

TRAITEMENT DE POTABILISATION DES EAUX DE SURFACE

ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF



UTILISATION DU CHARBON ACTIF HISTORIQUE DE SES UTILISATIONS POUR SES PROPRIETES ADSORBANTES

Première utilisation : 2000 ans avant J.C. par les médecins égyptiens.

En 1773 : premières utilisation pour la purification des gaz.

En 1785 : première utilisation pour la décoloration des liquides.

En 1914 : utilisation à grande échelle pour les masques à gaz.

En 1924 : reconversion des usines pour la production du charbon actif utilisé pour la protection en temps de guerre à la protection en temps de paix : utilisation dans l'eau.

UTILISATION DU CHARBON ACTIF DANS LE TRAITEMENT DE L'EAU

1924 : utilisation du charbon actif en poudre pour l'élimination des goûts et odeurs.

1960 : utilisation du charbon actif en grains pour éliminer le chlore.

1970 : utilisation du charbon actif comme adsorbant.

1976 : utilisation du charbon actif biologique.

UTILISATION DU CHARBON ACTIF

- Elimination des micropolluants organiques
- Elimination des micropolluants minéraux
- Elimination des oxydants

ELIMINATION DES MATIERES ORGANIQUES DANS L'EAU

➤ Adsorption

➤ Biodégradation

ADSORPTION

PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE

- L'adsorbant
- La molécule à adsorber
- L'eau à traiter

ADSORPTION

- Adsorption non spécifique
 - Forces de Van Der Waals

- Adsorption spécifique
 - Liaison hydrogène
 - Liaison II
 - Liaison de valence
 - Liaison de covalence
 - Echange d'ions
 - Chimisorption

Pour le traitement des eaux, on recherche soit à être spécifique, soit à être le moins spécifique possible (pollution des cours d'eau).

ADSORPTION

2 types d'adsorption spécifique ou non spécifique

- L'adsorption spécifique est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant. Les sites exercent des forces importantes sur les molécules. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de sites par unité de surface.
- L'adsorption non spécifique est plus générale. Les liaisons sont moins fortes. Cette adsorption est reliée à la surface.

L'adsorption peut être positive ou négative

- Adsorption positive : les molécules vont de la solution vers la surface adsorbante.
- Adsorption négative : les molécules vont de la surface adsorbante vers la solution.

Equilibre d'adsorption

Après un temps de contact suffisant, on arrive à un équilibre qui dépend de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température : isothermes d'adsorption. L'adsorption est un phénomène exothermique. Elle diminue si la température augmente.

ADSORPTION

En général, l'adsorption est un phénomène exothermique.

La désorption : un phénomène endothermique.

Le processus d'adsorption est divisé en :

- Diffusion externe.
- Diffusion à travers la solution vers la surface adsorbante : diffusion interne.
- Diffusion à travers les pores de l'adsorbant : adsorption de surface.

C'est l'adsorption physique phénomène très rapide.

ADSORPTION

Les lois de l'adsorption peuvent être classées en :

1. Liaisons de type Van Der Waals (ou London) qui sont à l'origine de l'adsorption physique.
2. Liaisons de valence ou de covalence qui sont à l'origine de l'adsorption chimique.

Les deux liaisons sont mises en jeu.

La capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique :
surface / poids de corps adsorbant.

Les bons adsorbants ont des surfaces spécifiques de 600 à 1500
m²/g.

ADSORPTION PHYSIQUE (Van Der Waals)

Ce sont des forces électrostatiques entre les atomes, molécules qui produisent des dipôles.

Ces énergies sont faibles (1 à 2 cal/mole) et diminuent rapidement en fonction de la distance molécule / surface.

Ces forces sont d'autant plus importantes que la molécule est grosse.

Ces forces sont additives c'est le phénomène primaire d'adsorption.

ISOTHERMES D'ADSORPTION

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse de charbon activé et la concentration d'impuretés en solution. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante.

Pour ce faire, on introduit des quantités connues de charbon activé dans les volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation

$$X = (C_0 - C)B$$

où

: concentration initiale d'impuretés (mg/l)

concentration finale d'impuretés (mg/l)

volume de solution (l)

: masse d'impuretés adsorbées (mg)

C_0

C :

B :

X

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de (X/m) en fonction de C , m étant la masse de charbon activé utilisée. Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

LOIS DE L'ADSORPTION

Les lois gouvernant l'adsorption des corps dissous dérivent de la relation de Gibbs :

$$G = - \frac{C}{RT} \frac{ds}{dC}$$

G : nombre de molécules fixées par unité de surface

C : concentration du soluté

dC : variation de la concentration du soluté

ds : variation de la tension superficielle du solvant en fonction de C

L'intégration à température constante de la relation différentielle de Gibbs conduit aux lois isothermiques de Langmuir et de Freundlich

- Loi de Langmuir

$$\frac{X}{M} = \frac{ABC}{1 + BC}$$

- Loi de Freundlich

$$\frac{X}{M} = KC^{1/N}$$

X : quantité de corps absorbés par la masse M d'adsorbant

A, B, K : constantes pour un adsorbant et un soluté donnés

C : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption

PRINCIPALES LOIS D'ADSORPTION

Type d'isotherme	Equation	Description des termes
LANGMUIR	$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{c}{b}$	<p>C : concentration à l'équilibre x/m : quantité adsorbée/masse d'adsorbant b : maximum d'adsorption K : conste qui prend en compte l'énergie de liaison</p>
FREUNDLICH	$\frac{X}{m} = kC^n$	<p>C : concentration à l'équilibre x/m : quantité adsorbée/masse d'adsorbant K et n : conste qui prend en compte l'énergie de liaison</p>

ISOTHERME DE LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- a. Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon activé.
- b. Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé.
- c. Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- d. L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

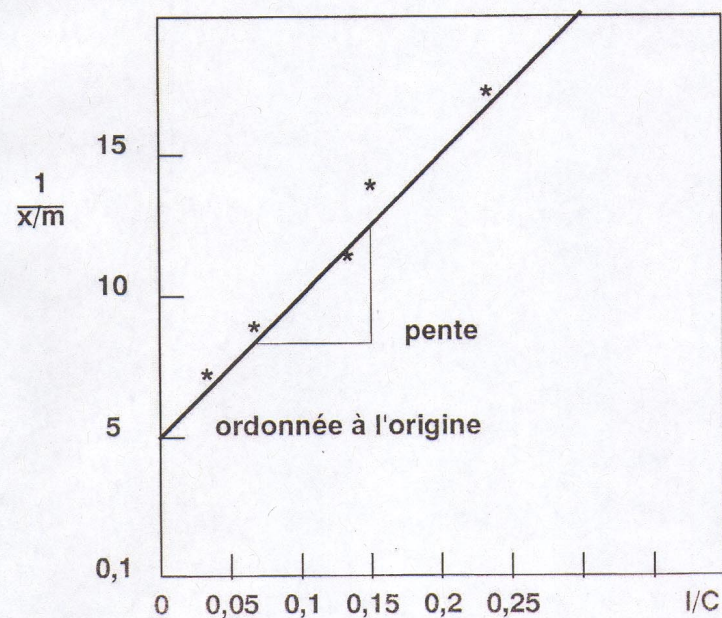
$$x / m = abC / 1 + aC$$

où a et b sont des constantes.

Si on inverse l'équation, on obtient :

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abC}$$

On constate que l'équation est celle d'une droite (ordonnée : $1/x/m$), abscisse : $1/C$).



