products of blast furnaces in the manufacture of a new sandcrete range). *Journal of Materials and Environmental Science*. 6 : 3, 735-742, 2015.

**Mondal. M. K.** Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Environmental Management*. 90: 11, 3266-3271, 2009.

**-N-**

**Nandi. B. K**, Goswami. A, Purkait, M. K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*. 161, 387-395, 2009.

**-O-**

**Ofomaja. A. E.** Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fiber. *Chemical Engineering Journal*. 126 : 1, 35-43, 2007.

**Oscar. A.** Elimination (sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la république centrafricaine et les pays en voie de développement. Aspect texturaux, physico-chimique, électro(cinétique) et thermodynamiques, Lille 1, Thèse de Doctorat, 2014.

**Ozdemir. Cigdem-Sarici.** Removal of Methylene Blue by Activated Carbon Prepared from Waste in a Fixed -Bed Column. *Particulate Science and Technology*. 26: 499-402, 2013.

**-P-**

**Padmesh. T. V. N,** Vijayara ghavan. K, Sekar. G, Velan. M. Biosorption of acid blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: Batch and column studies. *Dyes pigments*. 71, 77-82, 2006.

**Papita. D. S et Rahul. M.** Adsorption of safranin onto chemically modified rice husk in a upward flow packed bed reactor: artificial neural network modeling. *Elixir Pollution*. 44, 7579-7583, 2012.

**Pei-Ling. T,** Ching-Lee Wong, Siew-Ling Hii . (2012) . Investigation on adsorptive removal of basic dye by seaweed-derived biosorbent: considering effects of sorbent dosage, ionic strength and agitation speed. *Desalination and Water Treatment*. 48, 238–244.

**-R-**

**Rao. J. R. et Viraraghavan. T.** Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology*. 85: 2, 165-171, 2002.

**Runzhang. Y,** Qiongying. G et Shixi. O. Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism. *Silicates Industriels*. 53: (3–4), 55–59, 1988.

**-S-**

**Sadaf. S et Bhatti. H. N.** Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 45, 541–553, 2014.

**Sahal. M et Rerrandon- Dussarto.** Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles, revue des sciences de l'eau. *Water Science Journal.* 6, 63 – 80, 1993.

**-T-**

**Tabatabaee. G,** Mousavi. S. M, Soltanieh. M, Seif Kordi. A. K. Batch and column study of haloacetic acids adsorption onto granular activated carbon. *Scientific Research and Essays.* 6: 16, 3553-3560, 2011.

**Tan. I. A. W,** Ahmad. A. L, Hameed. B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: Batch and fixed bed studies. *Desalination.* 225, 13–28, 2008.

**Tan. I. A. W,** Hameed. B. H et Ahmad. A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal.* 127, 111–119, 2007.

**Taty-Costodes. V. C,** Fauduet. H, Porte. C, Ho. Y. S. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials.* 123, 135–144, 2005.

**Tavlieva. M. P,** Genieva. S. D, Georgieva. V. G, Vlaev. L. T. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science.* 40, 112–122, 2013.

**Thomas. H. C.** Heterogeneous ion exchange in flowing system. *Journal of the American Chemical Society.* 66, 1664–1666, 1944.

**Treyball. R. E.** Mass transfer operations. 3rd edn. McGraw Hill. New York, 1980.

**-U-**

**Uddin. M. T**, Rukanuzzaman. M, Rahman Khan. M. M et Islam. M. A. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder : a fixed-bed column study. *Journal of Environmental Management*. 90, 3443–3450, 2009.

**-V-**

**Vadivelan. V et Kumar. K.** Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Advances in Colloid and Interface Science*. 286 : 1, 90-100, 2005.

**Venuat. M.** La pratique des ciments, mortiers et bétons: caractéristiques des liants et des bétons, mise en œuvre des coulis et mortiers. Edition 2, Tome 1. Collection Moniteur, 277, 1989.

**Vijayaraghavan. K et Prabu. D.** Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solution: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *Journal of Hazardous and Materials*. 137: 1, 558-564, 2006.

**-W-**

**Wang. K. Q**, Chen. J. P, Chen. L, Wu. X. F, Su. X. J, Amartei. S, and Qin. W. Isolation and irradiation-modification of lignin specimens from black liquor and evaluation of their effects on wastewater purification. *BioResources*. 9, (4), 6476-6489, 2014.

**Wang. S**, Boyjoo. Y, Choueib. A et Zhu. Z. H. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research*. 39, 129–138, 2005.

**Wilson. T. M.** On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology*. 19, 647-670, 1907.

**Wolborska. A.** Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Research*. 23, 85-91. 1989

**Woolard. C**, Strong. J, Erasmus. C. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. *Applied Geochemistry*. 17, 1159–1164. 2002.

-Y-

**Yagub. M. T**, Sen. T. K, Afroze. S, et Ang. H. M. “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 209, 172-184, 2014.

-Z-

**Zulfadhly. Z**, Mashitah. M. D et Bhatia. S. Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*. *Environmental Pollution*. 112, 463–470, 2001.



# Conclusion générale

## Conclusion générale

La présente étude a permis de mettre en évidence la possibilité de valoriser le laitier granulé d'Arcelor-Mittal (Annaba) pour la décoloration des rejets textiles. L'aptitude de ce sous-produit pour l'adsorption d'un colorant cationique « bleu de méthylène » a été démontrée en mode dynamique.

La caractérisation physico-chimique du laitier granulé montre qu'il s'agit d'un matériau silico-alumineux composé essentiellement de quatre éléments: chaux (CaO), silice (SiO<sub>2</sub>), alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et magnésie (MgO), doté d'un caractère basique. L'analyse thermique différentielle « ATD » de l'échantillon montre deux groupes de pics endothermiques dû au départ de l'eau hygroscopique à 250°C et au départ des premiers hydroxyles de la couche octaédrique à 680°C. L'analyse thermogravimétrique « ATG » montre un départ d'eau d'hydratation entre 20°C et 140°C. Le diffractogramme des rayons X (DRX) confirme que le LG est un matériau amorphe. La morphologie révèle qu'il est composé macroscopiquement de grains poreux et majoritairement vitreux. La surface spécifique de l'échantillon est de  $S_{B.E.T} = 2.42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Nos essais d'adsorption ont été réalisés sur une colonne à lit fixe afin de déterminer l'efficacité d'élimination du matériau vis-à-vis du colorant et de connaître l'effet des paramètres opératoires tels que la hauteur du lit adsorbant, la concentration initiale, le débit d'alimentation (ou vitesse d'écoulement), pH de la solution, force ionique et diamètre de la colonne.

L'adsorption en mode dynamique a été caractérisée par les courbes de percées présentant la rétention du colorant en fonction du temps jusqu'à saturation complète du lit.

Les résultats expérimentaux confirment que les temps de percée  $t_b$  et de saturation  $t_e$  étaient dépendant de ces facteurs. La valeur maximale de la capacité de percée à 50% a été obtenue à pH = 7.5 avec une hauteur de lit de 15 cm, un débit de 2 mL.min<sup>-1</sup> et une concentration initiale de 10 mg.g<sup>-1</sup> en sachant aussi que l'augmentation de la force ionique et du diamètre influe sur le pouvoir de rétention du BM.

