

Charbons actifs

par J.-P. DEVALANCE

Cité scolaire Saint-Exupéry - 40160 Parentis-en-Born

1. PRÉAMBULE

Début septembre 1994, lors d'une université d'été qui s'est déroulée à Bordeaux* sur le thème «La chimie du pin et du vin», des visites avaient été organisées. L'une d'elles avait pour destination Parentis-en-Born dans les Landes où existe une usine de production de charbons actifs. Les questions posées lors de la visite du site et l'intérêt porté à la journée nous incitent à proposer ce texte dont l'objectif est de présenter le charbon actif, sa préparation et ses utilisations.

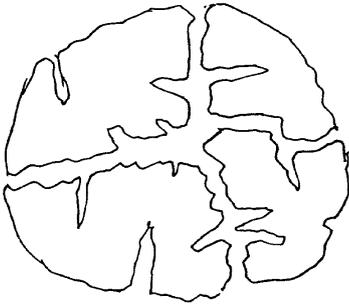
2. INTRODUCTION

Le charbon actif dont il est question ici est avant tout du charbon de bois de pin. L'élaboration comporte deux étapes principales : la **carbonisation** qui permet de passer du bois au charbon de bois puis l'**activation** qui consiste à augmenter la porosité de ce charbon de bois dont les capacités d'adsorption sont très nettement «exacerbées», ce qui donne au produit une palette d'utilisations fort diversifiées, surtout dans les problèmes de filtration d'effluents liquides ou gazeux.

Pour un charbon de bois ordinaire la porosité est telle que la surface interne totale des pores dite surface spécifique est de l'ordre de 200 à 300 m²/g, l'activation fait passer cette surface à des valeurs de l'ordre de 1 000 à 1 500 m²/g (figure 1).

Les charbons actifs produits par l'usine de Parentis qui passent pour être parmi les meilleurs produits mondiaux sont issus de deux voies : l'une dite activation physique et l'autre dite chimique.

* N.D.L.R. : Voir le compte-rendu détaillé de cette université d'été dans le B.U.P. n° 770.

Charbon de bois*Charbon actif***Figure 1** : Représentation en coupe schématique.

3. L'ADSORPTION

L'adsorption est le phénomène de rétention de molécules de gaz ou de liquide à la surface d'un corps dit adsorbant. La surface à considérer est non seulement la surface externe, mais surtout la surface interne due à la porosité de l'adsorbant. Dans le cas des charbons actifs, la surface atteint des valeurs importantes (1 500 m²/g par exemple) avec des pores de diamètre moyen de l'ordre de 2,5 nm.

Contrairement à l'absorption qui ne fait intervenir que des phénomènes de tension superficielle, de capillarité, l'adsorption fait intervenir des forces de contact intenses, les gaz semblent alors liquéfiés à la surface de l'adsorbant. Par exemple 100 g de charbon actif peuvent fixer 45 g de benzène, or 100 g de charbon ont un volume de 165 cm³ ; le volume des pores atteignant 115 cm³. Mais 115 cm³ de benzène ont une masse de 0,4 g. L'adsorption n'est donc pas un simple remplissage des pores !

On distingue deux facteurs pour caractériser l'adsorption : **l'intensité d'adsorption** qui caractérise la force avec laquelle un corps appelé adsorbat est fixé sur l'adsorbant, et la **capacité d'adsorption** qui mesure la quantité maximale d'adsorbat fixable sur l'adsorbant (en général on l'exprime en grammes d'adsorbat par 100 g d'adsorbant). Cette capacité n'est jamais atteinte en pratique.