ISOTHERME DE FREUNDLICH

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

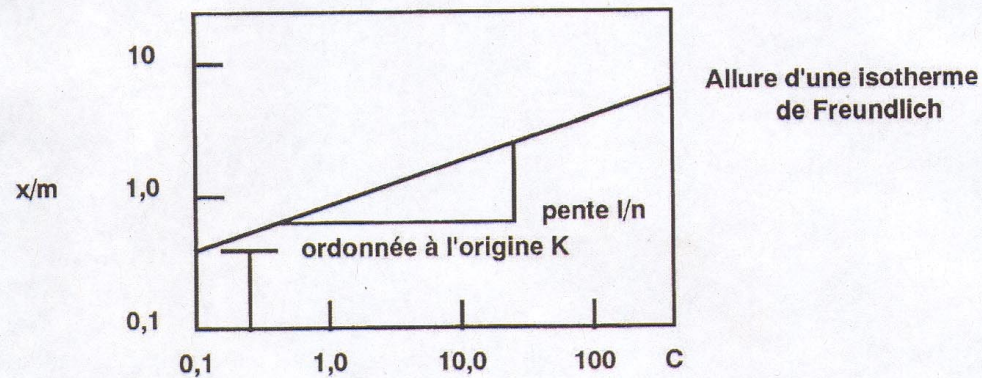
$$(x/m) = KC^{1/n}$$

où K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit

$$\log (x/m) = \log K + (1/n) \log C$$

Cette dernière équation est celle d'une droite (ordonnée : $\log (x/m)$; abscisse : $\log C$). On obtient donc une droite sur papier logarithmique.



REMARQUES

La loi de Freundlich convient généralement bien pour définir le comportement des adsorbants vis-à-vis des substances organiques présentes dans l'eau.

Les lois sont applicables à l'équilibre.

Il est bon de connaître aussi les cinétiques de l'adsorption.

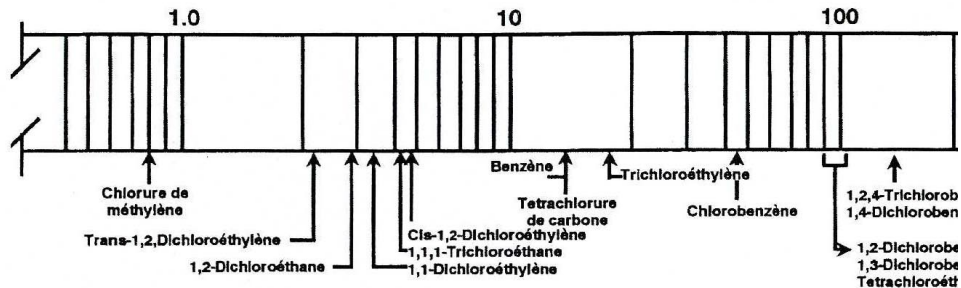
Cette cinétique est commandée par :

- Les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber au sein du liquide (vitesse de diffusion propre de la molécule, turbulence au voisinage de l'adsorbant).
- La concentration du soluté adsorbable.
- La surface offerte (liée à la quantité d'adsorbant et à la surface spécifique de l'adsorbant).
- Le nombre de composés à adsorber.

L'ADSORPTION DEPEND DE L'ADSORBANT

COMPARAISON DES CAPACITES D'ADSORPTION SUR DIFFERENTS CHARBONS

Capacité d'adsorption moyenne (mg/gm) à l'équilibre, concentration : 500



Paramètres de Freunlich			Paramètres de Freunlich		
	K	1/n		K	1/n
Benzène	1.0	1.6*	Trans-1,2-Dichloroéthylène	3.1	0.5*
	16.6	0.4**			
	49.3	0.6 [#]			
	29.5	0.4 ^{##}			
	14.2	0.4 [§]			
Tétrachlorure de carbone	11.1	0.8*	1,1-Dichloroéthylène	4.9	0.5*
	28.5	0.8 [#]			
	38.1	0.7**			
	25.8	0.7 ^{##}			
	14.2	0.7 [§]			
Chlorobenzène	91.0	1.0*	Chlorure de méthylène	1.3	1.2*
				1.6	0.7***
1,2-dichlorobenzène	129.0	0.4*	Tétrachloroéthylène	50.8	0.6*
				84.1	0.4 ^{§§}
				273.0	0.6***
1,3-Dichlorobenzène	118.0	0.4*	1,2,4-Trichlorobenzène	157.0	0.3*
1,4-Dichlorobenzène	121.0	0.5*	1,1,1-Trichloroéthane	2.5	0.3*
	226.0	0.4**		9.4	0.5 ^{§§}
1,2-Dichloroéthane	3.6	0.8*	Trichloroéthylène	28.0	0.6*
	5.7	0.5 ^{§§}		26.2	0.5 [#]
				28.2	0.4 ^{§§}
Cis-1,2-Dichloroéthylène	8.4	0.5 ^{§§}	Equation de Freunlich : $x/m(\text{mg/gm}) = KC \cdot (\text{mg/l})^{1/n}$		
	6.5	0.7 [#]			
Filtrasorb@ 300 ** Filtrasorb@ 400 *** Filtrasorb@ 400			§Hydrodarco@1030(62) # Norit (62) §§ Witcarb@ 950 ## Nuchar@ WV.G(62) ### Filtrasorb@ 300		

TYPES D'ADSORBANTS UTILISABLES

- Aluminat de calcium
- Craie pulvérulente
- Noir animal
- Cendres volantes
- Oxydes métalliques :
 - Ilménite
 - Rutile
 - Bauxite
 - Oxyde de zirconium
 - Dioxyde de manganèse
- Phosphate de calcium
- Silice : diatomées
- Silicates :
 - Kaolinite
 - Bentonite
 - Zéolite
 - Attapulgite
- Résines macroporeuses

Ces corps peuvent être activés par calcination ou traitement chimique.

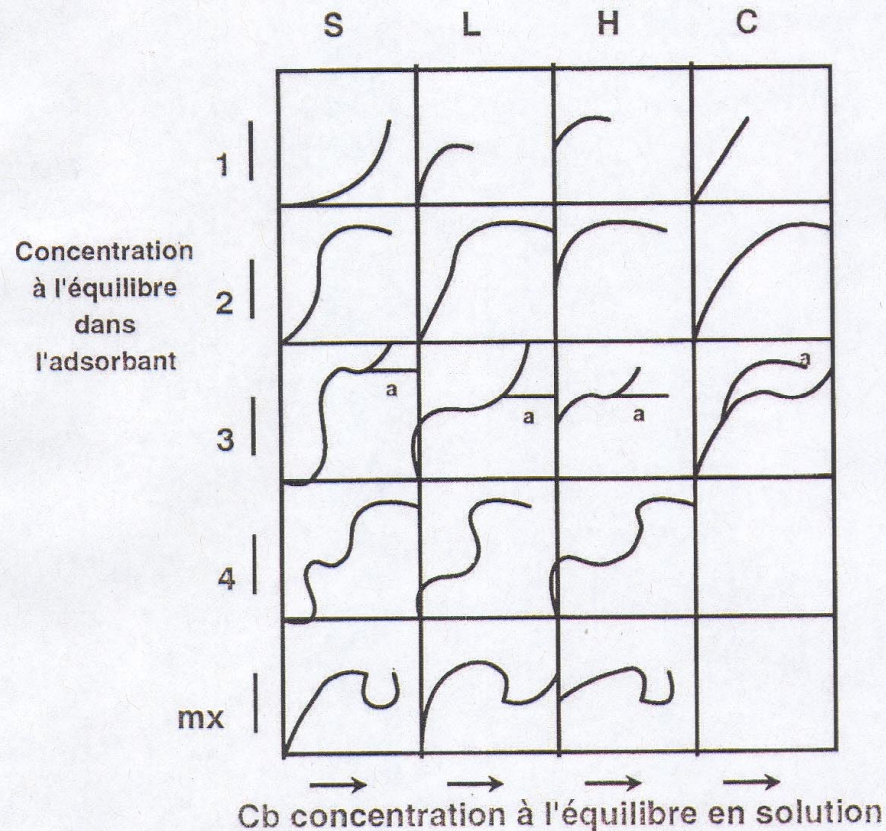
Les hydroxydes de fer et d'aluminium ont aussi des propriétés adsorbantes.

