

Charbons actifs et traitement des eaux

Catherine Morlay, Isabelle Laidin, Manuel Chesneau et Jean-Pierre Joly

Résumé

Les exigences croissantes relatives à la qualité des eaux, et en particulier à celle des eaux destinées à la consommation humaine, impliquent une large utilisation des charbons actifs dans des applications présentes et à venir. Le défi à relever consiste à adapter les propriétés de texture et de chimie de surface de ces matériaux à la résolution de nouveaux problèmes, tout en baissant leur coût de fabrication. Ce défi stimule une recherche active, tant appliquée que fondamentale, incluant la possibilité d'utiliser de nouveaux précurseurs, la compréhension des mécanismes de carbonisation, d'activation, d'adsorption et de régénération.

Mots-clés

Charbons actifs, traitement des eaux, adsorption.

Abstract

Activated carbons in water treatment

Growing demand for water quality, in particular that of clean drinking water, guarantees that activated carbons have numerous current and future applications. The challenge consists in adapting their textural and surface chemistry properties to the resolution of new problems, while decreasing their manufacturing cost. This motivates active research, both applied and fundamental: the possibility of using new precursors, the understanding of the mechanisms of carbonization, activation, adsorption and regeneration.

Keywords

Activated carbons, water treatment, adsorption.

La place des charbons actifs dans le traitement des eaux

Les charbons actifs (CA), bien qu'utilisés depuis longtemps [1], continuent à être développés, en particulier en raison de la demande croissante d'eaux de qualité. En 2002, leur consommation mondiale (toutes applications confondues) était estimée à 750 000 t/an, avec une prévision de croissance de 4 %/an jusqu'à environ 840 000 t/an en 2005. Le domaine du traitement des eaux représente le marché le plus important, avec plus de 35 % de cette consommation mondiale (soit environ 270 000 t en 2002). En 2002, le marché mondial du CA utilisé pour le traitement des eaux représentait environ 470 millions de dollars. L'application principale, et celle présentant la plus forte croissance, concerne la production d'eau destinée à la consommation humaine [2].

Intérêts et rôles du charbon actif

Dans l'industrie du traitement des eaux, les CA sont utilisés principalement en tant que très bons adsorbants de la matière organique (MO). En effet, ce sont d'une part des adsorbants à très large spectre, et la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, et d'autre part, ils permettent l'élimination de composés présents à l'état de traces (concentrations de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$). Pour cette dernière raison, l'adsorption sur CA est très généralement mise en œuvre en fin de filière, les traitements plus « grossiers » situés en amont ayant pour but d'éviter que le CA ne soit trop rapidement saturé par la MO [3].

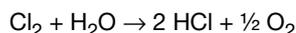
En production d'eau potable ou d'eaux de très grande pureté (eaux ultra-pures pour les laboratoires d'analyse ou pour l'industrie pharmaceutique ou électronique), le traite-

ment d'affinage sur CA a pour but d'éliminer la matière organique naturelle (MON) qui contient des macromolécules naturelles, des composés responsables de la couleur, de goûts et odeurs, des précurseurs de trihalométhanes (THM), du carbone organique dissous biodégradable (CODB), mais aussi des micropolluants organiques d'origine anthropogénique, comme des pesticides et leurs résidus de dégradation, des phénols, des composés organohalogénés, des colorants, des hydrocarbures, des tensioactifs...

En traitement tertiaire des eaux résiduaires urbaines ou industrielles, le CA permet, soit de retenir les composés organiques dissous réfractaires au traitement biologique situé en amont, soit de parfaire l'élimination de la MO avant rejet.

Certains CA sont également capables d'adsorber des composés minéraux et en particulier des métaux toxiques (cadmium, cuivre, plomb, zinc, mercure...) présents à l'état de traces dans les eaux. Par ailleurs, des CA macroporeux peuvent être utilisés comme supports de bactéries ; dans ce cas, ces dernières dégradent une fraction de la MO adsorbée et opèrent ainsi une régénération partielle *in situ* de l'adsorbant.

Il faut également signaler leur action catalytique sur la réaction de réduction du chlore libre, action qui peut être mise à profit pour éliminer l'excès de chlore contenu dans une eau (déchloration) :



Enfin, un autre intérêt majeur du traitement de l'eau par adsorption sur CA est de ne pas générer de sous-produits, contrairement aux nombreux traitements d'oxydation

CA : charbon actif.
CAG : charbon actif en grains.
CAP : charbon actif en poudre.
MO : matière organique.
MON : matière organique naturelle.
 pH_{PCN} : pH de point de charge nulle.
PNP : paranitrophénol.