Quelques exemples :

- Faibles capacités aux conditions ordinaires :
 - acétylène,
 - acide carbonique,
 - éthane.
- Capacités peu importantes :
 - éthanal,
 - acides bromhydrique, chlorhydrique, fluorhydrique,...
 - amines, ammoniac, NO₂,
 - butane, butène, butyne...
- Capacités moyennes (résultats très bons dans l'industrie) :
 - acétate de méthyle,
 - acétone, acroléine,
 - acides cyanhydrique, formique, iodhydrique,
 - bromures de méthyle, ethyl, etc.
- Capacités très bonnes (> 30 g/100 g de charbon) :
 - acétates d'amyle, de butyle, d'éthyle, d'isopropyle, de méthyle, de propyle, ...
 - acides éthanoïque, acrylique, butyrique, lactique, propionique, sulfurique, ...
 - alcools amylique, butylique, éthylique, ...
 - aniline, benzène, toluène, xylène,
 - camphre, menthol, essence, kérosène, ...

Ces capacités varient avec les conditions d'utilisation (concentrations, humidité, température, vitesse de passage).

L'eau est adsorbée mais avec une faible intensité et sera ainsi déplacée par la plupart des composés adsorbables ce qui favorise le traitement des milieux aqueux. Par contre l'eau sous forme de vapeur sèche (haute température et 2 à 15 bars) peut déplacer un corps adsorbé, on utilise alors cette propriété pour régénérer un charbon actif saturé, le corps désorbé étant recueilli et condensé avec la vapeur d'eau.

A la température ambiante, un liquide voit sa vapeur adsorbée, mais les corps gazeux à la température ordinaire sont peu adsorbés, et d'autant moins facilement que leur température d'ébullition est basse.

Les comportements des corps vis-à-vis de l'adsorption sont difficiles à modéliser, mais en général :

- *Pour les gaz* : l'intensité croît avec la masse molaire dans une série :
méthane < propane < hexane < octane

méthoxyméthane < éthoxyéthane < propoxypropane

éthylène < propène < pentène

L'introduction d'un atome d'oxygène ou de chlore ou d'azote dans une chaîne moléculaire augmente l'intensité :

méthane < chlorure de méthyle

et d'autre part cette intensité augmente avec le nombre de substitutions :

$\text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4$

- *Pour les liquides* : les formes ioniques très dissociées (Na^+ , Cl^-), (K^+ , NO_3^-)... ne sont pas adsorbables mais les permanganates, dichromates, molybdates, arsénates, etc. le sont, de même les chlorures d'or, de mercure, les sels ferriques, les sels d'argent...

Les composés organiques sont souvent bien adsorbables. Les polysaccharides le sont mieux que les monosaccharides, par exemple. Les règles sont difficiles à établir, on constate qu'en principe l'intensité d'adsorption varie en sens inverse de la solubilité, que les aromatiques sont mieux adsorbés que les aliphatiques.

4. L'USINE DE FABRICATION

En 1928 la société CECA (Carbonisation Et Charbons Actifs) est créée. Lors de la deuxième guerre mondiale, les installations sensibles de Villers-Cotteret doivent trouver un refuge dans le Sud de la France, la société achète une ancienne usine (briquetterie) à Parentis-en-Born un chef-lieu de canton des Landes à quatre-vingts kilomètres au sud-ouest de Bordeaux. La nouvelle usine démarre en 1941, les besoins en matériaux filtrants sont très pressants en cette trouble période.

Le site est particulièrement intéressant, la matière première est proche et abondante. L'usine se développe et réussit sa mutation au sein de divers complexes industriels. Depuis 1986, CECA est une filiale très dynamique du groupe ELF-ATOCHEM, c'est le premier employeur industriel du canton qui poursuit depuis plusieurs années des efforts importants pour résoudre les problèmes d'environnement liés à ses activités.

5. ACTIVATION PHYSIQUE

5.1. La carbonisation

Avant l'activation, il faut produire le charbon de bois. L'usine achète du bois de pin (environ 100 000 T/an) sous forme de poteaux, de croûtes, de dosses. Le bois subit alors sur des parcs de stockage un séchage naturel à l'air libre durant quelques mois (de deux à cinq mois), l'humidité relative du bois chutant de 50 % à 35 % dans le meilleur des cas (45 % dans le pire des cas). Ce bois est alors décheté en petits morceaux de 5 à 15 cm avant de circuler dans un séchoir (immense cylindre tournant dans lequel circule de l'air chaud), l'humidité tombe alors à 25 % voire à 15 %. Les bûchettes sont alors introduites dans une tour de carbonisation (figure 2). Lors de la pyrolyse, le bois perd de 50 % à 80 % de sa masse. En moyenne on admet qu'une tonne de charbon de bois nécessite environ 8,3 tonnes de bois à l'entrée d'usine (50 % d'eau).