Dans le cas de l'élimination des micropolluants organiques de l'eau, on utilise surtout le charbon actif et parfois les résines macroporeuses.

ISOTHERMES D'ADSORPTION

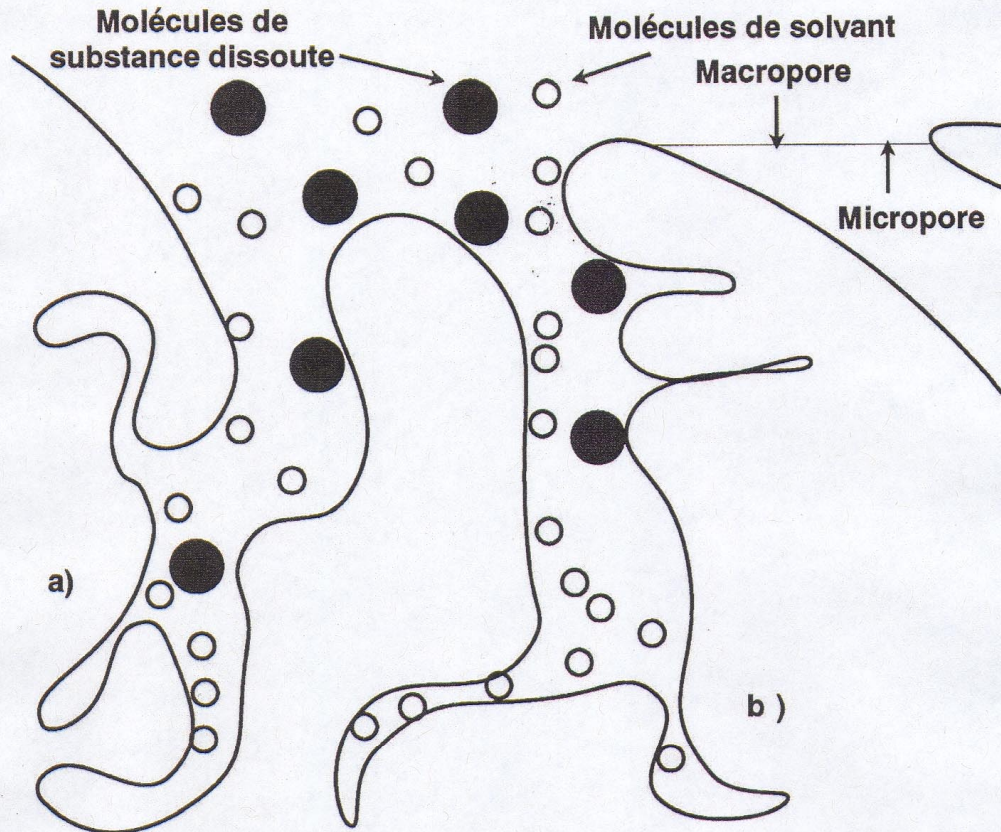
On peut classer les isothermes d'adsorption en quatre classes S L H C et 5 sous groupes 1 2 3 4 mX. Les courbes en S montrent une augmentation de l'affinité pour les molécules après une adsorption initiale. Il y a des liaisons intermoléculaires. Les courbes L (Langmuir). L'adsorption diminue au fur et à mesure que les sites sont occupés. Les courbes H (haute affinité) pour les faibles valeurs. On a une adsorption totale. Les courbes C montrent une partition constante entre la solution et l'adsorbant.

Caractérisation des isothermes d'adsorption



STRUCTURE D'UN BON ADSORBANT

Dans un corps absorbant, nous avons les macropores et les micropores



a) zone accessible aux molécules de solvant et aux molécules dissoutes

b) zone accessible seulement aux molécules de solvant

La surface spécifique joue un rôle important : on peut aller jusqu'à 2500 m²/g. Pour l'utilisation dans l'eau, on ne dépasse pas 1500 m²/g. Au-delà, les pores sont trop petits et ne permettent pas d'adsorption des molécules contenues dans l'eau

TYPES DE CHARBONS ACTIFS

- Origine végétale
- Origine minérale

- Charbon actif en poudre
- Charbon actif en grains

Utilisation charbon actif en grains :

- 1er étage
- 2ème étage
- Couple ozone – charbon actif

PREPARATION DU CHARBON ACTIF

DEUX STADES

1. Pyrolyse du matériau

(carbonisation en milieu peu oxydant à 500°C)

Surface spécifique : 10 m²/g.

1. Phase d'activation

- Moyen thermique :

Oxydation ménagée à 1000°C sous atmosphère CO₂, H₂O durant 10 à 48 heures.

Surface spécifique : 600 à 1500 m²/g.

- Procédé chimique :

On carbonise en présence de chlorure de zinc ou d'acide phosphorique.

CARACTERISTIQUES DES MICROPORES

➤ **MAXI MICROPORES : 25 à 100 Å**

Adsorption des grosses molécules

Indice mélasse

➤ **MOYENS MICROPORES : 15 à 25 Å**

Pouvoir décolorant mis à un des pigments

Indice bleu de méthylène qui prend en compte aussi les maxi pores

➤ **MINI MICROPORES : 5 à 25 Å**

Pouvoir d'adsorption des petites molécules

Indice d'iode qui prend en compte aussi les maxi et les moyens micropores

CHARBON ACTIF

Propriétés

Propriétés physiques	Charbon actif	
	Grains	Poudre
Surface spécifique m ² /g	600 à 1500	800 à 1500
Diamètre effectif	0,55 à 1,05 mm	95 % < 150 mm (10 mm)
Coefficient d'uniformité	1,6 à 1,8	
Masse volumique	0,2 à 0,6	0,5 à 0,6
Masse volumique des particules	1,4 à 1,55	1,4 à 1,5
Indice d'iode	600 à 1100 mg/l	600 à 1100 mg/g
	Adsorption petites molécules	
Indice mélasse	Adsorption grosses molécules	

TEXTURE DU CHARBON ACTIF

Types de pores	Rayon moyen	Rayon maximal	Volume ml/g	Surface m ² /g
Macropores	> 500 – 1000 Å	20000 Å	0,5 à 2	0,5 à 2
Mésopores	18-20 à 500-1000 Å	1000 Å	0,02 à 0,1	25 à 75 (5 %)
Micropores	< 18 à 20 Å	20 Å	0,15 à 0,5	475 à 1425 (95 %)

Bactéries : 2000 Å

GRANULOMETRIE DU CHARBON ACTIF

➤ Poudre

→ 0,04 à 0,14 mm de diamètre

➤ Grains

→ 0.4 à plusieurs mm de diamètre

ADSORPTION

EAU A TRAITER

La vitesse d'adsorption est imposée par la diffusion de la molécule vers la surface adsorbante. L'adsorption est un phénomène exothermique.

→ Importance de l'eau

- Température, viscosité (optimum)

- pH

Le pH isoélectrique de la molécule permet l'adsorption optimum

Les formes ioniques sont moins adsorbées sur le charbon actif

- Temps de contact

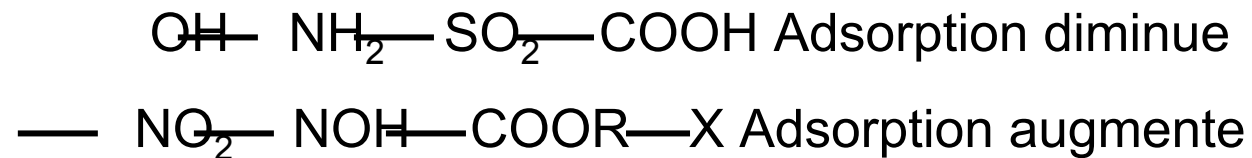
Lié à la vitesse de filtration (plus la vitesse est faible, moins il y a de passage préférentiel d'où optimum)

PARAMETRES IMPORTANTS CONCERNANT LES PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES DE LA MOLECULE

- Structure de la molécule
- Poids moléculaire
- Solubilité
- Tension de vapeur
- Coefficient de partage octanol-eau

ADSORPTION

Effet des groupes fonctionnels



L'adsorption augmente avec la substitution, sauf si l'ionisation augmente (acide chloroacétique).

