

Le charbon actif

Les premiers usages du charbon actif (ou « activated carbon ») remontent aux Égyptiens qui utilisaient ses propriétés adsorbantes à des fins médicinales et pour purifier les huiles. Mais en fait, il s'agissait de charbon de bois, le charbon actif au sens moderne du terme n'étant apparu qu'à la fin du XIX^e siècle. L'invention du produit est attribuée à un Russe, Raphael Ostrejko, qui cherchait à améliorer les propriétés absorbantes des charbons dans la décoloration des sucres dans les années 1900 [1].

Fabrication [2]

Le charbon actif est fabriqué à partir de différentes sources à haute teneur en carbone, principalement les charbons (anthracite, lignite, bitumineux) et les végétaux ligneux riches en fibres cellulosiques comme le bois et les coquilles de noix de coco. Il y a généralement deux étapes : la thermolyse des matériaux de départ à basse température, puis une activation du carbone à haute température.

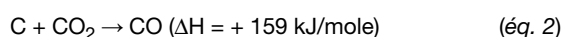
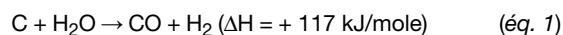
Le contenu volatil est brûlé, conduisant à un carbone présentant une structure cavernueuse avec des grands canaux à l'origine d'une forte porosité et une grande surface spécifique (*figure 1*). Les deux principales techniques d'activation utilisées sont l'activation chimique et l'activation à la vapeur.

Activation chimique

Cette technique est généralement utilisée pour l'activation des matériaux à base de tourbe ou de bois. Le matériau de départ est imprégné avec un agent fortement déshydratant, typiquement de l'acide phosphorique ou du chlorure de zinc, préparé sous forme de pâte et calciné à 500-800 °C pour activer le carbone. Le charbon actif résultant est lavé, séché, broyé en poudre, trié, tamisé et dépourssiéré. Il présente une structure très ouverte (macroporeuse), idéale pour l'adsorption de grandes molécules. De l'air est ajouté pour brûler les gaz sans brûler le carbone.

Activation à la vapeur [3]

Cette technique est généralement utilisée pour l'activation des charbons et des coquilles de noix de coco carbonisées. L'activation est menée à 800-1 100 °C en présence de vapeur selon les réactions suivantes :



Ces réactions endothermiques sont entretenues par combustion partielle de CO et H₂. Les charbons actifs produits selon cette méthode ont une structure de pores fine ou moyenne (faisant référence à une structure micro- ou mésoporeuse idéale pour adsorber des composés aussi bien en milieu liquide que gazeux).

Propriétés [4]

Charbon actif est un terme générique décrivant une famille d'adsorbants à base de carbone sous une forme cristallisée et possédant une porosité interne très développée. Il est important d'avoir une compréhension claire des caractéristiques physiques et d'adsorption de ces matériaux pour optimiser leurs performances.

Caractéristiques d'absorption

Elles sont sous-tendues par deux aspects : la surface spécifique et la porosité. Les matières premières de départ sont des produits où le carbone est organisé selon une structure graphitique. Les interstices entre les cristallites sont comblés par des formes désorganisées du carbone ou des goudrons qui sont éliminés lors de l'activation.

Les cristallites révélées lors de l'activation sont sous forme de petites plaquettes d'environ 1 à 2 nm d'épaisseur (trois à six mailles élémentaires !) et 2 à 60 nm de longueur.

Surface spécifique

La surface spécifique SS (en m²/g) est la surface S des cristallites élémentaires denses rapportée à la masse de produit :

$$SS = S/(V \cdot \rho) \quad (\text{éq. 3})$$

où V est le volume de matière (en cm³) et ρ la masse volumique (en g/cm³).

Elle est d'autant plus élevée que ces cristallites sont petits. La surface des cristaux lamellaires de carbone se calcule facilement sur la base de leurs données géométriques. Pour ces petites plaquettes, où e est l'épaisseur (en μm) :

$$SS \text{ (m}^2\text{/g)} = 2/e \quad (\text{éq. 4})$$

Si e = 0,002 μm (soit 2 nm), SS est de 1 000 m²/g. Connaissant la valeur de SS et le nombre de sites actifs par nm², on peut en déduire la capacité d'adsorption statique (en mole/g).

La **méthode de mesure** la plus pertinente est l'adsorption d'azote en dessous de sa pression de vapeur saturante (méthode BET). On obtient ainsi la surface accessible développée dans la matrice du charbon actif. Une autre méthode est le nombre d'iode (« iodine number »), qui permet de mesurer SS par adsorption de l'iode (I₂) en solution aqueuse. Cette mesure est très proche de celle obtenue par BET, excluant cependant les très petits micropores.

Porosité et distribution des pores en fonction de leur taille [5]

Après activation, on obtient un empilement poreux de cristaux graphitiques de très petites tailles plus aux moins agrégés, avec des pores plus ou moins gros qui préexistaient dans le précurseur carboné (*figure 1*). Les cristaux graphitiques sont empilés soit sous forme de couches parallèles soit sous une forme plus aléatoire, créant ainsi une porosité plus ou moins grande.