L'étude de l'influence du pH sur le processus d'adsorption montre que les milieux fortement acides et basiques provoquent la solubilisation des constituants du LG et donc la

destruction de réseau de structure de ce matériau (Runzhang., 1989). C'est pourquoi c'est le milieu neutre qui favorise une meilleure adsorption du colorant. D'autre part, et étant donné que lorsque le LG est placé dans une solution aqueuse les processus d'hydrolyse et d'échange d'ions commencent à la fois (Dimitrova., 2002). Nous supposons que le processus d'élimination dépend de la possibilité de libérer les ions calcium et de les remplacer par les ions de BM. Donc le mécanisme de l'élimination du BM sur le LG est *l'échange d'ion*.

L'exploitation des cinq modèles d'adsorption en régime dynamique a permis de conclure que les modèles de Thomas et Yoon-Nelson décrivent le processus d'adsorption dans un lit fixe de façon similaire selon les valeurs des coefficients de corrélation et les valeurs d'erreur *SS*. On pourrait également en conclure que le modèle de Thomas est adapté pour les procédés d'adsorption où les diffusions externes et internes ne sont pas les facteurs limitant ce qui a été rapporté précédemment et que le processus d'adsorption suit l'isotherme de Langmuir à l'équilibre. D'autre part, le modèle de Bohart-Adams est celui qui décrit mieux nos résultats expérimentaux et que ce modèle fournit une approche simple et complète à l'exécution et l'évaluation des tests d'adsorption en colonne ; sa validité reste toujours limitée pour la description de la partie initiale de la courbe de percée. Le modèle de BDST a été utilisé pour prédire la relation entre le temps de service et la hauteur du lit pour deux (02) points de fonctionnement (10 % et 90 %), ce qui est essentiel dans la conception de processus de la colonne. Les données expérimentales ont été bien ajustées à ce modèle dont les valeurs des  $R^2$  sont supérieures à 0.97.

Nous avons montré également que la régénération de l'adsorbant avec de l'eau déminéralisée ne permet la désorption totale des ions de  $BM^+$ , ce qui nous incite à utiliser d'autres agents désorbants afin de vérifier l'efficacité du support à long terme. Ce travail montre que le LG est un adsorbant de choix, en raison de son coût et sa disponibilité, pour décolorer les effluents.

Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressante du point de vue économique dans le traitement des eaux usées.

Au terme de ce travail, nous proposons des recommandations et perspectives :

- Il serait intéressant d'étudier d'autres volets concernant l'application de ces résultats sur d'autres polluants.
- Etudier l'effet d'autres paramètres
- Développer la modélisation du processus d'adsorption par voie dynamique.

# Références bibliographiques

**-D-**

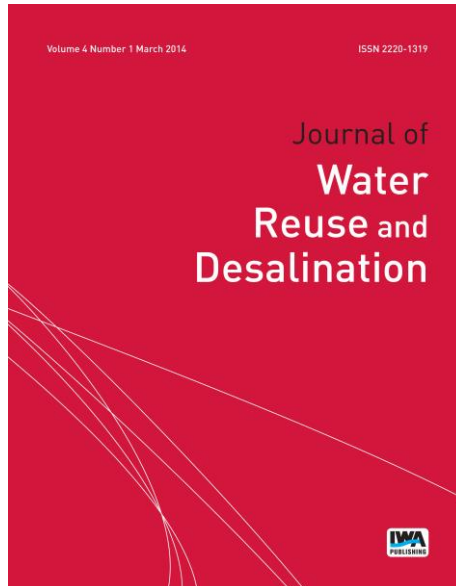
**Dimitrova. S. V.** Use of granular slag columns for lead removal. *Water Research*. 36, 4001–4008, 2002.

**-R-**

**Runzhang. Y,** Qiongying. G et Shixi. O. Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism. *Silicates Industriels*. 53: 3–4, 55–59, 1988.

## ELECTRONIC OFFPRINT

Use of this pdf is subject to the terms described below



This paper was originally published by IWA Publishing. The author's right to reuse and post their work published by IWA Publishing is defined by IWA Publishing's copyright policy.

If the copyright has been transferred to IWA Publishing, the publisher recognizes the retention of the right by the author(s) to photocopy or make single electronic copies of the paper for their own personal use, including for their own classroom use, or the personal use of colleagues, provided the copies are not offered for sale and are not distributed in a systematic way outside of their employing institution. **Please note that you are not permitted to post the IWA Publishing PDF version of your paper on your own website or your institution's website or repository.**

If the paper has been published "Open Access", the terms of its use and distribution are defined by the Creative Commons licence selected by the author.

Full details can be found here: <http://iwaponline.com/content/rights-permissions>

Please direct any queries regarding use or permissions to [jwrd@iwap.co.uk](mailto:jwrd@iwap.co.uk)

## Valorization of granulated slag of Arcelor-Mittal (Algeria) in cationic dye adsorption from aqueous solution: column studies

Radia Mazouz, Naima Filali, Zhour Hattab and Kamel Guerfi

### ABSTRACT

A continuous adsorption study in a fixed-bed column was carried out using granulated slag (GS) as an adsorbent for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solution. The effects of various parameters, such as initial dye concentration, flow rate, bed depth, and pH were investigated. Obtained results confirmed that the breakthrough time and exhaustion time were dependent on these factors. The adsorption capacity of GS was calculated at the 50% breakthrough point for different conditions. The highest breakthrough capacity ( $q_{exp} = 0.296 \text{ mg.g}^{-1}$ ) was obtained with a 15 cm bed height and a  $2 \text{ mL.min}^{-1}$  rate by using a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  initial MB concentration at pH 7.5. Bohart–Adams, Bed Depth Service Time (BDST), and Thomas models were applied to experimental data to determine the characteristic parameters of the column. The Thomas model was found suitable for the description of the whole breakthrough curve, while the Bohart–Adams model was only used to predict the initial part of the dynamic process. The data were in good agreement with the BDST model. Thus, the granulated slag can be used as an adsorbent in the treatment of wastewater. Desorption was carried out with a deionized water as the desorbing agent, and reuse study was investigated.

**Key words** | breakthrough curve, cationic dye, dynamic adsorption, fixed bed column, granulated slag

Radia Mazouz (corresponding author)

Naima Filali

Zhour Hattab

Kamel Guerfi

Laboratory of Water Treatment & Revalorization of Industrial Waste, (LWTRIW),

Badji Mokhtar University,

Annaba,

Algeria

E-mail: [jihen2002@hotmail.com](mailto:jihen2002@hotmail.com)

### NOMENCLATURE

$C_0$	Initial MB concentration ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_t$	Effluent MB concentration ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_b$	Breakthrough concentration ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$F$	Linear velocity ( $\text{cm.min}^{-1}$ )
$K_a$	Rate constant in BDST model ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$K_{BA}$	Kinetic constant of Bohart–Adams model ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$K_{TH}$	Kinetic constant of Thomas model ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$N_0$	Saturation concentration of Bohart–Adams model ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$N_0'$	Adsorption capacity in BDST model ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$q_{50\%}$	Breakthrough capacity ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q$	Adsorption capacity of Thomas model ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$Q$	Flow rate ( $\text{mL.min}^{-1}$ )
$t$	Effluent time (min)