Compétition : les molécules les plus légères sont adsorbées en premier mais aussi désorbées en premier.

EFFET DE STRUCTURE DE LA MOLECULE

Un paramètre important dans l'adsorption est la structure chimique de la molécule est la place des groupes fonctionnels.

Par exemple, le paraquat a une molécule qui permet une rotation : le diquat non.

Dans certains cas, cette propriété permet une meilleure adsorption.

Quand une molécule n'est pas symétrique, l'adsorption n'est pas aussi bonne qu'avec une molécule symétrique.

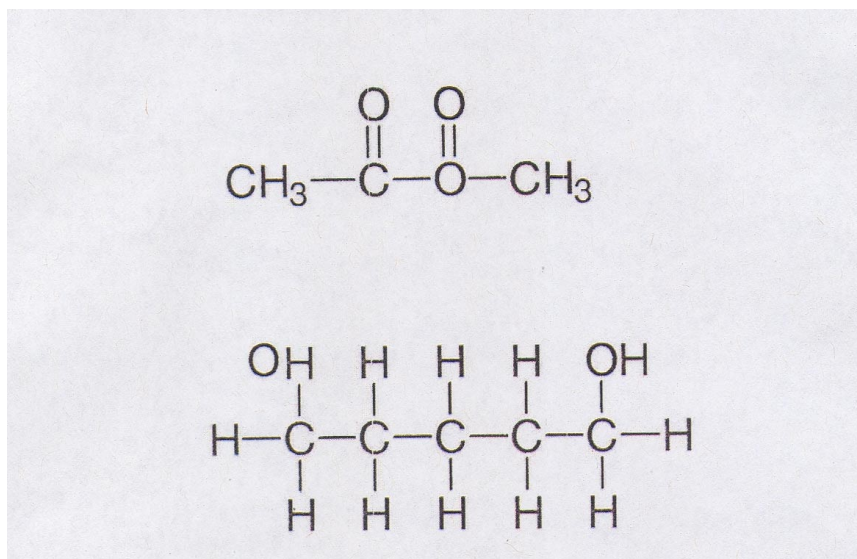
Le phénol s'adsorbe bien. La substitution d'un groupe alkyl en ortho réduit cette adsorption.

Si l'on a deux groupes terbuthyl en ortho, l'adsorption est quasi nulle.

On a pu montrer que l'adsorption augmente :

- avec le nombre de double liaison,
- quand on se rapproche de la coplanéité,
- avec la symétrie de la molécule.

Les groupements C=O, C=N ont une activité indépendante de l'activité des C-H. Cela explique que l'acétylacétone soit plus adsorbé que la 1,5 pentandiol.



ADSORPTION

MOLECULE A ELIMINER

Molécule à moins de 6 carbones :

- Très difficiles à éliminer
- Désorption rapide

Plus la tension de vapeur est élevée, moins l'adsorption est efficace (100 Pa à 20°).

Plus la molécule est soluble, moins l'adsorption est bonne (500 mg/l).

Plus l'ionisation est importante, moins l'adsorption est bonne.

Plus la taille de la molécule est importante, plus le rendement massique augmente et plus la cinétique est faible (mauvaise diffusion).

Structure moléculaire : plus on a d'électrons délocalisés, plus l'adsorption est élevée (à nombre de carbones égal, aromatique > aliphatique).

EFFET DU POIDS MOLECULAIRE

L'adsorption dans une même série de composés augmente avec le poids moléculaire. Cela s'explique car la molécule prend la place de plusieurs molécules d'eau. Il y a donc gain d'entropie.

Les forces de Van Der Waals sont importantes et orientent la molécule pour un maximum de contact avec la molécule.

Il faut au moins six carbones pour avoir des adsorptions significatives.

COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL / EAU

301 COMPOSES

66 hydrocarbures

halogénés

57 alcools

47 hydrocarbures

aromatiques

33 amines

18 phénols

17 alcanes

17 cétones

16 alcènes

16 éthers

14 organophosphates

Pour tous les composés (258) :

$$\text{Log Pow} = 0,94 - 0,69 \text{ Log S}$$

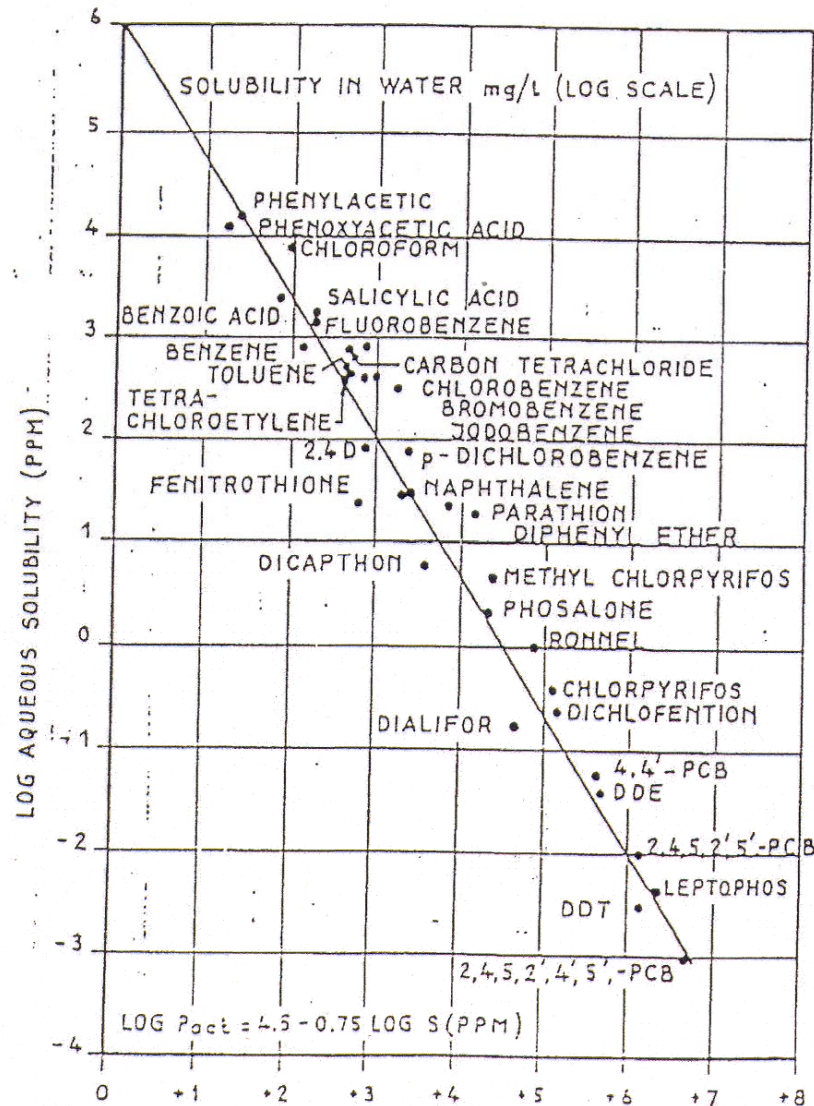
S : solubilité en moles/litre

H. MALHOT – R.H. PETERS

Empirical relationship between the 1 octanol/water partition coefficient and mine physicochemical properties.