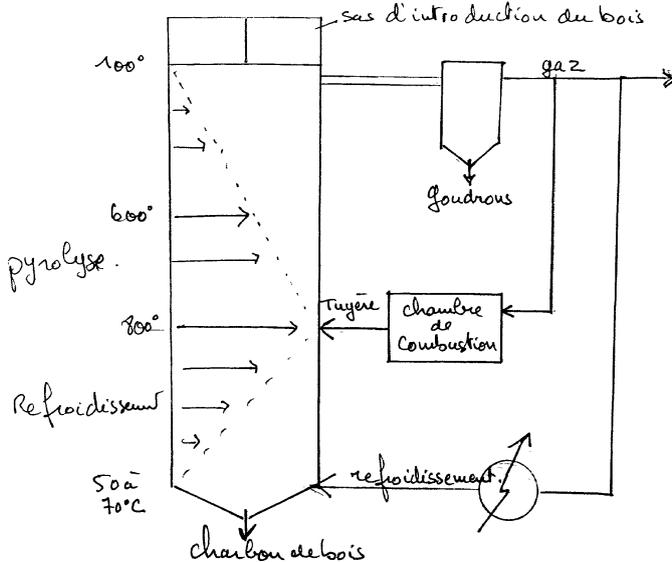


Figure 2 : Tour de carbonisation.

Les goudrons produits lors de la carbonisation sont très riches en acide éthanoïque, toluène, benzène, xylène, phénol, crésol, anthracène, etc.

Les gaz excédentaires issus de cette même opération, ne sont pas rejetés dans l'atmosphère, mais dirigés vers un oxydeur (tour de 40 m de haut où un brûleur annulaire provoque l'oxydation des gaz). Le rejet atmosphérique est alors essentiellement constitué de dioxyde de carbone et d'eau.

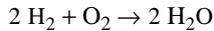
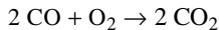
Le charbon de bois est alors concassé en braisettes de 0,7 à 10 mm avant de subir l'activation.

5.2. L'activation

Il s'agit d'augmenter la porosité de la braisette. Pour cela on développe les pores existants par action de la vapeur d'eau (l'eau n'étant pas un produit de l'industrie chimique, le procédé utilisé est dit physique !). Dans des fours construits par empilement de briques réfractaires de forme particulière (modèle breveté CECA), les braisettes transigent de haut en bas par gravitation dans un système de chicanes, la vapeur d'eau étant introduite dans ce système sous pression.



Ces réactions endothermiques ont tendance à faire tomber la température des fours que le charbon traverse en des durées de l'ordre de vingt à trente heures. Pour maintenir la température à un niveau acceptable, on procède toutes les trente minutes environ à une manipulation dite de régénération qui consiste à insuffler de l'air dans le four :



En réalité les fours sont partagés en deux compartiments de telle façon que si l'un est en phase d'activation, l'autre est en phase de régénération.

Les charbons actifs obtenus sont ensuite broyés puis mélangés pour satisfaire les besoins de la clientèle.

L'usine traite aussi environ 15 000 T d'écorce de pin. Le charbon obtenu a une porosité très fine particulièrement intéressante dans les produits de traitement des eaux.

Remarque : Le procédé dit physique fait bien intervenir des réactions chimiques !

6. ACTIVATION CHIMIQUE

On la nomme ainsi car on utilise un produit issu de l'industrie chimique : l'acide phosphorique H_3PO_4 .

Ici la matière première est la sciure de bois de pin (15 000 T/an environ) qui provient de différentes scieries du massif forestier.