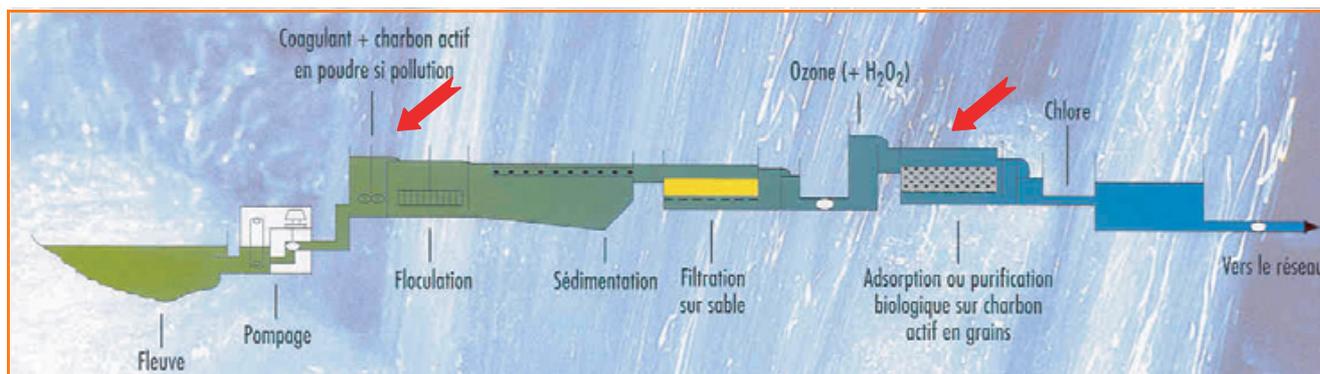


Figure 1 - Places du charbon actif dans la filière de production d'eau potable.

qui peuvent être utilisés, en particulier pour détruire les micropolluants organiques lors de la production d'eau potable [3].

Mises en œuvre industrielles

Production d'eau destinée à la consommation humaine

Dans la filière de potabilisation d'une eau, deux formes de CA peuvent être mises en œuvre [3] (figure 1) :

- le charbon actif en poudre (CAP) : en tête de filière, pour traiter les pollutions accidentelles ou saisonnières de la ressource en eau ;
- le charbon actif en grains (CAG) : en remplacement d'un filtre à sable ou en 2^e étage de filtration, pour l'affinage de la qualité de l'eau.

Au niveau de l'affinage, certains CAG macroporeux, dits « biologiques », permettent la « sédentarisation » de bactéries et offrent ainsi le double avantage d'assurer l'adsorption de la MO et de favoriser son élimination biologique. A l'heure actuelle, ce procédé est mis en place sous forme du couplage ozone-CAG qui en améliore les performances (procédé Ozocarb® des sociétés Pica, Sabla et Trailigaz). Il en résulte une plus longue durée de vie du CAG (jusqu'à huit ans).

Pour l'élimination des micropolluants organiques, il est possible de recirculer en continu le CAP afin d'optimiser son utilisation, ou de coupler adsorption sur CAP et filtration sur membrane (procédé Opaline® de la société Veolia Waters Solutions & Technologies, procédé Cristal® de la Société Lyonnaise des Eaux).

Traitement des eaux de process et des eaux résiduaires urbaines ou industrielles

Les CA interviennent dans l'industrie pour la production et le recyclage des eaux de process et pour le traitement des eaux avant rejet. Ainsi, en éliminant le chlore libre et la MO,

le CA permet de protéger les procédés de purification situés en aval (membranes, résines échangeuses d'ions...).

Utilisation du charbon actif chez le particulier

L'intérêt croissant du public pour la qualité de l'eau potable distribuée a stimulé la demande en CA pour des filtres domestiques, dans le but d'éliminer le chlore résiduel, les composés responsables de goûts et odeurs, les pesticides et autres micropolluants organiques ou inorganiques [4]. Ces filtres domestiques peuvent être placés :

- au « point d'utilisation » : carafe filtrante ou cartouche à placer sur le robinet ;
- au « point d'entrée » de l'habitation : systèmes installés sur la canalisation d'arrivée d'eau.

Préparation et caractérisation des charbons actifs

L'utilisation des CA en traitement des eaux fait appel à plusieurs qualités de produits pour répondre aux différentes applications [1]. Ces qualités varient selon la matière première (noix de coco, bois, houille bitumineuse, tourbe), les conditions de carbonisation et le mode d'activation (physique ou chimique) utilisés.