Environ. Sci. Technol. (1988) 22.13 – 1479-1488

RELATION COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL-EAU / SOLUBILITE



CORRELATIONS SOLUBILITE / COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL EAU

KOW en fonction de S, exprimé en mole/m³

	Année	Log KOW	r	n
Chiou et al.	1977	$2,990 - 0,670 \log S$	-0,985	33
Saeger et al.	1979	$4,16 - 0,42 \log S$	-0,81	11
Banerjee et al.	1980	$3,16 - 0,68 \log S$	-0,94	26
Banerjee et al.	1980	$3,46 - 0,89 \log S - 0,015 (\text{mp-25})$		27
Mackay et al.	1980	$3,254 - (\log S + 0,01 \text{ mp-25})$		45
Chiou et al.	1982	$3,296 - 0,862 (\log S + 0,01 (\text{mp-25}))$	-0,994	36
Browman and Sans	1983	$3,822 - 0,833 (\log S + 0,01 (\text{mp-25}))$		58
Miller et al.	1984	$3,345 - 0,795 (\log S + 0,01 (\text{mp-25}))$	-0,982	28
Isnard	1988	$3,25 - 0,58 \log S$	0,935	

CORRELATIONS SOLUBILITE /



COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL EAU

S exprimé en mole/m³ en fonction de KOW

	Année	Log KOW	r	n
Hansch et al.	1968	3,978-1,339 log KOW	-0,935	156
Yalkowski et Valvani	1979	3,988-0,88 log KOW-0,01 (mp-25)		32
Yalkowski et al.	1979	3,718-0,987 log KOW-0,0095 (mp-25)	-0,995	35
Valvani et al.	1981	3,515-1,016 log KOW	-0,931	111
Briggs	1981	3,84-1,18 log KOW		
Briggs	1981	3,01- log KOW-0,01 (mp-25)	0,91	

CORRELATIONS SOLUBILITE /



COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL EAU

	Log KOW	r	s
ISNARD 1989 S exprimé en g/m ³	4,62– ,72 log S 4,81–0,77 (log S+0,0032(mp+25))	0,964	300
ISNARD 1989 S exprimé en mole/m ³	3,06–0,68 log S 3,15–0,72 (log S+0,0038(mp-25)) 3,15–0,72 log S–0,018 (log S) ² S = 0,449	0,965	300
	Log S		
ISNARD 1989 S exprimé en g/m ³	6,05-1,29 log KOW 5,90–1,18 log KOW–0,0048(mp-25)	0,964	300
ISNARD 1989 S exprimé en mole/m ³	4,17–1,38 log KOW 4,00–1,26 log KOW–0,054(mp-25)	0,965	300

COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL EAU

MODELE MATHEMATIQUE

Relation temps de rétention HPLC

Phase stationnaire C18

Phase mobile : méthanol / eau 85.15

$$\log KOW = 1,870(\log RT)^2 + 7,04 \log RT + 1,289$$

$$R^2 = 0,994$$

➤ SOLUBILITE (mole/l)

Composés hydrocarbures halogénés

$$\text{Log Pow} = 0,96 - 0,72 \log S$$

Composés organophosphates

$$\text{Log Pow} = 0,93 - 0,77 \log S$$

➤ DENSITE (g/cm³)

Composés organophosphates

$$\text{Log Pow} = - 4,25 + 6,19 D$$

Alcanes

$$\text{Log Pow} = - 4,26 + 11,4 D$$

➤ POINT D'EBULLITION (°C)

Alcanes

$$\text{Log Pow} = 0,66 + 0,01 \text{ BP } ^\circ\text{C}$$

➤ MASSE MOLLAIRE (g)

Alcanes

$$\text{Log Pow} = 1,12 + 0,024 M$$

➤ EFFET DE LA TEMPERATURE

L'adsorption est un phénomène exothermique. Il décroît donc quand la température augmente. Il faut faire attention aux résultats contradictoires avec cette loi.

Dans ce cas, il y a interférence de la volatilité. Entre 20 ° et 30 °C, la volatilité de la dieldrin est multipliée par 4.

➤ EFFET DE LA SOLUBILITE

L'adsorption décroît quand la solubilité augmente. En effet, bien souvent quand la solubilité décroît, l'hydrophobicité croît.

➤ EFFET DE LA TAILLE DE LA MOLECULE

Dans le cas de polymères, l'adsorption décroît quand la taille augmente. Cela est dû au fait que la taille des pores est trop faible.

➤ EFFET DE STABILITE DE LA MOLECULE

La possibilité d'adsorber une molécule ionisable est la plus grande quand le pH est voisin du pKa...

CORRELATIONS SOLUBILITE / COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL EAU

KOW en fonction de S, exprimé en mole/m³

	Année	Log KOW	r	n
Kenaga et Goring	1980	$4,158 - 0,800 \log S$	-0,86	90
Coates et al.	1985	$3,85 - 0,94 \log S$		
Isnard	1988	$4,63 - 0,62 \log S$	0,931	
Isnard	1989	$4,62 - 0,72 \log S$		

COMPETITION ENTRE MOLECULES

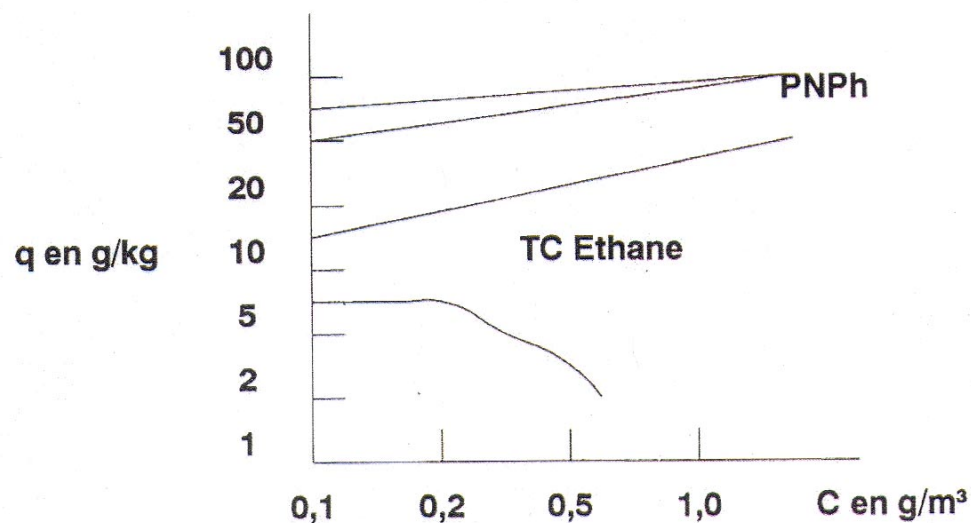
Les isothermes sont établies pour des molécules isolées en solution.

En cas de mélange, la moins adsorbable est encore moins adsorbée.

Exemple : p-Nitrophénol et Tétrachloroéthane.

L'isotherme du PNPh ne varie pas.

