

Recherches sur l'adsorption des composés organiques volatils sur charbon actif

Researches on organic volatile compounds adsorption on activated charcoal

Professeur Maria POPESCU*, Maître de Conférences Maria GHEORGHE*,
Assistante Cristina BARBULEA*

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail était de tester et de sélectionner des charbons actifs hydrophobes, fabriqués en Roumanie, utilisés comme adsorbants de solvants qui entrent dans la composition des diluants employés dans l'industrie automobile. Parmi les sept types de charbons actifs étudiés, trois (SORBENT 1, R-CAFS et AD3) se sont avérés présenter expérimentalement, par rapport aux diluants étudiés, la plus grande capacité d'adsorption déterminée dans des conditions statiques et dynamiques.

ABSTRACT

This study was aimed to test and select hydrophobic activated charcoal, manufactured in Romania, used as adsorbents of solvents which partly compose diluters employed in car industry. With regard to the diluters, three of the seven types of activated charcoal studied (Sorbent 1, R - Cafs and AD3) showed the greatest capacity of adsorption, when determined under dynamic and static conditions.

1. Introduction

L'émission dans l'atmosphère de quantités importantes de solvants, par les procédés de finition des surfaces métalliques, plastiques ou d'autre nature par peinture ou vernissage, représente un facteur majeur de pollution de l'environnement.

Les principaux procédés de traitement des résidus gazeux comprennent l'adsorption, l'absorption, l'incinération, les techniques cryogéniques, les techniques de membrane, etc. Ces procédés s'appuient sur des phénomènes de surface, des transformations de phase (évaporation, condensation) et des réactions chimiques (oxydo-réduction, précipitation).

L'adsorption est un processus de transfert de masse d'un composé de la phase fluide à la surface d'un adsorbant solide, où il se fixe par des forces de Van der Waals, de faible intensité. L'adsorption s'effectue à l'interface des phases solide et fluide.

Parmi les matériaux fréquemment utilisés comme adsorbants [1-3] on peut citer les charbons actifs, les résines synthétiques, les gels de silice (silicagels), les zéolites naturelles et artificielles. Les adsorbants synthétiques sont perfor-

mants grâce à leur surface spécifique importante (de 300 à 900 m²/g).

Le traitement par adsorption sur charbon actif s'applique en général à des traitements de finition ; cela est spécifique aux effluents polluants gazeux à faible concentration, qui ont subi des traitements préliminaires.

Cet article passe en revue les méthodes utilisées pour sélectionner les charbons actifs les plus appropriés comme adsorbants de solvants volatils, qui entrent dans la composition des produits de peinture utilisés dans l'industrie automobile.

2. Matériel et méthodes

Dans le processus d'adsorption, sept types de charbon actif ont été testés, après caractérisation préalable, c'est-à-dire

- détermination des propriétés physiques : densité, humidité, granulométrie, résistance mécanique, friabilité, température d'auto-allumage ;
- détermination des propriétés chimiques : contenu en cendre, en matières volatiles, en substances solubles dans l'eau, en substances solubles dans l'acide chlorhydrique, en métaux lourds ;
- détermination des propriétés d'adsorption par rapport aux substances tests : iode, bleu de méthylène, benzène ;
- analyse de texture : détermination de la surface spécifique, du volume, de la dimension et de la distribution des pores.

* Laboratoire de Chimie des Polluants, Faculté d'Installation, Université Technique de Construction de Bucarest, Bd Pache Protopopescu, N° 66, sector 2, 73 232, Roumanie.

La *granulométrie*, la température, la pression et la vitesse du gaz influent fortement sur la perte de charge au passage du courant de gaz à travers la couche de charbon. Les charbons actifs, utilisés dans les installations d'adsorption doivent avoir une résistance mécanique importante, pour qu'ils ne puissent pas se casser ou être couverts de poussière, en raison du frottement avec le courant de gaz.

La *friabilité* reflète la résistance à l'abrasion dans les conditions d'utilisation.