$t_b$	Breakthrough time (min)
$t_e$	Exhaustion or saturation time (min)
$W$	Adsorbent mass (g)
$Z$	Bed height of column (cm)

### INTRODUCTION

Wastewaters discharged from many industries related to textiles, paper, plastics, food, and cosmetics cause water pollution and serious problems to the environment (Pearce *et al.* 2003; Aksu 2005; Zulfikar & Setiyanto 2013; Milenova *et al.* 2014). Due to their ease of production and cost-effectiveness, synthetic dyes are preferred in the textile industry compared to natural dyes (Abdul Halim & Kar Mee 2011;



Kumar & Tamilarasan 2013). They have complex molecular structures, which make them more stable and difficult to biodegrade (Seshadri *et al.* 1994; Fewson 1998; Li *et al.* 2009). Therefore, wastewaters containing dyes are treated before being discharged into water bodies (Elkassimi *et al.* 1998) by using different conventional methods (Blackburn 2004; Sampedro *et al.* 2004; Crini 2006; Mustafa *et al.* 2008). The adsorption technique is widely used and recommended in the treatment of effluents due to its inexpensive nature and ease of use (Aksu 2005). Batch adsorption experiments are generally used for the treatment of small volumes of effluent. Instead, adsorption in a fixed bed column is more applicable due to its low operating cost and the ability of columns to adapt to versatile processes (Cheknane *et al.* 2012).

Recently, many works have been studied for the development of low-cost adsorbents for water treatment including natural materials, biosorbents, and waste materials from industry and agriculture (Crini 2006; Han *et al.* 2009; Atshan 2014). Granulated slag (GS) is an industrial by-product in the production of cast iron, which causes a disposal problem. It was converted into an effective adsorbent and used for the removal of organic/inorganic pollutants (Ramakrishna & Viraraghvan 1997; Dimitrova & Mehandgiev 1998; Kostura *et al.* 2005; Das *et al.* 2007; Zhou & Haynes 2010). The presence of CaO, SiO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in granulated slag contributes to its good adsorbent properties.

The focus of this work is to investigate the possibility of using granulated slag as an adsorbent for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solution in a fixed bed column. The effects of initial dye concentration, flow rate, and bed depth on the breakthrough characteristics of the adsorption system were determined. The obtained results were presented in term of breakthrough curves. Three models, namely Bohart–Adams, Bed Depth Service Time (BDST), and Thomas were employed to predict the breakthrough curves and to determine the characteristic parameters useful for column design.

## MATERIALS AND METHODS

The GS is a byproduct from the manufacture of Arcelor-Mittal (Algeria) with a rate of 97% vitrification, but low water content (Ader 1981). The material was dried for 24 h in an oven at 105–110 °C. The chemical composition of GS was determined in the Arcelor-Mittal laboratory using Fluorescence X (TW16006 PHILIPS). X-ray spectra showed that the used slag has an amorphous structure (Arabi *et al.* 2012). Size distribution was measured using a laser granulometer (Malvern Master Sizer), and the diameter was between 50 and 80 μm. The specific surface area was determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method (Brunauer *et al.* 1938) using a Micromeritics ASAP 2010 apparatus, and was found to be equal to 2.42 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

The basic dye, methylene blue, is the most commonly used material for dyeing cotton, wood, and silk. It was chosen in this study because of its strong adsorption onto solids. The chemical structures with general data of the dye are represented in Table 1. Serial dilutions of the stock solution were made to obtain specific concentrations required for the adsorption study.

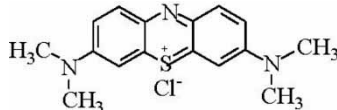
### Kinetic models

In order to predict the breakthrough curves of the adsorption process in the fixed bed, and estimate the parameters necessary for the design of a large-scale fixed-bed adsorber, the Bohart–Adams, BDST, and Thomas models have been used.

### The Bohart–Adams model (Bohart & Adams 1920)

This is based on the surface reaction theory, to describe the relationship between  $C_t/C_0$  and  $t$  in a continuous system, and is applied to describe the initial part of the breakthrough

**Table 1** | General data on methylene blue

Dye	Formula	Molecular weight (g.mol <sup>-1</sup> )	Chemical structure	Wave length (nm)
Methylene blue	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	319.5		663

curve. The expression is given below (Ahmad & Hameed 2010):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{AB}C_0(t) - \frac{K_{AB}N_0Z}{F} \quad (1)$$

### The BDST model (Hutchins 1973)

The BDST model is used to predict the bed capacity by utilizing the different breakthrough values. The modified version of the equation used in this evaluation is given in Equation (2) (Janet et al. 2015):

$$t = \frac{N_0'}{C_0 F} Z - \frac{1}{K_a C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \quad (2)$$

### Thomas model (Thomas 1944)

This model is one of the most general and widely used models in the column performance theory. The linearized form of the model is given as (Han et al. 2009):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{TH}Q}{Q} W - K_{TH}C_0t \quad (3)$$

### Error analysis

A linear regressive method is used to compare the models using experimental data. To evaluate the validity of the models, there are different types of errors that indicate the appropriateness between the experimental and calculated adsorption capacity values. Therefore, the conformity of a model is better when the correlation coefficient is higher (Mathialagan & Viraraghavan 2002) and the error is lower (Tan et al. 2007). For this purpose, the experimental data were used to determine the error represented by the relative mathematical formula SS (Equation (4)) (Han et al. 2009):

$$SS = \frac{\sum \left[ \left( \frac{C_t}{C_0} \right)_c - \left( \frac{C_t}{C_0} \right)_e \right]^2}{N} \quad (4)$$

where  $\left(\frac{C_t}{C_0}\right)_c$  is the calculated ratio of MB concentrations according to dynamic models, and  $\left(\frac{C_t}{C_0}\right)_e$  is the experimental ratio of MB concentrations.  $N$  is the number of the experimental point.

### Experimental setup

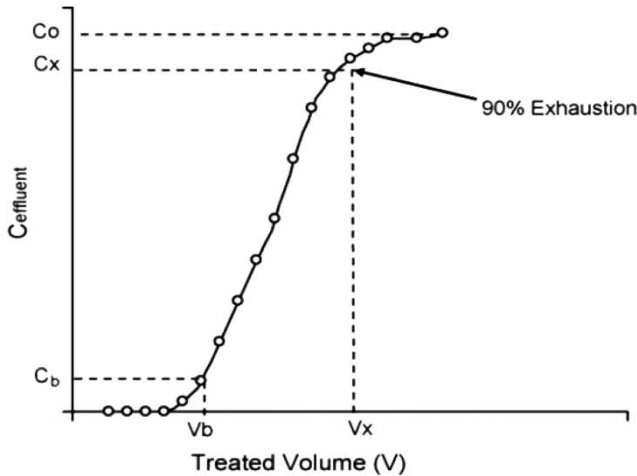
Fixed bed column studies were performed at room temperature using a glass column of 1.1 cm internal diameter and 25 cm in length. A known quantity of adsorbent was then placed in the column to submit the desired bed height (5, 10 and 15 cm), keeping the same particle size (50–80  $\mu\text{m}$ ) obtained by sieving in order to maintain the same porosity for the adsorbent. A dye solution of known concentrations of 5, 10, and 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  was pumped upward through the bed at different flow rates of 1, 2, and 3  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  with a peristaltic pump (ISMA-TEC). Samples were collected at regular time intervals from the exit of the column for all the experiments. The concentration of the solution in the effluent was analyzed using a UV/VIS spectrophotometer (TECHCOMP) at 663 nm. Operation of the column was stopped when saturation was achieved. The experiments were performed in triplicate, and mean values were taken into account.