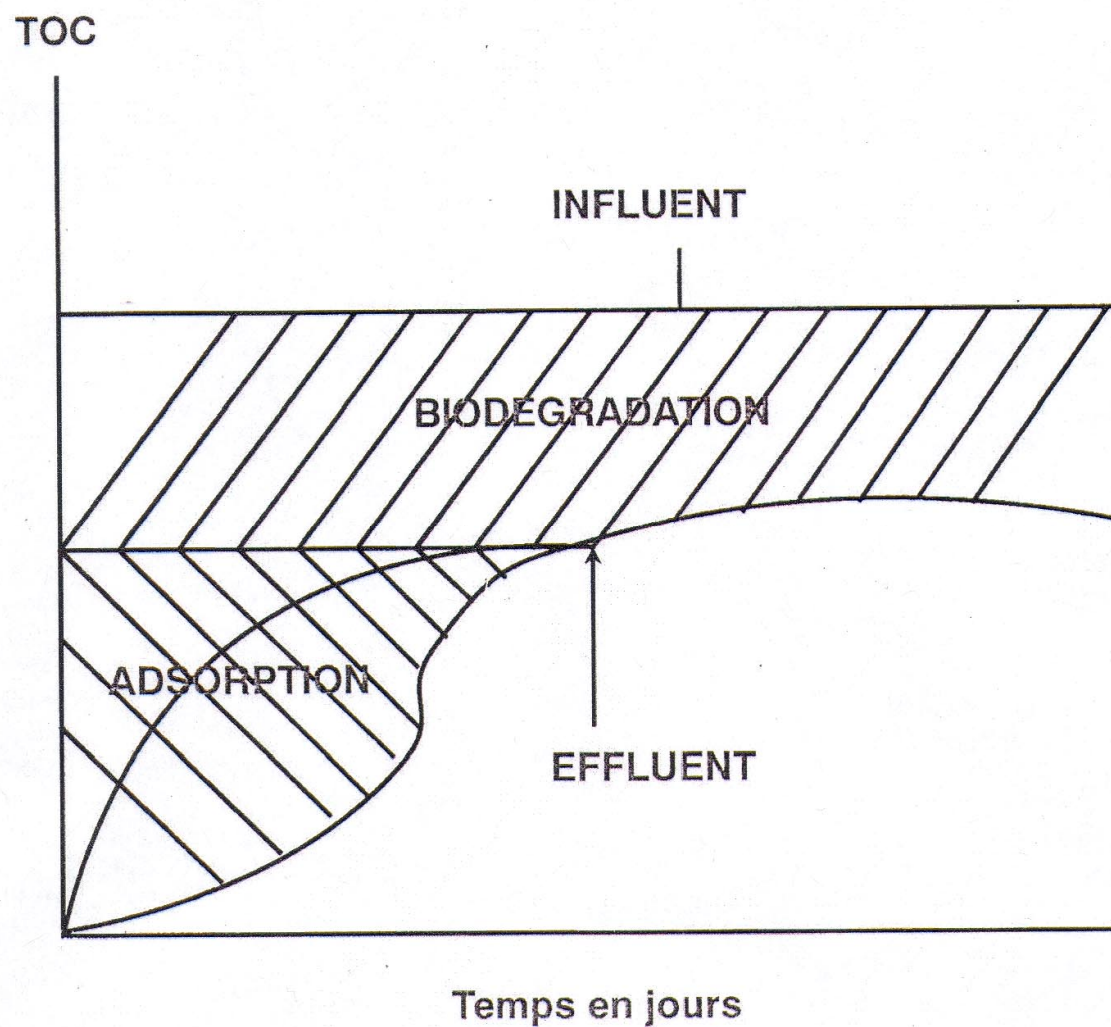
L'isotherme du TC Ethane change et nous obtenons une courbe caractéristique. Les molécules les moins adsorbables se désorbent, d'où l'importance de connaître en cas de pollution la totalité de composés présents.



CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS CHARBONS

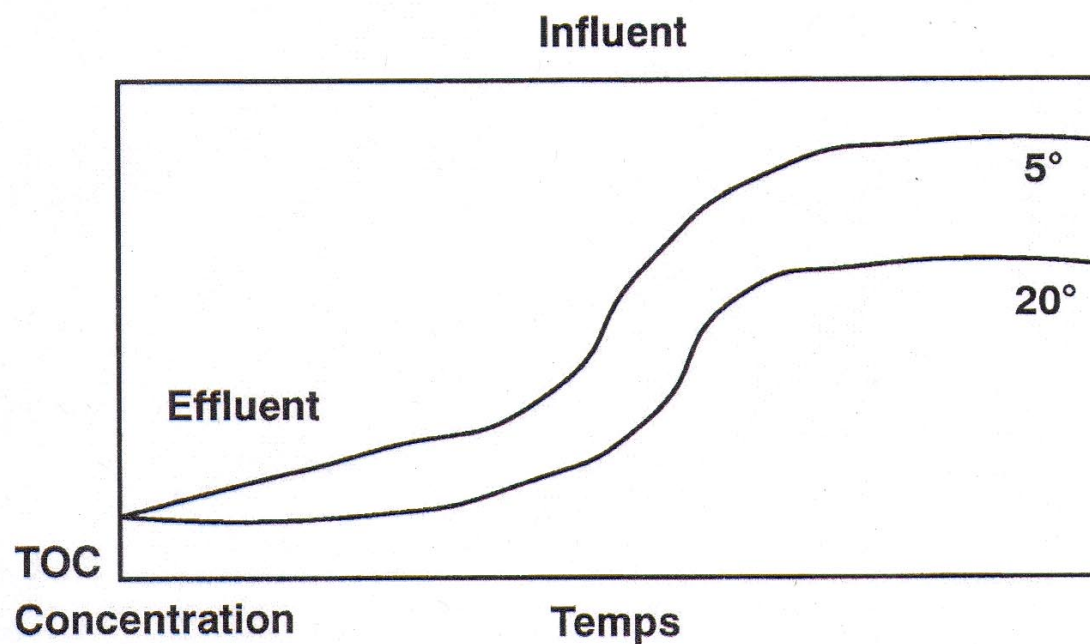
Charbon	Volume poreux CC/G Micro	Volume poreux CC/G Macro	Ratio micro/total	Densité GR/CC
1. Noix de coco	0.46	0.25	0.65	0.47
2. Noix de coco	0.88	0.53	0.62	0.31
3. Noix de coco	1.13	0.65	0.63	0.27
4. Charbon minéral	0.16	0.17	0.48	0.77
5. Charbon minéral	0.32	0.30	0.52	0.56
6. Charbon minéral	0.49	0.42	0.54	0.44
7. Charbon minéral	0.57	1.01	0.36	0.29
8. Lignite	0.25	0.88	0.22	0.35
9. Lignite	0.28	1.24	0.18	0.29
10. Lignite	0.41	1.69	0.20	0.22
11. Lignite	0.42	2.04	0.17	0.18

EFFET BIOLOGIQUE DU CHARBON ACTIF



MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET BIOLOGIQUE SUR UN CHARBON

Même influent, mais à deux températures différentes : 5° et 20°.



LE CHARBON ACTIF BIOLOGIQUE

➤ ACTION SUR LES MINERAUX

- Oxydation biologique du manganèse
- Oxydation biologique de NH_4^+

➤ ACTION SUR LES MOLECULES ORGANIQUES

- Biodégradation de molécules organiques
- Epuisement du C.O.A.
- Elimination de l'azote organique

BIODEGRADATION

IMPORTANCE DES GROUPES FONCTIONNELS

L'influence des groupes fonctionnels est additive. Les substituants qui diminuent la densité électronique de la molécule ralentissent la biodégradation.

Les halogènes stabilisent la molécule :



La position META stabilise plus les molécules.

La biodégradabilité augmente quand le nombre d'halogènes diminue.

Exemple : les PCB

A plus de 4 chlores sont très stables.

Les formes symétriques sont très stables.

Si les chlores sont tous sur un même cycle la molécule est moins stable.

Les composés insaturés.