On modélise la porosité créée par l'empilement des cristaux par des pores cylindriques dont la surface est égale à celle des objets qui constituent l'empilement. La relation qui permet de relier volume poreux (V_p) et SS s'écrit :

$$\text{diamètre du pore cylindrique } \phi = k \cdot V_p / SS^{(1)} \quad (\text{éq. 5})$$

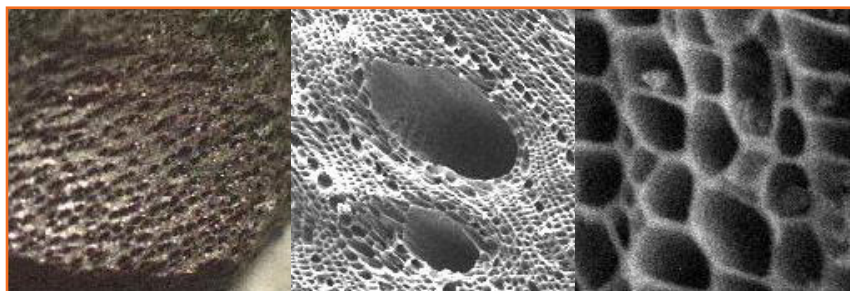


Figure 1 - Macropores suivant des grossissements croissant de gauche à droite (© Millenium Inorganic Chemicals).

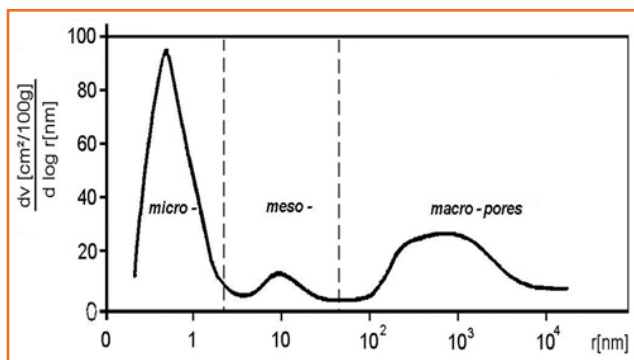


Figure 2 - Répartition différentielle du volume de pores en fonction du rayon des pores ($dv/d\log r = f(\log r)$).

L'IUPAC a fixé arbitrairement la valeur des micropores, qui sont le lieu de l'adsorption, en deçà de 2 nm, celle des mésopores, qui servent aux transports de molécules, en deçà de 50 nm, et celle des macropores, où il ne peut y avoir de condensation des molécules adsorbées, au-delà de 50 nm.

D'une manière générale (figure 2) [6], les micropores représentent l'essentiel de la surface spécifique SS, qui peut atteindre 1 000 m²/g, voire plus, mais contribuent aussi d'une façon très significative au volume poreux Vp, qui est de l'ordre de 0,15 à 0,5 cm³/g. Les mésopores représentent une part très faible du Vp – de l'ordre de 0,02 à 0,10 cm³/g – et une part très faible de la SS, qui ne dépasse pas 5 % de la surface totale. La contribution des macropores au Vp est importante – de l'ordre de 0,2 à 0,5 cm³.g⁻¹ – et leur SS est négligeable.

Caractéristiques physiques

Dureté : il s'agit en fait de la solidité mécanique des grains. Les différences de dureté des charbons actifs vont dépendre de la matière première et de leur macroporosité [7].

La **densité de remplissage tassée** (DRT) détermine la masse de charbon actif pour un volume donné, ce qui est essentiel dans les extrapolations⁽²⁾.

La **distribution de tailles de particule** est très importante à deux endroits. La taille de la particule fixe la vitesse d'adsorption des liquides et des gaz, et donc la « *capacité dynamique d'adsorption* », dans la mesure où les étapes lentes ne relèvent pas de la vitesse d'adsorption sur les sites actifs mais de la diffusion interne ou externe. La vitesse est inversement proportionnelle à la taille de la particule. *A contrario*, elle fixe la perte de charge dans le lit de grains. Selon la loi d'Ergun, la *perte de charge* est inversement proportionnelle à la taille des particules et à la porosité de leur empilement [8].

Applications, marchés et production

Les trois principaux types de charbons actifs sont les charbons en poudre ou PAC (55 %), en grain ou GAC (36 %) et en extrudés (9 %) [9]. Ils sont utilisés pour le traitement de l'eau (42 % : eaux potables 26 % et eaux usées 17 %), la purification de l'air ou des gaz (35 %, centrales thermiques, chaudières industrielles, incinérateur de déchets, ciments), les aliments et boissons (6 %), les produits pharmaceutiques 6 % et divers 11 % [10].