### Analysis of column data

The operation of an adsorption column in dynamic mode can be determined by using the time to achieve the breakthrough and the shape of the breakthrough curve (Kanadasan et al. 2010). A typical breakthrough curve (Figure 1) is generally expressed by plotting  $C_t$  (effluent concentration) and  $C_t/C_0$  (the normalized concentration, defined as the ratio of  $C_t$  to  $C_0$  as a function of time (min) or treated volume  $V$  (mL)).

The concentration at breakthrough point  $C_b$ , is chosen arbitrarily at a low value (in this study, when  $C_t$  reaches 10% of its initial value). When  $C_t$  approaches 90% of its initial concentration, the adsorbent is considered to be essentially exhausted (Faust & Aly 1987; Suksabye et al. 2008).

Breakthrough capacity  $q_{50\%}$  (at 50% or  $C_t/C_0 = 0.5$ ) expressed in mg of dye adsorbed per gram of



**Figure 1** | Typical breakthrough curve (Al-Degs *et al.* 2009).

adsorbent was calculated by the following equation (Sadaf & Bhatti 2014):

$$\text{Breakthrough capacity } q_{50\%} = \frac{\text{breakthrough time at 50\%} * \text{flow rate} * \text{initial concentration}}{\text{adsorbent mass}} \quad (5)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

### Characterization of the adsorbent

The results of the study of the chemical composition are shown in Table 2.

From the results, the GS seems to be constituted essentially of four elements: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MgO.

The effect of various parameters influencing adsorption was determined and the obtained results are presented in Table 3.

From these results, we can deduce the effects as follows.

### Effect of bed height (amount of adsorbent) on the breakthrough curve

The dynamic adsorption of MB is largely dependent on the bed height, which is directly proportional to the quantity of

GS in the column (Kanadasan *et al.* 2010). To produce 5, 10 and 15 cm of bed height, 5, 10 and 15 g of GS were used, respectively. The breakthrough capacity ( $q_{50\%}$ ) increased from 0.181 to 0.296 mg.g<sup>-1</sup> when the bed height (adsorbent mass) increased from 5 to 15 cm, this is due to an increase in the surface area of the adsorbent, which provided more activated sites for MB binding (Zulfadhly *et al.* 2001). At the same time, the higher bed column resulted in a decrease in the solute concentration in the aqueous solution (Han *et al.* 2009). Breakthrough time, exhaustion time and the volume of treated solution also increase with the bed height. These results were in agreement with those reported in previous studies (Al-Degs *et al.* 2009).

### Effect of initial concentration on the breakthrough curve

The effect of different initial MB concentrations (5, 10 and 15 mg.L<sup>-1</sup>) on the adsorption process was investigated. It can be deduced that a slower breakthrough curve will be obtained at a lower initial concentration. This may be explained by the fact that a lower concentration gradient caused slower transport due to a decreased diffusion or mass transfer coefficient (Uddin *et al.* 2009; Lezehari *et al.* 2012; Sadaf & Bhatti 2014). Higher initial concentrations led to a higher driving force for mass transfer, hence the adsorbent saturation was achieved more quickly, which resulted in a decrease in the breakthrough and exhaustion time and adsorption zone length (Malkoc *et al.* 2006; Baral *et al.* 2009).

### Effect of flow rate on the breakthrough curve

In order to perform this investigation, the effect of different flow rates (1, 2 and 3 mL.min<sup>-1</sup>) was studied. From Table 3 it can be seen that the breakthrough time decreases as the flow rate increases. The faster breakthrough point at higher flow rates is due to reduced contact time between dye molecules and adsorbent (Sadaf & Bhatti 2014). Therefore, the MB solution will leave the bed before the equilibrium can be reached, which will result in a decreasing amount of MB

**Table 2** | Chemical composition of GS of Arcelor-Mittal (Algeria)

Constituents	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	S	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	BaO
(massic %)	35.68	42.17	7.92	7.49	0.5	0.29	3.04	1.518	0.51	0.29	1.74

**Table 3** | Column data and parameters with different conditions

Initial concentration $C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Bed height $Z$ (cm)	Flow rate $Q$ ( $\text{mL.min}^{-1}$ )	Breakthrough time $t_b$ (min)	Exhaustion time $t_e$ (min)	Breakthrough capacity $q_{\text{exp}}$ (50%) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
5	10	2	134	282.97	0.19
10	10	2	91.17	260.21	0.23
15	10	2	39.15	165.64	0.16
10	5	2	31.17	196.67	0.18
10	15	2	158.55	292.42	0.29
10	10	3	40.33	236.57	0.19
10	10	1	145.91	309.93	0.22

being adsorbed. (Kanadasan *et al.* 2010). This result was in agreement with the findings of other researchers in the literature (Taty-Costodes *et al.* 2005; Li *et al.* 2011).

The adsorption capacity of the GS was found to be lower than that of many other adsorbents (Han *et al.* 2007; Zhang *et al.* 2011; Tarawou *et al.* 2014); the main reason could be the poor porosity and low surface area of the adsorbent (Grassi *et al.* 2012).

### The pH values of influent and effluent during adsorption

The breakthrough curve with various influent pH (3, 5, 7.5, 9 and 12) is shown in Figure 2. The appropriate pH was adjusted by adding 0.1 M NaOH or HCl.

As shown in Figure 2, it may be noted that pH 3 and 12 did not promote the adsorption of MB onto GS. Our adsorbent consists essentially of silicates and aluminosilicates of

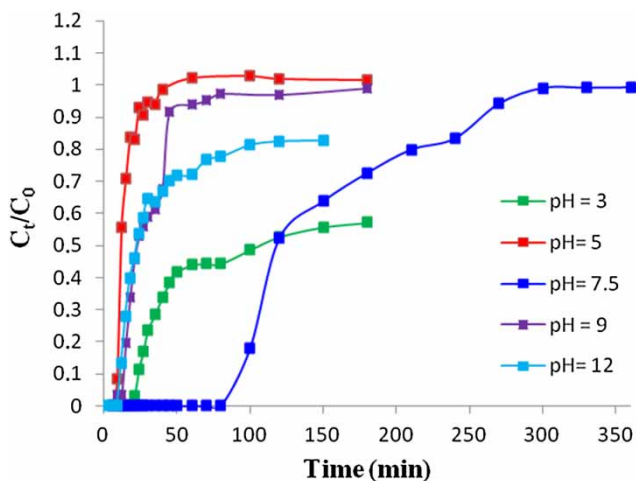
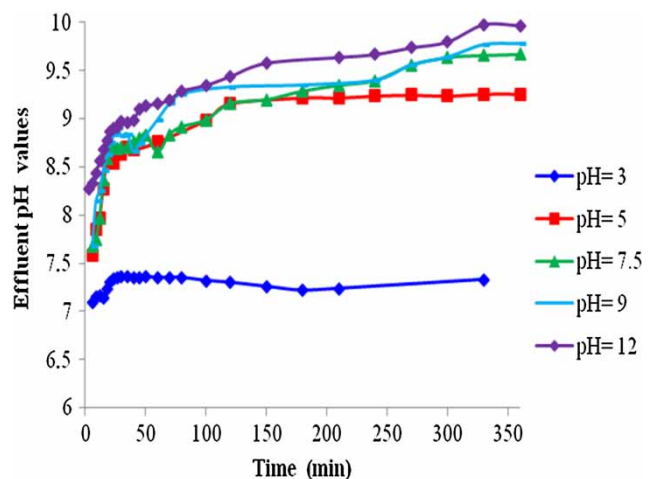
calcium. As in Runzhang *et al.* (1988), the highly acidic and alkalic influents provoke the solubilization of these constituents and therefore the destruction of the structure of our GS, which results in a clogging of the column. On the other hand, it is obvious that pH 7.5 is the most appropriate for obtaining a higher breakthrough time and thus a higher adsorption capacity of MB.