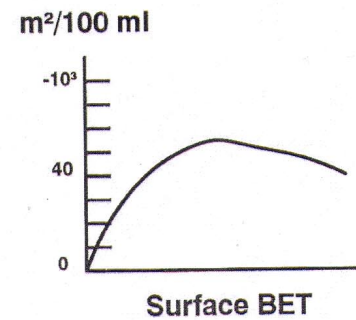
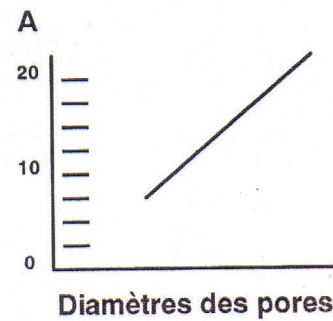
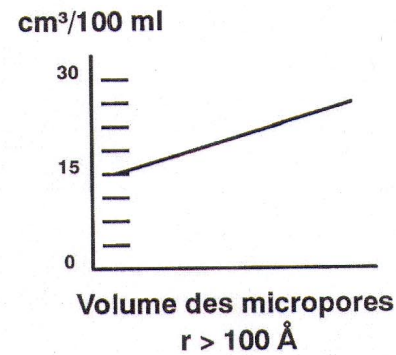
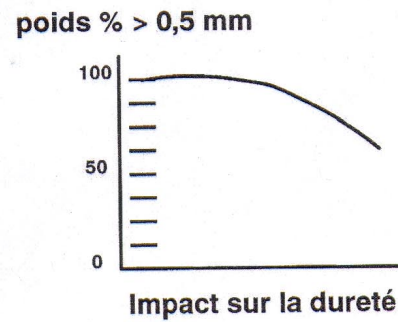
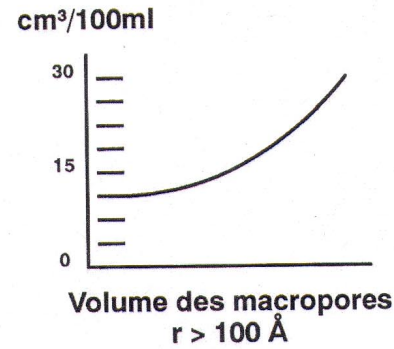
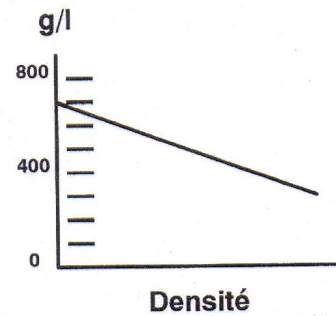
Les isomères CIS sont plus stables que les TRANS.

IMPORTANCE DU COUPLE OZONE – CHARBON ACTIF

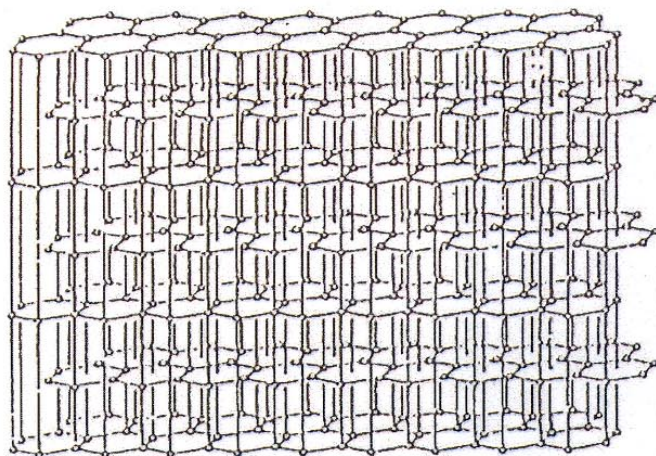
L'Ozone augmente la teneur en carbone organique assimilable de l'eau.

Le charbon actif élimine le carbone biodégradable.

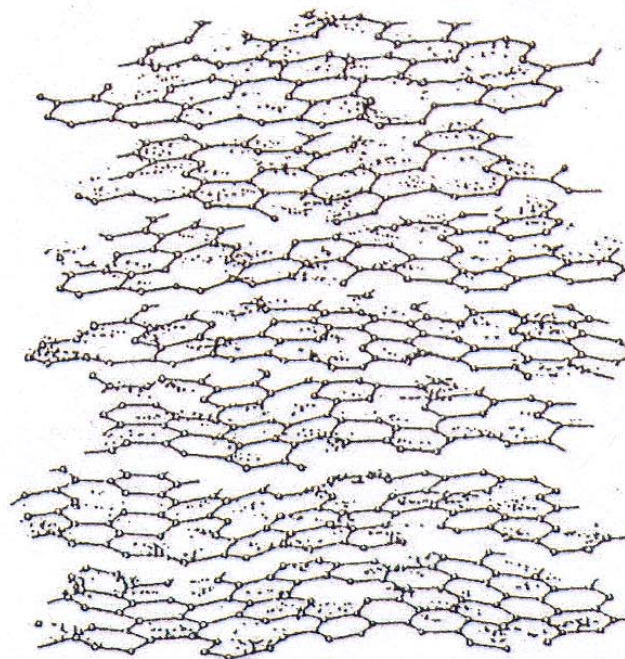
INFLUENCE DU DEGRE D'ACTIVATION



STRUCTURE DU CHARBON ACTIF



(a)



(b)

PARAMETRE GLOBAUX PERMETTANT DE SUIVRE LA VIE D'UN FILTRE A CHARBON ACTIF

- COD – COT
- BDOC
- ABSORPTION UV
- FLUORIMETRIE

REDUCTION DES OXYDANTS

- Ozone
- Chlore
- Bioxyde de chlore
- Chlorite
- Chlorate

UTILISATION DU CHARBON ACTIF DANS LE TRAITEMENT DES EAUX

Degré de traitement requis/nature du problème	Dégrossissage	Affinage	Dégrossissage + affinage
Saveurs désagréables (origines naturelles)	CAP ou CAB	SO + CAB	SO + CAB
Diminution de la teneur en micropolluant défini	CAP ou CAB	CAG	SO + CAB + CAG ou CAP + CAG ou SO + CAM
Cas d'une famille particulière de micropolluants. Exemple : haloformes	CAB	CAG	SO + CAB + CAG
Micropollution organique diversifiée	SO + CAG ou CAP	CAG	SO + CAB + CAG ou CAP + CAG ou SO + CAM
Lutte contre l'évolutivité de l'eau dans le réseau		SO + CAB ou CAG	SO + CAB + CAG ou SO + CAM

CAP : traitement au charbon actif en poudre

CAG : filtration sur charbon granuleux (adsorption prédominante, courte durée de vie)

CAB : filtration sur charbon granuleux (adsorption-biologie, longue durée de vie)

SO : stepozonation (la présence de ce sigle indique la nécessité d'une étape d'ozonation avant filtration sur charbon. Son absence n'exclut pas la postozonation)

CAM : filtration sur charbon actif multicouche

DIFFERENCE

CHARBON ACTIF EN POUDRE (CAP)

CHARBON ACTIF EN GRAINS (CAG)

CAP : réactif de crise, élimine la pollution.

CAG : réactif d'affinage, retient la pollution avec effet de mémoire.

PROBLEMES POSES PAR LE CHARBON ACTIF EN GRAINS

- Pollutions accidentelles
- Production de nitrites après des périodes d'arrêt
- Bactériologie et problèmes de fines

TECHNOLOGIE SPECIFIQUE DE L'UTILISATION DU CHARBON ACTIF

Place du charbon actif :

- Premier étage
- Deuxième étage

Filtration rapide

Filtration en cuve fermée

Filtration lente

Filtration bicouche

FILTRATION SUR CHARBON ACTIF

PREMIER ETAGE – DEUXIEME ETAGE ?

Deux tendances :

1. En premier étage, l'adsorption sur charbon est gênée par le microfloc.
2. Il n'y a pas de différence notable sur l'efficacité.

Par contre, il est unanimement reconnu :

- 1er étage : lavage tous les 1 à 2 jours
- 2ème étage : lavage tous les mois.