L'activation chimique correspond à une déshydratation en milieu acide (avec l'acide phosphorique par exemple) vers 500 °C. L'activation physique, réalisée après carbonisation de la matière première, consiste en une oxydation partielle par CO₂ ou la vapeur d'eau vers 800-900 °C. Ces traitements d'activation ont pour but de développer et de moduler la structure poreuse du CA obtenu et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique (jusqu'à 2 000 m²/g). Le tableau I présente, pour différentes familles de CA, le précurseur, le mode d'activation, le type de porosité et le domaine d'aires spécifiques, montrant ainsi que les CA d'une même gamme peuvent présenter des caractéristiques texturales différentes. En fait, les CA sont des matériaux complexes pouvant être décrits par diverses caractéristiques physiques et chimiques dont les principales sont rappelées dans le tableau II ; on y trouve également les valeurs correspondantes pour deux CA utilisés en traitement des eaux.

Les CA sont ensuite mis sous forme de poudre (taille de particules : D < 180 μm), de grains (180 μm < D < quelques mm) ou de granulés extrudés (utilisation d'un liant). Dans le cadre de

Tableau I - Différentes familles de charbons actifs utilisés en traitement des eaux.

*μ : microporosité (taille des pores d < 2 nm) ; m : mésoporosité (2 < d < 50 nm) ; M : macroporosité (d > 50 nm) [5].

Nom	Matière première	Mode d'activation	Type de pores*	Surface spécifique (m ² /g)
PICABIOL PICAZINE	bois	chimique (H ₃ PO ₄)	μ, m et M	1 000 à 1 800
PICASORB	bois	physique (H ₂ O)	μ et m	900 à 1 200
PICACTIF	noix de coco	physique (H ₂ O)	m	900 à 2 000
PICACARB	houille bitumineuse	physique (H ₂ O)	μ et m	900 à 1 400

la production d'eau potable, il faut s'assurer que les CA utilisés ne relarguent pas de composés toxiques ou indésirables (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou certaines espèces métalliques) [3].

Régénération des charbons actifs

La nécessité de régénérer les CA répond à un besoin technique (saturation) et économique [1]. La régénération par voie thermique est la plus employée. Elle consiste à chauffer le CA usé au-dessus de 750 °C et sous vapeur d'eau pour libérer la porosité par désorption et décomposition de la MO. Des traitements de lavage aqueux pour diminuer les cendres accumulées peuvent compléter cette régénération. Après de multiples régénérations, le CA en fin de vie est géré comme un déchet et il est incinéré.

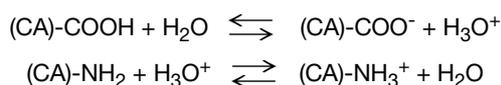
Avancées de la recherche fondamentale

Mécanismes de l'adsorption en phase aqueuse

En phase liquide, les solutés et le solvant sont en compétition pour l'adsorption sur le solide. De plus, le phénomène d'adsorption liquide-solide doit être considéré comme un partage du soluté entre la solution et l'adsorbant. Dans le cas des composés organiques, le soluté peut s'adsorber non seulement parce qu'il est attiré par le solide mais aussi parce que la solution peut le rejeter en raison de son hydrophobicité. Le phénomène d'adsorption dépend donc des caractéristiques de l'adsorbant et de celles de l'adsorbat et de la solution [6-7].

Les caractéristiques de l'adsorbant à considérer sont sa structure poreuse et sa chimie de surface. Ainsi, de petites molécules comme le phénol ont accès à la plupart des micropores, la MON peut accéder aux mésopores et les bactéries ne pénètrent que dans les macropores. Par ailleurs, les micropores étroits, lorsqu'ils sont accessibles, peuvent favoriser une interaction physique forte entre adsorbat et adsorbant [8].

L'analyse de la littérature fait apparaître un large consensus selon lequel la connaissance de la chimie de surface de l'adsorbant est essentielle à la compréhension du processus d'adsorption [6-7]. Il est maintenant établi que les CA sont constitués de feuillets graphitiques enchevêtrés (modèle du « papier froissé » [9]) dont les bords portent des hétéroatomes (principalement oxygène et azote) formant de nombreux groupements fonctionnels à caractère acide ou basique (ces groupements sont décrits en détail par ailleurs [10-12]). En solution aqueuse, ceux-ci sont susceptibles de se protonner ou de se déprotonner en fonction de la valeur du pH de la solution, faisant ainsi apparaître des charges, comme par exemple :



Ceci est à l'origine du caractère amphotère des CA. Le pH pour lequel la charge nette de la surface est nulle est appelé « pH de point de charge nulle », pH_{PCN} . Si $\text{pH}_{\text{solution}} < \text{pH}_{\text{PCN}}$, alors la surface du CA est globalement chargée positivement, et inversement.