Figure 3 shows the effluent pH values after adsorption for different influents.

It can be observed that there is always an increase in effluent pH values during adsorption.

### Breakthrough curve assessment

For the Bohart–Adams model, the characteristic parameters such as  $N_0$  and  $K_{BA}$  can be calculated from the linear plot of  $\ln(C_t/C_0)$  against  $t$  (Equation (1)) at different bed heights,

**Figure 2** | Breakthrough curves for adsorption of MB on GS at different influent pH ( $Z = 10$  cm,  $C_0 = 10$   $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $Q = 2$   $\text{mL.min}^{-1}$ ).**Figure 3** | The effluent pH values after adsorption of MB by GS.

concentrations and flow rates. The obtained results are represented in Table 4 and Figure 4, where there is an increase in the initial concentration from 5 to 15 mg.L<sup>-1</sup>, the saturation concentration of MB increases from 259.5 to 294.4 mg.L<sup>-1</sup>. On the other hand, with increasing flow rate the saturation concentration of MB decreased. The R<sup>2</sup> values vary between 0.64 and 0.98. Nevertheless, most of the R<sup>2</sup> values are superior to 0.9 and SS values range

between 0.001 and 0.135), which indicates that the data fits into the model perfectly (Kanadasan *et al.* 2010).

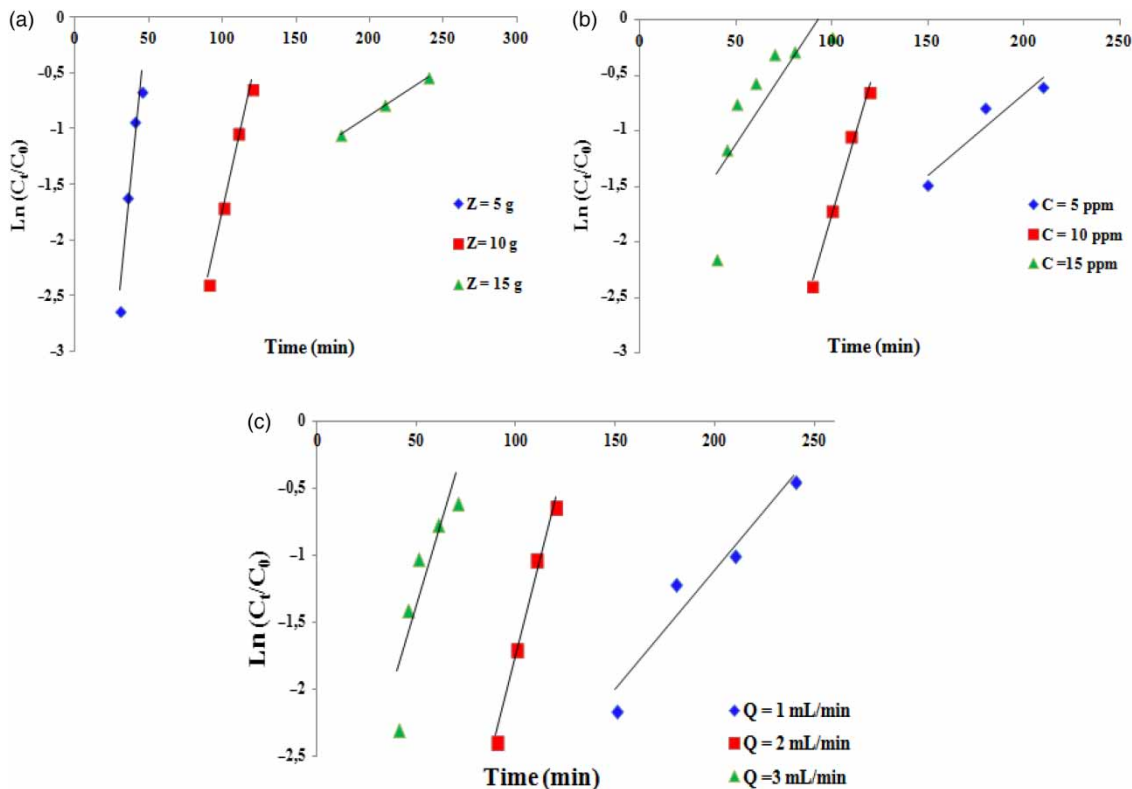
For the BDST model, a plot of  $t$  versus  $Z$  (Equation (2)) is expected to yield a linear curve, in which  $N_o'$  and  $K_a$  could be evaluated from the slope and y-axis intersection point, respectively. The results are listed in Table 5 and shown in Figure 5.

From these results it can be deduced that at different  $C_i/C_0$  ratios, the values of the correlation coefficient are high, which show good agreement of the experimental data with the BDST model.

For the Thomas model, maximum adsorption capacity of the adsorbent ( $q_{cal}$ ) and kinetic constant ( $k_{TH}$ ) are determined by fitting the experimental data into Equation (3). Linear regression results, with correlation coefficients and SS values, are listed in Table 6 and presented in Figure 6. It can be observed that for a given experimental condition, the experimental and calculated values are similar. Also, most of the R<sup>2</sup> values were greater than 0.89 with smaller SS (less than 0.016), which validates the use of the

**Table 4** | Bohart–Adams model parameters at various conditions

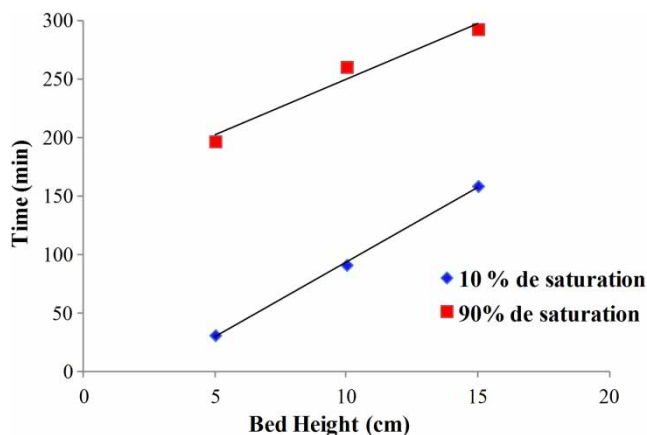
$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$Z$ (cm)	$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	$k_{BA}$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>3</sup>	$N_o$ (mg.L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	SS
5	10	2	2.94	259.5	0.89	0.008
10	10	2	5.91	274.68	0.98	0.001
15	10	2	1.76	294.4	0.64	0.034
10	5	2	131.2	212.8	0.93	0.038
10	15	2	0.85	430.5	0.99	0.018
10	10	1	1.77	558.3	0.93	0.002
10	10	3	12.68	215.9	0.76	0.135



**Figure 4** | Linear regression of Bohart–Adams model with experimental data at different conditions: (a)  $Z$ , (b)  $C_0$  and (c)  $Q$ .