La *capacité d'adsorption* par rapport à l'iode donne des indications sur la surface interne des charbons actifs.

La capacité d'adsorption par rapport au bleu de méthylène mesure la capacité d'adsorption par rapport aux molécules de grandes dimensions.

La capacité d'adsorption par rapport au benzène est déterminée par deux méthodes :

- *en régime statique*, elle représente la quantité de benzène adsorbée à partir d'un mélange de vapeurs de benzène et d'air, à la concentration de 32 mg de benzène/dm³ de mélange, et s'exprime sous forme de capacité d'adsorption masique (CAM), en pourcentage ;
- *en régime dynamique*, elle représente le temps minimal nécessaire au benzène contenu dans un mélange de vapeurs de benzène et d'air, à la concentration de 18 mg de benzène/dm³ de mélange, pour pénétrer une

couche de charbon de 50 mm, et s'exprime en minutes.

La capacité de fixation des polluants est déterminée par la surface spécifique [4,5], par le volume de pores et par la distribution du volume de pores en fonction des dimensions. Des déterminations ont été effectuées pour les sept charbons testés, mais seul l'exemple du charbon AD3 est présenté dans le tableau 1.

Après caractérisation préliminaire, le comportement des charbons a été étudié par rapport au système pris en considération : l'atmosphère polluée par les composés organiques volatils provenant des ateliers de peinture de l'industrie automobile.

La capacité d'adsorption maximale dans des conditions statiques a été exprimée par la quantité maximale de solvant (en mg), retenue par unité de masse de charbon actif. La détermination a été effectuée à la température de 23 ± 2 °C au moyen d'un dessiccateur où se trouvait une boîte de Petri contenant du solvant, dans lequel on a introduit le charbon actif en fiole de pesage. Les fioles ont été pesées avant et après l'adsorption jusqu'à masse constante.

La méthode des isothermes d'adsorption est une des méthodes générales d'évaluation de la capacité d'adsorption d'un charbon actif. Pour obtenir les isothermes d'adsorption, une installation de laboratoire a été réalisée, qui a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption des charbons par rapport au diluant et par rapport

Tableau 1.
Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif granulé de type AD3.
Physico-chemical characteristics of activated charcoal type granule AD3.

Caractéristique	Unité de mesure	Valeur
Humidité	%	0,32
Densité en état tassé	g/cm ³	0,452
Friabilité		
- agitation verticale	%	28
- moulin à billes	%	15
CAM	%	20,3
Température d'auto-allumage	°C	400
Répartition granulométrique		
- résidu sur le tamis de 3,15 mm	%	98
- résidu sur le tamis de 2,5 mm	%	1,6
Cendre	%	21,23
Capacité d'adsorption d'iode	mg I ₂ /g	12
Capacité d'adsorption de bleu de méthylène	ml/0,1 g	12
Intervalle des pores		
- micropores, $\varnothing < 20$ Å	%	69,95
- mésopores, $\varnothing (20-200)$ Å	%	26,31
- macropores, $\varnothing 200$ Å	%	3,74
Surface spécifique pour l'intervalle 0-300 Å	m ² /g	656,19