De récents efforts de synthèse des travaux réalisés depuis plusieurs décennies ont permis de dégager un schéma gé-

Tableau II - Principales caractéristiques texturales et physico-chimiques de deux charbons actifs utilisés en traitement des eaux.

(1) titrage par NaOH ; (2) titrage par HCl.

Caractéristiques	PICABIOL	PICACARB
Surface spécifique (m ² /g)	1 500	1 100
Volume microporeux (cm ³ /g)	0,7	0,4
Volume mésoporeux (cm ³ /g)	0,3	0,15
Densité apparente (g/cm ³)	0,22	0,50
Teneur en cendres (%)	5	8
Teneur en carbone (%)	75	96
Teneur en oxygène (%)	20	2
Point de charge nulle (pH _{PCN})	3	9
Fonctions de surface de type acide (méq/g) ⁽¹⁾	2	0,5
Fonctions de surface de type basique (méq/g) ⁽²⁾	0,2	0,5

ral d'interprétation du phénomène d'adsorption selon lequel les interactions adsorbat-adsorbant peuvent être de deux types : ionique ou non ionique [6-7]. On entend par interactions ioniques, les forces coulombiennes agissant entre les ions en solution et les charges à la surface du CA. Les interactions non ioniques regroupent quant à elles les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène et les interactions π - π .

D'autre part, les groupements fonctionnels pouvant être donneurs ou accepteurs d'électrons, ils modifient la densité électronique des feuillets graphitiques qui les portent ; par exemple, les groupements carboxyliques diminuent cette densité [6].

Adsorption de composés inorganiques

L'adsorption des composés inorganiques est essentiellement due à des interactions de nature ionique [6]. Il est donc indispensable de prendre en compte la spéciation de l'adsorbat, c'est-à-dire les différentes formes sous lesquelles il est présent en solution, pour déterminer la charge électrique qu'il porte.

La *figure 2* présente l'adsorption à pH 6,5 et à 25 °C du cation Cd²⁺ (seule forme du cadmium à ce pH) sur des CA caractérisés par différentes valeurs de pH_{PCN} mesurées par la méthode de Noh et Shwarz [13]. Il apparaît clairement que l'adsorption de Cd²⁺ est plus importante sur les CA dont le pH_{PCN} est inférieur au pH de la solution, c'est-à-dire sur les CA dont la charge nette de surface est négative au pH de travail.

Adsorption de composés organiques

L'adsorption des composés organiques peut faire intervenir des interactions ioniques ou non ioniques. Cependant, si l'adsorbat est ionisé, les premières sont généralement prépondérantes (sauf si le pH de la solution est égal au pH_{PCN}). Dans le cas contraire, seules des interactions non ioniques sont possibles. En particulier, les solutés aromatiques ont une grande affinité pour les feuillets graphitiques des CA en raison d'une possible interaction π - π [6-7].

La *figure 3* présente les isothermes d'adsorption du para-nitrophénol (PNP) à pH 6 et à 25 °C sur un CA diversement oxydé par HNO₃. A ce pH, seule la forme neutre du PNP existe en solution. On observe que l'introduction de groupes oxygénés variés provoque une diminution de la quantité de PNP adsorbée, alors qu'un traitement thermique subséquent,