Les trois produits principaux sont issus : de **noix de coco**, qui disposent d'une très grande surface spécifique avec une proportion importante de micropores, ont une grande dureté et donc une faible génération de fines, sont d'une excellente pureté avec

moins de 3-5 % de cendre et sont faciles à régénérer ; de **charbons**, qui disposent d'une grande surface spécifique avec une grande proportion de méso et micropores, ont une densité consistante, donnent des matériaux d'une grande dureté avec une génération minimale de fines et sont bon marché ; de **bois**, qui ont des propriétés décolorantes excellentes, avec une grande surface spécifique caractérisée par une grande proportion de méso et macropores, de relativement faible densité, facilement régénérables [11].

C'est un marché en forte croissance [12]. En 2013, la demande mondiale était de l'ordre de 1,3 Mt et on prévoit 2,1 Mt pour 2018 [13]. Une des raisons vient du fait qu'en octobre 2013, plus de 90 pays ont signé un nouveau traité des Nations unies, la convention Minamata⁽³⁾, qui impose à chacun de prendre des mesures pour réduire les émissions de mercure dans l'air. Toutes les étapes des dispositions du traité doivent être mises en place en 2020, mais ceci ne devrait pas créer beaucoup de nouvelles installations car la capacité installée est déjà proche de 2 Mt.

Les acteurs sont très nombreux. Aux États-Unis, au Japon et en Europe de l'Ouest, l'industrie est dominée par un petit nombre d'acteurs comme Calgon Carbon Corporation, Cabot Norit, Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. qui ont tous les trois des capacités supérieures à 60 000 t/an. En Europe, une dizaine d'acteurs sont regroupés au sein de l'Activated Carbon Producers Association (ACPA), dont la CECA⁽⁴⁾. La Chine, qui se prétend être le plus grand producteur avec une capacité estimée à 700 000 t/an, est aussi considérée comme le leader mondial de produits à base de bois à travers une myriade de petites installations de capacité inférieure à 10 000 t/an.

Notes et références

- (1) Avec ϕ en m, Vp en m³/g et SS en m²/g ou ϕ en μ m, Vp en cm³/g et SS en m²/g ; k varie de 2 à 4 selon le type de pores créés par l'empilement des particules (lamellaire, conique ou sphérique).
- (2) C'est par ailleurs un moyen de remonter à la masse volumique et au volume poreux total (VPT) d'un grain de charbon actif selon les formules $DRT = k \cdot dg$ ($k = 0,5-0,6$), avec dg la masse volumique du grain. Et pour mémoire $VPT = 1/dg - 1/da$, où da est la masse volumique absolue du graphite (1,8 g/cm³).
- (3) En souvenir des milliers de Japonais victimes d'une pollution au mercure.
- (4) Le nom d'origine de la CECA du groupe Arkema est « Carbonisation Et Charbons Actifs ». Hors le charbon actif, elle possède aujourd'hui six secteurs d'activité : additifs bitumes, spécialités du phosphore, additifs de production pétrole et gaz, agents filtrants, tensioactifs de spécialités et zéolithes synthétiques.
- [1] Chemical activation of wood using CaCl₂, British patent 14,224, 1900 ; French patent 304,867, 1901 ; German patent 136,792, 1901 ; Thermal activation of wood with steam, USA patent 739,104, 1903.
- [2] Shabanzadeh A., Production of activated carbon within the indirect gasification process, Thèse, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Suède, 2012.
- [3] New process points way forward for activated carbon, *Filtration + Separation*, avril 2010, p. 39 ; McDougall G.J., The physical nature and manufacture of activated carbon, *J. S. Afr. Inst. Min., Metall.*, 1991, 91, p. 109.
- [4] Manocha S.M., Porous carbons, *Sādhanā*, 2003, 28, p. 335.
- [5] *Sciences et technologies des poudres*, 2008, http://nte.enstimac.fr/STP/co/STP_web.html
- [6] www.asseau.com/en/03-9.html
- [7] Bessa-Badreddine A., Étude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers, Thèse de doctorat, Univ. Cergy-Pontoise, 2004, p. 130.
- [8] Herrmann H.J., Komiwes V., Mege P., Meimon Y., Sur le volume élémentaire représentatif de la loi de perte de charge d'Ergun, *Oil & Gas Science and Technology*, 1999, 54, p. 577.
- [9] www.grandviewresearch.com/industry-analysis/activated-carbon-market
- [10] [www.wikinvest.com/stock/Calgon_Carbon_\(CCC\)](http://www.wikinvest.com/stock/Calgon_Carbon_(CCC)) ; www.transparencymarketresearch.com/activated-carbon-market.html
- [11] www.activatedcarbon.com/products/coal
- [12] www.roskill.com/reports/industrial-minerals/activated-carbon
- [13] Schaeffer K., The activated carbon market 2012 supply and pricing update or The carbon continuum, *Water Conditioning & Purification*, 2012, www.wcponline.com/pdf/1206Schaeffer.pdf

Cette fiche a été réalisée par **Régis Poisson** (regis.poisson@aetv-balard.com), retraité, qui a consacré sa carrière à la R & D et à l'innovation dans l'industrie chimique. Membre de l'EIRMA (à titre individuel), il dirige la société de conseil en innovation AETV-Balard. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.