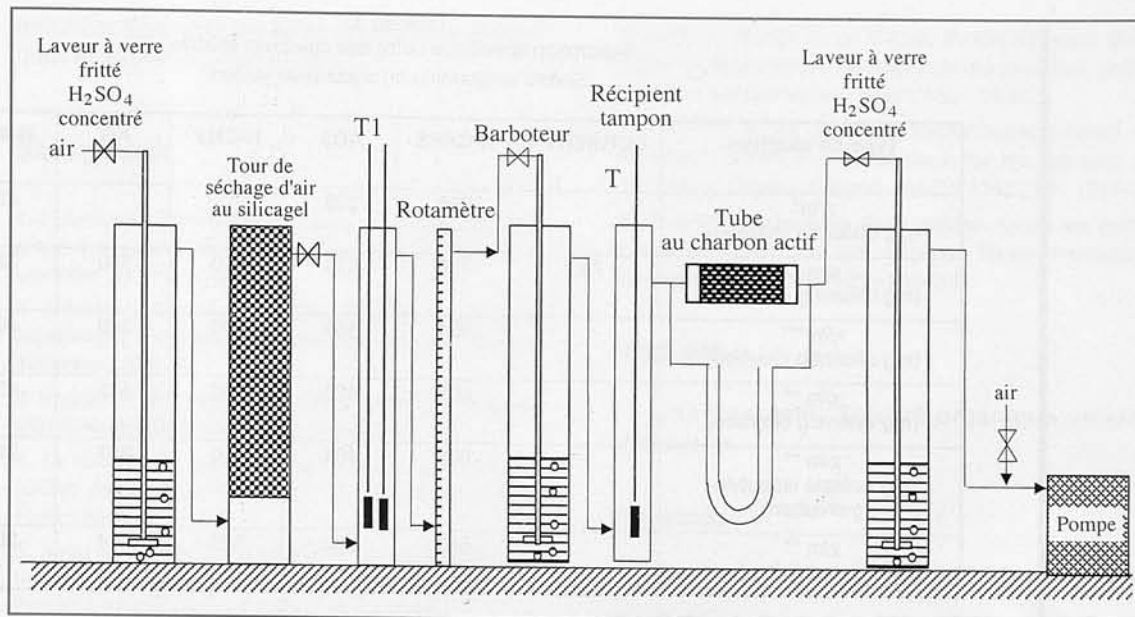


Figure 1.
Schéma de l'installation de laboratoire destinée à déterminer la capacité d'adsorption.
Laboratory installation aimed to determine the capacity of adsorption.

aux composants du diluant (Figure 1). La détermination a été faite en conditions dynamiques en entraînant les vapeurs par un courant d'air, purifié et séché, sur un tube au charbon actif. Les conditions opératoires ont été les suivantes :

- humidité relative de l'air : 65 % ;
- débit de l'air $Q = 0,55$ l/min ;
- température de travail $T = 20 \pm 2$ °C.

La composition des diluants et du condensat a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme. Une colonne de silice fondue, de type macropore ($d_i = 0,53$ mm) VOCOL™ a été utilisée, d'une longueur de 30 m en phase stationnaire, d'une épaisseur de 3 μ m et sous programme de température.

Dans la méthode d'analyse chromatographique, le dichlorométhane a été employé comme solvant. Les conditions d'analyse ont été les suivantes :

- débit de gaz vecteur : azote = 20 ml/min ;
- température :
 - injecteur : °C ;
 - détecteur : 200 °C ;
 - four : programme de température de colonne de 40 à 130 °C entre 1 et 12 min [6,7].

3. Résultats et discussion

La composition des diluants utilisés pour la peinture des véhicules automobiles a été établie. Ils contiennent les solvants suivants : alcool buty-

Tableau 2.
Caractérisation des diluants utilisés pour la peinture des automobiles.
Characterization of the diluters employed in car painting.

Diluant SF 161/1997	Densité relative (g/ml)	Intervalle de distillation (°C)	Indice de réfraction	Volatilité relative	Composition
D 506	0,840	90-200	—	—	alcool n-butylique, acétate d'isobutyle, o-xylène
D 5 900	0,866	120-155	1,454	15	alcool n-butylique, acétate de n-butyle, xylène, cyclohexanone
D 5 500	0,868	118-200	1,480	66	alcool n-butylique, acétate de n-butyle, xylène, cyclohexanone
D 5 901	0,874	122-145	1,433	16	acétate de n-butyle, o-xylène, m- et p-xylène

Tableau 3.
Adsorption spécifique (x/m) des charbons étudiés.
Specific adsorption (x/m) of charcoals studied.