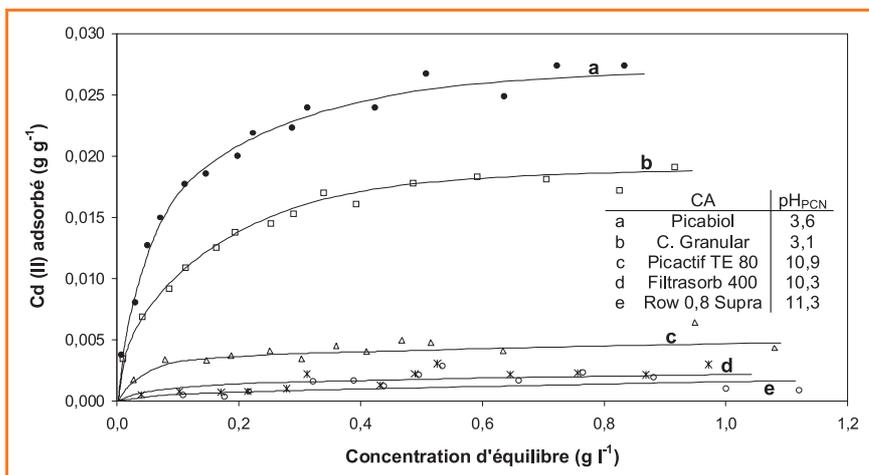


Figure 2 - Isothermes d'adsorption de l'ion Cd^{2+} sur des charbons actifs caractérisés par différentes valeurs de pH_{PCN} (pH 6,5 et $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

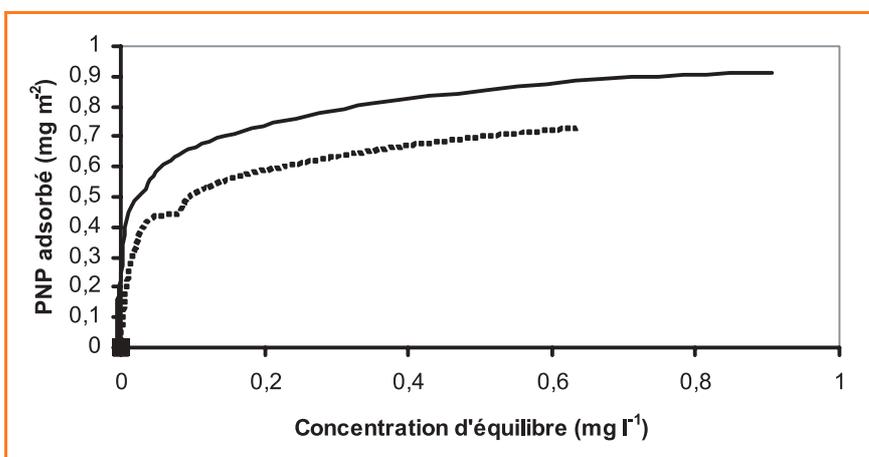


Figure 3 - Isothermes d'adsorption du *p*-nitrophénol sur un CA diversement oxydé (pH 6). (—) : CA brut et CA oxydé par HNO_3 , puis dégazé sous vide à $550 \text{ }^\circ\text{C}$; (.....) : CA oxydé par HNO_3 .

éliminant les groupes carboxyliques, permet de retrouver sa valeur initiale. La chute de la quantité de PNP adsorbée sur CA oxydé est due à la diminution de la densité électronique des feuillets graphitiques sous l'effet attracteur des groupes carboxyliques [8].

Régénération des charbons actifs

La régénération purement thermique est généralement incomplète car la désorption de la matière organique s'accompagne de réactions de dégradation superficielles laissant un résidu carboné qui obstrue les pores du CA. L'emploi de la vapeur d'eau (ou d'un autre gaz activant) permet de gazéifier en partie ce carbone, mais l'ensemble de la texture du CA se trouve dégradée. La recherche fondamentale porte sur l'élucidation des mécanismes de dégradation thermique des adsorbats afin de mieux contrôler le procédé de régénération [14]. Des voies nouvelles concernant des moyens de chauffage par micro-ondes [15] ou des procédés non thermiques sont également explorées. Ainsi, il est intéressant de noter les excellents rendements de désorption qui ont été obtenus par régénération avec de l'eau à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, sous 150 atm [16].

Recherche de nouveaux précurseurs

Une grande partie des efforts de recherche actuels porte sur la possibilité d'utiliser de nouveaux précurseurs de CA

correspondant à des résidus agricoles tels que les coquilles d'amandes, les noyaux d'olives ou de fruits, la bagasse de canne à sucre... Par ailleurs, des travaux sont consacrés à la calcination et à l'activation du polyéthylène téréphtalate (PET) provenant du recyclage des bouteilles [17].

Conclusion

Avec l'émergence de nouveaux polluants présents à l'état de traces, comme par exemple les perturbateurs endocriniens, les résidus de médicaments... dans la ressource utilisée pour la production d'eau potable, il est justifié de penser que l'utilisation des charbons actifs en traitement des eaux a de beaux jours devant elle.

La R & D dans le domaine des CA destinés au traitement des eaux doit pouvoir conduire à moyen terme au développement de produits adsorbants carbonés meilleur marché et parfaitement adaptés à la résolution de problématiques particulières (structure poreuse et chimie de surface), qu'il s'agisse de répondre à des exigences nouvelles en termes de traitement (exigences réglementaires ou d'élimination de nouveaux types de polluants), ou de faciliter leur mise en œuvre en exploitation.