**Table 5** | Bed depth service time of column at different bed height ( $C = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  and  $Q = 0.9 \text{ mL.min}^{-1}$ )

$C_t/C_0$	$K_a \text{ (L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$N_0' \text{ (mg.L}^{-1})$	$R^2$
10%	-0.0065	269.24	0.99
90%	-0.0014	209.88	0.96

**Figure 5** | Linear regression of the BDST model at different breakthrough points with  $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  and  $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ .**Table 6** | Thomas model parameters at various conditions

$C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$Z$ (cm)	$Q$ ( $\text{mL.min}^{-1}$ )	$K_{TH}$ ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) $\times 10^2$	$q_{cal}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	SS
5	10	2	0.60	0.199	0.90	0.195	0.004
10	10	2	0.20	0.280	0.89	0.236	0.012
15	10	2	0.17	0.181	0.74	0.160	0.014
10	5	2	0.20	0.248	0.71	0.181	0.016
10	15	2	0.28	0.285	0.90	0.296	0.003
10	10	1	0.27	0.223	0.98	0.191	0.001
10	10	3	0.16	0.274	0.83	0.224	0.008

Thomas model to predict the maximum adsorption capacity of the bed (Kanadasan et al. 2010).

### Comparison of Bohart-Adams and Thomas models

According to the values of  $R^2$  and SS listed in Tables 4 and 6 at the same experimental conditions, the values of  $R^2$  from Bohart-Adams (0.64–0.98) were larger than those from the Thomas model (0.71–0.98). Comparing the SS values, we

notice that the SS values of the Thomas model are higher than those of the Bohart-Adams only when  $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $Z = 10 \text{ cm}$ ,  $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ . These results showed that both models can be selected to predict the column process of MB onto GS.

### Column regeneration

The column with a bed depth of 10 cm and flow rate of  $2 \text{ mL.min}^{-1}$  saturated with  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  of MB was selected for a desorption study. Desorption was carried out, and deionized water was used as the desorbing agent. The concentration of MB was measured at different time intervals as shown in Figure 7.

It was observed that the desorption cycle took 50 min, after which further desorption was negligible.

### Reuse study of regenerated column

To check the adsorption efficiency of the regenerated GS column, it was reloaded with a dye solution of  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  at a rate of  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ .

The breakthrough curve obtained was compared with that of GS (10 cm depth;  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  MB concentration, flow rate of  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ ), and is shown in Figure 8.

For GS, the breakthrough time was 91.17 min and exhaustion time was 260.21 min. However, it was decreased for regenerated GS (breakthrough time was 14.30 min and exhaustion time was 249.46 min).

## CONCLUSIONS

In the present study, the GS packed bed was used to analyze the column dynamics in the adsorption process. The effect of bed height, initial MB concentration and flow rate on breakthrough curves has been investigated. A higher uptake of MB was observed at higher bed depth ( $Z = 15 \text{ cm}$ ). Both breakthrough time and exhaustion time increased with increasing bed height, but decreased with increasing MB initial concentration. Besides, a faster breakthrough curve has been found at higher flow rates. According to the obtained results, the granulated slag can

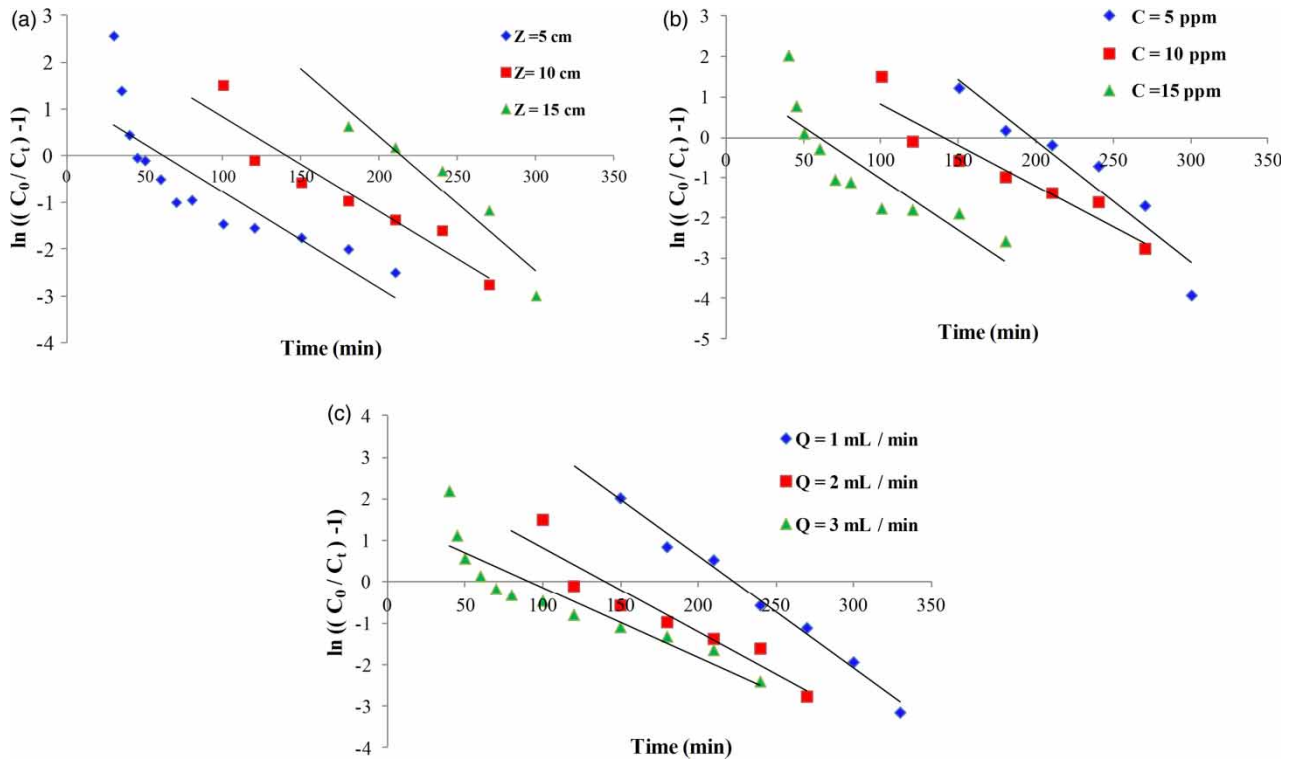


Figure 6 | Linear regression of the Thomas model with experimental data at different conditions: (a) Z, (b)  $C_0$  and (c) Q.