Cela conditionne le choix du charbon.

Paramètre physique : friabilité.

ATTENTION AU CHOIX DU CHARBON ACTIF

COMPARAISON DES CHARBONS ACTIFS

Dose effective de charbon actif pour obtenir

CAG	50 % réduction Abs. UV 254 nm	100 mg/l chloroforme	0,1 m g/l g- HCH
207 C	800	46	75
LSS	4630	36	75
ROW 0.8S	105	44	36
WVG	75	59	25
DARGO	160	56	45
CC123OH	130	95	13
F300	100	66	30
F400	70	62	24
HAYCARB	420	29	45

Conditions :

Influent Abs.254 nm : 0,25 – 0,6 Chloroforme (mg/l) : 232-354 , (m078)
g-HCH (mg/l) : 0,9-7,0 (m3,7) Temps de contact : 5 mn

CARACTERISTIQUES DE CES UTILISATIONS

	Vitesse (m ³ /m ² /h)	Temps de contact (mn)	Rapport Régénération m ³ eau/m ³ CA
Déchloration	25-35	1,7 – 2,5	> 1 000 000
Composés sapides	20 – 30	2 - 3	» 100 000
Pollution organique	10 – 15	4 - 6	» 25 000
Pollution biologique	2 - 10	6 - 30	» 100 000

DOSE EFFECTIVE DE CHARBON ACTIF EN GRAINS

$$DECA = \frac{\text{Poids de CA dans le filtre (kg)}}{\text{Volume d'eau trait. entre 2 régénérations (m}^3\text{xm}^3\text{)}} \text{ au seuil de}$$

Dose nécessaire pour abaisser	(2 à 4) TOC 50%	(200 à 300) THM 100 µg/l	(1 à 3) Lindane 0,1 µg/l	(1 à 3) Atrazine 0,1 µg/l	(0,25 à 0,6) Abs. UV 253 50%	(3 à 5) Goût Odeur 2
DECA	40 à 50	40 à 50	20 à 30	50 à 80	100 à 200	5 à 10

METHODES DE TESTS DES CHARBONS ACTIFS

CEFIC

Conseil Européen des Fédérations de
l'Industrie chimique

TESTS METHODS FOR ACTIVATED
CARBON

Avril 1986. 1990

CRITERES DE CONTRÔLE DU CHARBON ACTIF

CHARBON ACTIF EN POUDRE

Test FINAD :

F – Phénols

I – Iode

N – Indol

A – Antipyrine

D – Détergents anioniques

CHARBON ACTIF EN GRAINS

Test sur pilote :

Il faut une colonne de diamètre supérieur ou égal à 150 mm pour ne pas avoir des effets de paroi. Le test est tout à fait interprétable.

Une tendance consiste à broyer le charbon afin de pouvoir réduire le diamètre des colonnes. Le test n'est pas tout à fait au point quant à son interprétation.

INDICE D'IODE

PRINCIPE

Nombre de milligrammes d'iode en solution aqueuse adsorbés par 1 g de charbon actif en poudre quand la concentration à l'équilibre est de 0,02 N.

ECHANTILLONS

Charbon actif en poudre ou broyé ($< 0,1$ mm) et séché à 150 °C.

TESTS D'ADSORPTION

PRINCIPE

Mise en contact d'une certaine quantité de charbon actif avec un composé chimique en solution aqueuse à une concentration donnée pendant un temps donné.

Mesure de la concentration de la solution aqueuse après ce contact.

RESULTAT

$$\frac{X}{M} = K C_f^{1/n}$$

$\frac{X}{M}$: quantité éliminée par unité de masse d'adsorbant

X : quantité obtenue sur l'adsorbant

M : masse d'adsorbant

Co : concentration initiale

Cf : concentration finale

K et 1/n : constantes de Freundlich

REGENERATION DU CHARBON ACTIF EN GRAINS

- Régénération thermique
- Régénération biologique
- Régénération chimique

REGENERATION DU CHARBON ACTIF EN GRAINS

BUT : éliminer les molécules adsorbées.

PLUSIEURS POSSIBILITES :

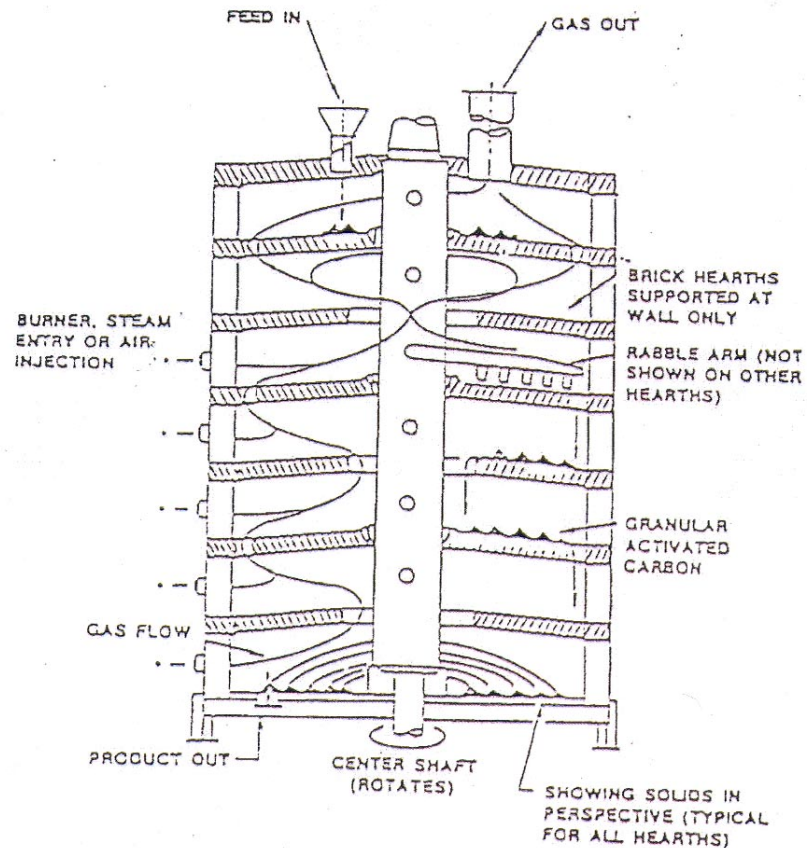
- Régénération chimique par élution avec un solvant : non autorisé
- Régénération thermique :
 - à la vapeur d'eau (valable que pour les molécules volatiles)
 - à température de 800 ° (procédé le plus employé pour le traitement de l'eau)
- Régénération biologique (c'est la tendance actuelle : charbon actif biologique)
- Autres alternatives : provoquer des mécanismes d'autorégénération (hydrolyse)

REGENERATION DU CHARBON ACTIF

Perte environ 10 %

La régénération à 800 ° ne change pas de façon significative les qualités originales du charbon actif.

COUPE D'UN FOUR DE REGENERATION



EXEMPLE DE MODIFICATION DE L'INDICE D'IODE APRE REGENERATION

Charbon actif	Indice d'iode charbon saturé	Indice d'iode charbon réactivé
F 400		1050
1ère réaction	650	950
2ème réaction	600	900
3ème réaction	560	860
4ème réaction	515	815
5ème réaction	500	800

En général, on regagne 300 points d'indice à chaque régénération, soit une perte globale de 5 à 10 %.

METHODES DEFINIES

- Densité
- Densité absolue
- Granulométrie
- Friabilité
- Tests d'adsorption
 - phénol
 - iode
 - bleu de méthylène
 - phénozone
- Matière volatiles
- Humidité
- Teneur en cendres
- Température d'inflammation
- Test d'auto-inflammation
- pH
- Matières extractibles à l'eau
- Teneur en acides
- Teneur en HAP
- Teneur en métaux lourds