Références

- [1] Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F., *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, **1988**.
- [2] Rapport *The Economics of Activated Carbon*, Roskill Information Services, Londres, **2003**, p. 193.
- [3] Degrémont, *Mémento technique de l'eau*, Lavoisier, Technique et documentation, Paris, **1989**.
- [4] Chesnais E., Pergale C., *Filtres à eau, Que choisir*, octobre **2003**, 408, p. 22.
- [5] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, IUPAC, *Pure and Appl. Chem.*, **1985**, 57, p. 603.
- [6] Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic L.R. (ed), Marcel Dekker, New York, **2000**, 27, p. 227.
- [7] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, **2004**, 42, p. 83.
- [8] Haydar S., Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Joly J.-P., Adsorption of *p*-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations, *Carbon*, **2003**, 41, p. 387.
- [9] Oberlin A., Carbonization and graphitization, *Carbon*, **1984**, 22, p. 521.
- [10] Burg P., Vix-Guterl C., Importance de la chimie de surface des matériaux carbonés : méthodes de caractérisation, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 91.
- [11] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, **1999**, 37, p. 1379.
- [12] Raymundo-Pinero E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO_2 from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres, *Carbon*, **2003**, 41, p. 1925.
- [13] Noh J.S., Schwarz J.A., Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 130, p. 157.
- [14] Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Joly J.-P., Lopez-Ramon M.V., Ferro-Garcia M.A., Carrasco-Marin F., Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols, *Carbon*, **1995**, 33, p. 1417.
- [15] Ania C.O., Menendez J.A., Parra J.B., Pis J.J., Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration, *Carbon*, **2004**, 42, p. 1383.
- [16] Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A., Bautista-Toledo I., Sanchez-Jimenez C., Salvador F., Merchan M.D., Regeneration of *ortho*-chlorophenol-exhausted activated carbons with liquid water at high pressure and temperature, *Wat. Res.*, **2003**, 37, p. 1905.
- [17] Parra J.B., Ania C.O., Arenillas A., Rubiera F., Pis J.J., High value carbon materials from PET recycling, *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, 238, p. 304.



C. Morlay

Catherine Morlay (*auteur correspondant*)

est maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et membre du Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement (LACE)*.

Isabelle Laidin

est ingénieur technico-commercial Eau et Environnement à la société PICA (du groupe Veolia Water Solutions & Technologies)**.

Manuel Chesneau

est directeur technique à la société PICA**.

Jean-Pierre Joly

est professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et membre du LACE*.



M. Chesneau

* LACE, UMR CNRS 5634, bâtiment Jules Raulin, domaine scientifique de La Doua, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

Tél. : 04 72 44 85 60.

Courriels : Catherine.Morlay@univ-lyon1.fr ; Jean-Pierre.Joly@univ-lyon1.fr

** PICA, 1 place Montgolfier, 94417 Saint-Maurice.

Tél. : 01 45 11 54 00.

Courriels : ilaidin@pica.fr ; mchesneau@pica.fr



I. Laidin



J.-P. Joly



Nous utilisons des matières premières renouvelables issues de la nature et les transformons en produits ultra-performants dans le plus grand respect de l'environnement.



Acteur mondial de premier plan dans le secteur de la chimie de spécialités, Cognis axe sa démarche sur des tendances internationales comme le bien-être et le développement durable. Avec nos produits, nos concepts marketing et nos solutions personnalisées, nous apportons des impulsions nouvelles sur de nombreux marchés industriels : cosmétiques, soins corporels, détergents et lessives, denrées alimentaires, nutrition et santé, vernis et peintures, lubrifiants, textiles, phytosanitaire ou extraction pétrolière.



Tous les sites de Cognis sont soumis aux mêmes exigences très strictes en terme de qualité, environnement, santé, social et sécurité. Nous apportons la même attention à tous : collaborateurs, clients, toutes personnes directement concernées par nos activités.



En 2000, Cognis devient la première entreprise de chimie à recevoir deux certifications mondiales, ISO 14001 et ISO 9001 pour ses cycles de gestion qualité et environnement



Cognis France

185 avenue de Fontainebleau

F-77310 Saint Fargeau Ponthierry

TEL : +33 1 60 65 21 00

FAX : +33 1 60 65 21 01

<http://www.cognis.com>