Type de charbon	SORBENT 1	R-CAFS	AD3	R-CN3	AG	R-AD3	Charbon de noix
x/m* (mg diluant/g charbon)		685	588			320	
x/m ** (mg diluant/g charbon)	740	730	610	610	380	320	300
x/m *** (mg diluant/g charbon)		551	354	409	300	303	
x/m ** (mg xylène/g charbon)		608	420	640	415	450	
x/m ** (mg acétate isobutyle/ g charbon)		605	404	410	257	290	
x/m ** (mg butanol/g charbon)		540	332	380	314	295	

* Conditions dynamiques. ** Conditions statiques. *** Valeur pondérée calculée.

lique, toluène, acétate de butyle, xylène et cyclohexanone.

Le diluant le plus utilisé pour la peinture des véhicules automobiles est dénommé D 506. C'est un diluant des résines alchidomélaminiques, pour séchage à l'air ou au four, composé d'alcool n-butylque, d'acétate d'isobutyle et de o-xylène.

Le tableau 3 présente la capacité d'adsorption des charbons étudiés par rapport à ce diluant, dans des conditions statiques et dynamiques, et par rapport aux composants du diluant, dans des conditions statiques.

Il existe une bonne corrélation entre les capacités d'adsorption des charbons obtenus dans des conditions statiques et dynamiques.

Grâce à la structure microporeuse des charbons, l'adsorption des petites molécules des composants du diluant est favorisée par les pores de diamètre inférieurs à 20 Å. En raison de la plus petite taille de la molécule, on observe une capacité d'adsorption plus grande par rapport au xylène que par rapport aux deux autres composants (tableau 4).

4. Conclusion

Comparés aux diluants, trois charbons actifs (SORBENT 1, R-CAFS et AD3) sur les sept étudiés se sont avérés présenter la plus grande capacité d'adsorption, déterminée dans des conditions statiques et dynamiques.

Une importante capacité d'adsorption d'un charbon, par rapport aux diluants, est une condition nécessaire – mais non suffisante – pour sélectionner un type de charbon actif, car il est important que la désorption puisse être réalisée ultérieurement au rendement le plus élevé possible en vue d'une régénération efficace du charbon et d'une récupération du solvant.

5. Applications

Les résultats de ces recherches trouvent leurs applications dans des processus et des équipements industriels visant à récupérer les solvants organiques à faible concentration, provenant des

Tableau 4.
Propriétés physiques des composants du diluant D 506.
Physical properties of the diluter D 506 components.

Solvant	Température d'ébullition (°C)	Densité (g/ml)	Dimension de la molécule (Å)
Xylène	140	0,868	6,62
Acétate d'isobutyle	95	0,808	8,44
	117	0,809	9,13

procédés de finition par peinture et/ou vernissage dans l'industrie automobile [8].

Bibliographie

1. Popescu M, Blanchard JM, Carré J. Analyse et traitement des rejets atmosphériques industriels. TEC & Lavoisier Éd., Paris 1998.
2. Mândru I, Ceacareanu DM. Chimia coloizilor si suprafetelor - metode experimentale. Editura Tehnică, Bucuresti 1976.
3. Bogdanov, AV, Dubrovskiy GV. Interactions of gases with surfaces. Springer Verlag, Heidelberg 1995.
4. Le Cloirec P. Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. TEC & Lavoisier Éd., Paris 1998.
5. Azou A, Martin G, Le Cloirec P. Procédé d'élimination de chlorure de méthylène sur charbon actif. Pollution Atmosphérique 1991 ; 132 : 479-84.

6. Azou A, Martin G, Le Cloirec P. Modélisation cinétique de désorption de solvants du charbon actif. Pollution Atmosphérique 1992 ; 135 : 19-25.

7. Noll KE, Sarlis JN. Adsorption Characteristics of Activated Carbon and XAD4 Resin for the Removal of Hazardous Organic Solvent. JAPCA 1988 ; 38 : 1512-7.

8. Brun MJ. Techniques de protection contre les émissions de COV par les sources fixes. Pollution Atmosphérique 1989 ; 123 : 298-305.

Mots clés

Charbon actif. Solvant organique volatil. Adsorption.

Keywords

Activated charcoal. Volatile organic solvent. Adsorption.