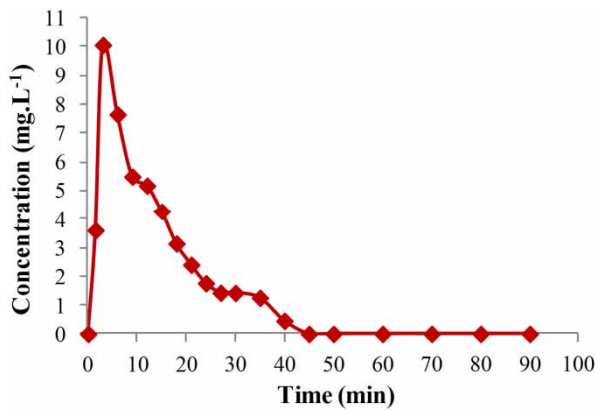


Figure 7 | First cycle desorption profile of MB.

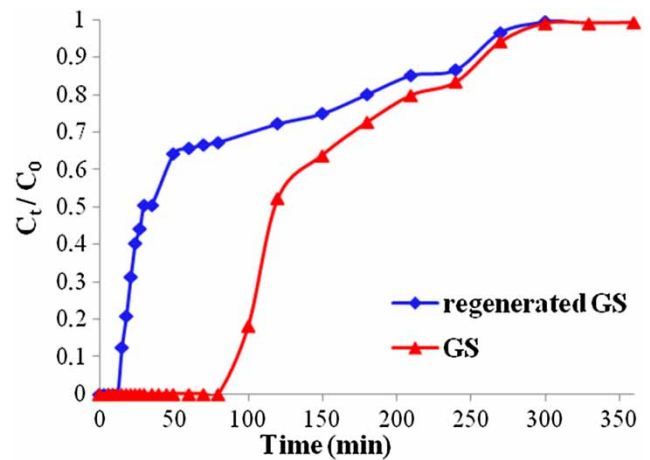


Figure 8 | Comparative breakthrough curve for original and regenerated GS.

be proposed as an adsorbent in the treatment of wastewater for the removal of dye from an aqueous solution. The dynamic behavior of the column was predicted by the Bohart-Adams, BDST, and Thomas models. All models were found suitable for describing the whole or a definite part of the dynamic behavior of the column.

## REFERENCES

- Abdul Halim, H. N. & Kar Mee, K. L. 2011 Adsorption of basic Red 46 by granular activated carbon in a fixed bed column. *Int. Conf. Environ. Indust. Innov.* 12, 263-267.

- Ader, R. 1981 *Psychoneuroimmunology*. Academic Press, New York, 321 pp.
- Ahmad, A. A. & Hameed, B. H. 2010 Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.* **175**, 298–303.
- Aksu, Z. 2005 Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process. Biochem.* **40**, 997–1026.
- Al-Degs, Y. S., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J. & Ahmad, M. N. 2009 Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **165**, 944–949.
- Arabi, N., Jaubertie, R. & Sellami, A. 2012 Briques silico-calcaires autoclavées: influence de l'addition de laitier de haut fourneau sur la formation des phases. *Mater. Struct.* **46** (1–2), 181–190.
- Atshan, A. A. 2014 Adsorption of methyl green dye onto bamboo in batch and continuous system. *Iraq J. Chem. Pet. Eng.* **15** (1), 65–72.
- Baral, S. S., Das, N., Ramulu, T. S., Sahoo, S. K., Das, S. N. & Chaudhury, G. R. 2009 Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* **161**, 1427–1435.
- Blackburn, R. S. 2004 Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 4905–4909.
- Bohart, G. S. & Adams, E. Q. 1920 Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 523–544.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. 1938 Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319.
- Cheknane, B., Badu, M., Basly, J. P., Bouras, O. & Zermane, F. 2012 Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo-inorgano pillared clays (GOICs) in column reactor. *Chem. Eng. J.* **209**, 7–12.
- Crini, G. 2006 Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* **97**, 1061–1085.
- Das, B., Prakash, S., Reddy, P. S. R. & Misra, V. N. 2007 An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resour. Conserv. Recycl.* **50**, 40–57.
- Dimitrova, S. V. & Mehandgiev, D. R. 1998 Lead removal from aqueous solution by granulated blast-furnace slag. *Water Res.* **32**, 3289–3292.
- Elkassimi, M., Meziane, D., Abouarnadasse, S. & Azizi, H. 1998 Elimination des colorants de l'industrie de textile par le charbon de bois. *2ème Conférence Maghrébine de Génie des Procédés*, Gabès (Tunisie), ENIG.
- Faust, S. D. & Aly, O. M. 1987 *Adsorption Processes for Water Treatment*. Butterworth Publishers, Boston.
- Fewson, C. A. 1998 Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: the causes of recalcitrance. *Trends Biotechnol.* **6**, 148–153.
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorino, V. & Lofrano, G. 2012 Emerging compounds removal from wastewater. *Springer Briefs Green Chem. Sustain.* **10** (1007), 978–994.
- Han, R. P., Wang, Y., Zou, W., Wang, Y. F. & Shi, J. 2007 Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* **145**, 331–335.
- Han, R. P., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y. F., Xie, F. L., Cheng, J. M. & Tang, M. S. 2009 Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination* **245**, 284–297.
- Hutchins, R. A. 1973 New method simplifies design of activated carbon systems. *Chem. Eng.* **80**, 133–138.
- Janet, A., Kumaresan, R. & Uma Maheshwari, S. 2015 Removal of dyes in adsorption column. *J. Chem. Pharm. Res.* **7** (3), 1718–1723.
- Kanadasan, G., Mashitah, M. D. & Vadivelu, V. M. 2010 Fixed bed adsorption of methylene blue by using palm oil mill effluent waste activated sludge. In: *3rd ISWA Asia Pacific Young Water Professional Conference 2010 Achieving Sustainable Development in the New Era*, Singapore.
- Kostura, B., Kulveitova, H. & Lesko, J. 2005 Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions. *Water Res.* **39**, 1795–1802.
- Kumar, M. & Tamilarasan, R. 2013 Modeling of experimental data for the adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from *Prosopis juliflora*. *Pol. J. Chem. Technol.* **15** (2), 29–39.
- Lezehari, M., Baudu, M., Bouras, O. & Basly, J. P. 2012 Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate encapsulated pillared clay microbeads. *J. Colloid Interface Sci.* **379** (1), 101–106.
- Li, L., Dai, W., Yu, P., Zhao, J. & Qu, Y. 2009 Decolorisation of synthetic dyes by crude laccase from *Rigidoporus lignosus* W1. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **84** (3), 399–404.
- Li, W., Yue, Q., Tu, P., Ma, Z., Gao, B., Li, J. & Xu, X. 2011 Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chem. Eng. J.* **178**, 197–203.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y. & Dundar, M. 2006 Adsorption of chromium(VI) on pomace – an olive oil industry waste: batch and column studies. *J. Hazard. Mater.* **138**, 142–151.
- Mathialagan, T. & Viraraghavan, T. 2002 Adsorption of cadmium from aqueous solution by perlite. *J. Hazard. Mater.* **B94**, 291–303.
- Milenova, K. I., Nikolov, P. M., Georgieva, A. L., Batakliiev, T. T., Georgiev, V. F. & Rakovsky, S. K. 2014 Discoloration of reactive dyes in wastewaters by ozonation. *J. Int. Sci. Publ. Ecol. Saf.* **8**, 1314–17234.
- Mustafa, A. I., Alam, S., Amin, N., Bahadur, N. M. & Habib, A. 2008 Phenol removal from aqueous system by jute stick. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* **9**, 92–95.
- Pearce, C. I., Lloyd, J. R. & Guthrie, J. T. 2003 The removal of colour from textiles wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments* **58**, 179–196.
- Ramakrishna, K. R. & Viraraghavan, T. 1997 Use of slag for dye removal. *Waste Manage.* **17** (8), 483–488.
- Runzhang, Y., Qiongying, G. & Shixi, O. 1988 Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism. *Silicates Indust.* **53** (3–4), 55–59.