La sciure débarrassée des bûchettes, cailloux, etc. puis séchée est imprégnée d'acide phosphorique avant de circuler dans un four rotatif (on peut justifier l'utilisation de l'acide phosphorique par le fait qu'il ne possède pas le pouvoir oxydant de l'acide nitrique, et qu'il a un pouvoir ignifuge qu'on n'observe pas avec l'acide sulfurique). Sous l'action de l'acide et de la chaleur le bois est déshydraté, une porosité importante se développe.

Après activation, l'acide phosphorique est extrait du charbon pour être recyclé. Le charbon activé est lavé, séché puis broyé.

Les effluents de l'unité d'activation chimique (entièrement automatisée) contiennent évidemment beaucoup de «phosphates» indésirables dans le Lac de Parentis. CECA a donc investi des sommes importantes pour la réalisation d'une station d'épuration où les eaux sont traitées à la chaux par barbotage puis décantation. On récupère alors du phosphate de calcium, sous forme de «galettes», qui est expédié vers une usine d'engrais qui l'utilise comme matière première.

7. UTILISATIONS

7.1. Phase liquide

Avec du charbon actif en poudre

La poudre est incorporée au liquide. Après contact sous agitation pendant quinze à trente minutes (exceptionnellement une heure) le mélange est filtré. En général la poudre est perdue.

Avec des granulés

On procède par percolation, le granulé peut être alors régénéré. L'adsorbent est constitué par un lit de charbon d'une hauteur allant de 0,60 m à 3 m, lit que l'effluent à traiter traverse à des vitesses variant de 5 cm/min. à 40 cm/min. selon les viscosités des liquides, les types d'adsorbats, les diamètres des colonnes, etc.

Applications

Purification des eaux

L'eau est débarrassée des matières indésirables, c'est le cas des eaux résiduaires (effluents industriels), avant rejet dans l'environnement, mais aussi le cas des eaux potables.

Industrie pharmaceutique

Les charbons actifs donnent d'excellents résultats dans la purification et l'extraction des antibiotiques, des vitamines, des antalgiques, etc.

Agro-alimentaire

Les charbons actifs ayant de bonnes capacités désodorisantes, décolorantes et épurantes, leur emploi est très indiqué dans le traitement des sirops de sucre (de betterave ou de canne), de glucose, dans le traitement des huiles de tables et des graisses, des jus de fruits, de la bière et des cidres, des gélatines et pectines, etc.

En œnologie les charbons permettent de fixer certaines protéines qui «tachent la robe» des vins.

7.2. Phase gazeuse

Le traitement se fait par passage des fluides gazeux sur les charbons en granulés. La régénération est assez facile par circulation de vapeur sèche sous deux à quinze bars comme nous l'avons déjà signalé.

Traitement des atmosphères

Ce sont les filtres de nos hottes de cuisine, utilisés aussi dans les hôpitaux, les aéroports, les avions, etc. chaque fois que l'on désire une atmosphère désodorisée.

Récupération de solvants

De nombreux processus industriels utilisent des solvants récupérables par les charbons actifs :

- lors des utilisations du caoutchouc (gommage des tissus, collage des chaussures, bandages, pneumatiques, etc.),
- industrie des cuirs artificiels, linoléum, etc.,
- nettoyage des vêtements, dégraissage des peaux, des laines, ...
- héliogravure, imprimerie, ...
- industrie des films et photos, ...
- extraction des huiles essentielles, parfums, pharmacie, ...
- matières plastiques, ...

Automobile

On utilise des «canisters». Ce sont des filtres dont le rôle est de fixer des vapeurs d'essence qui s'échappent des réservoirs et des carburateurs. Leur développement semble prometteur et inéluctable.

8. CONCLUSION

Les utilisations des charbons actifs sont particulièrement variées, il est peu de secteurs industriels qui échappent aux applications de ces produits qui ne sont que du charbon de bois dont on a augmenté la porosité, ce qui entraîne des résultats tout à fait étonnants.