- Sadaf, S. & Bhatti, H. N. 2014 Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**, 541–553.
- Sampedro, I., Romero, C., Ocampo, J. A., Brenes, M. & Habib, A. 2004 Removal of monomeric phenols in dry mill olive residue by saprobic fungi. *J. Agr. Food. Chem.* **52**, 4487–4492.
- Seshadri, S., Bishop, P. L. & Agha, A. M. 1994 Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. *Waste Manage.* **15**, 127–137.
- Suksabye, P., Thiravetyan, P. & Nakbanpote, W. 2008 Column study of chromium (VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith. *J. Hazard. Mater.* **160**, 56–62.
- Tan, I. A. W., Hameed, B. H. & Ahmad, A. L. 2007 Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.* **127**, 111–119.
- Tarawou, T., Young, E. & Ere, D. 2014 Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution using activated carbon produced from water hyacinth in a fixed-bed column system. *Sch. Acad. J. Biosci.* **2** (9), 607–612.
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. & Ho, Y. S. 2005 Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: adsorption on a fixed column. *J. Hazard. Mater.* **123**, 135–144.
- Thomas, H. C. 1944 Heterogeneous ion exchange in flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1664–1666.
- Uddin, M. T., Rukanuzzaman, M., Rahman Khan, M. M. & Islam, M. A. 2009 Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: a fixed-bed column study. *J. Environ. Manage.* **90**, 3443–3450.
- Zhang, W., Dong, L., Yan, H., Li, H., Jiang, Z., Kan, X., Yang, H., Li, A. & Cheng, R. 2011 Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. *Chem. Eng. J.* **173**, 429–436.
- Zhou, Y. F. & Haynes, R. J. 2010 Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. *Water Air Soil Pollut.* **215**, 631–643.
- Zulfadhly, Z., Mashitah, M. D. & Bhatia, S. 2001 Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*. *Environ. Pollut.* **112**, 463–470.
- Zulfikar, M. A. & Setiyanto, H. 2013 Adsorption of congo red from aqueous solution using powdered eggshell. *Int. J. Chem. Tech. Res.* **5** (4), 1532–1540.

First received 26 April 2015; accepted in revised form 4 August 2015. Available online 14 September 2015

## ملخص

يتمثل الهدف الرئيسي لهذه الدراسة في إعادة الاعتبار لإحدى نفايات الحديد و الصلب "الخبث المحبب لأرسيلور ميتال" وذلك باستعماله في عملية ادمصاص "ازرق الميثيلين" من محلول مائي. وقد أجريت سلسلة من التجارب داخل عمود على اساس سرير ثابت لدراسة تأثير بعض العوامل. النتائج أثبتت ان كل من زمن الاختراق و التشبع يتعلقان بتغير هذه الاخيرة. و في ذات السياق تم احتساب السعة الاعظمية للادمصاص في نقطة اختراق 50% ( $q_{exp} = 0.296$  مغ/غ) و قد وجدت في ارتفاع سرير يعادل 15 سم بمعدل تدفق يساوي 2 مل/دقيقة و تركيز اولي للصبغة يساوي 10 مغ/غ في وسط 7.5

النماذج الديناميكية (بوهارت آدمز، ولبورسكه، بدست، توماس ويون نيلسون)، تم تطبيقها على النتائج التجريبية وقد بينت هذه الاخيرة ان كل من النموذجين توماس ويون نيلسون صالحين لوصف مجمل منحنيات الاختراق، في حين النموذج بوهارت-آدمز و لوبورسكه استخدمتا فقط لوصف الجزء الأول من العملية الديناميكية. كذلك وجدنا ان النتائج في اتفاق جيد مع نموذج بدست .

وفي الاخير تطرقنا الى تنفيذ عملية نزع الصبغة من سريرالخبث المحبب لإعادة استخدامه مرة اخرى والتأكد من فعاليته. اما بالنسبة لآلية ادمصاص ايونات ازرق الميثيلين على الخبث المحبب فقد رجحت لان تكون تبادل ايوني .

الكلمات المفتاحية: تئمين - ملون - ادمصاص ديناميكي- نمذجة - الخبث المحبب

## Abstract

The aim of the present study is to valorize the granulated slag of "Arcelor-Mittal" for adsorption of methylene blue (MB) from aqueous solution. Tests in a fixed bed column were carried out in order to study the effect of various parameters. Obtained results confirmed that the breakthrough time and exhaustion time were dependent on these factors. The maximum adsorption capacity of GS calculated at 50% breakthrough point ( $q_{exp}=0.296$  mg.g<sup>-1</sup>), was obtained with a 15 cm bed height and a 2 mL.min<sup>-1</sup> flow rate by using initial MB concentration 10 mg.L<sup>-1</sup> at pH 7.5. The modeling of the obtained results shows that the Thomas and Yoon-Nelson models were found suitable for the description of whole breakthrough curve, while the Bohart –Adams and Wolborska models were used only to predict the initial part of the dynamic process. Also, the data were in a good agreement with the BDST model.

Finally, desorption and a reuse study were carried out in order to verify the GS efficacy. The adsorption mechanism of methylene blue ions onto the granulated slag can be characterized by an ion exchange.

**Key words** | Valorization - Granulated slag - Dye - Dynamic adsorption, Modelization

## Résumé

L'objectif principal de cette étude porte sur la valorisation du laitier granulé (LG) d'Arcelor-Mittal (Algérie) pour l'adsorption du bleu de méthylène (BM) à partir d'une solution aqueuse. Des essais en colonne à lit fixe ont été réalisés afin d'étudier l'effet de certains paramètres. Les résultats obtenus confirment que les temps de percée  $t_b$  et de saturation  $t_e$  sont dépendants de ces facteurs. La capacité maximale d'adsorption du LG calculée à 50% de percée ( $q_{exp}= 0.296$  mg.g<sup>-1</sup>) a été obtenue pour une hauteur de lit de 15 cm à un débit de 2 mL.min<sup>-1</sup>, une concentration initiale du BM de 10 mg.L<sup>-1</sup> et à un pH 7.5. La modélisation cinétique des résultats expérimentaux montre que les modèles de (Thomas et Yoon-Nelson) sont valables pour la description de l'ensemble des courbes de percées, tandis que les modèles de Bohart-Adams et Wolborska, leurs validités se limitent à la description de la partie initiale du processus dynamique. Les résultats sont également en bon accord avec le modèle de BDST.

Finalement, des essais de régénération et une réutilisation de l'adsorbant ont été effectués afin de vérifier son efficacité. Le mécanisme d'adsorption des ions de bleu de méthylène sur le LG est caractérisé par un échange ionique.

**Mots-clés** | Valorisation – Laitier granulé – Colorant – Adsorption dynamique – Modélisation